

Interner Bericht
DESY F41-78/10
Dezember 1978

ENERGIE- UND ZEITAUFGELÖSTE LUMINESZENZUNTERSUCHUNGEN
AN FESTEN EDELGASEN

von

Ulrich Hahn

DESY-Bibliothek
26. FEB. 1979

1

Energie- und zeitaufgelöste Lumineszenzuntersuchungen an
festen Edelgasen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Ulrich Hahn
aus Braunschweig

Hamburg 1978

	<u>Seite</u>
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Experimenteller Aufbau</u>	7
2.1 Lichtquelle und Monochromator	7
2.2 Toroidspiegel-Probenkammer-Sekundärmonochromator	14
2.3 Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung am Speicherring DORIS	14
2.4 Photonennachweis und Lebensdauermessung	17
2.4.1 Photonenzählung	17
2.4.2 Bestimmung der Abklingzeiten	20
2.4.2.1 Elektronik	20
2.4.2.2 Photonendetektor	24
2.4.2.3 Einfluß der Apparatur auf die Zeitauflösung	30
2.5 Probenpräparation	31
3. <u>Absorption-Relaxation-Emission monoatomarer Zentren in Edelgasmatrizen</u>	33
3.1 Absorption-Emission	33
3.2 Anregungsspektroskopie	37
3.3 Monoatomare Zentren in festen Edelgasen - Mediumrelaxation	38
3.4 Strahlungslose Übergänge	40
3.4.1 Vorbemerkung	40
3.4.2 Theoretische Beschreibung der elektronischen Relaxation	42
4. <u>Meßergebnisse und Diskussion</u>	51
4.1 Xe, Kr, Ar in Ne	51
4.1.1 Emissionsspektren	52
4.1.2 Anregungsspektren und Lebensdauermessungen	58
4.1.2.1 0.01 % Xe in Ne	58
4.1.2.2 0.1 % Kr in Ne	63
4.1.2.3 0.3 % Ar in Ne	65
4.1.3 Bestimmung der strahlenden Lebensdauern und der Relaxationszeiten	68
4.1.3.1 Xe in Ne	69
4.1.3.2 Kr in Ne	72
4.1.3.3 Ar in Ne	75

Seite

4.1.4 Diskussion der Meßergebnisse	77
4.1.4.1 Neue hochenergetische Emissionen und Relaxationsprozesse	77
4.1.4.2 Strahlende Lebensdauern - Ver- gleich mit anderen Messungen	87
4.2 Kr in Ar	90
4.2.1 Vorbemerkung	90
4.2.1.1 Bisherige Ergebnisse	90
4.2.1.2 Überblick über die durchgeführten Messungen	91
4.2.2 Anregungs- und Emissionsspektren (0.03 % Kr in Ar)	92
4.2.3 Lebensdauermessungen - Temperaturabhängig- keit	96
4.2.4 Messungen bei unterschiedlicher Kr-Kon- zentration	105
4.2.4.1 Emissionsspektren	105
4.2.4.2 Anregungsspektren	113
4.3 0.01 % Xe in Ar	117
4.3.1 Vorbemerkung	117
4.3.2 Messungen und Diskussion	119
4.4 Reine Edelgase	125
4.4.1 Vorbemerkung	125
4.4.2 Experimentelle Voraussetzungen	128
4.4.3 Meßergebnisse und Diskussion	131
4.4.4 Neuere Meßergebnisse	136
5. <u>Zusammenfassung</u>	139
6. <u>Anhang - Kaskadenprozesse - Zerfallskonstanten</u>	145
6.1 Das 3-Niveau-System	145
6.2 Das 5-Niveau-System	148
7. <u>Literaturverzeichnis</u>	154

1. Einleitung

Feste Edelgase zeichnen sich durch einige besondere physikalische Eigenschaften aus. Aus diesem Grund beschäftigt sich eine große Zahl experimenteller und theoretischer Untersuchungen (RGS77) mit festen Edelgasen. Zudem zeigen sich in jüngster Zeit aussichtsreiche Anwendungen. Einige Punkte aus dem spektroskopischen Bereich seien hier aufgeführt:

- Ihr einfacher Aufbau und die Bindung der Atome im Kristallverband durch van der Waals Kräfte (RGS77) machen sie zu einer Modellsubstanz für die Klasse der Molekülkristalle.
- Feste Edelgase sind transparent vom fernen Infrarot bis weit ins Ultraviolett. Weiter sind sie chemisch träge. Beide Eigenschaften machen sie zur idealen Matrixsubstanz in der Matrixisolationsspektroskopie (M71).
- Die Lumineszenzspektren der festen Edelgase liegen im Vakuumultravioletten (VUV) Spektralbereich (Z76). Damit verbindet sich die Hoffnung, sie als Lasersubstanz im VUV zu nutzen (B66).

Edelgase sind Atome mit abgeschlossenen Elektronenschalen. Diese besonders stabile Elektronenkonfiguration bestimmt die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Edelgase. Eine Folge der Elektronenkonfiguration sind hohe Ionisierungsenergien der freien Atome bzw. große Bandabstände der Edelgaskristalle. Die festen Edelgase sind transparent bis in den VUV-Bereich. Ein für feste Edelgase typisches Absorptionsspektrum ist in der Abb. 1.1 dargestellt. Vor dem Einsatz der Kontinuumsabsorption (Photonenenergie $< E_g$) beobachtet man scharfe Strukturen, denen man zwei Spin-Bahn aufgespaltene Exzitonenserien zuordnen kann.

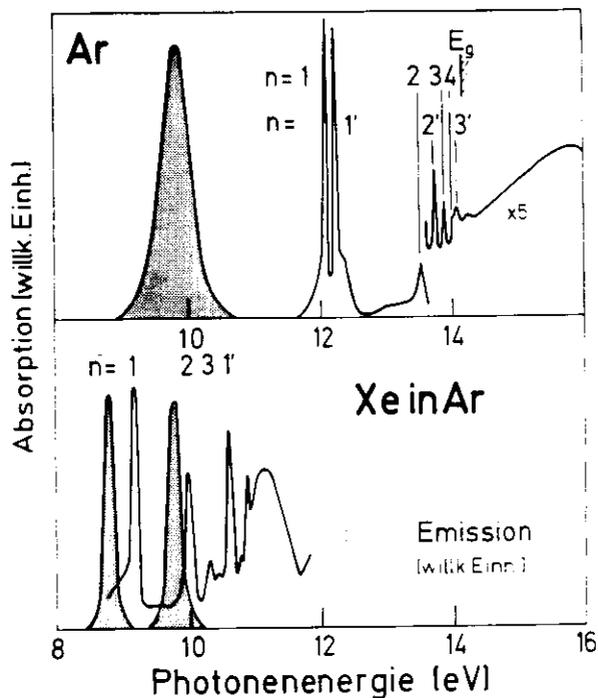


Abb. 1.1: Absorptions- und Emissionsverhalten von reinem Ar (oben) und Xe dotiertem Ar (unten)

Die zum Leitungsband konvergierenden Serien unterscheiden sich durch den Zustand des im Valenzband erzeugten Loches. Hat das Loch den Gesamtdrehimpuls $j = 3/2$, so bezeichnet man die Serienmitglieder mit den Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, \dots$, während bei $j = 1/2$ die Bezeichnung $n = 1', 2', \dots$ üblich ist. Die Energielagen der Exzitonen $n, n' > 1$ können im Rahmen des Wanniermodells durch eine wasserstoffähnliche Serienformel beschrieben werden.

Die $n = 1$ bzw. $n = 1'$ Exzitonen lassen sich nicht mit dem Wannierbild beschreiben. Sie sind stärker lokalisierte Exzitonen von der Art des Frenkel-Exzitons. Verschiedene Autoren ordnen sie auch den ersten Resonanzlinien des Atoms zu. ($n = 1 \hat{=} {}^3P_1$; $n = 1' \hat{=} {}^1P_1$).

Durch geringe Dotierung reiner Edelgase mit einem schwereren wird der Einsatz der Absorption zu niedrigeren Energien verschoben (s. Abb. 1.1 unten). Man beobachtet wieder scharfe Absorptionslinien wie im reinen Edelgas. Die Strukturen können ebenfalls mit dem oben beschriebenen Exzitonenbild erklärt werden (J74).

Hat man das Absorptions- und Reflexionsverhalten dieser Systeme untersucht, so stellt sich die Frage:

Was geschieht mit der absorbierten Energie? Ein bedeutender Teil der Energie wird über die intrinsische Lumineszenz wieder abgegeben. Auf Abb. 1.1 sind die für das reine und dotierte Edelgas typischen Lumineszenzbanden schraffiert eingezeichnet.

Das Lumineszenzverhalten fester Edelgase ist bisher mit den verschiedensten Anregungsquellen wie α -Präparate (GRJ73), Elektronenquellen (FB75), Röntgenröhren (C71) oder VUV-Quellen (ABHSZ76, ABTZHH 76) untersucht worden. Dabei stellten sich als wichtige Merkmale heraus:

1. Die Lumineszenzbanden sind bezüglich des Absorptionseinsatzes stark stokesverschoben.
2. Strahlungslose Übergänge von den höherenergetischen Exzitonen führen in die gleichen Zustände des Emissionszentrums, so daß keine Abhängigkeit der breiten Hauptemissionsbande von den exzitonenischen Strukturen des Absorptionseinsatzes beobachtet wird.

3. Die breiten Emissionsbanden der reinen Edelgase (~ 0.5 eV FWHM) sind nahezu unabhängig davon, ob das Edelgas in gasförmigem, flüssigem oder festem Zustand untersucht wurde (J74).

Diese Ergebnisse erhielt man aus Messungen, die man als stationär bezeichnen kann: Anregungsintensität und Emissionsintensität stehen im Gleichgewicht.

Die unter Punkt 1 erwähnte Stokesverschiebung der Emissionsbande führt zu dem Schluß, daß mit der Emission eine weitere Energieabgabe verbunden sein muß. Dieser strahlungslose Prozeß wird als strahlungslose Relaxation bezeichnet. Man unterscheidet im Festkörper zwischen

- a) Gitter- oder Mediumrelaxation
- b) elektronische Relaxation.

Die Mediumrelaxation beschreibt die lokale Veränderung des Festkörpers, die zur Bildung des angeregten Zentrums führt.

Als elektronische Relaxation werden Vorgänge im Festkörper bezeichnet, die elektronische Zustände höherer Energie in solche mit niedriger Energie überführen (z. B. die Relaxation des $n = 2$ Exzitons nach $n = 1$).

Gemeinsam ist den strahlungslosen Relaxationsprozessen, daß die Energieabgabe über die Emission von Phononen erfolgt.

Die Übergangsrate für solche Prozesse wird im wesentlichen durch das Verhältnis

$$N = \frac{\Delta E}{E_{ph}} \quad \text{bestimmt (J74).}$$

ΔE ist die Energie, die bei einem solchen Relaxationsprozeß abgegeben werden soll, während E_{ph} eine typische Phononenenergie des Festkörpers ist.

Die Relaxation kann dann als ein Mehrphononprozeß N-ter-Ordnung betrachtet werden. Für diese Art Prozesse gibt es eine Reihe experimenteller (RM68) und theoretischer (A77) Untersuchungen, die als Endergebnis in den meisten Fällen für die Übergangswahrscheinlichkeit W_{ns} eine exponentielle Abhängigkeit von ΔE ergeben:

$$W_{ns} \sim \exp(-\alpha N) \quad (\text{"energy gap law"}).$$

Will man Relaxationskaskaden in festen Edelgasen untersuchen, so muß man bestimmte Anforderungen an die experimentellen Möglichkeiten stellen:

1. Zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie ist eine Methode, um den zeitlichen Ablauf von Relaxationsprozessen zu studieren.
2. Die W_{ns} in festen Edelgasen haben die Größenordnung (10^9 bis 10^{12}) $\cdot \text{sec}^{-1}$ (J74). Das bedeutet, die Zeitauflösung der Meßapparatur sollte im psec-Bereich liegen.
3. Um überhaupt Relaxationskaskaden untersuchen zu können, muß man in der Lage sein, elektronische Zustände gezielt anzuregen. Dieses ist nur mit einer durchstimmbaren Lichtquelle möglich.
4. Die Anregungsenergien der festen Edelgase liegen im VUV-Bereich. Es wird also eine durchstimmbare Lichtquelle dieses Spektralbereiches benötigt.

Mit der Synchrotronstrahlung des Speicherringes DORIS am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg steht eine gepulste Lichtquelle zur Verfügung, die es ermöglicht, Lebensdauern im VUV-Bereich von 100 psec bis 1 μ sec zu messen.

Der experimentelle Schwerpunkt der Arbeit lag in dem Aufbau eines Systems im Speicherringlabor, das energie- und zeitaufgelöste Lumineszenzuntersuchungen an festen Edelgasen ermöglicht. Die dabei entwickelte Meßanordnung wird in Kapitel 2 beschrieben. Die Meßergebnisse der festen dotierten Edelgassysteme werden unter Anwendung des "energy-gap"-Gesetzes diskutiert. Die strahlenden Lebensdauern werden mit Messungen an gasförmigen Edelgasen verglichen.

Ein interessantes Problem der Edelgaskontinua ist die Frage, ob der Anregungszustand, aus dem die Emission erfolgt, aus mehreren Niveaus besteht, wie dieses von Molchanov (M 72) für Xe vorausgesagt wurde. Trotz bester spektraler Auflösung ist es wegen der großen Breite der Emissionsbanden problematisch, Energieaufspaltungen spektroskopisch zu bestimmen.

An gasförmigem Xe und Ar bei hohem Druck zeigten zeitaufgelöste Messungen, daß die Emission aus Anteilen unterschiedlicher Abklingzeiten besteht (KGW 74). Erste Testmessungen mit der Synchrotronstrahlung hatten als Ergebnis, daß die Emission bei festen Edelgasen aus einer kurzen und einer sehr langen Zeitkomponente besteht. Eine Messung der langen Lebensdauern war mit der Anordnung nicht möglich. Es wurde daher eine Elektronenkanone gebaut, die bei einer Pulsbreite ≥ 5 ns Anregungspulsfrequenzen von 20 MHz bis zu einigen Hz zuläßt. Mit dieser Anregungsquelle lassen sich die Zerfallszeiten und Energieaufspaltungen der Emissionskontinua reiner Edelgase bestimmen.

2. Experimenteller Aufbau

Die Anordnung, mit der die Messungen zu dieser Arbeit durchgeführt wurden, besteht aus den folgenden Komponenten:

Anregungsquelle: Synchrotronstrahlung mit
Primärmonochromator (alternativ
gepulste Elektronenkanone s. a. 4.4)
Probenkammer
Kryostat
Gaseinlaßsystem
Sekundärmonochromator
Detektor mit Nachweiselektronik.

Zunächst soll über den Meßaufbau und die Experimente berichtet werden, bei denen die Proben mit Licht angeregt werden.

2.1 Lichtquelle und Monochromator

Der überwiegende Teil der Messungen, die in dieser Arbeit diskutiert werden, wurde im Synchrotronstrahlungslabor am Speicherring DORIS durchgeführt.

Seit einer Reihe von Jahren gibt es Experimente, die Elektronenringbeschleuniger als Lichtquelle benutzen (G69, K76). Die von diesen Beschleunigern erzeugte Synchrotronstrahlung hat eine Reihe von Vorzügen, über die an anderer Stelle schon ausführlich berichtet wurde (HZ76). Hier sollen die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung von DORIS angeführt werden, die diesen Beschleuniger zu einer idealen Lichtquelle für Lumineszenzuntersuchungen im Spektralbereich von 5 bis 40 eV machen:

1. Die spektrale Intensitätsverteilung der Strahlung ist kontinuierlich vom Infraroten bis in den Röntgenbereich.

2. Die Synchrotronstrahlung ist, verglichen mit anderen Lichtquellen dieses Spektralbereiches, sehr intensiv.
3. Die Zeitstruktur mit einer minimalen Pulsbreite von 130 psec und einer Wiederholfrequenz von 2 bis 1000 nsec ist ideal für zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie mit Zeitkonstanten im Bereich 0.1 nsec bis 1 μ sec.
4. Die Betriebsbedingungen erlauben mehrere Stunden Meßzeit bei stabiler, langsam abnehmender Intensität.

Einen Eindruck von typischen Betriebsbedingungen am Speicherring DORIS gibt die Abb. 2.1.

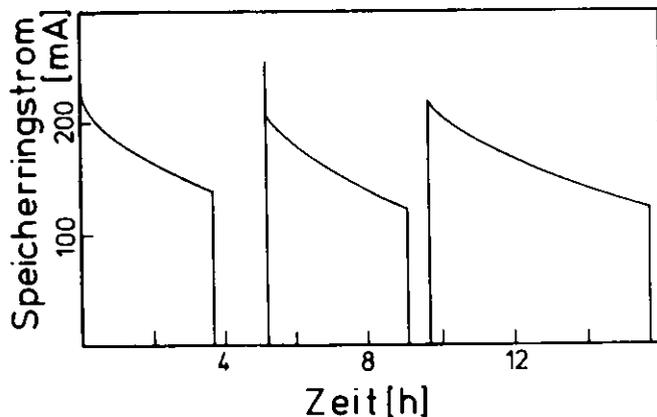


Abb. 2.1: Zeitliche Abnahme des Elektronenstroms im Speicherring

Nach dem Füllen des Speicherringes nimmt die Intensität exponentiell ab. Die Speicherdauer, die die Intensität bestimmenden Elektronenstroms, liegt im allgemeinen zwischen 2 und 6 Stunden, während das Füllen 0.2 bis 1 Stunde in Anspruch nimmt.

Einen Überblick über die experimentelle Anordnung mit Lichtquelle, Monochromator, Fokussierspiegel und Sekundärmonochromator vermitteln die Abb. 2.2 und 2.3.

Das Synchrotronlicht wird am Speicherring DORIS tangential abgestrahlt und über ein Strahlrohrsystem mit Strahlteilerspiegel dem Primärmonochromator (W) zugeführt. Der Abstand Tangentialpunkt-Monochromator beträgt ca. 35 m. Der Primärmonochromator ist in einer modifizierten Wadsworthmontierung mit vertikaler Dispersionsebene ohne Eintrittsspalt ausgeführt (SS67). Dabei wird ausgenutzt, daß die Synchrotronstrahlung nahezu parallel ist. Das einzige reflektierende Element des Monochromators ist das sphärische Gitter. Der Monochromator hat bei einer Brennweite von 1.1 m ein Öffnungsverhältnis von 1 : 17.5. Für diese Anordnung liegt die erreichte spektrale Auflösung bei 1 Å, wenn ein Gitter mit 1200 Strichen pro Millimeter verwendet wird (K72). Der Monochromator ist wegen des druckstufenfreien Anschlusses an das Vakuumsystem des Speicherringes in UHV-Bauweise aufgebaut. Es lassen sich im Monochromator problemlos Drücke kleiner 1×10^{-8} Torr erreichen. Der Austrittsspalt des Monochromators läßt sich für Gasexperimente als Druckstufe verwenden.

Die in dem Monochromator verwendeten Gitter sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

W Primärmonochromator
SN Sekundärmonochromator
P Probenhalter
L Lumineszenzlicht

PM Photomultiplier
FS Fokussierspiegel
GE Gaseinlaß
VK Verdampferkryostat

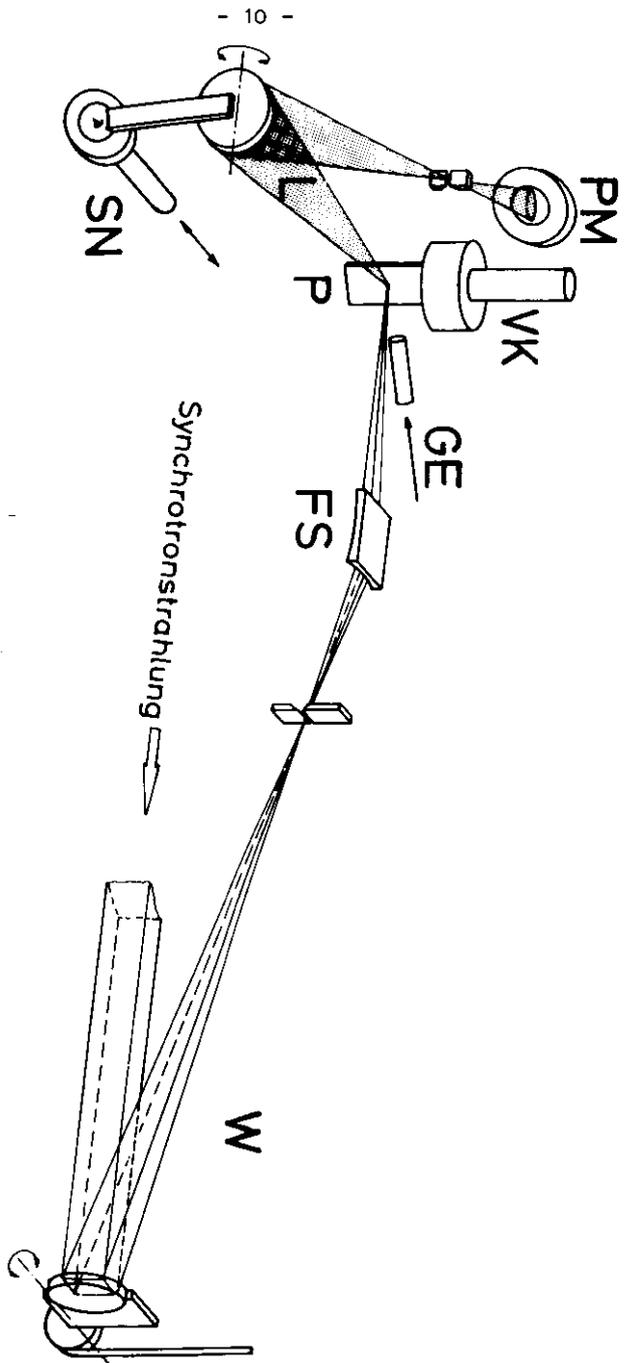


Abb. 2.2: Optische Anordnung des Lumineszenzexperimentes. Nicht eingezeichnet sind die UHV-Probenkammer und die UHV-Kammern der beiden Monochromatoren

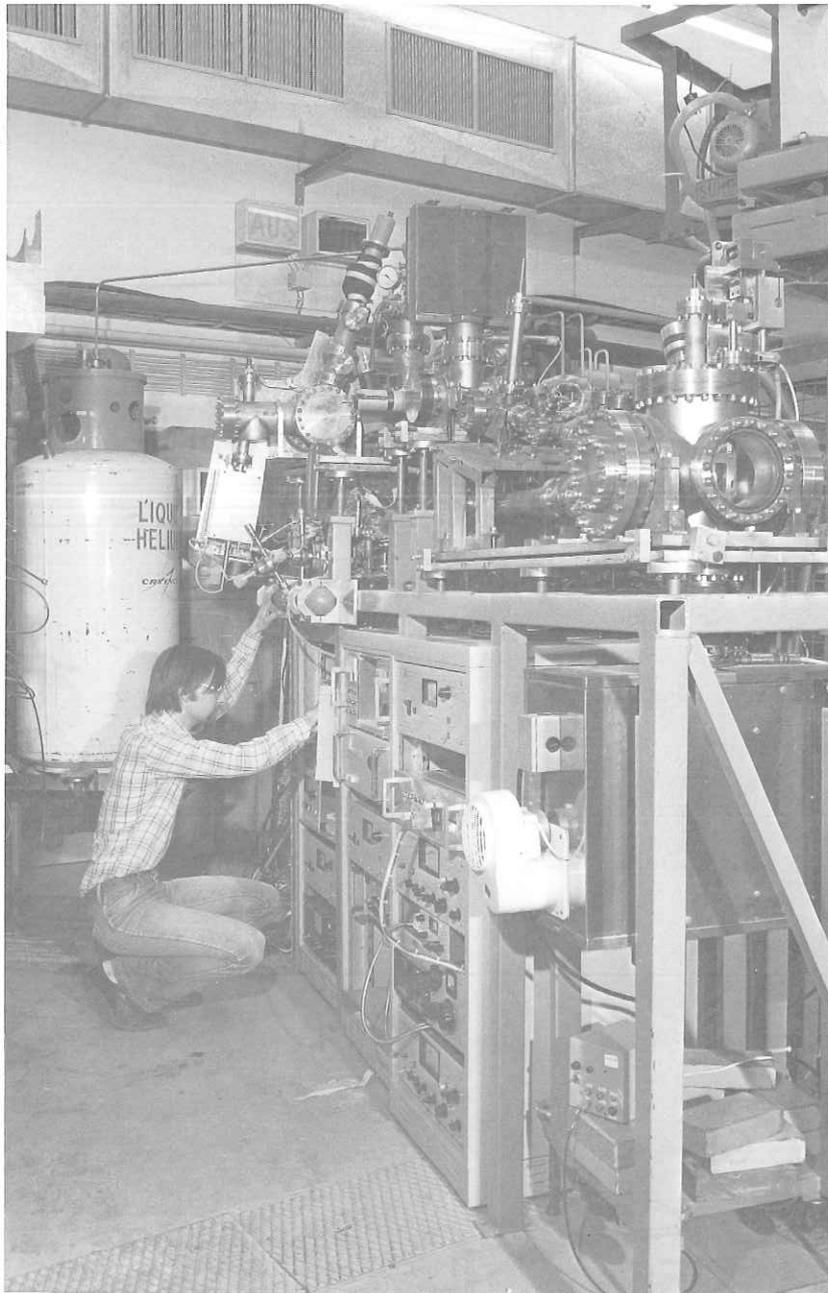


Abb. 2.3: Ansicht der Lumineszenzapparatur im Synchrotronstrahlungslabor am Speicherring DORIS

Nr.	Hersteller (Typ)	Nutzbare Fläche (mm) ²	Beleg	Striche/mm (Blaze)	Arbeitsbereich
1	Bausch & Lomb (geritzt)	30 x 50	Au	600' /mm (1200 Å)	6 - 15 eV
2	Bausch & Lomb (geritzt)	30 x 50	Au	1200' /mm (600 Å)	10 - 30 eV
3	Göttingen (holografisch)	60 Ø	Al+Mg ₂	600' /mm (1200 Å)	6 - 20 eV
4	Göttingen (holografisch)	60 Ø	Au	600' /mm (600 Å)	10 - 30 eV

Göttingen: Universitätssternwarte Göttingen (G. Schmal und D. Rudolph)

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der für den Primärmonochromator zur Verfügung stehenden Gitter

Ein Primärspektrum des Monochromators, ausgerüstet mit dem holografischen Gitter Nr. 3 in Tabelle 2.1, ist auf Abb. 2.4 dargestellt.

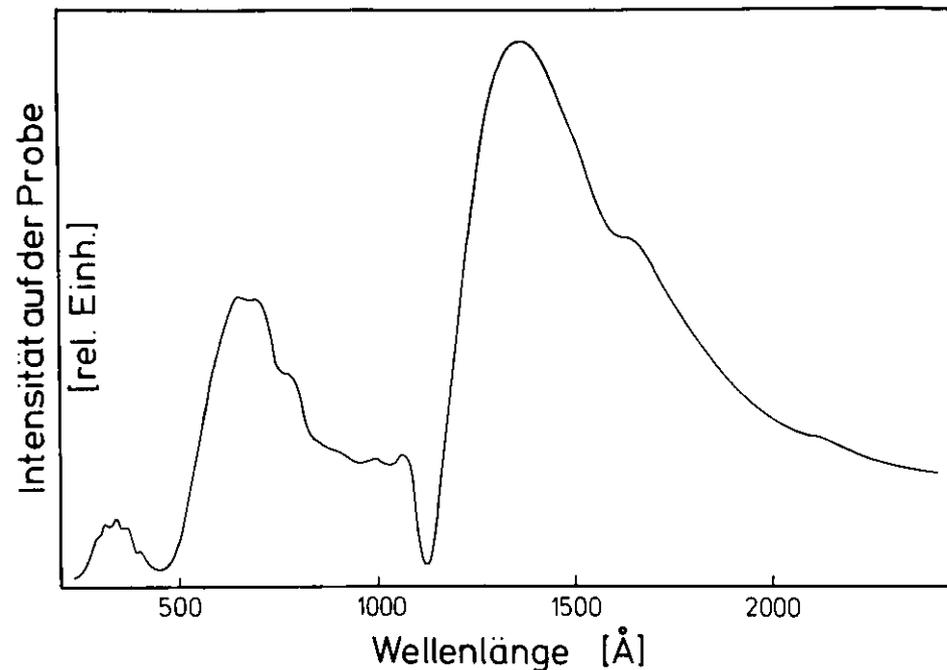


Abb. 2.4: Intensitätsverteilung am Austrittsspalt des Primärmonochromators mit Gitter 3 (Tabelle 2.1)

Der Gitterantrieb erfolgt über einen angenäherten Sinusantrieb. Die wellenlängenproportionale lineare Antriebsbewegung wird über ein Schiebepotentiometer in eine Spannung verwandelt. Der Spannungsabfall an dem Schiebepotentiometer wird so eingestellt, daß 1 mV einem Å entspricht. Hiermit steht eine wellenlängenproportionale Ablenkspannung für einen X-Y-Schreiber zur Verfügung.

Die Linearität beträgt $\pm 1 \text{ \AA}$ bei einer Absolutgenauigkeit von ebenfalls $\pm 1 \text{ \AA}$.

2.2 Toroidspiegel-Probenkammer-Sekundärmonochromator

Der Austrittsspalt des Primärmonochromators wird mit einem Toroidspiegel (B77) im Verhältnis 1 : 3 in die Probenebene der UHV-Probenkammer abgebildet. Mit der Probenkammer ist es möglich, an Proben Absorption und Reflexion (unter 22.5°) zu messen. Mit dem unter 90° zum einfallenden Licht angeordneten Sekundärmonochromator kann das von der Probe emittierte Lumineszenzlicht spektral analysiert werden.

Um optimale optische Anpassung zu erreichen, wird der auf der Probe mit dem Toroidspiegel erzeugte Fokus als Eintrittsspalt für den Sekundärmonochromator verwendet. Durch diese fensterlose Ankopplung ist mit dem Sekundärmonochromator ein Spektralbereich von 2 bis 20 eV analysierbar.

Der Monochromator (Seya-Namioka-Montierung, Dispersionsebene senkrecht zur Ebene des einfallenden Lichts, kein Eintrittsspalt) ist mit einem holographischen Gitter ausgerüstet (1200'/mm, Gitterradius: $R = 0.4$ m; Gitterfläche: $2 \cdot 10^3$ mm², Al + Mg F₂ Beschichtung, Blaze 1200 Å, Hersteller: Jobin Yvon). Das Gitter ist vom Typ II (H76), d. h. es ist auf Astigmatismus korrigiert.

Die erreichbare Wellenlängenauflösung des Monochromators ist von der Größe des Leuchtfleckes auf der Probe abhängig. Bei optimaler Justierung ist ein $\Delta\lambda$ von 10 Å erreichbar.

2.3 Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung am Speicherring DORIS

Wie schon in der Einleitung gezeigt wurde, ist der zeitliche Verlauf der Lumineszenzintensität eine Meßgröße, die wichtige Rückschlüsse auf den Lumineszenzprozeß ermöglicht.

Mit dem Speicherring DORIS steht eine Lichtquelle zur Verfügung, die Lebensdauermessungen bis in den psec Bereich ermöglicht. Die Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung hängt direkt von der Struktur des gespeicherten Elektronenstrahls ab. Die gespeicherten Elektronen kreisen in dem Speicherring in kleinen, wenige cm langen Bündeln. Bei DORIS beträgt die Halbwertsbreite dieser Bündel bei einer Elektronenenergie von 2.5 GeV 3.96 cm (P77). Diese sog. "Bunchlänge" ergibt am Austrittsspalt des Primärmonochromators Lichtblitze mit einer zeitlichen Halbwertsbreite von 130 psec.

Einen Überblick über die vorliegenden Zeitstrukturen der Synchrotronstrahlung, die bei den zu besprechenden Experimenten vorlagen, zeigt Abb. 2.5.

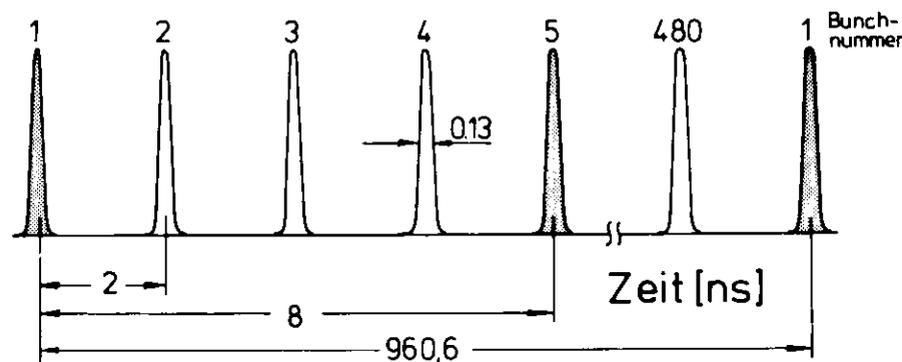


Abb. 2.5: Zeitstruktur des Speicherringes DORIS

Die Folgefrequenz der Lichtblitze ist abhängig

- a) von der Umlauffrequenz der Elektronenbündel
(1.041 MHz $\hat{=}$ 960.6 nsec)
- b) von der Füllung des Speicherringes.
DORIS kann mit bis zu 480 Elektronenbündeln gefüllt werden. Das ergibt eine Folgefrequenz von 499.66 MHz ($\hat{=}$ 2 nsec).

Während des größten Teils der Messungen zu dieser Arbeit war der Speicherring mit bis zu 120 "Bunchen" gefüllt. Es war, bezogen auf die maximale Füllung, nur jeder vierte "Bunch" besetzt. Die Dunkelzeit zwischen den Lichtblitzen beträgt dann rund 8 nsec. Für zeitaufgelöste Lumineszenzexperimente ist wegen des größeren Zeitbereiches eine Dunkelzeit von ca. 1 μ sec günstiger. Dieser Fall liegt vor, wenn die Füllung aus nur einem Elektronenpaket besteht ("single-bunch"-Betrieb).

Zusammenfassung

Die Anordnung der Monochromatoren zusammen mit der Zeitstruktur der Lichtquelle DORIS macht folgende Meßmethoden möglich:

1. Anregung von Proben mit variabler Photonenenergie zwischen 6 und 30 eV bei einer Auflösung von 1 \AA und einem Photonenfluß von ca. 10^9 Photonen/(sec \AA).
2. Emissionsspektroskopie zwischen 2 und 20 eV mit einer Auflösung von 10 \AA und einer Akzeptanz von 10^{-3} .

3. Zeitaufgelöste Messungen in einem Zeitbereich von 100 psec bis 1 μ sec.

Ausgenommen für eine letzte Zusatzmessung an Ar in Ne mit "single-bunch"-Betrieb stand nur ein Multibunchbetrieb mit 8 nsec Pulsabstand zur Verfügung.

2.4 Photonennachweis und Lebensdauermessung

2.4.1 Photonen-zählung

Die Eigenschaften des zu verwendenden Photonennachweissystems werden von der im letzten Kapitel beschriebenen Konzeption der Meßapparatur bestimmt. Es sind die folgenden Probleme zu beachten:

1. Verarbeitung schwacher Lichtintensitäten

Verglichen mit Absorptions- und Reflexionsmessungen sind die zu verarbeitenden Lumineszenz-Photonenzahlen um mehr als einen Faktor 10^4 geringer. In diesem Faktor sind der Raumwinkelverlust (10^{-3}) und der Reflexionsverlust am Gitter enthalten. Mit der Emissionsausbeute pro Auflösungsintervall und der Quantenausbeute des Photodetektors sind zwangsläufig Verlustfaktoren in der Größenordnung $10^6 - 10^7$ verbunden. Das bedeutet, daß die Nutzzählraten in der Größenordnung von $10^2 - 10^3$ Ereignisse pro sec liegen.

2. Fensterloser Photodetektor mit möglichst hoher Verstärkung, geringen Laufzeitschwankungen und wellenlängen-unabhängiger Quantenausbeute

Die Lumineszenzphotonen der zu untersuchenden Materialien haben Wellenlängen kürzer 1800 \AA . Es gibt kein ideales

System, das in diesem Spektralbereich über die geforderten Eigenschaften verfügt. Eine übliche Methode ist es, mit einem Szintillationsmaterial möglichst konstanter Quantenausbeute die hochenergetischen Photonen in niederenergetische Photonen umzuwandeln. Diese können dann außerhalb des Vakuums mit einem geschlossenen Photomultiplier, dessen spektrale Empfindlichkeit an den Szintillator angepaßt ist, in ein intensitätsproportionales Stromsignal umgewandelt werden. In der VUV-Spektroskopie ist Natriumsalzyilat der geeignete Szintillator mit einer relativ hohen und konstanten Quantenausbeute im Bereich von 500 - 2000 Å (S67).

Dieses Verfahren hat folgende Nachteile:

Bei zeitaufgelösten Messungen im nsec-Bereich wird die Zeitauflösung durch die relativ große Lebensdauer des Natriumsalzyilats ($\tau = 10 \text{ ns}$, s. a. Abb. 2.7) begrenzt.

Bei der zweiten Methode werden die Lumineszenzphotonen ohne Zwischenfenster mit einem offenen Photomultiplier direkt nachgewiesen. Diese Anordnung hat folgende Vorteile:

- a) Die Zeitauflösung ist nur vom Photomultiplier abhängig.
- b) Wegen der höheren Photonenenergie können Photomultiplier verwendet werden, die eine Photokathode mit höherer Austrittsarbeit haben. Das hat eine geringere Dunkelzählrate zur Folge.

Man muß jedoch den Nachteil in Kauf nehmen, daß die Quantenausbeute der Photokathode den spektralen Verlauf der Emissionsspektren verfälscht. Die maximale Empfindlichkeit typischer, offener Photomultiplier liegt im Bereich von 800 Å und beträgt 10 %.

Wir haben uns bei unserer Meßanordnung wegen der notwendigen guten Zeitauflösung für den Photonennachweis ohne Szintillator entschieden.

Für Wellenlängen kleiner 1500 Å benutzten wir eine sog. Channelplate-Tandemanordnung (s. 2.4.2.). In dem Spektralbereich $\lambda > 1500 \text{ Å}$ diente uns ein Valvo 56 DUVP Quarzfensterphotomultiplier als Photodetektor.

Beide Photomultiplier zeichnen sich durch eine große Verstärkung ($V \sim 10^8$) und ein sehr gutes dynamisches Verhalten aus (s. 2.4.2.).

Wegen der geringen nachzuweisenden Intensitäten ist das angepaßte Meßverfahren der Einzelphotonennachweis mit einer Photonenanzahlordnung (H74). Die Einphotonenpulse des Photomultipliers werden vierfach nachverstärkt und mit einem Diskriminator normiert. Mit einem Zählratenmesser werden die Normpulse in ein zählratenproportionales Spannungssignal umgeformt. Dieses Signal dient dann als Intensitätsablenkung an einem X-Y-Schreiber zur Aufzeichnung der spektralen Abhängigkeit, z. B. des Emissionslichtes.

Für Zählraten kleiner als 1 Mhz ergeben sich von der Signalverarbeitung keine Probleme.

2.4.2 Bestimmung der Abklingzeiten

Die Lebensdauer τ eines exponentiell zerfallenen elektronischen Zustandes ist definiert als die Zeit, bis zu der die Lumineszenzintensität I_0 auf I_0/e abgefallen ist. Zur Bestimmung dieser Zeit benötigt man:

- a) Eine der Meßapparatur angepaßte Elektronik zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Lumineszenzintensität.
- b) Einen schnellen Photonendetektor.

2.4.2.1 Elektronik

Ein anschauliches Meßverfahren zur Bestimmung der Lebensdauer ist:

1. Intensive deltaförmige Anregung des zu untersuchenden Zerfalls.
2. Direkte Aufzeichnung des zeitlichen Verlaufs der Intensität (z. B. mit einer Photodiode und einem Speicheroszillographen).

Die wesentliche Voraussetzung für diese Meßmethode ist ein sehr intensiver Anregungspuls, wie ihn z. B. ein Laser liefern kann.

Diese Voraussetzung ist für die Synchrotronstrahlung zusammen mit der beschriebenen Meßapparatur nicht gegeben. Bei einer Bunchfolgefrequenz von 10^8 /sec liegt die maximal zu erwartende Lumineszenzphotonenzahl am Austrittsspalt des Sekundärmonochromators bei $10^4 - 10^5$. Das bedeutet, nur jeder 1000. Anregungspuls führt zu einem nachweisbaren Emissionsphoton.

In einem Meßverfahren, das derartigen Meßbedingungen angepaßt ist (in der Literatur "single photon counting and timing") wird die zeitliche Korrelation zwischen einzelnen Lumineszenzphotonen und ihren Anregungspulsen (P72, CBB73, L77) bestimmt. Welche Voraussetzungen müssen für die Anwendung dieser Meßmethode erfüllt werden?

1. Die zeitliche Lage des Anregungspulses muß genau definiert sein.
2. Der Zeitpunkt der Emission muß zeitlich genau registriert werden (s.2.4.2.2).
3. Es wird eine Meßanordnung benötigt, die über einen großen Zeitbereich (psec bis μ sec), Zeitabstände in kurzer Folge mit guter Linearität messen und speichern kann (maximale Folgefrequenz bei unserer Anordnung ca. 100 kHz).

Die zeitliche Lage der Anregungspulse ist fest verknüpft mit der Zeitstruktur des Speicherringes. Diese wird durch die Hochfrequenz der Linearbeschleunigungsstrecken bestimmt. Wir verwendeten ein aus der Hochfrequenz abgeleitetes Triggersignal zur Bestimmung der zeitlichen Lage des Anregungspulses. Da Signal-, Elektronen- und Lichtlaufzeiten nicht berücksichtigt werden, handelt es sich nur um eine relative Bestimmung der Anregungszeit.

Die Zeit, zu der die einzelnen Lumineszenzphotonen die Photomultiplierkathode erreichen, wird aus dem Einphotonenpuls des Detektors abgeleitet (s. a.2.4.2.2). Auch hier handelt es sich nur um eine relative Zeitangabe, da ja die genauen Durchlaufzeiten durch den Photomultiplier sowie durch die

nachgeschaltete Elektronik nicht bekannt sind. Wesentlich für die Genauigkeit der Messung der Zeitkorrelation ist, daß die Schwankungsbreiten aller in den Meßvorgang eingehenden Verzögerungszeiten möglichst klein sind.

Die Zeitdifferenzen zwischen Anregung und Emission werden von einem Zeit-Amplituden-Konverter (TAC) in eine der Zeitdifferenz proportionale Spannung umgewandelt. Diese Spannungen werden dann mit einem Vielkanalanalysator gespeichert. Eine Vielzahl solcher gemessener und gespeicherter Zeitdifferenzen ergibt dann den zeitlichen Verlauf der Lumineszenzintensität.

Die Abb. 2.6 zeigt den Aufbau der von uns verwendeten Meßelektronik. Die Messung einer Abklingkurve läuft wie folgt ab:

Die Probe wird mit Photonen fester Energie, die der Primärmonochromator (MP) vorgibt, angeregt. Das von der Probe emittierte Licht wird mit dem Sekundärmonochromator analysiert und auf den Photomultiplier abgebildet. Der Einphotonenpuls des Photomultipliers wird mit dem Diskriminator (CD) zu einem Startpuls für den Zeit-Amplituden-Konverter (TAC) umgeformt. Die Zeit-Amplituden-Konversion (zeitlineares Hochlaufen einer Spannung) wird durch den aus der Hochfrequenz des Speicherringes DORIS abgeleiteten Triggerpuls beendet. Die Ausgangsspannung des TAC wird im Vielkanal (MC) abgespeichert. Bei dieser Anordnung wird also immer die Zeit zwischen Lumineszenzphoton und dem darauffolgenden Anregungspuls gemessen. Die Folge ist eine Umkehr der Zeitachse. Für dieses Verfahren gibt es folgende Gründe:

1. Diese Anordnung garantiert, daß nur ereignisbezogene Meßvorgänge eingeleitet werden.

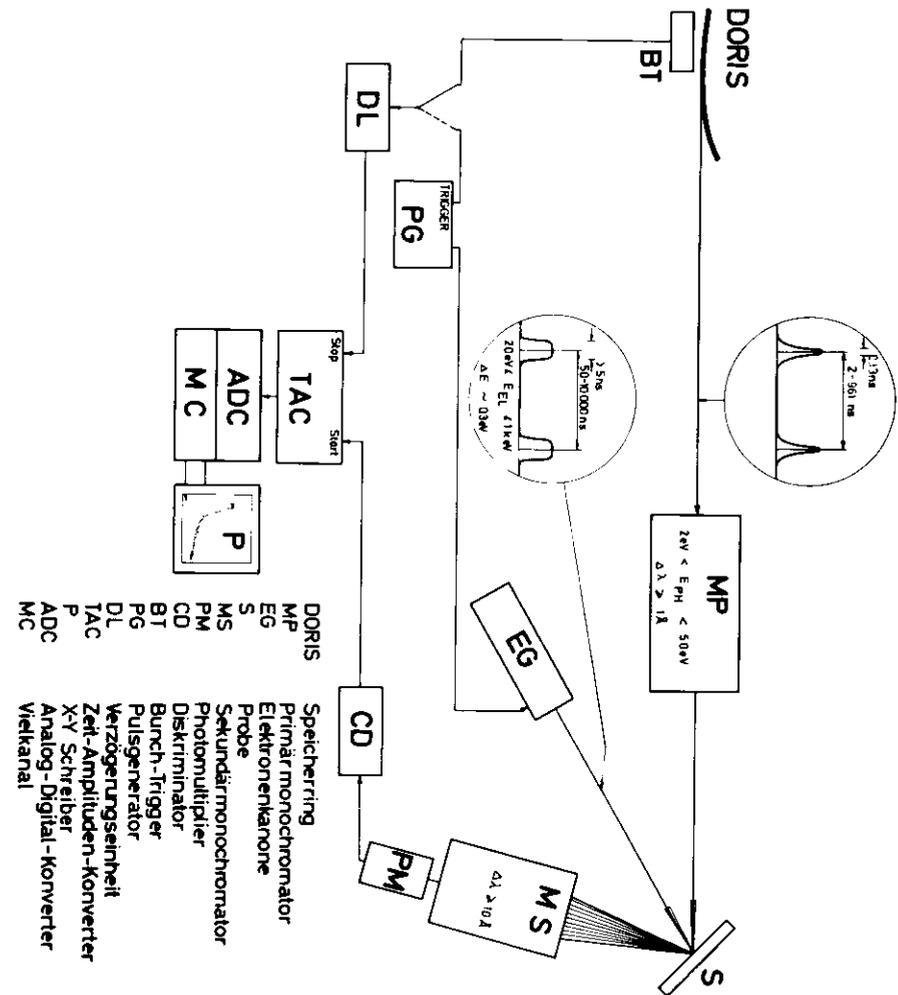


Abb. 2.6: Schema der Meßanordnung

2. Die Totzeit der Elektronik (TAC + MC) von ca. 10 μ sec läßt eine maximale Verarbeitungsrate von 10^5 Ereignissen/sec zu.

3. Die Anregungsrate ist mit 10^8 /sec zu hoch für den Starteingang des TAC.

2.4.2.2 Photonendetektor

Auf den Abb. 2.7 und 2.8 ist das zeitliche Verhalten der in 2.4.1 diskutierten Photodetektoren:

- Photomultiplier mit Natriumsalzyilat (2.7 oben)
- Valvo 56 DUVP Photomultiplier (2.7 mitte)
- Multichannelplate (CMA) (2.8)

dargestellt.

Diese Spektren erhält man, wenn an Stelle der Probe ein Streukörper das einfallende Licht in den Photodetektor reflektiert. Der Zeitverlauf wird mit der im vorigen Abschnitt beschriebenen Meßmethode aufgezeichnet. Die Spektren geben deutlich die Pulsstruktur der Synchrotronstrahlung am Speicherring DORIS wieder. Auf Abb. 2.7 unten ist die Lichtpulsbreite entsprechend der Bunchstruktur eingezeichnet.

Die Abbildungen machen deutlich, daß eine Natriumsalzyilat-Photomultiplier-Kombination der vorhandenen Zeitstruktur nicht gerecht wird. Eine schon recht gute Zeitauflösung (0.7 nsec FWHM) läßt sich mit dem Valvo 56 DUVP Photomultiplier für $\lambda > 1500 \text{ \AA}$ erreichen. Durch Entfaltung (s. a. 2.4.2.3) lassen sich Abklingzeiten bis etwa 200 psec bestimmen.

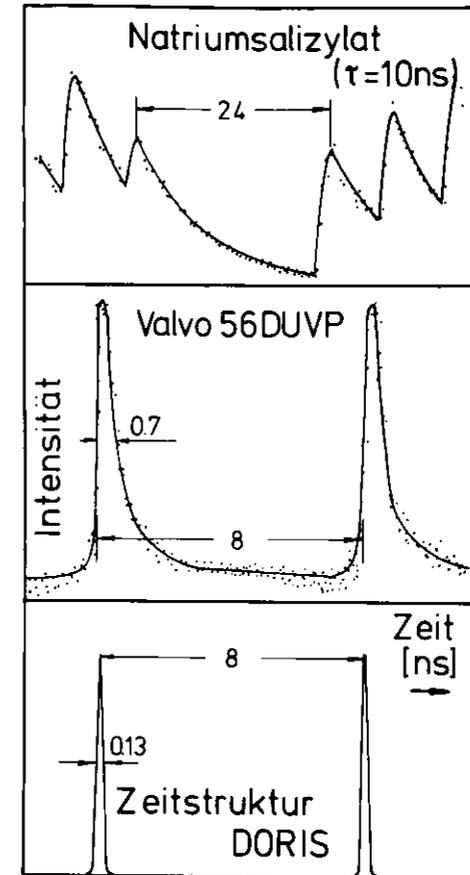


Abb. 2.7: Zeitlicher Verlauf des Streulichtes (unten) (idealiert nach (P77)) gemessen mit einem Valvo 56 DUVP Photomultiplier (mitte) und über Natriumsalzyilat (oben)

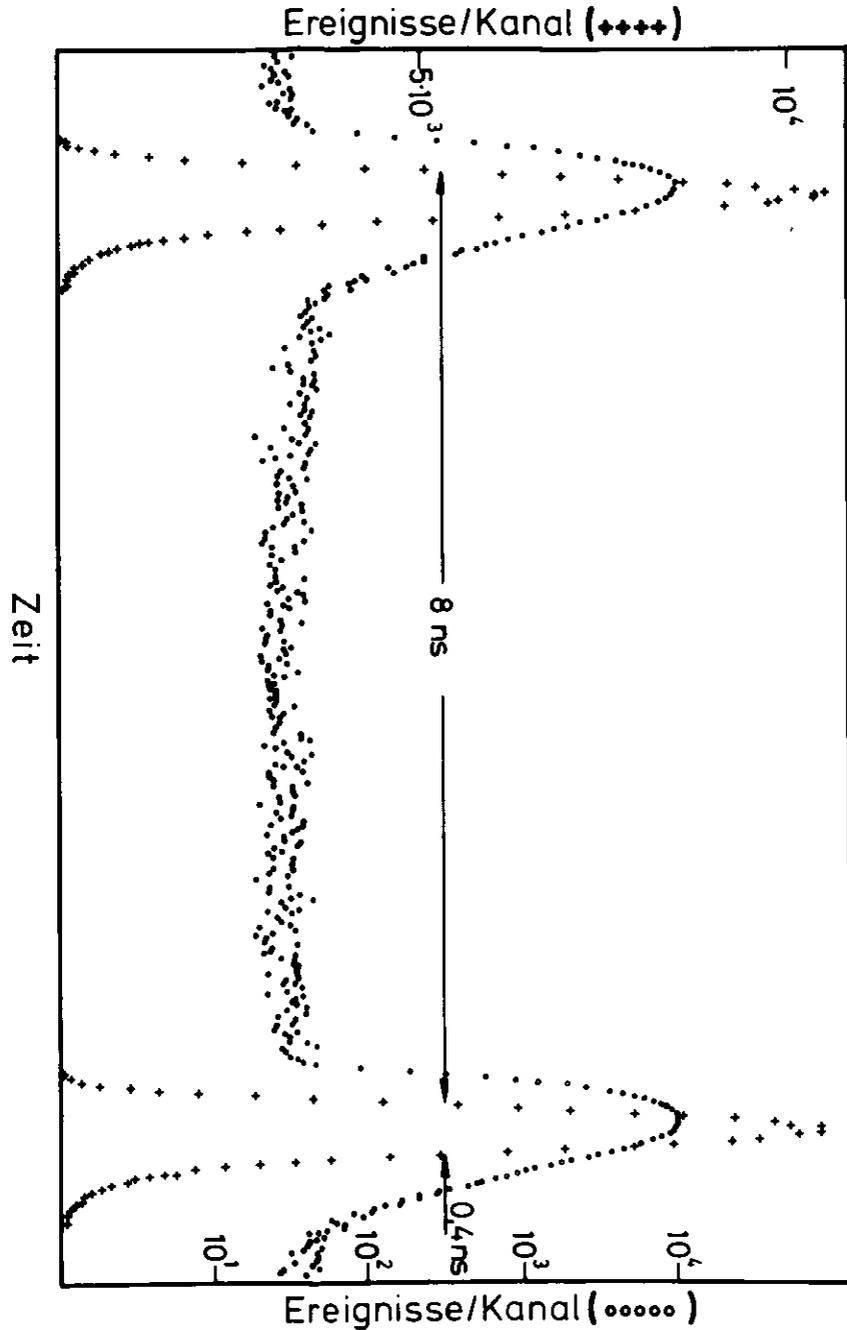


Abb. 2.8: Streulicht gemessen mit dem Tandem-Channelplate (Varian)

Wir haben das erste Mal für zeitaufgelöste Lumineszenzmes-
sungen im Wellenlängenbereich $\lambda > 1500 \text{ \AA}$ einen "Channelplate"-
Photomultiplier (CMA) eingesetzt. Die Abb. 2.8 zeigt, daß der
Photomultiplier neben anderen Vorteilen eine deutliche Verbes-
serung der Zeitauflösung (0.4 nsec FWHM) bringt. Bei diesem
neuartigen Photomultiplier handelt es sich im Gegensatz zu dem
14stufigen Valvo 56 DUVP um eine flächige Anordnung von Kanal-
elektronenvervielfacher (AE71). Die einzelnen Kanäle haben ein-
en Durchmesser von 11.4 μm und eine Länge von 0.56 mm. Die
Verstärkung eines solchen Kanals ist bei einer angelegten Span-
nung von 900 V ca. 10^4 . Um Pulsamplituden zu erreichen, die in
dem Schwellenbereich empfindlicher Diskriminatoren liegen
($V_s \sim 10 \text{ mV}$), muß die Verstärkung 10^8 betragen. (Dieses gilt
für den Fall, daß alles in der bei Kurzzeitexperimenten ge-
bräuchlichen 50 Ω -Bauweise ausgeführt ist).

Auf Abb. 2.9 a ist dieser Photomultiplier schematisch darge-
stellt. Die Anode ist für einen Wellenwiderstand von 50 Ω kon-
struiert. Die Abb. 2.9 b zeigt das Schaltschema des Photomulti-
pliers.

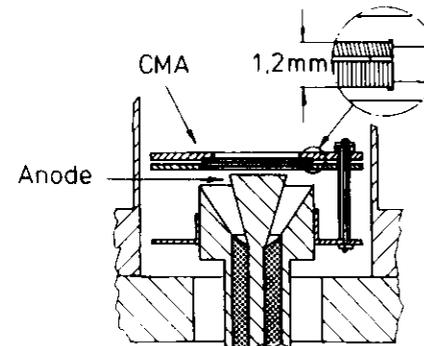


Abb. 2.9 a: Mikrokanalplatten in Tandemanordnung (CMA) mit 50 Ω Anode

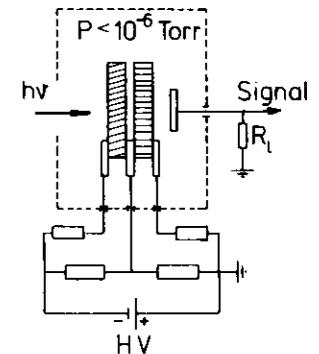


Abb. 2.9 b: Schaltschema

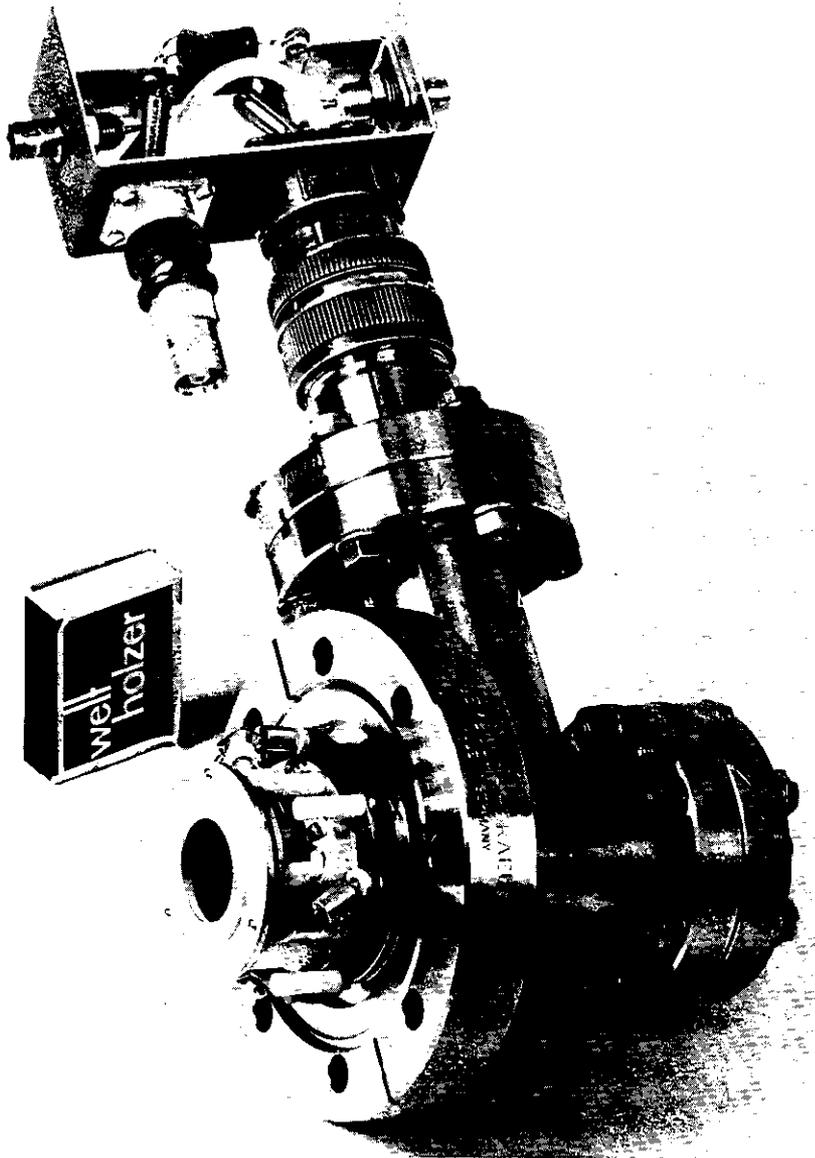


Abb. 2.10: Tandemchannelplate mit Spannungsteiler auf den Einbaufansch montiert

Die hervorragende Zeitauflösung ergibt sich aus der extrem kurzen Strecke, auf der der Verstärkungsprozeß stattfindet und aus der Tatsache, daß die Durchlaufzeiten weitgehend unabhängig davon sind, wo das nachzuweisende Photon auf dem Photomultiplier trifft. Die Durchlaufzeit für einen Einphotonen-Verstärkungsprozeß beträgt ca. 1 nsec (bei herkömmlichen Photomultipliern 20 - 40 nsec). Die damit verbundenen geringen Durchlaufzeitschwankungen ermöglichen eine Zeitauflösung von bis zu 50 psec (AE71). Das Eintreffen eines Photons an der Photomultiplierkathode läßt sich mit einer Genauigkeit von bis zu 50 psec festlegen. Die Abb. 2.10 zeigt ein Photo des von uns verwendeten Photomultipliers.

Die Ausgangspulse des Photomultipliers sind wegen der Statistik des Verstärkungsprozesses bei gleicher Anstiegszeit Pulshöhenschwankungen unterworfen.

Mit einem Diskriminator kann man auf das Überschreiten einer fest eingestellten Schwelle triggern. Diese Triggerungsart ist auf Abb. 2.11 dargestellt. Es wird sofort klar, daß es zu Schwankungen der Triggerzeit in Abhängigkeit von der Amplitude des Photomultiplierpulses kommt.

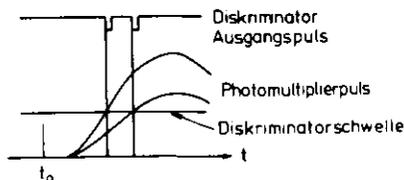


Abb. 2.11: Triggern mit fester Diskriminatorschwelle

Eine Abhilfe schafft der sog. "constant-fraction-trigger" (LLHS76). Mit einem solchen Gerät läßt sich die Pulshöhenabhängigkeit des Triggerzeitpunktes weitgehend vermeiden, da immer auf einen konstanten Bruchteil der Amplitude getriggert wird. Die von uns mit einem solchen Diskriminator und der beschriebenen Zeitelektronik gemessene minimale Bunchlänge war 350 psec verglichen mit 130 psec wirklicher Lichtblitzbreite (P77).

2.4.2.3 Einfluß der Apparatur auf die Zeitauflösung

Bei Lumineszenzlebensdauern größer 1 nsec hat die von uns erreichte Zeitauflösung einen vernachlässigbaren Einfluß auf das Meßergebnis. Will man jedoch Lebensdauern im psec-Bereich bestimmen, so muß die apparative Unschärfe berücksichtigt werden. Das gemessene Signal $S(t)$ entspricht dann der Faltung des zeitlichen Verlaufs der Lumineszenzintensität $F(t)$ mit der sog. Apparatefunktion $P(t)$ (H72, CBB73).

$P(t)$ beschreibt das kombinierte Zeitverhalten der Anregungsquelle, des Photodetektors sowie der gesamten Nachweiselektronik. Die Funktion $P(t)$ läßt sich experimentell ermitteln, indem man die Probe durch einen Streukörper ersetzt. Die auf Abb. 2.7 und 2.8 dargestellten Messungen sind solche Apparatefunktionen $P(t)$. Diese Messungen zeigen, daß der verwendete Detektor einen wesentlichen Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Funktion hat. Verschiedene Autoren (L74, CBB73) haben gezeigt, daß das zeitliche Verhalten geschlossener Photomultiplier von der Energie der nachzuweisenden Photonen abhängt. Wir haben dieses Verhalten bei den Messungen mit dem CMA nicht beobachtet. Die Ursache dafür könnte das Fehlen eines Photomultipliereingangssystems sein. Bei dem CMA ist der Eingang des Elektronenvervielfacherrohres die Photokathode.

F(t) ist der zeitliche Verlauf der Lumineszenz nach δ -förmiger Anregung (s. a. Anhang). Für das gemessene Signal S(t) gilt:

$$S(t) = \int_0^t P(t) F(t-T) dT \text{ mit } P(t), F(t) = 0 \text{ für } t > 0$$

Wir haben die Apparatefunktion entweder durch eine Gaußverteilung mit einer Halbwertsbreite von 400 psec oder durch die Funktion $P(t) = t^3 \exp(-t/\alpha)$ mit $\alpha = 0.13 \text{ nsec}$ angenähert.

Die Zerfallskonstanten τ wurden dann aus der Anpassung der gemessenen Funktion S(t) durch die über das Faltungsintegral errechnete Funktion ermittelt.

Voraussetzung für dieses Verfahren ist, daß die analytische Form von F(t), bestimmt durch die physikalischen Gegebenheiten (z. B. mehrstufiger Kaskadenprozeß s. Anhang), aus anderen Messungen (Emissions- und Anregungsspektren) vorhergesagt werden konnte.

2.5 Probenpräparation

Die in den letzten Kapiteln beschriebene Methode der zeitaufgelösten Lumineszenzspektroskopie sollte auf feste Edelgase angewendet werden.

Die Emissionsausbeute reiner Edelgase ist sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen. Diese führen zu einer mehr oder weniger starken Tilgung der Lumineszenzintensität auf Kosten niederenergetischer Fremdstoffemissionen. Dieser durch Energieübertrag ermöglichte Tilgungsprozeß führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer eines Zustands. Die an solchen verunreinigten Proben gemessenen Zeiten entsprechen dann wegen des Tilgungsprozesses nicht der strahlenden Lebensdauer des untersuchten Zustands.

Vermieden werden kann dieses nur durch Verwendung höchstreiner Edelgase, verbunden mit einer Probenpräparation unter Ultrahochvakuumbedingungen (Restgasdruck $< 10^{-8}$ Torr). Wir verwendeten Edelgase mit folgender Reinheit:

Ne	99.997	%	(N47)
Ar	99.9997	%	(N57)
Kr	99.997	%	(N47)
Xe	99.997	%	(N47)

Die Edelgase wurden aus den Gasflaschen in ein UHV-Gaseinlaßsystem gefüllt. In diesem Niederdruckpuffervolumen wurden die Edelgasmischungen hergestellt. Die relativen Anteile wurden über eine Druckmessung bestimmt. Die Druckbestimmung erfolgte in einem Druckbereich von 0.1 bis 1000 Torr mit einem kapazitiv arbeitenden elektrischen Druckmeßkopf (Barocell-1000 Torr-Meßkopf). Vor dem Einlassen der Edelgase wurde das Gaseinlaßsystem auf einen Druck $< 10^{-8}$ Torr evakuiert.

Das Gaseinlaßsystem ermöglicht Dotierungen bis zur Grenze der natürlichen Verunreinigungen.

Die Gase wurden auf den als Probenhalter dienenden Kupferblock kondensiert. Der Probenhalter ist mit einem He-Verdampferkryostat verbunden (Hersteller Leybold) und kann auf Temperaturen des Bereichs 4 - 300° K eingestellt werden. Die Temperaturmessung erfolgte zunächst mit einem am Probenhalter befestigten Thermoelement, das im weiteren Verlauf der Messungen zur Steigerung der Meßgenauigkeit durch einen Kohlewiderstand ersetzt wurde.

Die Meßgenauigkeit mit dem Kohlewiderstand betrug $\pm 1 \text{ K}$. Temperaturen größer 10 K konnten durch Gegenheizen erreicht werden.

Über die kristalline Struktur der aufgedampften Schichten können wir keine Aussagen machen. Die Dichte aufgedampfter Edeltgasschichten wurde von Schulze et. al. (SSKV) optisch untersucht. Diese Untersuchungen zeigen, daß es sich bei unseren Proben um polykristalline Schichten geringerer Dichte handelt (ca. 80 % der Dichte eines gezogenen Kristalls). An mit Kr dotierten Ar-Proben haben wir eine Temperaturabhängigkeit beobachtet (s. Kap. 4.2.4), die vermutlich auf diesen Dichteeffekt zurückzuführen ist.

In den dotierten Ar-Proben nehmen die Dotierungsatome substitutionelle Gitterplätze ein.

Dieses ist in den dotierten Ne-Proben nicht der Fall (FT77).

3. Absorption-Relaxation-Emission monoatomarer Zentren in Edelgasmatrizen

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die Modellvorstellungen, die man sich von monoatomaren Edelgaszentren in einer Edelgasmatrix macht. Bisher wurden die Absorption und die Emission solcher Zentren untersucht. Eine Zusammenfassung dieser Untersuchungsergebnisse befindet sich in der Arbeit von Jortner (J74).

Am Beispiel des willkürlich herausgegriffenen Systems Xe in Ne sollen die für unsere Messungen wesentlichen Punkte der Modellvorstellungen erläutert werden.

3.1 Absorption-Emission

In der ersten Spalte der Tabelle 3.1 sind die Absorptionsmaxima einer mit 1 % Xe dotierten Ne-Probe eingetragen. Die Werte sind der Arbeit von Pudewill (P75) entnommen. Sie wurden mit

einer modifizierten Absorptionsanordnung gemessen. Es wurden nur die Absorptionsmaxima in die Tabelle aufgenommen, welchen sich durch Spin-Bahn-Aufspaltung getrennte Exzitonenserien zuordnen lassen. Diese Zuordnung ist in die nächsten beiden Spalten der Tabelle 3.1 eingetragen.

Absorption	Zuordnung		Emission	Stokes-Verschiebung	Emission Gasphase	Blauverschiebung	Bezeichnung
(A) (eV)*	j=3/2	j=1/2	(E) (eV)*	(A-E) (eV)	(G) (eV)*	(E-G) (eV)	(atomar)
8.08	n=1		8.48	0.58	8.43	0.35	³ P ₁
10.06		n=1'	9.75	0.29	9.58	0.26	¹ P ₁
11.32	n=2		E _G	Ne	21.48 eV	(S76)	
12.53		n=2'					
13.32		n=3'	E _G ⁱ	Xe	12.7 eV		

* Zitate: Absorption (P75), Emission (J74), Emission Gasphase (M48)

Tabelle 3.1: Absorption und Emission von Xe in Ne

Die Energie der Exzitonen $n \geq 2$ läßt sich mit der für Wannier-exzitonen gültigen Serienformel beschreiben:

$$E_n^i = E_G^i - \frac{B}{n^2} \quad (3.1)$$

E_n^i ist die Energie des n-ten Xe-Exzitons

E_G^i ist der Bandabstand der Xe-Gastatome in der Ne-Matrix

B ist die Bindungsenergie des $n = 1$ Exzitons der Wannier-serie.

Für die Bindungsenergie gilt:

$$B = 13.6 \frac{m^*}{\epsilon} \text{ eV} \quad (3.2)$$

Hier ist ϵ die statische Dielektrizitätskonstante des Mediums und m^* die reduzierte effektive Masse des Exzitons. Sie setzt sich aus den durch die Bandkrümmungen festgelegten effektiven Massen des Elektrons m_e^* und des Loches m_h^* nach

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (3.3)$$

zusammen. m_h^* geht für Dotierungen wegen der Unbeweglichkeit der Gastatome gegen Unendlich. Deshalb ist m^* gleich der effektiven Elektronenmasse m_e^* .

Aus den Absorptionsdaten läßt sich die Bindungsenergie der Xe-Exzitonen bestimmen. Es zeigt sich, daß die Bindungsenergien der Xe und Ne-Exzitonen in der Ne-Matrix im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich sind. Dieses bedeutet nach Gleichung 3.2, daß m^* und ϵ , die die Energielage der Exzitonen ($n \geq 2$) des Xe bestimmen, auf Eigenschaften der Ne-Matrix zurückzuführen sind

und von den Gastatomen nicht beeinflußt werden (J74). Dieses Verhalten läßt sich durch die schmalen Ne-Valenzbänder, die eine große effektive Masse bewirken, verstehen. Denn dann ist auch für reines Ne der Beitrag von $\frac{1}{m_h^*}$ in Gleichung 3.3 zu vernachlässigen.

In der vierten Spalte der Tabelle 3.1 sind die Emissionsdaten einer mit 0.1 % Xe dotierten Ne-Probe aufgeführt. Die beiden Emissionen wurden bei der Anregung mit α -Teilchen beobachtet (GRJ73). Die gleichen Emissionen wurden auch bei Anregung mit Röntgenstrahlen beobachtet (SSC77). Dabei wird zunächst die Matrix angeregt. Die absorbierte Energie wird dann auf die Gastatome übertragen. Bei diesen Messungen werden die strahlenden Niveaus erst über Relaxationsprozesse bevölkert.

Eine eindeutige Zuordnung der Emissionsbanden zu bestimmten optischen Anregungen der Dotierung ist deshalb nicht möglich.

Unter der Annahme, daß es um das angeregte Zentrum zu einer Mediumrelaxation kommt (s.3.3), sollte die Emissionslinie bezüglich der niedrigsten Anregung stokesverschoben sein. Eine solche Stokesverschiebung wird beobachtet. Nimmt man energetisch benachbarte Emissions- und Absorptionslinien, so erhält man die in Tabelle 3.1 getroffene Zuordnung von Gedanken et al. (GRJ73). Ein zusätzliches Argument ist die geringe Abweichung von den atomaren Xe-Niveaus (3P_1 und 1P_1). Dieses zeigen die letzten drei Spalten der Tabelle 3.1. Mit diesen Meßdaten läßt sich dann das auf Abb. 3.1 dargestellte Niveauschema angeben. Zur Veranschaulichung sind noch das Ne-Valenzband und links im Bild die Ne-Exzitonen eingezeichnet. Die breiten Pfeile sollen strahlungslose Relaxationsprozesse andeuten. Die geschlängelten Pfeile zeigen, welche Niveaus durch die Emission von Lumineszenzphotonen verbunden sind. Eine Meßmethode, bei

der die Schwierigkeiten der Zuordnung vermieden werden und die zudem noch Aussagen über die beteiligten Relaxationen ermöglicht, ist die Anregungsspektroskopie.

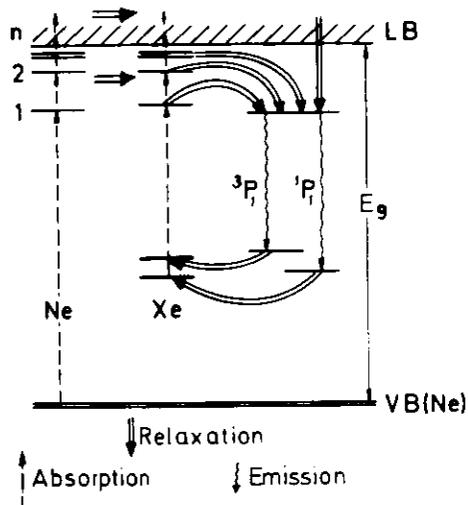


Abb. 3.1: Niveauschema Xe in Ne

3.2 Anregungsspektroskopie

Eine Messung trägt die Bezeichnung Anregungsspektrum, wenn die Lumineszenzintensität einer Emissionsbande in Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenenergie registriert wird. Durch diese Spektren lassen sich die angeregten Zustände ermitteln, die zu einer bestimmten Emission beitragen. Man kann dann in den meisten Fällen die Emission direkt

einem in Absorption beobachteten Zustand eindeutig zuordnen. Die Anregungsspektren bieten aber einen weiteren wesentlichen Vorteil. Sie ermöglichen Aussagen über strahlungslose Übergänge.

Während ein Emissionsspektrum zeigt, daß strahlende Übergänge stattfinden, kann man mit einem Anregungsspektrum die Existenz strahlungsloser Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Anregungszuständen nachweisen.

Das Anregungsspektrum eines Systems, in dem es keine Relaxation gibt, besteht nur aus einem einzigen Anregungsmaximum. Weist das Anregungsspektrum eine größere Zahl von Anregungsmaxima auf, so zeigt dieses direkt, daß Relaxationen stattfinden. Das Auftreten oder Fehlen von elektronischen Zuständen in den Anregungsspektren kann benutzt werden, um Aussagen darüber zu machen, ob ein stufenweiser Kaskadenprozeß vorliegt oder ob bei den strahlungslosen Übergängen Niveaus übersprungen werden.

Die in Kapitel 2 beschriebene Meßapparatur ist so konzipiert, daß sowohl Anregungsspektren als auch Emissionsspektren gemessen werden können. Die Emissionsspektren beobachtet man bei fester Anregungsenergie und Aufzeichnung des Spektralverlaufs der Emissionsintensität. In diesem Zusammenhang soll in dem nächsten Kapitel zunächst die Vorstellung erläutert werden, die man sich von monoatomaren Leuchtzentren in festen Edelgasen macht.

3.3 Monoatomare Zentren in festen Edelgasen - Mediumrelaxation

Die Emission monoatomarer Störstellen in festen Edelgasen ist, bezogen auf die Absorption, Stokesverschoben. Wie kommt es zu dieser strahlungslosen Energieabgabe an die Matrix? Die

Abb. 3.2 soll die Modellvorstellung veranschaulichen, mit der man die Stokesverschiebung erklärt.

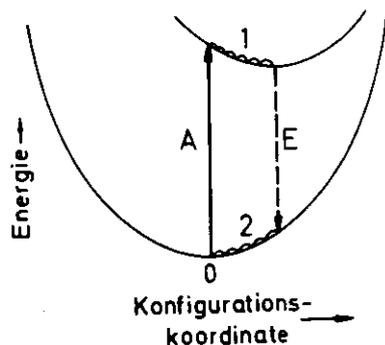


Abb. 3.2: Konfigurationskoordinatendiagramm einer monoatomaren Störstelle

Abb. 3.2: Konfigurationskoordinatendiagramm einer monoatomaren Störstelle

Die Abszisse gibt den Abstand nächster Nachbarn von der Störstelle an. Die Absorption (A) erfolgt bei ungestörter Umgebung ($Q = 0$). Durch Exziton-Phonon-Wechselwirkung kommt es dann zu einer lokalen Verzerrung des Gitters (1). Man erwartet, daß solche Gitterrelaxationen in einer Zeit von ca. 10^{-13} sec stattfinden (J74). Der angeregte Zustand (Exziton) vergrößert die räumliche Ausdehnung des Atoms. Die das Atom umgebende Matrix wird durch die Exziton-Phonon-Wechselwirkung "zurückgedrängt". Dabei wird Energie an das Gitter abgegeben. Nach erfolgter Emission (E) nimmt die Umgebung der Störstelle unter erneuter Energieabgabe (2) seine alte Lage ein. Durch die zweimalige Energieabgabe (1 + 2) an das Gitter ist die Emission bezüglich der Absorption stokesverschoben.

Die Prozesse 1 und 2 werden in der Literatur als Mediumrelaxation bezeichnet (GRJ73).

3.4 Strahlungslose Übergänge

3.4.1 Vorbemerkung

Das letzte Kapitel hat gezeigt, daß die Stokesverschiebung der Emission erklärt werden kann, wenn beim Vergleich von Absorption und Emission strahlungslose Prozesse einbezogen werden. Die hier eingeführte Mediumrelaxation erklärt die Stokesverschiebung der Emission. Die Differenzenergie zwischen Absorption und Emission wird durch Anregung von Gitterschwingungen (Phononen) an den Festkörper abgegeben. Die Mediumrelaxation ist eine sehr schnelle vibronische Relaxation des Gitters, bei der der elektronische Zustand erhalten bleibt. Das bedeutet, daß sich zwar die Wellenlänge der Emission verschiebt, aber die Quantenausbeute dieses angeregten elektronischen Zustandes von der Relaxation nicht beeinflusst wird.

Von entscheidender Bedeutung für den Lumineszenzprozeß sind strahlungslose Übergänge zu anderen elektronischen Zuständen wegen der Abnahme der Quantenausbeute des ursprünglich angeregten elektronischen Zustandes. Solche Übergänge sollen im Folgenden als elektronische Relaxation bezeichnet werden.

Bei strahlungslosen Übergängen zu niederenergetischen Zuständen können zusätzliche Emissionen auftreten. Bei einem direkten strahlungslosen Übergang in den Grundzustand erfolgt eine völlige oder teilweise Tilgung der Lumineszenz.

Die strahlungslosen Übergänge führen zu einer Verkürzung der Zerfallszeit eines elektronischen Zustands. Die Zerfallswahrscheinlichkeit eines Zustands ist gleich der Summe der den Zustand entleerenden Einzelwahrscheinlichkeiten. Die einen Zerfall charakterisierende Lebensdauer ist der Übergangs-

wahrscheinlichkeit umgekehrt proportional. Daraus folgt für die Lebensdauer τ eines Zustandes:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_{ns}} \quad (3.4)$$

τ_s soll hier die strahlende und τ_{ns} die nichtstrahlende Lebensdauer sein.

Die Fragestellung, ob ein angeregter Zustand strahlend oder nichtstrahlend zerfällt, zählt zu den grundlegenden Problemen, die bei dem Studium von Lumineszenzsystemen auftreten.

Für die experimentelle Bestimmung von τ_{ns} gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- Ist τ_{ns} wesentlich kleiner als τ_s , so kann die Zerfallszeit des nichtstrahlenden Übergangs direkt der Lebensdauermessung des betrachteten Zustandes entnommen werden:

$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{1}{\tau_{ns}} \quad (3.4 a)$$

- Ist τ_{ns} vergleichbar oder größer als τ_s , so muß τ_s zunächst aus Absorptionsmessungen bestimmt werden (Oszillatorstärke $f \sim \frac{1}{\tau_s}$). Für τ_{ns} gilt dann

$$\frac{1}{\tau_{ns}} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_s} \quad (3.4 b)$$

- Werden strahlungslose Übergänge zu mehreren strahlenden elektronischen Zuständen beobachtet, so müssen neben dem zeitlichen Verlauf der Lumineszenzintensität (An- und Ab-

klingen) auch die relativen Intensitäten der Zustände zur Bestimmung der einzelnen τ_{ns} herangezogen werden (s. Anhang).

Für die Übergangsrates strahlungsloser Prozesse $W_{ns} = \frac{1}{\tau_{ns}}$ wurde in einigen näher untersuchten Systemen (W68, RM68) eine recht einfache exponentielle Abhängigkeit gefunden ("energy-gap"-Gesetz):

$$W_{ns} = W_{ns}(0) \exp(-\alpha \Delta E / \hbar \omega_{ph}) \quad (3.5)$$

$W_{ns}(0)$ ist ein für $T \rightarrow 0$ konstanter Vorfaktor, der das elektronische Übergangsmatrixelement sowie die Kopplung der elektronischen Zustände durch das Gitter enthält (s. a. folgendes Kapitel).

ΔE ist die Energiedifferenz zwischen den beiden elektronischen Zuständen.

$\hbar \omega_{ph}$ ist eine typische Phononenenergie des Gitters, α ist ein materialabhängiger Faktor, der von der Kopplung abhängt (s. u.) und häufig in der Größenordnung 1 liegt.

3.4.2 Theoretische Beschreibung der elektronischen Relaxation

Bei einem strahlenden Zerfall geht der höher angeregte Zustand durch die Emission eines Photons in einen niedriger angeregten Zustand über. Das Photon hat dann gerade die Energie, die der Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endzustand entspricht. Das System relaxiert also strahlend durch eine Kopplung an das elektromagnetische Strahlungsfeld.

Bei strahlungslosen Übergängen werden keine Photonen emittiert. Es muß also nach einem alternativen Mechanismus gesucht werden, der den Übergang zwischen Ausgangs- und Endzustand des Systems bei Energieerhaltung erlaubt.

Eine solche Kopplung der Zustände kann im Festkörper durch das Phononensystem herbeigeführt werden. Die freiwerdende Energie wird in Form von angeregten Gitterschwingungen (Phononen) abgegeben.

Es gibt verschiedene theoretische Behandlungen solcher Multiphononenübergänge (z. B. F76). Hier sollen im wesentlichen die Ergebnisse der Arbeit von Auzel (A77) zusammengefaßt werden.

Die Diskussion beschränkt sich auf Übergangsraten für strahlungslose Übergänge, die in der adiabatischen Näherung bestimmt wurden. Diese Ergebnisse lassen sich sehr gut mit einer Reihe experimenteller Untersuchungen vergleichen (A77).

In der adiabatischen Näherung (s. a. MD70) wird das zu untersuchende Gesamtsystem, in dem die strahlungslosen Übergänge erfolgen, durch zwei in der Näherung unabhängige Teilsysteme dargestellt.

- a) Das die elektronsichen Übergänge beschreibende "schnelle" Teilsystem der Elektronen.
- b) Das "langsame" Teilsystem der an den Gitterschwingungen beteiligten Atome.

Die stationäre Wellenfunktion des Gesamtsystems kann dann als ein Produkt der Wellenfunktionen des "schnellen" elektronischen und des "langsamen" atomaren Teilsystems geschrieben werden (EJ70, FJ70, A77).

$$\psi_{iv}(r, Q^{(i)}) = \phi_i(r, Q^{(i)}) \Xi_{iv}(Q^{(i)}) \quad (3.6i)$$

$$\psi_{fv'}(r, Q^{(f)}) = \phi_f(r, Q^{(f)}) \Xi_{fv'}(Q^{(f)}) \quad (3.6f)$$

$\phi_{i,f}(r, Q^{(i,f)})$ ist die Elektronenwellenfunktion des Ausgangszustands (i) und des Endzustands (f) mit den Elektronenkoordinaten r und der Koordinate Q der Gitteratome, während $\Xi_{iv, fv'}(Q^{(i,f)})$ die Phononenwellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustandes im v-ten Schwingungszustand angibt.

Die strahlungslose Zerfallswahrscheinlichkeit des Ausgangszustandes (iv) errechnet sich nach "Fermis goldener Regel":

$$W(iv \rightarrow fv') = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{vv'} P_{iv} |V_{iv, fv'}|^2 \delta(E_{iv} - E_{fv'}) \quad (3.7)$$

Es wird dabei vorausgesetzt, daß die vibronische Relaxationszeit im angeregten Zustand viel kürzer ist als die elektronische Relaxationszeit. Zwischen den Schwingungszuständen liegt eine Boltzmannverteilung

$$P_{iv} = \frac{\{\exp(-E_{iv}/kT)\}}{\{\sum_v \exp(-E_{iv}/kT)\}} \quad (3.8)$$

vor, welche durch die Summation über die gemäß dieser Verteilung besetzten Zustände berücksichtigt wird. Das Kopplungsmatrixelement $V_{iv, fv'}$ wird durch den nichtadiabatischen Anteil des Gesamthamiltonoperators bestimmt. Eine bedeutende nichtadiabatische Störung ist die kinetische Energie des "langsamen" Teilsystems. Nach einigen Näherungen, die z. B. bei Auzel (A77) näher erläutert werden, läßt sich das Übergangsmatrixelement wie folgt darstellen:

$$V_{iv, fv'} = C_{t \neq k}^{\Pi} \langle X_{iv_t}(Q_t) | X_{fv'_t}(Q_t) \rangle \quad (3.9)$$

$$\text{Mit } C = \sum_k |R_s(if)| \langle X_{iv_k} | \frac{\delta}{\delta Q_k} | X_{fv'_k} \rangle \quad (3.10)$$

Der Vorfaktor C ist ein Produkt eines elektronischen Matrixelements $|R_g(if)|$ mit einem Matrixelement, welches den Einfluß der das Gitter von dem Ausgangs- in den Endzustand verzerrende Phononenmoden beschreibt und in der Molekülphysik als "promoting mode" (EJ70) bezeichnet wird.

Durch das elektronische Matrixelement ist C stark von Auswahlregeln abhängig.

Die Phononenwellenfunktionen Ξ_{iv} und Ξ_{fv} , wurden im Rahmen der harmonischen Näherung durch ein N-faches Produkt von Oszillatoreigenfunktionen ausgedrückt. N ist die Gesamtzahl der Normalschwingungen.

$$\Xi_{fv} = \prod_t^N X_{fv't}(Q_{t'}) \quad \Xi_{iv} = \prod_t^N X_{iv't}(Q_{t'}) \quad (3.11)$$

Die Produktfunktionen in Gleichung (3.9) werden in der Literatur oft als "accepting-modes" bezeichnet. Sie sind Frank-Condon-Faktoren und zeigen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit stark vom Überlapp der Phononenwellenfunktionen der Ausgangs- und Endzustände abhängt.

Der Grundgedanke für die Schreibweise (Gleichung 3.9) liegt in folgenden Überlegungen:

Der Vorfaktor C enthält in erster Linie die elektronischen Anteile der Wellenfunktionen. Man erwartet, daß sich zumindestens bei vergleichbaren strahlungslosen Übergängen zwischen ähnlichen elektronischen Zuständen die Größenordnung des Vorfaktors nicht ändert. Dieses konnte auch an praktischen Beispielen gezeigt werden.

Die unterschiedlichen Übergangsraten werden dann an Hand von Frank-Condon-Faktoren beschrieben. Die Faktoren lassen sich berechnen und bei geeigneter Näherung möglicherweise sogar analytisch angeben. Die Frank-Condon-Faktoren führen zum "energy gap"-Gesetz.

Der entscheidende Fortschritt der beschriebenen Näherung liegt nun darin, daß man die Beschreibung der strahlungslosen Prozesse, bei denen N Phononen erzeugt werden, um die elektronische Differenzenergie aufzunehmen, gelöst hat von der Beschreibung durch Störungsrechnung N-ter Ordnung und sie auf im Prinzip berechenbare Größen, wie die Frank-Condon-Faktoren, zurückgeführt hat.

Die Abspaltung des elektronischen Matrixelements erlaubt auch die starken Unterschiede des Matrixelements, z. B. bei Übergängen zwischen Zuständen mit gleichem Spin oder mit Spinkonversion bei Übergängen zwischen Zuständen ungleichen Spins zu behandeln und Auswahlregeln anzugeben.

Die Abb. 3.3 soll das Gesagte veranschaulichen. Gezeigt sind die beiden adiabatischen Flächen des Ausgangszustandes i und des Endzustandes f. Sie sind um den Betrag ΔQ einer geeigneten Konfigurationskoordinate gegeneinander verschoben. Der Übergang soll vom angeregten Zustand i mit $v = 0$ in den Endzustand f mit $v' = N = \Delta E/\hbar\omega_{ph}$ erfolgen. Der Übergang findet zwischen Schwingungszuständen gleicher Energie statt. Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt deshalb stark vom Überlapp der Phononenwellenfunktionen v und v' ab. Dieser Überlapp nimmt mit steigender Ordnung N des Übergangs ab. Hier wird also die Abhängigkeit vom Energie "gap" ΔE deutlich. Der Überlapp der Phononenwellenfunktionen wird vergrößert, wenn die Verschiebung ΔQ der Potentialkurven der beiden Zustände gegeneinander zunimmt.

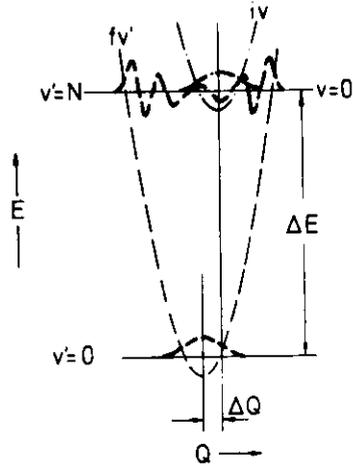


Abb. 3.3: Strahlungsloser Übergang N-ter Ordnung in einem Konfigurationskoordinatendiagramm dargestellt

Eine explizite Berechnung der Ratenkonstanten W_{ns} aus dem allgemeinen Ausdruck (3.7) für die Übergangswahrscheinlichkeit führt nach der Methode der erzeugenden Funktionen (A77) zu dem folgenden Ergebnis, dabei ist die Temperaturabhängigkeit nicht berücksichtigt ($T \rightarrow 0$):

$$W_{ns}(i \rightarrow f) = \underbrace{\frac{2\pi}{h} R^2 \left(1 - \frac{N}{S_0}\right)^2}_{(1)} \cdot \underbrace{\exp(-\alpha \Delta E) \cdot \delta(\Delta E - N\hbar\omega)}_{(2)} \quad (3.12)$$

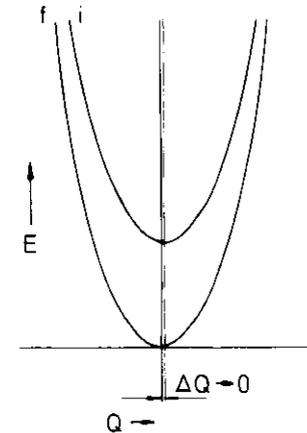
mit $\alpha = (E_{ph})^{-1} \cdot (\ln(N/S_0) - 1)$; E_{ph} = typische Phononenenergie des Festkörpers

Der Faktor (1) folgt aus dem Produkt des elektronischen Matrixelements (hier R) mit den "promoting modes", während der ΔE abhängige Faktor (2) den Beitrag der "accepting modes" wiedergibt. Das Ergebnis 3.12 entspricht dem schon mehrfach erwähnten Energie "gap"-Gesetz (3.5).

Die Größe S_0 in 3.1.2 ist die sogenannte "Huang-Rhys-Pekar" Kopplungskonstante, die direkt mit der relativen Abweichung der Normalkoordinaten des Ausgangs- und Endzustandes verknüpft ist. Die Abweichung wird durch die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung der am Übergang beteiligten elektronischen Zustände bestimmt. Es sollen hier die beiden Extremfälle der schwachen und starken Kopplung dargestellt werden. Sie unterscheiden sich besonders im Temperaturverhalten der Ratenkonstanten:

a) $S_0 < 1$ Schwache Kopplung: Wie Abb. 3.4 zeigt, sind die

beiden adiabatischen Potentialflächen E_i und E_f der am Relaxationsprozeß beteiligten elektronischen Zustände horizontal nur wenig gegeneinander verschoben.



Diese Übergänge zeigen die von Kiel (RM68) erstmals angegebene Temperaturabhängigkeit der Übergangsrates

Abb. 3.4: Konfigurationskoordinatendiagramm der schwach gekoppelten Zustände i und f

$$W_{ns}(i \rightarrow f) \sim W_0 (\bar{n} + 1)^N \exp(-2\bar{n}S_0) \quad (3.13)$$

mit der mittleren Phononenbesetzungszahl

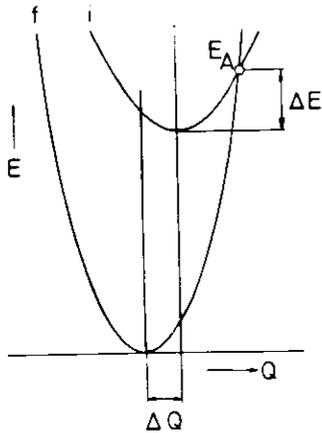
$$\bar{n} = \left(\exp\left(\frac{E_{ph}}{kT}\right) - 1 \right)^{-1} \quad (3.14)$$

W_0 enthält die Energie "gap"-Abhängigkeit sowie das elektronische Übergangsmatrixelement. N ist wieder die Ordnung des Multiphononprozesses, während E_{ph} die Phononenenergie ist. Der Faktor $e^{-2\bar{n}S_0}$ kann meistens vernachlässigt werden (A77).

b) $S_0 \gg 1$: Der Fall der starken Kopplung ($S_0 \gg 1$) ist auf der

Abb. 3.5 dargestellt.

Die Potentialflächen sind stark gegeneinander verschoben. Die Flächen schneiden sich bei E_A .



Die Temperaturabhängigkeit der Zerfallsrate kann näherungsweise mit der Mottischen Aktivierungsformel des Mott-Seitz-Modells beschrieben werden (M38).

$$W_{ns}(T) = W_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

W_0 ist eine konstante Übergangsrate für $T \rightarrow 0$ in der Größenordnung 10^{13} sec^{-1} . ΔE ist hier die Energiedifferenz zwischen dem Parabelschnitt-

Abb.3.5: Konfigurationskoordinatendiagramm der stark gekoppelten Zustände i und f

punkt E_A und dem niedrigsten Schwingungsniveau des Ausgangszustands.

Neuere theoretische Untersuchungen (SF75, FLCM75, LF76) zeigen, daß die Temperaturabhängigkeiten sehr komplexe Ausdrücke sind. Voraussetzung ist jedoch, daß man genauere Angaben über die Potentialkurven der elektronischen Zustände hat.

Struck und Fonger (SF75) zeigen, daß auch für den Fall starker Kopplung eine bessere und genauere Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit erreicht wird, wenn man die Condon-Näherung mit Lösung der Überlappintegrale (Frank-Condon-Faktoren) entsprechend Gleichung 3.9 durchführt.

4. Meßergebnisse und Diskussion

4.1 Xe, Kr, Ar in Ne

Wir haben Lumineszenzuntersuchungen an Xe, Kr, Ar in Neon-Matrix bei verschiedenen Konzentrationen der Gastatome durchgeführt. Es werden hier nur Spektren von Proben mit der geringsten Gastkonzentration gezeigt und diskutiert. Bei höheren Konzentrationen treten zusätzliche Prozesse durch die Wechselwirkung der Gastatome auf, welche hier ausgeklammert werden. Die Spektren bei geringen Konzentrationen zeigen ausgeprägteste exzitonische Strukturen. Diese Strukturen ließen uns vermuten, daß die Beimischungen zum größten Teil als isolierte Atome in der Ne-Matrix vorlagen.

Die Proben wurden in dem Gaseinlaßsystem (s.a. 2.5) mit den entsprechenden Partialdrücken gemischt. Die Messungen wurden, wenn nicht anders beschrieben, bei 5° K Probertemperatur durchgeführt.

An den Proben wurden Emissions- und Anregungsspektren sowie der zeitliche Verlauf der Lumineszenzintensität gemessen. Die Anregungsspektren wurden durch die spektrale Intensitätsverteilung des Anregungslichtes (Abb. 2.4) dividiert. Eine ähnliche Korrektur wurde für die Emissionsspektren nicht durchgeführt. Die auf Abb. 4.0 dargestellten Kurven der Transmission des Sekundärmonochromators (---) und der relativen Quantenausbeute des CMA-Photomultipliers (-.-.-) ergeben zusammen die durchgezogene Kurve der spektralen Empfindlichkeit des Photonennachweissystems. Da diese Kurven den Datenblättern des Sekundärmonochromatorgitters bzw. des CMA entnommen wurden, stellen die Kurven nur Richtwerte dar, die veranschaulichen, welche Fehler durch die fehlende spektrale Korrektur auftreten

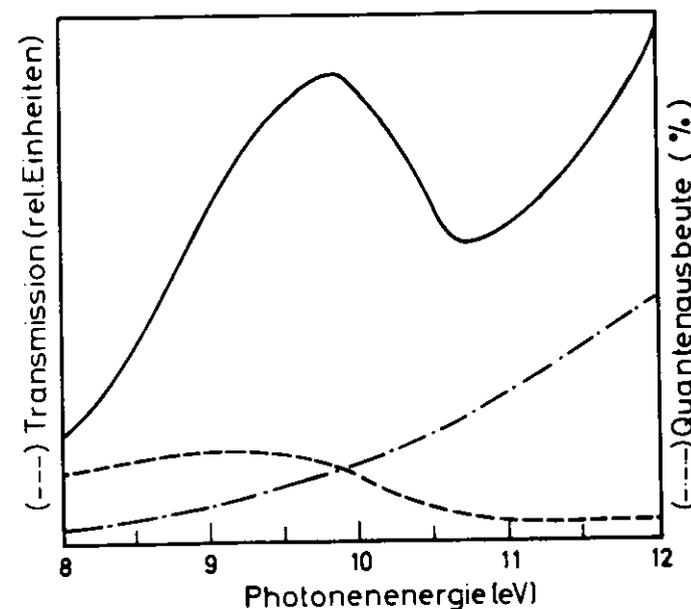


Abb. 4.0: Spektrale Empfindlichkeit des Photonennachweissystems

können.

Wir haben im allgemeinen mit Anregungsenergien gearbeitet, die im optischen Transparenzbereich der Ne-Matrix liegen.

4.1.1 Emissionsspektren

Das typische Lumineszenzverhalten einer Probe wird durch das Emissionsspektrum charakterisiert. Ein solches Spektrum gibt die Spektralverteilung der emittierten Photonen wieder.

Die Abb. 4.1 zeigt alle von uns bei den verschiedenen Dotierungen beobachteten Emissionen. Die Spektren wurden bei einer festen Einstellung des Primärmonochromators gemessen. Die Proben wurden also mit monochromatischen Photonen (Energiehalbwidthsbreite ~ 50 meV) angeregt. Die verschiedenen Anregungsenergien sind in die Emissionsspektren auf Abb. 4.1 eingetragen.

Den Einfluß der Anregungsenergien zeigen die später zu diskutierenden Anregungsspektren. Bei allen Mischungen haben wir drei verschieden intensive Emissionsbanden beobachtet. Die Breite der Emissionsspektren wird durch die Auflösung des analysierenden Sekundärmonochromators bestimmt. Wir haben die Emissionen durch die römischen Ziffern I bis III, bei der niederenergetischsten beginnend, gekennzeichnet.

Abb. 4.1 oben zeigt das Emissionsspektrum der 0.01 %igen Xe-Dotierung. Im Unterschied zu den Spektren der anderen Dotierungen wurden hier bei der höherenergetischen Anregungsenergie (11.54 eV) nur die Banden II und III beobachtet. Die Emission I ließ sich im Transparenzbereich der Matrix nur bei einer Photonenenergie (9.12 eV) anregen. Die Emissionen I und II wurden auch bei Anregung mit Röntgenstrahlung (SSC77) und α -Teilchen (GRJ73) beobachtet. Die bei diesen Messungen möglichen Zuordnungen werden durch die über den Emissionen eingetragenen atomaren Xe-Niveaus 6 s, 6 s' sowie 5d und 7s veranschaulicht.

Verglichen mit den Xe-Emissionen sind die in Abb. 4.1 darunter aufgetragenen Emissionsspektren der Kr-Atome zu höheren Energien verschoben. Dieses Emissionsspektrum wurde bei einer Anregungsenergie (15.47 eV) gemessen. Im Gegensatz zum Xe werden alle drei Emissionen gleichzeitig beobachtet. In das Emissionsspektrum sind wiederum die atomaren Kr-Niveaus eingetragen.

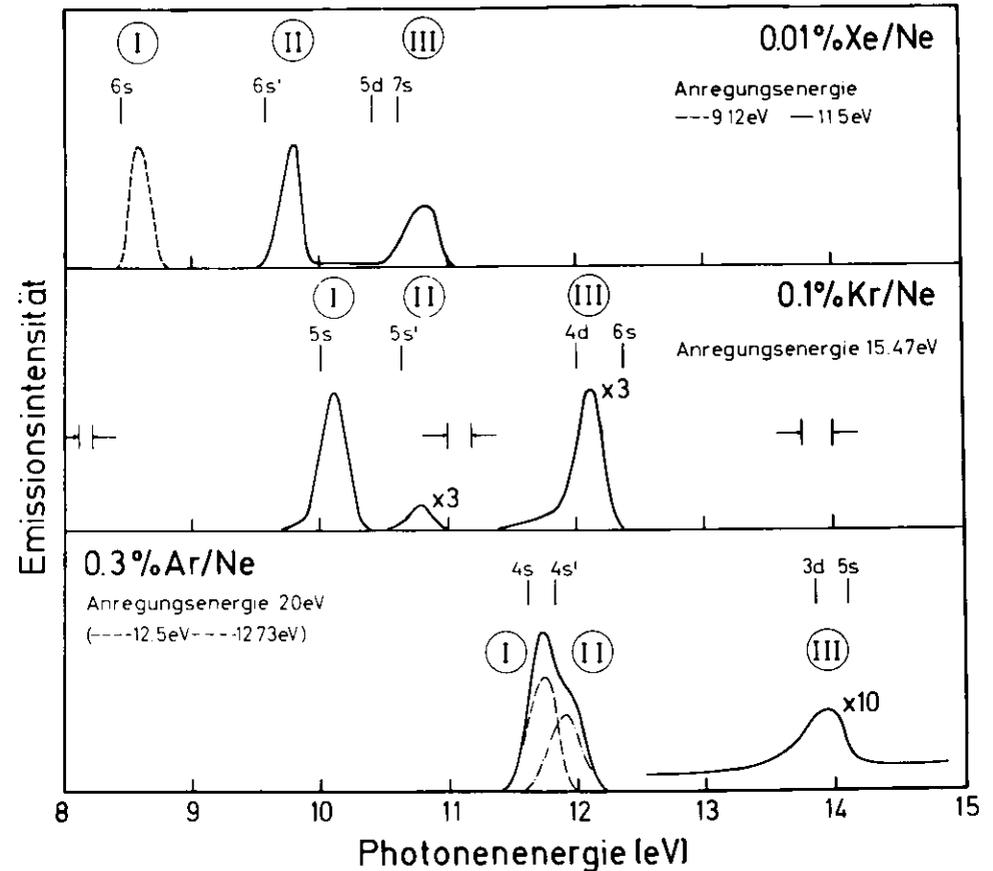


Abb. 4.1: Emissionsspektren der Xe (oben), Kr (mitte) und Ar-Dotierungen in der Ne-Matrix. Zur Verdeutlichung der Zuordnung sind die erlaubten atomaren Übergänge eingetragen. Die römischen Ziffern werden zur Diskussion der Emissionsbanden verwendet

Wesentlich stärker ist der Einfluß auf die Absorption. Dieses zeigt die Doppelspalte, in der die aus Absorptionsmessungen bekannten unrelaxierten Exzitonenzustände in der Ne-Matrix eingetragen sind. Die Emissionen sind bezüglich dieser Absorptionsenergien stark stokesverschoben.

Die Stokesverschiebungen sind in der vorletzten Spalte eingetragen. Eine Erklärung für diese Rotverschiebung liefert das in Kapitel 3.3 beschriebene Konfigurationskoordinatenmodell.

Die Zuordnung der Emissionen I und II zu den unteren atomaren Übergängen 1P_1 und 3P_1 ist mit den in Tabelle 4.0 zusammengestellten Daten schon recht sicher möglich. Die Eindeutigkeit dieser Zuordnung zu den $n = 1$ und $n = 1'$ Exzitonenzuständen kann mit den im nächsten Abschnitt zu diskutierenden Anregungsspektren noch unterstrichen werden.

Die Emission III läßt sich nicht so eindeutig einem bei allen drei Dotierungen gleichartigen Atomniveau zuordnen. Der Ursprung dieser Emission soll im Zusammenhang mit den Anregungsspektren und den dabei zu diskutierenden elektronischen Relaxationsprozessen untersucht werden.

4.1.2 Anregungsspektren und Lebensdauermessungen

Die in diesem Abschnitt zu besprechenden Anregungsspektren geben Auskunft über die Relaxationsprozesse, die nach der Anregung zur Bildung der emittierenden Zentren führen.

Wir haben alle Messungen an Proben mit großer Schichtdicke (mehrere μm) durchgeführt. Dadurch treten, verglichen mit einem an einer dünnen Schicht gemessenen Absorptionsspektrum, folgende Unterschiede auf:

- a) Die Absorptionslinien sind in den Anregungsspektren wegen der großen Schichtdicke sättigungsverbreitert.
- b) Strukturen mit schwachen Absorptionskoeffizienten treten vergleichsweise stark in Erscheinung.

4.1.2.1 0,01-%Xe in Ne

Anregungsspektren

Die Abb. 4.2 zeigt die Anregungsspektren der drei Xe-Emissionen. In der linken oberen Ecke ist noch einmal das schon besprochene Emissionsspektrum der Xe-Dotierung dargestellt. Die Anregungsspektren der einzelnen Emissionen erhielten wir auf die folgende Weise:

Zunächst wird der Sekundärmonochromator auf das Maximum einer der Emissionsbanden eingestellt. Mit dem Primärmonochromator kann dann die Energie der anregenden Photonen kontinuierlich verändert werden. Die Lumineszenzintensität der eingestellten Emission wird dann in Abhängigkeit von der Stellung des Primärmonochromators, d. h. als Funktion der Energie der anregenden Photonen, aufgezeichnet.

Lumineszenzintensität

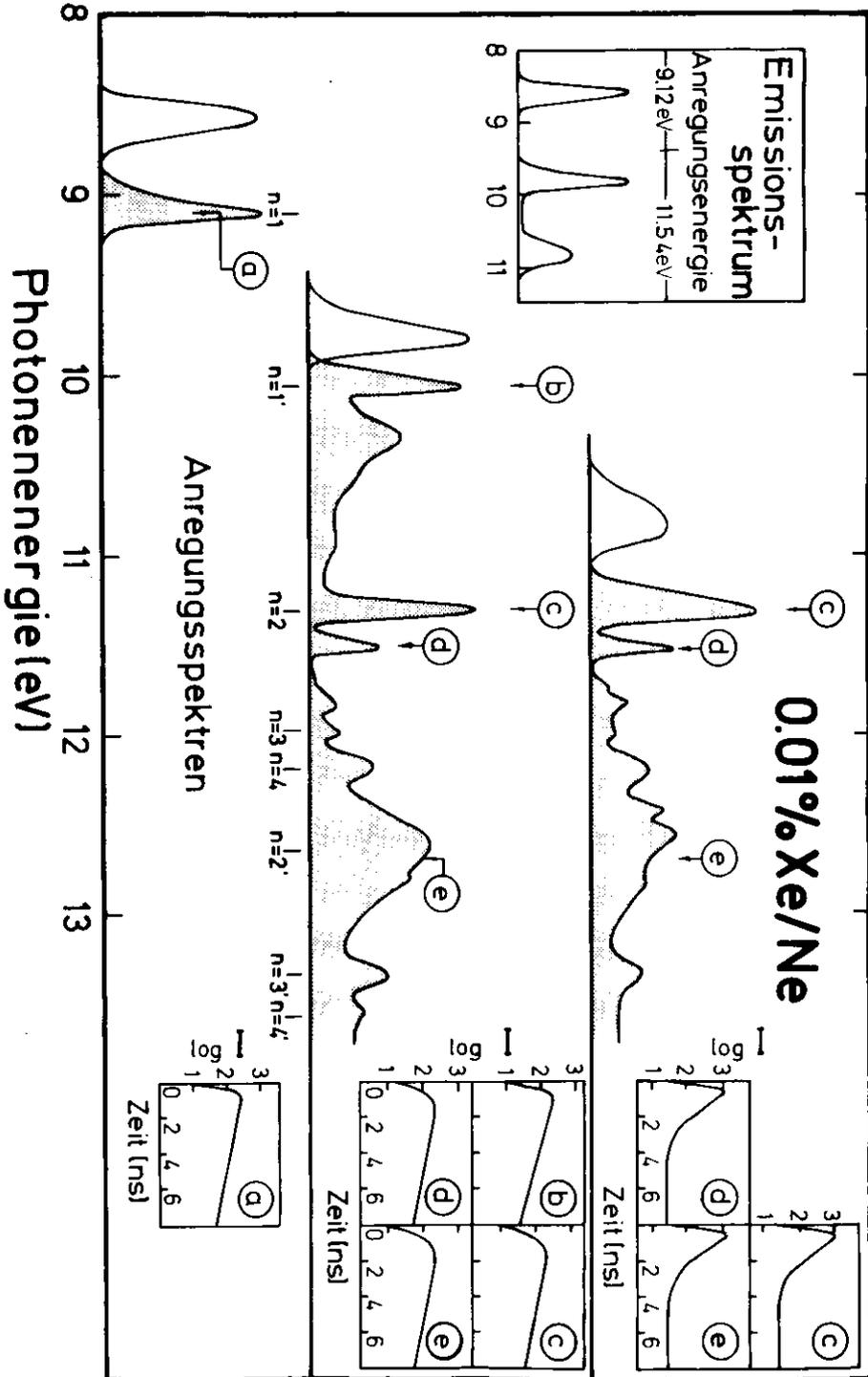


Abb. 4.2: Anregungsspektren von 0.01 % Xe in Ne. Zum Vergleich ist das Emissionsspektrum eingezeichnet. Rechts im Bild ist der zeitliche Verlauf der Lumineszenzintensität dargestellt. Die Anregungsenergien bei den Lebensdauermessungen sind durch kleine Buchstaben gekennzeichnet.

Die Anregungsspektren sind auf Abb. 4.2 und den folgenden Abbildungen durch eine dunkle Rasterung hervorgehoben.

Abb. 4.2 unten zeigt das Anregungsspektrum der Xe $n = 1$ Emission. Diese Bande wird nur bei einer Anregungsenergie (9,12 eV) emittiert. Diese Energie stimmt sehr gut mit der Absorption des unrelaxierten Xe $n = 1$ -Exzitons in der Ne-Matrix überein (B65, P75). Man erkennt auch sofort die auf Mediumrelaxation zurückzuführende starke Stokesverschiebung der miteingezeichneten $n = 1$ Emission. Das Anregungsspektrum zeigt deutlich, daß Relaxation von höherenergetischen Zuständen in das Emissionszentrum im Rahmen unserer Nachweisempfindlichkeit nicht stattfindet.

Das Anregungsspektrum der $n = 1'$ Emission ist in der Mitte der Abb. 4.2 dargestellt. Der Unterschied zu dem zuvor besprochenen Spektrum wird sofort klar. Neben dem Anregungsmaximum (10,06 eV) des $n = 1'$ -Exzitons gibt es eine größere Anzahl von Anregungsenergien für diese Emission. Wir beobachten also neben der Mediumrelaxation auch elektronische Relaxation.

Nahezu gleich verhält sich das Anregungsspektrum der dritten Emissionsbande (III). Es gibt wieder eine große Anzahl von Anregungszuständen für diese Emission.

Die Anregungsspektren zeigen neben diskreten Anregungsstrukturen größere Bereiche kontinuierlicher Absorption (s. dazu auch 4.1.2 (b)).

Die Anregungsmaxima der drei Anregungsspektren sind in Tab. 4.1 zusammengestellt. Die Anregungsspektren sind wieder mit den römischen Ziffern der Emissionen gekennzeichnet. In den nächsten beiden Spalten sind dann die aus Absorptionsmessungen (B65, P75)

Anregungsenergie (eV)			Exzitonenzustand	Absorption		Berechnete Energien (reines Ne) (SSK77)
(I)	Emission (II)	(III)		Pudewill (P75)	Baldini (B65)	
9.1	-		n = 4	9.05	9.28	
	10.06		n = 1'	10.05	10.04	
	10.35					
	10.95					
	11.31	11.32	n = 7	11.32	11.25	
	11.53	11.53				
	-	11.75				
	11.84	11.83				
	11.99	12.01	n = 3			11.88
	12.16	12.20	n = 4			12.24
	-	12.43	n = 5			12.31
	12.62	12.57	n = 2'		12.59	
	12.81	12.85				
	13.35	13.33	n = 3'		13.32	

Tabelle 4.1: Energien der Maxima in den Anregungsspektren der drei Xe-Emissionen, die an Xe in Ne beobachtet wurden. Zum Vergleich zeigen die letzten Spalten die aus Absorptionsmessungen (P65, B65, SSK77) bekannten Energielagen der Exzitonen. Die Energien sind in eV angegeben

bekanntem exzitonischen Absorptionsniveau angegeben. In der letzten Spalte sind wegen fehlender Absorptionsdaten noch die aus Messungen an reinem Ne (SSK77) errechneten Energielagen der höheren Exzitonen eingetragen. Dieses ist wegen der gleichen Bindungsenergie der Wannier-Serien (s. 3.1) möglich.

Der Vergleich der zusammengestellten Daten zeigt, daß die meisten der diskreten Strukturen mit den beiden Exzitonenserien erklärt werden können.

Die Niveauzuordnungen sind in Abb. 4.2 eingezeichnet.

Lebensdauermessungen

Im Zusammenhang mit der Variation der Anregungsenergie wurde auch der zeitliche Verlauf der Lumineszenzintensität gemessen. Dazu wurde zunächst der Sekundärmonochromator auf eine Emission eingestellt. Bei verschiedenen Anregungsenergien (in Abb. 4.2 mit kleinen Buchstaben gekennzeichnet) wurde dann der zeitliche Verlauf der Lumineszenzintensität gemessen. Die Meßergebnisse der drei Emissionen sind auf der rechten Seite der Abb. 4.2 dargestellt. Alle Messungen zeigen ein typisches An- und Abklingverhalten. Wir haben die Meßkurven mit der Differenz von zwei e-Funktionen angepaßt.

$$I(t) = I_0(\exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_2))$$

Durch Faltung mit der Apparatefunktion (s. 2.4.2.3) wird die apparative Unschärfe berücksichtigt. Die Ergebnisse der Anpassungen mit zwei Zeitkonstanten sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Eine Diskussion der Meßwerte erfolgt in Kapitel 4.1.3.

primär bevölkerter Zustand					
Emission	(a) n = 1	(b) n = 1'	(c) n = 2	(d)	(e) n = 2'
(I) n = 1	≤0.01; 2.4±0.1	-	-	-	-
(II) n = 1'	-	≤0.01; 3.5±0.1	0.5 ; 3.7±0.2	0.5 ; 3.7±0.2	0.5 ; 3.7±0.2
(III)	-	-	≤0.01; 0.57	≤0.01; 0.57	≤0.01; 0.57

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Lebensdauermessungen der Xe-Emissionen. Ankling- und Abklingzeit in nsec.

4.1.2.2 0.1% Kr in Ne

Auf Abb. 4.3 sieht man die drei Anregungsspektren der Kr-Gastemissionen. Die Emissionsbanden sind wieder in der linken oberen Ecke des Bildes getrennt dargestellt. Wir haben unser Lumineszenznachweissystem (Sekundärmonochromator plus Photodetektor) nacheinander auf eine der drei Emissionen eingestellt und dann die spezielle Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Anregungsenergie gemessen. Auf diese Weise erhielten wir dann die drei in Abb. 4.3 mit der Rasterung hervorgehobenen Anregungsspektren der drei Emissionsbanden.

Im Gegensatz zu der Xe n = 1-Emission wird bei der Kr n = 1-Emission elektronische Relaxation beobachtet (Abb. 4.3 unten). Die n = 1 Emission wird auch bei anderen Anregungsenergien als die der exzitonen n = 1 Absorption (10.6 eV) beobachtet. Alle drei Anregungsspektren zeigen wieder eine größere Anzahl von Strukturen, die in Tabelle 4.3 zusammengestellt sind. Die römischen Ziffern kennzeichnen die Emissionsenergie. In den Spalten dahinter sind die von Pudewill und Baldini (P75, B65) bestimmten Energielagen angegeben. Zu den Messungen von Pudewill besteht bei allen Strukturen eine relativ große konstante Abweichung. Die Systematik spricht für die neueren

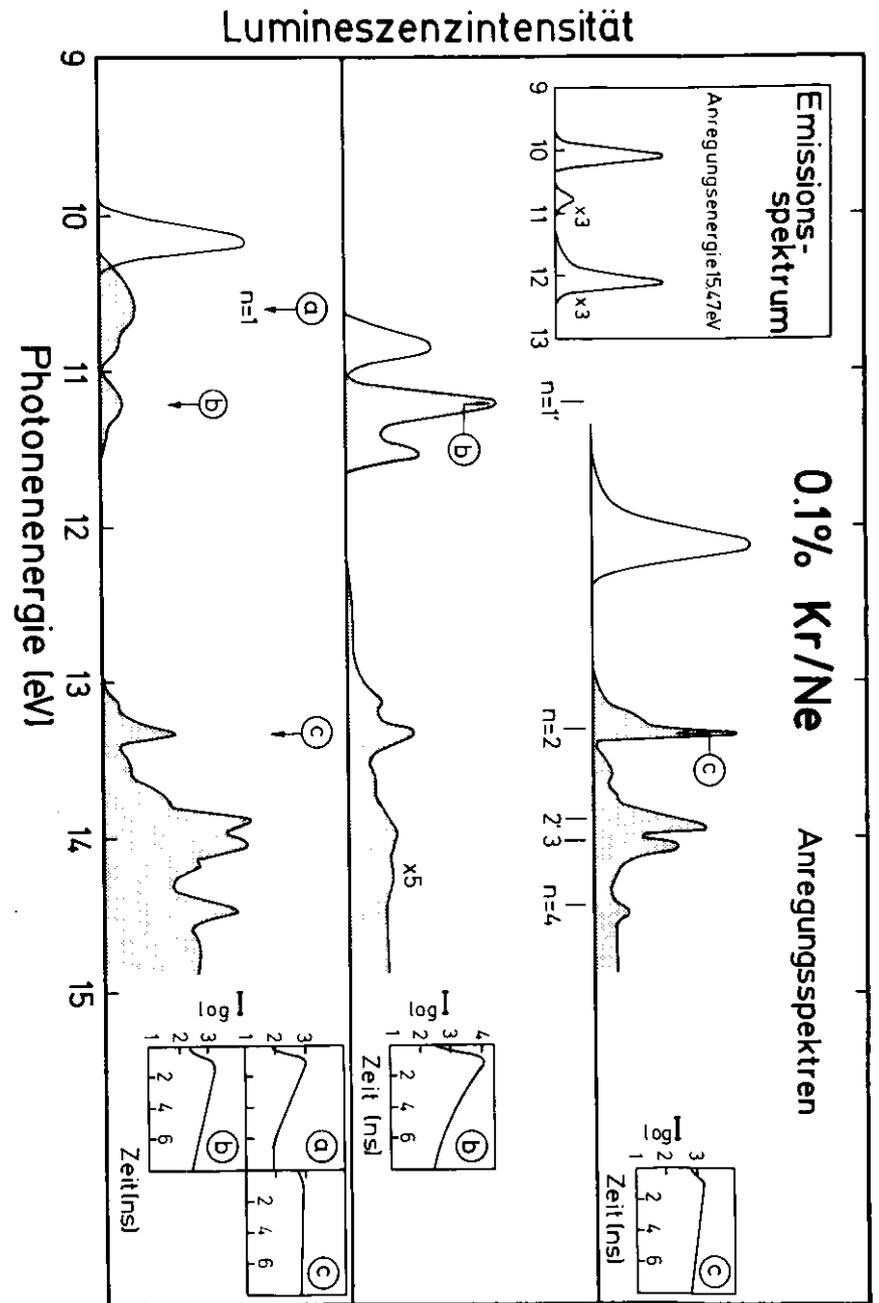


Abb. 4.3: Anregungsspektren von 0.1% Kr in Ne. Zum Vergleich ist das Emissionsspektrum eingezeichnet. Rechts im Bild ist der zeitliche Verlauf der Lumineszenzintensität dargestellt, die Anregungsenergien bei den Lebensdauermessungen sind durch kleine Buchstaben gekennzeichnet

Anregungsenergie			Absorption			Berechnete Energien (Einheitswert 100%)	
Emission			Exziton	Resonanz	Resonanz	Exziton	
(I)	(II)	(III)		(I)	(II)	(I)	(II)
10.6			n = 1	10.65	10.62		
10.89							
11.2	11.22		n = 2'	11.25	11.21		
	11.54						
13.12	13.12						
13.32	13.32	13.34	n = 2	13.45		13.32	n = 2
13.93	13.93	13.94	n = 2'	14.06		13.93	n = 3
14.04		14.08	n = 3	14.14		14.04	n = 2'
14.16						14.16	n = 4
14.45		14.48	n = 4	14.55		14.45	n = 3'

Tabelle 4.3: Maxima in den Anregungsspektren der Kr in Ne-Emissionen verglichen mit den Absorptionsenergien der Exzitonenserien (Energiewerte in eV)

Werte. Wir haben in der letzten Spalte die Energien der höheren Exzitonenserien $n \geq 2, 2'$ auf Grund der Ne-Bindungsenergie angegeben. Zusammen mit diesen Werten ist dann die Zuordnung zu exzitonischen Serienniveaus, wie in Abb. 4.3 eingezeichnet, möglich.

Lebensdauermessungen

Wir haben auch hier, soweit es die Intensität zuließ, den zeitlichen Verlauf der Lumineszenzintensität bestimmt. Die Anregungsenergien bei der Zeitmessung sind mit kleinen Buchstaben gekennzeichnet. Die Messungen (in Abb. 4.3 rechts) zeigten auch hier den zwei Komponenten Zerfall. Die aus Anpassungen nach dem schon bei Xe beschriebenen Verfahren ermittelten Zeitkonstanten sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt.

primär bevölkerter Zustand					
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
10.6					
11.2					
13.32					
13.93					
14.04					
14.16					
14.45					

Tabelle 4.4: Lebensdauermessungen der Kr in Ne-Emissionen. I ist der relative Intensitätswert der Emission bei der angegebenen Anregungsenergie. Ankling- und Abklingzeiten in nsec.

4.1.2.3 0.3% Ar in Ne

Zum Schluß der Untersuchungen in der Ne-Matrix sind auf Abb.4.4 die Anregungsspektren der Ar-Dotierungen aufgetragen. Auch hier ist wieder das Emissionsspektrum in der linken oberen Ecke zu sehen. Man beobachtet ein sehr ähnliches Relaxationsverhalten wie bei Kr in Ne. Die beiden nur relativ gering Spin-Bahn aufgespalteten Ar 4s-Emissionen ($n = 1, n = 1'$) wurden von uns im Emissionsspektrum nicht aufgelöst. Die bessere Auflösung des Primärmonochromators ermöglicht jedoch eine Trennung der Anregungsniveaus. Dieses zeigt der Vergleich der beiden Anregungsspektren. Der hochenergetische Ausläufer des $n = 1$ Exzitons im Anregungsspektrum der $n = 1$ -Emission (Abb. 4.4 unten) gibt zu der Vermutung Anlaß, daß es zu einer elektronischen Relaxation $n = 1' \rightarrow n = 1$ kommt. Es muß aber auch berücksichtigt werden, daß die geringe spektrale Trennung des Emissionslichts diesen Ausläufer verursachen kann. Für diese Erklärung spricht auch der niederenergetische Ausläufer des $n = 1'$ Exzitons im darüber gezeigten Anregungsspektrum der $n = 1'$ Emission. In Tabelle 4.5 sind die Anregungsmaxima der drei Emissionen zusammengestellt.

Lumineszenzintensität

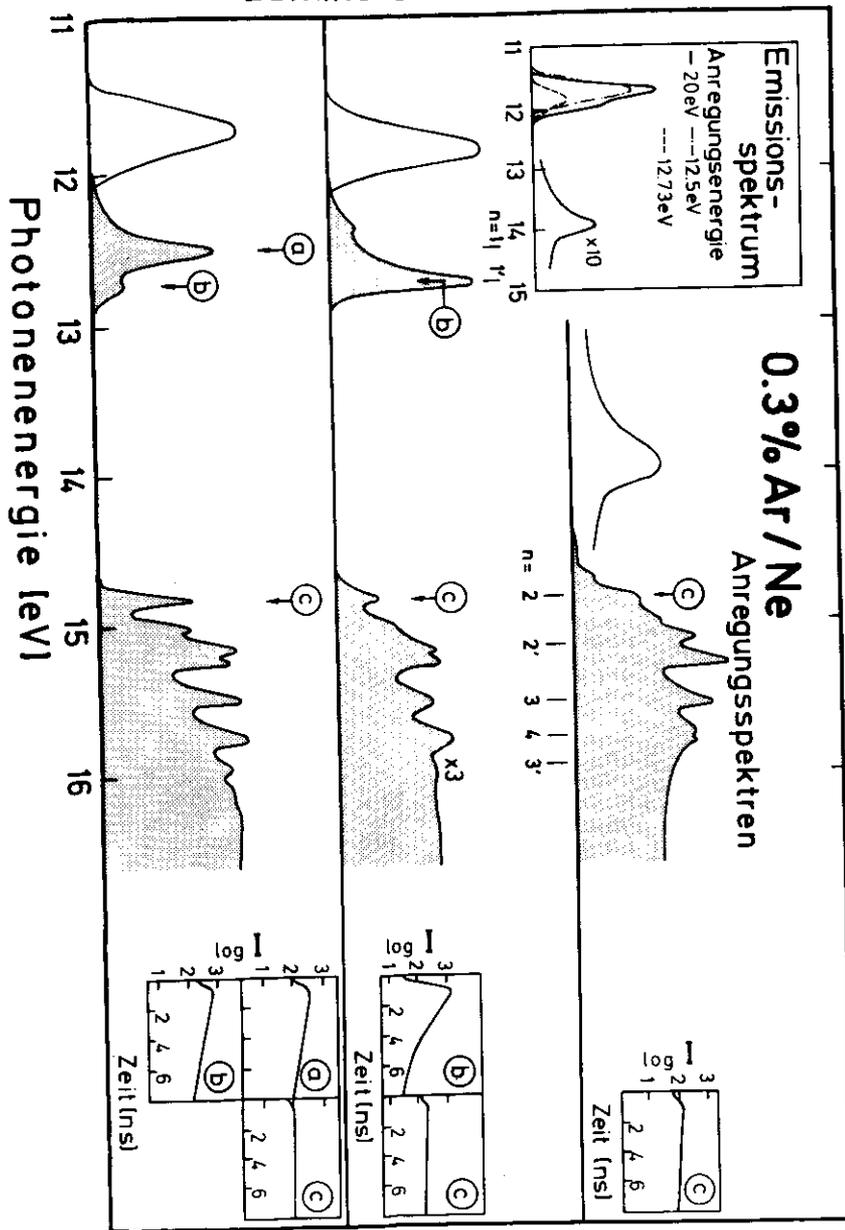


Abb. 4.4: Anregungsspektren von 0.3 % Ar in Ne. Zum Vergleich ist das Emissionsspektrum eingezeichnet. Rechts im Bild ist der zeitliche Verlauf der Lumineszenzintensität dargestellt. Die Anregungsenergien bei den Lebensdauermessungen sind durch kleine Buchstaben gekennzeichnet.

Anregungsenergie			Absorption			Berechnete Energie (reines Ne) (SSK77)
Emission (I)	(II)	(III)	Exziton	Pudewill (P75)	Baldini (B65)	
12.48	(12.37)		n = 1	12.59	12.5	14.82
(12.74)	12.74		n = 1'	12.80	12.7	
14.84	14.84	14.84	n = 2	14.97		
15.02	15.00	15.00				15.24
15.16	16.18	15.1				
15.24	15.25	15.26	n = 2'	15.31		
15.49	15.53	15.52	n = 3	15.67		15.48
15.75	15.75	15.73	n = 4	15.90		15.74
15.94		15.80	n = 3'	16.04		15.89

Tabelle 4.5: Maxima in den Anregungsspektren der Ar in Ne - Emissionen verglichen mit den Absorptionsenergien der Exzitonenserien (Energiewerte in eV)

Zum Vergleich sind wieder die Absorptionswerte und die aus der Ne-Bindungsenergie errechneten Exzitonenergien eingetragen. Die Übereinstimmung mit den Werten von Pudewill (P75) ist wieder schlecht.

Eine Zuordnung zu Wannierserienzuständen ist jedoch mit den aus der Ne-Bindungsenergie bestimmten Werten recht gut möglich.

Lebensdauermessungen

Wir haben auch hier, wie bei den anderen Dotierungen, Lebensdauermessungen durchgeführt. Die nach dem beschriebenen Verfahren bestimmten Zeitkonstanten sind in Tabelle 4.6 eingetragen. Zu den langen Zeitkonstanten muß noch bemerkt werden, daß diese bei späteren Messungen ermittelt wurden. Bei diesen Messungen lief der Speicherring DORIS im "single-bunch"-Betrieb (s. 2.3). Dieses ermöglichte eine wesentlich sicherere Bestimmung der langen Zeitkonstanten.

primär bevölkerte Zustände					
Emission	(a) n = 1	(b) n = 1'	(b)	(c) n = 2	(d)
(I) n = 1	0.03; 5.8+1	nicht trennbar	1	4.7+1; 1.5+1.5	10.64
(II) n = 1'	-	< 0.03; 1.2+0.1	1.0	1.3+0.1; 0.9+1	5
(III)	-	-	-	1.03; 1.0+1	0.04

Emission n = 1 ((I)): bei Anregung n = 2 ((c)) wird ein Untergrund gemessen ($\tau > 1 \mu\text{sec}$) der 60 % \pm 5 % der Gesamtintensität beträgt

Tabelle 4.6: Lebensdauermessungen der Ar in Ne-Emissionen. I ist der relative Intensitätswert der Emission bei der angegebenen Anregungsenergie. An- und Abklingzeiten in nsec.

4.1.3 Bestimmung der strahlenden Lebensdauern und der Relaxationszeiten

Die Messungen des zeitlichen Verlaufs der Lumineszenzintensität ließen sich alle mit zwei Zerfallszeiten anpassen. Teilweise waren die Messungen von einem mehr oder weniger intensiven Untergrund begleitet. Ein typisches Beispiel für eine Messung ohne Untergrund ist bei Xe in Abb. 4.2 die Abklingkurve (a). Die Abklingkurven der Emission III (c, d, e) zeigen einen Untergrund, der durch die während der Meßzeit auftretende Dunkelzählrate des Photomultipliers zu erklären ist.

Die Zeitkonstanten enthalten die strahlenden Lebensdauern sowie die Zeitkonstanten für den nichtstrahlenden Übergang. Im Anhang sind Lösungsgänge für Mehrniveausysteme angegeben. Diese sollen nun auf die gemessenen Zeitkonstanten der einzelnen Dotierungen angewendet werden.

4.1.3.1 Xe_in_Ne

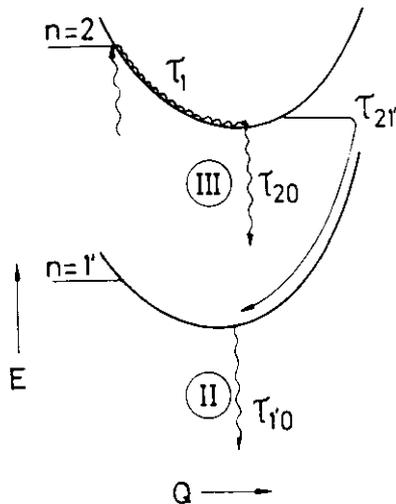
Die einfachsten Fälle sind die beiden Emissionen des n = 1 und n = 1' Exzitons. Beide Emissionen werden direkt angeregt und erreichen die strahlenden Zustände strahlungslos durch die sehr schnelle Mediumrelaxation ($\tau \sim 10^{-13} \text{ sec}$) (s. a. 3.4). Man muß deshalb mit dem für ein drei Niveausystem typischen und von uns auch beobachteten An- und Abklingen der Lumineszenz rechnen (s.a.A.1). Die von uns für beide Emissionen gemessenen Anklingzeiten können wegen der begrenzten Zeitauflösung nur als Grenzwerte angegeben werden. Die bestimmten Zeiten $\tau \geq 10^{-11} \text{ sec}$ führen wir auf die schnelle Relaxation des Mediums zurück.

Unter der Voraussetzung, daß es für die beiden strahlenden Zustände (n = 1, 1'):

- a) keine Reabsorption der Emission,
- b) vernachlässigbare strahlungslose Konkurrenzprozesse (z. B. zum Grundzustand oder zu den beiden atomaren Nachbarniveaus 3P_0 und 3P_1) gibt,

stellen die beiden Abklingzeiten die strahlenden Lebensdauern des n = 1 bzw. n = 1' Exzitons dar.

Etwas komplizierter wird es bei der Anregung des n = 2 Exzitons (c) und der höheren Zustände (d und e). Man beobachtet jeweils zwei Emissionen.



Die nebenstehende Abbildung zeigt, daß zusammen mit dem Grundzustand vier Zustände beteiligt sind (s.a. Anhang). Wir haben den zeitlichen Verlauf der Lumineszenzintensität, der über den $n = 2$ Zustand direkt angeregten Emission III und den der $n = 1'$ -Emission gemessen. Für Emission III gilt der zeitliche Verlauf (s. Anhang):

Abb. 4.5: Zerfallskanäle des Xe $n = 2$ Exzitons in der Ne-Matrix
E = Energie, Q = Konfigurationskoordinate

$$n_2(t) = I_0 (\exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_2)) \quad (A 4)$$

Während für die Emission II gilt:

$$n_3(t) = C_1 \{ \exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_3) \} - C_2 \{ \exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_3) \} \quad (A 12)$$

mit $\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_{20}} + \frac{1}{\tau_{21'}}$ und $\tau_3 = \tau_{1'0}$

(Die Indizes bezeichnen die Zustände, zwischen denen die Übergänge stattfinden.)

τ_1 ist wieder die von uns nur als Grenzwert bestimmbare Mediumrelaxationszeit. Dieses zeigen die Zeitkonstanten der Emission III mit der kurzen Anklezeit und der längeren Abklingzeit. Da τ_1 sehr klein ist, läßt sich $n_3(t)$ vereinfachen.

$$(\tau_1 \rightarrow 0 \Rightarrow \exp(-t/\tau_1) \rightarrow 0).$$

$$n_3(t) = n_1(t) = I_0 \{ (\exp(-t/\tau_3) - \exp(-t/\tau_2)) \} \quad (4.1)$$

Dieser zeitliche Verlauf der Emissionsintensität wird bei der Emission II ($n_1(t)$) auch beobachtet. Zur Bestimmung der Größen τ_{20} und $\tau_{21'}$ können wir das Intensitätsverhältnis der Emissionen III und II bei Anregung des $n = 2$ Exzitons (c) benutzen. Es beträgt 0.69 und wird aus dem Flächenverhältnis

$$\frac{F_{III}}{F_{II}} = \frac{F_2}{F_{1'}} = \frac{\tau_{21'}}{\tau_{20}} = F_{21'}$$

bestimmt.

Daraus errechnen sich dann die Lebensdauern:

$$\tau_{20} = \tau_2 \left(1 + \frac{F_{1'}}{F_2} \right) \quad (4.2) \quad \tau_{20} = (1.4 \pm 0.2) \text{ nsec}$$

$$\tau_{21'} = \tau_2 \left(1 + \frac{F_2}{F_{1'}} \right) \quad (4.3) \quad \tau_{21'} = (1.0 \pm 0.1) \text{ nsec}$$

Nach der gleichen Methode kann man einen Grenzwert für die elektronische Relaxationszeit $n = 1' \rightarrow n = 1 \hat{=} \tau_{1,1}$ angeben. Dazu muß ein Grenzwert für das Flächenverhältnis der beiden Emissionen bei Anregung des $n = 1'$ -Exzitons angegeben werden. Bei dieser Anregung (b) wird ja nur die $n = 1'$ Emission beobachtet. Die Intensität der $n = 1$ Emission kann bei dieser Anregungsenergie nicht größer sein als die Statistik des gemess-

senen Untergrunds. Wir schätzen das Intensitätsverhältnis $F_{1,1}$ mit 30 ab. Für $\tau_{1,1}$ ergibt sich $\tau_{1,1} > 100$ ns.

4.1.3.2 Kr_in_Ne

Das Kr-Emissionsschema ist komplizierter. Für die $n = 1$ Emission lassen sich die Lebensdauern wieder sofort angeben. Der kurze Anstieg wird durch die Mediumrelaxation bestimmt. Die strahlende Lebensdauer des $n = 1$ Exzitons beträgt unter der gleichen Annahme wie bei Xe (keine Intensität verringernde Konkurrenzprozesse)

$$\tau_{10} = (2.5 \pm 0.1) \text{ nsec}$$

Bei Anregung des $n = 1'$ Exzitons wird elektronische Relaxation in den $n = 1$ -Zustand beobachtet. Es gelten deshalb die für Xe angestellten Betrachtungen der Gleichungen 4.1 bis 4.3. Das Intensitätsverhältnis der beiden Emissionen ($n = 1$ und $n = 1'$) beträgt: $F_{1,1} = 0.6$. Daraus ergeben sich für

$$\tau_{1'0} = (3.1 \pm 0.5) \text{ nsec und für } \tau_{1,1} = (1.9 \pm 0.3) \text{ nsec.}$$

Wird das $n = 2$ -Exziton angeregt, so beobachten wir drei Emissionen. Wir konnten aus Intensitätsgründen nur von zwei Emissionen den zeitlichen Verlauf der Intensität messen. Wir können jedoch über das Verzweigungsverhältnis (relative Intensitäten der drei beobachteten Emissionen) die strahlende Lebensdauer τ_{20} sowie die Relaxationszeiten angeben. Das Potential-schema auf Abb. 4.6 zeigt die von uns angenommenen Übergänge.

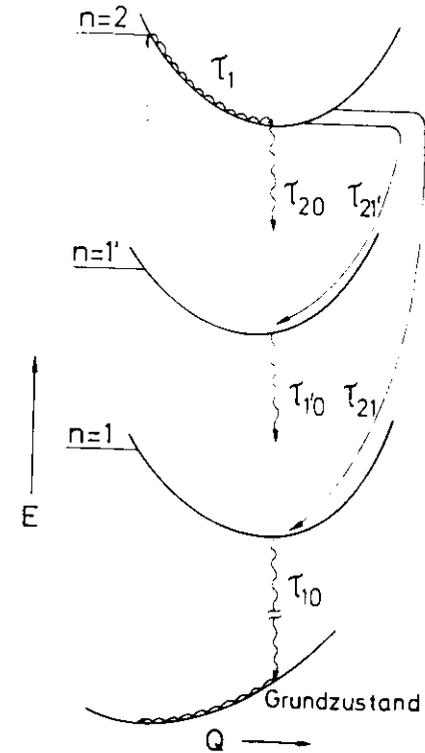


Abb. 4.6: Zerfallskanäle des Kr $n = 2$ Exzitons in der Ne-Matrix. E = Energie, Q = Konfigurationskoordinate

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_{20}} + \frac{1}{\tau_{21'}} + \frac{1}{\tau_{21}} \quad (4.4)$$

$$\frac{F_2}{F_{1'}} = F_{21'} = \frac{\tau_{21'}}{\tau_{20}} \cdot \frac{\tau_{1'0}}{\tau_{1'1}}; \quad \frac{F_2}{F_1} = \frac{\tau_{21}}{\tau_{20}} \quad (4.5)$$

Daraus ergibt sich für die einzelnen Lebensdauern:

$$\tau_{20} = \tau_2 \left(1 + \frac{1}{F_{21'} \cdot \frac{\tau_{1'1}}{\tau_{1'0}}} + \frac{1}{F_{21}} \right) \quad (4.6)$$

$$\tau_{21'} = \tau_{20} \cdot F_{21'} \cdot \frac{\tau_{1'1}}{\tau_{1'0}} \quad (4.7)$$

$$\tau_{21} = F_{21} \cdot \tau_{20} \quad (4.8)$$

Aus den in Tabelle 4.4 angegebenen Werten für F ergeben sich $F_{21'} = 33$ und $F_{21} = 0.825$.

Mit $\tau_2 = 6$ ns ergeben sich dann folgende Zeitkonstanten:

$$\tau_{20} = (30 \pm 2) \text{ nsec}$$

$$\tau_{21} = (11 \pm 2) \text{ nsec}$$

$$\tau_{21'} = (750 \pm 200) \text{ nsec}$$

Die Lebensdaueremessung der $n = 1$ Emission ((I)) bei Anregung des $n = 2$ -Zustandes ((c)) zeigte, daß die Emission aus zwei Anteilen mit sehr unterschiedlicher Lebensdauer besteht. Wir beobachteten neben der kurzen Zerfallszeit des $n = 1$ -Zustandes einen hohen Untergrund (ca. 50 % der Gesamtintensität), der durch einen benachbarten Zustand mit sehr langer Lebensdauer ($\tau \gg 8$ ns) zu erklären ist. Das bedeutet, daß der Über-

gang $2 \rightarrow 1$ in zwei Zuständen endet. Die Zerfallszeit τ_{21} setzt sich also aus zwei Zeiten zusammen, die sich durch das relative Intensitätsverhältnis der beiden Anteile bestimmen lassen.

$$\frac{1}{\tau_{21}} = \frac{1}{\tau_{21(k)}} + \frac{1}{\tau_{21(l)}} \quad \begin{array}{l} (k) = \text{Anteil mit kurzer} \\ \text{Zerfallszeit} \\ (l) = \text{Anteil mit langer} \\ \text{Zerfallszeit} \end{array}$$

Da beide Anteile etwa gleich intensiv sind, ergibt sich für die beiden Übergangszeiten der gleiche Wert:

$$\tau_{21(k)} = \tau_{21(l)} = (22 \pm 10) \text{ nsec}$$

4.1.3.3 Ar in Ne

Die Auswertung erfolgt hier zunächst nach der gleichen Methode wie bei Kr.

a) Die Anregung $n = 1$ ergibt die strahlende Lebensdauer $\tau_{10} = (5.8 \pm 0.3) \text{ nsec}$.

b) Die Anregung $n = 1'$ ergibt folgende Lebensdauern:

Die Lebensdauer $\tau_{1'0} = (1.2 \pm 0.2) \text{ nsec}$.

Das Intensitätsverhältnis $F_{1'1} \approx 100$ bestimmt die Zeit $\tau_{1'1} \approx 120 \text{ nsec}$. Dieser Wert ist unsicher. Das Intensitätsverhältnis kann wegen des spektralen Überlapps in den Emissionsspektren nur als Grenzwert bestimmt werden.

c) Bei der Anregung des $n = 2$ Zustandes vereinfachen sich die für Kr angegebenen Gleichungen wegen des geringen Beitrages der Relaxation $n = 1' \rightarrow n = 1$ zu:

$$\tau_{20} = \tau_2 \left(1 + \frac{1}{F_{21'}} + \frac{1}{F_{21}} \right) \quad (4.9)$$

$$\tau_{21'} = \tau_{20} \cdot F_{21'} \quad (4.10)$$

$$\tau_{21} = F_{21} \cdot \tau_{20} \quad (4.11)$$

Mit $F_{21'} = 0.09$ und $F_{21} = 0.05$ ergeben sich die Lebensdauern:

$$\tau_{20} = (420 \pm 20) \text{ nsec}$$

$$\tau_{21'} = (38 \pm 5) \text{ nsec}$$

$$\tau_{21} = (21 \pm 5) \text{ nsec}$$

Die Messung der Lebensdauer der $n = 1$ Emission zeigte neben den beiden kurzen Zeiten ebenfalls, wie bei Kr, eine Untergrundintensität, deren Zerfallszeit von uns nicht bestimmt werden konnte ($\gg 1 \mu\text{sec}$). Wir schätzten das relative Intensitätsverhältnis des kurzen Zerfalls ($\tau_{10} = 5.8 \text{ nsec}$) zur Untergrundintensität mit 0.5 ± 0.1 ab. Nimmt man an, daß mit der Zeitkonstante τ_{21} zwei Niveaus bevölkert werden, die eng benachbart sind, so können die beiden Übergangszeiten auf Grund des abgeschätzten Intensitätsverhältnisses berechnet werden:

$$\frac{1}{\tau_{21}} = \frac{1}{\tau_{21}(k)} + \frac{1}{\tau_{21}(l)} ; \frac{\tau_{21}(k)}{\tau_{21}(l)} = \frac{F_{21}(l)}{F_{21}(k)}$$

$$\tau_{21}(l) = (32 \pm 5) \text{ nsec}$$

$$\tau_{21}(k) = (63 \pm 10) \text{ nsec}$$

4.1.4 Diskussion der Meßergebnisse

4.1.4.1 Neue hochenergetische Emissionen und Relaxationsprozesse

In diesem Abschnitt soll geklärt werden, welchen Zuständen die hochenergetischen Emissionen (III) der verschiedenen Dotierungen zuzuordnen sind. Außerdem werden in diesem Zusammenhang die verschiedenen Relaxationszeiten diskutiert.

Auf Abb. 4.7 sind noch einmal alle von uns beobachteten Emissionen dargestellt. Wir haben zusätzlich alle atomaren Niveaus der Gastatome eingezeichnet. Die Zustände, von denen Übergänge in den Grundzustand optisch erlaubt sind, wurden verlängert eingezeichnet. Im Gegensatz zu Abb. 4.1 und zum besseren Vergleich sind alle Niveaus entsprechend der Blauverschiebung der s Emissionen zwischen 0.15 und 0.2 eV blau verschoben eingezeichnet. Die beiden niederenergetischsten Emissionen lassen sich, wie schon früher gezeigt, sehr gut mit den atomaren s und s' Niveaus in Verbindung bringen. Diese Zuordnung zu atomaren Niveaus paßt auch recht gut in das lokalisierte Bild, das man sich von den $n = 1, 1'$ Exzitonen macht.

Schwieriger ist das jedoch bei der dritten Emission. Die Möglichkeit, diese Emission anzuregen, setzt bei allen Dotierungen mit der Energie der $n = 2$ Exzitonen ein. Korrespondierende atomare Niveaus sind in Xe die 7s, in Kr die 6s und in Ar die 5s Zustände. Die beobachteten Emissionen lassen sich, wie die Abb. 4.7 deutlich macht, nicht mit diesen atomaren Niveaus erklären. Die Energien der p und d Niveaus passen besser zu den beobachteten Emissionsenergien. Zusätzliche Informationen sollten die strahlenden Lebensdauern der Emissionen sowie die Relaxationszeiten geben.

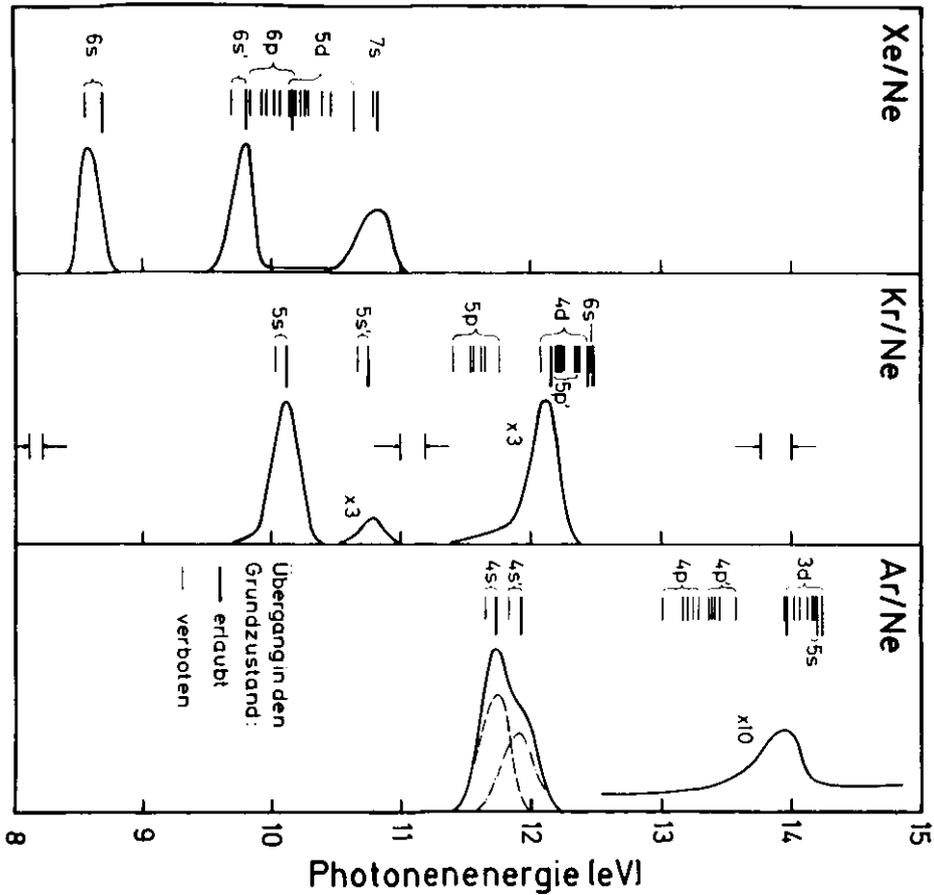


Abb. 4.7: Vergleich der beobachteten Emissionen mit den atomaren Niveaus. Die atomaren Niveaus sind der Blauverschiebung der s Niveaus entsprechend ca. 0.2 eV zu höheren Energien verschoben eingezeichnet

Auffallend ist der unterschiedliche energetische Abstand der in Abb. 4.7 eingezeichneten atomaren Niveaus, der einen entscheidenden Einfluß auf die Relaxationszeiten haben sollte ("Energie-gap"-Gesetz).

Um dieses zu veranschaulichen, sind auf den Abb. 4.8 a bis c alle emittierenden Zustände der verschiedenen Gastatome mit ihren Bevölkerungs- und Zerfallskanälen dargestellt. Die gemessenen Übergangsraten sind in die Abbildungen eingetragen. Ein Vergleich mit den atomaren Niveaus gibt für Xe das folgende Bild:

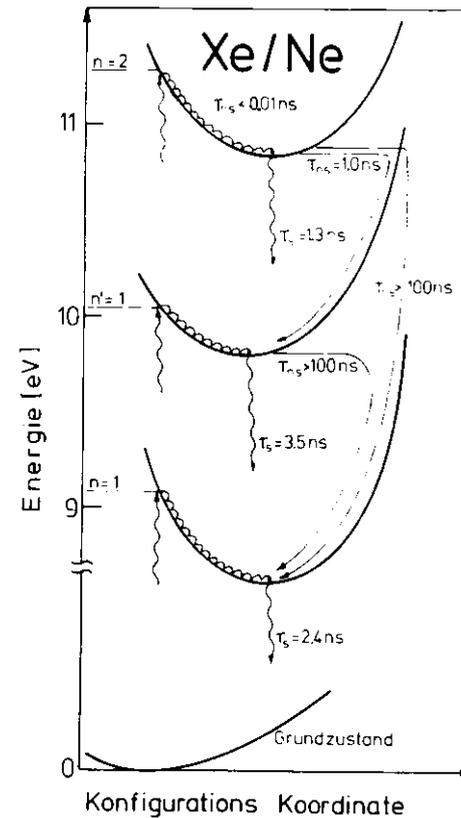


Abb. 4.8 a: Anregungs- und Zerfallskanäle (mit den von uns bestimmten Zerfallszeiten) der Xe in Ne-Emissionen

Von allen drei Beimischungen ist bei Xe die Spin-Bahn-Aufspaltung am größten. Wegen des damit verbundenen großen Energieabstandes kommt es zu keiner beobachtbaren elektronischen Relaxation in den 6 s Zustand ($n = 1$ Emission). Wir beobachteten elektronische Relaxation aus höher angeregten Zuständen in den $n = 1'$ Zustand mit einer sehr kurzen Relaxationszeit. Dieses hängt mit der dichten Folge von Energieniveaus und dem daraus resultierenden geringen Energieabstand zusammen. Die Emission ((III)) mit einer strahlenden Lebensdauer von 1.3 ns ist dem 5 d ($1\ 1/2$)^o $J = 1$ Niveau zuzuordnen. In diesem Bereich ist der Abstand der atomaren Niveaus größer, so daß elektronische Relaxation und strahlender Zerfall in der gleichen zeitlichen Größenordnung sind. Deshalb sind die 6 s' ($n = 1'$)-Emission und die 5 d-Emission etwa gleich stark.

Die von Matthias et. al. (MRPWLS77) an atomarem Xe bestimmte Lebensdauer des 5 d ($1\ 1/2$)^o $J = 1$ Zustands hat nahezu den gleichen Wert wie unser Meßergebnis (1.40 nsec). Dieses unterstreicht die Zuordnung der Emission III zu dem 5 d Zustand.

Als nächstes System soll Kr in Ne behandelt werden. Wir haben auf der Abb. 4.8 b unsere Meßergebnisse an Kr in Ne in einem Konfigurationskoordinatendiagramm zusammengestellt. Zum Vergleich sind rechts die atomaren Kr-Niveaus mit einem Teil (es wurden immer die kürzesten Zeiten der inneratomaren Übergänge ausgesucht) der aus der Literatur bekannten Zerfallszeiten eingezeichnet (GL75, L76, MRPWLS77). Der Grenzwert für den verbotenen Zerfall des 3P_2 (5 s) Zustands entstammt der Arbeit von Van Dyck et. al. (VDJS72).

Das Konfigurationskoordinatendiagramm (Abb. 4.8 b links) macht noch einmal deutlich, daß wir von den höheren angeregten Zuständen ($n = 1'$, $n = 2$) Relaxation in die niederenergetischen Emissionsniveaus beobachten.

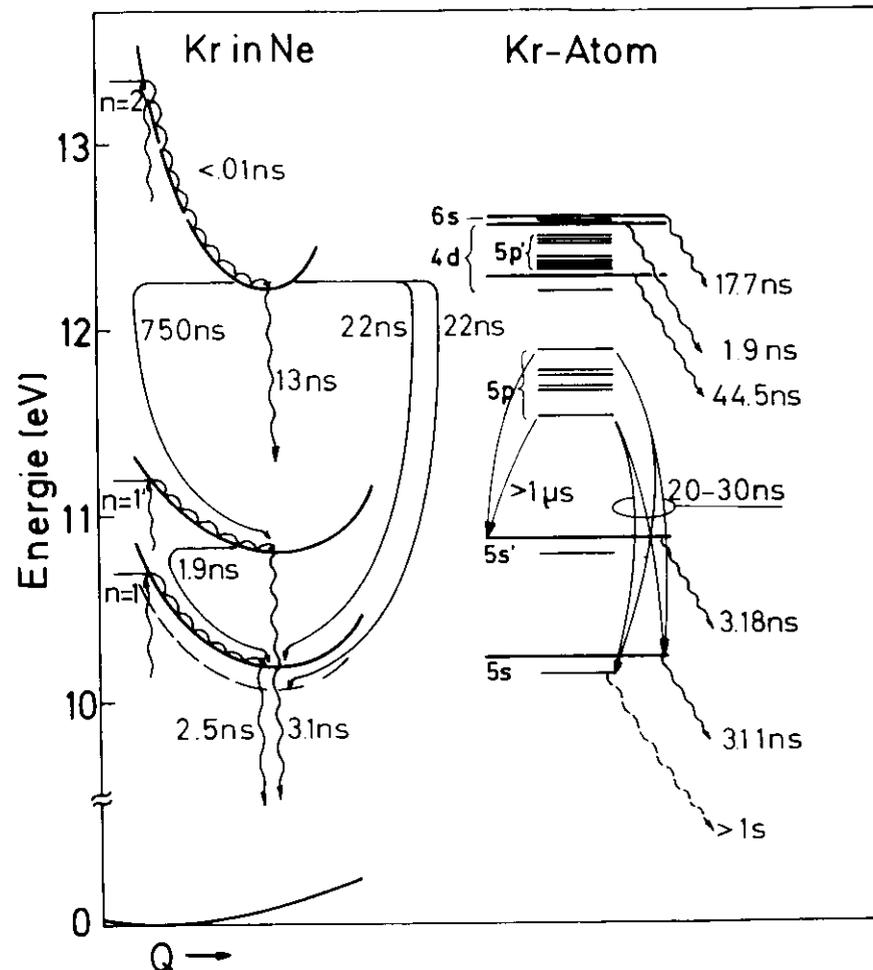


Abb. 4.8 b: Anregungs- und Zerfallskanäle (mit den von uns bestimmten Zerfallszeiten) der Kr in Ne Emissionen. Zum Vergleich sind rechts die atomaren Kr Niveaus dargestellt. Die angegebenen Zerfallszeiten des atomaren Kr sind den Arbeiten GL75, L76, MRPWLS 77 und VDJS72 entnommen.

Die von uns beobachtete Relaxation vom $n = 1'$ ($5 s'$) zum $n = 1$ ($5 s$)-Zustand ($\tau_{ns} = 1.9 \text{ ns}$) lässt sich verstehen, wenn man sich noch einmal den Ausdruck für die nichtstrahlende Übergangswahrscheinlichkeit (W_{ns}) Gleichung 3.12 ansieht. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird im wesentlichen von zwei Größen bestimmt:

- Dem Energieabstand ΔE , der Zustände, zwischen denen der Übergang erfolgen soll ("energy gap"), und
- einem elektronischen Matrixelement.

Dieses elektronische Matrixelement wird im Fall der s-Zustände der drei Dotierungsedelgase durch die Größe des Spin-Bahn-Kopplungsparameters bestimmt. Bei Xe ist dieser Parameter am größten, die Spin-Bahn-Aufspaltung erreicht den größten Wert der drei Dotierungsatome (ΔE maximal). Für Ar ist der Parameter am kleinsten (ΔE minimal). Wie wir gesehen haben, findet in Xe keine für uns meßbare Relaxation $n = 1' \rightarrow n = 1$ statt. Wir erklären dieses mit dem großen ΔE (die Größe des Spin-Bahn-Kopplungsparameters reicht nicht aus, um eine für uns meßbare Übergangsrate zu bewirken). Bei Kr sind die beiden die Übergangsrate bestimmenden Größen kleiner (geringere Spin-Bahn-Aufspaltung) als im Xe. Die Verringerung erfolgt offensichtlich gerade in dem Maße, daß es insgesamt zu einer relativ großen strahlungslosen Übergangsrate kommt. Ar mit der geringsten Spin-Bahn-Aufspaltung wird weiter unten behandelt.

Nun soll eine Erklärung für die bei der Anregung des $n = 2$ Exzitons beobachtete Emission III und die gemessenen Relaxationszeiten zu den anderen strahlenden Zuständen gefunden werden.

Wenn wir uns noch einmal an die Abb. 4.7 erinnern, so erfolgt die Emission III (beim Vergleich mit den atomaren Ni-veaus) aus dem unteren Kr $4 d (01/2)^{\circ} J = 1$ -Zustand mit einem schwachen Emissionsausläufer, der bis in den Bereich der $5 p$ -Zustände reicht. Dieses Verhalten ist wohl darauf zurückzuführen, daß bis zu diesem $4 d$ -Zustand eine dichte Folge von Zuständen (s. a. Abb. 4.8 b rechts) vorhanden ist, die eine schnelle Relaxation ermöglichen. Zwischen den ($4 d, 5 p'$)-Zuständen und den $5 p$ -Zuständen tritt dann ein größerer Energieabstand auf, der zu einer Verlangsamung der Relaxation führt und damit die Emission aus den erreichten Zuständen begünstigt.

Die Relaxation in die $5 s'$ ($n = 1'$) und $5 s$ ($n = 1$) Zustände muß aus den emittierenden Zuständen ($4 d (5 p)$) erfolgen. Daß dieses so ist, zeigt ein Vergleich der von uns gemessenen Relaxationszeiten (Abb. 4.8 b links) mit den strahlenden Zerfallszeiten für inneratomare Übergänge ($5 p \rightarrow 5 s'$ bzw. $5 s$). Unsere Werte stimmen recht gut mit den atomaren Literaturwerten (L76) überein. Die Übergänge von $5 p'$ nach $5 s'$ sind nicht eingezeichnet, da sie offensichtlich keine Rolle spielen. Ihre Übergangszeiten entsprechen zwar denen der $5 p$ nach $5 s$ Übergänge, die Schnelligkeit der strahlungslosen Relaxation in niederenergetische Zustände läßt sie jedoch nicht zu der strahlenden Relaxation in die $5 s'$ -Zustände beitragen. Ausschlaggebend für die strahlende Relaxation, die hier offensichtlich zur Bevölkering der $5 s'$ und $5 s$ -Zustände führt, sind die Auswahlregeln für optische Übergänge zwischen den $5 p$ und $5 s'$ - bzw. $5 p$ und $5 s$ -Zuständen.

Den Untergrund bei der Lebensdaueremessung der $5 s$ -Emission (Anregung $n = 2$) führen wir auf einen Übergang in den dipolverbotenen 3P_2 -Zustand zurück. Im Atom ergeben Lebensdaueremessungen dieses Zustands einen unteren Grenzwert von 1 sec.

Die Emission dieses Zustands wurde bei Röntgenanregung von Schörner et. al. (SSC77) mit einer Intensität beobachtet, die unserer Untergrundintensität vergleichbar ist. Der 3P_2 Zustand ist in Abb. 4.8 b links gestrichelt eingezeichnet. Inwieweit auch Übergänge in den 3P_2 -Zustand ($5s'$) eine Rolle spielen, konnte aus unseren Messungen nicht entschieden werden.

Die Abb. 4.8 c zeigt das gleiche Schema wie Abb. 4.8 b für unsere Ar in Ne Meßergebnisse zusammen mit den atomaren Ar-Werten.

Wegen der geringen Spin-Bahn-Aufspaltung der Ar $4s$, $4s'$ Zustände würde man elektronische Relaxation $4s' \rightarrow 4s$ erwarten (ΔE minimal). Wir beobachteten jedoch nahezu keine Relaxation. Dieses ist ein Hinweis darauf, daß der große Beitrag, den der geringe Energieabstand im Energie "gap"-Gesetz liefert (s.o.), durch den Spin-Bahn-Kopplungsparameter kompensiert wird. Er ist verglichen mit Xe und Kr wegen der geringeren Spin-Bahn-Aufspaltung in Ar klein und verringert die Übergangsrate so, daß von uns nahezu keine strahlungslose Relaxation beobachtet wird.

Die dritte Emission ordnen wir dem unteren $3d$ Niveau zu. Der Übergang von diesem Zustand in den Grundzustand wird in der Arbeit von Wiese et. al. (WSH69) in Ar-Atomen nicht als erlaubter ArI Übergang aufgeführt. Unsere sehr lange Lebensdauer von 420 nsec stimmt damit überein.

Für die Übergänge in die $4s$, s' Zustände kommen (ähnlich wie in Kr die $5p$ -Zustände) die $4p'$, $4p$ Niveaus als Ausgangszustände in Frage. Wir haben in Abb. 4.8 c rechts nur die kürzesten strahlenden Zerfallszeiten angegeben (WSM69, L76). Die Zeiten stimmen gut mit den von uns bestimmten Relaxa-

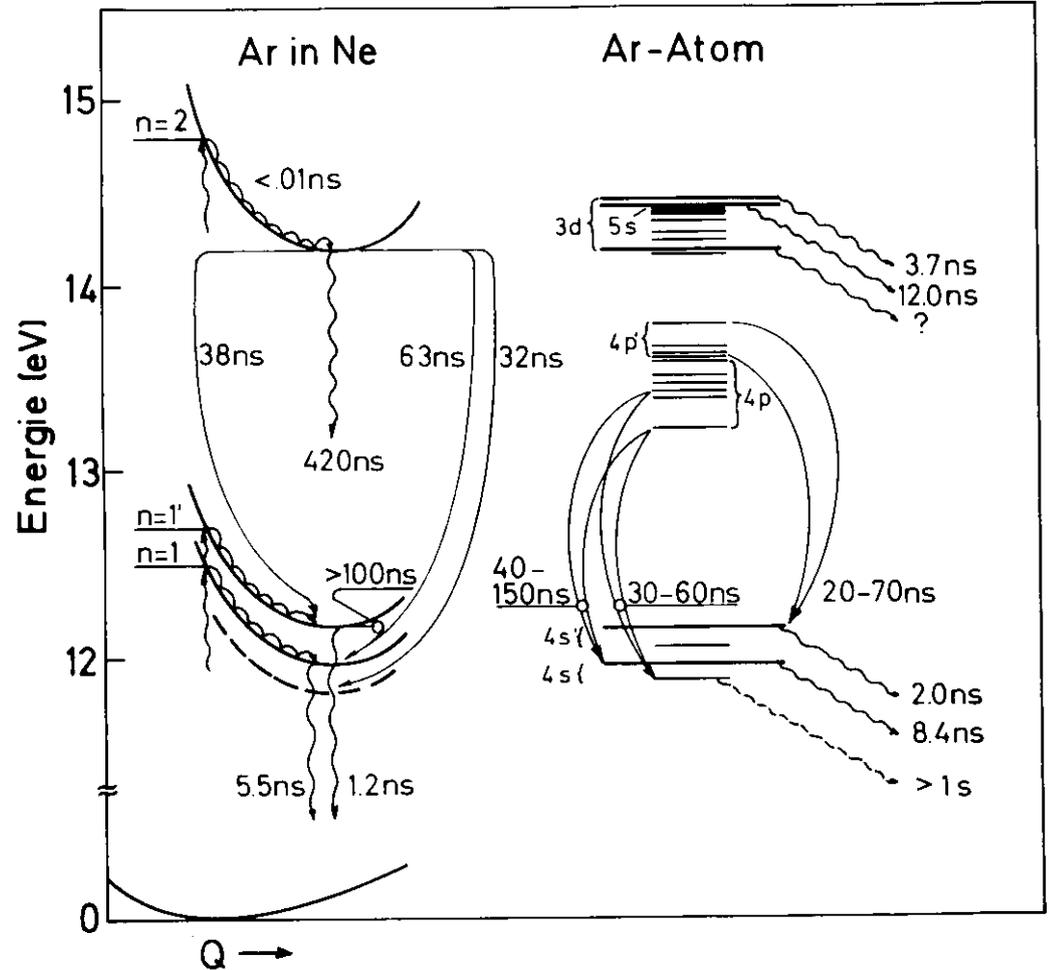


Abb. 4.8 c: Anregungs- und Zerfallskanäle der Ar in Ne Emissionen. Zum Vergleich sind rechts die atomaren Ar-Niveaus eingezeichnet. Die angegebenen Zerfallszeiten des atomaren Ar sind den Arbeiten von L76 und WSM69 entnommen

tionszeiten überein. Das bedeutet, daß die 4 s' Niveaus über die 4 p' Zustände strahlend bevölkert werden, während die 4 s Zustände von den unteren 4 p Niveaus durch strahlende Übergänge erreicht werden. Dieses macht wieder deutlich, daß durch die relativ dichte Folge von Energieniveaus die elektronische Relaxation so schnell abläuft, daß bei den strahlenden inneratomaren Übergängen nur die Übergänge auftreten, die durch Auswahlregeln begünstigt sind (4 p' → 4 s' und 4 p → 4 s).

Die Erklärung des Untergrunds der 4 s Emission bei Anregung des n = 2 Exzitons kann, wie bei Kr mit dem ³P₂ Zustand erfolgen. Hier gibt es ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Übergangzeiten aus den 4 p Niveaus mit unseren Meßwerten.

Die letzten Betrachtungen zeigen, daß man in diesem atomaren Niveauschema recht gut die Relaxationsprozesse und Emissionen verstehen kann. Dieses widerspricht dem für die höheren Exzitonen (n ≥ 2) üblichen Wannierbild, das aussagt, daß die Wannierzustände der Dotierungen durch die Eigenschaften und die Bindungsenergie der Matrix bestimmt werden. Offensichtlich kommt es durch die nach der Anregung erfolgende Mediumrelaxation zu einer Zentrenbildung, die wesentliche Merkmale des Dotierungsatoms auch bei höher angeregten Zuständen trägt. Der Einfluß der Matrix auf die Zustände ist nach der Relaxation wesentlich geringer.

Die verschiedenen Anregungsspektren mit einer Reihe von Strukturen, die man in dem üblichen Exzitonenbild nicht zuordnen kann, zeigen, daß weitere atomare Niveaus die Absorption beeinflussen. Zur Klärung des Ursprungs dieser Strukturen in den Anregungsspektren bedarf es sicherlich noch einer Reihe sorgfältiger Untersuchungen, die z. B. Schichtdickenabhängigkeit oder Konzentrationsabhängigkeit beinhalten.

4.1.4.2 Strahlende Lebensdauern - Vergleich mit anderen Messungen

Niveaubezeichnung	Großere Lebensdauer in der Matrix	Korrekturfaktor	korrigierte Werte	Geswerte	
Xe 4s	3.4 ± 0.2	1.21 (1.11)	2.83 (2.80)	3.46 ± 0.09 } Y	
	3.5 ± 0.2		4.27 (3.88)		3.44 ± 0.07
	3.3 ± 0.2		4.19 (4.44)		4.20 ± 0.07
Kr 4p	3.4 ± 0.2	1.17 (1.11)	2.92 (2.78)	3.48 ± 0.12 } Y	
	3.7 ± 0.5		3.13 (3.44)		3.43 ± 0.12
Ag(0.1/2)	10.7 ± 1.0		15.2 (14.4)	44.6 } B	
As 4p	3.6 ± 0.2	1.22 (1.11)	8.11 (8.43)	5.4 } A	
	1.2 ± 0.2		1.97 (1.22)		2.0
	4.1 ± 0.7		4.81 (4.88)		?

M: Mattheis et. al. (MRSLS77)
 S: Sverdlov et. al. (SL78)
 W: Wieser et. al. (WMS8)

Tabelle 4.7: Strahlende Lebensdauern der Dotierungsemissionen im Vergleich mit Messungen am Atom (Feldkorrektur nach (P58)). (Zeitangaben in nsec)

In Tabelle 4.7 sind die von uns bestimmten strahlenden Lebensdauern der verschiedenen Dotierungsatome eingetragen. In der ersten Spalte sind die atomaren Niveaubezeichnungen und in der nächsten unsere Meßwerte eingetragen. In der letzten Spalte sind Messungen (Zitat s. Tabelle) und Rechnungen, (GL75) atomarer Lebensdauern angegeben. Die Übereinstimmung bei Xe und Kr ist schon erstaunlich gut, denn für einen Vergleich müssen unsere Meßwerte, die an Atomen in einer Matrix gemessen wurden, einer lokalen Feldkorrektur unterzogen werden. In unserem Fall wird das elektromagnetische Feld, das die Übergangswahrscheinlichkeit mitbestimmt, durch das lokale Feld des Atoms, in dem der Übergang stattfindet, und das Feld der Matrix bestimmt.

Feldkorrekturen wurden von Person (P58) und Dubost et. al. (DC76) für ähnliche Systeme diskutiert. Wir benutzen hier die von Person angegebene Korrekturformel:

$$(W_{i \rightarrow f})_{\text{fest}} = \frac{1}{n_0} \frac{(n^2 + 2)^2}{(n^2/n_0 + 2)^2} (W_{i \rightarrow f})_{\text{gas}} ; (W = \frac{1}{\tau})$$

$W_{i \rightarrow f}$ sind die Übergangsraten im Festkörper bzw. im Gas. n_0 ist der Brechungsindex der Matrix und n der Brechungsindex des Gastatoms. Wir haben für den nach der obigen Gleichung berechneten Korrekturfaktor in Spalte 3 der Tabelle 4.7 folgende Brechungsindizes benutzt:

Ne: 1.23; Ar: 1.30; Kr: 1.39; Xe: 1.54

Den Wert für Ne haben wir der Arbeit von Kruger et. al. (KA59) entnommen. Die anderen Werte haben wir bestimmt, indem wir die für niedrige Photonenenergien angegebenen Werte (S77) linear zu höheren Energien extrapoliert haben.

Wir haben zusätzlich eine Korrektur durchgeführt, (eingeklammerte Werte), bei der der Brechungsindex der Gastatome nicht berücksichtigt wurde ($n = n_0$).

Die Korrekturen zeigen, daß für Xe und Kr nahezu alle Werte in den Fehlergrenzen mit den Gaswerten übereinstimmen. Für Ar ist dieses nicht der Fall. Das kann daran liegen, daß die Ar-Lebensdauern aus der Oszillatorstärke über Absorptionsmessungen bestimmt wurden. Bei Lebensdauerbestimmungen der atomaren Xe Resonanzemission nach dieser Methode streuten die Werte zunächst auch ziemlich stark (s. dazu z. B. MRPWLS77).

4.2 Kr in Ar

4.2.1 Vorbemerkung

4.2.1.1 Bisherige Ergebnisse

Die Lumineszenz von Ar-Proben, die mit Kr dotiert waren, wurden schon mehrfach untersucht (GRJ73, BFS73). Das in Abb. 4.9

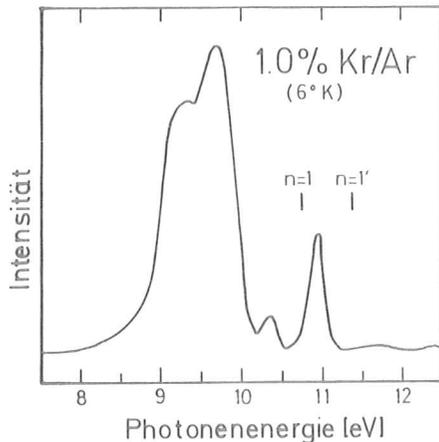


Abb. 4.9: Emissionsspektrum einer festen Kr in Ar Mischung (GRJ73). Die exzitonischen Kr-Zustände entstammen den Absorptionmessungen von Baldini (B65)

dargestellte Emissionsspektrum zeigt, welche Emissionen bisher bei diesem Mischsystem gefunden wurden.

Die Probe wurde mit hochenergetischen α -Teilchen angeregt. Es können vier verschiedene Emissionen beobachtet werden. Die beiden niederenergetischen Kr-Absorptionen, von Baldini an dem gleichen System gemessen (B65), sind ebenfalls eingezeichnet ($n = 1, 1'$).

Emissionsmaxima im Festkörper (eV)	Absorptionsmaxima der Dotierung (eV)	Rotverschiebung (eV)	Emission des Atoms oder Moleküls in der Gasphase (eV)	Blauverschiebung (eV)	Bezeichnung
9.32	-	-	-	-	(KrAr) [*]
9.69	-	-	9.65	-	Ar ₂ [*] (1,3 Σ_u^+)
10.33	10.79	- 0.46	10.00	0.33	Kr n = 1 (3P ₁)
10.92	11.36	- 0.44	10.64	0.28	Kr n = 1' (1P ₁)

Tabelle 4.8: Emission und Absorption von Kr in Ar

In der Tabelle 4.8 sind die Emissions- sowie die Absorptionsdaten zusammengestellt. Auf Grund dieser Daten ist eine eindeutige Zuordnung der drei höherenergetischen Emissionen möglich (Kr n = 1, 1' und Ar₂^{*}). Die von Gedanken et. al. (GRJ73) getroffene Zuordnung der beiden exzitonischen Emissionen ist problematisch, da zunächst die Emission bei 10.92 eV dem n = 1 Zustand zugeordnet wurde. In einer späteren Arbeit (J74) wird dann die in Tabelle 4.8 angegebene Zuordnung getroffen. Dieses scheint mit der Intensitätsabnahme der n = 1-Emission bei höheren Temperaturen zusammenzuhängen (s. Kap. 4.2.3).

4.2.1.2 Überblick über die durchgeführten Messungen

Wir haben an festen Kr-Ar-Mischungen die Emissions- und Anregungsspektren bei verschiedenen Konzentrationen und unterschiedlichen Temperaturen untersucht.

Den zeitlichen Verlauf der Lumineszenzintensität haben wir bei Anregung im Transparenzbereich der Ar-Matrix gemessen.

Wir haben ebenfalls eine Reihe von Emissionen identifiziert. Um die Darstellung der Meßergebnisse etwas aufzugliedern, haben wir folgende Aufteilung vorgenommen:

- a) Die unmittelbaren Emissionen der Kr-Atome in der Ar-Matrix haben wir bei der niedrigsten Kr-Konzentration an getemperten Schichten beobachtet. Die Meßergebnisse werden in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 behandelt.
- b) Zusätzlich beobachtete Emissionen, die vor allen Dingen bei höheren Kr-Konzentrationen auftreten, werden in dem Kapitel 4.2.4 behandelt.

4.2.2 Anregungs- und Emissionsspektren (0.03 % Kr in Ar)

Die Abb. 4.8 zeigt unsere Meßergebnisse der 0.03 % Kr-Dotierung in der Ar-Matrix. Die untersuchte feste Mischung wurde bei 6°K auf den Probenhalter aufgefroren. Die Schichtdicke, der Proben betrug ca. 10 µm.

In der oberen Hälfte der Abb. 4.10 sind die Emissions- und Anregungsspektren des Kr n = 1 Exzitons (³P₁) dargestellt. Das Anregungsspektrum (auf Abb. 4.10 mit Rasterung herausgehoben) erhielten wir bei variabler Anregungsenergie und festgehaltener Energie der nachgewiesenen Photonen. Dazu wurde der Sekundärmonochromator auf das Intensitätsmaximum des n = 1 Exzitons eingestellt. Die Lumineszenzintensität wird dann als Funktion der Anregungsenergie aufgezeichnet.

Das sehr intensitätsstarke Maximum bei 10.74 eV ist das auffallendste des Anregungsspektrums der n = 1 Emission. Der weitere Verlauf des Anregungsspektrums zeigt, abgesehen von dem schwachen Maximum bei 11.4 eV, einen nahezu konstanten Verlauf. Das Spektrum macht deutlich, daß die Lumineszenzausbeute besonders hoch ist, wenn der emittierende Zustand direkt angeregt wird.

Das schwache Maximum bei 11.4 eV deutet auf eine Relaxation n = 1' → n = 1 hin. Dieses Maximum verschwindet jedoch, wenn man die Probe 15 Minuten bei 15 - 20°K tempert. Bei 11.7 eV setzt die Absorption der Ar-Matrix ein. Mit dieser Energie beginnend, wird die Lumineszenzausbeute zum größten Teil von der Ar-Absorption und dem Ar → Kr-Energieübertrag bestimmt. Die relativ geringe Emissionsintensität des hochenergetischen Teils des Anregungsspektrums zeigt, daß dieser Energieübertrag nicht sehr effektiv ist.

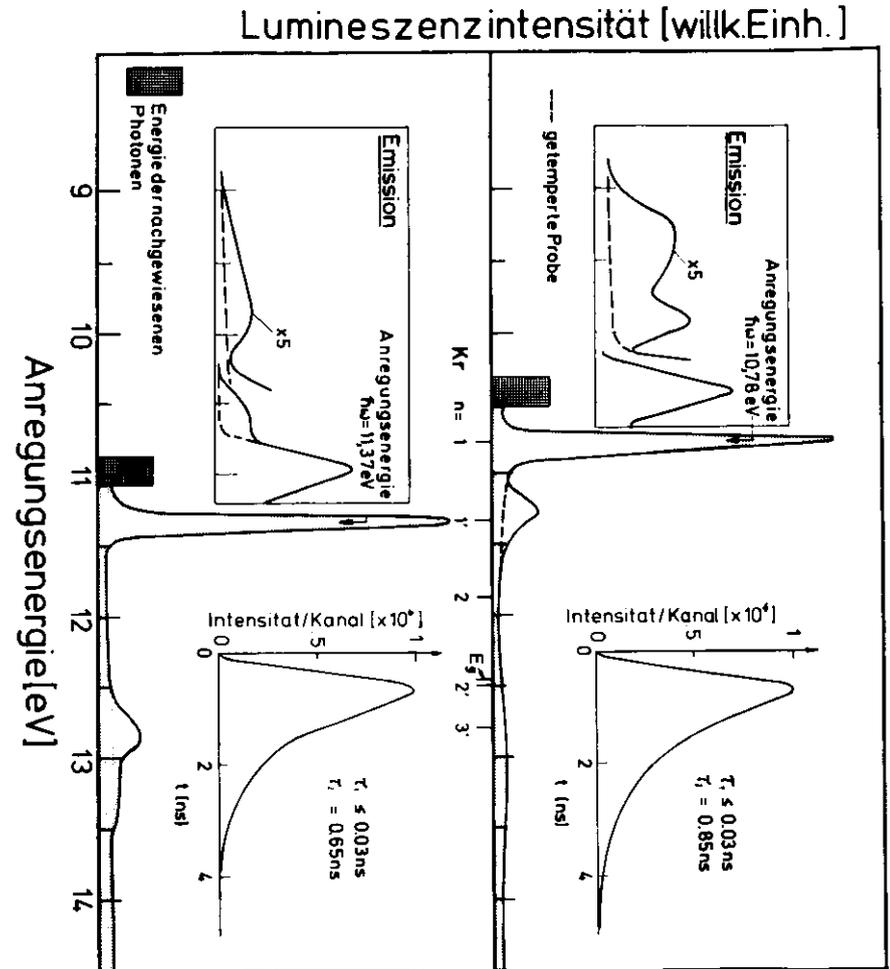


Abb. 4.10: Anregungsspektrum und Emissionsspektrum der Kr n = 1 bzw. n = 1' Exzitonen von 0.03 % Kr in Ar bei 6°K. Die Abklingkurven geben den zeitlichen Lumineszenzverlauf der exzitonenischen Emission wieder

Das Emissionsspektrum, das beobachtet wird, wenn man das $n = 1$ Exziton anregt, ist im linken oberen Teil der Abb. 4.10 im gleichen Energiemaßstab eingerahmt dargestellt. Neben der $n = 1$ Emission (10.4 eV) beobachten wir zwei weitere schwache Emissionen bei 9.9 und 9.3 eV. Diese verschwinden jedoch nach dem Tempern der Probe. Diese Emissionen werden später noch im Zusammenhang mit der Konzentrationsabhängigkeit besprochen.

In der unteren Hälfte von Abb. 4.10 sind Anregungs- und Emissionsspektrum des $n = 1'$ Exzitons abgebildet. Das Anregungsspektrum zeigt die schon zuvor beobachtete hohe Ausbeute bei direkter Anregung des emittierenden Zustands. Der weitere Verlauf des Anregungsspektrums ist bis auf den Bereich zwischen 12.5 und 13.5 eV konstant. Der Anstieg der Emissionsausbeute in diesem Anregungsenergiebereich liegt gerade in der Absorptionslücke zwischen den Ar-Exzitonen ($n = 1, 1'$ und $2, 2'$) und läßt sich mit der direkten Anregung der Kr-Dotierung erklären. In diesem Bereich liegen nämlich das $n = 2'$ und das $n = 3'$ Exziton der Kr-Wannierexzitonenserie.

Die energetische Lage dieser Exzitonenzustände läßt sich mit dem aus Photoemissionsmessungen (PHSSSKJ76) bekannten Bandabstand der Dotierung E_g^i bestimmen. In der Mitte der Abb. 4.10 sind diese Kr-Zustände eingezeichnet. Die größte Ausbeute wird im Bereich des $n = 3'$ Exzitons (12.9 eV) erreicht. Diesen Anstieg der Ausbeute beobachteten wir nicht im Anregungsspektrum des $n = 1$ Exzitons. Dieses läßt den Schluß zu, daß die elektronische Relaxation von dem $n = 3'$ Exziton direkt in den $n = 1'$ Zustand führt.

Das links unten in Abb. 4.10 eingerahmte Emissionsspektrum zeigt wieder das intensive Emissionsmaximum des $n = 1'$ Zustands (10.97 eV) und weitere, schwächere, temperabhängige Emissionen.

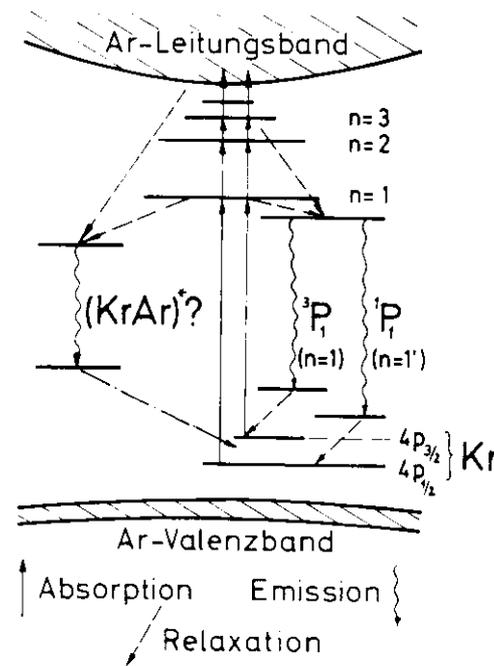


Abb. 4.11: Niveauschema der Kr-Zustände in der Ar-Matrix

Aus den dargestellten Meßdaten ergibt sich das obenstehende Niveauschema der Kr-Emissionen. Der Absorption folgt die schon früher erwähnte schnelle Gitterrelaxation ($\tau \sim 10^{-13}$ sec), die zu der beobachteten Rotverschiebung der Emission führt. Nach der Emission kehrt das Gitter durch eine erneute Gitterrelaxation in seine Ruhelage zurück. Elektronische Relaxation zwischen dem $n = 1'$ und dem $n = 1$ Exziton wird von uns nicht beobachtet. Eine Abschätzung ergibt, daß bei Absorption im $n = 1'$ Exziton die $n = 1'$ Emission mindestens zwei Größenordnungen stärker als die von uns nicht nachweisbare $n = 1$ Emission ist.

Mit dieser Abschätzung läßt sich im nächsten Abschnitt ein Grenzwert für die elektronische Relaxationszeit angeben.

4.2.3 Lebensdauermessungen - Temperaturabhängigkeit

Das zeitliche Verhalten der Lumineszenzintensität nach gepulster Anregung der beiden exzitonschen Emissionen ($n = 1, 1'$) ist in der rechten Hälfte der Abb. 4.10 über den Anregungsspektren der entsprechenden Emission dargestellt.

Wir beobachten bei beiden Emissionen das für Kaskadenprozesse typische An- und Abklingen der Emissionsintensität (s. a. Anhang). Nach dem im letzten Abschnitt gezeigten Niveauschema kann man den Absorptions-, Relaxations- und Emissionsprozeß durch ein 3-Niveauschema erklären. Der zeitliche Intensitätsverlauf der Emission eines solchen Systems ist gekennzeichnet durch die Differenz zweier e-Funktionen. Die Zeitkonstante der einen e-Funktion bestimmt das Anklingen, während die zweite Zeitkonstante die Abklingzeit ist.

Wir haben die Meßergebnisse mit einer Funktion angepaßt, bei der das apparative Zeitverhalten berücksichtigt wird (s.2.4.2.3). Die Anklingzeit τ_1 läßt sich wieder nur als Grenzwert angeben, während die Abklingzeit recht genau bestimmbar ist. Der Grenzwert der Anklingzeit paßt recht gut zu den abgeschätzten Relaxationszeiten für Mediumrelaxation (J74), während die Abklingzeiten in ihrer Größenordnung besser zu den strahlenden Lebensdauern der Zustände passen. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 4.9 zusammengestellt.

Emission	Lebensdauer		
	τ_1	τ_2	$\tau_{1,1'} (n = 1' \rightarrow n = 1)$
$n = 1 \ (^3P_1)$	$\leq 30 \text{ ps}$	$(0.85 \pm 0.05) \text{ ns}$	$> 65 \text{ ns}$
$n = 1' \ (^1P_1)$	$\leq 30 \text{ ps}$	$(0.65 \pm 0.05) \text{ ns}$	

Tabelle 4.9: Lebensdauermessungen der beiden Kr-Exzitonen

Die in der letzten Spalte angegebene Grenzzzeit für die Relaxation $n = 1' \rightarrow n = 1$ ergibt sich nach Gleichung 4.7 aus dem Verhältnis der Intensität des $n = 1'$ und des $n = 1$ Exzitons. Für die Intensität des $n = 1$ Exzitons kann nur der Wert der Statistik des Untergrundes eingesetzt werden, da wir keine nachweisbare Relaxation beobachten. So ist auch zu verstehen, daß wir nur einen Grenzwert für die Relaxationszeit angeben können.

Es stellt sich nun die Frage, ob die Zeiten τ_2 , die strahlenden Lebensdauern der beiden Zustände sind. Ein Vergleich mit den Messungen an Kr in Ne zeigt, daß die Kr-Lebensdauern in der Ar-Matrix um einen Faktor vier kleiner sind. Dieser Unterschied kann nicht mit einer lokalen Feldkorrektur (s.4.1.4.2) erklärt werden.

Bei unseren Untersuchungen machten wir die Beobachtung, daß die Emissionsausbeute des $n = 1$ Exzitons temperaturabhängig ist. Dieses ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß strahlungslose Prozesse die gemessene Lebensdauer verkürzen.

Um genauere Aussagen über den strahlungslosen Prozeß machen zu können, haben wir die Temperaturabhängigkeit der Emission und der Lebensdauer des $n = 1$ Exzitons untersucht.

Auf der Abb. 4.12 a sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

Wir haben in einem Temperaturbereich von 6° bis 28°K die Temperatur verändert. Auf der Abb. 4.12 a links sind die Emissionsspektren bei Anregung des n = 1 Exzitons für verschiedene Temperaturen übereinander aufgetragen. Die Anregungsenergie (10.78 eV) ist durch das gerasterte Streulichtmaximum gekennzeichnet.

Diese Messungen wurden an einer ungetemperten Probe durchgeführt. Deshalb beobachten wir neben der Emission des n = 1 Exzitons bei 10.4 eV auch noch die beiden niederenergetischen Emissionen.

Die anderen Emissionen werden im nächsten Kapitel ausführlich besprochen. Die Emissionsintensität des n = 1 Zustands nimmt stark ab mit der Erhöhung der Probentemperatur. Beim Abkühlen ergeben sich reproduzierbar für die n = 1 Emission wieder die alten Intensitätswerte. Es kann also diese Temperaturabhängigkeit des n = 1 Exzitons nicht mit strukturellen Veränderungen der Probe erklärt werden.

Wir haben im Zusammenhang mit den Emissionsmessungen das Zeitverhalten der n = 1 Emission untersucht. Diese Messungen, bei denen nur die Emission bei 10.4 eV nachgewiesen wurde, sind auf der rechten Seite von Abb. 4.12 a im linearen Intensitätsmaßstab dargestellt.

Wir beobachten eine starke Abnahme der Lebensdauer des Zustands bei Erhöhung der Probentemperatur. Die kürzeste Abklingzeit, die wir bei 28°K durch Entfaltung mit der Apparatefunktion bestimmt haben, beträgt $\tau_2 = (60 \pm 20)$ psec. Das die Apparatefunktion wiedergegebende Streulichtspektrum ist als letztes unteres Spektrum zum Vergleich (mit einem Raster hervorgehoben)

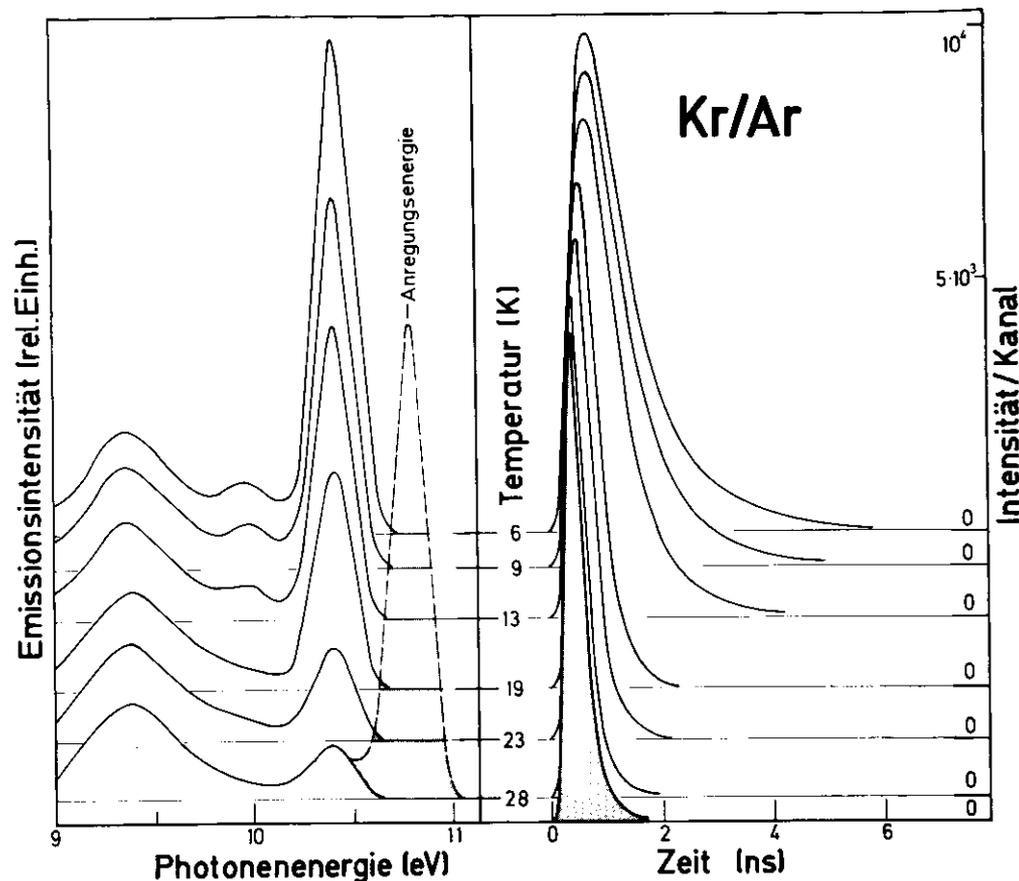


Abb. 4.12 a: Temperaturabhängigkeit der Kr n = 1 Emission. Die linke Hälfte des Bildes zeigt die Intensitätsabnahme der n = 1 Emission bei steigender Temperatur. Das dazu korrespondierende Zeitverhalten ist rechts dargestellt. Die gerasterten Spektren sind Streulichtspektren.

eingezeichnet. Wir haben die durch Entfaltung bestimmten Lebensdauern τ_2 in Abb. 4.12 b zusammengestellt und die Übergangsrate $W_2 = \frac{1}{\tau_2}$ gegen die Temperatur aufgetragen.

Man erkennt, daß die Übergangsrate für tiefe Temperaturen sich einem konstanten Wert nähert. Wie kann man nun diese Temperaturabhängigkeit erklären?

Im Abschnitt 3.4 wurden Übergangswahrscheinlichkeiten für elektronische Relaxation diskutiert. Es zeigte sich, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten temperaturabhängig sind.

Die beiden dort diskutierten Fälle sind gekennzeichnet durch die relative Lage der Potentialkurven zueinander, zwischen denen der strahlungslose Übergang erfolgt.

Wir haben die beiden Extremfälle untersucht.

1. Mott-Seitz-Modell (starke Kopplung)

Diese Temperaturabhängigkeit gilt für den Fall der starken Kopplung zwischen Ausgang und Endzustand. Der die Temperaturabhängigkeit bestimmende Parameter ist die Schwellenergie ΔE zwischen dem Minimum der Parabel des Ausgangszustands und dem Kreuzungspunkt der beiden Zustandsparabeln.

Für Übergänge vom angeregten Zustand in den Grundzustand gilt der Fall starker Kopplung. Wir haben eine Anpassung der Meßdaten mit der folgenden Gleichung versucht:

$$W(T) = W_s + W_o \exp(-\Delta E/kT)$$

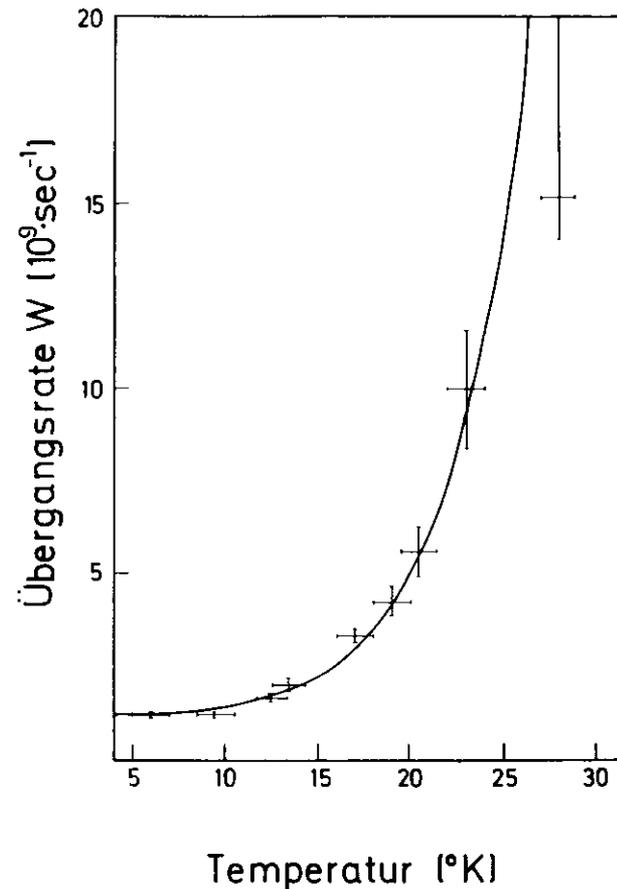


Abb. 4.12 b: Temperaturabhängigkeit der Übergangsrate des $n = 1$ Exzitons. Die durchgezogene Kurve ist nach der von Kiel angegebenen Gleichung errechnet (s. Text)

$W_s = \frac{1}{\tau_s}$ ist die Übergangsrate des strahlenden Zerfalls. W_o ist eine Ratenkonstante in der Größenordnung 10^{12}sec^{-1} (SF75).

Unsere Daten lassen sich mit dem Modell vor allen Dingen im Bereich der tieferen Temperaturen nicht gut anpassen. Als Ergebnis des Fits erhalten wir eine Schwellenenergie ΔE von 10 meV. Dieses ist jedoch mit den beobachteten spektroskopischen Daten nicht vereinbar. Man müßte einen sehr breitbandigen und niederenergetischen strahlenden Zerfall des $n = 1$ Zustands beobachten.

2. Schwache Kopplung

Wesentlich besser lassen sich unsere Daten mit der von Kiel (RM68) angegebenen temperaturabhängigen Übergangswahrscheinlichkeit anpassen.

$$W(T) = W_s + W_o \left\{ \frac{\exp(\hbar\omega_{ph} / kT)}{\exp(\hbar\omega_{ph} / kT) - 1} \right\}^N$$

W_o ist die Übergangsrate für $T \rightarrow O$, sie enthält die Energie-"gap" Abhängigkeit sowie das elektronische Übergangsmatrixelement. Wir wählten W_s und W_o so, daß das Ergebnis für die strahlende Lebensdauer nach Berücksichtigung der Feldkorrektur dem an Kr in Ne bestimmten Wert entspricht.

N ist die Ordnung des Multiphononenprozesses. Wir erreichten, wie Abb. 4.12 b zeigt, eine recht gute Anpassung der Daten mit einer Phononenenergie $\hbar\omega_{ph} = 4 \text{ meV} = 32.2 \text{ cm}^{-1}$ und einer Ordnung des Prozesses von 16. Es werden also 16 Phononen von 4 meV bei dem strahlungslosen Übergang emittiert.

Das entspricht einem Energieabstand zum nächsten Zustand von 64 meV. Die Frage ist, ob es in diesem Abstand einen weiteren Zustand gibt, der so beschaffen ist, daß er nur schwach mit dem $n = 1$ -Zustand koppelt.

Das $n = 1$ -Exziton entspricht dem 3P_1 -Zustand des Kr-Atoms. Der nächste niederenergetische Zustand ist das 3P_2 -Niveau mit einem Abstand (M49) von 82 meV. Die Kopplung zwischen beiden Zuständen sollte schwach sein, denn ein Übergang innerhalb der P-Niveaus sollte zu keiner Veränderung der Konfiguration um das angeregte Atom führen. Unsere Anpassung ergibt also einen Wert, der recht gut mit dem Tabellenwert übereinstimmt. Der Übergang vom 3P_2 -Zustand in den Grundzustand ist im Atom streng verboten. Die Intensität, die in dieses Niveau relaxiert, ist also für den strahlenden Zerfall verloren. Deshalb beobachten wir tatsächlich eine Schwächung der Emissionsausbeute. Für W_s haben wir bei der Anpassung den Wert $0.5 \cdot 10^9 \text{sec}^{-1} \hat{=} \tau_s = 2 \text{ nsec}$ eingesetzt. Dieser Wert entspricht unter Berücksichtigung der lokalen Feldkorrektur dem in Ne gemessenen Wert des Kr $n = 1$ Exzitons (s. 4.1.4.2).

Die Übergangsrate für $T \rightarrow O$, die die Energie-"gap" Abhängigkeit enthält, ergibt dann einen Wert von $0.7 \cdot 10^9 \text{sec}^{-1}$.

Verwunderlich ist, daß beim $n = 1$ -Exziton (Kr 1P_1) keine Temperaturabhängigkeit beobachtet wird. Das nächstniederenergetische Atomniveau ist der Kr 3P_0 -Zustand mit einem Energieabstand von ebenfalls 82 meV (M49).

Eine Erklärung liefert die von mehreren Autoren (O64, W68, RM68) erwähnte Berücksichtigung der Auswahlregeln für strahlungslose Prozesse. Dort wird gezeigt, daß strahlungslose Übergänge von $J = 1$ nach $J = 0$ Zuständen verboten sind. Deshalb tritt zwischen dem 1P_1 und dem 1P_0 -Zustand keine strahlungslose Relaxation auf.

Zwischenbemerkung

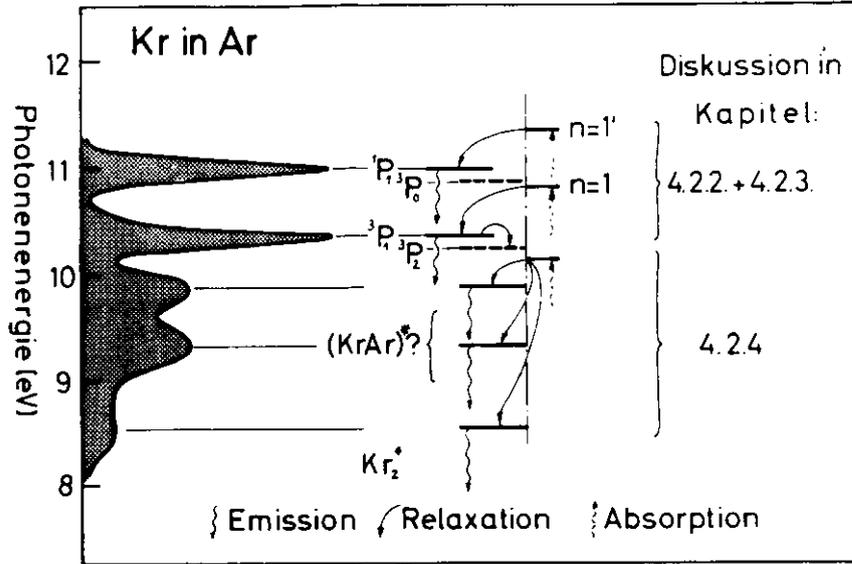


Abb. 4.13: zeigt links ein Spektrum, in dem die Emissionen zusammengefaßt sind, die wir an Kr/Ar-Mischsystemen bei unterschiedlichen Absorptionsenergien beobachteten. Neben den niederenergetischsten Absorptionsenergien der Emissionsbanden (rechts im Bild) sind in der Bildmitte die Emissionszustände eingezeichnet.

Das Bild soll veranschaulichen, welche Emissionen den atomaren Kr-Zuständen 1P_1 und 3P_1 zuzuordnen sind, wie das in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 gezeigt wurde.

Die anderen Emissionsbanden, deren Ursprung bisher nicht eindeutig geklärt werden konnte, werden im nächsten Kapitel 4.2.4 behandelt.

4.2.4 Messungen bei unterschiedlicher Kr-Konzentration

An gut getemperten Proben mit niedriger Kr-Konzentration (0.03 % Kr in Ar) haben wir neben der auf atomares Kr zurückzuführenden Emission keine weiteren Emissionen beobachtet. Dieses zeigt, daß in diesen Proben die Kr Atome sehr gut isoliert sind.

Wir haben auch Emissions- und Anregungsspektren sowie zeitaufgelöste Spektren an Proben gemessen, bei denen wir die Kr-Konzentration bis auf 3 % erhöhten.

4.2.4.1 Emissionsspektren

Das Auffallende bei den Emissionsspektren ist, daß bei niedrigeren Energien (zwischen 8 und 10 eV) intensive Emissionen auftreten.

Die bei drei verschiedenen Anregungsenergien (A) gemessenen Emissionsspektren sind auf Abb. 4.14 dargestellt. Die Anregungsenergien wurden so gewählt, daß einmal das Kr $n = 1$ -Exziton (1) 10.78 eV (Abb. 4.14 unten) und dann in der Mitte der Abbildung das $n = 1'$ -Exziton ((A) 11.37 eV) angeregt wurde. Das Emissionsspektrum in der Abbildung oben entstand bei Anregung der Ar-Matrix ((A) 13.8 eV). Die Emissionsspektren sind auch hier nicht auf die Empfängercharakteristik korrigiert (Sekundärmonochromator und Photomultiplier). Das bedeutet, daß die relativen Emissionsintensitäten im niederenergetischen Bereich verfälscht wiedergegeben werden (s. a. Abb. 4.0).

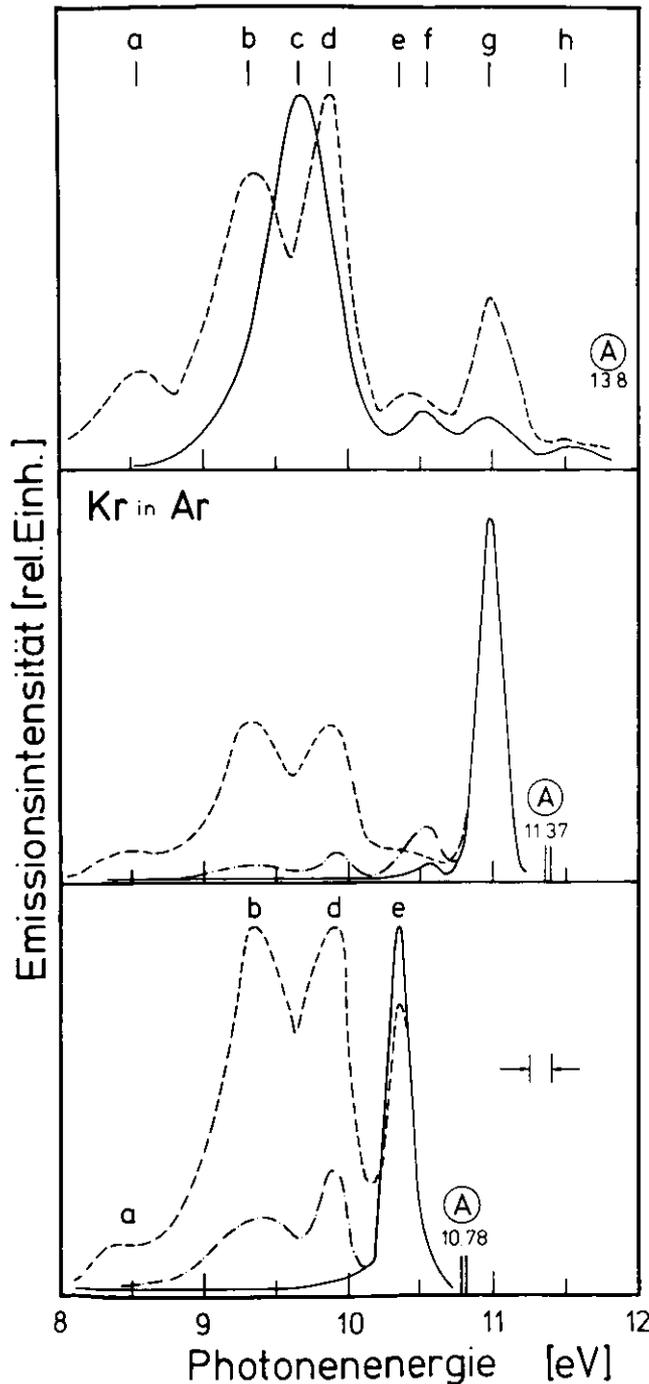


Abb. 4.14:
Kr in Ar
Emissionsspek-
tren bei ver-
schiedenen An-
regungsener-
gien (A) und
verschiedenen
Kr Konzentra-
tionen

In den Emissionsspektren wurden von uns bis zu acht ver-
schiedene Emissionsbanden identifiziert, die wir von niedri-
gen zu höheren Energien mit den kleinen Buchstaben a bis h
gekennzeichnet haben.

Bei der Anregung des Kr $n = 1$ Exzitons ((A) 10.78 eV in
Abb. 4.14 unten dargestellt) beobachten wir neben der Emis-
sion des Kr $n = 1$ Zustands (e) drei weitere Emissionen
(a, b und d). Diese Emissionen sind bei einer 3 %igen Kr-Do-
tierung wesentlich intensiver als die (e) Emission.

Wird das Kr $n = 1'$ Exziton direkt angeregt, so werden zwei wei-
tere Emissionen gemessen. Zunächst die intensive $n = 1'$ Emis-
sion (g) und dann eine schwächere Emission (f), die zwischen
den beiden exzitonischen Emissionen (g) und (e) liegt. Die Emis-
sion (e) ($n = 1$) tritt nur andeutungsweise als Schulter bei der
3 % Kr Konzentration (gestricheltes Spektrum) auf.

Das oberste Spektrum ((A) 13.8 eV) zeigt die Emissionen, die
man bei Anregung der Ar-Matrix beobachtet. Hier fällt beson-
ders der große Unterschied zwischen dem Spektrum mit niedri-
ger Kr-Konzentration (0.03 % durchgezogen) und dem Spektrum
der 3 %igen Kr-Dotierung auf. Bei beiden Spektren beobachten
wir eine zusätzliche hochenergetische Emission (h).

In dem Spektrum mit 0.03 % Kr in Ar ist die bisher nicht auf-
getretene breite Emission (c) am intensivsten.

In der Tabelle 4.10 sind die Energielagen der einzelnen Emis-
sionen aufgelistet.

In der nächsten Spalte sind dann die Interpretationen der
Emissionen eingetragen, die von anderen Autoren angegeben
wurden.

Emissions- maximum	Energie (eV)	Zuordnung	
		andere Arbeiten	diese Arbeit
a	8.55	Kr ₂ [*]	Kr ₂ [*]
b	9.3	(Kr Ar) [*]	Störstellen Emission
c	9.65	Ar ₂ [*]	Ar ₂ [*]
d	9.9	(nicht) (beobachtet)	Störstellen Emission
e	10.4	Kr [*] (³ P ₁)	Kr [*] (³ P ₁)
f	10.5	(nicht) (beobachtet)	Störstellen Emission
g	10.95	unklar	Kr [*] (¹ P ₁)
h	11.5	Ar ₂ [*]	Ar ₂ [*] nicht relaxiert

Tabelle 4.10: Von uns beobachtete Emissionen des Kr-Ar-Misch-systems

Nach ihrem Verhalten gegenüber dem Tempern und ihrem Auftreten bei höherer Konzentration unterscheiden wir drei verschiedene Gruppen von Emissionen:

1. Emissionen monoatomarer Zentren,
2. Emissionskontinua zweiatomiger Zentren,
3. Emissionen von Kr in gestörter Umgebung weiterhin als "Störstellen" Emission bezeichnet.

Typische Vertreter der ersten Gruppe sind die beiden Emissionen der Kr-Exzitonen (e und g), die schon im letzten Kapitel 4.2.3 ausführlich besprochen wurden. Diese Emissionen werden mit besonders hoher Ausbeute gemessen, wenn sie direkt angeregt werden.

Die Emissionsbanden a, c und h sind die für reines Kr (a) und reines Ar (c und h) typischen Emissionskontinua. Sie werden an gasförmigen, flüssigen (IMRW65) und festen Proben beobachtet. Auch im Festkörper kann man sie durch zweiatomige, angeregte Edelgasmoleküle (Exzimer) R₂^{*} erklären (J79). Die erst bei hohen Kr-Konzentrationen auftretende Emission a, ist durch den strahlenden Zerfall eines Kr₂^{*}-Zentrums zu erklären.

Das Auftreten dieser Emission, ist durch den statistischen Einbau der Kr-Atome in die Matrix zu erklären. Bei höheren Kr-Konzentrationen kommt es immer häufiger vor, daß zwei Kr-Atome direkt benachbart sind.

Die Emission ist in der Ar-Matrix, verglichen mit reinen Gas- und Festkörpermessungen, ca. 0.2 eV blau verschoben. Bei höheren Kr-Konzentrationen ist diese Emission ein wichtiger Konkurrenzkanal für die monoatomare Kr-Emission. Die Lebensdauer-messungen der Kr-Exzitonen bei höheren Konzentrationen bestätigen dieses und zeigen damit die Richtigkeit der Zuordnung.

Die Emissionen c und h, die ebenfalls zu der zweiten Gruppe gehören, treten nur bei direkter Anregung der Ar-Matrix in Erscheinung (Abb. 4.14 oben).

Das Ar₂^{*}-Emissionskontinuum (Bande c) macht sich sehr stark bei geringer Kr-Beimischung bemerkbar.

Während die breiten Emissionskontinua (a und c) einem Übergang aus dem schwingungsrelaxierten angeregten Zustand ^{1,3}Σ_u⁺ in den abstoßenden Grundzustand ¹Σ_g⁺ zugeordnet werden und in der Literatur die Bezeichnung II. Kontinuum tragen, stimmt die Bande h energetisch gut mit dem sog. I. Kontinuum der Gasphase

(B76) des Ar überein. Diesen Übergang erklärt man als Emission aus dem nicht schwingungsrelaxierten angeregten Zustand in den abstoßenden Grundzustand (s. 4.4). Diese Zuordnung wurde von Fugol et. al. (FSB74) für die von ihnen in reinem Ar gefundene "W-Bande" getroffen.

Die Emissionen b, d und f zählen zu der Gruppe der von uns als "Störstellen"-Emission bezeichneten Banden. Bekannt war bisher nur die Emission b (GRJ73). Sie wird von Gedanken et. al. als Emission eines angeregten $(\text{KrAr})^*$ Mischmoleküls interpretiert. Die Begründung dafür ist das Auftreten einer nur wenig längerwelligen Emission bei Kr-Ar Mischungen in der Gasphase. Die gleiche Interpretation wird von Fugol et. al. (FSB74) mit Potentialkurven für die Mischemissionen unterstrichen. Unsere Anregungsspektren widersprechen diesen Potentialkurven und schließen diese Interpretation aus.

Wir schreiben alle drei Emissionen einer Kr-Emission in gestörter Umgebung zu, da sie besonders beim Tempern von Proben mit niedriger Kr-Konzentration ein nahezu gleichartiges Verhalten zeigen.

Die Banden b und d werden an getemperten Proben mit 0.03 % Kr-Dotierung nicht beobachtet. Die Emission f zeigt nach dem Tempern noch eine geringe Intensität.

Diese Beobachtungen geben zu der Vermutung Anlaß, daß es sich hier um Emissionen handelt, die stark von der Struktur der Aufdampfschicht und von der Art, wie die Kr-Atome in die Matrix eingebaut sind, abhängen.

Diese Emissionen lassen sich auch dann noch anregen, wenn mit Photonenenergien kleiner 10.73 eV ($\dot{=} \text{Kr } n = 1$ Exziton in der Ar Matrix) eingestrahlt wird. Dieses geht auch aus Anregungsspektren hervor, die im nächsten Kapitel gezeigt werden.

Die beiden Emissionsspektren der Abb. 4.15 wurden mit 10.16 eV Photonen (unten) bzw. 10.65 eV Photonen angeregt. Wir beobachteten die beiden "Störstellen"-Emissionen b und d und außerdem noch die als Kr_2^* identifizierte Emission a.

Das relativ starke Abfallen der Emissionsintensität zu niedrigen Photonenenergien wird durch die Detektorcharakteristik verstärkt (s. Abb. 4.0). Die relative Quantenausbeute nimmt von 10 eV bis 8 eV etwa um einen Faktor 5 ab. Das zeigt, daß alle drei Emissionen etwa gleich intensiv auftreten. Das Vorhandensein der Kr_2^* -Emission ist ein Beweis dafür, daß wir Bereiche in der Matrix anregen, in denen eine Kr-Dimeren-Bildung möglich ist. Die Emissionsbande d ist im übrigen nur 0.1 eV Stokesverschoben gegenüber dem aus Gasmessungen bekannten I. Kontinuum der Kr_2^* -Emission. Wir haben nun noch den zeitlichen Verlauf der Lumineszenzintensität der drei Emissionsbanden gemessen. Die Anregungsenergie war für alle drei Spektren, die auf Abb. 4.15 rechts dargestellt sind, 10.16 eV. Die nach der schon beschriebenen Methode angepaßten Kurven hatten die in Tabelle 4.10 zusammengestellten Anstiegs- und Abklingzeiten τ_1 bzw. τ_2 . Ein sehr wesentlicher Unterschied der Spektren ist der verschieden hohe Untergrund, der in der letzten Spalte von Tabelle 4.11 eingetragen ist. Verantwortlich für den Untergrund ist nicht die Dunkelzählrate. Durch die hohe Wiederholfrequenz der anregenden Lichtblitze (125 MHz) überlagern sich lange Lebensdauern zu einem zeitlich konstanten Untergrund. Besonders hoch ist dieser Untergrund bei den Emissionen a und d.

Bei der Emission a ist es klar, daß ein Anteil mit langer Lebensdauer enthalten ist, der dem $^3\Sigma_u^+$ - $^1\Sigma_g^+$ Anteil des zweiten Kontinuums zuzuordnen ist (s. a. 4.4 oder J78). Eine solche $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ Komponente muß auch im ersten Kontinuum enthalten sein. Der Untergrund in dem Zeitspektrum der d-Emission spricht

für diese Interpretation. Der Charakter der b-Emission bleibt weiterhin unklar. Im nächsten Kapitel wird noch einmal an Hand eines Anregungsspektrums auf diese Emission eingegangen.

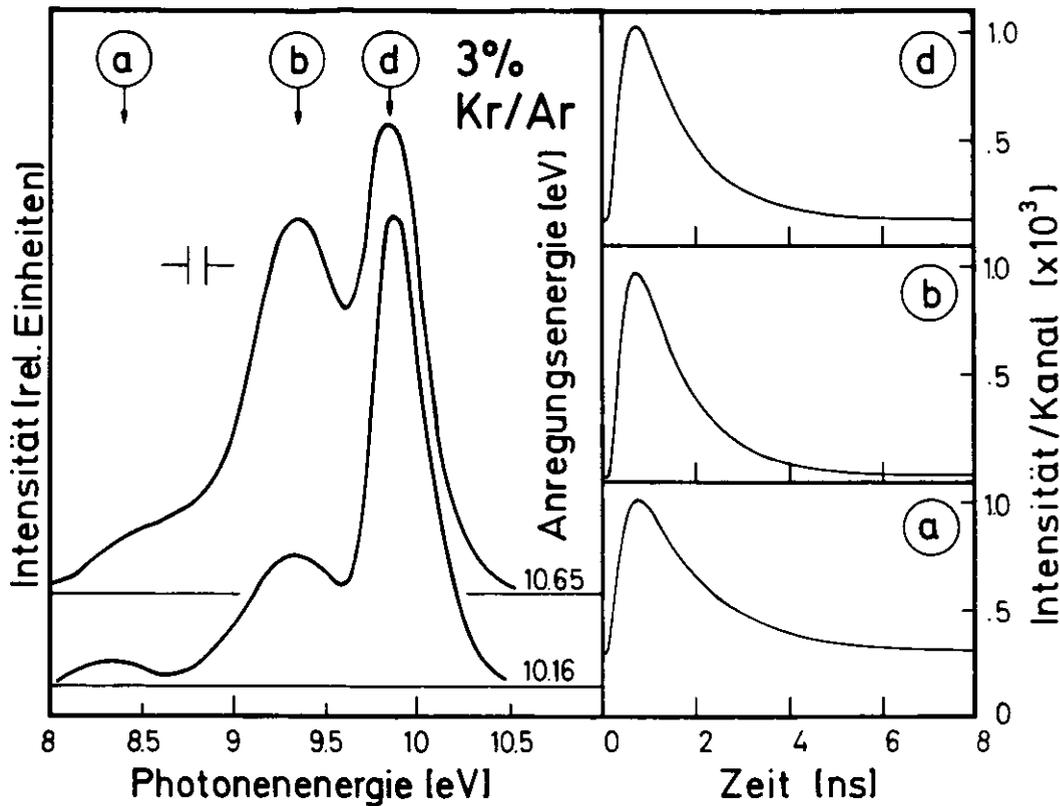


Abb. 4.15: Emissionsspektren der "Störstellen"-Emission (links) sowie zeitlicher Verlauf der Emissionsintensität (rechts)

Emission	τ_1	τ_2	Untergrund (rel. Einh.)	Anregungsenergie (eV)
a	≤ 0.01	$1.5 \pm$	250	
b	≤ 0.01	1.1 ± 0.1	40	10.16
d	≤ 0.01	1.1 ± 0.1	100	
e	≤ 0.01	0.4 ± 0.05	-	10.78
g	≤ 0.01	0.4 ± 0.05	-	11.37

3 % Kr in Ar

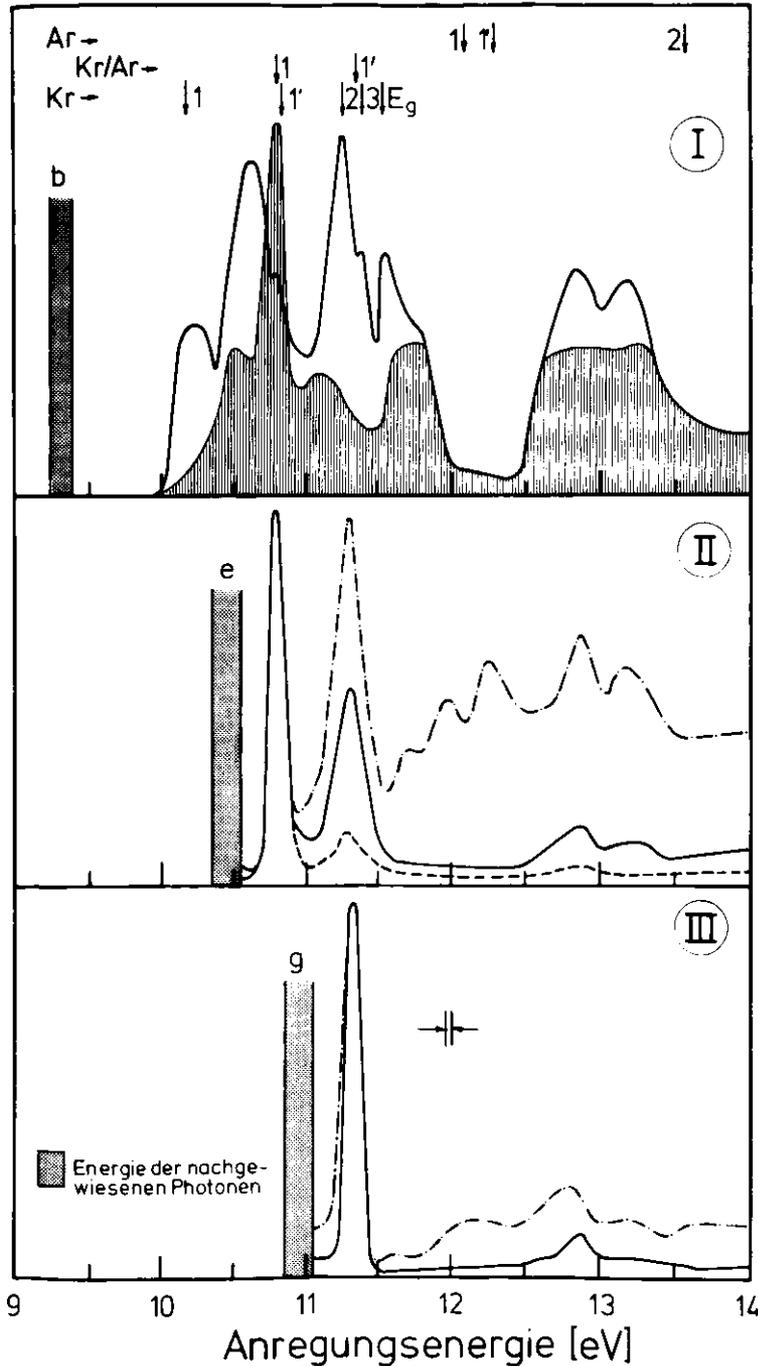
Tabelle 4.11: Lebensdauern der Kr-Emissionen in gestörter Umgebung (Lebensdauern in nsec)

In der Tabelle 4.11 sind noch die an der 3 % Kr in Ar gemessenen Lebensdauern der beiden Kr-Exzitonen eingetragen. Vergleicht man die Werte mit denen in der Tabelle 4.9, so stellt man fest, daß die Lebensdauern durch die erhöhten Konkurrenzemissionen um ca. 50 % kürzer geworden sind.

4.2.4.2 Anregungsspektren

Die Abb. 4.16 zeigt die Anregungsspektren der b ((I)), e ((II)) und g ((III))-Emissionen. Die Energie der mit dem Photodetektor nachgewiesenen Photonen ist durch die gerasterten Bereiche hervorgehoben.

Abb. 4.15: Anregungsspektren der "Störstellenemission" (I) der Kr $n = 1'$ (II) und $n = 1$ (III)-Emission bei verschiedenen Konzentrationen. (---) 3 & Kr in Ar, (---) 0.3 & Kr in Ar, (---) 0.03 & Kr in Ar



Das Anregungsspektrum (I) gibt das Anregungsverhalten aller drei zum Schluß des letzten Kapitels besprochenen Emissionen a, b und d wieder. Dargestellt ist das Anregungsspektrum der in der Literatur (BFS73, GRJ73) als $(Kr\ Ar)^*$ Mischemission bezeichneten Mischemissionsbande b. Das schraffierte Spektrum ist an einer getemperten Probe gemessen.

Die wesentlichen Merkmale des Spetrums der ungetemperten Probe sind:

1. Die Absorption erstreckt sich noch weit in das Niederenergetische bis 10 eV.
2. Das Spektrum weist breite verwaschene Strukturen auf.

Wir haben über den gemessenen Strukturen die Absorptionsdaten von reinem Kr (S76) aufgetragen. Zum weiteren Vergleich sind darüber noch die exzitonschen Absorptionen der Kr-Atome in der Ar-Matrix (B65) sowie die energetische Lage der Ar-Exzitonen aufgetragen. Es zeigt sich, daß das niederenergetischste Anregungsmaximum sehr gut mit der Energie des $n = 1$ Exzitons in reinem Kr übereinstimmt. Dieses ist ein weiterer starker Hinweis darauf, daß es in den Proben vor dem Tempern Bereiche geben muß, deren Eigenschaften nur durch die Kr-Dotierung bestimmt werden.

In diesen Bereichen von Kr-Ansammlungen muß es zu einer Störung der vibronischen Relaxation kommen, denn wenn diese Relaxation ungestört ablaufen kann, dürfte man nur die Emission a beobachten (II. Kontinuum). In Gasen beobachtet man das I. Kontinuum nur bei niedrigen Gasdrücken, wegen der dann stark herabgesetzten vibronischen Relaxation. Im Festkörper wird die Relaxation durch die Kopplung des angeregten Zentrums an das Phononensystem des Festkörpers bestimmt. Eine Störung dieser Kopplung ist durch eine nichtideale Kristallstruktur

tur vorstellbar. Bei unseren Proben wird es sich nach dem Aufdampfen um sehr stark gestörte Kristallstrukturen handeln. Es könnten z. B. Löcher oder Hohlräume in der Schicht entstanden sein, die dann die gasähnliche Störung der Relaxation erklären würde. Durch das Tempern würden dann diese Hohlräume beseitigt; denn nach dem Tempern beobachtet man eine Verschiebung des Absorptionseinsatzes (s. Abb. 4.16 (I)). Das ausgeprägte Energiemaximum hat nun die Energie des $Kr\ n = 1$ Exzitons in der Ar-Matrix. Der niederenergetische Ausläufer bei 10.6 eV stimmt in seiner Art sehr gut mit Absorptionsmessungen an Xe/Ar Mischungen von Nanba et. al. (NMN74) überein. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß dieser Ausläufer eine quadratische Konzentrationsabhängigkeit hat. Dieses läßt wiederum den Schluß zu, daß man es mit der Ansammlung von 2 oder mehreren Kr-Atomen zu tun hat.

Die b-Emission paßt nicht in das Bild vom ersten und zweiten Kontinuum. Es liegt jedoch die Vermutung nahe, daß die starke Verzerrung des Gitters für einige Kr-Bereiche eine "normale" Molekülbildung, wie im reinen Festkörper, verhindert. Gedanken et. al. (GRJ73) sprechen von einer anderen "trapping site", die dann zu einer Blauverschiebung der Emission führt. Sie geben jedoch der Mischmolekülbildung $(Kr\ Ar)^*$ den Vorzug. Zusammenfassend sprechen folgende Punkte aus unserer Sicht gegen die Mischmolekülbildung:

1. Temperabhängigkeit der Emission und der Absorption,
2. Verschiebung des Absorptionseinsatzes bis zu der Energie des $n = 1$ Kr-Exzitons,
3. Lebensdauermessungen und daraus folgende Analogie zum I. und II. Kontinuum,
4. Anreicherungsausläufer im Anregungsspektrum der getemperten Probe.

Im unteren Teil der Abb. 4.16 sind noch die Anregungsspektren der $Kr/Ar\ n = 1$ Emission ((III)) und der $Kr/Ar\ n = 1'$ Emission (II) bei verschiedenen Konzentrationen dargestellt.

Auffallend bei diesen Spektren ist der starke Anstieg der Lumineszenzausbeute im Anregungsbereich der Ar-Matrix bei höheren Kr-Dotierungen.

Der Energieübertrag von der Matrix auf das Kr kann durch Diffusion oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung erfolgen (Förster-Dexter-Mechanismus) (A76). Voraussetzung für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist ein möglichst guter Überlapp der Emission der angeregten Matrix mit der Absorption des emittierenden Gastes. Das II. Kontinuum der Ar_2^* Emission hat mit der Kr-Absorption nur einen sehr geringen Überlapp. Für einen Energieübertrag nach dem Förster-Dexter-Mechanismus kommt dann die h-Emission in Frage. Diese Emission ist jedoch vergleichsweise sehr intensitätsschwach ($\sim 1/30$ des II. Kontinuums von Ar_2^*), so daß es nicht möglichst ist, den großen Ausbeuteanstieg der Kr-Emissionen mit dem Förster-Dexter-Mechanismus zu erklären. Eine bessere Erklärung scheint der Energieübertrag durch Diffusion der zunächst "freien" Ar-Exzitonen zu den Störstellen zu sein. Dieses kann jedoch auch nur eine qualitative Aussage sein. Für eine sichere Aussage muß die Konzentrationsabhängigkeit genauer untersucht werden.

4.3 0.01 % Xe in Ar

4.3.1 Vorbemerkung

An Xe dotierten Ar-Proben wurden von verschiedenen Experimentatoren bei der Anregung mit α -Teilchen (GRJ73), Elektronen (FB75), Röntgenstrahlung (NNU74) und hochenergetischen VUV-Photonen

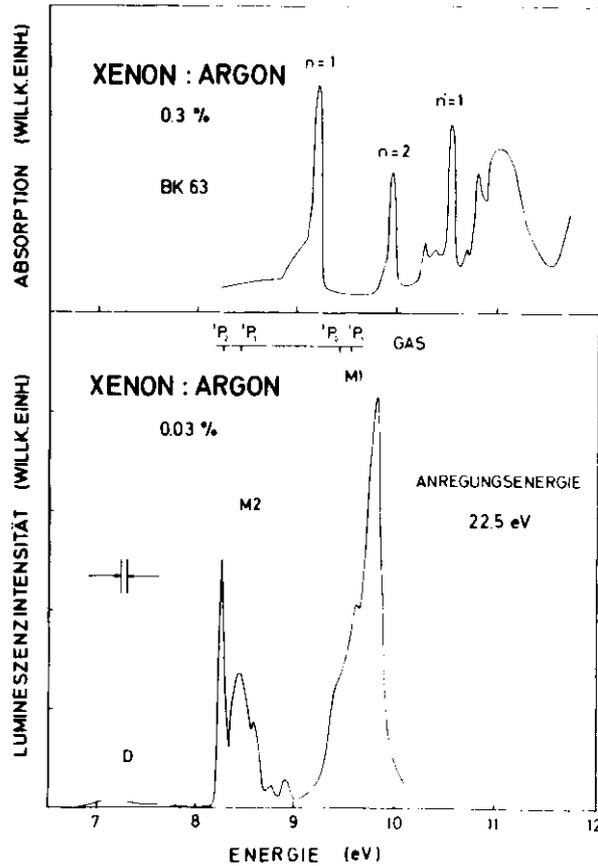


Abb. 4.17: Absorption (BK63) und Emission (M76) von Xe in Ar

(Photonenenergie 22.5 eV, s. a. Abb. 4.16) (M76) je nach Auflösung reichhaltig strukturierte Emissionen im Energiebereich von 7 bis 10 eV beobachtet. Als typisches Beispiel für die in diesen Arbeiten gezeigten Emissionsspektren zeigt die Abb. 4.17 das Emissionsspektrum einer 0.03 % Xe in Ar Mischung, die bei 6°K mit 22.5 eV Photonen angeregt wurde (M76). Zum Vergleich ist das Absorptionsspektrum von Baldini eingezeichnet (BK63), an dem sich die Interpretationen der Emissionsspektren orientieren.

Die Emission D wird in allen Arbeiten der Emission des Dimers (Xe_2^*) zugeordnet (s. a. 4.4). Die je nach Auflösung reichhaltigen Strukturen der M2 Bande werden mit der Kristallfeldaufspaltung der 3P_2 und 3P_1 Xe-Zustände ($n = 1$ Exziton) in der Matrix erklärt. Das Maximum M1 wird durchweg der Ar_2^* -Emission zugeschrieben. Eine Ausnahme bilden hier nur die Arbeiten von Möller (M76) und Ackermann (A76), die eine konzentrationsabhängige Verschmälerung und Unterstrukturen der Emission beobachten, die mit der Breite des Ar_2^* -Kontinuums nicht vereinbar sind. Dieses verdeutlicht auch die M1-Bande auf Abb. 4.17. Sie wird auf Grund dieser Beobachtung von Möller dem Xe $n = 1$ Exziton zugeordnet. Der entscheidende Mangel aller Spektren ist, daß die emittierenden Zustände mit hochenergetischer Strahlung nur über die Matrix angeregt wurden. Die Identifizierung erfolgte nur mit Hilfe des Absorptionsspektrums von Baldini. Wir haben die Emissions- und Anregungsspektren der beiden Emissionsgruppen M1 und M2 im Transparenzbereich der Ar-Matrix untersucht und die Lebensdauer des $n = 1$ Exzitons bestimmt.

4.3.2 Messungen und Diskussion

Die Abb. 4.18 zeigt die von uns an einer mit 0.01 % Xe dotierten Ar Probe gemessenen Emissionsspektren. Die mit 20 Å-Auflösung gemessenen Spektren wurden bei verschiedenen Anregungs-

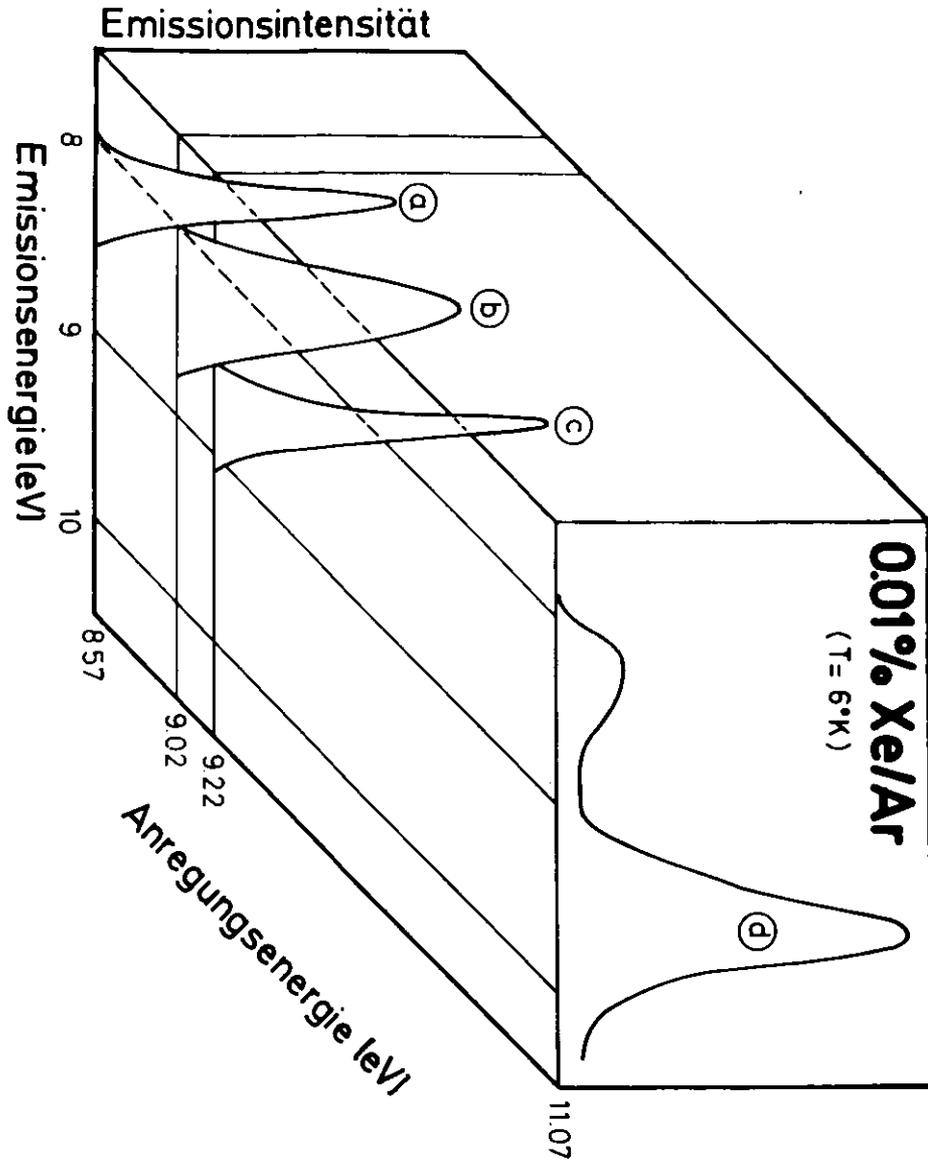


Abb. 4.18: Emissionsspektren 0.01 % Xe in Ar bei verschiedenen Anregungsenergien

energien (als räumliche Koordinate aufgetragen) beobachtet. Für die Emissionen (a), (b) und (c), sie gehören alle dem Emissionskomplex M2 an, variiert die Anregungsenergie von 8.57 eV bis 9.22 eV.

Wie die in Tabelle 4.12 eingetragenen Emissionsenergien zeigen, handelt es sich hier um drei getrennte Emissionen.

Emission Energie (eV)	Anregungsenergie (eV)	Rotverschiebung (eV)	Zuordnung	
			andere Autoren	diese Arbeit
(a) 8.32	8.57	0.25	$3P_2$	
(b) 8.42	9.02	0.4	$3P_1$	Störstelle
(c) 8.83	9.22	0.39	nicht beobachtet	Xe n = 1
(d) 9.7	9.85	0.25	Ar_2^* oder Xe n = 1'	Xe n = 2

Tabelle 4.12: Emissionen des Xe - Ar Mischsystems

Die Emission (d) wird auch noch im Transparenzbereich der Ar Matrix angeregt. Die Anregungsenergie des Emissionsspektrums (c) stimmt mit der von Baldini et. al. bestimmten Absorptionsenergie des Xe n = 1 Exzitons überein.

Dieses steht im krassen Widerspruch zu den bisher bekannten Meßergebnissen. Dort werden die ausgeprägten Maxima im Bereich von 8.3 eV (s. a. Abb. 4.17) der Emission des n = 1 Exziton zugeordnet. Wie es zu einer solchen Fehldeutung kommen kann, veranschaulichen die Anregungsspektren der Emissionen (a), (c) und (d) auf Abb. 4.19 Sie ermöglichen gleichzeitig die Zuordnung der Emission (d).

Lumineszenzintensität [willk. Einh.]

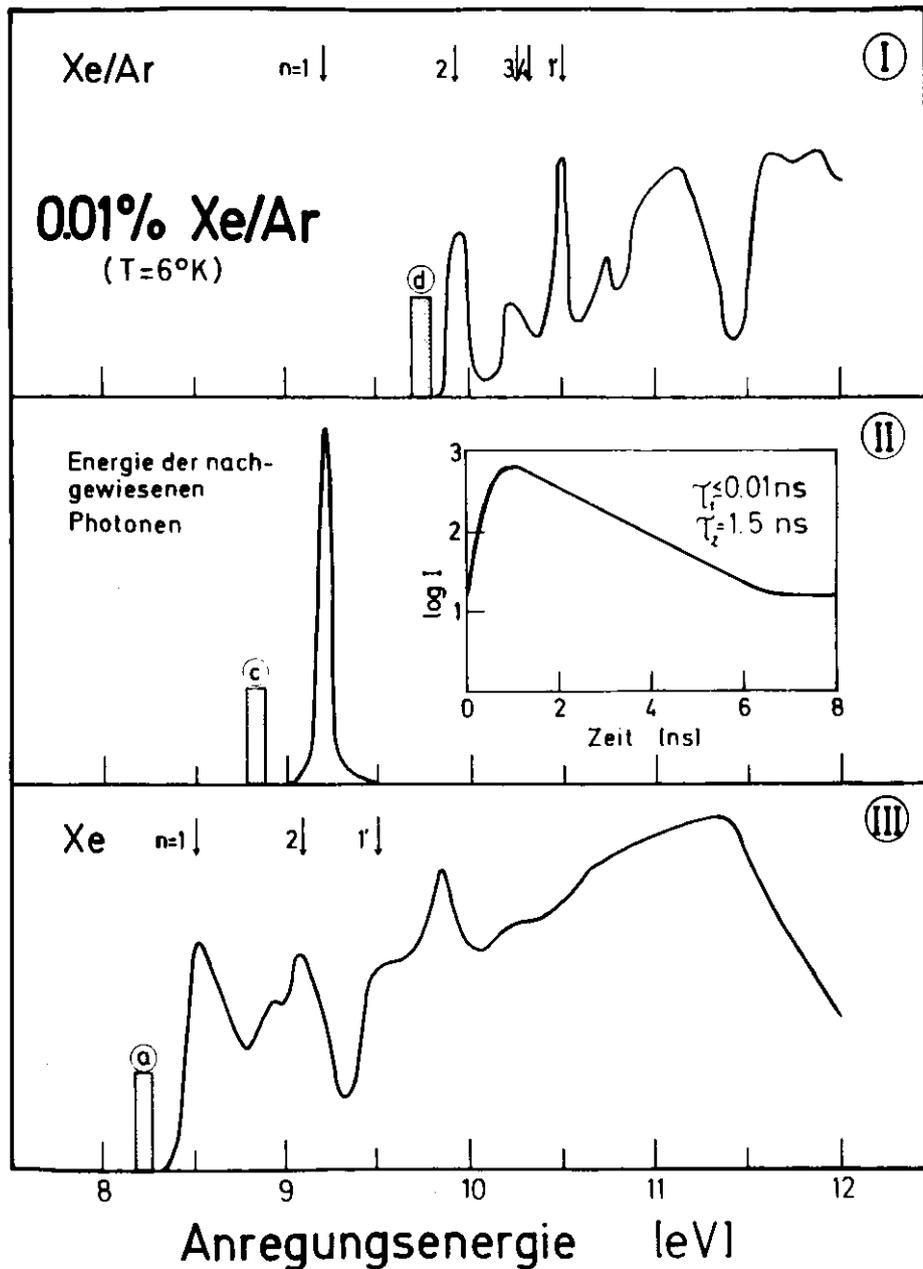


Abb. 4.19: Anregungsspektren der Xe-Emissionen des Systems 0.01 % Xe in Ar und zeitlicher Verlauf der Emissionsintensität des Xe $n = 1$ Exzitons

Das Anregungsspektrum der Emission (d) ist auf Abb. 4.19 oben (I) dargestellt. Das Spektrum zeigt reichhaltige Strukturen. Der Vergleich mit dem Absorptionsspektrum von Baldini (Abb. 4.17 oben) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Spektren. In unserem Spektrum muß natürlich die $n = 1$ Absorptionsstruktur fehlen. Die niederenergetischste Anregung der Emission (d) ist demnach das Xe $n = 2$ Exziton.

Das Anregungsspektrum (II) zeigt, bei welchen Energien die Emission (c) angeregt werden kann. Im Gegensatz zu dem vorher besprochenen Anregungsspektrum beobachten wir nur eine Anregungsenergie für diese Emission. Dieses Anregungsmaximum ist das in dem Spektrum (I) fehlende Absorptionsmaximum des $n = 1$ Exzitons. Das Spektrum zeigt, daß elektronische Relaxation von höherenergetischen Zuständen in das $n = 1$ Exziton nicht stattfindet. Das erklärt auch das Fehlen der Emission in den Spektren anderer Autoren, denn diese Spektren werden bei Anregung mit hochenergetischer Strahlung gemessen.

Wir haben für beide an Hand der Anregungsspektren besprochene Emissionen Lebensdauern gemessen. Wir zeigen hier nur das Zeitspektrum der $n = 1$ Emission, da die Emission (d) durch eine lange Lebensdauer gekennzeichnet ist, die wir bei der hohen Anregungspulsfolgefrequenz (8 nsec) nicht bestimmen konnten.

Das Meßergebnis für den $n = 1$ Zerfall ist eine Lebensdauer von 1.5 nsec. Der zeitliche Verlauf ist in der Mitte von Abb. 4.19 dargestellt.

Das Anregungsspektrum III der Emission a ist durch breite verwaschene Strukturen gekennzeichnet. Dieses Spektrum hat keine Ähnlichkeit mit dem Baldinischen Absorptionsspektrum. Es zeigt sich, daß einige Strukturen in ihrer energetischen Lage den eingezeichneten Exzitonenzuständen des reinen Xe zugeordnet werden können. Wir haben es hier offensichtlich mit einer Analogie zu den Spektren der Kr/Ar-Mischungen zu tun. Wir erklär-

ten die Emissionen in dem Fall mit Störstellen in einem stark gestörten Kristallgitter.

Die Anregungsspektren I und II zeigen das Emissions- und Relaxationsverhalten von isolierten Xe-Atomen in der Ar-Matrix.

Während die Emission (c) eindeutig dem $n = 1$ Zustande des Xe zugeordnet werden kann, muß es sich bei der Emission (d) um die Emission des Xe $n = 2$ Zustands handeln. Dieses zeigt das Anregungsspektrum (I). Die von uns nicht bestimmbare Lebensdauer der Emission des $n = 2$ Zustands paßt zu der Tatsache, daß die Oszillatorstärke der Wannierexzitonen mit n^{-3} abnimmt. Dieses entspricht einer achtfachen Zunahme der Lebensdauer vom $n = 1$ zum $n = 2$ Zustand im Wanniermodell.

Das Nichtbeobachten der $n = 1$ Emission läßt sich gut durch das Energie "gap"-Gesetz verstehen. Das $n = 1$ Absorptionsmaximum liegt gerade im Bereich der Seriegrenze der $\Gamma_{3/2}$ -Exzitonenreihe. Die Energieabstände zu den nächsten Zuständen mit niedrigerer Energie sind daher sehr gering und die elektronische Relaxation wird sehr begünstigt. Es spielt offensichtlich auch keine wesentliche Rolle, daß es zu einer Spinkonversion bei dem Übergang von der $\Gamma_{1/2}$ -Serie zur $\Gamma_{3/2}$ -Serie kommen muß. Dieses kann im Fall von Xe mit dem relativ großen Spin-Bahn-Kopplungsparameter erklärt werden, der den Vorfaktor des Energie "gap"-Gesetzes mitbestimmt (s. 3.4.2).

Das Anregungsspektrum III zeigt, daß es sich bei den M2-Emissionen (s. Abb. 4.16) um die Emission aus Bereichen der Probe handeln muß, in der es zu Xe "Anreicherungen" gekommen ist. Das Anregungsspektrum zeigt weiter, daß die Emissionen günstig durch Energieübertrag von der Ar-Matrix bevölkert werden können. Die Ar_2^* Emission (9.6 eV) liegt in einem Bereich breiter Absorptionsstrukturen der (a) und (b) Emissionen.

4.4 Reine Edelgase

4.4.1 Vorbemerkung

Im Gegensatz zu den Lumineszenzzentren der dotierten Systeme der vorhergehenden Kapitel, bei denen die Anregungsenergie an einem Atom lokalisiert ist, kann man davon ausgehen, daß dieses in einem reinen Edelgas nicht der Fall ist. Die Anregung ist zunächst nicht lokalisiert. Erst ein Relaxationsprozeß führt zu einer Zentrenbildung und einer Lokalisierung der Anregung. In reinen Edelgasen werden verschiedene Zentren mit unterschiedlich intensiver Emissionsintensität beobachtet. Eine Zusammenfassung dieser Lumineszenzeigenschaften reiner Edelgase befindet sich in der Arbeit von Zimmerer (Z77). Hier sollen nur die breiten intensiven Emissionskontinua der Edelgase am Beispiel von Xe behandelt werden.

Breite Emissionskontinua sind typisch für die intrinsische Lumineszenz der Edelgase Xe, Kr und Ar.

Gleiche Emissionskontinua werden an gasförmigen Edelgasen unter hohem Druck beobachtet. Wegen dieser engen Korrespondenz interpretiert man die Emission im Festkörper als den Zerfall von angeregten zweiatomigen Molekülen (Exzimere), die lokalisiert in den Festkörper eingebaut sind (JMRW65). Die Abb. 4.20 soll den Bildungsprozeß der Lumineszenzzentren sowie ihr Emissionsverhalten veranschaulichen.

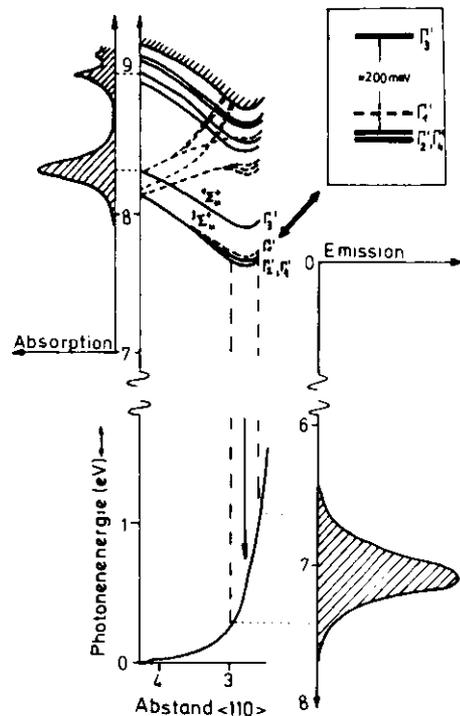


Abb. 4.20: Absorption (links) und Emission (rechts) reiner Edelgase, hier als Beispiel Xe. In der Mitte ist der Potentialverlauf und die Aufspaltung der angeregten Zustände dargestellt. Der stark abstoßende Grundzustand erklärt die Breite der Emissionsbande

Xe wird hier als Beispiel für die anderen Edelgase behandelt. Das Absorptionsspektrum (in Abb. 4.20 links) zeigt die bekannten exzitonischen Strukturen, die bei 8.4 eV einsetzen und gegen die Band-Band-Übergänge konvergieren. Aus den exzitonischen Zuständen erfolgt die Relaxation in die Minima der untersten Potentialkurven (Abb. 4.20 mitte). Die Kurven geben den Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Abstand nächster Nachbarn (in <110> Richtung) an. Nach der Anregung eines Exzitons kommt es mit einem der nächsten Nachbaratome zu der schon erwähnten

Exzimerenbildung. Die vibronische Relaxation (Ma71, Y76) des gebildeten Zentrums führt zu einer Lokalisierung der Anregung ("self-trapped-exziton"). Elektronische Relaxation aus höheren Exzitonenzuständen ($n \geq 1$) führt ebenfalls in die Potentialminima der beiden unteren elektronischen Zustände ($^1, ^3\Sigma_u^+$ in der Molekülnotation). Aus diesen Zuständen erfolgt dann die Emission in den abstoßenden Grundzustand. Der Potentialverlauf des Grundzustands bestimmt die Breite der Emissionsbande (Abb. 4.20 rechts). Nach der Emission kehrt das Gitter in seinen Ausgangszustand zurück. Die beteiligten Gitterrelaxationsprozesse erklären die starke Stokesverschiebung.

Hochenergetische Anregung führt auf zwei Wegen zu den gleichen angeregten Zuständen:

- a) Elektron-Elektron-Streuung in exzitonische Zustände (MBHZ76)
- b) Lokalisierung des erzeugten Loches im Valenzband ("self-trapped-hole") und folgender Elektroneneinfang (Analogie " V_K "-Zentrum in Alkali-halogeniden (K72)).

Die Breite der Emissionsbanden verhindert es bisher, mit spektroskopischen Untersuchungen Aussagen darüber zu machen, aus welchen Zuständen die Übergänge in den Grundzustand erfolgen. Zudem zeigen gruppentheoretische Betrachtungen (M72), daß der $^3\Sigma_u^+$ -Zustand im Festkörper (D_{2h} -Symmetrie) in den Γ'_1 und in die nur wenig getrennten Γ'_2, Γ'_4 -Zustände aufspaltet. Auskunft darüber, aus welchen Zuständen die Emission in den Grundzustand erfolgt, sollten Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs der Lumineszenzintensität geben.

4.4.2 Experimentelle Voraussetzungen

Voruntersuchungen am Speicherring DORIS zeigten, daß der größte Teil der Lumineszenzintensität reiner Edelgase durch eine Lebensdauer gekennzeichnet ist, die sich bei der hohen Wiederholfrequenz des Speicherrings nicht messen läßt.

Deshalb haben wir für diese Untersuchungen eine gepulste Elektronenkanone verwendet. Die Abb. 4.21 zeigt den experimentellen Aufbau. Die anregende Lichtquelle (monochromatisierte Synchrotronstrahlung) ist durch die Elektronenkanone ersetzt. Wir haben sie der Elektronenquelle nachgebaut, die in der Arbeit von N. Schilf (S75) in kontinuierlichem Betrieb verwendet wurde. Wir haben die Elektronenkanone auf Pulsbetrieb umgestellt. Wir erreichten Pulsabschaltzeiten im Bereich von 1 nsec bei einer minimalen Pulsbreite von 5 nsec und einer maximalen Wiederholfrequenz von 20 MHz. Der große Vorteil der Elektronenkanone liegt darin, daß die Pulsfolgefrequenz sowie die Pulsbreite über einen großen Bereich kontinuierlich verstellbar sind. Beide Größen sind bis auf die angegebenen Grenzwerte nur noch von der Wahl des Pulsgenerators abhängig. Auf diese Weise läßt sich die Anregungspulsbreite den zu messenden Lebensdauern optimal anpassen. Ein Rechteckpuls mit sehr steilen Flanken und einer Breite in der Größenordnung der Abklingzeit ist dem Meßproblem am besten angepaßt (H72). Abb. 4.22 zeigt die von uns verwendete Elektronenkanone. Die Elektronenkanone wird mit einer indirekt geheizten Vorratskathode (Valvo L-Kathode \varnothing 3 mm) betrieben. Durch eine Pierce-Optik wird ein großer Raumwinkelbereich der aus der Kathode austretenden Elektronen in einen auf die Probe gerichteten Strahl beschleunigt. Ein Rohrlinsensystem bildet den Strahl auf eine weitere elektrostatische Linse mit einer 1 mm Öffnung ab. Hinter dieser Linse wird der Elektronenstrahl durch den angelegten Rechteckpuls des Pulsgenerators unterbrochen. Die letzten

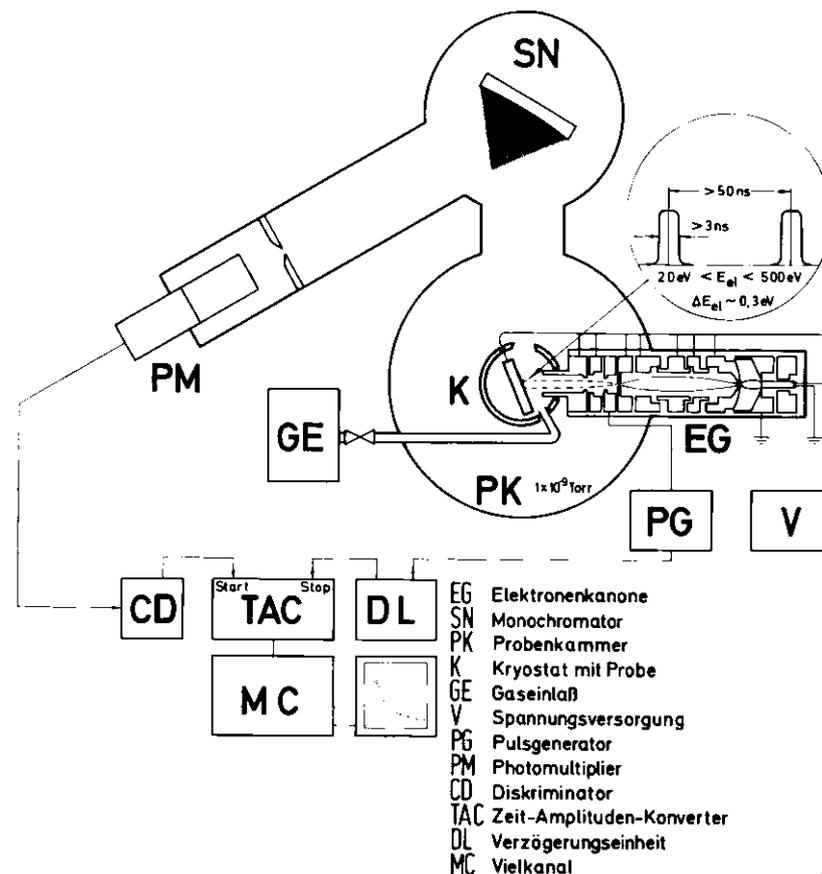


Abb. 4.21: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Lebensdauern reiner Edelgase

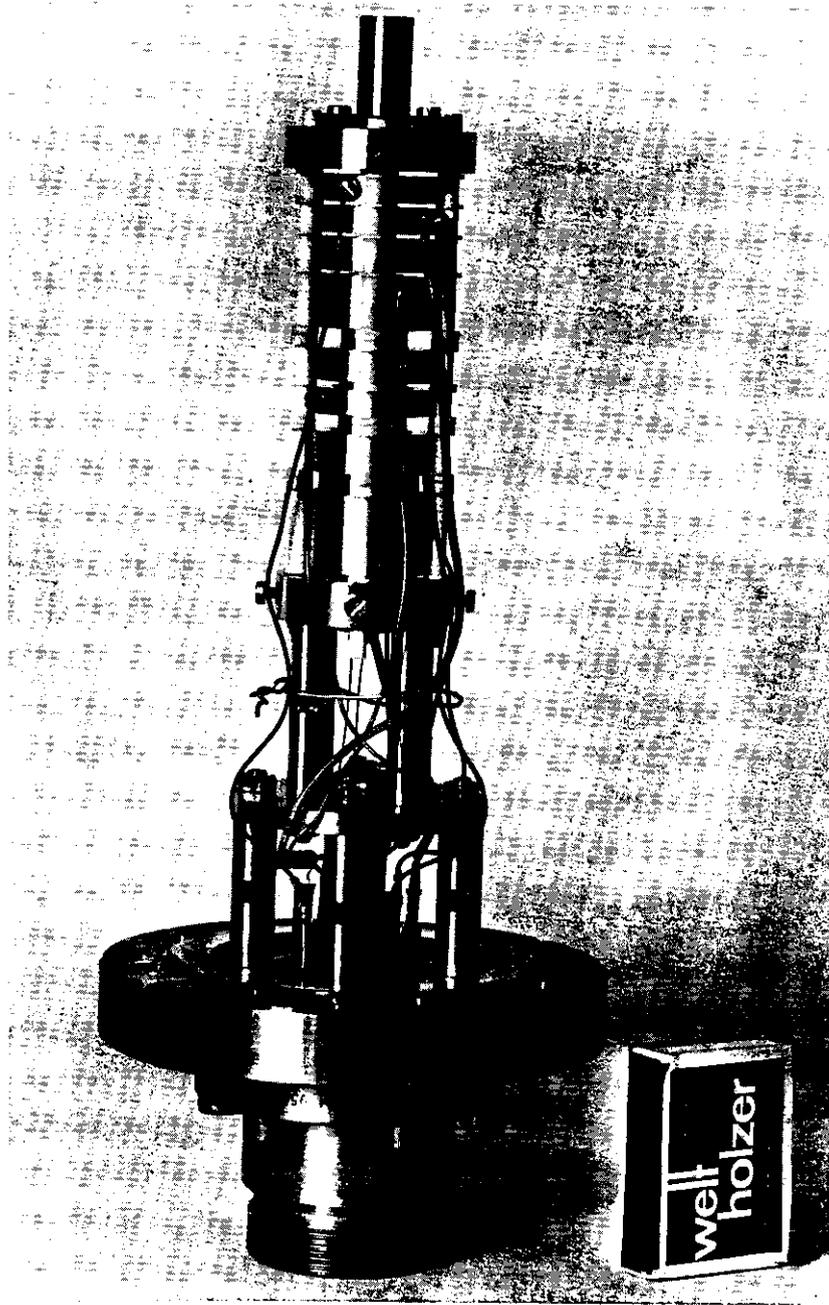


Abb. 4.22: Ansicht der Elektronenkanone mit Halterung. Das Rohr rechts dient zur Durchführung des Elektronenstrahls durch das Kühschild des Kryostaten.

Vor dem Einbau wird über die ganze Kanone noch eine magnetische Abschirmung geschoben

elektrostatischen Linsen bilden die Elektronen auf die Probe ab. Die Endenergie erreichen sie dann an der Probenoberfläche. Die Kathode liegt auf Erdpotential, während die Probe unter positiver Spannung steht. Wir konnten die Proben mit Elektronenenergien zwischen 20 und 1000 eV bei einer Energiehalbwertsbreite von 0.2 eV (S75) anregen. Im ungepulsten Betrieb haben wir auf der Probe Ströme von 20 μA gemessen, die durch das Tastverhältnis des Pulsbetriebs entsprechend vermindert wurden.

Mit der Elektronenquelle steht eine recht intensive Anregungsquelle zur Verfügung ($20 \mu\text{A} \approx 10^{14}$ Elektronen/sec). Der Probenhalter wurde durch ein elektrisch isolierendes LiF-Scheibchen thermisch mit dem Kryostat verbunden.

Die Probenpräparation, der Lumineszenzphotonennachweis und die Messung der zeitlichen Korrelation der Lumineszenzphotonen zum Anregungspuls geschieht nach der in Kapitel 2 beschriebenen Methode. Als Photonendetektor benutzten wir einen Valvo 56 DUVP Quarzfensterphotomultiplier. Der Grund ist die höhere Quantenausbeute im Bereich der Xe_2^* Emission.

Die von uns erreichte Zeitauflösung mit dieser Meßanordnung betrug 1 nsec.

4.4.3 Meßergebnisse und Diskussion

Abb. 4.23 zeigt eine Zusammenstellung unserer ersten zeitaufgelösten Meßergebnisse an reinem Xe (HS277).

Das eingeschobene Bild in Abb. 4.23 rechts oben zeigt drei mit $\sim 100 \text{ \AA}$ Auflösung an reinem Xe gemessene Emissionsspektren. Die Spektren sind hinsichtlich der Quantenausbeute des Photomultipliers korrigiert. Wir beobachten drei Emissionsbänder:

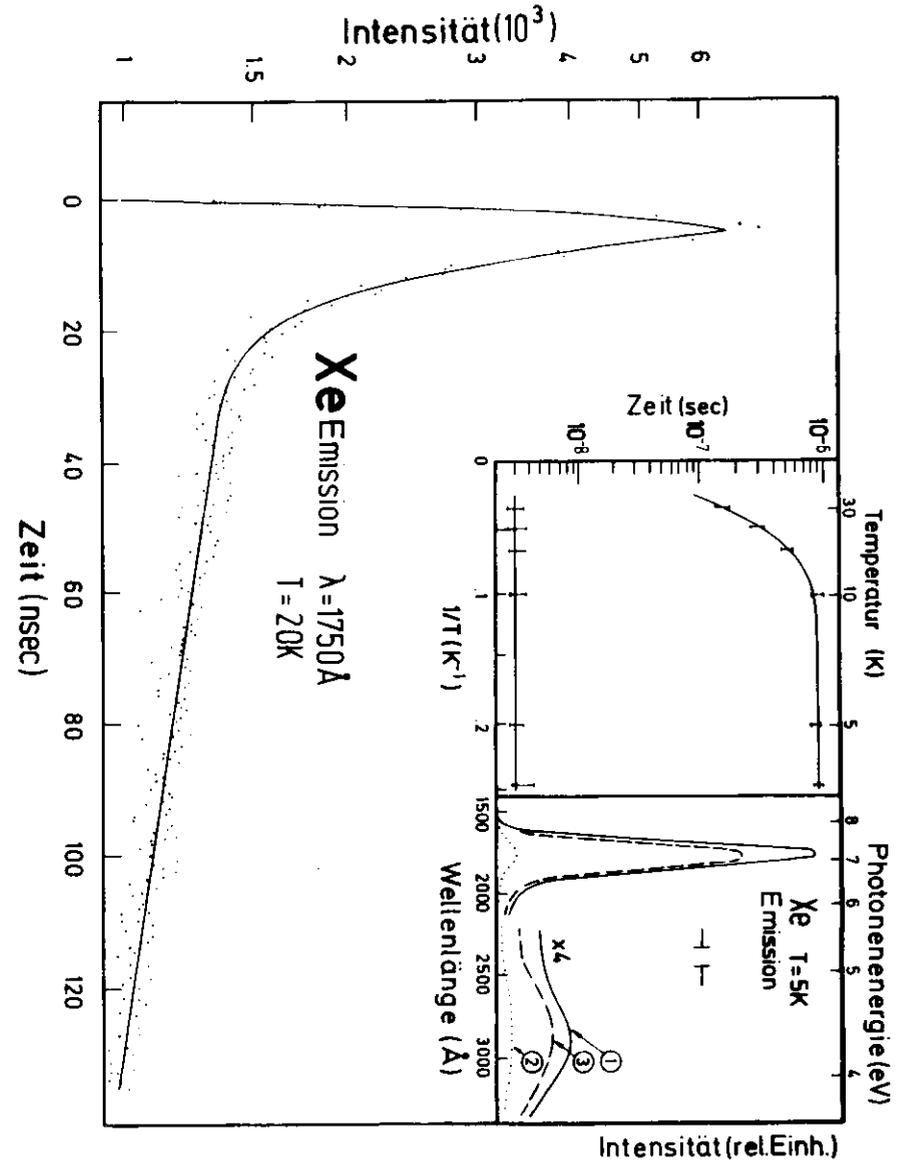


Abb. 4.23: Zeitlicher Verlauf der Lumineszenzintensität von festem Xe nach Anregung mit Elektronen. Der linke Einschub zeigt die Abhängigkeit der langsamen und der schnellen Komponenten in den Abklingkurven von der Proben temperatur. Der rechte Einschub zeigt die Emissionsbanden für einige Zeit nach der Präparation

Die bekannte Xe_2^* -Emission bei 7.1 eV und eine schwache Emission bei 4.3 eV. Die Kurve (1) zeigt den Intensitätsverlauf sofort nach der Probenpräparation. Die Intensität sank nach ca. 30 Minuten auf den Wert, den die Kurve (2) zeigt, während die Kurve (3) die Intensitätszunahme nach erneutem Zudampfen charakterisiert. Alle Kurven wurden bei einer Temperatur von 5°K und einer Elektronenenergie von 300 eV gemessen. In den Spektren wurde keine Abhängigkeit von der Energie der anregenden Elektronen und von Aufladungseffekten durch den Elektronenbeschuß beobachtet. Die Abnahme der Emissionsintensität ist auf Probenkontamination zurückzuführen. Die bei 20°K gemessene Zerfallskurve auf Abb. 4.23 ist typisch für das zeitliche Verhalten der Lumineszenzintensität der 7.1 eV Xe-Emission und der anderen Edelgase. Man erkennt an dieser Kurve sofort, daß zwei Anteile mit unterschiedlich langen Zerfallskonstanten zu der Emissionsbande beitragen.

Wir haben die experimentellen Kurven mit zwei Zerfallskonstanten angepaßt. Durch Berücksichtigung der Breite t_0 der anregenden Elektronenpulse können aus der Anpassung die relativen Intensitäten der Anteile A_1 und A_2 bestimmt werden. Die zur Anpassung verwendete Funktion ist das Ergebnis einer Faltung des Apparatepulses (im wesentlichen der Rechteckpuls der Anregungsquelle) mit den beiden exponentiellen Zerfällen der Lumineszenzzentren:

$$I(t) = \begin{cases} A_1 \{1 - \exp(-t/\tau_1)\} + A_2 \{1 - \exp(-t/\tau_2)\} & 0 \leq t \leq t_0 \\ \underbrace{A_1 \{ \exp(t_0/\tau_1) - 1 \}}_{I_1(t_0)} \cdot \exp(-t/\tau_1) + \underbrace{A_2 \{ \exp(t_0/\tau_2) - 1 \}}_{I_2(t_0)} \cdot \exp(-t/\tau_2) & t > t_0 \end{cases}$$

Die durchgezogene Kurve auf Abb. 4.23 ist eine solche Funktion. Wir haben die Messungen für den Temperaturbereich von 4 bis 30°K durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt das zweite rechts oben eingeschobene Bild auf Abb. 4.23. Das Intensitätsverhältnis $A_1(\tau_1)/A_2(\tau_2)$ ist für alle Messungen 0.05 ± 0.02 . Das heißt, der Lumineszenzanteil mit der langen Zerfallskonstante ist zwanzigmal so intensiv wie der Anteil mit der kurzen Zerfallskonstante.

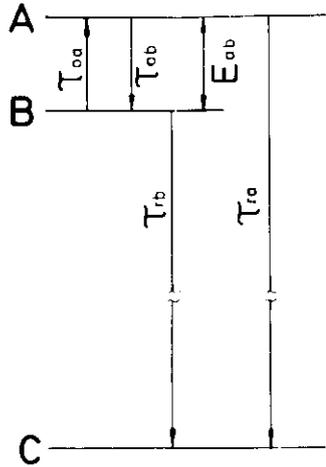
Die Temperaturen wurden über das Gasthermometer des Kryostaten bestimmt. Es ist deshalb möglich, daß die Temperaturangaben, vor allen Dingen bei den tiefen Temperaturen, um ca. 3 bis 5° zu tief angegeben sind.

Wir paßten die beobachtete Temperaturabhängigkeit (temperaturunabhängige kurze Zeitkonstante ($\tau = 3$ nsec) und temperaturabhängige lange Zeitkonstante) mit dem von Fischbach et. al. (FFK73) vorgeschlagenen Modell an. Es beschreibt phononenaktivierte Übergänge zwischen benachbarten Triplet-Energieniveaus in KJ.

Die Abb. 4.24 zeigt das bei diesem Modell verwendete Niveauschema. Die Niveaus A und B sind mit der Energie E_{ab} aufgespalten. Die phononeninduzierten Übergänge werden durch τ_{ob} und τ_{oa} beschrieben. Die Lösung der mit diesen Zeiten aufgestellten Ratengleichungen ergibt zwei Zeitkonstanten:

$$\frac{1}{\tau_{12}} = \frac{1}{2} \left(\bar{n}/\tau_{oa} + 1/\tau_{ob} + (\bar{n} + 1)/\tau_{ob} + 1/\tau_{rb} \right) + \left\{ \frac{1}{4} (\bar{n}/\tau_{oa} + 1/\tau_{ra} + (\bar{n} + 1)/\tau_{ob} + 1/\tau_{rb})^2 + \left((\bar{n} + 1)/\tau_{ob}\tau_{ra} + \bar{n}/\tau_{oa}\tau_{rb} + 1/\tau_{ra}\tau_{rb} \right) \right\}^{1/2}$$

$$\bar{n} = \left(\exp(E_{ba}/kT) - 1 \right)^{-1} \quad (\text{mittlere Phononenbesetzungszahl})$$



Die auf Abb. 4.23 dargestellten temperaturabhängigen Meßwerte wurden mit den beiden errechneten Zerfallskonstanten angepaßt. Als wesentliche Parameter bestimmen die Zeiten τ_{ra} und τ_{rb} sowie die Energieaufspaltung E_{ab} die Anpassung. Als Ergebnisse erhielten wir:

$$E_{ab}: (5 \pm 1) \text{ meV}$$

$$\tau_{ra}: (900 \pm 50) \text{ ns}$$

$$\tau_{rb}: (3 \pm 1) \text{ ns}$$

Das interessante Ergebnis ist, daß wir eine Energieaufspaltung von 5 meV zwischen den beiden Niveaus A und B bestimmt haben.

Abb. 4.24: Niveauschema und Zerfallskonstanten des von Fischbach et. al. (FFK73) an Alkalihalogeniden benutzten Modells

Die Größenordnung dieser Aufspaltung würde zu der Aufspaltung zwischen den Niveaus Γ_1' und Γ_2' , Γ_4' passen. Die kurze Zerfallszeit von 3 nsec paßt jedoch zu keinem der Niveaus, sie würde besser zu dem Γ_3' -Zustand passen ($^1\Sigma_u^+$), da der Übergang von diesem Zustand in den Grundzustand optisch erlaubt ist. Es ist jedoch nicht möglich, die Aufspaltung von 5 meV der Aufspaltung zwischen dem Γ_3' -Zustand und dem Schwerpunkt der anderen Zustände zuzuschreiben.

4.4.4 Neuere Meßergebnisse

Eine Klärung der Zuordnung der Lebensdauern zu den verschiedenen Niveaus brachten die zuerst von Völkl (V77) durchgeführten zeitaufgelösten Emissionsmessungen an Xe. Wir haben gleiche Messungen an Xe, Kr und Ar durchgeführt. Die Abb. 4.25 zeigt zeitaufgelöste Emissionsspektren, die an einer auf 6°K abgekühlten Xe-Probe gemessen wurden. Das Spektrum (B) zeigt das Emissionsverhalten der Xe-Probe, wenn nur Lumineszenzphotonen während des Anregungspulses nachgewiesen werden. Es gibt also den spektralen Verlauf des Emissionsanteils mit der kurzen Lebensdauer wieder.

Das andere Spektrum (A) wurde gemessen, indem nur Photonen nachgewiesen wurden, die mindestens eine μsec nach der Anregung emittiert wurden. Die kurze Zerfallszeit war bis dahin schon abgeklungen. Die beiden Kurven sind $(40 \pm 20) \text{ meV}$ gegeneinander verschoben. Die Emissionskomponente mit der kurzen Lebensdauer ist höherenergetischer. Dieses paßt sehr gut in das Bild des erlaubten Γ_3' ($^1\Sigma_u^+$) Zustands. Die Größenordnung der Aufspaltung ist mit der atomaren $^3P_1 - ^3P_2$ Aufspaltung von ca. 80 meV bei den Edelgasen Ar, Kr und Xe vergleichbar. Bei den Edelgasen Ar und Kr haben wir Aufspaltungen in der gleichen Größenordnung beobachtet wie die Tabelle 4.13 zeigt.

	Aufspaltung Singulett- Triplet (meV)	Γ_3' (nsec)	Anteil mit langen Zeitkonstanten (Zuordnung unklar)	
			(μsec)	(μsec)
Ar	30 ± 20	5	1.1	4
Kr	55 ± 20	8	3.5	10.5 (J78)
Xe	40 ± 20	3	1	?

Tabelle 4.13: Energieaufspaltungen und Lebensdauern der Singulett- und Triplettemissionen

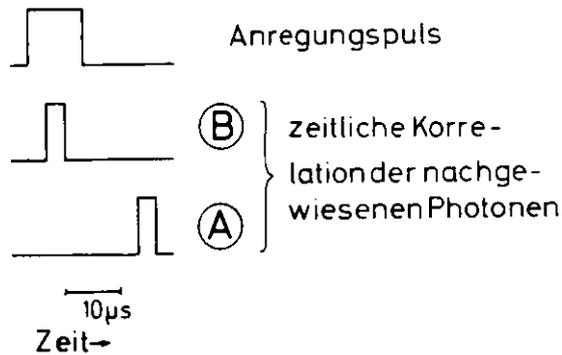
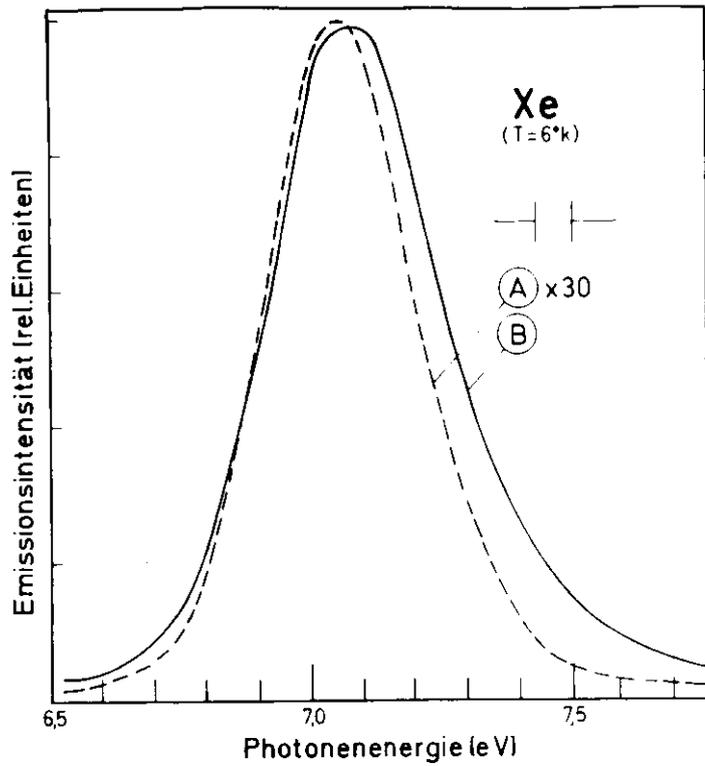


Abb. 4.25: Zeitaufgelöste Emissionsspektren von reinem Xe ($T = 6 \text{ K}$). Spektrum (B) zeigt das Emissionsspektrum während des Anregungspulses. Spektrum (A) zeigt das Emissionsspektrum $10 \mu\text{sec}$ nach der Anregung

Dieses letzte Kapitel hat gezeigt, daß an Xe sicherlich noch weitere Untersuchungen nötig sind, um die Energieaufspaltungen und die strahlenden Lebensdauern der an der Kontinuumemission beteiligten Zustände zu bestimmen. Auch eine neuere Arbeit von Kink et. al. (KLSS77) brachte keine Klärung der Probleme am Xe.

Ähnliches gilt auch für die anderen Edelgase, wie die zusammenfassende Arbeit von Schwentner (Sch77) gezeigt hat.

Zu Klärung der Probleme könnten Messungen bei tieferen Temperaturen ($T < 4\text{K}$) beitragen.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals zeitaufgelöste Lumineszenzuntersuchungen an festen Edelgasen durchgeführt.

Experimentelle Voraussetzungen

Für optische Untersuchungen an festen Edelgasen wurde eine Anordnung von zwei Monochromatoren aufgebaut. Der Primärmonochromator ermöglicht das Anregen der Proben mit monochromatisierten Photonen ($\Delta\lambda = 1 \text{ \AA}$) der Synchrotronstrahlung des Speicherringes DORIS (Energiebereich 2 bis 50 eV). Mit dem Sekundärmonochromator kann das von den Proben emittierte Licht im gleichen Energiebereich (fensterlos) analysiert werden. Mit dieser Anordnung wurden an dotierten Edelgasproben Emissions- und Anregungsspektren gemessen.

Die Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung wurde ausgenutzt, um den zeitlichen Verlauf der Lumineszenzintensität zu untersuchen. Mit dem zum ersten Mal für Lumineszenzuntersuchungen im Vakuum-Ultraviolett-Spektralbereich eingesetzten Doppelchannelplate-Photomultiplier, war es möglich, kurze Lebensdauern von bis zu 50 psec zu bestimmen. Als Meßmethode wurde eine Kombination von Einzelphotonenzählung mit einer zeitlichen Korrelation der emittierten Photonen zum Anregungspuls registrierenden Zeit-Amplituden-Konverter-Vielkanal Anordnung angewendet (single-photon-counting and timing).

Die sehr langen Lebensdauern der reinen Edelgase konnten bei der Zeitstruktur (Wiederholfrequenz 125 MHz) der Synchrotronstrahlung nicht gemessen werden. Die Photonenanregung wurde deshalb durch eine gepulste Elektronenkanone ersetzt. Sie ermöglichte, bei variabler Pulsfrequenz eine Anregung der Proben mit niederenergetischen Elektronen ($E_{\min} \sim 20 \text{ eV}$). Die untere Grenze der Zeitauflösung lag bei 1 nsec.

Experimentelle Ergebnisse

Xe, Kr, Ar in Ne

An, in einer Ne-Matrix isolierten, Xe, Kr und Ar Atomen wurden die ersten optisch angeregten Emissionsspektren gemessen. Neben der Emission der beiden niederenergetischsten Exzitonen ($n = 1, 1'$) tritt bei allen drei Dotierungen eine dritte bisher nicht beobachtete Emission auf. Sie wird auf Grund der Anregungsspektren und der Lebensdauermessungen in Xe dem atomaren $5 d (3/2)_1$ -Zustand, im Kr dem atomaren $4 d (1/2)_1$ -Zustand und in Ar dem $3 d (1/2)_1$ -Zustand zugeordnet.

Die Anregungsspektren der Emissionen bestätigen die von anderen Autoren getroffene Zuordnung der beiden niederenergetischsten Emissionen. Gleichzeitig zeigen die Anregungsspektren, daß effektive Relaxationsprozesse aus den höherenergetischen Zuständen zur Bevölkering der niederenergetischen Zustände, aus denen die Emission erfolgt, führen. Eine Ausnahme bildet hier das Xe $n = 1$ Exziton. In den Grenzen unserer Meßempfindlichkeit beobachten wir keine Relaxation von höheren Anregungszuständen.

Die meisten der in den Anregungsspektren auftretenden Maxima lassen sich durch die aus Absorptionmessungen bekannten Spin-Bahn-aufgespaltenen Exzitonenserien erklären.

Die zeitaufgelösten Lumineszenzmessungen zeigten ein für Kaskadenprozesse typisches zeitliches Abklingen der Lumineszenzintensität. Daraus ergeben sich folgende Informationen:

- Bestimmung der strahlenden Lebensdauern der beobachteten Emissionen. Ein Vergleich der gemessenen Zeiten mit Werten aus Gasmessungen zeigte eine in den Fehlergrenzen gute Übereinstimmung.

- Bestimmung der Relaxationszeiten aus den angeregten Zuständen in die Zustände, aus denen die Emission erfolgt.

Für direkt angeregte Emissionszustände konnte aus der An-
klingzeit wegen der begrenzten Zeitauflösung mit 10 psec
nur ein oberer Grenzwert für die Mediumrelaxation angege-
ben werden. Dieser Grenzwert paßt zu theoretischen Abschät-
zungen der Relaxationszeit.

Zur Bestimmung der Relaxationszeiten aus höher angeregten
Zuständen wurden neben den Lebensdaueremessungen die rela-
tiven Emissionsintensitäten herangezogen.

Die Ergebnisse ließen sich sehr gut in dem atomaren Ener-
gieniveauschema der Dotierungsatome verstehen. Es zeigte
sich auch, daß die strahlungslosen Übergänge gemäß einem
sog. "energy-gap"-Gesetz erfolgten. Die Ergebnisse lassen
sich wie folgt zusammenfassen:

- Strahlungslose Relaxation vom $n = 1'$ Zustand in den
 $n = 1$ Zustand wird nur bei Kr beobachtet. Das Nicht-
auftreten der Relaxation in Xe wird durch den großen
Energieabstand der Zustände erklärt, während in Ar
der Einfluß des elektronischen Matricelements die
Relaxation verhindert.
- Bei Anregung des $n = 2$ Exzitons erfolgt bei allen
drei Dotierungen wegen der zunächst sehr dichten Ni-
veaufolge eine schnelle strahlungslose Relaxation in
die d-Zustände. Die bei den drei Dotierungen beobach-
teten Emissionen treten gerade dort auf, wo die strah-
lungslosen Übergangsraten durch größere Niveauabstän-
de verkleinert werden.

In Xe ermöglicht eine weitere dichte Niveaufolge dann
strahlungslose Relaxation in den $7s'$ -Zustand. Die s-
Zustände in Kr und Ar sind von den p-Zuständen durch
einen größeren Energieabstand getrennt. Wir messen
längere Relaxationszeiten. Ein Vergleich unserer Zei-
ten mit Literaturwerten zeigt, daß die Relaxation von
den p-Zuständen in die s-Zustände strahlend erfolgt.

Kr in Ar

An diesem Mischsystem ergaben die Emissions- und Lebensdauer-
messungen sowie die Anregungsspektren folgende Resultate:

- Bei niedrigen Konzentrationen werden an gut getemper-
ten Schichten die beiden auf atomares Kr zurückführen-
den Emissionen des $n = 1$ bzw. $n = 1'$ Exzitons beobach-
tet. Die Identifizierung erfolgt mit den Anregungsspek-
ten der Emissionen.
- Die Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs der Lumines-
zenzintensität ergeben für das $n = 1$ Exziton, daß der
emittierende Zustand strahlend und strahlungslos ent-
leert wird. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der
Lumineszenzintensität und der Lebensdauer läßt sich
durch einen Multiphononenübergang der Ordnung 16 in den
Kr 3P_2 -Zustand erklären.
- Ein strahlungsloser Übergang $n = 1'$ nach $n = 1$ wird
nicht beobachtet.
- Bei höheren Konzentrationen werden eine größere Anzahl
von Emissionen, wie sie auch von anderen Autoren beob-
achtet wurden, gemessen. Die Anregungsspektren zeigen,

daß neben den beiden atomaren Kr-Emissionen, die aus Untersuchungen an reinen Edelgasen bekannten Exzimeremissionen des Gastes bzw. der Matrix auftreten. Die restlichen Emissionsbanden, in anderen Arbeiten als $(Kr\ Ar)^*$ -Mischmission bezeichnet, zeigen Anregungsspektren und eine Temperaturabhängigkeit, die dieser Interpretation widerspricht. Unsere Messungen legen die Interpretation als Kr-Emission aus einer gestörten Umgebung des Kr-Atoms nahe.

Xe in Ar

An Xe in Ar wurden Emissionsspektren, Anregungsspektren der verschiedenen Emissionen und der zeitliche Verlauf der Lumineszenzintensität gemessen. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Erstmals wird die Emission des $n = 1$ Exzitons beobachtet. Die Identifizierung erfolgt mit Hilfe des Anregungsspektrums.
- Eine weitere höherenergetische Emission wird, wie das Anregungsspektrum zeigt, als Emission des $n = 2$ Zustands identifiziert.
- Strahlungslose Relaxation in den $n = 1$ Zustand findet nicht statt.
- Der $n = 2$ Zustand wird von höherenergetischen Zuständen strahlungslos bevölkert.
- Die von anderen Autoren atomaren Xe-Zuständen zugeschriebenen Emissionen im Bereich vom 8.3 eV konnte einzeln nicht aufgelöst werden. Das Anregungsspektrum zeigt, daß es sich um eine Xe-Emission aus gestörter Umgebung handelt.

Reine Edelgase

An reinem Xe wurden die Zerfallszeiten der breiten Hauptlumineszenzbande (bei verschiedenen Temperaturen) und zeitaufgelöste Emissionsspektren gemessen mit folgenden Ergebnissen:

- Es konnte gezeigt werden, daß sich die breite Emissionsbande aus mindestens zwei unterschiedlich schnell zerfallenden Anteilen zusammensetzt.
- Die kurze Zerfallszeit (Emission des Γ_3' Zustands ($^1\Sigma_u^+$)) zeigt keine Temperaturabhängigkeit.
- Die lange Zerfallszeit (Emission der Γ_1' , Γ_2' , Γ_4' Zustände ($^3\Sigma_u^+$)) zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Die Erklärung der Temperaturabhängigkeit mit dem Modell von Fischbach et. al. führt zu einer Energieaufspaltung der beteiligten Niveaus, die den zeitaufgelösten Emissionsmessungen widerspricht.
- Zeitaufgelöste Emissionsuntersuchungen zeigen, daß die Aufspaltung zwischen den beiden nachgewiesenen Ausgangszuständen der Kontinuumsemission 40 ± 20 meV beträgt.

Die Erklärung der gemessenen Temperaturabhängigkeit steht noch aus. Deshalb sollten an reinen Edelgasen noch Lebensdauermessungen bei Temperaturen kleiner 4° K über einen großen Zeitbereich (10^{-9} bis 10^{-4} sec) durchgeführt werden.

6. Anhang - Kaskadenprozesse - Zerfallskonstanten

Ein Kaskadenprozeß liegt immer dann vor, wenn die Emissionslinien, die man beobachtet, zu ihrer Absorption stokesverschoben sind.

Es sollen zunächst die Ratengleichungen des einfachsten Kaskadenprozesses, der in einem drei Niveau-System vorliegt, behandelt werden.

Im zweiten Abschnitt werden dann die Ratengleichungen für das Vier- und Fünf-Niveausystem angegeben.

6.1 Das drei Niveau-System

Bei einem Photolumineszenzexperiment unter stationären Bedingungen bevölkert man durch Photoabsorption den Zustand (1).

Zusätzlich zum Resonanzübergang ((1) → (0)) wird die stark stokesverschobene Emission des Übergangs (2) → (0) beobachtet. Die Bevölkerung des Niveaus (2) soll strahlungslos erfolgt sein.

Unter der Annahme δ-förmiger Anregung des Zustands (1) gelten die folgenden Differentialgleichungen für die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen $n_{1,2}(t)$:

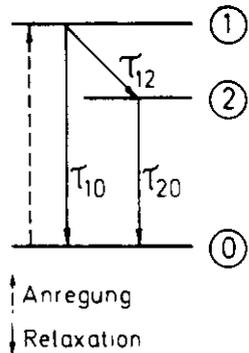


Abb. A 1: Absorption und Emission in einem 3-Niveau-System

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -\frac{n_1(t)}{\tau_1} ; \quad \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{10}} + \frac{1}{\tau_{12}} \quad (A 1)$$

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = -\frac{n_2(t)}{\tau_2} + \frac{n_1(t)}{\tau_{12}} ; \quad \frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_{20}} \quad (A 2)$$

Mit den Anfangsbedingungen $n_1(0) = 1$ und $n_2(0) = 0$ ergibt sich folgendes zeitliche Verhalten für $n_{1,2}(t)$:

$$n_1(t) = \exp(-t/\tau_1) \quad (A 3)$$

$$n_2(t) = \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{(\tau_2 - \tau_1) \cdot \tau_{12}} \cdot (\exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_1)) \quad (A 4)$$

Für die Lumineszenzintensität gilt dann:

$$I_1(t) = \frac{n_1(t)}{\tau_{10}} \quad (A 3.1) ; \quad I_2(t) = \frac{n_2(t)}{\tau_{20}} \quad (A 4.1)$$

Das Ergebnis zeigt, daß selbst bei diesem einfachsten Kaskadenprozeß für $n_2(t)$ kein einfaches exponentielles Abklingen mehr vorliegt. Die Abb. A 2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Lumineszenzintensität der Emission (2) → (0). Man beobachtet ein schnelles Anklingen und ein langsames Abklingen der Emissionsintensität. Die kürzere Zeitkonstante in $n_2(t)$ bestimmt das Anklingen, während das Abklingen von dem längeren t bestimmt wird. Die Zuordnung der Zeitkonstanten zu den beiden Übergängen des 3-Niveau-Systems muß dann aus physikalischen Gesichtspunkten erfolgen. Das Zeitverhalten zeigt, daß es sehr wichtig ist, eine Meßanordnung zu verwenden, die auch ermöglicht, Anklingzeiten zu messen.

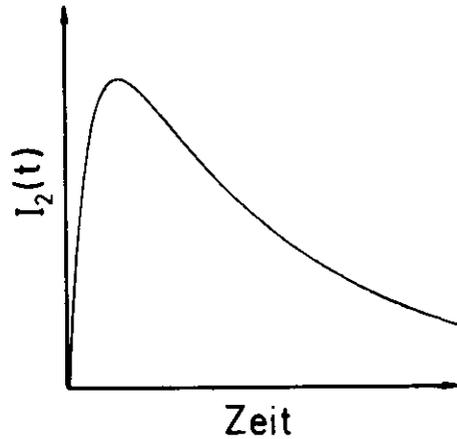


Abb. A 2: Zeitlicher Verlauf der Lumineszenzintensität gemäß Gleichung A4.1

Zu dem selben Ergebnis kommt man auf einfachere Weise, denn die Zahl der zur Zeit t im Anregungszustand (2) befindlichen Zentren ergibt sich aus der Faltung:

$$n_2(t) = \int_0^t \frac{1}{\tau_{12}} \exp(-T/\tau_1) \cdot \exp(-(t-T)/\tau_2) \cdot dT \quad (A 5)$$

Allgemein gilt für Kaskadenprozesse (CBB73), wenn z. B. das Niveau k durch eine Kaskade $a \rightarrow b \rightarrow \dots \rightarrow j \rightarrow k$ bevölkert wird, so ist $I_k(t)$ das Faltungsintegral über die Exponentialfunktionen $g_a, g_b \dots g_k$, die die Bevölkering und die Entvölkering des Zustands k beschreiben.

$$I_k(t) = g_a(t) * g_b(t) * \dots * g_k(t) \quad (A 6)$$

(Der Stern * symbolisiert das Faltungsintegral)

6.2 Das 5-Niveau-System

Die Abb. A 3 zeigt ein 5-Niveau-System mit seinen möglichen Übergängen und den daraus resultierenden Emissionslinien. Das zunächst zu behandelnde 4-Niveau-System ist in dem 5-Niveau-System enthalten.

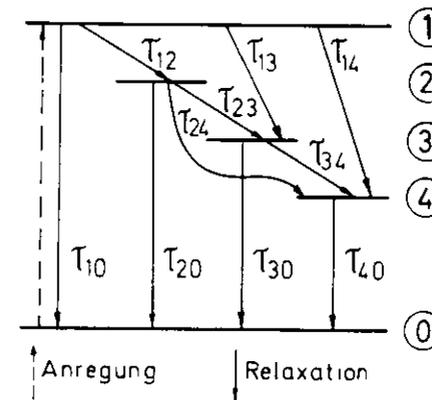


Abb. A 3: Absorption und Emission in einem 5-Niveau-System

Für die meßbaren Zerfallskonstanten gilt:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{10}} + \frac{1}{\tau_{12}} + \frac{1}{\tau_{13}} + \frac{1}{\tau_{14}} \quad (\text{A } 7)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_{20}} + \frac{1}{\tau_{23}} + \frac{1}{\tau_{24}} \quad (\text{A } 8)$$

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{\tau_{30}} + \frac{1}{\tau_{34}} \quad (\text{A } 9)$$

$$\frac{1}{\tau_4} = \frac{1}{\tau_{40}} \quad (\text{A } 10)$$

Der zeitliche Verlauf der Intensität der Emissionen ergibt sich aus den Faltungsintegralen. $I_1(t)$ und $I_2(t)$ sind schon für das 3-Niveau-System angegeben worden. Für beide Funktionen gelten nur die veränderten Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 (A 7, A 8). Für $n_3(t)$ gilt:

$$n_3(t) = \int_0^t \left(\frac{1}{\tau_{13}} n_1(T) + \frac{1}{\tau_{23}} n_2(T) \right) \cdot \exp(-(t-T)/\tau_3) dT \quad (\text{A } 11)$$

$$n_3(t) = C_1 \{ \exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_3) \} - C_2 \{ \exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_3) \} \quad (\text{A } 12)$$

$$C_1 = \frac{R_{13}}{\tau_{13}} + \frac{R_{12} \cdot R_{13}}{\tau_{12} \cdot \tau_{23}} \quad (\text{A } 12.1); \quad C_2 = \frac{R_{12} \cdot R_{23}}{\tau_{12} \cdot \tau_{23}} \quad (\text{A } 12.2)$$

Wir verwendeten die Abkürzung:

$$R_{ij} = \frac{\tau_i \tau_j}{\tau_i - \tau_j}$$

Die Lösung des Faltungsintegrals ergibt für $n_4(t)$:

$$n_4(t) = D_1 \{ \exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_4) \} - D_2 \{ \exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_4) \} + D_3 \{ \exp(-t/\tau_3) - \exp(-t/\tau_4) \} \quad (\text{A } 13)$$

$$\text{mit } D_1 = R_{14} \left(\frac{1}{\tau_{14}} + \frac{R_{12}}{\tau_{24} \tau_{12}} + \frac{C_1}{\tau_{34}} \right) \quad (\text{A } 13.1)$$

$$D_2 = R_{24} \left(\frac{R_{12}}{\tau_{24} \tau_{12}} - \frac{C_1}{\tau_{34}} \right) \quad (\text{A } 13.2)$$

$$D_3 = \frac{R_{34}}{\tau_{34}} (C_2 - C_1) \quad (\text{A } 13.3)$$

Dann sind die zeitlichen Verläufe der Intensität:

$$I_3(t) = \frac{n_3(t)}{\tau_{30}} \quad (\text{A } 14); \quad I_4(t) = \frac{n_4(t)}{\tau_{40}} \quad (\text{A } 15)$$

Für das 4-Niveau-System gelten die Gleichungen A 3.1, A 4.1 und A 14 sowie die Gleichungen A 7 bis A 10 in entsprechend modifizierter Form.

Aus den Lebensdauermessungen lassen sich τ_1 , τ_2 , τ_3 und das Verhältnis C_1/C_2 bestimmen. Die physikalisch interessierenden Größen sind jedoch die strahlenden Lebensdauern τ_{10} , τ_{20} und τ_{30} und die Zerfallszeiten der strahlungslosen Übergänge τ_{12} , τ_{13} und τ_{23} . Alle diese Größen lassen sich bestimmen, wenn man als weitere Meßgröße die Lumineszenzintensität der einzelnen Niveaus hinzunimmt. Die Lumineszenzintensität liegt jedoch nicht als absolute Größe vor. Es werden deshalb die Verhältnisse der Intensitäten gebildet. Die Fläche der Emissionskurve ist ein relatives Maß für die Intensität.

$$F_1 = \int_0^{\infty} n_1(t) dt = \frac{\tau_1}{\tau_{10}} \quad (\text{A 16})$$

$$F_2 = \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_{12} \cdot \tau_{20}} \quad (\text{A 17})$$

$$F_3 = \frac{\tau_1}{\tau_{30}} \left(\frac{\tau_3}{\tau_{13}} + \frac{\tau_3 \cdot \tau_2}{\tau_{12} \cdot \tau_{23}} \right) \quad (\text{A 18}),$$

Die Resonanzemission $I_1(t)$ wurde bei allen von uns durchgeführten Messungen nicht beobachtet.

Das bedeutet für τ_{10} :

$$\tau_{10} = \frac{\tau_1}{F_1} \rightarrow \infty \quad \text{da } F_1 \rightarrow 0$$

Die Bestimmungsgleichungen für die restlichen 5 Zerfallszeiten lauten:

$$\frac{1}{\tau_3} = \lambda_{30} \quad (\text{A 19}) \quad - \quad \text{mit } \tau_i = \frac{1}{\lambda_i}$$

$$\lambda_{12} + \lambda_{13} - A_1 = 0 \quad (\text{A 20})$$

$$\lambda_{20} + \lambda_{23} - A_2 = 0 \quad (\text{A 21})$$

$$\tau_2 \lambda_{12} \lambda_{20} - F_{23} \lambda_{13} - F_{23} \tau_2 \lambda_{12} \lambda_{23} = 0 \quad (\text{A 22})$$

$$A_3 \lambda_{12} \lambda_{23} - \lambda_{13} = 0 \quad (\text{A 23})$$

mit: $A_1 = \frac{1}{\tau_1}$; $A_2 = \frac{1}{\tau_2}$; $F_{23} = F_2/F_3$; $A_3 = R_{23}C_{12} - R_{13}$
und $C_{12} = C_1/C_2$

Lösung:

$$\frac{1}{\lambda_{20}} = \tau_{20} = \tau_2 \left(1 + \frac{1}{(A_2 A_3 + 1) F_{23}} \right) \quad (\text{A 24})$$

$$\frac{1}{\lambda_{23}} = \tau_{23} = \tau_2 \left((A_2 A_3 + 1) F_{23} + 1 \right) \quad (\text{A 25})$$

$$\frac{1}{\lambda_{12}} = \tau_{12} = \tau_1 \left(1 + \frac{A_3}{\tau_{23}} \right) \quad (\text{A 26})$$

$$\frac{1}{\lambda_{13}} = \tau_{13} = \tau_1 \left(1 + \frac{\tau_{23}}{A_3} \right) \quad (\text{A 27})$$

Für das 5-Niveau-System gelten alle bisher abgeleiteten Gleichungen und die Intensitätsbezeichnungen A 16, A 17, A 18 sowie

$$F_4 = \frac{1}{\tau_{40}} \left(D_1(\tau_1 - \tau_4) - D_2(\tau_2 - \tau_4) + D_3(\tau_3 - \tau_4) \right) \quad (\text{A 28})$$

Für τ_{10} soll die gleiche Abschätzung wie für das 4-Niveau-System gelten. Dann sind die Zerfallskonstanten τ_{20} , τ_{30} , τ_{40} , τ_{12} , τ_{13} , τ_{14} , τ_{23} , τ_{24} und τ_{34} zu bestimmen:

$$\tau_4 = \tau_{40} \quad (\text{A 29})$$

$$\lambda_{12} + \lambda_{13} + \lambda_{14} = A_1 \quad (\text{A 30})$$

$$\lambda_{20} + \lambda_{23} + \lambda_{24} = A_2 \quad (\text{A 31})$$

$$\lambda_{30} + \lambda_{34} = A_3 \quad (\text{A 32})$$

$$\tau_2 \lambda_{12} \lambda_{20} + A_4 \lambda_{13} \lambda_{30} + A_5 \lambda_{12} \lambda_{23} \lambda_{30} = 0 \quad (\text{A 33})$$

mit $A_4 = -F_{23} \tau_3$; $A_5 = -F_{23} \tau_2 \tau_3$

$$F_{24}\lambda_{14} + A_6\lambda_{12}\lambda_{24} + A_7\lambda_{13}\lambda_{34} + A_8\lambda_{12}\lambda_{23}\lambda_{34} - \tau_2\lambda_{12}\lambda_{20} = 0 \quad (A\ 34)$$

$$\text{mit } A_6 = \tau_2 F_{24}; \quad A_7 = \tau_3 F_{24}; \quad A_8 = \tau_2 \tau_3 F_{24}$$

$$A_9\lambda_{12}\lambda_{23} = \lambda_{13} \quad \text{mit } A_9 = R_{23}C_{12} - R_{13}; \quad C_{12} = C_1/C_2 \quad (A\ 35)$$

$$A_{10}\lambda_{13}\lambda_{34} + A_{11}\lambda_{12}\lambda_{23}\lambda_{34} + \lambda_{14} + \lambda_{12}\lambda_{24}R_{14} = 0 \quad (A\ 36)$$

$$\text{mit } A_{10} = D_{13}R_{34} + R_{13}; \quad D_{13} = D_1/D_3$$

$$A_{11} = D_{13}R_{34}(R_{13} - R_{23}) + R_{13}R_{14}$$

$$A_{12}\lambda_{13}\lambda_{34} + A_{13}\lambda_{12}\lambda_{23}\lambda_{34} + \lambda_{12}\lambda_{24}R_{24} = 0 \quad (A\ 37)$$

$$\text{mit } A_{12} = D_{23}R_{35}; \quad D_{23} = D_2/D_3; \quad A_{13} = D_{23}R_{34}(R_{13} - R_{23}) + R_{23}R_{24}$$

Mit den folgenden Zusammenfassungen ergeben sich dann die Lösungen für die Zerfallskonstanten:

$$\alpha = (A_6 - R_{15}F_{25}) \cdot \delta$$

$$\beta = (A_7A_9 + A_8) - F_{25}(A_9A_{10} + A_{11})$$

$$\gamma = A_4A_9 + A_5$$

$$\delta = A_9A_{12} + A_{13}$$

$$\tau_{30} = \tau_3 \left(1 + \frac{\gamma}{\frac{\alpha}{R_{24}} - \beta} \right) \quad (A\ 38)$$

$$\tau_{20} = \tau_2 \left(1 - \frac{\tau_2\tau_{30}}{\gamma} + \frac{\delta}{\gamma R_{24}} \left(\frac{\tau_{30}}{\tau_3} - 1 \right) \right) \quad (A\ 39)$$

$$\tau_{23} = \tau_2 \left(1 - \frac{\gamma}{\tau_2\tau_{30}} + \frac{\delta}{R_{24}} \left(\frac{1}{\tau_{30}} - \frac{1}{\tau_3} \right) \right) \quad (A\ 40)$$

$$\tau_{24} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_{20}} - \frac{1}{\tau_{23}}} \quad (A\ 41)$$

$$\tau_{12} = \tau_1 \left\{ 1 + R_{15} \left(\frac{1}{\tau_{20}} - \frac{1}{\tau_2} \right) - \frac{1}{\tau_{23}} \left(\left(\frac{1}{\tau_3} - \frac{1}{\tau_{30}} \right) \cdot (A_9A_{10} + A_{11}) - R_{15} - A_9 \right) \right\} \quad (A\ 42)$$

$$\tau_{13} = \frac{\tau_{12}\tau_{23}}{A_9} \quad (A\ 43)$$

$$\tau_{14} = \tau_1 \frac{\tau_{12} \cdot \tau_{23}}{\tau_{12}\tau_{23} - (\tau_{23} + A_9) \cdot \tau_1} \quad (A\ 44)$$

7. Literaturverzeichnis

- A76 C. Ackermann, Dissertation, Hamburg 1976. Interner Bericht DESY F 41-76/04.
- A77 F. Auzel in "Luminescence of Inorganic Solids" ed. by B. Di Bartolo and D. Pacheco Plenum Press (im Druck).
- ABHSZ76 Ch. Ackermann, R. Brodmann, U. Hahn, A. Suzuki und G. Zimmerer, Phys. Stat. Sol. 74, 579 (1976).
- ABTZHH76 Ch. Ackermann, R. Brodmann, G. Tolkiehn, G. Zimmerer, R. Haensel und U. Hahn, J. of Luminescence 12/13, 315 (1976).
- AE71 Überblick über Kanalelektronenvervielfacher und Mikrokanalscheiben. Acta Electronica 14 No. 1 und No. 2 (1971).
- B65 G. Baldini, Phys. Rev. 137, 508 (1965).
- B66 N. G. Basov, IEEE QE-2, 354 (1966).
- B76 R. Brodmann, Dissertation, Universität Hamburg 1976. Interner Bericht DESY F41-77/02
- BFS73 A. G. Belov, I. Ya. Fugol', E. V. Savchenko, Solid State Commun. 12, 1 (1973).
- BK63 G. Baldini, R. S. Knox, Phys. Rev. Lett. 11, 127 (1963).
- BN77 V. E. Bondybey, A. Nitzan, Phys. Rev. Lett. 38, 889 (1977).
- C71 M. Creuzburg, Solid State Commun. 9, 665 (1971).
- CBB73 S. Cova, M. Bertolaccini, C. Bussolati, Phys. Stat. Sol. (a) 18, 11 (1973).
- DC76 H. Dubost, R. Charneau, Chem. Phys. 12, 407 (1976).
- EJ70 R. Englman, J. Jortner, Mol. Phys. 18, 145 (1970).
- F76 F. K. Fong, "Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases", Springer-Verlag (1976).

- FB75 I. Ya. Fugol', A. G. Belov, Solid State Commun. 17, 1125 (1975).
- FFK73 J. U. Fischbach, D. Fröhlich, M. N. Kabler, J. Luminescence, 6, 29 (1973).
- FJ70 K. F. Freed, J. Jortner, J. Chem. Phys. 52, 6272 (1970).
- FLCM75 F. G. Fong, H. V. Sauer, R. Chilver, M. M. Müller, J. Chem. Phys. 63, 366 (1975).
- FSB74 I. Ya. Fugol', E. V. Savchenko, A. G. Belov, Sol. State Comm. 15, 525 (1974).
- FT77 I. Ya. Fugol', E. I. Tarasova, Fiz. Niz. Temp. 3, 366 (1977).
- G69 R. P. Godwin, Springer Tracts in Modern Physics, 51, 1 (1969).
- GL75 P. F. Gruzdev und A. V. Loginov, Opt. Spectrosc. 38, 611 (1975).
- GRJ73 A. Gedanken, B. Raz, J. Jortner, J. Chem. Phys. 59, 5471 (1973).
- H72 U. Heim in Festkörperprobleme XII, 183 (1972).
- H74 U. Hahn, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1974).
- H76 M. C. Hutley, J. of Phys. E, 9, 513 (1976).
- HSZ77 U. Hahn, N. Schwentner, G. Zimmerer, Optics Commun. 21, 237 (1977).
- HSZ78 U. Hahn, N. Schwentner und G. Zimmerer, in Proc. of the Conf. on Synchrotron Radiation, Instrumentation, and New Developments, Orsay, Sept. 12-14 (1977), Sonderausgabe von "Nuclear Instruments and Methods" (1978).
- HZ76 R. Haensel, G. Zimmerer, in Ref. MQ76 Vol. I, p. 409.
- J74 J. Jortner, Electronic Excitation in Molecular Crystals in: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Ed. E. E. Koch, R. Haensel and C. Kunz, Pergamon-Vieweg, Braunschweig (1974).
- J78 B. Jordan, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1978).

- JMRW65 J. Jortner, L. Meyer, S. A. Rice and E. G. Wilson, J. Chem. Phys. 42, 4250 (1965).
- K72 M. N. Kabler, in Point Defects in Solids, ed. by J. H. Cragford, Jr. und L. M. Slifkin (Plenum Press, New York), 1, Kap. 6, 1972.
- K76 C. Kunz, Experimente mit der Synchrotronstrahlung, Phys. Bl. 32, H.1/2, Jan. 1976.
- KA59 J. Kruger and W. J. Ambs, J. Opt. Soc. Am. 49 1195 (1959).
- KGW74 J. W. Keto, R. E. Gleason, Jr., G. K. Walters, Phys. Rev. Lett. 33, 1365 (1974).
- KLSS77 R. Kink, A. Lohmus, M. Selg und T. Soorik, Phys. Stat. Sol. 84, K61(1977).
- KO72 E. E. Koch, Dissertation, TU München 1972, Interner Bericht DESY F41-72/2.
- L74 F. de la Barre in L'Onde Electrique, 54, 10 (1974).
- L76 R. A. Lilly, J. Opt. Soc. Am. 66, 247 (1976).
- L77 R. Lopez-Delgado in Ref. MQ76 Vol. I.
- LF76 H. V. Lauer Jr., F. K. Fong, J. Chem. Phys. 65, 3108 (1976).
- LLHS76 B. Leskovar, B. Lo, P. R. Hartig, K. Sauer, Rev. Sci. Instrum. 47, 1113 (1976).
- M38 N. F. Mott, Proc. R. Soc. A167, 348 (1938).
- M49 C. E. Moore, "Atomic Energy Levels", Natl. Bur. Std. (U. S.) Circ. No. 467 (1949).
- Ma71 M. Martin, J. Chem. Phys. 54, 3289 (1971).
- M71 B. Meyer, Low Temperature Spectroscopy, American Elsevier Publishing Company Inc. New York 1971.
- M72 A. G. Molchanov Fiz. Tverd. Tela Kratkie. Soobshch. Fiz. 4, 9 (1972).
- M76 H. Möller, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1976.
- MBHZ76 H. Möller, R. Brodmann, U. Hahn und G. Zimmerer, Solid State Commun. 20, 401 (1976).

MD70 T. Miyakawa, D. L. Dexter, Phys. Rev. 1, 2961 (1970).

MRPWLS77 E. Matthias, R. A. Rosebern, E. D. Poliakoff, M. G. White, S.-T. Lee und D. A. Shirley, wird veröffentlicht.

MQ76 Proc. of the Intern. Summer School on Synchrotron Radiation Research (Alghero 1976) ed by A. N. Mancini und I. F. Quercia, Intern. College on Applied Physics and Instituto Nazionale de Fisica.

NMN74 T. Nanba, N. Miura, N. Nagasawa, J. Phys. Soc. Jap. 36, 158 (1974).

NMJ75 A. Nitzan, S. Mukamel, J. Jortner, J. Chem. Phys. 63, 200 (1975).

NNU74 T. Nanba, N. Nagasawa und M. Ueta, J. Phys. Soc. Jap. 37, 1031 (1974).

O64 R. Orbach, Phys. Rev. 133, 34 A, (1964).

P58 W. B. Person, J. Chem. Phys. 28, 319 (1958).

P72 S. K. Poultney, Überblick in Advances in Electronics and Electron Physics, 31, Academic Press, New York (1972).

P75 D. Pudewill, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1975, Interner Bericht DESY F41-75/O8.

P77 Pätzold pers. Mitteilung.

PM67 W. D. Partlow, H. W. Moos, Phys. Rev. 157, 252 (1967).

PHSSSK76 D. Pudewill, F.-J. Himpfel, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski und E. E. Koch, Phys. Stat. Sol. 74, 485 (1976).

PHSSSKJ76 D. Pudewill, F. J. Himpfel, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski, E. E. Koch, J. Jortner, J. Chem. Phys. 65, 5227 (1976).

RGS76 Rare Gas Solids, ed. by M. K. Klein und J. A. Venables, Academic Press, New York, London, Vol. I (1976); Vol. II (1978).

RM68 L. A. Riseberg, H. W. Moos, Phys. Rev. 174, 429 (1968).

S67 J. A. R. Samson in Techniques of Vakuum Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York (1967).

S75 N. Schild, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1975.

S76 V. Saile, Dissertation, Universität München 1976.

S77 B. Sonntag in Ref. RGS Vol. II, Kapitel 19.

Sch77 N. Schwentner in "Luminescence of Inorganic Solids", ed. by B. Di Bartolo and De. Pacheco, Plenum Press (im Druck).

SF75 C. W. Struck, W. H. Fonger, J. Luminescence 10, 1 (1975).

SKK77 T. Suemoto, Y. Kondo und H. Kanzaki, Phys. Lett. 61A, 131 (1977).

SKKV W. Schulze, D. M. Kolb, G. Klipping, "The density of cryopumped gases" Fifth International Cryogenic Engineering Conference.

SSC77 R. Schörner, E. Schuberth, M. Creuzburg, in Ref. VUV 77.

SSK77 V. Saile, W. Steinmann und E. E. Koch, in Ref. VUV 77, 1, 199.

V77 G. Völkel, Diplomarbeit, Regensburg 1977.

VDJS72 R. S. Van Dyk, Jr., Ch. E. Johnson und H. A. Stuart, Phys. Rev. A5, 991 (1972).

VUV77 vth International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Extended Abstracts, ed. by M. C. Castex, M. Pouey und N. Poney, Montpellier, Sept. 5. - 9. 1977.

W67 M. J. Weber, Phys. Rev. 156, 231 (1967).

W68 M. J. Weber, Phys. Rev. 171, 283 (1968).

W73 M. J. Weber, Phys. Rev. 138, 54 (1973).

WSM69 W. L. Wiese, M. W. Smith, B. M. Miles in Atomic Transition Probabilities, II (Na-Ca), 192, NSRDS-NBS 22 (1969).

- Y76 V. Yakhot, Chem. Phys. 14, 441 (1976).
- Z76 G. Zimmerer in Ref. MQ77, Vol. I, p. 433 und
Int. Report DESY F41-76/10 (1976).
- Z77 G. Zimmerer in "Luminescence of Inorganic Solids"
ed. by B. Di Bartolo and D. Pacheco, Plenum Press
(im Druck).

Die vorliegende Arbeit entstand am Deutschen Elektronen-
Synchrotron DESY in Hamburg innerhalb der Forschungsgruppe
F41 in den Jahren 1975 - 1978.

Den Herren Prof. Dr. R. Haensel und Prof. Dr. G. Zimmerer
danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

Einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit hat Herr
Dr. N. Schwentner geleistet. Für seine freundschaftliche
Hilfe bei der Lösung physikalischer Probleme danke ich ihm.

Viele Mitglieder der Gruppe F41, des Instituts für Experi-
mentalphysik der Universität Kiel und des II. Instituts für
Experimentalphysik der Universität Hamburg haben mit Rat-
schlägen, Diskussionen und technischen Hilfen die Arbeit ge-
fördert. Dafür danke ich ihnen. Namentlich möchte ich den
Herren Dr. R. Brodmann, R. Gerlach, B. Jordan, R. Kanese,
Dipl.-Phys. A. Quirin und Dr. V. Saile für ihre Hilfe Dank
sagen.

Herrn Dipl.-Phys. N. Schilf verdanke ich die Pläne für die
Elektronenkanone. Für die Entwicklung des Diskriminators
zur Ausführung der Lebensdauermessungen danke ich Herrn
K. Geske vom II. Institut für Experimentalphysik.

Bei der Fertigstellung der Arbeit half Herr J. Schmidt durch
Photoarbeiten. Bei der Anfertigung der Abbildungen war mir
meine Frau Monika behilflich. Meine Schwester E. Hahn über-
nahm die mühevollen Schreibarbeit. Dafür möchte ich ihnen
herzlich danken.