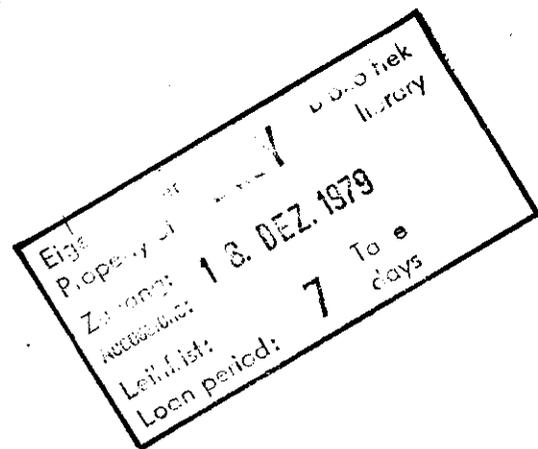


Interner Bericht
DESY F41-79/09
November 1979

ENERGIE- UND ZEITAUFGELÖSTE
LUMINESZENZUNTERSUCHUNGEN AN FESTEM ARGON
MIT UND OHNE C1₂-DOTIERUNG

von

Karl Sommer



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

Energie- und zeitaufgelöste
Lumineszenzuntersuchungen an festem Argon
mit und ohne Cl₂-Dotierung

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Karl Sommer

Hamburg 1979

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Grundlagen	1
I. Einleitung	1
II. Grundlagen	5
A.II.1 Feste Edelgase	5
A.II.2 Halogene und Halogen-Edelgas-Excimere	10
III. Ziele der Arbeit	17
A.III.1 Festes Argon	17
A.III.2 Cl ₂ -dotiertes festes Argon	20
B. Aufbau der Experimente und Meßverfahren	21
I. Überblick	21
II. Probenkammer und Vakuumsystem	22
III. Kryostat, Probenhalter und Elektronenkanone	24
IV. Monochromator zur Spektralzerlegung des Lumineszenzlichts	26
V. Detektoren, Nachweiselektronik und Meßver- fahren	27
B.V.1 Detektoren	27
B.V.2 Nachweiselektronik und Meßverfahren	29
VI. Gaseinlaßsystem und Probenpräparation	33
B.VI.1 Aufbau des Gaseinlaßsystems	33
B.VI.2 Herstellung einer Gas Mischung und Probenpräparation	36
C. Experimente, Ergebnisse und Diskussion	38
I. Ar-Emission und Abklingzeiten im µs-Bereich	38
II. Diskussion der Abklingzeiten τ_1 und τ_2	42
III. Zeitaufgelöstes Ar-Emissionsspektrum	47
IV. Emission von Cl ₂ -dotiertem festem Argon	49
C.IV.1 Vorbereitung und Probenpräparation	49

	Seite
C.IV.2 Beobachtete Emissionen	49
C.IV.3 Zuordnung der Emissionen	54
C.IV.4 Modell für die Anregung der emittierenden Niveaus	57
V. Abklingzeiten in Cl ₂ -dotiertem festem Argon	62
VI. Zusammenfassung der Ergebnisse	64
C.VI.1 Festes Argon	64
C.VI.2 Cl ₂ -dotiertes festes Argon	64
D. Anhang	66
I. Zeitaufgelöstes Emissionsspektrum von festem Krypton im Bereich der "Hot Luminescence"	66
II. Eigenschaften der Halogene	68
III. Kalibrierung des Gaseinlaßsystems	74
Literaturverzeichnis	76

A. Einleitung und Grundlagen

A.I. Einleitung

Sowohl die Edelgase als auch die Halogene haben herausragende physikalische und chemische Eigenschaften.

In der Gruppe der Edelgase nehmen unter dem Aspekt "Lumineszenz der festen Edelgase" das leichteste Element Helium und das schwerste Radon eine Sonderstellung ein.

Während Radon als seltenes, radioaktives Element praktisch nicht für Experimente zur Verfügung steht, liegt bei Helium die Schwierigkeit darin, daß es durch Kühlung allein nicht zu verfestigen ist und nur unter hohem Druck ($p \approx 26 \text{ atm}$) kristallisiert.

Auf Helium und Radon soll daher im Folgenden nicht weiter eingegangen werden.

Die Edelgase Xenon (Xe), Krypton (Kr), Argon (Ar) und Neon (Ne) kristallisieren unter Normalbedingung bei tiefen Temperaturen (Ar bei 84 K) im fcc - Gitter.

Wegen ihrer besonders stabilen Elektronenkonfiguration im Grundzustand (ns^2np^6 ; $n = 2,3,4,5$ für Ne, Ar, Kr, Xe) sind die Edelgase ungewöhnlich reaktionsträge und haben hohe Ionisationsenergien.

Im Gegensatz dazu sind angeregte Edelgasatome sehr reaktionsfähig und bilden angeregte Edelgasmoleküle R_2^* , Oxide RO und Halogenide RH ($R \hat{=} \text{Xe, Kr, Ar}$; $H \hat{=} \text{Halogenatom}$; S 77).

In Tab.A.1 sind einige Eigenschaften der festen Edelgase zusammengestellt.

Wegen ihrer großen Bandlücke sind die festen Edelgase Isolatoren und vom Infraroten bis ins Vakuum-Ultraviolett transparent. Diese Eigenschaften, zusammen mit der Reaktionsträgheit, machen sie zu idealen Wirtssubstanzen für die Matrixisolationsspektroskopie.

	Ne	Ar	Kr	Xe
Elektronenkonfiguration freier Atome	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^6$	$5s^2 5p^6$
Siedepkt. (K) ¹⁾	27.1	87.3	120.0	165.1
Schmelzpkt. (K)	24.5	84.0	116.6	161.3
Abstand nächster Nachbarn im fcc-Gitter, 0 K (Å)	3.13	3.76	4.01	4.35
Bindungsenergie der Atome im Festkörper (eV/Atom) ²⁾	0.02	0.08	0.12	0.17
Maximale Phononenenergien (meV)	TA(X) 7	6.2 8.3	4.15 6.2	3.7 5.4
Ionisationsenergie freier Atome (eV)	21.6	15.8	14.0	12.1
Bandlücke (eV)	21.69	14.16	11.61	9.33
Spin-Bahn-Aufspaltung (eV)	0.09 ³⁾	0.184	0.688	1.3

Tab.A.1 Einige Daten der festen Edelgase (aus Z 77)

1) Die Siedepkt. wurden aus LEX 71 entnommen.

2) Aus K 73

3) Aus KS 78

Ferner sind die festen Edelgase wegen ihres einfachen Aufbaus und der Tatsache, daß sie ausschließlich durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden, Modellsubstanzen für Van-der-Waals-Festkörper.

Die Lumineszenzeigenschaften der festen Edelgase wurden seit dem Erscheinen der ersten Arbeit auf diesem Gebiet (JMRW 65) intensiv erforscht.

Einige wichtige Ergebnisse sind in Abschnitt A.II.1 dargestellt.

Die Halogene haben die Elektronenkonfiguration $ns^2 np^5$ ($n = 2, 3, 4, 5$ für F, Cl, Br, J).

Da ihnen ein Elektron zu einer Edelgaskonfiguration fehlt, sind sie sehr reaktionsfähig.

Mit Fluor zum Beispiel, dem reaktionsfähigsten und elektro-negativsten Element überhaupt, konnten zuerst stabile Verbindungen mit Edelgasen dargestellt werden: XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 (SCH 67).

Einige Eigenschaften der Halogene sind in Tab.A.2 zusammengefaßt.

	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Elektronenkonfiguration freier Atome	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
Siedepkt. (K) ¹⁾	85.1	239.1	331.4	456.0
Schmelzpkt. (K) ¹⁾	50.2	172.2	264.9	386.8
Ionisierungsenergie freier Atome (eV) ²⁾	17.42	13.01	11.84	10.45
Elektronenaffinität freier Atome (eV) ³⁾	4.13	3.75	3.53	3.2
Dissoziationsenergie des Moleküls (eV) ⁴⁾	1.44	2.48	1.97	1.54 ⁵⁾
Gleichgewichtsabst. d. Atome i. Molekül (Å) ⁴⁾	1.42	1.99	2.28	2.67

Tab.A.2 Einige Daten der Halogene

1) Aus LEX 71 ; 2) Aus M 49 ; 3) Aus SCH 67 ;

4) Aus SD 70 ; 5) Aus M 34

Die Lumineszenzeigenschaften der gasförmigen Halogene sind unterschiedlich gut bekannt. Darauf wird in Abschnitt A.II.2 . eingegangen.

In den letzten 4 Jahren haben Lumineszenzeigenschaften von Edelgasmonohalogeniden großes Interesse gefunden. Golde und Thrush fanden in Mischungen von Argon und Chlor bzw. CCl_4 Emissionen bei 1700 Å, die sie dem Übergang von einem angeregten $ArCl$ -Molekül in dessen dissoziativen Grundzustand zuordneten (GT 74).

Solche im Grundzustand nicht stabile Verbindungen werden als Excimere (excited dimer) oder Exciplexe (excited complex) bezeichnet (S 77).

Da an Excimern wegen ihres dissoziativen Grundzustands leicht Besetzungsinversion erreicht werden kann, sind sie sehr interessante Laserkandidaten.

Tab.A.3 zeigt, an welchen Edelgas-Halogen-Excimern bisher Emissionen bzw. Laseroszillationen beobachtet werden konnten.

	Ne	Ar	Kr	Xe
F	1070 ¹⁾	1930	2480	3510, 3530
Cl	2)	1700	2220	3080
Br	2)	1660 ¹⁾²⁾	2060 ¹⁾	2820
J	2)	2)	1850 ¹⁾²⁾	2520 ¹⁾

Tab.A.3 Edelgas-Halogenid-Laser
Wellenlänge der Maxima der intensivsten Emissionsbanden in Å (E 78)
1) bisher keine Laseraktivität beobachtet
2) wegen Prädissoziation Emission schwach oder nicht zu beobachten

XeF (peak power ≈ 0.9 MW), KrF (≈ 2 GW) und ArF (≈ 1.5 GW) sind die Edelgas-Halogenid-Laser mit der bisher größten Leistung und Effizienz (≈ 3% der eingestrahlten Energie; ABB 75, HHT 76).

Heute gibt es bereits kommerzielle Laser, die mit diesen Excimern arbeiten.

A.II. Grundlagen

A.II.1 Feste Edelgase

Die Hauptemissionen ("Ordinary Luminescence", kurz OL) von festem Xe, Kr und Ar bestehen aus breiten, intensiven, stark Stokes-verschobenen Banden im Vakuum-Ultraviolett (VUV), die unabhängig von der Anregungsart (α-Teilchen, Elektronen, Photonen) auftreten (JMRW 65, Z 77). Die Maxima der OL-Banden liegen bei 1260 Å (Argon), 1470 Å (Krypton) und 1750 Å (Xenon).

Diese Emissionen werden nahezu unverändert auch in der flüssigen Phase sowie im Gas beobachtet (JMRW 65). Daraus wurde geschlossen, daß in allen Aggregatzuständen die gleichen Emissionszentren auftreten.

Die entsprechenden Banden in der Gasphase (2.Kontinuum) sind seit langem bekannt und werden dem Übergang von dem angeregten Edelgasmolekül R_2^* ($R \hat{=} Xe, Kr, Ar$) in dessen dissoziativen Grundzustand zugeordnet (TZ 54, T 55).

Daher werden auch die OL-Banden von festem Xe, Kr und Ar durch Emission aus molekularen Zentren R_2^* erklärt.

Die gute Übereinstimmung dieser Banden mit den entsprechenden im Gas zeigt, daß die Edelgasmoleküle durch die Umgebungsatome im Festkörper nur wenig gestört werden. Mit Hilfe der Potentialkurven der Edelgasmoleküle (Abb.A.1) können die OL-Emissionen dem Übergang vom niederenergetischsten, angeregten Zustand $^1\Sigma_u^+$ in den dissoziativen Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ zugeordnet werden. Dies erklärt auch die Breite der Emissionsbande (550 meV für Ar; Z 77).

Die Bezeichnung der Molekülniveaus erfolgt nach dem Hund'schen Kopplungsfall a). Häufig wird in Klammern auch die Bezeichnung für den Kopplungsfall c) hinzugefügt, da dieser für große internukleare Abstände angenähert realisiert ist (B 76).

Im Gas werden die Edelgasexcimere R_2^* durch Stoß eines angeregten Edelgasatoms mit solchen im Grundzustand gebildet.

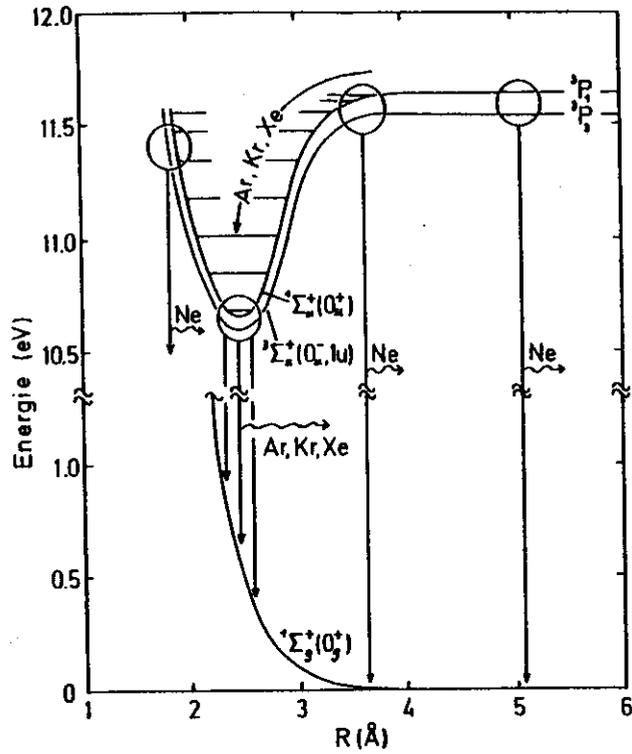


Abb.A.1 Potentialkurven der Edelgasmoleküle (L 76, Z 77)
Energie und internuklearer Abstand R für Argon

Die Anregung von Edelgas-Festkörpern führt zunächst zur Bildung von Exzitonen, die sich durch resonanten Energieübertrag im Kristall bewegen können (freie Exzitonen, FE). Durch Wechselwirkung mit Gitterphononen kann aus den freien Exzitonen ein im Kristall lokalisiertes, angeregtes Edelgasmolekül R_2^* gebildet werden (Self-Trapping-Prozess).

Diese molekularen Zentren im Festkörper werden als (molekulare) Self-Trapped-Exzitonen (m-STE) bezeichnet (Z 77, Z 78).

Die Lebensdauern der OL-Bande (d.h. die Zeit, in der die Intensität um den Faktor $1/e$ abfällt) wurde an verschiedenen Edelgas-Festkörpern gemessen. Tab.A.4 bringt hierüber eine Zusammenfassung.

Lebensdauern	Ar (1260 Å)	Kr (1470 Å)	Xe (1750 Å)
τ_1	5 ns (T = 6 K; H 78) 3.2 ns (T = 83 K; CK 78)	7 ns (4.4 K - 22 K; J 78)	3 ns (4 K - 30 K; HSZ 76)
τ_2	1.4 μs (T = 80 K; SKK 77) 1.4 μs (T = 83 K; CK 78)	0.1 μs - 4 μs (4.4 K - 22 K; J 78)	0.15 μs - 0.9 μs (4 K - 30 K; HSZ 76) 0.02 μs - 15 μs (6 K - 100 K; KLSS 77)
τ_3	?	0.4 μs - 15 μs (4.4 K - 22 K; J 78)	?

Tab.A.4 Lebensdauern in den OL-Banden von festem Argon, Krypton und Xenon

Die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauern wurde zuerst an festem Xenon gemessen (HSZ 76) und kürzlich an festem Krypton (J 78).

Im ersten Fall wurden 2 Zerfallszeiten beobachtet, eine zwischen 4 K und 30 K temperaturunabhängige im ns - Bereich und eine längere, die von 0.15 μs bei 30 K auf 0.9 μs bei 4 K ansteigt.

An festem Krypton traten 3 Zeiten auf: 2 temperaturabhängige im μs - Bereich und eine temperaturunabhängige im ns - Bereich (s.a. Tab.A.4).

Für festes Argon haben Suemoto et al. bei 1260 Å eine Lebensdauer von 1.4 μs (T = 80 K) gemessen (SKK 77).

Carvalho et al. fanden hier 2 Abklingzeiten, nämlich 3.2 ns und 1.4 µs bei 83 K (CK 78).

Die Autoren ordnen die kürzere Zeit dem Übergang ${}^1\Sigma_u^+(O_u^+) \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ zu und die längere dem Übergang ${}^3\Sigma_u^+(1_u, O_u^-) \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ (siehe Abb.A.1).

Bei tiefen Temperaturen wurden diese Lebensdauern in Argon noch nicht untersucht. Ebenfalls ist über eine eventuelle Temperaturabhängigkeit nichts bekannt.

An der höherenergetischen Seite der OL von Xe, Kr und Ar schließen sich deutlich schwächere Emissionen an, als deren Zentren vibronisch angeregte m-STE ("Hot Luminescence", m-STE*), atomare Self-Trapped-Exzitonen (a-STE) und freie Exzitonen (FE) angesehen werden (Z 77, Z 78). Lage und Bedeutung dieser Emissionen sind in Tab.A.5 dargestellt.

	FE	a-STE	m-STE*	m-STE
Ne		16.9 16.8 16.7 16.65	16.5 14.0	
Ar	12.1	11.64 11.58	11.37	9.8 0.55 fwhm
Kr	10.15 10.05	9.7	~9	8.4 0.45 fwhm
Xe	8.33 8.18		?	7.1 0.4 fwhm

Tab.A.5 Emissionen von festem Ne, Ar, Kr, Xe in eV (Z 77, Z 78), für m-STE auch Breite der Emission

Aus Tab.A.5 sowie auch Abb.A.1 geht hervor, daß in festem Ne a-STE und m-STE* die wichtigsten Emissionszentren sind.

Eine ausführliche Darstellung der Lumineszenzeigenschaften der festen Edelgase findet sich in Z 77.

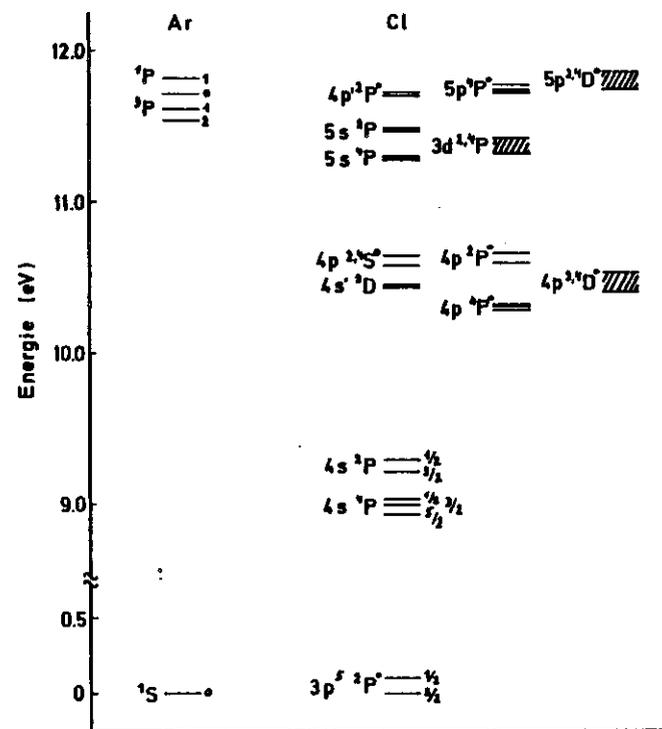


Abb.A.2 Atomare Energieniveaus von Ar und Cl (M 49, RPS 77) Schraffierung bedeutet mehrere nah beieinander liegende Niveaus

Diese Schreibweise wurde aus H 50 entnommen. Häufig wird die Bezeichnung für den Kopplungsfall c) auch in Klammern an die für den Fall a) angehängt (z.B. bei Edelgasen, s.a. A.II.1).

Im Cl_2 -Molekül ist bei kleinen Kernabständen annähernd Kopplungsfall a), bei großen c) realisiert (M 34).

Die bekannten Potentialkurven des Chlors bestehen zum überwiegenden Teil aus solchen, die in Chloratome in den Zuständen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ dissoziieren. (Abb.A.3).

Am besten bekannt sind der Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ und der erste elektronisch angeregte Zustand $^3\Pi_{0u}^+$.

Diskrete Absorption, die zwischen 4780 Å (2.6 eV) und 6000 Å (2.1 eV) beobachtet wurde, und entsprechende Emission (2.3 eV - 1.9 eV) wird Übergängen zwischen diesen Zuständen zugeordnet (SD 70).

Diese Emissionsbande wurde von Ault et al. auch in Ar-Matrix untersucht (AHA 75).

Oberhalb von $^3\Pi_{0u}^+$ gibt es eine größere Anzahl abstoßender oder sehr schwach gebundener Zustände, die ebenfalls in $\text{Cl} - ^2P_{1/2,3/2}$ -Atome dissoziieren.

Die höchstgelegene Potentialkurve dieser Gruppe ist der in Abb.A.3 eingezeichnete Zustand $^3\Sigma_{1u}^+$. Als Übergang vom Grundzustand in diese Potentialkurve wird eine kontinuierliche Absorption des Chlors gedeutet, die sich von 1900 Å (6.5 eV) zu kürzeren Wellenlängen erstreckt (CS 30, AV 47).

Zwischen den Zuständen $^3\Pi_{0u}^+$ und $^3\Sigma_{1u}^+$ gibt es noch 13 weitere antibindende Potentialkurven: 7 Ungerade- und 6 Gerade-Zustände (V 47).

Repräsentativ für die Schar der Ungerade-Zustände steht in Abb.A.3 die Kurve $^3\Pi_{1u}$ und für die Gerade-Zustände $^1\Sigma_g^+$. $^3\Pi_{1u}$ begrenzt den Bereich, in dem diese abstoßenden Potentialkurven liegen, zu niedrigeren Energien hin.

In Abb.A.3 ist eine weitere Potentialkurve aus der Schar der Ungerade-Zustände eingezeichnet ($^1\Pi_{1u}$), da der Übergang vom Grundzustand in diese Potentialkurve eine breite Absorption mit Maximum bei 3330 Å (3.7 eV) erklärt (H 50).

Die Dissoziationsgrenzen der oberhalb 7 eV liegenden, gebundenen Zustände $^1\Pi_{1g}$, $^3\Pi_{1g}$ und $^3\Sigma_u^+$ sind nicht bekannt. Da außerdem die Gleichgewichtsabstände unbekannt sind, ist die Lage dieser Potentialkurven unsicher.

Von Venkateswarlu wurden Emissionsbanden bei 3000 Å (4.1 eV), 2600 Å (4.8 eV) und eine wesentlich schwächere bei 2000 Å (6.2 eV) beobachtet. Er erklärt die erste Emission als Übergang von dem gebundenen $^3\Sigma_u^+$ -Niveau in die oben erwähnte Schar der Gerade-Zustände, während die 2600 Å- und die 2000 Å-Emission von $^3\Pi_{1g}$ bzw. $^1\Pi_{1g}$ in die Ungerade-Zustände führen (V 47).

Alle diese Emissionen sowie ein Teil der zuvor beschriebenen Absorptionen führen also zur Dissoziation des Cl_2 -Moleküls in Atome in den Zuständen $3p^5\ ^2P_{3/2}$ oder $3p^5\ ^2P_{1/2}$ (Abb.A.3).

Für den Bereich des VUV berichten Lee et al. über starke, komplizierte Absorptionsstrukturen zwischen 1070 Å und 1280 Å. Die stärksten Absorptionen liegen bei 1260 Å. Für diese Absorptionsbänder existiert keine Zuordnung (IW 59).

Mischt man Edelgas (R) mit einem Halogen (H), so reagieren diese Elemente unter Normalbedingungen nicht miteinander. Erzeugt man aber in solch einem Gemisch angeregte Edelgasatome R^* oder Ionen R^+ , so kann es zwischen diesen und Halogenatomen oder -molekülen zu chemischen Reaktionen kommen (s.u.).

Das Ergebnis sind Moleküle vom Typ RH^* : elektronisch angeregte Edelgasmonohalogenid - Moleküle. Diese Moleküle lassen sich durch ihre charakteristische Lumineszenz nachweisen.

In Mischungen von Argon und Chlor wird die Ar-Emission gelöscht ("Quenching") und es treten Emissionen bei 1690 Å und 1750 Å

auf, die sowohl in Argon als auch in Chlor unbekannt sind. Diese neuen Emissionen werden Übergängen von den ersten angeregten Zuständen des ArCl - Moleküls in dessen dissoziativen Grundzustand zugeordnet (GT 74).

Weiter tritt die bekannte Cl₂-Emission bei 2600 Å auf (KS 75) und Emission bei 1379 Å, die dem Übergang 4s 4P_{3/2} → 3p⁵ 2P_{3/2} im Cl-Atom zugeordnet wird (KPS 77, M 49; s.a. Abb.A.2).

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse in Edelgasmonohalogeniden zeigt Abb.A.4 schematisch Potentialkurven.

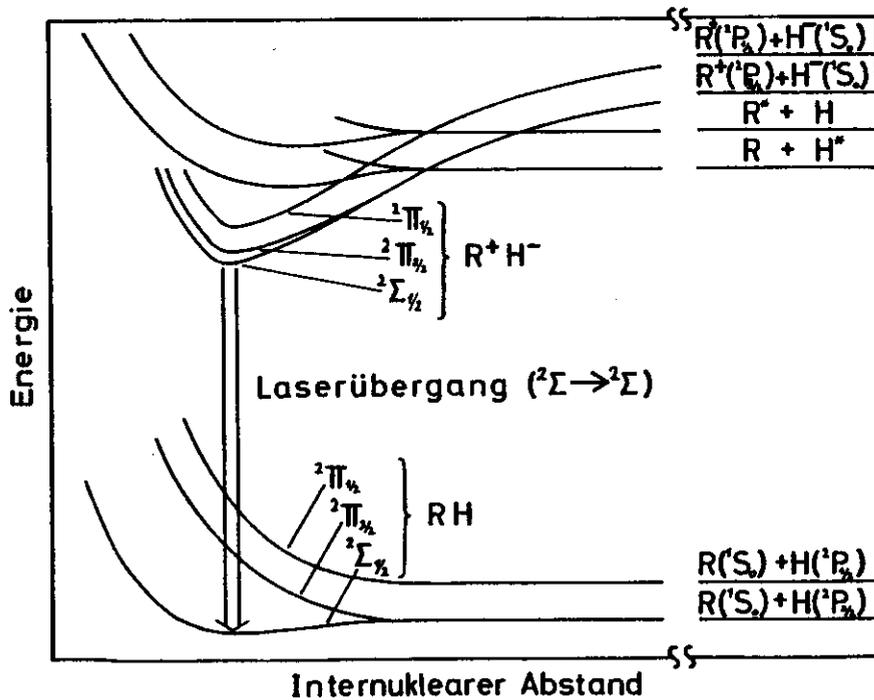


Abb.A.4 Potentialkurven (schematisch) der Edelgasmonohalogenide (BE 75/1)
 R ≙ Edelgasatom ; H ≙ Halogenatom

In den Edelgasmonohalogeniden wird der Molekülzustand niedrigster Energie von einem ¹S₀- Edelgasatom (R) und einem ²P_{3/2}- Halogenatom (H) gebildet. Er spaltet bei kleinen internuklearen Abständen in einen ²Σ_{1/2}- Zweig und einen ²Π_{3/2}- Zweig auf.

Der etwas höherenergetische Zustand ²Π_{1/2} dissoziiert in R(¹S₀) und H(²P_{1/2}).

Diese Zustände haben kovalenten Charakter. Die Π - Zustände sind abstoßend, der Σ - Zustand sehr schwach bindend. Eine Ausnahme bildet XeF mit einer Dissoziationsenergie des Grundzustands von etwa 0.1 eV (TIHH 76).

Bei den angeregten Zuständen der Edelgasmonohalogenide treten Potentialkurven mit kovalenten und solche mit ionischem Charakter auf.

Die aus angeregten Atomen (R + H* bzw. R* + H) gebildeten, kovalenten Potentialkurven werden bei vielen Edelgas-Halogen-Systemen von der des ionisch gebundenen R⁺H⁻ - Zustands gekreuzt (siehe Abb.A.4).

Das Potentialminimum des ionischen Zustands liegt dann weit tiefer als die der benachbarten kovalenten Zustände. Die R⁺H⁻ - Niveaus sind damit die niederenergetischsten, gebundenen Zustände (wenn man von der schwachen Bindung des Grundzustands absieht).

Für kleine Kernabstände ist auch der untere zu R⁺H⁻ gehörende Zustand in ²Π_{3/2} und ²Σ_{1/2} aufgespalten. Der intensive Laserübergang ²Σ → ²Σ ist in Abb.A.4 eingezeichnet.

Potentialkurven wie sie in Abb.A.4 dargestellt sind zeigen z.B. XeH (H ≙ F, Cl, Br, J; BE 75/1, BE 75/2), KrF (BE 75/2) und ArCl (KPS 77; s.a. Abb.C.11).

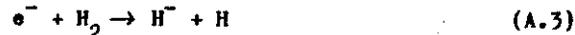
Gebildet werden können die Edelgas-Halogen-Excimere in Gasmischungen über eine große Anzahl verschiedener Prozesse, da durch die Anregung verschiedene angeregte und ionisierte Atome und Moleküle hergestellt werden.

Zwei besonders häufige Reaktionen sollen hier erwähnt werden (BE 75/3) :

- 1) Bei der Anregung werden angeregte Edelgasatome R^* erzeugt, die unter Ladungstransfer mit dem Halogen (H) reagieren :



- 2) Bei der häufig angewandten Elektronenstrahl-Anregung können H^- - Ionen direkt gebildet werden, die dann mit R^+ - Ionen weiterreagieren :



Ein dritter Stoßpartner M muß bei dieser Reaktion kinetische Energie aufnehmen damit ein gebundenes R^+H^- - Molekül entsteht.

Kürzlich wurde auch eine Arbeit über Emissionen der triatomigen Edelgas-Halogen-Moleküle veröffentlicht (LHMNH 78). Hier wird über breite, strukturlose Banden von Ar_2F^* (2900 Å), Kr_2F^* (4000 Å), Ar_2Cl^* (2500 Å), Kr_2Cl^* (3250 Å) und Xe_2Cl^* (4500 Å) berichtet, die mit zunehmenden Gasdrücken an Bedeutung gewinnen und sogar stärker als die Emissionen der entsprechenden 2-atomigen Moleküle werden können.

Erklärt werden diese Emissionen auch durch den Übergang vom ersten angeregten, gebundenen Zustand (ebenfalls ionisch, z.B. $Ar_2^+Cl^-$) in den antibindenden, kovalenten Grundzustand, der in Atome im Grundzustand dissoziiert (LHMNH 78).

A.III. Ziele der Arbeit

A.III.1 Festes Argon

Ausgangspunkt der Hauptemission von festem Xe, Kr und Ar sind Edelgasexcimere (z.B. Ar_2^*) in den nah beieinanderliegenden Zuständen $^1\Sigma_u^+$ und $^3\Sigma_u^+$ (siehe Abb.A.1).

Der optische Übergang von $^1\Sigma_u^+$ in den Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ ist erlaubt und erklärt die an allen Edelgas-Festkörpern beobachtete kurze Lebensdauer (einige ns; siehe Tab.A.4).

Der $^3\Sigma_u^+$ -Zustand ist aufgespalten in O_u^- und 1u , wobei der 1u -Zustand im Festkörper weiter in T_2' und T_4' (D_{2h} -Symmetrie) aufspaltet (M 71).

Da der energetische Abstand der Zustände T_2' und T_4' klein gegen den entsprechenden Abstand von O_u^- zum Schwerpunkt von T_2' und T_4' ist (M 71, H 78), wird im Folgenden die Molekülnotation O_u^- , 1u beibehalten.

Der Übergang von O_u^- in den Grundzustand ist verboten, der von 1u in den Grundzustand schwach erlaubt. Daher werden die μ s-Lebensdauern in den OL-Banden der festen Edelgase mit dem Übergang $^3\Sigma_u^+(^1u) \rightarrow ^1\Sigma_g^+(O_g^+)$ identifiziert (HSZ 76, CK 78, J 78).

Wegen der Breite der OL-Bande (550 meV für Ar) können die Anteile des $^1\Sigma_u^+$ - und des $^3\Sigma_u^+$ -Zustands nicht spektroskopisch getrennt werden. Als einzige Unterscheidungsmöglichkeit stehen die unterschiedlichen Lebensdauern zur Verfügung.

Zur genaueren Untersuchung des Zustands $^3\Sigma_u^+$ ist es daher

interessant Lebensdauern im μ s-Bereich zu messen. Insbesondere besteht die Möglichkeit durch Messung der Temperaturabhängigkeit dieser Lebensdauern, Informationen über strahlungslose Übergänge zwischen den Zuständen des aufgespaltenen $^3\Sigma_u^+$ zu erhalten.

Solche Untersuchungen wurden bereits für Xenon und Krypton durchgeführt (siehe Abschnitt A.II.1).

Es stellt sich für festes Argon also die Frage, welche μ s-Lebensdauern in der 1260 Å - Bande (s.a. Tab.A.4) auftreten und welche Temperaturabhängigkeit sie zeigen.

Eine andere ungeklärte Frage ist der energetische Abstand ΔE der Niveaus $^1\Sigma_u^+$ und $^3\Sigma_u^+$ (Schwerpunkt von O_u^- und 1_u). Für Xe-Gas wird von Mulliken hierfür 240 meV angegeben (M 70).

Tatsächlich scheint ΔE aber kleiner zu sein. Kürzlich wurde der Abstand $^1\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_u^+$ in festem Xe zu 40 ± 20 meV (H 78), in festem Kr zu 55 ± 20 meV (J 78) und in Ar-Gas zu 94 meV (DWH 78) bestimmt.

Da die Zustände $^1\Sigma_u^+$ und $^3\Sigma_u^+$ mit rein spektroskopischen Methoden nicht zu trennen sind, muß dies mit Hilfe der verschiedenen Lebensdauern geschehen (zeitaufgelöste Emissionsspektren).

Ein weiteres Ziel ist daher die Bestimmung des Abstands $^1\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_u^+$ für festes Argon mit Hilfe zeitaufgelöster Emissionsspektren.

Ferner erscheint es interessant ein zeitaufgelöstes Spektrum der Emissionen aufzunehmen, die dem vibronisch angeregten m-STE (\triangleq m-STE*) zugeordnet werden.

Wenn nämlich die Modellvorstellungen über die verschiedenen Emissionszentren in Edelgas-Festkörpern zutreffen, dann

sind der strahlende Zerfall des m-STE* und die Relaxation in das niedrigste Vibrationsniveau (m-STE) konkurrierende Prozesse, deren Geschwindigkeiten die Intensitäten der Emissionen bestimmen (Ne : Hauptemission aus m-STE*; Ar, Kr, Xe : Hauptemission aus m-STE; s.a. Abb.A.1).

In Ar, Kr und Xe ist demnach der strahlungslose Übergang vom m-STE* ins m-STE wesentlich schneller als der strahlende Zerfall des m-STE* und damit bestimmt dieser strahlungslose Prozeß auch die Lebensdauer des m-STE*.

Da für ein Vibrationsniveau des m-STE* eine Lebensdauer bzgl. des strahlungslosen Übergangs in das nächsttiefere Niveau von etwa 2 ns (Argon) berechnet wurde (Y 76), sollte einige 10 ns nach Ende der Anregung keine Emission aus dem m-STE* beobachtet werden.

Ein zeitaufgelöstes Emissionsspektrum ist also ein guter Test für die geschilderte Modellvorstellung.

Damit stellt sich für Argon die Frage, was sich an den Emissionen mit Wellenlängen kleiner als 1260 Å ändert, wenn man Photonen nur während oder nur zeitlich außerhalb der Anregung mißt.

Hierbei war von vornherein klar, daß diese Frage wegen der geringen Intensität der höherenergetischen Banden nur qualitativ oder eventuell gar nicht zu beantworten sein würde.

A.III.2 Cl₂-dotiertes festes Argon

Zur Aufklärung der Eigenschaften der Edelgasmonohalogenid - Excimere und der Prozesse, die zur Bevölkung des Laser-niveaus führen, ist es nützlich, diese Moleküle in fester, inerter Matrix eingebaut zu untersuchen. So kann man kinetische Prozesse weitgehend ausschließen.

Nur von XeF* und KrF* wurden bisher in inerter Matrix Emissionsspektren gemessen (AA 76).

Um hier weitere Untersuchungen durchführen zu können, sollte im Rahmen dieser Arbeit die vorhandene Lumineszenzapparatur so verändert und ergänzt werden, daß Messungen an halogen-dotierten Edelgas-Festkörpern möglich werden. Da die Handhabung der Halogene (besonders von Fluor) wegen ihrer Aggressivität problematisch ist, war insbesondere ein Ziel der Arbeit Konstruktion, Bau und Erprobung eines Gaseinlaßsystems, in dem Halogen-Edelgas-Mischungen mit Halogenkonzentrationen von 0.1% bis 50% hergestellt werden können.

Wegen der geringeren Aggressivität des Chlors gegenüber Fluor wurde für die ersten Messungen mit der veränderten Apparatur als Halogenkomponente Chlor gewählt.

Für die Kombination Argon-Chlor spricht, daß die ArCl*-Emissionen (im Gas: 1690 Å, 1750 Å) weit von der starken Cl₂-Absorption bei 3330 Å entfernt sind. Für Cl₂ in festem Xenon ist dies z.B. nicht gegeben (XeCl*-Emission bei 3080 Å, siehe Tab.A.3).

Bei der Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften von Cl₂-dotiertem festem Argon waren folgende Fragen von besonderem Interesse :

1. Kann die OL-Bande des Argon bei 1260 Å weiterhin beobachtet werden oder wird sie durch die Chlordotierung getilgt ?
2. Welche neuen, dotierungsbedingten Emissionen treten auf ? Insbesondere : Kann ArCl* in der Matrix hergestellt und durch seine typische Emission nachgewiesen werden ?

B. Aufbau der Experimente und Meßverfahren

B.I. Überblick

Auf die für die Messungen benutzte Lumineszenzapparatur soll hier nur kurz eingegangen werden (Abschnitt B.II. - B.IV.), da sie an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist (H 78, J 78).

Mit der Apparatur kann Lumineszenz stationär und zeitaufgelöst im Bereich 2 eV bis 20 eV Photonenenergie an festen und von 2 eV bis 11.5 eV an gasförmigen Proben untersucht werden, wobei die Proben durch einen Kryostaten gekühlt werden können.

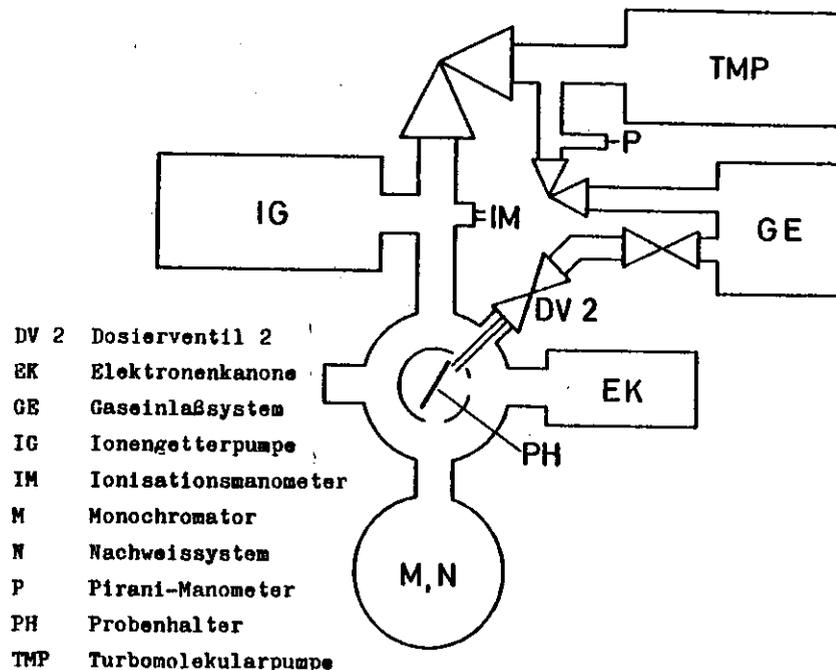


Abb.B.1 Aufbau der Apparatur

Zur Anregung der Proben dient monochromatisiertes Synchrotronlicht vom Speicherring Doris bei DESY (B 76, H 78) oder - allerdings nur für Festkörper - eine Elektronenkanone (HSZ 76, J 78). Bei den Messungen zu dieser Arbeit wurde die Elektronenkanone als Anregungsquelle benutzt (s.a. Abschnitt B.III.).

Im Rahmen dieser Arbeit neu entstanden ist ein Gaseinlaßsystem, das auch für aggressive Gase wie Fluor oder Chlor geeignet ist. Dieses Gaseinlaßsystem wird in Abschnitt B.VI. beschrieben.

B.II. Probenkammer und Vakuumsystem

Die in Abb.B.1 als Blockschaltbild dargestellte Apparatur besteht aus handelsüblichen - zum Teil modifizierten - Ultrahochvakuumbauteilen, so daß mit einem Turbomolekularpumpstand Drücke $p \approx 10^{-7}$ Torr, mit zusätzlicher Ionengetterpumpe $p \approx 10^{-8}$ Torr in der Probenkammer erreicht wurden.

Mit kaltem Kryostaten wurde der Druck kleiner als 10^{-8} Torr.

Dieses Vakuum wurde ohne Ausheizen der Probenkammer erreicht (siehe B.III.).

Gemessen wurde der Druck im Feinvakuumbereich mit einer Pirani - Meßröhre, kleinere Drücke mit einem Ionisationsmanometer.

Die Anordnung der Probenkammer, Pumpen, Manometer, des Gaseinlaßsystems, der Elektronenkanone und des Monochromators sind aus Abb.B.1 ersichtlich. Abb.B.2 ist ein Blick aus der Richtung der Elektronenkanone auf den Probenhalter und zeigt den Weg der Lumineszenzphotonen von der Probe bis zum Nachweissystem.

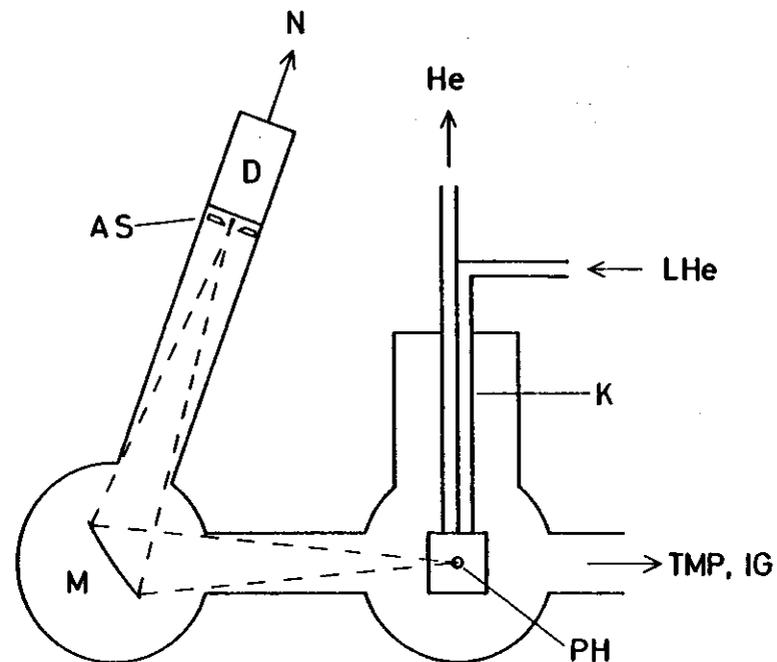


Abb.B.2 Teilansicht der Apparatur
Blick auf Kryostat und Probenhalter aus Richtung der Elektronenkanone

- AS Austrittsspalt
- D Detektor
- He Heliumgas
- IG Ionengetterpumpe
- K Kryostat
- LHe Flüssighelium
- M Monochromator
- N Nachweiselektronik
- PH Probenhalter
- TMP Turbomolekularpumpe

B.III. Kryostat, Probenhalter und Elektronenkanone

Für die Messungen verwendet wurde ein Verdampferkryostat der Fa. Leybold, mit dem 4.4 K erreicht wurden. Durch Dosierung des Flüssighelium - Flusses (LHe in Abb.B.2) und Gegenheizten konnten höhere Temperaturen eingestellt werden.

An dem Kryostaten ist der Probenhalter befestigt, auf dem die Proben durch Auffrieren von Gasen oder Gasmischungen hergestellt werden (siehe B.VI.).

Die Anregung der Probe erfolgt durch einen kontinuierlichen oder gepulsten Elektronenstrahl, der durch eine Elektronenkanone erzeugt wird (EK in Abb.B.1).

Aufgebaut ist die Elektronenkanone aus Kathode, Wehnelt - Zylinder und einem System von 8 elektronenoptischen Linsen (Abb.B.3).

Emittiert werden die Elektronen von einer Valvo - 3 ma - L-Kathode (50 mA), die gemeinsam mit dem Wehnelt - Zylinder auf Erdpotential liegt, so daß das Potential des Probenhalters (hier zwischen +30 V und +150 V) die Energie der Elektronen definiert.

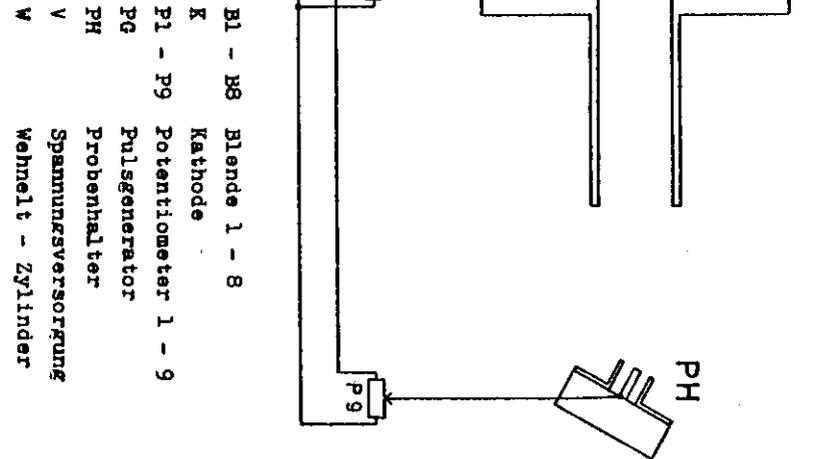
Zur Optimierung des Elektronenstrahls (großer Strom und guter Fokus auf der Probe) stehen die Blenden B1 bis B5 und B7 und B8 zur Verfügung (Abb.B.3).

Bei geeigneter Einstellung der Potentiale auf diesen Blenden kann die Kanone mit einem negativen Potential auf Blende B6 "gesperrt" werden. So können mit Rechteckpulsen von einem Puls-generator Anregungsfrequenz (1 Hz bis 20 MHz) und -dauer (10 ms bis 3 ns) in weiten Grenzen variiert werden.

Ein Mu-Metall-Rohr schirmt die Elektronenkanone gegen Magnetfelder ab.

Der Probenhalter besteht aus einem Kupferstift, der durch

Abb.B.3 Elektronenkanone und Probenhalter



eine In - LiF - In - Unterlage elektrisch isoliert und thermisch leitend an einem Kupferwinkel befestigt ist, der wiederum über eine Indiumschiicht mit dem Verdampferblock des Kryostaten verbunden ist.

Zur Temperaturmessung wurde an den Probenhalter ein kalibrierter Kohlewiderstand thermisch angekoppelt. Die Widerstandsmessung erfolgte mit einer Wechselstrombrücke. Die tiefste bei diesen Messungen registrierte Temperatur war 4.4 K.

Wegen der Verwendung von Indium zur thermischen Ankopplung des Probenhalters an den Kryostaten und der Schmelztemperatur von Indium bei 157 °C mußte auf ein Ausheizen der Probenkammer verzichtet werden.

Eine ausführliche Beschreibung dieses Probenhalters befindet sich in J 78, die der Elektronenkanone bei S 75.

B.IV. Monochromator zur Spektralzerlegung des Lumineszenzlichts

Das von der Probe emittierte Lumineszenzlicht wird durch den Monochromator (M in Abb.B.2) spektral zerlegt.

Es handelt sich um einen Monochromator in Seya - Namioka - Montierung mit einem holographischen Gitter der Fa. Jobin Yvon. Das Gitter hat 1200 $\text{\AA}/\text{mm}$, $R = 0.4 \text{ m}$ und eine Blazewellenlänge von 1200 \AA . Es ist mit Aluminium bedampft und wird durch eine MgF_2 - Schicht geschützt, was die Arbeit mit Halogenen für den Monochromator unbedenklich macht. Der Monochromator hat einen Arbeitsbereich von 2 eV bis 20 eV.

Der Leuchtfleck auf der Probe bildet den Eintrittsspalt

für den Monochromator. Die Größe des Leuchtflecks begrenzt damit die erreichbare Auflösung.

Aus diesem Grund ist der Stiftprobenhalter (siehe B.III. und Abb.B.3) von einer zylinderförmigen Wand umgeben, so daß nur die Spitze des Stifts als Leuchtfleck dient. Mit dieser Anordnung konnte in den Messungen zu dieser Arbeit eine Auflösung von 15 \AA erreicht werden.

Zur Messung der Wellenlänge wird am Monochromatorantrieb über einen Schiebewiderstand eine wellenlängenproportionale Spannung abgegriffen. Kalibriert wurde diese Einrichtung mit Hg - Dampf - Linien.

Der Austrittsspalt (AS in Abb.B.2) ist kontinuierlich variabel.

B.V. Detektoren, Nachweiselektronik und Meßverfahren

B.V.1 Detektoren

Zum Nachweis des monochromatisierten Lumineszenzlichts dienen je nach Bedarf zwei verschiedene Photomultiplier.

Für die Messungen an reinem Argon wurde hinter dem Austrittsspalt des Monochromators direkt ins Vakuum ein Tandemchannelplate der Fa. Varian (VUV 8991) eingebaut.

Das Channelplate hat bei einer Verstärkung von ca. 10^7 nur 1 bis 3 Dunkelpulse pro Sekunde und eignet sich so gut zur Messung langer Lebensdauern ($\tau \geq 1 \mu\text{s}$) mit geringer Intensität.

Je länger nämlich die Lebensdauer einer Emission und je kleiner ihre Intensität ist, desto schwerer sind in einer Abklingkurve "Nutzpulse" von Dunkelpulsen zu trennen und desto ungenauer wird die quantitative Auswertung.

Hervorragendste Eigenschaft von Channelplates ist die

sehr gute Zeitauflösung (siehe B.V.2), bedingt durch die geringen Laufzeitunterschiede der Elektronen im Channelplate. Die Laufzeitschwankungen liegen in der Größenordnung 50 ps (EM 71).

Das benutzte Channelplate zeigt ab 1600 Å eine hinreichende und zu kürzeren Wellenlängen stark ansteigende Empfindlichkeit.

Für Messungen mit Cl₂-dotiertem Argon wurde aus zwei Gründen auf das Channelplate verzichtet.

Zum einen sollte es nicht dem Chlor aus abdampfenden Proben ausgesetzt werden und zum anderen die Möglichkeit existieren, auch längerwellige Emissionen als 1600 Å beobachten zu können.

Hierbei bestand besonderes Interesse an Wellenlängen um 1700 Å, da hier in der Gasphase Emissionen des ArCl^{*}-Excimers beobachtet worden sind (GT 74, s.a. A.II.2).

Daher wurde an die Stelle des Channelplates ein LiF - Fenster montiert, hinter dem ein geschlossener Multiplier (Valvo 56 DUV) angebracht wurde.

Zur Konversion des Lumineszenzlichts vom UV und VUV in den Empfindlichkeitsbereich des 56-DUV-Multipliers diente eine Natrium-Salizylat-Schicht auf dem Quarzfenster des Multipliers.

Der Raum zwischen LiF - und Quarzfenster konnte für Messungen im VUV - Bereich evakuiert werden.

Im belüfteten Zustand waren damit auch Messungen ohne höhere Ordnungen des Monochromators, die von VUV - Emissionen herührten, möglich.

Der 56-DUV-Multiplier hat ebenfalls eine Verstärkung von etwa 10⁷, Durchlaufzeitschwankungen von 500 ps, aber eine Dunkelpulsrate von 100 bis 150 Ereignissen pro Sekunde.

B.V.2 Nachweiselektronik und Meßverfahren

Wegen zu erwartender geringer Intensität (besonders bei den langen Lebensdauern und den zeitaufgelösten Emissionsspektren) wurde die Methode der Einzelphotonenzählung angewandt.

Die Schaltung der Nachweiselektronik für Emissionsmessungen zeigt Abb.B.4.

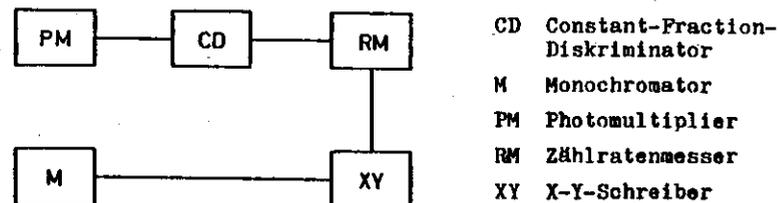
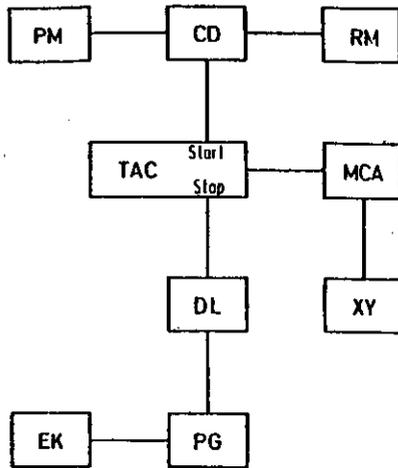


Abb.B.4 Blockschaltbild der Nachweiselektronik für Emissionsmessungen

Die Pulse vom Photomultiplier (PM in Abb.B.4) werden von einem Diskriminator (CD) in Normpulse umgewandelt. Die Normpulse pro Zeiteinheit werden als Funktion der Wellenlänge registriert (RM, M und XY in Abb.B.4).

Zur Messung der Abklingzeiten von Emissionen wird die Probe mit gepulstem Elektronenstrahl angeregt (s.a. B.III.).

Gemessen wird die Anzahl der Photonen als Funktion der Zeitdifferenz zwischen ihrem Nachweis und der Anregung. Dazu wurde die Nachweiselektronik entsprechend Abb.B.5 zusammengestellt.



- CD Constant-Fraction-Diskriminator
- DL Verzögerungseinheit
- EK Elektronenkanone
- MCA Vielkanalanalysator
- PG Pulsgenerator
- PM Photomultiplier
- RM Zählratenmesser
- TAC Zeit-Amplituden-Konverter
- XY X-Y-Schreiber

Abb.B.5 Blockschaltbild der Nachweiselektronik für Lebensdauermessungen

Ebenso wie bei Emissionsmessungen werden die Multiplierpulse von einem Diskriminator genormt und die Zählrate registriert (PM, CD und RM in Abb.B.5).

Es wurde ein Constant-Fraction-Diskriminator (CD) benutzt, um eine bessere Zeitauflösung als bei normalen Diskriminatoren zu erhalten. Das beruht darauf, daß der CD bei einem einstellbaren Bruchteil der Pulshöhe des zu verarbeitenden Pulses den Normpuls auslöst, während sonst Diskriminatoren bei einem eingestellten Spannungsniveau triggern (J 78, H 78).

Der Normpuls vom Diskriminator startet einen Zeit-Amplituden-Konverter (TAC). Dieser wird von einem verzögerten (DL in Abb.B.5) Triggersignal des Pulsgenerators (PG) wieder gestoppt und erzeugt dann einen Rechteckpuls, dessen Amplitude proportional zur Zeitdifferenz zwischen Starten und Stoppen des TAC ist.

Die Pulse vom TAC werden von einem Vielkanalanalysator (MCA) nach der Pulshöhe analysiert und gespeichert.

Die im MCA gespeicherten Abklingkurven können auf einen X-Y-Schreiber ausgelesen werden.

Die Kalibrierung der Zeitachse erfolgte, indem Pulse mit genau bekanntem zeitlichen Abstand auf den TAC gegeben und wie normale Meßwerte weiterverarbeitet wurden.

Wichtig ist bei diesem Meßverfahren, daß nicht mehr als im Mittel 1 Photon auf 100 Anregungen registriert wird. Unter dieser Bedingung ist die Wahrscheinlichkeit, daß mehr als ein Photon pro Anregung den Multiplier erreicht, vernachlässigbar gering.

Ist diese Bedingung nicht erfüllt, entstehen Abklingkurven, bei denen kurze Zeiten stärker gewichtet sind als lange, da pro Anregung jeweils nur das erste vom Multiplier registrierte Photon zu der gemessenen Kurve beiträgt.

Die maximal mögliche Anregungsfrequenz hängt von der zu untersuchenden Lebensdauer ab. Die Zeit zwischen zwei Anregungen muß so groß gewählt werden, daß die Lumineszenz in dieser Zeit auf die Größe des Untergrunds abklingt.

Diese Bedingungen führen zu Schwierigkeiten bei der Messung von Lebensdauern von einigen μ s bis einige 10 μ s. Bei den Messungen zu dieser Arbeit wurden hierfür Anregungen im Bereich von 10 kHz benutzt, was bedeutet, daß wegen obiger Bedingung nur Zählraten von etwa 100 Ereignissen pro Sekunde zu unverfälschten Abklingkurven führten.

Die Bedingung " 1 registriertes Photon auf 100 Anregungen " entfällt, wenn man die Normpulse vom Diskriminator direkt in einen Vielkanalanalysator liest, der im Multichannel-

Scaling (MCS) - Modus arbeitet, das heißt der, bei Kanal 1 beginnend, alle eintreffenden Pulse eine einstellbare Standardzeit T lang in einen Kanal zählt und dann zum nächsten schaltet.

Da bei dem benutzten Vielkanalanalysator 8100/e der Fa. Canberra $9 \text{ s} \geq T \geq 10 \text{ } \mu\text{s}$ ist, wird diese Meßmethode erst bei Abklingzeiten $\geq 100 \text{ } \mu\text{s}$ sinnvoll.

Andere Messungen mit der gleichen Apparatur am Speicherring Doris, bei denen mit Anregungen von 130 ps Länge gearbeitet wurde, haben gezeigt, daß mit der Nachweiselektronik und dem Channelplate (ohne Entfaltung mit der Apparatefunktion) eine Zeitauflösung von 400 ps bzw. mit dem 56-DUVP-Multiplier von 700 ps tatsächlich erreicht werden konnten (H 78), so daß bei den Messungen dieser Arbeit die Zeitauflösung der Apparatur keinen Einfluß auf das Meßergebnis haben kann.

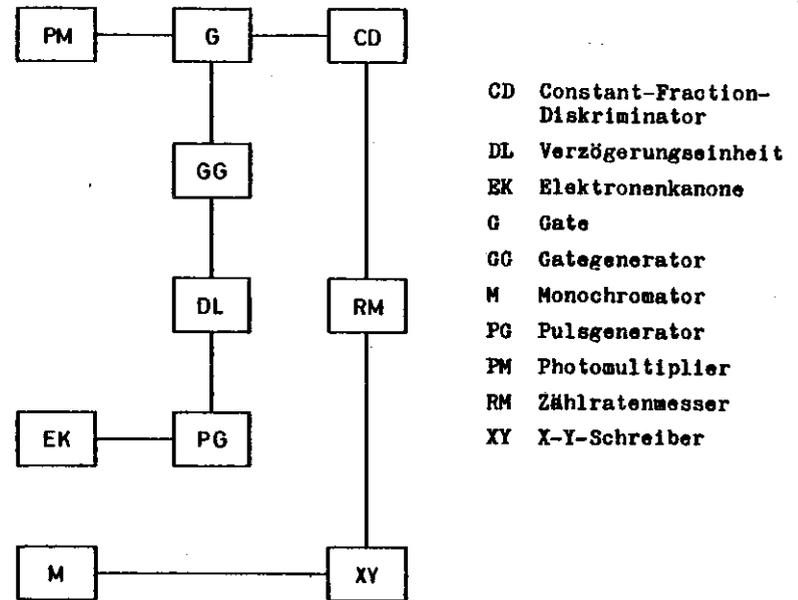
Bei den Messungen mit einer Natrium-Salizylat-Schicht auf dem Multiplier-Fenster (siehe B.V.1) begrenzt die Lebensdauer der Szintillator - Emission die Zeitauflösung. Die Natrium-Salizylat-Emission hat eine Lebensdauer zwischen 7 ns und 12 ns (S 67).

Bei gepulster Anregung ist es auch möglich zeitaufgelöste Emissionsspektren zu messen.

Hierzu wird die in Abb.B.4 dargestellte Nachweiselektronik so verändert, daß der Diskriminator CD gated werden kann (Abb.B.6).

Damit ist es möglich Emissionskurven zu messen, zu denen ausschließlich Photonen aus einem wählbaren Zeitintervall der Abklingkurve beitragen.

Die Eigenschaften des Gategenerators (GG) ermöglichen ein Zeitfenster von bis zu 12 μs Breite, das bis zu 12 μs gegen eine Flanke des Anregungspulses ("Öffnen" der Elektronenkanone) verzögert werden konnte.



- CD Constant-Fraction-Diskriminator
- DL Verzögerungseinheit
- EK Elektronenkanone
- G Gate
- GG Gategenerator
- M Monochromator
- PG Pulsgenerator
- PM Photomultiplier
- RM Zählratenmesser
- XY X-Y-Schreiber

Abb.B.6 Blockschaltbild der Nachweiselektronik für zeitaufgelöste Emissionsspektren

B.VI. Gaseinlaßsystem und Probenpräparation

B.VI.1 Aufbau des Gaseinlaßsystems

Ein Ziel dieser Arbeit war der Bau eines neuen, korrosionsfesten Gaseinlaßsystems (GE), um die Möglichkeit zu erhalten Edelgase mit Halogenen dotieren zu können.

Damit in dem GE auch mit elementarem Fluor gearbeitet werden kann, wurden ausschließlich die Werkstoffe Monel, Gold, Edelstahl, Nickel, Kupfer und Viton verwendet (s.a. D.II.).

Der Aufbau des GE ist aus Abb.B.7 und Abb.B.8 ersichtlich.

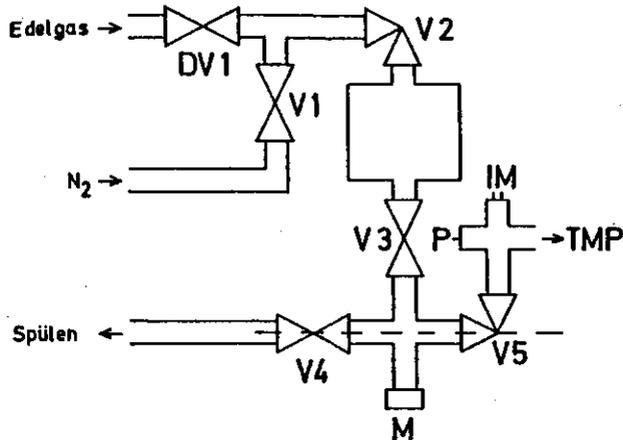
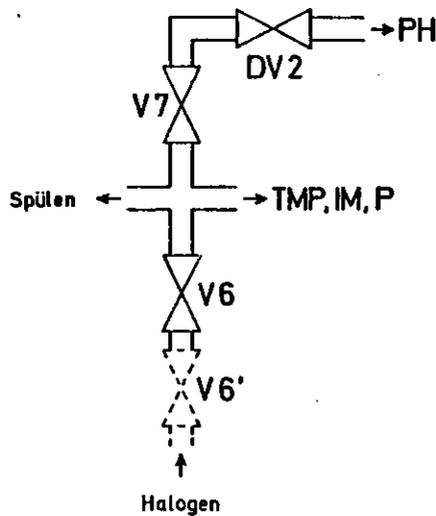


Abb.B.7 Gaseinlaßsystem (Teilansicht)



- DV1,2 Dosierventil 1,2
- IM Ionisationsmanometer
- M Manometer
- P Pirani-Manometer
- PH Probenhalter
- TMP Turbomolekularpumpstand
- V1,2,... Ventile

Abb.B.8 Gaseinlaßsystem (Schnitt durch gestrichelte Linie in Abb.B.7)

Das mit M bezeichnete Manometer ist ein Diavac der Fa. Leybold, das durch vakuumseitige Vernickelung der Edelmetallmembran F_2 -tauglich gemacht wurde. Das Diavac ist werksseitig kalibriert und zeigt im Bereich 1 mbar bis 1000 mbar mit gespreizter Skala zur genaueren Messung im unteren Druckbereich an.

Das Dosierventil 2 (DV 2) ist ein Ventil der Fa. Vivod mit vergoldeter Kupferdichtung für kontinuierlich regelbaren Durchfluß von $1 \frac{1}{s}$ bis $10^{-11} \frac{1}{s}$.

Die Bauteile des GE wurden vor dem Zusammenbau gründlich mit Frigen gereinigt (s.a. D.II.). Das montierte GE wurde an einem Testpumpstand evakuiert, leckgetestet und ausgeheizt.

So wurde ein Vakuum von 10^{-7} Torr erreicht, was aufgrund der schlechten Leitwerte wegen der vielen Ventile ein recht gutes Ergebnis ist.

Im Betrieb wurde immer besseres Vakuum als 10^{-5} Torr erreicht.

Bei dieser Arbeit wurde an der Edelgasseite ein Hochdruckminderer mit Dosierventil (DV 1 in Abb.B.7) von der Fa. L'air liquid, an der Halogensseite ein Edelstahlventil (V6 in Abb.B.8) der Fa. Matheson verwendet.

Für Messungen mit F_2 ist für die Halogensseite ein 2-stufiges Entnahmeventil aus Monel von der Fa. Messer Griesheim vorgesehen (V6 und V6' in Abb.B.8).

Um den Pumpstand möglichst vor Chlor bzw. Fluor zu schützen, wurde die Möglichkeit vorgesehen, das GE über die Ventile V1, V2, V3 und V4 mit trockenem Stickstoff zu spülen (siehe Abb.B.7). Hierfür wurde aus Kupferrohr eine separate Abgasleitung ins Freie gelegt.

Dies ist gleichzeitig eine Vorkehrung, um das GE in gefährlichen Situationen schnell und sicher entleeren zu können.

B.VI.2 Herstellung einer Gasmischung und Probenpräparation

Geht man von einem evakuierten GE aus, so wird zunächst bis zum gewünschten Druck (abzulesen an M) über DV 1 und V2 Edelgas eingelassen. Schließt man V2 und V3, so steht in dem von diesen Ventilen begrenzten Volumen (Edelgasvolumen V_E) ein definierter Edelgasdruck P_E zur Verfügung.

Nun wird das Halogenvolumen V_H (begrenzt durch V3, V4, V5, V6 und V7) über V5 abgepumpt und bei geschlossenem Ventil V5 mit einem Halogendruck P_H gefüllt.

Durch die vier Größen V_E , P_E , V_H und P_H ist das Mischungsverhältnis Edelgas : Halogen im Gesamtvolumen nach dem Öffnen von Ventil V3, dem Expandieren und Durchmischen (10 - 30 min) eindeutig bestimmt.

Es ergibt sich (siehe D.III.)

$$P_H = \frac{X}{100} \cdot \frac{P_E}{0.93} \quad (B.1)$$

Für eine Mischung mit X Volumenteile Halogen auf 100 Teile Edelgas gibt (B.1) für vorgegebenen Edelgasdruck P_E in V_E den in V_H einzulassenden Halogendruck P_H an.

Für $P < 5$ mbar ist die Anzeige des benutzten Manometers nicht sehr verlässlich (siehe D.III.). Damit ist die kleinste herstellbare Konzentration Halogen (H) in Edelgas (E) :
 $E : H = 100 : 0.5$.

Der Fehler in der Konzentrationsangabe einer Mischung wird vor allem von der unbekanntem Qualität der Durchmischung bestimmt. Aus der Reproduzierbarkeit der Messungen (siehe Abschnitt C.IV.2) wird geschätzt, daß der Fehler für X in Gleichung (B.1) nicht größer als $\pm 20\%$ ist.

Eine hergestellte Mischung kann über V7 und das Dosierventil DV 2 (an das ein Edelstahlröhrchen angeschweißt ist, das bis ca. 10 mm vor den Probenhalter reicht) auf den Probenhalter geblasen werden.

Die Proben wurden bei 4.4 K auf den Probenhalter aufgefroren. Die Schichtdicke wurde nicht kontrolliert. Durch Vergleich mit früheren Messungen (HSZ 76) wird die Schichtdicke auf einige μm geschätzt.

Die zur Herstellung der Proben benutzten Gase waren :

1. Ar N 47 (99.997 % Ar) von der Fa. L'air liquid
2. Cl_2 -High-Purity (99 % Cl_2) von der Fa. Matheson

Zur Entleerung des mit korrosivem Gas gefüllten GE werden zunächst alle Ventile bis auf V3 und V7 geschlossen. Über V1, V2 und V4 wird nach deren Öffnen mit trockenem Stickstoff bei ca. 1.5 bar der Inhalt des GE über eine Metallabgasleitung (siehe B.VI.1) ins Freie gespült.

Nach etwa 5 Minuten Spülen wird erst Ventil V4, dann V1 geschlossen. Diese Reihenfolge hat den Sinn, möglichst keine Luftfeuchtigkeit über die Abgasleitung in das GE eindringen zu lassen (s.a. D.II.).

Bei geöffnetem Ventil V5 kann das nun praktisch nur mit N_2 gefüllte GE abgepumpt werden.

C. Experimente, Ergebnisse und Diskussion

C.I. Ar-Emission und Abklingzeiten im μ s-Bereich

Die Proben wurden bei 4.4 K auf den Probenhalter aufgefroren und ungetempert mit ungepulstem Elektronenstrahl angeregt.

So konnte die bekannte Emission des molekularen Self-Trapped-Exziton (m-STE) in festem Argon bei 1260 Å beobachtet werden, sowie eine unmittelbar anschließende höher-

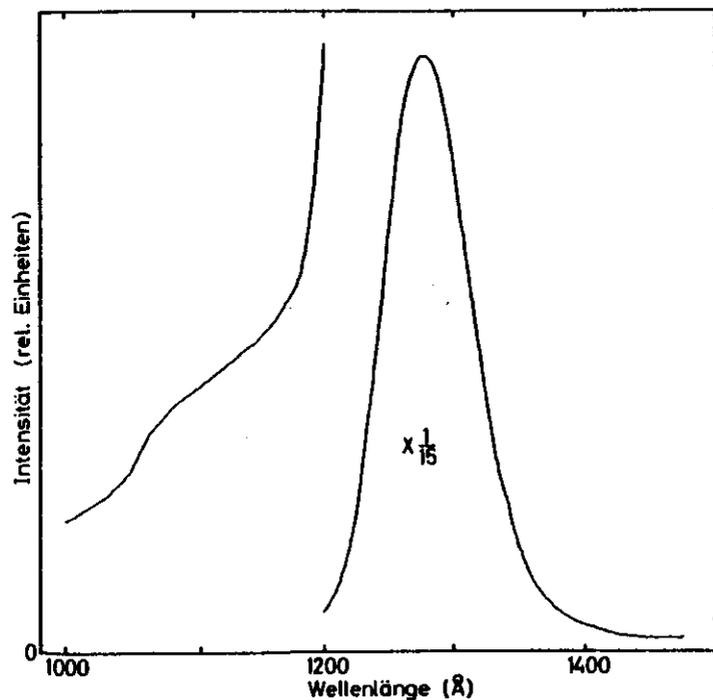


Abb.C.1 Emission des m-STE und des m-STE* in festem Argon bei $T = 4.5$ K

energetische Bande, die Emissionen aus vibronisch angeregten Zuständen des m-STE zugeordnet wird (Z 77, s.a. A.II.1).

Ein solches Originalspektrum ist in Abb.C.1 dargestellt. Die Auflösung beträgt 15 Å.

Die Intensität der Emissionsbande bei 1260 Å hängt vom Alter der Probe ab (HSZ 76). Mit zunehmendem Alter nimmt die Lumineszenzintensität ab (Halbwertszeit : einige Stunden). Ursache dieser Intensitätsabnahme ist die Kontamination der Probenoberfläche durch das Restgas in der Probenkammer.

Typische Zählraten an einer frischen Probe waren im Maximum 10^4 bis 10^5 Ereignisse pro Sekunde.

Zur Messung von Abklingkurven wurden ebenso präparierte Proben mit gepulstem Elektronenstrahl angeregt (s.a. B.V.2). Die Anregungsfrequenz war 10 kHz und die Anregungsdauer 10 μ s. Die Energie der Elektronen betrug 60 eV.

Der Monochromator wurde auf das Maximum der Bande bei 1260 Å eingestellt.

Das Abklingen der Lumineszenz wurde für Temperaturen von 4.4 K bis 9.1 K untersucht.

Oberhalb 9.1 K stieg der Druck in der Probenkammer sprunghaft an. Dieser Druckanstieg wird auf vom Kühlschild des Kryostaten abdampfendes Argon zurückgeführt.

Die Temperatur-Meßreihe wurde von tiefer zu hoher Temperatur und zurück durchlaufen, wobei keine Abweichungen festgestellt werden konnten.

Abb.C.2 zeigt zwei Abklingkurven in halblogarithmischer Darstellung, die mit dem Channelplate gemessen wurden.

Da das beobachtete Abklingen der Lumineszenz in der halb-logarithmischen Darstellung keine Gerade ist, müssen mindestens zwei μ s-Lebensdauern daran beteiligt sein.

Die längere Lebensdauer τ_2 zeigt eine deutliche Verkürzung mit steigender Temperatur (siehe Tab.C.1 und Abb.C.3), während τ_1 innerhalb der Meßfehler im untersuchten Temperaturbereich als konstant angesehen werden kann (Mittelwert: $\tau_1 = (2.75 \pm 0.07) \mu s$).

Die relativ kurze Lebensdauer τ_1 , die für 9.1 K gemessen wurde, könnte ein Hinweis sein, daß ab etwa 7 K zu höheren Temperaturen auch τ_1 eine leichte Temperaturabhängigkeit aufweist.

Dies wäre auch zu erwarten, da Carvalho und Klein an festem Argon bei $T = 83$ K eine Lebensdauer von $1.4 \mu s$ gemessen haben (CK 78). Abb.C.3 zeigt, daß sich die vorliegenden Messungen auf diesen Wert extrapolieren lassen.

Die bekannte Lebensdauer im ns-Bereich (siehe Tab.A.4) konnte bei diesen Messungen nicht beobachtet werden. Als Ursache dafür ist die sehr lange Anregungszeit anzusehen, durch die die langsam zerfallenden Niveaus wesentlich stärker bevölkert werden als bei einer Anregungsdauer im ns-Bereich.

C.II. Diskussion der Abklingzeiten τ_1 und τ_2

Die in der 1260 \AA - Emissionsbande von festem Argon beobachtete ns-Lebensdauer wird dem Übergang $^1\Sigma_u^+(0_u^+) \rightarrow ^1\Sigma_g^+(0_g^+)$ und die μs -Lebensdauer dem Übergang $^3\Sigma_u^+(1_u) \rightarrow ^3\Sigma_g^+(0_g)$ zugeordnet (A.II.1, A.III.1).

Für die μs -Lebensdauer wurden in Ar-Gas Werte zwischen $2.8 \mu s$ und $4.0 \pm 2.0 \mu s$ gemessen (L 76), an festem Argon $1.4 \mu s$ (bei 83 K, CK 78).

Die in dieser Arbeit gemessene Lebensdauer τ_1 kann somit der strahlenden Lebensdauer des Zustands 1_u zugeordnet werden. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß im unter-

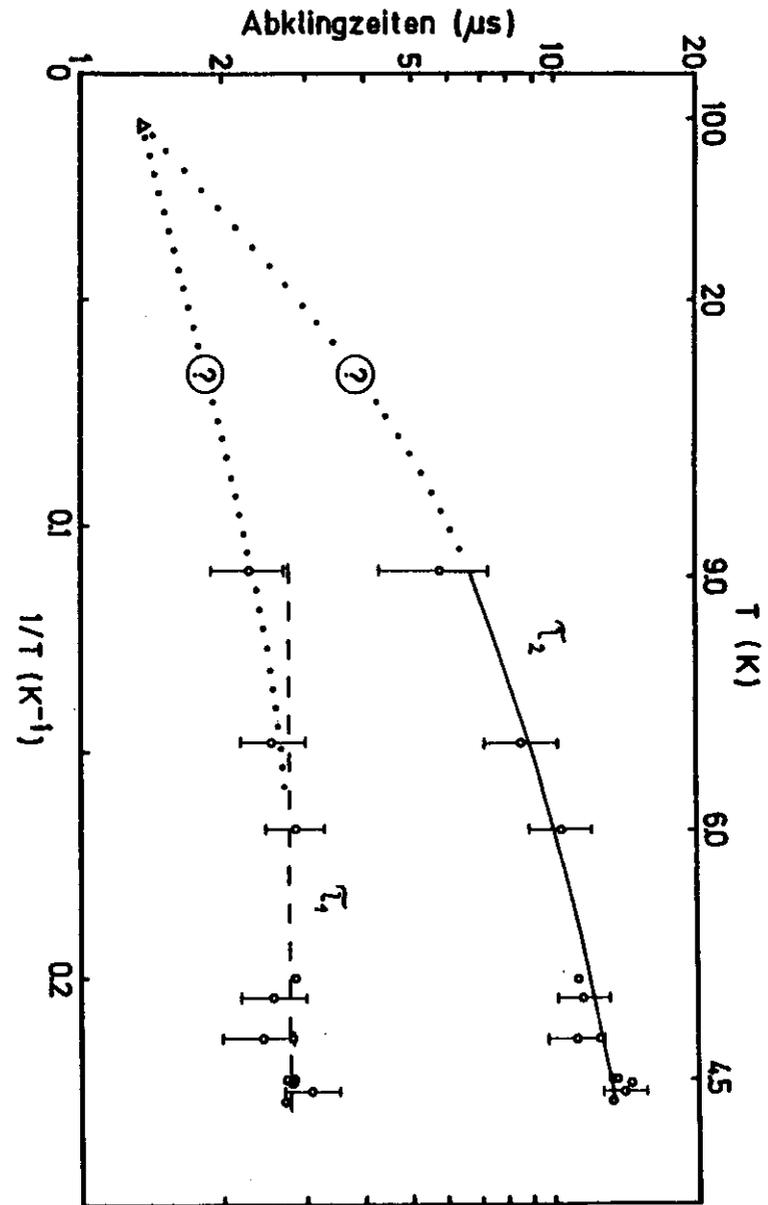


Abb.C.3

Temperaturabhängigkeit der Lebensdauern τ_1 und τ_2 ($\circ \hat{=}$ eigene Messungen; $\Delta \hat{=}$ aus CK 78)

suchten Bereich praktisch keine Temperaturabhängigkeit beobachtet werden konnte.

Eine bei höheren Temperaturen möglicherweise auftretende Verkürzung von τ_1 könnte die Diskrepanz zu den 1.4 μ s bei 83 K erklären.

Die temperaturabhängige Zeit τ_2 läßt sich durch strahlungslose Übergänge von O_u^- nach l_u erklären (FFK 73, s.a. A.III.1 und Abb.C.4).

Da von Lorents et al. abgeschätzt wurde, daß der Abstand $O_u^- - l_u$ in Ar_2^* kleiner als 0.4 meV ist (LEH 73), können für diese strahlungslosen Prozesse Ein-Phonon-Übergänge ange-

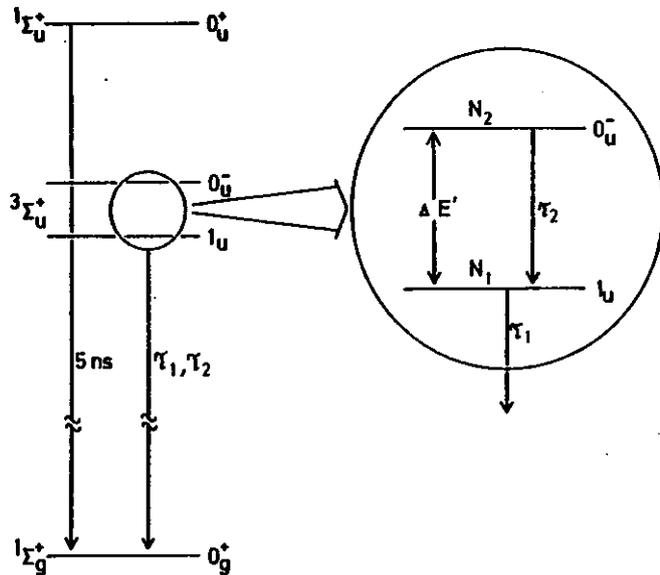


Abb.C.4 Modell zur Erklärung von τ_1 und τ_2 Molekülniveaus nach M 71

nommen werden (max. Phononenenergie : 8.3 meV, Tab.A.1).

Nimmt man an, daß die Lebensdauern für Phononenübergänge zwischen l_u und O_u^- wesentlich größer als τ_1 sind, so können solche Übergänge von O_u^- nach l_u die beobachtete Lebensdauer τ_2 erklären (s.u.), Phononenübergänge von l_u nach O_u^- sind dann vernachlässigbar, da der l_u - Zustand schneller über τ_1 in den Grundzustand entleert wird.

Außerdem müssen Phononenübergänge $l_u \rightarrow O_u^-$ im untersuchten Temperaturbereich vernachlässigbar sein, da andernfalls τ_1 eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen müßte.

Wird mit N_1 die Anzahl der Moleküle im Zustand l_u und mit N_2 die im Zustand O_u^- bezeichnet, so gilt für die Änderung von N_1 und N_2 nach Ende der Anregung :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{1}{\tau_2} \cdot N_2 \quad (C.2)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{1}{\tau_1} \cdot N_1 + \frac{1}{\tau_2} \cdot N_2 \quad (C.3)$$

Da für den Übergang $O_u^- \rightarrow l_u$ Ein-Phononen-Übergänge angenommen wurden, gilt für τ_2 :

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{\bar{n} + 1}{\tau_{02}} \quad (C.4)$$

$$\text{mit } \bar{n} = \left[\exp \left(\frac{\Delta E'}{kT} \right) - 1 \right]^{-1}$$

Hierbei ist τ_{02} die Lebensdauer des O_u^- - Niveaus (bzgl. Ein-Phonon-Übergang) für $T \rightarrow 0$.

Die Lösung der Differentialgleichungen (C.2) und (C.3) liefert für $N_1(t)$:

$$N_1(t) = \sum_{i=1}^2 B_i \cdot \exp(-t/\tau_i) \quad (C.5)$$

mit B_1 und B_2 konstant, $t \geq 0$, $t = 0$ bei Ende der Anregung

Gemessen wird der strahlende Zerfall des $1u$ - Zustands. Für die Intensität $I(t)$ gilt :

$$I(t) = \frac{N_1(t)}{\tau_1} \quad (C.6)$$

Gleichung (C.6) ist bis auf den Untergrund U identisch mit Gleichung (C.1), die zur Anpassung der Meßkurven benutzt wurde.

Mit Gleichung (C.4), die in diesem Modell die Temperaturabhängigkeit von τ_2 beschreibt, wurde die gemessene Abhängigkeit angepaßt. Parameter sind dabei τ_{02} und $\Delta E'$.

Die durchgezogene Linie in Abb.C.3 zeigt eine solche Anpassung für $\tau_{02} = 107 \mu s$ und $\Delta E' = 5 \times 10^{-2} \text{ meV}$. Diese Werte sind mit den gemachten Annahmen und Abschätzungen vereinbar.

Die Temperaturabhängigkeit von τ_2 wird innerhalb der Fehlergrenzen von diesem Modell wiedergegeben (s.a. Abb.C.3).

Für höhere Temperaturen als 9 K ist zu erwarten, daß auch τ_1 eine Temperaturabhängigkeit zeigt (siehe C.I.). Dann müssen auch Phononenübergänge von $1u$ nach 0_u^- berücksichtigt werden (siehe Abb.C.4), und dieses Modell ist nicht mehr anwendbar.

Trotzdem liefert Gleichung (C.4) für $T = 83 \text{ K}$ und obige Parameter einen Wert für τ_2 ($0.75 \mu s$) in der Größenordnung der hier gemessenen $1.4 \mu s$ (CK 78; s.a. Abb.C.3).

C.III. Zeitaufgelöstes Ar-Emissionsspektrum

Die OL-Bande in festem Argon entspricht Übergängen aus den Niveaus $^1\Sigma_u^+$ und $^3\Sigma_u^+$ in den stark abstoßenden Grundzustand $^1\Sigma_g^+$, was eine Breite der Bande von 550 meV zur Folge hat (s.a. A.II.1).

Da wegen der Breite der Bande eine spektrale Auflösung der Anteile aus den einzelnen Zuständen nicht möglich ist, wurde dies mit Hilfe der verschiedenen Lebensdauern versucht.

Nach der in B.V.2 geschilderten Methode wurden Emissionsspektren aufgenommen, zu denen einmal nur während der Anregung emittierte Photonen beitrugen, ein andermal nur solche, die zwischen $15 \mu s$ und $27 \mu s$ nach Ende der Anregung registriert wurden.

In Abb.C.5 sind die so erhaltenen Emissionskurven über der Energie aufgetragen. Es wurde eine Verschiebung ΔE von $30 \pm 20 \text{ meV}$ gemessen.

Die niederenergetische Emission (gestrichelt in Abb.C.5) entspricht dem Übergang $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ (μs -Lebensdauern τ_1 und τ_2 ; s.a. C.II.).

Zu der in Abb.C.5 durchgezogenen Kurve (höherenergetisch) tragen Emissionen mit ns-Lebensdauer ($^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$) und solche mit μs -Lebensdauer ($^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$) bei.

Da die OL-Bande von festem Argon in Näherung eine Gauß-Funktion darstellt, (CRJ 72), wurde die niederenergetische Emission mit einer Gauß-Kurve angepaßt, die höherenergetische durch eine Summe aus dieser Kurve und einer zweiten Gauß-Funktion, die um ΔE_1 zu höherer Energie verschoben war.

Diese Methode führte nicht zu einem befriedigenden Ergebnis, da die gemessenen Kurven eine deutliche Asymmetrie gegenüber Gauß-Funktionen zeigten.

Es konnte aber eine obere Grenze von 200 meV für die Auf-

spaltung $^1\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_u^+$ abgeschätzt werden. Die Verschiebung der Emissionskurven $\Delta E = 30 \pm 20$ meV ergibt hierfür eine untere Grenze.

Der kürzlich an Ar-Gas gemessene Wert für die Singulett-Triplett-Aufspaltung von 94 meV liegt innerhalb dieser Grenzen (DWH 78).

Auch höherenergetisch als 10.3 eV liegende Emissionen zeitaufgelöst zu messen (s.a. A.III.1), war aus Intensitätsgründen an Argon nicht möglich und wurde daher an Krypton durchgeführt. Diese Messungen sind in Anhang D.I. dargestellt.

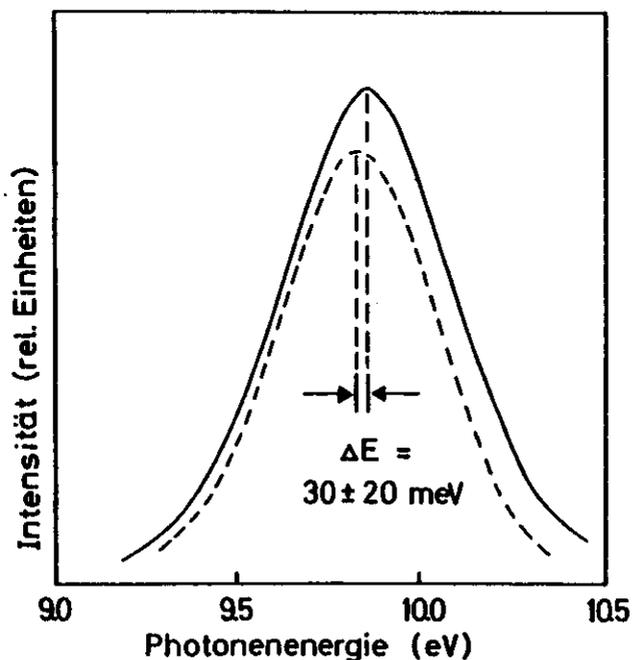


Abb.C.5 Zeitaufgelöstes Emissionsspektrum der OL in festem Argon (— während der Anregung, - - außerhalb der Anregung; Anregungsfrequenz: 12.5 kHz, Anregungsdauer: 10 μ s)

C.IV. Emission von Cl_2 -dotiertem festem Argon

C.IV.1 Vorbereitung und Probenpräparation

Zur Vorbereitung der Messungen wurde das Gaseinlaßsystem für einen Tag mit 100 mbar Cl_2 gefüllt und so passiviert (s.a. D.II.).

Zunächst fiel der Druck um einige mbar, blieb dann aber konstant. Später zeigte sich, daß die verwendeten Kupferdichtungen von einer bräunlichen CuCl_2 - Schicht überzogen waren.

Die gewünschten Chlor-Argon-Mischungen wurden wie in Abschnitt B.VI.2 beschrieben hergestellt.

Nach ca. 30 Minuten Durchmischen wurden die Proben bei 4.4 K aufgefroren (s.a. B.VI.2).

C.IV.2 Beobachtete Emissionen

Mit ungeladener Elektronenstrahl-Anregung wurde die Emission von 1070 Å bis 5200 Å an folgenden Proben untersucht :

$$\text{Ar} : \text{Cl}_2 = 100 : 0.5, 100 : 0.7, 100 : 3, \\ 100 : 5, 100 : 10 ;$$

Die beobachteten Emissionen sind in Tab.C.2 aufgeführt.

Die intensivste Emissionsbande ist zu Beginn der Messung (Zeit t_0) bei allen Proben die bekannte breite Emission des Argon bei 1260 Å, die bereits in Abb.C.1 dargestellt wurde (Nr.1 in Tab.C.2).

Es konnte beobachtet werden, daß mit zunehmender Bestrahlungsdauer die Argonemission schwächer wird und neue, niederenergetischere Emissionen auftreten.

Die neuen Emissionen liegen bei 1346 ± 5 Å und 1378 ± 5 Å (Nr.2 in Tab.C.2).

Die Abnahme der Intensität bei Emission Nr.1 und die Zunahme bei

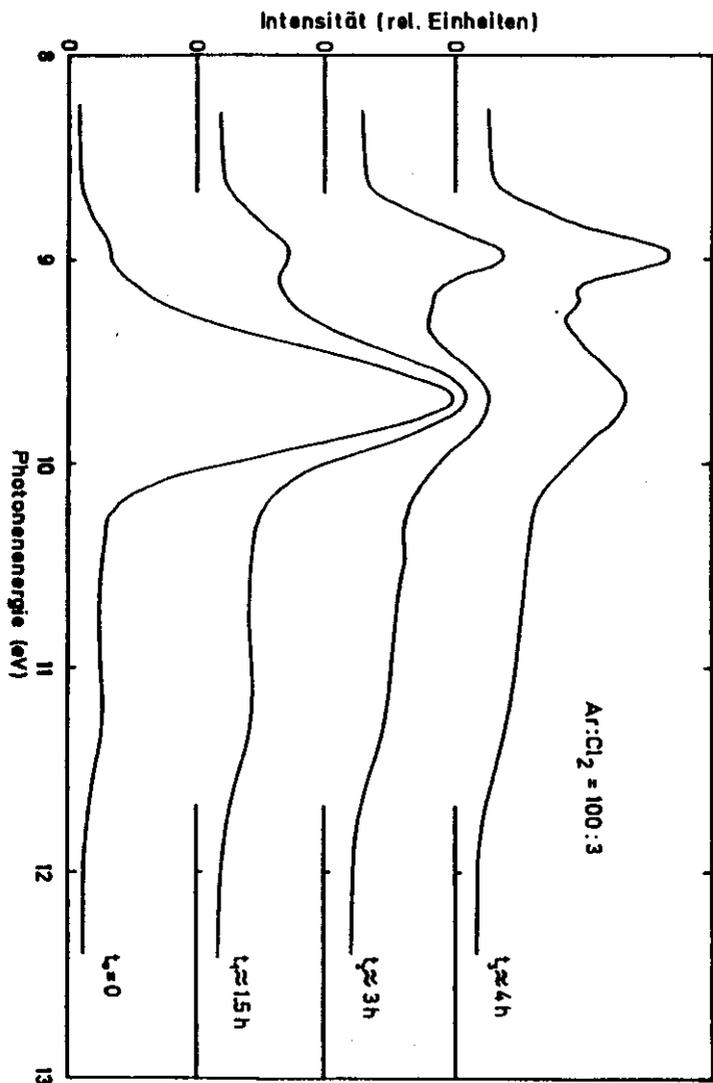


Abb.C.6 Abhängigkeit der Emissionen Nr.1 und Nr.2 von der Bestrahlungszeit ($T = 4.5 \text{ K}$)

Nr.	Maximum (\AA)	Breite d. Emission (fwhm in \AA)	Abhängigkeit v. d. Bestrahlungszeit	Bemerkung
1	1260	80	ja	Emission Nr.2 tilgt Nr.1
2	1346 1378	30	ja	
3	1950	-	-	} Cl_2 -Konzentration $< 1\%$
	2100	-	-	
	2200	-	-	
4	2580	300	nicht beobachtet	

Tab.C.2 Emissionen von Cl_2 -dotiertem festem Argon ($T = 4.5 \text{ K}$)

Nr.2 in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit zeigt Abb.C.6 für $\text{Ar} : \text{Cl}_2 = 100 : 3$. Die Zeit t_0 bezeichnet den Beginn der e^- -Bestrahlung. Für $t \geq t_3$ konnte keine weitere Veränderung der relativen Intensitäten von Emission Nr.1 und Nr.2 beobachtet werden.

Die beobachtete Tilgung der Ar-Emission (Nr.1) zugunsten der Emission Nr.2 hängt außer von der Bestrahlungszeit in zweifacher Hinsicht von der Cl_2 -Konzentration ab.

Zum einen wird die in Abb.C.6 dargestellte Entwicklung mit zunehmender Cl_2 -Konzentration schneller. Während z.B. für ca. $3\% \text{ Cl}_2$ at $t = t_3 - t_0 \approx 4\text{h}$ ist, liegt die Größenordnung der entsprechenden Zeitdifferenz für $\text{Ar} : \text{Cl}_2 = 100 : 10$ bei einigen Minuten.

Zum anderen hängt das sich am Ende dieser Entwicklung einstellende Intensitätsverhältnis zwischen der Ar-Emission einerseits und den neuen Emissionen andererseits von der Cl_2 -Konzentration ab.

Abb.C.7 zeigt Emissionsspektren für verschiedene Konzentrationen, die jeweils aufgenommen wurden, als an den relativen Intensitäten der Emissionen Nr.1 und Nr.2 keine Veränderungen mehr auftraten ($t \geq t_3$).

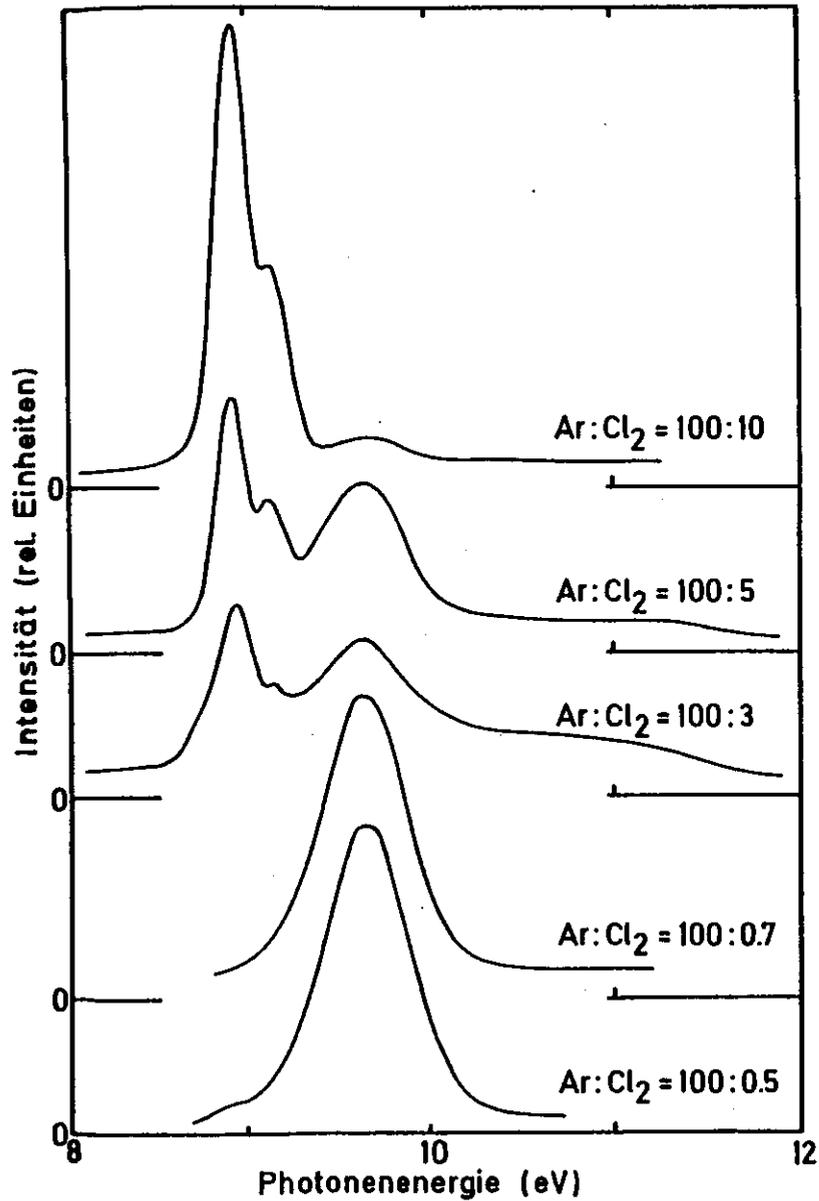


Abb.C.7 Konzentrationsabhängigkeit der Emissionen Nr.1 und Nr.2 ($T = 4.5 \text{ K}$; $t = t_3$, siehe Text)

Die in Abb.C.6 und Abb.C.7 dargestellte Konzentrations- und Zeitabhängigkeit der Emissionen Nr.1 und Nr.2 war reproduzierbar.

Da die Emissionen durch Kontamination der Probe wie auch früher beobachtet (HSZ 76) insgesamt schwächer werden, wurden die Kurven in Abb.C.6 und Abb.C.7 auf die integrale Intensität zwischen 8.5 eV und 10.5 eV normiert.

Eine weitere breite Emissionsbande wurde im Längeren festgestellt (Nr.4 in Tab.C.2). Das Maximum liegt bei 2580 \AA und die Breite beträgt 300 \AA (fwhm).

Diese Bande zeigt weder eine deutliche Abhängigkeit von der Cl_2 - Konzentration noch konnten irgendwelche zeitlichen Veränderungen beobachtet werden. Sie trat vom Beginn der Anregung an bei allen Konzentrationen auf.

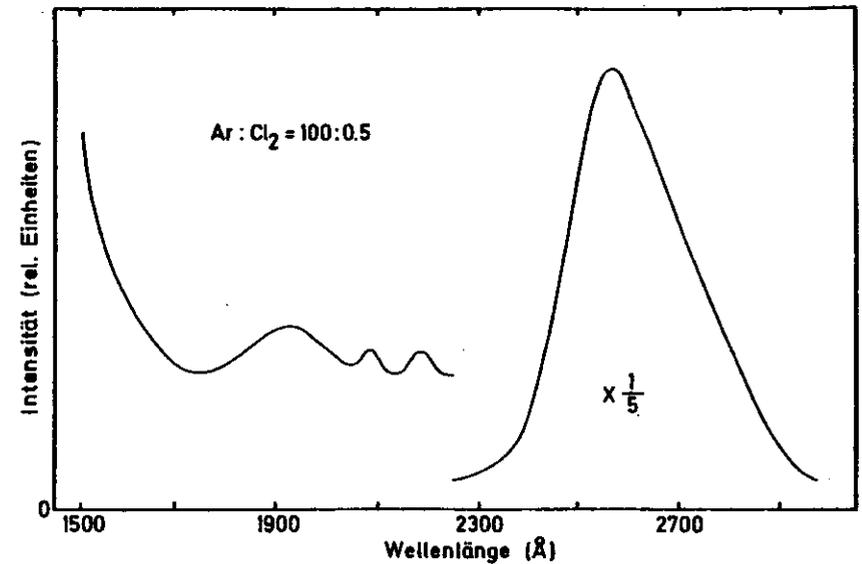


Abb.C.8 Emissionsspektrum von Cl_2 -dotiertem festem Argon von 1500 \AA bis 3000 \AA ($T = 4.5 \text{ K}$)

Abb.C.8 zeigt diese Emission ebenso wie drei wesentlich schwächere Emissionen bei 1950 Å, 2100 Å und 2200 Å (Nr.3 in Tab.C.2).

Die Strukturen bei 2100 Å und 2200 Å konnten nur bei kleinen Cl₂ - Konzentrationen (Ar : Cl₂ = 100 : 0.7 und 100 : 0.5) registriert werden.

Die breite Bande bei 1950 Å trat bei allen untersuchten Chlor-konzentrationen auf. Da sie auch praktisch unverändert in einem Test ohne Chlor zu beobachten war, bei früheren Messungen aber nicht beobachtet wurde, scheint es sich um Lumineszenz einer Verunreinigung zu handeln.

Die Wellenlänge $\lambda = 2580 \text{ \AA}$ (Emission Nr.4) liegt fast genau bei 1260 Å (Nr.1) in 2.Ordnung des Monochromators. Daher war zu prüfen, welchen Anteil an der 2580 Å -Emission die 2.Ordnung der 1260 Å - Ar - Emission hat. Dazu wurde, wie in Abschnitt B.V.1 erläutert, der Raum vor dem Photomultiplier belüftet und so ein Kontrollspektrum gemessen (Abb.C.9).

Da die Luft als Kantenfilter wirkt (Transmission für $\lambda = 1900 \text{ \AA}$), ist man sicher, ohne die 2.Ordnung der 1260 Å - Emission zu messen. Abb.C.9 zeigt deutlich, daß nur ein geringer Teil der Intensität bei 2580 Å 2.Ordnung ist.

C.IV.3 Zuordnung der Emissionen

Als Emissionszentren kommen prinzipiell folgende angeregte Atome und Moleküle in Frage : Ar₂^{*}, Cl₂^{*}, Cl^{*}, ArCl^{*}, Ar₂Cl^{*}. Hinzu kommen noch Atome und Moleküle aus Verunreinigungen der zur Probenpräparation benutzten Gase.

Aus Messungen an reinem Argon ist die 1260 Å - Emission (Nr.1 in Tab.C.2) bekannt und kann dem Ar₂^{*} - Excimer zugeordnet werden (siehe A.II.1 und C.I.).

Die Emissionsbande bei 2580 Å (Nr.4) kann durch Übergänge im Cl₂ - Molekül erklärt werden.

Von P.Venkateswarlu wurde an Chlorgas bei 2600 Å eine Emissionsbande gemessen (V 47). Diese Bande ordnet er dem Übergang vom

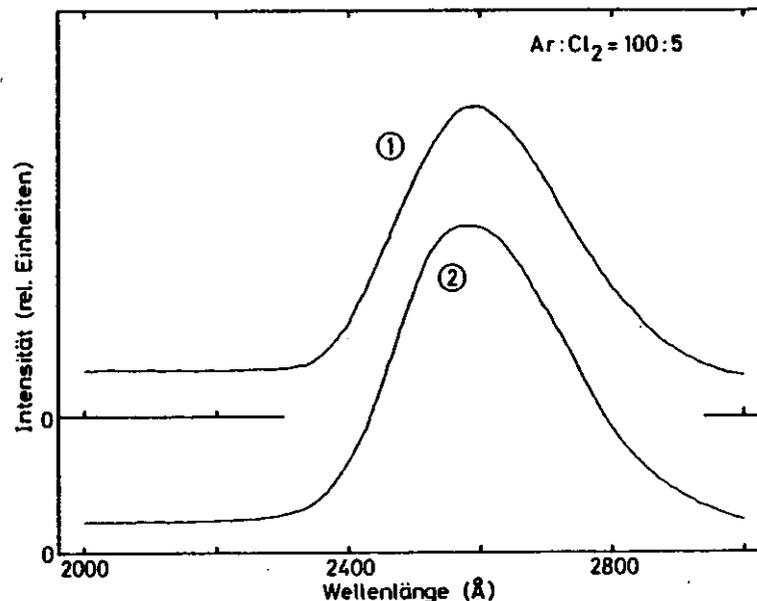


Abb.C.9 2580 Å - Emission in Cl₂-dotiertem festem Argon (T = 4.5 K ; ① ≙ ohne 2. Ordnung der 1260 Å - Argonemission ; ② ≙ mit 2. Ordnung)

Molekül-Zustand ³Π_{1g} zu dem tiefer liegenden System von 7 Ungerade-Zuständen zu (siehe A.II.2).

Auch in Ar-Cl₂-Mischungen wurde in der Gasphase eine breite Emission bei 2600 Å (350 Å fwhm) beobachtet, die von den Autoren ebenso wie in V 47 interpretiert wird (CP 76).

Für die Zuordnung der Emission Nr.4 (2580 Å) zu dem selben Übergang spricht neben der guten Übereinstimmung in der spektralen Lage auch die beobachtete Halbwertsbreite (300 Å fwhm), da der Übergang im Chlormolekül in eine Schar abstoßender Potentialkurven führt. Die im Vergleich zur Gasphase kleinere Halbwertsbreite in Cl₂-dotiertem festem Argon läßt sich qualitativ aus der tiefen Proben temperatur von 4.5 K verstehen.

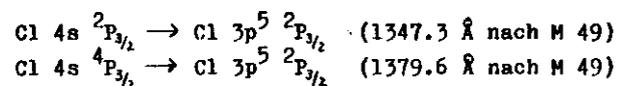
Möglich wäre auch ein Beitrag zu dieser Bande durch Ar_2Cl^* -Emission. Im Gas wurde diese Emission bei 2500 Å gemessen (LIMNH 78).

Die starke Abhängigkeit der Emissionen bei 1346 Å und 1378 Å (Nr. 2 in Tab.C.2) von der Bestrahlungszeit (Abb.C.6) läßt darauf schließen, daß die Leuchtzentren erst durch die Bestrahlung mit Elektronen gebildet werden.

Damit können Übergänge im Cl_2 -Molekül als Ursache für diese Emission ausgeschlossen werden. Es bleiben als Erklärungsmöglichkeiten angeregte Cl-Atome oder ArCl^* .

Da die Emissionen des ArCl^* -Excimers im Gas bei 1690 Å und 1750 Å liegen (GT 74), würde diese Interpretation die sehr große Matrixverschiebung von 1.9 eV beinhalten.

Eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den Meßwerten zeigen folgende Übergänge im Chloratom :



Da die gemessenen Emissionen bei 1346 Å/1378 Å eine Breite von etwa dem Doppelten der Auflösung haben, scheinen auch Übergänge von benachbarten Cl-Niveaus nach $3p^5 \ 2P_{1/2}, 3/2$ einen Beitrag zu liefern (siehe Abb.A.2).

Die Dominanz der Übergänge mit $J = 3/2 \rightarrow J = 3/2$ wurde auch an Ar- Cl_2 -Mischungen in der Gasphase beobachtet (KPS 77).

Für die sehr schwachen Emissionen bei 1950 Å, 2100 Å und 2200 Å (Nr. 3 in Tab.C.2) existiert keine schlüssige Erklärung.

Denkbar wäre, daß die 2100 Å- und 2200 Å-Emissionen (energetischer Abstand : 0.26 eV) stark matrixverschobene ArCl^* -Emissionen (im Gas : 1690 Å, 1750 Å, energetischer Abstand : 0.25 eV) darstellen. Gegen diese Interpretation spricht aber die dann anzunehmende Rotverschiebung von nahezu 1.5 eV.

Zwar wurde in Ar-Matrix für KrF^* eine Rotverschiebung gegenüber der Gasphase von 0.22 eV und für XeF^* von 0.5 eV beobachtet

(BE 75/2, AA 76), dennoch scheint ein Wert von 1.5 eV die Interpretation der 2100 Å/2200 Å-Bande als ArCl^* -Emission auszuschließen.

Eine andere Erklärung dieser beiden Emissionen wären schwache Übergänge im Cl_2 -Molekül.

Möglicherweise resultieren die Zentren der Emissionen bei 1950 Å, 2100 Å und 2200 Å auch aus Verunreinigungen der zur Probenpräparation verwendeten Gase.

C.IV.4 Modell für die Anregung der emittierenden Niveaus

Die Anregung der 2580 Å- Cl_2 -Emission läßt sich durch direkte Anregung des Cl_2 -Moleküls oder durch Förster-Dexter-Energieübertrag (A 76) von Ar_2^* zum Chlormolekül erklären. Die Bildung von Ar_2^* im Ar-Festkörper ist in Abschnitt A.II.1 beschrieben.

Obgleich die direkte Anregung von Cl_2 -Molekülen nicht ausgeschlossen werden kann, sprechen folgende Argumente für Energieübertrag von Ar_2^* zum Cl_2 :

1. Die beobachtete Tilgung der Ar_2^* -Emission in Abhängigkeit von der Cl_2 -Konzentration (Abb.C.7) läßt sich qualitativ durch den Energieübertrag verstehen.
2. Lee und Walsh haben an Cl_2 zwischen 1261 Å und 1265 Å starke Absorptionen gemessen (LW 59). Diese Chlorabsorption fällt spektral praktisch mit der Ar_2^* -Emission zusammen.
3. Aus den Potentialkurven des Chlors (Abb.C.10) entnimmt man, daß der Energieübertrag zu Cl_2 -Moleküle im $^3\Pi_{1g}$ -Zustand führen könnte (Unsicherheit in der Lage dieses Zustands, s.a. A.II.2). Emissionen aus diesem Zustand dienen zur Erklärung der beobachteten 2580 Å-Emission.
4. Die Energieübertrag-Vorstellung wird auch durch Beobachtungen an Ar- Cl_2 -Mischungen in der Gasphase gestützt (CP 76). In dieser Arbeit kommen Chen et al. zu dem Ergebnis, daß der Chloremission bei 2600 Å ein Energieübertrag von Ar_2^* zum Cl_2 -

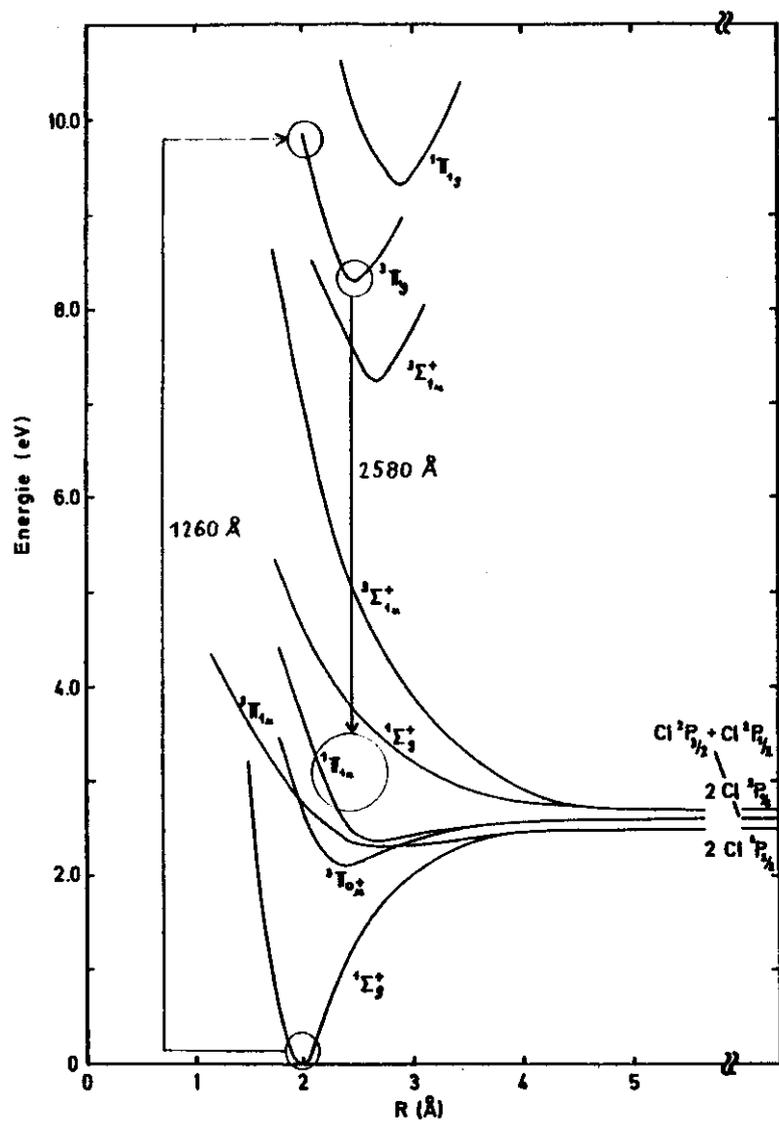


Abb.C.10 Potentialkurven des Cl_2 -Moleküls (V 47, N 50)
Die Pfeile symbolisieren den Energietransfer von Ar_2^* (1260 Å) und die 2580 Å -Emission

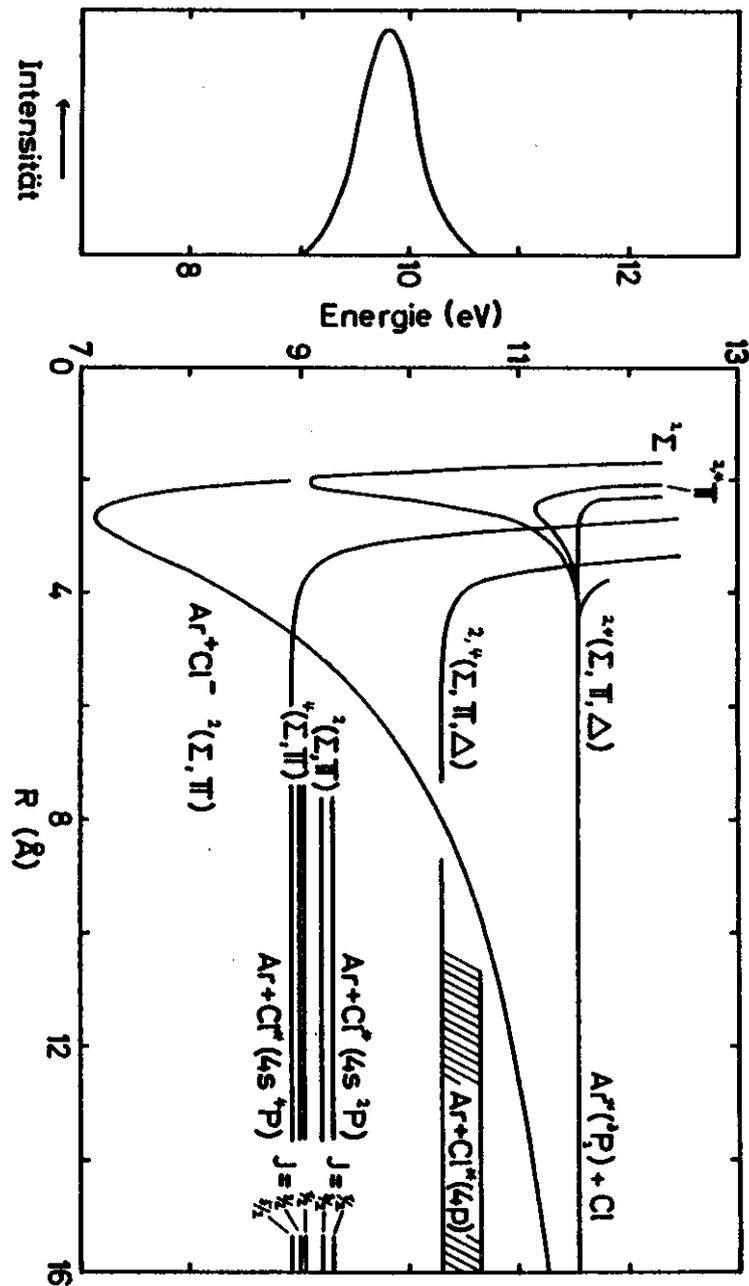


Abb.C.11 Potentialkurven einiger angeregter Zustände des ArCl (KPS 77) und 1260 Å - Emission des Ar_2^*

Molekül vorausgehen muß, da die für die Ar_2^* -Emission bei 1260 Å gemessene μs -Lebensdauer auch das Abklingen bei 2600 Å bestimmt.

Die 2600 Å-Emission wird außerdem mit zunehmendem Argondruck von $P_{\text{Ar}} = 220$ Torr über 500 Torr bis 780 Torr intensiver (CP 76). Die 1260 Å- Ar_2^* -Emission nimmt in reinem Argon in ähnlicher Weise mit dem Druck an Intensität zu (TH 72).

Da die Endzustände der beobachteten 2580 Å-Emission abstoßende Potentialkurven haben, die in Abb.C.10 zwischen den abstoßenden Kurven $^3\Pi_{u,k}$ und $^1\Sigma_g^+$ liegen (s.a. A.II.2), dissoziiert das Chlor-molekül in Atome in den Zuständen $^2P_{3/2}$ (Grundzustand) und $^2P_{1/2}$. Aus der Lage der Potentialkurven folgt, daß die Atome bis zu 1 eV kinetische Energie erhalten. Da ihnen damit im Vergleich zur Bindungsenergie des Ar-Kristalls von 0,08 eV/Atom (K 73) sehr viel Energie zur Verfügung steht, ist die vollständige Trennung der Chloratome sicher ein wahrscheinlicher Prozeß.

So entsteht eine zunächst mit der Bestrahlungszeit steigende Konzentration von isolierten Cl-Atomen im Ar-Kristall. Später stellt sich wegen der Rekombination von Cl-Atomen zu Molekülen ein Gleichgewicht zwischen der Cl_2 - und der Cl-Konzentration ein.

Mit steigender Konzentration von isolierten Cl-Atomen im Ar-Festkörper wird auch zunehmend Energietransfer von Ar_2^* in das System Ar-Cl möglich, was die 1260 Å-Emission noch stärker tilgt.

Abb.C.11 zeigt, daß Energietransfer von Ar_2^* ins Ar-Cl-System für $R_{\text{Ar-Cl}} \approx 3,76$ Å (Abstand nächster Nachbarn im Ar-Kristall, s.a. Tab.A.1) in eine Schar abstoßender Potentialkurven führt, so daß als Ergebnis Ar-Atome im Grundzustand und Cl-Atome in den ersten angeregten Niveaus $4s^2P_{1/2, 3/2}$ und $4s^4P_{1/2, 3/2, 5/2}$ entstehen.

Die Emissionen bei 1346 Å und 1378 Å wurden Übergängen von diesen Niveaus in den Grundzustand $3p^5^2P_{3/2}$ zugeordnet.

Die Annahme, daß die Bildung von angeregten Chloratomen und deren strahlender Zerfall in den Cl-Grundzustand wesentlich schneller ist als der Übergang in den Ar^+Cl^- -Molekülzustand (Ladungstransfer, s.a. Abb.C.11), könnte erklären, daß die Emission des ArCl^* -Excimers nicht beobachtet wurde.

Das in diesem Abschnitt geschilderte Modell ist in Abb.C.12 schematisch dargestellt. Dieses Modell würde sowohl die Emissionen bei 1346 Å und 1378 Å wie auch die bei 2580 Å erklären. Außerdem wäre die Abhängigkeit der ersten beiden Emissionen von der Bestrahlungszeit und der Cl_2 -Konzentration plausibel, da die emittierenden Atome erst durch Bestrahlung aus Chlormolekülen gebildet werden müssen.

Die Tatsache, daß an der 2580 Å- Cl_2 -Emission keine Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit beobachtet wurde, deutet darauf hin, daß das Gleichgewicht der Reaktion $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{Cl}$ Überwiegend auf der Cl_2 -Seite liegt.

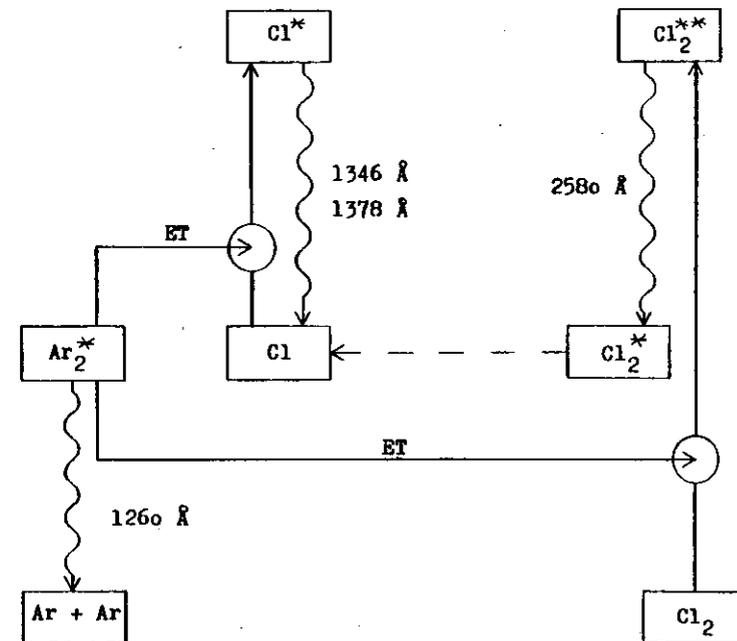


Abb.C.12 Modell für die Anregung der Emissionen bei 1260 Å, 1346 Å, 1378 Å und 2580 Å

Das Modell geht von primär erzeugten Ar_2^* -Molekülen aus (e^- -Anregung). Durchgezogene Linien bezeichnen Energietransfer-Prozesse (ET), Wellenlinien optische Emissionen und die gestrichelte Linie Dissoziation.

C.V. Abklingzeiten in Cl₂-dotiertem festem Argon

Zur Überprüfung des im vorigen Abschnitt dargestellten Modells wurden die Lebensdauern der Emissionen bei 1260 Å und 1378 Å gemessen.

Da die relativen Intensitäten dieser Emissionen stark von der Bestrahlungszeit abhängen (s.a. C.IV.2), andererseits aber die Intensität insgesamt abnimmt (Verunreinigung der Probenoberfläche), war

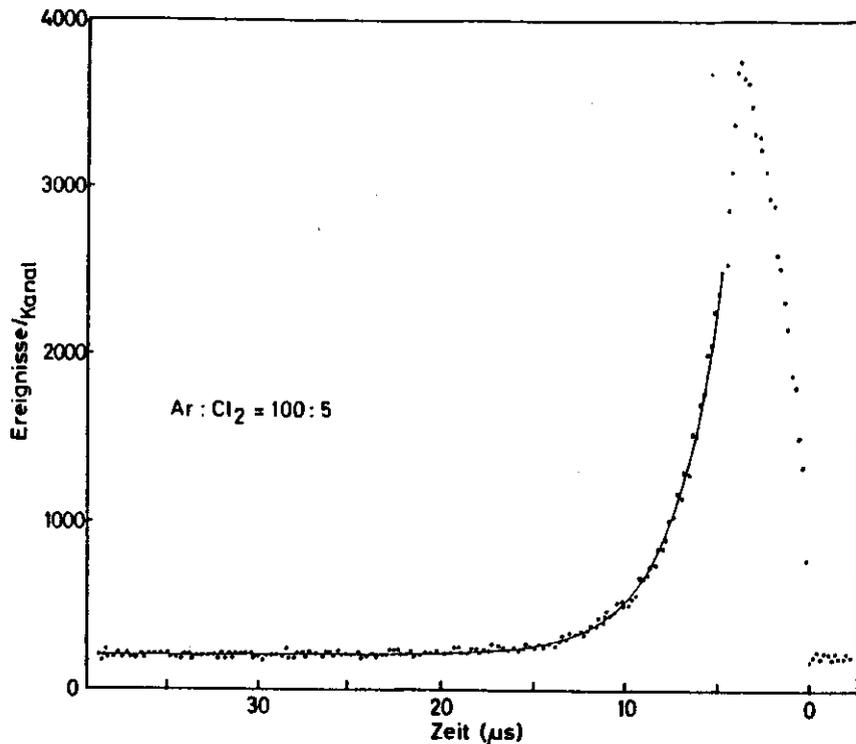


Abb.C.13 Abklingkurve der Cl-Emission bei 1378 Å (T = 4.5 K)
Anregungsfrequenz : 20 kHz ; Länge d. Anregung :
4 µs

es schwierig, stabile Bedingungen für die Lebensdauermessungen herzustellen. An Proben Ar : Cl₂ = 100 : 5 konnte dies erreicht werden. Vor und nach den Lebensdauermessungen wurden Emissionsspektren der beteiligten Banden aufgenommen und auf Veränderungen überprüft.

Beschreibt das Modell aus Abschnitt C.IV.4 die Verhältnisse im Cl₂-dotierten Argonfestkörper richtig, so müßten die µs-Lebensdauern in der 1260 Å - Ar₂^{*}-Emission verkürzt werden, da der Energietransfer zum Cl₂ ein zusätzlicher Entvölkerungsprozeß des ³Σ_u⁺-Zustands ist (s.a. C.II.).

Dies wurde durch das Experiment auch qualitativ bestätigt. Weitergehende Aussagen waren hier wegen der geringen Zahl von Nutzpulsen im Verhältnis zur Dunkelpulsrate nicht möglich (s.a. B.V.1 und Abb.C.7).

In der 1378 Å - Cl-Emission stand mehr Intensität für die Lebensdauermessung zur Verfügung. Eine Abklingkurve dieser Emission zeigt Abb.C.13.

Diese Kurve wurde wie in Abschnitt C.I. beschrieben durch Gleichung (C.1) angepaßt (durchgezogene Linie in Abb.C.13).

Die Anpassung ergab $\tau_1' = 2.6 \mu\text{s}$ und $\tau_2' = 8.0 \mu\text{s}$. Eine weitere Messung der Abklingkurve bei 1378 Å mit gespreizter Zeitachse lieferte für τ_1' 2.5 µs und eine sehr kurze Zeit (Größenordnung : einige 10 ns).

Der Fehler von τ_1' wird auf $\pm 0.4 \mu\text{s}$ und der von τ_2' auf $\pm 1.5 \mu\text{s}$ geschätzt.

Die Zeiten τ_1' und τ_2' können als verkürzte Werte der Lebensdauern τ_1 und τ_2 in der OL von reinem Argon interpretiert werden (siehe C.I.). Dies wäre ein Argument für die in C.IV.4 dargestellte Anregung des 4s ⁴P_{3/2}-Cl-Niveaus durch Energietransfer von Ar₂^{*}, obwohl wegen der Breite der 1260 Å-Bande (siehe Tab.C.2) nicht ausgeschlossen werden kann, daß ein Teil der bei 1378 Å gemessenen Photonen zu der Ar₂^{*}-Emission gehören.

C.VI. Zusammenfassung der Ergebnisse

C.VI.1 Festes Argon

In der 1260 Å -Emission von festem Argon wurden Lebensdauern im µs-Bereich und deren Temperaturabhängigkeit untersucht.

Es wurden zwei Lebensdauern τ_1, τ_2 beobachtet. τ_1 ist im untersuchten Bereich (4.4 K - 9.1 K) konstant (Mittelwert : $2.75 \pm 0.07 \mu s$). Eine Verkürzung von τ_1 zu höheren Temperaturen ab ca. 7 K wäre mit den Messungen vereinbar.

τ_2 nimmt von 13.7 µs bei 4.5 K auf 5.8 µs bei 9.1 K ab.

Die konstante Zeit τ_1 wird als strahlende Lebensdauer des 1_u -Zustands des Ar_2^* -Excimers interpretiert, die temperaturabhängige Zeit τ_2 durch Phononen-Übergänge von 0_u^- nach 1_u .

Ein zeitaufgelöstes Spektrum der 1260 Å-Bande lieferte als untere Grenze für den energetischen Abstand von $^1\Sigma_u^+(0_u^+)$ zu $^1\Sigma_u^+(1_u, 0_u^-)$ 30 meV. Als obere Grenze wurden 200 meV abgeschätzt.

C.VI.2 Cl₂-dotiertes festes Argon

Für Konzentrationen von 0.5% bis 9.1% Cl₂ in festem Argon wurden Emissionsspektren zwischen 1070 Å und 5200 Å gemessen.

Es wurden folgende Emissionen beobachtet (s.a. Tab.C.2) :

1. 1260 Å -Ar-Emission (m-STE) mit anschließenden höher-energetischen Emissionen (m-STE*)
2. 1346 Å/1378 Å -Emission

Diese Emissionen werden Übergängen im Cl-Atom zugeordnet :

$$4s \ 2P_{1/2} \rightarrow 3p^5 \ 2P_{3/2} \ (1346 \ \text{Å})$$

$$4s \ 4P_{3/2} \rightarrow 3p^5 \ 2P_{3/2} \ (1378 \ \text{Å})$$

3. Sehr schwache Strukturen mit Maxima bei 1950 Å, 2100 Å und 2200 Å

Für diese Emissionen existiert keine sichere Zuordnung.

4. 2580 Å - Emission

Diese Bande mit einer Halbwertsbreite von 300 Å wird den bekannten Übergängen im Cl₂-Molekül von $^3\Pi_g$ in eine Schar von Ungerade-Zuständen zugeordnet (siehe Abb.C.10).

Die Emissionen unter 2. werden mit zunehmender Bestrahlungszeit und Cl₂-Konzentration intensiver, die Intensität der 1260 Å -Bande (Nr.1) nimmt entsprechend ab.

Diese Beobachtung wird durch Energietransfer von Ar_2^* -Excimer zum Cl₂-Molekül erklärt.

Der Zerfall des angeregten Cl₂-Niveaus (2580 Å -Emission) führt zur Dissoziation des Moleküls. Die Anregung von im Ar-Kristall isolierten Cl-Atomen erklärt dann die Emissionen bei 1346 Å und 1378 Å (s.a. Abb.C.12).

Die Tatsache, daß das Abklingen der 1378 Å -Emission von nahezu den gleichen Lebensdauern wie das der 1260 Å - Emission in reinem Argon bestimmt wird, läßt darauf schließen, daß auch die Anregung der Cl-Atome durch Energietransfer von Ar_2^* erfolgt.

Die Emissionen des $ArCl^*$ -Excimers konnten nicht beobachtet werden.

D. Anhang

D.I. Zeitaufgelöstes Emissionsspektrum von festem Krypton im Bereich der "Hot Luminescence"

Da ein zeitaufgelöstes Emissionsspektrum im Bereich der "Hot Luminescence" (m-STE*) aus Intensitätsgründen an festem Argon nicht möglich war, wurden entsprechende Messungen an Kr-Proben durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte wie bei Argon (B.VI.2).

In dem interessierenden Bereich war die Zählrate etwa 2 Größenordnungen kleiner als im Maximum der Hauptemissionsbande (bei Kr : 1470 Å).

Durch die gepulste Anregung (10 µs, 10 kHz) geht eine Größenordnung und durch das Gaten des Diskriminators (siehe Abschnitt B.V.2) eine halbe bis eine weitere Größenordnung an Intensität verloren, so daß mit einer Zählrate von etwa 10 - 50 Ereignissen pro Sekunde gemessen werden mußte.

Abb.D.1 zeigt zeitaufgelöste Emissionsspektren von festem Krypton (T = 4.5 K) zwischen 1000 Å und 1400 Å.

1 µs nach Ende der Anregung ist an festem Kr ($\tau_1 = 7$ ns, $\tau_2 = 3$ µs und $\tau_3 = 7$ µs bei T = 5 K, J 78) praktisch keine Emission zwischen 1100 Å und 1350 Å zu beobachten (Kurve ② in Abb.D.1).

Dies war zu erwarten und bestätigt die Modellvorstellung über die Emissionszentren in festen Edelgasen (siehe A.III.1). Die breite Bande zwischen 1100 Å und 1350 Å, die unter den drei Strukturen (FE, a-STE) in Spektrum ① in Abb.D.1 liegt, wird als Emission aus dem vibronisch angeregten m-STE interpretiert (J 78, s.a. A.II.1).

Diese Emission sollte zeitlich vor der Relaxation in das m-STE und dessen strahlendem Zerfall liegen und daher nur während der

Anregung beobachtbar sein (vergleiche A.III.1), was durch diese Messungen experimentell bestätigt wurde.

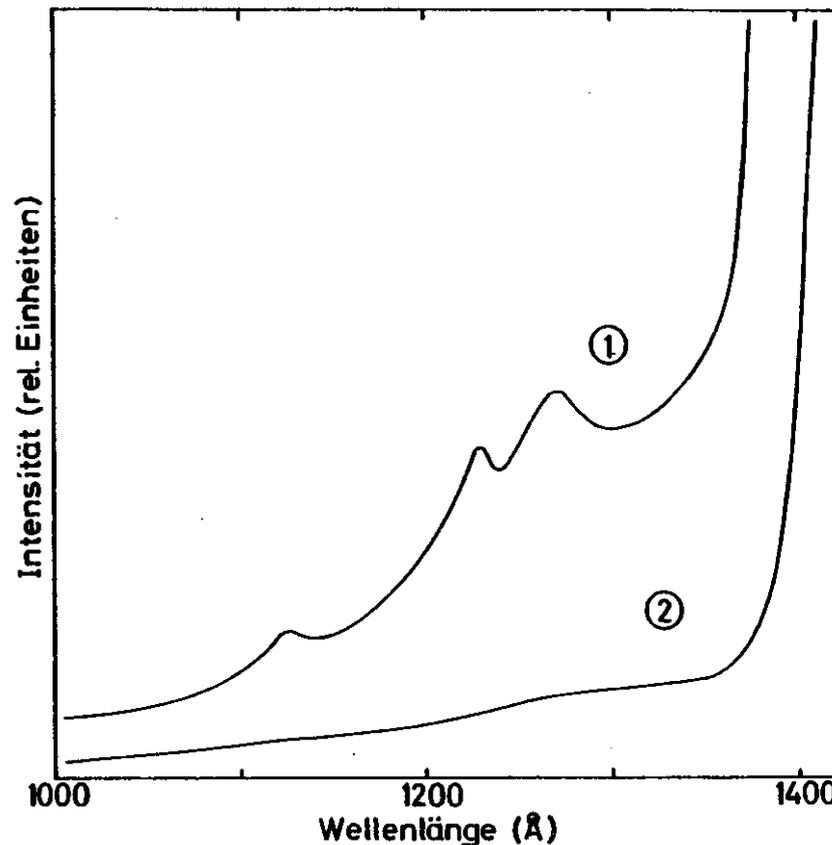


Abb.D.1 Zeitaufgelöstes Emissionsspektrum von festem Krypton (T = 4.5 K)

Anregungsfrequenz : 10 kHz ; Anregungsdauer : 10 µs
 ① $\hat{=}$ während d. Anregung; ② $\hat{=}$ 1 µs nach Ende der Anregung

D.II. Eigenschaften der Halogene (GE 76)

Besondere Probleme entstehen bei physikalischen Experimenten mit Fluor, Chlor und Brom aus deren starker chemischer Reaktionsfähigkeit.

Da die Elektronegativität in der Gruppe der Halogene von Fluor über Chlor und Brom zu Jod hin abnimmt (siehe Tab.D.1), sollten die Schwierigkeiten bei elementarem Fluor am größten sein und sollen daher hier ausführlich behandelt werden.

Die chemische Aggressivität von F₂ hat für den Experimentator zwei wichtige Aspekte.

Zum einen muß dies bei der Auswahl der Werkstoffe berücksichtigt werden, mit denen bei der Probenpräparation gearbeitet wird und zum anderen müssen einige Vorkehrungen für die Sicherheit bei der Arbeit getroffen werden, da sowohl F₂ als auch Cl₂ und Br₂ hochgradig giftig sind.

Kontakt mit dem unter Normalbedingungen gasförmigen Fluor oder Chlor oder auch mit Bromdämpfen führt je nach Konzen-

	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Elektronegativität nach Pauling	4.0 ¹⁾	3.0 ¹⁾	2.8 ¹⁾	2.4 ¹⁾
MAK - Wert	0.1 ppm ³⁾	0.5 ppm ³⁾²⁾	0.1 ppm ²⁾	0.1 ppm ²⁾
Geruchsschwelle	0.5 - 1.5 ppm ³⁾	0.02-5 ppm ²⁾ 1 - 3 ppm ³⁾	0.003 ppm ²⁾	-

Tab.D.1 Eigenschaften der Halogene

1)SCH 67 ; 2)KB 75 ; 3)GE 76

tration zu Reizungen oder Verätzungen der Haut, der Luftwege und der Schleimhäute. Bei Chlor oder Fluor in der Atemluft machen sich als erste Symptome Reizungen von Nase, Mund, Rachen und Augen bemerkbar.

Die Inhalation größerer Mengen führt zu Halsschmerzen, Husten und akuten Atemschwierigkeiten.

Für Chlor ist die Wirkung verschiedener Konzentrationen in Luft bekannt :

- 1000 ppm : Lebensgefahr bereits nach einigen tiefen Atemzügen
- 100 ppm : kann zu lebensgefährlichen Verletzungen führen
- 40-60 ppm : führt bei längerer Einwirkung (≈ 30 min) zu schweren Verletzungen
- 30 ppm : starker Husten
- 5 ppm : Reizung des Rachens; längere Einwirkung kann zu Bronchialleiden führen und Tuberkulose begünstigen
- 1 - 3 ppm : charakteristischer Geruch; Reizung von Augen und Nase

Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK - Wert), d.h. die maximale, gesetzlich zulässige Konzentration an einem Platz, an dem 8 Stunden am Tag und 40 Stunden in der Woche gearbeitet wird, ist für die einzelnen Halogene in Tab.D.1 aufgeführt.

Als Schutz gegen Unfälle muß das Labor gekennzeichnet werden und gut lüftbar sein (kleine Lecks in der Apparatur !). Arbeiten an einer halogengefüllten Anlage sollten mit Schutzbrille und -handschuhen ausgeführt werden, da aus Lecks entwichenes Gas sich in Verbindung mit der Luftfeuchtigkeit als entsprechende Halogen-Wasserstoff-Säure auf der Apparatur niederschlägt.

Für Erste-Hilfe-Maßnahmen nach einem Unfall sollten zumindest Schutzmaske und Augenwaschflasche vorhanden sein.

Entscheidend für eine sichere Handhabung der Halogene sind geeigneter Aufbau und Bedienung der Apparatur und die Verwendung geeigneter Werkstoffe.

Wegen seiner starken Elektronegativität reagiert elementares Fluor praktisch mit allen Elementen und chemischen Verbindungen

Werkstoff	Fluor	Chlor		Brom	
	a	a	b	a	b
Aluminium	A; T < 400°C	B	C	C	C
Blei	B; T = 100°C	A	A	A	C
Edelstahl	B; T < 400°C ¹⁾	B	B	C	C
Gold	A; T < 400°C	A	A	C	C
Inconel (Ni-Cr-Leg.)	B; T < 500°C ¹⁾	A	C	B	C
Kupfer	B; T < 400°C ¹⁾	A	C	A	C
Molybdän	C; T = 20°C	A	B	-	-
Monel (Ni-Cu-Leg.)	A; T < 600°C ¹⁾	A	B	A	C
Nickel	A; T < 400°C	A	C	A	C
Platin	A; T < 270°C C; T = 400°C	C	B	C	C
Wolfram	C; T = 20°C	-	-	-	-
Silber	C; T < 400°C	A ²⁾	-	B ²⁾	-

Tab.D.2 Resistenz von Metallen und Legierungen gegen Fluor, Chlor und Brom
 A $\hat{=}$ gute Resistenz; B $\hat{=}$ weniger gute Resistenz
 C $\hat{=}$ schlechte Resistenz
 a $\hat{=}$ wasserfrei; b $\hat{=}$ bei Anwesenheit v. Wasser
 Die Angaben entstammen GE 76 soweit nicht anders gekennzeichnet (¹⁾ $\hat{=}$ ML 48; ²⁾ $\hat{=}$ TC 60).

Werkstoff	Fluor	Chlor	Brom
Glas	A ¹⁾	A ²⁾	A ²⁾
Polytetrafluor- äthylen (Teflon)	A; T 50 C	A	A
Polytrifluorchlor- äthylen (Kel-F)	B	A	A
Polyvinylchlorid (PVC)	C	B	C
Viton	- ³⁾	A	A ⁴⁾

Tab.D.3 Resistenz von Glas und Kunststoffen gegen Fluor, Chlor und Brom
 A $\hat{=}$ gute Resistenz; B $\hat{=}$ weniger gute Resistenz
 C $\hat{=}$ schlechte Resistenz
 Die Angaben entstammen GE 76 soweit nicht anders gekennzeichnet.
¹⁾ wasserfreies F₂ greift Glas nur wenig an (GE 76)
²⁾ aus TC 60
³⁾ vermutlich mindestens B, da nach GV 1 resistent gegen 5%-ige Flußsäure (kalt)
⁴⁾ aus GV 1

außer gesättigten Fluorverbindungen (z.B. Teflon). Die trotzdem sehr gute Resistenz vieler Metalle gegenüber trockenem, elementarem Fluor hat seine Ursache darin, daß F₂ mit diesen Metallen nur oberflächlich reagiert.

Nickel z.B. bildet unter Fluoreinwirkung eine feste Fluoridschicht, die ähnlich der Oxidschicht bei Aluminium vor weiterer Korrosion schützt.
 Ein anderes Beispiel ist Chloreinwirkung auf Kupfer. Hier bildet sich zwar auch eine schützende (CuCl₂-) Schicht, die aber, wie bei den Messungen zu dieser Arbeit festgestellt wurde (s.a. C.IV.1), schon bei geringsten mechanischen Belastungen abblätterte.

Da für die Resistenz der Metalle gegenüber Halogenen die Eigenschaften der auf dem Metall gebildeten Halogenid-Schicht entscheidend sind, kann bei richtiger Behandlung (Passivierung; siehe weiter unten) der Umgang mit F_2 weniger kritisch sein als der mit Brom (siehe Tab.D.2).

In Tab.D.2 und Tab.D.3 sind grobe Klassifikationen der Resistenz einiger Werkstoffe zusammengestellt.

Als bestgeeignetes Metall wird allgemein die Ni-Cu-Legierung "Monel" angesehen.

Für andere Materialien sind die Angaben in der Literatur sehr unterschiedlich, z.B. für Eisen, Stahl und Kupfer (GE 76, ML 48) und deshalb nur Anhaltspunkte.

Bei der Konstruktion von Apparaturteilen, die mit F_2 , Cl_2 oder Br_2 in Berührung kommen, muß also darauf geachtet werden, daß nur Materialien verwendet werden, die entweder nicht angegriffen werden (z.B. Teflon) oder die feste Schutzschichten bilden (z.B. Monel).

Wegen der Gefährlichkeit der Halogene muß auch die Leckrate der Apparatur möglichst niedrig sein. Kritisch sind hier die verwendeten Ventile. Optimal sind Ganzmetallventile aus Monel, die gegen den Außenraum durch einen eingeschweißten Faltenbalg abschließen.

In einer Apparatur möglichst vor Halogene zu schützen sind Pumpen und Heizfäden.

Vor dem Zusammenbau der Apparatur sollten die Bauteile gründlich gereinigt werden (Fette, Öle), da sonst mit Halogenen heftige Reaktionen auftreten können.

Die fertige Apparatur muß vor der Inbetriebnahme evakuiert ($p < 10^{-2}$ Torr), leckgetestet und möglichst wasserfrei gemacht werden, da Fluor, Chlor und Brom bei Anwesenheit von Wasser wesentlich aggressiver reagieren (Bildung von Halogenwasserstoff-Säure; s.a. Tab.D.2).

Wasser kann aus der Apparatur durch Spülen mit trockenem Stickstoff oder bei UHV - Apparaturen durch Ausheizen entfernt werden.

Dann sollte die Apparatur passiviert werden, d.h. die Halogenid-Schutzschicht sollte gezielt herbeigeführt werden.

Dies geschieht, indem in die saubere, evakuierte Apparatur eine geringe Menge (einige mbar) des entsprechenden Halogens eingelassen wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 - 60 min wird der Druck verdoppelt u.s.f. bis der Halogendruck erreicht ist, bei dem die Apparatur betrieben werden soll.

Bei einem anderen Verfahren läßt man durch die Apparatur trocknen Stickstoff strömen, dem man in steigender Konzentration ähnlich wie zuvor Halogen zusetzt.

Die betriebsbereite Apparatur muß vor Vibrationen, Erschütterungen, Schlag und Stoß geschützt werden, um zu vermeiden, daß die gebildete Passivierungsschicht reißt oder abplatzt.

Nicht im Betrieb befindliche Apparaturen sollten nicht unter Halogendruck stehen, sondern evakuiert oder mit einem inerten Gas gefüllt werden.

Soll mit großen Drücken oder Mengen Halogen gearbeitet werden, ist es empfehlenswert, entsprechende Teile der Apparatur unter einem Abzug zu installieren und evtl. Flaschenventil und Druckminderer fernzubedienen. Da die Halogene einschließlich Fluor heute in der chemischen Industrie großtechnisch verarbeitet werden (z.B. Fluorierung von Kohlenwasserstoffen) sind entsprechende Einrichtungen im Handel.

D.III. Kalibrierung des Gaseinlaßsystems (GE)

In Abschnitt B.VI.2 wurde bereits beschrieben wie im Edelgasvolumen V_E des GE ein bestimmter Edelgasdruck P_E und im Halogenvolumen V_H ein Halogendruck P_H eingestellt werden kann.

Nach dem Öffnen des Ventils, das diese beiden Volumen trennt, durchmischen sich die Gase im Gesamtvolumen V . Für das Gesamtvolumen V gilt :

$$V = V_H + V_E \tag{D.1}$$

Das Volumenverhältnis $V_E : V$ des GE wurde experimentell bestimmt.

Dazu wurden in V_E mit einem inerten Gas (N_2) Drücke P_1 zwischen 5 mbar und 1000 mbar eingestellt und dann die entsprechenden Drücke P_2 nach Expandieren des Gases in das evakuierte Volumen V_H im Gesamtvolumen V gemessen.

Innerhalb dieses Druckbereichs war das Verhältnis $P_1 : P_2$ konstant, unterhalb 5 mbar wich es von dem konstanten Wert ab. Da eine Abweichung vom idealen Verhalten des Gases eher zu hohen Drücken zu erwarten ist, muß der größere Fehler seine Ursache im Meßinstrument haben.

Für $5 \text{ mbar} \leq P_1 \leq 1000 \text{ mbar}$ ergab sich :

$$\frac{P_1}{P_2} = 1.93 \pm 0.05 \quad (2.7 \%) \tag{D.2}$$

Innerhalb dieses Fehlers und dieses Druckbereichs verhält sich das Gas also ideal.

Aus (D.2) und der Zustandsgleichung für ideale Gase folgt bei konstanter Temperatur für das Volumenverhältnis $V : V_E$:

$$\frac{V}{V_E} = \frac{P_1}{P_2} = 1.93 \tag{D.3}$$

Ebenso folgt für die zu mischenden Gase :

$$\frac{P_E}{P_{E \text{ end}}} = \frac{V}{V_E} \tag{D.4}$$

$$\frac{P_H}{P_{H \text{ end}}} = \frac{V}{V_H} \tag{D.5}$$

Hierbei sind P_E und P_H die in V_E und V_H eingestellten Gasdrücke, $P_{E \text{ end}}$ bzw. $P_{H \text{ end}}$ die entsprechenden Drücke nach dem Expandieren im Gesamtvolumen V , also in einer Mischung die Partialdrücke.

In einer Mischung kommen auf 100 Volumenteile Edelgas X Volumenteile Halogen, wenn gilt :

$$\frac{X}{100} = \frac{P_{H \text{ end}}}{P_{E \text{ end}}} \tag{D.6}$$

Mit (D.1), (D.4) und (D.5) folgt :

$$\frac{X}{100} = \frac{P_H \cdot (V - V_E)}{P_E \cdot V_E} \tag{D.7}$$

Setzt man (D.3) in (D.7) ein, so folgt :

$$\frac{X}{100} = \frac{P_H}{P_E} \cdot 0.93 \tag{D.8}$$

Damit folgt für den einzustellenden Halogendruck P_H in V_H bei vorgegebenen Edelgasdruck P_E in V_E :

$$P_H = \frac{X}{100} \cdot \frac{P_E}{0.93} \tag{D.9}$$

Gleichung (D.9) ist die in Abschnitt B.VI.2 benutzte Gleichung (B.1).

Literaturverzeichnis

- A 76 C. Ackermann, Dissertation, Universität Hamburg (1976);
Interner Bericht DESY F 41 - 76/o4
- AA 76 B.S. Ault, L. Andrews, J. Chem. Phys. 64, 3075(1976)
- ABB 75 E.R. Ault, R.S. Bradford, Jr., M.L. Bhaumik,
Appl. Phys. Lett. 27, 413(1975)
- AHA 75 B.S. Ault, W.F. Howard, Jr., L. Andrews,
J. Mol. Spectrosc. 55, 217(1975)
- AV 47 Asundi, Venkateswarlu, Indian J. Phys. 21, 111(1947)
- B 76 R. Brodmann, Dissertation, Universität Hamburg (1976);
Interner Bericht DESY F 41 - 77/o2
- BE 75/1 C.A. Brau, J.J. Ewing, Phys. Rev. A, 12, 129(1975)
- BE 75/2 C.A. Brau, J.J. Ewing, J. Chem. Phys. 63, 4640(1975)
- BE 75/3 C.A. Brau, J.J. Ewing, Appl. Phys. Lett. 27, 435(1975)
- CK 78 M.J. Carvalho, G. Klein, Proc. of the Int. Conference
on Luminescence, Paris, 1978; wird veröffentlicht
- CP 76 C.H. Chen, M.G. Payne, Appl. Phys. Lett. 28, 219(1976)
- CRJ 72 O. Cheshnovsky, B. Raz, J. Jortner, Chem. Phys. Lett.
15, 475(1972)
- CS 30 H. Cordes, H. Sponer, Z. Physik 63, 334(1930)
- DWH 78 M. Diegelmann, W.G. Wrobel, K. Hohla, Appl. Phys.
Lett. 33, 525(1978)
- E 78 J.J. Ewing, Phys. Today, May 1978, p. 32
- EM 71 G. Eschard, B.W. Manley, Acta Electronica 14, No.1,
19(1971)
- FFK 73 J.U. Fischbach, D. Fröhlich, M.N. Kabler, J. of
Luminescence 6, 29(1973)
- GE 76 Gas Encyclopaedia, Elsevier Scientific Publishing
Company, Amsterdam(1976)
- GT 74 M.F. Golde, B.A. Thrush, Chem. Phys. Lett. 29, 486
(1974)
- GV 1 "Grundlagen der Vakuumtechnik", Fa. Leybold-Heraeus
- H 50 G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure",
Vol. I, Second Edition, van Nostrand Reinhold Company,
New York (1950)
- H 78 U. Hahn, Dissertation, Universität Hamburg (1978)
- HHT 76 J.M. Hoffman, A.K. Hays, G.C. Tisone, Appl. Phys.
Lett. 28, 538(1976)

- HSZ 76 U. Hahn, W. Schwentner, G. Zimmerer, DESY SR-76/15
(1976)
- J 78 B. Jordan, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1978)
- JMRW 65 J. Jortner, L. Meyer, S.A. Rice, E.G. Wilson,
J. Chem. Phys. 42, 4250(1965)
- K 73 Ch. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik",
3. Auflage, R. Oldenburg Verlag, München, Wien,
John Wiley & Sons GmbH, Frankfurt (1973)
- KB 75 Kühn, Birett, "Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe",
2. Ausgabe, Verlag Moderne Industrie, München (1975)
- KLSS 77 R. Kink, A. Lohmus, M. Selg, T. Soovik, Phys. Stat.
Sol.(b) 84, K61(1977)
- KPS 77 D.L. King, L.G. Piper, D.W. Setser, J. C. S. Faraday
Trans. II, 73, 177(1977)
- KS 75 D.L. King, D.W. Setser, IEEE J. Quantum Electron.,
QE-11, 708(1975)
- KS 78 E.E. Koch, V. Saile, DESY SR-78/22 (1978)
- L 76 D.C. Lorents, Physica 82 C, 19(1976)
- LEH 73 D.C. Lorents, D.J. Eckstrom, D. Huestis, Stanford
Research Institute Report, SRI MP 73-2 (1973)
- LEX 71 dtv - Lexikon der Physik, Bd. 10, Deutscher Taschen-
buch Verlag, München (1971)
- LHMNH 78 D.C. Lorents, D.C. Huestis, M.V. McCusker, H.H.
Nakano, R.M. Hill, J. Chem. Phys. 68, 4657(1978)
- LW 59 J. Lee, A.D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 55, 1281
(1959)
- M 34 R.S. Mulliken, Phys. Rev. 46, 549(1934)
- 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)
- M 71 A.G. Molchanov, Preprint No. 113, Lebedev Phys. Inst.
Moskau (1971) und Sov. Phys. Uspekhi 15, 124(1971)
- ML 48 W.R. Myers, W.B. Long, Chem. Eng. Progr. 44, 359(1948)
- MP 76 J.R. Murray, H.T. Powell, Appl. Phys. Lett. 29, 252
(1976)
- S 67 J.A.R. Samson, "Techniques of Vacuum Ultraviolet
Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York (1967)
- S 75 N. Schilf, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1975)
- S 77 M. Stock in "Excimere", Ausarbeitung eines Hauptvor-
trages der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen
Gesellschaft in Mainz 1977
Fachbereich Physik, Universität Kaiserslautern

- SCH 67 M. Schmidt, "Anorganische Chemie", Bd.:1, Bibliographisches Institut, Mannheim, Wien, Zürich, B.I.-Wissenschaftsverlag (1967)
- SD 70 "Spectroscopic Data relative to Diatomic Molecules", International Tables of Selected Constants, Bd. 17, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig (1970)
- SKK 77 T. Suemoto, Y. Kondo, H. Kanzaki, Phys. Lett. 61 A, 131 (1977)
- T 55 Y. Tanaka, J. Opt. Soc. Am. 45, 710 (1955)
- TC 60 "Tabellenbuch Chemie", Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig (1960)
- TH 72 N. Thonnard, G.S. Hurst, Phys. Rev. A, 5, 1110 (1972)
- TTMH 76 J. Tellinghuisen, G.C. Tisone, J.M. Hoffman, A.K. Hays, J. Chem. Phys. 64, 4796 (1976)
- TZ 54 Y. Tanaka, M. Zelikoff, Phys. Rev. 93, 933 (1954)
- V 47 P. Venkateswarlu, Proc. Indian Acad. Sci. A, 26, 22 (1947)
- VS 75 J.E. Velazco, D.W. Setser, J. Chem. Phys. 62, 1990 (1975)
- Y 76 V. Yakhot, Chem. Phys. 14, 441 (1976)
- Z 77 G. Zimmerer in "Luminescence of Inorganic Solids", ed. by B. DiBartolo, Plenum Publishing Corporation (1978) und Interner Bericht DESY F 41 - 77/05 (1977)
- Z 78 G. Zimmerer, DESY SR-78/12 (1978)

Die vorliegende Arbeit entstand innerhalb der Synchrotronstrahlungsgruppe des II. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg und der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen Synchrotron DESY in Hamburg.

Herrn Prof. Dr. G. Zimmerer möchte ich für die Überlassung des Themas und die Betreuung der Arbeit danken. Seine zahlreichen Anregungen und viele lehrreiche Diskussionen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. U. Hahn, Herrn Dipl.-Phys. B. Jordan und Herrn H.-D. Wenck danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und bei der Datenauswertung.

Weiterhin danke ich allen Mitgliedern der Gruppe F 41 für die gute Zusammenarbeit.

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Quellen angefertigt habe.