

Internen Bericht
DESY F41
HASYLAB 80/12
Oktober 1980

ENERGIEDISSIPATION IN FESTEN UND FLÜSSIGEN EDELGASEN

Eigentum der Property of	DESY	Bibliothek library
Zugang: Accessions:	22. DEZ. 1980	
Leihfrist: Loan period:	7	Tage days

von

Nikolaus Schwentner

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

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

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

ENERGIEDISSIPATION IN FESTEN UND
FLÜSSIGEN EDELGASEN

Habilitationsschrift
zur Erlangung der *venia legendi*
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Nikolaus Schwentner
Kiel 1979

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Einführung	
2.1 Phononenenergien und elektronische Struktur	8
2.2 Relaxationsprozesse in festen Edelgasen	11
2.3 Besondere Bedingungen für die Energiedissipation in kondensierten Edelgasen	25
3. Probenpräparation und Untersuchungsmethoden	28
4. Die emittierenden Zustände und ihre Lebensdauern	36
4.1 Feste Edelgase: Neon, Argon, Krypton, Xenon	36
4.2 Flüssige Edelgase: Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon	52
5. Relaxation in freien und lokalisierten Exziton-zuständen von reinen Edelgasen	60
6. Relaxation in angeregten Zuständen von Gastatomen	72
6.1 Argon, Krypton und Xenon Gastatome in fester Neon Matrix	73
6.2 Krypton und Xenon Gastatome in fester Argon Matrix und Xenon Gastatome in fester Krypton Matrix	83
7. Energieübertragungsprozesse in festen Edelgasen	87
7.1 Energieübertrag zu Grenzflächen	90
7.2 Energieübertrag zu Gastatomen	95
8. Transport freier Elektronen und Erzeugung von Elektron-Loch Paaren	103
8.1 Einige Ansätze zur Beschreibung der Streuung von Elektronen	106
8.2 Elektron-Phonon Streuung	114
8.3 Einsatz der Elektron-Elektron Streuung	120
8.4 Energieabhängigkeit der freien Weglänge für Elektron-Elektron Streuung	126
8.5 Erzeugung von Elektron-Loch Paaren durch hoch energetische Teilchen	130
Literaturverzeichnis	133

1. Einleitung

Die Entdeckung der Edelgase war eng verbunden mit dem Studium der Zusammensetzung der Luft. 1755 wurde das erste Gas - Kohlendioxid - entdeckt. Bereits 1775 schätzte Cavendish ab, daß neben 79,16 % Stickstoff und 20,84 % Sauerstoff weitere Gase mit einem Anteil von höchstens 1/120 in Luft enthalten sind. Der wesentliche Anteil dieses Restes, die Edelgase, entging den Wissenschaftlern noch für hundert Jahre. Es bedurfte der Zusammenarbeit von Lord Rayleigh und W. Ramsay, um einen schweren Anteil in der Luft zu isolieren. In einer Reihe von Experimenten wiesen sie nach, daß es sich um ein neues, inertes Element mit dem Atomgewicht 42 handelt. Bei der Vorstellung dieses neuen Elements im Jahre 1895 wurde bereits von K. Olszewski über seine Verflüssigung und Verfestigung berichtet. Für die Entdeckung von Argon wurde 1904 der Nobelpreis für Physik an Lord Rayleigh und der für Chemie an Ramsay verliehen. Gegen den Widerstand von Mendeléeew wurde dem Periodensystem eine neue Spalte für die inerten Edelgase hinzugefügt. Damit war der Bann gebrochen. Noch 1895 wurde Helium, 1898 Krypton, Neon und Xenon und bereits 1900 das radioaktive Radon gefunden. Bis zur Jahrhundertwende waren die Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe verflüssigt und verfestigt worden; 1903 wurde Ra und 1908 auch He verflüssigt.

Aus heutiger Sicht verbinden wir mit der Stellung der Edelgase im Periodensystem bereits ihre wesentlichen Eigenschaften. Durch die abgeschlossenen Elektronenschalen sind die Edelgase chemisch inert. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen ergibt sich durch die schwache, kurzreichweitige, radiale Van der Waals Anziehung. Wie zu erwarten, kristallisieren die Edelgase in der dichtesten Kugelpackung. Die Elektronen sind stark an die Atomrümpfe gebunden, entsprechend ist der Abstand zu den ersten elektronisch angeregten Zuständen sehr groß (~ 10 eV). Für thermische Energien und für die Bindung im Kristall genügt es, den Grundzustand der Elektronen zu berücksichtigen.

Die interatomaren Kräfte sollten im wesentlichen durch Zweikörper-Kräfte beschreibbar sein. Die Parameter der Wechselwirkungspotentiale sind durch unabhängige Messungen in der Gasphase zugänglich. Diese Eigenschaften legen es nahe, daß feste Edelgase ideal für theoretische Studien sein sollten. Das einzige wesentliche Hindernis scheint zu sein, daß die Edelgase erst bei tiefen Temperaturen kondensieren und dadurch experimentelle Schwierigkeiten bereiten. Trotzdem standen zunächst experimentelle Untersuchungen im Vordergrund. Seit der ersten Präparation fester Edelgase wurden kontinuierlich bessere experimentelle Werte für die Struktur, die Zustandsgleichung und für die dynamischen Größen (Wärmeleitung und Schallgeschwindigkeit) der festen Edelgase ermittelt. Obwohl die Grundkonzeption der Theorie der Festkörper bereits in den zwanziger und dreißiger Jahren entwickelt wurde, blieben bereits mögliche Anwendungen auf die festen Edelgase aus. Erst nach dem zweiten Weltkrieg wurde mit einem Schwerpunkt auf der harmonischen Theorie der Festkörper der Modellcharakter der festen Edelgase erkannt und die Vorhersagen der harmonischen Theorie an diesen Festkörpern überprüft. In den letzten drei Jahrzehnten wurde eine Fülle von theoretischen Modellen entwickelt. Einen Überblick gibt der erste Band von "Rare Gas Solids" (Klein und Venables, 1976). Im zweiten Band (1977) werden die experimentellen Arbeiten zu diesem Problem referiert. Es zeigt sich, daß feste Edelgase keineswegs einfache Modellsubstanzen für gitterdynamische Theorien sind. Ein Grund sind starke, anharmonische Effekte, die im Van der Waals Potential begründet sind. Entsprechend kommt G.K. Horton in seiner Einleitung zu der Serie "Rare Gas Solids" zu dem Schluß: "A simple, unified and reliable theory of rare gas solids is still to come. It seems incredible to think that no lattice dynamical theory applicable to solid Ne can be found in any of the standard condensed matter textbooks ... Beyond rare gas solids, of course, await hydrogen and methane and all the other molecular crystals with increasingly complicated crystal structure and intermolecular forces."

Diese Betrachtungen beziehen sich auf den Grundzustand, dessen Potentialkurve für ein typisches Edelgas durch das schwach bindende Van der Waals Minimum und den stark abstoßenden Zweig bei kleineren Abständen gekennzeichnet ist (Abb. 1.1). Der Gleichgewichtsabstand r_0 der Edelgasmoleküle stimmt mit dem Abstand nächster Nachbarn im Edelgaskristall r_K überein. Der geringen Tiefe D_0 des Potentialtopfes im Molekül entspricht im Kristall die schwache Bindung D_K der Atome (Tabelle 2.1).

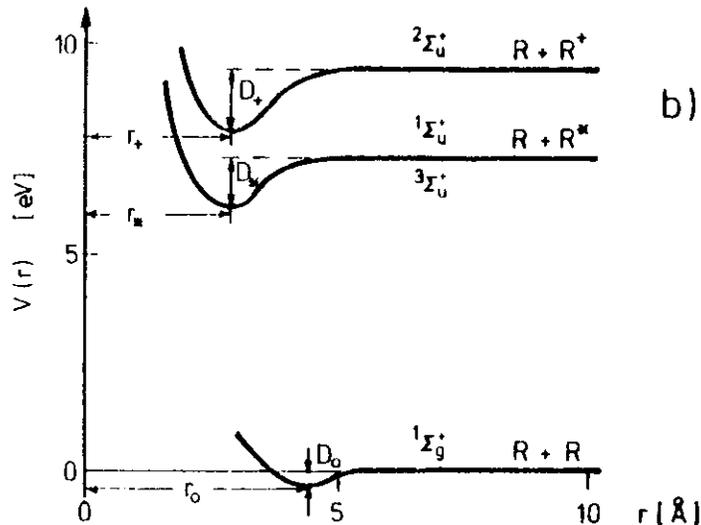


Abb. 1.1: Schematische Edelgasmolekülpotentialkurven

Das chemische Verhalten eines Edelgasatoms wandelt sich völlig, wenn es ionisiert wird. Durch das fehlende Elektron bildet es ein Radikal und ist in der Lage, mit einer Reihe von Elementen zu reagieren. Unter anderem bilden sich aus dem Edelgasion R^+ stark gebundene Molekülionen R_2^+ mit einer Bindungsenergie D_+ von 1-2 eV und einem wesentlich gegenüber dem Grund-

zustand verkleinertem Gleichgewichtsabstand r_+ . Ergänzt man dieses ionisierte Molekül um das fehlende Elektron, so sind angeregte Zustände R_2^* möglich, bei denen das Elektron auf einer weiten Bahn das R_2^+ Zentrum umkreist. Die Bindung zwischen R^+ und R wird kaum gestört (Mulliken 1970). Die Potentialkurven dieser Rydbergzustände sind denen der R_2^+ Molekülionen sehr ähnlich (Abb. 1.1, Tabelle 2.1). Angeregte zweiatomige Moleküle dieser Art werden Exzimer genannt. Das angeregte Molekül R_2^* kann strahlend zu zwei Atomen im Grundzustand zerfallen. Da sich beide Atome auf dem abstoßenden Zweig des Grundzustandes befinden, laufen sie sehr schnell auseinander. Der Grundzustand im Abstand r_+ ist sehr kurzlebig und Inversion ist bereits durch ein angeregtes Molekül gegeben. Durch Elektronenanregung läßt sich auch eine hohe Dichte von angeregten Zuständen erreichen. Die erfolgreiche Verwendung von Edelgasexzimeren für Hochleistungslaser im vakuumultraviolettem Spektralbereich (Rhodes 1979) hatte ein starkes Interesse an den Eigenschaften der Edelgasexzimer zur Folge.

Befindet sich ein ionisiertes oder angeregtes Edelgasatom im Kristallverband eines Edelgaskristalles, so wird es zu den benachbarten Atomen eine starke attraktive Wechselwirkung geben. Die Frage ist zunächst, ob sich durch die symmetrische Anordnung die Kräfte kompensieren. Die Experimente zeigen, daß sich neben anderen Zentren in starkem Maße molekülartige Zentren R_2^* bilden. Der Abstand zum nächsten Nachbarn reduziert sich in R_2^* Zentren typischerweise von 4 Å auf 3 Å, d.h. um 30 %. Diese starken Strukturveränderungen werden durch zwei charakteristische Eigenschaften der festen Edelgase begünstigt:

- beim Übergang vom Grundzustand zum angeregten Zustand schlägt das chemische Verhalten von inert zu stark bindend um.
- Edelgaskristalle sind durch die schwache Bindung im Grundzustand außerordentlich weich, so daß sie der Umordnung wenig Widerstand entgegen setzen.

In Festkörpern wird durch strahlungslose Prozesse ein Teil der elektronischen Anregungsenergie in Wärme, d.h. in Gitterschwingungen umgesetzt, bevor in Konkurrenz dazu der Rest als Lumineszenzlicht ausgestrahlt wird. Die Wechselwirkung der angeregten (ionisierten) Atome mit den umgebenen Kristallatomen ist entscheidend für die Art und Weise und für die Effektivität mit der ein Teil der Anregungsenergie durch strahlungslose Prozesse aufgebraucht wird. Von der Untersuchung dieser Prozesse in festen Edelgasen kann man wegen der starken Änderung der Wechselwirkung beim Übergang vom Grundzustand zum angeregten Zustand und wegen der besonderen elektronischen Eigenschaften grundlegende Aussagen für die Dissipation elektronischer Anregungsenergie in Festkörpern erwarten.

Diese Arbeit behandelt die "Energiedissipation in festen und flüssigen Edelgasen". Sie ist mein Anteil zu einem gemeinsamen Artikel mit Professor J. Jortner und Dr. E.E. Koch, der dem allgemeineren Problem "Electronic Excitations in Rare Gas Alloys and Liquids" gewidmet ist. Dieser Beitrag wird im 3. Band von "Rare Gas Solids" erscheinen. Er reiht sich ein in eine Serie von Artikeln, die sich mit dem elektronisch angeregten Zustand von festen Edelgasen befassen. Im 1. Band erschien von Rössler: "Bandstructure and Excitons", im 2. Band erschien von Sonntag: "Dielectric and Optical Properties" und von Spear und LeComber: "Electronic Transport Properties". In unserem Artikel werden, neben der Energiedissipation, neuere Ergebnisse zur elektronischen Struktur von festen und flüssigen, reinen und dotierten Edelgasen sowie zum Metall-Isolator-Übergang in Edelgas-Metall Mischungen diskutiert und ein theoretisches Konzept zu dynamischen Prozessen in festen Edelgasen vorgestellt. Da dieser Rahmen hier nicht vorliegt, wird in einer Einführung die elektronische Struktur der festen Edelgase kurz referiert und ihr Bezug zur Energiedissipation erläutert.

Unter Energiedissipation sollen im folgenden zwei Prozesse verstanden werden, deren Ablauf eng miteinander verknüpft ist:

- die Verteilung von elektronischer Anregungsenergie, ausgehend

vom Anregungsort über die Probe und
- die Relaxation von höher angeregten elektronischen Zuständen zu energetisch tieferliegenden elektronischen Zuständen.

Trotz intensiven Bemühungen steht eine geschlossene theoretische Behandlung, welche die beteiligten elektronischen Zustände, ihre Energien und die Ratenkonstanten für die Dissipation liefern würde, noch aus. Für Teilbereiche gibt es hoffnungsvolle Ansätze. Speziell der Bereich der strahlungslosen Prozesse steht zur Zeit im Blickpunkt zahlreicher theoretischer Arbeiten. Doch ist auch bei Vorgabe der wesentlichen elektronischen Zustände eine Angabe auch nur der Größenordnung der Ratenkonstanten oft nicht möglich. Aber für viele Teilbereiche wurden "Regeln" erarbeitet, die Trends vorhersagen können. In dieser Situation ist es notwendig, durch Experimente ein sicheres und möglichst umfassendes Fundament zu legen, um die theoretischen Konzepte für die Teilbereiche zu prüfen und die Voraussetzungen für eine umfassende theoretische Beschreibung zu schaffen.

Aus diesem Grunde soll hier ein möglichst vollständiger Überblick über experimentelle Ergebnisse bezüglich der Energiedissipation in festen und flüssigen Edelgasen (He, Ne, Ar, Kr, Xe) gegeben werden.

Im 2. Kapitel werden die Phononenspektren und die angeregten elektronischen Zustände der festen Edelgase kurz erläutert. Anhand eines Schemas für die Stufen der Relaxation werden die wesentlichen strahlenden und strahlungslosen Relaxationsprozesse vorgestellt. Die außergewöhnlichen Bedingungen für strahlungslose Relaxationsprozesse, bedingt durch die besondere Kristallstruktur und elektronische Struktur der festen Edelgase, werden angesprochen.

Das 3. Kapitel enthält einige Bemerkungen zur Probenpräparation und zu experimentellen Untersuchungsmethoden.

Im 4. Kapitel werden mit Hilfe von Lumineszenzspektren die emittierenden Zustände und die Bildung von lokalisierten Zentren untersucht. Die Prozesse, welche die Bevölkerung der verschiedenen Zentren steuern und die Lebensdauern der Zentren bestimmen, werden diskutiert.

Im 5. Kapitel werden die konkurrierenden Relaxationsprozesse in höher angeregten elektronischen Zuständen von reinen Edelgasen behandelt.

Im 6. Kapitel wird die Relaxation in höher angeregten Zuständen von Edelgasatomen, die in eine feste Edelgasmatrix eingebettet sind, studiert.

Im 7. Kapitel wird die Konkurrenz von energetischer Relaxation und von Wanderung der Anregungsenergie im Edelgaskristall anhand von Energieübertragungsprozessen diskutiert. Als Sonden für die Reichweite von Energieübertragungsprozessen werden Gastatome und Grenzflächen benutzt.

Im 8. Kapitel werden die Energieverlustmechanismen für freie Elektronen und ihr Einfluß sowohl auf die Reichweite der Elektronen als auch auf die Effizienz für die Erzeugung von Elektron-Hoch Paaren diskutiert.

Die Schwerpunkte meiner eigenen Originalarbeiten auf diesem Gebiet lagen auf Untersuchungen der elektronischen Struktur von reinen und dotierten Edelgasen, der Relaxation von angeregten Edelgasgastatomen in Matrizen, der Energieübertragungsprozesse in reinen und dotierten Edelgasen und der Energieverlustprozesse von freien Elektronen. Diese Arbeiten werden fortgesetzt durch die Untersuchung von Relaxationsprozessen in angeregten Zuständen von einfachen Molekülen wie H_2 , N_2 , O_2 , NO etc. in festen Edelgasmatrizen mit zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie und durch transiente Absorptionsspektroskopie in angeregten Zuständen von reinen und dotierten Edelgaskristallen.

2. Einführung

2.1 Phononenenergien und elektronische Struktur

Die schwache Bindung der Edelgase im Grundzustand bewirkt, daß Edelgaskristalle sehr weich und die Energien der Gitterschwingungen (Phononen) sehr klein sind. Außerdem treten in Edelgaskristallen mit der normalerweise vorliegenden fcc Struktur nur akustische Phononen auf. In Tabelle 2.1 werden die maximalen Phononenenergien aus den Phononendispersionskurven mit den Dissoziationsenergien von Edelgasmolekülen sowie die Gleichgewichtsabstände der Moleküle mit dem nächsten Nachbarabstand im Festkörper verglichen. Als Kontrast dazu sind auch die Dissoziationsenergien der niedrigsten angeregten und ionisierten Edelgasmolekülzustände und die zugehörigen Gleichgewichtsabstände angegeben.

Die experimentellen Untersuchungen (Zusammenfassung von B. Sonntag 1977) der elektronisch angeregten Zustände sind recht jungen Datums; sie begannen in den sechziger Jahren. Charakteristisch für die optischen Absorptionsspektren fester Edelgase ist ein transparenter Bereich, der sich je nach Edelgas bis zu 10 - 20 eV erstreckt. Bei höheren Energien werden Strukturen beobachtet, die als Exzitonserien interpretiert werden (Tabelle 2.2). Die daran anschließenden Kontinuumsübergänge zeigen eine vergleichsweise schwache Modulation. Mit Hilfe der Energieverteilung von Photoelektronen wurde auch die Breite und Struktur der Valenzbänder untersucht (Schwentner et al. 1975) (Tabelle 2.2). Die festen Edelgase zeigen das Verhalten von extremen Isolatoren mit einem großen Bandabstand, ausgeprägten Exzitonserien und schmalen Valenzbändern.

Parallel zu den Experimenten wurden, ausgehend von mehreren Schulen, die angeregten Zustände auch theoretisch behandelt (U. Rössler 1976) und die Struktur der Valenzbänder und der Leitungsbänder berechnet. Die starke Bindung der Elektronen an die Atome (~ 10 eV) im Vergleich zur Bindungsenergie der Atome im Festkörper (~ 0.1 eV) hat eine hohe Barriere zwischen den

Tabelle 2.1 Einige Strukturdaten der festen Edelgase und der Edelgasmoleküle. T_0 : Schmelzpunkt; $\hbar\omega_p$: größte transversal-akustische TA(X) und longitudinal-akustische LA(X) Phononenenergie; D_K : Bindungsenergie im Kristall; D_0 , D_m , D_+ : Dissoziationsenergien im Molekül (Abb. 1.1); r_K : nächster Nachbarabstand im Kristall; r_0 , r_m , r_+ : Gleichgewichtsabstände im Molekül (Abb. 1.1).

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
T_0 (K) ^{a)} (bei 760 Torr)		24.6	83.7	115.8	161.3
$\hbar\omega_p$ (eV) ^{a)} TA(X) LA(X)		0.0046 0.0068	0.0059 0.0086	0.0043 0.0062	0.0038 0.0054
D_K (eV/Atom) ^{d)}		0.02	0.08	0.116	0.17
D_0 (eV) ^{c)}	0.00095	0.0036	0.0012	0.0017	0.0024
D_m (eV)	2.5 ^d	0.5 ^e	0.68 ^f		0.79 ^g
D_+ (eV)	2.67 ^h	1.2 ^e	1.25 ^h	1.15 ⁱ	0.99 ^g
r_K (Å) ^{k)}		3.156	3.755	3.992	4.335
r_0 (Å) ^{c)}	2.96	3.102	3.761	4.006	4.361
r_m (Å)	1.04 ^d	1.79 ^e	2.42 ^f		3.04 ^g
r_+ (Å)	1.06 ^h	1.75 ^e	2.43 ^h	2.79 ⁱ	3.04 ^g

- a) B.H. Powell und G. Dolling (1977)
- b) C. Kittel (1966)
- c) I.A. Barker (1976)
- d) K.H. Sando (1971)
- e) J.S. Cohen und B. Schneider (1974)
- f) R.P. Saxon und B. Liu (1976)
- g) W.C. Ermler, Y.S. Lee, K.S. Pitzer und N.W. Winter (1978)
- h) T.L. Gilbert und A.C. Wahl (1971)
- i) C.Y. Ng, D.J. Trevor, B.H. Mahan, Y.T. Lee (1977)
- k) G.K. Horton (1968)
- l) W.R. Wadt (1979)

Potentialtöpfen der Valenzelektronen zur Folge. Aufgrund dieser tiefen Potentialtöpfe bleibt die Energie, die notwendig ist, ein Elektron im Festkörper abzulösen - d.h. der Abstand E_G zwischen der Oberkante der besetzten Valenzbänder und der Unterkante der leeren Leitungsbander - ähnlich groß wie im freien Atom (Tabelle 2.2). Diese Bandlücken haben die höchsten bei Festkörpern auftretenden Werte. Da die Elektronen im Valenzband das hohe Potential zwischen den Atomen durchqueren müssen, wenn sie sich von einem Atom zum anderen Atom bewegen wollen, ist dieser Prozeß unwahrscheinlich. Daraus folgt eine geringe Breite (Tabelle 2.2) der Valenzbänder, eine hohe effektive Masse der Elektronen im Valenzband und eine entsprechend geringe Gruppengeschwindigkeit. Die starke Bindung der Elektronen an die zugehörigen Atome bewirkt, daß eine positive Ladung im Edelgaskristall, welche z.B. durch Entfernen eines Elektrons aus dem Valenzband erzeugt wurde, durch die Elektronen der umgebenen Atome nur unvollständig abgeschirmt werden kann. Beim Photoabsorptionsprozeß wird ein Elektron aus dem Valenzband in einen angeregten Zustand gehoben. Dabei muß die Coulomb Wechselwirkung zwischen dem angeregten Elektron und dem Loch berücksichtigt werden. Das System Elektron und positive Ladung entspricht einem Wasserstoffatom in einem Medium, dessen abschirmender Wirkung durch die Dielektrizitätskonstante ϵ Rechnung getragen wird. Elektron und Loch können sich nicht frei bewegen. Die Wechselwirkung mit allen übrigen Elektronen wird durch die effektiven Massen m_e und m_h für Elektron und Loch berücksichtigt. Die Bewegung des Systems Elektron und Loch läßt sich in eine Schwerpunktsbewegung und eine Bewegung des Elektrons um das Loch zerlegen (Knox 1963). Aus der Relativbewegung ergeben sich die bekannten gebundenen Zustände des Wasserstoffatoms mit einer durch die Dielektrizitätskonstante ϵ und die reduzierte effektive Masse m^* modifizierten Rydbergkonstanten R_* (auch Exzitonenbindungsenergie genannt).

$$1/m^* = 1/m_e + 1/m_h \quad 2.1$$

$$R = R_* m^*/m_0 \epsilon^2 \quad 2.2$$

(Rydbergkonstante $R = 13.6$ eV, m_0 Elektronenmasse)

Tabelle 2.2 Energien von elektronischen Zuständen in festen Edelgasen. I_g : Ionisierungsenergie im Gas; E_G : Bandabstand; V : Valenzbandbreite; Δ : Spin-Bahn Aufspaltung; R_m : Bindungsenergie der Exzitonen; E_n : Anregungsenergie der Exzitonen.

	He		Ar		Kr		Xe		
	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^6$	$5s^2 5p^6$	$6s^2 6p^6$	$7s^2 7p^6$	$8s^2 8p^6$	$9s^2 9p^6$	
I_g a)	21.57	15.76	14.00	12.13					
E_G b)	21.50 (21.58)	14.16	11.61	9.33					
V c)	1.3	1.7	2.3	3.0					
Δ b)	0.09	0.18	0.69	1.14					
R_m b)	5.00 (6.93)	2.36	1.53	1.02					
	n	n'	n	n'	n	n'	n	n'	
	1	17.36	17.50	12.06	12.24	10.17	10.86	8.37	9.51
	2	20.25	20.36	13.57	13.75	11.23	11.92	9.07	
E_n b)	3	20.94	21.02	13.89	14.07	11.44	12.21	9.21	
	4	21.19	21.29	13.97		11.52			
	5	21.32							

a) C.E. Moore (1949, 1952, 1958)
 b) V. Saile, W. Steinmann und E.E. Koch (1977)
 V. Saile, E.E. Koch (1978)
 c) H. Schwentner, F.-J. Himpfel, V. Saile, M. Skibowski,
 W. Steinmann und E.E. Koch (1975)

Diese gebundenen Zustände bilden eine Serie, die gegen die Kontinuumsgrenze, bei der ein Elektron sich von dem positiven Loch löst und sich frei innerhalb des Leitungsbandes bewegt, konvergiert. Die Anregungsenergien E_n dieser Zustände sind dann durch

$$E_n = E_G - R_m/n^2 \quad 2.3$$

gegeben. Die Energie des ersten Mitglieds der Serie weicht in der Regel von dem berechneten Wert ab, da der Radius der Elektronenbahn so klein ist, daß die Abschirmung nicht durch die Kontinuumsdielektrizitätskonstante beschrieben wird (central cell correction). Durch die Spin-Bahn Aufspaltung der Valenzbänder ergeben sich zwei Ausgangszustände und zwei Serien von Exzitonen. Sie werden entsprechend dem Gesamtdrehimpuls $3/2$ des Loches mit n und für $1/2$ mit n' bezeichnet (Tabelle 2.2). Eine detaillierte Diskussion über die Analogie von Exzitonen und Rydbergzuständen und über die Beschreibung der Exzitonen von festen Edelgasen im Wannier oder Frenkel Modell findet sich bei Saile und Koch (1979).

Aus der Schwerpunktsbewegung folgt eine Wanderung des Exzitons im Edelgaskristall. Durch die geringe Beweglichkeit der Löcher ist die Gruppengeschwindigkeit und damit die Dispersion $E(\underline{k})$ des Exzitonenbandes klein.

$$E(\underline{k}) = \hbar^2 \underline{k}^2 / 2(m_0(\underline{k}) + m_H(\underline{k})) \quad 2.4$$

\underline{k} ist der Wellenvektor des Exzitons.

2.2 Relaxationsprozesse in festen Edelgasen

Nach der Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband des Edelgaskristalls wird in einer komplizierten Relaxationskaskade die Anregungsenergie in Phononen, in zusätzliche angeregte elektronische Zustände, in Photoelektronen und in Lumineszenzlicht umgesetzt. Die Wege und den zeitlichen Ablauf soll Abb. 2.1 veranschaulichen.

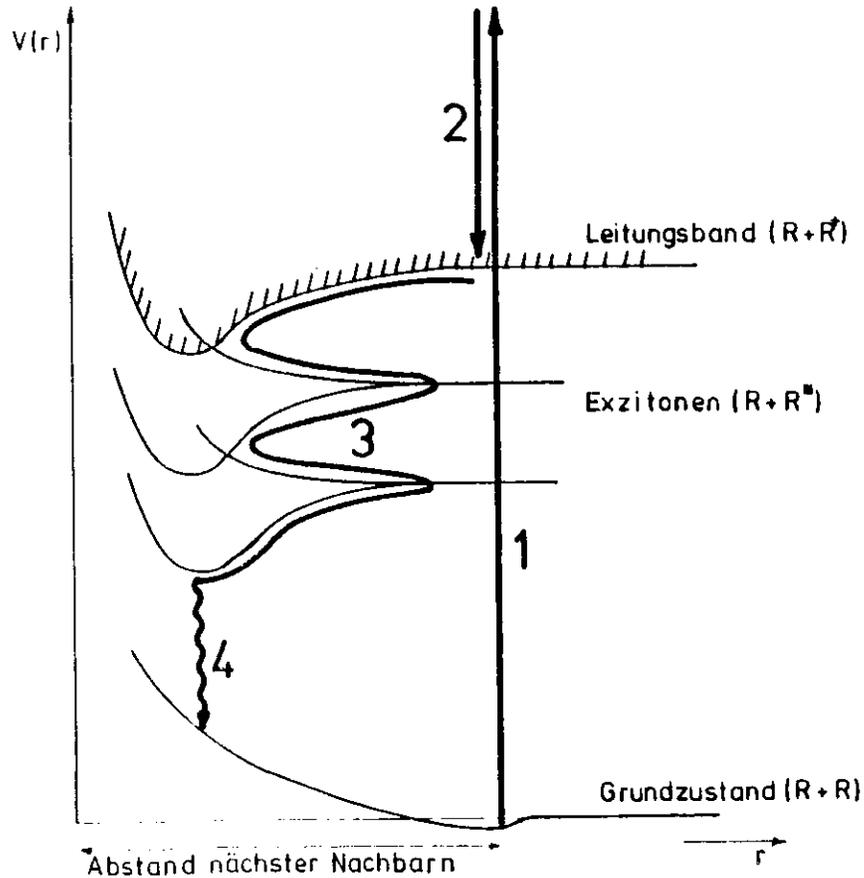


Abb. 2.1: Schematische Relaxationskaskade für feste Edelgase

- (1) In einem Anregungsprozeß wird z.B. durch Photoabsorption oder durch Energieverlust von schnellen Elektronen ein Elektron aus dem besetzten Valenzband in das Leitungsband des Edelgaskristalls gehoben und dadurch ein Elektron-Loch Paar erzeugt.
- (2) Die Überschußenergie des Elektrons wird aufgebraucht entweder durch inelastische Elektron-Elektron Streuung unter Bildung von weiteren Elektron-Loch Paaren oder durch Anregung von Gitterschwingungen (Phononen, Wärme). Die Nachbaratome der positiven Löcher ordnen sich um, und es bilden sich lokalisierte Zentren, vor allem molekulartige R_2^+ Zentren.
- (3) Durch unmittelbare Anregung mit Licht oder durch Streuprozesse werden freie Exzitonen gebildet. Die Rekombination der abgebremsten Elektronen mit R_2^+ Zentren führt zu R_2^* Zentren (lokalisierte Exzitonen). Im Exzitonenbereich laufen eine Reihe sich gegenseitig beeinflussender Prozesse zeitlich miteinander konkurrierend ab:
 - strahlende und strahlungslose Relaxation zwischen den angeregten Zuständen der freien Exzitonen (ungestörtes Kristallgitter),
 - Umordnung der Nachbaratome um das angeregte Atom, verbunden mit einer Energieabsenkung der elektronischen Zustände (R_2^* Zentrenbildung),
 - strahlende und strahlungslose Relaxation zwischen den angeregten Zuständen der lokalisierten Zentren,
 - Dissoziation von R_2^* Zentren zu energetisch tiefer liegenden, freien Exzitonen.
- (4) In Konkurrenz zu allen Prozessen unter (3) tritt strahlender Zerfall zum Grundzustand auf.
- (5) In Konkurrenz zu allen Prozessen unter (3) kann strahlungsloser Energieübertrag zu Gastatomen und Grenzflächen auftreten.

Die einzelnen Stufen der Relaxationskaskade sollen im folgenden etwas näher betrachtet werden.

zu (1) Anregung

Der Zustand eines bei der Anregung entstehenden Elektrons im Leitungsband ist durch seine Energie E und seinen Wellenvektor \underline{k} bestimmt. Der Zusammenhang $E(\underline{k})$ ist durch die Bandstruktur (Rössler 1976) festgelegt. Die Lebensdauer des Zustandes ist durch strahlenden Zerfall, durch elastische Streuung (Änderung von \underline{k} bei gleichbleibender Energie; $\Delta E=0$) und inelastische Streuung ($\Delta E \neq 0$) begrenzt. Die Lebensdauer bezüglich strahlendem Zerfall folgt aus dem Dipolmatrixelement und den Zustandsdichten im Ausgangs- und Endzustand. Da der strahlende Zerfall jedoch nicht schneller als 10^{-9} s sein wird, ist die Streuung, wie unten gezeigt wird, wesentlich effektiver.

zu (2) Energieabsenkung des freien Elektrons durch Streuung

Der endlichen Lebensdauer des Zustandes, bedingt durch inelastische Streuung, wird üblicherweise durch einen zusätzlichen imaginären Anteil des Potentials im Hamiltonoperator Rechnung getragen (Pendry 1974). Daraus folgt ein imaginärer Anteil V_{0i} in der Energie des Elektrons, so daß sich seine Lebensdauer τ (in atomaren Einheiten)

zu
$$\tau = -1/2 V_{0i} \quad 2.5$$

ergibt. Für die meisten Metalle beträgt $V_{0i} \sim -4$ eV für Elektronenenergien um 100 eV. Daraus ergibt sich eine Lebensdauer von $\sim 5 \times 10^{-16}$ s. Da diese Lebensdauern nicht durch Zeitmessungen erfaßt werden können, rechnet man sie mit Hilfe der Gruppengeschwindigkeit in freie Weglängen um. Typische Werte für 100 eV Elektronen betragen 5 Å. Bei Isolatoren lassen sich die Ergebnisse von Streuexperimenten an freien Atomen auf den Festkörper übertragen. Beispiele für feste Edelgase werden in Kapitel 8 behandelt.

zu (3) Relaxation in freien und lokalisierten Exzitonenzuständen

Die Lebensdauer τ_i (oder Übergangsrates W_i) eines Exzitonenzustandes i im Bereich β der Abb. 2.1 wird durch die Lebensdauern τ_{ij} bzw. Übergangsrates W_{ij} zu allen tiefer liegenden unbesetzten Zuständen j bestimmt. Die Übergänge werden in strahlende

Übergänge ($\tau_{ij}^s; W_{ij}^s$) und strahlungslose Übergänge ($\tau_{ij}^{ns}; W_{ij}^{ns}$) zerlegt.

$$W_i = 1/\tau_i \quad 2.6$$

$$W_i = \sum_j W_{ij}^s + \sum_j W_{ij}^{ns} \quad 2.7$$

Die Intensität I_{ij} eines Übergangs in einem Lumineszenzspektrum bei einer Anregungsintensität I_0 folgt aus

$$I_{ij} = I_0 W_{ij}^s / \sum_j (W_{ij}^s + W_{ij}^{ns}) \quad 2.8$$

In der Regel stehen keine theoretischen Vorhersagen über die energetische Lage der beteiligten Zustände und über die Ratenkonstanten zur Verfügung. Aufgabe der Experimente ist es, zunächst aus Strukturen in Absorptionsspektren, Lumineszenzspektren und transienten Absorptionsspektren die beteiligten Zustände zu ermitteln. Im nächsten Schritt wird versucht, aus Intensitäten in Absorptions- und Emissionsspektren, aus An- und Abklingkurven von Emissionsspektren und aus der Abnahme der Intensität bei zeitlich verzögerten transienten Absorptionsspektren die Ratenkonstanten abzuschätzen. Die Interpretation der Messungen ist sehr schwierig, da sich in der Kaskade durch die Bevölkung der Zwischenniveaus aus den oberen Zuständen die Beiträge überlagern. Die Ergebnisse von Kapitel 4 zeigen, daß bei festen Edelgasen zumindest drei Arten von Exzitonenzuständen zu berücksichtigen sind:

- freie Exzitonen,
- lokalisierte Exzitonen $\left\langle \begin{array}{l} \text{Exzimerzentren } R_2^* \\ \text{atomare Zentren } R^* \end{array} \right.$

zu (3) A) Strahlende Lebensdauern

Die strahlenden Lebensdauern von freien Exzitonen für Übergänge zum Grundzustand können aus den durch Absorptionsmessungen bestimmten (z.B. Pudewill et al. 1976) und aus den berechneten Oszillatorstärken f_{ij} (Rössler 1976) abgeleitet werden.

$$f_{ij} = \frac{mc^3}{2e^2 \omega_{ij}^2} \tau_{ij}^{-1} \quad 2.9$$

$\hbar \omega_{ij}$ ist die Energie des Übergangs.

Tabelle 2.5 Strahlende Lebensdauern von Edelgasexzimerzuständen. Die Zusammenstellung ist nicht vollständig.

	$1\Sigma_u$ (10^{-9} sec)	$3\Sigma_u$ (10^{-6} sec)	Autoren
He_2^*	2.8	11.9	a
		5.1	b
		6.62	c
Ar_2^*	4.2 ± 0.13	3.2 ± 0.3	d
		3.22	c
		2.8	e
		3.7	f
Kr_2^*	5.2	1.7	f
		0.55	c
		0.15	g
Xe_2^*	6.22 ± 0.8	0.100 ± 2	h
		0.102 ± 2	i
		0.101 ± 1	k

- a) B. Schneider, J.S. Cohen (1974)
- b) P.K. Leichner (1975)
- c) T. Oka, K.V.S.R. Rao, J.L. Redpath, R.F. Firestone (1974)
- d) J.W. Keto, R.E. Gleason, G.K. Walters (1974)
- e) H. Thonnard, G.S. Hurst (1972)
- f) R. Boucique, P. Hortier (1970)
- g) H.D. Wenck, Diplomarbeit Hamburg (1979)
- h) J.W. Keto, R.E. Gleason, T.D. Bonifield, G.K. Walters, F.K. Soley (1976)
- i) P. Billet, A. Biret, H. Brunet, J. Galy, B. Pons-Germain, J.L. Teyssier (1978)
- k) H.D. Wenck, S.S. Hasnain, M.M. Nihitin, K. Sommer, G. Zimmerer (1979)

Die strahlenden Lebensdauern der Exzimerzentren bzw. der atomaren Zentren können durch Vergleich mit den strahlenden Lebensdauern der freien Moleküle (Tabelle 2.5) bzw. der freien Atome (Kapitel 6) abgeschätzt werden. Dabei ist die Abschwächung des makroskopischen Strahlungsfeldes durch die Dielektrizitätskonstante des Mediums und die mögliche Abweichung des effektiven Strahlungsfeldes E_{eff} am Ort des Zentrums vom makroskopischen Feld E_0 durch die geänderte Polarisierbarkeit des Zentrums zu berücksichtigen (z.B. Blair et al. 1972, Fowler 1968)

$$\tau_{ij}^S (\text{Kristall}) = \tau_{ij}^S (\text{Gas}) / (n(E_{eff}/E_0)^2) \quad 2.10$$

n ist der Brechungsindex des Kristalls.

Handelt es sich bei dem Zentrum um ein Gastatom, so kann E_{eff} durch mittlere Werte der Dielektrizitätskonstanten von Wirt und Gast angenähert werden (Person 1958, Dubost und Charneau 1976). Wesentlich schwieriger sind Lebensdaueränderung durch den Einfluß des Festkörpers auf die elektronische Struktur der Zentren zu diskutieren.

zu (3) B) Strahlungslose Lebensdauern

Die Umwandlung von elektronischer Energie in Wärme ist ein zentrales Problem der Festkörper- und Molekülphysik. Zahlreiche Übersichtsartikel sind zu diesem Thema erschienen (z.B. Perlin 1963, Fong 1975, Riseberg und Weber 1976, Freed 1976, Auzel 1978). An dieser Stelle können nur einige wenige strahlungslose Prozesse, die für die festen Edelgase von besonderer Bedeutung sind, angesprochen werden. Einzelne Teile wurden nach Arbeiten von Jortner (1974), Toyozawa (1974) und Auzel (1978) zusammengestellt.

a) Lokalisierung von freien Exzitonen (Toyozawa 1974)

Die Breite $2B$ des Exzitonenbandes, die der kinetischen Energie des Exzitons zuzuordnen ist, wird bei festen Edelgasen durch die schweren Lochmassen festgelegt (Gl. 2.4). Ein Exziton verbringt die Zeit $\tau = B^{-1}$ (in atomaren Einheiten) an einem Atom, bis es zum nächsten Nachbarn transferiert wird. $D^2 = \langle V^2 \rangle$ sei die Fluktuation des Potentials V am Ort des Exzitons durch die thermische

Bewegung der Atome. Ist ein Exziton schnell, d.h. ist $\tau^{-1} = B \gg D$, so wird es die Fluktuationen des Potentials nicht spüren (schwache Streuung). In diesem Fall wird im Absorptionsspektrum eine Lorentzkurve mit der Breite Γ_0 beobachtet.

$$\Gamma_0 = \frac{\pi}{2} \frac{D^2}{B} \quad 2.11$$

Die Linienbreite nimmt mit B ab (motional narrowing). Verweilt das Exziton lange an einem Atom ($D \gg B$), so wird es die Fluktuationen voll spüren und in Absorption wird eine Gaußkurve mit der Breite D beobachtet (starke Streuung).

Analysen der Linienform ergeben für Ar, Kr und Xe Lorentzprofile mit Halbwertsbreiten von ~ 80 meV (Saile et al. 1977). Ne dagegen zeigt für das n=1 Exziton eine Halbwertsbreite von 200 meV (für n ≥ 2 beträgt die Halbwertsbreite ~ 100 meV) (Saile und Koch 1977). Entsprechend der Zunahme der Valenzbandbreiten (Tabelle 2.2) gehen also die Edelgase vom Fall der schwachen Streuung zum Fall der starken Streuung bei Ne über.

Toyozawa (1974) stellt nun die Frage, ob die freien Exzitonen oder die lokalisierten Exzitonen der stabile Zustand sind. Seine Analyse zeigt, daß bei den festen Edelgasen, die nur akustische Phononen aufweisen, die freien Exzitonen nie instabil sind und eine Koexistenz von freien und lokalisierten Exzitonen möglich ist. Fugol' und Tarasova (1977) haben nach dem Konzept von Rashba (1976) die Bedingungen für feste Edelgase im Detail analysiert (Kapitel 4). In einem vereinfachten Diagramm lassen sich die atomaren Zentren durch eine Konfigurationskoordinate, die dem Abstand zwischen dem angeregten Atom R^* und der Schale der nächsten Nachbarn entspricht, darstellen. Für die Exzimerzentren ist der Abstand der beiden Atome, die das Exzimer R_2^* bilden, die geeignete Konfigurationskoordinate. Es zeigt sich, daß die freien Exzitonen von den lokalisierten Zentren durch unterschiedlich hohe Potentialbarrieren der Höhe H_m getrennt sind (Abb. 2.2).

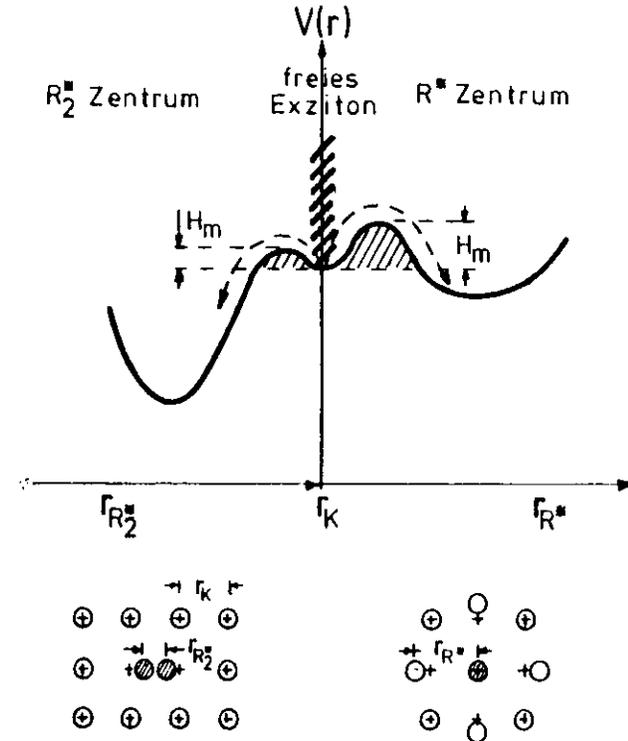


Abb. 2.2: Schema für Lokalisierung von freien Exzitonen in atomaren und molekularen Zentren

Die Barrieren können entweder mit der Wahrscheinlichkeit W durch thermische Aktivierung überquert werden

$$W \sim e^{-H_m/kT} \quad 2.12$$

oder mit einer Wahrscheinlichkeit, die von der Fläche der Barriere bestimmt wird, durchtunnelt werden (Rice 1930).

b) Maxima in Molekülpotentialkurven

In den Potentialkurven der freien Edelgasexzimer treten Barrieren ähnlich den Maxima H_m in Abb. 2.2 auf. Die Barrieren sind bei den leichten Edelgasen wie He_2^* und Ne_2^* besonders ausgeprägt (Nulliken

1964). Sie treten aber auch in einigen Zweigen der Potentialkurven von schweren Edelgasen auf (Kapitel 4.5). Ihre Ursache liegt im Pauli Prinzip (z.B. Guberman und Goddard 1975) und muß von dem Festkörpereffekt in a) unterschieden werden. Aber sie haben den gleichen verzögernden Effekt für die Bildung von Exzimerzentren.

c) Relaxation der Matrix um angeregte Gastatome

Wesentlich einfacher als der Lokalisierungsprozeß von freien Exzitonen läßt sich die Relaxation der Matrix um angeregte Gastatome beschreiben. Die Zustände sind bereits bei der Anregung an den fest eingebauten Gastatomen lokalisiert. Durch Umordnung der Matrixatome wird die Energie des angeregten elektronischen Zustandes adiabatisch abgesenkt, der elektronische Zustand selbst bleibt erhalten. Die Relaxation läßt sich in einem Konfigurationsdiagramm ähnlich den atomaren Zentren darstellen (Abb. 2.5). Die Stärke der Kopplung entspricht der Größe der Verschiebung der Gleichgewichtsabstände des Grundzustandes und des angeregten Zustandes. Bei schwacher Kopplung an das Gitter der Matrix treten in Absorption und Emission eine "Null-Phononen-Linie" und Phononen Seitenbanden auf. Bei starker Kopplung sind in

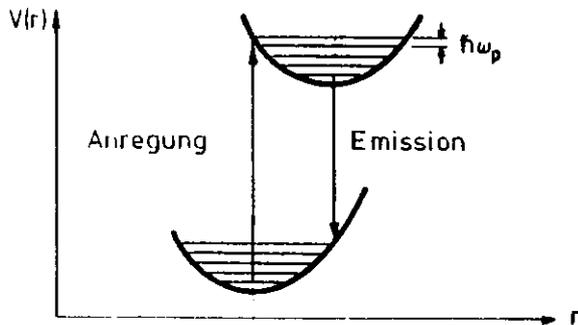


Abb. 2.3: Konfigurationskoordinatendiagramm für die Relaxation der Matrix um Gastatome

Absorption und Emission breite Gaußkurven mit einer starken Stokesverschiebung der Emission zum Roten hin zu erwarten. Die Linienbreiten (Baldini 1965, Schuberth und Creuzburg 1978) von 40 - 200 meV, die Linienform (Ophir 1970) und die großen Stokesverschiebungen (Kapitel 6) zeigen, daß für Edelgasatome in Edelgasmatrix die Kopplung beim Übergang vom Grundzustand zu angeregten Zuständen stark ist. Für die Matrixrelaxation sind durch anharmonische Wechselwirkung Relaxationszeiten im Bereich von 10^{-13} sec zu erwarten (Jortner 1974).

d) Strahlungslose Relaxation zwischen angeregten elektronischen Zuständen

Bei einer strahlungslosen Relaxation vom elektronischen Zustand a zum elektronischen Zustand b muß die Energiedifferenz ΔE in die Phononenenergien $\hbar\omega_p$ des Festkörpers zerlegt werden. Der entscheidende Punkt liegt darin, daß die Energiedifferenz ΔE in einem Schritt in einem Paket von N Phononen mit

$$N = \Delta E / \hbar\omega_p \quad 2.13$$

abgegeben werden muß, wenn keine weiteren elektronischen Zustände dazwischen liegen. Da ΔE im eV-Bereich liegen kann und $\hbar\omega_p$ nur meV beträgt (Tabelle 2.1), sind Multiphononenprozesse mit einer hohen Ordnung N notwendig. Es ist schwierig zu entscheiden, ob für $\hbar\omega_p$ die maximalen Phononenenergien (Tabelle 2.1), die Debeyeenergien oder der Schwerpunkt der Phononenzustandsdichte zu nehmen sind. Bereits durch ein einfaches phänomenologisches Modell erhält man die in Experimenten beobachtete exponentielle Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit $W(N)$ mit der Energiedifferenz ΔE . Sei Y die Wahrscheinlichkeit, daß zu der Emission von n Phononen ein n+1 Phonon emittiert wird und sei Y unabhängig von n, so ergibt sich das "energy gap law":

$$W_{ab}^{ns}(N) = W(0) \quad Y^N = W(0) \exp(N \log Y) \quad 2.14$$

oder

$$W_{ab}^{ns}(N) = W(0) \exp(-\alpha \Delta E) \quad 2.15$$

mit

$$\alpha = \frac{1}{\hbar \omega_p} \log (1/\lambda) \quad 2.16$$

Mit der "Nonadiabatic Hamilton Method" läßt sich die Übergangswahrscheinlichkeit quantenmechanisch berechnen (z.B. Auzel 1978). Zunächst werden in der adiabatischen Näherung die Wellenfunktionen beider Zustände in Produkte $a\alpha$ und $b\beta$ aus den Wellenfunktionen der schnellen Elektronensysteme (a und b) mit den Wellenfunktionen (α und β) der langsamen Systeme der schweren Atome zerlegt. Mit diesen Wellenfunktionen und den in der adiabatischen Näherung vernachlässigten Teilen H_{na} des Gesamthamiltonoperators als Störung werden mit zeitabhängiger Störungsrechnung erster Ordnung die strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet. Die Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich in zwei Faktoren zerlegen. Der erste Faktor (1 in Gl. 2.17) enthält hauptsächlich das elektronische Matrixelement R für den Übergang zwischen den elektronischen Zuständen $a \rightarrow b$. Der zweite Faktor besteht aus einem Produkt von Franck-Condon Faktoren für die Phononenwellenfunktionen α und β . Die Phononenwellenfunktionen sind durch die Bedingung der energetischen Resonanz $E_{a\alpha} = E_{b\beta}$ festgelegt (Abb. 2.4a). Die Franck-Condon Faktoren lassen sich berechnen und ergeben den exponentiellen

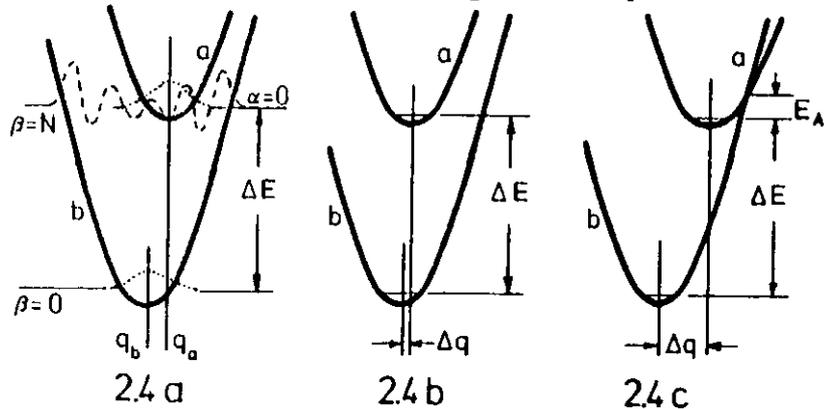


Abb. 2.4: a) Konfigurationskoordinatendiagramm für elektronische Relaxation in den elektronischen Zuständen a und b und den Phononenzuständen α, β . Die gestrichelten Eigenfunktionen sollen auf die Franck-Condon Faktoren hinweisen.
 b) Fall schwacher Kopplung.
 c) Fall starker Kopplung.

Anteil (2) im "energy gap law" (Gl. 2.17).

$$W_{ab}^{ns} = \underbrace{\frac{2\pi}{\hbar} R^2 (1 - \frac{N}{S_0})^2}_{(1)} \underbrace{\exp(-\alpha \Delta E \delta(\Delta E - \hbar \omega_p))}_{(2)} \quad 2.17$$

$$\alpha = (\hbar \omega_p)^{-1} (\ln(N/S_0) - 1) \quad 2.18$$

S_0 ist die dimensionslose Huang-Rhys-Pekar Kopplungskonstante. Sie entspricht dem normierten Abstand Δq der Gleichgewichts-konfigurationskoordinaten

$$S_0 \sim (q_a - q_b)^2 \quad 2.19$$

Geht man davon aus, daß sich bei ähnlichen elektronischen Zuständen das elektronische Matrixelement nur wenig ändert, so läßt sich mit dem "energy gap law" die Tendenz der Übergangsrates für ganze Serien von Übergängen bereits aus der Energiedifferenz ΔE benachbarter Übergänge vorhersagen (Kapitel 6). Andererseits kann bei Übergängen mit vergleichbarem ΔE der Einfluß des elektronischen Matrixelementes untersucht werden. Besonders interessant ist hier der Vergleich der Übergangsrates zwischen Zuständen mit gleichem Spin (internal conversion) und zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen (intersystem crossing). Die Übergangsrates für intersystem crossing sollten in der Regel um Größenordnungen kleiner sein. Das Verhältnis der Matrixelemente R ist durch das Spin-Bahn Kopplungsmatrixelement $\langle H_{SO} \rangle$ und die Spin-Bahn Aufspaltung Δ bestimmt (Engelman und Jortner 1970).

$$\frac{R(\text{intersystem crossing})}{R(\text{internal conversion})} \approx \frac{\langle H_{SO} \rangle}{\Delta} \quad 2.20$$

Bezüglich der Verschiebung Δq der Gleichgewichtskoordinaten und damit der Größe der Kopplungskonstanten S_0 lassen sich die Fälle von schwacher und starker Kopplung unterscheiden (Abb. 2.4 b und c). Es ist wichtig, sich vor Augen zu führen, daß z.B. für Edelgasgastatome in einer Edelgasmatrix für den Übergang

von angeregten Zuständen zum Grundzustand die Kopplung stark ist (siehe c). Durch den riesigen Energieabstand von ~ 10 eV sind aber trotzdem keine strahlungslosen Übergänge zu erwarten. Die Kopplung zwischen den verschiedenen angeregten Zuständen dagegen kann durchaus schwach sein, da die Umordnungen in der Matrix z.B. bei Übergängen zwischen den Feinstrukturkomponenten der angeregten Zustände der Atome wesentlich kleiner sein werden. Trotzdem können strahlungslose Übergänge möglich sein, da die Energiedifferenzen zum Teil nur im Bereich von meV liegen (Kapitel 6).

Für die schwache Kopplung $S_0 < 1$ (Abb. 2.4b) ergibt sich für nicht zu hohe Temperaturen:

$$W_{ab}^{ns}(\tau) = W(\tau=0) (\bar{n}+1)^N \exp(-2\bar{n} S_0) \quad 2.21$$

mit

$$\bar{n} = (\exp(\hbar\omega_p/kT) - 1)^{-1} \quad 2.22$$

Für die starke Kopplung (Abb. 2.4 c) schneiden sich die Parabeln der Zustände bei der Energie E_A . Es ergibt sich mit einigen Einschränkungen die Temperaturabhängigkeit des Mott-Seitz Modells (1938)

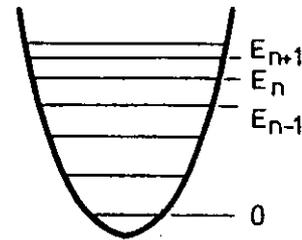
$$W_{ab}^{ns}(\tau) = W_0 \exp(-E_A/kT) \quad 2.23$$

e) Schwingungsrelaxation in Exzimerzentren R_2^*

Die Abstände $E_n - E_{n-1}$ der Schwingungsniveaus in den Molekülpotentialkurven der Edelgase können ein Mehrfaches der Phononenenergie $\hbar\omega_p$ des Edelgaskristalls sein. Die Schwingungsrelaxation entspricht in diesem Fall ebenfalls einem Multiphononenprozeß der Ordnung N:

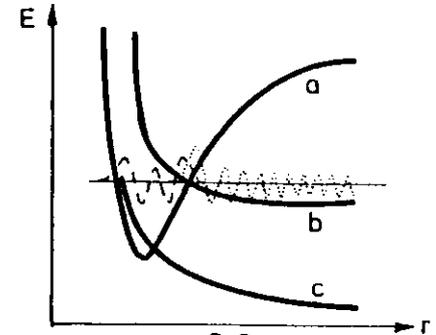
$$N = (E_n - E_{n-1}) / \hbar\omega_p \quad 2.24$$

Die Behandlung führt zu ähnlichen Ausdrücken wie für die elektronische Relaxation (Jortner 1974, Yakhot 1976). Yakhot et al. (1975) und Yakhot (1976) berechneten für die Multiphononen-



2.5

Abb. 2.5: Anharmonizität in Molekülpotentialkurven



2.6

Abb. 2.6: Potentialkurven bei Prädisssoziation. Die gestrichelten Eigenfunktionen sollen auf die Bedeutung der Franck-Condon Faktoren hinweisen.

Schwingungsrelaxation die absoluten Übergangsraten.

$$W^{ns}(n \rightarrow n-1) = A \exp(-(E_n - E_{n-1})^2/2F) \quad 2.25$$

Die Konstante F folgt aus der mittleren Phononenenergie und dem Verlauf des Molekülpotentials, welches durch ein Morsepotential angenähert wurde. A enthält noch Kopplungskonstanten. Die Anharmonizität des Potentials führt zu größeren Energieabständen bei kleineren Schwingungsquantenzahlen n (Abb. 2.5).

$$E_n - E_{n-1} > E_{n+1} - E_n \quad 2.26$$

Die gaußförmige Abhängigkeit in Gl. 2.25 bewirkt, daß durch die Anharmonizität des Potentials die Übergangsraten für kleinere Schwingungsquantenzahlen um Größenordnungen abnehmen kann (Kapitel 4).

f) Prädisssoziation von Exzimerzentren R_2^*

Die Molekülpotentialkurven der Exzimer weisen häufig Kreuzungspunkte auf (Abb. 2.6). Dadurch sind strahlungslose Übergänge von a nach b und von a nach c durch Prädisssoziation möglich. Die Übergangsraten werden durch Auswahlregeln und Franck-Condon Faktoren

festgelegt (Herzberg 1950). Bei Kreuzungspunkten der Art (a b) muß die Prädissociation mit der Schwingungsrelaxation konkurrieren und wird deshalb weniger effektiv sein wie im Fall (a c). Hier ist die Prädissociation auch noch möglich, wenn das Molekül im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung ist. Der Fall (a c) wird zu den "Relaxationsgirlanden" der Abb. 2.1 durch eine Folge von Rekombinations- und Dissoziationsprozessen führen, unter Umgehung der "energy gaps" zwischen den Minima der Exzimerpotentialkurven.

zu (4) strahlender Zerfall zum Grundzustand

Diese Übergänge sind in den unter (3) A) besprochenen Übergängen enthalten.

zu (5) strahlungsloser Energieübertrag

Durch Energieübertrag zu Gastatomen und Grenzflächen werden die Exzitonen im Bereich 3 der Relaxationskaskade (Abb. 2.1) zusätzlich entleert (Kapitel 7).

2.3 Besondere Bedingungen für die Energiedissipation in kondensierten Edelgasen

Die kondensierten Edelgase ermöglichen es, die Regeln für strahlungslose Prozesse durch die Systematik in der Reihe von He, Ne, Ar, Kr und Xe zu überprüfen. Diese Reihe bietet den Vorteil, daß sich die Kristallstruktur und die elektronische Struktur ihrer Mitglieder monoton und in bekannter Weise ändert. Zudem läßt sich der Einfluß des Ordnungszustandes an festen und flüssigen Proben untersuchen. Der Vergleich mit der Gasphase ist immer gegeben. Aufgrund der in 2.1 aufgeführten Phononenstruktur und elektronischen Struktur der festen Edelgase lassen sich einige außergewöhnliche Bedingungen für die Energiedissipation vorhersagen. Einige Punkte sollen anhand des Schemas der Abb. 2.1 angeführt werden.

(2) Bereich der freien Elektronen

Ein hochangeregtes Elektron im Edelgaskristall kann seine Überschußenergie durch Anregung anderer Elektronen und durch Emission von Phononen abgeben. Die Mindestenergie zur Anregung von Elektronen ist durch die niedrigste Exzitonenenergie von typisch 10 eV gegeben. Sinkt die Energie des Elektrons unter die dadurch gegebene Energieschwelle, so kann es seine Energie nur noch in kleinen Portionen (10 meV) durch Phononenemission abgeben. Aus diesem Grunde werden diese Elektronen eine große Reichweite haben, bevor sie ohne kinetische Energie am Boden des Leitungsbandes landen.

(3) Bereich der Exzitonen

Strahlungslose Prozesse in reinen Edelgasen:

- Edelgase weisen nur akustische Phononen auf. Dadurch läßt sich die Koexistenz von freien und lokalisierten Exzitonen untersuchen (Toyozawa 1974).
- Die großen Bindungsenergien der freien Exzitonen bewirken große Energieabstände zwischen den Exzitonen und in Verbindung mit den kleinen Phononenenergien eine hohe Ordnung und damit relativ geringe Übergangsraten für strahlungslose Relaxation

- in den Exzitonenserien.
- Deshalb werden sich bereits aus höheren freien Exzitonen lokalisierte Exzimerenzustände abspalten.
 - Die Strukturänderungen bei der Exzimerenbildung werden durch ihre großen Dissoziationsenergien und durch das weiche Gitter sehr ausgeprägt sein.
 - Bei der Schwingungsrelaxation sind durch die großen Schwingungsabstände, durch die kleinen Phononenenergien und durch die große Anharmonizität starke Änderungen in den Zeitkonstanten für die verschiedenen Schwingungsniveaus zu erwarten.
 - Aufgrund der Molekülpotentialkurven sollten sich die Prädissoziationsratenkonstanten signifikant von He (nur Fall(a b) in Abb. 2.6) zu den übrigen Edelgasen (mit Fall(a c)) ändern.

Strahlungslose Prozesse in dotierten Edelgasen:

- Durch den großen Transparenzbereich lassen sich auch höher angeregte Zustände von Gastatomen untersuchen.
- In den Gastatomen ist das Spektrum der angeregten Atomzustände und die strahlende Relaxationskaskade gut bekannt.
- In der Serie von Ar nach Xe läßt sich das "energy gap law" durch die Abnahme der Aufspaltung in den s, p und d Niveaus der Gastatome verfolgen.
- Durch die Zunahme der Spin-Bahn Wechselwirkung von Ar nach Xe können die Matrixelemente für "internal conversion" und "intersystem crossing" überprüft werden.

(5) Energieübertrag zu Gastatomen und Grenzflächen

Die Diskussion von Energieübertragungsprozessen konzentriert sich in starkem Maße auf den Anteil von freien Exzitonen im Vergleich zu dem Anteil lokalisierter Zustände. Die Energie der lokalisierten Exzitonen ist etwa um die Dissoziationsenergie der Edelgasmoleküle (~ 1 eV, Tabelle 2.1) kleiner als die der freien Exzitonen. Der große Energieunterschied der freien und der lokalisierten Exzitonen sollte in festen Edelgasen bei geeigneten Untersuchungsmethoden eine klare Trennung beider Prozesse ermöglichen. Weiter können bei festen Edelgasen lokalisierte

Exzitonen wegen der großen Dissoziationsenergien und der kleinen Phononenenergien nicht wieder befreit werden. Die Untersuchung der Transportprozesse kann auch sehr schnelle Lokalisierungsprozesse dem Experiment zugänglich machen.

2. Probenpräparation und Untersuchungsmethoden

Die Präparation und Charakterisierung der Proben wird in Zukunft bei spektroskopischen Untersuchungen mehr in den Vordergrund gerückt werden. Gegenwärtig sind nur wenige Beispiele zu nennen, bei denen gezielt die Struktur der Probe in Verbindung zu optischen Eigenschaften gebracht wird. Aber allgemein wird dem Einfluß der Probenpräparation mehr Aufmerksamkeit gewidmet: der Einfluß der Probentemperatur wird untersucht - Spektren von dünnen Schichten und von Kristallen werden verglichen - Oberflächenzustände und Oberflächentilgung werden diskutiert - Phasenübergänge wurden in Lumineszenzspektren beobachtet.

Ein allgemeiner Überblick über die Zucht von Edelgaskristallen findet sich bei Venables und Smith (1977). Sonntag (1977) diskutiert bereits den Einfluß der Probenstruktur auf optische Eigenschaften. Hier sollen nur einige Beispiele zur Probenpräparation zu Anregungsquellen und zu spektroskopischen Methoden angeführt werden, welche eine unmittelbare Beziehung zu den folgenden Kapiteln haben.

Flüssige Edelgase werden in Zellen präpariert (Abb. 3.1). Sie eignen sich zum Nachweis von hochenergetischen Teilchen in Ionisationskammern. Die große Ladung, die in flüssigen Edelgasen durch ein hochenergetisches Teilchen erzeugt wird (Kapitel 8), verspricht eine gute Energieauflösung. Die große Beweglichkeit bewirkt ein schnelles Ansprechen. Am Speicherring PETRA in Hamburg wird ein Schauerzähler mit flüssigem Ar eingesetzt. Für diese Anwendung ist die Reinheit der Gase entscheidend. O₂ Anteile von weniger als 1 ppm fangen bereits in störendem Maße Elektronen ein.

Feste Edelgase werden für spektroskopische Untersuchungen in vielen Fällen als dünne Filme auf einer gekühlten Unterlage aufgefroren. Für Edelgaslegierungen werden die Anteile in der

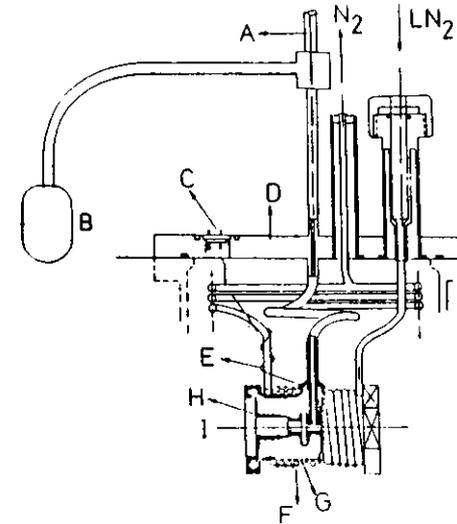


Abb. 3.1: Absorptionszelle für Gase und Flüssigkeiten unter hohem Druck (Messing et al. 1977). A: Gaszuleitung; B: Vorratsgefäß; C: Stromdurchführung; D: Einbaufansch; E: Temperaturfühler; F: Kühlung; G: Heizung; H: Fensteranschluß; I: optische Achse

Gasphase mit den gewünschten Partialdrücken gemischt. Die Mischung wird als dünner Film auf einen Kryostaten aufgefroren. Die Konzentration in der Probe sollte kontrolliert werden, da sich die Zusammensetzung auf dem Weg vom Mischungsgefäß zur Unterlage und durch die unterschiedlichen Haftkoeffizienten der Edelgase ändern kann (z.B. Mann und Behrens 1978). Die Dicke des Edelgasfilms läßt sich von einigen Å bis zu einigen hundert μ aus der Folge von Interferenzmaxima und Minima entnehmen, welche in reflektiertem Licht während des Auffrierens der Probe beobachtet werden. VUV-Licht noch im transparenten Bereich der Probe liefert dabei einen besseren Kontrast und bessere Auflösung für dünne Schichten als Licht im Sichtbaren (Harmsen 1975).

Aufgefrorene Schichten werden benutzt, weil sie leicht herzustellen sind und weil einige Untersuchungsmethoden auf dünne

Filme angewiesen sind. Für Absorptionsmessungen muß die Probe noch genügend transparent sein; bei Photoelektronenemissionsmessungen müssen Aufladungen vermieden werden; bei der Untersuchung von Oberflächenzuständen muß der Untergrund des Volumens zurückgedrängt werden. In Füllen, in denen Transportprozesse von geringer Reichweite, wie die Elektron-Elektron Streuung und der Energieübertrag von Exzitonen zu Grenzflächen, untersucht werden, liefert die Schichtdickenabhängigkeit zusätzliche Information.

Der Einfluss von Präparationsbedingungen auf die Struktur von dünnen Schichten und die epitaktische Zucht von einkristallinen Filmen wurde von Venables und Smith (1977) referiert. In Filmen von reinen Edelgasen wurden bei Strukturuntersuchungen neben der zu erwartenden fcc Struktur auch Anteile mit hcp Struktur nachgewiesen (Sonnenblick et al. 1977). In der Regel sind Filme polykristallin aufgebaut. In spektroskopischen Untersuchungen an Filmen wurden zwar Einflüsse der Präparationsbedingungen diskutiert aber ein experimenteller Nachweis der tatsächlich vorliegenden Kristallstruktur fehlt in der Regel. Schulz und Kolb (1974) untersuchten die Abhängigkeit des Brechungsindex und der Dichte von Temperatur, Wachstumsgeschwindigkeit und Schichtdicke. Für Präparationstemperaturen oberhalb einer, für jedes Edelgas charakteristischen Temperatur der Unterlage stimmen Dichte und Brechungsindex mit den Literaturwerten überein. Für kleinere Temperaturen nehmen sie linear mit der Temperatur ab.

Für dotierte Edelgasfilme gibt es ebenfalls Strukturuntersuchungen. Sie zeigen, daß z.B. Ar-Kr und Kr-Xe Systeme als homogene, polykristalline Filme mit fcc Struktur bis zu hohen Konzentrationen herstellbar sind (z.B. Curzon und Mascal 1969, Kovalenko et al. 1972). Die Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstanten in Mischungen von festen Edelgasen läßt sich gut mit dem Modell eines mittleren Potentials (Prigogine 1957) beschreiben. Bei Dotierungen tritt zusätzlich zur allgemeinen

Struktur noch die Frage nach der lokalen Struktur um die Dotierung auf. Die Größe des Dotierungsatoms (oder Moleküls) ist entscheidend dafür, ob ein oder mehrere Gitteratome substituiert werden oder ob der Gast auf einem Zwischengitterplatz eingebaut wird. Die Reorganisation der Matrix um die Dotierung und die mögliche Ansammlung von Kristalldefekten an Dotierungsatomen sowie die Bildung von Klustern ist für spektroskopische Untersuchungen von Bedeutung. Durch die spezielle lokale Symmetrie kann es zu Änderungen der Auswahlregeln kommen. Die Ratenkonstanten von Relaxationsprozessen werden durch lokale Phononen beeinflusst (Luchner und Michlitz 1978). Leider wurde in den meisten spektroskopischen Untersuchungen an Edelgasfilmen die Struktur der Proben zu wenig spezifiziert.

Die Zucht von großen Edelgaskristallen durch modifizierte Bridgeman Methoden ist seit längerem möglich (Hingsammer und Lüscher 1968). Die Kristalle zeigen überwiegend eine fcc Struktur. Durch Zuchtbedingungen, Druck und Verunreinigung (O_2 , N_2 , CO) läßt sich eine Koexistenz der fcc und hcp Phase erreichen (z.B. Kovalenko et al. 1975). Abb. 3.2 zeigt eine Anlage zur Zucht von freistehenden, großen Polykristallen für

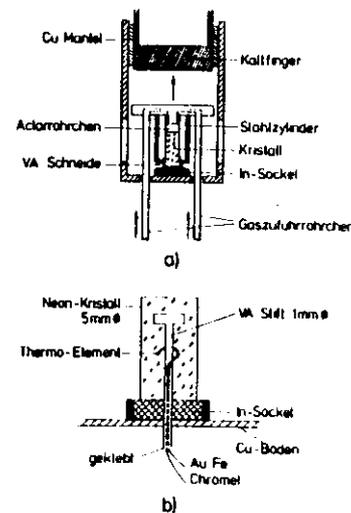


Abb. 3.2:
Zuchtanlage für freistehende Edelgaskristalle (Schuberth und Creuzburg 1975). Der Zuchtbehälter kann in Pfeilrichtung hochgeschoben werden.

Lumineszenzuntersuchungen (Schuberth und Creuzburg 1975). Schubertl und Creuzburg (1975) konnten einen klaren Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Lumineszenzspektren nachweisen. Bei der Anregung von He Kristallen mit Röntgenstrahlungen wurde bei einer Kristalltemperatur von 10.5 K ein starker Anstieg in der Lumineszenzausbeute beobachtet. Anhand von Raman Streuexperimenten (Schuberth et al. 1976) konnte gezeigt werden, daß bei 10.5 K in diesen Kristallen ein teilweiser Phasenübergang von fcc nach hcp stattfindet. Der Anstieg der Lumineszenzausbeute wurde durch eine schnellere Bildung der emittierenden Zentren erklärt, da die optischen Phononen der hcp Phase mehr Energie pro Phonon (bei kleinem Wellenvektor) als die akustischen Phononen des fcc Gitters abführen können. Heumüller (1978) führte eine Intensitätsänderung in der Lumineszenzausbeute von großen Ar, Kr und Xe Polykristallen auf den gleichen Effekt zurück. Diese Interpretation wird durch entsprechende Änderung in der Doppelbrechung der Kristalle unterstützt.

Bei den Anregungsquellen lassen sich breitbandige und energie-selektive sowie kontinuierliche und gepulste Quellen unterscheiden. In den einzelnen Kapiteln wird darauf näher eingegangen.

α Teilchen, Elektronen und Röntgenstrahlen geben ihre Energie in einem breiten Spektrum von Energieverlustprozessen an die Probe ab. Lumineszenzbanden wurden mit Anregung durch α Teilchen (z.B. Jortner et al. 1965, Brodmann et al. 1976), Elektronen (Basov et al. 1970, Coletti und Bonnot 1978, Huber et al. 1974, Packard et al. 1970, Fugol' et al. 1974, Stockton et al. 1970, Surko et al. 1970, Keto et al. 1974) und Röntgenstrahlen (Schuberth und Creuzburg 1975, Nanba et al. 1974) untersucht. Ein Beispiel zur Anregung der Lumineszenz von flüssigem Helium mit schnellen Elektronen zeigt Abb. 3.3.

Für zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie sind gepulste Elektronenstrahlen (Bahn et al. 1977, Kink et al. 1977 und Coletti und Hamus 1977) günstig. Die statistische Zeitstruktur

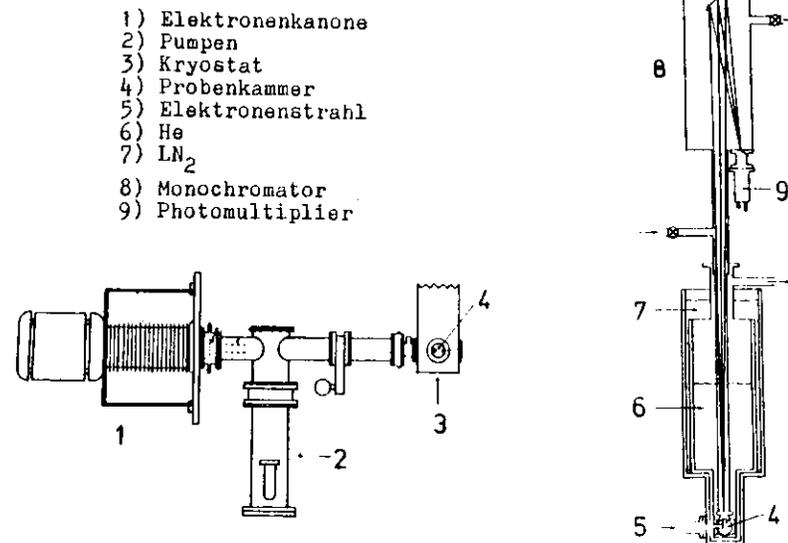


Abb. 3.3: Anlage zum Nachweis der Emission von flüssigem He nach Anregung mit hochenergetischen Elektronen (Fitzsimmons 1973).

der Elektronen und α -Teilchen, die aus dem Zerfall von ^{210}Bi , ^{210}Po , ^{90}Sr , ^{90}Y Präparaten entstehen, wurde für statische und zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie (Kubota 1977, Carvalho und Klein 1978) und zur Untersuchung der Zahl von Elektron-Loch-Paaren (Takahashi et al. 1975) genutzt. Der Vorteil dieser Anregungsmethoden liegt in den hohen Intensitäten, die im Vergleich zur Anregung mit Licht relativ leicht zu erreichen sind. Aus diesem Grunde sind hochauflösende Lumineszenzuntersuchungen und die Suche nach sehr schwachen Emissionslinien eine Domäne für breitbandige Anregung.

Auch die transiente Absorptionsspektroskopie (Suemoto und Kanzaki 1979, Keto et al. 1974) ist auf intensive und gepulste Elektronenquellen angewiesen. Bei der transienten Absorptionsspektroskopie wird mit einem hochenergetischen (500 keV), kurzen (5×10^{-9} sec) Elektronenpuls eine hohe Dichte von angeregten Zuständen in einem flüssigen oder festen Edelgas erzeugt. Zeitlich korreliert zur Anregung wird mit Hilfe einer Blitzlampe das Absorptionsspektrum für die Übergänge der angeregten Zustände in noch höher angeregte Zustände registriert (Abb. 3.4).

Unter dem Gesichtspunkt einer sicheren Interpretation der Daten ist die energiewahlige Anregung vorzuziehen, da bei dieser Anregungsart der primär angeregte Zustand spezifiziert werden kann. Für energiewahlige Anregung sind Lichtquellen im VUV notwendig. Die Quelle sollte intensiv und die Wellenlänge sollte durchstimmbare sein, um das Spektrum der angeregten Zustände zu erfassen. Messungen der spektralen Abhängigkeit von Absorption, Photoelektronenausbeute (z.B. Zusammenfassung von Sonntag 1977) und Lumineszenzausbeute (Danilychev 1970, Nagasawa und Hanba 1974) wurden mit dem monochromatisierten Licht von Entladungslampen begonnen. Experimente mit Entladungslampen werden durch die geringe Intensität des Kontinuums, durch überlagerte Linien und durch Probleme mit Fenstermaterialien behindert.

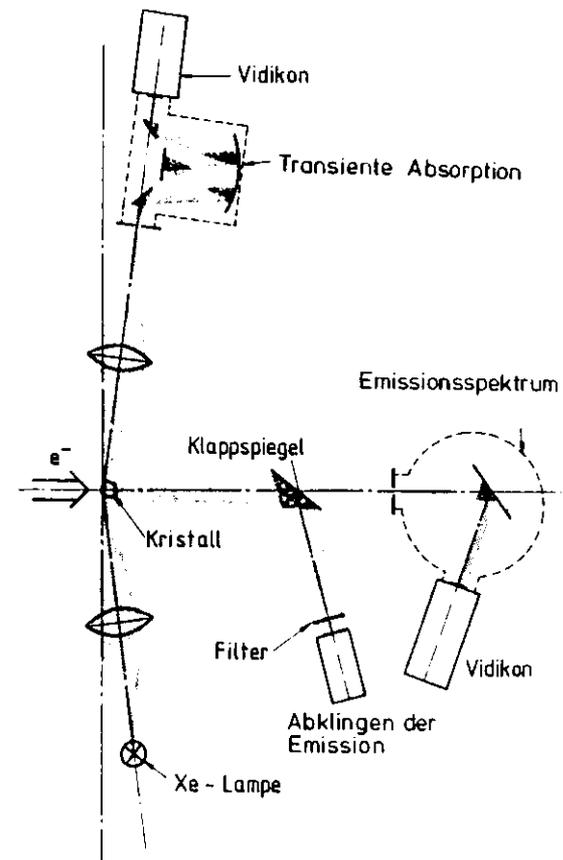


Abb. 3.4: Anlage zur simultanen Aufnahme von transienten Absorptionsspektren, Lumineszenzspektren und von Abklingkurven der Lumineszenz nach Anregung mit einem kurzen Puls hochenergetischer Elektronen (Wilcke 1979).

Die Verwendung der Synchrotronstrahlung brachte einen wesentlichen Fortschritt. Sie erlaubte bessere Absorptions- und Ausbeutemessungen (Zusammenfassung Sonntag 1977). Die hohe Intensität der Synchrotronstrahlung war notwendig für die Untersuchungen der Energieverteilung von Photoelektronen und der Emissionsspektren von gezielt angeregten Primärzuständen. Zur Zeit werden die folgenden Vorteile der Synchrotronstrahlung für spektroskopische Untersuchungen von Edelgasen genutzt:

- das intensive Kontinuum, das sich vom Infraroten über das Sichtbare bis in den Röntgenbereich erstreckt;
- die Zeitstruktur, die sehr kurze Lichtblitze von weniger als 10^{-11} sec Länge bei einer Repitionsfrequenz von 1 Mhz bis zu 500 Mhz liefert;
- der geringe Druck in der Quelle ($< 10^{-7}$ Torr), der die im fernen UV wichtige, fensterlose Ankopplung der Probenkammer erlaubt.

Anordnungen für Lumineszenzspektroskopie an Edelgasen wurde am Synchrotron DESY (Brodmann et al. 1974), am Speicherring DORIS (Brodmann et al. 1976, Hahn et al. 1978), am Speicherring SPEAR (Bonahan et al. 1976, 1978) und am Synchrotron NINA (Hasnain et al. 1977) aufgebaut. Die Photoelektronenausbeute kann am Synchrotron DESY (Schwentner et al. 1973) und am Synchrotron NINA (Hasnain et al. 1977) untersucht werden. Messungen der Energieverteilung der Photoelektronen von festen Edelgasen sind am Synchrotron DESY (Schwentner et al. 1974) möglich.

Die Anlagen an Synchrotronstrahlungsquellen wurden unter dem Gesichtspunkt konzipiert, möglichst detaillierte Information durch Spezifizieren der angeregten Zustände und durch Analyse der Sekundärprozesse zu erhalten. Weiter wurde versucht, verschiedene spektroskopische Methoden wie Absorptions- und Reflexionspektroskopie mit Photoelektronen und Lumineszenzspektroskopie zu kombinieren, um ein möglichst vollständiges Bild zu erhalten.

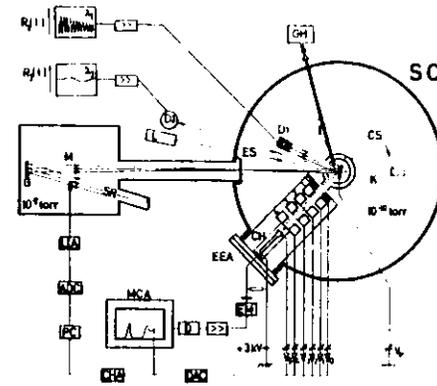


Abb. 3.5: Photoelektronenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung (Schwentner et al. 1974).
 SR: Synchrotronstrahlung; M: Monochromator; SC: Experimentierkammer; K: Kryostat mit Kühlschilden CS und Substrat I; D1 und D2: Photomultiplier; L: Laser; GH: Gaseinlaß; EEA: Energieanalysator mit Linsenspannungen V_0-V_5 und Probenvorspannung V_6 ; CH: Channeltron; EM: Emitterfolger; D: Diskriminator; MCA: Vielkanalanalysator; DAC: Digitalanalogwandler; LIA: Lock in Verstärker; ADC: Analogdigitalwandler; PC: Zähler; CHA: Kanalfortschaltung.

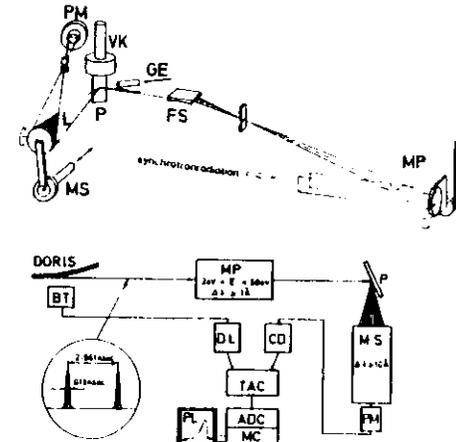


Abb. 3.6: Zeit- und energieaufgelöste Lumineszenzspektroskopie mit Synchrotronstrahlung (Hahn et al. 1978).
 MP: Primärmonochromator; FS: Fokussierspiegel; P: Probenhalter; L: Lumineszenzlicht; MS: Sekundärmonochromator; PM: Photomultiplier; VK: Kryostat; GE: Gaseinlaß; BT: Bunch Trigger; DL: Verzögerung; CD: Diskriminator; TAC: Zeitamplitudenkonverter; MC: Vielkanalanalysator; PL: Plotter

Abb. 3.5 zeigt eine Anlage für Photoelektronenspektroskopie am DESY (Schwentner et al. 1974). Sie erlaubt, die Probendicke und simultan die absolute Reflektivität und die Photoelektronenausbeute nach Anregung mit der monochromatisierten Synchrotronstrahlung zu messen. Für ausgewählte Photonenenergien läßt sich mit Hilfe eines Energieanalysators die Energieverteilung der Photoelektronen aufnehmen.

Am Speicherring DORIS (Hahn et al. 1978) können die Edelgasproben mit monochromatisiertem Licht angeregt werden. Simultan läßt sich die Reflektivität (damit auch die Probendicke) die Lichtausbeute und die Energieverteilung der Lumineszenzemission registrieren. Für eine feste Emissionswellenlänge läßt sich das An- und Abklingen der Emission mit einer Zeitauflösung im Bereich von 10^{-11} sec analysieren. Zu Vergleichs- und Justierzwecken können die Proben mit einem gepulsten Elektronenstrahl angeregt werden (Abb. 3.6).

4. Die emittierenden Zustände und ihre Lebensdauern

4.1. Feste Edelgase: Neon, Argon, Krypton, Xenon

In festen Edelgasen werden zwei Arten von Emissionsbanden beobachtet: breite Banden mit einer großen Stokes-Verschiebung und schmale Banden mit einer wesentlich kleineren oder keiner Stokes-Verschiebung, bezogen auf das Absorptionsband des ersten Exzitons.

Der größte Teil der Lumineszenzintensität von Xe, Kr und Ar ist jeweils in einer breiten, nahezu gaußförmigen Bande enthalten. Diese Banden wurden bei allen Untersuchungen beobachtet und sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Heumüller (1978) untersuchte die Lage und Form der Banden in Abhängigkeit von der Probentemperatur, den Präparations- und den Temperbedingungen. Er konnte nachweisen, daß die Banden inhomogen verbreitert sind. Die früher beobachteten Verschiebungen der Lage der Banden bei unterschiedlichen Probentemperaturen sind auf das Tempern der Proben zurückzuführen. Für Xe wird neben der Bande bei 7.1 eV eine zweite Bande bei 7.6 eV beobachtet (Tabelle 4.1). Die 7.1 eV Bande von Xe enthält zwei Abklingzeiten (Abb. 4.1): eine temperaturunabhängige Lebensdauer von einigen 10^{-9} sec und eine temperaturabhängige Lebensdauer im Bereich von 10^{-6} sec (Hahn et al. 1977). In diesem Experiment war die lange Lebensdauer durch Tilgung an der Oberfläche verkürzt. Kink et al. (1977) fanden für tiefe Temperaturen eine Lebensdauer von 15×10^{-6} sec (Abb. 4.1). Für Kr und Ar wurden von Hahn et al. (1979) je eine kurze Komponente und je zwei lange temperaturabhängige Anteile beobachtet. Weiter gelang es Hahn et al. (1979), die Emissionsbanden von Xe, Kr und Ar in zwei Banden zu zerlegen, welche eine Aufspaltung von 30 - 60 meV zeigen (Abb. 4.1). Dazu wurden die Banden erst mit einem Zeitfenster von einigen 10^{-9} sec registriert und dann mit einer großen Zeitverzögerung, welche einen Beitrag durch die kurze Komponente ausschloß. Die langen Komponenten entsprechen den

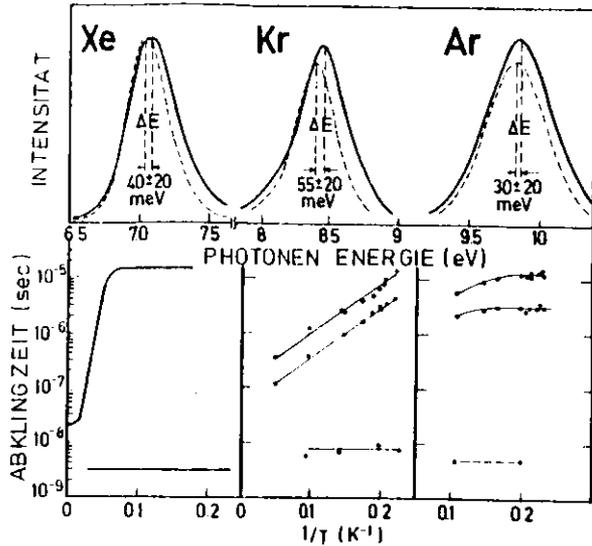


Abb. 4.1: Ergebnisse von zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie für die intensivsten Emissionsbanden (siehe Text). Die durchgezogenen Banden entsprechen den kurzen Abklingzeiten im 10^{-9} sec Bereich, die gestrichelten den langen Abklingzeiten (nach Zimmerer 1979). Emissionsbanden und Abklingkurven von Kr und Ar: Hahn et al. (1979); Abklingkurven von Xe: Hahn et al. (1977), Kink et al. (1977).

etwas niedereenergetischeren Emissionsbanden (gestrichelt in Abb. 4.1), während die kurzen Komponenten zu den höherenergetischen Banden gehören (durchgezogen in Abb. 4.1). Zeitaufgelöste Messungen wurden auch von Kreuzburg und Völkl (1977), von Colletti und Hanus (1977), von Carvalho und Klein (1978) sowie von Monahan et al. (1977) durchgeführt (Tabelle 4.4). Durch Entfalten der Lumineszenzbanden konnten Heumüller und Kreuzburg (1978) für Xe insgesamt 4 Banden identifizieren (Tabelle 4.1).

Um die Diskussion der weiteren Banden zu erleichtern, soll eine gemeinsame Bezeichnung für Emissionsbanden, die von ähnlichen Zentren stammen, eingeführt werden. Die Art der Zentren

Tabella 4.1 Die breiten Emissionsbanden "u" der festen Edelgase Ar, Kr und Xe (in eV)

Autoren	Ar	Kr	Xe
Jortner et al. 1965	9.84	8.25	7.19
Chesnovsky et al. 1972, 1973 und Gedanken et al. 1973	9.72	8.38	7.56 7.19
Basov et al. 1970		8.42	7.56 7.08
Kreuzburg 1971		8.66 8.45	7.60 7.24 6.93 6.53
Heumüller 1978 und Heumüller und Kreuzburg 1978	9.80 9.70	8.60 8.45	7.61 7.44 7.22 7.02
Fugoli 1978			
Hanus et al. 1974 und Colletti und Hanus 1977		8.35	7.6 7.1
Huber et al. 1974		8.45	7.65 7.21
Namba et al. 1974		9.61	
Brodmann et al. 1974 und Ackermann et al. 1976		9.30	6.97
Tolkstein 1976 und Gerick 1977		9.80	7.6 7.05
Hahn et al. 1977		9.72	7.6 7.1
Hahn et al. 1979, Zimmerer 1979	9.86 9.85		7.2 7.07 7.03
Kink et al. 1977		8.46 8.4	7.6 7.2

wird später diskutiert. Die bereits obenbeschriebenen, breiten Banden gehören zu schwingungsrelaxierten R_2^M Zentren und werden "d" Banden genannt. Emission von schwingungsangeregten R_2^M Zentren wird mit "c", quasi atomare Emission mit "b" und Emission von freien Exzitonen mit "a" bezeichnet.

In Abb. 4.2 sind die schmalen Emissionsbanden a und b zusammen mit den breiten Emissionsbanden c und d dargestellt. Für Xe, Kr und Ar ist die Intensität der schmalen Banden zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die Intensität der Bande d. Bei Ne

fehlt die Bande d und die Emission b ist sehr intensiv im Vergleich zu den breiten Banden c. Bei der Feinstruktur a, b, c gibt es noch Kontroversen bezüglich der Zahl der Maxima, der energetischen Lage der Maxima (Tabelle 4.2) und bezüglich der Intensitäten, während die Emissionsbanden d weitgehend übereinstimmen. Zudem hängen die Intensitäten der Maxima a, b und c stark von den Präparationsbedingungen, der Oberflächenkontamination und auch von den Anregungsbedingungen ab. Abb. 4.3 illustriert diese Einflüsse am Beispiel von Ne. VUV Licht und Röntgenstrahlen schädigen die Probe am wenigsten und sollten soweit eindringen, daß sie hauptsächlich das Volumen anregen. Niedrigerenergetische Elektronen bis 200 eV sollten noch keinen Platzwechsel der Atome bewirken. Ihre Eindringtiefe ist jedoch gering ($\sim 100 \text{ \AA}$, Kapitel 8), so daß Kontamination und Oberflächeneffekte an Einfluß gewinnen. Bei hohen Elektronenenergien steigt die Eindringtiefe an, aber die Probe wird stärker zerstört. Hoher Strom kann lokale Aufheizung bewirken. α Teilchen können durch ihre, den Atomen vergleichbare Masse sehr starke Störungen der Struktur bewirken. Trotz dieser Probleme

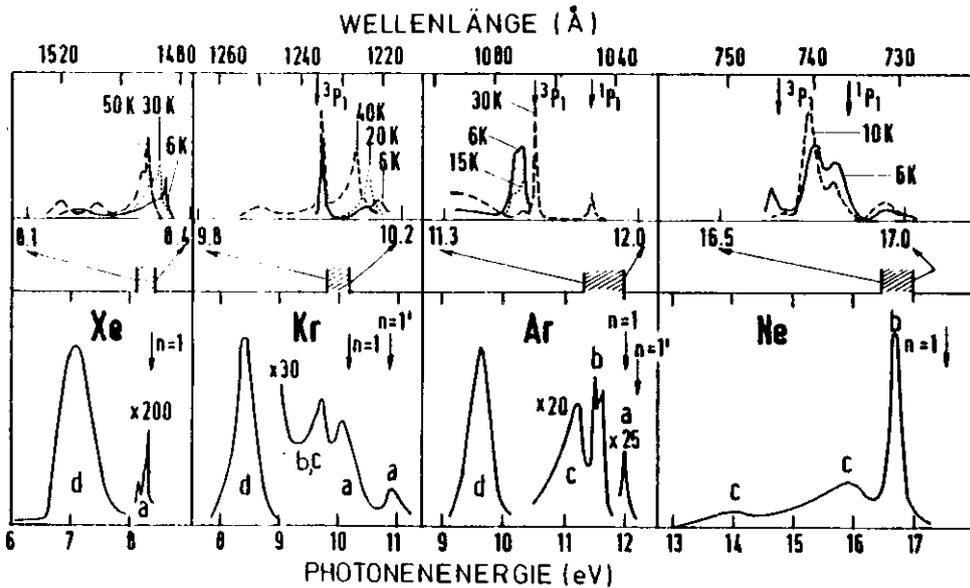


Abb. 4.2: Untere Reihe: Überblick über die gesamten Emissionsspektren. a: freie Exzitonen; b: atomare Zentren; c: schwingungsangeregte R_2^M Zentren; d: schwingungsrelaxierte R_2^M Zentren; Xe und Ar: e^- Anregung, 5K (Fugol'1978); Kr: e^- Anregung, 5K (Hahn et al. 1979); Ne: Röntgenanregung, 5K (Schuberth und Creuzburg 1975).
Obere Reihe: Temperaturabhängigkeit von Emission a und b, 5keV e^- -Anregung (Coletti und Bonnot 1978)

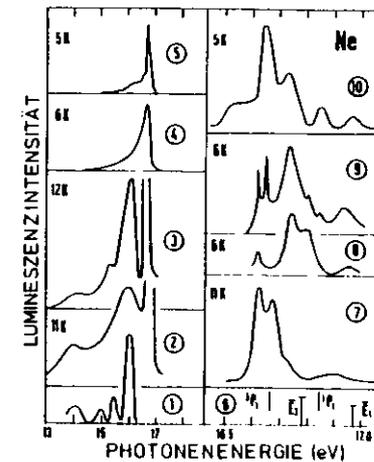


Abb. 4.3: Ne Emissionsspektren: 1 - 5 vollständige Spektren, 7 - 10 gedehnter hochenergetischer Anteil.
1: berechnete R_2^M Zentren Emission, Yakhot 1975;
2 und 7: Röntgenanregung, Schuberth und Creuzburg 1975;
3: β Anregung, Packard, Reif und Surko 1970;
4: Lichtanregung, Zimmerer 1978;
5 u. 10: 300 eV e^- Anregung, Fugol'1978;
6: berechnete R_2^M Zentren Emission, Kunsch und Coletti 1979;
8: 5keV e^- Anregung, kleiner Strom, Coletti und Bonnot 1978;
9: 200 eV e^- Anregung, hoher Strom, Coletti und Manus 1977

gelang Coletti und Bonnot (1978) eine systematische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der schmalen Emissionsbanden (Abb. 4.2).

Es kann als gesichert gelten, daß Emission von freien Exzitononen (a), quasi atomaren Zentren (b), schwingungsangeregten R_2^* und schwingungsrelaxierten R_2^* Zentren (c bzw. d) bei festen Edelgasen beobachtet wird. Allerdings ist die Zuordnung dieser Prozesse zu den jeweiligen Banden noch nicht in allen Fällen zwingend (Tabelle 4.2). Im folgenden wird meistens die von Fugol' (1978) getroffene Zuordnung verwendet. Die neueren Ergebnisse von Coletti und Bonnot (1978) und die Untersuchungen der Abklingzeiten werden berücksichtigt. Die Zuordnung ist so schwierig, da ab initio Berechnungen für die Emissionsbanden der festen Edelgase fehlen. Aus diesem Grunde werden bei der Interpretation Analogien zu der Emission in der Gasphase bei hohem und niedrigem Druck - um Emission von vollständige oder nur teilweise relaxierten R_2^* Exzimeren und um Emission von freien Atomen zu simulieren - herangezogen (Abb. 4.4).

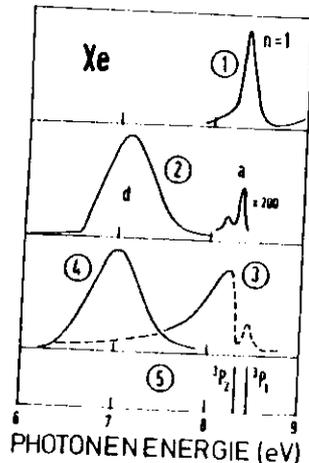


Abb. 4.4: (nach Fugol' 1978)
 (1) Absorption von festem Xe, Baldini 1962;
 (2) Emission von festem Xe, Fugol' 1978;
 (3) Emission Xe Gas bei niedrigem Druck, Stewart et al. 1970;
 (4) Emission Xe Gas bei hohem Druck, Kashnikov 1971;
 (5) Xe atomare Resonanzlinien

Tabelle 4.2 Die schmalen Emissionsbanden "a", "b" und "c" in festem Ne, Ar, Kr und Xe (in eV)
 Die Zuordnung der Banden ist teilweise kontrovers.

	Ne			Ar			Kr		Xe
	a	b	c	a	b	c	a	b	
I. Ka, Fugol' (1978)	16.95, 16.87, 16.2	16.75, 16.68, 16.62, 16.56	12.1 11.64, 11.37	11.67, 11.61, 11.56, 11.53, 10.99, 10.89, 10.74	10.15, 10.12, 10.02, 9.92, 9.69	8.35, 8.18			
J. Hanne et al. (1974)	17.01, 16.91, 16.80, 16.79, 16.74, 16.66, 16.64, 16.49, 16.1	16.97, 16.85, 16.67	11.67, 11.61, 11.56, 11.53, 10.99, 10.89, 10.74	11.58 11.85, 11.62	10.15 10.65, 10.04	9.4, 9.2, 9.0, 8.36, 8.24, 8.18			
F. Coletti und J. Hanne (1977)	16.97, 16.85, 16.67	16.91, 16.73, 16.53, 16.18, 15.04	11.58 11.85, 11.62	10.15 10.65, 10.04	8.35				
P. Coletti und A.M. Bonnot (1978)	Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Lage der Banden (siehe Abb. 4.2)								
R. E. Packard et al. (1971)	14.7	14.0, 14.0							
R. Brodmann et al. (1974, 1978)	Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Lage der Banden (siehe Abb. 4.2)								
G. Gerken (1975)	11.1 11.1, 11.3								
E. Schubert und M. Dreuzburg (1978)	15.3, 14.8, 14.7, 16.85, 16.1, 14.0								
H. Heumüller (1978)	9.2								

Die breiten Emissionsbanden "d" sind der Emission in der Gasphase bei hohem Druck sehr ähnlich. Im Gas bilden die angeregten Edelgasatome Exzimer R_2^* . Bei hohem Druck zerfallen die Moleküle erst nach vollständiger Schwingungsrelaxation und strahlen dabei das sogenannte "zweite Kontinuum" ab (Emission "d"). Bei niedrigem Druck ist die Stoßrate geringer und es wird bereits Emission nach nur teilweiser Schwingungsrelaxation, das sogenannte "erste Kontinuum", beobachtet. Das erste Kontinuum entspricht den "c" Banden der festen Edelgase. Aufgrund dieser Analogie schlossen bereits Jortner et al. (1965), daß R_2^* Zentren für die breiten Emissionsbanden in festen Edelgasen verantwortlich sind. Seit den abgeschätzten Potentialkurven für Xe_2^* von Mulliken (1970, 1974) wurden eine Reihe von Rechnungen für R_2^* und R_2^+ Molekülzustände durchgeführt. Gilbert und Wahl (1971) behandelten Ne_2^+ und Ar_2^+ und Wadt (1977) die Reihe Ar_2^+ , Kr_2^+ und Xe_2^+ . Ab initio Rechnungen für Ne_2^* und Ne_2^+ gibt es von Cohen und Schneider (1974). Lorents und Olsen (1972), Gillen et al. (1976), Saxon und Liu (1976) und Spiegelman und Malrieu (1978) untersuchten Ar_2^* Potentialkurven. Potentialkurven von Kr_2^+ (Abouaf et al. 1978), Xe_2^+ (Wadt et al. 1977) sowie von Xe_2^* und Xe_2^+ (Ermler et al. 1978) wurden ebenfalls berechnet. In Tabelle 2.1 sind Dissoziationsenergien und Gleichgewichtsabstände zusammengefaßt. Ar_2^+ Zentren im Kristall wurden von Song (1971) berechnet. Im weiteren wird Xe als Beispiel benutzt werden, da es die neuen Potentialkurven von Ermler et al. (1978) und Abschätzungen über den Einfluß des Kristalls auf die Molekülzustände gibt (Abb. 4.5). Der Einfluß der Symmetrie des Kristalls verursacht die zusätzliche Aufspaltung der Molekülzustände in Γ_1' , Γ_2' , Γ_3' und Γ_4' (Holchanov 1972).

Ein Teil der schmalen Emissionsbanden wird ebenfalls in Analogie zur Gasphase erklärt. Die Energie der "b" Banden entspricht den 3P_2 und 3P_1 Zuständen in der Gasphase. Aus diesem Grunde wurde ein Zurückweichen der Atome um das angeregte Atom postuliert. Dadurch bildet sich eine Blase um das angeregte Atom, dessen Zustände dann praktisch einem freien Atom entsprechen. Eine

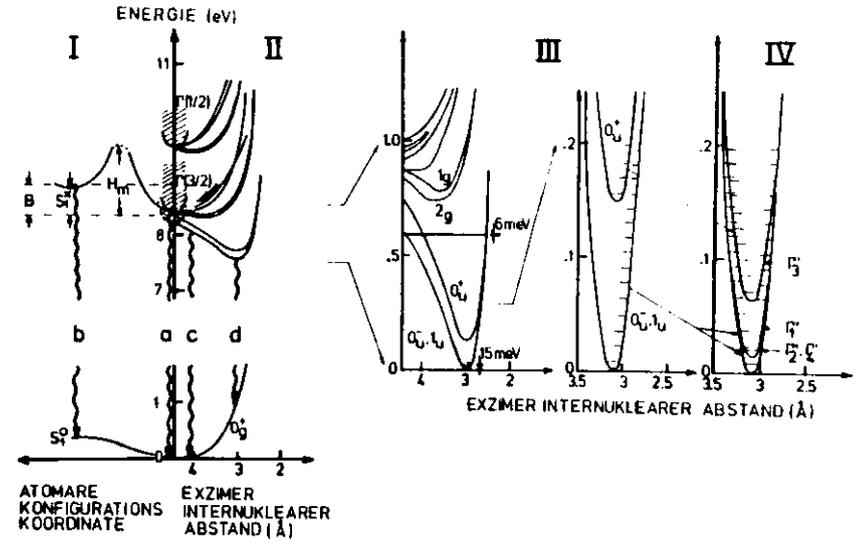


Abb. 4.5: Potentialkurven von Xe für freie Exzitonen (gestrichelter Bereich), atomare Zentren R^* (I, Fugol' 1978) und molekulare Zentren R_2^* (II, Ermler et al. 1978), a, b, c, d bezeichnen Emission von freien Exzitonen, R^* Zentren, schwingungsangeregten und schwingungsrelaxierten R_2^* Zentren. III vergrößerte Ausschnitte für freie R_2^* Moleküle, IV experimentelle Ergebnisse für R_2^* Zentren im Festkörper.

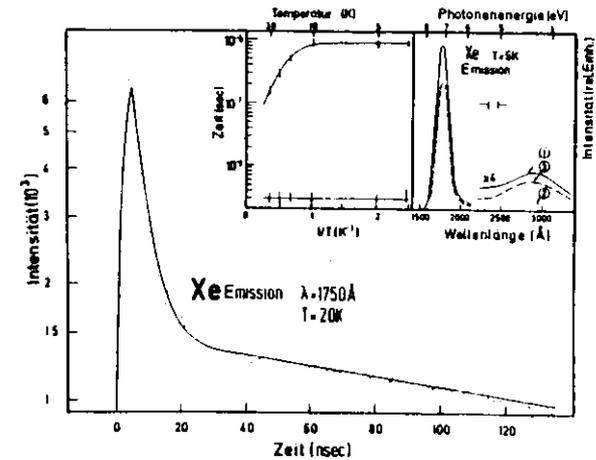


Abb. 4.6: Abklingkurve von festem Xe nach Elektronenanregung. Linker Einschub: Temperaturabhängigkeit der langen und kurzen Komponenten. Rechter Einschub: Emissionsbanden für verschiedene Zeiten nach der Probenpräparation (1, 2, 3) nach Hahn et al. (1977).

Potentialkurve für diese sogenannten "atomaren" Zentren wird ebenfalls in Abb. 4.5 I gezeigt. Für Xe sind diese Zentren aus energetischen Gründen ungünstig, da eine hohe Barriere (H_m in 4.5) überwunden werden muß. Zudem liegt die Gleichgewichtsenergie über der Minimalenergie der freien Exzitonen. Aus diesem Grunde fehlt die Emission "b" bei Xe. Bei Ar und vor allem bei Ne sind diese Zentren jedoch von großer Bedeutung.

Der Vergleich mit den Absorptionsspektren der festen Edelgase hilft bei der Identifizierung der Emission von freien Exzitonen. Im Falle des Xe ist die Stokes-Verschiebung der Emission "a" zu dem Absorptionsband des ersten Exzitons sehr klein (Abb. 4.4). Resonante Emission von freien Exzitonen (schraffierter Bereich in Abb. 4.5) wird also neben der Emission von lokalisierten Zuständen beobachtet. Allerdings sind für eine eindeutige Identifizierung zusätzliche Kriterien notwendig, da die Lagen der atomaren Linien und der Absorptionsbanden der Exzitonen im Falle des Xe sehr ähnlich sind. In diesen Fällen kann die Temperaturabhängigkeit der Emissionsbanden weiterhelfen (Abb. 4.2). Die gemeinsame Rotverschiebung des Emissionsbandes "a" und des Exzitonenbandes bei Erhöhung der Proben temperatur spricht für die Zuordnung von "a" zum strahlenden Zerfall freier Exzitonen (Coletti et al. 1978). Die Ursache für die Temperaturabhängigkeit ist die Ausdehnung des Kristalls (Steinberger und Asaf 1973) bei höheren Temperaturen. In gleicher Weise konnte auch bei Kr die Interpretation der Banden "a" als Emission von freien Exzitonen abgesichert werden (Abb. 4.2).

Zunächst soll die beobachtete Intensität, d.h. das Gleichgewicht zwischen den vier Zentren erklärt werden, danach die Form und Lebensdauer der Emissionsbanden aus der elektronischen Struktur der Zustände und der Kinetik der Relaxation in den verschiedenen Kanälen abgeleitet werden.

Kriterien für die Koexistenz von freien und lokalisierten Exzitonen wurden von Toyozawa (1974) und Rashba (1976) entwickelt

(siehe Kapitel 2.2). Fugol' und Tarasova (1977) und Fugol' (1978) wandten das allgemeine Konzept auf feste Edelgase an. In einer Kontinuumsnäherung wird die Exziton-Phonon-Wechselwirkung mit Hilfe eines Deformationspotentials behandelt. Damit wird die Exziton-Phonon-Kopplung A und die Tiefe des Relaxationspotentialtopfes im Grundzustand S^0 und im angeregten Zustand S^* berechnet. Für die Relaxationsenergie E_{LR} des Gitters ist die Breite B des Exzitonenbandes wesentlich.

$$E_{LR} = S^* + B \quad 4.1$$

In der effektiven Massennäherung (Gl. 2.4) wird B hauptsächlich durch die Dispersion der Valenzbänder bestimmt. B wurde aus Rechnungen (Rössler 1976) und aus experimentellen Werten (Schwentner et al. 1975) abgeschätzt. Die Ratenkonstante für die Bildung der Zentren hängt stark von dem Verhältnis der Phononenenergien ($\hbar\omega_p$ von Tabelle 2.1 oder $\hbar\omega_p$ von Tabelle 4.3) und der Höhe H_m eines Potentialwalls ab (Abb. 2.2). Dieser Potentialwall tritt in der Gesamtenergie $H(\alpha)$ während des Lokalisierungsprozesses auf. Die Gesamtenergie wird mit Hilfe einer Versuchswellenfunktion, die einen freien Parameter α enthält, berechnet. α ist umgekehrt proportional zur räumlichen Ausdehnung des Zustandes.

$$H(\alpha) = B^2 - E_{LR} \alpha^3 \quad 4.2$$

$$H_m = \frac{4 B^3}{27 E_{LR}^2} \quad 4.3$$

Zur Berechnung der Lokalisierungspotentialkurven wurden experimentelle Stokes-Verschiebungen verwendet. Die Parameter wurden für molekulartige Zentren R_2^* und atomare Zentren R^* (Blasen) ausgewertet (Tabelle 4.3). Eine ausreichende Bedingung für die Bildung von stabilen lokalisierten Zentren ist durch

$$E_{LR} \geq B \quad \text{oder} \quad A > 1 \quad 4.4$$

Tabelle 4.3 Parameter für lokalisierte Exzitonen nach Fugol' (1978) in eV.

$\hbar\omega_D$: Debye Energien; 2B: Exzitonenbandbreite;
 S: Stokesshift zwischen Absorption und Emission;
 S*: Dissoziationsenergie des Zentrums; E_{LR} : Relaxationsenergie des Gitters; A: Kopplungsparameter;
 H_m : Barrierenhöhe.

	Exzimere Zentren R_2^*				Atomare Zentren R^*			
	Ne	Ar	Kr	Xe	Ne ($\Gamma 3/2$)	Ne ($\Gamma 1/2$)	Ar ($\Gamma 3/2$)	Xe ($\Gamma 3/2$)
$\hbar\omega_D$	0.0064	0.0080	0.0062	0.0055				
2B	0.4	0.7	0.9	0.9				
S	3.7	2.46	1.8	1.3	1.1	0.9	0.5	-0.06
S*	1.85	1.5	0.93	0.4	1.05	0.85	0.32	-0.4
E_{LR}	2.0	1.86	1.38	0.85	1.25	1.05	0.77	0.05
A	10	5.3	3.1	1.9	6.25	5.25	2.2	0.11
H_m	0.0003	0.002	0.01	0.02	0.0008	0.001	0.01	5.6

gegeben. Sie ist erfüllt, wenn die Energie des lokalisierten Zentrums kleiner als das Minimum des freien Exzitonenbandes ist. Die Molekülzentren sind in allen festen Edelgasen stabil (Tab. 4.3) und ihre Bildung ist durch die tiefen Minima begünstigt. Die atomaren Zentren sind nur in den leichten festen Edelgasen Ne und Ar stabil. Für Xe liegt der atomare Zustand im Exzitonenband. Das Verzweigungsverhältnis zwischen freien und lokalisierten Exzitonen ist durch die Form und Höhe der Potentialbarriere und durch die Phononenenergien (Tabelle 4.3) festgelegt. In Xe ist H_m auch für R_2^* Zentren wesentlich höher als $\hbar\omega_D$ und die Bildung von R_2^* Zentren ist behindert. Dadurch können sowohl freie als auch lokalisierte Exzitonen nebeneinander

existieren. Für Ne sind die Barrieren sowohl für R_2^* als auch für R^* Zentren kleiner als $\hbar\omega_D$ und freie Exzitonen werden stark unterdrückt. Sowohl im Übergangsbereich von Ar und Kr als auch im klaren Falle von Xe werden freie Exzitonen beobachtet (Abb. 4.2). Dieses Modell von Fugol' et al. (1977) erklärt den Trend in einer qualitativen Art. Für quantitative Aussagen wären die Details des gesamten Satzes von Potentialkurven (siehe z.B. R_2^* Molekülpotentialkurven in Abb. 4.5) und die möglichen Relaxationswege in dem Multikonfigurationsraum, der die molekularen und atomaren Zentren verbindet, zu berücksichtigen. Die Höhe der Barriere H_m bei Xe scheint übertrieben zu sein.

Ne ist ein herausragender Fall. Hier dominiert die atomare Emissionsbande "b". In den Molekülpotentialkurven von Ne (Cohen und Schneider 1974) treten bei interatomaren Abständen von 2 - 4 Å niedrige Maxima auf. Sie wirken abstoßend auf die umgebenen Atome und verringern so die Wahrscheinlichkeit für Molekülbildung aber verstärken die Bildung von atomaren Zentren. Dadurch werden R^* Zentren in festem Ne stabilisiert. Diese Maxima sind unabhängig von den vorher besprochenen Barrieren durch die Lokalisierung. Anhand der Potentialkurven von Cohen und Schneider haben Kunsch und Coletti (1979) die lokale Struktur im Bereich der Blase und die Übergangsenergien berechnet. Die Übergangsenergien sind als \bar{E}_1 und \bar{E}_3 in Abb. 4.3 eingetragen. Bezüglich der Struktur wurde eine Vergrößerung um einen Faktor 1.37 für den Abstand vom angeregten Atom zur ersten Schale von Nachbaratomen berechnet. Diese Störung erstreckt sich bis zu entfernten Atomen, so daß sich für die sechzehnte Schale noch eine Vergrößerung des Abstandes von 1 % ergibt. Die Zuordnung der Bande "b" zu einem atomaren Zentrum wird auch durch die transienten Absorptionsspektren von Suemoto und Kanzaki (1979) unterstützt (siehe Kapitel 5).

Die Aufspaltung der Bande "b" in weitere Linien, welche in einigen Experimenten beobachtet wurden, könnte den Zuständen

$1P_1$, $3P_2$, $3P_1$ und $3P_0$ des freien Atoms zugeordnet werden. Weitere Arbeiten in dieser Richtung, bei denen auch die Symmetrie des Zentrums im Kristall berücksichtigt wird, sind zu erwarten (z.B. auch Kapitel 6 für Gastatome).

Der Vorgang der Lokalisierung selbst wurde in einem anschaulichen Modell auch von Martin (1970, 1971) untersucht. Freie Exzitonen können im Kristall durch resonanten Transfer zwischen nächsten Nachbarn wandern. Wenn die Anregungsenergie zwischen zwei Atomen a und b oszilliert, so kann deren Resonanzenergie durch die zufällige Annäherung eines dritten Nachbaratoms c reduziert werden. Die Überschussenergie wird in kinetische Energie umgesetzt und zwischen a und dem neuen Resonanzpaar bc aufgeteilt. Die eine Hälfte der Überschussenergie verbleibt als kinetische Energie bei a und die zweite Hälfte wird nochmals halbiert. Die Aufteilung erfolgt in innere Energie des Moleküls bc und in kinetische Energie der Schwerpunktbewegung. Der Prozeß wiederholt sich. Durch die niedrigere Energie ist das Molekül dadurch nicht mehr resonant mit der Umgebung und die Anregung wird lokalisiert. Martin und Rice (1970) schätzten für diese Lokalisierung eine Zeit von 10^{-12} sec ab. Diese Zeit stimmt mit Werten überein, die man aus einem Vergleich der Intensität von freien Exzitonen (a) und von R_2^* Zentren (d) bei einer Lebensdauer der freien Exzitonen von 10^{-9} sec erhält. Bei Ne entspricht die vorhergesagte, schnelle Molekülbildung nicht dem experimentellen Ergebnis.

Als nächstes sollen die Intensitäten und die Abklingzeiten der Emissionsbanden c und d durch den zeitlichen Ablauf der Relaxation in den R_2^* Potentialkurven erklärt werden. Der zentrale Punkt wird die Konkurrenz von strahlendem Zerfall und von strahlungsloser Relaxation zwischen den Schwingungsniveaus der R_2^* Zentren sein (Kapitel 2.2, Abb. 4.5). Für die erlaubten Übergänge der freien Exzitonen sind aus den integrierten Oszillatorstärken bei reinen Edelgasen den Lebensdauern in dotierten Proben (Kapitel 6) und den entsprechenden Übergängen der freien Atome, strahlende Lebensdauern von 10^{-9} - 10^{-8} sec zu erwarten. Während der R_2^* Zentrenbildung ändert sich der nächste Nachbarabstand

und dadurch die Auswahlregeln beträchtlich (für Ne z.B. Cohen und Schneider 1974). Es bilden sich Molekülzustände. Für die Emission sind die niedrigsten Rydbergzustände $3\Sigma_u^+$ und $1\Sigma_u^+$ der Molekülpotentialkurven ausschlaggebend. Im Bereich der Gleichgewichtsabstände ist der Hundtsche Kopplungsfall c zuständig und $3\Sigma_u^+$ spaltet auf in 1_u und 0_u^- . $1\Sigma_u^+$ geht über in 0_u^+ (Abb. 1.1 und Abb. 4.5). In den Exzimerzentren kommt es sowohl zu einer Schwingungsrelaxation als auch zu elektronischen Relaxationen durch Übergänge zwischen den Singulett- (0_u^+) und Triplett-Zweigen (0_u^- , 1_u). Abb. 4.5 III soll die damit verbundenen Komplikationen am Beispiel Xe veranschaulichen. Durch die Anharmonizität der Potentialkurven nehmen die Schwingungsabstände von 6 meV auf 15 meV zu. Die Abstände der elektronischen Zustände 0_u^+ und 0_u^- , 1_u liegen im Bereich von 100 meV, dadurch überlagern sich die Schwingungsserien. Die Abstände benachbarter Schwingungsniveaus verschiedener elektronischer Zustände werden sehr klein und aufgrund des "energy gap laws" (Kapitel 2.2) werden auch Übergänge zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen wahrscheinlich. Es wird daher Emission aus Singulett- und Triplett-Zuständen erwartet, mit den auch für die freien Moleküle typischen Lebensdauern im Bereich von 10^{-9} sec bis 10^{-5} sec (Tabelle 2.3). Die Lebensdauern für feste Edelgase sind in Tabelle 4.4 zusammen gefaßt.

Zunächst sollen die zur Emission beitragenden Zustände identifiziert werden. Es gibt keinen Zweifel, daß die "d" Emissionsbanden von Ar und Kr und die 7.1 eV Banden in Xenon auf den strahlenden Zerfall der niedrigsten Schwingungszustände $v = 0$ der 0_u^- , 1_u ($3\Sigma_u^+$) und 0_u^+ ($1\Sigma_u^+$) Zweige der R_2^* Zentren zurückzuführen sind. Aber es gibt eine kontroverse Diskussion, ob die Feinstruktur, gegeben durch die Aufspaltung von 30 - 50 meV und durch die Beobachtung von mindestens zwei Abklingzeiten, durch die Zustände 1_u ($3\Sigma_u^+$) und 0_u^+ ($1\Sigma_u^+$) verursacht wird oder durch eine zusätzliche Aufspaltung des 1_u ($3\Sigma_u^+$) Zustandes durch eine Erniedrigung der Symmetrie von $D_{\infty h}$ für das freie

Molekül zu D_{2h} für das Molekül im Kristall (Abb. 4.5 IV). Ähnliche Beobachtungen für die isoelektronischen F-Zentren in Alkalihalogeniden wurden durch die zusätzliche Aufspaltung im Kristall erklärt (z.B. Fischbach et al. 1973). Die folgende Erklärung für die "d" Emissionsbänder von Ar und Kr und die 7.2 eV Bande von Xe ist konsistent mit den experimentellen Ergebnissen und vereinigt die bisherigen Vorschläge - allerdings wären auch Alternativen denkbar. Auf dieser Interpretation basiert Teil IV von Abb. 4.5. Der hochenergetische Anteil der Bande (Abb. 4.1) mit der Lebensdauer im 10^{-9} sec Bereich entspricht dem stark erlaubten Übergang von $O_u ({}^1\Sigma_u^+)$ zum Grundzustand (Abb. 4.6), Hahn et al. 1977). In der D_{2h} Symmetrie im Kristall wird O_u^+ zu Γ_3^+ und bleibt voll erlaubt. Die Übergänge mit längeren Abklingzeiten und 30 - 50 meV kleineren Energien entsprechen den O_u^- , 1_u Zuständen. O_u^- und 1_u spalten im Kristall auf in Γ_1^- , Γ_2^- und Γ_4^- (Molchanov 1972). Übergänge von Γ_1^- (aus O_u^-) bleiben streng verboten, während Übergänge von Γ_2^- und Γ_4^- (aus 1_u) mäßig erlaubt sind. Die zwei langen Abklingzeiten für Ar und Kr werden den Γ_1^- , Γ_2^- , Γ_4^- Zuständen zugeordnet. Die Temperaturabhängigkeit der langen Komponente von Xe wird durch eine thermische Entvölkerung von Γ_1^- nach Γ_2^- und Γ_4^- erklärt. Die Temperaturabhängigkeit ergibt in einem Ein-Phononen-Modell einen Energieabstand von 5 meV zwischen Γ_2^- , Γ_4^- und Γ_1^- (Hahn et al. 1977). Für ein Multi-Phononen-Modell (Kink et al. 1977) folgt ein Abstand von 15 meV. Die Aufspaltung von Γ_2^- und Γ_4^- wird im μ eV Bereich wie bei den Alkalihalogeniden liegen und tritt nicht in Erscheinung.

Für Xe ergibt sich eine zusätzliche Komplikation durch eine Bande bei 7.6 eV, die bei Probentemperaturen von ~ 60 K auftaucht und oberhalb von 100 K wieder abnimmt (Abb. 4.7). Die Zuordnung dieser Bande ist sehr umstritten. Emission aus einem Zentrum, das an einen speziellen Kristalldefekt gekoppelt ist, so daß die Molekülbildung gestört ist, wurde von Chesnovsky et al. (1975) vorgeschlagen. Ein alternativer Vorschlag

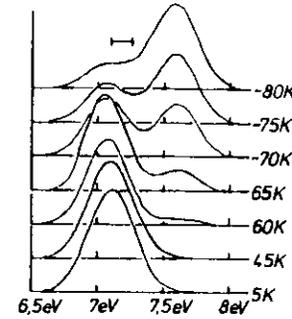


Abb. 4.7:
oben: Emissionsspektren einer Xe Schicht nach α Teilchenanregung (Tolkiehn 1976).
unten: Anteil der 7.6 eV Emission relativ zur 7.1 eV Emission in Abhängigkeit von der Probentemperatur.
Kreise: Basov et al. (1970) (e^- -Anregung),
Kreuze: Chesnovsky et al. (1973) (α -Anregung),
Punkte: Tolkiehn (1976) (α -Anregung).

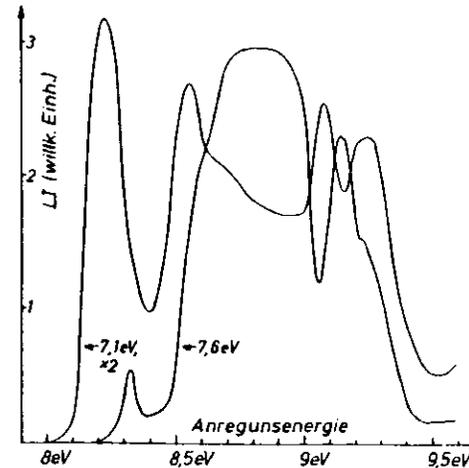
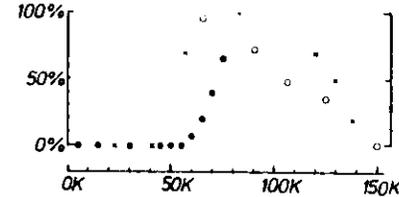


Abb. 4.8:
Lumineszenztausbeute der 7.1 eV und 7.6 eV Bande in Abhängigkeit von der Anregungsenergie (Ackermann et al. 1976).

Tabelle 4.4

Relaxationszeitkonstanten in festen Edelgasen. τ_1 : experimentelle Lebensdauern; τ_2 : berechnete Schwingungsrelaxationszeiten im R_2^M Zentrum; ΔE : Abstände der Schwingungszustände; $\hbar\omega_p$: maximale Energie der transversal akustischen Phononen (Tabelle 2.1); $N = \Delta E / \hbar\omega_p$: Ordnung des Schwingungsrelaxationsprozesses; τ_3 : Lokalisierungszeitkonstante

	τ_1 (nsec)		Bande	τ_2 (nsec)	ΔE (meV)	$\hbar\omega_p$ (meV)	N	τ_3 (sec)	
	Temp. (K)							exp.	theor.
Ne	a	150-900	7.2 eV	0.005	15 ¹	3.8	4	10 ⁻¹²	k
	b	20-15000							
	c	2000							
Kr	d	30	7.6 eV	0.05	25 ^m	4.3	5	10 ⁻¹²	k
	e	100-5000							
	f	300							
Ar	g	2000-3000	10-5	1.5	35 ^h	5.9	6	10 ⁻¹²	k
	h	1400							
	i	1100							
Ne	j	1410	16.53 eV 16.18 eV molekular atomar	10 ⁰	1 2 3 4 5 4 4	4.6	15	10 ⁻¹²	k
	k	1000							
	l	500							
	m	2000							
	n	3900							
	o	560000							

- a) U. Hahn et al. (1977)
- b) R. Kink et al. (1977)
- c) F. Coletti und J. Hannus (1977)
- d) T. Suemoto und H. Kanzaki (1979)
- e) U. Hahn et al. (1979)
- f) M.J. Carvalho und G. Klein (1978)
- g) V. Yakhot (1976)

- h) V. Yakhot et al. (1975)
- i) G. Zimmerer (1976)
- k) M. Martin (1971)
- l) W.C. Ermler et al. (1978)
- m) J. Jortner (1974)
- n) R.P. Saxon und B. Liu (1976)
- o) I.S. Cohen und B. Schneider (1974)
- p) K. Monahan et al. (1976)

(Tolkiehn 1976) ging von einer Phasenumwandlung - ähnlich der fcc-hcp Umwandlung bei Ne - aus. Eine dritte Erklärung (Molchanov 1972), welche kürzlich auch von Monahan et al. (1976) wieder aufgeführt wurde, ordnet die 7.6 eV den lokalisierten $n = 2$ Exzitonen zu, da der Energieabstand von $n = 1$ nach $n = 2$ dem zwischen den 7.1 eV und 7.6 eV Banden entspricht. Die schwache aber gesicherte Emission bei 7.6 eV, wenn gezielt mit Licht nur $n = 1$ Exzitonen angeregt werden (Abb. 4.7, Tolkiehn 1976), widerspricht der letzten Deutung oder würde einen unplausiblen Übergang vom $n = 1$ Zweig nach $n = 2$ während des Lokalisierungsprozesses erfordern. Kink et al. (1977) ordnen die 7.6 Bande den normalen lokalisierten $n = 1$ Exzitonen zu, während die 7.2 eV Bande durch Kopplung an einen Kristalldefekt erzeugt würde. Es ist dabei unklar, warum die 7.1 eV Bande bei tiefen Temperaturen auftritt. Heumüller und Kreuzburg (1978) ordnen die 7.1 eV den 1_u und 0_u^+ Zuständen zu (siehe oben) und die 7.6 eV Bande den nächst höheren Zuständen $2g$ und $1g$ (Abb. 4.5). Aus der Temperaturabhängigkeit der relativen Intensitäten wurde für die Relaxation in die g Zustände eine Barriere von 60 meV Höhe abgeleitet, welche das Verzweungsverhältnis in die g und u Zustände bestimmt (Kapitel 2.2). Dieses Modell wird problematisch, wenn man die Auswahlregeln für den streng verbotenen $g-g$ Übergang zum Grundzustand, die Konkurrenz von strahlungsloser Schwingungsrelaxation in der dicht liegenden Vielfalt von Schwingungszuständen der g und u Zustände (Abb. 4.5) und die experimentelle Lebensdauer der 7.6 eV Bande von 58×10^{-9} sec bedenkt (Tabelle 4.4).

Die einzige molekulare Bande in Ne, die Emission "c", wird dem strahlenden Zerfall von schwingungsangeregten R_2^M Zentren zugeordnet, welche sowohl zu den langen als auch zu den kurzen Abklingzeiten beitragen (Tabelle 4.4).

Im Anschluß an die Diskussion der elektronischen Struktur der R_2^M Zentren soll die Konkurrenz von strahlendem Zerfall

und strahlungsloser Relaxation besprochen werden. Die Relaxation geht von den hochangeregten Schwingungszuständen der R_2^* Zentren aus. In Tabelle 4.4 werden die maximalen Phononenenergien $\hbar\omega_p$ mit den Schwingungsquanten ΔE der R_2^* Moleküle verglichen (Schwentner 1978). Die Schwingungsenergien sind ein mehrfaches der Phononenenergien, deshalb muß die Schwingungsrelaxation ein Multiphononenprozeß sein (Kapitel 2.2). Die Ordnung N dieses Prozesses ist durch das Verhältnis $\Delta E/\hbar\omega_p$ gegeben. Sie steigt von $N = 4$ bei Xe nach $N = 6$ bei Ar. Dann tritt ein Sprung auf $N = 15$ für Ne auf. Jortner (1974) wies darauf hin, daß aufgrund des "energy gap laws" eine langsame Abnahme der Ratenkonstanten für Schwingungsrelaxation in der Reihe von Xe nach Ar und ein Sprung um mehrere Größenordnungen von Ar nach Ne zu erwarten ist.

In festem Xe, Kr und Ar entspricht die Stokes-Verschiebung der Emission der Summe aus der Tiefe des Potentialtopfes der Exzimeren und dem Beitrag des abstoßenden Grundzustandes. Die Emissionsbanden sind symmetrisch und die Breite der Banden folgt aus der Steigung des abstoßenden Teils des Grundzustandes. In diesen Fällen sind die Emissionsbanden typisch für den Fall schwingungsrelaxierter R_2^* Zentren. Die Relaxation ist schneller als der strahlende Zerfall. Bei Ne ist die Stokes-Verschiebung der Bande "c" kleiner. Die Bande weist einen langen Ausläufer zu niedrigeren Photonenenergien mit einer schwachen Struktur auf (Abb. 4.2). Ne ist ein ganz ausgeprägtes Beispiel für "hot luminescence", d.h. für Emission aus einem Zustand, der noch nicht im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist. Die schwachen Emissionsbanden "c" bei Kr und Ar werden ebenfalls durch "hot luminescence" erklärt. Die Zunahme dieser Emission von Kr nach Ne drückt die Konkurrenz zwischen dem strahlenden Zerfall mit Zeiten im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-5} sec (Tabelle 4.4) mit der für leichtere Edelgase abnehmenden Ratenkonstanten für Schwingungsrelaxation aus. Yakhot (1976) berechnete strahlungslose Multiphononrelaxationszeiten für Xe, Kr und Ar. Der Vergleich in Tabelle 4.4 stimmt mit den relativen Intensitäten der "c" Banden überein. Für Ne benutzen Yakhot et al.

(1975) die Molekülpotentialkurven von Cohen und Schneider und berücksichtigten den Einfluß der Anharmonizität auf die Schwingungsabstände. Dadurch nimmt die Ordnung N des strahlungslosen Prozesses mit abnehmender Schwingungsquantenzahl zu. Nach dem Vergleich der strahlenden Lebensdauern mit den Ratenkonstanten (Tabelle 4.4) sollte die strahlende Emission aus dem 5. bis 3. Schwingungsniveau beobachtet werden. Die berechnete Form der Emissionsbande für Übergänge an dem 3. Schwingungsniveau paßt zu der beobachteten molekularen Emissionsbande (Abb. 4.3). Bei einer Beurteilung der quantitativen Werte, sollte man der großen Verschiebung des niedrigsten Absorptionsbandes in festem Ne (~ 17.6 eV) zu der Dissoziationsgrenze der Molekülpotentialkurve (16.8 eV) gewahr sein. Die tatsächliche Position der Absorptionsbande läßt sich aus den Molekülpotentialkurven berechnen, wenn die Beiträge aller benachbarten Atome im Gleichgewichtsabstand des Festkörpers überlagert werden (Chandrasekharan und Boursey 1978). Es ist unklar, wie weit bei der Berechnung von Yakhot diese Verschiebung berücksichtigt wird. Außerdem wurde die enge Nachbarschaft der O_u^- , 1_u und O_u^+ Zustände mit der Möglichkeit der elektronischen Relaxation zwischen diesen Zuständen bei verringerten "energy gaps" nicht diskutiert.

4.2 Flüssige Edelgase: Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon

Bei den Emissionsspektren der festen Edelgase wurden die Gemeinsamkeiten mit der Gasphase diskutiert. Es ist interessant zu sehen, ob die Emission der flüssigen Edelgase sich in dieses Bild einfügt. Ferner kann nun auch das einfachste Edelgas Helium einbezogen werden, da genügend Daten für flüssiges Helium zur Verfügung stehen. Für festes Helium gibt es bisher nur eine transiente Absorptionsmessung (Soley et al. 1975)

Emissionsspektren von flüssigen Edelgasen wurden von einigen Gruppen untersucht. Jortner et al. (1965) verglichen die Emissionsspektren von Xe, Kr und Ar in allen drei Aggregatzuständen, um die Bildung von Exzimeren nachzuweisen. Sie benutzen eine Anregung durch α Teilchen. Auf der Suche nach geeigneten VUV Lasermaterialien wurden von Basov et al. (1970) die Emissionen von flüssigem Xe, Kr und Ar nach Anregung mit schnellen Elektronen untersucht. Später wurde noch über Emission von flüssigem Kr von Chesnovsky et al. (1973) und von Suemoto (1977) berichtet sowie über flüssiges Ar von Chesnovsky et al. (1972). Das einzige Spektrum von flüssigem Ne wurde von Packard et al. 1970 publiziert. Die Emissionsspektren von flüssigem He werden in zwei Teilen besprochen. Hier werden die Übergänge zum Grundzustand vorgestellt, die von Stockton et al. (1970, 1972) und von Surko et al. (1970) untersucht wurden. Im Kapitel 5 werden die weiteren Emissionsbanden im Bereich von 6000 - 11000 Å, welche auf Übergänge in angeregten Zuständen von He⁺ und He₂⁺ Zentren zurückzuführen sind, gezeigt. Fitzsimmons (1973) faßte die Emissionsdaten von flüssigem He zusammen.

Abb. 4.9 zeigt eine Zusammenstellung der Emissionsbanden flüssiger Edelgase (Tabelle 4.5) zusammen mit Spektren des gasförmigen und festen Aggregatzustandes. Die Zuordnung, wie sie für die festen Edelgase getroffen wurde, kann übernommen werden. Danach entsprechen alle Emissionsbanden von flüssigem Ne, Ar,

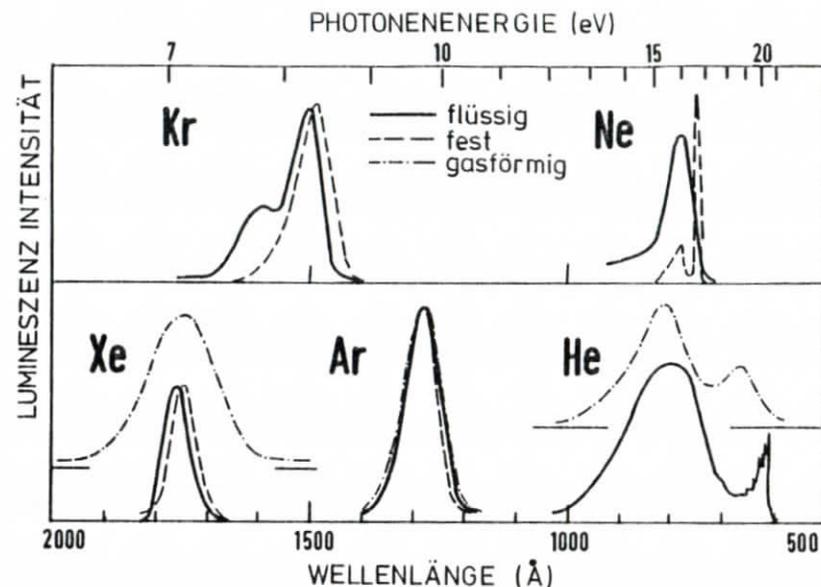


Abb. 4.9: Emissionsspektren von flüssigen Edelgasen zusammen mit Gas und Festkörperspektren.
Xe: gasförmig: Jortner et al. 1965; Xe: fest, flüssig: Basov et al. 1970; Kr: Chesnovsky et al. 1973; Ar: Chesnovsky et al. 1972; He: Stockton et al. 1972
Ne: Packard et al. 1970

Kr und Xe den Übergängen aus den niedrigsten beiden Molekülzuständen $1\Sigma_u^+(0_u^+)$ und $3\Sigma_u^+(1_u)$ zu dem Grundzustand $1\Sigma_g^+(0_g^+)$ von R_2^* Zentren. Bei Xe und Ar stimmen die Emissionsbanden in den drei Aggregatzuständen nahezu vollständig überein. Die Unterschiede sind kleiner als z.B. Verschiebungen, die durch die Temperatur oder durch die Präparationsbedingungen verursacht werden. Bei flüssigem Kr wird neben dem Maximum bei 1472 Å eine Schulter bei 1580 Å beobachtet. Diese Schulter wird auf $(Kr Xe)^*$ Molekülzentren zurückgeführt, die sich aus Xe Verunreinigungen bilden können.

Die Emissionsspektren von flüssigem und festem Ne unterscheiden sich deutlich: das große, scharfe Maximum bei festem Ne fehlt

bei flüssigem Ne. Diese Bande wurde einem atomaren Ne^* Zentrum zugeordnet. Sie folgt aus dem strahlenden Zerfall des 3P_2 ($1s_5$) Zustandes (Suemoto und Kanzaki 1979) mit einer Lebensdauer von 560×10^{-6} sec (Tabelle 4.4). Offensichtlich wird dieses atomare Zentrum in der Flüssigkeit entweder nicht gebildet oder es lebt nicht lang genug, um zu strahlen. In transienten Absorptionsspektren (Suemoto und Kanzaki 1979) wurden atomare Zentren auch in der Flüssigkeit beobachtet aber die Lebensdauer des 3P_2 Zustandes war wesentlich kürzer. Aus diesem Grunde wird angenommen, daß die atomaren Ne^* Zentren in der Flüssigkeit durch die Bildung von Ne_2^* Zentren getilgt werden. In festem Ne unterdrücken die Maxima in den Molekülpotentialkurven (Kapitel 4.1) die Molekülbildung, aber in der Flüssigkeit können durch den geringen Ordnungszustand diese Barrieren anscheinend überwunden werden. Die breite Emissionsbande bei 774 Å und die schwache Bande bei 890 Å werden im festen und flüssigen Ne beobachtet. Sie sind dem Zerfall von schwingungsangeregten Ne_2^* Zentren zuzuordnen (Kapitel 4.1).

Die Abklingzeiten der Emissionsbanden von flüssigem He, Ar, Kr und Xe wurden von Kubota et al. (1977), von Carvalho und Klein (1978) und von Suemoto et al. (1979) untersucht. Es wurde je eine kurze und eine lange Komponente identifiziert (Tabelle 4.6). Ähnlich den festen Edelgasen wird die kurze Komponente durch erlaubte Übergänge in den He_2^* Zentren aus den $^1\Sigma_u^+$ (O_u^+) Zuständen erklärt. Die lange Komponente stammt von $^3\Sigma_u^+$ Zuständen, bei denen die Übergänge aufgrund der Spin-Bahnkopplung in der Reihe Ar bis Xe stetig weniger verboten werden (Tabelle 2.3). Die große Ähnlichkeit in allen drei Aggregatzuständen ist evident. Für einen quantitativen Vergleich der langen Lebensdauern muß die starke Temperaturabhängigkeit (Kapitel 4.1, Tabelle 4.4) berücksichtigt werden.

Dieses Kapitel soll mit den Emissionseigenschaften von flüssigem He abgeschlossen werden. Für flüssiges He wird eine breite Emissionsbande im Bereich von 800 Å beobachtet (Stockton et al. 1970, 1972 und Surko et al. 1970).

Tabelle 4.5 Emissionsbanden in flüssigen Edelgasen

Xe	Kr	Ar	Ne	He
a) 1767 Å 7.02eV	a) 1472 Å 8.42eV	b) 1295 Å 9.57eV	c) 774 Å 16.02eV (900 Å)	d) zum Grundzustand 800 Å 15.5 eV $A^1\Sigma_u^+ (\nu=0) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$
			(600) (20.66) 604 20.52 608 20.39 613 20.23 619 20.02 627 19.77 636 19.49 648 19.13 665 18.64 686 18.07 707 17.53	e) zwischen angeregten Zuständen 10400 1.192 $d^3\Sigma_u^+ \rightarrow c^3\Sigma_g^+$ 9182 1.350 $c^3\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 6400 1.937 $d^3\Sigma_u^+ \rightarrow b^3\Pi_g$ 9136 1.357 $c^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ 6600 1.878 $D^1\Sigma_u \rightarrow B^1\Pi_g$ 10911 1.136 $2s^3P \rightarrow 2s^3S$ 7270 1.705 $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ 7060 1.756 $3s^1S \rightarrow 2p^1P$

- a) H.S. Easov, E.V. Balashov, O.V. Sedankevitch, V.A. Daniljchev, G.N. Kashnikov, N.P. Lantsov, G.F. Khodkevitch (1970)
- b) J. Dornier, L. Meyer, S.A. Rice, E.G. Wilson (1965)
- c) F.M. Packard, F. Reif, G.N. Surko (1970)
- d) M. Stockton, J.W. Keto, W.A. Fitzsimmons (1972)
- e) J.W. Keto, F. Soley, W. Stockton, W.A. Fitzsimmons (1974)

Tabelle 4.6 Experimentelle Lebensdauern τ_1 und τ_2 in 10^{-9} sec und Intensitätsverhältnisse A_1/A_2 der beiden Komponenten in flüssigen Edelgasen

Flüssigkeit	τ_1	τ_2		A_1/A_2	$\tau_1 A_1 / \tau_2 A_2$
	$^1\Sigma_u^+, ^0u^+$	$^3\Sigma_u^+, ^1u$	a		
	a	a	b	a	a
Ne			2900		
Ar	5.0 ± 0.2	920 ± 50	1110	10	0.054
Kr	2.1 ± 0.3	78 ± 2	110	0.8	0.02
Xe	2.2 ± 0.5	25 ± 2		0.7	0.06

a) S. Kubota, M. Hishida, J. Raun (1978)

b) T. Suemoto und H. Kanzaki (1979)

Die Umwandlung von Anregungsenergie in Licht ist dabei sehr effizient. Absolutmessungen zeigten, daß etwa 30 % der Energie von 200 keV Elektronen in der Bande bei 800 Å emittiert werden. Nach einem konkreten Vorschlag ist dadurch eine Lichtquelle, die 3 Watt VUV Licht (oder 10^{10} Photonen/sec Å) im Bereich von 800 Å liefert, möglich (Fitzsimmons 1973).

Diese 800 Å Bande entsteht durch Übergänge aus dem niedrigsten Schwingungsniveau ($v'=0$) des niedrigsten Singulettzustandes $A \ ^1\Sigma_u^+$ zu dem abstoßendem $^1\Sigma_g^+$ Grundzustand in einem He_2^* Zentrum (Abb. 5.1). Zusätzlich wird eine Serie scharfer Banden nahe 600 Å beobachtet (Abb. 4.9, Tabelle 4.5). Zu höheren Emissionsenergien hin wird das Spektrum durch Reabsorption in der Flüssigkeit begrenzt. Diese Emission läßt sich nach Stockton et al. (1970, 1972) durch Übergänge aus dem $v'=16$ Schwingungsniveau des $A \ ^1\Sigma_u^+$ Zustandes erklären. Die Feinstruktur ergibt sich aus der Projektion der Franck-Condon Faktoren im $v'=16$ Schwingungsniveau auf das stark abstoßende

Potential des Grundzustandes. Beide Arten der Emission wurden auch in der Gasphase beobachtet. Es muß noch erklärt werden, warum das $v'=16$ Niveau bevorzugt bevölkert wird. Die Schwingungsniveaus $v'=16$ und $v'=17$ liegen knapp oberhalb des zugehörigen metastabilen $2s \ ^1S$ Atomzustandes und gehören zu einem Maximum in der Potentialkurve, so daß sie quasi gebunden sind (Abb. 5.1). Sie sind mit dem $2s \ ^1S$ Zustand innerhalb 1.2×10^{-2} eV resonant. Später wird gezeigt werden, daß metastabile Atomzustände in großer Zahl erzeugt werden. Die $v'=16$ Schwingungszustände werden durch ein resonantes Tunneln durch die abstoßende Barriere der Molekülpotentialkurve bevölkert.

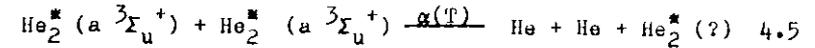
Als nächstes sollen die Lebensdauern für Übergänge zum Grundzustand behandelt werden. Die hohe Ausbeute des $A \ ^1\Sigma_u^+$ Übergangs zeigt, daß die Lebensdauer durch strahlende Übergänge bestimmt ist. Der $A \ ^1\Sigma_u^+$ Zustand ist der niedrigste Zustand, aus dem strahlende Übergänge in den Grundzustand erlaubt sind. Daneben gibt es den noch tieferliegenden, metastabilen $a \ ^3\Sigma_u^+$ Molekülzustand. Darüber liegt der niedrigste, ebenfalls metastabile, atomare $2s \ ^3S$ Zustand (Abb. 5.1). Diese Zustände zerfallen nicht durch strahlende Übergänge, doch gibt es Hinweise auf nichtstrahlende Prozesse. Die Intensität der VUV Emission hängt bei α Teilchenanregung, wenn sie in einem Zeitfenster von $\sim 10^{-6}$ sec nach der Anregung gemessen wird, im Bereich von 0,2 K bis 4 K von der Proben temperatur ab (z.B. Moss und Hereford 1963, Fischbach et al. 1969, Roberts und Hereford 1973). Die Erklärung der Temperaturabhängigkeit erfordert, daß ein Teil der Lumineszenzintensität durch die Tilgung von metastabilen Zuständen verursacht wird. Diese Tilgung wird durch temperaturabhängige Transportprozesse in flüssigem He bewirkt. Weiter beobachten Surko und Reif (1968) einen Energietransport in superfluidem He (0.3 - 0.6 K) durch neutrale Anregungen, wenn die Probe mit α Teilchen bestrahlt wurde. Diese neutralen Anregungen legen bei tiefen Temperaturen Strecken von mehr als 1 cm ohne wesentliche Abschwächung zurück. Sie enthalten genug Energie, um an der Heliumoberfläche

oder an Metallgrenzflächen Elektronen und Ionen zu erzeugen. Aufgrund der großen Energie und der langen Lebensdauer dieser Anregungen wurden sie metastabilen Atomen und Molekülen zugeordnet. Mitchell und Rayfield (1971), Calvani et al. (1972, 1973) und Arrighini et al. (1974) setzten diese Untersuchungen fort.

Die Lebensdauer der metastabilen Zustände wurde schließlich von Keto et al. (1972, 1974) bestimmt. Dazu wurde die transiente Absorptionsspektroskopie benutzt. Durch einen gepulsten Elektronenstrahl (160 keV) wurde eine Dichte von 10^{12} bis 10^{13} metastabilen Zuständen pro cm^3 erzeugt. Die Pulslänge betrug $\sim 3 \times 10^{-5}$ sec und die Anstiegs- und Abfallzeiten waren im Bereich von 10^{-8} sec. Die Abnahme der Zahl der metastabilen Zustände mit der Zeit wurde durch die Intensität von Übergängen in Absorptionsspektren registriert, welche während und nach der Anregung aufgenommen wurden. Die Lebensdauern der atomaren metastabilen Zentren wurden anhand des Übergangs $2s \ ^3S \rightarrow 2p \ ^3P$ bei 10830 \AA und die der molekularen metastabilen Zentren durch $a \ ^3\Sigma_u^+ (v=0) \rightarrow b \ ^3\Pi_g (v'=0)$ bei $2.1 \mu\text{m}$ gemessen (Abb. 5.1). In diesen Experimenten konnte auch die Dichte der metastabilen Zustände durch den Elektronenstrom ($0.1 \mu\text{A} - 4 \mu\text{A}$) verändert werden.

- Zuerst sollen die Prozesse, welche die Lebensdauer der Molekülzustände $a \ ^3\Sigma_u^+$ bestimmen, diskutiert werden. Drei experimentelle Beobachtungen bilden die Basis für die Erklärung:
- bei festgehaltener Probentemperatur und für eine bestimmte Konzentration der Zentren bei der Anregung nimmt die Konzentration von $a \ ^3\Sigma_u^+$ Zuständen umgekehrt proportional zur Zeit ab. Der Zeitbereich beträgt 10^{-3} sec bis 10^{-1} sec;
 - die Konzentration steigt mit der Wurzel des Elektronenstroms.

Diese Beobachtungen zeigen, daß der wesentliche Verlustprozeß für metastabile Moleküle eine Kollision zwischen Paaren von Molekülen ist:



Die Zeitabhängigkeit der Konzentration M der metastabilen Zustände folgt der Gleichung

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_0} + \alpha(T) t \quad 4.6$$

mit der Gleichgewichtskonzentration M_0 und der Reaktionsratenkonstanten $\alpha(T)$. M_0 ist durch die ursprünglich erzeugte Zahl von metastabilen Molekülen bestimmt.

$$M_0 = (I_0 / \alpha(T))^{1/2} \quad 4.7$$

- $\alpha(T)$ nimmt mit steigender Temperatur ab. $1/\alpha(T)$ ist über einen gewissen Temperaturbereich der Dichte von Rotonen proportional. Die Dichte der Rotonen $e^{-\Delta/T}$ folgt aus der Rotonenenergie $\Delta = 8.6 \text{ K}$ und der Temperatur. Daraus folgt, daß die Reaktionsratenkonstante durch Diffusion und durch Streuung an Rotonen begrenzt ist. Die Rotonenenergie hängt ab vom Druck P, der auf der Flüssigkeit lastet. Die Abhängigkeit $\alpha(T, P)$ vom Druck wurde von Keto et al. (1974) untersucht. Die beobachtete Abnahme von $\alpha(T, P)$ mit zunehmendem Druck stimmt mit der Vorhersage aus der Druckabhängigkeit von Δ überein. Um ein Gefühl für die Größenordnung zu geben, sei erwähnt, daß die Lebensdauer der $a \ ^3\Sigma_u^+$ Zustände bei einem Elektronenstrom von $1 \mu\text{A}$ etwa 10^{-3} sec beträgt und daß die strahlende Lebensdauer des $a \ ^3\Sigma_u^+$ Zustandes länger als 10^{-1} sec sein muß.

Das Nachleuchten, das für die VUV Emission des $A \ ^1\Sigma_u^+$ Zustandes beobachtet wird, ist auf die Bevölkerung dieses Zustandes bei der Tilgung von zwei $a \ ^3\Sigma_u^+$ metastabilen Zentren zurückzuführen (Gl. 4.5). Das zeigt sich an den ähnlichen Ratenkonstanten für Tilgung und Bevölkerung. Neben dem $A \ ^1\Sigma_u^+$ Zustand werden bei der Tilgung auch höher liegende Singulettzustände bevölkert (Keto et al. 1974).

Ähnliche Ergebnisse wurden von Soley et al. (1975) in dem einzigen optischen Experiment an festem He gefunden. Das molekulare Absorptionband für den $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow b^3\Pi_g$ Übergang wird in der festen und flüssigen Phase beobachtet. Erstaunlicherweise sind auch die Reaktionsratenkonstanten $\alpha(T)$ ähnlich. $\alpha(T)$ wird durch die Diffusion von metastabilen Molekülen bestimmt. Für andere Teilchen, wie z.B. positive und negative Ionen, sind die Transportgrößen um ungefähr vier Größenordnungen in festem He kleiner als in flüssigem He.

Schließlich soll die Lebensdauer des metastabilen, atomaren $2s^3S$ Zustandes behandelt werden. Seine Lebensdauer ist viel kürzer. Sie beträgt 15×10^{-6} sec und ist unabhängig von der Temperatur und der Dichte der Zentren (Keto et al. 1972, 1974). Für die strahlende Lebensdauer des $2s^3S$ Zustandes sind 15×10^{-6} sec zu kurz. Aber diese Lebensdauer stimmt mit dem verzögerten Anwachsen einer weiteren transienten Absorptionsbande bei $1.92 \mu\text{m}$ überein. Diese Bande kann mit einem Übergang aus dem schwingungsangeregten $a^3\Sigma_u^+$ Zustand in einen hohen Schwingungszustand des $b^3\Pi_g$ Zustandes identifiziert werden (Abb. 5.1). Die hochangeregten Schwingungszustände von $a^3\Sigma_u^+$ sind nahezu energetisch resonant mit dem $2s^3S$ Zustand. Die Tilgung des $2s^3S$ Zustandes kann durch die Bildung von schwingungsangeregten $a^3\Sigma_u^+$ Molekülzuständen erklärt werden, in Analogie zu dem Übergang des $2s^1S$ Zustandes in das $v'=16$ Niveau des $A^1\Sigma_u^+$ Zustandes.

5. Relaxation in freien und lokalisierten Exzitonzuständen von reinen Edelgasen

Die bei einer ionisierenden Anregung entstehenden Elektronen und positiven Löcher können getrennt behandelt werden. Die Löcher werden sehr schnell lokalisiert und bilden überwiegend R_2^+ Zentren. Da die nächsten Nachbarn in $\langle 110 \rangle$ Richtung der Einheitszelle des Kristalls liegen, ist eine Ausrichtung der R_2^+ Molekülzentren in dieser Richtung zu erwarten. Rechnungen von Druger und Knox (1969) und von Song (1971) unterstützen dieses Bild. Nach diesen Rechnungen wird das Gitter in der Umgebung nur wenig gestört.

Im Kapitel 8 wird gezeigt werden, daß bei der Energiedissipation der hochenergetischen, freien Elektronen auch Exzitonen erzeugt werden. Die abgebremsten, freien Elektronen und die zusätzlich erzeugten Paare von Löchern und freien Elektronen werden rekombinieren und ebenfalls Exzitonen bilden. Das Verhältnis der Zahl N_{ex} der bei Abbremsung von hochenergetischen Teilchen (1 MeV) unmittelbar erzeugten Exzitonen zu der Zahl N_{eh} der erzeugten Elektron-Loch Paare kann ermittelt werden (Tabelle 5.1, Kapitel 8).

Tabelle 5.1 Effizienz von Exzitonen und freien Elektron-Loch Paaren für strahlenden Zerfall (Kubota et al. 1977)

Flüssigkeit	L_{ex}/L_{eh}	N_{ex}/N_{eh}		η_{ex}/η_{eh}
		berechnet	gemessen	
Ar	0.43	0.21	0.19 ± 0.02	2
Xe	0.33	0.06		5

Weiter können durch Anlegen eines starken elektrischen Feldes von 10 kV/cm die Elektronen und Löcher getrennt und so die Rekombination verhindert werden (Kubota et al. 1977). Aus einem Vergleich mit und ohne Feld erhält man den relativen Beitrag

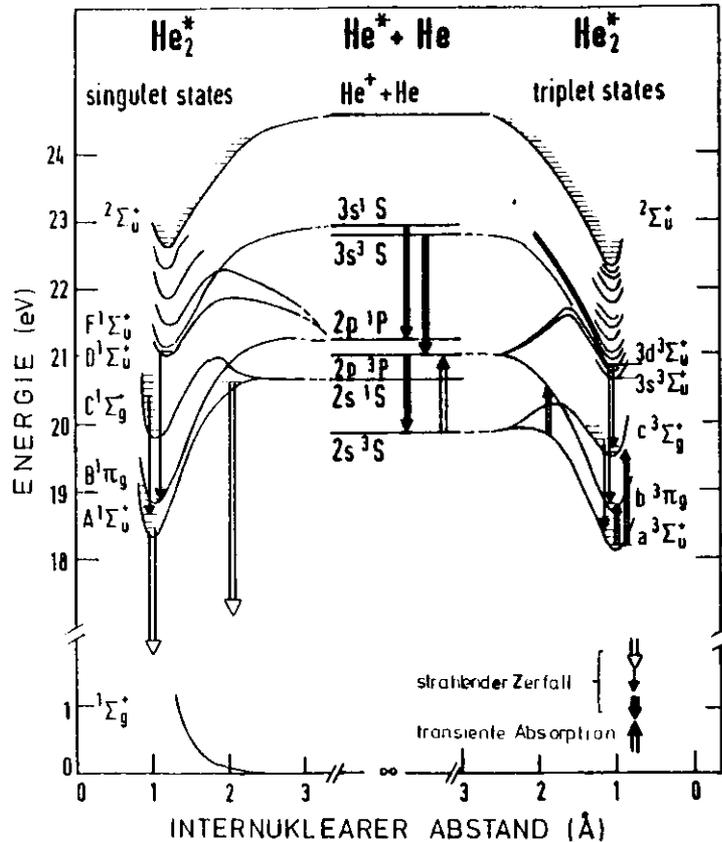


Abb. 5.1: Zusammenstellung der in flüssigem He beobachteten Übergänge. Die Potentialkurven stammen von Ginter und Battino (1970), ausgenommen die Singulett-Zustände oberhalb von $C^1\Sigma_g^+$ (Guberman und Goddard 1975). Übergänge zum Grundzustand: Stockton et al. (1972); strahlender Zerfall zwischen angeregten Zuständen: Dennis et al. (1969); transiente Absorption: Soley und Fitzsimmons (1974).

L_{ex}/L_{eh} zur Lumineszenzausbeute durch Exzitonen und durch Elektron-Loch Paare. Stellt man die relative Anzahl N_{ex}/N_{eh} und die relativen Beiträge L_{ex}/L_{eh} einander gegenüber (Tabelle 5.1), so sieht man, daß die Lumineszenzeffizienz η_{ex} von Exzitonen ein mehrfaches der Effizienz η_{eh} der Elektron-Loch Paare beträgt.

$$L_{ex} = \eta_{ex} N_{ex} \quad 5.1$$

$$L_{eh} = \eta_{eh} N_{eh} \quad 5.2$$

Für freie Elektron-Loch Paare müssen also starke Tilgungsprozesse wirksam sein.

In diesem Kapitel soll nun Prozeß 3 in Abb. 2.1, die Relaxation in den Exzitonzuständen der reinen Edelgase, behandelt werden. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß sich die schweren, festen Edelgase qualitativ anders verhalten als flüssiges He. Bei Ne, Ar, Kr und Xe wurde bisher keine Emission durch strahlende Übergänge zwischen angeregten Zuständen beobachtet. Im Gegensatz dazu wird bei flüssigem He Emission im Sichtbaren beobachtet, welche durch eine ganze Reihe von Übergängen zwischen angeregten Zuständen verursacht wird (Abb. 5.1). Die Ursache für diesen Unterschied ist in den elektronischen Zuständen zu suchen. Infrage kommen die Zustände der freien Exzitonen und die Zustände der lokalisierten Zentren. Das Spektrum der freien Exzitonen ist für die schweren Edelgase aus Absorptionmessungen gut bekannt (Tabelle 2.2).

Die lokalisierten Zustände sind für normale Absorptionsspektroskopie nicht zugänglich, da sich diese Zentren erst nach der Anregung bilden. Die angeregten Zustände der lokalisierten Zentren wurden für festes Ne, Ar, Kr und Xe von Suemoto et al. (1977, 1978, 1979) und Suemoto (1977) mit Hilfe transienter Absorptionsspektroskopie untersucht. Dabei wurden in festem Ne, Ar und Kr Übergänge aus dem niedrigsten Triplettzustand $3\Sigma_u^+$ zu einigen höher angeregten Zuständen gefunden

(Tabelle 5.2). Durch einen Vergleich mit berechneten Molekülpotentialkurven lassen sie sich im Falle von Ar und Kr Übergängen von ${}^3\Sigma_u$ nach ${}^3\Sigma_g$, ${}^3\Pi_g$ und ${}^3\Pi_g'$ zuordnen (Abb. 5.2).

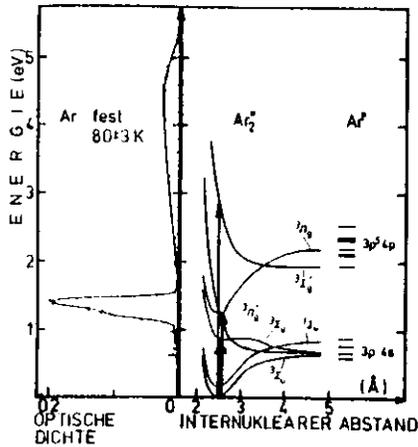


Abb. 5.2: Transiente Absorption von festem Ar (Suemoto und Kanzaki 1979) und berechnete Potentialkurven von Ar_2^+ Molekülen (Spiegelman und Malrieu 1978). Die Zuordnung der Übergänge ist mit Pfeilen angedeutet

Die Übergangsenergien für diese Rydbergserien lokalisierter Exzitonen wurden von Song und Lewis (1979) für die festen Edelgase berechnet. Dazu wurden zwei Methoden benutzt: eine effektive Massennäherung, welche Korrekturen, die auch für freie Exzitonen angewandt wurden (Hermanson 1966), einschloß und eine Pseudo-Potentialrechnung, welche bereits erfolgreich für F Zentren und lokalisierte Exzitonen in Alkalihalogeniden benutzt worden war. Die berechneten Werte stimmen mit den experimentellen Werten innerhalb der Abweichungen der beiden Methoden überein (Tabelle 5.2). Im Falle von festem Ne werden neben den molekularen Übergängen auch Übergänge in atomare

Tabelle 5.2 Übergänge in Transienten Absorptionsspektren

	Energien (in eV)			
	fest experimentell	flüssig experimentell		
He		a)		$2s \ 3s \rightarrow 2 \ 3p$ } atomar $a \ 3\Sigma_u^+ \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow b \ 3\Pi_g \ (0-0) \\ \rightarrow c \ 3\Sigma_g^+ \ (0-0) \\ \rightarrow b \ 3\Pi_g \ (v \gg 0) \end{array} \right\}$ } molekular
		1.145		
		0.590		
		1.363		
Ne		b)		$1s_5 \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow 2p_2, 2p_4, 2p_5 \\ \rightarrow 2p_6, 2p_7 \\ \rightarrow 2p_8, 2p_9 \\ \rightarrow 2p_{10} \\ \rightarrow 3\Pi_g \end{array} \right\}$ } atomar
		2.29	2.18	
		2.19	2.11	
		2.10	2.02	
		1.90	1.84	
Ar			c)	$\rightarrow 3\Pi_g$ $\rightarrow 3\Sigma_g$ } molekular
		1.38	1.30	
		1.23	1.13	1.02-1.21
Kr		1.6		$3\Sigma_u$ } molekular $\rightarrow 3\Pi_g$ $\rightarrow 3\Sigma_g$
		1.21	1.18	
		1.05	(0.9-1.0)	0.95-1.07
Xe		< 1.1		$\rightarrow 3\Pi_g$ $\rightarrow 3\Sigma_g$ } molekular
			0.80-1.05	

a) J.L. Hill, O. Heybey, G.K. Walter (1971)

b) T. Suemoto, H. Kanzaki (1979)

c) K.S. Song, L.J. Lewis (1979)

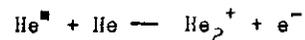
In den schweren Edelgasen kann durch eine Folge von Rekombinations- und Prädissociationsprozessen in den R_2^* Zentren die Relaxation beschleunigt werden (Prozeß e in Abb. 5.3). Bei ihnen liegen die Schnittpunkte der Potentialkurven im Bereich der Minima, deshalb ist die Prädissociation auch nach der Schwingungsrelaxation der Zentren noch möglich (Kapitel 2.2). Die Prädissociation ist also gerade bei den schweren Edelgasen sehr effektiv. Die Prädissociationsprodukte folgen dann den abstoßenden Potentialkurven, welche die Lücken zwischen den bindenden Zuständen überbrücken. Diese strahlungslosen Prozesse werden sehr schnell sein (ca. 10^{-13} sec), da die Überschussenergie als eine Folge von Einzelphononenschritten an den Kristall abgegeben werden kann. Die anderen strahlungslosen Prozesse (d in Abb. 5.3) erfordern einen Multiphononen-Übergang, bei dem viele Phononen in einem Schritt an den Kristall abgegeben werden. Die Multiphononenprozesse werden dem exponentiellen "energy gap" Gesetz folgen und dadurch wesentlich langsamer sein (Kapitel 2.2). Bei den schweren Edelgasen wird eine Relaxationskaskade den Weg über die Prozesse a-e-f nehmen und dann wieder über a zu den emittierenden Zentren führen (Abb. 5.3). Aus diesem Ablauf lassen sich die experimentellen Beobachtungen zwanglos erklären. Selbst die schnellsten strahlenden Übergänge in den angeregten Zuständen sind langsamer als 10^{-9} sec, so daß strahlende Übergänge mit den extrem schnellen, strahlungslosen Prädissociationsprozessen nicht konkurrieren können. Weiter werden diese Relaxationskaskaden immer über das freie $n = 1$ Exziton laufen, unabhängig davon, ob ursprünglich ein Elektron-Loch Paar oder ein Exziton erzeugt wurde.

Die wesentliche Verteilung in die verschiedenen Emissionskanäle erfolgt, wie in 4.1 diskutiert, vom $n = 1$ Exzitonband aus. Daraus erklärt sich die Gleichartigkeit der experimentellen Beobachtungen nach gezielter, selektiver Anregung von Exzitonenzuständen und nach unspezifischer Anregung mit Röntgenstrahlen, α Teilchen oder Elektronen. Um die Relaxation in den angeregten Zuständen der schweren Edelgase untersuchen zu können,

sind extrem schnelle Prozesse notwendig. Energieübertragungsprozesse können bei geeigneter Wahl der Systeme mit der strahlungslosen Relaxation konkurrieren (Kapitel 7). Eine andere Möglichkeit folgt aus der Untersuchung von z.B. Ar, Kr und Xe Gastatome in einer Ne Matrix. Die angeregten Zustände der Gastatome entsprechen den atomaren, lokalisierten Zentren der Matrix. Zwischen den obenerwähnten Gastatomen und der Ne Matrix tritt keine Molekülbildung auf - die schnelle prädissociative Relaxation ist nicht möglich -, die Relaxation wird langsamer und die Relaxationsprozesse können mit zeitaufgelöster Spektroskopie im 10^{-9} sec Bereich verfolgt werden (Kapitel 6).

In flüssigem He ist die schnelle prädissociative Relaxation durch kreuzende Potentialkurven nicht so wahrscheinlich, da abstoßende Potentialkurven fehlen. Bei der Prädissociation kombinieren nur Zustände gleicher Multiplizität, d.h. in Abb. 5.1 nur die Singulettzweige untereinander und die Triplettzweige untereinander. Im unteren Bereich schneiden sich nur die $c^1\Sigma_g^+$, $B^1\Pi_g$ und die $c^3\Sigma_g^+$, $b^3\Pi_g$ Zustände. Prädissociation ist in diesen Fällen erlaubt. Sie muß aber mit der Schwingungsrelaxation konkurrieren (Kapitel 2.2) und führt dann zu einer verringerten Bevölkerung der $B^1\Pi_g$ und $b^3\Pi_g$ Zustände. Die anderen strahlungslosen Relaxationsprozesse wie Schwingungsrelaxation und elektronische Relaxation über Multiphononenprozesse sind natürlich möglich. Insgesamt werden bei He die angeregten Zustände auch durch strahlungslose Relaxation entvölkert werden aber mit kleineren Katenkonstanten als bei den schweren Edelgasen.

Aus diesem Grunde emittiert flüssiges He im Bereich von 6000 Å - 11000 Å (Dennis et al. 1969, Keto et al. 1974, Abb. 5.4). Ähnlich wie in der Gasphase werden drei atomare Übergänge beobachtet: $3s^1S \rightarrow 2p^1P$; $3s^3S \rightarrow 2p^3P$ und $2p^3P \rightarrow 2s^3S$ (Abb. 5.1 und Tabelle 4.5). He^* Zustände oberhalb 23.0 eV werden aufgrund des Hornbeck Molnar Prozesses (1951)



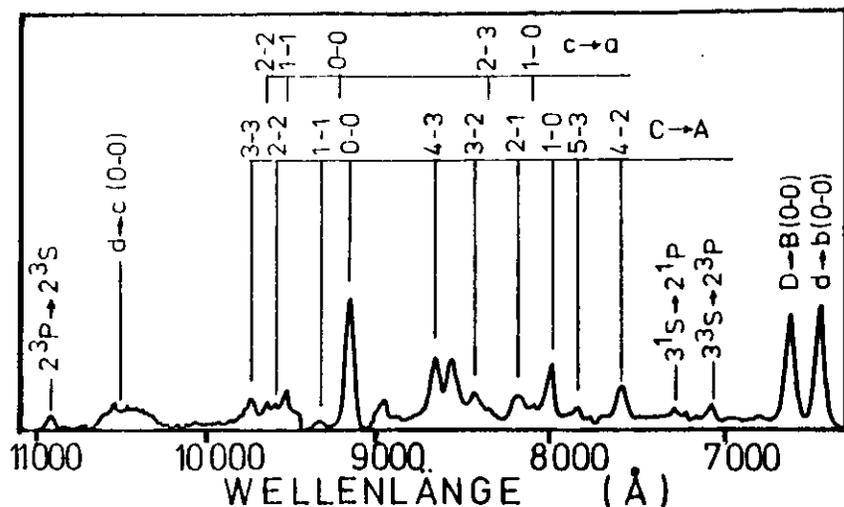


Abb. 5.4: Langwellige Emissionsspektren von flüssigem He (nach Keto, Soley, Stockton und Fitzsimmons 1974)

getilgt. Der Übergang $2p\ ^1P \rightarrow 2s\ ^1S$ bei $20581\ \text{\AA}$ mit einer Lebensdauer im Gas von $510 \times 10^{-9}\ \text{sec}$ (Wiese et al. 1969) wird wahrscheinlich wegen der schnellen strahlenden Entvölkerung des $2p\ ^1P$ Zustandes in den Grundzustand ($1.8 \times 10^{-9}\ \text{sec}$) (mit nachfolgender Reabsorption) nicht beobachtet. Die auffälligsten Banden in dem Emissionsspektrum (Abb. 5.4) sind auf Molekülübergänge zurückzuführen. In Abb. 5.1 und Tabelle 4.5 werden sowohl die Übergänge zwischen Singulettzuständen $c\ ^1\Sigma_g^- \rightarrow A\ ^1\Sigma_u^+$, $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$ und Triplettzuständen $c\ ^3\Sigma_g^+ \rightarrow a\ ^3\Sigma_u^+$, $d\ ^3\Sigma_u^+ \rightarrow b\ ^3\Pi_g$ und $d\ ^3\Sigma_u^+ \rightarrow c\ ^3\Sigma_g^+$ aufgeführt. Alle Übergänge gehen von Σ Zuständen aus. Obwohl auch Π Zustände wie $B\ ^1\Pi_g$ und $b\ ^3\Pi_g$ in der strahlenden Kaskade bevölkert werden, so wird trotz intensiver Suche keine Emission aus Π Zuständen beobachtet (Dennis et al. 1969).

Π Zustände werden also stark durch strahlungslose Prozesse getilgt.

Die Emissionsspektren zeigen, daß die emittierenden Zentren

nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Flüssigkeit sind. Es wird sowohl Emission aus den Schwingungszuständen $v'=0, 1, 2, 3, 4$ von $C\ ^1\Sigma_g^+$ als auch aus $v'=0, 1, 2$ von $c\ ^3\Sigma_g^+$ beobachtet. In den $D \rightarrow B$, $d \rightarrow b$ und $d \rightarrow c$ Übergängen zeigen sich sogar Feinstrukturen durch angeregte Rotationszustände. In transienten Absorptionsspektren konnte auch eine lange Lebensdauer der angeregten Schwingungszustände von D und d Zuständen nachgewiesen werden (Keto et al. 1974) und ebenfalls eine lange Lebensdauer der Rotationsniveaus des $a\ ^3\Sigma_u^+$ Zustandes (Hill et al. 1971). Insgesamt fällt der Zusammenhang zwischen der strahlungslosen Tilgungswahrscheinlichkeit und der Symmetrie des betreffenden Zustandes auf. Auf die starke Tilgung von Π Zuständen wurde bereits hingewiesen. Die Σ Zustände lassen sich nochmals entsprechend der Tilgungswahrscheinlichkeit und der Symmetrie in zwei Klassen einteilen. In allen Σ Zuständen leben angeregte Schwingungszustände lange. Die angeregten Rotationszustände werden jedoch in $p\sigma$ Zuständen (C, c) schnell getilgt, während sie in den $s\sigma$ Zuständen (D, d) eine Lebensdauer wie die Zustände selbst, d.h. von $10^{-3}\ \text{sec}$ und mehr haben.

Man muß sich jedoch vor Augen führen, daß zwar strahlende Übergänge in angeregten Zuständen von flüssigem He beobachtet werden, daß aber trotzdem die strahlungslose Relaxation in den angeregten Zuständen zum tiefsten strahlenden Zustand $A\ ^1\Sigma_u^+$ sehr effektiv ist. Mehr als 99 % der gesamten, vom flüssigen He emittierten Intensität entfällt auf den $A\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow c\ ^1\Sigma_g^+$ Übergang. Der Anteil der Bevölkerung der angeregten Zustände, der strahlend emittiert wird, ist dagegen um 3 - 4 Größenordnungen kleiner (Keto et al. 1974). Die strahlungslose Relaxationskaskade ist also wesentlich effektiver als die strahlende. Dies zeigt sich auch in der Lebensdauer der Zustände. In dem Experiment von Keto et al. (1974) sank die Intensität der Emission im Sichtbaren innerhalb der Ansprechzeit der Apparatur von $20\ \mu\text{sec}$ um eine Größenordnung. Das weitere, langsamere Abklingen beruht auf der Nachlieferung

durch die Tilgung von $a\ 3\Sigma_u^+$ Molekülen.

Die Effizienz der strahlungslosen Prozesse läßt sich durch Anlegen eines äußeren Druckes bei flüssigem He noch erhöhen (Soley und Fitzsimmons 1974). Die Intensität aller Übergänge von höher angeregten Zuständen nimmt exponentiell bei Erhöhung des äußeren Druckes ab (Abb. 5.5a). Lediglich die Intensität des $A\ 1\Sigma_u^+ \rightarrow 1\Sigma_g^+$ Übergangs bleibt weitgehend erhalten. Die Steigungen der Kurven: Intensität gegen Druck (Intensität im logarithmischen Maßstab) hängen charakteristisch von der Symmetrie des Ausgangszustandes ab. Für p symmetrische Zustände (C, c, $2s\ 3P$) ergibt sich eine einheitliche, sehr starke Abnahme der Intensität von ungefähr zwei Größenordnungen bei einer Steigerung des Druckes um 15 atm. Für s symmetrische Zustände (D, d, (A), $3s\ 3S$) ist die Zunahme der Tilgung geringer. In diesen Fällen hängen die konkreten Werte sowohl vom Ausgang wie vom Endzustand ab (z.B. $d \rightarrow c$ und $d \rightarrow b$ verhalten sich unterschiedlich).

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die strahlungslose Relaxation in flüssigem He um Größenordnungen schneller als die strahlende Relaxation ist. Da die Zeiten für strahlende Übergänge von $2p\ 3P \rightarrow 2s\ 3S$ und von $3s\ 3S \rightarrow 2p\ 3P$ im Gas 98×10^{-9} sec und 36×10^{-9} sec betragen (Wiese et al. 1969), werden viele strahlungslosen Prozesse schneller als in 10^{-9} sec ablaufen. Trotzdem können Schwingungs- und Rotationsanregungen bis zu 10^{-3} sec leben.

Aus den Energieverschiebungen der Übergänge beim Vergleich von Gas und Flüssigkeit lassen sich einige Aussagen über Störungen der angeregten Zustände in der Flüssigkeit machen. Hill et al. (1971) stellten die Übergangsenergien, die in Emission und in transienter Absorption gefunden wurden, den Gaswerten gegenüber. Sie fanden Verschiebungen ins Rote und ins Blaue. Die Verschiebungen waren bei beiden Methoden unterschiedlich. Zunächst ist jedoch zu bemerken, daß alle Verschiebungen sehr

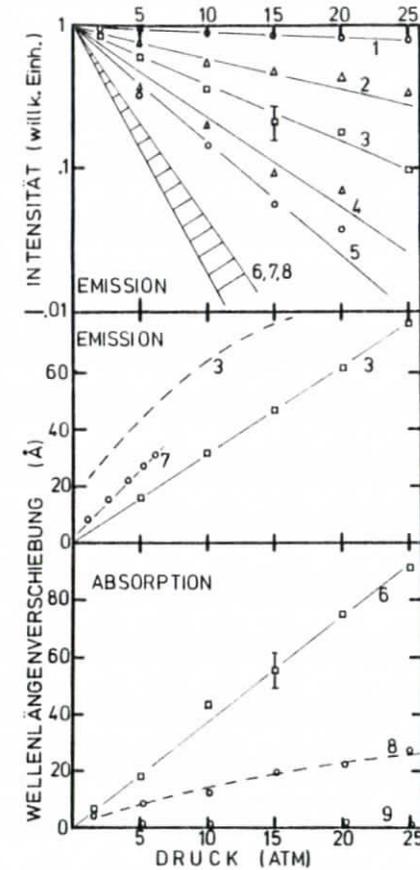


Abb. 5.5: Oben: Abnahme der Emissionsintensität mit äußerem Druck. Mitte: Verschiebung der Emissionswellenlängen λ : $\lambda(P)$ (Sättigungsdampfdruck) - $\lambda(P)$ Unten: Wellenlängenverschiebung der transienten Absorptionsbanden. Die experimentellen Punkte (Soley und Fitzsimmons 1974) sind mit durchgezogenen Linien verbunden. Gestrichelt die Rechnungen von Hickman et al. (1975).
 1) $A\ 1\Sigma \rightarrow X\ 1\Sigma$ 2) $d\ 3\Sigma \rightarrow c\ 3\Sigma$ 3) $3\ 3S \rightarrow 2\ 3P$
 4) $d\ 3\Sigma \rightarrow b\ 3\Pi$ 5) $D\ 1\Sigma \rightarrow B\ 1\Pi$ 6) $c\ 3\Sigma \leftrightarrow a\ 3\Sigma$
 7) $C\ 1\Sigma \rightarrow A\ 1\Sigma$ 8) $2\ 3P \leftrightarrow 2\ 3S$ 9) $b\ 3\Pi \leftarrow a\ 3\Sigma$

klein waren ($\sim 0,01$ eV). Nun ist aber der mittlere Abstand von 5 \AA zwischen zwei Atomen in flüssigem He wesentlich kleiner als der Durchmesser der Rydbergzustände von angeregten Atomen und Molekülen, welcher selbst für niedrigere Zustände bei $10 - 20 \text{ \AA}$ liegt. Diese Ausdehnung der angeregten Zustände und die kleinen Energieverschiebungen lassen sich nicht mit einer ungestörten Anordnung der umgebenen Atome in Einklang bringen. Deshalb wurde die Existenz einer Blase um die angeregten Atome gefordert (siehe Kapitel 4.1). Entsprechende Blasen um freie Elektronen in flüssigem Helium werden seit langem ausführlich theoretisch und experimentell untersucht. Die Ursache für die Blasenbildung ist die Abstoßung der Elektronen aufgrund des Pauli Prinzips. In einem anschaulichen aber sehr groben Bild läßt sich der Durchmesser der Blase aus dem Gleichgewicht zwischen den abstoßenden Beiträgen und den anziehenden Beiträgen durch die Oberflächenspannung berechnen. Die Anwendbarkeit dieses Modells läßt sich durch Einführen eines frei wählbaren, zusätzlichen attraktiven Beitrages prüfen, nämlich durch Anlegen von äußerem Druck. Dazu müssen experimentelle Änderungen der Übergangsenergien und Linienbreiten mit den Voraussagen des Modells verglichen werden. Soley und Fitzsimmons (1974) führten entsprechende Experimente bis zu Drücken von 25 atm durch. Für alle atomaren und molekularen Emissionsbanden wurde eine lineare Blauverschiebung von ungefähr $3,2 \text{ \AA/atm}$ beobachtet (Abb. 5.5b). In transienter Absorption treten unterschiedliche Steigungen auf (Abb. 5.5c).

In den Modellrechnungen muß die Energie beider beteiligter Zustände in Abhängigkeit vom Blasenradius und mit dem Druck als freiem Parameter berechnet werden. Die Form der so erhaltenen Potentialkurven und die Gleichgewichtsabstände (gegeben durch die Minima) werden für den oberen und den unteren Zustand im allgemeinen unterschiedlich sein. Der Grund ist die größere Ausdehnung der höheren Zustände. Auch die Form der Blase wird verschieden sein. p Zustände werden zu Abweichungen von der Kugelsymmetrie der Blase führen. In der adiabatischen

Näherung sind die elektronischen Übergänge schnell im Vergleich zur Umordnungszeit der Blasen (senkrechte Übergänge), so daß die Übergänge in der Gleichgewichtskonfiguration des Ausgangszustandes stattfinden. Vergleicht man Übergangsenergien zwischen gleichen Zuständen in transienter Absorption und in Emission, so ist in einem Fall der obere, im anderen Fall der untere Zustand der Ausgangszustand. Die Übergänge finden zwischen Blasen verschiedener Größe und Symmetrie statt. Daraus folgen die unterschiedlichen Übergangsenergien.

Hansen und Pollock (1972) berechneten die Paarverteilung von He Atomen in der Umgebung von angeregten, metastabilen $2s \text{ }^3S$ He Atomen mit der Percus Yevick Theorie. Hickman und Lane (1971) und Hickman, Steets und Lane (1975) erweiterten die Näherung von Jortner et al. (1965) für freie Elektronen, so daß sie auch für angeregte Atome anwendbar wurde. Die Gesamtenergie $\langle E \rangle$ der Blase wird aufgespalten:

$$\langle E \rangle = E_{\text{Blase}} + E_{\text{Atom}} \quad 5.4$$

E_{Blase} enthält alle Energien, die zur Bildung einer Blase beitragen: Oberflächenspannung, Druck und eine kinetische Energie, welche auf den Dichtegradient an der Oberfläche der Blase zurückzuführen ist. E_{Atom} beschreibt die Störung der elektronischen Zustände durch die Flüssigkeit. Hickman et al. (1975) behandelten metastabile Atome. E_{Atom} wurde mit Hilfe eines Pseudopotentials und einer Variationsmethode für das System He^{++} und 2 Elektronen, die miteinander und mit der Flüssigkeit wechselwirken, berechnet. Die berechnete Druckabhängigkeit der $2s \text{ }^3S \rightarrow 2s \text{ }^3P$ Absorptionsbande stimmt gut mit experimentellen Werten überein (Abb. 5.5 c). Für die entsprechende Emissionslinie hat der Ausgangszustand p Symmetrie, und die Blase wird nicht sphärisch sein. Die beobachtete Verschiebung läßt sich durch die frühere Berechnung von Hickman und Lane (1971) erklären. In den $n = 2$ Zuständen ($2s \text{ }^3S$, $2s \text{ }^3P$) ist der Blasenradius von 6 \AA recht klein. Das Modell beschreibt den, mit der Hauptquantenzahl

zunehmenden Blasenradius. Für $n = 3$ Zustände wurde ein Blasenradius von 11 \AA für den $3s \ ^3S$ Zustand und von 13 \AA für den $3s \ ^1S$ Zustand berechnet. Auch die berechnete Energieverschiebung der $3s \ ^3S \rightarrow 2s \ ^3P$ Emissionslinie (Abb. 5.5b) stimmt mit dem Experiment überein. Die experimentellen Werte für $3s \ ^1S \rightarrow 2s \ ^1P$ sind wegen der starken Tilgung ungenau. Neben der Position der Übergänge lassen sich auch die Breiten der Banden mit dem Modell erklären. Im Prinzip läßt sich diese Methode auch auf molekulare Übergänge anwenden, doch wird das Problem durch die Beteiligung von 2 He Atomen mit 4 Elektronen komplizierter.

Anhand des Blasenmodells versuchten Steets et al. (1974) die starke Tilgung der angeregten Zustände bei äußerem Druck zu erklären. Dazu benutzten sie eine genauere Dichteverteilung von He Atomen im Bereich des Blasenrandes. Mit einer exponentiellen druckabhängigen Verteilungsfunktion ließ sich die experimentelle Druckabhängigkeit beschreiben (Abb. 5.5a). Dazu genügen Streuungsprozesse, in denen nur wenige (1 - 3) Atome der Flüssigkeit beteiligt sind. Dieser Versuch kann jedoch nur ein Anfang sein. Eine wirklich detaillierte Beschreibung der Tilgungsprozesse, die sowohl die Natur der Prozesse als auch die Ratenkonstanten erklärt, wäre sehr wünschenswert, da genügend experimentelles Material vorliegt.

6. Relaxation in angeregten Zuständen von Gastatomen

Die Relaxation in den angeregten Zuständen der schweren Edelgase kann aus den im vorherigen Kapitel besprochenen Schwierigkeiten nicht unmittelbar untersucht werden. Ein Einblick in die Relaxationsprozesse, die bei schweren Edelgasatomen im Kristallverband auftreten, läßt sich aber durch den Einbau dieser Atome in feste Matrizen gewinnen. In der Matrix sind die Atome fixiert und isoliert. Dadurch sind die angeregten Zustände an den Gastatomen lokalisiert. Durch niedrige Konzentrationen lassen sich Komplikationen durch Energieübertrag zwischen den Gastatomen vermeiden. Um die Relaxation in den angeregten Zuständen der Gastatome zu studieren, ist es wünschenswert, gezielt bestimmte Zustände durch Anregung mit Licht zu bevölkern und danach die Energieverteilung und den zeitlichen Verlauf der Emission zu registrieren. Dazu muß die Matrix für das anregende Licht transparent sein. Festes Ne mit einem transparenten Bereich bis 17.4 eV (Tabelle 2.2) ist als Wirtsmatrix für die Atome Ar, Kr und Xe geeignet. Ergebnisse für diese Systeme werden im Abschnitt 6.1 vorgestellt. Strahlungslose Relaxationsraten werden durch die Wahrscheinlichkeit für Phononenemission bestimmt und nehmen deshalb exponentiell mit der Temperatur der Probe zu. Bei Ne ist durch den niedrigen Schmelzpunkt der Temperaturbereiche auf Werte unter 15 K beschränkt. In einer Ar Matrix können noch Xe und Kr Gastatome untersucht werden. Bei dieser Matrix ist ein größerer Spielraum für die Temperatur gegeben (Kapitel 6.2).

6.1 Argon, Krypton und Xenon Gastatome in fester Neon-Matrix

Bevor die Relaxationskaskaden diskutiert werden können, ist es notwendig festzustellen, welche Zustände in Absorption angeregt werden. Danach sollen anhand von Emissionsspektren die emittierenden Zustände identifiziert werden. Erst aufgrund dieser Information läßt sich die Relaxation innerhalb der angeregten Zustände verstehen. Die Konzentration der Gastatome wird genügend klein gehalten, so daß Wechselwirkungen zwischen den Gastatomen keine Rolle spielen.

Baldini (1965) berichtete als erster über Absorptionmessungen an Edelgasgastatomen in Ne Matrix (Tabelle 6.1). Pudewill et al. (1976) dehnten diese Untersuchungen mit einer modifizierten Absorptionstechnik zu Photonenergien oberhalb von 13 eV aus (Tabelle 6.1). Hahn und Schwentner (1979) benutzten eine andere Methode. Zunächst wurde die Probe mit weißem Licht bestrahlt, um alle Zustände zu bevölkern. Dabei wurden die Emissionsspektren der Proben gemessen. Für jede Sorte von Gastatomen (Ar, Kr und Xe) wurden je drei Emissionsbanden beobachtet (Einschübe in Abb. 6.1, 6.2 und 6.3). In jeder der drei Emissionsbanden (I, II, III) wurde nun die Intensität in Abhängigkeit von der Anregungsenergie gemessen. Diese Anregungsspektren sind in der Mitte von Abb. 6.1, 6.2 und 6.3 dargestellt. Die Intensität in den Anregungsspektren entspricht der Zahl der absorbierten Photonen, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, daß dieser Zustand in die jeweilige Emissionsbande zerfällt. Die für die drei Banden I, II und III beobachteten Maxima in den Anregungsspektren sind ebenfalls in Tabelle 6.1 aufgelistet. Der größte Teil der Strukturen in den jeweiligen Spektren läßt sich zwei Serien, die in Tabelle 6.1 mit n und n' bezeichnet wurden, zuordnen. Die Aufspaltung der Serien n und n' entspricht der Spin-Bahn Aufspaltung des jeweiligen Gastatoms. Aus der Seriengrenze folgt die Ionisierungsenergie E_G^1 für ein Gastatom in der Matrix. Bei der Ionisierung eines Gastatoms wird ein Elektron vom Gastatom abgelöst und bewegt sich dann im Leitungsband der Matrix. Damit entspricht die Konvergenzgrenze der Serien auch dem Abstand der

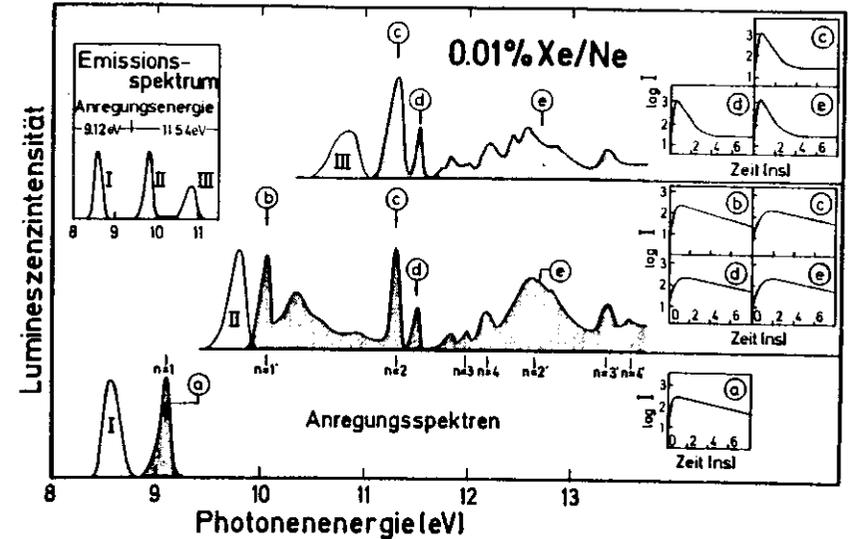


Abb. 6.1: Anregungsspektren (schraffiert) von Xe Gastatomen in Ne Matrix für die jeweils eingetragene Emissionsbande (I, II, III). Links oben: Emissionsspektrum. Rechts: Abklingkurven für die jeweilige Emissionsbande bei den mit a, b, c, d, e bezeichneten Anregungsenergien (Hahn und Schwentner 1979).

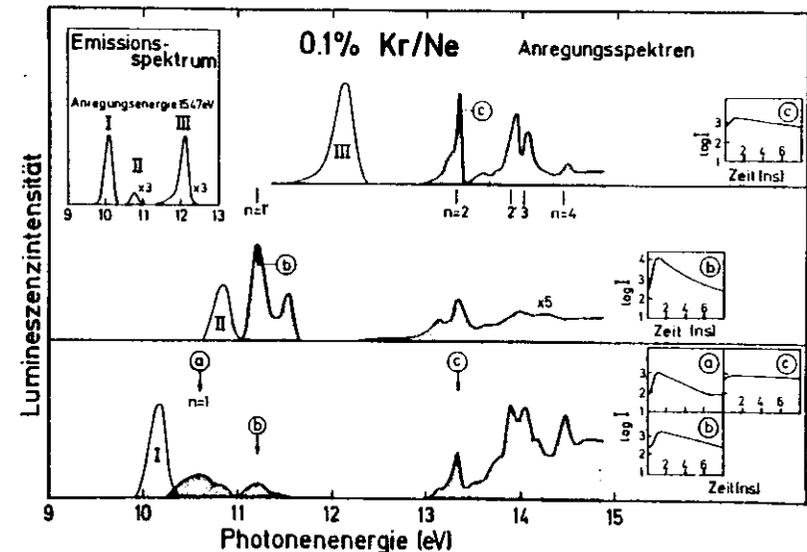


Abb. 6.2: Anregungsspektrum von Kr Gastatomen in Ne Matrix (wie Abb. 6.1).

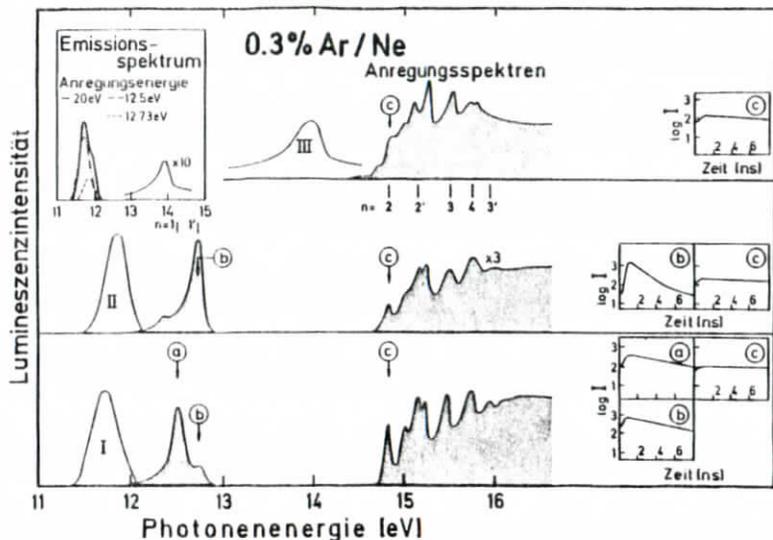


Abb. 6.3: Anregungsspektrum von Ar Gastatomen in Ne Matrix (wie Abb. 6.1)

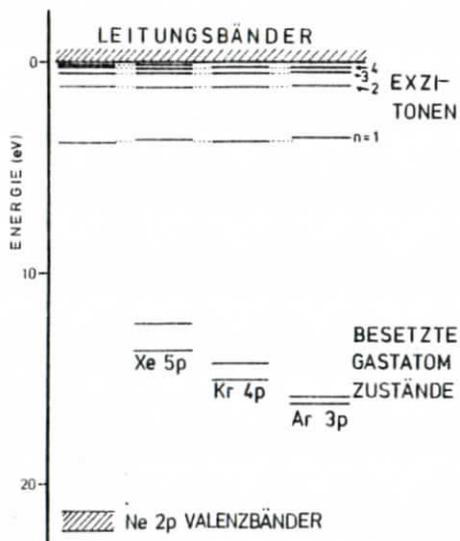


Abb. 6.4: Schema für die besetzten Zustände und die Exzitonenzustände von Gastatomen in einer Ne Matrix (Hahn und Schwentner 1979)

Tabelle 6.1 Energien der Exzitonon von Xe, Kr und Ar Gastatomen in Ne Matrix

	Anregungsenergien der Emissionsbanden			Exziton	Absorption		
	I	II	III		a)	b)	
Xe/Ne	9.1	10.06	11.32	n = 1	9.08	9.06	
				n = 1'	10.04	10.05	
		10.35	11.53	n = 2	11.28	11.32	
							10.95
							11.53
	11.84	12.18	12.20	n = 3	12.59	13.32	
							11.99
							12.43
							12.62
							12.81
13.35	13.33	n = 3'					
Kr/Ne	10.6	11.22	n = 1	11.22	11.29		
						10.85	
						11.2	
	13.12	13.12	13.34	n = 2	13.45	14.06	
							13.32
	13.90	13.98	13.94	n = 2'	14.06	14.14	
							14.04
	14.18	14.48	14.06	n = 3	14.55		
							14.18
							14.48
Ar/Ne	12.48	(12.37)	n = 1	12.5	12.59		
						(12.74)	
						12.74	
	14.84	14.84	14.84	n = 1'	12.7	12.80	
							15.02
	15.16	15.18	15.1	n = 2	14.97		
							15.24
							15.25
15.49	15.53	15.52	n = 2'	15.31	15.67		
						15.75	
						15.75	
15.94	15.80	15.80	n = 3	15.90	16.04		

a) G. Baldini (1965)

b) D. Pudewill, F.-J. Himpsel, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski und E.E. Koch (1976)

besetzten Gastatomzustände (Ar: 3p; Kr: 4p; Xe: 5p) vom Boden des Leitungsbandes der Matrix (Abb. 6.4). Die beiden, durch die Spin-Bahn Aufspaltung getrennten Zustände sind mit dem Gesamtdrehimpuls der Löcher (3/2 und 1/2) bezeichnet. Die Ionisierungsenergie I_G^i des freien Atoms (Tabelle 2.1) wird in einer Matrix durch die Polarisierungsenergie P_+^i des bei Ionisierung entstehenden Loches und die Polarisierungsenergie des Elektrons V_0 geändert (z.B. Ophir et al. 1975).

$$E_G^i = I_G^i + P_+^i + V_0 \quad 6.1$$

Vergleicht man die Bindungsenergien der Exzitonen, d.h. ihren energetischen Abstand von der Konvergenzgrenze ($E_G^i - E_n^i$ in Gl. 2.5), so ergeben sich für alle Exzitonen mit $n \geq 2$ zwei erstaunliche Beobachtungen (Abb. 6.4):

- die Bindungsenergien der Exzitonen mit gleicher Hauptquantenzahl sind innerhalb der Meßgenauigkeit für alle drei Gastatomsorten gleich;
- die Bindungsenergien stimmen mit denen der Ne Matrix (Tabelle 2.2) überein.

Eine Erklärung liefert die effektive Massennäherung (Gl. 2.1 2.2), welche sich für die Exzitonen der reinen Edelgase bewährt hat. Wendet man diese Näherung auf die Gastatomzustände an, so könnten sich die Exzitonenbindungsenergien der Gastatome von denen der Matrix nur durch die Dielektrizitätskonstante ϵ und die reduzierte effektive Masse m^* unterscheiden. Die Gastatome befinden sich in der Matrix, deshalb wird, zumindest für ausgedehntere Exzitonenzustände, die Abschirmung durch die Dielektrizitätskonstante der Matrix hinreichend gut beschrieben. Die reduzierte effektive Masse setzt sich (Gl. 2.1) aus der Elektronen- und der Lochmasse zusammen. Sowohl für die Gastatome als auch für die Matrix werden die Elektronen in das Leitungsband der Matrix angeregt. Die effektive Elektronenmasse ist also für beide gleich. Sie beträgt nach einer Rechnung von Kunz und Mickish (1973) 0.802 Elektronenmassen. Die Lochmasse der lokalisierten Gastatome ist unendlich. Die Lochmasse

von Neon ist ebenfalls sehr groß, nämlich ca. 30 Elektronenmassen (Kunz und Mickish 1973). Die reduzierten effektiven Massen und damit die Bindungsenergien der Exzitonen von Gastatomen und Ne Matrix unterscheiden sich deshalb nur um einige Prozent. Die $n = 1$ Exzitonen fallen durch den kleinen Bahnradius (siehe Kapitel 2.1) aus diesem Rahmen.

Nach den primär angeregten Zuständen sollen die emittierenden Zustände untersucht werden. Wie bereits erwähnt, beobachten Hahn und Schwentner (1979) für jede Gastatomsorte je drei Emissionsbanden. Die Emissionsbanden sind in Abb. 6.5 und in Tabelle 6.2 zusammengefaßt. Ein Vergleich mit den Zuständen

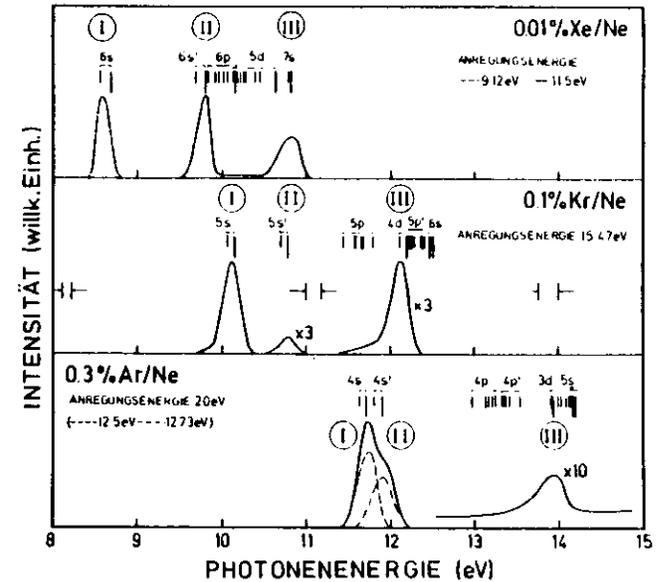


Abb. 6.5: Vergleich der beobachteten Emission mit den atomaren Niveaus. Die atomaren Niveaus sind für Xe um 0.23 eV, für Kr um 0.14 eV und für Ar um 0.09 eV blauverschoben. Erlaubte Übergänge unterscheiden sich durch lange Striche von den verbotenen.

der freien Atome zeigt, daß sie mit einer gewissen Rotverschiebung (Tabelle 6.2) den drei niedrigsten, stark erlaubten Übergängen der Gasphase zugeordnet werden können. Diese Zustände entsprechen den Feinstrukturkomponenten $1s_4$, $1s_2$ und $3d_5$ oder $3d_2$ der Zustände ns , ns' und $(n-1)d$ (Tabelle 6.2). Diese Zuordnung wird durch die von Mahn und Schwentner (1979) gemessenen strahlenden Lebensdauern gesichert (Tabelle 6.3). Die Emission der Gastatome wurde auch von Gedanken et al.

Tabelle 6.3 Strahlende Lebensdauern von freien Atomen und Gastatomen in Ne Matrix (in 10^{-9} sec)

	strahlende Lebensdauer in Ne Matrix	atomare strahlende Lebensdauer	Ref.
Xe	$6s, 1s_4$	3.46 ± 0.09	a)
	$6s', 1s_2$	3.44 ± 0.07	
	$5d, 3d_2$	1.40 ± 0.07	
Kr	$5s, 1s_4$	3.18 ± 0.12	a)
	$5s', 1s_2$	3.11 ± 0.12	
Ar	$4d, 3d_5$	44.5	b)
	$4s, 1s_4$	8.4	
	$4s', 1s_2$	2.0	
	$3d, 3d_5$?	c)
	420 ± 20		

- a) E. Matthias, R.A. Rosenberg, E.D. Poliakov, M.G. White, S.-T. Lee und D.A. Shirley (1977)
- b) P.F. Gruzdev und A.V. Loginov (1975)
- c) W.L. Wiese, M.W. Smith, B. Miles (1969)

Tabelle 6.2 Emissionsbanden (E) und Absorptionsbanden (A) von Xe, Kr und Ar Gastatomen in Ne Matrix. (G) Energie im freien Atom.

	Emissionsbanden in Ne Matrix (E)			Atomzustände (G)	Absorptionsbanden in Ne Matrix (A)	(A)-(E)	(G)-(E)	
	a)	b)	c)					
Xe/Ne	I 8.61	8.43	8.34; 8.47	$6s$	$1s_5$	8.31	0.45	- 0.16
	II 9.80	9.56	8.61	$6s'$	$1s_4$	8.44		- 0.17
	III 10.78		9.77	$5d$	$1s_3$	9.45	0.25	- 0.11
Kr/Ne	I 10.10	10.03	10.02	$5d$	$1s_2$	10.40	0.54	- 0.38
	II 10.78		10.16	$5s$	$1s_5$	9.91	0.5	- 0.11
	III 12.12			$5s'$	$1s_4$	10.03		- 0.13
Ar/Ne	I 11.70	11.61	11.65	$4d$	$1s_2$	12.04	1.23	- 0.08
	II 11.92		11.71	$4s$	$1s_7$	10.51	0.44	- 0.14
	III 13.33		11.81	$4s'$	$1s_2$	10.64		- 0.14
		11.92	$3d$	$1s_5$	11.54			
			$3d'$	$1s_4$	11.02			
			$3d_5$	$1s_7$	11.72			
				$1s_2$	11.85			
				$3d_5$	13.80			
					n = 2	14.82	0.39	- 0.07
					n = 1	12.51	0.81	- 0.07
					n = 1'	12.74	0.82	- 0.09
					n = 2	14.82	0.39	- 0.07

- a) U. Egan und H. Schwentner (1979)
- b) A. Jedanren, S. Raz, J. Jortner (1975)
- c) E. Schuberth und H. Kreuzburg (1978)

(1973) mit α Teilchenanregung und von Schubert und Creuzburg (1978) mit Röntgenanregung untersucht (Tabelle 6.2). In den Spektren von Schubert und Creuzburg wurden bei Xe, Kr und Ar auch Übergänge aus dem metastabilen Zustand $1s_5$ und bei Ar auch aus dem $1s_3$ Zustand beobachtet. Anhand ihrer Lebensdauer-messungen konnten Hahn und Schwentner (1979) zeigen, daß diese Zustände eine Lebensdauer von mehr als 10^{-6} sec haben und nur durch Relaxation aus höher angeregten Zuständen aber nicht unmittelbar durch Absorption bevölkert werden (Abb. 6.7, 6.8, 6.9).

Vergleicht man die Emissionsbanden mit den niedrigsten Photonenenergien, bei denen diese Banden angeregt werden können (Abb. 6.1, 6.2, 6.3 und Tabelle 6.2), so zeigt sich eine starke Rotverschiebung der Emissionsbanden. Nach der Anregung kommt es zu einer Strukturänderung, bei der die Ne Matrixatome von den angeregten Gastatomen zurückweichen. Die angeregten Zustände, die in Absorption der effektiven Massennäherung folgen, entsprechen in der sich bildenden Blase weitgehend den freien Atomzuständen. Diese Energieabsenkung läßt sich in einem Konfigurationskoordinatendiagramm darstellen (Abb. 6.7, 6.8, 6.9), bei dem die Konfigurationskoordinate durch den Radius der Blase gegeben ist (Kapitel 2.2). Die Messungen der Anklingzeiten der Emission von Hahn und Schwentner (1979) zeigen, daß diese Blasenbildung in einer Zeit schneller als 10^{-11} sec erfolgt. Da diese Blasenbildung adiabatisch einer Potentialkurve folgt, kann die Überschussenergie in Form einer Summe von Einphononenprozessen abgegeben werden. Für diese Prozesse erwartet man Zeiten im Bereich von 10^{-13} sec im Einklang mit dem Experiment.

Für Xe in Ne läßt sich die Änderung der Konfigurationskoordinate aus Experimenten detaillierter angeben. Messing et al. (1979) bestimmten die Verschiebung der atomaren Absorptionsbanden von Xe in Abhängigkeit von der Dichte von umgebenen Ne Atomen. Dabei begannen sie mit reinem Xe und erhöhten dann die Dichte der Ne Umgebung bis zur Dichte des flüssigen Neons.

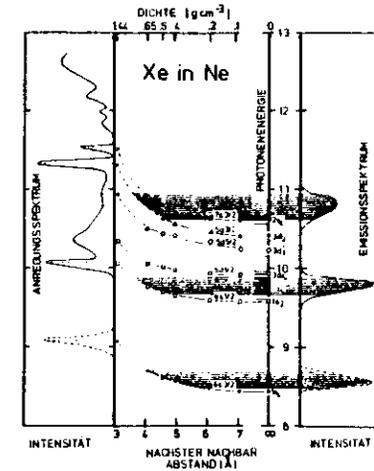


Abb. 6.6: Energie der ersten Absorptionslinien von Xe Atomen in Abhängigkeit von der Dichte der umgebenden Ne Atome. Die Dichte reicht von 0 bis zu festem Ne und wird durch den mittleren Abstand nächster Ne Nachbarn zu Xe Atomen ausgedrückt. Die Positionen der Maxima im Anregungsspektrum für festes Ne (links) sind ebenfalls eingetragen. Die Dichte um relaxierte Zentren folgt aus dem Vergleich mit dem Emissionsspektrum (rechts und schraffierter Bereich) (Hahn und Schwentner 1979).

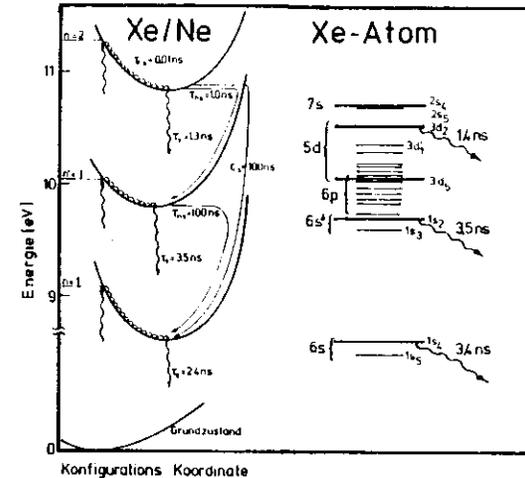


Abb. 6.7: Links: experimentelle Wege und Zeitkonstanten (in 10^{-9} sec) der strahlenden \rightsquigarrow und strahlungslosen \longrightarrow Relaxation in einem Konfigurationskoordinatendiagramm. Die Anregungsenergien ($n=1, 1', 2$) und die Matrixrelaxation \rightsquigarrow sind eingetragen. Rechts: atomare Zustände (Paschen Notierung) für Xe mit einigen Übergangzeiten zum Grundzustand \rightsquigarrow . Lange Striche kennzeichnen Zustände mit erlaubten, kurze mit verbotenen Übergängen zum Grundzustand.

Abb. 6.6 Mitte zeigt die Energieverschiebung der Xe Übergänge in Abhängigkeit vom mittleren Xe - Ne Abstand. Das Anregungsspektrum von Hahn und Schwentner (1979) (Abb. 6.6 links) für Xe in der festen Matrix setzt den Trend fort (gestrichelte Linie). Einige der zusätzlichen, für Xe in festem Ne (Abstand 3.2 \AA) beobachteten Absorptionsstrukturen lassen sich durch $3d_5$, $3d_1'$ und $3d_2$ ($2s_4$) Übergänge erklären. Vergleicht man nun die Lage der Emissionsbanden (Abb. 6.6 rechts) mit der Abhängigkeit der Übergangsenergien von dem Abstand zwischen nächsten Xe - Ne Nachbarn, so folgt daraus die Vergrößerung dieses Abstandes durch die Blasenbildung. Abb. 6.6 zeigt, daß sich für Xe in festem Ne der Abstand von 3.2 \AA auf Werte zwischen 4 \AA und 5 \AA , d.h. um etwa 30 % erhöht.

In der Gleichgewichtskonfiguration wird es zu einer Konkurrenz zwischen

- strahlendem Zerfall zum Grundzustand;
 - strahlenden Übergängen zwischen angeregten Zuständen und
 - strahlungslosen Übergängen zwischen angeregten Zuständen
- kommen. Da in der Blase die Zustände sehr ähnliche Energien und sehr ähnliche Lebensdauern wie im freien Atom aufweisen, werden für die Diskussion die atomaren Zustände und ihre strahlenden Lebensdauern herangezogen (Wiese et al. 1969, Lilly 1976) (rechte Seite von Abb. 6.7, 6.8, 6.9).

Die Relaxationskaskade in den Gastatomenständen wurde von Hahn und Schwentner (1979) experimentell bestimmt (linke Seite von Abb. 6.7, 6.8, 6.9). Dazu wurden nacheinander die einzelnen Exzitonenzustände angeregt und die Intensität, die An- und Abklingzeiten in allen Emissionsbanden mit einer Zeitauflösung besser als 10^{-10} sec registriert (Abb. 6.1, 6.2, 6.3). Die experimentellen Ergebnisse sollen zunächst zeigen, ob die strahlungslose Relaxation in den atomaren Zuständen dem vermuteten "energy gap" Gesetz (Kapitel 2) folgt. Dazu soll qualitativ die strahlungslose Relaxationsrate mit den Abständen zwischen den atomaren Zuständen verglichen werden. Die Abstände

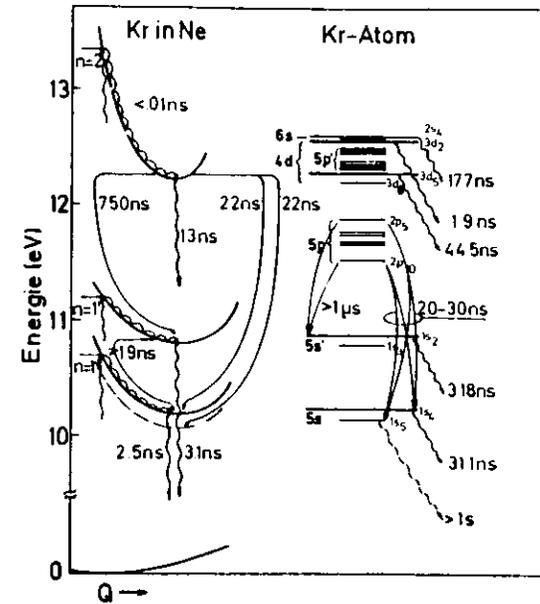


Abb. 6.8: Relaxationskaskade für Kr Atome in Ne Matrix (wie Abb. 6.7). Wichtige strahlende Übergänge zwischen angeregten Zuständen im Kr Atom sind eingetragen.

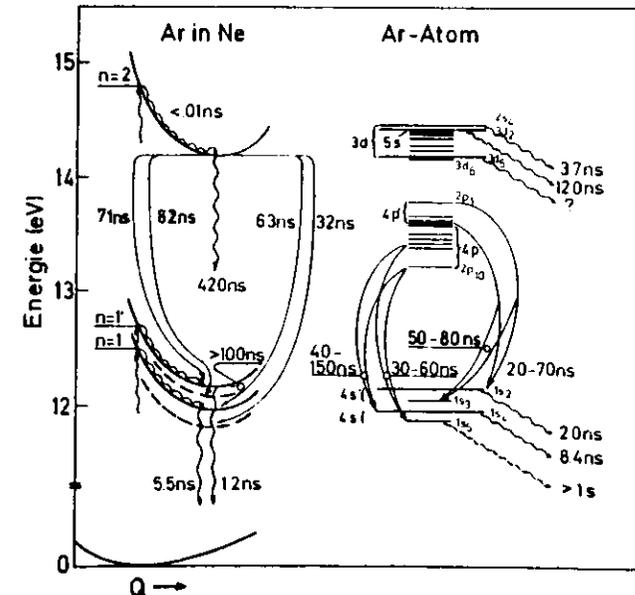


Abb. 6.9: Relaxationskaskade für Ar Atome in Ne Matrix (wie Abb. 6.8).

(Abb. 6.7, 6.8, 6.9) sind teilweise sehr groß, so daß zum Überbrücken Multiphononenprozesse der Ordnung 100 und mehr erforderlich wären. Außerdem soll der Einfluß der Symmetrie der Zustände auf die elektronischen Matrixelemente für die strahlungslosen Relaxationsprozesse und damit der Vorfaktor vor dem Exponentialterm im "energy gap" Gesetz getestet werden. Besonders interessant ist dabei, mit welcher Wahrscheinlichkeit Spin-Konversion (intersystem crossing) im Vergleich zur Relaxation zwischen Zuständen mit gleichem Spin auftritt (internal conversion).

Anregung von $n = 1$ Exzitonen

Bei der Anregung von $n = 1$ Exzitonen werden durch die Matrixrelaxation die $1s_4$ (3P_1) Zustände unmittelbar bevölkert. Die Experimente zeigen, daß von den möglichen Relaxationskanälen strahlender Übergang zum Grundzustand, strahlungslose Relaxation zum Grundzustand oder strahlungslose Relaxation zum einzigen tieferliegenden, angeregten Zustand $1s_5$ (3P_2), der strahlende Zerfall mit Zeitkonstanten von 2.4×10^{-9} sec (Xe) bis zu 5.5×10^{-9} sec (Ar) dominiert. Strahlungslose Relaxation zum Grundzustand spielt wegen des großen energetischen Abstands keine Rolle. Der Abstand zu den $1s_5$ (3P_2) Zuständen beträgt 0.1 - 0.2 eV und würde einen strahlungslosen Multiphononenprozeß der Ordnung 10 - 30 erfordern. Bei der Anregung in die $n = 2$ Zustände wird sich zeigen, daß ähnlich große "gaps" trotz der hohen Ordnung durchaus strahlungslos überwunden werden. Die elektronischen Matrixelemente (Gl. 2.17) sind also wesentlich für die Ratenkonstanten und verhindern im Fall der $1s_5$ Zustände die Relaxation.

Anregung von $n' = 1$ Exzitonen

Durch diese Anregung werden die Spin-Bahn Partner der $n = 1$ Exzitonen und damit die $1s_2$ (1P_1) Zustände bevölkert. Für Xe und Ar dominiert wieder der strahlende Zerfall zum Grundzustand mit Lebensdauern von 3.5×10^{-9} sec und 1.2×10^{-9} sec. Die strahlungslose Relaxation zu den tieferliegenden Zuständen

($1s_3$ (3P_0), $1s_4$ (3P_1) und $1s_5$ (3P_2)) spielt also im Zeitbereich von 10^{-6} sec keine Rolle. Von Xe zu Ar ändert sich die Spin-Bahn Wechselwirkung, die im elektronischen Matrixelement die Spinkonversion erzwingen würde (Gl. 2.20), sehr stark. Dies drückt sich in den Spin-Bahn Aufspaltungen von 1.1 eV bei Xe und 0.2 eV bei Ar aus. Trotzdem wird bei beiden Atomsorten keine Spinkonversion beobachtet. Bei Krypton ist zufällig die Emissionsenergie des $1s_2$ (1P_1) Zustandes energetisch resonant mit der Anregungsenergie des $n = 1$ Exzitons. Aus dem An- und Abklingen der Emissionsbanden des 1P_1 und 3P_1 Zustandes nach Anregung von $n' = 1$ Exzitonen konnten Hahn und Schwentner (1979) nachweisen, daß ein resonanter Dipol-Dipol Energieübertrag zwischen einem angeregten Kryptonatom im $1s_2$ (1P_1) Zustand und den benachbarten Kryptonatomen im Grundzustand stattfindet. Der Förster-Dexter Radius für diesen Transfer (siehe auch Kapitel 7) beträgt 21 Å.

Anregung von $n = 2$ Exzitonen

Die Relaxationskaskaden aus den $n = 2$ Exzitonen unterscheiden sich für Xe, Kr und Ar charakteristisch. Der Grund liegt darin, daß von Xe zum Ar hin die $(n + 1)s$, die $(n - 1)d$, die np und die ns' Zustände sich immer weiter auseinander ziehen. Dadurch bilden sich Gruppen von Zuständen, zwischen denen zunehmend größere Energielücken entstehen (Abb. 6.7, 6.8, 6.9).

Bei Xe werden aus den $n = 2$ Exzitonen die engbenachbarten Zustände $2s_4$ ($7s$ $3/2$) und $3d_2$ ($5d$ $3/2$) bevölkert (Abb. 6.7). Zwischen dem $3d_2$ Zustand zu dem nächst tieferliegenden $3d'_1$ ($5d$ $5/2$) öffnet sich eine Lücke von ~ 0.2 eV. Das Experiment zeigt, daß der $3d_2$ Zustand sowohl strahlend mit einer Zeitkonstanten von 1.4×10^{-9} sec zerfällt als auch strahlungslos mit einer Zeitkonstanten von 1×10^{-9} sec in den tieferliegenden Zustand relaxiert. Aus diesem Beispiel folgt, daß bei entsprechenden Kopplungskonstanten und Matrixelementen strahlungslose Prozesse der Ordnung von $N \sim 40$ durchaus in 10^{-9} sec ablaufen. Zwischen dem $3d'_1$ und dem $1s_2$ Zustand liegen die

Zustände so dicht, daß die strahlungslosen Prozesse extrem schnell werden. Konkurrierender, strahlender Zerfall, z.B. aus dem $3d_5$ Zustand wird deshalb nicht beobachtet. Im $1s_2$ Zustand wird, wie bereits bei der $n' = 1$ Anregung diskutiert, die Relaxation gestoppt.

Bei Kr verteilt sich nach Anregung von $n = 2$ Exzitonen die Intensität so schnell auf die niedrigsten $4d$ Zustände ($3d_5$, $3d_0$), daß der strahlende Zerfall der $3d_2$ (1.9×10^{-9} sec) und $2s_4$ (18×10^{-9} sec) Zustände nicht konkurrieren kann (Abb. 6.8). Die Energielücke zu den $5p$ Zuständen erzwingt eine Verzweigung in strahlenden Zerfall (13×10^{-9} sec, $3d_5$ Zustand?) und in strahlungslose Relaxation zu den $5p$ Zuständen. Die Energielücke von den $5p$ Zuständen zu den $5s'$ bzw. $5s$ Zuständen ist so groß, daß strahlungslose Prozesse unwirksam werden. Strahlender Zerfall aus den p symmetrischen Zuständen zu dem ebenfalls p symmetrischen Grundzustand ist Dipol verboten. Aus diesem Grunde werden die $5p$ Niveaus durch strahlende Übergänge in die $5s$ und $5s'$ Zustände entvölkert. Dabei werden die $5s$ Zustände als Singulett-Singulett Übergänge (22×10^{-9} sec) gegenüber den $5s'$ Zuständen (750×10^{-9} sec) bevorzugt. Bei den strahlenden Übergängen werden die Feinstrukturkomponenten $1s_4$ (3P_1) und $1s_5$ (3P_2) aufgrund der gleichen strahlenden Übergangswahrscheinlichkeiten zu gleichen Teilen bevölkert.

Bei Ar verhält sich die Relaxationskaskade (Abb. 6.9) analog. Im Unterschied zu Krypton liegen bei Ar die p und p' Zustände in dem Bereich zwischen den d und s Niveaus. Dadurch werden bei der strahlenden Entleerung der $4p'$ und $4p$ Zustände in die $4s'$ und $4s$ Zustände sowohl die $4s'$ als auch die $4s$ Zustände und ihre Feinstrukturkomponenten ungefähr zu gleichen Teilen bevölkert.

Die Ergebnisse für die Relaxationskaskaden sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt. Die strahlende Bevölkerung der Feinstruktur-

Tabelle 6.4 Experimentelle strahlungslose Relaxationskaskade für Xe, Kr und Ar Gastatome in Ne Matrix (in 10^{-9} sec). n.o. bedeutet: nicht beobachtet, $\tau \geq 10^{-6}$ sec

	$n=2 \rightarrow 1s_2$	$n=2 \rightarrow 1s_3$	$n=2 \rightarrow 1s_4$	$n=2 \rightarrow 1s_5$	$1s_2 \rightarrow \begin{matrix} 1s_3 \\ 1s_4 \\ 1s_5 \end{matrix}$	$1s_4 \rightarrow 1s_5$
Xe	1.0	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Kr	750	?	22	22	n.o.	n.o.
Ar	71	82	63	32	n.o.	n.o.

zustände der $5s$ Zustände bei Kr und der $4s$ und $4s'$ Zustände von Ar entspricht auch der von Schuberth und Creuzburg (1978) mit hoher Auflösung gemessenen Intensitätsverteilung in den Emissionsbanden (Hahn und Schwentner 1979).

Eine quantitative Behandlung dieser Relaxationskaskaden steht noch aus. In einer bisher unveröffentlichten Arbeit von Jortner und Webmann (Jortner 1974) wurden Zeitkonstanten für Relaxation in den Exzitonzuständen von Gastatomen in einer Ar Matrix berechnet. Ein Vergleich mit den experimentellen Werten ist schwierig, da die Voraussetzungen, die dieser Rechnung zugrunde liegen, noch nicht zugänglich sind.

6.2 Krypton und Xenon Gastatome in fester Argon Matrix und Xenon Gastatome in fester Krypton Matrix

In diesen Systemen wurden Relaxationsprozesse weniger intensiv untersucht. Mit ihnen läßt sich das Bild abrunden und die Temperaturabhängigkeit verfolgen. Die Emissionsbanden dieser Systeme wurden von einer Reihe von Autoren nachgewiesen (Tabelle 6.5). Die Ergebnisse und die Zuordnungen sind noch widersprüchlich. Ein Teil der Probleme ist auf Verunreinigungen, auf Störstellen und auf die speziell verwendeten Anregungs- und Nachweismethoden zurückzuführen. Vergleicht man die verschiedenen Ergebnisse, so erlauben die neueren Untersuchungen von Hahn (1978) und Hahn et al. (1979) wohl die zuverlässigste Zuordnung. Die Gründe dafür sind:

- die Gastatome wurden unmittelbar mit Photonenenergien, die im Transparenzereich der Matrix liegen, angeregt;
- die Zuordnung der Emissionsbanden zu bestimmten Zuständen wurde aus den Anregungsspektren getroffen. Nur Emissionsbanden, die bei Anregung in die Absorptionsbanden der Gastatome auftraten, wurden ungestörten Gastatomzentren zugeordnet. Emissionsbanden, die auch bereits mit Photonenenergien, die niedriger als die Absorptionsbanden der Gastatome liegen, angeregt werden konnten, wurden Gastatomzentren in Verbindung mit Störstellen zugeordnet;
- die Proben wurden getempert und die Temperaturabhängigkeit der Emission untersucht;
- Dotierungen geringer Konzentration, bei denen die Gastatome nahezu ausschließlich als einzelne Atome vorliegen und Dotierungen höherer Konzentration, bei denen Paare von Gastatomen in starkem Maße auftreten, wurden untersucht.

Ein Vergleich mit Emissionsspektren, die mit ionisierender Strahlung (α Teilchen, Röntgenstrahlen) gewonnen wurden, zeigt, daß bei diesen Anregungsarten Paare von Gastatomen, Störstellen und Verunreinigungen selbst im ppm Bereich bevorzugt emittieren. Diese Probleme sind bei Anregung mit Licht wesentlich geringer.

Kr Atome in Ar Matrix

An diesem Beispiel sollen die Komplikationen illustriert werden, wenn einzelne Gastatome und Gastatompaaire vorliegen. Abb. 6.10 zeigt Emissionsspektren für drei verschiedene Anregungsenergien und Konzentrationen. Bei höheren Konzentrationen treten Paare von Gastatomen auf. Nach der Anregung bilden diese Paare Exzimer Kr_2^* . Eine molekulare Emissionsbande für Kr tritt auf. In Abb. 6.10 ist sie mit a bezeichnet (Tabelle 6.5). Die Maxima c und h treten nur für Photonenenergien auf, die hoch genug sind, um auch die Ar Matrix anzuregen (Abb. 6.10 oben, $h\nu = 13.8$ eV). Das Maximum c in Abb. 6.10 entspricht der Exzimeremission Ar_2^* der Matrix, und Emission h entspricht der Emission aus angeregten Schwingungszuständen der Ar_2^* Exzimer (siehe Kapitel 4). Die Anregungsspektren II und III in Abb. 6.11 zeigen, daß das Maximum e in Abb. 6.10 dem strahlenden Zerfall von $n = 1$ Exzitonen der Kr Atome und das Maximum g den $n' = 1$ Exzitonen der Kr Atome in der Ar Matrix zuzuordnen ist. Die verbleibenden Banden b und d in Abb. 6.10 wurden auch nach ionisierender Anregung von Chesnovsky et al. (1975) und von Fugol' et al. (1977) beobachtet. Sie wurden der Emission von $(\text{Kr Ar})^*$ Exzimeren zugeordnet. Nach den Ergebnissen von Hahn et al. (1979) sollte diese Zuordnung aus zwei Gründen revidiert werden. Erstens lassen sich die Banden b und d mit Photonenenergien anregen, die kleiner sind als die niedrigste Anregungsenergie der Kr Atome in der Ar Matrix ($n = 1$ Kr/Ar in Abb. 6.11 I). Zweitens verschwinden diese Banden in Proben mit kleiner Kr Dotierung, wenn diese 15 Minuten bei 15 - 20 K getempert werden (durchgezogene Kurven in Abb. 6.10). Wahrscheinlich sind diese Banden auf Kluster von Kr Atomen in der Ar Matrix zurückzuführen, bei denen die Absorptions- und Emissionsbanden näher bei den Werten von reinem Kr (Abb. 6.11 oben) liegen.

In der Ar Matrix wurde die Temperaturabhängigkeit von strahlungslosen Übergängen untersucht (Hahn et al. 1979). Abb. 6.12 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Zerfallsrate aus der

Abb. 6.10

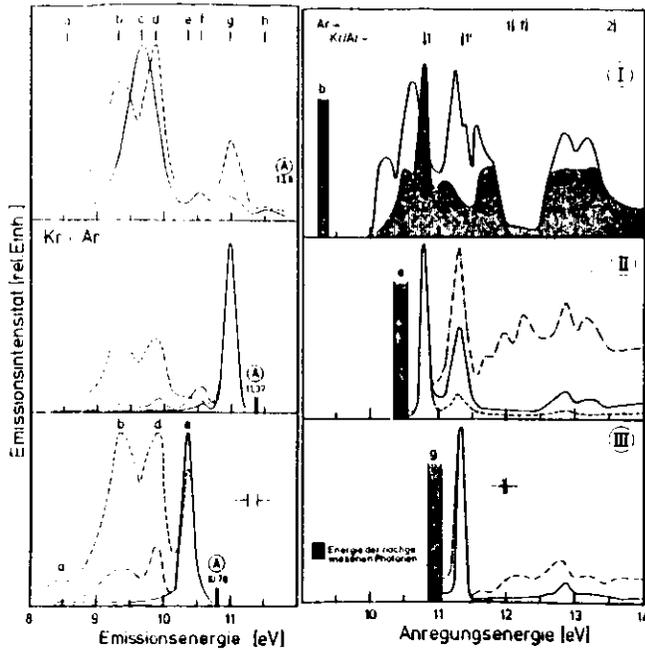


Abb. 6.10: Emissionsspektren von Kr Atomen in Ar Matrix bei verschiedenen Anregungsenergien (A) und verschiedenen Kr Konzentrationen. - - - 3 % Kr; - - - - 0.3 % Kr; - - - - - 0.03 % Kr (siehe Text).

Abb. 6.11: Anregungsspektren der Emissionen b (I: Störstellen), e (II: Kr n=1) und g (III: Kr n'=1) aus Abb. 6.10. - - - - 3 % Kr; - - - - 0.3 % Kr; - - - - 0.03 % Kr

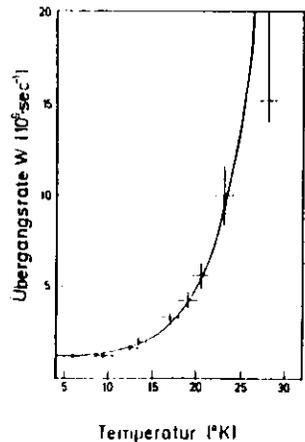


Abb. 6.12: Temperaturabhängigkeit der Übergangsrate des n=1 Exzitons von Kr in Ar Matrix. Die durchgezogene Kurve ist nach Gl. 6.1 angepaßt.

Emission des $n = 1$ Exzitons von Kr in Ar. Die exponentielle Zunahme der Zerfallsrate mit steigender Temperatur ist auf die steigende Effektivität der strahlungslosen Übergänge zurückzuführen. Die Lebensdauer des $n = 1$ Exzitons von 0.85×10^{-9} sec bei 6 K wird bei 28 K auf 0.06×10^{-9} sec verkürzt. Der Verlauf läßt sich nur durch einen Multiphononenprozeß mit einer schwachen Kopplung zwischen den beteiligten Zuständen erklären. Durch eine Anpassung mit der von Riseberg und Moos (1968) angegebenen Temperaturabhängigkeit für die Zerfallsrate $W(T)$

$$W(T) = W_g + W_o \left(\frac{\exp(\hbar\omega_p/kT)}{\exp(\hbar\omega_p/kT) - 1} \right)^N \quad 6.1$$

wurde mit einer strahlenden Übergangsrate W_g von 2×10^{-9} sec und einer mittleren Phononenenergie $\hbar\omega_p = 4$ meV eine Ordnung N des Multiphononenprozesses von 16 bestimmt. Entsprechend der Diskussion in der He Matrix ist die Emissionsbande des $n = 1$ Exzitons dem $1s_4$ (3P_1) Zustand zuzuordnen. Durch eine strahlungslose Relaxation mit der Ordnung 16 wird dieser Zustand in den darunterliegenden $1s_5$ (3P_2) Zustand entleert. Aus der Ordnung und der Phononenenergie ergibt sich in der Matrix ein Abstand von 64 meV; im Gas beträgt er 82 meV. Eine vergleichbare strahlungslose Relaxation für die $n' = 1$ Emissionsbande vom $1s_2$ (1P_1) Zustand zum ebenfalls 82 meV darunterliegenden $1s_3$ (3P_0) Zustand wird nicht beobachtet. Der Grund wird in einer Auswahlregel liegen, die aus der Dreiecksregel folgt und strahlungslose Übergänge von $J = 1$ nach $J = 0$ Zuständen ausschließt. Außerdem wird keine strahlungslose Spin-konversion von $n' = 1$ nach $n = 1$ Zuständen beobachtet.

Xe Atome in Ar Matrix und Kr Matrix

Tabelle 6.5 faßt die Ergebnisse für diese Systeme zusammen und enthält die von den Autoren getroffene Zuordnung. Bis auf die Banden von Xe_2^+ Molekülzuständen sind die Ergebnisse recht kontrovers. Die Identifizierung durch Hahn et al. (1979) ist wohl am besten fundiert.

Es bleibt noch viel zu tun, um die Emissionsspektren und den Einfluß der Probenpräparation zu verstehen. Interessante Fragen betreffen die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen beobachteten Emissionskanälen. Fugol¹ (1978) versuchte anhand ihrer Daten eine vollständige Erklärung der Banden (Tabelle 6.5) und unterstrich die Bedeutung von heteronuklearen Exzimeren in diesen Mischungen. Aus den Spektren wurden die Parameter der Potentialkurven für diese heteronuklearen Exzimer abgeleitet. Zieht man auch die neueren Daten in Betracht, so scheint dieses Konzept zweifelhaft.

Tabelle 6.5 Exzimerbanden in Edelgasmischungen mit den Zuordnungen der Autoren.
^a bezeichnet Emission in Verbindung mit Stickstoff

	Elektronen a)	Röntgenstr. b)	α Teilchen c)	¹)	a) Vakuum UV Licht f)	g)
$K\alpha^m$ in Ar	7.26 Ar $K\alpha^m$	9.55 Ar $K\alpha^m$ 8.90 Ar $K\alpha^m$	10.92 α 3P_1 10.53 3P_1			10.95 1P_1 10.5 α 10.4 3P_1 9.9 α 9.5 α
$K\alpha^m$ in Ar	8.42 8.30	8.53 1P_1	8.55			8.55
$K\alpha^m$ in Ar	8.63, 8.56 8.52, 8.46 8.46 8.38 8.28 7.5	8.56 8.28 3P_1 3P_2	8.67 α 3P_1 8.38 3P_1	8.32 8.44 8.70 8.27	3P_1 , 3P_2	8.36 8.42 α 8.32 α
$K\alpha^m$ in Ar	9.08	7.28 7.04	7.56 7.19	7.56 7.21	7.56 7.21	7.56 7.25
$K\alpha^m$ in Kr	8.10 8.30 7.95	3.75 Kr $K\alpha^m$ 3.10 2.87 Kr $K\alpha^m$ 2.71 Kr $K\alpha^m$	8.49 3P_1 7.34 Kr $K\alpha^m$			
$K\alpha^m$ in Kr	7.1	7.65, 7.05 7.28, 7.05	7.20			

¹) C. Ch. Fugol, Adv. Radiat. (1978) und 1.78, Siegel (1979)
 b) G. Gendallier und H. Kreuzburg (1977) und G. Gendallier (1978)
 c) A. Gendallier, B. Paz und G. Jorner (1977)
 d) H. Jahn, H. Jägermann und H. Jahn (1978)
 e) H. Jahn (1978)
 f) H. Jahn, H. Jägermann, G. Jorner und H. Jägermann (1978)

7. Energieübertragungsprozesse in festen Edelgasen

Die Lumineszenzausbeute von Kristallen wird häufig durch Energieübertrag zu Verunreinigungen reduziert. Energieübertragung wird aber auch dazu benutzt, die in einem Kristall absorbierte Energie in erwünschten Emissionsbanden von Dotieratomen zu sammeln. In Molekülkristallen wird Energieübertragung durch Triplett- und Singulett-Exzitonen seit langem untersucht (z.B. Wolf 1967, Powell und Soos 1975). Der Prozeß wird in die Wanderung der Exzitonen in der Matrix und den Einfang an Gastmolekülen zerlegt. Zur Beschreibung der Wanderung werden im wesentlichen phänomenologische Modelle wie das Hüpfmodell und das Diffusionsmodell sowie quantenmechanische Modelle wie das Förster-Dexter Modell und das Haken-Strobl Modell diskutiert. Selbst in so sorgfältig untersuchten Systemen wie Anthrazen in Naphtalin wird die Frage, ob der Transport dem Förster-Dexter Modell oder dem Diffusionsmodell folgt, noch diskutiert (z.B. Auwetter 1978). Bis vor wenigen Jahren lieferte die Abhängigkeit der Übertragsrate von der räumlichen Entfernung zwischen Anregungsort und Gast, d.h. auch die Abhängigkeit von der Gastkonzentration, das einzige experimentelle Kriterium.

Die formale Beschreibung der Prozesse soll hier nicht dargestellt werden. Sie findet sich in den, im folgenden zitierten Originalarbeiten und z.B. im Übersichtsartikel von Powell und Soos (1975) und der dort zitierten Sekundärliteratur. Im Diffusionsmodell wird eine phänomenologische Diffusionsgleichung mit entsprechenden Randbedingungen gelöst. Die typische Größe für die Entfernungsabhängigkeit ist die Diffusionslänge l , welche sich für den reinen Kristall aus der Diffusionskonstanten D und der Lebensdauer τ ergibt.

$$l = \sqrt{D\tau} \tag{7.1}$$

Im Förster-Dexter Modell ergibt sich die Wahrscheinlichkeit $W(r)$ für Energieübertragung bei einer Dipol-Dipol Wechselwirkung

zu (Förster 1948, Dexter 1953)

$$W(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \tag{7.2}$$

Dabei ist τ_D die Lebensdauer des primär angeregten Zentrums, r der Abstand zum Gastatom und r_0 ist derjenige Abstand, bei dem Energieübertragung und strahlender Zerfall gerade gleichwahrscheinlich sind. Die Unterschiede in der Vorhersage der beiden Modelle für die Orts- bzw. Konzentrationsabhängigkeit sind jedoch in der Regel wenig signifikant. Dieses Problem findet man auch bei Edelgasen.

Eine sehr vielversprechende Möglichkeit die Prozesse zu unterscheiden, bietet die durch den Energieübertrag bedingte Zeitabhängigkeit der Emission von Wirt und Gast. Die Abklingkurven $n(t)$ z.B. der Wirtsemission

$$n(t) \sim \exp(-at - bt^2) \tag{7.3}$$

enthalten für beide Modelle unterschiedliche Werte für a und b . Bei Edelgasen wurde zeitaufgelöste Spektroskopie für Energieübertragungsprozesse bisher für Kr in Ne (Kapitel 6, Hahn und Schwentner 1979) benutzt.

In festen Edelgasen liegen durch die starke Gitterrelaxation, im Vergleich zu den oben betrachteten Molekülkristallen, andere Bedingungen vor. Durch die Bildung der K_2^M Zentren wird die Energie der freien Exzitonen um die Dissoziationsenergie, d.h. um ca. 1 eV abgesenkt. Die R_2^M Zentren sind dadurch örtlich fixiert. Sie sind mit dem Rest des Kristalls nicht mehr in energetischer Resonanz. Der Energieübertrag dieser Zentren zu Gastatomen entspricht deshalb dem Energieübertrag zwischen zwei Sorten von Gastatomen in einer Matrix. Dieser Prozeß wird durch die Dipol-Dipol Wechselwirkung beschrieben. Das Matrixelement für den Energieübertrag (d.h. r_0 in 7.2) ist proportional zu der spektralen Faltung des Emissionsspektrums des K_2^M Zentrums mit dem Absorptionsspektrum des Gastatoms (Förster 1948). In

festen Edelgasen sollte deshalb eigentlich zwischen folgenden Prozessen unterschieden werden:

- Wanderung und Energieübertrag von freien Exzitonen durch kohärente Ausbreitung, durch Diffusion oder durch Dipol-Dipol Wechselwirkung;
- in Konkurrenz dazu Lokalisierung der Exzitonen und
- Energieübertrag von lokalisierten Exzitonen durch Dipol-Dipol Wechselwirkung.

In allen bisherigen Arbeiten wurde die Unterscheidung im ersten Punkt praktisch nicht getroffen. Wenn Übertrag von freien Exzitonen beobachtet wurde, so wurde implizit Diffusion der Exzitonen angenommen. Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse erlauben im ersten Punkt keine sichere Trennung der Beiträge. Aus diesem Grunde soll die Bezeichnung resonanter Transfer durch Dipol-Dipol Wechselwirkung beim Übertrag von lokalisierten Exzitonen und Diffusion beim Übertrag durch freie Exzitonen beibehalten werden.

Entscheidend wird der Unterschied in der Höhe der übertragbaren Energie sein. Beim Übertrag von lokalisierten Zentren sind die Exzitonen bereits relaxiert. Aus diesem Grunde muß die Effizienz dieses Prozesses unabhängig von der Art und der Energie des primär angeregten Exzitonenzustandes sein. Experimente, die nach der Höhe der übertragenen Energie diskriminieren, erlauben es, die Transferprozesse zu unterscheiden. Trifft ein Exziton auf seiner Wanderung auf ein Gastatom, so wird es seine Energie nach Art einer Penningionisation, wenn die Energie zur Ionisierung ausreicht oder durch Penninganregung, wenn die Energie kleiner ist, abgegeben. Durch eine Energieanalyse der nach einem ionisierenden Übertrag entstehenden Elektronen läßt sich die Übertragene Energie und damit der Grad der Relaxation vor dem Energieübertrag ermitteln. Damit kann eine Zeithierarchie für die Relaxation und den Energieübertrag aufgestellt werden. Im folgenden sollen experimentelle Ergebnisse für die Reichweite des Energieübertrages und für die Höhe der übertragenen Energie vorgestellt werden. Die Auswahl der Beispiele wird auf den Übertrag zu Grenzflächen und Edelgasgastatomen beschränkt.

7.1 Energieübertrag zu Grenzflächen

Elektronen müssen in festen Edelgasen eine minimale Energie besitzen, die etwas oberhalb oder unterhalb des Bodens des Leitungsbandes liegt, um die Probe zu verlassen. Die entsprechende Einsatzenergie E_{Th} für Photoelektronen, wenn diese aus dem Valenzband angeregt werden, ist in Tabelle 7.1 angegeben. Mehrere Exzitonenzustände liegen unterhalb dieser Einsatzenergien E_{Th} (Tabelle 2.2). Trotzdem wurde von O'Brien und Teegarden (1966), Schwentner et al. (1973), Koch et al. (1974), Ophir et al. (1975) und Pudewill et al. (1975) für alle Exzitonenzustände die Emission von Photoelektronen beobachtet. Unmittelbarer Zerfall der Exzitonen an der Oberfläche der Probe ist aus energetischen Gründen nicht möglich. Ionisierung von Verunreinigungen oder gegenseitige Ionisierung von Exzitonen können ausgeschlossen werden. Die beobachtete Emission von Photoelektronen wurde durch Diffusion der Exzitonen zur Metallunterlage (Gold) erklärt. Durch Energieübertrag der Exzitonen an die Metallunterlage werden Elektronen ausgelöst. Diese Elektronen durchqueren die Edelgasdeckschicht und verlassen so die Probe (Koch et al. 1974, Ophir et al. 1975). Dieser Mechanismus bietet eine gute Möglichkeit, um Energieübertrag durch Exzitonen zu untersuchen. Bei den Edelgasen sind die Energien der Exzitonen (~ 10 eV) groß genug, um Elektronen in einer Goldunterlage über das Vakuumniveau (Austrittsarbeit ~ 5 eV) anzuregen. Durch die große Reichweite von freien Elektronen in Edelgasen (Kap. 8) können die entstehenden Elektronen auch relativ dicke Deckschichten durchqueren.

Die Effizienz des Energieübertrages hängt vom Abstand des Anregungsortes der Exzitonen von der Unterlage ab. Ophir et al. (1975) untersuchten die Photoelektronenausbeute von Xe im Bereich der Exzitonen in Abhängigkeit von der Xe Schichtdicke. Ein Teil der Photoelektronen wird unmittelbar in der Unterlage durch die Transparenz der Deckschicht für die Photonen erzeugt. Nachdem dieser Anteil abgezogen wurde, zeigt sich im Bereich

des $n = 1$ Exzitons von Xe eine Zunahme der Ausbeute bis zu Schichtdicken von 200 Å (Abb. 7.1). Sie ist auf Zunahme der Absorption der Deckschicht zurückzuführen. Aus der Abnahme der Ausbeute zu größeren Schichtdicken hin, wurde die Diffusionslänge von 500 Å bestimmt unter Verwendung der bekannten Austrittstiefe der Elektronen und des Absorptionskoeffizienten (Tabelle 7.2).

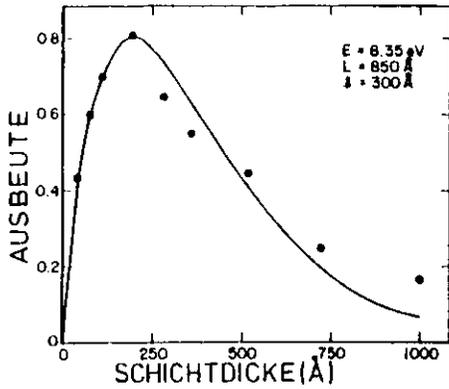


Abb. 7.1: Schichtdickenabhängigkeit der Ausbeute im $n = 1$ Exziton von Xe durch Energieübertrag an die Goldunterlage. Anpassung mit einer Diffusionslänge von 300 Å und einer Elektronenaustrittstiefe von 850 Å

Nach neueren Messungen von Rudolf und Schwentner (1979) wurde in ähnlichen Experimenten an Kr Deckschichten ein wesentlich höherer Anteil von Elektronen, die durch Energieübertrag an die Unterlage erzeugt wurden, beobachtet (Abb. 7.2). Für Photonenenergien die kleiner als 9.8 eV sind, ist die Kr Deckschicht transparent und die Ausbeute zeigt die Effizienz der Elektronenemission, wenn die Elektronen unmittelbar in der Goldunterlage absorbiert werden. Die Zunahme der Ausbeute mit der Photonenenergie wird durch die große Effizienz des Energieübertrages bewirkt, wenn die Photonenenergie mit den Kr Exzitonen übereinstimmt. Die Ausbeute entspricht einer Effizienz von 0.5 - 0.5 Elektronen pro Kr Exziton, während die Ausbeute bei unmittelbarer Absorption im Gold nur 0.04 - 0.05 Elektronen pro Photon beträgt. Eine ähnlich hohe Ausbeute ergibt sich bei der Penningionisation von Metallflächen durch angeregte metastabile Edelgasatome (Dunning et al. 1975). Entsprechend

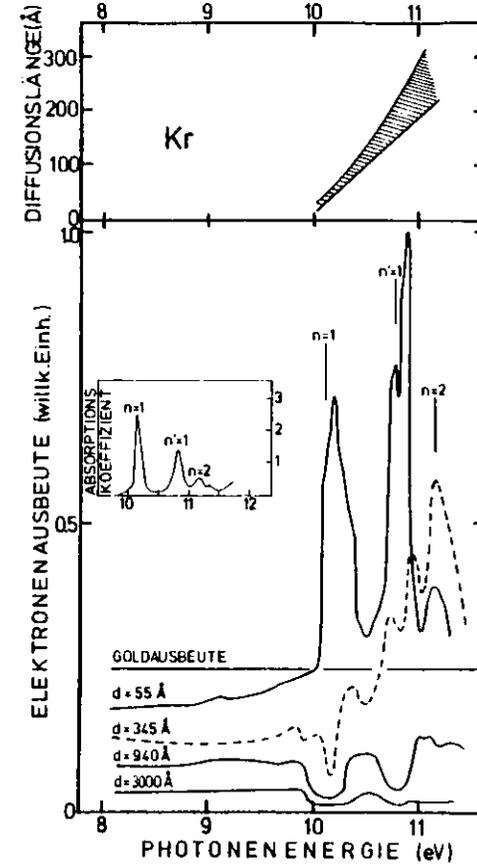


Abb. 7.2: Unten: Elektronenausbeute von Krypton Deckschichten der Dicke d durch Energieübertrag zur Goldunterlage relativ zur Photoelektronenausbeute der Goldunterlage. Die Anregung erfolgt mit Photonenenergien im Bereich der $n=1$, $n'=1$ und $n=2$ Exzitonen von Kr (Rudolf und Schwentner 1979). Einschub: Absorptionskoeffizient von Kr. Oben: aus den Messungen errechnete Diffusionslängen.

große Ausbeuten werden auch für die Wechselwirkung einer Metalloberfläche mit einem im Abstand von einigen 10 \AA vor der Oberfläche befindlichen Dipol berechnet (Chance et al. 1976). Der Wechselwirkungsmechanismus ist in diesem Fall die Kopplung des Nahfeldes des Dipols an die Oberflächenplasmonen und Volumenplasmonen des Metalls.

Durch die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten (Einschub in Abb. 7.2, Steinberger et al. 1973) von der Photonenenergie kann man Absorptionskoeffizienten gleicher Größe finden, die in jeder Exzitonbande auftreten. Vergleicht man die Ausbeute in den Banden der verschiedenen Exziton für Punkte mit gemeinsamen Absorptionskoeffizienten, so sieht man, daß die Ausbeuten monoton mit der Energie der Exziton ansteigen. Würde der Energieübertrag erst nach der energetischen Relaxation der Exziton zu den lokalisierten Kr_2^{M} Zentren durch den Förster-Dexter Mechanismus stattfinden, so müßte die Effizienz des Übertrages unabhängig von der Art und der Energie der Exziton sein. Die Abhängigkeit der Transfereffizienz von der Exzitonenergie zeigt, daß ein wesentlicher Anteil am Energieübertrag durch Diffusion der Exziton bewirkt wird. Aus der Abhängigkeit der Ausbeuten von der Schichtdicke wurden die Diffusionslängen der $n = 1$, $n' = 1$ und $n = 2$ Exziton für verschiedene Energien in den Exzitonbanden berechnet.

Die Diffusionslängen (Abb. 7.2) steigen von $\sim 10 \text{ \AA}$ im niederenergetischen Ausläufer des $n = 1$ Exziton bis zu $200 - 300 \text{ \AA}$ im $n = 2$ Exziton an. Der Energieübertrag setzt sich möglicherweise aus einem Anteil durch resonantem Transfer und einem Anteil durch Wanderung zusammen. Die Reichweiten bei kleinen Exzitonenergien entsprechen dann dem resonanten Beitrag, Mit zunehmender Energie des Exziton wird die Zeit länger, die verstreicht, bis das Exziton die Relaxationskaskade zu dem R_2^{M} Zentrum (Kapitel 4) durchläuft. Die Diffusionslänge nimmt zu (Gl. 7.1). Außerdem könnte in einer Exzitonbande durch die zunehmende kinetische Energie des Exziton die Diffusionskonstante größer werden.

Tabelle 7.1 Vergleich der durch die Matrix übertragbaren Energien mit den Anregungs- und Ionisierungsenergien von Gastatomen. E_{Th} : Ionisierungsenergie der Matrix; E_{Th}^i : Ionisierungsenergie der Gastatome in der Matrix; $E_{n=1}$ und $E_{n=1'}$: Energie der $n=1$ und $n=1'$ Exziton der Matrix. $E_{n=1}^i$: Energie der $n=1$ Exziton der Gastatome. $E_{\text{R}_2^{\text{M}}}$: Energie der Emissionsbande der Matrix; + bzw. - bedeutet Auftreten bzw. Fehlen des Energieübertrags (Energie in eV).

Matrix Gast	E_{Th} e)	E_{Th}^i f)	$E_{n=1}^i$ f)	$E_{\text{R}_2^{\text{M}}}$	$E_{n=1}$	$E_{n=1'}$	Autoren
Ne	20.3			16.80	17.36	17.50	
Xe		11.60	9.08	+	+	+	c, d
Kr		13.48	10.62		+	+	c
Ar		15.05	12.5		+	+	c
Ar	13.8			9.80 ± 0.44	12.06	12.24	
Xe		10.2	9.22	-	+	+	b, d
Kr		12.2	10.79	-	-	+	b
Kr	11.9			8.45 ± 0.32	10.17	10.86	
Xe		10.3	9.1	-	-	+	a, b

- a) Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner (1974)
- b) Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, V. Saile, N. Schwentner, E.E. Koch, M. Skibowski, W. Steinmann (1975)
- c) D. Pudewill, F. Himpsel, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski, E.E. Koch, J. Jortner (1976)
- d) N. Schwentner und E.E. Koch (1976)
- e) N. Schwentner, F.-J. Himpsel, V. Saile, M. Skibowski, W. Steinmann und E.E. Koch (1975)
- f) G. Baldini (1965)

Bei sehr kleinen Schichtdicken (25 \AA) der Kr Filme zeigen sich im Bereich der $n = 1$ und $n' = 1$ Exzitonen zwei prominente Maxima in der Ausbeute. Diese Maxima sind gegenüber den Volumenexzitonen um 0.2 eV zu niedrigeren Anregungsenergien verschoben. Ihre Lage stimmt mit Oberflächenexzitonen (Saille et al. 1978) von Kr überein. Diese Maxima verschwinden bereits bei 50 \AA dicken Schichten. Die Abnahme läßt sich durch sehr kleine Reichweiten des Energieübertrages erklären. Die Oberflächenexzitone können durch ihre niedrigere Energie nicht in die Schicht eindringen und der Übertrag muß durch einen resonanten Transfer erfolgen.

Energieübertrag zu Grenzflächen hat einen großen Einfluß auf die Tilgung von Lumineszenzzentren. Die Minima in den Anregungsspektren der Lumineszenz von festen Edelgasen (Abb. 7.3) (Zimmerer 1978) stimmen mit der Lage der Exzitonen überein.

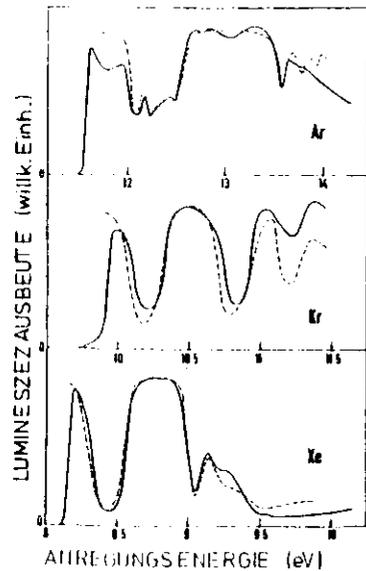


Abb. 7.3:
Lumineszenzausbeute in den R_n Banden der festen Edelgase Xe (7.1 eV), Kr (8.25 eV) und Ar (9.8 eV) bei 5 K in Abhängigkeit von der Anregungsenergie der Photonen.
Gestrichelt: Modellrechnungen (nach Zimmerer 1978)

Ähnliche Beobachtungen machten Nagasawa und Nanba (1974) und Nanba und Nagasawa (1974). Durch den hohen Absorptionskoeffizienten in den Exzitonenbanden werden die Photonen nahe der Oberfläche absorbiert. Die daraus entstehenden Lumineszenzzentren können durch Wechselwirkung mit der Oberfläche mit großer Effizienz getilgt werden. In mehreren Untersuchungen (Ackermann et al. 1976, Gerick 1976) konnte die Ausprägung der Minima mit der Zeit nach der Probenpräparation durch zunehmende Oberflächenkontamination bei einem Restgasdruck von 10^{-9} Torr erklärt werden. Extrapoliert man die Tiefe der Minima gegen die Zeit $t = 0$ der Probenpräparation, so verschwinden die Minima. Lediglich Verluste durch die hohe Reflektivität in den Exzitonenbanden machen sie noch bemerkbar. Der Verlauf der Spektren wurde unter der Annahme von resonantem Übertrag und unter der Annahme von Diffusion berechnet (Abb. 7.3). Die Oberflächenrekombinationsrate wurde dabei als freier Parameter benutzt. Die Ergebnisse beider Modelle unterscheiden sich nicht signifikant. Allerdings erfordert die quantitative Beschreibung des Verlaufs eine Zunahme der Reichweite mit der Anregungsenergie (Ackermann 1976, Gerick 1976). Diese Zunahme weist auf einen Anteil durch Diffusion hin. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind zusammen mit anderen in Tabelle 7.2 gesammelt.

7.2 Energieübertrag zu Gastatomen

Für die Dotierung von Edelgasmatrizen lassen sich Gastatome mit besonders günstigen Energiezuständen für Energieübertragungsprozesse auswählen. Dadurch sind konkretere Aussagen, z.B. über die Höhe der transferierten Energie, als beim Übertrag zu Grenzflächen möglich. Die Ionisierungsenergien der Edelgase nehmen von Ne zum Xe hin ab (Tabelle 2.2). Aus diesem Grunde sind auch die Anregungsenergien und Ionisierungsenergien der schweren Edelgase beim Einbau in Matrizen von leichteren Edelgasen kleiner als die der Matrix. Die Lage der besetzten Zustände von Ar, Kr und Xe Atomen in einer Ne Matrix wurde bereits in Kapitel 6 in Abb. 6.4 gezeigt. Auch für die übrigen Kombinationen von Kr und Xe Gastatomen in Ar Matrix und Xe Atomen in Kr Matrix wurde die Lage der Gastatomniveaus in der Bandlücke der Matrizen bestimmt (z.B. Ophir et al. 1975). Vergleicht man die Energie der Emissionsbanden der R_2^M Zentren bzw. der $n = 1$ Exzitonen einer Edelgasmatrix mit der Mindestenergie, die notwendig ist, um ein Edelgasatom in dieser Matrix anzuregen, so zeigt sich, daß in allen Fällen bereits die Energie der $n = 1$ Exzitonen der Matrix zur Anregung der Gastatome ausreicht, wenn eine Kombination aus leichterer Matrix mit schweren Gastatomen gewählt wird (Tabelle 7.1). In allen diesen Systemen ist also aus energetischen Gründen der Energieübertrag von der Matrix zu Gastatomen möglich.

Jortner und Mitarbeiter beobachteten Energieübertragungsprozesse in gasförmigen Mischungen von Edelgasen. In Zusammenarbeit mit unserer Gruppe am Deutschen Elektronen Synchrotron DESY wurden auch die festen, dotierten Edelgase untersucht. Die Ergebnisse von Lumineszenz- und Photoelektronenausbeutemessungen wurden von Jortner (1974) zusammengefaßt. Sie sollen hier nur noch sehr knapp vorgestellt werden. Etwas ausführlicher werden die neueren Energieverteilungsmessungen von Photoelektronen besprochen (Schwentner und Koch 1976).

Tabelle 7.2 Reichweiten für Energieübertragungsprozesse zu Gastatomen und Grenzflächen

	Photoelektronenemission		Lumineszenz		Kritischer Gastatom	Grenzfläche	
	Exzitonen	Gastatom	Grenzfläche	Gastatom			
Ne	$n = 1, 1', 2$	2500 ± 500 a)	beobachtet a)				
Ar	$n = 1, 1'$ $n = 2, 2', 3$	120	b) beobachtet b)		Xe 18 Kr 6	g) h)	
Kr	$n = 1$ $n = 1'$ $n = 2$	beobachtet b)	10 - 100 150 - 250 150 - 350	d)	200 - 250 f) 200 l), k)	Xe 16 - 25 g) 25 - 29 f) 22 k)	
Xe	$n = 1, 2$	170	c)	300	25 - 260 f)	150 - 1000 l) 500 f)	40 f)

- a) D. Pudewill, F.-J. Himpfel, V. Salje, N. Schwentner, M. Skibowski, E.-E. Koch, J. Jortner (1976)
- b) Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, V. Salje, N. Schwentner, E.-E. Koch, M. Skibowski, W. Steinmann (1975)
- c) Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner (1974)
- d) E.-E. Koch, N. Schwentner, B. Raz, M. Skibowski, J. Jortner (1975)
- e) Z. Ophir, N. Schwentner, B. Raz, M. Skibowski, J. Jortner (1975)
- f) Ch. Ackermann (1976)
- g) O. Chasnovsky, A. Gedanken, B. Raz, J. Jortner (1973)
- h) A. Gedanken, B. Raz, J. Jortner (1973)
- i) Ch. Ackermann, R. Brodmann, G. Tolksahn, G. Zimmerer, R. Haensel, U. Hahn (1976)
- k) Ch. Ackermann, R. Brodmann, U. Hahn, A. Suzuki und G. Zimmerer (1976)
- l) U. Gerick (1977)

In Lumineszenzspektren von dotierten Proben bewirken Energieübertragungsprozesse eine starke Emission von Gastatomen auf Kosten der Emission des Wirts. Dotiert man Edelgasmatrizen nur mit 5 - 10 ppm Gastatomen und regt diese Proben z.B. mit α Teilchen an, so wird nahezu alle Energie zunächst in der Matrix absorbiert. Trotz der geringen Konzentration tritt bereits merkliche Emission der Gastatome auf (Abb. 7.4).

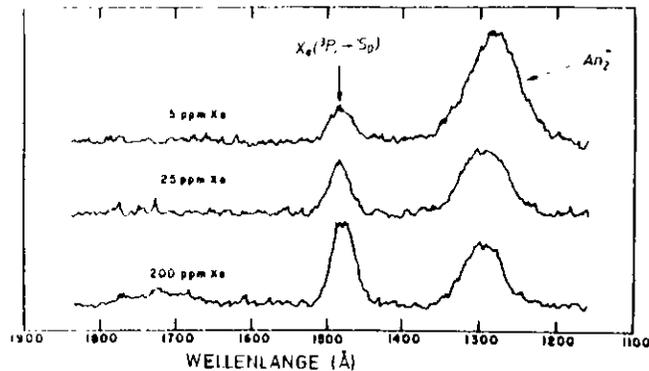


Abb. 7.4: Lumineszenz- Emissionsspektren von Xe Gastatomen in fester Ar Matrix nach Anregung mit α Teilchen (Chesnovsky et al. 1972)

Die Zunahme der Gastemission bei steigender Dotierung übersteigt bei weitem den Anteil, der durch unmittelbare Anregung der Gastatome erklärbar wäre. Sie wird deshalb auf Energieübertragungsprozesse zurückgeführt (Abb. 7.4). Für alle oben erwähnten Systeme wurde auch tatsächlich Energieübertrag an die Gastatome beobachtet. Die Effizienz des Energieübertrags ist aber für die verschiedenen Systeme unterschiedlich. In Analogie zu der Deutung der experimentellen Ergebnisse in der Gasphase wurde versucht, den Energieübertrag in den festen Mischungen ebenfalls durch resonante Dipol-Dipol Wechselwirkung zu erklären. Aus der spektralen Überlappung der Emissionsbande der R_2^* Zentren der Matrix mit den Absorptionsbanden der Gastatome wurden kritische Radien berechnet (Tabelle 7.2). Für Xe Gastatome

in Ar und Kr Matrizen ist diese Überlappung groß, so daß Dipol-Dipol Wechselwirkung wesentlich zum Energieübertrag beitragen kann. Für das System Xe Atome in Krypton Matrix läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Übertragungswahrscheinlichkeit durch die Änderung der Lage und Breite des Xe Absorptionsbandes in der Matrix und damit der Überlappung mit der Matrixemissionsbande erklären.

Bei dieser Interpretation wurde davon ausgegangen, daß die angeregten Matrixexzitonen zunächst in R_2^* Zentren lokalisiert werden, bevor Energieübertrag stattfindet. Die größere Energie, die von den freien Exzitonen möglicherweise übertragen wird, tritt in Lumineszenzexperimenten nicht unmittelbar in Erscheinung, da es nach dem Energieübertrag an ein Gastatom auch in dem Gastatom erst zu einer Relaxation zu den tiefer angeregten Zuständen kommt, bevor der strahlende Zerfall konkurrieren kann. Um also das Gleichgewicht zwischen Übertrag durch freie Exzitonen, Lokalisierung der Anregung und Übertrag durch R_2^* Zentren zu erfassen, sind schnellere Prozesse als der strahlende Zerfall notwendig. Elektronenemission nach Anregung der Matrix mit Photonen ist dazu geeignet. Allerdings ist die Anwendbarkeit der Elektronenspektroskopie auf Prozesse, bei denen der Energieübertrag zur Ionisierung des Gastatoms führt, beschränkt. Vier Prozesse tragen zur Elektronenemission von dotierten Edelgasmatrizen bei. Sie sind nach der Mindestenergie der Photonen, die zur Emission der Elektronen notwendig sind, geordnet.

- a) Elektronen werden unmittelbar in der Metallunterlage für Photonenenergien im transparenten Bereich der Edelgasdeckschicht angeregt;
- b) unmittelbare Ionisierung der Gastatome im transparenten Bereich der Matrix;
- c) Anregung von Matrixexzitonen und Energieübertrag zu den Gastatomen und deren Ionisierung;
- d) unmittelbare Anregung von freien Elektronen und Löchern in der Matrix und Emission der Elektronen.

Ophir et al. (1974) erklärten als erste die Elektronenemission von Benzol dotierten Xe Matrizen durch Energieübertrag. Diese Untersuchungen wurden durch Anregung mit Synchrotronstrahlung auf Systeme mit höheren Anregungsenergien ausgedehnt (Ophir et al. 1975). An den Photoelektronenausbeutespektren von Xe Atomen in Ar Matrix lassen sich die vier Prozesse illustrieren (Abb. 7.5). Für Photonenenergien kleiner als 12 eV ist die Ar Matrix transparent und Elektronenemission von der Goldunterlage (Prozeß a) und unmittelbare Ionisierung der Xe Gastatome (Prozeß b) sind für die Elektronenausbeute verantwortlich. Beide Beiträge sind für alle Xe Konzentrationen (bis zu 1 %) klein. Bei Photonenenergien zwischen 12 eV und 13.9 eV werden Exzitonen der Matrix angeregt. Diese Exzitonen der Matrix können nicht in freie Elektronen zerfallen. Die unmittelbare Emission der Gastatome und der Unterlage geht durch die Absorption der Photonen in der Matrix weiter zurück. Der trotzdem beobachtete, starke Anstieg der Ausbeute bei der Anregung der $n = 1, 1', 2 \dots$ Exzitonen der Matrix ist auf Prozeß c, Energieübertrag und Ionisierung der Gastatome zurückzuführen. Der weitere Anstieg der Ausbeute oberhalb von 13.9 eV beruht auf der Anregung von Elektronen der Matrix über das Vakuumniveau (Prozeß d).

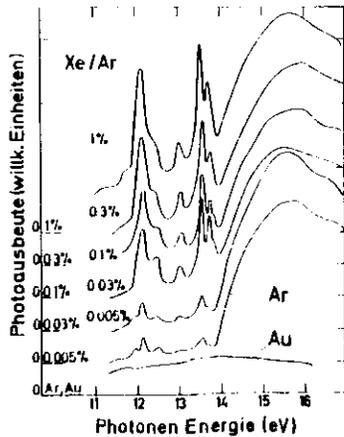


Abb. 7.5: Photoelektronenausbeute von Xe dotierten Ar Matrizen in Abhängigkeit von der Xe Konzentration. Die Ausbeute von reinem Ar und von der Goldunterlage wird ebenfalls gezeigt. Die Dicke der Edelgasfilme betrug 90 Å (Ophir et al. 1975)

In Tabelle 7.1 werden die Energien der Exzitonen und Emissionsbanden der Matrix mit den Ionisierungsenergien der Gastatome verglichen. Das Auftreten von Energieübertrag in den Elektronenausbeutespektren ist vermerkt. Die Tabelle zeigt, daß ein Matrixexziton, dessen Energie größer als die Ionisierungsenergie der Gastatome ist, bereits Elektronenemission bewirkt. Für Ar und Kr Matrizen würde die Energie der R_2^M Zentren nicht zur Ionisierung ausreichen. Daraus folgt, daß auch die freien Exzitonen zum Energieübertrag beitragen. Die Energieübertragungsprozesse für freie und lokalisierte Exzitonen sind in Abb. 7.6 schematisch dargestellt. Die große Ausbeute im Falle von Xe in Ar zeigt,

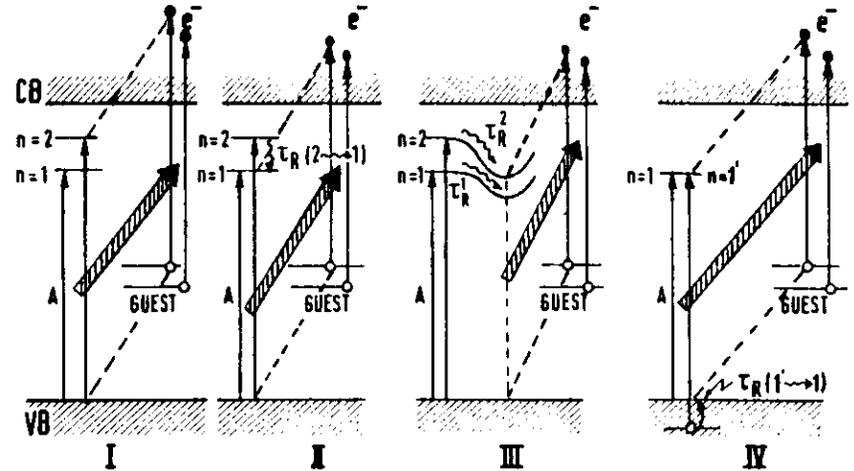


Abb. 7.6: Schema für Energieübertrag und Relaxation
 I) Energieübertrag von freien Exzitonen zu Gastatomen;
 II) Relaxation von freien $n = 2$ Exzitonen zu $n = 1$ Exzitonen und danach Energieübertrag;
 III) Lokalisierung der freien Exzitonen und dann Energieübertrag;
 IV) Spin Relaxation des Loches im Valenzband des Wirts ($n' = 1 \rightarrow n = 1$) und dann Energieübertrag (kann auch bei I, II und III auftreten).

daß zumindest bei höheren Konzentrationen (0,1 % - 1 %) der Energieübertrag von freien Exzitonen überwiegt. Für dieses System wurde aus der Konzentrationsabhängigkeit die Diffusionslänge quantitativ bestimmt. Die Anpassung des spektralen Verlaufs erfordert als Randbedingung für die Diffusionsgleichung eine exzitonenfreie Zone ("dead layer") an der Oberfläche (Ophir et al. 1975).

Geht man dazu über, nicht nur die gesamte Elektronenausbeute sondern auch die Energieverteilung ("EDC") der erzeugten Elektronen zu messen, so erhält man unmittelbar die transferierten Energien. Die Energieverteilung der Elektronen von Ar und Ne Matrizen, die mit 1 % Xe dotiert waren, wurden von Schwentner und Koch (1976) für mehrere Anregungsenergien untersucht. Abb. 7.7 gibt einen Überblick für 1 % Xe in Ar. Die Spektren im

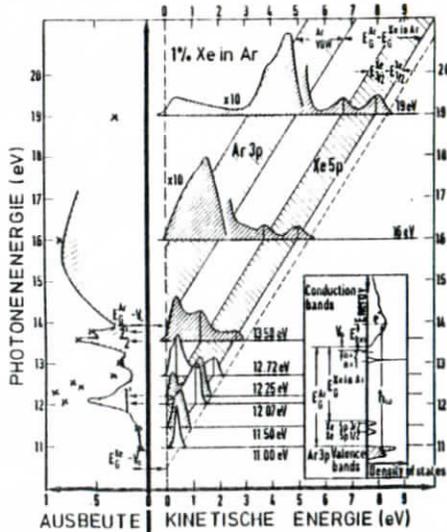


Abb. 7.7:

Rechte Seite: Energieverteilungskurven von Photoelektronen (EDC; Zählrate gegen kinetische Energie) bei 1 % Xe in Ar für mehrere Photonenenergien. Schichtdicke: 50 Å.
 Linke Seite: Kreuze zeigen die Gesamtzahl der emittierten Elektronen an (Fläche unter EDC). Sie entspricht der Ausbeute. Zum Vergleich eine Photoelektronenausbeutekurve (Schwentner und Koch 1976)

rechten Teil der Abbildung zeigen die Zählrate gegen die kinetische Energie der Elektronen. Die kinetische Energie 0 entspricht dem Vakuumniveau der Probe. Die Spektren sind entsprechend der Zunahme der anregenden Photonenenergie nach oben verschoben. In dieser Darstellung verbinden die Diagonalen jene Strukturen in den Spektren, die zu gleichen Ausgangszuständen gehören (siehe Einschub). Die Kreuze im linken Teil von Abb. 7.7 zeigen die Gesamtzahl von Elektronen (d.h. die Fläche der zugehörigen EDC), die bei der zugehörigen Photonenenergie emittiert wird. Zum Vergleich ist eine Ausbeutekurve von 1 % Xe in Ar eingetragen.

Bei den niedrigsten Photonenenergien ($h\nu = 11$ eV und $h\nu = 11.5$ eV) können nur Elektronen aus dem oberen 5p 3/2 Niveau der Xe Gastatome die Probe verlassen. Dieser Zustand und der Xe 5p 1/2 Spin-Bahn Partner können entlang der Diagonalen bis zu Photonenenergien von $h\nu = 19$ eV verfolgt werden. Bei den hohen Photonenenergien überwiegt die Emission aus dem Ar 3p Valenzband. Wenn die $n = 1, 1', 2$ und $2'$ Exzitonen der Ar Matrix angeregt werden, wird starke Emission aus den Xe Zuständen beobachtet. Die Spektren in diesem Bereich sind im linken Teil von Abb. 7.8 vergrößert dargestellt. Werden die $n = 1$ und $n' = 1$ Exzitonen der Ar Matrix angeregt, so zeigen die Strukturen der Xe Emission die gleiche energetische Lage, als ob sie nicht durch Energieübertrag sondern durch unmittelbare Photonenabsorption erzeugt würden (Diagonale!). Es wird also die gesamte Energie des $n = 1$ Ar Exzitons ohne Relaxation übertragen. Die Verschiebung des Spektrums zu etwas höheren Energien bei der $n' = 1$ Anregung zeigt, daß auch keine Relaxation von $n' = 1$ nach $n = 1$ vor dem Energieübertrag stattfindet. Bei Anregung der $n = 2$ und $n = 2'$ Matrixexzitonen tritt neben der Emission durch Energieübertrag von unrelaxierten $n = 2$ und $n = 2'$ Exzitonen ein zusätzliches Maximum bei niedriger Energie auf. Es wird Energieübertrag von lokalisierten $n = 2$ Exzitonen zugeordnet, da es durch Relaxation zu $n = 1$ und $n' = 1$ Exzitonen nicht erklärt werden kann.

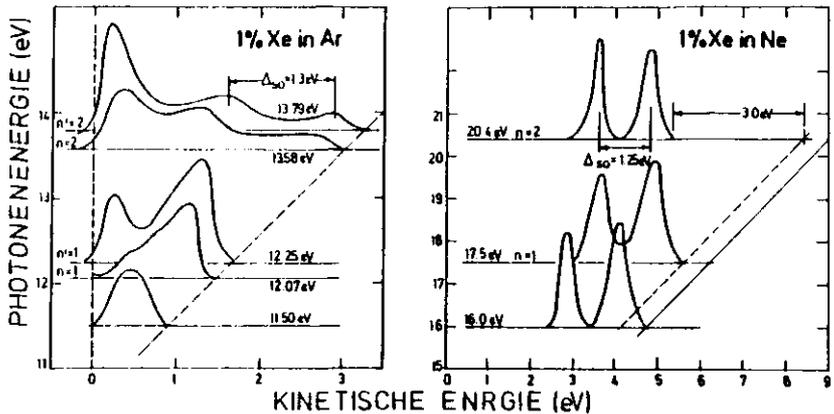


Abb. 7.8: Photoelektronenenergieverteilungskurven für 1 % Xe in Ar und 1 % Xe in Ne, für Anregungsenergien kleiner als die der Matrixexzitonen und für Anregung der $n = 1$, $n' = 1$, $n = 2$ und $n' = 2$ Exzitonen der Matrix

Für den Energieübertrag der Ne Matrix auf Xe Atome wird ein anderes Verhalten beobachtet. Die EDC im rechten Teil von Abb. 7.8 zeigen Spektren für die Anregung von $n = 2$ und $n = 1$ Exzitonen der Ne Matrix sowie für unmittelbare Anregung der Xe Gastatome. Die beiden Maxima entsprechen den Xe $5p\ 3/2$ und $5p\ 1/2$ Zuständen in der Ne Matrix. Werden die Xe Zustände durch Energieübertrag von den $n = 1$ Exzitonen angeregt, so fehlen etwa 0.7 eV in der kinetischen Energie im Vergleich zu dem durch unmittelbare Absorption erwarteten Wert (Diagonale!). Diese Energiedifferenz entspricht ungefähr der Relaxationsenergie der freien Ne Exzitonen zu den atomaren lokalisierten Ne Zuständen. Nach Anregung der Ne $n = 2$ Exzitonen fehlen mehr als 3 eV. Die Ne $n = 2$ Exzitonen relaxieren also erst zu $n = 1$ Exzitonen und werden zudem lokalisiert, bevor sie ihre Energie an die Xe Gastatome übertragen. Diese Beispiele zeigen die Möglichkeit, welche die Energieanalyse der Elektronen bietet. In Tabelle 7.3 ist eine Zeithierarchie für die konkurrierenden Prozesse zusammengestellt, die aus diesen Messungen folgt.

Tabelle 7.3 Zeithierarchie für die Konkurrenz von Energieübertrag und Relaxation. Die Zeitkonstanten τ entsprechen folgenden Prozessen: τ_1 : strahlender Zerfall der R_2^+ oder R^* Zentren der Matrix; τ_2 : Schwingungsrelaxation der R_2^+ Zentren; τ_3 : Lokalisierung der Exzitonen; $\tau_3 (i \rightarrow j)$: elektronische Relaxation von Exziton i zu Exziton j ; τ_{ij} : Energieübertrag (Zeitkonstanten in sec nach N. Schwentner und E.S. Koch 1976)

	Zeithierarchie aus Energieverteilungsmessungen	Zeithierarchie unter Einschluss der Zeitkonstanten von Tabelle 4.4
1 % Xe in Ar	$\tau_1 > \tau_2 > \tau_{ij}$	$\tau_1 \sim 10^{-5} - 10^{-9} > \tau_2 \sim 10^{-9} = \tau_{ij}$
$n = 1$	$\tau_R (1' \rightarrow 1) > \tau_{ij}$	
$n = 2$	$\tau_1 > \tau_R (2 \rightarrow 1) > \tau_{ij} \sim \tau_3$	$\tau_1 \sim 10^{-5} - 10^{-9} > \tau_R (2 \rightarrow 1) > \tau_{ij} \sim \tau_3 \sim 10^{-12}$
1 % Xe in Ne	$\tau_2 > \tau_1 > \tau_{ij} > \tau_3$	$\tau_2 \sim 10^{-5} > \tau_1 \sim 10^{-6} - 10^{-8} > \tau_{ij} > \tau_3 \sim 10^{-12}$
$n = 1$	$\tau_2 > \tau_1 > \tau_{ij} > \tau_3$	
$n = 2$	$\tau_2 > \tau_1 > \tau_{ij} > \tau_3$	$\tau_2 \sim 10^{-5} > \tau_1 \sim 10^{-6} - 10^{-8} > \tau_{ij} > \tau_3 \sim 10^{-12}$

8. Transport freier Elektronen und Erzeugung von Elektron-Loch Paaren

Der Transport von Elektronen und Löchern wurde in festen und flüssigen Edelgasen von Spear und LeComber (1977) anhand von Beweglichkeitsmessungen untersucht. Bei Beweglichkeitsmessungen werden die Elektronen und die Löcher durch ein äußeres Feld beschleunigt. Durch die großen Wirkungsquerschnitte für elastische und inelastische Streuung sind die mittleren freien Weglängen nur einige Å groß. Dadurch erreicht die mittlere kinetische Energie nur Werte bis zu 1 eV (Tabelle 8.1 und 8.3). Hier sollen Ergebnisse für Elektronenenergien von einigen eV bis zu MeV, die mit anderen Untersuchungsmethoden gewonnen wurden, vorgestellt werden.

Tabelle 8.1 Freie Weglängen von Elektronen bei Beweglichkeitsmessungen in flüssigem Ar bei 84 K nach Rechnungen von J. Lekner (1967)

Elektrisches Feld (V/cm)	Drift-Geschwindigkeit (cm/usec)	mittlere kinetische Energie (eV)	Freie Weglängen für	
			Energieübertrag Λ_0 (Å)	Impulsübertrag Λ_1 (Å)
10	0.0039	0.011	6.6	136
10^2	0.037	0.011	6.6	136
10^3	0.21	0.028	6.7	140
10^4	0.47	0.51	8.7	140
10^5	(0.25)	(2.4)	(9.0)	(60)

In einem Kristall werden Elektronen mit dem Gitter durch die Emission oder Absorption von Phononen wechselwirken. Die Phononenenergien in festen Edelgasen sind sehr klein (Tabelle 2.1), verglichen mit Elektronenenergien im eV Bereich. In den

vorgestellten Experimenten kann die Änderung der Elektronenenergie durch einzelne Streuprozesse mit Phononen nicht aufgelöst werden. Deshalb wird die Elektron-Phonon Streuung durch eine Austrittstiefe beschrieben. Die Austrittstiefe l_p ist durch die mittlere Strecke gegeben, nach der ein Elektron durch Elektron-Phonon Streuung unter das Vakuumniveau der Probe gestreut wird und dadurch die Probe nicht mehr verlassen kann.

Die inelastische Wechselwirkung des Elektrons mit den Kristallelektronen wird durch eine Elektron-Elektron Streuweglänge L beschrieben. Bei der inelastischen Streuung muß ein Kristallelektron in einen erlaubten leeren Zustand angeregt werden. Durch die großen Bandlücken sind die kleinsten möglichen Energieverluste bei der Streuung an Elektronen im Bereich von 10 eV. Durch die Messung der Energieverteilung der Elektronen können gestreute und ungestreute Elektronen getrennt werden. Die Streuweglänge L entspricht deshalb der mittleren, freien Weglänge bezüglich inelastischer Elektron-Elektron Streuung.

Die Energie von hochenergetischen, freien Elektronen wird durch eine Folge von Elektron-Elektron und Elektron-Phonon Streuprozessen aufgebraucht (Prozeß 2 in Abb. 2.1). Bei jedem Elektron-Elektron Streueignis wird ein weiteres Exziton oder ein freies Elektron-Loch Paar erzeugt. Diese Vervielfachung wird durch eine mittlere Energie W beschrieben. W folgt aus der Erzeugung von im Mittel \bar{N} freien Elektronen-Loch Paaren durch ein Elektron mit der Anfangsenergie E_0 .

$$\bar{N} = \frac{E_0}{W} \quad 8.1$$

Wird diese Ladungsvervielfachung für die Anwendung bei Detektoren genutzt, so interessiert man sich auch für die Fluktuation der Anzahl N der freien Elektron-Loch Paare. Die Fluktuation \sqrt{FN} wird durch den Fanofaktor F charakterisiert (Doke et al. 1976). Flüssige Edelgase sind sehr vielversprechende Materialien zur Energieanalyse hochenergetischer Teilchen. Sie vereinigen die günstigen Voraussetzungen durch die speziellen

Streuprozesse in kondensierten Edelgasen mit den im Vergleich zu den festen Edelgasen geringeren Präparationsproblemen. Für Detektoren wird die Lumineszenzlichtausbeute (Kapitel 4) oder die Ladungsmenge genutzt. Wie im folgenden gezeigt wird, ist die Effizienz für beide Prozesse groß. Dadurch erreichen die Detektoren eine hohe Empfindlichkeit und Energieauflösung. Durch die große Beweglichkeit der Elektronen sind die Detektoren sehr schnell.

8.1 Einige Ansätze zur Beschreibung der Streuung von Elektronen

Theorien zur inelastischen Streuung von Elektronen an Atomen gehen auf Arbeiten von Bohr (1913, 1915) und Bethe (1930) zurück. Sie wurden zuerst von Fermi (1939) auf Festkörper angewandt. Hier soll nur der Hintergrund zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse an festen Edelgasen erklärt werden. Die Theorie steht für große Elektronenenergien (relativ zu den Energieverlusten) auf sicheren Füßen, da in diesem Bereich die erste Bornsche Näherung gilt. Der differentielle Wirkungsquerschnitt pro Atom ist für einen Energieverlust von $\hbar\omega$ und einen Impulsübertrag q durch

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega dq} = \frac{2e^2}{\pi N\hbar v^2} \operatorname{Im} (1/\epsilon(\omega, q)) \frac{1}{q} \quad 8.2$$

gegeben. N ist die Dichte der Atome, v die Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen und $\epsilon(\omega, q)$ die Dielektrizitätskonstante. Die Verbindung zwischen optischen Experimenten ($\epsilon(\omega, 0)$) und Elektronenenergieverlustmessungen ($\operatorname{Im} (1/\epsilon(\omega, q))$) wird für feste Edelgase bei Sonntag (1977) diskutiert.

Entsprechend der Behandlung von Streuweglängen durch Powell (1974) wird der differentielle Wirkungsquerschnitt in einem begrenzten Energiebereich durch Einführung der generalisierten Oszillatorstärke $f_n(q)$ integriert. Der Energiebereich soll einem bestimmten Anregungsprozeß n mit mittlerer Energie ΔE_n entsprechen. Zur Integration über den Impulsübertrag ist die Abhängigkeit der Oszillatorstärke von q notwendig. Da diese nur schwer zu berechnen und zu messen ist, wird $f_n(q)$ durch $f_n(0)$ ersetzt. Die Konstante c_n soll der funktionalen Abhängigkeit von $f_n(q)$ Rechnung tragen.

$$\sigma_n = \frac{\pi e^4}{E_0} \frac{f_n(0)}{\Delta E_n} \ln \frac{4 E_0 c_n}{\Delta E_n} \quad 8.3$$

Für die Anregung von Plasmonen wäre $c_n \sim 1$. Setzt man c_n gleich 1, so ergibt sich der totale Wirkungsquerschnitt durch Summation über die möglichen Anregungsprozesse.

$$\sigma_t = \frac{\pi e^4}{E_0} \sum_n \frac{f_n(o)}{\Delta E_n} \ln \frac{4 E_0}{\Delta E_n} \quad 8.4$$

Steht das Spektrum der charakteristischen Anregungsprozesse nicht zur Verfügung, welches aus Anregung der K, L, M ... Schalen und Plasmonenanregung bestehen würde und fehlen auch die Oszillatorstärken $f_n(o)$, so läßt sich die Energieabhängigkeit des totalen Wirkungsquerschnittes wenigstens durch

$$\sigma_t = \frac{\pi e^4}{E_0} \sum_i \frac{N_i}{\Delta E_i} \ln \frac{4 E_0}{\Delta E_i} \quad 8.5$$

abschätzen. N_i ist dabei die Zahl der Elektronen in der i-ten Schale (für $E_0 > E_i$) und ΔE_i ist eine mittlere Anregungsenergie der i-ten Schale. In dieser Näherung (8.5) können Unterschiede im Wirkungsquerschnitt der Gasphase und der festen Phase nur noch durch unterschiedliche Anregungsenergien ΔE_i berücksichtigt werden. Typische Festkörpereffekte wie Plasmonen treten nicht mehr explizit auf.

Battye et al. (1974, 1976) zeigten, daß der atomare Ionisationswirkungsquerschnitt die experimentellen Streuweglängen von Isolatoren (Alkalihalogenide, Al_2O_3) gut beschreibt. Für den atomaren Ionisationsquerschnitt werden empirische Formeln benutzt, die auf Rechnungen von Bethe (1930) und Rudge und Schwarz (1966) aufbauen. Dabei folgt der totale Ionisationswirkungsquerschnitt aus

$$\sigma_t = \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad 8.6$$

wobei für den Ionisationswirkungsquerschnitt einer Schale folgender Ansatz gemacht wird

$$\sigma_i = \frac{a_i N_i}{E_0 P_i} \ln (E_0/P_i) \quad \text{für } E_0 \geq P_i \quad 8.7$$

Werte für die empirischen Konstanten a_i , für die Ionisierungsenergien P_i und tabellierte Werte für die Reichweiten finden sich bei Brown (1974). Um auch die Bereiche in der Nähe der Ionisierungsgrenzen einzelner Schalen richtig zu beschreiben, wurde von Lotz (1967) eine modifizierte Formel mit drei Parametern vorgestellt.

$$\sigma_t = \sum_{i=1}^N \frac{a_i N_i}{E_0 P_i} \ln (E_0/P_i) (1 - b_i \exp(-c_i(E_0/P_i - 1))) \quad \text{für } E_0 \geq P_i \quad 8.8$$

Die Konstanten für Edelgase sind in Tabelle 8.2 aufgeführt. σ_t ergibt sich in cm^2 .

Tabelle 8.2 Parameter für atomare Ionisationsquerschnitte (W. Lotz 1967) und für die freie Weglänge für Elektron-Elektron Streuung (a in $10^{-14} cm^2 (eV)^2$)

	Bindungsenergien P_i (eV) und Zahl der Elektronen N_i						Parameter			P_1'	Atom- gew. A	Dichte ρ/cm^3
	P_1	N_1	P_2	N_2	P_3	N_3	a	b	c			
Ne	21.6	6	48.5	2			2.8	0.92	0.19	17.6	20.2	1.504
Ar	15.8	6	29.2	2			4.0	0.62	0.40	12.08	40	1.771
Kr	14.0	6	27.5	2	93	10	4.0	0.71	0.76	10.23	83.8	3.094
Xe	12.1	6	23.4	2	67	10	4.0	0.54	0.64	8.4	131.3	3.782

P_1' : Einsatzenergie (eV) im Festkörper

Die freie Weglänge $L(E_0)$ (in cm) für Elektron-Elektron Streuung kann aus dem totalen Ionisationswirkungsquerschnitt nach

$$L(E_0) = \sigma_t^{-1}(E_0) A / L \rho \quad 8.9$$

berechnet werden. A ist das Atomgewicht, ρ die Dichte und L die Loschmidt Zahl.

Abb. 8.1 zeigt die berechnete Energieabhängigkeit von $L(E)$ für Ar im Bereich von 10 eV bis 1000 eV. Im Festkörper sind die Ionisierungsenergien kleiner. Die Streuung kann bereits durch Anregung von Exzitonen einsetzen. Abb. 8.1 zeigt auch die Werte von $L(E)$ für Ne, Ar, Kr und Xe nachdem die P_1 Werte durch die in Tabelle 8.2 angegebenen P_1' Werte ersetzt wurden. Die P_1' Werte sind die wahrscheinlichsten Werte für den Einsatz der Streuung. In dieser Näherung fehlen die festkörperspezifischen Eigenschaften.

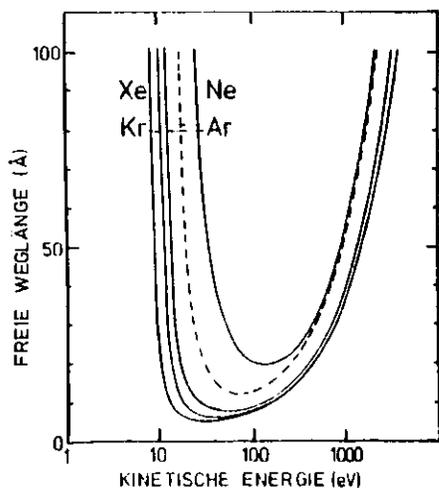


Abb. 8.1:
Freie Weglänge für Elektron-Elektron Streuung $L(E)$ nach Gl. 8.9. Gestrichelte Kurve P_1 von Tabelle 8.2; durchgezogene Kurven P_1' von Tabelle 8.2

Zur Beschreibung der Streuung nahe dem Einsatz gibt es für Festkörper einen anderen Ansatz. In diesem Modell erhält ein Elektron mit Impuls k und Energie E nach der Streuung den Impuls k' und E' , wobei ein zweites Elektron aus dem Valenzband mit k'' und E'' nach k''' und E''' gestreut wird. Aus Impuls- und Energieerhaltung folgt

$$k - k' = k'' - k''' + k_0 \quad 8.10$$

$$E - E' = E'' - E''' \quad 8.11$$

k_0 ist dabei ein reziproker Gittervektor. Berglund und Spicer (1964) verwendeten als erste diesen Ansatz. Kane (1967) benutzte die Bandstruktur für Silizium, berechnete Matrixelemente und diskutierte die erhaltenen Streuweglängen. Er konnte zeigen, daß dieses komplizierte Problem durch Vernachlässigung der Impulserhaltung entscheidend vereinfacht werden kann, ohne das Resultat wesentlich zu verfälschen. Die einfacheren Modelle reichen aus, da die große Zahl von möglichen Streueignissen eventuelle Strukturen verwischt.

Die Übergangswahrscheinlichkeit $P_B(E, E')$ durch Streuung eines Elektrons von E nach E' ergibt sich danach durch eine Integration über die Zustandsdichten.

$$P_B(E, E') = \frac{2\pi}{h^2} \int_{VB} |M|^2 \rho_{CB}(E') \rho_{VB}(E'') \rho_{CB}(E''') dE'' \quad 8.12$$

$\rho_{CB}(E')$, $\rho_{CB}(E''')$ sind Zustandsdichten für das primäre und das gestreute Elektron im Endzustand (d.h. im Leitungsband) und $\rho_{VB}(E'')$ ist die Ausgangszustandsdichte für das sekundäre Elektron und M das Matrixelement. Die inverse Lebensdauer oder totale Streuwahrscheinlichkeit $P(E)$ folgt aus

$$P(E) = \int P_B(E, E') dE' \quad 8.13$$

und die freie Weglänge $L(E)$ aus

$$L(E) = v_g(E) / P(E) \quad 8.14$$

mit der Gruppengeschwindigkeit v_g des Elektrons. Für feste Edelgase läßt sich dieser Ansatz weiter vereinfachen (Schwentner 1976), indem die Valenzbandbreite vernachlässigt wird, parabolische Leitungsbander angenommen werden $\rho_{CB} \sim (E - E_G)^{1/2}$ und das Matrixelement konstant gesetzt wird. Damit ergibt sich

$$l(E) = C(E - E_G)^{1/2} (E - 2E_G)^{-2} \quad 8.15$$

mit einem freien Parameter C. Der Einfluß der Exzitonen wird die Einsatzenergie $2E_G$ (in 8.15) allerdings reduzieren (für den Vergleich mit Experimenten siehe Kapitel 8.4).

Für Elektronenenergien, die kleiner als die Einsatzenergien für Elektron-Elektron Streuung sind, wird die Elektron-Phonon Streuung ausschlaggebend für die Abbremsung der Elektronen. Für sehr kleine Elektronenenergien (≤ 1 eV) liegen die Ergebnisse der Beweglichkeitsmessungen von Spear und LeComber (1977) vor. Bei stärkeren elektrischen Feldern nimmt die Beweglichkeit nicht mehr zu, möglicherweise durch größere effektive Massen der Elektronen in den höheren Leitungsbandern. Die Grenzwerte M der mit Beweglichkeitsmessung erreichbaren kinetischen Energie sind in Tabelle 8.3 angegeben.

Tabelle 8.3 Grenzwerte M für die mittlere kinetische Energie bei Beweglichkeitsmessungen (Spear und LeComber 1977)

	M (eV)	
	fest	flüssig
Xe	0.19	0.12
Kr	0.25	0.13
Ar	0.36	0.29
He	0.31	-

Für den Zwischenbereich bis zum Einsatz der Elektron-Elektron Streuung (Abb. 8.1, Tabelle 8.2) bei ~ 10 eV fehlen Berechnungen der Elektron-Phonon Streulängen für Edelgase. Die Energieabhängigkeit der Elektron-Phonon Streulänge durch die Kopplung an optische Phononen wurde für Alkalihalogenide berechnet (Llacer und Garwin 1969). Dabei ergibt sich ein linearer Anstieg der Streulänge mit der Elektronenenergie. Die experimentellen Werte für Alkalihalogenide liegen zwischen 10 \AA und 100 \AA . Diese Werte können nicht ohne weiteres auf Edelgase übertragen werden, da bei Edelgasen nur akustische Phononen auftreten. Deshalb stehen nur die wenigen experimentellen Werte von Kapitel 8.2 zur Diskussion.

Bei sehr großen Elektronenenergien ist die mittlere Energie W (Gl. 8.1) von Bedeutung, die zur Erzeugung eines Elektron-Loch Paares notwendig ist. Für Halbleiter gibt es eine empirische Relation zwischen W und der Bandlücke E_G (z.B. Alig und Bloom 1975). Der Gedankengang ist folgender: zunächst wird die Energie E_0 des Elektrons zur Anregung von Elektronen und Löchern aufgebraucht, bis unterhalb einer bestimmten Energie E_M die Energie dazu nicht mehr ausreicht. Die restliche Überschussenergie zwischen E_M und E_G geht in Form von Phononen verloren. Da W die Summe aus Energielücke E_G und mittlerer Überschussenergie ist, gilt mit der Näherung freier Elektronen (Zustandsdichte proportional zu \sqrt{E}):

$$W = E_G + 2 \int_0^{E_M} E \sqrt{E} dE / \int_0^{E_M} \sqrt{E} dE = E_G + E_M \cdot 6/5 \quad 8.16$$

wird nun sowohl Energieerhaltung (Shockley 1961) als auch Impulserhaltung (Klein 1968) gefordert, so folgt

$$E_M = 3 E_G / 2 \quad 8.17$$

und

$$W = 2.8 E_G \quad 8.18$$

Diese Beziehung ist auch auf feste Edelgase angewandt worden (leComber und Spear 1977, Howe et al. 1968, Tabelle 8.4).

In anderen Untersuchungen wurde die Relation für die speziellen Bedingungen der kondensierten Edelgase neu formuliert (Doke et al. 1976). Bei Edelgasen ist die Anregung von Exzitonen ein Verlustprozeß, der in Konkurrenz zur Erzeugung von freien Elektron-Loch Paaren steht. Deshalb muß er in der mittleren Energie W berücksichtigt werden (Platzman 1961).

$$W = \bar{E}_G + \bar{E}_{ex} \bar{N}_{ex} / \bar{N}_{eh} + \int_0^{E_1} E (dN/dE) dE / \int_0^{E_1} (dN/dE) dE \quad 8.19$$

Die Verluste durch die Exzitonen mit einer mittleren Energie \bar{E}_{ex} und einem Anteil $\bar{N}_{ex} / \bar{N}_{eh}$ werden aus optischen Messungen (Tabelle 5.1) bestimmt. Aufgrund der flachen Valenzbänder wird die ohnehin geringe kinetische Energie der Löcher zu der Bandlücke addiert und ergibt \bar{E}_G . Dadurch fällt der Faktor 2 im dritten Term von Gl. 8.16 in Gl. 8.19 weg. Noch entscheidender ist der Austausch von E_1 durch die Energie E_1 des niedrigsten Exzitons. Damit wird Impulserhaltung nicht gefordert. Die so berechneten Werte (Tabelle 8.4) sind wesentlich kleiner als die aus dem empirischen Gesetz (Gl. 8.18). Die experimentellen Daten werden in Kapitel 8.5 vorgestellt.

Tabelle 8.4 Werte für die mittlere Energie W zur Erzeugung von freien Elektron-Loch Paaren (W in eV).

	W berechnet		W gemessen		
	2.8 E_G Gl. 8.18	Doke et al. (1976) Gl. 8.19	fest Spear und leComber(1977)	flüssig	flüssig Doke et al.(1976)
Xe	26	15.4	24 ± 1	33 ± 2	15.6 ± 0.3
Kr	32	19.5	25 ± 1	25 ± 1	
Ar	40	23.3	27 ± 1	27 ± 1	23.6 ± 0.3

8.2 Elektron-Phonon Streuung

Die Elektron-Phonon Streuung wurde in festen Edelgasen für Elektronen mit Energien vom Boden des Leitungsbandes bis zum Einsatz der Elektron-Elektron Streuung mit Hilfe der Ausbeute von Photoelektronen untersucht. Aus drei verschiedenen Arten von Ausbeutemessungen wurden Austrittstiefen l_p bestimmt.

Bei der ersten Methode treten Elektronen aus einer Metallunterlage in eine Edelgasdeckschicht bekannter Schichtdicke über. Die Elektronen werden in der Metallunterlage durch Photonen mit Energien, die kleiner als die niedrigste Absorptionslinie der Edelgasdeckschicht aber größer als die Austrittsarbeit des Metalls sind, angeregt. Die Ausbeute an Elektronen, welche die Schicht durchqueren, wird gemessen. Aus der Abhängigkeit von der Schichtdicke wird die Austrittstiefe l_p abgeleitet. In Abb. 8.2 sind die experimentellen Ergebnisse zusammengestellt.

Eine typische Transmissionskurve für Elektronen läßt sich in drei Bereiche einteilen. Bei sehr kleinen Schichtdicken ($0 - 50 \text{ \AA}$) reagiert der Verlauf der Kurve empfindlich auf die Vorgeschichte (Kontamination) der Unterlage. Ein Anstieg oder ein Abfall der Ausbeute bis zu einem Faktor 2 wurde beobachtet. Die Ursache wird in Änderungen der Austrittsarbeit des Schichtsystems vermutet, welche von der ursprünglichen Austrittsarbeit der Unterlage abhängen. Im zweiten Bereich $50 \text{ \AA} < d < 300 \text{ \AA}$ wird für Ar, Kr und Xe ein steiler Abfall beobachtet. Im dritten Bereich schließlich ($d > 300 \text{ \AA}$) nimmt die Steigung des Abfalls (in einer logarithmischen Skala) langsam ab. Der zweite und dritte Bereich wird zur Bestimmung der Austrittstiefe benutzt. Üblicherweise nimmt man eine exponentielle Austrittswahrscheinlichkeit für die Ausbeute $Y(d)$ an.

$$Y(d) = Y_0 \exp(-d/l_p)$$

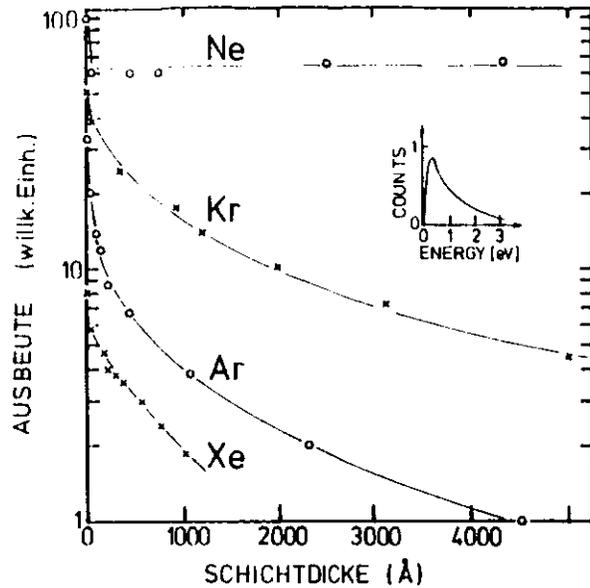


Abb. 8.2: Elektronenausbeute aus einer Goldunterlage gegen die Dicke der Edelgasdeckschicht.
 Ne: $h\nu = 16$ eV Pudewill et al. 1976;
 Ar: $h\nu = 10$ eV Rudolf et al. 1979;
 Kr: $h\nu = 9$ eV Rudolf et al. 1979;
 Xe: $h\nu = 7,9$ eV Ophir et al. 1975, Schwentner 1976
 Einschub: Energieverteilung der Photoelektronen aus der Goldunterlage

Die experimentellen Kurven lassen sich nicht durch eine Gerade mit der Steigung l_p erklären (Abb. 8.2). Gleichung 8.21 würde gelten, wenn ein Elektron nach einem einzigen Streuprozeß für die Ausbeute verloren wäre. Tatsächlich spielen mehrere Prozesse eine Rolle. Bei Xe und Kr können die Elektronen durch Phononenemission zwar unter das Vakuumniveau gestreut werden, aber auch Phononenabsorption muß berücksichtigt werden. Bei Ar und Ne liegt der Boden des Leitungsbandes über dem Vakuumniveau, und alle Elektronen im Leitungsband sollten austreten können. Die Abnahme bei Ar zeigt, daß Elektronen an Korngrenzen, Fehlstellen und Verunreinigungen eingefangen werden. Ein wichtiger Prozeß,

der die Ausbeute senkt, ist elastische und inelastische Rückstreuung der Elektronen zur Unterlage. Die Effizienz dieses Verlustprozesses nimmt mit dem Abstand der Elektronen von der Unterlage ab. Nahe der Unterlage wird dieser Prozeß durch die positive Bildladung des Elektrons im Metall noch weiter begünstigt.

Leider gibt es keine Modellrechnungen für die Schichtdickenabhängigkeit der Ausbeute. Deshalb wurden, um ein Gefühl für die Größenordnungen zu bekommen, die Bereiche von 50 - 200 Å und von 500 - 5000 Å durch Geraden angenähert (Tabelle 8.5).

Tabelle 8.5 Austrittstiefen l_p von festen Edelgasen l_p und Schichtdicke d in Å

	l_p aus Abb. 8.2		l_p aus Abb. 8.3	l_p nach Gl.8.24
	50 - d - 200	500 d 5000		
Xe	250	950		
Kr	250	4000		2900
Ar	200	3000	1000	1400 - 1700
Ne		5000	3500	

Aus der Austrittstiefe kann eine mittlere freie Weglänge λ_0 für inelastische Elektron-Phonon Streuung abgeschätzt werden (Baraff 1964):

$$\lambda_0 = 3 l_p \sqrt{\bar{E}_{ph}/2 \bar{E}_0} \tag{8.22}$$

Für eine mittlere kinetische Energie der Elektronen von 1 eV (Einschub in Abb. 8.2) und eine mittlere Phononenenergie von $\bar{E}_{ph} \sim 5$ meV und $l_p = 1000$ Å erhält man ein λ_0 von 150 Å

(Schwentner 1976). Natürlich kann dies nur eine sehr grobe Abschätzung sein.

In der zweiten Art von Ausbeuteexperimenten werden die Elektronen durch Photoabsorption im Edelgasfilm selbst erzeugt (Abb. 8.3). Die Ausbeute wird durch den Absorptionskoeffizienten k und die Austrittstiefe l_p bestimmt. Für eine isotrope Anregung von Elektronen und eine exponentielle Austrittswahrscheinlichkeit ergibt sich die folgende Schichtdickenabhängigkeit der Ausbeute

$$Y = \frac{1}{2} (1 - \exp(-d(k + 1/l_p))) k l_p / (1 + k l_p) \quad 8.23$$

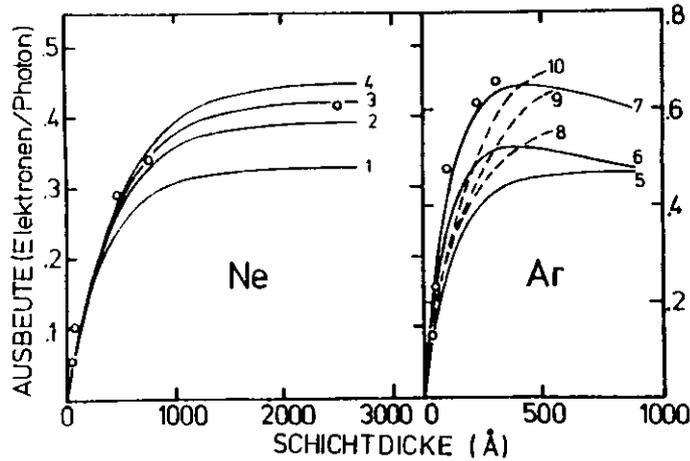


Abb. 8.3: Kreise zeigen experimentelle Photoelektronenausbeuten von Ne ($h\nu = 25$ eV) und Ar ($h\nu = 18$ eV). links: Anpassung mit Gl. 8.23 für 1: $l_p = 1000$ Å, 2: $l_p = 2000$ Å, 3: $l_p = 3000$ Å, 4: $l_p = 5000$ Å (Pudewill et al. 1976); rechts: durchgezogene Linien: Gl. 8.23 einschließlich eines Anteils von Sekundärelektronen mit Emissionskoeffizient $\beta = 0.5$; 5: $l_p = 2000$ Å, $\beta = 0$; 6: $l_p = 1000$ Å, $\beta = 0.2$; 7: $l_p = 2000$ Å, $\beta = 0.5$; gestrichelt: "random walk" Modell mit freier Weglänge für Phonon Streuung λ_0 : 8: $\lambda_0 = 400$ Å, 9: $\lambda_0 = 100$ Å, 10: $\lambda_0 = 5$ Å (Schwentner 1976)

Eine Anpassung an die experimentellen Ergebnisse für Ne (Abb. 8.3) ergibt ein l_p von ~ 3500 Å (Pudewill et al. 1976). Der Faktor $1/2$ in Gl. 8.23 beruht auf der Annahme, daß 50 % der Elektronen in Richtung zur Unterlage wandern. Dadurch würde die Ausbeute auf 0.5 Elektronen pro Photon beschränkt. Für Ar (Abb. 8.3) werden aber über 0.6 Elektronen pro Photon beobachtet. Diese hohe Ausbeute stammt von einem Beitrag von Sekundärelektronen aus der Metallunterlage. Der Sekundärelektronenemissionskoeffizient β ist hoch. Sekundärelektronen wurden in Energieverteilungsmessungen auch nachgewiesen (Kapitel 8.5). Die durchgezogenen Kurven in Abb. 8.3 zeigen den Verlauf der Ausbeute für unterschiedliche Emissionskoeffizienten. Weiter kann die Ausbeute durch die beim Absorptionsprozeß erzeugte, größere Dichte der Elektronen in Bereichen nahe der Oberfläche erhöht werden. Durch ein "random walk" Modell wurde für drei verschiedene Elektron-Phononen Streuweglängen λ_0 die Ausbeute berechnet. Für dicke Schichten wird der Beitrag des "random walk" Modells gegenüber den Sekundärelektronen überwiegen. Eine Kombination beider Prozesse mit l_p zwischen $1000 - 2000$ Å, β zwischen 0.2 und 0.3 und einem λ_0 zwischen 5 Å und 500 Å entspricht den experimentellen Kurven (Schwentner 1976).

Hasnain et al. (1977) benutzten eine dritte Art der Bestimmung von Austrittstiefen. In dotierten Edelgasen wird Elektronenemission durch Energieübertrag von Wirtsexzitonen auf Gastatomen beobachtet (Kapitel 7). Die Ausbeute ist durch den Absorptionskoeffizienten k der Matrix, die Ionisierungswahrscheinlichkeit l_p der Elektronen und die Wahrscheinlichkeit l_n für die Neutralisierung der positiven Ladung des Gastatoms durch ein Elektron der Unterlage bestimmt. Hasnain et al. 1977 werteten ihre Messungen unter der Annahme von $l_n = l_p$ aus.

$$Y(d) = K (1 - \exp(-kd)) \exp(-d/l_p) \quad 8.24$$

Die Ergebnisse von Kr und Ar Matrizen, die mit Benzol dotiert waren (Tabelle 8.5), stimmen innerhalb der experimentellen Unsicherheiten mit den übrigen Werten überein.

Jede der Methoden hat ihre Nachteile. Vor allem gibt es noch keine Beschreibung, die alle beteiligten Prozesse in einer Austrittstiefe zusammenfaßt. Die Austrittstiefen der festen Edelgase sind größer als alle bisher für andere Materialien gefundenen Werte. Sie liegen, wenn Elektron-Elektron Streuung noch nicht auftritt, im Bereich von 1000 Å und mehr. Die großen Reichweiten sind auf den kleinen Wirkungsquerschnitt für Streuung an akustischen Phononen, auf die kleinen Energieverluste bei der Streuung an den Phononen und auf die kleinen, bei Ar und Ne sogar negativen Elektronenaffinitäten zurückzuführen.

8.5 Einsatz der Elektron-Elektron Streuung

Die Einsatzenergie für Elektron-Elektron Streuung wird üblicherweise entweder relativ zum Boden des Leitungsbandes oder zum Vakuumniveau oder zur Oberkante der Valenzbänder gemessen. Um konsistente Werte für Photoelektronenemissions- und Lumineszenzexperimente zu erhalten, wird im folgenden die Einsatzenergie E_{sc} auf die Oberkante der Valenzbänder bezogen.

Aus Energieverlustmessungen schneller Elektronen erhält man unmittelbar die kleinsten möglichen Energieverluste. Die zugehörigen Ergebnisse wurden von Sonntag (1977) in den Tabellen IV, V, VI und VII zusammengestellt. Danach entsprechen die niedrigsten Energieverluste den Energien E_1 der $n = 1$ Exzitonen (Tabelle 8.6). Für die Details des Einsatzes wäre eine Extrapolation des niederenergetischen Ausläufers der $n = 1$ Exzitonen notwendig. Vernachlässigt man diesen Punkt, so ergibt sich E_{sc} zu

$$E_{sc} = E_G + E_1 \tag{8.25}$$

Dabei wird ein Elektron im Leitungsband zum Boden des Leitungsbandes gestreut und ein Valenzelektron in den $n = 1$ Exzitonenzustand angeregt.

Die Einsatzenergie wurde auch durch Elektronen- und Lumineszenz-emissionsexperimente nach Anregung mit Photonen untersucht. Bei diesen Experimenten wird mit dem Primärelektron auch ein positives Loch erzeugt. Bei Energieverlustmessungen dagegen wird ein Überschusselektron in die Probe geschossen, und ein entsprechendes Loch ist nicht vorhanden. Aus diesem Grunde kann ein Unterschied in der Einsatzenergie erwartet werden. Bei der Anregung des Primärelektrons in der Probe (durch Photonen) wäre ein Einfang des Primärelektrons an einem der Löcher und ein Zerfall in zwei Exzitonen möglich. In diesem Falle wäre E_{sc} kleiner:

$$E_{sc} = 2 E_1 \tag{8.26}$$

Tabelle 8.6 Einsatzenergien für Elektron-Elektron Streuung E_1 : ($n = 1$ Exziton) und E_G (Bandlücke) aus Tabelle 2.2

	$2 E_1$	$E_G + E_1$	$2 E_G$	a)	b)	E_{sc} aus	
						Einsatz	Extrapolation
Xe	16.74	17.70	18.66	17.6		18	17.0
Kr	20.54	21.78	23.22	21.5		21.56	20.5
Ar	24.12	26.22	28.32		25.5 ± 0.5	26.10	24.5
Ne	34.72	38.86	43.00				

- a) = Photoelektronen Ausbeute
N. Schwentner, M. Skibowski, W. Steinmann (1973)
- b) = Lumineszenz Ausbeute
H. Müller, R. Brodmann, U. Hahn, G. Zimmerer (1976)
- c) = Photoelektronen Energieverteilung
N. Schwentner (1976)

Zusätzlich muß bei der Anregung mit Photonen die Möglichkeit von Doppelanregungen beachtet werden, da diese den Einsatz der Streuung verdecken können. Doppelanregungen ergeben ebenso wie Streuprozesse zwei niederenergetische Elektronen (oder Exzitonen), deren Energiesumme der anregenden Photonenenergie $h\nu$ entspricht.

Es ist klar, daß die Prozesse unterschieden werden können, wenn die Einsatzenergien verschieden sind. Wenn die Einsatzenergien gleich sind, kann die Abhängigkeit von der Schichtdicke zusätzliche Kriterien liefern. Beim Streuprozess hängt der Anteil der hochenergetischen (ungestreuten) Elektronen vom Absorptionskoeffizienten und der Streuweglänge ab, wobei der Anteil der Streuweglänge in der Schichtdickenabhängigkeit überwiegen wird. Außerdem wird das Verhältnis von langsamen (gestreuten) Elektronen zu schnellen

(ungestreuten) Elektronen mit der Schichtdicke stark zunehmen.

Bei Doppelanregungen wird die Schichtdickenabhängigkeit nur durch den totalen Absorptionsquerschnitt, der die Summe aus dem Absorptionsquerschnitt für Einzel- und Doppelanregung ist, bestimmt. Für diesen Prozeß wird die Zahl der langsamen Elektronen (Doppelanregung) relativ zur Zahl der schnellen Elektronen (Einfachanregung) unabhängig von der Schichtdicke sein. Treten beide Prozesse auf, d.h. werden die bei der Doppelanregung erzeugten hochenergetischen Elektronen gestreut, wird die Unterscheidung schwierig.

Für Isolatoren wurde eine spezielle Art von Doppelanregungen, die Bildung eines "electronic polaron" Komplexes, von Devreese et al. (1972) und Kunz et al. (1972) diskutiert und auf Alkalihalogenide angewandt. Der optische Übergang führt zu einem Elektron-Loch Paar, das von einer elektronischen Polarisationswolke umgeben ist und einem zusätzlichen Exziton. Zwei Arten von Polaronkomplexen sind möglich. Im gebundenen Komplex ist das Elektron an das Loch durch die Coulomb Wechselwirkung gebunden, im freien Komplex nicht. Die Wirkungsquerschnitte sollten für Edelgase und Alkalihalogenide ähnlich sein, da die Kopplungskonstanten von der gleichen Größenordnung sind. Die Einsatzenergie für den freien Komplex beträgt $E_G + E_1$ und für den gebundenen Komplex $2 E_1$. Müller et al. (1976) schätzten die Wirkungsquerschnitte auf der Basis dieses Modells für Ar ab.

Zunächst sollen die experimentellen Einsatzenergien aus Photolumineszenz und Photoelektronenemissionsmessung zusammengestellt werden (dabei steht Streuung auch für Doppelanregung). In den Photoelektronenausbeutespektren (Schwentner et al. 1973, Schwentner 1974 und die Zusammenfassung von Sonntag 1977) läßt sich die Abnahme der Ausbeute ab der Photonenenergie E_x durch den Einsatz der Elektron-Elektron Streuung erklären: $E_{sc} = E_x$ (Tabelle 8.6). Bei E_{sc} werden beide Streupartner so langsam sein, daß sie unterhalb

des Vakuumniveaus liegen. Die Zunahme bei höheren Energien zeigt an, wann ein oder beide Streupartner wieder oberhalb des Vakuumniveaus landen.

Ein Lumineszenzausbeutespektrum von Ar bis $\hbar\omega = 55$ eV zeigt Abb. 8.4 (Möller et al. 1976).

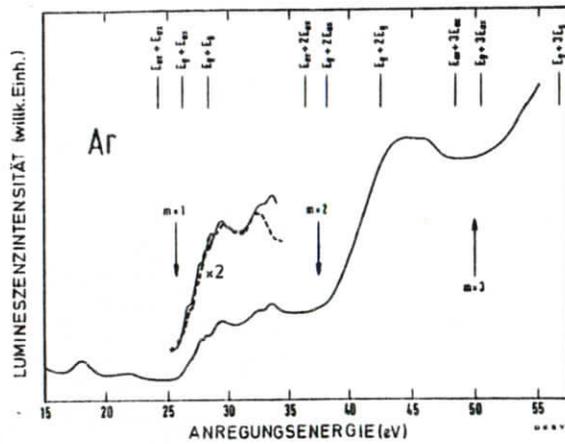


Abb. 8.4: Anregungsspektrum der R_2^* Emissionsbande von festem Ar (Möller et al. 1976). Die Einsatzenergien für Elektron-Elektron Streuung sind mit $m = 1, 2, 3$ bezeichnet. Gestrichelt: Anpassung nach H. Möller (1976)

Jede Streuung erhöht die Lumineszenzausbeute, da sowohl Exzitonen als auch freie Elektron - Loch Paare Emissionszentren (d.h. lokalisierte Exzitonen) bilden. Ein erster starker Anstieg zeigt sich bei $m = 1$ (Tabelle 8.6). Möller konnte den Verlauf der Lumineszenzausbeute im Bereich von 27 eV (Abb. 8.4) im Detail unter der Annahme von Elektron-Elektron Streuung mit einer Einsatzenergie von $E_{SC} = E_1 + E_G$ und durch Verwendung der von Schwentner (1976) bestimmten Energieabhängigkeit der Streuweglänge erklären. Die Zunahme um mehr als einen Faktor 2 beruht auf der

höheren Lumineszenzausbeute für niederenergetische, d.h. gestreute Elektronen. Bei höheren Photonenenergien werden weitere Einsatzenergien beobachtet. Die Werte von $E_{m=2} = 37.5 \pm 1$ eV und $E_{m=3} = 50 \pm 2$ eV passen zu $E_G + 2E_1 = 38.3$ eV und $E_G + 3E_1 = 50.3$ eV. Das bedeutet, daß die Endzustände für diese Einsatzenergien bevorzugt ein freies Elektron-Loch Paar und m Exzitonen pro Primärelektron sind.

Der Einsatz der Streuung wurde auch aus Energieverteilungskurven von Photoelektronen entnommen (Abb. 8.5 und Kapitel 8.4). Er macht sich bei bestimmten Photonenenergien in einer Abnahme in dem hochenergetischen Teil der ungestreuten Elektronen (Maximum A) und einer Zunahme der gestreuten Elektronen in dem schraffierten, niederenergetischen Bereich bemerkbar. Die entsprechenden Photonenenergien finden sich in Tabelle 8.6. Weiter ergeben sich die Einsatzenergien aus einer Anpassung der Energieabhängigkeit der Streuweglänge mit Gl. 8.27 (Abb. 8.7). Diese Werte sind etwa 1 eV kleiner als die übrigen von Tabelle 8.6. Der Unterschied läßt sich durch die Art der Auswertung erklären. Die aus Spektren entnommenen Einsatzenergien entsprechen endlichen Streuweglängen von 100 - 500 Å, während in Abb. 8.7 die Einsatzenergien aus einer Extrapolation von L gegen unendlich folgen.

Faßt man die experimentellen Ergebnisse für E_{SC} zusammen (Tabelle 8.6), so zeigt sich im allgemeinen eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus Elektronenenergieverlustmessungen (Gl. 8.25). Der überwiegende Prozeß im Bereich des Einsatzes ist die Streuung des Primärelektrons zum Boden des Leitungsbandes durch Anregung eines $n = 1$ Exzitons. Der gebundene Polaronkomplex kann ausgeschlossen werden, da er eine kleinere Einsatzenergie ($2E_1$) erfordern würde. Ein Beitrag des freien Polaronkomplexes wäre anhand der Einsatzenergie möglich. Der größte Wirkungsquerschnitt für den Polaronkomplex wird im Falle von Ar bei $E_G + 1.2E_1 = 28.6$ eV erwartet (Devreese et al. 1972). In den Energieverteilungs-

messungen der Photoelektronen beobachtet man in diesem Energiebereich eine Zunahme der gestreuten Elektronen im Verhältnis zu den ungestreuten Elektronen mit steigender Schichtdicke im Widerspruch zur Vorhersage für reine Doppelanregung. Der freie Polaronkomplex kann anhand dieser groben Aussage nicht ausgeschlossen werden; sein Beitrag ist jedoch zumindest klein.

8.4 Energieabhängigkeit der freien Weglänge für Elektron-Elektron Streuung

Abb. 8.5 zeigt Energieverteilungskurven von Photoelektronen (EDC) (Schwentner 1974, 1976) in dem für Elektron-Elektron Streuung interessantem Photonenenergiebereich zwischen der doppelten Anregungsenergie des ersten Exzitons und 30 eV. Für Ar und Xe wurden die Schichtdicken der Proben zwischen 10 und 300 Å variiert. Jedes Spektrum läßt sich in zwei Bereiche einteilen. Der Bereich hoher kinetischer Energien (A, B) zeigt ungestreute Elektronen, die durch die Photonen unmittelbar aus dem Valenzband angeregt wurden. Die Information über die Bandstruktur der festen Edelgase, die in diesen Spektren enthalten ist, wurde bereits von Schwentner et al. (1975) und in der Zusammenfassung von Sonntag (1977) diskutiert. Nach einer inelastischen Elektron-Elektron Streuung erscheint das gestreute Elektron in dem schraffierten Bereich der EDC. Die Energie derjenigen Elektronen, die zunächst von der Oberkante des Valenzbandes angeregt wurden und dann ein Exziton erzeugt haben, ist mit E' bezeichnet. Die Zunahme der Zählrate unterhalb E' mit der Photonenenergie zeigt das Anwachsen des Wirkungsquerschnitts für Elektron-Elektron Streuung mit der Energie der Primärelektronen. Im schraffierten Bereich treten aber bereits für kleinere Photonenenergie als E_{sc} Elektronen auf. Zwei Prozesse sind dafür verantwortlich:

- durch Photonen, die nicht in der Edelgasschicht absorbiert wurden, können Elektronen in der Goldunterlage angeregt werden und die Edelgasdeckschicht durchqueren. Die reine Goldunterlage zeigt eine entsprechende EDC (Einschub Abb. 8.2).
- ungefähr 50 % der in der Edelgasschicht erzeugten Elektronen erreichen die Goldunterlage und lösen dort mit einer Effizienz von 20 - 40 % Sekundärelektronen aus.

Die Energieabhängigkeit der Elektron-Elektron Streuweglänge wurde auf mehrere Arten aus den experimentellen Spektren (Abb. 8.5) entnommen:

- aus der Abnahme der Zählrate der ungestreuten Elektronen,

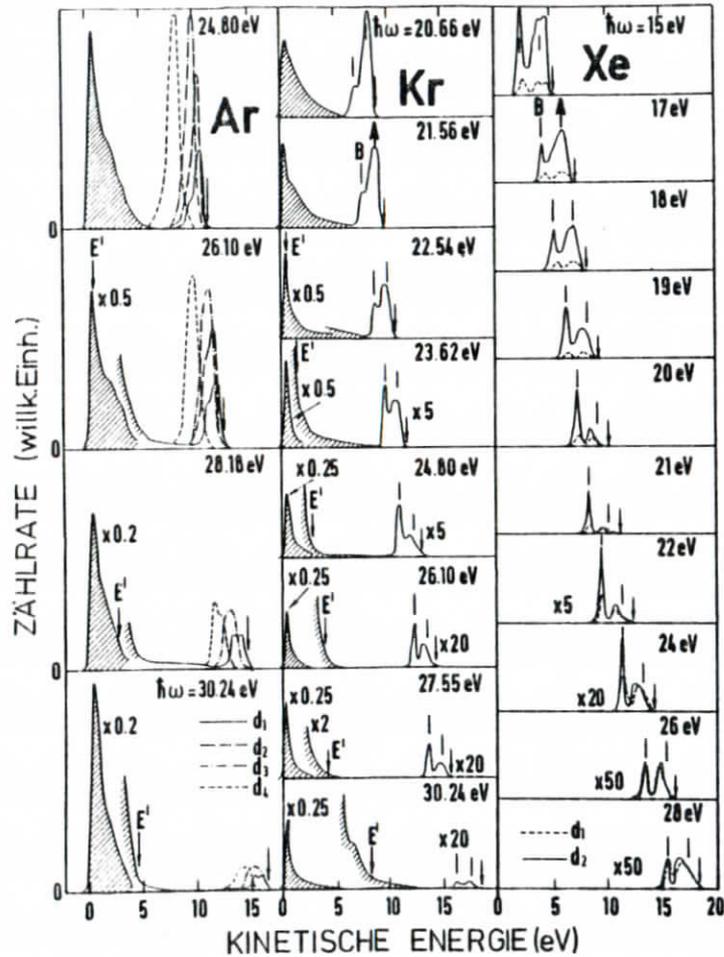


Abb. 8,5: Energieverteilungskurven der Photoelektronen von festem Ar, Kr und Xe für mehrere Photonenenergien. Schichtdicken bei Xe: $d_1 = 14 \text{ \AA}$, $d_2 = 228 \text{ \AA}$ (gestreute Elektronen sind nicht gezeigt). Schichtdicken bei Ar: $d_1 = 30 \text{ \AA}$, $d_2 = 84 \text{ \AA}$, $d_3 = 140 \text{ \AA}$ und $d_4 = 300 \text{ \AA}$. Die Spektren wurden mit den angegebenen Faktoren multipliziert.

- die aus einem bestimmten Ausgangszustand kommen (Maximum A oder B), wenn ihre Endenergie durch die steigende Photonenenergie zunimmt (Abb. 8.6 links);
- aus der Schichtdickenabhängigkeit der Zählrate (Abb. 8.6 rechts) der ungestreuten Elektronen für die verschiedenen Photonenenergien (d.h. Endenergien);
- aus dem Verhältnis der Zählrate innerhalb des Anteils der ungestreuten Elektronen in einer EDC (z.B. Verhältnis Maximum A zu Maximum B), da dadurch ein Spektrum von Endenergien gegeben ist;
- die Konsistenz der Spektren kann geprüft werden durch Vergleich der Zählraten für gleiche kinetische Energien in Spektren, die durch verschiedene Photonenenergien erzeugt wurden.

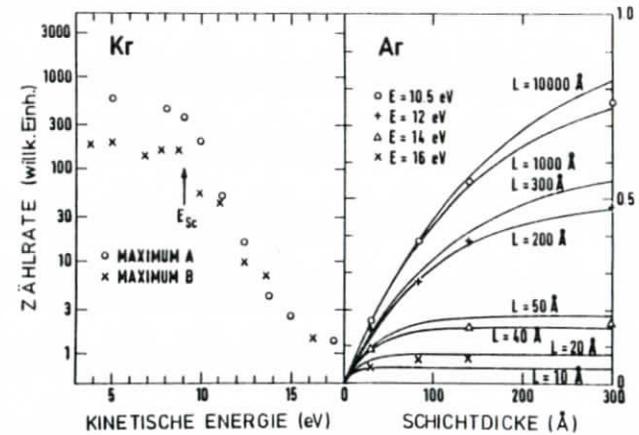


Abb. 8,6: Links: Abhängigkeit der Zählrate im Maximum A und B (Abb. 8.5) von der kinetischen Energie der Elektronen. 0 entspricht dem Vakuumniveau. Rechts: die Punkte zeigen die Schichtdickenabhängigkeit der Zählrate der ungestreuten Elektronen in Abb. 8.5. Die durchgezogenen Kurven sind gerechnet.

Die Ergebnisse für die Elektron-Elektron Streuweglänge $L(E)$ sind in Abb. 8.7 zusammengestellt (Schwentner 1976). Die größte Fehlerquelle liegt in der Unsicherheit der verwendeten

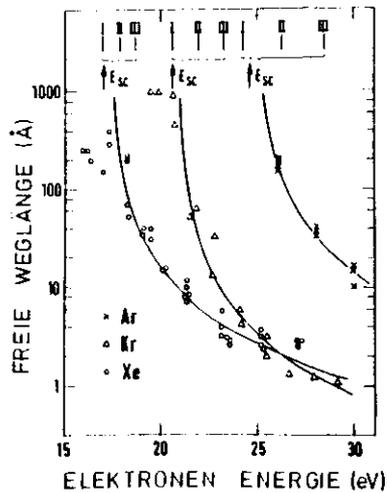


Abb. 8.7:
Freie Weglänge für Elektron-Elektron Streuung in Abhängigkeit von der Elektronenenergie (Energie gemessen von der Oberkante des Valenzbandes). Punkte zeigen die experimentellen Ergebnisse. Die durchgezogenen Kurven und E_{SC} entsprechen einer Anpassung nach Gl. 8.27. I entspricht $2E_G$; II entspricht $E_1 + E_G$ und III entspricht $2E_G$

Absorptionskoeffizienten. Die Streuung der Werte durch die verschiedenen Arten der Auswertung zeigt den Bereich der dadurch entstehenden Fehler. Die Elektron-Phonon Streuung wird nur einen geringen Einfluß haben. Nach einem Elektron-Phonon Streuergebnis bleiben die Elektronen im "ungestreuten" Bereich der EDC. Lediglich im Bereich von noch großen Elektron-Elektron Streuweglängen kann der tatsächliche Weg des Elektrons bis zur Oberfläche durch Elektron-Phonon Streuung verlängert werden.

$L(E)$ fällt von sehr hohen Werten am Einsatz innerhalb von 2 eV auf Werte im Bereich von 10 Å und nach 10 eV auf Werte von 1 - 5 Å. Die experimentellen Werte wurden mit den in 8.2 diskutierten Modellen verglichen. Die durchgezogenen Kurven in Abb. 8.8 entsprechen der Gleichung

$$L(E) = C (E - E_G)^{1/2} (E - E_{SC})^{-2} \quad 8.27$$

C und E_{SC} wurden dabei als freie Parameter behandelt (Tabelle 8.6). Wie zu erwarten, mußte der Wert E_G in Gleichung 8.15

durch die niedrigeren Werte E_{SC} ersetzt werden. In einer logarithmischen Darstellung über $E - E_{SC}$ entspricht Gleichung 8.27 einer Geraden, da die Variation von $(E - E_G)$ vernachlässigbar ist. Trägt man die experimentellen Werte in diese Darstellung ein, so folgen sie der Geraden. In dem hier diskutierten Einsatzbereich weichen die experimentellen Werte von denen aus den Ionisationsquerschnitten der Atome Gl. 8.8 und denen aus der Integration der Energieverlustfunktion Gl. 8.5 berechneten Kurven im Verlauf und in den absoluten Werten stark ab (Schwentner 1976).

Abb. 8.8 zeigt einen Vergleich von $L(E)$ für feste Edelgase mit einigen anderen Materialien. Die Referenzen stammen von Lindau und Spicer (1974). Der auffallende, wenn auch nicht überraschende Punkt ist der große Bereich ohne Elektron-Elektron Streuung und der sehr starke Abfall im Bereich des Einsatzes. Oberhalb des Einsatzes erreicht $L(E)$ Werte im Bereich der sogenannten "universal curve".

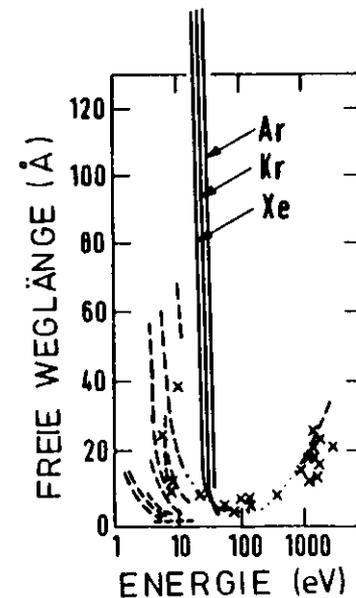


Abb. 8.8:
Freie Weglänge für Elektron-Elektron Streuung in festen Edelgasen im Vergleich zu anderen Materialien. Die Referenzen stammen von Lindau und Spicer (1974)

8.5 Erzeugung von Elektron-Loch Paaren durch hochenergetische Teilchen

Die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren in flüssigen Edelgasen durch hochenergetische Teilchen wurde für die Entwicklung von energiedispersiven Detektoren untersucht (z.B. Kubota et al. 1976, Takanashi et al. 1975, Doke et al. 1976).

Durch radioaktive Präparate wurden Elektronen von 0.48 MeV, 0.55 MeV, 0.976 und 1.05 MeV erzeugt und zur Anregung von flüssigem Ar, Xe und Ar dotiert mit Kr und Xe benutzt. Eine schnelle Ionisationskammer wurde mit den sehr sorgfältig gereinigten Flüssigkeiten gefüllt. Die Elektronen wurden durch ein elektrisches Feld gesammelt, die Ionen durch Gitter abgeschirmt. Die von je einem anregenden Elektron am Kollektor erzeugten Spannungspulse wurden verstärkt und die Pulshöhenverteilung der Signale in einen Vielkanalanalysator abgespeichert.

Es konnte gezeigt werden, daß die Pulshöhe (d.h. Zahl der erzeugten Elektronen) zur Energie der anregenden Elektronen proportional ist. Die Spektren (Abb. 8.9) entsprechen daher der Energieverteilung der anregenden Teilchen. Der Skalierungsfaktor der Energieachse ist die mittlere Energie W für die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren. Die größere Spreizung des Spektrums von Xe dotiertem Ar zeigt, daß im Xe dotierten Ar die mittlere Energie W kleiner als in reinem Ar ist. Durch Vergleich mit dem bekannten $W = 26.09 \pm 0.13$ eV für eine Gasionisationskammer, gefüllt mit 95 % Ar und 5 % CH_4 wurden die experimentellen Werte bestimmt (Tabelle 8.4). Diese Werte stimmen sehr gut mit denen von Doke et al. (1976) nach Gl. 8.19 berechneten überein (Tabelle 8.4). Sie erscheinen zuverlässiger als die bei Beweglichkeitsmessungen bestimmten, wesentlich größeren Werte von Howe et al. (1968) und LeComber und Spear (1977).

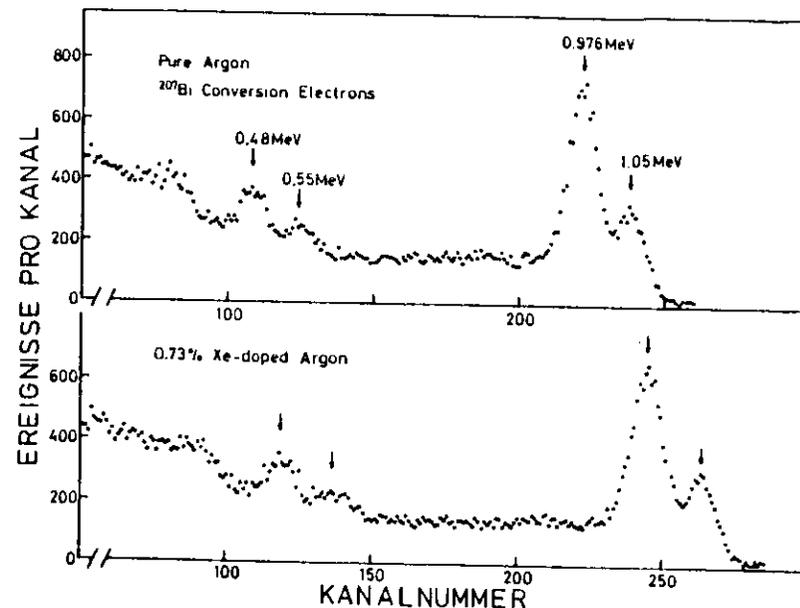


Abb. 8.9: Pulshöhenspektrum von ^{207}Bi Konversionselektronen in einer Ionisationskammer gefüllt mit reinem und Xe dotiertem Ar bei einer Feldstärke von 13.7 kV/cm (nach Kubota et al. 1976)

Die experimentellen Werte zeigen, daß das Modell von Doke et al. (1976) (Gl. 8.19) die Verhältnisse bei Isolatoren besser beschreibt als die allgemeine Regel für Halbleiter (Gl. 8.18). Zudem werden die in Gl. 8.19 enthaltenen Näherungen gerechtfertigt:

- Vernachlässigung der Impulserhaltung;
- Verwendung der Zustandsdichte der festen Edelgase für die flüssigen Edelgase;
- Verwendung von E_1 als größte Überschussenergie;
- Verwendung des aus optischen Messungen berechneten Verhältnisses $\bar{N}_{ex}/\bar{N}_{eh}$ (siehe Tabelle 5.1) für die Verluste durch Exzitonenanregung.

Der letzte Punkt wird zusätzlich durch den Vergleich der Spektren für Ar und Xe in Ar in Abb. 8.9 bestätigt. Bei Xe in Ar reicht die Exzitonenergie von Ar aus, die Xe Gastatome zu ionisieren (siehe auch Kapitel 7). Durch diesen Prozeß werden die Ar Exziton in freie Elektronen umgewandelt. Tatsächlich entspricht die Zunahme der Ionisationsausbeute von Xe dotiertem Ar dem berechneten Verhältnis von $\bar{N}_{ex}/\bar{N}_{eh}$. Für Kr dotiertes Ar wird keine Zunahme beobachtet, da die Energie der $n = 1$ Exziton von Ar nicht zur Ionisation der Kr Gastatome ausreicht.

Das Interesse an flüssigem Xenon als Material für Detektoren liegt an der großen Beweglichkeit der Elektronen im Xe und an dem hohen Atomgewicht. Zudem ist in flüssigem Xe der W Wert und damit die Empfindlichkeit und die Energieauflösung durch den kleineren Fanofaktor besser als im gasförmigen Xe. Für 1 MeV Gammastrahlen wird eine Energieauflösung von 3 keV fwhm erwartet, die nahe der Energieauflösung von 1.5 keV für konventionelle Ge(Li) Detektoren mit großem Volumen liegt. Flüssiges Ar ist ebenfalls noch sehr günstig.

Literaturverzeichnis

- Abouaf, R., Huber, B.A., Cosby, P.C, Saxon, R.P. und Moseley, J.T. (1978), J. Chem. Phys. 68, 2406
- Ackermann, Ch. (1976), Dissertation Universität Hamburg, Internal Report DESY F41-76/04
- Ackermann, Ch., Brodmann, R., Tolkieln, G., Zimmerer, G., Haensel, R. und Hahn, U. (1976), J. Luminescence 12/13, 315
- Ackermann, Ch., Brodmann, R., Hahn, U., Suzuki, A. und Zimmerer, G. (1976), phys. stat. sol.(b) 74, 579
- Alig, R.C., Bloom, S. (1975), Phys. Rev. Letters 35, 1522
- Arrighini, C.P., Biondi, F. und Guidotte, C. (1974), Phys. Letters 48, 385
- Auweter, H. (1978), Dissertation Universität Stuttgart
- Auzel, F. (1978), in "Luminescence of Inorganic Solids" (Ed. DiBartolo) Plenum Press, New York
- Baldini, G. (1962), Phys. Rev. 128, 1562
- Baldini, G. (1965), Phys. Rev. 137 A, 508
- Baraff, G.A. (1964), Phys. Rev. 135, A528
- Barker, I.A. (1976), in "Rare Gas Solids" (Ed. M.K. Klein und J.A. Venables), Bd. I, S. 212, Academic Press, London
- Basov, N.G., Balashov, E.M., Bogdankevich, O.V., Danilychev, V.A., Kasnikov, G.N., Lantzov, N.P. und Khodkevitch, D.D. (1970), J. Luminescence 1, 2, 834
- Battye, F.L., Jenkin, J.G., Liesegang, J., Leckey, R.C.G. (1974) Phys. Rev. B 9, 2887
- Battye, F.L., Liesegang, J., Leckey, R.C.G. (1976), Phys. Rev. B 13, 2646
- Berglund, C.N. und Spicer, W.E. (1964), Phys. Rev. 136, A 1030, A 1044

- Bethe, H. (1950), Ann. Phys. (5), 5, 325
- Blair, E., Pooley, B., Smith, D. (1972), J. Phys. C 5, 1537
- Bohr, N. (1913), Phil. Mag. 25, 10
- Bohr, N. (1915), Phil. Mag. 30, 581
- Boucique, R. und Hortier, P. (1970), J. Phys. D 3, 1911
- Brodmann, R., Haensel, R., Hahn, U., Nielsen, U. und Zimmerer, G. (1974), Chem. Phys. Letters 29, 250
- Brodmann, R., Haensel, R., Hahn, U., Nielsen, U. und Zimmerer, G. (1974), in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics" (Ed. E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz), S. 344, Vieweg-Pergamon, Braunschweig
- Brodmann, R., Tolkiem, G. und Zimmerer, G. (1976), phys. stat. sol. (b) 23, K99
- Brodmann, R., Zimmerer, G., Hahn, U. (1976), Chem. Phys. Letters 41, 160
- Brown, D.B. (1974), in "Handbook of Spectroscopy" (Ed. J.W. Robinson), Bd. 1, S. 248 ff, Cleveland
- Calvani, P., Maraviglia, B. und Messina, C. (1972), Phys. Letters 39, 125
- Calvani, P., De Simone, C., Maraviglia, B. (1973), Phys. Letters 44, 5
- Carvalho, H.J. und Klein, G. (1979), J. Luminescence 18/19, 487
- Chance, R.R., Frock, A. und Silbey, R. (1976), J. Chem. Phys. 65, 2527
- Chandrasekharan, V. und Boursey, E. (1978), Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 49 (1978)
- Chandrasekharan, V. und Boursey, E. (1978), Vorabdruck, wird veröffentlicht in Phys. Rev. B
- Cheshnovsky, O., Raz, B. und Jortner, J. (1972), J. Chem. Phys. 57, 4628 und Chem. Phys. Letters 15, 475

- Cheshnovsky, O., Raz, B. und Jortner, J. (1973), J. Chem. Phys. 59, 5554
- Cheshnovsky, O., Gedanken, A., Raz, B. und Jortner, J. (1973), J. Chem. Phys. Letters 22, 23
- Cheshnovsky, O., Gedanken, A., Raz, B. und Jortner, J. (1973), Solid State Commun. 13, 639
- Cohen, J.S. und Schneider, B. (1974), J. Chem. Phys. 61, 3230
- Coletti, F. und Hanus, J. (1977), V. VUV Conference, Montpellier I 78
- Coletti, F. und Bonnot, A.M. (1978), Chem. Phys. Letters 55, 92
- Creuzburg, M. (1971), Solid State Commun. 9, 665
- Creuzburg, M. und Völkl, G. (1977), V. VUV Conference, Montpellier I 74
- Curzon, A.E., Mascall, A.I. (1969), J. Phys. C 2, 220
- Danilychev, V.A., Kashnikov, G.N. und Popov, Yu.M. (1970), Preprint no. 136, Lebedev Institute, Moskau
- Dennis, W.S., Durbin, E., Fitzsimmons, W.A., Heybey, O. und Walters, G.K. (1969), Phys. Rev. Letters 23, 1083
- Devreese, J.T., Kunz, A.B., Collins, T.C. (1972), Solid State Commun. 11, 673
- Dexter, D.L. (1953), J. Chem. Phys. 21, 836
- Doke, T., Hitachi, A., Kubota, S., Nakamoto, A., Takahashi, T. (1976), Nucl. Instr. Methods 134, 353
- Druger, S.D. und Knox, R.S. (1969), J. Chem. Phys. 50, 3143
- Dubost, H., Charneau, R. (1976), Chem. Phys. 12, 407
- Dunning, F.B., Rundel, R.D. und Stebbing, R.F. (1975), Rev. Sei. Instrum. 46, 697
- Englman, R., Jortner, J. (1970), Mol. Phys. 18, 145

- Ermler, W.C., Lee, Y.S., Pitzer, K.S. und Winter, N.W. (1978),
J. Chem. Phys. 69, 976
- Fermi, E. (1939), Phys. Rev. 56, 1242
- Fischbach, M.R., Roberts, H.A., Hereford, F.C. (1969), Phys.
Rev. Letters 23, 462
- Fischbach, J.U., Fröhlich, D. und Kabler, M.N. (1973),
J. Luminescence 6, 29
- Fitzsimmons, W.A. (1973), in "Atomic Physics 3" (Ed. J. Smith
und G.K. Walters), S. 477, Plenum, New York
- Förster, Th. (1948), Ann. Phys. 6, 55
- Fong, F.K. (1975) in "Theory of Molecular Relaxation", Wiley
- Fowler, W.B. (1968), in "Physics of Color Centers", Academic
Press, London, S. 53 ff
- Freed, K.F. (1976) in "Radiationless Processes in Molecules
and Condensed Phases" (Ed. F.K. Fong), Springer
- Fugol', I.Ya., Belov, A.G., Savchenko, J.V. und Poltoratskii,
Yu.B. (1974), Solid State Commun. 15, 525
- Fugol', I.Ya. und Belov, A.G. (1975), Solid State Commun. 12,
1125
- Fugol', I.Ya. und Tarasova, E.I. (1977), Fiz. Niz. Temp. 3, 366
- Fugol', I.Ya. (1978), "Excitons in Rare Gas Crystals", in
Advances in Physics 27, 1
- Gedanken, A., Raz, B. und Jortner, J. (1972), Chem. Phys.
Letters 14, 172 und 326
- Gedanken, A., Raz, B. und Jortner, J. (1973), J. Chem. Phys.
58, 1178
- Gedanken, A., Raz, B. und Jortner, J. (1973), J. Chem. Phys.
59, 1630, 2752 und 5471
- Gerick, U. (1977), Diplomarbeit, Universität Hamburg

- Gilbert, T.L. und Wahl, A.C. (1971), J. Chem. Phys. 55, 5247
- Gillen, K.T., Saxon, R.P., Lorentz, D.C., Ice, G.E. und
Olson, R.E. (1976), J. Chem. Phys. 64, 1925
- Ginter, M.L. und Battino, R. (1970), J. Chem. Phys. 52, 4469
- Gruzdev, P.F., Loginov, A.V. (1975), Opt. Spectrosc. 38, 611
- Guberman, S.L., Goddard, W.A. (1975), Phys. Rev. A 12, 1203
- Hahn, U., Schwentner, N. und Zimmerer, G. (1977), Opt. Commun.
21, 237
- Hahn, U. (1978), Dissertation, Universität Hamburg
- Hahn, U., Schwentner, N. und Zimmerer, G. (1978), Nucl. Instr.
Methods 152, 261
- Hahn, U., Jordan, B., Schwentner, N., Sommer, K. und Zimmerer,
G. (1979), wird veröffentlicht
- Hahn, U. und Schwentner, N. (1979), J. Luminescence 18/19, 23
- Hahn, U. und Schwentner, N. (1979), wird veröffentlicht
- Hansen, J.P. und Pollock E.L. (1972), Phys. Rev. A 5, 2214
- Hanus, J., Coletti, F., Bonnot, A.M. und Debever, J.M. (1974),
in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics" (Ed. E.E. Koch,
R. Haensel und C. Kunz), S. 341, Pergamon, New York
- Harmsen, A. (1975), Diplomarbeit, Universität Hamburg
- Hasnain, S.S., Munro, I.H. und Hamilton, T.D.S. (1977),
J. Phys. C: Solid State Phys. 10, 1097
- Hasnain, S.S., Hamilton, T.D.S., Munro, I.H., Pantos, E. und
Steinberger, I.T. (1977), Phil. Mag. 35, 1299
- Hermanson, J. (1966), Phys. Rev. 150, 660
- Herzberg, G. (1950), in "Molecular Spectra and Molecular
Structure I", Van Nostrand, New York
- Heumüller, R. und Creuzburg, M. (1977), DPG Frühjahrstagung
- Heumüller, R. (1978), Dissertation, Universität Regensburg

- Heumüller, R., Kreuzburg, M. (1978), Vorabdruck, wird veröffentlicht
- Hickman, A.P. und Lane, N.F. (1971), Phys. Rev. Letters 26, 1216
- Hickman, A.P., Steats, W. und Lane, N.F. (1975), Phys. Rev. E 12, 5705
- Hill, J.C., Heybey, O., Walters, G.K. (1971), Phys. Rev. Letters 26, 1213
- Hingsammer, J. und Lüscher, E. (1968), Helvetia Physica Acta 41, 914
- Hornbeck, J.A. und Molnar, J.P. (1951), Phys. Rev. 84, 621
- Horton, G.K. (1968), Am. J. Phys. 36, 93
- Howe, S., LeComber, R.G. und Spear, W.E. (1968), unveröffentlicht
- Huber, E.E., Emmons, D.A. und Lerner, R.M. (1974), Opt. Commun. 11, 155
- Jortner, J., Meyer, L., Rice, S.A. und Wilson, E.G. (1965), J. Chem. Phys. 42, 4250
- Jortner, J., Kestner, N.R., Rice, S.A. und Cohen, M.H. (1965) J. Chem. Phys. 43, 2614
- Jortner, J. (1974), in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics" (Ed. E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz), S. 263, Pergamon, New York
- Kane, E.G. (1967), Phys. Rev. 159, 624
- Kashnikov, G.N. (1971), Dissertation, Lebedev Institut, Moskau
- Keto, J.W., Stockton, H., Fitzsimmons, W.A. (1972), Phys. Rev. Letters 28, 792
- Keto, J.W., Soley, F., Stockton, M. und Fitzsimmons, W.A. (1974), Phys. Rev. 10, 872 und 887
- Keto, J.W., Gleason, R.E. und Walters, G.K. (1974), Phys. Rev. Letters 32, 1565

- Keto, J.W., Gleason, R.E., Bonifield, T.D., Walters, G.K., Soley, F.K. (1976), Chem. Phys. Letters 42, 125
- Kink, R., Löhmus, A., Selg, M., Soovik, T. (1977), phys. stat. sol. (6) 84, K61
- Kittel, C. (1971), in "Introduction to Solid State Physics", Wiley, New York
- Klein, C.A. (1968), J. Appl. Phys. 39, 2029
- Knox, R.S. (1963), in "Theory of Excitons", Academic Press, New York
- Koch, E.E., Raz, B., Saile, V., Schwentner, N., Skibowski, M. und Steinmann, W. (1974), Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2, 775
- Koch, E.E., Saile, V., Schwentner, N. und Skibowski, M. (1974), Chem. Phys. Letters 28, 562
- Koch, E.E., Nürnberger, R. und Schwentner, N. (1978), Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 82, 110
- Kovalenko, S.I., Indan, E.J. und Khudoteplaya, A.A. (1972), Phys. stat. sol. A 13, 235
- Kovalenko, S.I., Indan, E.J., Solodovnik, A.A. und Krupski, I.N. (1975), Soviet, Phys. Low Temp. 1, 1027
- Kubota, S., Nakamoto, A., Tokahashi, T., Konno, S., Hamada, T., Miyajima, M., Hitachi, A., Shibamura, E. und Doke, T. (1976), Phys. Rev. B 13, 1649
- Kubota, S., Hishida, M. und Raun, J. (1978), J. Phys. C, Solid State Phys. 11, 2645
- Kubota, S., Nakamoto, A., Tabahashi, T., Hamada, T., Shibamura, E., Miyajima, M., Masuda, K. und Doke, T. (1977), Interner Bericht RUP-77-11
- Kunsch, P.L., Coletti, F. (1979), J. Chem. Phys. 70, 726
- Kunz, A.B., Devreese, J.T., Collins, T.C. (1972), Phys. C.: Solid State 5, 3259

- Kunz, A.B. und Mickish, D.J. (1973), Phys. Rev. B 8, 779
- Lechner, P.I. (1973), Phys. Rev. A 6, 815
- Lekner, J. (1967), Phys. Rev. 158, 130
- Lilly, R.A. (1976), J.O.S.A. 66, 245
- Lindau, I und Spicer, W.E. (1974), J. Electron. Spectrosc. 3, 409
- Llacer, J. und Garwin, E.L. (1969), J. Appl. Phys. 40, 2766 und 2776
- Lorentz, D.C. und Olson, R.E. (1972), Sem. annual Techn. Report 1, Stanford Res. Inst., Menlo Park, Calif
- Lotz, W. (1967), Zeitschrift für Physik 206, 205
- Luchner, K. und Micklitz, H. (1979), J. Luminescence 18/19, 882
- Mann, B. und Behrens, A. (1978), Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 136
- Martin, M., Rice, S.A. (1970), Chem. Phys. Letters 2, 94
- Martin, M. (1971), J. Chem. Phys. 54, 3289
- Matthias, E., Rosenberg, R.A., Polikoff, E.D., White, H.G., Lee, S.T. und Shirley, D.A. (1977), Chem. Phys. Letters 52, 239
- Messing, I., Raz, B. und Jortner, J. (1979), wird veröffentlicht
- Millet, P., Birot, A., Brunet, H., Galy, J., Pons-Germain, B. und Peyssier, J.L. (1978), J. Chem. Phys. 69, 92
- Mitchell, R.P. und Rayfield, G.W. (1971), Phys. Letters 32, 231
- Möller, H. (1976), Diplomarbeit, Universität Hamburg und DESY F 41-76/14
- Möller, H., Brodmann, R., Zimmerer, G., Hahn, U. (1976), Sol. Stat. Commun. 20, 401

- Molchanov, A.G. (1972), Fiz. Tverd. Tela Kratkie Soobshch, Fiz 4, 9, Sov. Phys. Usp. 106, 165
- Monahan, K., Rehn, V., Matthias, E. und Poliakoff, E. (1976), SSRP Report Nr. 76/10
- Monahan, K. und Rehn, V. (1978), Nucl. Instr. and Meth. 152, 255
- Moore, C.E. (1949, 1952, 1958), in "Atomic Energy Levels", NBS 467, Bd. I, II, III
- Moss, E.E., Hereford, F.L. (1963), Phys. Rev. Letters 11, 63
- Mott, N.F. (1938), Proc. R. Soc. A 167, 348
- Mulliken, R.S. (1964), Phys. Rev. 136, 962
- Mulliken, R.S. (1970), J. Chem. Phys. 52, 5170
- Mulliken, R.S. (1974), Radiation Research 59, 357
- Nanba, T., Nagasawa, N. und Ueta, M. (1974), J. Phys. Soc. Japan 37, 1031
- Nanba, T. und Nagasawa, N. (1974), J. Phys. Soc. Japan 36, 158 und 1216
- Nagasawa, N., Karasawa, T., Miura, N. und Nanba, T. (1972), J. Phys. Soc. Japan 32, 1155
- Nagasawa, N. und Nanba, T. (1974), Optics Commun. 11, 152
- Ng, C.Y., Trevor, D.J., Mahan, B.H., Lee, Y.T. (1977), J. Chem. Phys. 66, 446
- Nürnbergger, R., Himpfel, F.-J., Koch, E.E. und Schwentner, N. (1977), phys. stat. sol. (b) 81, 503
- O'Brien, J.F. und Teegarden, K.J. (1966), Phys. Rev. Letters 17, 919
- Oka, T., Rao, K.V.S.R., Redpath, J.L., Firestone, R.F. (1974), J. Chem. Phys. 61, 4740
- Ophir, Z. (1970), Diplomarbeit, Tel Aviv
- Ophir, Z., Raz, B. und Jortner, J. (1974), Phys. Rev. Letters 33, 415

- Ophir, Z., Raz, B., Jortner, J., Saile, V., Schwentner, N., Koch, E.E., Skibowski, M. und Steinmann, W. (1975) J. Chem. Phys. 62, 650
- Ophir, Z., Schwentner, N., Raz, B., Skibowski, M. und Jortner, J. (1975), J. Chem. Phys. 63, 1072
- Packard, R.E., Reif, F. und Surko, C.M. (1970), Phys. Rev. Letters 25, 1435
- Pendry, J.B. (1974), in "Low Energy Electron Diffraction", Academic Press, London
- Perlin, Y.E. (1963), Sov. Phys. Uspekhi 6, 542
- Person, W.B. (1958), J. Chem. Phys. 28, 319
- Platzman, R.L. (1961), Int. J. Appl. Rad. Isotopes. 10, 116
- Powell, C.J. (1974), Surface Science 44, 29
- Powell, .C. und Soos, Z.G. (1975), J. Luminescence 11, 1
- Powell, B.M. und Dolling, G. (1977), in "Rare Gas Solids", (Ed. M. Klein und J.A. Venables), Bd. II, S.921 Academic Press London
- Prigogine, I. (1957) in "The Molecular Theory of Solutions" Amsterdam, North-Holland
- Pudewill, E., Himpfel, F.J., Saile, V., Schwentner, N., Skibowski, M. und Koch, E.E. (1976), phys. stat. sol. (b) 74, 485
- Pudewill, D., Himpfel, F.-J., Saile, V., Schwentner, N., Skibowski, M., Koch, E.E. und Jortner, J. (1976), J. Chem. Phys. 65, 5226
- Rashba, E.I. (1976), Izv. AN SSSR, Ser. Fiz. Bd. 40, 535
- Rhodes, Ch.K. (1979) in "Excimer Lasers", Springer, Berlin
- Rice, O.K. (1950), Phys. Rev. B 35, 1538
- Riseberg, L.A., Moos, H.W. (1968), Phys. Rev. 174, 429
- Riseberg, L.A. und Weber, M.H. (1976), in "Progress in Optics XIV" (Ed. E. Wolf), S. 91, North-Holland

- Roberts, H.A., Hereford, F.L. (1973), Phys. Rev. A 7, 284
- Rössler, U. (1976), in "Rare Gas Solids", (Ed. M.K. Klein und J.A. Venables), Bd. I, S. 505, Academic Press, London
- Rudge, M.R.H. und Schwartz, S.B. (1966), Proc. Phys. Soc. (London) 88, 563
- Rudolf, H.W., Schwentner, N. (1979), wird veröffentlicht
- Saile, V., Steinmann, W., und Koch, E.E. (1977), Extended Abstracts, V. Intern. Conf. on VUV Radiation Physics, Montpellier, Bd. I, S. 74
- Saile, V. und Koch, E.E. (1979), Phys. Rev. B
- Saile, V. und Koch, E.E. (1979), wird veröffentlicht
- Sando, K.M. (1971), Mol. Phys. 21, 439
- Saxon, R.P., Liu, B. (1976), J. Chem. Phys. 64, 3291
- Schneider, B., Cohen, J.S. (1974), J. Chem. Phys. 61, 3240
- Schuberth, E. (1976), Dissertation, Universität Regensburg
- Schuberth, E. und Creuzburg, M. (1975), phys. stat. sol. (b) 71, 797
- Schuberth, E., Creuzburg, M. und Müller-Lierheim, W. (1976), phys. stat. sol. (b) 76, 301
- Schuberth, E. und Creuzburg, M. (1978), phys. stat. sol. (b) 90, 189
- Schulze, W. und Kolb, D.M. (1974), J. Chem. Soc. Faraday Transactions II 70, 1098
- Schwentner, N., Skibowski, M. und Steinmann, W. (1973), Phys. Rev. B 8, 2965
- Schwentner, N. (1974), Dissertation, Universität München
- Schwentner, N., Himpfel, F.J., Koch, E.E., Saile, V. und Skibowski, M. (1974), in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics" (Ed. E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz), S. 355, Pergamon, New York

- Schwentner, N., Koch, E.E., Saile, V., Skibowski, M. und Harmsen, A. (1974), in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics" (Ed. E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz), S. 792, Pergamon, New York
- Schwentner, N., Himpfel, F.J., Saile, V., Skibowski, M., Steinmann, W. und Koch, E.E. (1975), Phys. Rev. Letters 24, 528
- Schwentner, N. und Koch, E.E. (1976), Phys. Rev. B 14, 4687
- Schwentner, N. (1976), Phys. Rev. B 14, 5490
- Schwentner, N. (1978), in "Luminescence of Inorganic Solids", (Ed. B. DiMartolo), S. 645, Plenum Press, New York
- Shockley, W. (1961), Solid State Electron. 2, 35
- Soley, F.J. und Fitzsimmons, W.A. (1974), Phys. Rev. Letters 32, 988
- Soley, F.J., Leach, R.K. und Fitzsimmons, W.A. (1975), Phys. Letters 55, 49
- Song, K.S. (1971), Can. J. Phys. 49, 26
- Song, K.S., Lewin, C.J. (1979), J. Luminescence 18/19, 521
- Sonnenblick, Y., Alexander, E., Kalman, Z.H. und Steinberg, I.T. (1977), Chem. Phys. Letters 52, 276
- Sonntag, B. (1977), in "Rare Gas Solids", (Ed. M.K. Klein und J.A. Venables) Bd. II, S. 1021, Academic Press, London
- Spear, W.E. und LeComber, P.G. (1977), in "Rare Gas Solids", (Ed. M.K. Klein, J.A. Venables), Bd. II, S. 1119, Academic Press, London
- Spiegelman, F. und Malrieu, J.P. (1978), Chem. Phys. Letters 52, 214
- Steinberger, I.T. und Asaf, U. (1973), Phys. Rev. B 8, 914
- Steinberger, I.T., Maaskant, P. und Weber, S.E. (1976), Vorabdruck wurde eingereicht bei J. Chem. Phys.

- Steets, W., Hickmann, A.P., Lane, N.F. (1974), Chem. Phys. Letters 28, 31
- Stewart, T.E., Hurst, G.S., Bortner, T.E., Parks, J.E., Martin, F.W. und Weidner, H.L. (1970), J. Opt. Soc. Am. 60, 1290
- Stockton, M., Keto, J.W., Fitzsimmons, W.A. (1970), Phys. Rev. Letters 24, 654
- Stockton, M., Keto, J.W., Sitzsimmons, W.A. (1972), Phys. Rev. A 5, 372
- Suemoto, T., Kondo, Y. und Kanzaki, H. (1977), Phys. Letters 61 A, 131
- Suemoto, T. (1977), Dissertation, Universität Tokio
- Suemoto, T., Kondo, Y. und Kanzaki, H. (1978), Solid State Commun.
- Suemoto, T., Kanzaki, H. (1979), J. Phys. Soc. Jap. 48, 1554 (1979)
- Surko, C.M. und Reif, F. (1968), Phys. Ref. 125, 229
- Surko, C.M., Dick, G.J., Reif, F. und Walker, W.C. (1969), Phys. Rev. Letters 23, 842
- Surko, C.M., Packard, R.E., Dick, G.J., Reif, F. (1970), Phys. Rev. Letters 24, 657
- Takahashi, T., Konno, S., Hamada, T., Miyajima, M., Kubota, S., Nakamoto, A., Hitachi, A., Shibamura, E. und Doke, T. (1975), Phys. Rev. A 12, 1771
- Thonnard, N., Hurst, G.S. (1972), Phys. Rev. A 5, 1110
- Tolkiehn, G. (1976), Diplomarbeit, Universität Hamburg
- Toyozawa, Y. (1974), in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics", (Ed. E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz), S. 317, Pergamon, New York
- Venables, J.A. und Smith, B.L. (1977), in "Rare Gas Solids" (Ed. M.K. Klein und J.A. Venables), Bd. II, Academic Press, London, S. 609

- Wadt, W.R., Hay, P.J., Kahn, L.R. (1978), J. Chem. Phys. 68, 1752
- Wadt, W.R. (1979), wird veröffentlicht
- Wenck, H.D., Hasnain, S.S., Nikitin, M.M., Sommer, K., Zimmerer, G. (1979), wird veröffentlicht und DESY SR-79/07
- Wenck, H.D. (1979), Diplomarbeit Universität Hamburg
- Wiese, W.L., Smith, M.W., Miles, B.M. (1969), in "Atomic Transition Probabilities" II, 192, NS RDS-NBS22
- Wilcke, H. (1979), Diplomarbeit Universität Kiel
- Wolf, H.C. (1967), in "Advances, in Atomic and Molecular Physics" (Ed. D.R. Bates), Bd. 3, S. 119, Academic Press, New York, London
- Yakhot, V., Berkowitz, M. und Gerber, R.B. (1975), Chem. Phys. 10, 61
- Yakhot, V. (1976), Chem. Phys. 14, 441
- Zimmerer, G. (1976), in "Proc. of Intern. Summer School on Synchrotron Radiation Research", (Ed. A.N. Mancini und I.F. Quercia), Bd. I, S. 453, Alghero
- Zimmerer, G. (1977), in "Luminescence of Inorganic Solids", (Ed. B. DiBartolo), S. 627, Plenum Press, New York
- Zimmerer, G. (1979), J. Luminescence 18/19, 875

Herrn Prof. Dr. R. Haensel und Herrn Prof. Dr. W. Steinmann danke ich für Ihre Unterstützung und die stete Förderung meiner Arbeit.

Die Herrn Dr. U. Hahn, Prof. Dr. J. Jortner, Dr. E.E. Koch, Dr. P. Rabe, Dr. V. Saile, Prof. Dr. M. Skibowski und Prof. Dr. G. Zimmerer sind durch Diskussionen und durch die Zusammenarbeit bei Experimenten wesentlich an dieser Arbeit beteiligt. Dafür möchte ich mich herzlich bei Ihnen bedanken.

An dieser Stelle möchte ich meinen besonderen Dank an meine Eltern zum Ausdruck bringen.

