

Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 80/10
Oktober 1980

Absorptions- und
Lumineszenzspektroskopie
an metalledierten Edelgasmatrizen

Eigentum der Property of	DESY	Bibliothek library
Zugang: Accessions:	15. OKT. 1980	
Leihfrist: Loan period:	7	Tage days

von
Michael Lübcke

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of apply for or grant of patents.

"DIE VERANTWORTUNG FÜR DEN INHALT
DIESES INTERNEN BERICHTES LIEGT
AUSSCHLIESSLICH BEIM VERFASSER."

Absorptions- und
Lumineszenzspektroskopie
an metalldotierten Edelgasmetrizen

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Michael Lübcke

Hamburg 1980

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimenteller Aufbau zur Absorptionsmessung	3
2.1. Probenkammer	3
2.2. Präparationstechnik	6
2.3. Absorptionsmeßtechnik	7
2.4. Ratenbestimmung	11
3. Ergebnisse des Experiments	13
3.1. Absorptionsmessungen am Rb/Xe	13
3.2. Absorptionsspektren	15
4. Diskussion der Meßergebnisse	22
5. Kombinierte Absorptions- und Lumineszenzmessungen	27
6. Aufbau des Lumineszenzexperimente am Ag/Kr	28
6.1. Konstruktion des SilberverdampfungsOfens	28
6.2. Raten und M/R-Bestimmung für Ag/Kr	30
6.3. Lumineszenzstrahlengang	31
6.4. Kalkulation des Photonenflusses	32
7. Spektroskopie am System Ag/Kr	35
7.1. Absorptionsspektren	35
7.2. Lumineszenzspektren	40
8. Diskussion der Meßergebnisse	46
8.1. Absorption	46
8.2. Lumineszenz	53
9. Zusammenfassung	58
Literaturverzeichnis	61

1. Einleitung

Mit dem Begriff Matrixisolation bezeichnet man den Einbau von Atomen und Molekülen in inerte, feste Materie. G.N. Lewis benutzte 1961 als erster dieses Verfahren, um sonst schwer isolierbare, instabile Moleküle zu studieren (M71).

Fast alle Edelgase sind als Matrixgase geeignet. Bei sehr tiefen Temperaturen ($< 70\text{K}$) kann man aus ihnen dünne Kristallschichten herstellen, die durch die kugelsymmetrische Verteilung der Elektronenladung im Atom meist ein kubisch dichtest gepacktes (fcc-) Gitter aufweisen (K73). Van-der-Waals-Kräfte, hervorgerufen durch induzierte Dipolmomente, halten die Edelgasmatrix zusammen. Sie ist vom fernen IR bis zum VUV transparent und somit besonders für optische Untersuchungen geeignet.

Zwar treten keine Wechselwirkungen zwischen einer Edelgasmatrix und Photonen aus dem oben genannten Spektralbereich auf, doch beeinflusst sie die Energieeigenzustände der eingebauten Gastatome oder Moleküle. Zur Untersuchung dieser Eigenschaften werden bevorzugt Atome einfacher Struktur mit einem ns- Elektron in der äußeren Schale, wie Alkali- und Edelmetalle, in die Matrix eingebaut. Aus der Veränderung der Absorptions- und Emissionsspektren der Gastatome, wie z.B. zusätzliche Aufspaltung, Linienverbreiterung oder -verchiebung, erhält man dann Informationen über den Einfluß der Matrix auf die Atome.

Obwohl bereits 1959 Absorptionsmessungen an alkalidotierten Edelgasmatrizen durchgeführt (M859) und seitdem mehrere experimentelle und theoretische Arbeiten auf diesem Gebiet veröffentlicht wurden, konnte bis heute keine umfassende Erklärung für die Vorgänge in der Matrix gegeben werden.

Zur Vorbereitung von Matrixspektroskopie-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung wurden in dieser Gruppe seit 1976 Absorptionsmessungen an Alkaliatomen in Edelgasmatrizen durchgeführt (M77, S78). Diese Arbeit schließt daran an, und es konnten mit der bestehenden Zweistrahlapparatur erstmals

Absorptionsspektren von Rubidium in Xenon zwischen 6000 und 10 000 Å gemessen werden. Eine Erweiterung des experimentellen Aufbaus erlaubte zusätzliche Lumineszenzmessungen an der präparierten Matrix. Für das Edelmetall-Edelgas-System Silber in Krypton können so kombinierte Absorptions-Emission-Spektren vorgestellt werden.

In den Kapiteln 2 und 3 wird der verwendete Aufbau der Absorptionsmeßapparatur und die Durchführung der Messungen am Rb in Xe-Matrix beschrieben. Kapitel 4 faßt die Ergebnisse zusammen und stellt die dadurch vervollständigten Daten über Alkali-Edelgas-Absorptionsspektren im Rahmen zweier Modelle dar. In den folgenden Kapiteln werden der erstellte Lumineszenzaufbau und die kombinierten Absorptions- und Lumineszenzexperimente am System Ag/Kr vorgestellt. Kapitel 8 dient der Darstellung der bereits in Kap. 4 verwendeten Modelle und einer quantitativen Beschreibung der Lumineszenzmechanismen, sowie der Diskussion der Ag/Kr Meßergebnisse.

2. Experimenteller Aufbau zur Absorptionsmessung

Die Messung der Absorptionsspektren von Rubidium in Xenon und Silber in Krypton erfolgten an einer Apparatur, die bereits in den Jahren 77/78 von D. Nagel und H. Schröder erstellt worden ist. Einzelheiten über den experimentellen Aufbau sind in der Diplomarbeit von H. Schröder (S 78) im Detail ausgeführt. Es soll hier deshalb nur eine Beschreibung erfolgen, wie sie zum Verständnis der Messungen notwendig ist.

2.1. Probenkammer

Um chemische Reaktionen zwischen Alkaliatomen und Restgas-kondensaten auf dem gekühlten Probenfenster zu verhindern, mußte die Probenpräparation im Ultrahochvakuum durchgeführt werden. Außerdem erlaubt eine UHV-taugliche Probenkammer spätere Experimente mit Synchrotronstrahlung.

Die Kammer besteht aus zwei UHV-dicht verschweißten Edelstahlzylindern in koaxialer Anordnung. Alle Durchführungen, Anschlüsse, Fenster und Ventile sind über Conflat-Flansche an die Probenkammer gekoppelt. Mit Hilfe eines Turbomolekular-Pumpstands und einer Ionengitterpumpe werden so innerhalb 12 Stunden ohne Ausheizen Drücke im 10^{-8} Torr Bereich erzeugt.

Ein waagerechter Steg teilt den Innenraum der Probenkammer (siehe Bild 1). Er trägt zwei Edelstahlkugeln, an denen der Lagerbock für eine Schopperscheibe (Absch. 2.3.) befestigt ist. Darunter greifen seitlich die Pumpanschlüsse an, während an der Unterseite der Kammer der Metallverdampfungs-ofen hängt. Der beim Betrieb austretende Metaldampfkegel weist senkrecht nach oben.

Direkt neben dem Ofen befindet sich die Durchführung für das Matrixgas. Es wird in einem Edelstahlröhrchen aufwärts bis kurz vor den Probenhalter geführt.

Den oberen Rand der Probenkammer begrenzt ein NW 200 Conflat-Flansch, auf dem ein Verdampferkryostat sitzt. Mit Hilfe eines Heberrads und einer Pumpe kann flüssiges Helium durch einen Kühlfinger

gesaugt werden. Die Durchflußrate ist über ein Dosierventil am Heber regelbar.

An der Unterseite des Kryostaten, der senkrecht in die Probenkammer hineinragt, ist der kupferne Probenhalter angeschraubt. Um den Wärmeabtransport zu erleichtern, wurde der Übergang Kühlfinger-Halter mit Indiumfolie ausgelegt. Dieses weiche Metall mit hoher Wärmeleitfähigkeit ($4,5 \text{ W/cm}$ bei 10 K) schmiegt sich in Kratzer und freie Hohlräume, so daß die Berührungsoberfläche vergrößert und der Wärmetransport verbessert wird (HK 77). Zusätzlich ist der Probenhalter mit einer dünnen Goldschicht überzogen und einem zylindrischen Kühlschild umgeben, um auftreffende Wärmestrahlung möglichst zu reflektieren.

In einer waagerechten Bohrung durch den Kupferblock des Probenhalters liegt, 45° geneigt dazu, ein Saphirfenster. Die Neigung ermöglicht den freien Zugang zum Fenster, sowohl von unten her, aus der Richtung des Ofens, als auch horizontal, nämlich in Richtung der Strahlführung beim Experiment. Eine auf den Probenhalter geschraubte Kupfermaske preßt die Saphirscheibe in eine Nut, die die Bohrung umgibt.

Durch die metallähnliche Wärmeleitfähigkeit des Saphirs bei Temperaturen von wenigen Grad Kelvin (HK 77), und in Zusammenhang mit den obengenannten Maßnahmen, läßt sich im Experiment eine Tieftemperatur von ca. 7 K am Fenster erreichen. Das ist nur dann sinnvoll, wenn unter UHV-Bedingungen der Probenhalter nicht zur Kühlfalle für Verunreinigungen im Vakuum wird.

Die Temperaturmessung erfolgt über einen Kohlewiderstand, der unterhalb des Saphirfensters am Probenhalter befestigt ist und im Bereich zwischen $7 - 50$ Kelvin eine Meßgenauigkeit von $1/2$ Grad zuläßt. Zum gezielten Erwärmen der Matrixschichten, sowie dem Wiedererwärmen des Kryostaten nach der Messung, sind über dem Saphirfenster mehrere Windungen Tantaldraht, isoliert mit Keramikhülsen, durch den Probenhalterblock geführt. Diese Heizung wird über einen Trafo mit maximal 40 W Leistung versorgt.

2.2. Präparationstechnik

Die Art der Meßtechnik (siehe Absch. 2.3.) macht es nötig, auf dem Saphirfenster eine dotierte und eine undotierte Hälfte der Matrix in einem Präparationsgang aufzufrieren. Dies wird erreicht, indem man auf das gesamte Fenster Edelgas auffriert. Die Gaseinlaßbrüchermündung zeigt im Abstand von ca. 30mm senkrecht auf den 45° gegen die Vertikale geneigten Saphir. Der Abstand wurde dabei so gewählt, daß von dem zu erwartenden Austrittskegel des Edelgases das gesamte Saphirfenster erfaßt wird. Vom Ofen dampfen gleichzeitig Alkaliatome auf das Fenster. Durch eine runde Öffnung in dem bereits erwähnten Edelstahlsteg erreichen sie die auffrierende Schicht. Eine verschiebbare Schablone, die die Öffnung halb abdeckt, sorgt nun dafür, daß nur die Oberhälfte der Matrix mit Alkaliatomen dotiert wird. Eine Blechblende über dem Steg, die mittels einer Schiebedurchführung von außen bewegt werden kann, erlaubt eine völlige Unterbrechung des Metall-dampfstrahls.

2.2.1. Alkali verdampfungs-ofen

Der Ofen ist speziell für die Verdampfung von Alkalimetallen von Nagel (N77) konstruiert und besteht aus einem Edelstahl-rohrtück 38x1 mit oben angeschweißtem CF-Flansch. In der unteren Hälfte befindet sich der Metallvorrat, darüber schließt ein Blendensatz an, der für einen gleichmäßigen Metaldampfkegel sorgt und verhindert, daß die Öffnung durch Kondensation verstopft. Ventile an einem seitlich angreifenden Pumpenanschluß und oberhalb der Blenden ermöglichen den vakuumdichten Ein-schluß des Alkalivorrats. Man kann so den Ofen unter Schutzgas befüllen und nach dem Ankoppeln an die Apparatur auf UHV-Druck bringen, ohne daß die sonst aggressiv reagierenden Alkalimetalle mit der Atmosphäre in Verbindung kommen.

Die Ofenheizung erfolgt über einen von außen um den unteren Ofen-teil gewickelten Konstantandraht, der in Ihermoguß eingebettet ist. Zur Stromversorgung dient ein Regeltrafo. Es werden Ströme von 4-6A benötigt. Zur Temperaturkontrolle ist am Boden des Ofens ein Eisen-Konstantan-Thermoelement angebracht.

2.3. Absorptionsmeßtechnik

Beim Durchgang durch eine absorbierende Schicht wird elektro-magnetische Strahlung der Intensität I_0 geschwächt. Vernach-lässigt man Reflektionen an der Oberfläche und Streuung inner-halb der Matrix, so stellt der Absorptionskoeffizient μ eine Beziehung zwischen I_0 und der Intensität des austretenden Licht-strahls I her.

$$(1) \quad I = I_0 \cdot e^{-\mu l}$$

wobei l der Lichtweg in der absorbierenden Matrix ist. Zur Be-stimmung des Absorptionskoeffizienten benötigt man dann gemäß

$$(2) \quad \mu = 1/l \cdot \ln(I_0/I)$$

das logarithmierte Verhältnis der Intensitäten.

Zwei phasenempfindliche Lock-In-Verstärker der Marke Ithaco Dynatrac 391A, kombiniert mit einer Schopperscheibe mit doppeltem Lochkranz, ermöglichen die Absorptionsmessungen an den Edelgas-matrizen. Dabei werden nur eine Strahlungsquelle, ein Detektor und ein Strahlengang benötigt. Als Lichtquelle dient eine 100W Halogenlampe bzw. eine 200W Hg-Hochdrucklampe. Das Licht wird von einem 3/4m Czerny-Turner-Monochromator der Fa. Spex spektral zerlegt. Ein Plangitter mit 1200 Strich/mm hat eine Dispersion von 11Å/mm. Zwei Linsen parallelisieren das austretende Licht. Der monochromatisierte Lichtstrahl durchdringt die dotierte und die undotierte Hälfte der Matrix (siehe Absch. 2.2. und Bild 2) zu gleichen Teilen. Hinter der Probe werden die beiden verschieden stark absorbierten Strahlenbündel von den übereinander an-geordneten Lochkränzen einer Schopperscheibe (8000rpm) mit unter-schiedlicher Frequenz zerhackt.

Ihre Intensitäten entsprechen nun bezüglich der Absorption durch die Einbauatome den Größen I und I_0 in Gleichung (2). Voraussetzung dafür ist, daß man Inhomogenitäten des Lichtstrahls durch eine entsprechende Vorjustierung des Strahlengangs ausgleicht. Dazu wird bei unbedampftem Saphirfenster eine "Nullmessung" durchgeführt. Durch Verändern der Strahlhöhe und der Lage des Detektors (s.u.) dazu, versucht man über den gesamten Spektralbereich der späteren Messung, ein möglichst konstantes Verhältnis I der Intensitäten zu erreichen. (siehe z.B. Bild 6). Besonders in Gebieten mit abnehmender Detektorempfindlichkeit

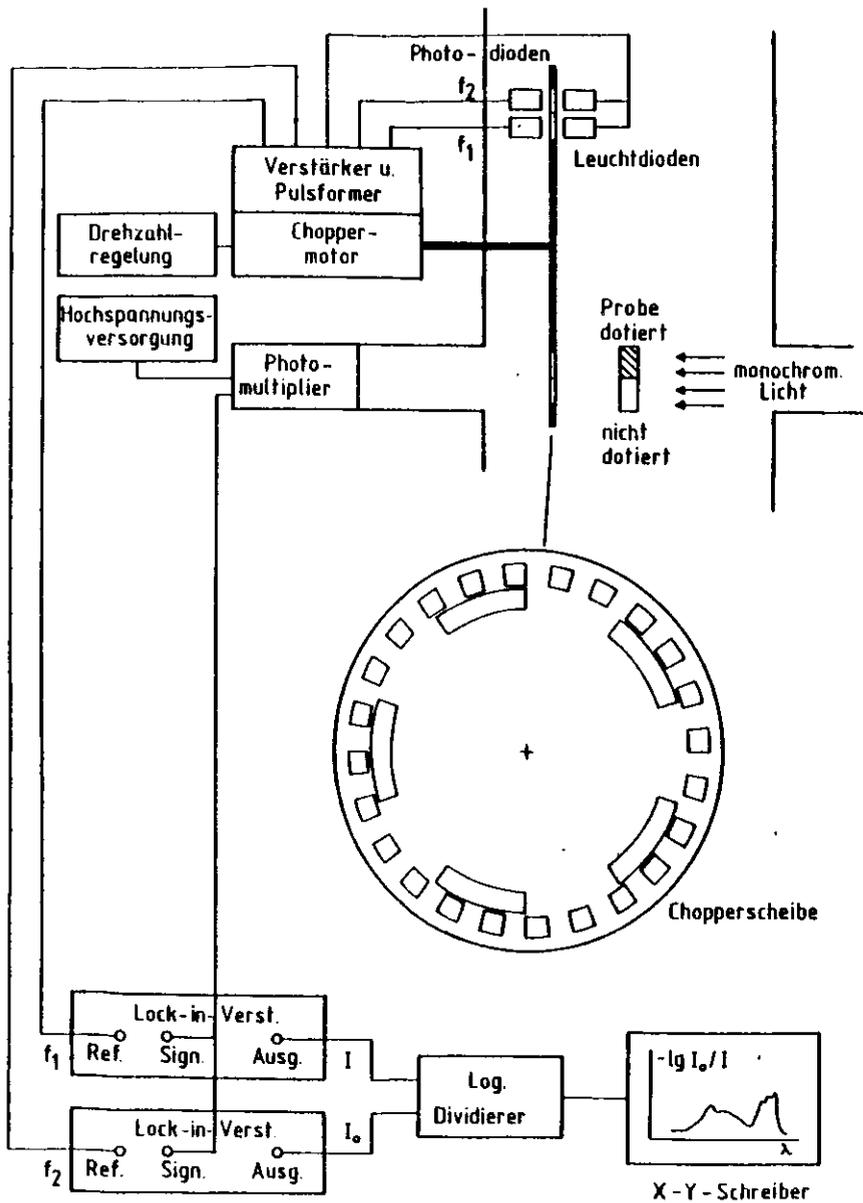


Bild 2 : Signalverarbeitung bei Absorptionsmessungen (aus S78)

sind Abweichungen von diesem Wert teilweise unvermeidlich. Der Anteil der Matrix, in dem der Übergang zwischen dotierter und undotierter Hälfte liegt, darf zur Messung nicht herangezogen werden. Er wird durch den Metallstreifen zwischen beiden Lochkranzringen ausgeblendet. Außerhalb der Apparatur fällt das Licht auf einen Photodetektor. Hier wurde je nach Spektralbereich und gemessenem Matrixsystem zwischen 3000Å und 8500Å ein Photovervielfacher XP1117 der Fa. Valvo bzw. zwischen 7000Å und 10 000Å eine Silizium Photodiode HAV 4000A mit integriertem Operationsverstärker der Fa. EG&G verwendet.

Das Gemisch aus den zwei verschiedenen modulierten Signalen plus Untergrund gelangt dann auf die Eingänge der Lock-In-Verstärker. Gleichzeitig erzeugen eine Leucht- und eine Photodiode, die sich an je einem der Lochkränze gegenüberstehen, Spannungssignale mit gleicher Frequenz wie die jeweiligen Meßsignale. Mit Verstärker und Pulsformer zu bipolaren 5V Rechteckimpulsen weiterverarbeitet, werden diese als Referenz mit fester Phasenbeziehung zum betreffenden Meßsignal auf je einen der Lock-In-Verstärker gegeben. Die Referenz ermöglicht es, das Signal aus einem wesentlich stärkeren Untergrund auszufiltern. Man wählt das Verhältnis der Lochzahlen (5:24) so, daß die gemeinsamen Harmonischen der Schopperfrequenzen möglichst hoch sind. Ein Übertrag von Signalteilen eines Kanals auf den anderen ist dadurch quantitativ gering. Außerdem wird das Signal der dotierten Probenhälfte mit der niedrigeren der beiden Frequenzen moduliert. Im Falle starker Absorption (→ schwaches Signal) nutzt man dann die besondere Störspannungsüberlastbarkeit des Lock-Ins bei Störungen oberhalb der Meßfrequenz aus.

Am Ausgang der phasenempfindlichen Verstärker liegen die den Lichtintensitäten proportionalen und verstärkten Gleichspannungssignale. Mittels analoger Signalverarbeitung werden beide Spannungen durcheinander dividiert und anschließend logarithmiert. Das Ergebnis zeichnet ein X-Y Schreiber auf. Seine Spannung U in Y-Richtung ist proportional zum $\log(I_0/I)$ des die Matrix durchstrahlenden Lichts. Es gilt dann für den Absorptionskoeffizienten gemäß Gleichung (2)

$$\mu \sim U/d$$

mit $d \hat{=}$ Schichtdicke der Matrix .

Für die Berechnung μ sowie der Spannung am Schreiber bleibt dann noch zu beachten, daß

- i) der im Dividierer gebildete Logarithmus ein Zehnerlogarithmus ist

$$\ln(I_0/I) = \ln 10 \cdot \log(I_0/I)$$

- ii) der Dividierer das Signal mit einem Faktor G (Volt/Dekade) verstärkt;

- iii) die Schichtdicke d der Matrix durch die 45° Neigung des Matrixfensters ungleich der wirklichen Weglänge l des Lichts in der Matrix (Absorption vernachlässigbar) ist.

$$l = \frac{d}{\sqrt{1-1/2n_{kr}^2}}$$

Man erhält dann den Absorptionskoeffizienten μ einer dotierten Edelgasmatrix als

$$(3) \quad \mu = \frac{G \cdot \ln 10 \cdot \sqrt{1-1/2n_{kr}^2}}{G \cdot d}$$

Die Empfindlichkeit der beschriebenen Meßmethode soll am Beispiel eines in Bild 5 dargestellten Spektrums verdeutlicht werden. Für eine 2000 : 1 dotierte Rb/Xe-Matrix ist der Absorptionskoeffizient μ gegen die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts aufgetragen. Die Struktur der beiden hochenergetischen Maxima des blauen Triplets (siehe Absch. 3.1.1.) bei 7600Å und 7700Å ist hier noch deutlich zu trennen. Ihre Maximalabsorption betragen 1205 cm^{-1} bzw. 1265 cm^{-1} ($\Delta\mu = 60 \text{ cm}^{-1}$). Bei 7μ Schichtdicke der präparierten Matrix entspricht das einer Veränderung des Intensitätsverhältnisses beider Teilstrahlen I_0/I um 4%.

Das Meßverfahren beinhaltet noch einen weiteren Vorteil, der jedoch erst bei Absorptionsmessungen an den Einbauatomen im VUV zum tragen kommt. Dort sind die Edelgasmatrizen nicht mehr transparent. Die dadurch hervorgerufene Absorption tritt jedoch, genau wie z.B. Intensitätsschwächung durch Streulicht in den folgenden Messungen, wegen der Zweistrahlmessung und der anschließenden Signalverarbeitung in den Spektren nicht auf.

2.4. Ratenbestimmung

Die Zusammensetzung einer Matrix, d.h. das zahlenmäßige Verhältnis zwischen Wirts- und Einbauatomen, wird als Matrix-to-Radical-Verhältnis bezeichnet. Diesen M/R-Wert berechnet man im Experiment aus den Auffrierraten für Edelgas und Metaldampf. Die Eichung der Raten erfolgt vor der eigentlichen Matrixpräparation.

In der Probenkammer wird das Edelgas bei Temperaturen von 10K auf das Saphirfenster aufgefroren. Dabei bildet sich wegen der Pumpwirkung des Kryostaten an beiden Seiten des Saphirfensters eine Edelgasschicht. Um die Verunreinigung des Matrixgases vernachlässigbar gering zu halten ($< 10^{-6}$), wird das Gasinlaßsystem mit Hilfe einer zweistufigen Drehschieberpumpe mehrmals bis 8×10^{-4} Torr evakuiert und mit Edelgas belüftet. Die Auffrierrate wird dann in Abhängigkeit von der Dosierventileinstellung mit einer bereits von Nagel und Schröder (N77, S78) beschriebenen Interferenzmethode gemischt.

Ein Laserstrahl ($\lambda = 6328\text{Å}$) trifft über einen pulvertigen Spiegel, der auf dem Mittelsteg in der Probenkammer befestigt ist, fast senkrecht auf die auffrierende Edelgasmatrix. Bild 3 zeigt die Erstreflektionen an den einzelnen Schichten. Sie laufen auf dem Weg des Laserstrahls zurück. Dabei bilden R_1 und R_2 , bedingt durch die nur μm starke Kryptonschicht, einen gemeinsamen Reflex, der mit einer Photodiode als Spannungspule auf einen Y-t-Schreiber gegeben wird. Die bei fester Dosierventileinstellung aufwachsende Edelgasschicht läßt R_1 und R_2 abwechselnd konstruktiv und destruktiv interferieren. Der Schichtdickenzuwachs zwischen zwei Interferenzmaxima beträgt $\Delta d = \frac{\lambda}{2n}$, wobei n der Brechungsindex der Edelgasschicht ist. Die Auffrierrate erhält man dann aus dem Abstand a zweier Maxima auf dem Schreiberpapier und der Geschwindigkeit v des Papiervortriebs als $R_{err} = \frac{\Delta d}{\Delta t} = \frac{\lambda \cdot v}{2 \cdot na}$. Die Werte für n wurden einer Arbeit von Schulze, Kolb und Klipping (SKK5) entnommen. Die Dichte der Schicht ist geringer als die eines getemperten Kristalls, wodurch auch der Brechungsindex beeinflusst wird. Man erhält bei 10K Auffriertemperatur

$$\begin{aligned} n_{kr} &= 1,38 \cdot 0,92 \\ n_{xe} &= 1,49 \cdot 0,87 \end{aligned} \quad \text{mit } n = \{n_{mat}; \text{ Korrekturfaktor} \}$$

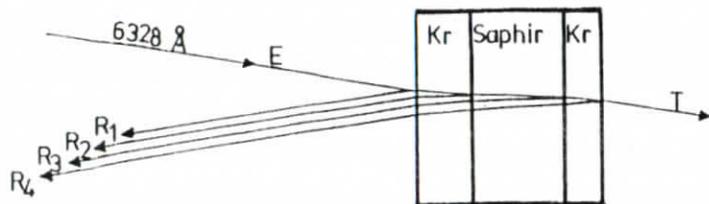


Bild 3: Reflexionsbedingungen auf dem Probenfenster (aus S78)

Die gemessenen Raten lagen zwischen 15 und 7000/Sec.

Wie schon beim Matrixgas, wird auch die Rubidiumrate vor der Präparation geeicht. Den Schichtdickenzuwachs in Abhängigkeit von der am Ofenboden gemessenen Temperatur bestimmt man anhand der Lichtabsorption einer reinen Rubidiumschiicht. Dazu kann der für Matrixspektroskopie bestimmte Strahlengang verwendet werden, nur muß wegen der Lichtundurchlässigkeit dünner Rb-Schichten im sichtbaren Spektralbereich mit dem Licht einer Deuteriumlampe bei 3130Å gemessen werden. Mit dieser Methode hatte H. Schröder bereits 1977 die Apparatur für Rb geeicht. Da die von ihm ermittelten Rb-Raten auch in dieser Arbeit verwendet werden, verweise ich auf eine ausführliche Darstellung der Messung in seiner Diplomarbeit (S78). Bei 100-150°C erhielt man Raten von 3-50Å/min.

Die atomaren Verhältnisse in einer dotierten Matrix lassen sich mit Hilfe der Auffrierdaten einfach ausdrücken. Man erhält die in der Zeit Δt aufgefrorrene Rubidiummasse Δm_{Rb} als

$$(4) \frac{\Delta m_{Rb}}{\Delta t} = \rho_{Rb} \cdot F \cdot \frac{\Delta d_{Rb}}{\Delta t} \quad [F \hat{=} \text{Fensterfläche, } \rho \hat{=} \text{Dichte}]$$

die ein Maß für die Zahl N_{Rb} der auf dem Fenster haftenden Atome ist

$$(5) \frac{\Delta N_{Rb}}{\Delta t} = \frac{N_L}{M_{Rb}} \cdot \rho_{Rb} \cdot F \cdot \frac{\Delta d_{Rb}}{\Delta t}$$

mit N_L = Loschmidtzahl und M_{Rb} = Atomgewicht des Rubidium. Analoges gilt für die Edelgasatome. Dann erhält man das Matrix-to-Radical-Verhältnis als

$$(6) \quad M/R = \frac{\Delta N_{M}/\Delta t}{\Delta N_{Rb}/\Delta t} = \frac{\rho_{M}}{\rho_{Rb}} \cdot \frac{M_{Rb}}{M_M} \cdot \frac{\Delta d_{M}/\Delta t}{\Delta d_{Rb}/\Delta t}$$

3. Ergebnisse des Experimente

3.1. Absorptionmessungen am Rb/Xe

Das System Rb/Xe wurde im Spektralbereich zwischen 6000 und 10 000Å untersucht. Als Detektor dient im Bereich 6000-8500Å ein Photomultiplier XP1117, mit dem Messungen größer 8500Å nicht möglich waren. Zwischen 7000 und 10 000Å wurde deshalb eine Silizium Photodiode kombiniert mit einem Operationsverstärker verwendet. Da für beide Detektoren verschiedene Vorjustierungen des Strahlengangs nötig waren, konnte je Probenpräparation nur eine Art Spektrum gemessen werden. Das führte dazu, daß die folgenden Spektren jeweils einen der beiden Wellenlängenbereiche darstellen. Eine Ausnahme bildet Bild 4. Hier wurden aus Gründen der übersichtlichen Zusammenstellung aller gemessenen Maxima zwei vergleichbare Spektren beider Detektoren ($M/R \approx 1000:1$) zeichnerisch überlagert.

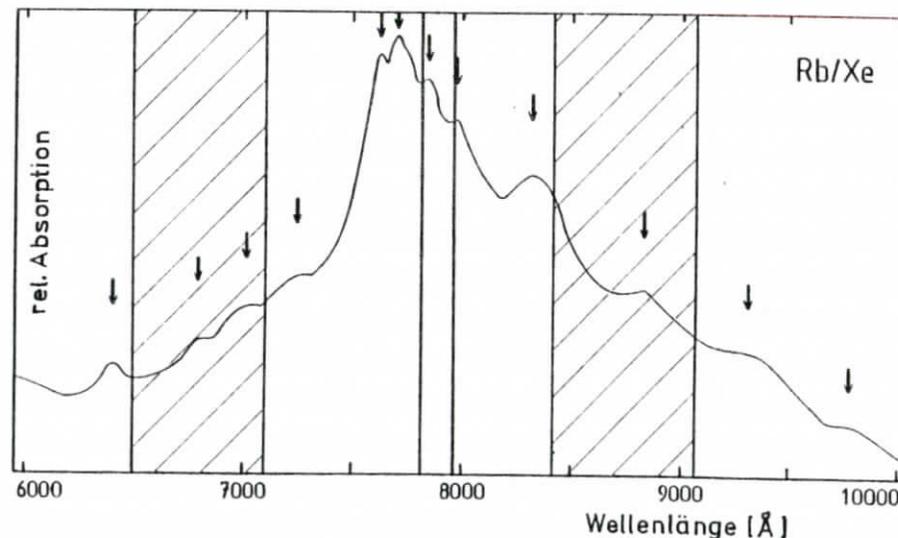


Bild 4: Übersichtspektrum der Absorptionen im System Rb/Xe zwischen 6000 und 10 000Å ($M/R = 1000:1$).

Die Wellenlängenbereiche der ersten beiden elektronischen Anregungen des freien Rb^2 -Moleküle sind schraffiert eingezeichnet. Die beiden Geraden unterhalb 8000Å markieren die Lage Liniendublette für die Anregung 5s nach 5p im freien Rubidium. (LB50).

Optische Anregung des freien Rb-Atoms in den elektronischen Übergängen $5s^2S_{1/2} \rightarrow 5p^2P_{1/2}$ und $5s^2S_{1/2} \rightarrow 5p^2P_{3/2}$ entsprechen 7950Å und 7800Å (L850) sind die einzigen Übergänge des Alkali-5s-Elektrons im Spektralbereich 6000-10000Å. Zusätzlich liegen bei 8400-9050Å und 6500-7100Å die ersten beiden elektronischen Anregungen des Rb^2 -Moleküls $X^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ und $X^1\Sigma \rightarrow B^1\Pi$. Die schraffierten Bereiche im Bild 4 geben der Lage die Molekülbanden wieder, die beiden Geraden nahe 8000Å kennzeichnen die atomaren Anregungslinien. Energielagen der Maxima im Absorptionsspektrum sind bei fortlaufender Numerierung in Tabelle 3.1. zusammengefaßt. Die Absorptionspeaks 1,5,6,7,8 und 9 wurden aufgrund der in den folgenden Bildern gezeigten Messungen als atomaren Ursprungs gedeutet, während 2,3,4, 10 und 11 zu den Molekülgruppen gerechnet wurden. Wegen der Verschiebung relativ zu den Absorptionslinien des freien Rb-Atoms werden die Maxima 5,6 und 7 im Folgenden als „blaues Triplet“ bezeichnet, 8 und 9 als „rotes Dublett“.

Tabelle 3.1. : Energielage der Absorptionsmaxima im System Rb/Xe zwischen 6000 und 10 000Å

	Wellenlänge (Å)	Energie (eV)	Wellenzahl (cm^{-1})
1	6405 (10)	1,936	15613
2	6710 (60)	1,848	14903
3	6970 (30)	1,779	14347
4	7210 (35)	1,720	13870
5	7600 (10)	1,631	13158
6	7700 (20)	1,610	12987
7	7825 (25)	1,584	12780
8	8000 (20)	1,550	12500
9	8280 (40)	1,497	12077
10	8840	1,403	11312
11	9300	1,333	10753

Absoluter Fehler der Skalierung 27Å \pm 4-8meV

Die vermessenen Matrizen wurden bei 10K präpariert. Die Edelgasschichtdicke verliert bei einer Auffrierrate $R_{Xe} = 100\text{Å}/\text{sec}$ und $200\text{Å}/\text{sec}$ zwischen 4 und 9μ . Durch Rb-Aufdampfzeiten von 3,3 bis $13,3\mu/\text{min}$ wurden so M/R-Verhältnisse zwischen 1000:1 und 4000:1 erreicht.

3.2. Absorptionsspektren

Die Ordinate der Spektren kann in den Absorptionskoeffizienten μ umgerechnet werden (siehe Absch. 2.3.). Als unveränderliche Parameter sind das M/R-Verhältnis und die Aufdampfrate R_{Xe} in den Spektren enthalten. Bild 5 zeigt Absorptionmessungen mit verschiedenem M/R-Wert bei konstanter $R_{Xe} = 200\text{Å}/\text{sec}$. Der Abstand zwischen den Ordinatenmarken beträgt 350cm^{-1} und die Spektren sind derart übereinander angeordnet, daß die 350cm^{-1} -Marke des unten Spektrums die Nullmarke des darüberliegenden Spektrums bildet.

Mit zunehmendem M/R-Verhältnis steigt die Zahl der Alkaliatome pro Volumeneinheit in der dotierten Probenhilfe und damit auch die Absorption der Maxima pro cm Lichtweg. Andererseits nimmt bei hohem M/R die Wahrscheinlichkeit für Molekülbildung in der Matrix und die Stärke der darauf beruhenden Absorptionen ab. Man sieht in Bild 5 deutlich, daß sich das Verhältnis von atomaren zu molekularen Maxima zugunsten der atomaren Absorption verschiebt, wenn der M/R-Wert steigt. Die relative Höhe der atomaren Maxima im Bereich 7500-8500Å bleibt zwischen 4000:1 und 2000:1 etwa gleich. Für $M/R < 2000:1$ dominiert das blaue Triplet, so daß das Maximum bei 8000Å in den Spektren mit $M/R = 1000:1$ zum Teil von der niederenergetischen Flanke des Triplets wird.

Das Maximum bei 8000Å unterscheidet sich außerdem durch eine besondere Temperaturabhängigkeit von den übrigen Absorptionen. Die Spektren in Bild 6 wurden an einer $M/R = 2000:1$ Matrix bei den jeweils angegebenen Temperaturen gemessen, und zwar in der

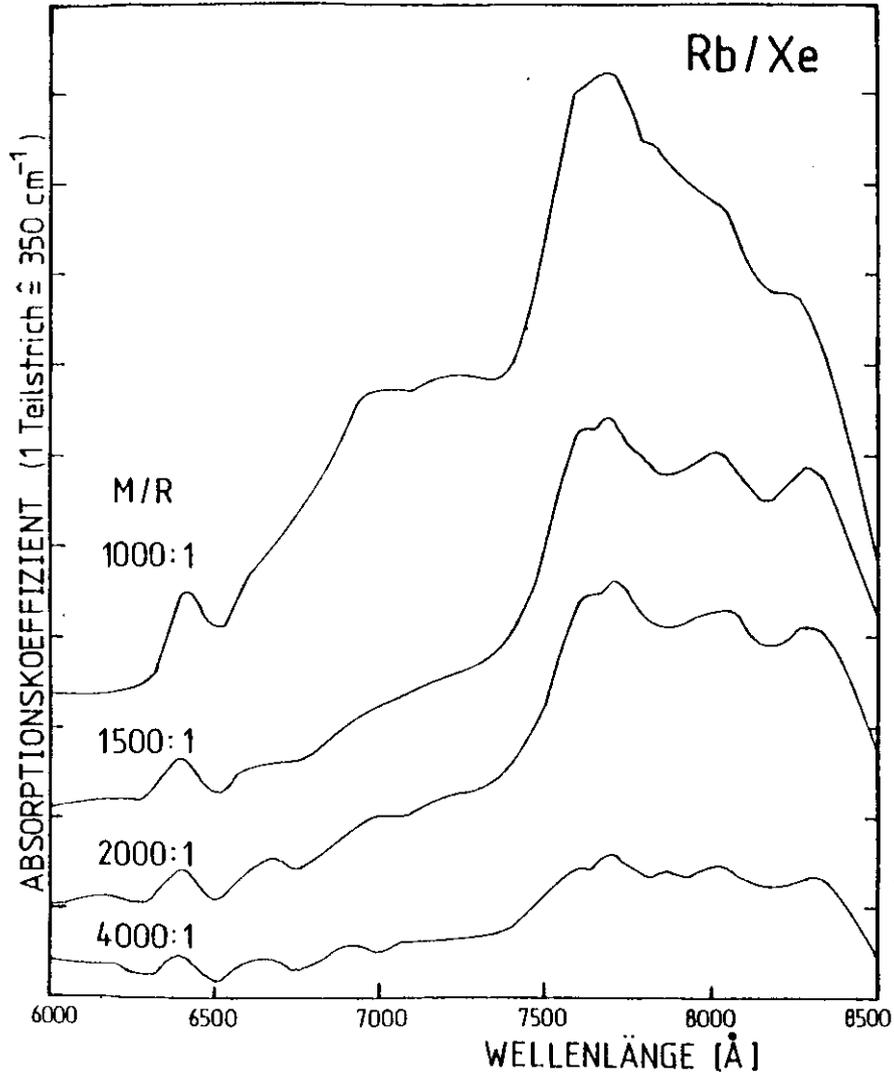


Bild 5 : Einfluß der Rubidiumkonzentration auf den Absorptionskoeffizienten μ zwischen 6000 und 8500 Å

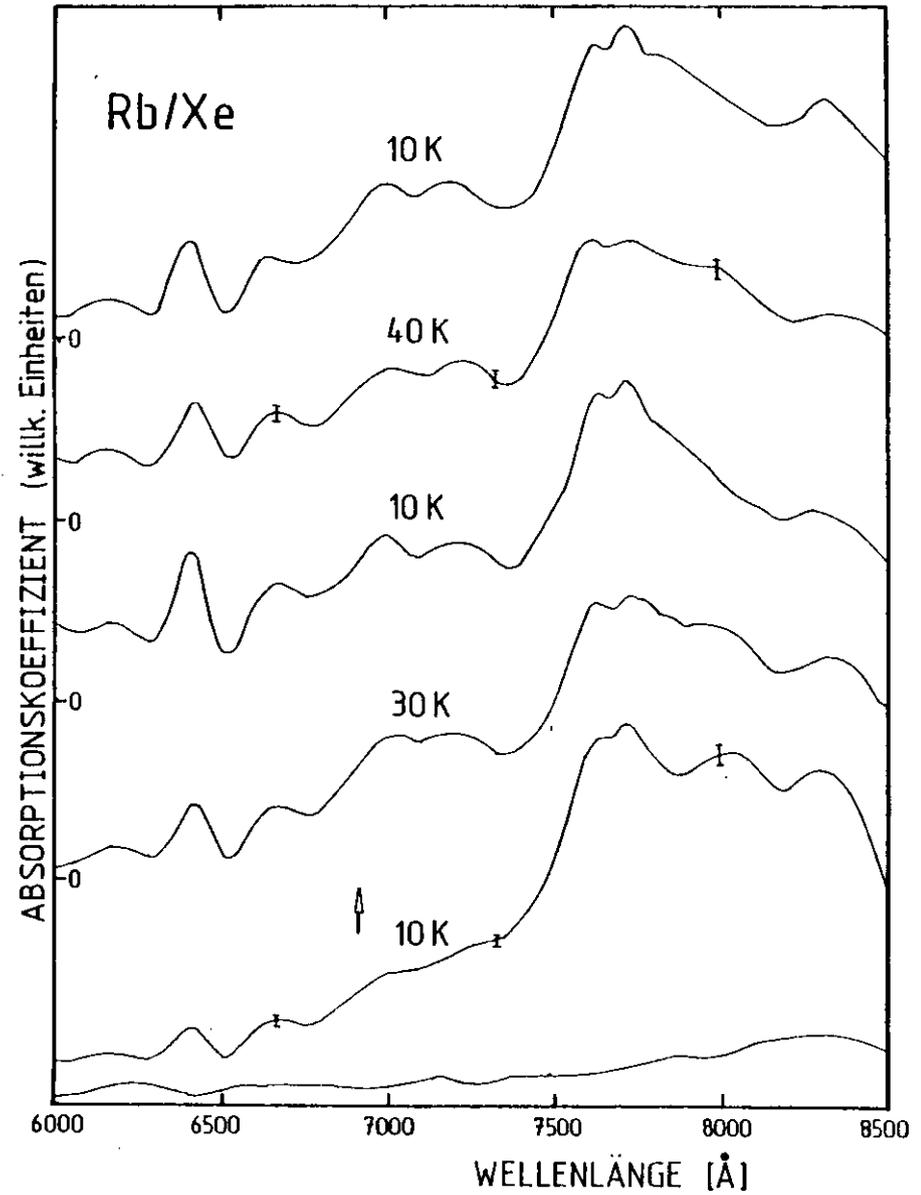


Bild 6 : Temperaturabhängiges Absorptionsverhalten einer 2000:1 dotierten Rb/Xe-Matrix. Die Spektren sind in der Reihenfolge der Messungen übereinander angeordnet. Das unterste Spektrum zeigt die Null Eichung der Apparatur am unbedampften Saphirfenster (siehe Absch. 2.3.).

durch Pfeilrichtung angegebenen Reihenfolge. Während die atomare Struktur der bei 10K präparierten Matrix noch mit dem bei 30K gemessenen Spektrum vergleichbar ist, und nur der Anteil der Molekülabsorption zunimmt, führt ein anschließendes Abkühlen auf 10K zu einer deutlichen Abnahme des roten Dubletts. Der 8000Å Peak wird ganz von der Tripletflanke überdeckt. Anschließendes Erwärmen auf 40K läßt den 8000Å Peak wieder deutlich hervortreten, so daß eine Struktur ähnlich dem 30K Spektrum gemessen wird. Durch nochmaliges Abkühlen auf 10K erhielt man wieder ein Spektrum, in dem das blaue Triplet gegenüber dem roten Dublett dominierte und der 8000Å Peak nicht mehr direkt entnommen werden konnte.

Unter dem ersten 10K Spektrum in Bild 6 ist eine Nullmessung bei unbedampftem Saphirfenster aufgetragen. Im Spektrum 10K und 40K sind Fehlerbalken eingezeichnet, die die Schwankungen des Schreibers um den gezeichneten Spektralverlauf angeben. Diese Schwankungen beeinflussen die Auflösbarkeit dicht benachbarter Maxima. Sie nehmen am niederenergetischen Ende des Spektrums leicht zu, was durch die abnehmende Empfindlichkeit des Detektors bedingt ist. Die Fehlerbalken sind auch an verschiedenen Stellen der folgenden Spektren eingezeichnet. Große Schwankungen des Schreibers erklären die in den Spektren teilweise fehlende Struktur des roten Triplets.

Unter dem Begriff Tempern einer Matrix versteht man hier, daß eine Probe bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt wurde. Ca. 15 min hielt man die Matrix bei dieser Temperatur und kühlte sie anschließend wieder auf die Präparationstemperatur ab. An den Spektren ist dann die Temperatur angegeben, bis zu der erwärmt wurde. Durch diesen Vorgang kann man irreversible Veränderungen in der Matrix nachweisen, die sich durch Energieverschiebungen oder durch Intensitätsveränderungen im Spektrum bemerkbar machen. Erwärmt man eine Matrix mit hoher Konzentration, so führt die Erhöhung der kinetischen Energie der Atome zu verstärkter Molekülbildung beim Rubidium. Bild 7 zeigt das Temperaturverhalten der Banda des Rb^2 -Moleküls (siehe auch Bild 4) zwischen 6700 und 7250Å. Durch Tempern

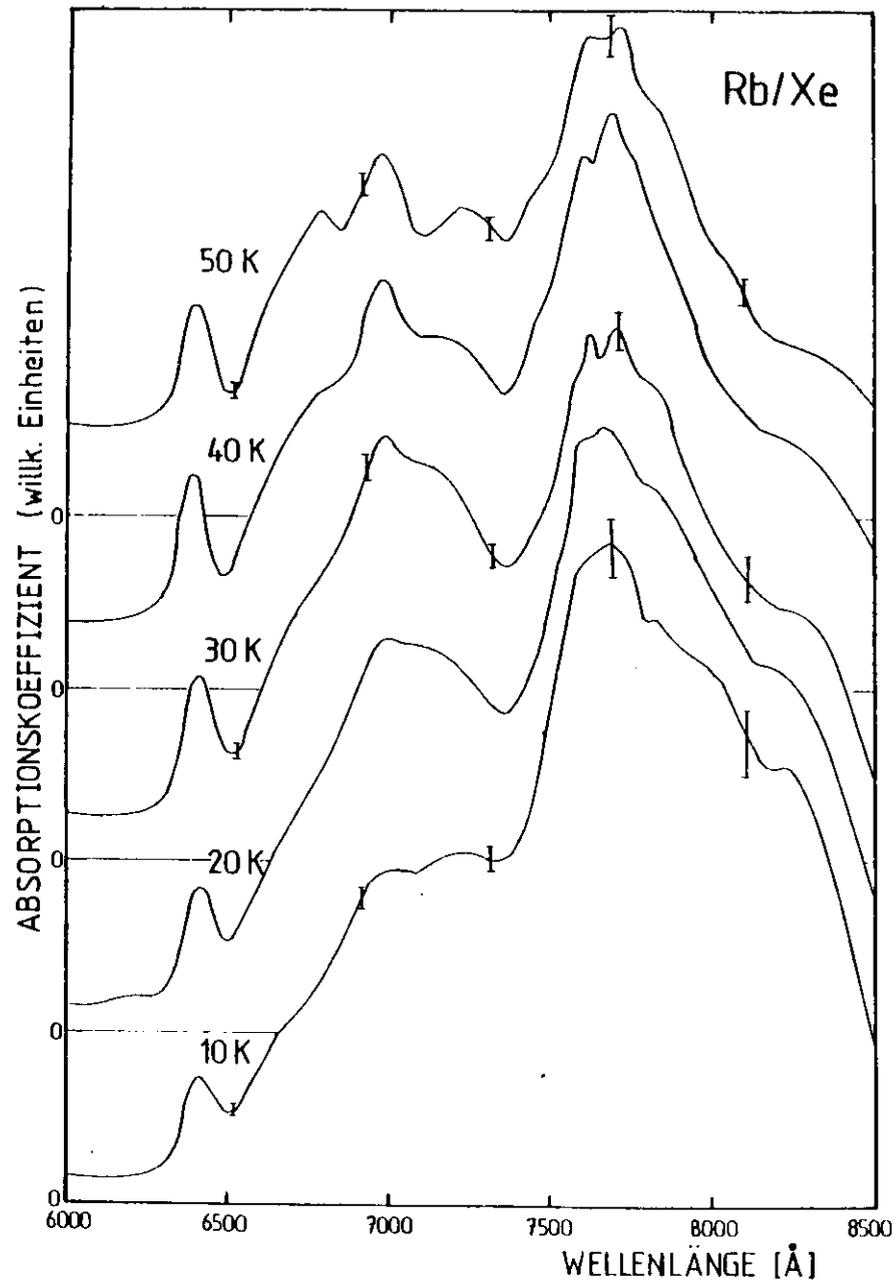


Bild 7 : Temperaturfolge einer 1000:1 dotierten Rb/Xe-Matrix zur Untersuchung der Absorptionsbande zwischen 6700 und 7250Å. Im Gegensatz zu Bild 6 wurden sämtliche Spektren bei 10K gemessen, nachdem die Probe für 15min. auf die jeweils angegebene Temperatur erwärmt worden war.

der 1000:1 dotierten Matrix nehmen in diesem Bereich drei Maxima stark an Intensität zu, während die monoatomare Absorption relativ dazu zurückgeht. Die drei Maxima sind relativ zur Bande des freien Rb^2 -Moleküls (1850) rot verschoben. Eine weitere Rb^2 -Absorption erwartet man für das freie Molekül zwischen 8400 und 9050Å. Dieser Bereich wurde mit einer Silizium Photodiode ausgemessen. Bild 8 zeigt die Temperfolge einer 1000:1 Matrix (4µ Dicke) zwischen 7000 und 10 000Å. Man erkennt den Bereich atomarer Absorption von 7600Å bis 8300Å. Daran schließen sich von 8800 bis 9300Å zwei weitere Maxima an. Sie wurden als zweiatomig gedeutet und sind zur Absorption des freien Rb^2 ebenfalls rot verschoben. Bei Wellenlängen größer 8400Å konnten keine weiteren atomaren Absorptionen gemessen werden.

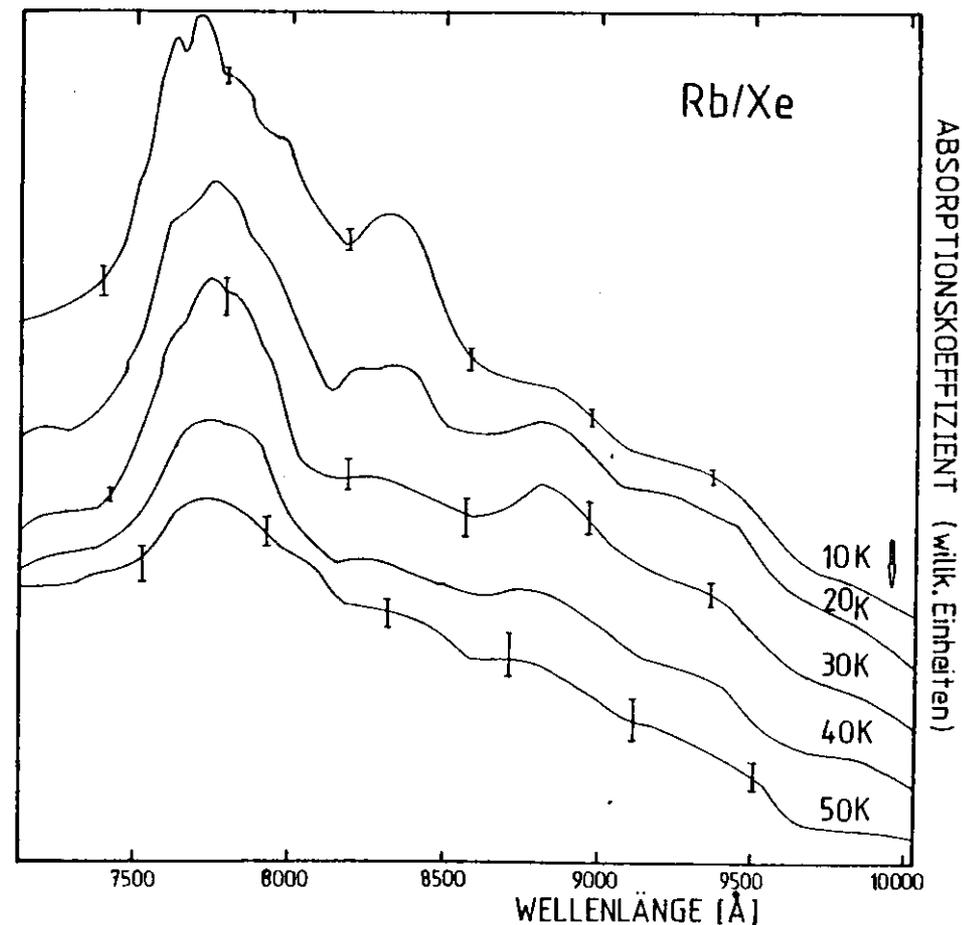


Bild 8 : Temperfolge einer (1000:1) Rb/Xe-Matrix gemessen mit einer Silizium-Photodiode zwischen 7000 und 10 000Å, willkürlicher Nullpunkt.

4. Diskussion der Meßergebnisse

Faßt man alle im vorangegangenen Kapitel gewonnenen Informationen über atomare Absorption in der Rb/Xe-Matrix zusammen, so erhält man:

- i) Ein angliegendes Triplett, gegenüber dem Schwerpunkt des Linienquartetts des freien Rubidiums um 20meV blauverschoben. Temperaturerhöhung oder Tempern der Matrix wirkte sich nicht auf die Energielage des Triplett aus, sondern führte nur zur Abnahme der Gesamtintensität zugunsten molekularer Absorptionen.
- ii) Um 40meV rotverschoben zum Schwerpunkt des freien Rb-Atoms befindet sich ein Dublett, dessen Intensität im Verhältnis zum Triplett sowohl durch Tempern als auch durch erhöhte Fremdatomkonzentration erniedrigt werden konnte. Wurde die Intensität durch Tempern der Matrix herabgesetzt, so war durch Temperaturerhöhung ein Intensitätsgewinn im Maximum bei 8000Å zu beobachten.
- iii) Sämtliche Spektren, auch die mit geringer Rb-Konzentration enthielten ein Maximum bei 6400Å, das deshalb auch als atomar gedeutet wurde. Seine Höhe konnte durch Tempern vergrößert werden.

Tabella 4.1. : Matrixverschiebung der atomaren Maxima im System Rb/Xe

	Wellenlänge (Å)	Energie E d. Überg. (eV)	Schwerpkt. E (eV)	Aufspaltung E - E (eV)	Matrixversch. D (eV)
blaues	7600	1,631		+0,023	+0,051
Tripl.	7700	1,610	1,608	+0,002	+0,030
	7825	1,584		-0,024	+0,004
rotes	8000	1,550	1,532	+0,018	-0,030
Dubl.	8280	1,497		-0,035	-0,083
	6405	1,936	1,936	-	-0,356

Schwerpunkt des freien Rb-Dubletts 1,580eV
 (Schwerpunkt des statistischen Modells gewichtet mit 2J+1)

Tabella 4.1. zeigt die Matrixverschiebung der atomaren Maxima bezüglich des freien Rb-Dubletts. Eine Auswertung der Matrixaufspaltung nach dem Kristallfeldmodell (siehe Abschn. 8.1.) kann nur für das blaue Triplett vorgenommen werden. Man erhält den Spin-Bahn-Parameter $\Delta=52,3\text{meV}$ (freies Rubidium: $\Delta=19,6\text{meV}$) und den Kristallfeldparameter $B=-7\text{meV}$. Die Matrixverschiebung D für Triplett und Dublett wurden mit in Tabella 4.1. aufgeführt. Durch die Messungen am System Rb/Xe liegen dann Daten über alle Alkali-Edelgas Kombinationen von Lithium-Caesium und Argon-Xenon vor. Eine für diese Systeme von H.Schröder aufgestellte Tabelle enthält Angaben über die Wellenlängen der matrixverschobenen Absorptionenmaxima, die nach dem Kristallfeldmodell berechneten Matrixverschiebungen D, Kristallfeldparameter B und Spin-Bahn-Parameter Δ , sowie die Wellenlängenangaben der Resonanzlinien der freien Alkaliatome und ihre zugehörigen Spin-Bahn-Parameter. Die Tabelle wurde um die im Experiment gemessenen Werte ergänzt und als Tabella 4.2. der Arbeit beigelegt. Wie der Trend der Matrixverschiebung D zeigt, sind die Schwerpunkte der Triplett in Argonmatrizen stärker blauverschoben und werden von Krypton zum Xenon immer weiter rotverschoben (eine Ausnahme bildet dabei Natrium). Dieses Verhalten könnte damit in Zusammenhang stehen, daß die Kristallzelle und die Polarisierbarkeit der Matrixatome von Argon zum Xenon größer wird. Für Spin-Bahn-Parameter Δ und Kristallfeldparameter B sind keine Trends zu erkennen.

Außer bei Rb/Xe wurden für Na/Kr und K/Ar Dubletts gemessen. Das läßt sich jedoch eventuell dadurch erklären, daß in diesen Fällen ein drittes Maximum durch dicht benachbarte starke atomare oder molekulare Absorptionen verdeckt war.

Nach dem Kristallfeldmodell könnten die beiden Triplett durch zwei verschiedene Linienplätze in der Edelgasmatrix erklärt werden, deren Symmetrie die Entartung des angeregten P_{3/2}-Zustands aufhebt (siehe Abschn. 8.1.).

Für die Aufspaltung nach dem Jahn-Teller-Modell wurden der Spin-Bahn-Parameter Δ und die Jahn-Teller-Energie A mit Hilfe der Näherung aus Absch. 8.1.4. berechnet (Tabelle 4.3.). Man erhält dann $A > 0$ und $\Delta < 0$ (s.a. SM65). Die gewonnenen Daten für die Alkali-Edelgaskombinationen sind in der gleichen Größenordnung, wie die für F-Centren in Alkalihalogeniden (MSF 68), deren Aufspaltung mit dem Jahn-Teller-Modell erklärt wird. Jedoch zeigen Δ und A in Tabelle 4.3. keine klaren Trends.

	Ar		Kr		Xe	
	Δ	A	Δ	A	Δ	A
Li bl. Tr.	-38	40	-36	37	-38	29
Na rt. Tr.	-46	46	-	-	-51	41
bl. Tr.	-38	37	-33	35	-52	42
K rt. Tr.	-36	33	- 6	8.	-31	22
bl. Tr.	-	-	-29	25	-13	11
Rb rt. Tr.	-45	47	-25	26	-	-
bl. Tr.	-	-	-26	25	-23	26
Ce rt. Tr.	-50	70	-54	64	-50	51

Tabelle 4.3. : Spin-Bahn-Parameter Δ und Jahn-Teller-Energie A berechnet nach dem Jahn-Teller-Modell für Alkalimetalle in Edelgasmatrizen in meV.

Die Deutung des einzelnen Maximums im System Rb/Xe (6405 A) erweist sich als schwierig. Im Rahmen des Kristallfeldmodells könnte es auf einen weiteren möglichen Einbauplatz hinweisen. Ferner liegt der Übergang $5^2S \rightarrow 4^2D$, dessen Verbot durch die Störung der Matrix zum Teil aufgehoben sein könnte, bei 5167 Å. Diese Absorption wäre dann durch die Matrix um ca. 450 meV rotverschoben. Deutet man das Maximum als nächsthöhere Anregung der Rydbergserie

Tabelle 4.2. : Matrixverschlebung O, Kristallfeldparameter B, Spin-Bahn-Parameter Δ (meV)

Absorptionslinien freies Atom (R)	Argon	Krypton	Xenon	Ref.
-Li 6708,42 6708,27	6610 D= 67 6470 B=-30 6350 Δ = 33	6620 D= 62 6490 B=-29 6370 Δ = 31	6840 D= -2 6730 B=-33 6580 Δ = 25	(BP573)
	5965 D= 21 5835 B=-38 5710 Δ = 38	6035 5915	6110 D=-29 5990 B=-45 5830 Δ = 34	(MS5) (S78) (N77)
Na 5889,95	5530 D=176 5440 B=-31 5350 Δ = 30	5720 D= 97 5630 B=-26 5550 Δ = 28	5730 D=107 5620 B=-45 5480 Δ = 36	
	7780 D=-14 7620 B=-30 7450 Δ = 28	7755 D= -8 7710 B= -4 7690 Δ = 7	8095 D=-56 7980 B=-28 7800 Δ = 19	(MS5)
K 7664,91	6940 6880	7305 D=110 7200 B=-24 7075 Δ = 21	7555 D= 39 7505 B=-11 7440 Δ = 9	
	7981 D= 19 7748 B=-36 7539 Δ = 38	8315 D=-63 8175 B=-21 8040 Δ = 21	8280 8000	(MP68) (S78)
Rb 7947,60 7800,23	7130 6961 6788 6566	7415 D=-118 7305 B=-21 7195 Δ = 21	7825 D= 28 7700 B= -7 7600 Δ = 52	(MP68) diagonale Arbeit
	8943,50 8521,10	8893 D= 34 8466 B=-35 8240 Δ = 55	9061 D= 5 8671 B=-42 8378 Δ = 49	(MP65)

($5^2S \rightarrow 6^2P$) von Hb, so müßte die Matrix eine Rotverschiebung von $D = -1012$ meV bewirken. Da der freie Übergang eine Spin-Bahn-Aufspaltung $\Delta_f = 6,3$ meV zeigt, wäre auch hier eine Triplettaufspaltung zu erwarten. Anhand eines Absorptionemaximums kann jedoch keine Entscheidung getroffen werden, zumal Messungen an CO und N_2 in Edelgasmatrizen (G 79) gerade eine Unterdrückung der Hydrbergzustände zeigen. Es besteht auch die Möglichkeit an excitonische Übergänge analog zu Edelgasen in Edelgasen (P 75) zu denken, deren Lage nur durch die Wirtsmatrix bestimmt sind.

Lumineszenzmessungen, die weitere Informationen über die Zuordnung der Absorptionemaxima zu gleichen Einbauplätzen und über die Wahrscheinlichkeit für Aufspaltung durch den Jahn-Teller-Effekt geben könnten (MH078 bzw. Absch. 8.1.4.), waren in diesem Experiment im nahen Infrarot nicht möglich, da die Kombination Lichtquelle - Detektor nicht empfindlich genug war.

Das Zustandekommen von Excimerbindung (Absch. 8.2.) zwischen angeregtem Hb und einem Xe-Atom der Matrixzelle ist sehr wahrscheinlich, da Lumineszenz aus freien Hb-Edelgas Excimeren bereits 1975 von Iam et al. (IMPH 75) gemessen wurde. Das Excimer hat jedoch auf Grund des Frank-Condon Prinzips keinen Einfluß auf die Struktur der Absorptionsspektren.

5. Kombinierte Absorptions und Lumineszenz Messungen

Die oben beschriebenen Absorptionsmessungen geben Aufschluß über die elektronischen Anregungen der Gastatome einer Matrix aus dem Grundzustand. Nach einer endlichen Lebensdauer des angeregten Systems relaxiert dieses wieder in das Ausgangsniveau, aus dem erneut Anregung stattfinden kann. Um weitere Informationen über diesen Vorgang zu erhalten, bieten sich Lumineszenzmessungen an, mit deren Hilfe strahlende Übergänge im Matrixsystem nachgewiesen werden können. Haben die dabei von der Matrix abgestrahlten Photonen niedrigere Energie als das anregende Licht, erhält man aus der Energiedifferenz Hinweise auf weitere Zustände, die das System während der Relaxation in den Grundzustand einnimmt, sowie auf strahlungslose Übergänge, die durch Ankoppelung an das Phononenbad des Gitters möglich sind. Treten in einem Absorptionsspektrum mehrere Maxima atomaren Ursprungs auf, so können teilweise anhand ihrer zugehörigen Lumineszenzspektren Zuordnungen zu gemeinsamen Einbauplätzen im Kristallgitter getroffen werden (BH078).

Ein Teil der Aufgabenstellung dieser Diplomarbeit bestand deshalb darin, zusätzliche experimentelle Möglichkeiten zur Lumineszenzmessung an der präparierten Probe zu schaffen. Es lag nahe, die Erprobung dieses Emissionsmeßaufbaus an einem bereits bekannten Matrixsystem durchzuführen. Nur so konnten technisch bedingte Meßfehler schnell erkannt und beseitigt werden. Lumineszenzmessungen wurden bereits für einige Alkali- und Edelmetalle mit $^2S_{1/2}$ - Grundzustand in Edelgasmatrizen veröffentlicht (ML74, KL78). Durch Stokesverschiebung zwischen Emissions- und Absorptionslinien liegen erstere für Alkalimetalle im nahen Infrarot. Die zur Verfügung stehenden Photodetektoren besaßen in diesem Spektralbereich nur schwache Empfindlichkeit. Aus diesem Grund und wegen der deutlich strukturierten Spektren in den Veröffentlichungen von Kolb und Leutloff, wurde als Matrixsystem Silber in Krypton gewählt. Einen weiteren Vorteil boten die theoretisch weitgehend erklärten Vorgänge in Edelmetall-Edelgas Systemen, die in Absch. 8. noch einmal zusammengefaßt wurden.

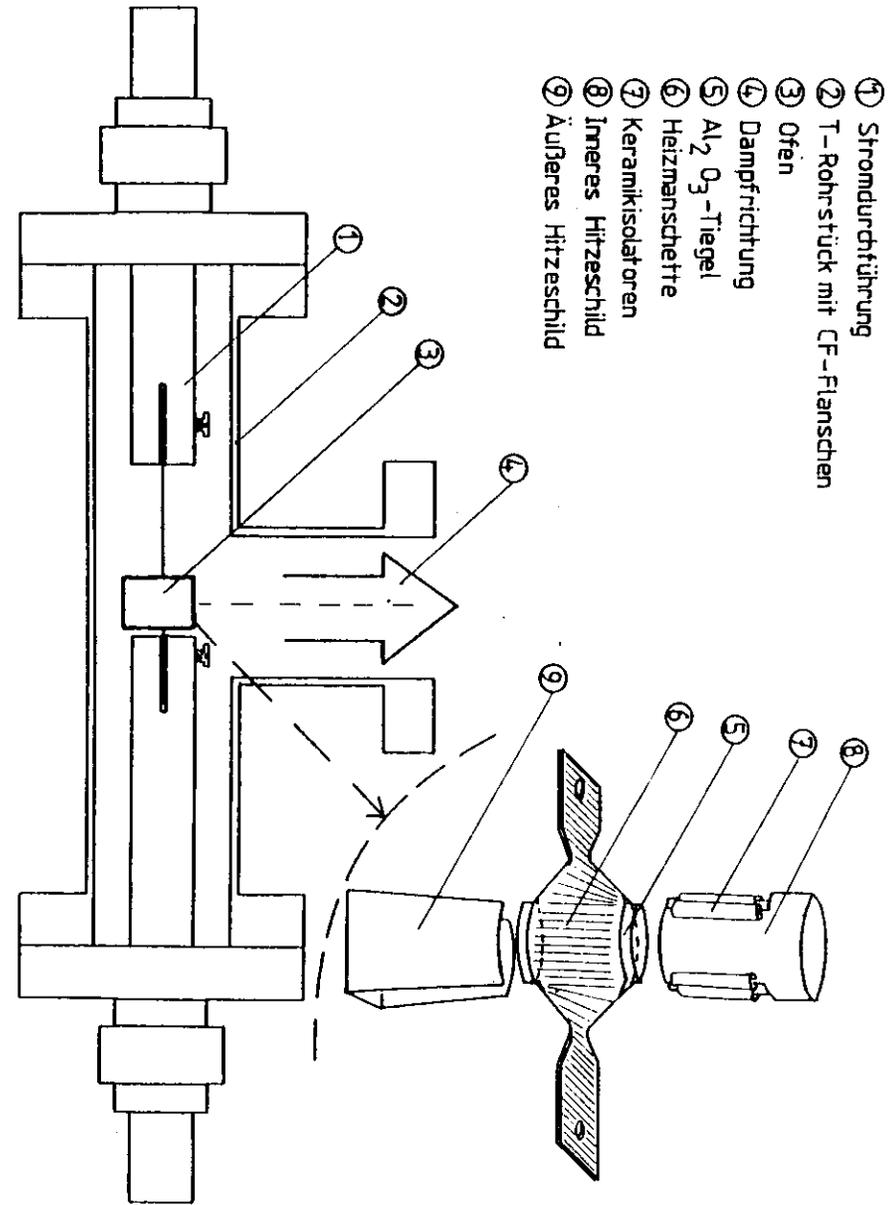
6. Aufbau des Lumineszenzexperimentes am Ag/Kr

6.1. Konstruktion des SilberverdampfungsOfens

Präparationen mit Silber machen die Konstruktion eines neuen VerdampfungsOfens notwendig. Mit dem neuen Ofen müssen Temperaturen über 1000°C erreicht werden können (Schmelzpunkt Ag: 961°C). Nimmt man bei einem Innendruck der Probekammer von 10^{-8} Torr einen Dampfdruck des Silbers zwischen 10^{-4} und 10^{-1} Torr für die Präparation als sinnvoll an, so erhält man aus der Dampfdruckkurve (VTD) Temperaturen von ca. $800 - 1200^{\circ}\text{C}$. Das erfordert eine entsprechend hohe Stromversorgung ($\rightarrow 150\text{A}$). Außerdem darf beim Verdampfen keine Reaktion zwischen Ofenmaterial und Silber auftreten. Probeverdampfungen wurden in einem Leyholdt-AufdampfOfen durchgeführt.

Aus Tantal, Wolfram und Molybdän gebogene Schiffchen erweisen sich als ungeeignet. Schon nach wenigen Aufdampfversuchen wird das Material brüchig und spröde. Außerdem führt der niedrige spez. elek. Widerstand von Silber ($1,59 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$) dazu, daß die Hauptwärmebildung an den Zuleitungen und Seitenwänden des Schiffchens auftritt, während das geschmolzene Silber einen guten Leiter bildet. Ein Al_2O_3 -Tiegel (1cm^3), umgeben von einem $0,15\text{mm}$ starken Tantalstreifen als Heizmanschette, verhindert den leitenden Kontakt zwischen Silber und Stromführung. Al_2O_3 ist als Tiegelmaterial bis 1900°C verwendbar (VTD) und resistent gegen Ag und andere Metalle. Um die Wärmeverluste durch Strahlung zu reduzieren, wurde der Tiegel mit einem rohrförmigen, $0,3\text{mm}$ starken Ta-Hitzschild umgeben, das keramisch isoliert auf den Stromzuführungsfahnen aufsitzt. An diesem ersten Schild ist ein weiteres U-förmiges Hitzschild aus $0,15\text{mm}$ Tantalblech gepunktet, welches den Boden des Tiegels und die Seiten des ersten Schilds bedeckt (Bild 9). Der VerdampfungsOfen ist dadurch insgesamt ca. $2,6\text{cm}$ hoch bei $2,2\text{cm}$ Durchmesser. Er kann bis zu 2g Silber aufnehmen, ausreichend für ca. 10 Präparationen. In einem UHV-Kreuzstück wurde der Ofen auf zwei UHV-Stromdurchführungen montiert. Ein Heiztrafo versorgt im Experiment den Ofen mit $90-120\text{A}$ bei 20V . Um Wärmefluß vom Tiegel in Richtung Trafo zu verhindern, wird die Stromdurchführung wasserkühlt.

Bild 9 : SilberverdampfungsOfen, Gesamtansicht in Originalgröße



- ① Stromdurchführung
- ② T-Rohrstück mit CF-Flanschen
- ③ Ofen
- ④ Dampfriechung
- ⑤ Al_2O_3 -Tiegel
- ⑥ Heizmanschette
- ⑦ Keramikisolatoren
- ⑧ Inneres Hitzschild
- ⑨ Äußeres Hitzschild

6.2. Raten und M/R-Bestimmung für Ag/Kr

Über ein Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät wurde die Silberdotterung während jeder Präparation überwacht. Der Quarzmeßkopf war im Austrittskegel des Silberdampfs, aber neben dem Probenhalten montiert. Dies machte eine Eichmessung notwendig. Man bestimmte dabei zusätzlich die aufgedampfte Schicht am Ort der Probe nach dem Tolensky-Verfahren (SP76). Der so berechenbare Geometriefaktor berücksichtigt die unterschiedliche Lage von Saphirfenster und Schwingquarz. Die aufgedampfte Schichtdicke kann am Gerät auf 1Å genau abgelesen werden. Von Seiten des Herstellers wird ein Meßfehler unter 1% für alle Schichtdicken angegeben. Man beobachtet allerdings auch ohne Aufdampfvorgang Schwankungen der Anzeige um 1Å. Dieser Fehler dominiert bei den im Experiment verwendeten Schichtdicken (< 20Å) und legt die mindestens zu präparierende Ag-Schicht auf 3Å fest (siehe Absch. 7.1.2.). Mittels der Silberschichtdicke D_{Ag} und der aus Rate und Aufdampfzeit ermittelten Kryptonschichtdicke D_{Kr} läßt sich das Verhältnis von Wirt- zu Gastatomen berechnen. Man verwendet dafür eine Abwandlung der Gleichung (6) aus Absch. 2.4.

$$M/R = \rho_{Kr} / \rho_{Ag} \cdot M_{Ag} / M_{Kr} \cdot D_{Kr} / D_{Ag}$$

Der Gesamtfehler der M/R-Angabe setzt sich aus mehreren Quellen zusammen.

Bei der Schichtdickenbestimmung des Silbers schwankt der Fehler je nach Dicke zwischen 15 und 40% (s.o.).

Für die Edelgase ist man gezwungen von der Reproduzierbarkeit der einmal ermittelten Raten auszugehen, da ihre Kontrolle während der Präparation nicht möglich ist. Das Dosierventil im Gaseinlaßsystem bedingt bereits eine Einstellungsaußgenauigkeit von 10%.

Eine exakte Fehlerrechnung wird jedoch dadurch unmöglich gemacht, daß Fehlerquellen hinzukommen, die man nicht mehr rechnerisch erfassen kann. Die Edelgasschichtdicke wird nur an einer Stelle des Fensters bestimmt, Gas und Metalldampfstrahl kreuzen sich vor dem Saphirfenster, was zu Streuungen führt; außerdem könnten die Haftkoeffizienten bei den jeweiligen Raten-

eichungen sich von denen bei der Präparation unterscheiden. Deshalb ist es auch für die Präparationen dieser Arbeit sinnvoll, entsprechend den Angaben in der Arbeit von H. Schröder, für die Fremdatomkonzentration eine Abweichung um maximal 50% vom berechneten Wert anzunehmen.

6.3. Lumineszenzstrahlengang

Zur Anregung von Lumineszenz konnte der Aufbau für Absorptionsmessungen benutzt werden. Der Primärmonochromator (Spex) erlaubt Anregung sowohl bei speziellen Energien als auch mit weißem Licht (0^{te} Ordnung). Die Spalte werden bis 2mm geöffnet, wobei die Intensität proportional zum Quadrat der Spaltbreite zunimmt. Die Bandbreite einer Anregungelinie beträgt dann 22Å.

Lumineszenzlicht wird unter einem Winkel von 45° zum anregenden Licht beobachtet. An Stelle des Spiegelpulte für die Laser-einstrahlung (siehe Absch. 2.3.) wird ein sphärischer Hohlspiegel H1 aus Kronglas ($\varnothing = 50\text{mm}$; $R = 254\text{mm}$) unter 22,5° montiert. In Kombination mit einem zweiten Hohlspiegel H2

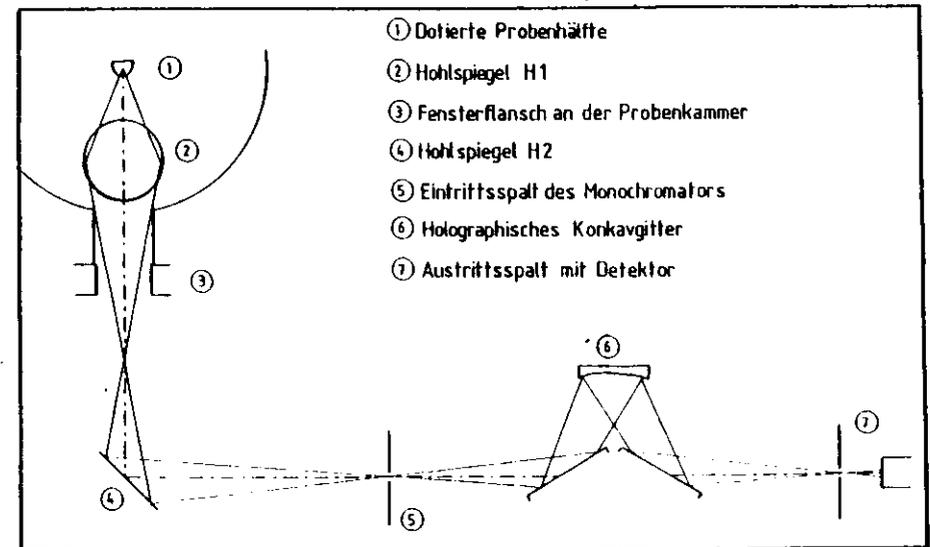


Bild 10 : Schematische Darstellung des Lumineszenzstrahlengangs, Aufsicht.

($\varnothing = 50\text{mm}$; $H = 231\text{mm}$), der sich vor dem Fensterflansch außerhalb der Apparatur befindet, werden die Lumineszenzphotonen der dotierten Probenhälfte, die die Spiegelfläche von H1 erreicht haben, auf den Eintrittspalt eines Sekundärmonochromators gebündelt (Bild 10). Es handelt sich hier um einen nach dem Czerny-Turner-Prinzip arbeitenden $1/4\text{m}$ Monochromator der Fa. Jobin Ivon. Das holographische Konkavgitter hat 1200Str/mm . Die Auflösung beträgt 80\AA , die benutzte Spaltbreite ebenfalls 2mm . Monochromatisiertes Licht fällt am Austrittspalt auf die Kathode eines Photomultipliers, dessen Ausgangssignal direkt auf einen X-Y-Schreiber gegeben wird.

Um Intensitätsverluste durch optische Bauteile gering zu halten und den durch das Gitter vorgegebenen maximalen Raumwinkel optimal zu erfassen, wäre es sinnvoll die lumineszierende Probe direkt als Eintrittspalt des Monochromators zu benutzen. Ohne entscheidende Veränderungen der Absorptionsmessung ist dies nicht möglich. Deshalb wurde der Strahlengang über die beiden Spiegel gewählt. Auch konnte kein Spiegel mit größerem Durchmesser als H1 in der Probenkammer montiert werden. Er erfährt nur einen Raumwinkel von $0,125\text{sterad}$. Zur Störlichtunterdrückung wurde der Strahlengang vom Fensterflansch bis zum Multiplier lichtdicht umhüllt.

6.4. Kalkulation des Photonenflusses

Im Abschnitt 6.3. wurde bereits darauf hingewiesen, daß der Lumineszenzstrahlengang, bedingt durch technische Einschränkungen, nicht optimal geführt werden konnte. Wie die Spektren in Bild 6 zeigen, betrug das Signal/Rausch-Verhältnis speziell für die niederenergetischen Maxima nur $3/1$. Es war deshalb sinnvoll sich über die Intensitätsverluste in den einzelnen Bereichen des Strahlengangs klar zu werden, um so Optimierungsmöglichkeiten der Apparatur zu erkennen.

Am Beispiel der Anregung bei $E_{11} = 3,956\text{eV}$ und der daraus resultierenden Emission $E_2 = 2,521\text{eV}$ (siehe Abschn. 7.2.) wurde eine grobe Abschätzung des Photonenflusses durchgeführt. In Tabelle 6.1. sind die optischen Elemente des Lumineszenzstrahlengangs aufgeführt. Soweit aus Herstellerangaben bekannt,

Tabelle 6.1.: Photonenflußkalkulation

optisches Element		Intensität
Lampe	in 50cm Abstand im Spektralbereich um 3000\AA	$2 \frac{\mu\text{W}}{\text{cm}^2 \cdot \text{\AA}}$
Hohlspiegel des Lampengehäuses + Kondensator	in 10cm Abstand vom Kondensator (geschätzt)	$1,75 \frac{\mu\text{W}}{\text{cm}^2 \cdot \text{\AA}}$
Linse L1	$\varnothing = 35\text{mm}$; Fläche $= 9,6\text{cm}^2$ L1 bündelt über einen Spiegel S1 das Licht auf den Eintrittspalt des Monochromators ($\omega = 1\text{ mrad}$)	$16,8 \frac{\mu\text{W}}{\text{\AA}}$
Verluste durch L1 und S1	22%	$13 \frac{\mu\text{W}}{\text{\AA}}$
	Bandbreite des anregenden Lichts bei 2mm Spaltbreite 22\AA	$290 \mu\text{W}$ $41,8 \cdot 10^{15} \text{e}^-/\text{sec}$
	mittlere Photonenenergie 4eV	$44,5 \cdot 10^{14} \text{Phot}/\text{sec}$
Monochromator	$\varnothing = 0,2$	
Linse	$T = 0,98$	} $\approx 0,7$
Filter	$T = 0,75$	
Linse	$T = 0,98$	
Fenster	$T = 0,98$	
Saphir	$T = 0,98$	
Matrix	nur halb dotiert: 50% absorbiert 90% \rightarrow Lumineszenzphotonen	$3,2 \cdot 10^{13} \frac{\text{Phot}}{\text{sec}}$
	davon haben 30% die Energie E_2 (Bandbreite 80\AA)	$9 \cdot 10^{12} \frac{\text{Phot}}{\text{sec}}$
Hohlspiegel H1	erfaßter Raumwinkel $0,125\text{sterad}$ $\hat{=} 1\%$ der Photonen	$9 \cdot 10^{10}$
Spiegel H1	$R = 0,98$	} $\approx 0,94$
Fenster	$T = 0,98$	
Spiegel H2	$R = 0,98$	
Monochromator	$\varnothing = 0,2$	$1,7 \cdot 10^{10}$
	mittlere Energie der Photonen $2,5\text{eV}$	$44,2 \cdot 10^{10} \frac{\text{eV}}{\text{sec}}$ $47 \cdot 10^9 \text{W}$
Photomultiplier	Empfindlichkeit $60 \frac{\text{mA}}{\text{W}}$	$44,2 \cdot 10^{10} \text{A}$
Schreiber	Innenwiderstand $1\text{M}\Omega$	$44,2 \cdot 10^4 \text{V}$ $\approx 0,5 \text{mV}$
	bei $0,25 \frac{\text{mV}}{\text{cm}}$ Schreiberausschlag	$\hat{=} 2\text{cm}$
	Höhe des Maximum über dem Rauschsignal	

sind Transmissions(T)- bzw. Reflexionskoeffizient(R) für Spiegel, Linsen und Fenster angegeben. Lagen keine Daten vor, so wurden diese geschätzt bzw. aus vergleichbaren Angaben übernommen.

In einem Katalog der Firma Bausch&Lomb (BL) wird z.B. die Efficiency geritzter Aluminiumgitter bei doppelter Blazewellenlänge in der ersten Ordnung mit 40% angegeben. Dieser Wert wurde für beide Gitter übernommen. Der Intensitätsfluß durch den Monochromator ($\Phi = \frac{I_{\text{out}}}{I_{\text{in}}}$) wird zusätzlich durch die Reflektivitäten der Spiegel im Monochromator und durch die Genauigkeit bestimmt, mit der das Licht auf den Eintrittspalt gebündelt werden kann. Als grobe Schätzung für beide Monochromatoren wurde $\Phi = 0,2$ angenommen.

Den von einer Matrix absorbierten Prozentsatz E_{II} -Photonen erhält man aus den Absorptionmessungen. Die Höhe des Meßsignals ist dort proportional dem Verhältnis der Transmissionkoeffizienten von dotiertem zu undotiertem Matrixteil.

An Monochromatoren und optischen Bauteilen lassen sich keine Optimierungen durchführen. Auch die Dotierung nur der halben Matrix muß für die Absorptionemessmethode beibehalten werden. Um mehr Intensität bei der Lumineszenzmessung zu erhalten, kann man also nur durch eine Lampe höherer Leistung die Intensitätsdichte am Eintrittspalt des ersten Monochromators erhöhen oder versuchen einen noch größeren Raumwinkel der Lumineszenzabstrahlung zu erfassen.

7. Spektroskopie am System Ag/Kr

7.1.1. Absorptionsspektren

Im Experiment wurden Ag/Kr-Matrizen mit verschiedenen M/R-Verhältnissen präpariert. Die Temperatur des Saphirfensters betrug 10K und die Edelgasschicht wurde mit 230Å/sec aufgefroren. Verschiedene Silberkonzentrationen erhielt man durch Verändern der Ofentemperatur, unterschiedliche Schichtdicken durch verschieden lange Präparationszeiten. Der in den Absorptionsspektren dargestellte Wellenlängenbereich liegt zwischen 3000 und 3300Å. Messungen bei höheren Energien ließ der verwendete Multiplier nicht zu.

Bei der Anregung atomaren Silbers in der Kr-Matrix zeigen sich drei Maxima, die zu den beiden Spin-Bahn aufgespaltenen Übergängen des freien Silbers $S_{1/2} \rightarrow P_{3/2}$ und $P_{1/2}$ blauverschoben sind (siehe Absch. 8.1.). Die Energielagen der Maxima sind in Tabelle 7.1. aufgeführt. Anzeichen für Absorptionen bei

Tabelle 7.1. : Energielagen der Maxima in Absorptions- und Emissionsspektren des Systems Kr/Ag

	Bezeichnung	Energie (eV)	Wellenlänge (Å)
Absorption	E_I	4,009 (5)	3092,6 (4,1)
	E_{II}	3,956 (3)	3134,3 (2,8)
	E_{III}	3,844 (2)	3225,3 (2,0)
Emission	E_1	2,986 (10)	4152 (14)
	E_2	2,521 (10)	4917 (20)
	E_3	2,375 (16)	5220 (36)

Absolutskala der Energie:
0,006eV
0,122eV

niedrigeren Energien durch Molekülbildung (SBA78) konnten für M/R-Verhältnisse zwischen 1300:1 und 16000:1 nicht be-

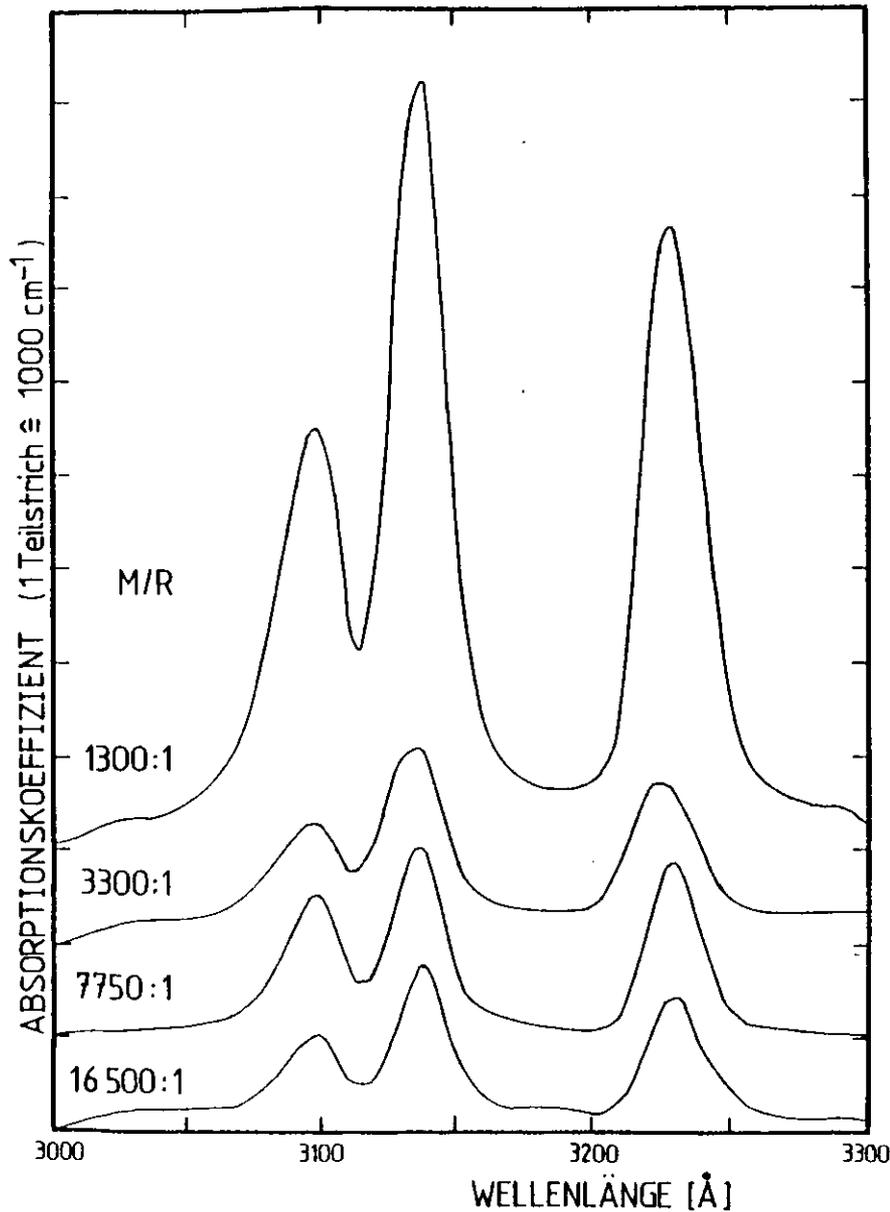
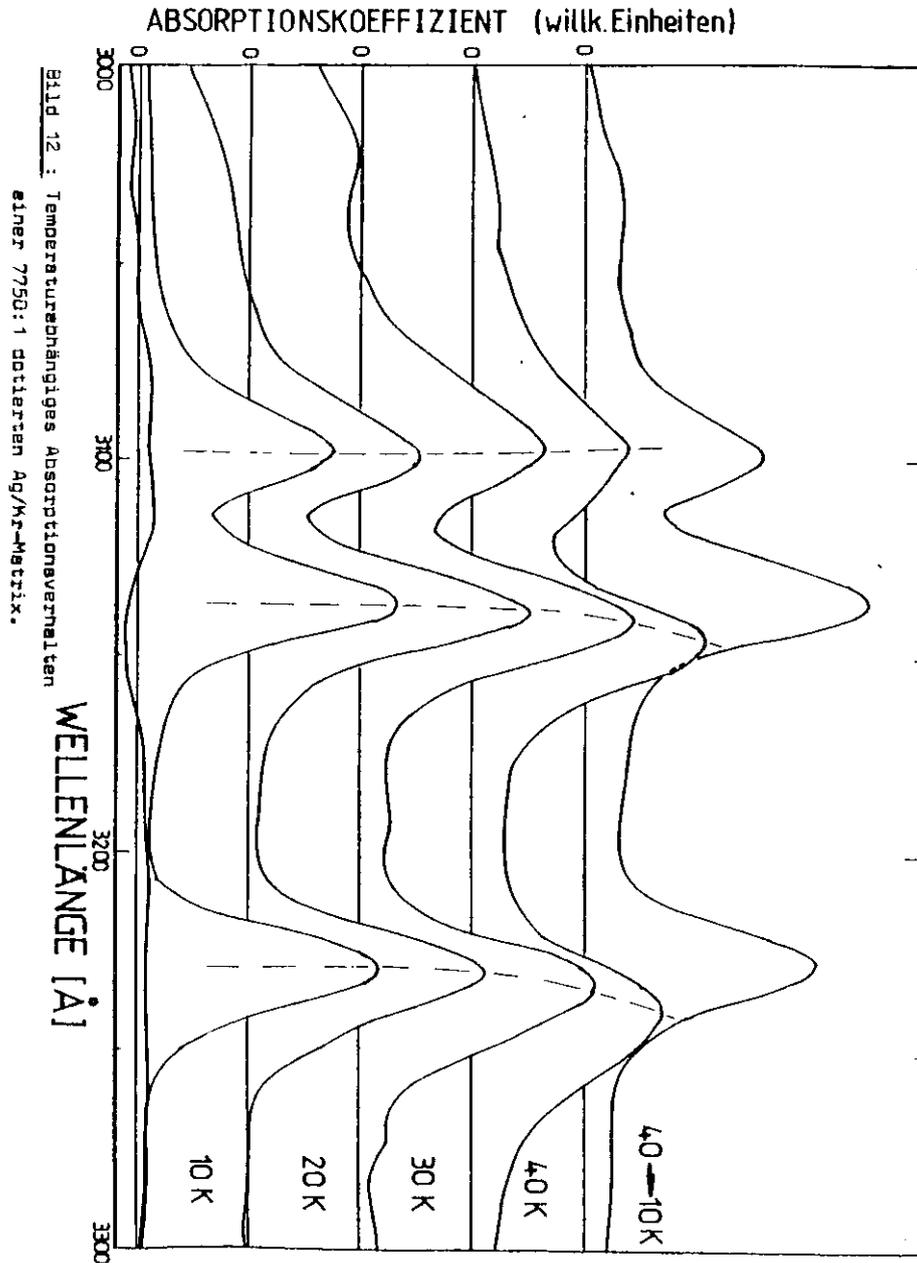


Bild 11 : Einfluß der Silberkonzentration auf den Absorptionskoeffizienten μ zwischen 3000 und 3300 Å.

obachtet werden; deshalb wurden Wellenlängen größer 3300 Å nicht aufgetragen. Aus den im Experiment gewonnenen Spektren deren Ordinate proportional dem Absorptionskoeffizienten μ ist, ließ sich dieser berechnen (siehe Absch. 2.3.) und wellenlängenabhängig darstellen. μ enthält dann als Parameter das M/R-Verhältnis in der Matrix. Bild 11 zeigt Absorptionsspektren für verschiedene Ag Konzentrationen. Sie sind im Abstand 1000cm^{-1} übereinander aufgetragen, so daß z.B. die 1000cm^{-1} Marke des 7750:1 Spektrums gleich der Nullmarke des 3300:1 Spektrums ist.

Erwartungsgemäß nimmt der Absorptionskoeffizient mit der Zahl der Ag-Atome pro Volumeneinheit, die zur Lichtabsorption beitragen können, zu. Das Spektrum mit M/R = 1300:1 fällt etwas überhöht aus. Man kann das auf Ungenauigkeit der Auffrierrate zurückführen. Die Verhältnisse der Flächen unter den Maxima bleiben auch bei Veränderung der Konzentration konstant. Würden die einzelnen Absorptionmaxima durch verschiedene Einbauplätze hervorgerufen, so wäre eine Abhängigkeit ihrer relativen Intensitäten vom M/R-Wert zu erwarten. Man kann also als Ergebnis von Bild 11 den drei Maxima genau einen Einbauplatz zuordnen. Da sowohl diese Messungen, als auch die anderer Autoren (z.B. SBA78) keine weiteren atomaren Absorptionen zeigten, darf man davon ausgehen, daß für Ag in Kr nur eine Art Einbauplatz vorliegt.

Nach einer Absorptionsmessung bei Präparationstemperatur wurden die Matrizen stufenweise erwärmt und je ein Spektrum gemessen. Bild 12 zeigt eine solche Aufwärmfolge für eine $5,6\ \mu$ dicke Ag/Kr Schicht (M/R = 7750:1). Die Spektren bei verschiedenen Temperaturen sind übereinander angeordnet und mit einer mittleren Nulllinie versehen. Nur für das unterste Spektrum bei 10K ist die Originalkurve aufgetragen, die mit dem Zweistrahlmeßverfahren an unbedampften Saphirfenster aufgenommen wurde. Das Matrixabsorptionsspektrum paßt sich außerhalb der Maxima gut an diese Kurve an. Es war zu beobachten, daß mit steigender Schichtdicke d auch der Streuuntergrund, also die Diskrepanz zwischen Nulllinie und den nicht absorbierenden Teilen der Meßkurve, zunahm. Vor jeder Messung wurde die Matrix ca. 15min bei konstanter Temperatur gehalten, um ein gleichmäßiges Durch-



wärmen der Schicht zu gewährleisten. Man sieht, daß die drei Maxima beim Erwärmen verschieden stark rotverschoben wurden und die Aufspaltung mit der Temperatur zunimmt. Eine Auswertung ihrer Energielagen befindet sich in Absch. 8.1.. Abkühlen der Probe auf Präparationstemperatur (oberstes Spektrum) beweist, daß durch das Tempern keine dauerhaften Veränderungen in der Matrix auftraten.

7.1.2. Konzentrations- und Schichtdickenabhängigkeit bei der Matrixpräparation

Die Grenzen der Präparationsmöglichkeiten werden durch fünf Parameter gegeben. Die entscheidende Größe beim Auffrieren einer Matrix ist die Schichtdicke. Wählt man diesen Wert zu hoch, dann können Präparationschwierigkeiten durch Abplatzen oder starke Trübung der Schicht entstehen, so daß eine Messung unmöglich gemacht wird oder der Streuuntergrund das Spektrum unkontrollierbar zu höheren Ordinatenwerten verschiebt. Sehr geringe Schichtdicken wirken sich nachteilig auf das M/R-Verhältnis aus (s.u.). Im System Ag/Kr erwiesen sich Matrixdicken von 7µ als am besten geeignet. Auch die Auffrierrate beeinflußt die optische Qualität einer Edelgaschicht. Wie bei H.Schröder beschrieben, können Raten über 200Å/sec zu unzureichender Wärmeabfuhr in der Matrix führen. Setzt man bei diesen Messungen als Übergrenze 250Å/sec an, so erhält man daraus eine Präparationszeit von 280sec . Geringe Fremdatomkonzentration , entsprechend großem M/R-Wert, sorgt für wohlkollerte Matatlome, deren Wechselwirkung in der Matrix und damit verbundene Agregatbildungsmöglichkeit gering ist . Um große M/R-Werte zu erhalten, muß man während der Präparationszeit die auf das Probenfenster gedampfte Metallrate bzw. Metallschicht möglichst gering halten. Zur Bestimmung dient das in Absch. 6.2. beschriebene Schwingquarzmessgerät. Wählt man die Ratenmessung am Gerät (Genauigkeit lt. Hersteller 2%), so beträgt der kleinste ablesbare Wert 0,1Å/sec, was einem M/R von ca. 700:1 entspricht. Bestimmt man die Dotierung über die in der Präparationszeit aufgedampfte Metallschichtdicke (wie in diesem Experiment), so würde die theoretisch geringste Schichtdicke durch eine monoatomare Bedeckung der Quarzober-

fläche mit Silberatomen gegeben. Bedingt durch den Geometriefaktor zwischen Quarz- und Saphirfenster entspräche $1R$ auf der Geräteanzeige ca. $1,5R$ auf dem Quarz (Durchmesser $Ag^{+1} = 1,26R$) (HCP71).

Die Schichtdickenbestimmung basiert dabei auf der Dichte massiven Silbers, so daß die Messung mit einem Gesamtfehler größer 100% behaftet wäre. Man erhielte dann theoretisch ein größtmögliches M/R-Verhältnis von 19000:1. Eine solche Messung bildet in Bild 10 das Spektrum der Dotierung 16000:1 (Fehler > 100%). Die Strukturierung der Absorption konnte auch in diesem Fall durch die Elektronik des Zweistrahlmeßverfahrens gut aufgelöst werden.

Aufgrund dieser Überlegungen sollte im Experiment der M/R-Wert nicht größer 8000:1 gewählt werden. Der Beitrag des Schichtdickenfehlers zum Gesamtfehler des M/R-Werts (siehe Abschn. 6.2.) überschreitet dann 40%.

7.2.1. Lumineszenzspektren

Lumineszenzmessungen sind wesentlich intensitätsabhängiger als die Absorptionsmessungen. Um eine möglichst große Zahl absorbierender Ag-Atome und dadurch erzeugter Lumineszenzphotonen zu erhalten, waren Matrizen mit Konzentrationen und Schichtdicken wie in Abschn. 7.1.1. ungeeignet. Experimentelle Erfahrungen bei der Präparation führten zu Schichtdicken von 7μ und Konzentrationen von 1%. Die so präparierten Proben zeigten ebenfalls Absorptionsspektren wie in Abschn. 7.1.1.. Der experimentelle Aufbau erlaubt mit Hilfe der zwei Monochromatoren zwei Arten der Lumineszenzmessung (H7B).

1) Emissionsspektren wurden bei fester Anregungsenergie gemessen (Bild 13: $I_L(\lambda_E)$), indem man den Spektralverlauf der Lumineszenzübergänge mit dem Sekundärmonochromator aufnahm. Intensität und Lage strahlender Übergänge bei einer Anregungswellenlänge konnten daraus entnommen werden. Zeigt ein Emissionsspektrum mehr als ein Maximum, so weist dies bereits auf Relaxationsprozesse im System hin.

LUMINESZENZINTENSITÄT $I_L(\lambda_E)$

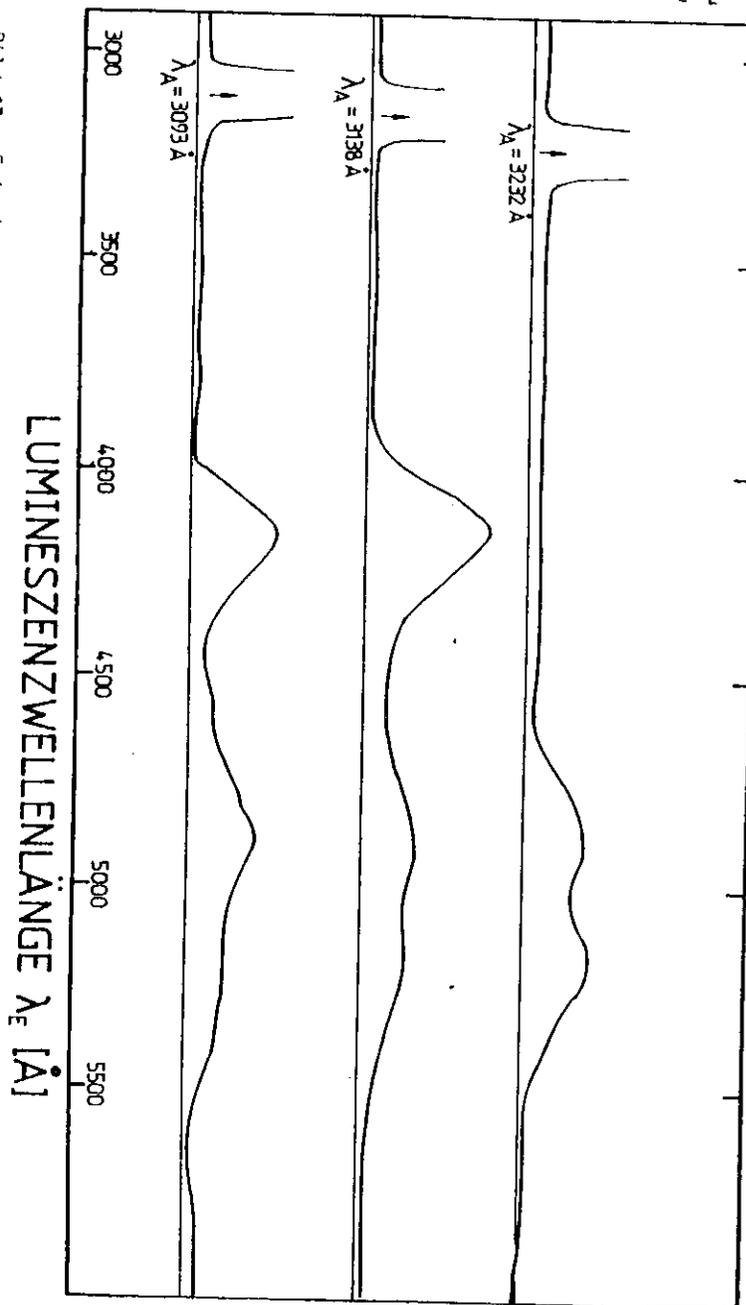


Bild 13: Emissionsspektren einer Ag/Kr-Matrix, angeregt bei den Wellenlängen λ_A , die drei in Bild 11 dargestellten Absorptionsmaxima.

11) Beim Anregungsspektrum mißt der Detektor die Lumineszenzintensität I_E eines festen Lumineszenzübergangs der Wellenlänge λ_E (Bild 14), während am Primärmonochromator die Anregungsenergie und damit die Anregungswellenlänge λ_A kontinuierlich verändert wird. Man kann so alle Anregungszustände nachweisen, die zu einem strahlenden Übergang gehören. Dabei sind mehrfache Anregungsmöglichkeiten eines strahlenden Übergangs ein Hinweis auf mögliche strahlungslose Übergänge zwischen den angeregten Niveaus.

Sowohl Emissions- als auch Anregungsspektren wurden wegen des strukturierten Lampenspektrums auf gleiche Anregungsintensität normiert. In Bild 13 sind Emissionsspektren für die drei Absorptionsenergien aus Absch. 7.1.1. aufgetragen. Man sieht insgesamt drei Maxima bei verschiedenen Energien, die in Tabelle 7.1. aufgeführt sind. Aus den beiden hochenergetischen Absorptionen E_I und E_{II} resultieren je drei Lumineszenzübergänge, während in der niederenergetischen Anregung E_{III} der energiehöchste Lumineszenzpeak fehlt.

Längs der Ordinate des Anregungsspektrums in Bild 14 wurde ein Lumineszenzspektrum aufgetragen, das sämtliche drei Emissionspeaks zeigt. Entsprechend ihrer Wellenlänge λ_E wurde der Sekundärmonochromator für das zugehörige Anregungsspektrum eingestellt. Die Spektren mit der Emissionwellenlänge $\lambda_E = 5159\text{Å}$ und $\lambda_E = 4896\text{Å}$ zeigen jeweils drei Maxima, die man den Anregungsenergien $E_I - E_{III}$ zuordnen kann. Für den hochenergetischsten Emissionspeak $\lambda_E = 4138\text{Å}$ bestätigt sich, daß dessen Anregung bei der Absorption E_{III} fehlt.

Der Unterschied zwischen den Sekundärmonochromatoreinstellungen λ_E in Bild 14 und den Angaben für die Lumineszenzwellenlänge in Tab. 7.1. beruht darauf, daß Emissions- und Anregungsspektren an derselben Matrix gemessen wurden und aufgrund der geringen Lumineszenzintensität nur eine ungenaue Bestimmung der Emissionswellenlängen während des Experiments möglich war. Ein Vergleich der absoluten Intensitätshöhen bei verschiedenen Anregungen erscheint deshalb trotz der Normierung auf gleiche Lampenintensität nicht sinnvoll.

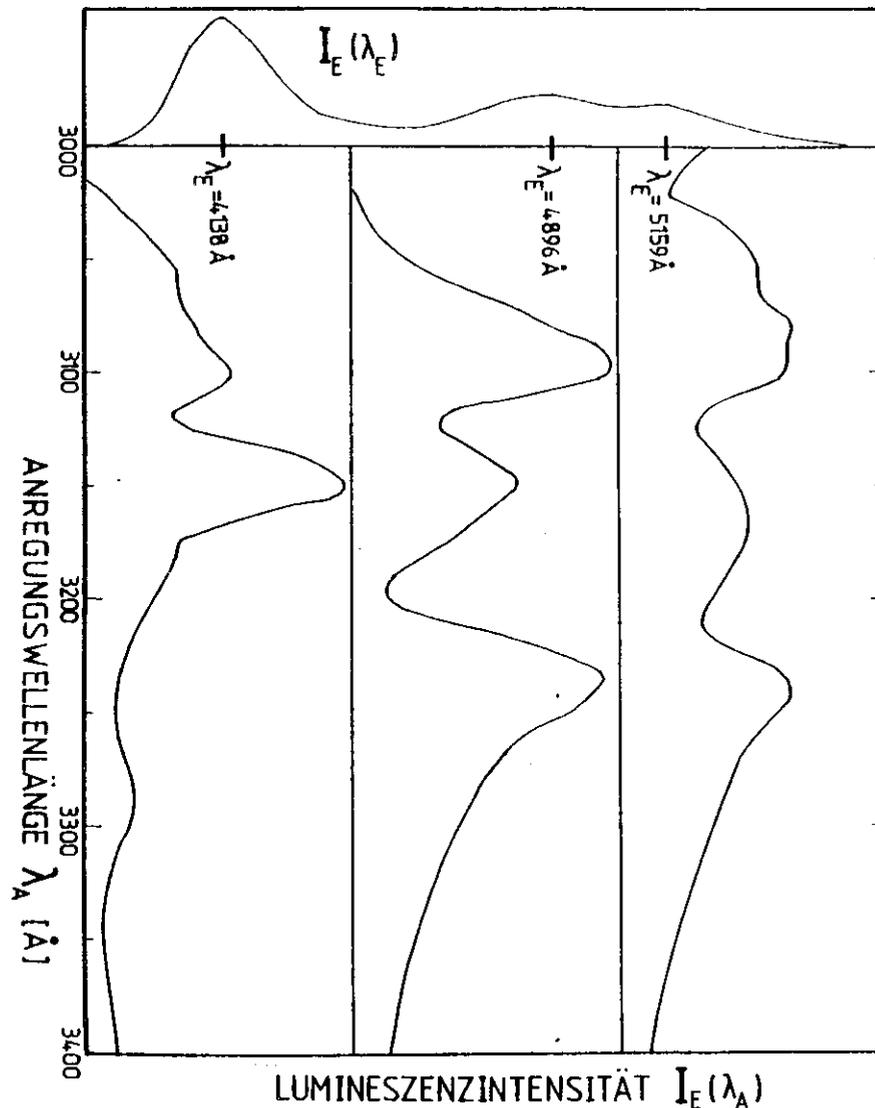


Bild 14 : Anregungsspektren einer 7μ dicken Ag/Kr-Matrix (M/R= 1000:1). Die Lage der konstant gehaltenen Emissionswellenlänge λ_E im Lumineszenzspektrum ist an der linken Seite der Darstellung aufgetragen.

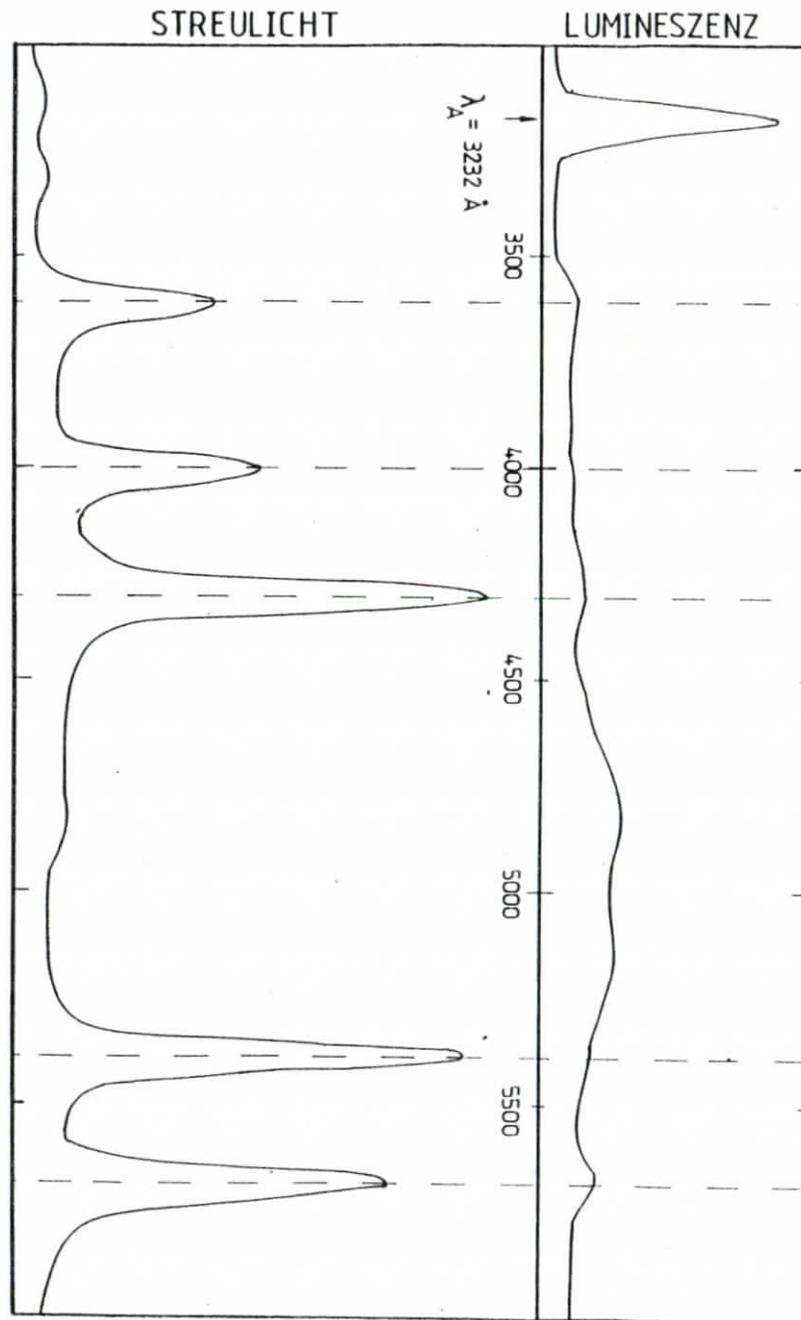
7.2.2. Meßfehler durch Streulicht

Die originalen Lumineszenzspektren weisen mehr Strukturen auf als erwartet. Ein an Transparentpapier gemessenes Streulichtspektrum der Hg-Hochdrucklampe gibt deutlichen Hinweis auf die Fehlerquelle. Bild 15 zeigt beide Spektren für entsprechende Wellenlängen. Die Maßstäbe der Ordinate sind verschieden. Man erkennt im Spektrum der Lampe zwischen 3000 und 6000 Å starke Strukturen. Im Vergleich zum Bereich der elektronischen Anregung bei 3000-3300 Å haben diese bis zwanzigfach höhere Intensität. Durch Streuung am Gitter des Primärmonochromators und der Matrixoberfläche gelangt ein nichtzerlegter Teil des Lampenlichts in den Lumineszenzstrahlengang. Vom Sekundärmonochromator analysiert, findet man so das Streulicht im Lumineszenzspektrum wieder. Die Maxima des Lumineszenzspektrums haben die gleichen Größenordnungen wie die beiden niederenergetischen Lumineszenzpeaks. Daraus und mit Hilfe der Photonenflußrechnung in Absch. 6.4. läßt sich der Streulichtanteil des Primärmonochromators abschätzen. Man erhält ein Verhältnis 10^4 von unmonochromatisiert austretendem Streulicht zu eingestrahlem Licht gleicher Wellenlänge.

Durch Doppelmonochromatisierung des anregenden Lichts ließe sich der Streulichtanteil unterdrücken. Dadurch würde aber auch die Anregungsintensität geschwächt, abgesehen vom zusätzlichen technischen Aufwand. Eine andere Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektralverlauf (z.B. Xe-Hochdrucklampen) wäre ebenfalls geeignet, die Störungen im Meßspektrum auszuschalten. Im Fall Ag/Kr konnte man sich mit einem schmalbandigen Filter im Strahlengang zwischen erstem Monochromator und Probe behelfen. Es ließ die zur Anregung benötigten Wellenlängen zwischen 3000 und 3500 Å zu 70% durch, absorbierte aber im Bereich größer 3800 Å mehr als 99,9% der Intensität.

Da solche Filter nicht für beliebige Energiebereiche zur Verfügung stehen, ist für Lumineszenzanregung ein „glattes“ Lampenspektrum vorzuziehen. Eine andere Möglichkeit gezielter Anregung mit hoher Intensität bieten abstimmbare Laser. Ein Beispiel dafür findet man bei Balling et al. (Bild 78).

Bild 15 : Original Lumineszenzspektrum bei Anregung im niederenergetischen Absorptionsmaximum. Darunter: Streulichtspektrum einer Hg-Hochdrucklampe. WELLENLÄNGE [Å]



B. Diskussion der Meßergebnisse

B.1. Absorption

Die Elektronenkonfiguration des Silbers im Grundzustand $[Kr]4d^{10}5s^1$ ist durch das äußere ungepaarte s-Elektron den Alkalimetallen ähnlich. Bei Anregung des 5s-Elektrons nach 5p führt die Spin-Bahn-Wechselwirkung zur Aufspaltung des P-Niveaus in $5p^{2p_{1/2}}$ und $5p^{2p_{3/2}}$, so daß man in Absorption zwei Linien mit λ (Bild 16a). Befindet sich das Atom in einem äußeren elektrostatischen Feld, so wird die Entartung

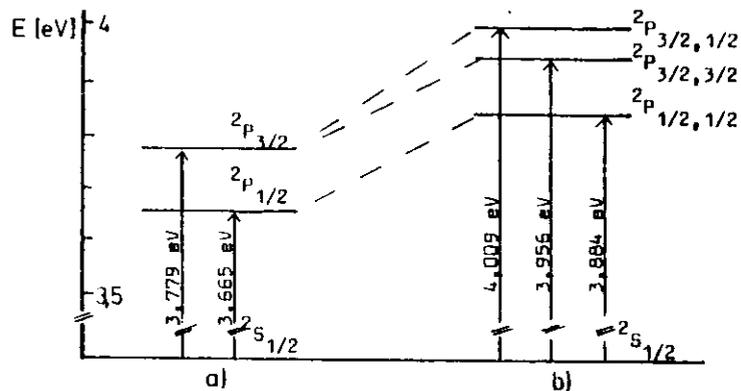


Bild 16 : Schematische Darstellung der 5s nach 5p Anregung für das System Ag/Kr bei :

a) Spin-Bahn WW ; b) Spin-Bahn WW + elektrost. Feld

bezüglich der z-Komponente des Drehimpulses teilweise aufgehoben. Das Kramers Theorem besagt für Systeme mit ungerader Elektronenzahl in Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld, daß Zustände mit gleichem J_z aber verschiedener Richtung die gleiche Energie haben (W78). Daraus folgt für die 5p-Niveaus des Silbers im äußeren Feld eine zweifache Entartung, so daß zusammen drei Übergänge von $2s_{1/2}$ nach $2p_{1/2,1/2}$, $2p_{3/2,3/2}$ und $2p_{3/2,1/2}$ möglich sind (Bild 16b). Die zweite Indexpzahl gibt dabei den Betrag der z-Komponente des Gesamtdrehimpulses J an.

Die in der Matrix eingebauten Ag-Atome befinden sich im Ligandenfeld der sie umgebenden Kryptonatome. Für ein der-

artiges Problem gibt es zwei Arten der Beschreibung:

- 1) Man betrachtet ein Ag-Atom und seine nächsten Kr-Nachbaratome als ein Molekül. Die Elektronenbahnen überlappen, und die Elektronen gehören nicht mehr einem speziellen Atom an. Rechnungen, die auf diesem Modell basieren, liegen für Ag/Kr nicht vor.
- ii) Die das Ag-Atom umgebenden Kr-Atome erzeugen ein Kristallfeldpotential $V(r)$, das als Störpotential im Hamilton-Operator \hat{H}_f des freien Atoms wirkt. Ladungsaustausch zwischen dem Zentralatom und seinen Liganden ist vernachlässigt. Man erhält den Hamilton Operator $\hat{H} = \hat{H}_f + V(r)$ für das Ag-Atom in der Krypton Matrix, mit dessen Hilfe die Auswirkungen von $V(r)$ auf die Eigenwerte und Eigenfunktionen des freien Silberatoms untersucht werden können.

Wichtig für beide Modelle ist die Symmetrie der Ligandenzelle, die das Einbauatom umgibt (siehe Abschn. B.1.2.). Sie bewirkt eine Einschränkung der Kugelsymmetrie des freien Atoms. Dadurch wird die Entartung der Zustände ganz oder teilweise aufgehoben (W78).

B.1.1. Das Kristallfeldmodell

Forstmann et al. (FKLS77) wählten in einer Analyse der Absorptionsspektren von Edelmetallen in Edelgasmatrizen, bei der unter anderem das System Ag/Kr untersucht wurde, zu dessen Beschreibung das Kristallfeldmodell.

Die Lage der Maxima, d.h. der Energieabstand zwischen s und p Niveaus und die Zuordnung letzterer zu den Drehimpulsquantenzahlen hängt von der Stärke der Kristallfeld-Wechselwirkung und der Spin-Bahn-Wechselwirkung ab. Aus dem Abstand der drei p-Niveaus kann man schließen, daß beide Wechselwirkungen als etwa gleich groß anzusehen sind. Mit Hilfe der Störungsrechnung liefert der Hamilton Operator (s.o.) folgende Energieeigenwerte für die drei elektronischen Übergänge aus dem 5s-Zustand des Silbers.

$$S_{1/2} \rightarrow P_{3/2, 3/2} : E_{II} = (E_P - E_S) + D + 1/2 B + 1/2 \Delta$$

$$S_{1/2} \rightarrow P_{3/2, 1/2} : E_I = (E_P - E_S) + D - 1/4 B - 1/4 \Delta + 3/4 \sqrt{\Delta^2 - 3/2 \Delta B + B^2}$$

$$S_{1/2} \rightarrow P_{1/2, 1/2} : E_{III} = (E_P - E_S) + D - 1/4 B - 1/4 \Delta - 3/4 \sqrt{\Delta^2 - 3/2 \Delta B + B^2}$$

$E_P - E_S$ ist die Energie des ungestörten (also ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung) S nach P Übergangs. Dieser Wert wird durch Berechnung des Schwerpunkts der Zustände $P_{1/2}$ und $P_{3/2}$ in der Gasphase gewonnen.

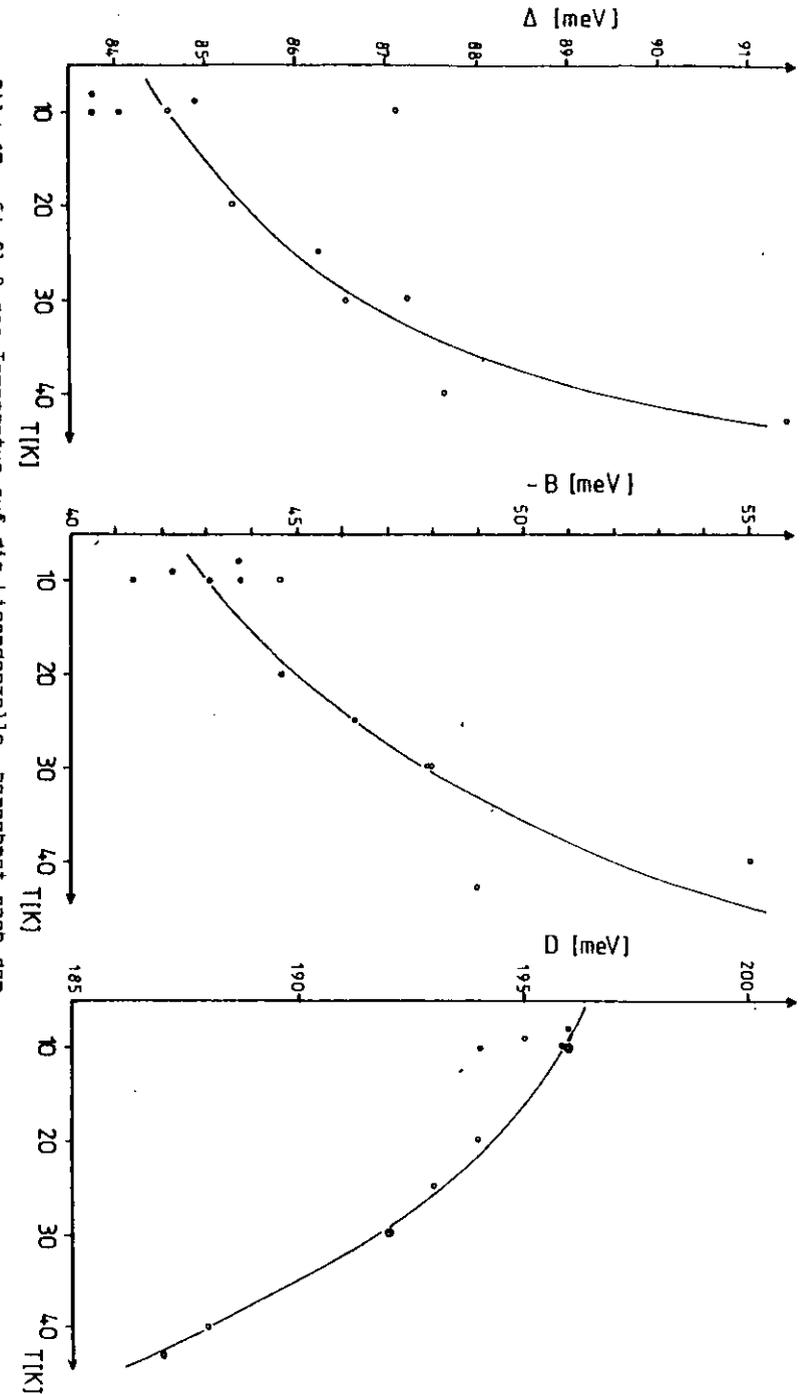
$D = D_p - D_s$ gibt die relative Niveaushiftung an. Δ und B sind Parameter für die Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung bzw. der Kristallfeld-Wechselwirkung.

D, B und Δ lassen sich aus der Lage der Maxima im Absorptionsspektrum berechnen (FKLS77). Die von Forstmann et al. gezeigte Temperaturabhängigkeit der Parameter steht mit den Ergebnissen dieser Messungen im Einklang (siehe 8.1.3. und Bild 17).

8.1.2. Einbauplätze des Ag

Reine Edelgaskristalle haben mit Ausnahme von Helium fcc-Gitterstruktur (K73). Für die kubisch dichteste Packung der Atome spricht ihre hohe Ionisierungsenergie und die kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Der Kristall wird durch v.d.Waalskräfte zusammengehalten. Im Kryptonkristall beträgt der Abstand nächster Nachbarn $4,01 \text{ \AA}$. Als Einbauplatz für ein Ag-Atom sind der Gitterplatz eines Kr-Atoms (oktaedrische Symmetrie) oder zwei verschiedene Zwischenraumplätze (oktaedrische und tetraedrische Symmetrie) denkbar. Beide Symmetrien erlauben keine Aufspaltung des $P_{3/2}$ Niveaus. Hierfür wäre eine ausgezeichnete Richtung des Kristallfeldes nötig, wie man sie durch Axialsymmetrie des Gitters (z.B. Deformierung der oktaedrischen Matrixzelle längs einer Achse) bei Störung nächster Nachbarn erreichen kann. Nur unter diesen Bedingungen ist die dreifache Aufspaltung der Niveaus theoretisch möglich. Kristallographische Untersuchungen an silberdotierten Kr-Matrizen liegen jedoch nicht vor. Die Absorptionsmessungen (Bild 11) lassen den Schluß zu, daß die drei gemessenen Maxima auf nur eine Art Einbauplatz zurückzuführen sind, der nicht konzentrationsabhängig ist (siehe Abschn. 7.1.1.).

$\Delta =$ Spin-Bahn-Parameter; $B =$ Kristallfeld-Parameter; $D =$ relative Niveaushiftung
 Bild 17: Einfluß der Temperatur auf die Ligandenzelle, berechnet nach dem Kristallfeld Modell.



8.1.3. Temperaturabhängigkeit der Parameter

Aus der Verschiebung der Absorptionsmaxima mit steigender Temperatur sind Trends für die Temperaturabhängigkeit der Spin-Bahn- und Kristallfeldparameter und der relativen Niveaushiftung berechenbar (FKLS77 und Bild 17). Bei atomarem Silber beträgt der Spin-Bahn-Parameter des 5p-Niveaus 76meV. In der Kr-Matrix bei 10K liegt der Wert ca. 10meV darüber. Erhöht man die Temperatur, so entfernt sich Δ vom Wert des freien Atoms und auch θ nimmt zu.

Der Spin-Bahn-Parameter Δ ist in einem sphärisch-symmetrischen Potential U(r) proportional der Steigung des Potentials

$$\Delta = \frac{1}{2m} \frac{1}{c^2} \int \frac{1}{r} \cdot \frac{dU(r)}{dr} \left| \psi_p(r) \right|^2 \cdot r^2 \cdot dr$$

wobei $\psi_p(r)$ der Radialanteil der p-Wellenfunktion ist. Wenn Δ mit steigender Temperatur wächst und damit die Steigung des Potentials zunimmt, so weist das auf ein "enger werden" der Matrixzelle für das 5p-Elektron des Silbers hin.

Das Vorzeichen von θ legt die relative Position der $P_{3/2, 3/2}$ und $P_{3/2, 1/2}$ Niveaus fest. Beim Silber errechnet man θ für $\Delta > 0$ als negativ und damit $P_{3/2, 1/2}$ energetisch höher als $P_{3/2, 3/2}$. θ ist proportional dem Kristallfeldpotential V(r). Bei Zunahme der Temperatur nimmt also mit θ auch die Störung durch das Ligandenfeld zu.

Diese Trends stehen im Widerspruch zu der Tatsache, daß sich ein Edalgaskristall bei Erwärmung ausdehnt. Die Ligandenzelle müßte dabei größer werden. Forstmann versucht den beobachteten Effekt durch verstärkte Gitterschwingungen bei Temperaturerhöhungen zu erklären. Die Matrixatome sollen sich dann kurzzeitig wesentlich näher kommen als bei tiefen Temperaturen. Dadurch soll das 5p-Elektron des Silbers seine Matrixzelle bei hohen Temperaturen "enger sehen".

Die Abnahme der relativen Niveaushiftung D mit steigender Matrixtemperatur bedeutet, daß s und p Niveaus sich energetisch einander nähern (Rotverschiebung der Absorptionsmaxima mit

steigender Temperatur; siehe Bild 12). Laut Forstmann et al. zeigt das temperatureabhängige Verhalten des Spin-Bahn-Parameters eine Verschiebung der p Niveaus zu höheren Energien an, so daß die Abnahme von D nur mit einer noch größeren Anhebung des s Niveaus erklärt werden kann.

8.1.4. Das Jahn-Teller-Modell

Eine weitere Möglichkeit die Dreifachaufspaltung des angeregten Silberzustands zu erklären gibt der Jahn-Teller-Effekt (ST67, N77, F68). Während das Kristallfeldmodell eine Verzerrung des Gitters beim Einbau der Störatome verlangt, behält das Gitter beim JTE im Grundzustand seine Symmetrie bei. Erst die Anregung des Silberatoms von s nach p hat ein Molekül (Störstelle mit den sie umgebenden Atomen) mit entartetem Zustand zur Folge. Verzerrung der Zellensymmetrie hebt diese Entartung auf. Ist die Wechselwirkung zwischen Gitter und Störstelle groß genug, dann führt eine Veränderung der Gleichgewichtslage der Gitteratome zu einer permanenten Erniedrigung der Symmetrie des Einbauplatzes (statischer JTE). Liegt der Energiegewinn durch die energetisch günstigere Lage des Moleküls bei Aufspaltung in der Größenordnung der Nullpunktsenergie von Phononen des Kristalls (dynamischer JTE), so kann das System durch Kopplung an das Phononenbad zwischen verschiedenen Symmetrieverzerrungen hin und her wechseln. Damit ist im ersten Fall (statischer JTE) eine konstante Veränderung der Gittersymmetrie nach erfolgter Anregung erforderlich. Im zweiten Fall (dynamischer JTE) wäre die Symmetriestörung im Mittel gleich Null. Für die Anwendung des JTE auf dieses System spricht auch die Zunahme der Niveaufspaltung bei steigender Temperatur.

Eine sehr grobe Näherung bei Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen den Spin-Bahn-aufgespaltenen Niveaus liefert nach Sturge (siehe auch N77 und S78) aus den Lagen der Maxima der Absorption $E_{I, I, I}$ und $E_{II, I, I}$ Werte für den Spin-Bahn-Parameter Δ und ein Maß für die Jahn-Teller-Energie A.

$$E_{III} = \bar{E} + 1/2 \Delta - 1/2 A$$

$$E_{II} = \bar{E} + 1/2 \Delta + 1/2 A$$

$$E_I = \bar{E} - \Delta$$

(\bar{E} : Schwerpunktsenergie der Tripletts)

Gemäß Untersuchungen von Mort et al. (ML865) an F-Centren in Alkalihalogeniden erwartet man, daß Δ negativ wird. Die energetische Reihenfolge der Spin-Bahn aufgespaltenen Zustände vertauscht dann (d.h. $E_I \hat{=} S_{1/2} \rightarrow P_{1/2}$) und die Jahn-Teller -Energie A wird positiv. Man erhält für Ag/Kr

$$\Delta = -72,7 \text{ meV} \text{ und } A = 112 \text{ meV} .$$

Das Jahn-Teller-Modell erlaubt also eine Erklärung der Absorptionsspektren ohne die einschränkenden Symmetriebedingungen für den dotierten Edelgaskristall im Grundzustand, die im Kristallfeldmodell unverzichtbar sind. Eine Diskussion der zugehörigen Emissionsspektren, sowohl mit dem dynamischen JTE wie mit dem statischen JTE wirft jedoch Probleme auf. Nach Aussage von B. Fowler (F68) und Rechnungen von Longuet-Higgins et al. erwartet man beim JTE keine Aufspaltung der Emissionslinien. Bevor Emission aus Jahn-Teller aufgespaltenen Zuständen stattfindet, relaxiert das System in den Zustand niedrigster Energie, und man mißt nur eine einzelne Emissionslinie, unabhängig von der Stärke der JT-Aufspaltung (HSF68, FF68). Das heißt für das Ag/Kr Emissionsspektrum (siehe Bild 6), daß maximal zwei Emissionsübergänge auftreten dürften, und zwar von $P_{1/2}$ und den beiden JT-Niveaus in den Grundzustand (die Rotverschiebung der Linien wird später diskutiert). Man muß in diesem Fall jedoch beachten, daß JT-Energie A und Spin-Bahn-Parameter Δ etwa gleiche Größenordnung haben. Dadurch können die für die Aufspaltung verantwortlichen Wechselwirkungen nicht mehr strikt getrennt werden.

8.2. Lumineszenz

Vergleicht man Absorptions- und Lumineszenzspektren von Ag/Kr Systemen, so ist die starke Rotverschiebung für die Lumineszenz um ca. 1,3eV am auffälligsten. Sie impliziert wegen Energieerhaltung strahlungslose Übergänge des Systems. Hierfür kommt Relaxation eines angeregten Vibrationsniveaus v_N in den Grundzustand v_0 in Frage und bei asymmetrischem Potentialverlauf damit verbunden: Änderung einer mittleren Konfigurationskoordinate Q, was zu verändertem Energieabstand zwischen Grund- und Anregungspotential führt. Q kann hier ein Maß für den Abstand zweier Atome oder z.B. die Raumdiagonale bzw. ein ausgewählter Winkel in der oktaedrischen Ligandenzelle sein.

Eine Diskussion des Zyklus Absorption-Emission in der Ag/Kr Matrix, aufgezeigt im Diagramm "Energie/Q", erfordert einen Wechsel vom atomaren Bild des Silbers mit der Kr-Matrix als Störung hin zur molekularen Beschreibung des Gesamtsystems.

Emissionsdaten von zweiatomigen Molekülen, die aus Atomen der Gruppe I und VIII bestehen, liegen vor' (TMPH75, R79). Solche Moleküle aus angeregten Alkaliatomen und Edelgasatomen werden als Excimer bezeichnet. Eine entsprechende Bindung im angeregten Zustand zwischen Edelmetall- und Edelgasatom kann als, wahrscheinlich angenommen werden. Diatomare Bindungen sind dann nicht nur in der Gasphase möglich, sondern auch im Kristall, und man findet 1978 bei Kolb und Leutloff (KL78) den Versuch, die Energieverschiebung durch Excimerbildung zwischen Ag und Kr in der Matrix zu erklären. Im Kr-Kristall ist eines der Elektronen aus der atomaren $4p^6$ -Schale durch Wechselwirkung mit nächsten Nachbarn mit einer Wahrscheinlichkeit, die von Null verschieden ist, in einen Kr5s-ähnlichen Zustand "hybridisiert". Es wäre somit eine Bindung beider Atome über das Ag5p Elektron möglich.

In der schematischen Darstellung der Energieübergänge im Ag/Kr System (Bild 18) sind die Emissionsenergien mit E_{1-3} , die Absorptionsenergien mit E_{I-III} bezeichnet. An den Potentialkurven sind in Klammern die atomaren Niveaubezeichnungen aus Bild 16 aufgeführt. Die relative Konfigurationskoordinate Q

Ist hier ein Maß für den Abstand zwischen Gast- und Matrixatom. Die Wechselwirkung zwischen Einbauplatz und Phononen des Gitters beim Excimermodell sei im Folgenden anhand Bild 18 beschrieben.

Durch Absorption von Photonen erfolgt Anregung in drei mögliche Niveaus (A). Ähnlich den festen Edelgasen bildet sich zwischen dem Silber im angeregten Zustand und einem benachbarten Krypton Atom ein Excimer (B). Durch Verringerung des Abstands beider Atome relaxiert das Excimer in die energetisch günstigere Lage des niedrigeren Vibrationsniveaus (C). Dabei ist ein Übergang zwischen den P-Niveaus möglich (siehe 8.2.1. "Innere Konversion"). Emission aus diesen Zuständen löst die Excimerbindung auf und führt das System in den abstoßenden Ast des Grundzustandepotentials über (D). Nach nochmaliger Relaxation des Gitters gelangt die Matrix in den Grundzustand. Bei den Relaxationen koppelt das System der Störstelle mit dem Phononenbad des Gitters und gibt so Energie in Form erzeugter Phononen an die Umgebung ab.

Die in Bild 18 eingezeichneten senkrechten Elektronenübergänge beruhen auf der Born-Oppenheimer-Näherung. Dabei unterteilt man das Gesamtsystem der Übergänge in ein "langesames" Teilsystem der an den Gitterschwingungen beteiligten Atome (strahlungslos) und ein "schnelles" Teilsystem der Übergänge der Elektronen (H78). Für die Wechselwirkung beider Systeme bedeutet das: "das Elektron sieht und reagiert auf die Gitterschwingungen, während das Gitter nur auf die mittlere Position der Elektronen reagiert" (F68). In der quantenmechanischen Beschreibung der Übergänge kann deshalb die Gesamtwellenfunktion in erster Näherung in das Produkt der Wellenfunktionen beider Teilsysteme aufgespalten werden (B67) $\Psi = \Psi_e \cdot \Psi_v$. Bleibt bei Vibrationsübergängen der Elektronenzustand unverändert, so ist das Übergangsmoment gegeben durch $R = \int \Psi_v' \cdot M(R) \cdot \Psi_v \cdot d\tau_v$. Dabei ist M(R) der Dipolmomentvektor des Moleküls im Grundzu-

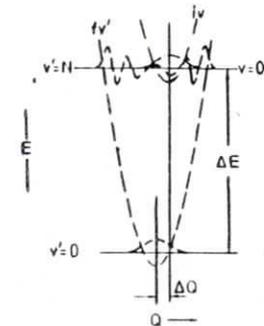
stand. Für Elektronenübergänge hat der Ausdruck die gleiche Form, nur gibt M(R) dort das elektronische Übergangsmoment an. Der Frank-Condon-Faktor $q_{v',v''}$ mit $q_{v',v''} = \int \Psi_v' \cdot \Psi_v \cdot dR$ beschreibt dann die relative Verteilung der Intensitäten auf die Schwingungswellenfunktionen Ψ_v' und Ψ_v der beiden verschiedenen Elektronenniveaus.

8.2.1. Innere Konversion

Die Emissionsspektren (Bild 13) zeigen, daß Anregung des Silbers in eine der drei P-Niveaus Emission aus drei bzw. zwei Zuständen zur Folge hat. Wenn Anregungen auf verschiedene P-Niveaus stets gleiche Lumineszenzenergien erzeugen, deutet das darauf hin, daß ein strahlungsloser Übergang zwischen den P-Niveaus stattfindet. Haben diese Zustände gleiche Multiplizität, so spricht man von "Innerer Konversion" (W78). In Bild 19 wird dieser Vorgang schematisch dargestellt. Bezeichnen i und f den an-

Bild 19 :

Darstellung eines strahlungslosen Übergangs N^{ter} Ordnung (aus H78), siehe dazu auch Bild 18 "Innere Konversion".



geregten und den Endzustand, so findet zwischen den Schwingungszuständen gleicher Energie v'=N und v=0 ein Übergang statt. Die Wahrscheinlichkeit hängt, außer von den Auswahlregeln, stark vom Überlapp der beiden Phononenwellenfunktionen ab (=> Frank-Condon-Faktor). Dieser nimmt mit zunehmender Verschiebung ΔQ der Potentialkurven zu und mit steigender Ordnungszahl N ab. Aus dem Vibrationsniveau des Endzustands v'=N relaxiert das System nach v'=0. Von dort erfolgt der Übergang in den elektronischen Grundzustand unter Ankopplung an das elektromagnetische Strahlungsfeld.

Regt man das Ag⁵⁵ Elektron in das niederenergetischste P-Niveau an, so zeigt das Lumineszenzspektrum keine Emission aus dem Niveau höchster Energie. Die Erklärung der strahlungslosen Zustandsübergänge durch innere Konversion beinhaltet dann, daß die Vibrationsenergie des angeregten ($P_{1/2, 1/2}$) Zustands unter der Vibrationsenergie des relaxierten ($P_{3/2, 1/2}$) Zustands liegt. Dadurch wird das Minimum der ($P_{3/2, 1/2}$) Potentialkurve zwischen den Anregungsenergien E_{II} und E_{III} auf 0,12eV genau festgelegt. Aus der zugehörigen Emissionsenergie E_{γ} erkennt man das der Potentialast des elektronischen Grundzustands in Richtung abnehmender Konfigurationskoordinate relativ steil verläuft. Daraus resultiert die Halbwertsbreite der Lumineszenzmaxima (ca. 130meV), die mehr als das Vierfache der in Absorption gemessenen Halbwertsbreite beträgt.

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden erstmals Absorptionsmessungen an Rubidiumatomen, die in Xenonmatrizen isoliert wurden, im Spektralbereich zwischen 6000 und 10 000Å vorgestellt. Am Matrixsystem Silber in Krypton werden Absorptionsmessungen zwischen 3000 und 3300Å kombiniert mit Lumineszenzmessungen zwischen 3000 und 6000Å gezeigt.

Die dotierten Edelgasmatrizen wurden durch Koevaporation bei 10K auf einem Saphirfenster präpariert. Die Bestimmung der Matrixzusammensetzung erfolgte durch optische Verfahren, im Fall des Silbers mit einem Schwingquarzsichtdickenmeßgerät. Die präparierten M/H-Verhältnisse lagen zwischen 1000:1 und 16000:1, die Dicke der Matrixschicht konnte für Absorptionsmessungen bis auf 3µm gesenkt werden.

Anregung von Absorptionen erfolgte über einen 3/4m-Gitterchromator mit dem spektral zerlegten Licht einer 100W Halogenlampe bzw. einer 200W Hg-Hochdrucklampe. Die Absorptionsmessungen wurden mittels eines Zweistrahlmessverfahrens, bei dem nur ein Detektor benötigt wird, durchgeführt. Zwei phasempfindliche Verstärker ermöglichen die elektronische Verarbeitung der analogen Meßsignale während des Experiments. Außer einem Photovervielfacher wurde für Messungen bei Wellenlängen größer 8500Å eine Silizium-Photodiode verwendet.

Lumineszenzlicht wurde unter 45° zum anregenden Licht gemessen und von einem 1/4m-Monochromator mit holographisch geritztem Konkavgitter spektral zerlegt. Durch Kombination der beiden Monochromatoren konnten Emissions- und Anregungsspektren gemessen werden.

Als auffällige Merkmale der Absorptionsspektren von Rubidium dotierten Xenonmatrizen, zeigte sich ein Triplet bei 7700Å, ein Dublett bei 8200Å und ein Maximum bei 6400Å. Zusätzlich traten, bevorzugt bei hoher Rb-Konzentration, drei Maxima zwischen 8800 und 9300Å auf. Sie wurden deshalb den ersten beiden Anregungen des Rb_2 -Moleküle zugeschrieben.

Gegen die Anregungen des freien Rb-Atoms ($5s^2s_{1/2} \rightarrow 5p^2p_{1/2, 3/2}$)

sind das Triplet blau- und das Dublett rotverschoben. Das Verhältnis ihrer Intensitäten ist konzentrationsabhängig, und das Dublett zeigt starke Temperaturabhängigkeit. Das Maximum bei 6400Å mußte wegen seiner Form und seinem Auftreten auch bei niedrigster Rubidiumkonzentration ebenfalls als atomaren Ursprungs gedeutet werden.

Die Absorptionsspektren von Silber in Krypton zeigen drei atomare Maxima zwischen 3090 und 3230Å. Ihre Lage verändert sich bei Temperaturerhöhung.

Die Lumineszenzspektren enthalten ebenfalls drei Maxima, die rotverschoben zur Absorption bei 4150Å, 4900Å und 5220Å liegen. Aus den beiden hochenergetischen Absorptionsmaxima können jeweils alle drei Lumineszenzübergänge angeregt werden. Die Absorption bei 3225Å erzeugt nur die beiden niederenergetischen Emissionsmaxima.

Die Ergebnisse der Messungen am System Ag/Kr entsprechen qualitativ denen von Kolb und Leutloff (KL78).

Absorption wurde mit dem Kristallfeldmodell diskutiert, und Berechnungen aus der Temperaturabhängigkeit der Energielagen nach Forstmann et al. (FKLS77) liefern Ergebnisse mit vergleichbaren Trends. Zusätzlich wurden die Absorptionsspektren im Jahn-Teller-Modell diskutiert. Für die Lumineszenzanregungen wurde der Versuch unternommen, eine qualitative Darstellung im Excimermodell zu geben.

Die Messungen am Rubidium in Xenon wurden ebenfalls im Rahmen des Kristallfeldmodells und des Jahn-Teller-Modells ausgewertet, und die so ermittelten Daten mit den bekannten Messungen an anderen Alkali-Edelgassystemen verglichen.

Die Entscheidung für eines dieser Modelle zur Beschreibung von Absorptionen der Alkaliatome in Edelgasmatrizen fällt schwer, da beide Auswertungen keine eindeutigen Trends zeigen.

Die Lumineszenzspektren von Silber in Kryptonmatrizen sprechen für das Kristallfeldmodell zur Deutung der Absorptionsspektren, obwohl dadurch das Temperaturverhalten und die Symmetrie der Matrixzelle unbefriedigend erklärt werden.

Um sich zwischen den theoretischen Ansätzen entscheiden zu können, wären genauere Kenntnisse über die Art des Einbauplatzes, z.B. durch Exafs-Messungen, sowie eine Anpassung der Theorien an die experimentellen Ergebnisse wünschenswert.

Literaturverzeichnis

- B67 W.A. Bingel, Theorie der Molekülspektren, Cht 2, Verlag Chemie (1967)
- BU078 L.C. Balling, M.O. Havey, J.F. Dawson, J. Chem. Phys., 69, 4 (1978)
- BL Bausch & Lomb, certified precision diffracting gratings, (Katalog)
- CHS73 A.A. Belyaeva, Yu.B. Pradtechenskii, L.D. Shcherba, Opt. Spectrosc. 34, 21 (1973)
- F68 W.B. Fowler, Physics of Colour Centers, Chap. 2, Academic Press, New York (1968)
- FF68 D.B. Fitchen in: W.B. Fowler, Physics of Colour Centers, Chap. 5, Academic Press, New York (1968)
- FKLS77 F. Forstmann, D. Kolb, D. Lautloff, W. Schulze, J. Chem. Phys. 66, 7 (1977)
- G79 P. Gürtler, Dissertation, Interner Bericht Desy F41-79/06, Hamburg (1979)
- H78 U. Hahn, Dissertation, Interner Bericht, Desy F41-78/10 Hamburg (1978)
- HCP71 Handbook of Chemistry and Physics, 52nd Edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland/Ohio (1971/72)
- HK77 Handbuch Kryotechnik, VDI Bildungswerk, Lehrgang Berlin (1977)
- HSF68 H.C. Henry, C.P. Slichter, in: W.B. Fowler, Physics of Colour Centers, Chap. 6., Academic Press, New York (1968)
- K73 E. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Verlag R. Oldenbourg u. J. Wiley & Sons, München-Frankfurt (1973)
- KL78 D.M. Kolb, D. Lautloff, Chem. Phys. Let. 55, 2 (1978)
- KP68 S.L. Kupfermann, F.M. Pipkin, Phys. Rev. 137, A490 (1968)
- LU50 Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, Springer Verlag (1950)
- M65 B. Meyer, J. Chem. Phys. 43, 2986 (1965)
- M71 B. Meyer, Low Temperature Spectroscopy, American Elsevier Publishing Co., New York (1971)
- ML74 H. Micklitz, K. Luchner, Z. f. Physik 270, 79 (1974)

- MLB65 J. Mort, F. Lüty, F.C. Brown, Phys. Rev. 137, A 566 (1965)
- MR59 M. McCarty, G.W. Robinson, Mol. Phys. 2, 415 (1959)
- N77 D. Nagel, Diplomarbeit, Interner Bericht, Desy F41-77/03 Hamburg (1977)
- P75 D. Pudewill, Diplomarbeit, Interner Bericht, Desy F41-75/08, Hamburg (1975)
- R79 Rhodes, Excimer Lasers, Topics in Applied Physics, 30 (1979)
- S78 H. Schröder, Diplomarbeit, Interner Bericht, Desy F41-78/08, Hamburg (1978)
- SBA78 W. Schulze, H.U. Becker, H. Abe, Chem. Phys. 35 177 (1978)
- SKK5 W. Schulze, D.M. Kolb, G. Klipping, The density of cryopumped gases, Fifth International Cryogenic Engineering Conf.
- SM65 D.V. Smith, Phys. Rev. 137, A 547 (1965)
- SP76 G. Sprüssel, Diplomarbeit, Interner Bericht, Desy F41-76/2, Hamburg (1976)
- ST67 M.D. Sturge, in: Solid State Physics 20, Academic Press, New York, London (1967)
- TMPH75 A. Tam, G. Moe, W. Park, W. Happer, Phys. Rev. Let. 35, 85 (1975)
- VTD Vakuuntechnische Tabellen und Diagramme, (Heraeus-Katalog)
- W78 M. Weissbluth, Atoms and Molecules, Academic Press, New York, S. Franciako, London (1978)
- WP65 W. Weymann, F.M. Pipkin, Phys. Rev. 137, A 490 (1965)

