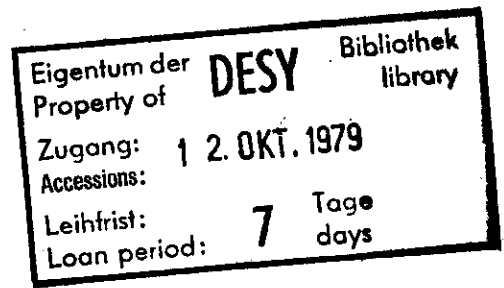


Interner Bericht  
DESY F41-79/07  
September 1979



UNTERSUCHUNG DER ELEKTRONENANGEREGETEN LUMINESZENZ  
VON FESTEM KRYPTON MIT METHODEN DER ZEIT-  
UND ENERGIEAUFGELÖSTEN SPEKTROSKOPIE  
ZWISCHEN 4,2 K UND 27 K

von

Bernhard Jordan

"DIE VERANTWORTUNG FOR DEN INHALT  
DIESES INTERNEN BERICHTEES LIEGT  
AUSSCHLIESSLICH BEIM VERFASSER."

1. Einleitung	1
1.1. Überblick	1
1.2. Grundlagen	3
1.2.1. Lumineszenz des STE(2)	5
1.2.2. Lumineszenz des STE(1)	7
1.2.3. Lumineszenz freier Exzitonen	8
1.3. Ziele dieser Arbeit	9
1.3.1. Stationäre Messungen (Emissionsspektren)	9
1.3.2. Zeitaufgelöste Spektroskopie	10
2. Experimentelle Methoden	13
2.1. Stationäre Lumineszenzmessungen	13
2.2. Zeitaufgelöste Spektroskopie	14
2.2.1. Anregungsquellen	15
2.2.2. Monochromator	16
2.2.3. Nachweissystem	16
2.2.4. Bestimmung der Abklingzeiten	22
2.2.5. Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie	23
2.3. Experimenteller Aufbau	24
2.3.1. Elektronenkanone	24
2.3.2. Vakuumsystem und Monochromator	26
2.3.3. Photomultiplier und Elektronik	28
2.3.4. Kryostat, Temperaturmessung und Probenpräparation	31
3. Meßergebnisse und Diskussion	35
3.1. Stationäre Messungen (Emissionsspektren)	35
3.1.1. Emission des relaxierten STE(2)	37
3.1.2. Emission der freien Exzitonen n=1 und n=1'	38
3.1.3. Emission des atomaren Leucht- zentrums STE(1)	40

Untersuchung der elektronenangeregten Lumineszenz  
von festem Krypton mit Methoden der zeit-  
und energieaufgelösten Spektroskopie  
zwischen 4,2 K und 27 K

Experimentelle physikalische Diplomarbeit  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Bernhard Jordan

Hamburg 1978

3.1.4. Vergleich der Emission des STE(1) von Krypton mit der der anderen Edelgase	42
3.1.5. Emission des nicht relaxierten STE(2)	45
3.1.6. Temperaturabhängigkeit der Emissionen	46
3.2. Zeitaufgelöste Spektroskopie	46
3.2.1. Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten der 8,43 eV Emission	49
3.2.2. Aufspaltung des Ausgangszustandes	51
3.2.3. Deutung der kurzen Abklingzeit $\tau_1$	53
3.2.4. Deutung der langen Abklingzeiten $\tau_2$ und $\tau_3$	53
3.2.4.1. Diskussion der Temperaturabhängigkeit im Mott-Seitz Modell	53
3.2.4.2. Diskussion der Temperaturabhängigkeit im Fischbach-Kabler Modell	55
3.2.5. Zeitaufgelöste Emissionsspektren	57
4. Zusammenfassung	60
4.1. Stationäre Messungen	60
4.2. Zeitaufgelöste Messungen	61
5. Anhang	63
Exziton-Gitter Wechselwirkung in Edelgaskristallen	

1. Einleitung  
1.1. Überblick

Edelgase sind Elemente mit abgeschlossener, kugelsymmetrischer Elektronenschale. Aus dieser sehr stabilen Elektronenkonfiguration folgen besondere physikalische Eigenschaften dieser Substanzen. In Tabelle 1 sind einige der charakteristischen Daten der Edelgase aufgelistet (Z 77).

	Ne	Ar	Kr	Xe
Elektronenkonfiguration der freien Atome	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^6$	$5s^2 5p^6$
Schmelzpunkt (Kelvin)	24.5	84.0	116.6	161.3
Abstand nächster Nachbarn, fcc-Gitter, ( $\text{\AA}$ )	3.13	3.76	4.01	4.35
Maximale Phononenenergie (meV)	TA(X) 4.5 LA(X) 7	6.2 8.3	4.15 6.2	3.7 5.4
Ionisationsenergie der freien Atome (eV)	21.6	15.8	14.0	12.1
Bandabstand (eV)	21.69	14.16	11.61	9.33
Spin-Bahn-Aufspaltung (eV)	0.1	0.184	0.688	1.3

Tabelle 1 Charakteristische Daten der Edelgase

Edelgase kristallisieren auf Grund der schwachen Van-der-Waals Wechselwirkung erst bei sehr tiefen Temperaturen (Krypton  $\approx$  116 K bei 760 Torr) in dichtester Kugelpackung. Die hohen Ionisationsenergien der Atome bzw. der große Bandabstand der festen Edelgase ist eine direkte Folge der Elektronenkonfiguration und bewirkt, daß die festen Edelgase gute Isolatoren sind.

Wegen ihres einfachen Aufbaus sind sie von der Theorie her zugänglich und damit aus experimenteller Sicht interessant.

Es ist aus Experimenten bekannt (JMRW 65), daß die Edelgase in fester, flüssiger oder gasförmiger Phase bei Anregung mit  $\alpha$ -Strahlung, Elektronen oder Photonen Emissionsbanden im Vakuum-Ultraviolett-Bereich zeigen. Dabei ist die energetische Lage und die Form der intensiven, stark stokesverschobenen Hauptemissionsbande (Krypton 8,43 eV) nahezu unabhängig von der Art der Anregung und der Phase des Edelgases.

Neben der Hauptemission werden höherenergetische, erheblich schwächere Emissionsbanden beobachtet. Die Intensität ist um einen Faktor 100 kleiner als in der Hauptemissionsbande (Z 76).

Das physikalische Interesse gilt auf der einen Seite den Prozessen, die nach der Anregung zu den verschiedenen Emissionen führen. Auf der anderen Seite ist die Untersuchung der Hauptemissionsbande mit Methoden der zeitaufgelösten Spektroskopie interessant. Die Emission dieser Bande erfolgt aus mehreren dicht zusammenliegenden Ausgangszuständen, deren Trennung mit normalen spektroskopischen Methoden problematisch ist.

Auf die physikalischen Grundlagen und die Zielsetzung dieser Arbeit wird in den Abschnitten 1.2. und 1.3. eingegangen.

In Abschnitt 2. wird das Experiment beschrieben und in Abschnitt 3 werden die Meßergebnisse diskutiert.

## 1.2. Grundlagen

Die Lumineszenz der festen Edelgase wird auf den strahlenden Zerfall der niederenergetischsten angeregten Zustände zurückgeführt.

Absorptionsspektren geben Auskunft über die Zustände, die optisch angeregt werden können. Im folgenden sollen die charakteristischen Merkmale von Absorptionsspektren der festen Edelgase im Bereich der Fundamentalarabsorption ( $\approx E_g$ ) dargestellt werden.

In Abbildung 1 ist ein für feste Edelgase typisches Absorptionsspektrum (S 76) zu sehen mit scharfen Strukturen vor dem Einsatz der Kontinuumsabsorption.

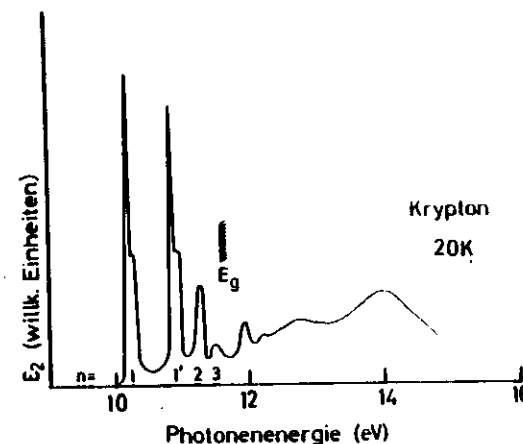


Abb. 1

Imaginärteil  $\epsilon_2$  der Dielektrizitätskonstanten im Bereich der Valenzanregung. Die Exzitonen sind mit ihren Hauptquantenzahlen  $n=1,2,\dots$  bzw.  $n=1',2',\dots$  bezeichnet.  $E_g$  zeigt die Lage der Bandlücke.

Die scharfen Linien werden zwei spin-bahn-aufgespaltenen Exzitonenserien zugeordnet. Die beiden Serien, die zu verschiedenen Seriengrenzen hin konvergieren, unterscheiden sich durch den Gesamtdrehimpuls  $j$  des entstandenen Loches. Die Serie mit  $j=\frac{3}{2}$  - auch  $\Gamma(3/2)$  Serie genannt - wird mit  $n=1,2,\dots$ , die Serie mit  $j=\frac{1}{2}$  - auch  $\Gamma(1/2)$  Serie genannt - wird mit  $n=1',2',\dots$ , bezeichnet.

Exzitonen mit  $n, n' > 1$  können mit dem Wannier-Modell beschrieben werden, die  $n, n'=1$  Exzitonen mit einem Exzitonradius in der Größe der Elementarzelle sind von der Art der Frenkel-Exzitonen. Die Seriengrenze beider Serien ist in grober Näherung um die Spin-Bahn-Aufspaltung des Loches verschoben. Die  $n, n'=1$  Exzitonen können auch den ersten Resonanzlinien des Atoms zugeordnet werden. ( $n=1 \hat{=} {}^3P_1, n'=1 \hat{=} {}^1P_1$ )

Die niederenergetischsten Exzitonenzustände können auf verschiedene Weise bevölkert werden:

1. Direkte Absorption
2. Absorption in höherenergetische Zustände und strahlungslose Übergänge in die niederenergetischen Zustände
3. Elektron-Elektron-Streuung (M 77)

Wie experimentelle Untersuchungen der letzten Jahre (Z 77) gezeigt haben, sind die niederenergetischsten Zustände der Ausgangspunkt der verschiedenen Edelgasemissionen.

Ein Kanal, in dem die Emission erfolgen kann, ist der strahlende Zerfall der Exzitonen. Das direkt nach der Anregung "freie" Exziton kann aber auch durch Exziton-Phonon Wechselwirkung im Gitter lokalisiert werden und zu einem angeregten Zentrum im Kristall führen

(Dem sog. self trapped exciton  $\hat{=} STE$ ). So ist die Bildung zwei verschiedener Leuchtzentren möglich. Werden die Atome in der Umgebung des angeregten Atoms weggestossen, bildet sich ein einatomiges, lokalisiertes Leuchtzentrum, das STE(1) (PT 77). Nähert sich das angeregte Atom einem seiner nächsten Nachbarn, so bildet sich ein vibronisch angeregtes Edelgasmolekül, das STE(2) (J 74), das dann entweder sofort strahlend zerfallen kann oder vor dem Zerfall relaxiert und dann zerfällt.

Die intensive und breite Hauptemissionsbande ist dem relaxierten STE(2) zuzuschreiben. Eine Ausnahme ist Neon.

Diese vier möglichen Emissionsarten sollen im folgenden näher erklärt werden.

### 1.2.1. Lumineszenz des STE(2)

Da die Emission, die dem relaxierten STE(2) zugeschrieben wird, in nahezu gleicher Form und energetischer Lage auch im Gas beobachtet wird, ist es möglich, die Potentialkurven angeregter Edelgasmoleküle heranzuziehen, um die Emission dieses im Festkörper lokalisierten Leuchtzentrums zu erklären. Die Abbildung 2 zeigt eine schematische, vereinfachte Darstellung solcher Potentialkurven, wie sie von Molchanov (M 71) angegeben werden.

Durch die Anregung wird im zunächst ungestörten Gitter ein Exziton gebildet. Dieses Exziton kann durch resonanten Energieübertrag durch das Gitter wandern. Durch eine Störung der Schwingung eines Gitteratoms kann die

Resonanzbedingung verletzt werden.

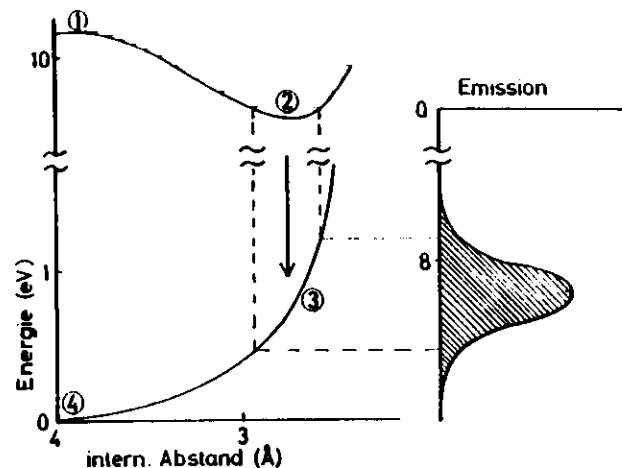


Abb. 2 Potentialschichten eines Edelgasmoleküls

Nähert sich das Gitteratom, an dem für kurze Zeit die Anregung lokalisiert ist, einem zweiten Gitteratom und wird in dieser kurzen Zeit Energie durch Phononen an das Gitter abgegeben, so kann die Anregung nicht weiter durch das Gitter wandern, da ihre Energie zu gering ist. Sie ist lokalisiert (STE) (Ma 71).

In einem Mikrohohlraum in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung des Gitters hat sich ein Leuchtzentrum gebildet, das als vom Festkörper wenig gestörtes  $R_2^*$ -Molekül (R für Edelgasatom) betrachtet werden kann. Es ist vibronisch angeregt. Dies entspricht ① in Abbildung 2. Dieses STE(2) kann durch vibronische Relaxation in das Potentialminimum - ② - übergehen. Theoretische Abschätzungen dieser Relaxationszeit ergeben z.B. bei Krypton für den Übergang von einem Schwingungszustand zum nächsten 50 ps (Y 76).

Aus Minimum ② erfolgt dann der strahlende Zerfall in den stark abstoßenden Grundzustand, dessen abstoßender Verlauf für die Breite der Bande verantwortlich ist. Dies entspricht in Abbildung 2 dem Übergang von ② nach ③. Diese Bande wird auch als "ordinary luminescence" (OL) bezeichnet. Ihr besonderes Merkmal ist, daß sich das Leuchtzentrum im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter befindet. Sie ist mit dem 2. Kontinuum bei Gasen vergleichbar.

Parallel dazu ist der strahlende Zerfall der nicht relaxierten STE(2) möglich. Diese Emission wird auch als "hot luminescence" (HL) bezeichnet. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß sich das Leuchtzentrum nicht im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter befindet. Vergleichbar ist diese Bande mit dem 1. Kontinuum im Gas (Z 77).

Bei Neon erfolgt keine Relaxation in das Potentialminimum, sondern nur der strahlende Zerfall des nicht relaxierten STE(2), da die Relaxationszeit lang ist, im Vergleich zur strahlenden Lebensdauer (Y 75, J 74).

#### 1.2.2. Lumineszenz des STE(1)

Die Anregung kann auch an einem einzelnen Atom lokalisiert werden. Ist ein Atom im Augenblick der Anregung von allen Nachbaratomen weiter als der mittlere Abstand entfernt und kann es in dieser Zeit durch Phononen Energie an das Gitter abgeben, ist ein monomeres Leuchtzentrum, ein STE(1), entstanden (FT 77). Die Abbildung 3, entnommen der Arbeit von Fugol et al., zeigt die Potentialverhältnisse bei der Bildung der lokalisierten Exzitonen.

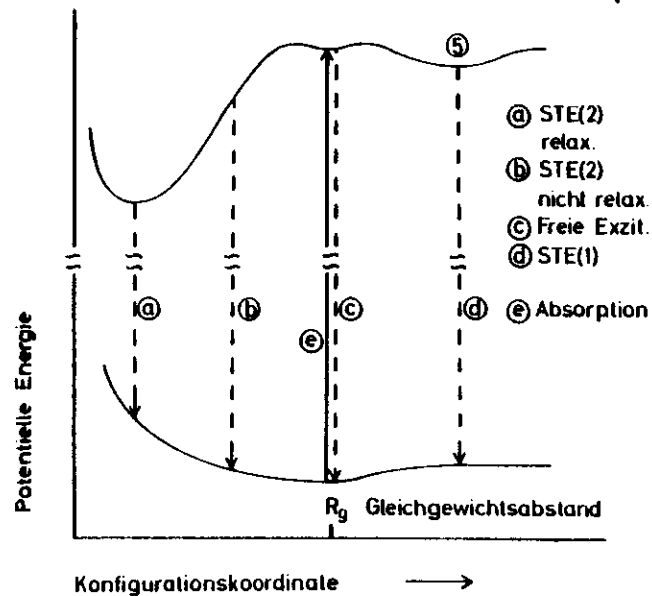


Abb. 3

Potentialkurven für Edelgase nach FT 77 (Schema)  
 Man beachte, daß die Konfigurationskoordinaten für STE(2) und STE(1) verschieden sind.

Das Gitter weicht um das angeregte Atom zurück. In dem entstandenen Mikrohohlraum kann das angeregte Atom in ein Potentialminimum gelangen - ⑤. Der Zerfall des STE(1) in den Grundzustand ergibt schmale Banden von höherer Energie als das relaxierte STE(2).

1.2.3. Lumineszenz freier Exzitonen

Eine weitere Möglichkeit der Emission ist der direkte strahlende Zerfall der freien Exzitonen. Dieser Zerfall ergibt relativ scharfe Linien vergleichbar mit den

Resonanzlinien der Atome. Die energetische Lage der Emission kann gegenüber der Absorption durch Selbstabsorption in der Probe leicht verschoben sein. Photonen, deren Energie in der Flanke der Emissionslinie liegt, können leichter die Probe verlassen als Photonen im Absorptionsmaximum.

Die Verzweungsverhältnisse der Emissionskanäle hängen stark von den verschiedenen Zeitkonstanten ab, mit denen die Relaxationsprozesse in die Zentren und der strahlende Zerfall erfolgen. Da diese Zeitkonstanten für die verschiedenen Edelgase sehr unterschiedlich sind, treten die Emissionen verschieden intensiv bei den einzelnen Edelgasen auf.

1.3. Ziele dieser Arbeit

1.3.1. Stationäre Messungen (Emissionsspektren)

Die beschriebenen Emissionen treten bei den verschiedenen Edelgasen sehr unterschiedlich in Erscheinung. Abbildung 4 zeigt diese Unterschiede in einem Diagramm.

	XE	KR	AR	NE
Freie Exzitonen	←		?	-
STE(1)	-	?		→
STE(2) relaxiert	←			-
STE(2) nicht relaxiert	-	?		→

Abb. 4

Auftreten der Emissionen bei festen Edelgasen

Die Emission des freien Exzitons n=1 ist in Xenon (T 76) und Krypton (CH 77) beobachtet worden; in Argon ist



diese Emission noch nicht gefunden worden, aber nicht auszuschließen, während in Neon diese Emission nicht möglich ist (FSTB 77).

Der Zerfall des STE(1) ist in Neon (CS 75) und Argon (FBSF 75) beobachtet worden. In Xenon ist diese Emission nicht möglich. In Krypton ist die Situation ungeklärt (F7 77).

In Xenon, Krypton und Argon ist das relaxierte STE(2) die dominierende Emission, während in Neon das nicht relaxierte STE(2) zerfällt (Z 77), da die vibronische Relaxation wesentlich langsamer als der strahlende Zerfall abläuft. Bei Xenon verläuft diese so schnell, daß das STE(2) nur relaxiert zerfällt. In Argon ist der Zerfall des vibronisch angeregten STE(2) parallel zu dem des relaxierten STE(2) nachgewiesen worden (FBSF 75).

Bei Krypton können möglicherweise beide Zerfälle beobachtet werden. Deshalb sind Lumineszenzmessungen an festem Krypton ein empfindlicher Test für die Vorstellungen über die Lumineszenz fester Edelgase. Damit bestehen folgende Ziele:

- a) Kann der Zerfall des STE(1) beobachtet werden?
- b) Kann der Zerfall des vibronisch angeregten STE(2) beobachtet werden?

### 1.3.2. Zeitaufgelöste Spektroskopie

Die breite Hauptemissionsbande, die dem STE(2) zugeordnet wird, entsteht aus der Überlagerung mehrerer Anteile. Der Ausgangszustand dieser Bande wird aus mehreren dicht zusammenliegenden Zuständen gebildet. Im Molekülbild ist die Aufspaltung der beiden niederenergetischsten angeregten Zustände  $1\Sigma_u^+$  und  $3\Sigma_u^+$  klein. Mulliken gibt für diese Aufspaltung im Gas einen Wert

von 0.24 eV für Xenon an (M 70).

Durch den Einbau des  $R_2^*$ -Moleküls in den Festkörper spaltet der Zustand  $3\Sigma_u^+$  durch Symmetrierniedrigung weiter auf. Abbildung 5 zeigt diese Aufspaltung in einem Schema von Molchanov (M 71).

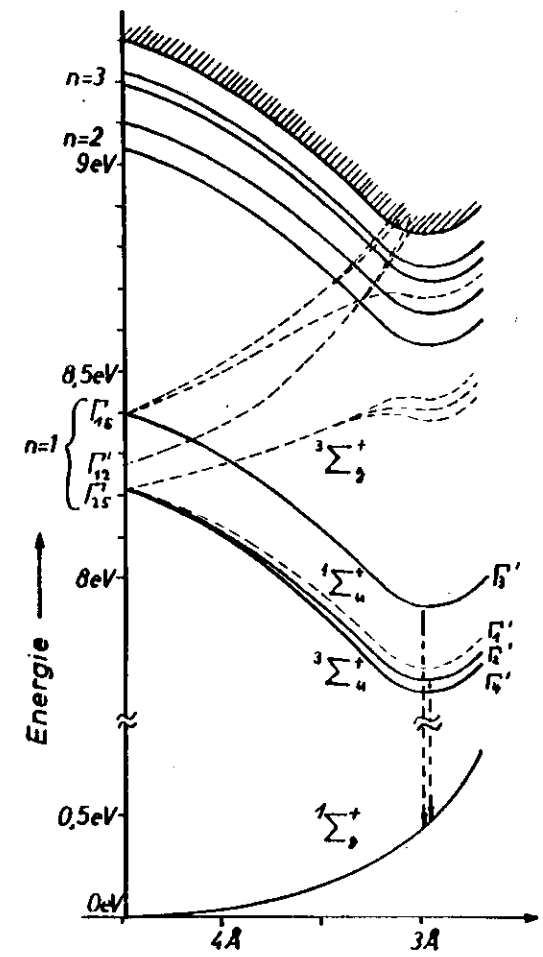


Abb. 5 Potentialschema Zur Aufspaltung des Triplets im Festkörper in  $1\Sigma_g^+$ ,  $3\Sigma_g^+$  und  $1\Sigma_g^+$  siehe Abschnitt 3.2.2.

Der Übergang von  $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$  (Grundzustand) ist erlaubt, der Übergang  $\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$  verboten. Im Festkörper sind Übergänge von dem jetzt aufgespaltenen Triplet in den Grundzustand teilweise erlaubt.

Durch die Breite der Bande sind diese Zustände mit normalen spektroskopischen Methoden nur schwer zu trennen. Eine Möglichkeit bietet die zeitaufgelöste Spektroskopie.

Besteht eine Emissionsbande aus mehreren Anteilen, die mit unterschiedlichen strahlenden Lebensdauern zerfallen (Zeit, in der die Intensität auf  $1/e$  abgefallen ist), so können mit zeitaufgelöster Spektroskopie die Zustände getrennt und die Abklingzeiten aus der Abklingkurve der Intensität bestimmt werden.

Die Abklingzeit ist mit der strahlenden Lebensdauer identisch, wenn keine strahlungslosen Übergänge den Ausgangszustand be- oder entvölkern. Kann die Besetzungszahl der dicht zusammenliegenden Ausgangszustände durch thermische Aktivierung verändert werden, zeigen die Abklingzeiten eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Durch Messung dieser Abhängigkeit können die Aufspaltung und die strahlenden Lebensdauern bestimmt werden. Dazu muß die gemessene Abhängigkeit mit einem Modell erklärt werden. Solche Messungen sind schon an festem Xenon (HSZ 77) durchgeführt worden.

Als weitere Ziele dieser Arbeit sind daher zu nennen:

- c) Messung der Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten
- d) Erklärung dieser Abhängigkeit durch eine Modellvorstellung

Aus Intensitätsgründen muß diese Untersuchung auf die Hauptemissionsbande beschränkt werden.

## 2. Experimentelle Methoden

### 2.1. Stationäre Lumineszenzmessungen

Um Emissionsspektroskopie an festen Edelgasen durchführen zu können, wird eine Apparatur benötigt, die sich in folgende Elemente gliedert:

1. Anregungsquelle
2. Probe
3. Monochromator zur Analyse der Lumineszenz
4. Photomultiplier und Registrierelektronik

Abbildung 6 zeigt den zur Messung benutzten experimentellen Aufbau.

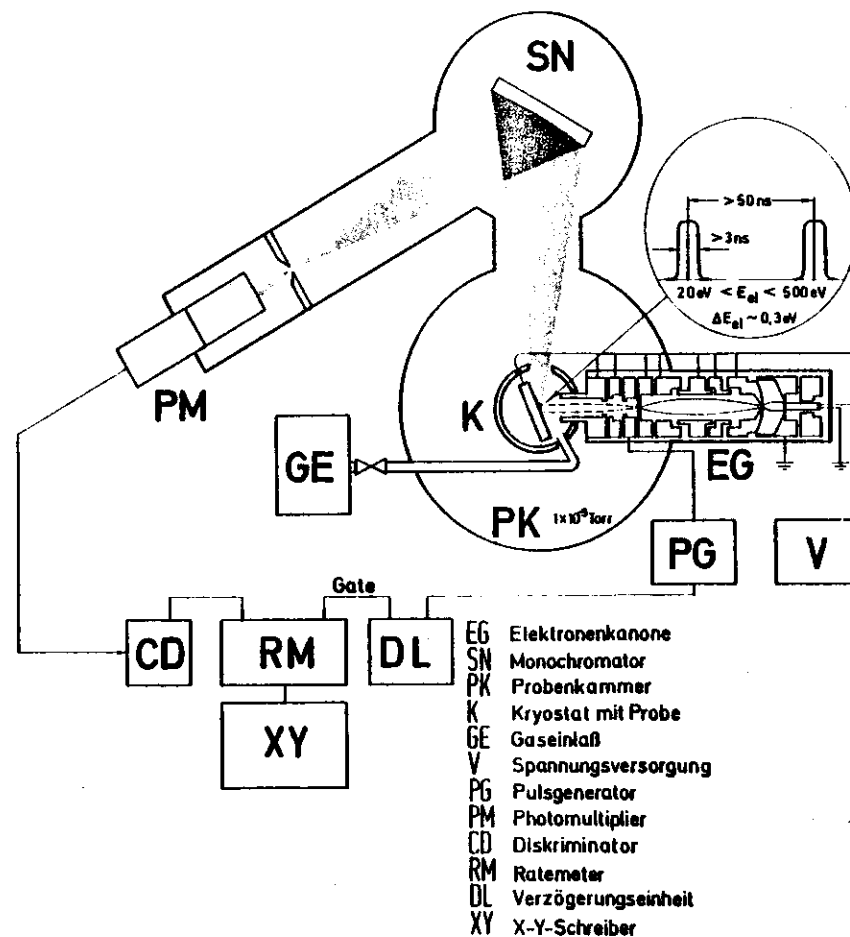


Abb. 6 Versuchsaufbau

Da die spezifischen Forderungen an die einzelnen Elemente weitgehend von der Methode der zeitaufgelösten Spektroskopie bestimmt werden, soll auf die einzelnen Elemente hier nicht weiter eingegangen werden, da dies weiter unten im Zusammenhang mit der Beschreibung dieser Methode getan wird. Die Aufnahme stationärer Emissionsspektren ist in Abschnitt 2.2.5 (Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie) näher erläutert (siehe auch H 74).

## 2.2. Zeitaufgelöste Spektroskopie

Der Begriff "Zeitaufgelöste Spektroskopie" beschreibt eine Vielzahl experimenteller Methoden (H 72, P 72), denen allen gemeinsam ist, daß der zeitliche Verlauf der jeweils beobachteten spektroskopischen Größe in Abhängigkeit von dem zeitlichen Verlauf einer äußeren Störung des Systems untersucht wird. Bei den festen Edelgasen interessiert das zeitliche Abklingen der Hauptemissionsbande nach dem Anregungspuls. Es soll also die Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Zeit gemessen werden. Für dieses Meßproblem sind verschiedene Meßmethoden möglich. Die Auswahl hängt von der Größenordnung der Abklingzeit und der zur Verfügung stehenden Intensität ab.

Die Hauptelemente eines experimentellen Aufbaus zur Durchführung von zeitaufgelösten, spektroskopischen Messungen sind eine gepulste (oder modulierte) Anregungsquelle zur Anregung der Probe, in den meisten Fällen ein Monochromator oder verschiedene Filter zur Analyse des Lumineszenzlichtes und ein Nachweis-system mit hoher zeitlicher Auflösung.

### 2.2.1. Anregungsquellen

Die Art der Anregung hängt wesentlich von der Probe ab, die untersucht werden soll. Die Auswahl wird also von dem physikalischen Prozeß in der Probe bestimmt, nicht von der Meßmethode. Im Zusammenhang mit der zeitaufgelösten Spektroskopie werden aber Forderungen an den zeitlichen Verlauf der Pulse gestellt, die die Quelle liefert.

Den meisten Messungen ist als Anregung ein Rechteckpuls mit hoher Flankensteilheit und einer Breite von der Größenordnung der Abklingzeit am besten angepaßt. Die Wiederholfrequenz sollte möglichst hoch sein, damit die Meßzeiten kurz sind. (Dies ist nicht bei jedem Meßverfahren nötig). Um einfach auswertbare Messungen zu erhalten, sollte jedoch die Zeit zwischen zwei Anregungen nicht kleiner als ungefähr das Doppelte der Abklingzeit sein. Tabelle 2 enthält einige gebräuchliche Anregungsquellen mit typischen Betriebsdaten.

Anregungsquelle	typische Abklingzeit (ns)	typische Wiederholfrequenz (KHz)
Blitzlampen	0.5-500	0...10
Lichtquelle+ mechan. Ver- schluß oder rot. Spiegel	>2	0...7
Laserdioden	>0.2	0...100
gepulste Gas- Dye-Laser	0.5-500	0...0.3
modengekoppelte Dauerstrich- Laser	0.1-0.3	$8 \cdot 10^4$
DORIS (Single- Bunch)	<0.1	$1.04 \cdot 10^3$
Elektronen- kanone	>0.5	$1...2 \cdot 10^4$

Tabelle 2 Anregungsquellen für zeitaufgelöste Spektroskopie

### 2.2.2. Monochromator

Falls die Probe nur eine Bande emittiert, ist keine spektrale Zerlegung der Lumineszenz nötig. Wichtig ist dann jedoch, daß kein Streulicht in das Nachweissystem gelangt. Ein Monochromator zur Analyse des Lumineszenzlichtes ist dann nötig, wenn die Probe mehrere Banden mit verschiedenen Abklingzeiten abstrahlt, da dann ohne spektrale Zerlegung nur die Überlagerung aller Emissionen gemessen wird. Filter haben den Vorteil, daß höhere Intensität zur Verfügung steht, da die Raumwinkelverluste kleiner gehalten werden können, haben jedoch vorgegebene Transmissionsintervalle. Emissionsspektren, die mit einem Monochromator leicht parallel zur Messung der Abklingzeiten gemessen werden können, kann man mit Filtern nicht erhalten.

### 2.2.3. Nachweissystem

Das Nachweissystem besteht aus einem Photodetektor und einer Elektronik zur Signalverarbeitung.

Für die meisten Anwendungen muß der Photodetektor neben der notwendigen spektralen Empfindlichkeit für die nachzuweisende Photonenenergie auch eine gute Zeitauflösung ermöglichen.

Hier sollen im folgenden drei Methoden zur Messung der Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Zeit bei fester Wellenlänge (Zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie) beschrieben werden.

Die Methode A findet bei hoher Intensität Anwendung wie z.B. bei Anregung mit Lasern.

Eingeschoben nach Methode A ist ein Abschnitt über die Photonenzählung, d.h. die digitale Verarbeitung von PMT-Pulsen (PMT = Photomultiplier). Sie ist Voraussetzung für die Methoden B und C, die Meßverfahren, die bei den hier beschriebenen Messungen verwendet werden.

### Unmittelbare Aufzeichnung mit einem Oszillographen (Methode A) (H 72)

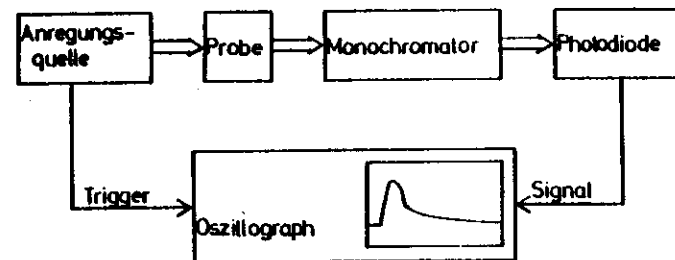


Abb.7 Blockschaltung Methode A

Steht z.B. nach Laseranregung ein Lumineszenzsignal sehr hoher Intensität zur Verfügung, kann als Photodetektor eine Photodiode angewendet werden, da keine Verstärkung des Signals nötig ist.

Synchron mit dem Anregungspuls wird ein Oszillograph getriggert, an dessen Eingang der Signalausgang der Photodiode geschaltet ist. Auf dem Oszillographenschirm ist der zeitliche Verlauf des Photodiodensignals sichtbar. Damit ist der zeitliche Verlauf der Lumineszenzintensität bestimmt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß die gesamte Information eines Pulses genutzt wird und deshalb pro Messung nur ein Anregungspuls nötig ist.

Diese Methode wird in dieser Arbeit nicht verwendet, weil keine Anregungsquelle mit diesen Eigenschaften zur Verfügung steht. Sie wurde dennoch diskutiert, um deutlich zu machen, daß die Meßmethode den jeweiligen Problemen angepaßt werden muß und daß dabei sehr verschiedenartige Lösungen möglich sind.

Photonenzählung (CBB 73, H 74)

Bei schwacher Intensität ist es günstig, das Photo-detektor-Signal digital zu verarbeiten, da bei dieser sogenannten Photonenzählung das Signal-Rausch-Verhältnis günstiger ist als bei der analogen Technik (Strommessung).

Am besten geeignet ist ein PMT als Detektor, da dieser sehr rauscharm eine Verstärkung bis zu  $10^8$ -fach ermöglicht.

Bei der Photonenzählung werden die durch einzelne Photonen im PMT ausgelösten Strompulse mit der nachfolgenden Elektronik in Normpulse umgewandelt und in Zählern digital registriert. Während bei der Strommessung statistische Schwankungen der Verstärkung und Rauschen des PMT eine Nachweisgrenze setzen, ist es bei der Photonenzählung möglich, nur Pulse zu zählen, die mit hoher Wahrscheinlichkeit einem Photon entsprechen, da durch die Diskriminierung des Signals Schwankungen der Verstärkung und Rauschen das Meßergebnis nicht beeinflussen.

Dunkelpulse können nicht unterdrückt werden, da ihre Pulshöhenverteilung der durch Photonen ausgelösten Pulse entspricht. Sie sind jedoch zeitlich konstant und können abgezogen oder bei einem großen Verhältnis

Nutzpulse zu Dunkelpulse vernachlässigt werden.

Mit der Photonenzählung können problemlos bis  $10^6$  Pulse pro Sekunde digital verarbeitet werden. Bei höheren Intensitäten besteht die Gefahr, daß ein Teil der Photonen nicht mehr nachgewiesen wird, da sie zu schnell nacheinander den PMT treffen.

Die Photonenzählung ist Voraussetzung für die beiden folgenden Meßverfahren.

Messung unmittelbar mit einem Vielkanalanalysator (Methode B) (H 72)

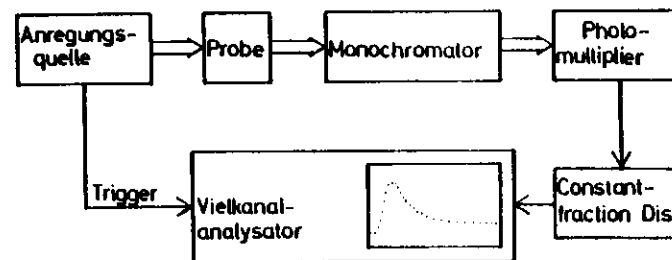


Abb. 8 Blockschaltung Methode B

Will man Abklingzeiten im Bereich von Mikrosekunden messen, so kann man die Einzelphotonenpulse direkt in die Kanäle eines Vielkanalanalysators (MG) zählen. Die Kanäle werden intern mit konstanter Frequenz weitergeschaltet. Der Zählzyklus wird synchron zur Anregungsquelle gestartet (Multi-Channel-Scaling). Dies ist im Prinzip die digitale Version von Meßmethode A. Im Unterschied zu Methode A besteht hier jedoch die Möglichkeit, diesen Meßzyklus immer wieder neu zu starten und die Information in den einzelnen Kanälen so lange aufzuaddieren bis die Abklingkurve mit

guter Statistik im MC gespeichert ist.

Die Zeitauflösung wird durch die Kanalfortschaltfrequenz begrenzt, die normalerweise nicht besser als 10 µs pro Kanal ist.

Messung mit Zeitamplitudenkonverter (Methode C)

(H 72, CBB 73, P 72)

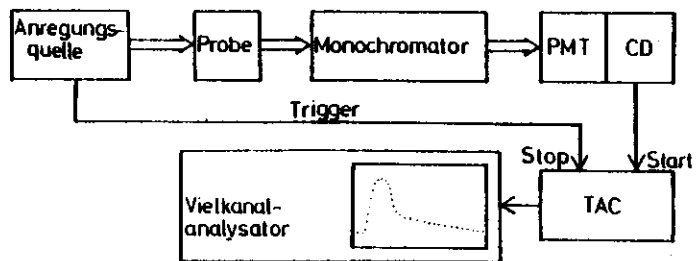


Abb.9 Blockschaltung Methode C

Abbildung 9 zeigt den elektronischen Teil der Versuchsanordnung. Die zeitliche Korrelation der Lumineszenzphotonen zum Anregungspuls wird hierbei indirekt gemessen, da Zeitdifferenzen in Spannungspulse gewandelt werden und diese nach der Pulshöhe analysiert werden.

Ein Puls des PMT, ausgelöst durch ein Photon und von einem Diskriminator in einen Normpuls gewandelt, startet eine Zeit-Amplitudenkonversion, die vom nächsten Triggerpuls gestoppt wird. Am Ausgang des Zeit-Amplitudenkonverters (TAC) steht ein zur Zeitdifferenz zwischen Start und Stop proportionaler Spannungspuls zur Verfügung. Die verschiedenen Pulsamplituden werden in einem MC nach ihrer Pulshöhe

sortiert in Kanäle gespeichert (Pulshöhenanalyse).

Die Abklingkurve entsteht durch eine große Anzahl von Wiederholungen einer solchen Einzelmessung. Der Meßvorgang wird automatisch solange durchlaufen, bis die Abklingkurve mit guter Statistik im MC gespeichert ist.

Eine Besonderheit ist die von rechts nach links laufende Zeitachse. Die Umkehr entsteht, da man nicht den TAC mit dem Anregungspuls startet und mit dem PMT-Puls stoppt, sondern die Signale vertauscht. Der Grund dafür ist, daß der MC eine Totzeit von 100 µs hat. Es ist daher günstig, den TAC nur dann zu starten, wenn ein Photon den PMT getroffen hat, da der TAC nur dann ein Ausgangssignal an den MC liefert. Da dies im Verhältnis zur Anregung selten eintritt (Grund s.u.), ist die Elektronik praktisch für alle Photonen meßbereit. Die Messung wird durch die Vertauschung nicht beeinflusst, da die Zeitachse nur gespiegelt und um eine feste Zeit verschoben wird.

Es ist wichtig, daß auf ein nachgewiesenes Lumineszenzphoton im Mittel mindestens 100 Anregungspulse entfallen, den dann ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, daß pro Anregungspuls mehr als ein Photon einen PMT-Puls auslöst. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, wird die Abklingkurve zu kürzeren Abklingzeiten verschoben und eine Korrektur wird nötig, da das zweite Photon nicht nachgewiesen wird. Wegen dieser Bedingung ist es günstig, eine hohe Wiederholfrequenz zu benutzen, um kurze Meßzeiten bei guter Statistik zu bekommen.

Da die Raumwinkelverluste bei Verwendung eines Mono-

chromators groß sind ( $\approx 10^{-3}$ ), gelangt bei den Messungen nur geringe Intensität zum PMT. Deswegen wurden die Methoden B und C bei den Experimenten verwendet.

#### 2.2.4. Bestimmung der Abklingzeiten

Enthält die Messung nur eine Abklingzeit, ist deren Bestimmung einfach. Im logarithmischen Maßstab aufgetragen ist sie leicht aus der Steigung des geraden Teils der Meßkurve zu bestimmen.

Sind mehrere Abklingzeiten in der Messung enthalten, so muß diese durch eine Summe von Exponentialfunktionen angepaßt werden und man erhält so die Abklingzeiten.

Dies geht, solange man die Anregung als  $\delta$ -förmig annehmen kann, d.h. der Anregungspuls sehr kurz gegenüber den Abklingzeiten ist. Ist dies nicht mehr gegeben, muß der Einfluß des Anregungspulses und der Elektronik berücksichtigt werden. Das Meßergebnis ist eine Faltung des Anregungspulses, der Apparatefunktion und der Zerfallszeit. Das Faltungsintegral lautet:

$$S(t) = \int_0^t P(T) F(t-T) dT$$

$S(t)$  ist das Meßergebnis,  $P(t)$  die Apparatefunktion und  $F(t)$  ist die gesuchte Abklingfunktion. Nähere Einzelheiten siehe H 72 und H 78.

Bei den hier gemessenen Abklingkurven brauchte nicht entfaltet zu werden, da die Zeiten lang im Vergleich zur Zeitauflösung sind. Die kürzeste in diesem Experiment gemessene Abklingzeit ist mit 7 ns deutlich größer als die 0,5 ns lange Anstiegszeit des Elektronenpulses.

#### 2.2.5. Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie

Besteht eine Emissionsbande aus zwei Anteilen, die verschiedene Abklingzeiten besitzen und ist die energetische Lage der beiden Anteile etwas verschoben, so ist es möglich, sie mit Hilfe der zeitaufgelösten Emissionsspektroskopie zu trennen.

Ein normales Emissionsspektrum zeigt nur eine Bande, wenn die Aufspaltung klein gegen die Breite der Bande ist. Weist man jedoch nur Photonen nach, die in einer festen zeitlichen Korrelation zum Anregungspuls stehen, kann man die Aufspaltung messen (H 78).

Verwendet wird die Methode der Photonenzählung.

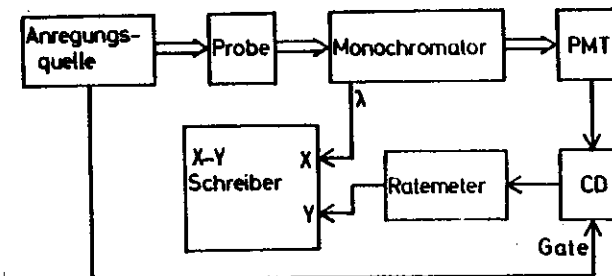


Abb.10

#### Blockschaltung zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie

Die Probe wird gepulst angeregt. Mit dem Triggerausgang des Pulsgenerators wird der Diskriminator (CD) so ein- und ausgeschaltet, daß er nur Photonen in einem kleinen Zeitintervall nachweist, und zwar bei einem Spektrum während der Anregung und bei einem zweiten Spektrum einige  $\mu$ s nach der Anregung. Im ersten Fall trägt vor allem die schnelle Komponente zum Spektrum bei, im zweiten Fall nur die lange Komponente,

da die schnelle schon abgeklungen ist. Die Verschiebung der Bande gibt die Aufspaltung zwischen den beiden Anteilen an.

Ohne Trigger und damit ohne Zeitfenster werden ohne weitere Änderungen der Apparatur stationäre Emissionsspektren gemessen.

### 2.3. Experimenteller Aufbau

#### 2.3.1. Elektronenkanone

Da die Emissionen nur mit geringer Intensität erwartet werden, wird mit Elektronen (Strom auf der Probe  $\approx 10 \mu\text{A}$ ) angeregt, da so die Anregungsdichte hoch genug ist, um diese schwachen Emissionen gut nachweisen zu können.

Ein weiterer Grund ist die freie Wahl von Pulsdauer und Folgefrequenz bei der Elektronenkanone. Da Abklingzeiten von einigen  $\mu\text{s}$  erwartet werden, ist eine Messung mit Photonenanregung im Speicherring DORIS nicht möglich, da dort die Pulsdauer und Folgefrequenz fest vorgegeben sind und es nicht möglich ist, längere Zeiten als ungefähr  $1 \mu\text{s}$  zu messen. (Single-Bunch-Betrieb). Die Elektronenkanone ermöglicht die Messung längerer Zeiten, da die Betriebsart dem Meßproblem in weiten Grenzen angepaßt werden kann.

Der Aufbau der Elektronenkanone ist Abbildung 11 zu entnehmen. Als Kathode wird eine L-Oxid-Kathode mit einem Durchmesser von 3 mm der Firma Valvo eingesetzt. Die Blenden sind aus V2A-Stahl hergestellt; gehalten und zentriert werden sie von Stäben und Distanzringen aus Aluminiumoxid. Zur magnetischen Feldabschirmung steckt die Kanone in einem Rohr aus Mu-Metall. Das Foto 1 zeigt die einbaufertige Elektronenkanone ohne Mu-Metallabschirmung.

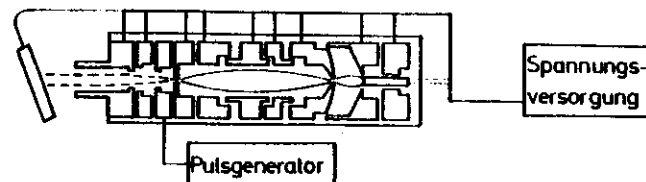


Abb 11 Elektronenkanone

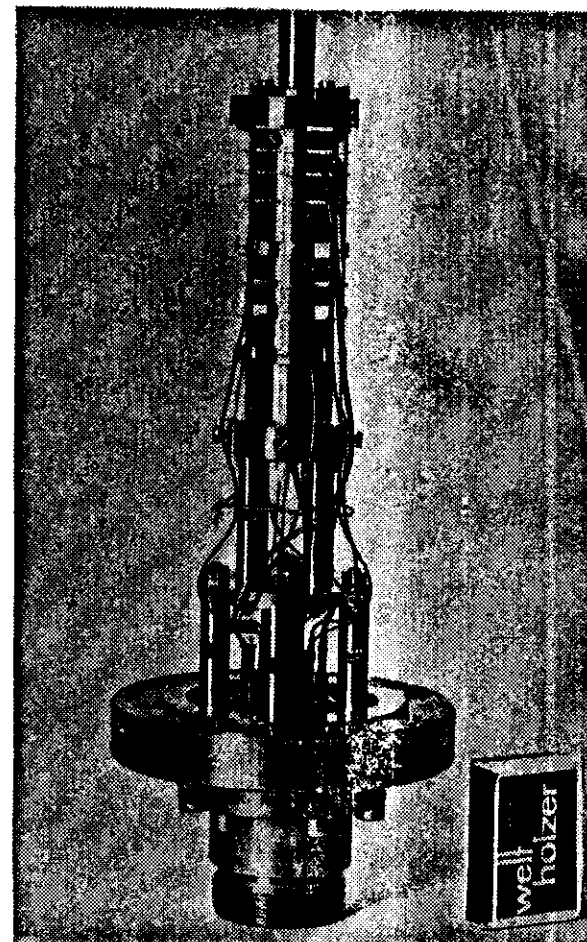


Foto 1 Einbaufertige Elektronenkanone (Abschirmung entfernt)



Eine ausführliche Beschreibung ist in der Diplomarbeit von Schilf zu finden (S 75). Die Spannung an den einzelnen Blenden können mit Potentiometern eingestellt werden.

Bei den Messungen beträgt der Elektronenstrom zwischen  $5 \mu\text{A}$  und  $50 \mu\text{A}$  (ungepulst) bei einer Elektronenenergie von 20-500 eV. Über eine Blende wird die Kanone mit einem Pulsgenerator gepulst. Der verwendete Generator erlaubt, Pulsbreite und -frequenz in weiten Grenzen zu variieren (H 78); die kürzeste erreichbare Pulsbreite beträgt ungefähr 3 ns bei einer Frequenz von einigen MHz. Das Verhalten bei kurzen Pulsen ist mit einem Plastik-Szintillator (Typ NE 104) untersucht worden. Es hat sich bei diesen Messungen gezeigt, daß der Anregungspuls in guter Näherung als Rechteckpuls angenommen werden kann. Die Anstiegszeit des Elektronenpulses beträgt rund 0,5 ns.

Die Elektronenenergie wird durch die Spannung des Probenhalters bestimmt, da die Kathode mit Masse verbunden ist.

### 2.2.2. Vakuumsystem und Monochromator

Den Aufbau des Vakuumsystems zeigt Abbildung 12. Durch eine Turbomolekularpumpe und eine Ionengetterpumpe wird die Ultrahochvakuum-Probenkammer evakuiert. Der Enddruck beträgt ohne Kühlung  $10^{-8}$  Torr, mit Kühlung  $10^{-9}$  Torr (nicht ausgeheizt). Die spektrale Zerlegung des von der Probe emittierten Lichtes erfolgt mit einem Monochromator in Seya-Namioka-Montierung (Gitterradius 400 mm, Arbeitsbereich 2 eV- 20 eV).

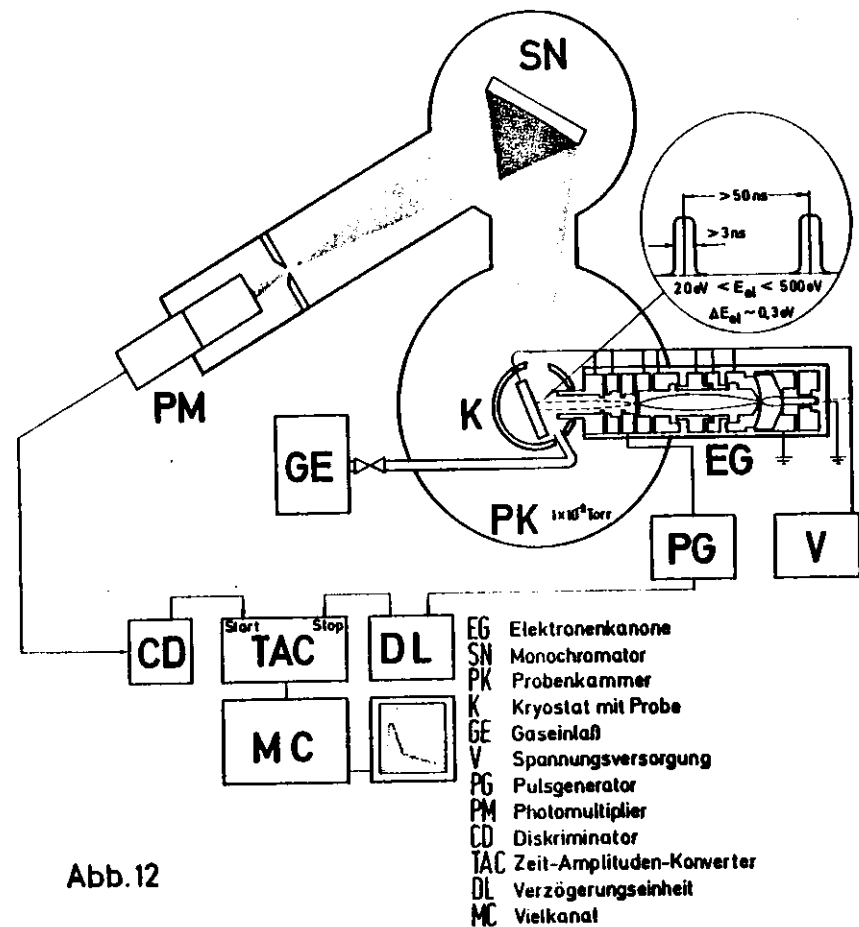


Abb.12

### Versuchsaufbau

Der Monochromator hat keinen Eintrittsspalt. Der Focus der Elektronenkanone auf der Probe dient als Eintrittsspalt, um die Raumwinkelverluste klein zu halten. Die Auflösung des Monochromators hängt von der Größe des

Leuchtflecks auf der Probe ab. Dessen Durchmesser beträgt 1 mm (s. Probenhalter). Daraus folgt eine Auflösung von 15 Å.

Der Monochromator ist mit einem 1200<sup>1</sup>/mm Gitter von Jobin Yvon ausgerüstet (Typ II, Al + MgF<sub>2</sub> Bedampfung, Blaze bei 1300 Å).

### 2.3.3. Photomultiplier und Elektronik

Hinter dem Austrittspalt des Monochromators ist ein PMT als Photodetektor montiert. An diesen werden folgende Forderungen gestellt: Er muß im gewünschten Spektralbereich (1000-1500 Å) empfindlich sein und eine möglichst gute Zeitauflösung besitzen. Dies bedeutet vor allem, daß die Durchlauf-Zeitschwankungen klein sein müssen.

Beide Forderungen erfüllt ein Doppel-Channelplate der Firma Varia (Typ VUW 8991). Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt (AE 71).

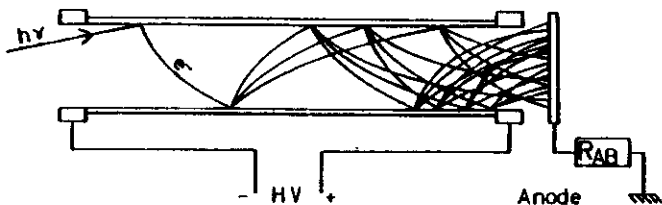


Abb 13 Prinzip des Channelmultipliers

Die einfallenden Photonen lösen Sekundärelektronen an den Kanalwänden aus, die wiederum weitere Sekundärelektronen auslösen. Da sehr viele Kanäle in

einem Plate parallel zueinander angeordnet sind und der Durchmesser sehr klein (25 µm) gegenüber der Länge (3 mm) ist, sind die Wege der Elektronen und damit auch die Laufzeiten sehr kurz. Daraus folgen sehr kleine Durchlaufzeitschwankungen (Dunkelzählrate < 10 CPS).

Abbildung 14 zeigt die Schaltung des Channelplates, Abbildung 15 die erreichte Zeitauflösung, gemessen mit Synchrotronstrahlung am Speicherring DORIS (H 78).

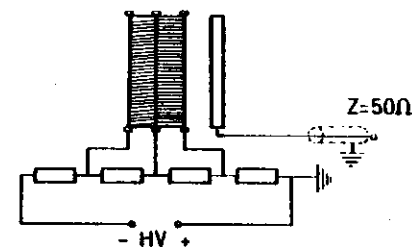


Abb 14 Schaltung des Channelplate

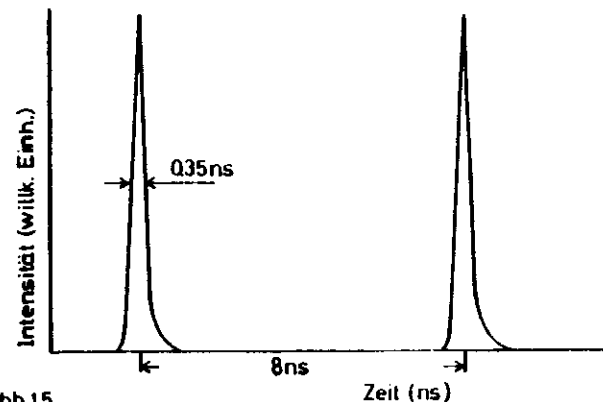


Abb 15

Die Zeitabhängigkeit von Streulicht zeigt die "bunch"-Struktur des Speicherringlichtes und die mit dem Doppel-Channelplate erreichbare zeitliche Auflösung

Der Aufbau der Elektronik ist auf Abbildung 12 mit dargestellt. Die PMT-Pulse werden in einem Constant-Fraction-Diskriminator (CD) in Normpulse gewandelt. Ein CD erlaubt es, die Zeitauflösung zu verbessern. Ein normaler Diskriminator löst den Normpuls immer bei der gleichen, einstellbaren Schwellenspannung aus, unabhängig von Pulshöhe und -form. Ein CD tut dies bei einem einstellbaren Bruchteil der maximalen Pulshöhe. Abbildung 16 zeigt die unterschiedlichen Arbeitsweisen.

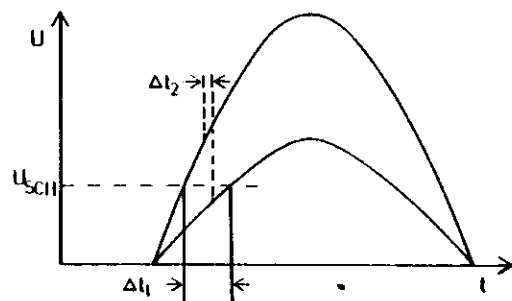


Abb 16

$\Delta t_1$  Diskriminator mit Spannungsschwelle  
 $\Delta t_2$  Constant Fraction Discriminator

Der Fehler  $\Delta t$  in der Bestimmung des Zeitpunktes, an dem das Photon den PMT trifft, ist bei einem normalen Diskriminator größer, da er die Pulshöhenverteilung des PMT nicht berücksichtigt. Er ist bei einem CD kleiner, da dieser die Pulshöhenverteilung berücksichtigt.

Die Normpulse starten den TAC. Die Stop-Pulse erhält dieser über eine Verzögerungsleitung aus dem Triggerausgang des Pulsgenerators, mit dem die Elektronenkanone gepulst wird. Die Verzögerungsleitung dient zum Ausgleich der verschiedenen Laufzeiten. Der

TAC hat verschiedene Zeitbereiche von 10 ns bis 4  $\mu$ s, die Auflösung beträgt 10 ps, die Linearität beträgt 0,2% des Zeitbereiches.

Der TAC liefert Ausgangspulse zwischen 0 und +10 Volt. Diese Pulse werden in einem MC von Canberra (Typ 8100 e) nach Pulshöhe analysiert und in 256 Kanäle sortiert.

Die Abklingkurve wird mit einem X-Y-Schreiber ausgeschrieben, sobald die Statistik ausreichend ist. Die Zählrate im höchsten Kanal beträgt dann zwischen  $10^3$ - $10^4$  Ereignisse.

Die Zeitkalibrierung wird mit einem Eichgenerator der Firma Ortec vorgenommen und direkt mit auf das Meßblatt ausgeschrieben. Der Eichgenerator startet und stoppt den TAC mit einstellbarer konstanter Zeitverzögerung, so daß ein Zeitspektrum mit äquidistanten Maxima entsteht. Der Abstand entspricht der eingestellten Zeit.

#### 2.3.4. Kryostat, Temperaturmessung und Probenpräparation

Ein Helium-Verdampferkryostat der Firma Leybold dient zur Probenkühlung. An dem Verdampferblock ist mit einer Zwischenlage aus Indiumfolie der Probenhalter aus Kupfer angeschraubt. Foto 2 und Abbildung 17 zeigen die näheren Einzelheiten des Probenhalters und des Temperaturmeßfühlers.

Die Indiumfolien dienen zur thermischen Ankopplung, das LiF-Plättchen zur elektrischen, aber nicht thermischen Isolation des Probenhalters.

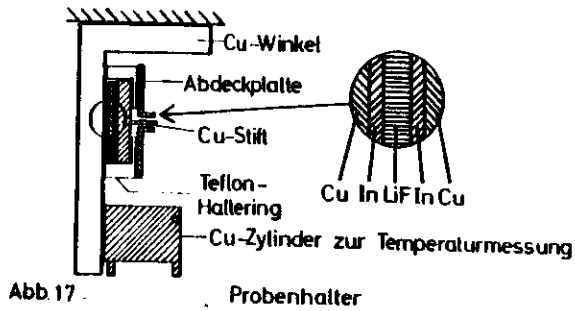


Abb. 17 Probenhalter

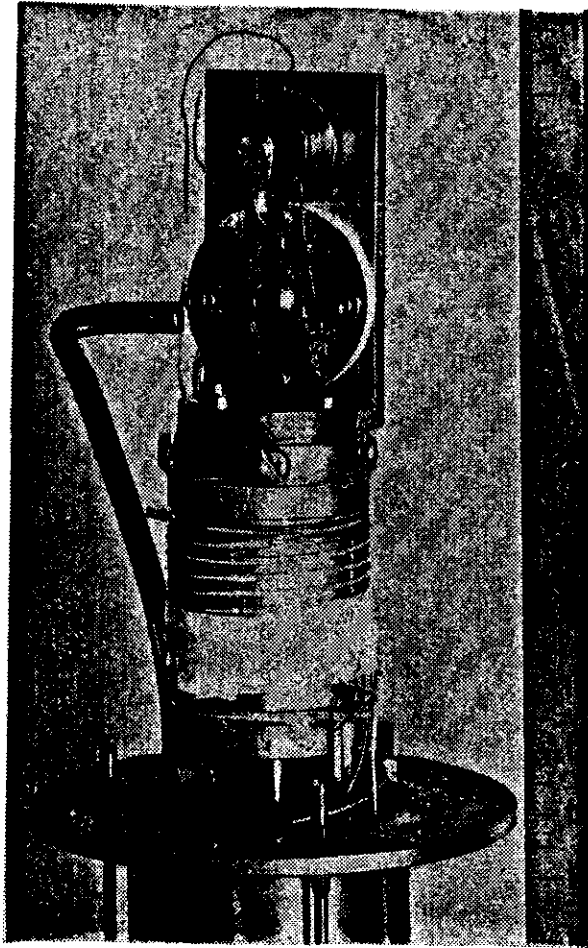


Foto 2 Montierter Probenhalter

Der dünne Stift (Durchmesser 1 mm) bewirkt eine Verkleinerung des Leuchtflecks. Dadurch wird die Auflösung erhöht. Das kurze Röhrchen um den Stift schirmt diesen so ab, daß nur die Lumineszenz, die von der Spitze ausgeht, vom Monochromator analysiert wird. Ohne Stift mit glattem Probenhalter - ein Teil der Abklingkurven ist so gemessen worden - beträgt die Auflösung  $50 \text{ \AA}$ , mit dieser Anordnung  $15 \text{ \AA}$ .

Die Temperatur wird mit einem Kohlewiderstand der Firma Leybold gemessen. Durch einige Vorversuche ist festgestellt worden, daß eine einwandfreie thermische Ankopplung des Kohlewiderstandes nur über seine Zuleitungen möglich ist und nicht über den Widerstandskörper.

Deshalb ist der Widerstand in einen Kupferzylinder geklebt worden und ein Anschluß direkt an den Zylinder festgeschraubt worden. Dadurch ist der eine Anschluß thermisch gut angekoppelt. Elektrisch dient der Kyo-stat als Masseleitung. Die andere Zuleitung ist dreißigmal um den Zylinder gewickelt (Lackisolierter Kupferdraht, Durchmesser 0,25 mm) und dann mit 0,2 mm dickem, Teflon isoliertem Kupferdraht nach außen geführt worden. Dabei ist die Zuleitung noch mehrmals um den Verdampferblock des Kyrostaten gewickelt worden. Die Gesamtlänge beträgt ungefähr 2 m. Als besonders wichtig hat sich die Verklebung des Kupferlackdrahtes mit Uhu-Plus auf dem Zylinder erwiesen. Ohne diese Verklebung zeigt der Widerstand eine zu hohe Temperatur an. Erst mit der Verklebung erreicht man eine Temperaturanzeige von minimal 4,2 K. Frühere Messungen, bei denen Widerstände direkt in flüssiges Helium getaucht worden sind, haben praktisch den gleichen Wert ergeben. Deshalb kann der Fehler der Temperaturmessung mit  $\pm 5\%$

angegeben werden. Das Vakuum wird durch den Klebstoff in gekühlten Zustand nicht merklich beeinflusst.

Die Proben werden durch Auffrieren von Gas auf dem Probenhalter hergestellt. Dabei strömt das Gas aus einem UHV-Gaseinlaßsystem über ein Dosierventil und ein dünnes V2A-Rohr (sichtbar in Foto 2) direkt vor den Probenhalter.

Die Schichtdicke wird nicht kontrolliert; aufgedampft wird ungefähr 5 Minuten lang bei einem Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr.

Die Intensität der Lumineszenz nimmt mit einer Halbwertszeit von 1-3 Stunden, je nach Enddruck, ab, erlaubt also bei Meßzeiten von 15 Minuten eine konstante Intensität vorauszusetzen.

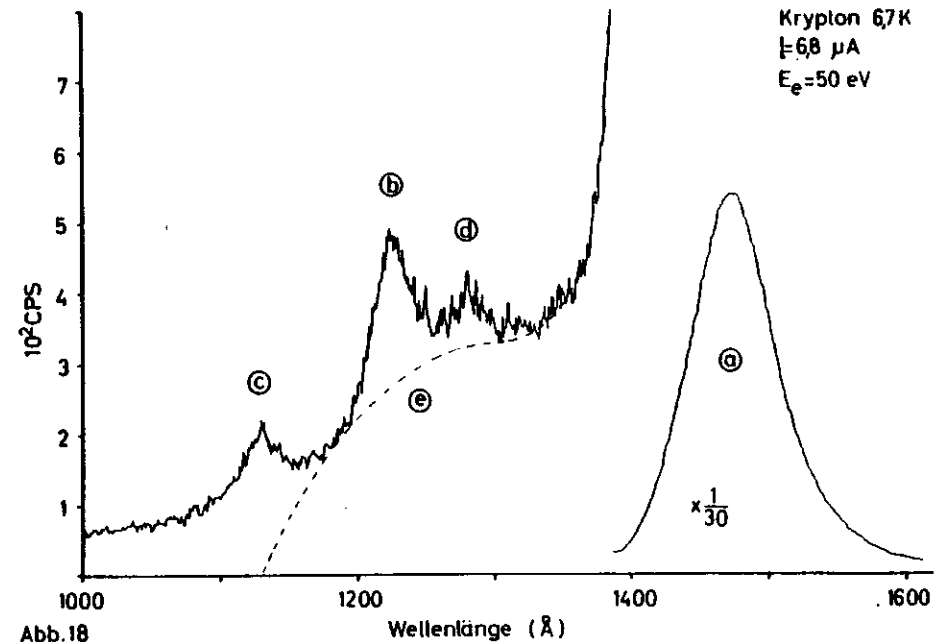
Verwendet wird Gas der Firma L' Air Liquide mit einer Reinheit von N 47 (99,997%).

### 3. Meßergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Stationäre Messungen (Emissionsspektren)

Die untersuchten Kryptonschichten sind unmittelbar vor der Messung wie oben beschrieben bei 4,2 K aufgefroren und nicht getempert worden. Die Emissionsspektren sind dann mit nicht gepulster Elektronenkanone bei einem Elektronenstrom zwischen  $3 \mu\text{A}$  und  $10 \mu\text{A}$  und einer Elektronenenergie von 50 eV gemessen worden. Die Linsenspannungen der Elektronenkanone sind auf maximalen Strom bei gutem Focus eingeregelt worden.

Die Auflösung beträgt  $15 \text{ \AA}$ . In der Hauptemissionsbande ergeben sich Zählraten von  $3 \cdot 10^4 - 10^5$  Ereignissen pro Sekunde. Abbildung 18 zeigt ein Originalspektrum von Krypton bei 6,7 K.



Emissionsspektrum von festem Krypton

Die Hauptemissionsbande - (a) - bei  $1470 \text{ \AA}$  ist rechts verkleinert aufgetragen. Nach links zu kürzeren Wellenlängen sind drei Maxima - (b), (c), (d) - deutlich erkennbar. Diese Maxima sind einer breiten Struktur - (e) - überlagert, die in dem Spektrum mit der gestrichelten Linie qualitativ gekennzeichnet ist.

Zur weiteren Diskussion werden die Emissionsspektren von der Wellenlängenskala in die Energieskala umgerechnet. Dabei wird die PMT-Quantenausbeute berücksichtigt. Da in dem gemessenen Intervall von  $1000 \text{ \AA}$  bis  $1500 \text{ \AA}$  die Quantenausbeute des Channelplates von 10% bei  $1000 \text{ \AA}$  auf 1% bei  $1500 \text{ \AA}$  abfällt und durch diesen steilen Abfall die energetische Lage der Maxima leicht verschoben wird, muß diese Korrektur durchgeführt werden. Außerdem wird die Transmission des Monochromators berücksichtigt. In Abbildung 19 sind die Korrekturkurven dargestellt.

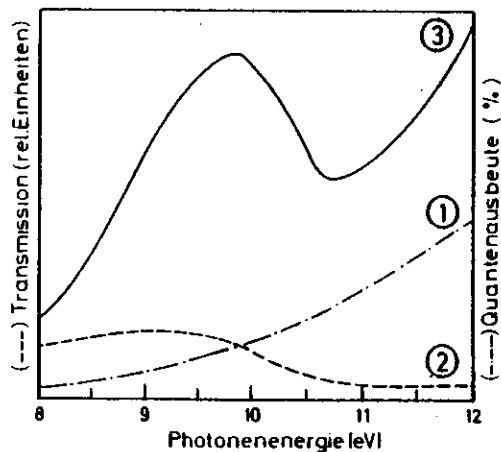


Abb. 19 Korrekturkurven für die Emissionsspektren (H 78)

Kurve ① ist die PMT-Quantenausbeute, Kurve ② die Transmission des Monochromators und Kurve ③ die Korrekturkurve für die Emissionsspektren, die durch Multiplikation von ① und ② entstanden ist (H 78).

Kurve ② ist eine Näherung. Die Unsicherheit in der Transmission des Monochromators kann toleriert werden, da ihr Verlauf in dem Bereich von 8 eV bis 10 eV relativ glatt ist und außerdem im folgenden keine quantitativen Schlüsse aus den relativen Intensitäten gezogen werden.

Kurve I in Abbildung 20 zeigt das umgerechnete und korrigierte Spektrum aus Abbildung 18.

In den folgenden Abschnitten sollen die Strukturen, die dieses Spektrum zeigt, näher diskutiert werden.

### 3.1.1. Emission des relaxierten STE(2) (a)

Die intensive Hauptemissionsbande bei  $8,43 \text{ eV}$  - in Abbildung 20 ist diese Struktur mit (a) gekennzeichnet - entsteht durch den strahlenden Zerfall des molekularen Leuchtzentrums, des relaxierten STE(2).

Diese Emission wird auch von anderen Gruppen beobachtet (BBCDH 74, BHHNZ 74).

Ihre Entstehung ist in Abschnitt 1.2.1. erläutert worden.

Sowohl die Form der Bande, als auch ihre energetische Lage zeigen keine meßbare Abhängigkeit von Proben temperatur und Energie der anregenden Elektronen.

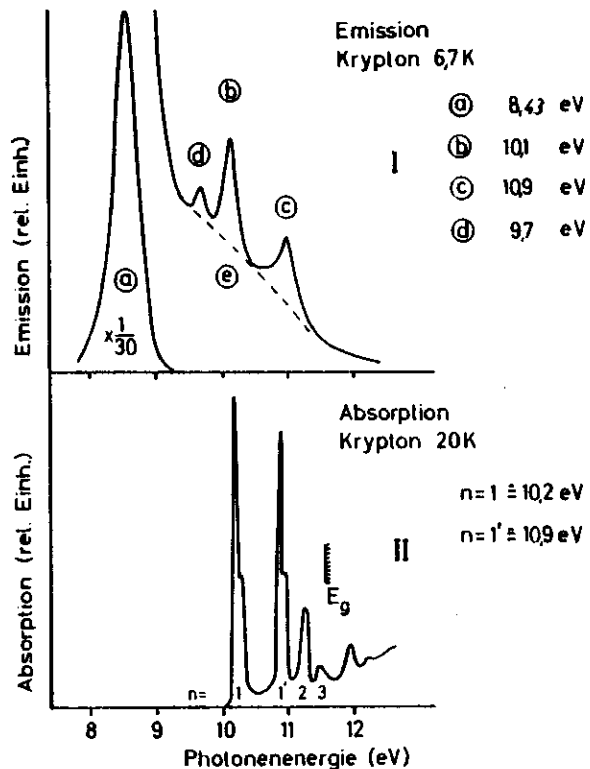


Abb. 20

Vergleich Emissions- und Absorptionsspektrum  
Spektrum II aus S 76

### 3.1.2. Emission der freien Exzitonen n=1 (b) und n=1' (c)

Zum Vergleich mit dem Emissionsspektrum zeigt die Kurve II in Abbildung 20 ein Absorptionsspektrum von festem Krypton (S 76) mit seinen exzitonsischen Strukturen vor dem Einsatz der Band-Band-Übergänge.  $E_g$  kennzeichnet die Bandlücke.

Deutlich ist zu erkennen, daß die Lage der n=1 und n=1' Exzitonen im Absorptionsspektrum gut mit den Strukturen (b) bei 10,1 eV und (c) bei 10,9 eV übereinstimmt.

Aus diesem Grunde kann die Emission (b) dem Zerfall des n=1 Exzitons, die Emission (c) dem Zerfall des n=1' Exzitons zugeordnet werden.

Dabei fällt auf, daß die Emission der freien Exzitonen auf der Flanke der entsprechenden Absorptionsmaxima liegt. Eine mögliche Ursache dieser geringen Verschiebung von der Größenordnung 0,15 eV kann die Selbstabsorption des emittierten Lichtes in der Kryptonschicht sein. Photonen, die energetisch außerhalb des Absorptionsmaximums liegen, können mit höherer Wahrscheinlichkeit aus der Schicht emittiert werden, als solche, die energetisch direkt im Absorptionsmaximum liegen.

Ähnliche geringe Verschiebungen sind auch bei festem Xenon beobachtet worden (T 76).

Die Emission des n=1 Exzitons in Krypton ist bisher lediglich von einer Gruppe beobachtet worden (BCCDH 74). Da bei den Messungen dieser Gruppe jedoch mit der sehr hohen Elektronenenergie von 25 keV angeregt worden ist,

besteht die Möglichkeit, daß durch Verdampfung der Probe eine Emission des Gases und nicht des Festkörpers beobachtet wurde.

Mit den hier beschriebenen Messungen, die mit der sehr geringen Anregungsenergie von 50 eV durchgeführt worden sind, ist endgültig erwiesen, daß die Emission freier Exzitonen in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen (T 74) bei Krypton existiert.

Neu und bisher noch nicht beobachtet ist die Emission des  $n=1'$  Exzitons.

Daraus kann man die Schlußfolgerung ziehen, daß die strahlungslose elektronische Relaxation von  $n=1'$  nach  $n=1$  relativ langsam abläuft, so daß der strahlende Zerfall mit der Relaxation konkurrieren kann. Eine Erklärung liefert das "energy gap law" (A 78).

$$W_{ns} = W_0 e^{-\alpha N}$$

$W_{ns}$  gibt die strahlungslose Übergangsrate an. Dabei ist  $W_0$  proportional zu dem Übergangsmatrixelement der beteiligten elektronischen Zustände. Es muß hier relativ klein sein, da bei dem Übergang von  $n=1'$  nach  $n=1$  ein Spin-Umklapp-Prozeß vorliegt.  $N$  ist die Ordnung des Multiphononenprozesses des Übergangs.

Offensichtlich ist  $W_{ns}$  bei Krypton für den Übergang von  $n=1'$  nach  $n=1$  so klein, daß die Emission des  $n=1'$  Exzitons möglich ist.

Ein ähnliches Erscheinungsbild zeigt Krypton auch in einer Neon- oder Argonmatrix. Einzelheiten dazu sind in der Arbeit von Hahn enthalten (H 78).

### 3.1.3. Emission des atomaren Leuchtzentrums STE(1) (d)

Das Emissionsspektrum zeigt neben den schon erwähnten Maxima auch eine schmale Bande bei 9,7 eV - (d) in Abbildung 20. Diese Bande kann dem strahlenden Zerfall des atomaren Leuchtzentrums des STE(1) zugeschrieben werden.

Allerdings ergibt sich zunächst folgende Schwierigkeit. In Neon und Argon emittiert das STE(1) mit der gleichen Energie wie das freie Atom bzw. ist die Emission leicht blau verschoben. Bei Krypton tritt eine Rotverschiebung gegenüber dem atomaren Übergang auf ( $^3P_1 \approx 10,0$  eV (M 49)).

Die Rotverschiebung kann aber aus der Theorie verstanden werden. Fugol und Tarasova beschreiben die Bildung eines solchen Leuchtzentrums im Rahmen ihrer Arbeit über Exziton-Phonon Wechselwirkung in Edelgaskristallen (PT 77). Zwei andere wichtige Arbeiten über diese Wechselwirkung sind von Rashba (R 76) und Toyozawa (T 74).

In Abschnitt 1.2. ist dieser Bildungsprozeß bereits beschrieben worden. Hier soll nochmals speziell auf das STE(1) eingegangen werden.

In Abbildung 21 ist ein Konfigurationskoordinatendiagramm des STE(1) und des freien Exzitons dargestellt. Folgende die Bildung dieses Zentrums bestimmende Größen sind in Abbildung 21 eingezeichnet:

1.  $H_{max}$
2.  $S_0$
3.  $S^*$



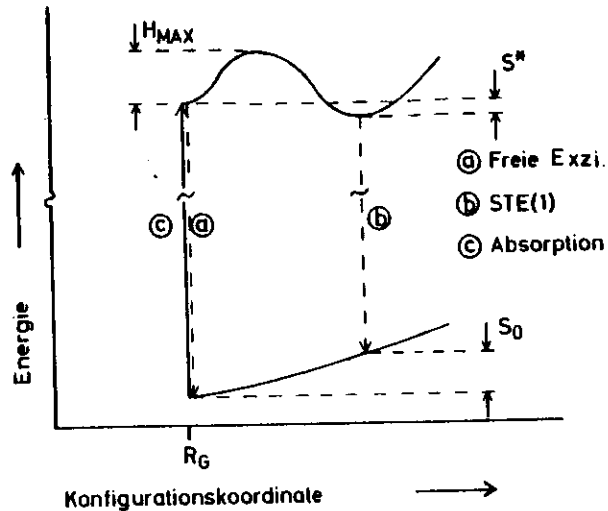


Abb. 21

Konfigurationskoordinatendiagramm  
des STE(1) und des freien Exzitons

$H_{\max}$  ist die Höhe der Potentialbarriere, die den Zustand der freien Exzitonen von dem des STE(1) trennt. Sie ist durch folgende Gleichung direkt mit der halben Exzitonenbandbreite  $B$  und der Gitterrelaxationsenergie  $E_{LR}$  verknüpft (TF 77).

$$H_{\max} = \frac{4}{27} \frac{B^3}{E_{LR}^2}$$

$S_0$  ist die Verschiebung des Grundzustandes.

$S^*$  ist die Verschiebung des angeregten Zustandes.

Gemessen wird die Stokes-Verschiebung  $S = S_0 + S^*$ .

$H_{\max}$  geht im wesentlichen in die Intensität der Emission ein.

Für Neon, Argon und Xenon sind alle diese Größen aus Absorptions- und Emissionsspektren bestimmt worden (TF 77). Einen ersten Anhaltspunkt dafür, daß es sich in Krypton bei der Emission (a) bei 9,7 eV um den strahlenden Zerfall des STE(1) handeln könnte, liefert eine Darstellung der Abhängigkeit der Stokes-Verschiebung für Neon, Argon und Xenon vom mittleren Gitterabstand. Durch lineare Extrapolation erwartet man für Krypton eine Verschiebung von 0,25 eV. Diese Verschiebung bedeutet schon eine Rotverschiebung gegenüber dem Übergang des freien Atoms. Sie ist jedoch geringer als die hier im Experiment gegebene Verschiebung von  $0,5 \pm 0,1$  eV. In der Arbeit von Fugol ist die Anhebung des Grundzustandes  $S_0$  für Krypton mit 0,28 eV angegeben,  $S^*$  fehlt jedoch, da diese Emission bisher noch nicht bekannt war. Extrapoliert man nun  $S^*$  von Neon über Argon zu Xenon und kombiniert das extrapolierte  $S^*$  für Krypton von  $\approx 0,05$  eV - 0,1 eV mit dem explizit angegebenen  $S_0$ , so erhält man eine Stokes-Verschiebung  $S$  von 0,33 eV - 0,38 eV. (Sämtliche Werte sind weiter unten in der Tabelle 3 enthalten.)

Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment (0,5 eV).

Damit ist in Krypton erstmalig der strahlende Zerfall des STE(1) beobachtet worden.

#### 3.1.4. Vergleich der Emission des STE(1) von Krypton mit der von anderen Edelgasen

In der schon in Abschnitt 3.1.3. diskutierten Arbeit von Fugol werden aus Meßergebnissen von Neon, Argon und Xenon verschiedene Parameter, die die Leuchtzentren charakterisieren und die Rückschlüsse auf die

Exziton-Phonon Wechselwirkung zulassen, berechnet.

In diesem Abschnitt werden diese Berechnungen mit den Meßergebnissen an festem Krypton durchgeführt und mit denen der anderen Edelgase aus der Arbeit von Fugol verglichen. Das Experiment ergibt die volle Stokes-Verschiebung  $S$ , die sich aus  $S_0$ , der Anhebung des Grundzustandes und  $S^*$ , der Verschiebung des angeregten Zustandes (gegenüber der Absorption) zusammensetzt.

$$S = S_0 + S^*$$

Abbildung 21 auf Seite 41 zeigt diese Größen in einem Diagramm von Fugol.

$S_0$  wird von Fugol für das STE(1) mit 0,28 eV bei Krypton angegeben. Damit ergibt sich  $S^*$  zu 0,22 eV. Daraus folgt die Gitterrelaxationsenergie  $E_{LR}$ .

$$E_{LR} = S^* + B$$

Dabei ist  $B$  die halbe Exzitonenbandbreite. Sie wird von Fugol mit 0,45 eV für das  $n=1$  Exzitonenband von Krypton angegeben.

Daraus kann die Höhe der Potentialbarriere zwischen dem Zustand der freien Exzitonen und dem STE(1) berechnet werden ( $H_{max}$  in Abb. 21).

$$H_{max} = \frac{4}{27} \frac{B^3}{E_{LR}^2}$$

Außerdem kann das Deformationspotential  $C$  berechnet werden.

$$C = \sqrt{E_{LR} 2Ms^2}$$

$M$  ist die Masse des Atoms,  $s$  ist die Schallgeschwindigkeit.

Die Ableitung dieser Gleichungen ist in FT 77 enthalten. In Abschnitt 5 ist ein kurzer Abriß der theoretischen Herleitung enthalten.

Das Ergebnis dieser Berechnung enthält Tabelle 3. Zum Vergleich sind auch die Werte für Neon, Argon und Xenon aus FT 77 aufgeführt.

Deutlich erkennbar ist, daß alle Parameter zwischen den Werten von Argon und Xenon liegen, wie es erwartet worden ist.

	Neon	Argon	Krypton	Xenon
$S$	1,1	0,5	0,5	-0,06
$S^*$	1,05	0,42	0,22	-0,4
$E_{LR}$	1,25	0,77	0,67	0,05
$C$	0,5	0,8	0,8	0,31
$H_{max}$	$8 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,03	5,6
$S_0$	0,05	0,18	0,28	0,34
$B$	0,2	0,35	0,45	0,45
$2Ms^2$	0,2	0,8	0,9	1,95

Tabelle 3

Alle Werte in eV

Quellen: Für Krypton diese Arbeit (ausgenommen  $S_0$ ,  $B$  und  $2Ms^2$ ).

Alle anderen Werte FT 77.

### 3.1.5. Emission aus dem nicht relaxierten STE(2) (e)

Bereits in Abbildung 20 ist angedeutet worden, daß die bisher diskutierten Emissionen einem breiten Untergrund überlagert sind, der in die Hauptemissionsbande übergeht. Die gestrichelte Linie - (e) - gibt den Verlauf qualitativ an. Eine solche Struktur ist in dieser Arbeit erstmalig beobachtet worden. Diese Emission ist völlig analog zum sogenannten I.Kontinuum der Gasphase. Dieses Kontinuum entsteht durch den strahlenden Zerfall schwingungsangeregter Edelgasmoleküle. Das Maximum liegt je nach Druck zwischen 1250 Å und 1300 Å (B 76).

Wegen der Analogie zur Gasphase kann auch im Festkörper diese Emission dem strahlenden Zerfall vibronisch angeregter STE(2) zugeschrieben werden.

Diese Interpretation ist im Einklang mit Berechnungen der Schwingungsrelaxation. Die vibronische Relaxation erfolgt bei Krypton in 50 ps von einem Schwingungszustand zum nächsten (Y 76).

Aus jüngsten Messungen an gasförmigem Krypton (CHJNWZ 78) ergibt sich im I.Kontinuum eine kurze Lebensdauerkomponente im ns-Bereich. Falls im Festkörper die strahlende Lebensdauer in der gleichen Größenordnung ist, muß diese Emission meßbar sein. Wird die Lebensdauer mit 5 ns abgeschätzt, so ergibt sich eine Intensität von ungefähr  $50\text{ps}/5\text{ns} = 0,01$  der Intensität der Hauptbande. Das heißt, daß zwar erheblich weniger Intensität in diesem Kanal emittiert wird, da die meisten STE(2) relaxieren, bevor sie zerfallen, daß aber die Emission durchaus meßbar ist. Die Abschätzung der Intensität aus der Messung ergibt dieselbe Größenordnung ( $\approx 0,02$ ).

### 3.1.6. Temperaturabhängigkeit der Emission

Die Meßdaten lassen keine genaue Analyse der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Emissionen zu. Der Grund ist die empfindliche Balance zwischen den einzelnen Leuchtzentren. Außerdem erfolgen offensichtlich irreversible Veränderungen der Probe bei Änderung der Proben-temperatur. Trotzdem können einige Tendenzen abgelesen werden. Abbildung 22 zeigt Emissionsspektren von festem Krypton bei verschiedenen Proben-temperaturen.

Deutlich erkennbar ist, daß in dem Temperaturbereich zwischen 4,5 K und 10 K sich nur wenig an den relativen Intensitäten ändert. Die Spektren sind auf die Intensität der Hauptbande normiert.

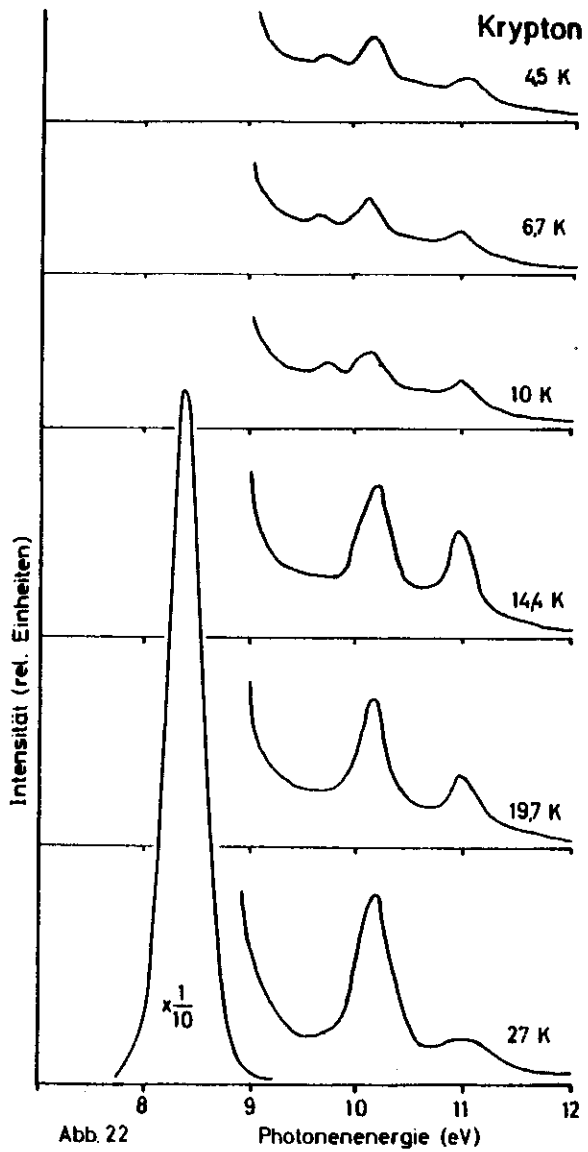
Bei höherer Temperatur wird die Emission des n=1 bzw. n=1' Exzitons intensiver relativ zur Hauptbande. Dies ist eine gewisse Analogie zu Xenon (BTZ 76). Dort tritt die Emission des n=1 Exzitons erst bei gut getemperten Schichten auf.

Die Emission des STE(1) und des nicht relaxierten STE(2) bleibt relativ konstant oder fällt ab. Es kann nicht entschieden werden, ob der Zerfall des STE(1) bei höherer Temperatur verschwindet oder nur durch die Zunahme der Emission des n=1 Exzitons überdeckt wird.

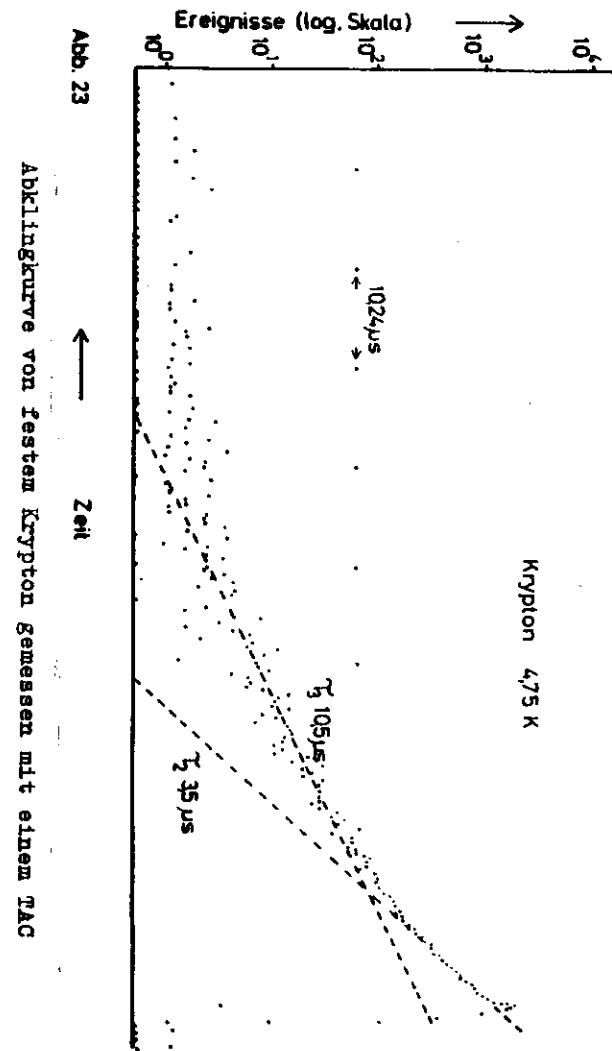
### 3.2. Zeitaufgelöste Spektroskopie

Aus Intensitätsgründen ist nur die Hauptemissionsbande bei 8,43 eV untersucht worden.

Die Probenpräparation ist wie bei der Messung der Emissionsspektren bei ungefähr 4,2 K erfolgt. In Abbildung 23



Temperaturabhängigkeit der  
Kryptonemissionen



ist eine typische Abklingkurve der Hauptemissionsbande in einer halblogarithmischen Darstellung aufgetragen. Die Messung ist mit Methode C (siehe Abschnitt 2.3.) durchgeführt worden.

Man sieht deutlich, daß insgesamt drei Abklingzeiten auftreten. Davon liegen zwei Abklingzeiten im  $\mu\text{s}$ -Bereich. Außerdem zeigt eine Spitze direkt nach der Anregung, daß eine dritte, sehr kurze Komponente das Abklingen der Emission mitbestimmt.

Die kurze Komponente ist in gespreiztem Zeitmaß untersucht worden.

Der Abfall der Meßkurve wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 I_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

Die Steigung der beiden der Meßkurve angepassten Geraden - in Abbildung 23 gestrichelt - geben die beiden langen Abklingzeiten an.

### 3.2.1. Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten der 8,43 eV Emission von Krypton

Die Messungen sind in einem Temperaturbereich von 4,4 K bis 22,3 K durchgeführt worden. Messungen bei höherer Temperatur sind nicht möglich gewesen, da dann die Schicht verdampfte.

Die Meßreihe ist von tiefen zu hohen Temperaturen durchlaufen worden.

Die Temperaturabhängigkeit für alle drei Komponenten ist in Abbildung 24 dargestellt.

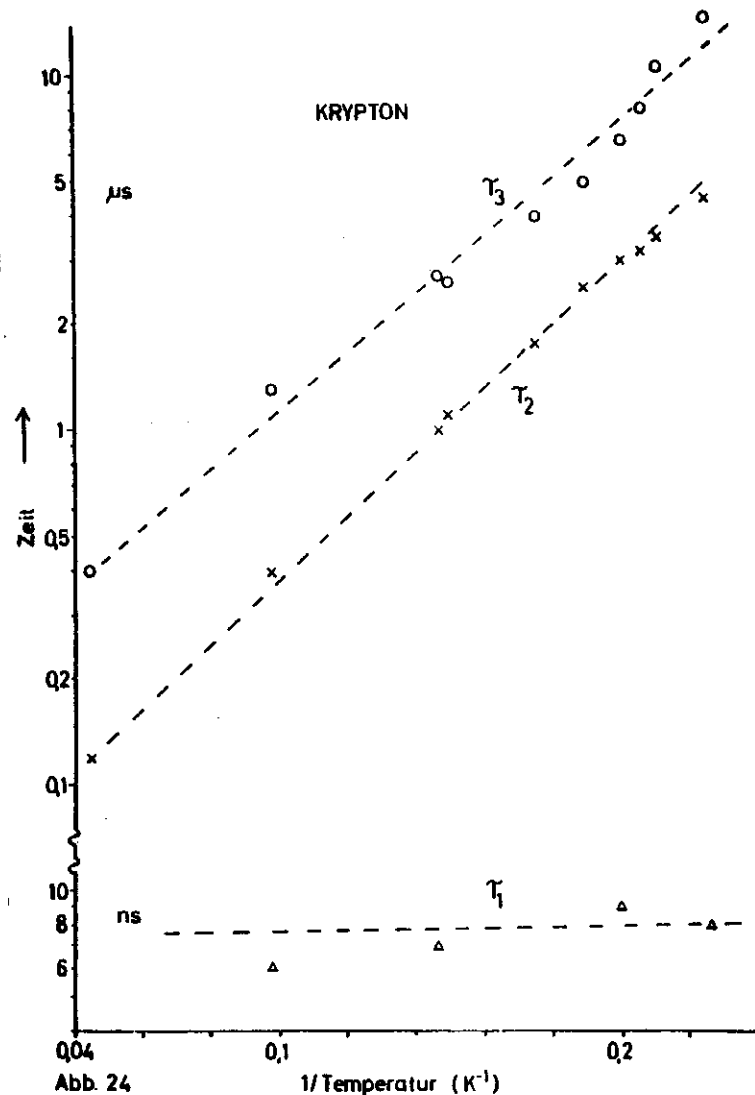


Abb. 24

Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten von festem Krypton

Der Fehler der Abklingzeiten ist mit  $\pm 20\%$  relativ groß anzusetzen, da bei den langen Zeiten ein Fehler durch den Untergrund auftritt, während sich bei der kurzen Zeit die Flankensteilheit des Anregungspulses (ungefähr 1 ns) bemerkbar macht. Es zeigt sich:

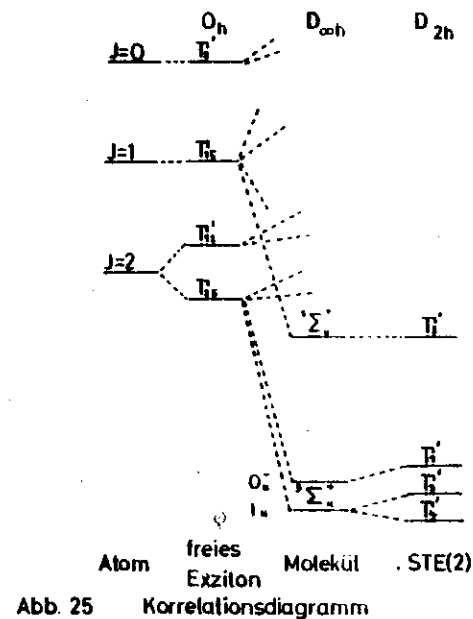
- a) Die kurze Komponente ist im Rahmen der Meßgenauigkeit im untersuchten Temperaturintervall unabhängig von der Temperatur.
- b) Die langen Komponenten folgen einem  $e^{-\frac{c}{T}}$  - Gesetz. In halblogarithmischer Darstellung ergeben sich Geraden mit nahezu derselben Steigung.

### 3.2.2. Aufspaltung des Ausgangszustandes

In Abschnitt 1.2. ist ausgeführt worden, daß die niedrigsten Zustände des angeregten Edelgasmoleküls aus zwei dicht benachbarten Zuständen, dem  $\sum_u^+$  und dem  $\sum_u^-$  bestehen.

Das Triplett wiederum ist aufgespalten in  $O_u^-$  und  $1_u$ . Das angeregte Molekül gehört der Symmetriegruppe  $D_{\infty h}$  an. Im Festkörper spalten durch Symmetrierniedrigung diese Zustände weiter auf. Das Leuchtzentrum eingebettet in das Gitter gehört der Symmetriegruppe  $D_{2h}$  an. Das Singulett  $\sum_u^+$  geht über in  $[3^+]$ ,  $O_u^-$  in  $[1^+]$  und  $1_u$  spaltet auf in  $[2^+]$  und  $[4^+]$ .

Abbildung 25 zeigt diese Aufspaltung im Atom, freien Exziton, Molekül und STE(2). Dieses Korrelationsdiagramm ist der Arbeit von Molchanov entnommen (M 71).



Der Übergang von  $[3^+]$  in den Grundzustand ist erlaubt, der von  $[1^+]$  verboten. Übergänge von  $[2^+]$  und  $[4^+]$  sind schwach erlaubt.

Die Aufspaltung zwischen  $[3^+]$  und den drei anderen Zuständen, die im Vergleich zu dieser Aufspaltung dicht zusammen liegen, gibt Lorentz mit 0,2 eV für Xenon an. Die Aufspaltung zwischen  $[1^+]$  und der Mitte von  $[2^+]$  und  $[4^+]$  soll 10 meV bei Xenon betragen (L 76). Die Aufspaltung zwischen  $[2^+]$  und  $[4^+]$  soll sehr klein dagegen sein. Für Krypton sollten die Werte ähnlich sein.

### 3.2.3. Deutung der kurzen Abklingzeit $\tau_1$

Die kurze Abklingzeit  $\tau_1$  zeigt keine meßbare Temperaturabhängigkeit. Daraus folgt, daß keine merkliche thermische Wechselwirkung mit anderen strahlenden Zuständen erfolgt. Als Ausgangszustand dieser Emission bietet sich der  $\sum_u^+$  an, da der Abstand zu niedrigeren strahlenden Zuständen  $\gg kT$  ist. Außerdem ist der Übergang voll erlaubt. Deshalb wird eine kurze strahlende Lebensdauer erwartet.

Aus diesen Gründen kann die Abklingzeit  $\tau_1$  dem Übergang  $\sum_u^+ \rightarrow \sum_g^+$  zugeordnet werden. Die strahlende Lebensdauer dieses Übergangs beträgt 7 ns.

### 3.2.4. Deutung der langen Abklingzeiten $\tau_2$ und $\tau_3$

Die beiden langen Abklingzeiten werden durch Übergänge aus dem aufgespaltenen Triplet verursacht.

Zur Erklärung der ausgeprägten Temperaturabhängigkeit dieser Abklingzeiten sind zwei Modelle angewendet worden.

#### 3.2.4.1. Diskussion der Temperaturabhängigkeit im Mott-Seitz Modell

Der gerade Verlauf der Temperaturabhängigkeit in der Abbildung 24 - es ist  $\log \tau$  über  $1/T$  aufgetragen - legt die Vermutung nahe, daß diese Abhängigkeit durch eine thermische Aktivierung im Rahmen des Mott-Seitz Modells (M 38) zu erklären ist. Dabei wird durch thermische Aktivierung die Lumineszenz über einen nicht strahlenden Kanal gelöscht. In Abbildung 26 ist dieser Prozeß schematisch dargestellt.

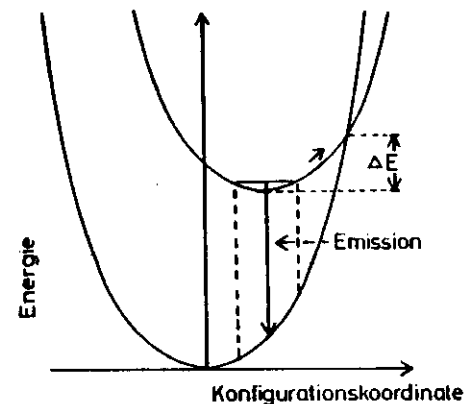


Abb. 26 Schema zum Mott-Seitz Modell

Konkurrierend zur Emission kann das STE(2) durch Anhebung um  $\Delta E$  in den nicht strahlenden Kanal gebracht werden. Die Abklingzeit setzt sich dann folgendermaßen zusammen:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_{ns}} \quad \begin{array}{l} s = \text{strahlend} \\ ns = \text{nicht strahlend} \end{array}$$

$$\frac{1}{\tau_{ns}} = W_0 \cdot \exp(-\Delta E/kT)$$

Dies ergibt eine Gerade bei Darstellung von  $\log \tau$  über  $1/T$ , wenn  $\tau_s \gg \tau_{ns}$  ist, also bei "höheren" Temperaturen. Mit dieser Modellvorstellung könnte die Temperaturabhängigkeit der langen Abklingzeiten zwar sehr gut beschrieben werden, aber diese Vorstellung widerspricht der Beobachtung: Es ist keine Intensitätsabnahme der Emission mit steigender Temperatur beobachtet worden.

### 3.2.4.2. Diskussion der Temperaturabhängigkeit im Fischbach-Kabler Modell

Da die Aufspaltung zwischen  $^3\Sigma_u^+$  und den drei anderen Zuständen groß gegen die Aufspaltung dieser drei untereinander ist, kann versucht werden, die Übergänge des Triplets als ungestört von denen des Singulets zu betrachten. Analoge Verhältnisse findet man in Alkalihalogeniden vor. Dort ist von Fischbach, Fröhlich und Kabler ein Modell zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten verwendet worden (FFK 73).

Durch Anwendung dieser Modellvorstellung sollte es möglich sein, aus der Temperaturabhängigkeit der beiden langen Abklingzeiten die entsprechenden strahlenden Lebensdauern und die Aufspaltungen der Zustände zu bestimmen.

In dem Modell von Fischbach wird angenommen, daß durch Ein-Phononen-Prozesse Übergänge zwischen  $^3\Sigma_u^+$  und  $^1\Sigma_g^+$  bzw.  $^3\Sigma_g^+$  möglich sind. Da die Aufspaltung zwischen  $^3\Sigma_u^+$  und  $^3\Sigma_g^+$  sehr klein ist, werden beide zu einem Zustand zusammengefaßt.

Abbildung 27 zeigt die Zustände mit den verschiedenen Übergängen mit den hier benutzten Bezeichnungen.

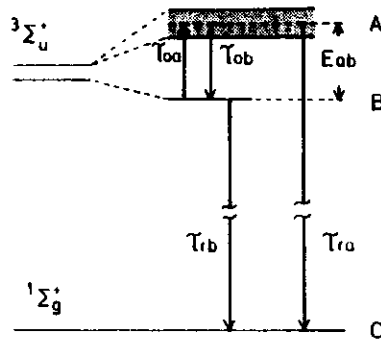


Abb. 27

Die Ratengleichungen für die Be- und Entvölkerung der Zustände können nun aufgestellt werden.

$$\frac{dn_a}{dt} = -\frac{n_a}{\tau_{ra}} - \frac{n_a \bar{n} + n_b (\bar{n} + 1)}{\tau_{ob}} \quad n_{a,b} = \text{Besetzungszahl von } a,b$$

$$\frac{dn_b}{dt} = -\frac{n_b}{\tau_{rb}} - \frac{n_b (\bar{n} + 1) + n_a \bar{n}}{\tau_{oa}} \quad \bar{n} = (\exp(E_{ab}/kT) - 1)^{-1}$$

Das Ergebnis sind zwei temperaturabhängige Abklingzeiten  $\tau_2$  und  $\tau_3$  (HSZ 77).

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{2} \left( \frac{\bar{n}}{\tau_{oa}} + \frac{1}{\tau_{ra}} + (\bar{n} + 1) \frac{1}{\tau_{ob}} + \frac{1}{\tau_{rb}} \right) \pm \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{\bar{n}}{\tau_{oa}} + \frac{1}{\tau_{ra}} + (\bar{n} + 1) \frac{1}{\tau_{ob}} + \frac{1}{\tau_{rb}} \right)^2 - ((\bar{n} + 1) \frac{1}{\tau_{ob}} \tau_{ra} + \bar{n} \frac{1}{\tau_{oa}} \tau_{rb} + \frac{1}{\tau_{rb}} \tau_{ra}) \right]^{1/2}$$

Diese Gleichung beschreibt die theoretische Temperaturabhängigkeit. Durch Variation der fünf Parameter  $-\Delta E_{ab}, \tau_{oa}, \tau_{ob}, \tau_{ra}, \tau_{rb}$  - ist versucht worden, mit dieser Abhängigkeit das Meßergebnis zu beschreiben.

Bei der Berechnung von  $\Delta E_{ab}$  hat sich jedoch herausgestellt, daß der errechnete Wert der Aufspaltung den Modellannahmen widerspricht, da der Übergang zwischen A und B als Ein-Phononen-Prozeß angenommen worden ist, der errechnete Wert mit  $\Delta E_{ab} = 15 \text{ meV}$  deutlich größer ist als die maximale Phononenenergie von ungefähr 5 meV (RGS 76). Auch stimmt der Kurvenverlauf nicht befriedigend mit den Meßpunkten überein.

Vermutlich sind folgende zwei Ursachen verantwortlich dafür, daß das Modell in dieser Form nicht anwendbar ist:

1. Kein Ein-Phononen-Prozeß sondern ein Mehr-Phononen-Prozeß findet zwischen A und B statt.



2. Möglicherweise ist die Aufspaltung zwischen dem Singulett und dem Triplett nicht so groß wie angenommen, so daß doch eine Wechselwirkung zwischen diesen beiden Zuständen möglich ist. Das Modell muß dann um einen Zustand erweitert werden.

Aus diesem Grunde wurde der Versuch gemacht, die Aufspaltung auf andere Weise zu bestimmen (siehe Abschnitt 3.2.6.) und tatsächlich ergibt sich eine Aufspaltung von 55 meV, was erheblich kleiner ist als die Abschätzung bei Xenon.

Die Erweiterung des Modells um einen Zustand ist im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt worden. Ein genauer Formalismus zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit steht damit noch aus, trotzdem sind qualitative Aussagen möglich. Da eine Abhängigkeit von der Temperatur besteht, finden gleichzeitig mit der Emission nichtstrahlende Prozesse zwischen den verschiedenen strahlenden Zuständen statt. Da der Einfluß dieser Prozesse bei tieferer Temperatur immer kleiner werden muß, kann die bei der tiefsten Temperatur gemessene Abklingzeit als untere Grenze für die strahlende Lebensdauer angenommen werden. Es ergibt sich für Krypton  $\tau_{2S} > 3,5 \mu s$ ,  $\tau_{3S} > 10,5 \mu s$ .

### 3.2.5. Zeitaufgelöste Emissionsspektren

Wie die bisherige Diskussion gezeigt hat setzt sich die Hauptemissionsbande bei 8,34 eV grob gesehen aus zwei Anteilen zusammen. Ein Anteil hat eine Abklingzeit von einigen ns und ein zweiter ist eine Mischung von Abklingzeiten im  $\mu s$ -Bereich. Beide Anteile sollten energetisch um die Aufspaltung zwischen Singulett und

Triplett gegeneinander verschoben sein.

Mit Hilfe der zeitaufgelösten Emissionsspektroskopie ist es möglich, beide Anteile zu trennen und die Aufspaltung näherungsweise zu bestimmen.

Dazu wird ein Emissionsspektrum mit einem Zeitfenster während der Anregung gemessen und ein zweites mit Zeitfenster einige  $\mu s$  nach der Anregung. Im ersten Fall trägt vor allem die kurze Abklingzeit zum Spektrum bei, im zweiten nur die beiden langen Abklingzeiten. Abbildung 28 zeigt diese beiden Spektren. Rechts ist die Zuordnung von Anregungspuls und Zeitfenster dargestellt.

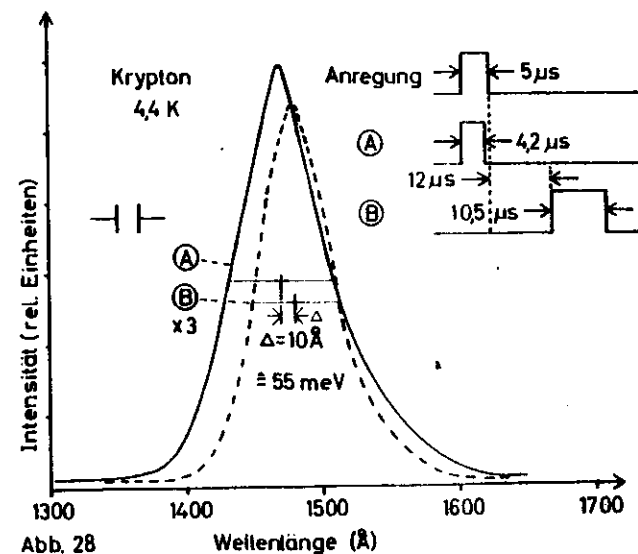


Abb. 28

Zeitaufgelöste Emissionsspektren

Deutlich zu sehen ist die Verschiebung der Bande. Sie beträgt 55 meV. Der Fehler wird mit  $\pm 40\%$  abgeschätzt.

Damit ist erstmalig bei Krypton die Aufspaltung zwischen  $1\sum_u^+$  und  $3\sum_u^+$  gemessen. Sie ist deutlich kleiner als angenommen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Schwierigkeiten, die bei der Anwendung des Fischbach-Kabler Modells aufgetreten sind.

#### 4. Zusammenfassung

Mit niederenergetischen Elektronen wurde die Lumineszenz fester Kryptonschichten angeregt. Zur genauen spektralen Analyse wurde die Auflösung des benutzten Monochromators durch einen speziellen Probenhalter verbessert. Die erreichte Auflösung betrug  $15 \text{ \AA}$ . Um die Temperatur der Probe kontrolliert variieren zu können, wurde ein Temperaturmeßfühler gebaut, der die Temperatur direkt am Probenhalter bestimmt. Mit diesem Meßfühler konnte die Temperatur mit einem Fehler von  $\pm 5\%$  gemessen werden.

Die Untersuchung der Lumineszenz bestand aus zwei Teilen:

1. Stationäre Messungen (Emissionsspektren)
2. Zeitaufgelöste Messungen.

##### 4.1. Stationäre Messungen

In den Emissionsspektren konnten erstmalig folgende drei Emissionen identifiziert werden:

1. Es konnte der strahlende Zerfall des vibronisch angeregten  $\text{Kr}_2^*$  - Moleküls, des nicht relaxierten STE(2) nachgewiesen werden.
2. Eine weitere Emissionsbande konnte dem Zerfall des atomaren Leuchtzentrums, des STE(1) zugeordnet werden.
3. Es wurde die Emission des  $n=1$  Exzitons beobachtet.

Außer den neu nachgewiesenen Lumineszenzbanden traten gleichzeitig die schon bekannten Emissionen des relaxierten STE(2) und des  $n=1$  Exzitons auf.

Diese Ergebnisse fügen sich gut in die heutige Kenntnis der Lumineszenz der Edelgase von Xenon bis Neon ein. Krypton erwies sich als dasjenige Edelgas, bei dem alle vier Emissionskanäle (freie Exzitonen, STE(1) und STE(2) relaxiert bzw. nicht relaxiert), die man auf Grund theoretischer Arbeiten erwartet, gleichzeitig beobachtet werden können. Krypton spielt damit also eine Schlüsselrolle zum Verständnis der Lumineszenz fester Edelgase.

Außerdem konnte aus der Emission des STE(1) die Höhe der Potentialbarriere  $H_{\max}$  zwischen freiem Exziton und STE(1) (s. Abb. 21) und das Deformationspotential  $C$  für das atomare Leuchtzentrum berechnet werden. Es ergibt sich  $H_{\max} = 0,03$  eV und  $C = 0,8$  eV.

#### 4.2. Zeitaufgelöste Messungen

Untersucht wurde die Emission bei 8,43 eV (Hauptemissionsbande). Das Abklingverhalten dieser Bande wird eindeutig durch drei Abklingkonstanten bestimmt. Davon kann die schnelle Abklingzeit  $\tau_1$  dem Übergang  $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$  (Grundzustand) zugeordnet werden. Die strahlende Lebensdauer dieses erlaubten Übergangs beträgt 7 ns.

Die beiden anderen Abklingzeiten  $\tau_2$  und  $\tau_3$  im  $\mu\text{s}$ -Bereich werden durch Übergänge des im Kristall aufgespaltenen  $^3\Sigma_u^+$  in den Grundzustand verursacht. Eine eindeutige Zuordnung war hier nicht möglich. Es kann jedoch eine untere Grenze für die strahlende Lebensdauer dieser Zustände angegeben werden:  $\tau_{2s} > 3,5 \mu\text{s}$ ,  $\tau_{3s} > 10,5 \mu\text{s}$ .

Messungen bei sehr tiefen Temperaturen  $< 4,5$  K sollten eine Klärung dieser Verhältnisse bringen können.

Die experimentellen Möglichkeiten hierzu waren im Rahmen dieser Arbeit nicht vorhanden.

Mit Hilfe zeitaufgelöster Emissionsspektroskopie konnte die Aufspaltung zwischen  $^1\Sigma_u^+$  und  $^3\Sigma_u^+$  bestimmt werden. Die Messungen ergaben einen Wert von 55 meV. Dieser Wert ist mit dem Wert von 80 meV für die Aufspaltung zwischen  $^3P_2$  und  $^3P_1$  im Atom vergleichbar (M 49).

5. Anhang

Exziton-Gitter Wechselwirkung in Edelgaskristallen  
(T 74, R 76, FF 77)

Um den "Selftrapping"-Prozeß verstehen zu können, ist es nützlich, die exzitonische Anregung von zwei Standpunkten aus zu diskutieren.

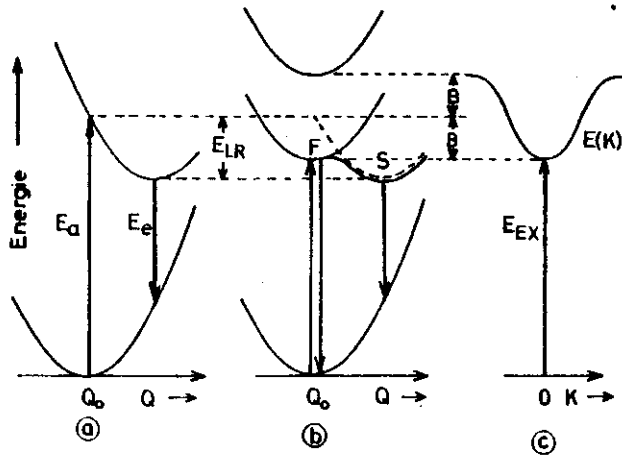


Abb 29 Konfigurationskoordinaten-Modell für eine lokalisierte Anregung (a) und Exziton (b); (c) ist eine Darstellung des Exzitonbandes

(a) in Abbildung 29 zeigt die Potentialverhältnisse im Falle einer lokalisierten Anregung (lokalisiert im Sinne von Frenkel-Exziton). Grundzustand und angeregter Zustand sind als Funktion einer Konfigurationskoordinate aufgetragen.

Ist die Anregung lokalisiert, kann  $E_a$  als Anregungsenergie gemessen werden. Das Gitter ordnet sich dann in eine neue Gleichgewichtslage um. Die Zeit dafür ist vorhanden, da die Anregung nicht durch das Gitter

wandert. Die Emission wird mit der Energie  $E_e$  gemessen. Die Energie  $E_{LR}$  ( $LR \hat{=} Lattice\ Relaxation$ ) ist die Energie, die bei Umordnung des Gitters abgegeben wird. (a) beschreibt den Fall eines in die Matrix eingebetteten Gastatoms.

In reinen Edelgaskristallen kann die Anregung mittels resonanten Energieübertrags durch das Gitter wandern. Es entsteht ein Exzitonband mit der Bandbreite  $2B$ . (c) in Abbildung 29 zeigt das Exzitonband als Funktion von  $K$ .

In reinen Edelgaskristallen konkurrieren beide Prozesse: die Wanderung durch den Kristall und die Gitterrelaxation. In b aus Abbildung 29 ist eine Bedingung für den "Selftrapping"-Prozeß sofort erkennbar:

$$E_{LR} > B$$

Diese Bedingung ist in Edelgaskristallen erfüllt.

Betrachtet man die Gesamtenergie des Systems Exziton-Gitter, kann man die Bedingungen für den "Selftrapping"-Prozeß herleiten. Dies kann in der adiabatischen Näherung getan werden. Da die Bandbreite  $2B$  des Exzitonbandes sehr viel größer ist als die Phononenenergie, kann die Bewegung der Kerne vernachlässigt werden ( $B \gg \omega_{Ph}$ ).

Der Term der Exziton-Gitter Wechselwirkung in der Gesamtenergie ist relativ einfach. Die Deformation kann in einem kontinuierlichen Bild beschrieben werden. Da in Edelgaskristallen nur akustische Phononen existieren, braucht nur die Deformationswechselwirkung mit akustischen Phononen berücksichtigt zu werden. Außerdem tritt keine Polarisation auf, da das Exziton neutral ist.

Um das Minimum der Gesamtenergie bezüglich der Wellenfunktion des Exzitons zu finden, wird für die Wellenfunktion eine Wellentestfunktion eingeführt.

$$\psi(r) = \left(\frac{\sqrt{2}\alpha}{a}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\pi\alpha^2\left(\frac{r}{a}\right)^2\right)$$

$a$  ist die Gitterkonstante,  $\alpha$  ist ein Variationsparameter.  $\alpha$  kann nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen, da der Radius des lokalisierten Zustandes nicht kleiner als der mittlere Gitterabstand sein kann. Für die Gesamtenergie gilt dann:

$$H(\alpha) = B\alpha^2 - E_{LR}\alpha^3 \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

Die Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Gesamtenergie vom Radius des lokalisierten Zustandes ( $r_{10} = a/\alpha$ ).

Dabei ist  $E_{LR} = \frac{G^2}{2Ms^2}$

$G$  = Deformationspotential  
 $M$  = Masse des Atoms  
 $s$  = Schallgeschwindigkeit

$\alpha = 1$  bedeutet, daß die Wellenfunktion innerhalb einer Gitterkonstanten lokalisiert ist.

$\alpha = 0$  bedeutet, daß die Wellenfunktion im ganzen Kristall vorhanden ist (Freies Exziton).

Abbildung 30 zeigt den Verlauf der Gesamtenergie des Exziton-Phonon Systems in Abhängigkeit vom Radius des lokalisierten Zustandes.

Der Anstieg der Energie bedeutet, daß eine Potentialbarriere zwischen dem Zustand der freien Exzitonen

und dem STE besteht. Für die Höhe der Barriere ergibt sich:

$$H_{\max} = \frac{4}{27} \cdot \frac{B^3}{E_{LR}^2}$$

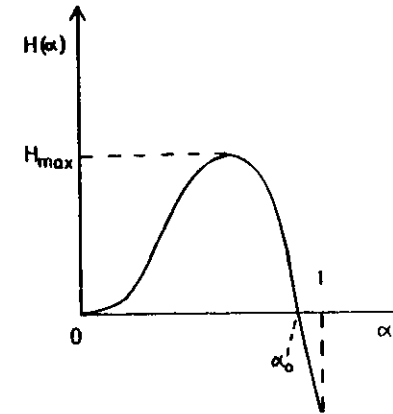


Abb. 30 Gesamtenergie als Funktion von  $\alpha$

Wird die Wellenfunktion auf noch kleineren Raum lokalisiert, sinkt die Gesamtenergie. Für  $\alpha > \alpha_0$  folgt  $E_{LR} > B$ . In diesem Modell wird kein Minimum der Energie erreicht, da für  $\alpha > 1$  die Kontinuumsannahme verletzt wird. Physikalisch sind Werte von  $\alpha > 1$  nicht von Bedeutung, da die Wellenfunktion auf keinen kleineren Radius als die mittlere Gitterkonstante lokalisiert werden kann. Daraus folgt, daß der Wert der Gesamtenergie für  $\alpha = 1$  eine gute Näherung ist.

Mit diesem einfachen Modell kann gezeigt werden, daß in Edeltgaskristallen freie Exzitonen und "Selftrapped"-Exzitonen gleichzeitig existieren können und daß beide durch eine Potentialbarriere getrennt sind.

Die verschiedenen Arten des "Selftrapped"-Exzitons beschreibt Toyozawa (T 74) ausführlich.

Literaturverzeichnis

- A 77 F. Auzel in "Luminescence of Inorganic Solids" ed. by B. Di Bartolo and D. Pacheco Plenum Press (im Druck)
- ABHSZ 76 Ch. Ackermann, R. Brodmann, U. Hahn, A. Suzuki und G. Zimmerer, Phys. Stat. Sol. 74, 579 (1976)
- AE 71 Überblick über Kanalelektronenvervielfacher und Mikrokanalscheiben, Acta Electronica 14 No.1 und No.2 (1971)
- B 74 R. Brodmann, Diplomarbeit Universität Hamburg (1974)
- B 76 R. Brodmann, Dissertation, Universität Hamburg (1976). Interner Bericht DESY F 41-77/02
- BBCDH 74 A. Bonnot, A.M. Bonnot, F. Coletti, J.M. Debever, and J. Hanus, J.Phys. (France) C3 35, 49 (1974)
- BHNNZ 74 R. Brodmann, R. Haensel, U. Hahn, U. Nielsen and G. Zimmerer in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, ed. by E.E. Koch, R. Haensel and C. Kunz (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974), p. 344
- BTZ 76 R. Brodmann, G. Tolklehn and G. Zimmerer, Phys. Stat. Sol.(b), 73, K99 (1976)
- CBB 73 S. Cova, M. Bertolaccini, C. Bussolati, Phys. Stat. Sol. (a) 18, 11 (1973)
- CHJNWZ 78 M.C. Castex, D. Haaks, B. Jordan, N. Nikitin, H. Wenck und G. Zimmerer, wird veröffentlicht
- CH 77 F. Coletti and J. Hanus in Ref. VUV 77, 208
- CS 75 M. Creuzburg and E. Schuberth, Phys. Stat. Sol. (b) 71, 797 (1975)
- FBSP 75 J.Ya. Fugol, A.G. Belov, E.V. Savchenko and Yu. Poltoratski, Fiz. mizh. tem. USSR, 1, 2, 203 (1975)
- FFK 73 J.U. Fischbach, D. Fröhlich, M.N. Kabler, J. Luminescence, 6, 29 (1973)
- FSTB 77 I.Ya. Fugol', E.V. Savchenko, E.J. Tarasova, A.G. Belov in Ref. VUV 77, 223
- FT 77 I.Ya. Fugol', E.I. Tarasova, Fiz. Niz. Temp. 3, 366 (1977)
- H 72 U. Heim in Festkörperprobleme XII, 183 (1972)
- H 74 U. Hahn, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1974)
- H 78 U. Hahn, Dissertation, Universität Kiel (1978)
- HSZ 77 U. Hahn, N. Schwentner, G. Zimmerer, Optics Commun. 21, 237 (1977)
- HHM 78 S.S. Hasnain, T.D.S. Hamilton, I.H. Munro, J. of Phys. C, 11, 261 (1978)
- J 74 J. Jortner, Electronic Excitation in Molecular Crystals in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Ed. E.E. Koch, R. Haensel and C. Kunz, Pergamon-Vieweg, Braunschweig (1974)
- JMRW 65 J. Jortner, L. Meyer, S.A. Rice and E.G. Wilson, J. Chem. Phys. 42, 4250 (1965)
- L 76 D.C. Lorents, Physica 82 C, 19 (1976)
- LEH 73 D.C. Lorents, D.J. Eckstrom and D. Huestis, Stanford Research Institute Report, SRI, MP 73-2 (1973)
- M 38 N.F. Mott, Proc. R. Soc. A167, 348 (1938)
- M 49 C.E. Moore, "Atomic Energy Levels", Natl. Bur. Std. (U.S.) Circ. No. 467 (1949)
- M 70 R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 52, 5170 (1970)
- Ma 71 M. Martin, J. Chem. Phys. 54, 3289 (1971)
- M 71 A.G. Molchanov, Preprint No. 113, Lebedev Phys. Inst. Moskau (1971) und Sov. Phys. Uspekhi 15, 124 (1971)
- M 76 H. Möller, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1976)
- P 72 S.K. Puoltney, Überblick in Advances in Electronics and Electron Physics, 31, Academic Press, New York (1972)

- R 76 E.I. Rashba, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 40, 1793 (1976)
- RGS 76 Rare Gas Solids, ed. by M.K. Klein and J.A. Venables, Academic Press, New York, London, Vol.I (1976); Vol. II (1978)
- S 67 J.A.R. Samson in Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York (1967)
- S 75 N. Schilf, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1975)
- S 76 V. Saile, Dissertation, Universität Hamburg (1976)
- T 74 Y. Toyozawa in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, ed. by E.E. Koch, R. Haensel and C. Kunz, Pergamon-Vieweg (1974) p. 317
- T 76 G. Tolkieln, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1976)
- VUV 77 <sup>v</sup><sup>th</sup> International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Extended Abstracts, ed. by M.C. Castex, M. Poney and N. Poney, Montpellier, Sept. 5.-9. 1977.
- Y 75 V. Yakhot, M. Berkowitz and R.B. Gerber, Chem. Phys. 10, 61 (1975)
- Y 76 V. Yakhot, Chem. Phys. 14, 441 (1976)
- Z 76 G. Zimmerer in Proc. of the Intern. Summer School on Synchrotron Radiation Research (Alghero 1976) ed. by A.N. Mancini and I.R. Quercia, Intern. College on Applied Physics and Instituto Nazionale de Fisica, Vol.I, p. 433 und Int. Report DESY F 41-76/10 (1976)
- Z 77 G. Zimmerer in "Luminescence of Inorganic Solids" ed. by B. Di Bartolo and D. Pacheco, Plenum Press (im Druck) und Int. Report DESY F 41-77/05 (1977)

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1976 bis 1978 in der Synchrotronstrahlungsgruppe des II. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg und der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronensynchrotron Hamburg.

Herrn Prof. Dr. G. Zimmerer möchte ich für die Anregung und Förderung der Diplomarbeit, seiner Mithilfe bei den Messungen und vielen lehrreichen Diskussionen danken.

Herr Dipl.-Phys. U. Hahn hat durch seine tatkräftige Unterstützung bei den Experimenten und seinem Interesse an der Diplomarbeit sowie vielen Diskussionen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Hierfür möchte ich ihm danken.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. Saile, Herrn Dipl.-Phys. P. Gürtler, Herrn Dipl.-Phys. G. Tolkieln und Herrn Sommer für ihr Interesse an dieser Arbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Birgit Jordan, die diese Arbeit in ihrer Freizeit geschrieben hat.

Den Mitgliedern der Gruppe F 41 danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

