Untersuchung der Lumineszenz von festem Xenon mit Hilfe
von Emissions- und Anregungsspektroskopie im
Temperaturbereich von 5 K bis 75 K

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Günter Tolkiehn

Hamburg 1976

Inhalt

	<u>Seite</u>
<u>1. Einleitung</u>	4
1.1 Überblick	4
1.2 Grundlagen	7
<u>2. Experimentelle Anordnung</u>	12
2.1 Aufnahme der Spektren	12
2.1.1 DESY und DORIS als Lichtquellen	12
2.1.2 Monochromatisierung des anregenden Lichts	12
2.1.3 Probenkammer und Kryostat	15
2.1.4 Monochromatisierung des Lumineszenzlichts	16
2.1.5 Messung der Lichtintensitäten	16
2.2 Präparation der Proben	17
2.2.1 Das Gaseinlaßsystem	17
2.2.2 Aufdampfung und Messung der Schichtdicke	17
<u>3. Durchgeführte Messungen</u>	19
3.1 Emissionsspektren	19
3.1.1 Die Emissionsbanden bei 7,6 und 7,1 eV	19
3.1.2 Schwache Emissionslinie bei 8,2 eV	21
3.1.3 Emission im Bereich um 5 eV	23
3.2 Anregungsspektren zwischen 5 K und 60 K	23
3.2.1 Überblick	23
3.2.2 Abhängigkeit der Anregungsspektren von Oberflächenbelegung	27
3.2.3 Variation von Aufdamptemperatur und -geschwindigkeit	30
3.2.4 Temperaturänderungen	33
3.2.5 Messung an dünnen Schichten	33
3.3 Anregungsspektren im Koexistenzbereich von 7,1- und 7,6 eV-Emission	37
3.4 Reflexion und Absorption bei verschiedenen Temperaturen	39

	<u>Seite</u>
<u>4. Auswertung der Meßergebnisse</u>	41
4.1 Abschätzung der self-trapping-Lebensdauer aus der Stärke der Emission des freien $n=1$ -Exzitons	41
4.2 Energietransfer zu Verunreinigungen an den Grenzflächen der Probe	43
4.3 Diffusionsmodell für den Energietransfer zur Oberfläche der Probe	44
4.4 Abhängigkeit der Diffusionslänge von der Anregungsenergie	46
4.5 Abhängigkeit der Diffusionslänge von Temperatur und Aufdampfgeschwindigkeit	48
4.6 Die Emission bei 7,6 eV	50
<u>5. Zusammenfassung der Ergebnisse</u>	52
Anhang	54
Referenzen	56

1. Einleitung

1.1 Überblick

Die Edelgase mit ihren abgeschlossenen Elektronenschalen kristallisieren erst bei tiefen Temperaturen infolge der schwachen van-der-Waals'schen Wechselwirkung in dichtesten Kugelpackungen.¹ Diese Kristalle sind als Isolatoren von scheinbar extrem einfachem Aufbau für die Festkörpertheorie von besonderer Bedeutung, so daß ein großes Interesse an experimentellen Daten besteht.

Das Xenon <Xe> hat als schwerstes der stabilen Edelgase die kleinste Bandlücke ($E_G = 9,30$ eV bei $T = 5$ K)² und den höchsten Tripelpunkt ($p = 612,2$ torr und $T = 161,61$ K)³. Seine niedrigsten Anregungen liegen noch in einem Photonenenergiebereich, für den es gut zu handhabende Materialien mit hoher Transmission und hoher Reflektivität gibt. Es ist daher für optische Untersuchungen am besten geeignet. Trotzdem ist der notwendige experimentelle Aufwand erheblich.

Seit zehn Jahren ist bekannt, daß das feste Xe, wie auch das flüssige und das gasförmige (ähnlich auch Neon, Argon und Krypton), bei Anregung mit α -Teilchen⁴, Röntgenlicht⁶, Elektronen^{5,7,8,13,48} und auch mit Photonen von etwa 8,2 eV an aufwärts⁹⁻¹¹ verschiedene Emissionsbanden im ultravioletten Spektralbereich zeigt. Zwei davon, deren Maxima bei 7,1 eV (1750 Å) und 7,6 eV (1640 Å) liegen, werden von allen Autoren als intrinsische Lumineszenz angesehen.

An dieser intrinsischen Lumineszenz des Xe konnte bei sehr hoher Anregungsdichte ein Laservorgang beobachtet werden¹⁷. Ein technisch ausgereifter Hochleistungslaser im UV-Bereich wäre unter anderem für Laser-Kernfusionsreaktoren interessant¹⁵. Dafür müßten jedoch noch sehr große technische Probleme überwunden werden. Zur Zeit scheint die Entwicklung eines Xe-Hochdruck-Gaslasers (hier tritt ein ganz ähnliches Leuchtzentrum auf, s. 1.2) erfolgversprechender zu sein. Die physikalischen Prozesse sind jedoch in beiden Fällen erst teilweise verstanden.

Die beiden Emissionsbanden zeigen eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit. Bild 1 zeigt in einer Übersicht die Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen nach Ref. 12 (Jortner et al., Anregung mit α -Teilchen). Die Emissionsbande bei 7,1 eV tritt bei sehr hohen ($T > 140$ K) und sehr tiefen Temperaturen ($T < 50$ K) allein auf und wird im mittleren Temperaturbereich (bei ~ 80 K vollständig) von der 7,6 eV-Emission verdrängt. Die 7,1 eV-Bande wird dem Zerfall eines zweiatomigen Anregungszustandes (self-trapped-exciton <STE>, s. 1.2) zugeschrieben. Die Ursache der 7,6 eV-Bande ist noch unklar.

Bild 1: Links: Emissionsspektren aus Jortner et al.¹² (α -Anregung).
 Rechts von oben: Absorptionsspektrum (Baldini²⁹), AS von Nanba
 und Nagasawa⁹, AS Brodmann et al.¹⁰ Auf der Abszisse die
 Photonenenergie.

In unserer Arbeitsgruppe (Zimmerer et al.¹⁰) wurden bei Anregung mit monochromatischem Licht Anregungsspektren <AS> der 7,1 eV-Bande gemessen (s. Bild 1). In AS wird das Intensitätsverhältnis von Lumineszenzlicht zu auf die Probe einfallendem Licht in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Lichts gemessen. Das Aussehen der AS läßt einen früher unverstandenen Zusammenhang mit dem Absorptionsspektrum erkennen⁹⁻¹¹ (s. Bild 1): In Bereichen hoher Absorptionskonstante ist die Quantenausbeute klein.

Über die Vorgänge zwischen der Anregung des Festkörpers und Emission der Lumineszenz ist wenig bekannt. Die Frage nach dem strahlenden Zerfall von Xe-Exzitonen vor der Bildung des STE-Zustands ist kontrovers. Nur eine Arbeitsgruppe (Hanus et al.^{7,14}) beobachtete entsprechende scharfe Emissionslinien. Nach den theoretischen Arbeiten von Toyozawa⁴³ müßte eine solche Emission auftreten, da es sich demnach bei den "freien" Exzitonen der Edelgase im Gegensatz zu den entsprechenden Anregungen in Alkalihalogeniden um metastabile Zustände handelt (s. 1.2).

Eine weitere offene Frage stellt die von Belov et al.¹³ (Anregung mit langsamen Elektronen) beobachtete Emissionsbande bei 5 eV (2500 Å) dar (analoge Banden auch für Kr und Ar), die von anderen Autoren nicht beobachtet wurde.

In dieser Arbeit wurden Lumineszenzexperimente an Aufdampfschichten unterschiedlicher Dicke durchgeführt. Zur Anregung wurde monochromatisches Licht aus der Synchrotronstrahlung <SS> von DESY und DORIS sowie α -Teilchen verwendet. Da in den Edelgasen ein sehr effektiver Transfer der Anregungsenergie zu Fremdatomen auftritt (z.B. Eitenmüller²⁶, Jortner et al.^{44,54}: Störstellenlumineszenz, auch Störstellenphotoemission^{21,28,53}) müssen für Untersuchungen der intrinsischen Lumineszenz äußerst reine Proben verwendet werden (s. 2.2.1).

Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte es sein, mit Hilfe von Emissions- und Anregungsspektren bei verschiedenen Temperaturen und Präparationsbedingungen Aussagen über die zwischen Anregung und Emission ablaufenden Prozesse zu gewinnen. Insbesondere sollten folgende Fragen untersucht werden:

1. Kann mit Hilfe von Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Präparationsbedingungen etwas über die Ursache der bislang unverstandenen starken Strukturierung der AS der 7,1 eV-Emission ausgesagt werden?
2. Kann Lumineszenz von "freien" Exzitonen nachgewiesen werden?

3. Kann durch Messungen der AS im Koexistenzbereich von 7,1 - und 7,6 eV-Bande etwas über den Ursprung der 7,6 eV-Bande ausgesagt werden?
4. Kann die 5 eV-Emissionsbande nachgewiesen werden?

In Kapitel 1.2 werden zunächst einige physikalische Grundlagen der Arbeit gegeben. Abschnitt 2 enthält eine Beschreibung der verwendeten Apparaturen und Meßtechniken. In Abschnitt 3 werden die verschiedenen durchgeführten Messungen erläutert und die Ergebnisse zusammengestellt, die dann in Abschnitt 4 interpretiert werden. In Abschnitt 5 werden die wichtigsten Schlußfolgerungen aus den durchgeführten Experimenten zusammengefaßt.

1.2 Grundlagen

Die Spektren der optischen Konstanten von festem Neon <Ne>, Argon <Ar>, Krypton <Kr> und Xe, die aus vielen Reflexions-, Transmissions-^{29,30} und Elektronenenergieverlustmessungen bekannt sind¹⁹, werden im Bereich um den Einsatz der Fundamentalabsorption von scharfen Strukturen geprägt, die auf Exzitonen⁴⁰ zurückzuführen sind.

Die Edelgasatome haben im Grundzustand in der äußeren Schale die Elektronenkonfiguration $ns^2np^6\ ^1S_0$ mit $n=2,3,4,5$ für Ne, Ar, Kr und Xe. Aufgrund des (j,ℓ) Kopplungstyps nach Racah²³ sind folgende niedrigste Anregungszustände möglich: $ns^2np^5(n+1)s^1$ mit: $P_{3/2,2}$, $P_{3/2,1}$, $P_{1/2,0}$, $P_{1/2,1}$, wobei die Notierung $L_{K,J}$ so zu verstehen ist: L bezieht sich auf den Ionenrumpf allein; dessen Gesamtdrehimpuls koppelt mit dem Bahndrehimpuls des angeregten Elektrons (in diesem Falle 0) zu K und K mit dem Spin des angeregten Elektrons zum Gesamtdrehimpuls J. Übergänge in Zustände mit $J \neq 1$ sind optisch verboten. Den angegebenen Atomzuständen entsprechen im Festkörper Exzitonen (s. Molchanov)³⁵. Es werden zwei Serien beobachtet, deren erste Mitglieder den Zuständen $P_{3/2,1}$ und $P_{1/2,1}$ entsprechen und die nach dem Drehimpuls ihrer Löcher als $\Gamma(3/2)$ - und $\Gamma(1/2)$ -Serie bezeichnet werden. Die einzelnen Mitglieder werden dem Wanniermodell entsprechend mit $n=1,2,\dots$ bzw. $n'=1,2,\dots$ bezeichnet (s. Bild 1). Die Energiedifferenz der beiden Seriengrenzen im Spektrum beruht auf der Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbandes und die Seriengrenze der $\Gamma(3/2)$ -Serie ist der minimale Bandabstand E_G .

Die höheren Mitglieder der beiden Serien ($n \geq 2$) lassen sich gut als Wannierexzitonen beschreiben, während bei den $n=n'=1$ -Exzitonen des Xe Loch und Elektron schon weitgehend am gleichen Atom lokalisiert sind (der Bohrsche Radius

ist etwa gleich dem Abstand nächster Nachbarn), so daß größere Korrekturen (central-cell-correction nach Hermanson und Phillips³⁷) notwendig werden. Bei den leichteren Edelgasen ist das Verhältnis von Radius der $n=1$ -Exzitonen zu Gitterkonstante noch kleiner. Sie stellen den Übergang zu Frenkel-Exzitonen dar (Rechnungen für Ar wurden z.B. von Altarelli et al.⁵⁹ durchgeführt).

Beim Xe ist die Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbandes so groß, daß die Anregungsenergie des $n'=1$ -Exzitons bereits größer als E_G ist, so daß die $\Gamma(1/2)$ -Serie von den $j=3/2$ -Interbandübergängen überlagert wird (s. Bild 1). Weitere Strukturen des Xe-Absorptionsspektrums wurden von Rößler³⁸ anhand seiner Bandberechnungen interpretiert.

Ein schneller Selbsteinfangprozeß (self-trapping) führt in festem Ar, Kr und Xe zur Bildung der schon anfangs erwähnten unbeweglichen STE. Sie entsprechen den angeregten zweiatomigen Molekülen R_2^X der gasförmigen Substanzen, die Rydbergzustände sind und gegen das R_2^+ -Molekülion konvergieren.³¹ Es wird angenommen, daß die mit dem Selbsteinfang der Exzitonen verbundene Gitterdeformation so verläuft, daß sich ein Mikrohohlraum um das STE bildet, das in einer der $\langle 1,1,0 \rangle$ -Richtungen des Kristalls orientiert ist. Es kann dann als vom Festkörper wenig gestörtes R_2^X -Molekül angesehen werden.^{54,48} Wie man aus der geringen Löcherbeweglichkeit bei Photoleitfähigkeitsmessungen⁶¹ schließen kann, bilden sich durch Selbsteinfang von Löchern unbewegliche R_2^+ -Zentren (self-trapped holes $\langle STH \rangle$, analog zum R_2^+ -Molekülion), die den V_K -Zentren in Alkalihalogeniden entsprechen.

Die 7,1 eV-Emission des Xe und die entsprechenden Banden von Kr und Ar^{5,32,48} werden dem Übergang der schwingungsrelaxierten niedrigsten Zustände des STE (im freien Molekül $1,3\Sigma_u^+$) zum bis auf das van-der-Waals-Minimum abstoßenden Grundzustand ($1\Sigma_g^+$) zugeschrieben. Lage und Form der Emissionsbanden stimmen recht genau mit den in der Gasphase bei höheren Drucken ($p > 100$ torr) auftretenden "zweiten Kontinua" überein (Ar: Jortner et al.⁴¹).

Bild 2 (nach Toyozawa⁴³) soll die Verhältnisse veranschaulichen: (a) zeigt in vereinfachter Form Potentialkurven eines lokalen Anregungszustandes mit der Gitterrelaxationsenergie E_{LR} . Q ist eine Konfigurationskoordinate, etwa Abweichung vom mittleren Abstand nächster Nachbarn. Sowohl Absorption als auch Emission haben aufgrund der thermischen Gitterdeformationen mit der mittleren Energie $kT/2$ die Form breiter Banden (Gaußfunktionen von E) mit Maximum bei E_A bzw. E_E . Man erkennt, daß die Stokes'sche Verschiebung zwischen E_A und E_E

Bild 2: Erläuterungen siehe Text

sich aus der Relaxationsenergie E_{LR} und der erhöhten Energie des Grundzustandes bei dem betreffenden Wert von Q zusammensetzt (die optischen Übergänge erfolgen dem Franck-Condon-Prinzip entsprechend senkrecht). Dieses Bild ist z.B. zutreffend für die Absorption und Emission von einzelnen Xe-Atomen in einer Ar-Matrix. (c) zeigt ein Exziton im Frenkel-Modell: Elektron und Loch befinden sich am gleichen Gitterplatz. Das Exziton bewegt sich als Wellenpaket mit einem Ausbreitungsvektor K durch das streng periodische Potential des starren Gitters. Seine Energieeigenwerte $E(K)$ bilden ein Exzitonenband der Breite $2B$. Die Absorptionsbande ist schmal und hat asymmetrische Lorentzform (Ausläufer zu höheren Energien durch indirekte Übergänge in Zustände mit höherem K bei $T=0$). Die Emissionsbande hat die gleiche Lage und Breite.

(b) ist schließlich eine Zusammenfassung von (a) und (c): Von dem $K=0$ -Zustand F (freies Exziton) spaltet bei größerer Deformation ein lokaler Zustand S (STE) ab. Die verschiedenen Parabeln entsprechen verschiedenen $E(K)$ -Werten bei Deformation. Für das Xe- $n=1$ Exziton entsprechen die in der Abbildung angegebenen Verhältnisse $D < B < E_{LR}$ vermutlich der Wirklichkeit: Aus der beobachteten Dominanz der STE-Emission folgt $B < E_{LR}$ und aus der beobachteten Lorentzform der Absorptionslinie⁴⁵ $D < B$ (s. Ref. 43).

Bild 3 zeigt von Molchanov³⁵ berechnete Potentialkurven für das STE in Xe. Die Potentialkurven nichtbindender Zustände ermöglichen danach durch ihre Schnittpunkte mit den Potentialkurven höherer bindender Zustände in der Nähe von deren Minima einen strahlungslosen Zerfall von self-trapped-Zuständen in freie Exzitonen.

Über den genauen Ablauf des Selbsteinfangs und der damit verbundenen Schwingungsrelaxation ist wenig bekannt. Martin³³ schlägt ein halbklassisches Modell vor, das für Ne, Ar, Kr und Xe innerhalb von $6 \cdot 10^{-12}$ s zu einem niedrigen Schwingungszustand des STE führt. Dies steht in Einklang mit den Emissionsspektren von Ar, Kr und Xe, bei denen keine starke Emission von freien Exzitonen (strahlende Lebensdauer $> 10^{-9}$ s) beobachtet wird. Das Emissionsspektrum von Ne zeigt aber nur eine Linie des freien $n=1$ -Exzitons mit einem Nebenmaximum, das dem "ersten Kontinuum" der Gase (Emission von hohen Schwingungszuständen des Moleküls) entspricht. Nur in Ref. 36 wurde eine sehr schwache Emission von schwingungsrelaxierten Zuständen beobachtet. Die Schwingungsrelaxation scheint beim Ne also erheblich langsamer zu sein, und zwar vermutlich⁶², weil der Abstand der Schwingungsniveaus beim Ne_2^x erheblich größer ist (Ref. 58, 33, 48, 62: 14-20 mal so groß) als die maximale Phononenenergie (bei Ar_2^x , Kr_2^x und Xe_2^x nur 2-3 mal).

Bild 3: Deformationspotentialkurven nach Molchanov³⁵. Die Übergänge von den gestrichelten Potentialkurven zum Grundzustand sind dipolverboten. Auf der x-Achse der Kernabstand des STE, y-Achse beim mittleren Abstand nächster Nachbarn im Kristall 4,48 Å.

2. Experimentelle Anordnung

2.1 Aufnahme der Spektren

Eine Skizze der verwendeten Apparatur zeigt Bild 4. Mit diesem Aufbau ist es möglich, sowohl Emissionsspektren (Variation der Wellenlänge $\langle WL \rangle$ des Sekundärmonochromators bei fester Anregungsenergie) als auch AS (Variation der WL des Primärmonochromators bei fester Stellung des Sekundärmonochromators (z.B. auf dem Maximum einer Emissionsbande)) zu messen. Gleichzeitig mit AS konnten Reflexionsspektren aufgenommen werden. Die Intensitäten von einfallendem, reflektiertem und emittiertem Licht wurden gemessen. Die Intensitäten von reflektiertem und emittiertem Licht wurden während der Messung durch die Intensität des einfallenden Lichts dividiert (s. 2.1.5). Dadurch wurden die WL-Abhängigkeiten von Lichtquelle, Vorspiegel, Primärmonochromator und Fokussierspiegel ebenso wie die zeitlichen Intensitätsschwankungen der SS herausdividiert. Der Quotient aus emittiertem und einfallendem Licht wird im folgenden Lumineszenzintensität $\langle LI \rangle$ genannt.

2.1.1 DESY und DORIS als Lichtquellen

Die Synchrotronstrahlung $\langle SS \rangle$ hat gegenüber anderen Lichtquellen im Vakuum-Ultraviolett-Bereich $\langle VUV \rangle$ unter anderem den Vorteil hoher Intensität bei glattem spektralem Verlauf.⁶⁰ Der Photonenfluß Φ (= Anzahl der Photonen, die im zeitlichen Mittel pro Sekunde im WL-Intervall $1 \text{ \AA}$ auf einen Absorber in der Synchrotronebene (20 mm breit, 10 mm hoch, Tangentialabstand 37,9 m) treffen) steigt im Bereich von 7 bis 35 eV überproportional mit der Photonenenergie E (in eV) an:

$$\Phi = 2,13 \cdot 10^8 \cdot E^{1,57} \text{ \AA}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(DESY, $I = 15 \text{ mA}$, Endenergie 4,5 GeV, nach Angaben in Ref. 57). Dies entspricht bis auf einen konstanten Faktor der Größenordnung 1 (die ausgeleuchtete Gitterfläche ist etwas größer als 2 cm^2) und die Verluste am Vorspiegel (Gold, Einfallswinkel 86°) dem in die Apparatur einfallenden Licht. Der spektrale Verlauf der Intensität der SS des DORIS ist ähnlich. Die Intensität war zum Zeitpunkt der Messungen um etwa einen Faktor 100 größer als beim DESY.

2.1.2 Monochromatisierung des anregenden Lichts

Zur spektralen Zerlegung der SS diente ein Monochromator in modifizierter Wadsworth-Montierung²⁰ (fast senkrechter Lichteinfall) mit einem Al/MgF_2 -beschichteten Replikagitter mit 600 Strichen/mm und einer Blaze-WL von $1200 \text{ \AA}$. Er

Bild 4: Skizze der optischen Apparatur zur Messung von Emissions- und Anregungsspektren.

arbeitete in erster Ordnung, mit einer Auflösung von $8 \text{ \AA}$ (Breite der nullten Ordnung). Der Austrittsspalt dient gleichzeitig als Druckstufe zwischen dem Probenkammer (ca. 10^{-9} torr) und dem Monochromator (ca. 10^{-6} torr).

Das aus dem Spalt austretende Licht wird mit einem Toroidspiegel auf die Probe fokussiert. Ein Teil dieses Lichts wird mit einer Ringblende (Referenz) aufgefangen und, wie auch das von der Probe emittierte und reflektierte Licht, mit Natriumsalicylat <NaSal> in sichtbares Licht konvertiert und durch Fenster mit Photomultipliern <PM> registriert.^{11,22}

Die im Abschnitt 3.2.1 und 3.2.2 beschriebenen Messungen wurden mit einem goldbeschichteten Gitter mit 1200 Str/mm und einer Blaze-WL von $600 \text{ \AA}$ mit einer Auflösung von $1 \text{ \AA}$ (Breite der nullten Ordnung) am DORIS durchgeführt.

Im Verlauf der Benutzung eines Al-Gitters nahm die Transmission des Primärmonochromators stark ab. Bild 5 zeigt drei Referenzspektren (1-3). Die Zählraten

Bild 5: 1, 2, 3: Referenzspektren (Energieabhängigkeit der Intensität des auf die Probe einfallenden Lichts). Auf der Abszisse die Photonenenergie.

der verschiedenen Messungen sind nicht absolut miteinander vergleichbar. Die Spektren wurden daher willkürlich auf gleiche Höhe bei 7,2 eV normiert. Das Minimum in den Spektren 2 und 3 bei 7,8 eV entstand durch das Ausheizen (ca. 120°C) des NaSal auf dem Referenzblech (vgl. Bild 4). Diese einzige bekannte Struktur in der ansonsten energieunabhängigen Quantenausbeute des NaSal liegt jedoch außerhalb des für diese Arbeit interessanten Spektralbereichs. Kurve 4 zeigt zum Vergleich das Produkt aus der Intensität des in den Primärmonochromator einfallenden Lichts und der Reflektivität von Aluminium.

Die Abnahme der Transmission im höheren Energiebereich beruht möglicherweise auf der Ansammlung von Restgasatomen (z.B. gecrackte Kohlenwasserstoffe) auf der Gitteroberfläche ($p \approx 10^{-6}$ torr). Eine solche Schicht könnte zu einer Verringerung der Reflektivität im Bereich um 10 eV führen, so daß sich das Intensitätsverhältnis von erster und zweiter Ordnung des Gitters in diesem Bereich zugunsten der zweiten Ordnung verschiebt. Die starke Auswirkung der Alterung des Gitters auf die AS wird in 3.2.1 diskutiert.

2.1.3 Probenkammer und Kryostat

Die ausheizbaren Probenkammern wurden bei den Messungen auf etwa 10^{-9} t evakuiert. Zur Kühlung der Proben wurde ein ausheizbarer Helium-Verdampferkryostat verwendet. Um möglichst wenig Streulicht zu erhalten, wurden die Proben auf eine hochglanzpolierte, wegen der besseren Reflektivität mit ca. 10 µm Gold bedampfte Saphirscheibe (25 x 3 mm) aufgedampft, die an dem Probenhalterblock aus Kupfer festgeklemmt wurde. Zum Schutz der Probe vor Wärmestrahlung dienten zwei becherförmige Kühlschilde aus vergoldetem Kupfer mit Öffnungen für einfallendes, emittiertes und reflektiertes Licht und das Gaseinlaßröhrchen.

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Platinwiderstand. Die Eichkurve des Herstellers wurde mit einem Gasthermometer (He und Ne) überprüft. Die Proben-temperatur konnte mit einem empfindlichen Regelverstärker, der ein elektrodynamisches Ventil in der He-Abgasleitung des Kryostaten steuerte, im Bereich von 20 K bis 100 K auf weniger als $\pm 0,5$ K genau und im Bereich 5 K bis 20 K auf ± 2 K genau eingestellt werden. Dies gilt für den Wärmeaustauscher. Infolge der doppelten Kühlschilde wird die Probe nach einer gewissen Einstellzeit immer recht genau die Temperatur des Wärmeaustauschers annehmen. Diese Einstellzeit hängt von den beteiligten Wärmewiderständen und -kapazitäten ab und wurde mit einem ungeeichten Thermoelement direkt am Probenhalter zu $\tau < 15$ min abgeschätzt.

Für die Messungen mit α -Teilchen zur Anregung der Probe (s. 3.1) wurde der Saphir gegen eine gleich große Aluminiumscheibe ausgetauscht und das Präparat (Am^{241} auf V_2A -Blech mit 80 μm Au abgedeckt, Größe 20 x 1 mm, Stärke 50 μCi) darauf befestigt. Mit dieser Anordnung wurde eine spektrale Auflösung der Emissionsspektren von 40 $\text{\AA}$ (nullte Ordnung) erreicht (vgl. 2.1.4).

2.1.4 Monochromatisierung des Lumineszenzlichts

Das von der Probe emittierte und gestreute Licht fällt durch die Öffnungen in den Kühltischen und durch Streulichtblenden (s. Bild 4) auf das Gitter eines 0,4 m Seya-Namioka-Monochromators¹¹. Als Eintrittsspalt dient der Lichtfleck des anregenden Lichts auf der Probe. Die maximale Auflösung betrug bei Messungen mit SS 60 $\text{\AA}$, da in der gegebenen Geometrie der Meßapparatur mit dem Fokussierspiegel¹¹ (s. Bild 4) nur ein Durchmesser des Lichtflecks von minimal 1,5 mm erreicht werden konnte. (Wurde mit einer Fernsehkamera ausgemessen.)

Im Sekundärmonochromator wurde ein Al/MgF_2 -beschichtetes Replikagitter mit 600 Str./mm und einer Blaze-WL von 1200 $\text{\AA}$ verwendet. Das Licht wurde hinter dem Austrittsspalt mit einem mit NaSal beschichteten Fenster aufgefangen und von einem PM registriert. Das Fenster wurde, wie der ganze Monochromator des verwendeten Replikagitters wegen nicht ausgeheizt.

2.1.5 Messung der Lichtintensitäten

Einfallendes, reflektiertes und emittiertes Licht wurde mit NaSal in sichtbares Licht konvertiert und durch Fenster mit Photomultipliern <PM> außerhalb des Vakuumsystems registriert. In den Spektren tritt also nicht die stark WL-abhängige Quantenausbeute der PM, sondern die konstante Ausbeute des NaSal in Erscheinung.

Die Impulse der PM wurden in Normpulse (feste Höhe, feste Länge, variable Ansprechschwelle) umgeformt, diese dann mit Ratemetern in Analogwerte umgewandelt und Meßgröße abzüglich einer der Dunkelzählrate entsprechenden Spannung durch Referenzgröße mit einem Analogrechner dividiert. Das Ergebnis wurde dann auf einem XY-Schreiber gegen die WL aufgetragen (Einzelheiten in U. Hahn²²).

Während der Dunkelzeiten zwischen den einzelnen Beschleunigungszyklen des DESY (alle 20 ms werden Elektronen injiziert, sie bleiben aber nur ca. 10 ms im Ring) wurden die PM-Pulse unterdrückt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Bei ca. 10^9 auf die Probe einfallenden Photonen pro Sekunde lag die Zählrate am PM hinter dem Sekundärmonochromator typisch bei einigen 10^2

bis $10^3/s$, mit einer Dunkelzählrate von 50/s.

Nach dem entsprechenden Umbau der Monochromatorsteuerungen konnte das Programm EXPER 125 auf der zur Verfügung stehenden PDP 8/e in Betrieb genommen werden, das Aufnahme und Division von Spektren in digitaler Form ermöglicht. Dadurch sind die Fehler in der Digital-Analog-Wandlung und im Divisionsverstärker (ca. 10 % bei großen Intensitätsunterschieden) ausgeschaltet. Außerdem kann während der Dunkelzeiten die Dunkelzählrate direkt gemessen und von der Zählrate subtrahiert werden, so daß sich zeitliche Änderungen der Dunkelzählrate (z.B. durch Temperaturänderungen) nicht mehr bemerkbar machen. Diese digitale Meßtechnik ermöglicht auch größere Meßzeiten durch schrittweises Abfahren der Spektren. Auf diese Weise konnten die in 3.1.2 beschriebenen Messungen mit hoher Empfindlichkeit durchgeführt werden.

2.2 Präparation der Proben

2.2.1 Das Gaseinlaßsystem

Das verwendete Xe wurde von der Fa. Deutsche L'Air Liquide bezogen, die den Gehalt an Verunreinigungen mit maximal 30 vpm angab, wovon 8 bzw. 1 vpm auf die Edelgase Krypton und Argon entfielen. Dieses Gas wurde in einen evakuierten (einige 10^{-5} torr) Behälter aus Edelstahl gefüllt ($p = 400$ torr) und mit einer Titan-Sublimationspumpe von den Nicht-Edelgasen befreit. Das gereinigte Gas wurde dann in einen weiteren, auf einige 10^{-8} t evakuierten Edelstahlbehälter eingelassen, von wo es mit einem Feinventil durch das Gaseinlaßröhrchen ($\phi 2$ mm) direkt auf den Saphir geblasen werden konnte. Aufgrund dieser Behandlung müßte der Gehalt an Verunreinigungen kleiner als 10 vpm sein, wovon immer noch 9 vpm auf Kr und Ar entfallen. Dies konnte jedoch nicht nachgeprüft werden.

2.2.2 Aufdampfung und Messung der Schichtdicke

Die Aufdampfung der Probe auf die polierte, mit Gold beschichtete Saphirunterlage kann mit Hilfe des reflektierten Lichts verfolgt werden: Bei monochromatischer Einstrahlung im Transparenzbereich der Probe ergibt sich durch die Interferenz des von Probenober- und -unterseite reflektierten Lichts mit zunehmender Schichtdicke eine periodische Schwankung der Intensität des gesamten reflektierten Lichts, die bei glatter Unterlage und günstigen Aufdampfbedingungen (geringe Streuung in der Probe, z.B. bei 45 K und 25 Å/s Aufdampfrate) bis zu sehr großen Schichtdicken wie etwa 30.000 Å noch fast ungedämpft erhalten bleibt.

Die Periode beträgt:

$$d_o = \frac{\lambda}{2n} \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha}{n^2}}$$

Dabei sind λ die WL im Vakuum, n der Brechungsindex, α der Einfallswinkel. Im Experiment waren $\lambda = 2200 \text{ \AA}$, $n = 1,5^{19}$, $\alpha = 15^\circ \rightarrow d_0 = 722 \text{ \AA}$.

Üblicherweise nahm die Amplitude der Intensitätsschwankungen mit zunehmender Schichtdicke monoton ab. Manchmal trat zusätzlich jedoch auch eine periodische Modulation der Länge $d_m \geq 10 d_0$ auf, die wahrscheinlich darauf beruht, daß dann der Schichtdickenzuwachs nicht auf der ganzen beleuchteten Fläche (ca 3 mm^2) konstant war, sondern auf einer Seite $\leq 10 \%$ größer als auf der anderen. Die Dämpfung der Interferenzen ist (Absorption scheidet als Ursache wohl aus) auf Streuung im Innern der Probe zurückzuführen.

Man kann nun durch Variation von Aufdampfrate und -temperatur die kristalline Struktur der Probe beeinflussen. Niedrige Aufdampfraten und hohe -temperaturen führen zur Bildung größerer Kristallite, die sich infolge der damit verbundenen größeren Oberflächenrauigkeit in einem stärkeren Absinken der Reflektivität während des Aufdampfens bemerkbar macht. Genauere Untersuchungen dieser Erscheinungen an Ar-Aufdampfschichten wurden von A. Harmsen²⁷ durchgeführt, worauf zu diesem Thema ausdrücklich verwiesen wird.

3. Durchgeführte Messungen

3.1 Emissionsspektren

3.1.1 Die Emissionsbanden bei 7,6 und 7,1 eV

Nach den Messungen von Chesnovsky et al.¹² wurde das gleichstarke Auftreten von 7,1 und 7,6 eV-Bande bei Temperaturen um 55 K erwartet (s. Bild 1). Da die 7,6 eV-Emission unseren Photolumineszenzmessungen mit Anregungsenergien zwischen 8 und 12,5 eV bis $T = 60$ K aber nicht auftrat und höhere Temperaturen wegen des Dampfdrucks der Probe ($p = 10^{-6}$ t bei 60 K) im offenen System nicht ohne weiteres erreicht werden konnten, wurden zunächst Probenkammer und Sekundärmonochromator vakuummäßig von der übrigen Apparatur getrennt und mit einem α -Präparat zur Anregung der Probe Emissionsspektren im Temperaturbereich von 5 K bis 80 K gemessen. Im Bereich 60 - 80 K wurden bis auf eine Ti-Sublimationspumpe alle Pumpen ausgeschaltet, damit sich der Xe-Dampfdruck einstellen konnte. Bild 6 zeigt die entsprechenden Emissionsspektren. Man erkennt deutlich die leichte Verschiebung der 7,1 eV-Bande zu geringerer Energie bei höheren Temperaturen in Übereinstimmung mit Jortner et al.⁵⁴. Der leichte Intensitätsanstieg von 60 K nach 65 K ist vermutlich auf den Aufheizvorgang zurückzuführen: Einzelne Teile des Kryostaten, die ja auch mit einer Xe-Schicht überzogen sind, erwärmen sich dabei so stark, daß dort viel Xe verdampft und sich auf den kälteren Teilen, u.a. auf der Probe, niederschlägt. Da nun die Reichweite der α -Teilchen, die ja die Probe von hinten durchstrahlen, größer als die Probendicke ($5 \cdot 10^4 - 10^5 \text{ \AA}$) ist, nimmt die Lumineszenzintensität zu. Die Stärke dieser Zunahme war bei den einzelnen Experimenten verschieden, besonders groß aber bei maximaler Heizleistung.

Bild 7 zeigt das Intensitätsverhältnis der beiden Banden in Abhängigkeit von der Temperatur und zum Vergleich die Werte der bisher bekannten Messungen.^{12,5} Die gezeigten Ergebnisse einer Approximation der Emissionsspektren durch eine Summe aus zwei Gaußfunktionen sind unabhängig von der Vorgeschichte der Proben, d.h. Aufheiz- und Abkühlzyklen ($\Delta t > 15$ min für $\Delta T = 10-20$ K) von 5 K bis 75 K zeigten weder Hystereseerscheinungen noch einen Tempereffekt. Gleiche Intensität der beiden Banden ist nach diesen Ergebnissen bei 73 ± 2 K erreicht, bei Chesnovsky et al.¹² etwa bei 54 K.

Etwa die gleichen Ergebnisse wie in Bild 6 ergaben Emissionsspektren mit optischer Anregung (bis auf die schlechtere Auflösung). Hierbei war allerdings das Intensitätsverhältnis der beiden Banden auch von der Anregungsenergie abhängig (s. 3.3). Diese Messungen wurden dadurch möglich, daß

Bild 6: Emissionsspektren mit α -Anregung, Schichtdicke ca. 50.000 Å, Aufdampfung bei 45 K. Auf der Ordinate die Intensität in willkürlichen Einheiten

Bild 7: Anteil der 7,6 eV-Emission in Abhängigkeit von der Probertemperatur.
 Kreise: Basov et al.⁵ (e^- -Anregung)
 Kreuze: Jortner et al.¹² (α -Anregung)
 Volle Punkte: Diese Arbeit (α -Anregung)

Primärmonochromator und Probenkammer durch ein LiF-Fenster vakuummäßig voneinander getrennt wurden. Der oben beschriebene Effekt der Intensitätszunahme bei Erwärmung von 60 auf 65 oder 70 K konnte hier natürlich nicht auftreten, da die Eindringtiefe des Lichtes immer kleiner als die Schichtdicke war.

3.1.2 Schwache Emissionslinie bei 8,2 eV

An getemperten Xe-Schichten (ca. 20 min, 70-75 K) konnte bei Anregung der Probe mit α -Teilchen eine schwache Emissionslinie bei 8,2 eV ($1510 \text{ \AA}$) nachgewiesen werden (s. Bild 8). Ihre Breite ist durch die Auflösung des Monochromators bedingt kleiner oder gleich 0,2 eV ($40 \text{ \AA}$). Die Energielage ist im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 0,06 \text{ eV}$ oder $6 \text{ \AA}$) bis $T = 60 \text{ K}$ unabhängig von der Proben-temperatur. Oberhalb von 60 K konnte die Linie wegen der Überlagerung mit der Flanke der 7,6 eV-Bande nicht mehr nachgewiesen werden. Auch die Intensität der Linie zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 50 \%$) keine Temperaturabhängigkeit im Bereich 5 K bis 60 K.

Die Emission konnte niemals an ungetemperten Schichten nachgewiesen werden (Aufdampftemperatur 5 K bis 50 K), aber einmal bei einer Probe, die während der Abkühlung des Substrats bei größtmöglicher Temperatur (65 - 70 K) aufgedampft wurde. Die Intensität erhöhte sich auch bei dieser Probe nach Tempern auf den einheitlichen Maximalwert von $2 \text{ }^{\circ}/_{\text{oo}}$ der STE-Emission (Integral über die ganze Bande).

Dieses Ergebnis steht nicht in Widerspruch zu den Messungen von Jortner et al.⁵⁸ (keine Emission bei $1510 \text{ \AA}$), wo die Linie in dieser Intensität aus Gründen der Empfindlichkeit nicht nachgewiesen werden konnte. Die Messungen an getemperten Schichten von Hanus et al.⁷ (Anregung mit schnellen Elektronen) zeigen im Bereich um $1510 \text{ \AA}$ drei scharfe Linien (s. Bild 8), deren Gesamtintensität etwas größer als die hier gemessene ist. Die stärkste der drei Linien, die die anderen um mehr als einen Faktor 5 übertrifft, liegt außerdem bei $1490 \text{ \AA}$, so daß hier eine gewisse Diskrepanz besteht.

Ein Nachweis der 8,2 eV-Linie mit optischer Anregung war aus Intensitätsgründen nicht möglich.

Bild 8: Emissionsspektren mit α -Anregung: Abbildung der Originalmeßpunkte. Ordinate linear, links zehnfach gestreckt, willkürliche Nullpunkte. Zum Vergleich links durchgezogen eine Messung von Hanus et al.⁷ bei 60 K, auf das Maximum der STE-Bande (nicht abgebildet) normiert.

3.1.3 Emission im Bereich um 5 eV

Eine breite Emissionsbande bei 5 eV, wie sie bei Anregung mit Elektronen von einigen Autoren^{8,14}, insbesondere von Belov et al.^{13,48} angegeben wird, konnte im Rahmen dieser Arbeit an gereinigten Proben weder mit optischer noch mit α -Anregung nachgewiesen werden, d.h. die Intensität einer etwaigen Emission war mit Sicherheit kleiner als 5 % von der der 7,1 eV-Emission. Ebenso wenig trat eine stark strukturierte Bande auf, wie sie von Brodmann¹¹ beobachtet wurde (vermutlich Störstellenemission).

Jortner et al.⁵⁴ fanden bei Anregung mit α -Teilchen ebenfalls keine Emission bei 5 eV.

3.2 Anregungsspektren zwischen 5 K und 60 K

3.2.1 Überblick

In diesem Temperaturbereich tritt ausschließlich die 7,1 eV-Emissionsbande auf, deren AS im folgenden behandelt werden.

In Zusammenhang mit H. Möllers Arbeit über die Photolumineszenz von Edelgaslegierungen bei höheren Anregungsenergien⁴² gelang es, an der Apparatur am DORIS zum erstenmal, AS bis zu Photonenenergien von 35 eV aufzunehmen. Zwei Spektren zeigt Abb. 9 (Aufdampfung und Messung bei 5 K, ca. 10 min (1) und 50 min (2) nach der Aufdampfung gemessen). Der große Unterschied zwischen den AS 1 und 2 beruht auf der Belegung der Oberfläche mit Fremdatomen. Die Messungen zu diesem Phänomen werden in 3.2.2 beschrieben.

Man erkennt einen Ausläufer ($E \leq 8,1$ eV) (s.u.) vor dem sehr steilen Anstieg der LI bei 8,13 eV, dessen Steigung durch die Auflösung von $1 \text{ \AA}$ (5 meV) gegeben ist. Die scharfen Strukturen im Bereich von 8,1 eV bis 10 eV korrespondieren zu den Strukturen des Absorptionsspektrums: Minima im AS entsprechen Maxima im Absorptionsspektrum. Dieser Teil der Spektren 1 und 2 ist in Bild 10 mit den Exzitonenlagen aus Ref. 45 vergrößert wiedergegeben. Das mit A gekennzeichnete Minimum tritt in allen AS auf, bei denen die Probe dünner als $15000 \text{ \AA}$ ist, und beruht auf dem sehr niedrigen Absorptionskoeffizienten an dieser Stelle: Die Schicht ist noch durchsichtig, so daß nicht das ganze einfallende Licht vom Xe absorbiert wird.

Von 9,5 eV an zeigt das AS hauptsächlich (s. Bild 9) vier stufenförmige Anstiege der LI bei E_G , $3/2 E_G$, $2 E_G$ und $3 E_G$. Die Stufen bei $2 E_G$ und $3 E_G$ beruhen wahrscheinlich darauf, daß sich durch e^-e^- -Streuung, deren Einsatz

Bild 9: AS bei $T = 5$ K, 10 min (1) und 50 min (2) nach der Aufdampfung gemessen, Aufdampftrate 22 Å/s, Dicke 7800 Å

Bild 10: 1 und 2: Ausschnitt aus 1 und 2 in Bild 9. 3 mit LiF-Filter im Anschluß an 2 gemessen (10 min später). 2-3: Differenz von 2 und 3 (schematisch)

Bild 11: AS ca. 10 min nach der Aufdampfung, 1 mit Au-Gitter, 4 mit Al-Gitter ("alt") im Primärmonochromator, vergleichbare Aufdampfbedingungen
Der Unterschied im niederenergetischen Bereich bei "A" ist auf die erheblich größere Probendicke bei 4 zurückzuführen (vgl. S. 22).

bei 17,9 eV aus Photoemissionsmessungen²⁸ bekannt ist, hier die Anzahl der Anregungen (e^- -Loch-Paare plus Exzitonen), die durch ein absorbiertes Photon erzeugt werden, von einer auf zwei bzw. drei erhöht⁴². Die Stufe bei E_G und wahrscheinlich auch die bei $3/2 E_G$ ist auf den relativ hohen Anteil der zweiten Ordnung des Gitters im Primärmonochromator (ca. 30 %) zurückzuführen, der hier die Strukturen der AS bei $2 E_G$ und $3 E_G$ abbildet. Man erkennt dies aus dem Vergleich der Spektren 2 und 3 in Bild 10. Bei 3 (direkt im Anschluß an 2 gemessen) wurde mit einem LiF-Filter der Anteil des einfallenden Lichts mit größerer Energie als 11,8 eV entfernt. Die Spektren wurden mit Hilfe des niederenergetischen Einsatzes der Lumineszenz bei 8,1 eV auf gleiche einfallende Intensität erster Ordnung normiert. Man erkennt deutlich den großen, bis etwa 9 eV (in Wahrheit 18 eV) konstanten und dann zunehmenden Anteil der Lumineszenz, der durch Licht aus der zweiten Ordnung angeregt wird.

Bei den Messungen mit Al-Gittern sind die Verhältnisse etwas anders. Hier nimmt die Transmission des Primärmonochromators zu höheren Energien bei alten Gittern (vgl. 2.1.2 Bild 5) so stark ab, daß ab etwa 10 eV auch Streulicht (Intensität < 3 % der maximalen Intensität) die AS verfälschen könnte. Die AS mit "altem" Gitter zeigten regelmäßig ein sehr hohes Maximum bei etwa 11,2 eV, das bei Messungen mit Au-Gitter oder neuem Al-Gitter nie auftrat und daher auf Streulicht höherer Energie oder Licht zweiter Ordnung zurückgeführt werden muß. (s. Bild 11).

Für den Bereich oberhalb von 11,8 eV (Bandlücke von LiF) stehen keine einfach zu handhabenden Filtermaterialien mehr zur Verfügung. Man müßte hier sehr dünne Metallfolien (z.B. In, Sn)⁶⁴ verwenden, oder die Probe mit einer Deckschicht aus Ne oder Ar versehen. Beides war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

3.2.2 Abhängigkeit der Anregungsspektren von Oberflächenbelegung

Bei aufeinanderfolgenden Messungen von AS an derselben Probe wurde eine energieabhängige Abnahme der LI im gesamten Spektralbereich festgestellt (s. z.B. Bild 9 und 10). Zunächst wurde die Vermutung ausgeschlossen, daß es sich dabei um eine Auswirkung der Strahlungsdosis (Zentrenbildung, Aufladung o.ä.) handle, indem bei fester Anregungsenergie der zeitliche Verlauf der LI aufgezeichnet wurde. Es ergab sich ein ungefähr exponentieller Abfall. Eine zeitweilige Unterbrechung der Bestrahlung beeinflusst diesen Vorgang überhaupt nicht. Dagegen sank die LI sehr stark ab, wenn man z.B. eine Minute lang einen Druck von 10^{-7} t atmosphärischer Gase in der Probenkammer herstellte, und veränderte sich danach nicht mehr (s. Bild 12).

Messungen dieses Intensitätsabfalls wurden bei verschiedenen Temperaturen, Anregungsenergien und Restdrucken in der Probenkammer durchgeführt. Die LI wurde durch die Funktion $LI = A+B \cdot \exp(-t/\tau)$ approximiert. Daraus lassen sich folgende Ergebnisse ableiten:

- (1) Der Abfall verläuft etwa exponentiell und ist besonders stark bei Anregung in den Bereichen großer Absorptionskonstante ($n=1$ -Exziton und Interbandbereich und auch im Ausläufer $< 8,1$ eV). Die Intensität geht bei Anregung im Interbandbereich für $t \rightarrow \infty$ bei $T = 5$ K auf etwa 50 % und bei $T = 50$ K auf etwa 30 % des Anfangswertes zurück.
- (2) Bei Anregung im $n=1$ -Exziton und erneuter Aufdampfung auf eine bereits belegte Probe sinkt die LI zuerst noch unter den Endwert, um dann sehr schnell auf den Maximalwert anzusteigen.
- (3) Die Zeitkonstanten bei niedrigstmöglichem Druck in der Probenkammer ($p \approx 10^{-9}$ torr) betrugen:
 $\tau(50K) \approx 15$ min und $\tau(5K) \approx 40$ min bei Anregung im Interbandbereich
 $\tau(50K) \approx 15$ min und $\tau(5K) \approx 20$ min bei Anregung im $n=1$ -Exziton (8,4 eV)
Die Werte einzelner Messungen weichen jedoch recht stark, bis zu 50 %, von den angegebenen mittleren Werten ab: Der Restdruck konnte nur auf ca. 50 % genau gemessen werden.
- (4) Während τ bei $T = 5$ K und 10 K im Rahmen der Meßgenauigkeit im Druckbereich von $p = 10^{-9}$ torr bis $p = 10^{-7}$ torr proportional zu $1/p$ ist (vgl. Bild 12), ist dies bei $T = 50$ K nicht mehr der Fall:
 $\tau(50 K, 10^{-9} \text{ torr}) \approx 2 \cdot \tau(50 K, 10^{-7} \text{ torr})$, wahrscheinlich, weil sich bei $T = 50$ K von der eingelassenen Luft im Gegensatz zu $T = 50$ K nur noch das H_2O (ca. 1 %) auf der Probe niederschlagen kann, wie man aus den Dampfdrucken von N_2 und O_2 schließen kann:
 $p(O_2, 48,1 K) = p(N_2, 41,7 K) = 0,1$ torr
 $p(O_2, 26,6 K) = p(N_2, 22,3 K) = 10^{-9}$ torr (Ref. 2)
Das Restgas bei 10^{-9} torr besteht aber vermutlich zu über 50 % aus H_2O , das bei der Ausheiztemperatur von $120^\circ C$ (einzelne Teile der Apparatur wurden gar nicht ausgeheizt, vgl. 2.1.4) noch nicht von den Wänden der Apparatur entfernt wird. Gezielte Oberflächenbelegungen mit reinen Substanzen konnten aus technischen Gründen leider nicht durchgeführt werden.

Bild 12: Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Oberflächenbelegung.

Anregung bei 8,4 eV (Absorptionsmaximum des $n=1$ -Exzitons) und $T = 5\text{ K}$, wenn nicht anders vermerkt.

Oben: Unterbrechung der Bestrahlung mit und ohne Luftzufuhr.

Unten: Verschiedene Restdrücke, durchgezogen: $p=10^{-9}\text{ torr}$, gestrichelt: $p=5\cdot 10^{-8}\text{ torr}$.

3.2.3 Variation von Aufdampfgeschwindigkeit und -geschwindigkeit

Bild 13 zeigt drei Serien von AS bei 10, 30 und 50 K. Die Proben wurden annähernd gleich schnell aufgedampft (49, 66 und 50 Å/s). Sie wurden zum Teil zwischen den Messungen einem erhöhten Restdruck ausgesetzt. Das dritte (unterste) Spektrum entspricht jeweils etwa dem "Endzustand". Angegeben sind die Größen:

t : = Zeit zwischen Ende der Aufdampfung und Beginn der Messung in Minuten

$B = 10^9 \int_0^t p(\theta) d(\theta)$, also die Oberflächenbelegung mit p : = Druck in torr

Die AS wurden aus technischen Gründen immer in ca. 13 min von hohen zu niedrigen Energien aufgenommen. Die Intensitäten einer solchen Serie bei gleicher Anregungsenergie (5 Messungen, $T = 10$ K) als Funktion von t und B ließen sich erwartungsgemäß gut durch eine Exponentialfunktion in B und schlecht durch eine in t approximieren (vgl. 3.2.2).

Es zeigen sich folgende Erscheinungen:

- (1) Das dem $n=2$ Exziton entsprechende Minimum bei 9,06 eV ist bei 10 K erheblich breiter als bei 30 und 50 K. Maximum und Minimum an seiner niederenergetischen Seite verschoben sich.
- (2) Das Minimum beim $n=1$ -Exziton zeigt außer bei 10 K immer eine Aufspaltung in zwei Komponenten von 0,09 eV Abstand.
- (3) Der niederenergetische Einsatz der Anregung liegt bei höheren Temperaturen bei höheren Energien.
- (4) Im "Endzustand" ist die LI im $n=1$ -Exziton und noch mehr im Interbandbereich bei höheren Temperaturen niedriger (vgl. 3.2.2 (1)).

Bild 14 zeigt AS von Proben, die mit verschiedenen Aufdampfgeschwindigkeiten bei 45 K präpariert wurden ("Endzustand"). Die Spektren wurden auf das Maximum bei 8,55 eV normiert. Folgendes sei festgehalten:

- (5) Niedrigere Aufdampfgeschwindigkeit wirkt sich wie höhere Aufdampfgeschwindigkeit aus, was Punkt (4) betrifft (vgl. 2.2.2).
- (6) Das 9,06 eV-Minimum vertieft sich bei langsamerer Aufdampfung.
- (7) Das 8,25 eV-Maximum erhöht sich bei langsamerer Aufdampfung.

Die in (1) bis (6) aufgezählten Eigenschaften der AS scheinen nur durch die unterschiedliche Fehlordnung des Kristallgitters der Proben bedingt zu sein, wie auch der nächste Abschnitt zeigt (vgl. 2.2.2). In 3.2.4 werden auch eigentliche

Bild 13: AS von ungetemperten Proben

Bild 14: AS bei 45 und 50 K im "Endzustand" der Oberflächenbelegung

Probe Nr.	1	2	3	4
Aufdampftrate $\text{\AA}/\text{s}$	8	35	50	234
Temperatur, K	45	50	50	45

Temperaturabhängigkeiten (ohne Änderung der Kristallitgröße, also an getemperten Proben), die wesentlich weniger drastisch sind, erkennbar.

3.2.4 Temperaturänderungen

Bei Messungen von AS bei anderer als der Aufdampftemperatur wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- (1) Die Punkte (1) bis (4) aus 3.2.3 treten genau so in Erscheinung, wenn man eine bei 5 K aufgedampfte Probe erwärmt (s. Bild 15). Es handelt sich dabei um Tempereffekte, die nicht durch Abkühlen rückgängig gemacht werden können.
- (2) Die von Baldini²⁹ beobachtete starke Verschiebung des $n=1$ -Absorptionspeaks zu niedriger Energie als Folge des Temperns kann bei dem entsprechenden Minimum im AS nicht beobachtet werden. Das Minimum scheint im Gegenteil bei getemperten Proben (45 K maximal) bei 5 K um 0,03 eV höher zu liegen (auch im Reflexionsspektrum). Auch die häufig zu beobachtende Schulter bei 8,2 eV (niederenergetischer Anteil des 8,25 eV-Maximums, s. AS 7 in Bild 17, S. 36) verschiebt sich durch Tempern um 0,02 eV zu höherer Energie. Ihre Höhe nimmt dabei jedoch nur wenig ab, während die Schulter bei Proben, die bei 50 K aufgedampft wurden, völlig zu fehlen scheint.

Bild 16 zeigt AS einer bei 65 K getemperten Probe bei verschiedenen Temperaturen. Man erkennt, daß die Energielagen der Minima von $n=1$ und $n=2$ -Exziton stark bzw. schwach temperaturabhängig sind, und zwar in guter Übereinstimmung mit den Messungen der Reflexionspeaklagen von Steinberger et al.⁴⁶ (deren Werte in Klammern):

- 1,2 meV/K (-1,0 meV/K) für das $n=1$ und
- 0,3 meV/K (-0,4 meV/K) für das $n=2$ Exziton.

In den AS bei 65 K und 70 K treten zusammen mit einer merklichen Emission bei 7,6 eV starke Veränderungen auf. Hierauf wird in 3.3 eingegangen.

3.2.5 Messungen an dünnen Schichten

Bild 17 zeigt AS, die bei 20 K durch schrittweise Erhöhung der Schichtdicke um den jeweils angegebenen Betrag entstanden sind. Die zeitlichen Abstände zwischen den Messungen betrugen etwa 30 min, die Zeiten zwischen Aufdampfung und Beginn der Messung etwa 20 min, so daß sich eine beträchtliche Oberflächenbelegung ausbilden konnte. Man erkennt deutlich, daß die Messungen mit vergleichbarer Schichtdickenerhöhung sich sehr stark ähneln. Folgende Aussagen können gemacht werden:

Bild 15: Die Probe ($d = 8580 \text{ \AA}$) wurde bei $T = 5 \text{ K}$ mit $8 \text{ \AA/s}$ aufgedampft und nach ca. 70 min stufenweise auf 20 K und 45 K erwärmt

Bild 16: Die Probe ($d \approx 50.000 \text{ \AA}$) wurde nach einigen Messungen bei tieferer Temperatur auf 65 K erwärmt und dann stufenweise auf 5 K abgekühlt. Danach wurde die Messung bei 70 K durchgeführt.

Bild 17:

AS Nr.	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta d, \text{\AA}$	150	250	480	380	1440	1440	5040
$d, \text{\AA}$	150	400	880	1260	2700	4140	9180

Auf der Abszisse die Anregungsenergie

- (1) Bei sehr geringer Schichtdicke (bis $400 \text{ \AA}$, 1 und 2) wird nur im niederenergetischen Ausläufer des $n=1$ -Exzitons Lumineszenz angeregt, obwohl im Absorptionsmaximum bereits Totalabsorption ($d > 1/\alpha$) stattfindet.
- (2) Bei etwas größerer Schichtdicke (3 und 4) tritt auch im Absorptionsmaximum des $n=1$ und beim $n=2$ und $n=3$ Exziton, aber erst schwach im Interbandbereich, Lumineszenz auf.
- (3) Erst bei 5 ist das Maximum der LI auf der hochenergetischen Flanke des $n=1$ Exzitons ausgebildet. Die LI im Interbandbereich ist immer noch kleiner als bei $n=2$ und $n=3$ -Exziton, aber jetzt schon genau so hoch wie im $n=1$ -Absorptionsmaximum.

Die gestrichelte Kurve gibt eine Messung direkt im Anschluß an die letzte Aufdampfung wieder.

3.3 Anregungsspektren im Koexistenzbereich von 7,1- und 7,6 eV-Emission

Bild 18 zeigt AS der 7,1 und 7,6 eV-Bande bei 70 K. Der Energiebereich ist durch das verwendete LiF-Fenster stark eingeschränkt. Die AS unterscheiden sich sehr stark voneinander, aber auch von den AS der 7,1 eV-Emission bei tieferer Temperatur:

- (1) Die 7,6 eV-Emission wird im $n=1$ -Exziton und seinem niederenergetischen Ausläufer nur ganz schwach angeregt. Bei noch höherer Temperatur (ca. 80 K), wo die 7,6 eV-Bande allein auftritt, scheint sie jedoch im niederenergetischen genau so stark wie im hochenergetischen Ausläufer des $n=1$ -Exzitons angeregt zu werden.⁶³
- (2) Bei höheren Anregungsenergien (8,5 bis 9,3 eV) scheinen beide Kanäle miteinander zu konkurrieren: Die Summe der AS ist bis E_G nahezu konstant, das AS der 7,1 eV-Emission zeigt überraschend ein Maximum beim Absorptionsmaximum des $n=2$ -Exzitons.
- (3) Beim $n'=1$ -Exziton (9,5 eV) zeigt die 7,6 eV-Emission wieder fast keine Intensität, vergleichbar mit $n=1$. Die 7,1 eV-Emission wird auch nur schwach (geringer als im $n=1$ -Exziton) angeregt.

Bild 18: AS der 7,1 und 7,6 eV-Bande bei $T = 70$ K. Schichtdicke ca. $50.000 \text{ \AA}$, mit LiF-Filter gemessen. Das AS der 7,1 eV-Emission ist um einen Faktor 2 zu vergrößern.

3.4 Reflexion und Absorption bei verschiedenen Temperaturen

Bild 19 zeigt zwei Reflexionsspektren (Schichtdicke $\approx 8500 \text{ \AA}$, 5 K und 45 K) und zwei Absorptionsspektren (V. Saile⁴⁵, Schichtdicke $\sim 70 \text{ \AA}$, bei 5 K und 40 K), jeweils bei der gleichen Temperatur aufgedampft und gemessen (kein Tempern). Die Spektren sind willkürlich auf gleiche Höhe des $n=1$ -Maximums (8,4 eV) normiert. Man erkennt deutlich die erheblich schärferen Peaks von $n=2$ und $n=3$ -Exziton bei 40 K. Dies ist vermutlich auf die sehr starke Fehlordnung des Kristallgitters bei Aufdampfung bei 5 K zurückzuführen. Das $n=1$ -Exziton mit seinem kleinen Radius von $5 \text{ \AA}$ (Abstand nächster Nachbarn $4,48 \text{ \AA}$) bleibt davon weitgehend unbeeinträchtigt, im Gegensatz zum $n=2$ -Exziton (Radius $\approx 25 \text{ \AA}$) und erst recht den höheren Serienmitgliedern.

Außerdem ist bei der höheren Temperatur im Absorptionsspektrum das Aufspalten des $n=1$ und $n=2$ -Exzitons in zwei annähernd gleichstarke Komponenten von etwa 0,09 eV Abstand ($n=1$) zu beobachten. Die Aufspaltung des $n=1$ -Exzitons ist auch im Reflexionsspektrum sowie in den meisten AS als Aufspaltung des entsprechenden Minimums (s. z.B. Bild 13) deutlich zu erkennen. Für diese bisher noch nicht beobachtete Erscheinung gibt es noch keine schlüssige Erklärung. Es ist aber möglich, daß es sich, wie dies auch bei der Aufspaltung des $n'=1$ -Exzitons in Ar bei Proben mit rauher Oberfläche vermutet wird²⁷, um die Anregung eines longitudinalen Exzitons handelt, das bei nahezu senkrechtem Lichteinfall nur an Proben mit rauher Oberfläche (Ausbreitungsvektor des Lichts parallel zur Oberfläche) angeregt werden kann.

Der kleine scharfe Peak bei 8,21 eV in den Absorptionsspektren ist ein Oberflächenzustand des $n=1$ -Exzitons (analoge Zustände wurden auch bei Kr und Ar beobachtet) und wird bereits durch geringe Oberflächenbelegungen (z.B. N_2 , Ar) getilgt.⁴⁵

Der Peak bei 8,19 eV im Reflexionsspektrum bei $T = 5 \text{ K}$ ist jedoch unabhängig von der Oberflächenbelegung immer sichtbar. Es handelt sich bei diesem Peak und einer schwachen Schulter bei 8,23 eV möglicherweise um die optisch verbotenen Exzitonen, die dem $P_{3/2,2}$ Atomzustand entsprechen³⁵ (in Ref. 35 mit Γ_{25} und Γ'_{12} bezeichnet). Ihre Anregung könnte durch eine unsymmetrische Umgebung (Gitterfehler) nicht mehr dipolverboten sein.

Bild 19

Reflektivität und Absorption von Xenon bei verschiedenen Aufdampftemperaturen

4. Auswertung der Meßergebnisse

4.1 Abschätzung der self-trapping-Lebensdauer aus der Stärke der Emission des freien $n=1$ -Exzitons

Die Existenz einer Emissionslinie des freien $n=1$ -Exzitons bedeutet zunächst, daß das Exziton eine gewisse Zeit lang als metastabiler Zustand mit einer festen Energie existiert, was theoretische Arbeiten von Toyozawa⁴³ bestätigt. Aus dem gemessenen Verhältnis der Intensitäten der Emissionen des freien $n=1$ -Exzitons und des STE (s. 3.1.2) von 1 : 500 kann auf die Selbsteinfang-Lebensdauer τ_{ST} geschlossen werden⁵², d.h. auf die Zeit, die das Exziton als freies Teilchen existiert, bevor es die kleine Potentialschwelle zum self-trapped-Zustand überschreitet (vgl. Bild 2 (b), Seite 9).

Dem freien $n=1$ -Exziton stehen außer Energietransfer zu Fremdatomen nur zwei Zerfallskanäle offen: Der strahlende Zerfall mit Lebensdauer τ_R und der Selbsteinfang mit Lebensdauer τ_{ST} . Dem STE ist außer ET zu Fremdatomen vermutlich nur der strahlende Zerfall möglich. ET zu Fremdatomen kann aber bei schnell aufgedampften Proben, die im gesamten Volumen angeregt werden (mit α -Teilchen, Verunreinigungen der Oberfläche spielen also keine wesentliche Rolle) und bei der Verwendung von nachgereinigtem Gas (s. 2.2.2) wohl nicht ins Gewicht fallen, zumal keine Lumineszenz von Fremdatomen beobachtet werden konnte. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Emissionen ist dann gleich dem umgekehrten Verhältnis der Lebensdauern der beiden Zerfallskanäle des freien Exzitons, also: $I_{STE}/I_F = \tau_R/\tau_{ST}$, wenn man außerdem davon ausgeht, daß sich keine weiteren Zustände durch Absorption des Lumineszenzlichts bemerkbar machen (I_{STE} und I_F sind die Intensitäten der Emissionen des STE bzw. des freien Exzitons). Mit $\tau_R \approx 10^{-8}$ s nach Toyozawa⁴⁷ folgt $\tau_{ST} \approx 2 \cdot 10^{-11}$ s gegenüber $\tau_{ST} \leq 6 \cdot 10^{-12}$ s nach Martin³³.

Den starken Einfluß des Temperns auf die Emission des freien Exzitons (s. 3.1.2) könnte man folgendermaßen erklären: Durch schnelles Aufdampfen der Probe bei tiefer Temperatur tritt eine starke Fehlordnung des Kristallgitters ein (s. 2.2.2 und 3.4), die durch Tempern offenbar (s. 3.2.4) zum großen Teil ausgeheilt werden kann. An Proben mit starker Fehlordnung wurde bei etwa der gleichen Energie wie die Emissionslinie (8,2 eV) eine noch unidentifizierte Struktur (8,19 eV) in Reflexions- und Anregungsspektren gefunden (s. 3.4), die zu einer erheblichen Absorption der Emission des freien Exzitons führen könnte, da an Proben von ca. 10^5 Å Dicke gemessen wurde.

Bild 20: Überblick über die bei Lumineszenzexperimenten an festen Edelgasen R mit Fremdatomen G möglichen Reaktionen und die beteiligten Zustände.

Durchgezogene Pfeile wurden für Reaktionen mit beweglichem Ausgangszustand (Diffusion) verwendet, gestrichelte bei lokalisiertem Ausgangszustand. hv ist die Anregungsenergie, hv' und hv'' symbolisieren intrinsische bzw. extrinsische Lumineszenz.

Zur Erklärung der einzelnen Reaktionen:

- a: Lichtabsorption unter Erzeugung eines Loches im Valenzband und eines Elektrons im Leitungsband
- b: Lichtabsorption unter Bildung eines freien Exzitons
- 1: Selbsteinfang eines Loches
- 2: Direkte Rekombination von freiem Loch und Elektron zu einem Exziton (von

unten nach oben: Dissoziation eines Exzitons)

- 3: Ionisierung eines Fremdatoms durch ein freies Loch
 - 4: Rekombination eines STH unter Zerfall in ein freies Exziton
 - 5: Dissoziation eines Fremdatoms durch ET von einem freien Exziton
 - 6: Rekombination eines STH zu einem STE
 - 7: v. o. n. u. Selbsteinfang eines Exzitons
v. u. n. o. Zerfall eines STE in ein freies Exziton
 - 8: ET von einem freien Exziton zu einem Fremdatom und umgekehrt
 - 9: Rekombination eines ionisierten Gastatoms
 - 10: ET von einem STE zu einem Fremdatom
 - 11: Strahlender Zerfall des STE
 - 12: Strahlender Zerfall eines freien Exzitons
 - 13: Deexzitation eines angeregten Fremdatoms (evtl. extrinsische Lumineszenz)
-

4.2 Energietransfer zu Verunreinigungen an den Grenzflächen der Probe

Aus den in 3.2.2 beschriebenen Meßergebnissen bei unterschiedlicher Oberflächenbelegung geht klar ein Zusammenhang der LI mit der Dichte der Fremdmoleküle auf der Probenoberfläche und der Absorptionskonstante hervor, der nur so gedeutet werden kann, daß Exzitonen in der Nähe der Oberfläche ihre Energie an Fremdmoleküle abgeben können. Das gleiche Ergebnis lieferten auch entsprechende Messungen an Kr^{50} .

Bild 20 zeigt einen Überblick über die möglichen Zwischenstufen zwischen der optischen Anregung im Interband- (a) oder Exzitonenbereich (b) und der Emission von Lumineszenz (11, 12 und 13) bzw. dem strahlungslosen Abbau der Anregungsenergie (13). R^X steht für freie Exzitonzustände des Edelgases R und R_2^X für Zustände des STE, G^X für angeregte Zustände des Gastes G. Vorgänge bei Energien über $2 E_G$ sind nicht explizit berücksichtigt, ebenso wenig die direkte Absorption des Gastes und die Bildung von Molekülen GR.

Die Reaktionen (a) und (5), bei denen Elektronen freiwerden, ermöglichen Photoemissionsexperimente. Sie sind aber hier nicht als zusätzliche Zerfallskanäle anzusehen, da nach einer anfänglichen Aufladung der Probe alle Elektronen von ihr festgehalten werden und schließlich mit den Löchern rekombinieren. Das

bedeutet, daß stets eine große Zahl von STH (makroskopische Aufladung) einer wegen der geringen Anregungsleistung (vgl. 4.3) und der vermutlich mit $\tau_{ST} \approx 2 \cdot 10^{-11}$ s (s. 4.1) vergleichbaren³³ self-trapping-Zeit sehr kleinen Zahl (<20) von freien Löchern gegenübersteht. Das heißt, daß der Prozeß (2) gegenüber (1) gar nicht ins Gewicht fällt. Die Reaktionen (3) und (5) und damit auch (9) fallen meist ebenfalls aus, weil bei den auftretenden Energien (<12,5 eV) keines der möglicherweise auf der Probenoberfläche befindlichen Gastmoleküle (O_2 , N_2 , CO , H_2O) ionisiert werden kann. Nur bei den Messungen an dünnen Schichten (3.2.5) können diese Prozesse auf der Rückseite der Probe (Gold als Gast) auftreten.

4.3 Diffusionsmodell für den Energietransfer zur Oberfläche der Probe

Es gibt verschiedene Möglichkeiten für den Energietransport vom Ort der Anregung zur Oberfläche, der in 4.2 angesprochen wurde, etwa ET durch langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Förster-Dexter-Mechanismus⁶⁵) oder Exzitonenwanderung. Hier soll ein Modell beschrieben werden, das im folgenden Diffusionsmodell <DM> genannt wird: Es wird angenommen, daß ein durch optische Anregung produziertes freies Exziton für die Zeit τ_{ST} seiner Lebensdauer im Kristall eine Diffusionsbewegung durchführt, wenn es nicht vorher in die Reichweite eines Fremdmoleküls gerät, das dann die Exzitonenenergie aufnimmt. Nach τ_{ST} wird das Exziton in ein unbewegliches STE umgewandelt sein. Die in 3.2.5 beschriebenen Messungen an dünnen Schichten deuten darauf hin, daß der ET durch Exzitonendiffusion der wesentliche ist (s.u.) Das Auftreten eines solchen ET wurde bereits aus der Analyse von Photoemissionsexperimenten an dotierten Edelgasen geschlossen.²¹

Man kann für Proben mit ideal glatter Oberfläche folgende eindimensionale Diffusionsgleichung aufstellen:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + I_0 e^{-\alpha x} - \frac{n}{\tau_{ST}} \quad (1)$$

Dabei ist x der Abstand von der Probenoberfläche, n die Exzitondichte, $D = \ell_0^2 / \tau_{ST}$ die Diffusionskonstante mit $\ell_0 = \sqrt{x^2/2}$, I die Intensität des absorbierten Lichts und α die Absorptionskonstante. Die Größe ℓ_0 wird im folgenden Diffusionslänge <DL> genannt und ist die Wurzel aus dem halben mittleren Verschiebungsquadrat in x -Richtung in der Zeit τ_{ST} .

Aus der Lösung der Diffusionsgleichung erhält man die LI als:

$$LI = \frac{1-R}{I_0} \frac{\eta}{\tau_{ST}} \int_0^d n dx \quad (2)$$

wobei I_0 die einfallende Intensität, R die Reflektivität und d die Proben-
dicke ist. Durch den Faktor $(1-R)$ wird berücksichtigt, daß nicht das gesamte
einfallende Licht absorbiert wird. η ist die Quantenausbeute für den strah-
lenden Zerfall der STE, die im folgenden als unabhängig von der Anregungs-
energie angenommen wird. Ihr Wert ist irrelevant, da keine absolute LI ge-
messen wird.

Die Gleichung (1) mit der Randbedingung

$$\frac{\partial n}{\partial x} D = s n \text{ für } x=0 \text{ (Probenoberfläche)} \quad (3)$$

wurde erfolgreich zur Interpretation von Photoleitfähigkeitsmessungen an
Halbleitern angegeben⁴⁹, bei denen ähnliche Effekte auftreten wie hier. Die
Größe s ist dabei die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit. In diesem
Fall gibt sie den Verlust von Exzitonen durch ET zu Fremdmolekülen an: $s=0$
entspricht einer reinen Oberfläche (kein Exzitonenverlust durch die Oberfläche)
und $s=\infty$ ist äquivalent zu $n(0)=0$ (Vernichtung aller Exzitonen an der Oberfläche).

(1) kann für $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$ explizit gelöst werden⁴⁹. Diese Lösung gibt die Verhält-
nisse exakt wieder, obwohl I zeitlich sehr stark schwankt⁵⁷: Die LI wird im zeitlichen
Mittel gemessen, und auch der Spitzenwert der Anregungsdichte ist so gering, daß
die einzelnen Anregungsprozesse noch unabhängig voneinander ablaufen. Maximal 10^{10}
Photonen/s erreichen die Probe, d.h. jeder Lichtpuls von 10^{-10} s Dauer⁵⁷ enthält
ca. 20 Photonen, die in einem Volumen von minimal $V = a^2/\alpha_{\max} = 10^{-14} \text{ m}^3$ absor-
biert werden (a^2 ist die Fläche des Lichtflecks auf der Probe von minimal
 10^{-6} m^2 und $\alpha_{\max} \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (Ref. 29)). Der Abstand nächster Nachbarn beträgt
rund $4,5 \text{ \AA}$, d.h. die 20 Photonen verteilen sich auf mehr als 10^{14} Xe-Atome.
Die Lebensdauer des STE beträgt einige 10^{-9} s, so daß von den vorhergehenden
Lichtpulsen insgesamt im Mittel maximal 100 STE übrig sind (für 10^{-8} s Lebensdauer).
Nichtlineare Prozesse sind also zu vernachlässigen.

Für unendliche Schichtdicke erhält man

$$LI = (1-R) \frac{\sqrt{2} + 2s/V_D + \alpha' l_0}{\sqrt{2} + 2s/V_D + \alpha' l_0 (1 + \sqrt{2}s/V_D)} \quad (4)$$

mit $V_D = l_0/\tau_{ST}$ und $\alpha' = \alpha/\cos 15^\circ$ (Einfallswinkel des Lichts).

Man kann nun bei Kenntnis des Absorptions- und Reflexionsspektrums für geeignete Werte von s (4) ausrechnen und für verschiedene Werte von λ_0 mit den gemessenen AS vergleichen (vgl. Ref. 50). Für s wurde im folgenden immer der Wert $100 V_D$ angenommen, der einem starken ET an der Oberfläche entspricht: Die Exzitondichte an der Oberfläche ist etwa auf 1/100 ihres Wertes ohne ET abgesunken. Wir nehmen an, daß dies nahezu dem "Endzustand" der gemessenen AS (vgl. 3.2.2) entspricht (vgl. Ref. 50).

4.4 Abhängigkeit der Diffusionslänge von der Anregungsenergie

Mit den optischen Daten aus Ref. 29, 30 und 45, die im Bereich geringer Absorption zwischen $n=1$ und $n=2$ -Exziton durch die aus den AS bestimmten Werte (s. Anhang) verbessert wurden, wurden nach dem DM AS berechnet. Rechnungen mit energieunabhängiger DL führen zu guter Übereinstimmung mit gemessenen AS (s. Bild 21), insbesondere mit denen, die mit einem neuen Gitter oder LiF-Filter (vgl. 2.1.2 und 3.2.1) aufgenommen wurden, im gesamten Meßbereich von 8 bis 12,5 eV (LiF: 8-10 eV) Anregungsenergie. Diese Tatsache läßt zunächst noch Kombinationen der folgenden Grenzfälle möglich erscheinen:

- (1) Das STE als langlebigster Zustand hat eine große ET-Reichweite (Förster-Dexter-Mechanismus) und bestimmt dadurch (Prozeß 10 in Bild 20) das Aussehen der AS. Der ET von freien Exzitonen fällt dagegen kaum ins Gewicht. In diesem Fall ist das DM natürlich keine adäquate Beschreibung. Die entsprechende Rechnung für langreichweitige Dipol-Wechselwirkung liefert aber ganz ähnliche Ergebnisse für die AS wie das DM^{50,51}.
- (2) Das STE hat eine sehr kurze ET-Reichweite und trägt daher nicht wesentlich zur Struktur der AS bei (DM). Diese wird vielmehr nur von ET durch Diffusion freier Exzitonen verursacht.

Die Ergebnisse von 3.2.5 (Messungen an dünnen Schichten) zeigen nun, daß Fall (2) wenn nicht ausschließlich, so doch zu einem wesentlichen Teil zutrifft: Das Auftreten des Maximums in den AS dünner Schichten bei 8,27 eV (niederenergetischer Ausläufer des $n=1$ -Exzitons) ist mit (1) unverträglich:

Die Emission erfolgt bei allen Anregungsenergien vom gleichen STE-Zustand aus.^{10,11} Wenn also bei einer bestimmten Anregungsenergie kein ET auftritt (bei 8,27 eV), so heißt das, daß offenbar kein ET vom STE aus stattfindet. Im Rahmen von (2) bedeutet diese Messung, daß bei Anregung bei 8,27 eV keine Exzitonendiffusion auftritt. Hierfür läßt sich eine recht plausible Erklärung finden: Bei Anregung unterhalb der Energie des $n=1$ -Exzitons könnten hohe Schwingungszustände des STE angeregt werden (vgl. dazu Bild 2(b) auf S.9). Der freie Exzitonenzustand (F in Bild 2), der nach Toyozawa⁴³ durch eine kleine Potentialbarriere vom ST-Zustand getrennt ist, würde dann gar nicht in Erscheinung treten. Dadurch tritt auch kein ET auf.

Auf diese Weise wird auch die ungewöhnliche Höhe des 8,27 eV-Maximums in den AS der Arbeiten 9, 10 und 11 verständlich. Hier wurde mit einem relativ hohen Gehalt an Verunreinigungen gearbeitet, so daß überall außer bei 8,27 eV eine gleichmäßige Verringerung der LI durch ET zu den Verunreinigungen in der Probe auftrat. Dasselbe Ergebnis zeigten Messungen an benzoldotiertem Xe⁵¹. Auch die Erhöhung des 8,27 eV-Maximums bei Proben, die sehr langsam aufgedampft werden (s. 3.2.4 (7)), wird so verständlich: Es werden Restgasmoleküle in die Probe eingebaut.

In den AS von "dicken" Proben konnte die stark verkürzte DL bei 8,27 eV nicht auffallen, da das dadurch verursachte Maximum fast mit dem wegen $d \gg 1/\alpha \gg \lambda_0$ sowieso erwarteten zusammenfällt.

Die Tatsache, daß der ET, der die Struktur der AS hervorruft, auf der Diffusion freier Exzitonen beruht, hat in Zusammenhang mit der Energieunabhängigkeit der DL (etwa $\pm 30\%$, s. Bild 21) im gesamten Anregungsbereich oberhalb 8,3 eV (bis 12,5 eV) einige wichtige Konsequenzen: Die Lebensdauer der höheren $\Gamma(3/2)$ -Exzitonen als freie Teilchen muß kürzer sein als die des $n=1$ -Exzitons von ca. $2 \cdot 10^{-11}$ s, wenn man annimmt, daß die Relaxation über den freien $n=1$ -Zustand erfolgt³⁵ (vgl. Bild 4). Man müßte sonst wohl auch analog zum $n=1$ -Exziton bei Anregung im niederenergetischen Ausläufer des $n=2$ -Exzitons bei dünnen Proben einen geringeren ET (also erhöhte Ausbeute) erwarten, sowie auch eine Emission des freien $n=2$ -Exzitons. Beides wurde nicht beobachtet. Im Falle der Interbandanregung ((a), dann (1) in Bild 20) muß nach dem Elektroneinfang durch das STH wieder ein freies Exziton entstehen, das den ET verursacht (Bild 20: Prozeß (4), nicht (6), vgl. Bild 4).

Es sei noch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß das Maximum bei 8,27 eV weder mit dem in 3.4 diskutierten Oberflächenzustand⁴⁵ bei 8,21 eV, noch mit dem bei der gleichen Energie liegenden unidentifizierten Zustand (s. ebenfalls 3.4) identisch ist. Der letztere tritt deutlich von dem 8,27 eV-Maximum getrennt im AS auf (Bild 17 in 3.2.5), der erstere wird schon durch geringe Oberflächenbelegung getilgt.

4.5 Abhängigkeit der Diffusionslänge von Temperatur und Aufdampfgeschwindigkeit

Die Zusammenschau der DL verschiedener Proben in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Messung allein (Abb. 22) gibt ein etwas unübersichtliches Bild. Die verschiedenen einzelnen Punkte zeigen Werte von ungetemperten Proben bei der Aufdampftemperatur, verbundene Punkte Werte von derselben Probe. Die ersten Messungen, bei denen sich eine falsche DL ergibt, weil noch nicht, wie für die

Bild 21

Vergleich von AS mit Modellrechnungen

Bild 22: Diffusionslänge ℓ_0 in Abhängigkeit von der Temperatur

Rechnung angenommen, die volle Oberflächenbelegung eingetreten ist, sind durch Kreuze gekennzeichnet.

Die auffälligste Erscheinung sind sehr kleine Werte für λ_0 in allen Messungen bei $T \geq 60$ K. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß bei diesen Temperaturen eine Selbstreinigung der Probenoberfläche durch die schon relativ starke Verdampfung ($p_{\text{Xe}}(60 \text{ K}) \approx 10^{-6}$ torr) stattfindet. In diesem Falle wäre der für starke Oberflächenbelegung angenommene Wert des Parameters s (s. 4.3) von $100 V_D$ viel zu groß, so daß man einen falschen, viel zu kleinen Wert für λ_0 erhält. Dafür würde auch der allmähliche Wiederanstieg des Wertes λ_0 bei Wiederabkühlung der Probe (erneute Belegung der Oberfläche) sprechen (dieser Teil des Meßzyklus ist durch die Symbole o in Bild 22 gekennzeichnet). Es könnte sich bei den niedrigen Werten von λ_0 aber auch um den Ausdruck einer veränderten Exzitonendynamik in Zusammenhang mit der Veränderung der AS (vgl. 3.2.4 Bild 16) und dem Auftreten der 7,6 eV Emission bei diesen Temperaturen handeln.

Die außerordentlich großen DL, die beim Tempern der Proben erhalten werden (s. Bild 22), lassen eine Diffusion der Verunreinigungen ins Innere der Probe vermuten. Dies würde, zusammen mit der ständigen Zufuhr neuer Gastatome, eine komplizierte, zeitabhängige Randbedingung für die Diffusionsgleichung (1) ergeben, die sich vereinfacht wie eine mit $\sqrt{t}$ breiter werdende Zone mit $n=0$ auswirken würde. Der experimentelle Befund wäre mit einer Diffusionskonstante für die Fremdatome von der Größenordnung $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ kompatibel.

4.6 Die Emission bei 7,6 eV

Über die Ursache dieser Emission und ihrer ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit gibt es verschiedene Annahmen. Jortner et al. sind der Meinung, daß es sich um eine Emission von einem STE handelt, das sich an einem Gitterplatz befindet, wo ein Ausweichen der nächsten Nachbarn nicht möglich ist, so daß eine höhere Energie des STE durch die abstoßende Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen der Nachbaratome resultiert.⁵⁴ Dies wird unterstützt durch die Emissionsspektren von Xe-dotiertem Ar, in denen zusätzlich zur Emission von zwei STE (7,1 und 7,6 eV) auch zwei verschiedene Emissionslinien des Xe - $n=1$ -Exzitons gefunden werden⁵⁴.

Während in diesen Experimenten die 7,1 eV-Emission des Xe nur in Proben mit "ungeordneter" Struktur,⁵⁴ wie bei tiefer Temperatur erzeugten Aufdampfschichten und aus der Schmelze gezogenen Proben kurz unterhalb des Schmelzpunktes

auftrat, zeigen die in 3.1.2 beschriebenen Experimente, daß bei Proben aus reinem Xe die bis etwa 80 K getempert wurden und bei dieser Temperatur fast ausschließlich die 7,6 eV-Emission zeigten, bei langsamer Abkühlung die Verhältnisse vor dem Tempern exakt reproduziert werden (unter 60 K keine Emission bei 7,6 eV). Man kann in diesem Fall aber nicht von "ungeordneter" Struktur sprechen.

Die früher geäußerte Vermutung, es handle sich bei der 7,6 eV-Bande um eine Emission des autolokalisierten $n=2$ -Exzitons^{33,35}, die von der Energiedifferenz der beiden Banden her plausibel ist, kann in Anbetracht der AS der 7,6 eV-Emission (Intensität auch im Bereich des $n=1$ -Exzitons, AS bei 80K⁶³ zeigten sogar ein sehr hohes Maximum unterhalb der Exzitonenergie) wohl nicht aufrechterhalten werden. Die Unterschiedlichkeit der AS der beiden Emissionen im Koexistenzbereich zeigt jedoch, daß die Besetzung der beiden strahlenden Zustände vom angeregten Zustand abhängig ist. Die Tatsache, daß die Summe der AS zwar beim $n=1$ - und $n'=1$ -, aber nicht beim $n=2$ -Exziton Minima zeigt, bedeutet, daß die DL beim $n=2$ -Exziton erheblich kürzer ist, oder aber, daß das Absorptionsspektrum keinen scharfen $n=2$ -Peak mehr zeigt wie bei 45 K.

In Anbetracht des neuerdings von Kreuzburg et al.⁵⁵ nachgewiesenen partiellen Phasenüberganges an Ne bei etwa 11,5 K (oberhalb hcp-fcc-Mischphase, unterhalb rein fcc), der sich innerhalb von wenigen Minuten hysteresefrei wieder rückbilden läßt, liegt die Vermutung nahe, eine ähnliche Phasenumwandlung in Xe bei etwa 70 K könne für die ungewöhnlichen Erscheinungen verantwortlich sein. In einem solchen Fall wären sowohl verschiedene STE, als auch verschiedene Absorptionsspektren und ein unterschiedliches Diffusionsverhalten zu erwarten. (Bandberechnungen für fcc- und hcp-Ar⁵⁶ lieferten sehr unterschiedliche Ergebnisse.) Experimentell konnte ein solcher Phasenübergang aber bisher nicht nachgewiesen werden.¹ Leider war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, sehr schnelle Temperaturänderungen durchzuführen, so daß eine eventuelle Phasenumwandlung sich durch ihre Einstellzeit hätte nachweisen lassen. Dieses Problem bleibt also weiterhin offen.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit den durchgeführten Experimenten konnte gezeigt werden, daß die Ursache für die Strukturierung der AS des Xe der Transfer der Anregungsenergie zu Fremdmolekülen auf der Probenoberfläche ist. Dieser Energietransfer wird im wesentlichen durch die diffusionsartige Bewegung von freien Exzitonen bewerkstelligt.

Der Vergleich zwischen den AS, die ein einfaches Diffusionsmodell liefert und den gemessenen AS zeigt, daß die Diffusionslänge der freien Exzitonen im Bereich 8,35 bis 12,5 eV nahezu konstant ist (etwa $\pm 30\%$). Dies kann man dadurch erklären, daß alle höheren Anregungszustände relativ schnell in das freie $n=1$ -Exziton zerfallen, dessen Bewegung für den ET verantwortlich ist.

Die DL nimmt je nach Präparationsbedingungen Werte zwischen 100 und 1000 Å an. Bei $T = 5$ K präparierte Proben (starke Fehlordnung des Kristallgitters) zeigen Werte zwischen 100 und 250 Å und bei 45 - 50 K aufgedampfte Proben Werte zwischen 400 und 1000 Å.

Unterhalb von 8,35 eV (niederenergetischer Ausläufer der $n=1$ -Absorptionslinie) ist die Diffusionslänge erheblich kürzer als bei höheren Energien, wie Messungen an sehr dünnen Proben zeigten. Dies wird auf die Anregung von Atomen zurückgeführt, die sich bereits bei der Absorption thermisch oder statisch in einer den Selbsteinfang begünstigenden Konfiguration befinden, so daß sich die Anregung nicht mehr vom Ort der Absorption entfernt.

An getemperten Proben konnte mit α -Teilchen-Anregung die Emission von freien $n=1$ -Exzitonen nachgewiesen werden, aus deren Intensität das Verhältnis von strahlender zu Selbsteinfanglebensdauer zu etwa 500/1 bestimmt wurde.

Diese Ergebnisse sind eine schöne Bestätigung der theoretischen Arbeiten von Toyozawa⁴³, nach denen die freien Exzitonen in Edelgasen metastabile Zustände sind, die erst nach einer gewissen Lebensdauer in den STE-Zustand übergehen. Diese Lebensdauer konnte für das $n=1$ -Exziton in Xe aus den vorliegenden Ergebnissen zu $\tau_{ST} \approx 2 \cdot 10^{-11}$ s bestimmt werden, wenn man eine strahlende Lebensdauer des freien Exzitons von 10^{-8} s (Toyozaawa) zugrunde legt. Die Bewegung, die das freie Exziton in dieser Zeit ausführt, kann durch eine Diffusionskonstante beschrieben werden, deren Wert sich aus der Diffusionslänge und τ_{ST} zu etwa $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ ergibt.

Eine Emission bei 5 eV (2500 Å), wie sie von Belov et al. und anderen Autoren bei Anregung mit Elektronen beobachtet wurde (Anregungsdichte um einen Faktor 10^3 bis 10^6 größer als bei optischer Anregung), konnte nicht festgestellt werden. Daher muß die Annahme, es könnte sich bei dieser Bande um eine Emission von unrelaxierten STE handeln⁴⁸, wohl ausgeschlossen werden.

Da Belov et al. in ihrer neuesten Arbeit⁴⁸ Verunreinigungen in der Probe als Ursache für die 5 eV-Bande bei Xe und analoge Emissionsbanden bei Kr und Ar ausschließen, müssen als wahrscheinlichste Ursache wohl strahlende Übergänge in angeregten Xe_2^+ -Zuständen angenommen werden⁴⁸, die optisch und mit α -Teilchen wegen der geringen Anregungsdichte kaum ins Gewicht fallen. Dem steht jedoch entgegen, daß Huber et al.⁸ Verunreinigungen in Kr und Ar als Ursache für deren langwellige Emissionsbanden, die genau mit denen von Belov et al. übereinstimmen, identifiziert haben.

Zum Problem der 7,6 eV-Bande konnte eine Anzahl neuer Informationen hinzugefügt werden, wie die genauere Bestimmung der Temperaturabhängigkeit ihrer Intensität im Bereich 5 - 80 K und vor allem die AS der beiden Emissionen im Koexistenzbereich: Sie unterscheiden sich sehr stark voneinander und beide von den AS der 7,1 eV-Emission im Bereich 5 - 50 K, d.h., daß für den Zugang zum einen oder anderen Emissionskanal bereits die Anregungsenergie mitentscheidet. Die Summe der AS der beiden Emissionen bei 70 K zeigt Minima beim $n=1$ und $n'=1$ -Exziton, aber nicht beim $n=2$ -Exziton, so daß hier entweder eine verkürzte Diffusionslänge oder eine starke Veränderung im Absorptionsspektrum vorliegen muß. - Die Informationen reichen aber noch nicht aus, um eine einleuchtende Erklärung für den Ursprung der 7,6 eV-Bande zu geben.

Als weitere neue Ergebnisse sind zu vermerken:

- Die Aufspaltung des $n=1$ -Exzitons in zwei Anteile mit 0,09 eV Abstand bei höheren Temperaturen, die durch neuere Absorptionmessungen⁴⁵ bestätigt wurde und deren Ursache noch nicht geklärt ist,
- die Feststellung, daß die Absorptionskonstante im Bereich geringer Absorption zwischen $n=1$ und $n=2$ -Exziton erheblich kleiner ist als in der Literatur angegeben. (es konnten Werte aus den AS berechnet werden) und
- der Nachweis eines nicht eindeutig identifizierten Zustandes bei 8,19 eV (Breite etwa 20 meV) sowohl in Reflexion als auch in AS, der nur bei Proben mit starker Fehlordnung auftritt und nicht mit dem bei fast der gleichen Energie (8,21 eV) in Absorption⁴⁵ gefundenen Oberflächenzustand identisch ist.

Anhang

Bestimmung von Absorptionskonstanten aus den Anregungsspektren

Die größten relativen Fehler liegen bei den bisher bekannten Absorptionsmessungen^{29,30,45} immer in den Bereichen kleiner Absorptionskonstante, da es sich um Messungen an dünnen Schichten ($d \leq 100 \text{ \AA}$) handelt. Bei ersten Rechnungen mit dem DM fiel auf, daß die Literaturwerte für das Minimum der Absorption zwischen $n=1$ und $n=2$ Exziton bei 8,85 eV, das in den AS bis zu Schichtdicken von über $10^4 \text{ \AA}$ ein Minimum erzeugt (vgl. 3.2.1, Bild 10) alle um ein Vielfaches zu hoch liegen. Für $1/\alpha = d \gg \ell_0$ kann der Einfluß der Fremdatome auf der Probenober- und -unterseite auf die LI durch einen Faktor $1 - 2 \ell_0/d$ berücksichtigt werden ($100 \text{ \AA} \leq \ell_0 \leq 1500 \text{ \AA}$ s. 4.5). Man erhält:

$$LI = (1-R)(1-2\ell_0/d) \{ 1 - (1-R')\exp(-\alpha d') - (1-R)R'\exp(-2\alpha d) \}$$

wobei R und R' die Reflektivitäten Vakuum-Xe und Xe-Gold sind. d' ist die auf den Einfallswinkel von 15° (s. 2.1.3) korrigierte Probendicke: $d' = d/\cos 15^\circ$. Der erste Exponentialterm beschreibt den Lichtverlust an der Goldunterlage, der zweite den durch Wiederaustritt aus der Probenoberfläche. Was beim nächsten Durchgang durch die Probe immer noch nicht absorbiert wird, wird vernachlässigt. n und ℓ_0 sind im Bereich um 8,85 eV konstant, wie Messungen an sehr dicken Schichten ($d \gg 1/\alpha$) zeigen (s. z.B. Bild 16) und werden auch bei 8,2 eV (Struktur am Absorptionseinsatz) mit dem gleichen Wert angenommen.

R' kann aus den komplexen Brechungsindizes für Gold und Xe $N_{\text{Au}} = n_{\text{Au}} + ik_{\text{Au}}$ und $N_{\text{Xe}} = n_{\text{Xe}} + ik_{\text{Xe}}$ berechnet werden als:

$$R' = \left| \frac{N_{\text{Xe}} - N_{\text{Au}}}{N_{\text{Xe}} + N_{\text{Au}}} \right|^2 \quad (\text{Werte aus Ref. 24 (Au) und 30 (Xe)})$$

Zwar ist k_{Xe} zunächst nicht bekannt, es wird aber in jedem Fall erheblich kleiner als k_{Au} sein, so daß es R' nicht wesentlich beeinflussen kann. Falls k_{Xe} in den Bereich $k_{\text{Xe}} \geq 0,1 k_{\text{Au}}$ kommt, wird die Rechnung aus anderen Gründen viel stärker verfälscht: $d \approx 1/\alpha$ ergibt $d \not\gg \ell_0$ und $d \gg \ell_0$ mit $d \gg 1/\alpha$ ergibt sehr große Empfindlichkeit in LI: $LI-1 \approx 0$.

Durch Fehler in den anderen optischen Konstanten wird die Rechnung nicht sehr stark beeinflusst: $n' = n \pm 0,5$ führt zu $R' = R \pm 0,024$. Man erhält ungetempert:

$$\alpha(8,85 \text{ eV}, 50 \text{ K}) = 6,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{Minimum der Absorption})$$

$$\alpha(8,19 \text{ eV}, 5 \text{ K}) \approx 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha(8,20 \text{ eV}, 20 \text{ K}) = 2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha(8,21 \text{ eV}, 45 \text{ K}) < 1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{nicht meßbar})$$

und

$$\alpha(8,21 \text{ eV}, 5 \text{ K}) = 20 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{bei 5 K aufgedampft und gemessen,} \\ \text{bei 45 K getempert})$$

Referenzen

1. L. Meyer, ed. I. Prigogine und S.A. Rice, Advances in Chem.Phys. 16, 343 (1969) Interscience, N.Y.
2. R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski and P. Schreiber, Optics Comm. 2, 59 (1970)
3. Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Bd. II/2a, 4
4. J. Jortner, L. Meyer, S.A. Rice, E.G. Wilson, J.Chem.Phys. 42, 4250 (1965)
5. N.G. Basov, E.M. Balashov, O.V. Bogdankevich, V.A. Danilychev, G.N. Kashnikov, N.P. Lantsov, D.D. Khodkevich, J. Luminescence 1, 2, 834 (1970)
6. M. Creuzburg, Solid State Comm. 9, 665 (1971)
7. J.M. Debever, A. Bonnot, A.M. Bonnot, F. Coletti, J. Hanus, Journ. de Phys. 35, C3-49 (1974)
J.M. Debever, A. Bonnot, A.M. Bonnot, E. Coletti, J. Hanus, Solid State Comm. 14, 989 (1974)
8. E.E. Huber, D.A. Emmons, R.M. Lerner, Optics Comm. 11/2, 155 (1974)
9. T. Nanba, N. Nagasawa, J.Phys.Soc. Japan 36, 1216 (1974)
10. a) R. Brodmann, R. Haensel, U. Hahn, U. Nielsen, G. Zimmerer, Chem.Phys.Lett. 29/2, 250 (1974)
b) R. Brodmann, R. Haensel, U. Hahn, U. Nielsen, G. Zimmerer in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics", Hrsg. E.E. Koch, R. Haensel, C. Kunz, Pergamon Vieweg (1974) S. 341
11. R. Brodmann, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1974)
12. O. Chesnovsky, A. Gedanken, B. Raz, J. Jortner, Solid State Comm. 13, 639 (1973)
13. A.G. Belov, E.V. Savchenko, I.Ya. Fugol', JETP Letters 16, 172 (1972)
14. J. Hanus, F. Coletti, A.M. Bonnot, wie 10 b) S. 344
15. Ref. hierzu in C.K. Rhodes, J. Quantum Electr., QE-10/2, 153 (1974)
16. Ch. Ackermann, R. Brodmann, R. Haensel, U. Hahn, G. Tolkiehn, G. Zimmerer, J. Luminescence (im Druck)
17. N. G. Basov, V.A. Danilychev, Ya.M. Popov, D.D. Khodkevitch, JETP-Letters 12, 329 (1970)
18. R.E. Packard, F. Reif, C.M. Surko, Phys.Rev.Lett. 25, 1435 (1970)
19. Überblick in: B. Sonntag "Dielectric and Optical Properties in Rare Gas Solids", Hrsg. M.K. Klein and J.A. Venables, Academic, N.Y. (im Druck)
20. M. Skibowski and W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)
21. Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, V. Saile, N. Schwentner, E.E. Koch, M. Skibowski and W. Steinmann, J.Chem.Phys. 62, 650 (1975)
22. U. Hahn, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1974)

23. G. Racah, Phys.Rev. 61, 537 (1942)
24. H.J. Hagemann, W. Gudat and C. Kunz, J.Opt.Soc.Am. 65, 742 (1975)
25. U. Nielsen, Int. Bericht DESY F41-74/3
26. Ch. Eitenmüller, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1973),
DESY Int. Bericht F 41-73/8
27. A. Harmsen, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1975)
28. N. Schwentner, Dissertation, Universität München (1974)
29. G. Baldini, Phys.Rev. 128, 1562 (1962)
30. S.R. Scharber, S.E. Webber, J.Chem.Phys. 55, 3985 (1971)
31. R.S. Mulliken, J.Chem.Phys. 52, 5170 (1970)
32. I.Ya. Fugol', E.V. Savchenko, A.G. Belov, JETP-Letters 16, 172 (1972)
33. M. Martin, J.Chem.Phys. 54, 3289 (1971)
34. A. Gedanken, B. Raz, J. Jortner, J.Chem.Phys. 59, 1630 (1973)
35. A.G. Molchanov, Preprint No. 113, Lebedev Phys. Inst. Moskau, (1971)
A.G. Molchanov, Sov.Phys. Uspekhi 15, 124 (1971)
36. R. Schubert, M. Creuzburg, phys.stat.sol.(b) 71, 797 (1975)
37. J.C. Phillips, J. Hermanson, Phys.Rev. 150, 652 (1966) und
J. Hermanson, Phys.Rev. 150, 660 (1966)
38. U. Rößler, phys.stat.sol.(b) 42, 345 (1970)
39. I.T. Steinberger, C. Atluri, O. Schnepf, J.Chem.Phys. 52, 2723 (1970)
40. R.S. Knox, "Theory of Excitons" Academic Press, New York und London (1963)
41. O. Chesnovsky, B. Raz, J. Jortner, Chem.Phys.Lett. 15, 475 (1972)
42. H. Möller, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1976)
43. Y. Toyozawa, wie 10 b) S. 317
44. O. Chesnovsky, B. Raz, J. Jortner, J.Chem.Phys. 57, 4628 (1972)
45. V. Saile, unveröffentlicht
46. I.T. Steinberger, U. Asaf, Phys.Rev. B8, 914 (1973)
47. Y. Toyozawa, Progr. theor. Phys. 12, 111 (1959)
48. I.Ya. Fugol', A.G. Belov, I.V. Savchenko, Yu.B. Poltoratskii, Fiz.
nizh.temp. USSR, 1, 2, 203 (1975)
49. H.B. de Vore, Phys.Rev. 102, 86 (1956)
50. Ch. Ackermann, R. Brodmann, U. Hahn, A. Suzuki, G. Zimmerer, phys.stat.sol. (b)
74 (1976) (im Druck)
51. Ch. Ackermann, Dissertation, Universität Hamburg (1976)
52. R. Brodmann, G. Tolkiehn, G. Zimmerer, phys.stat.sol. (b) 73, K99 (1976)
53. Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, Phys.Rev.Lett. 33, 415 (1974)
54. A. Gedanken, B. Raz, J. Jortner, J.Chem.Phys. 59, 5471 (1973)
55. E. Schuberth, M. Creuzburg, W. Müller-Lierheim: wird veröffentlicht

56. R. Falicov, Phys.Rev. B1, 3464 (1970)
57. Handbuch für SR-Benutzer, E.E. Koch und C. Kunz, DESY (1974)
58. A. Gedanken, B. Raz, J. Jortner, J.Chem.Phys. 58, 1178 (1973)
O. Chesnovsky, B. Raz, J. Jortner, J.Chem.Phys. 59, 3301 (1973)
59. W. Andreoni, M. Altarelli, F. Bassani, Phys.Rev. B 11, 2352 (1975)
60. R. Haensel in Festkörperprobleme XV, Pergamon Vieweg, S. 203 (1975)
61. L.S. Miller, O. Howe, W.E. Spear, Phys.Rev. 166, 871 (1968)
H.D. Pruett, H.P. Broida, Phys.Rev. 164, 1138 (1967)
62. J. Jortner, wie 10 b), S. 263
63. R. Brodmann, unveröffentlicht
64. G. Sprüssel, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1975)
65. Th. Förster, Ann.d.Phys. 2, 55 (1948)
Th. Förster, Z.Naturf. 4a, 321 (1949)
D.L. Dexter, J.Chem.Phys. 21, 836 (1953)

Die Arbeit entstand am II. Institut für Experimentalphysik in der Gruppe F 41. Ich möchte mich bei allen Mitgliedern der Gruppe für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung bedanken.

Mein besonderer Dank gilt zunächst Herrn Dr. G. Zimmerer, der durch Anleitung, Kritik und tatkräftige Unterstützung zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat. Ebenfalls möchte ich ausdrücklich Christiane Ackermann, Rainer Brodmann und Ulrich Hahn für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und durch die Diskussion der physikalischen Probleme danken, sowie Herrn Kanese für den Ausbau von Software und Hardware der Rechenanlage, ohne den ein wesentlicher Teil der Arbeit unmöglich gewesen wäre, und Frau Thumann, die diese Arbeit geschrieben hat.