

**Charakterisierung von ionischen Zentren in
Edelgasmatrizen mit
Lumineszenz- und Photoelektronenspektroskopie**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Sven Petersen
aus Ludwigsburg

Hamburg
2000

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. G. Zimmerer
Prof. Dr. W. Neuhauser

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. G. Huber
Privatdozent Dr. T. Möller

Datum der Disputation: 21.3.2000

Sprecher des
Fachbereichs Physik und
Vorsitzender des
Promotionsausschusses: Prof. Dr. F.-W. Büßer

Kurzfassung

Edelgas-Edelgas, Edelgas-Neon, D₂-Neon und Edelgas-Edelmetall Ionomere, Moleküle, in denen ein Bindungspartner ionisiert ist, wurden mit Hilfe von Synchrotronstrahlung am HASYLAB bei DESY untersucht. Dabei stehen sowohl der Entstehungsprozeß als auch die Bestimmung der Emissionsenergien im Vordergrund. Hierfür gilt im einfachsten Fall:



Am Entstehungsprozeß interessieren uns insbesondere die Ionisationsenergien der Edelgase. Diese können sowohl mit einem Lumineszenzdetektor, durch den Nachweis des Endproduktes, als auch durch ein Photoelektronenspektrometer, durch den Nachweis der Elektronen bestimmt werden. Die Ionisationsenergie beider Spin-Bahn-Partner kann man mit Lumineszenzspektroskopie durch gezieltes Messen von Anregungsspektren verschiedener Ionomeremissionen für das Molekül bestimmen. Dies ermöglicht gleichzeitig eine Zuordnung der Emissionen. Eine Korrektur um die Bindungsenergien im Molekül ergibt dann die Ionisationsenergien einzelner Edelgasatome in der Matrix. Die bestimmten Ionisationsenergien liegen bei 15.97 Ar⁺ (²P_{1/2}), 15.59 Ar⁺ (²P_{3/2}), 14.61 Kr⁺ (²P_{1/2}), 13.92 Kr⁺ (²P_{3/2}), 13.46 Xe⁺ (²P_{1/2}) und 12.15 Xe⁺ (²P_{3/2}) für die Edelgase innerhalb einer Neonmatrix, 20.9 eV Ne⁺ (²P_{3/2}) für reines Neon und bei 13.98 eV Ar⁺ (²P_{3/2}) für einen reinen Argonfestkörper.

Photoemissionsmessungen an Dotierungen in Neon liefern Ergebnisse, die um 0.6 eV kleiner sind. Dies läßt den Schluß zu, daß man mit Lumineszenzmessungen die Volumenionisationsenergie im Festkörper bestimmt während die Photoemission in dünnen Schichten eine Ionisationsenergie für oberflächennahe Atome liefert.

Die Emissionen der Edelgas-Edelgas Ionomere erstrecken sich vom UV bis in den infraroten-Spektralbereich. Sie ermöglichen die Bestimmung der Spin-Bahn-Aufspaltung aus der Differenz zweier zusammengehörender Emissionen und im Fall von Xenon die direkte Messung der Spin-Bahn-Aufspaltung und die Bestimmung der Unterniveaufspaltung. Ferner erlauben sie das Studium der Rotverschiebung der Emissionen durch die Matrix und damit einen direkten Vergleich mit Gasphasenmessungen. Eine Anpassung mit Hilfe der Matrixpolarisation und des Konfigurationskoordinatenmodells zeigt eine gute Übereinstimmung.

Messungen an Edelgas-Neon Ionomeren, wobei es sich in diesem Fall um ionische Trimere handelt, ergeben Emissionen zwischen 2.7 und 6.5 eV. Am System Argon in Neon auftretende Interferenzen zeigen, daß es sich um lokalisierte (Ne₂RG)⁺-Zentren handelt.

Edelgas-Edelmetall Ionomere (Argon oder Krypton gemischt mit Kupfer oder Silber) emittieren im VUV zwischen 5.85 (Kr/Cu in Ne) und 8.1 eV (Ar/Ag in Ne). Aus der Differenz der Emissionsenergien lassen sich auch hier die Spin-Bahn-Aufspaltungen der Edelgase bestimmen. Weder bei Gold-Edelgas noch bei Xenon-Edelmetall Ionomeren konnten Ionomeremissionen beobachtet werden.

Characterization of ionic Centers in Rare Gas Matrices with Luminescence- and Photoelectrospectroscopy

Sven Petersen, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg

Abstract Rare gas-rare gas, rare gas-Neon, D₂-Neon and noble metal-rare gas ionomers, molecules with one ionized atom, were studied with synchrotron radiation at HASYLAB at DESY. For the ionomers the process of formation and the determination of the emission energies are of major interest. One of the simplest ionomer transitions has the form:



Concerning the process of formation we are interested in the ionization energies of the rare gases. We are able to measure this by detecting the luminescence occurring in the last step of the process or with a photoelectrospectrometer measuring the electrons ejected from the sample. The ionization energies of the spin-orbit-partners of the molecule could be measured with luminescence spectroscopy by recording an excitation spectrum of the different ionomer emissions. To determine the ionization energy of a single rare gas atom in the matrix one has to correct the measured ionization energies by the binding energy of the molecule. The determined ionization energies are 15.97 Ar⁺ (²P_{1/2}), 15.59 Ar⁺ (²P_{3/2}), 14.61 Kr⁺ (²P_{1/2}), 13.92 Kr⁺ (²P_{3/2}), 13.46 Xe⁺ (²P_{1/2}) and 12.15 Xe⁺ (²P_{3/2}) for the rare gases in a Neonmatrix, 20.7 eV Ne⁺ (²P_{3/2}) for pure Neon and 13.98 eV Ar⁺ (²P_{3/2}) for a pure Argon solid.

Our results derived with photoemission measurements are 0.6 eV smaller than the luminescence results. The reason is that we measure real bulk properties in the case of luminescence, but values of the surface or thin layers in the case of photoemission.

The emissions of the ionomers range from the UV to the infrared spectral region. This gives the possibility to determine the spin-orbit splitting from the difference of two corresponding emissions. In the case of Xenon it is possible to determine the spin-orbit splitting directly and to measure the sublevel splitting. This also allows to study the redshift of the emissions compared to gasphase measurements. A good correspondence is reached by taking the matrix polarization and the shift due to the configuration coordinate model into account.

Measurements of rare gas-Neon ionomers, ionic trimers, lead to emissions between 2.7 and 6.5 eV. Interferences occurring in the system Argon in Neon show, that these emissions are localized (Ne₂RG)⁺-centers.

Rare gas-noble metal ionomers (Argon or Krypton mixed with copper or silver) emit in the VUV between 5.85 (Kr/Cu in Ne) and 8.1 eV (Ar/Ag in Ne). The difference of the emissions in this case also leads to the spin-orbit-splitting of the rare gases. Neither gold-rare gas nor Xenon-noble metal ionomers show ionomer emissions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experiment	3
2.1	Experimentelle Anforderungen	3
2.2	Apparatur	4
2.2.1	Anregungsquelle und Beamline	5
2.2.2	Lumineszenznachweis	7
2.2.3	Photoelektronenspektrometer	10
2.3	Meßmethode	12
2.3.1	Lumineszenzspektroskopie	13
2.3.2	Photoemissionsspektroskopie	13
2.4	Nachweiselektronik	15
2.5	Probenpräparation	17
2.5.1	Gaseinlaßsystem	18
2.5.2	Verdampfer	20
2.5.3	Kryostat und Probenhalter	21
2.5.4	Präparationstechnik und Schichtdickenbestimmung	23
3	Theoretische Grundlagen	25
3.1	Atomare Eigenschaften von Edelgasen	25
3.2	Festkörpereigenschaften von Edelgasmatrizen	27
3.2.1	Allgemeine Eigenschaften von Edelgasfestkörpern	27
3.2.2	Brechungsindex fester Edelgase	29
3.2.3	Absorptionskoeffizient	30
3.2.4	Elektronische Eigenschaften dotierter und reiner Edelgasfestkörper	32
3.2.5	Elektron-Phonon-Kopplung	37
3.2.6	Matrixpolarisations-Verschiebung	39
3.3	Transportphänomene in Edelgasmatrizen	40

3.3.1	Eindringtiefe des Lichtes	40
3.3.2	Diffusion von Elektronen, Exzitonen und Löchern	40
3.4	Theorie zum Photoelektronenspektrometer	43
3.4.1	Photoemissionsprozeß	43
3.4.2	Drei-Stufen-Modell der Photoemission	44
3.4.3	Bestimmung der Ionisationsenergie	47
3.5	Ionomere	47
3.5.1	Modell	47
3.5.2	Potentialkurven der Edelgas-Edelgas Ionomere	49
3.5.3	Bestimmung der Ionisationsenergie	54
4	Lumineszenzmessungen	58
4.1	Messungen an Edelgasionomeren in Neon oder Argon Matrizen	58
4.1.1	Beschreibung und Identifikation der Emissionen	59
4.1.2	Bestimmung der Ionisationsenergien der Dotierungen	68
4.1.3	Bestimmung der Spin-Bahn- und Unterniveaueaufspaltung der Dotierungen	71
4.1.4	Vergleich der Messungen mit Literaturwerten	73
4.1.5	Abschätzung des Einflusses der Matrix im Vergleich zur Gasphase .	77
4.2	Messungen an Neonionomeren	82
4.2.1	Beschreibung der Emissionen	82
4.2.2	Das Modell	84
4.2.3	Bestimmung der Ionisationsenergie von Neon	88
4.2.4	Untersuchungen zur Diffusion von ionischen Zentren in Neon	91
4.2.5	Berechnung der Interferenzstruktur bei Messungen an Argon in Neon	93
4.2.6	Messungen an D ₂ in Neon	98
4.3	Messungen an Edelgas-Edelmetall Ionomeren	100
4.3.1	Beschreibung und Identifikation der Emissionen	100
4.3.2	Bestimmung der Ionisationsenergien der Dotierungen	104

5 Photoemissionsmessungen	108
5.1 Messungen an Xenon	108
5.2 Messungen an Xenon in Neon	112
6 Vergleich der Ergebnisse	122
6.1 Ionisationsenergie	122
6.2 Bestimmung von V_0	123
7 Zusammenfassung und Ausblick	125
Anhang	128
A Berechnung der Interferenzbedingung	128
B Berechnung der Energieverteilungsbilder (EDI)	129
B.1 Elektronenflugzeit und -geschwindigkeit	130
B.2 Normierung	130
C Bestimmung der Halbwertsbreite	131
Abbildungsverzeichnis	133
Tabellenverzeichnis	136
Literatur	138

1 Einleitung

Ionomere, abgeleitet von „ionized dimer“ sind durch Ionisation eines Bindungspartners erzeugte geladene Moleküle im angeregten Zustand, die strahlend in ihren ionischen Grundzustand zerfallen können.

Ein Ziel bei der Untersuchung ist es, Kombinationen von Substanzen zu finden, die nach Anregung im vakuumultravioletten (VUV) Spektralbereich bei möglichst kurzen Wellenlängen strahlend zerfallen. Der Nutzen liegt bei der Herstellung von möglichst intensiven und hochenergetischen UV-Lasern, die sowohl für die Forschung, als auch für die Industrie von Interesse sind.

Das im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte genaue Studium der Edelgasdimere oder -trimere, der Deuterium-Edelgasdimere oder Edelmetall-Edelgasdimere ist darüber hinaus auch von theoretischem Interesse. Aufgrund der abgeschlossenen Elektronenschalen besitzen die Edelgasdimere einen besonderen Modellcharakter.

Betrachtet man eine einfache Reaktion zwischen zwei Edelgasen, wobei A das mit der größeren und B das mit der kleineren Ionisationsenergie sei, erhält man im einfachsten Fall:



Der untersuchte elektronische Übergang ist ein elementarer Prozess, in dem ein Elektron zwischen den Atomen im Molekül ausgetauscht wird. Vorhandene Potentialkurven erleichtern es, die Emissionen bestimmten Übergängen zuzuordnen und die Ionisationsenergien zu bestimmen.

Wir verwenden zur Untersuchung der Ionomere die Matrixisolationsspektroskopie. Das heißt, die Dotierungen werden in so kleinen Konzentrationen in eine Edelgasmatrix dotiert, daß sie isoliert vorliegen. Man verwendet Edelgasmatrizen, da sie aufgrund der Abgeschlossenheit der Elektronenschalen chemisch inert und aufgrund ihrer großen Bandlücke bis in den VUV-Bereich transparent sind. Sie bilden somit die Grundlage für unsere Lumineszenzuntersuchungen. Dabei werden die Proben unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) auf einen tiefkalten Probenhalter aufgedampft. Dies gewährleistet, zum einen, daß man möglichst saubere Matrizen ohne Verunreinigungen durch Restgase herstellt, zum anderen, daß sich die Dotierungen bei der Messung im Schwingungsgrundzustand befinden. Ferner erhält man durch die Durchführung der Experimente im UHV die Möglichkeit der fensterlosen Ankopplung an den Speicherring und somit eine variable Lichtquelle bis in den höherenergetischen VUV-Bereich.

Dies ermöglicht es, erstmals den Entstehungsprozesses der Ionomere zu studieren, wurden doch bisher nur unselektive Anregungsmethoden, wie zum Beispiel Stoßanregung mit Elektronen, Elektronen- oder Gasentladungen zur Anregung verwendet [TYF75]. Ferner interessieren wir uns für die entstehenden Emissionen, die beim Übergang in den ionischen Grundzustand entstehen.

Durch die Aufnahme von Anregungsspektren wird es erstmals möglich, den ersten Schritt in Formel 1.1 nachzuweisen. Erst dies erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Emissionen.

Betrachtet man noch einmal den Reaktionsprozeß in Formel 1.1, so stellt man fest, daß man durch den Nachweis der Emissionen bei verschiedenen Anregungsenergien die Möglichkeit hat, ohne den Nachweis des Elektrons den Ionisationsprozeß zu untersuchen und damit die Ionisationsenergien der Ionomere zu bestimmen. Dies ermöglicht es, ohne auf Aufladung Rücksicht nehmen zu müssen, an einer dicken Schicht die Ionisationsenergie zu messen. Diese Ergebnisse können dann mit von uns durchgeführten Photoemissionsmessungen verglichen werden.

Die Bestimmung des Ursprungs von Fluoreszenzbanden, die man in dotierten Neonmatrizen beobachtet hat, stellt eine besondere Herausforderung dar. So wurden zum Beispiel UV-Emissionen von D_2 in Neon untersucht [SSG94], die wegen der integralen Anregung mit einem Elektronenstrahl nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Hier sollen Anregungsspektren Abhilfe schaffen. Insbesondere konnten Messungen an vergleichbaren Emissionen von Edelgasen in Neon eine eindeutige Zuweisung der beobachteten Emissionen ermöglichen.

In Kapitel 2 wird das Experiment vorgestellt, dabei wird insbesondere auf den neuen Spex-Monochromator und das Photoelektronenspektrometer eingegangen. Ferner werden hier die Meßelektronik, die Meßmethoden und die Probenpräparation ausführlich beschrieben. Die wesentlichen zum Verständnis der durchgeführten Messungen benötigten theoretischen Grundlagen finden sich in Kapitel 3. Die durchgeführten Lumineszenzmessungen werden in Kapitel 4 vorgestellt. Dabei wird zwischen Edelgas-Edelgas, Edelgas-Neon sowie D_2 -Neon und Edelgas-Edelmetall Ionomeren unterschieden. Von besonderem Interesse sind hier, neben den Emissionsenergien, die aus den Ionomeren bestimmten Ionisationsenergien, die es in Kombination mit Potentialkurven erlauben, die Werte für eine einfache Dotierung in der Matrix zu berechnen. In Kapitel 5 werden die Photoemissionsmessungen an Xenon und Xenon in Neon vorgestellt. Ein Vergleich der mit Lumineszenz und Photoemission gemessenen Ionisationsenergien findet sich in Kapitel 6.

2 Experiment

2.1 Experimentelle Anforderungen

Wir wollen mit der Methode der Matrixisolationsspektroskopie elektronische Übergänge und Ionisationsenergien von Ionomeren mit Hilfe der dabei entstehenden Lumineszenz bestimmen und mit Photoemission Ionisationsschwellen messen. Dazu untersuchen wir Edelgasmatrizen, in die ein oder zwei weitere Edelgase, ein Edelgas mit einem Edelmetall oder Deuterium dotiert ist.

Ausgehend von den Energien, die nötig sind um Iomere zu erzeugen und zu charakterisieren, braucht man eine Lichtquelle variabler Energie, die in der Lage ist, den gesamten Energiebereich der Ionisationsenergien von Edelgasen von 9-22 eV abzudecken. Des weiteren ist es zur Charakterisierung der Metallproben hilfreich, mit Transmissionsmessungen die Isolation der zugefügten Metallatome zu prüfen. Die Anregungsenergien der Edelmetalle liegen in einem Energiebereich von etwa 4-9 eV. Dies bedeutet man braucht zur selektiven Anregung einzelner Zustände eine variable Anregungsquelle, die den gesamten VUV (Vakuum-Ultraviolet)-Bereich überdeckt. Diese Voraussetzungen sind im Moment nur an Synchrotronstrahlungsquellen erfüllt.

Die Matrixisolationsspektroskopie an tiefkalten Edelgasen bietet eine hervorragende Methode die Iomere zu untersuchen, da durch die Matrixisolation eine zur Messung ausreichende Konzentration stabil und reproduzierbar erzeugt werden kann. Des weiteren ist darauf zu achten, daß die verwendeten Gase und Metall die nötige Reinheit haben und daß diese bei deren Präparation nicht unnötig verunreinigt werden, da besonders Verunreinigungen durch atmosphärische Gase schon bei kleinen Konzentrationen zu starken Emissionen führen. Die verwendeten Metalliegel und Edelmetalle sollten ausreichend entgast werden, da sie oft starke CO-Emissionen zeigen. Die Emissionen der Verunreinigungen liegen meist im für die Messung relevanten Energiebereich. Diese Umstände erfordern Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) Bedingungen, da nur so die hohen Anforderungen an die Reinheit der Proben erfüllt werden können.

Um die Emissions- bzw. Ionisationsenergien der ionischen Zustände zu bestimmen, benötigt man Detektoren, die Lumineszenzlicht nachweisen. Das heißt Lumineszenz-Detektoren, möglichst mit einer schnellen Zeitauflösung, die vom VUV bis in den infraroten Spektralbereich empfindlich sind und zusätzlich ein Photoelektronenspektrometer zum Nachweis der Ionisationsschwellen der Edelgase. Damit eng verbunden ist die gesamte Nachweiselektronik, die in Verbindung mit einer Rechnersteuerung die Durchführung verschiedener Meßmethoden erst ermöglicht.

Besonders hohe Anforderungen stellt die Photoemission, da sie als oberflächenempfindliche Meßmethode stark auf Verunreinigungen reagiert, die bei tiefkalten Proben durch die hohe Pumpleistung des auf die Temperatur des flüssigen Heliums gekühlten Kryostaten leicht auf der Probenoberfläche kondensieren.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die sorgfältige Konstruktion eines Probenhalters und des Elektronenspektrometers, da hier elektronische Aufladung unbedingt zu vermeiden ist. Insbesondere sollte man einen metallischen Probenhalter verwenden, der plan ist und

parallel zu den Blenden der Elektronenoptik ausgerichtet werden kann. All diese Voraussetzungen wurden am HIGITI (**H**igh **I**ntensity)-Experiment realisiert, wo auch alle Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Die wesentlichen Elemente der Apparatur und Probenpräparation werden im Folgenden beschrieben.

2.2 Apparatur

Dieses Kapitel soll den HIGITI-Meßplatz beschreiben. Dabei sollen insbesondere die neuen und veränderten Analysatoren vorgestellt werden. Hierzu gehören der Spex-Monochromator und das von J. They [The97] zum Photoelektronenspektrometer umgebaute Flugzeitspektrometer [Alb93]. Ausführliche Beschreibungen des prinzipiellen Aufbaus der Apparatur und der Beamline finden sich bereits in den Arbeiten [HSZ78, Raa89, Zim91, Kra92] sowie [Moe96]. Der heutige Aufbau ist schematisch in Abbildung 2.1 gezeigt.

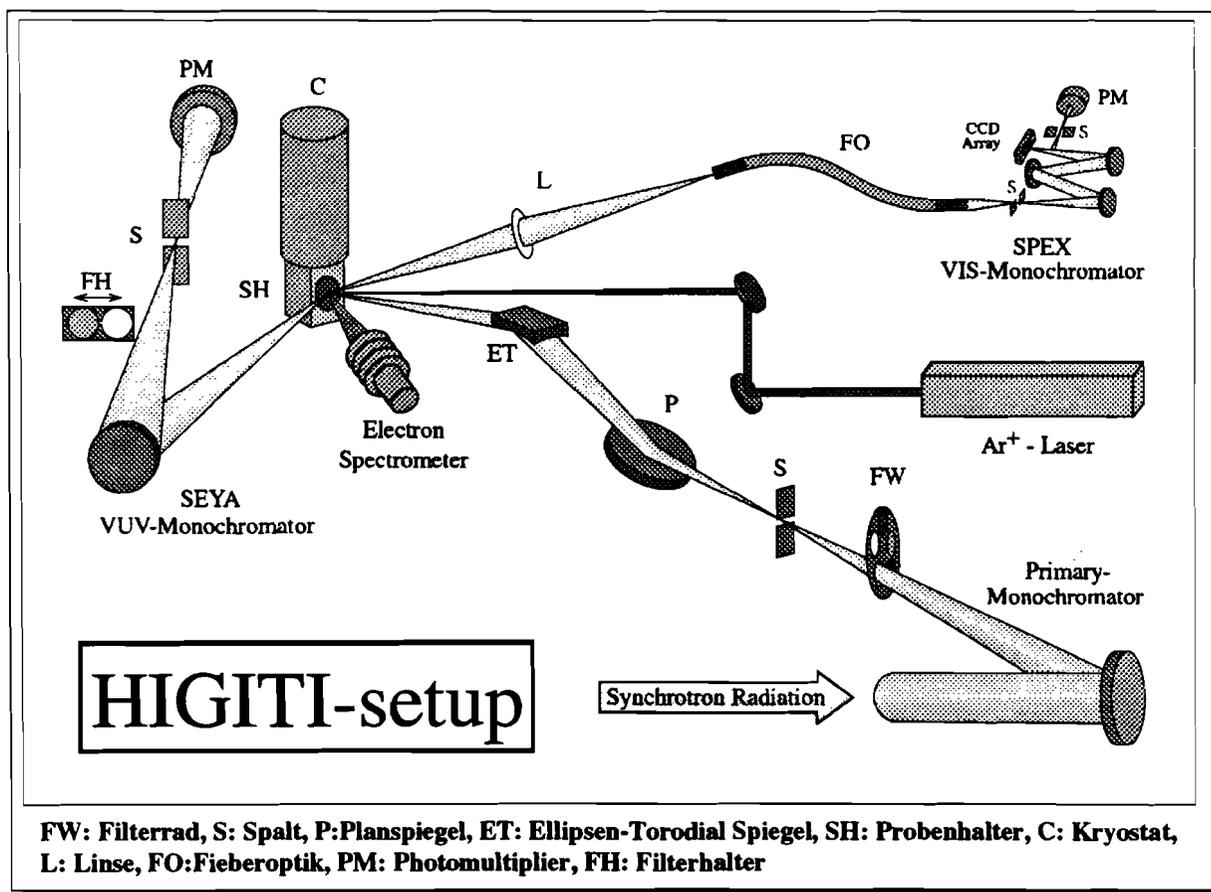


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des HIGITI-Experiments.

Die Synchrotronstrahlung wird mit Hilfe des Primärmonochromators monochromatisiert und auf den Probenhalter am Ende des Kryostaten abgebildet. Von dort wird das Lumineszenzlicht je nach Energiebereich mit einem der beiden Sekundärmonochromatoren und das reflektierte Licht mit einem Photomultiplier nachgewiesen. Die entstehenden Elektronen können mit dem Elektronenspektrometer nachgewiesen werden.

Bei der Probenkammer handelt es sich um eine auf 100 °C ausheizbare UHV-Kammer die von einer Turbomolekularpumpe (Balzers, TPU 240, 240 l/s N₂) und einer Kryopumpe (CTI-Cryogenics, Cryo-Torr 8, 1500 l/s N₂) auf 10⁻¹⁰ mbar evakuiert wird.

Zur Probenpräparation steht ein UHV-Gaseinlaßsystem zur Verfügung. Das Gas wird über ein Aufdampfrohrchen zu dem tiefkalten Probenhalter geleitet und dort aufgefroren. Des weiteren steht ein Evaporator zur Verfügung, mit dessen Hilfe durch Kokondensation Metalle in die Proben eingelagert werden können. Ein Goldofen ermöglicht es unter UHV-Bedingungen eine frische Goldschicht auf den Probenhalter zu dampfen, was insbesondere für Photoemissionsmessungen wichtig ist. Die wesentlichen Teile der Apparatur und Beamline werden im folgenden beschrieben.

2.2.1 Anregungsquelle und Beamline

Als Anregungsquelle dient die Synchrotronstrahlung des Positronenspeicherrings Doris III am Hasylab (**H**amburger **S**ynchrotronstrahlungslabor) bei Desy (**D**eutsches **E**lektronen **S**ynchrotron). Im Gegensatz zu anderen Strahlungsquellen, wie Lasern oder Entladungslampen, deckt die Synchrotronstrahlung den gesamten Bereich vom Infraroten- bis zum harten Röntgenbereich ab. Mit Hilfe eines geeigneten Monochromators läßt sich daraus der gewünschte Anregungsenergiebereich auswählen und nahezu beliebig durchstimmen. Weitere große Vorteile sind die aufgrund des Entstehungsprozesses wohldefinierte Zeitstruktur, die hochgradige Kollimation und Polarisation der Synchrotronstrahlung bei guter Konstanz der Strahlage und hoher Intensität. Die Intensität fällt exponentiell mit einer Halbwertszeit von deutlich über acht Stunden ab. Da auch im Speicherring UHV-Bedingungen herrschen, ist ein fensterloses Ankoppeln an ein UHV-Experiment möglich. Dies verhindert Intensitätsverluste und ermöglicht Anregungsenergien im VUV-Bereich. Die Synchrotronstrahlungsquelle der Beamline besteht aus dem Mini-Wiggler (W3), der zwischen zwei Ablenkmagneten untergebracht ist [Gür84, Gür86].

Die Synchrotronstrahlung wird von einem Planspiegel um 30° horizontal abgelenkt und ohne Eintrittsspalt auf das Gitter des Primärmonochromators geleitet. Das Gitter bildet den 42 m entfernten Quellpunkt auf den etwa 1 m entfernten Austrittsspalt ab. Dies entspricht der modifizierten Wadsworth-Montierung [SS67]. Zwischen Gitter und Austrittsspalt befinden sich Filter und eine Lochblende, welche die Intensität um einen Faktor 10 reduzieren kann. Von dort wird die monochromatisierte Synchrotronstrahlung von einem Planspiegel um 23.5° vertikal und um 10° horizontal abgelenkt und dann über einen Ellipsen-Toroid-Spiegel bei einem Abbildungsverhältnis von 1:1 auf die Probe am Ende eines Kryostaten fokussiert. Die Größe des Fokus beträgt 100 x 100 µm² bei einer Auflösung von 0.03 nm. Zwischen den beiden letzten Spiegeln befindet sich ein Abschwächer, der

einfach aus mehreren Schichten eines feinen Gitters besteht und die Intensität bei Photoemissionsexperimenten noch einmal um einen Faktor 1000 abschwächen kann. Ein MgF_2 -Fensterventil zwischen Beamline und Probenkammer erlaubt es, im geschlossenen Zustand Messungen bei schlechten Druckverhältnissen durchzuführen, wie zum Beispiel beim Aufdampfen von Proben. Das Abbildungsverhältnis vom Quellpunkt auf den Austrittsspalt beträgt $1/37$. Dies ermöglicht eine Auflösung von bis zu 0.03 nm. Damit die Fokussierung ortsfest gehalten werden kann, wird die wellenlängenabhängige Fokallänge durch eine exzentrische Drehung des Gitters ausgeglichen. Die Daten des verwendeten Monochromators finden sich in Tabelle 2.1.

Primärmonochromator	
Typ	modifizierte Wadsworth-Montierung
Wellenlängenbereich	30-250 nm (5-40 eV)
Auflösung	0.03-1 nm
Gitter	1200 l/mm, Blaze 120 nm, Al + MgF_2
Fokallänge	1140 mm
Akzeptanz	$1.6 \times 1.6 \text{ mrad}^2$

Tabelle 2.1: Technische Daten des Primärmonochromators.

In Abbildung 2.2 ist das direkte Spektrum am HIGITI-Experiment dargestellt. Gezeigt wird die Intensität in Photonen/Sekunde/Wellenlängenintervall aufgetragen über die Wellenlänge in nm. Man erkennt deutlich, daß die Anregungswellenlänge in einem Bereich zwischen 60 nm und 230 nm mit einem deutlich ausgeprägten Maximum um 140 nm optimiert ist. Dieser Bereich ist ideal zur Anregung und einfachen Ionisation der meisten Substanzen.

Transmissionsbereiche von Filtern in nm					
Zinn	Indium	LiF	MgF	Quarz	BK7
50-65	70-110	>104	>110	>160	>280

Tabelle 2.2: Transmissionsbereiche von Filtern.

Die oben erwähnten Filter ermöglichen es, bestimmte Wellenlängenbereiche zu selektieren, insbesondere um Anregungen höherer Ordnung zu unterdrücken. Tabelle 2.2 gibt den Transmissionsbereich der einzelnen Filter an. Die Wirkung einzelner Filter auf das direkte Spektrum kann der Doktorarbeit von M. Kraas [Kra92] entnommen werden.

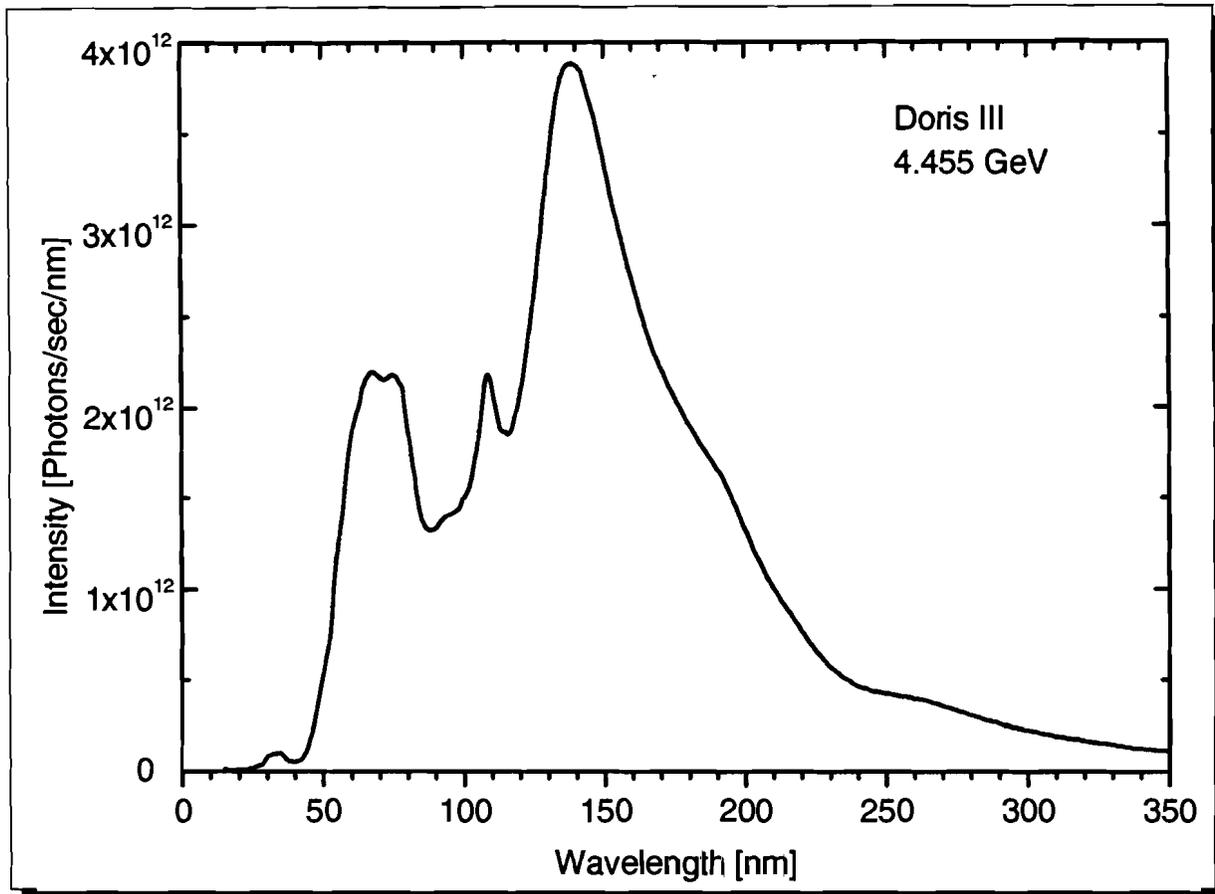


Abbildung 2.2: Direktes Spektrum am HIGITI-Experiment.

2.2.2 Lumineszenznachweis

An der Probenkammer befinden sich jeweils eine Apparatur für den Lumineszenznachweis im VUV-Bereich und im UV-IR-Bereich. Diese ermöglichen es das von der Probe kommende Licht spektral zu zerlegen und somit zu analysieren. Für den VUV-Bereich wird ein Seya-Namioka-Monochromator verwendet. Dieser ist für einen Wellenlängenbereich von 30 bis 300 nm ausgelegt. Er steht um 90° zum einfallenden Strahl gedreht. Die Dispersionsebene liegt senkrecht zur einfallenden Strahlung und benutzt den Leuchtfleck auf der Probe als Eintrittsspalt. Dies macht die Auflösung abhängig von der Fokusgröße und damit von der Auflösung des Primärmonochromators. Ein Austrittsspalt erlaubt es, die Auflösung zwischen 0.25 und 15 nm zu variieren. Vor dem Austrittsspalt sitzt ein Filterhalter (FH) mit einem Quarz- und einem LiF-Fenster, die es ermöglichen höhere Ordnungen des emittierten Lichtes zu eliminieren (Tabelle 2.2). Hinter dem Austrittsspalt befindet sich ein Channelplate-Detektor. Dieser hat ein MgF_2 -Eintrittsfenster, welches den Nachweisbereich auf Wellenlängen oberhalb 110 nm reduziert.

Um 45° auf die andere Seite vom einfallenden Strahl gedreht befindet sich der neue Lu-

mineszendetektor für den UV-IR-Bereich. Wir verwenden einen Spex-Monochromator. Er erlaubt es, Licht vom UV- bis in den Infraroten-Bereich (250-1080 nm) zu detektieren. Das Licht wird von der Probe im Vakuum unter streifendem Winkel mit einer MgF_2 Fokussierlinse (L), auf das Ende eines Lichtleiters (FO) außerhalb des Vakuums fokussiert. Dieser leitet das Licht über eine Quarzlinse auf den Eintrittsspalt des Spex-Monochromators. Vor der Quarzlinse befindet sich ein Filterhalter in den verschiedene

Sekundärmonochromatoren				
	Seya (VUV)	Spex (UV-IR)		
Gitter	1200 l/mm	1200 l/mm	100 l/mm	
Blaze	150 nm	500 nm	450 nm	
Wellenlängenbereich	30-300 nm (4-40 eV)	250-1080 nm (1.1-5 eV)	250-1080 nm (1.1-5 eV)	
Dispersion	2.3 nm/mm	3.1 nm/mm	37.2 nm/mm	
Auflösung	0.25-15 nm	0.1-6 nm	1-72 nm	
F-Nummer	1:6.6	1:2	1:2	
CCD-Spektralbereich		80 nm	1000 nm	
Detektor Typ	Channelplate Hamamatsu MCP 1645 U-09	Photomultiplier Hamamatsu R 943-02	Detektor Typ	CCD-Array Tektronics (SITE)
Kathode	Bialkali	GaAs (Cs)	Pixelgröße	24x24 μm
Fenster	MgF_2	Quarz	Fenster	Quarz
Spannung	3 kV	2 kV	Format[Pixel]	1100x330
Verstärkung	10^6	$5 \cdot 10^5$	Sättigung	$1 \cdot 10^6 e^-$
Zeitauflösung	0.24 ns	< 2 ns	Wellenlängenbereich	250-1200 nm (1-5 eV)
Wellenlängenbereich	110-600 nm (2-11 eV)	160-930 nm (1.3-7.7 eV)	Dunkelladung	< 10^{-4}
Dunkelpulse	40	1 (-20°)	Dunkelladung	
[/sec]			[e⁻/Pixel/sec]	(-70 bis -130°)

Tabelle 2.3: Technische Daten der Sekundärmonochromatoren.

Filter gesteckt werden können. Der Eintrittsspalt des Spex-Monochromators wird über einen konkaven Spiegel auf eines der beiden Gitter im 2-fach Gitterhalter und von dort über einen weiteren planen Spiegel entweder auf den stickstoffgekühlten CCD-Chip hinter einem Shutter oder über einen zusätzlichen planen Ablenkspiegel auf den Austrittsspalt zu einem peltiergekühlten Photomultiplier abgebildet. Die Kühlung ist notwendig, um die Dunkelpulse zu minimieren. Der Zweifachgitterhalter ermöglicht durch Wechseln der Gitter bei verschiedenen Auflösungen und mit der CCD-Kamera in zwei Spektralbereichen Spektren aufzunehmen. Die Bereiche betragen beim 1200 l/mm Gitter 80 nm bei einer Auflösung von 0.1 bis 6 nm und beim 100 l/mm Gitter 1000 nm bei einer Auflösung von

1 bis 72 nm.

Der Spex-Monochromator ist voll fernsteuerbar, somit ist es möglich auf Knopfdruck ohne Nachjustierung durch Einfahren eines Spiegels in den Strahlengang zwischen den beiden Detektoren zu wechseln, zwischen zwei installierten Gittern zu wählen oder die Größe von Ein- und Austrittsspalt und damit die Auflösung zu ändern.

Der CCD-Chip ermöglicht es, Spektren in einem Bereich von 250 bis 1080 nm aufzunehmen. Zur Aufnahme eines CCD-Spektrums sind typischerweise Belichtungszeiten von 300 Sekunden nötig. Dabei wird das von den Gittern spektral zerlegte Licht orts aufgelöst gemessen, indem es verschiedenen Pixeln des CCD-Chips zugeordnet wird. Die Pixel können einzeln ausgelesen und von der Meßsoftware zu einem Spektrum aufaddiert werden. Die Messung der einzelnen Pixel ermöglicht es, Höhenstrahlungsquanten, welche nicht softwaremäßig aus dem Spektrum gefiltert werden konnten, zu erkennen und aus den Spektren zu beseitigen. Ferner kann mit Hilfe eines CCD-Bildes der einzelnen Pixel der Monochromator und die CCD-Kamera optimiert werden. Man erkennt in den Aufnahmen deutlich, ob die Dispersionsebene verschoben ist, ob der Lichtleiter richtig einjustiert ist, oder ob der CCD-Chip waagrecht zur Dispersionsebene ausgerichtet wurde und kann dies gegebenenfalls ändern.

Die spektrale Eichung von Monochromator und CCD-Kamera wird mit Hilfe der Quecksilberlinien der Leuchtstoffröhren der Deckenbeleuchtung durchgeführt. Da es für die Eichung schwierig ist, die optischen Elemente zu verschieben, wurden dazu in der verwendeten LabVIEW-Software Eichparameter eingeführt, die die Eichung festlegen. Dies muß individuell für beide Detektoren und beide Gitter geschehen, wobei man mit dem Photomultiplier beginnen muß, da dieser jeweils mit einem Offset zur festeingestellten Wellenlänge des Monochromators geeicht wird. Die CCD-Kamera wird einfach durch verschieben des mittleren Pixels in der CCD-Software geeicht.

Der Photomultiplier am zweiten Ausgang des Spex-Monochromators wird im wesentlichen zur Aufnahme der zeitlichen Struktur der Emissionen verwendet. Seine Empfindlichkeit ist bedeutend kleiner als die der CCD-Kamera, und sein Wellenlängenbereich reicht nur bis etwa 930 nm. Damit wären einige interessante Messungen dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Weitere Daten der beiden Monochromatoren und der verwendeten Detektoren finden sich in Tabelle 2.3.

Transmission Mit Hilfe eines kleinen Goldspiegels, der zwischen dem Verdampfer und dem Seya-Monochromator angebracht ist, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, kann das von der Probenunterlage reflektierte Licht auf ein Glasfenster geleitet werden. Dort wird es im Vakuum durch eine Natriumsalizilat-Beschichtung in sichtbares Licht umgewandelt und dann außerhalb der Probenkammer über das analoge Signal eines Photomultipliers XP2020 nachgewiesen. Dieses Signal dient hauptsächlich zur Schichtdickenbestimmung beim Aufdampfen der Proben oder zur Aufnahme von Transmissionsmessungen an metalldotierten Proben.

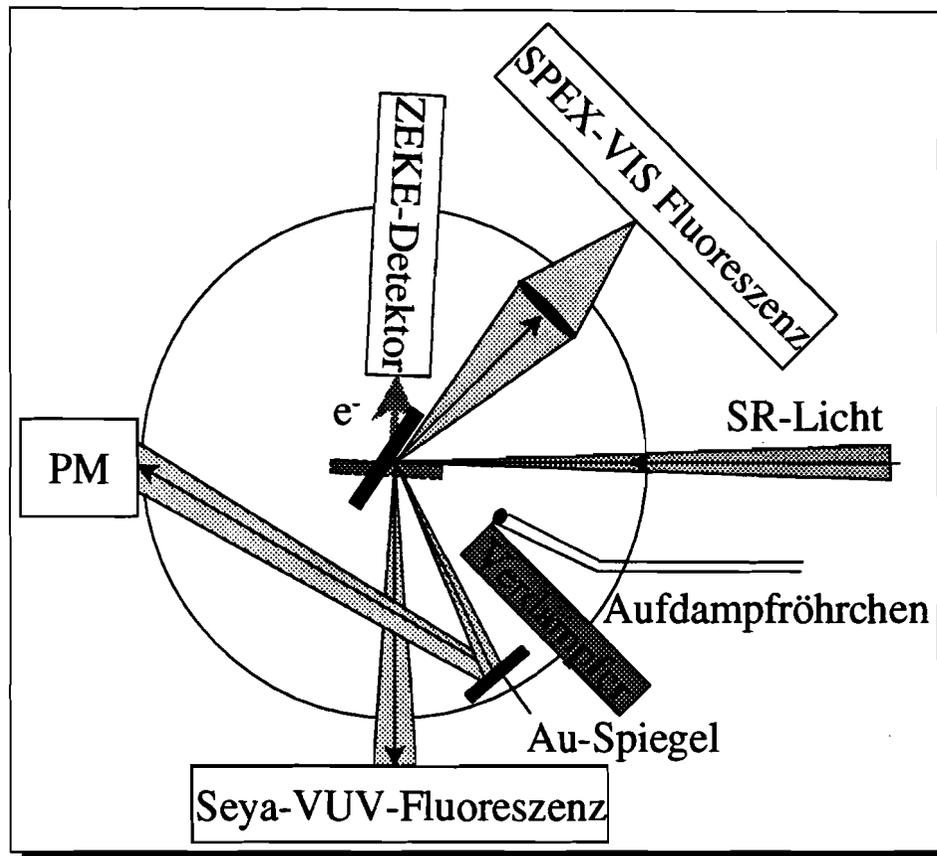


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Licht- und Elektronenwege in der Probenkammer.

2.2.3 Photoelektronenspektrometer

Das Photoelektronenspektrometer wurde von J. They im Rahmen seiner Diplomarbeit [The97] aufgebaut. Als Grundlage diente ein von C. Alberti [Alb93] gebautes Elektronenflugzeit- oder TOF- (Time of Flight) Spektrometer. Durch Anfügen eines Blendensystems, welches man auf unterschiedliche Potentiale legen kann, wurde das Spektrometer für den Nachweis von 0 eV Elektronen umgebaut. Das Blendensystem ist notwendig um die auf den Detektor beschleunigten Elektronen mit einer höheren Transversalgeschwindigkeit zu diskriminieren. Damit weist man fast ausschließlich Elektronen nach, die eine sehr niedrige kinetische Energie haben und nur durch die angelegte Zugspannung auf den Detektor beschleunigt werden. Elektronen, die eine kinetische Anfangsenergie haben und den Detektor erreichen, können durch zeitliche Diskriminierung erkannt und beseitigt werden. Detektiert man im entsprechenden Zeitfenster nur Elektronen mit 0 eV kinetischer Energie bei Variation der Anregungsenergie, spricht man auch von einem 0-eV- oder ZEKE- (Zero kinetic Energy) Detektor. Grundsätzlich ist unser Photoelektronenspektrometer durch Messen der Flugzeit der Elektronen auch in der Lage Elektronen beliebiger kinetischer Energie nachzuweisen.

Der Aufbau des Photoelektronenspektrometers ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Die Elektronen können durch ein angelegtes positives Feld auf das Blendensystem zu beschleunigt werden. Das Blendensystem hat die Aufgabe ein homogenes Feld zu erzeugen. Die Spannungen an den einzelnen Blenden werden mit Hilfe eines Spannungsteilers, der aus vakuumtauglichen Widerständen besteht, eingestellt. Die angelegte Spannung kann variiert werden. Hinter dem Blendensystem folgt eine potentialfreie Driftstrecke, welche ursprünglich die Driftstrecke des TOF-Spektrometers war. Am Ende dieser Driftstrecke folgt ein Gitter, hinter dem die Elektronen mit einigen hundert Volt auf das erste von zwei Microchannelplates der Firma Hamamatsu beschleunigt werden. Hinter dem zweiten Channelplate folgt eine Anode, die den entstehenden Strompuls an die Auswertelektronik weiterleitet.

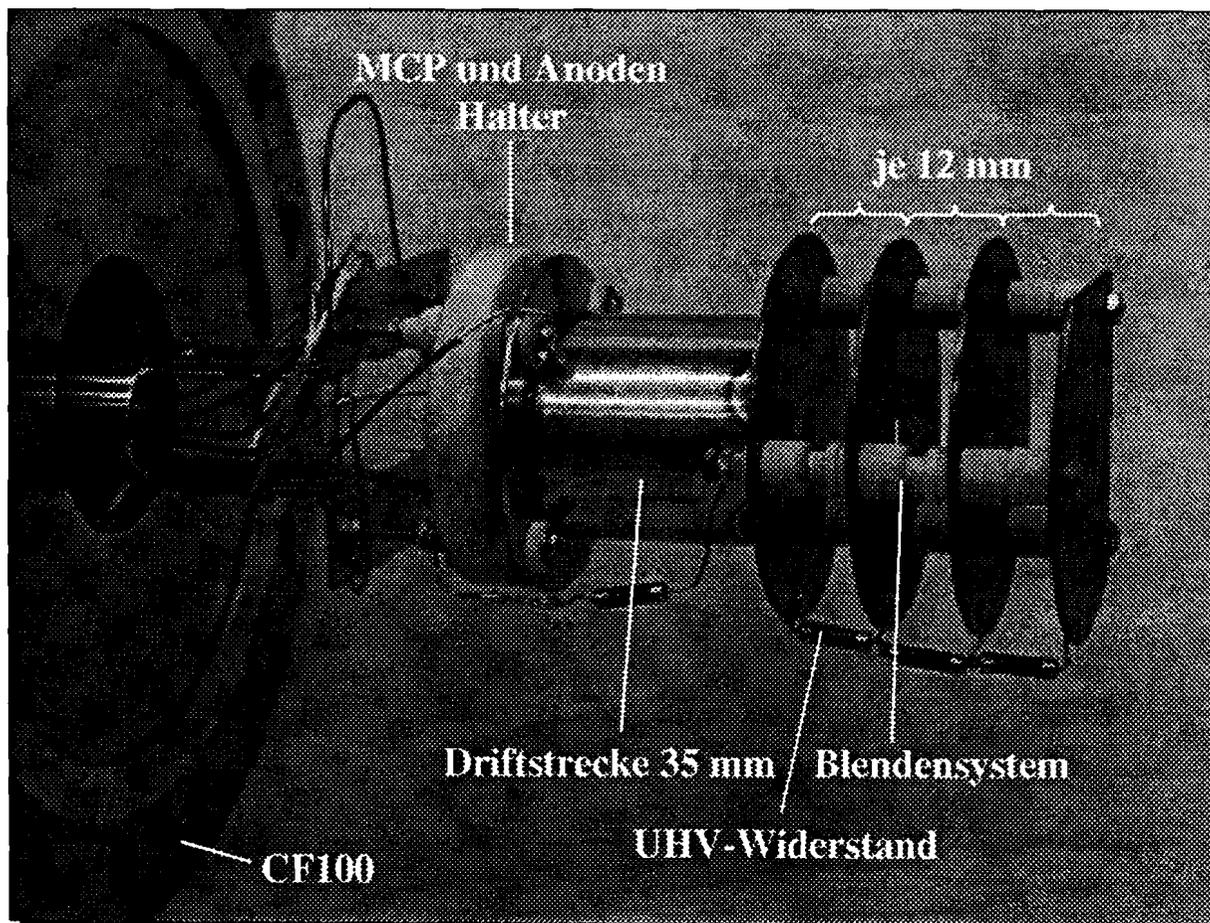


Abbildung 2.4: Bild des Photoelektronenspektrometers.

Ein Channelplate, wie in Abbildung 2.5 dargestellt, besteht aus einer Keramik die von dünnen Kapillaren mit einer hochohmigen Metallbeschichtung durchzogen ist. Legt man eine Spannung an, erhält man einen kontinuierlichen Spannungsabfall in den Kapillaren von einer Seite auf die andere. Trifft ein Elektron auf die Wand einer Kapillare (siehe

Abbildung 2.5 rechts), löst es dort sekundäre Elektronen aus, die durch das verbleibende Feld wiederum auf eine in Flugrichtung des ursprünglichen Elektrons befindliche Stelle der Kapillare beschleunigt werden und dort Elektronen auslösen und sich so verstärken. Durch die entstehende Elektronenlawine erreicht man eine Verstärkung, die es erlaubt einzelne Elektronen nachzuweisen.

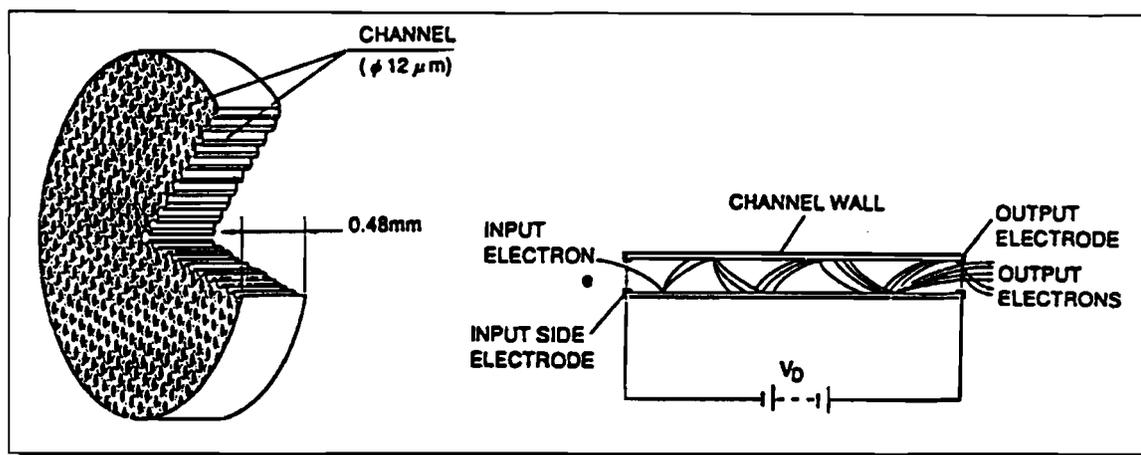


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Microchannelplates (links) und eines einzelnen herausvergrößerten Kanals (rechts) nach [Tec91].

Der entstehende Strompuls wird dann einen Kondensator von der Anodenhochspannung entkoppelt und mit der Nachweiselektronik gemessen. Ein wichtiger Faktor hierbei ist, daß jede zur Verstärkung benutzte Kapillare des Channelplates eine Totzeit im Millisekundenbereich hat. Diese Zeit wird benötigt, um Elektronen in der Metallbeschichtung zu ersetzen. In der Praxis ist es unbedingt erforderlich, die primäre Intensität der Synchrotronstrahlung um einige Zehnerpotenzen abzusenken, da man sonst wegen der sehr hohen Empfindlichkeit den linearen Bereich des Detektors verläßt. Dazu steht das oben erwähnte Maschengeflecht zur Verfügung, welches die Primärintensität um etwa einen Faktor 1000 verkleinert. Weitere Details finden sich in den Diplomarbeiten von C. Alberti und J. They [Alb93, The97]. Ein großer Vorteil unseres Spektrometers im Gegensatz zu herkömmlichen Photoelektronenspektrometern, welche durch Änderung der Retardierungsspannung eines Linsensystems die kinetische Energie selektieren und alle anderen Elektronen vernachlässigen, ist, daß wir in der Lage sind alle auf den Detektor treffenden Elektronen mit den unterschiedlichsten kinetischen Energien über die unterschiedlichen Flugzeiten nachzuweisen. Damit verkürzt sich die Meßzeit und die Aufladung bei Messung an isolierenden Proben, wie den Edelgasen.

2.3 Meßmethode

Die Nachweiselektronik ermöglicht es, mit einer Vielzahl verschiedener Meßmethoden Spektren aufzunehmen. Im folgenden wird auf die einzelnen Meßmodi eingegangen.

2.3.1 Lumineszenzspektroskopie

Bei der Lumineszenzspektroskopie wird Energie in Form von Licht einer bestimmten Wellenlänge sowohl zur Anregung benutzt ($h\nu$), als auch als Folge der Anregung eines bestimmten elektronischen Zustandes in Form von Lumineszenzen spektral zerlegt nachgewiesen ($h\nu'$).

Emissionsspektrum: $I = I(\cdot, h\nu')$

Bei den Emissionsspektren muß man zwischen zwei unterschiedlichen Meßmodi unterscheiden. Unter Verwendung der CCD-Kamera handelt es sich um eine einfache orts aufgelöste Analyse des Fluoreszenzlichtes. Dabei wird das Gitter des Monochromators auf eine feste Wellenlänge eingestellt und das dadurch spektral zerlegte Fluoreszenzlicht durch die unterschiedliche Beugung der verschiedenen Wellenlängen spektral zerlegt auf den CCD-Chip abgebildet. Die erhaltene Ortsinformation wird dann in eine Wellenlängeninformation umgewandelt. Ein Spektrum wird mittels Belichtung über einen längeren Zeitraum integral aufgenommen.

Verwendet man einen lichtempfindlichen Detektor ohne Ortsauflösung, kann man durch eine strahlstromnormierte Aufnahme vom Einzelintensitäten beim Durchfahren der Wellenlänge des Sekundärmonochromators ein Emissionsspektrum aufnehmen.

Anregungsspektrum: $I = I(\cdot, h\nu)$

Bei Anregungsspektren wird durch Verfahren des primären Monochromators die Anregungsenergie $h\nu$ der Synchrotronstrahlung variiert und das dabei entstehende Lumineszenzlicht bei einer festen Emissionsenergie mit Hilfe eines sekundären Monochromators detektiert.

Transmissionsspektrum: $I = I(\cdot, h\nu)$

Ein Transmissionsspektrum ermöglicht es, die absorbierte Intensität der primären Strahlung zu messen. Dazu wird, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, in Reflexionsstellung das an der Probenunterlage reflektierte Licht, das zweimal die Probe durchlaufen hat mit einem Detektor bei verschiedenen Anregungsenergien nachgewiesen.

CCD-Anregungsscan: $I = I(\cdot, h\nu', h\nu)$

Der CCD-Anregungsscan ermöglicht die Aufnahme einer Matrix aller Emissions- und Anregungsspektren. Dabei wird die Anregungsenergie durchgeföhren und für jede Anregungsenergie ein CCD-Emissionsspektrum aufgenommen. Sinnvoll ist es diese Methode im Bereich der Infrarotemissionen einzusetzen, da dort die Quantenausbeute der Photomultiplier eine Messung bei vernünftiger Statistik unmöglich macht.

2.3.2 Photoemissionsspektroskopie

Zur Aufnahme von Photoemissionsspektren stehen mehrere Modi zur Verfügung. Diese sind im folgenden erklärt.

EDC (Energy Distribution Curve): $I = I(\cdot, E_{\text{kin}})$

Bei einem EDC-Spektrum wird bei konstanter Anregungsenergie $h\nu$ die Intensität der

Photoelektronen für verschiedene kinetische Energien aufgenommen. Wir messen die Energie als Flugzeit in unserem Time of Flight Photoelektronenspektrometer. Dies ermöglicht es, im Single-Elektron-Counting-Mode ein EDC-Spektrum unter Berücksichtigung aller in den Detektor einfallenden Elektronen mit den unterschiedlichsten kinetischen Energien schnell als Einzelmessung aufzunehmen. Hieraus resultiert bei Verwendung einer festen Anregungsenergie eine gemischte Information über Anfangs- und Endzustände. Diese unterscheiden sich durch den Betrag der Anregungsenergie $h\nu$.

Des Weiteren werden hier zwischen Messungen mit und ohne angelegter Zugspannung unterschieden. Im zweiten Fall handelt es sich um einen Spezialfall, die sogenannte Time of Flight oder TOF-Spektroskopie, bei der die Flugzeit direkt in die kinetische Energie umgerechnet werden kann. Zum Nachweis von Elektronen mit einer kinetischen Energie $E_{\text{kin}}=0$ eV ist eine Zugspannung jedoch unerlässlich.

CFS (Constant Final State): $I = I(\cdot, h\nu)$

Erhält man Photoemissionsmaxima für konstante kinetische Energie, bleibt der Endzustand erhalten. Der während der Messung zu variierende Parameter ist die Anregungsenergie $h\nu$.

Ein Sonderfall der CFS-Spektroskopie ist die sogenannte **Zero kinetic Energie** ZEKE-Spektroskopie, bei der Elektronen mit einer kinetischen Energie $E_{\text{kin}}=0$ eV spektroskopiert werden. Dazu ist es notwendig, die Elektronen, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, mit einer angelegten Spannung auf das Spektrometer zu beschleunigen.

CIS (Constant Initial State): $I = I(\cdot, E_{\text{kin}}, h\nu)$

Für dieses Photoemissionsverfahren gilt, daß die Energiedifferenz zwischen Anregungsenergie und kinetischer Energie des nachgewiesenen Elektrons $E_{Th}=h\nu-E_{\text{kin}}$ konstant ist. Folglich wird hier die unbesetzte Endzustandsdichte spektroskopiert und somit der Anfangszustand konstant gehalten. Im Grenzfall für $E_{\text{kin}}=0$ erhält man die Schwellenenergie für die Ionisation E_{Th} .

EDI (Energy Distribution Image): $I = I(\cdot, E_{\text{kin}}, h\nu)$

Da die Aufnahme einzelner Spektren nur ungenügende Informationen liefert, haben wir ausschließlich EDIs aufgenommen. Diese bestehen aus einer Vielzahl von EDCs, welche beim Durchfahren der Anregungsenergie aufgenommen wurden. Daraus resultiert eine Matrix vom Meßergebnissen, aus der man, wie in Abbildung 2.6 dargestellt, alle anderen Spektren extrahieren kann. Ferner ermöglicht es ein solches Spektrum nach Umrechnung in Energien anhand der Steigung der CIS-Intensitätsmaxima und des interpolierten Achsenabschnittes mit der Anregungsenergieachse, eine Aussage bezüglich der Eichung der Länge des Spektrometers und der Aufladung der Probe zu machen.

Die Berechnung der EDIs aus den Meßdaten erfolgt wie in Anhang B beschrieben.

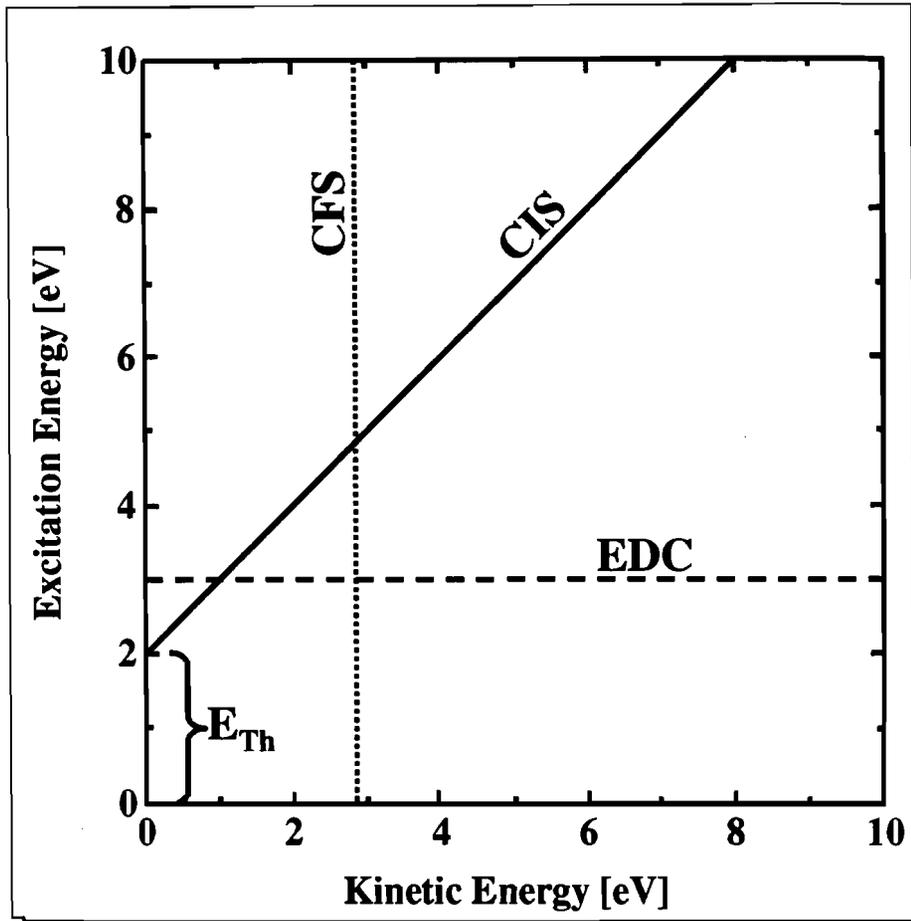


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Informationen, welche aus einem EDI extrahiert werden können. Geänderte Darstellung nach Feulner et al. [FAK98]. E_{Th} = Schwellenenergie der Ionisation. EDC, CFS, CIS siehe Text.

2.4 Nachweiselektronik

Das zentrale Element der Nachweiselektronik, welche schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt ist, war bisher das Camac-Crate. Es stellt eine Verbindung zwischen dem MicroVax-Experimente-Rechner und den Detektoren mit ihrer Auswertelektronik her. Dabei erfüllen verschiedene Einschübe die unterschiedlichsten Funktionen, wie zum Beispiel das Auslesen von Zählern, das Messen der Wellenlänge und Steuern der Monochromatoren, sowie zeitaufgelöstes Messen der Intensität.

Die zeitliche Charakteristik der Synchrotronstrahlung wurde nicht nur zur Bestimmung der Abklingzeiten von Lumineszenzübergängen, sondern im wesentlichen zur Bestimmung der Flugzeit von Elektronen bei Photoemissionsmessungen verwendet. Hierbei wird ein vom Detektor kommender Puls nach dem Prinzip der Ein-Photonen- oder Ein-Elektronen-Zählung (Single Photon bzw. Electron Counting) mit Hilfe eines Constant Fraction Discriminators CFD diskriminiert. Das heißt, sobald eine bestimmte Pulshöhe überschrit-

ten wird gibt der CFD einen Normpuls an die nachfolgende Elektronik weiter. Danach folgt im **T**ime to **A**mplitude **C**onverter (TAC) eine zeitliche Diskriminierung indem der ankommende Puls eine Spannungsrampe startet, die unter Verwendung der Bunchuhr, durch den nächsten ankommenden Bunch wieder gestoppt wird. Damit wird ein Puls erzeugt, dessen Höhe zum Zeitunterschied proportional ist. Die Bunchuhr ist an die Hochfrequenz des Speicherrings gekoppelt.

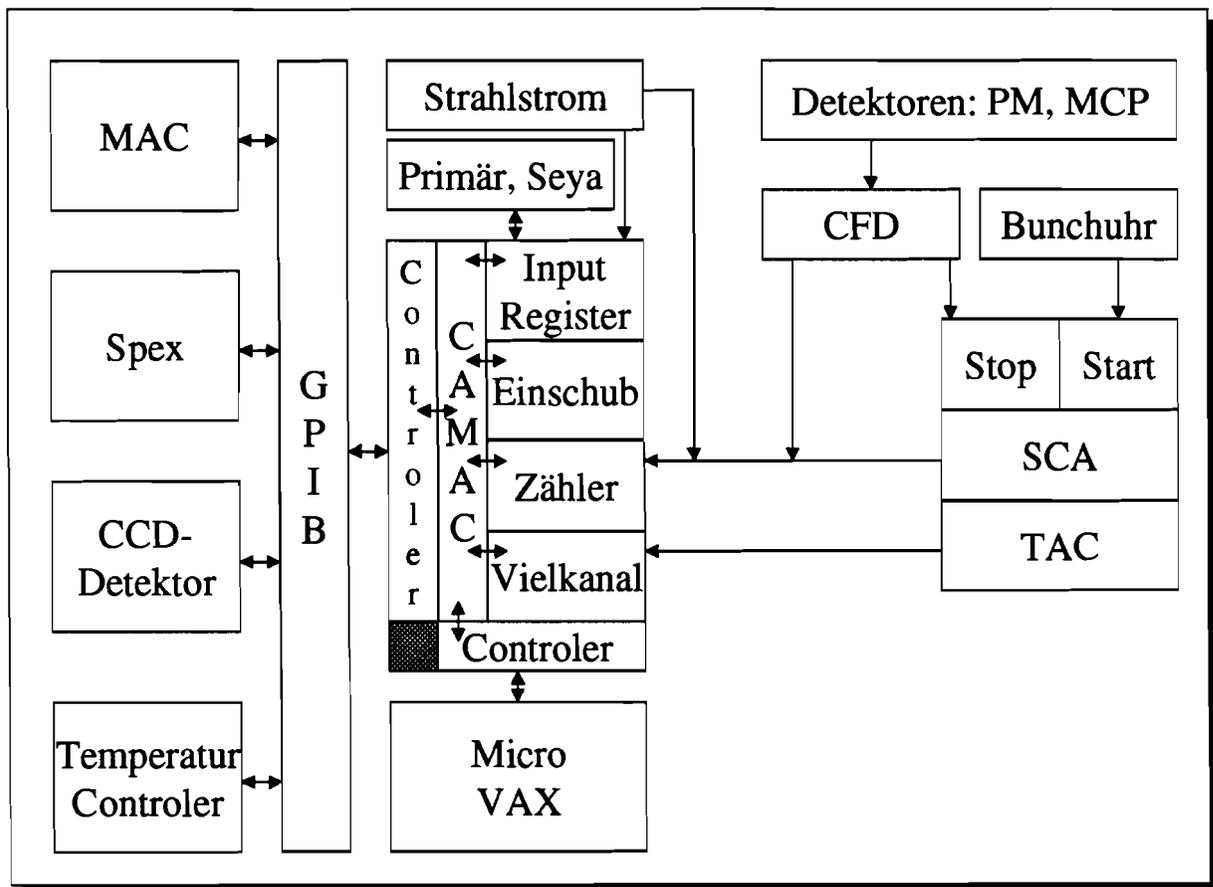


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Nachweiselektronik.

Es gibt zwei Möglichkeiten der Weiterverarbeitung.

Im einfachsten Fall werden in einem vorher am TAC zu wählenden Zeitfenster einfach mit einem **S**ingel **C**hannel **A**nalyser (SCA) die Pulse in diesem Fenster über ein vorgegebenes Zeitintervall strahlstrom- oder zeitnormiert aufaddiert und dann über das Camac-Crate vom Rechner ausgelesen.

Im zweiten Fall werden die Pulse je nach ihrer Höhe in einzelne Kanäle eines Camac-Vielkanalanalysators MCA (**M**ulti **C**hannel **A**nalyser) eingelesen, der die Ergebnisse zwischenspeichert. Die Ergebnisse können dann von Zeit zu Zeit ausgelesen werden.

Bei Reflexionsmessungen treten im allgemeinen so hohe Zählraten auf, daß hier auf ein

Analogmeßverfahren zurückgegriffen werden muß. Dabei wird der Anodenstrom des Photomultipliers von einem Pikoampermeter (Keithley) in eine proportionale Spannung gewandelt und durch einen Voltage to Frequency-Converter (VFC) in eine Frequenz gewandelt, die dann gezählt wird. Der Inhalt des Zählers, des MCAs und die Wellenlängenwerte der Monochromatoren werden aus den Camac-Einschüben in den MicroVax-Experimente-Rechner eingelesen. Die Steuerung erfolgt mit einem Fortran Programm, das für die Grafik SPECTRA [Kra94] Routinen verwendet. Das Prinzip ist in Abbildung 2.7 gezeigt.

Ein weiterer wesentlicher Teil der Nachweiselektronik ist der Spex-Monochromator in Kombination mit einer CCD-Kamera und einem Photomultiplier. Hierbei wird der Photomultiplier wie oben beschrieben im Single Photon Counting Mode betrieben. Der Spex-Monochromator sowie die CCD-Kamera werden mit Hilfe eines Macintosh-Rechners über einen IEEE488-Bus mit LabVIEW angesteuert. Bei der Wahl dieser Kombination spielte das sehr komfortable CCD-Programm Kestrel-Spec, welches nur für den Mac erhältlich war, eine wesentliche Rolle. Es kann mit Hilfe von Applescript-Befehlen aus LabVIEW ferngesteuert werden. Die Ansteuerung des Monochromators erfolgt rein aus LabVIEW. Ferner bietet LabVIEW durch seine modulare Programmstruktur die Möglichkeit weitere Meßmethoden relativ einfach hinzuzufügen.

Ein Camac-Crate Hilfscontroller mit IEEE-Schnittstelle ermöglicht es, sämtliche Ansteuerungen in Camac auch von der Macseite vorzunehmen. Dies betrifft insbesondere die Einstellung der Primärwellenlänge bei dem unter 2.3.1 beschriebenen CCD-Anregungsscan und der Aufnahme von Emissionsspektren mit Hilfe des Photomultipliers am Spex. Dabei werden mit Hilfe eines Input/Output Registers im Camac-Crate über ein festgelegtes Protokoll Befehle zwischen Mac und Vax ausgetauscht und Intensitäts- sowie Wellenlängenwerte übergeben.

2.5 Probenpräparation

Bei der Matrixisolationsspektroskopie werden eine oder mehrere Dotierungen isoliert in einen Edelgasfestkörper eingelagert. Besonders geeignet für diese Art von Experimenten sind Edelgasmatrizen, da sie eine große Bandlücke besitzen und somit bis weit in den VUV-Bereich transparent sind. Die Matrizen in unseren Experimenten bestanden im wesentlichen aus Edelgasen und in Einzelfällen aus Deuterium. Die Gase werden im Vakuum auf einen tiefkalten Probenträger aufgefroren.

Dabei sollte man stets in einer UHV-Umgebung arbeiten, um möglichst wenig Restgase aus dem Vakuum wie N_2 , O_2 oder H_2O mit in die Matrix einzulagern. Insbesondere die atmosphärischen Gase zeigen schon bei geringen Konzentrationen starke Emissionen im VIS- und VUV-Bereich.

Am einfachsten ist es, ein gasförmiges Dotierungsmaterial zu verwenden, da in diesem Fall durch einfaches Mischen des Dotierungsgases mit dem Matrixgas eine definierte Dotierungskonzentration durch Kondensation des Gemisches auf einen tiefkalten Probenhalter hergestellt werden kann. Verwendet man ein Dotierungsmaterial, welches nur in einer Verbindung vorliegt, kann man ggf. durch Photolyse eine Dissoziation der Partner hervor-

rufen. Dabei kann sich der eigentlich unerwünschte Partner jedoch als störend erweisen. Im umgekehrten Prozeß kann man durch Photoanregung oder Photoionisation in einem binären oder ternären System, einem System mit einer oder zwei unterschiedlichen Dotierungen, ein Molekül erzeugen.

Verwendet man nicht gasförmige Dotierungen, wie zum Beispiel Edelmetalle, müssen diese separat aufgedampft werden. Dazu wird in der Regel ein UHV-Verdampfer-Ofen verwendet. Diese Geräte haben den Nachteil, daß sie stark erhitzt werden und damit im hohen Maße Gasverunreinigungen neben den eigentlichen Dotierungsatomen emittieren, so daß insbesondere bei den von uns untersuchten Edelgas-Edelmetall Ionomeren die Restgase im gleichen Wellenlängenbereich wie die gesuchten Ionomere und mit höherer Intensität leuchten. Dies läßt sich relativ einfach erklären. Wenn man davon ausgeht, daß man eine Konzentration von je 0.3% der Dotierungen in die Matrix einlagert, erhält man eine Konzentration an Dotierungen, die beide Partner enthalten von $0.3\% \times 0.3\% = 0.09\%$. Dies entspricht einer Konzentration von 10 ppm, welches nach Tabelle 2.4 etwa dem Restgasanteil atmosphärischer Gase entspricht, die allein in den verwendeten Kleinstahlflaschen enthalten sind.

Trotz dieser widrig erscheinenden Bedingungen war es durch die Verwendung einer UHV-Probenkammer und eines UHV-Gaseinlaßsystems, welche dazu dienten die Verunreinigung durch Restgase zu minimieren und der selektiven Anregung einzelner Emissionen ohne Probleme möglich tiefkalte Proben reproduzierbarer Qualität herzustellen. Die dazu benötigten Komponenten und Methoden werden im Folgenden beschrieben.

2.5.1 Gaseinlaßsystem

Das Gaseinlaßsystem in Abbildung 2.8 dient dazu, das Matrixgas mit den Dotierungen unter reinen Bedingungen zu mischen. Die gesamte Anlage ist in UHV-Qualität aufgebaut und erreicht mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (TMP) einen Basisdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar, der mit einem Ionisationsmanometer Druckmeßkopf (I) ermittelt wird. Zur Restgasanalyse steht ein Quadrupolmassenspektrometer (Q) zur Verfügung. Dieser Basisdruck ist ausreichend, um die hohe Reinheit der verwendeten Gase zu erhalten. In Tabelle 2.4 sind die am häufigsten verwendeten Gase mit ihren Verunreinigungen angegeben. An das Gaseinlaßsystem können bis zu vier Kleinstahlflaschen (KSF), welche einen Liter Fassungsvermögen haben und mit maximal 50 bar gefüllt werden, oder alternativ Minican Druckgasdosen der Firma Linde angeschlossen werden. Dadurch vermeidet man lange Abpumpzeiten beim Wechsel zwischen verschiedenen Gassorten und damit eine ständige Verunreinigung des Gaseinlaßsystems. Zur Probenpräparation werden zwei bis drei Gase vermischt, indem man das Gas aus den Flaschen zunächst bis zum ersten Ventil hinter dem Flaschenventil (V) und der Flaschendruckanzeige (FD) expandiert und dann die gewünschte Konzentration ins Mischvolumen (MV) füllt. Dabei ist darauf zu achten, daß man alle Ventile, insbesondere die zur Turbopumpe, schließt und mit den Dotierungsgasen beginnt, da im niedrigen Druckbereich ein wesentlich genauerer 10 Torr Druckmeßkopf (M) zur Verfügung steht und man erst zum Schluß das Matrixgas mit dem für höhere

Fremdgasanteile der Edelgase in ppm						
	Ne 4.0	Ar 5.0	Kr 5.5	Xe 4.0	H ₂ 5.0	D ₂ 2.7
Reinheit Vol.-%	99.99	99.999	99.9995	99.99	99.999	99.7
O ₂	3	2		2	2	
N ₂	8	5		10	3	
H ₂ O	3	3		5	5	
C _n H _m	0.2	0.2		1	0.5	
Kr				60		
Ar				10		
He	80					

Tabelle 2.4: Reinheit der verwendeten Edelgase und deren Verunreinigungen.

Drücke kalibrierten 1000 mbar Druckmeßkopf bis zur gewünschten Konzentration auffüllt (1000 mbar $\hat{=}$ 750 Torr). Nach einer ausreichenden Durchmischungszeit von mindestens 10 min wird das Gasgemisch in den Schlauch zur Probenkammer (PK) expandiert und dann mit Hilfe eines Dosierventils (D) durch ein etwa 1 mm dickes Edelstahlröhrchen auf den kalten Probenhalter geblasen, wo es auffriert.

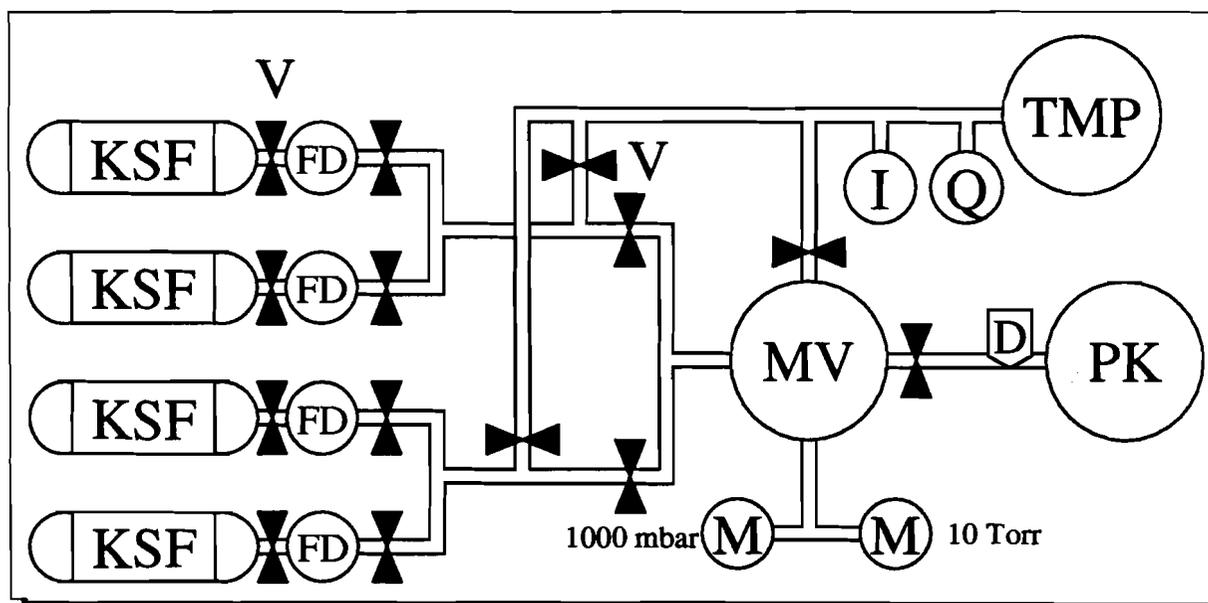


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Gaseinlaßsystems. D: Dosierventil, FD: Flaschendruckanzeige, I: Ionisationsmanometer, KSF: Kleinstahlflasche, M: Druckmeßkopf, MV: Mischvolumen, PK: Probenkammer, Q: Quadrupolmassenspektrometer, TMP: Turbomolekularpumpe, V: Ventil.

2.5.2 Verdampfer

Zur Herstellung von Edelmetall dotierten Edelgasfestkörpern wird ein UHV-Evaporator der Firma Omicron verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 2.9 gezeigt.

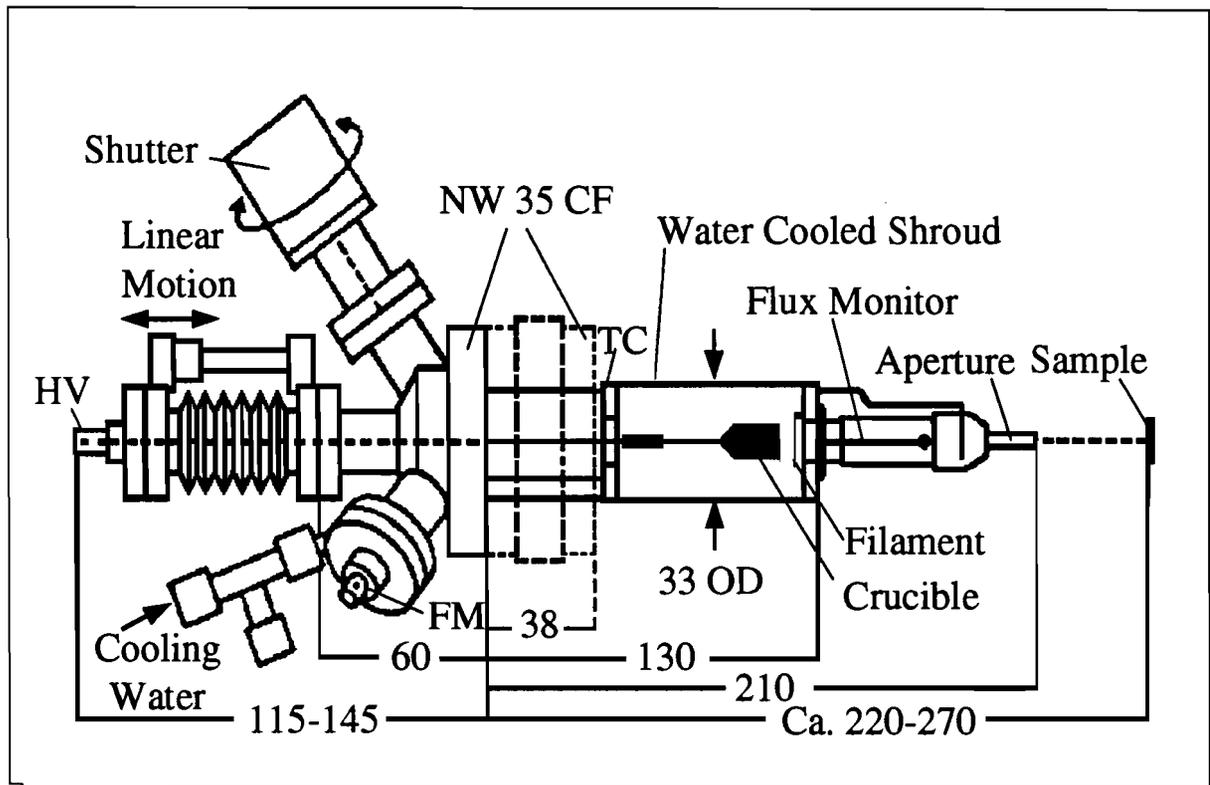


Abbildung 2.9: Aufbau des Elektronenstrahlverdampfers Model EFM 3 der Firma Omicron. Der Cu-Kühlkörper ist aufgeschnitten gezeichnet, um den Tiegel und das Filament zu zeigen. FM: BNC Stecker für die Flußmessung, TC: Thermoelement, nicht dargestellt ist eine weitere Stromdurchführung für die Versorgung des Filaments und das Thermoelement.

Bei dem Evaporator handelt es sich um einen Elektronenstrahlverdampfer. In ihm wird ein Filament erhitzt und die frei werdenden Elektronen mit maximal 1 kV auf einen positiv geladenen Draht oder Tiegel beschleunigt. Dabei wird die kinetische Energie der Elektronen beim Aufprall in Wärmeenergie umgewandelt und erhitzt in unserem Fall den verwendeten Molybdäntiegel und das Edelmetall. Es können Temperaturen zwischen 160 und 3300°C erreicht werden. Der Tiegel hat einen erheblich höheren Schmelzpunkt als das Verdampfungsgut (siehe Tabelle 2.5). Ein großer Vorteil der Tiegel im Gegensatz zu einem Draht ist, daß man mit ihnen erheblich konstantere Flüsse erzeugen kann und seine Position während des Dampfens nicht nachregeln muß. Der Verdampfungsbereich wird von einer wassergekühlten Kupferhülle umgeben. Diese soll dazu beitragen, daß kein Metaldampf die Kammer verunreinigt. Die Wasserkühlung ist notwendig, da bei den hohen

Eigenschaften verwendeter Metalle				
	Mo	Au	Ag	Cu
Schmelztemperatur in K (1 bar)	2890	1336	1234	1357
Siedetemperatur in K (1 bar)	4924	3081	2435	2846
Dampfdruck 10^{-10} Torr bei K	1690	964	759	895
Reinheit in %	99.9	99.99	99.95+	99.99

Tabelle 2.5: Schmelztemperatur, Siedetemperatur und Reinheit der verwendeten Metalle. Referenz: [HG94]

Temperaturen auch andere Teile des Ofens ausgasen oder schmelzen könnten und damit das Vakuum beeinträchtigen würden. Die Temperatur der Kupferzelle wird mit einem Thermoelement überwacht. Im vorderen Teil des Ofens zur Probe hin befindet sich ein Flußmonitor in Form eines isolierten Rohres, der den auf ihn auftreffenden Ionenstrom mißt. Mit dieser Methode kann keine Aussage über die tatsächliche Metallkonzentration gemacht werden, dazu müßte man den Evaporator mit einem Schwingquarz eichen. Dies ist jedoch auch nicht nötig, da man anhand der Spektren über bekannte Emissionen von Monomeren und Multimeren Aussagen über die isolierte Einlagerung von Metallatomen machen kann. Der Flußmonitor ermöglicht es jedoch, den Ionenstrom reproduzierbar einzustellen. Hinter dem Flußmonitor folgt noch ein Shutter und eine Apertur. Der Shutter erlaubt es bei voreingestelltem Fluß durch Öffnen den Dampf weiter durch die Apertur auf die Probe zu lenken. Ein großer Vorteil dieser Anordnung ist die nur sehr geringe Druckverschlechterung beim Metaldampfen.

2.5.3 Kryostat und Probenhalter

Die verwendeten Heliumverdampferkryostaten sind kommerziell von Kryovac erworben. Sie sind auf unter 3.2 K spezifiziert. Eine Temperatur unterhalb der des flüssigen Heliums von 4.2 K wird durch Ausnutzung des Joule-Thomson-Effekts, das heißt durch Expansion des flüssigen Heliums und einem damit verbundenen Absinken der Temperatur, erreicht. Eine direkt am Kühlkörper des Kryostaten angebrachte Heizung ermöglicht es, die Temperatur stufenlos bis Raumtemperatur zu erhöhen. An den Kaltkopf des Kryostaten wird ein aus sauerstofffreiem Kupfer (OFHC) gefertigter Probenhalter (Abbildung 2.10) angeschraubt. Man verwendet Kupfer wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit. Um eine gute Wärmeleitfähigkeit zwischen dem Kryostaten und dem Probenhalter zu gewährleisten, wird eine dünne Indiumfolie zwischen die Kontaktfläche geschoben. Indium ist sehr weich und paßt sich den im allgemeinen rauhen Oberflächen gut an. Zusätzlich kann durch Aufheizen auf etwa 154 °C das Indium angeschmolzen werden, so daß sich der Kontakt nochmals verbessert. Den Probenhalter sollte man vor dem Anbau in Zitronensäure kochen. Dies löst das Kupfer an und reinigt so die Oberflächen von vorhandenen Oxiden und anderen Verunreinigungen. Der Probenhalter selbst sollte für unsere Messungen folgende

Voraussetzungen erfüllen:

- Die Temperatur sollte unterhalb der Sublimationstemperatur von H_2 liegen (ca. 3.5 K).
- Es dürfen keine Teile hervorstehen, die das elektrische Zugfeld und somit die Elektronenflugbahn bei Photoemissionsmessungen stören.
- Es dürfen keine Isolatoren verwendet werden, da sich diese durch Streulicht aufladen und das Zugfeld stören können.
- Die Oberfläche des Probenhalters muß glatt sein, um den Streulichtanteil zu minimieren.
- Störende Magnetfelder sollten vermieden werden.

Von diesen Punkten ist nur der erste zwingend für die Lumineszenzmessungen an den verwendeten Gasen nötig. Die drei unteren Punkte betreffen die Photoemission. Die Umsetzung des Aufbaus ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

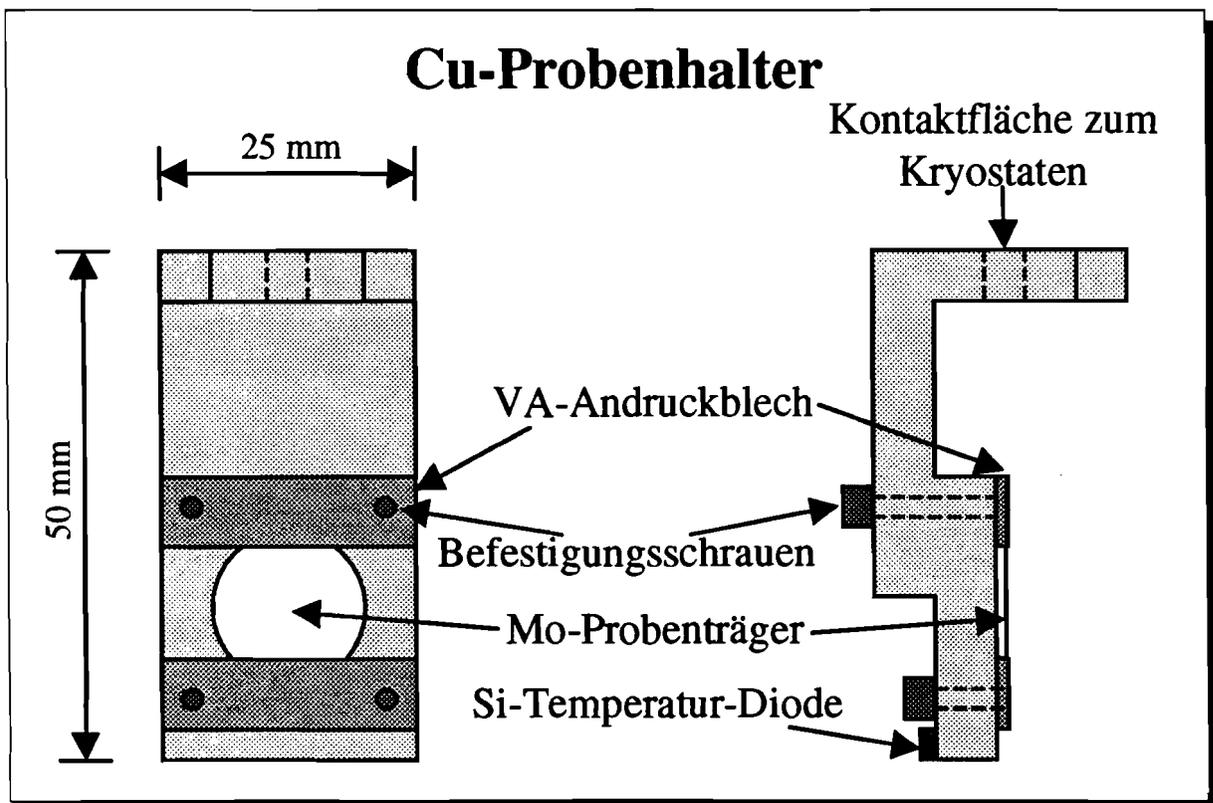


Abbildung 2.10: Schematische Zeichnung des verwendeten Probenhalters.

Eine polierte Molybdänscheibe mit einem Durchmesser von 15 mm wird von zwei Edelstahlblechen an den Kryostaten gedrückt. Es hat sich herausgestellt, daß auch diese Aufladung zeigt, weil Molybdän eine Oxidschicht bildet. Daher wurde sie im letzten Schritt zusätzlich mit Gold bedampft. Zwischen der Scheibe und dem Probenhalter befindet sich eine dünne Indiumfolie die den Wärmekontakt verbessert. Diese Konstruktion wird von hinten durch den Probenhalter festgeschraubt. Dies gewährleistet ein homogenes Feld zur ersten Linse des Photoelektronenspektrometers. Am unteren Ende ist eine Siliciumdiode der Firma Lake Shore Cryotronics angeklemt. Diese hat einen Temperaturmeßbereich von 1.4 bis 475 K bei einer Genauigkeit von 0.5 K bei 30 K. Auch hier wurde die Kontaktierung mit einer dünnen Indiumfolie verbessert. Auf die Verwendung eines Kühlschildes wurde wegen der erheblichen Verschlechterung des elektrischen Feldes bei Photoemissionsmessungen verzichtet. Es wurden minimale Temperaturen zwischen 2.9 und 3.7 K je nach Aufbau und Güte der einzelnen Kontaktierungen erreicht. Dies entspricht unseren Anforderungen.

2.5.4 Präparationstechnik und Schichtdickenbestimmung

Nachdem die einzelnen Komponenten für die Probenpräparation vorgestellt wurden, soll nun noch einmal kurz auf die eigentliche Probenpräparation inklusive Schichtdickenbestimmung eingegangen werden.

Der einfachste Fall sind reine Edelgasproben, die vorher im Gaseinlaßsystem im gewünschten Verhältnis miteinander gemischt werden. Nachdem man das Gasgemisch etwa 10 min stehen gelassen hat, damit es sich durchmischt, leitet man es durch ein Dosierventil über ein Aufdampfrohrchen auf den vorher auf die gewünschte Temperatur abgekühlten Probenhalter. Mit dem Dosierventil läßt sich die gewünschte Aufdampfrate einstellen. Diese liegt typischerweise zwischen 4 und 6 nm/s, kann aber für das Aufdampfen von sehr dünnen Schichten, wie sie zur Photoemission benötigt werden, beliebig verkleinert werden. Die Aufdampfrate kann leicht ermittelt werden, indem man die Interferenzstruktur eines an der Probenoberseite und am Probenhalter selbst reflektierten Strahls mißt. Dazu strahlt man typischerweise Licht von 200 nm Wellenlänge auf die Probe und zeichnet während des Aufdampfens das analoge Meßsignal des verwendeten Photomultipliers gegen die Zeit auf. 200 nm sind eine günstige Wellenlänge, da in diesem Bereich die meisten Gasmatrizen transparent sind. Das beobachtete Meßsignal ist eine Folge von Interferenzminima und -maxima, die aus der Interferenz des reflektierten Lichtes am Probenhalter und der Edelgasoberfläche der langsam dicker werdenden Edelgasschicht entstehen. Zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet man die Interferenzbedingung für konstruktive Interferenz. Dabei ist zu beachten, daß in ihr meist der an der Probenoberfläche gebrochene Winkel des Lichts angegeben wird. In Anhang A kann man sie leicht für den Grenzfall $x=0$ ableiten. Umgestellt nach der Schichtdickendifferenz Δd zweier aufeinander folgender Interferenzmaxima ergibt sich unter Berücksichtigung der konstruktiven Interferenzbedingung $\Delta S = \lambda_0$:

$$\Delta d = \frac{\lambda_0}{2 \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}}. \quad (2.1)$$

Hier ist λ_0 : Anregungswellenlänge, n : Brechungsindex der Matrix, α : Einfallswinkel des Lichtes und Δd : Schichtdickendifferenz zweier aufeinanderfolgender Intensitätsmaxima.

Bei sehr dünnen Schichten ($d < 250$ nm) muß man vorher ein Spektrum zur Kalibrierung der Aufdampfrate auf die Zeit aufnehmen und dann blind nach Stoppuhr aufdampfen. Erheblich schwieriger ist die Schichtdickenbestimmung bei metalledotierten Edelgasmatrizen. Hier kann man nur auf bekannte Daten für die Aufdampfrate in Beziehung zur Ventilstellung zurückgreifen, da das hell leuchtende Filament des Evaporators die zur Schichtdickenbestimmung verwendete Synchrotronstrahlung nach Öffnen des Shutters überstrahlt und man nur noch eine konstante Intensität ohne Interferenzstruktur sieht. Es hat sich für metalledotierte Proben als sinnvoll erwiesen, sehr dicke Proben von über 10000 nm zu präparieren und den isolierten Einbau der Metallatome durch Reflexionsmessungen an den fertigen Matrizen zu prüfen. Insbesondere bei den mit einem Metall und einem Edelgas dotierten Proben ist es sehr schwierig einen Kompromiß zwischen den Konzentrationen der einzelnen Dotierungen zu finden, da hier die Intensitäten der gesuchten Emissionen sehr gering sind und oft mit Emissionen von Verunreinigungen aus dem Gas oder Vakuumsystem zusammenfallen.

3 Theoretische Grundlagen

Edelgase, Deuterium und Edelmetalle sind Gegenstand unzähliger experimenteller und theoretischer Arbeiten. Auch wenn schon viele Themenbereiche ausführlich untersucht wurden finden sich immer neue Fragestellungen, die interessante neue Erkenntnisse bringen und ihre Grundlage stets im alten bekannten Wissen haben. Im folgenden werden die wesentlichen zum Verständnis der durchgeführten Messungen benötigten theoretischen Grundlagen vorgestellt.

3.1 Atomare Eigenschaften von Edelgasen

Edelgase bilden im Periodensystem eine eigene Hauptgruppe. Sie zeichnen sich durch ihre abgeschlossene äußere Elektronenschale aus, welche sie im Grundzustand 1S_0 chemisch inert macht.

Eine weitere Besonderheit sind die großen Bandlücken, diese machen die Edelgase optisch transparent bis in den VUV-Bereich. Daher sind sie sehr gut als Matrixsubstanz geeignet. Einige der Eigenschaften atomarer Edelgase sind in Tabelle 3.1 angegeben. Für den wei-

Eigenschaften atomarer Edelgase				
	Neon	Argon	Krypton	Xenon
häufigstes Isotop [amu]	20	40	84	132
mittleres Atomgewicht [amu]	20.18	39.95	83.8	132.3
Elektronenkonfiguration	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^6$	$5s^2 5p^6$
Ionisationsenergie $^2P_{3/2}$ [eV]*	21.564	15.759	13.999	12.129
Ionisationsenergie $^2P_{1/2}$ [eV]*	21.660	15.936	14.665	13.435
Spin-Bahn-Aufspaltung [eV]	0.096	0.177	0.666	1.306

Tabelle 3.1: Einige Eigenschaften atomarer Edelgase. *: [Moo71].

teren Verlauf der Arbeit ist hier insbesondere die Spin-Bahn-Aufspaltung in die beiden Zustände $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ beim Entfernen eines Elektrons aus der p-Schale (Elektronenkonfiguration: Ne bis Xe: $ns^2 p^6$, $n=2, \dots, 5$) und die damit verbundene Ionisationsenergie von Interesse. Die Zustände der schwereren atomaren Edelgase lassen sich am besten durch die jI- oder Racah-Kopplung beschreiben [Rac42].

Für die Auswertung der Emissionsenergien sind auch die atomaren Polarisierbarkeiten der Edelgase interessant. Daher sind diese in Tabelle 3.2 angegeben.

Edelgasdimere Verbindet man zwei Edelgasatome zu einem Dimer, werden die Energieniveaus durch eine Kombination der jeweiligen Elektronenkonfiguration bestimmt. Dabei ist zu beachten, daß in diesem Fall nur der Drehimpuls parallel zur Molekülachse eine

Atomare Polarisierbarkeit [\AA^3]						
Ne	Ar	Ar ⁺	Kr	Kr ⁺	Xe	Xe ⁺
0.408 ^(a)	1.64 ^(b)	1.17 ^(b)	2.48 ^(b)	1.89 ^(b)	4.04 ^(b)	3.43 ^(b)

Tabelle 3.2: Atomare Polarisierbarkeit der Edelgase und ihrer Ionen. ^(a): [SBR60] und ^(b): [JPE⁺86].

gute Quantenzahl darstellt, da das entstehende Molekül zylindersymmetrisch ist.

Bei der Kopplung unterscheidet man nach Hund fünf Fälle [Her50], von denen in der Regel nur der Hundsche Kopplungsfall (a), bei dem die Molekülachse als Vorzugsrichtung überwiegt und der nur bei geringen Kernabständen auftritt, und der Fall (c), der die stärkere Kopplung zwischen Gesamtdrehimpuls \vec{L} und Gesamtspin \vec{S} bei schwereren Molekülen besser berücksichtigt, Verwendung finden.

Im Hundschen Kopplungsfall (a) koppeln der Gesamtdrehimpuls \vec{L} und Gesamtspin \vec{S} an die Molekülachse. Dazu müssen neue Quantenzahlen für den Drehimpuls $\Lambda=(L, L-1, \dots, -L)$ und den Spin $\Sigma=(S, S-1, \dots, -S)$ eingeführt werden, die die Komponente von \vec{L} bzw. \vec{S} auf der Kernverbindungsline messen. Für die Quantenzahlen Λ und Σ ergibt sich jeweils ein Multiplett von $(2L+1)$ bzw. $(2S+1)$ -Werten. Diese werden zum Gesamtdrehimpuls $\Omega \leq |\Lambda + \Sigma|$ der Elektronenhülle in Richtung der Kernverbindung addiert. Die Notation ist ähnlich, wie bei den Atomen in LS-Kopplung, man bezeichnet ein Molekül mit $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$, wobei $\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ für 0, 1, 2, ... entspricht und der Rest in numerischen Werten angegeben wird.

Für homonukleare Moleküle unterscheidet man noch zwischen gerader (g) und ungerader (u) Parität, je nachdem, ob die Wellenfunktion bei Spiegelung am Mittelpunkt der Molekülachse ihr Vorzeichen ändert oder nicht.

Bei Σ -Zuständen gibt es eine weitere Symmetrie, die angibt, ob sich das Molekül bezüglich einer Spiegelung entlang der Kernverbindungsline symmetrisch (+) oder antisymmetrisch (-) verhält.

Für optische Übergänge in Dipolstrahlung ergeben sich folgende Auswahlregeln:

Gesamtdrehimpuls:	$\Delta\Lambda=0, \pm 1, 0 \not\rightarrow 0$
Spin:	$\Delta\Sigma=0$
Symmetrie für Σ -Zustände:	$+ \not\leftrightarrow -$
Parität:	$g \leftrightarrow u, g \not\leftrightarrow g, u \not\leftrightarrow u$

Im Hundschen Kopplungsfall (c) wird vergleichbar zur jj-Kopplung in der Atomphysik eine Größe \vec{J} eingeführt, die die stärkere Kopplung zwischen Gesamtdrehimpuls \vec{L} und Gesamtspin \vec{S} berücksichtigt. Es gilt: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. In diesem Fall bleibt lediglich der Betrag der Projektion Ω von \vec{J} auf die Kernverbindungsline erhalten. Ω folgt der Nomenklatur

$\Omega=0, 1, \dots$, somit bezeichnet man ein entsprechendes Molekül zum Beispiel durch 0_v^+ . Die in Fall (a) gemachten Symmetriebetrachtungen gelten ebenso im Fall (c) für homonukleare Moleküle und Moleküle im 0-Zustand.

Für optische Übergänge in Dipolstrahlung ergeben sich folgende Auswahlregeln:

$$\begin{array}{ll} \text{Gesamtdrehimpuls:} & \Delta\Omega=0, \pm 1 \\ \text{Symmetrie für 0-Zustände:} & + \not\leftrightarrow - \\ \text{Parität:} & g \leftrightarrow u, g \not\leftrightarrow g, u \not\leftrightarrow u \end{array}$$

3.2 Festkörpereigenschaften von Edelgasmatrizen

3.2.1 Allgemeine Eigenschaften von Edelgasfestkörpern

Die Edelgase kristallisieren in der dichtesten Kugelpackung und bilden somit die einfachsten Kristallstrukturen. Ihre Elektronenverteilung ist vergleichbar mit der des freien Atoms. Edelgasfestkörper sind in ihrer Grundzustandskonfiguration ns^2p^6 im Zustand 1S_0 chemisch inert. Einige der charakteristischen Eigenschaften von Edelgasfestkörpern sind in Tabelle 3.3 angegeben. Sie zeichnen sich durch die Bildung einer dichtesten Kugelpackung aus und kristallisieren vorzugsweise in flächenzentrierter (fcc)-Struktur mit 12 nächsten Nachbaratomen. Eine Ausnahme bildet hier Helium, welches unter hohem Druck in hexagonaldichtester Kugelpackung kristallisiert. Die ungerichtete van der Waals-Bindung zwischen nächsten Nachbarn entsteht durch einen induzierten Dipol und ist äußerst schwach. Daher haben die Edelgase auch so niedrige Sublimationstemperaturen, eine geringe Debye-Energie, verhältnismäßig kleine Schallgeschwindigkeiten und einen relativ großen Abstand nächster Nachbarn. Mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials läßt sich durch Aufsummieren über alle Paarpotentiale die Bindungsenergie des Festkörpers bestimmen. Man erhält für N-Atome im Gitter und einem Abstand R nächster Nachbarn für die gesamte potentielle Energie

$$U_{tot} = \frac{1}{2}N(4\epsilon) \left[12.13 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 14.45 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]. \quad (3.1)$$

Die Lennard-Jones-Parameter ϵ und σ sowie die Bindungsenergie pro Atom sind in Tabelle 3.3 angegeben. Den theoretischen Abstand nächster Nachbarn erhält man aus der Ableitung der potentiellen Energie nach dem Radius, da die damit erhaltene Kraft im Festkörper $\frac{dU_{tot}}{dR} = 0$ sein muß. Man erhält somit für den Abstand nächster Nachbarn $R_0=1.09\sigma$ [Kit96]. Diese Näherungen stimmen um so besser, je schwerer die betrachteten Edelgase sind.

Da ein Edelgasfestkörper nur ein Atom pro Elementarzelle besitzt, bilden sich ausschließlich akustische Phononen aus.

Die Polarisierbarkeit α_{latt} eines Edelgasfestkörpers wurde von M. Runne [Run97] mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante und dem Volumen pro Atom v_0 nach [Rat96] unter Verwendung der Lorentz-Lorenz-Formel

$$\alpha_{latt} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{3v_0}{4\pi} \quad (3.2)$$

berechnet. Sie zeigt kaum Abweichungen von der der freien Atome in Tabelle 3.2.

Eigenschaften reiner Edelgasfestkörper				
	Neon	Argon	Krypton	Xenon
Abstand nächster Nachbarn [Å] (0 K)	3.16	3.75	3.98	4.34
ϵ in 10^{-16} erg ^(a)	50	167	225	320
σ in Å ^(a)	2.74	3.40	3.65	3.98
Bindungsenergie/Atom [meV]	26.5	88.8	123.2	172.3
Debey-Energie [meV]	6.4	8.0	6.2	5.5
Debey-Temperatur [K]	74.6	93.3	71.7	64
Massendichte bei 4 K [g/cm ³] ^(b)	1.507	1.771	3.093	3.781
Tripelpunkt [K] ^(b)	24.553	83.806	115.763	161.391
Sublimationstemperatur [K]	9	30	46	60
Schallgeschwindigkeit				
–transversal [10 ⁴ cm/s]	6.33	9.44	7.65	7.47
–longitudinal [10 ⁴ cm/s]	11.3	16.4	13.7	13.0
Polarisierbarkeit α_{latt} des Atomgitters [Å ³] ^(c)		1.62	2.53	4.23
max. Phononenenergie [meV] ^(d)				
–transversal	4.6	5.9	4.3	3.8
–longitudinal	6.8	8.6	6.2	5.4
Dielektrizitätskonstante ϵ_r	1.24	1.66	1.88	2.22
Effektive Masse				
–der Leitungsbandelektronen	0.83	0.48	0.42	0.35
–der ValenzbandlÖcher		5.3	2.1	2.1
Wannierradius (n=1) [Å]	1.1	1.8	2.5	3.2

Tabelle 3.3: Eigenschaften reiner Edelgasfestkörper [Fug78]. ^(a): [Kit96], ^(b): [KV76], ^(c): berechnet nach Gleichung 3.2 mit v_0 aus [Rat96], ^(d): [KV77].

Die hier gemachten Angaben beziehen sich auf ideale Edelgasfestkörper. Wir untersuchen jedoch Aufdampfschichten, welche bei tiefen Temperaturen präpariert wurden. Daher müssen wir davon ausgehen, daß bei unseren Untersuchungen kein perfekter Edelgaskristall vorliegt, und man eine Vielzahl von Defekten bei der Präparation produziert. Studien über Abweichungen in der Dichte und vom Brechungsindex in Abhängigkeit der Präparationstemperatur wurden zum Beispiel von Schulze et al. [SK74] durchgeführt und müssen gegebenenfalls berücksichtigt werden.

3.2.2 Brechungsindex fester Edelgase

Eine wichtige Größe für die Auswertung der Messungen ist der Brechungsindex der Edelgasmatrizen. Die Bestimmung dieses Wertes ist auf keinen Fall trivial, da er sowohl von der Wellenlänge als auch von den Präparationsbedingungen abhängt. Er wird, wie in Kapitel 2.5.4 beschrieben, benötigt, um die Schichtdicken der präparierten Proben zu bestimmen. Dies ist für die Auswertung der Messungen an Edelgas-Neon Ionomeren von Interesse. In Abbildung 3.1 ist die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge bei einer Temperatur von 4 K gezeigt.

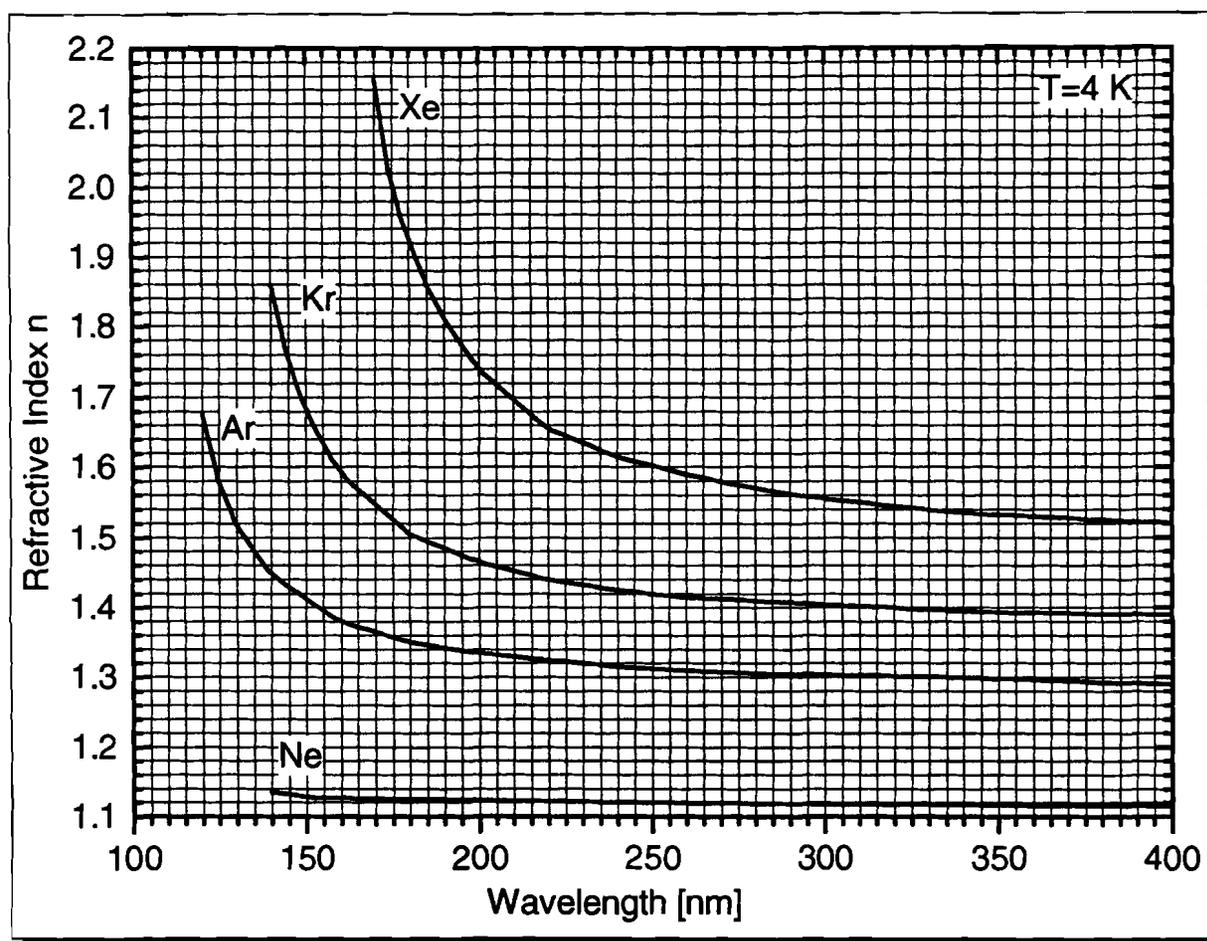


Abbildung 3.1: Brechungsindex n von Edelgasfestkörpern bei $T=4\text{ K}$ nach [Kra92].

Die Darstellung entstammt der Doktorarbeit von M. Kraas [Kra92]. Die Werte von Argon, Krypton und Xenon wurden mit Hilfe von Daten von Sinnock und Smith [SS69] berechnet, wobei eine Anpassung der Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur nach Korpuin und Lüscher [KL77] vorgenommen wurde. Der Brechungsindex für Neon wurde der Arbeit von Bideau-Mehu et al. [BMGAJG81] entnommen. Wobei die aus Gasphasenmessungen stammenden Werte mit Hilfe der Dichte in Festkörperwerte umgerechnet

wurden. Da uns im folgenden Messungen im sichtbaren Bereich des Neons interessieren, wurden die Neonwerte um einen Punkt bei einer Wellenlänge von $\lambda=541$ nm erweitert. Hier ist nach [SK74] der Brechungsindex $n=1.11$ bei 5-6 K. Aus der selben Arbeit wurden auch die temperaturabhängigen Umrechnungsfaktoren, welche in Abbildung 3.2 dargestellt sind, entnommen. Hier zeigt sich eine hohe Empfindlichkeit des Brechungsindex von den Präparationsbedingungen, insbesondere der Präparationstemperatur.

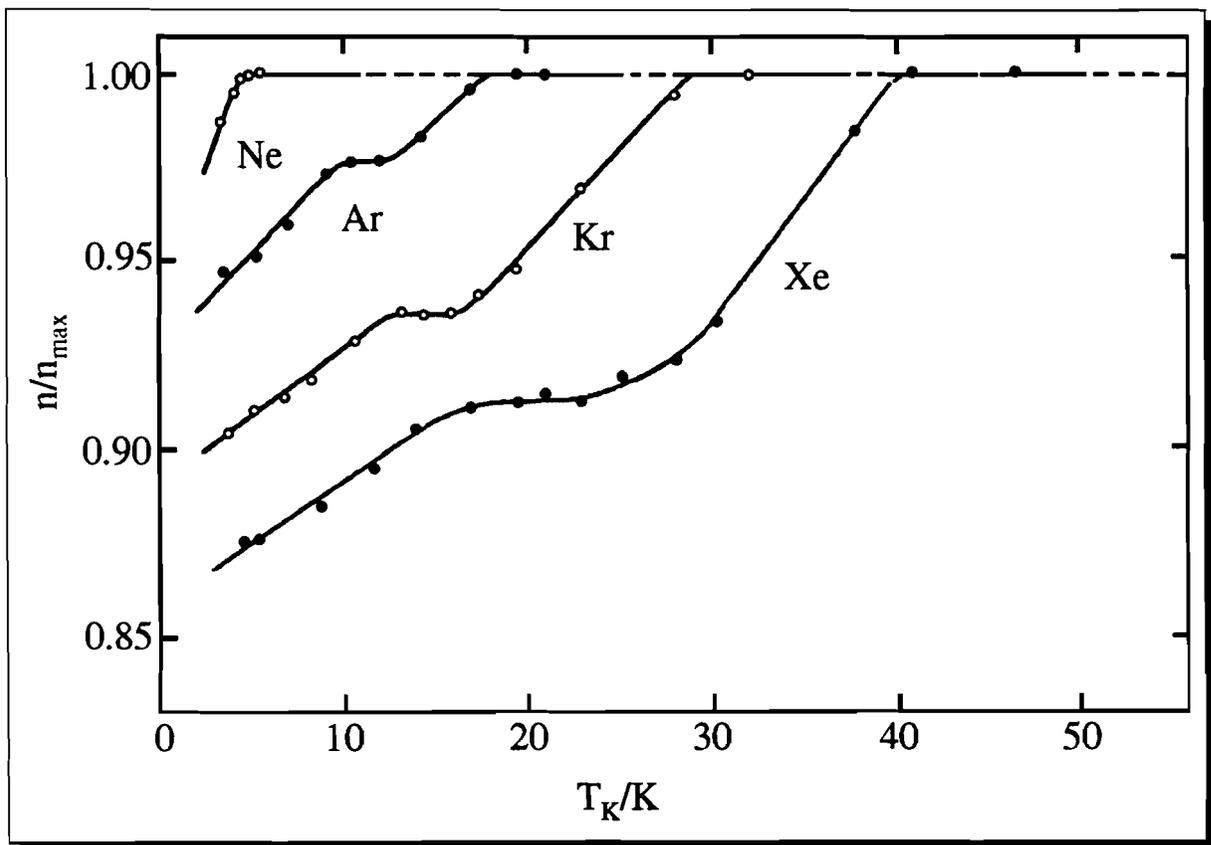


Abbildung 3.2: Abhängigkeit des Brechungsindex n für Edelgasfestkörper von der Präparationstemperatur nach [SK74].

3.2.3 Absorptionskoeffizient

Für die Lichtabsorption von Molekülen, die sich in der Konzentration C in einer homogenen Probe der Dicke d befinden, gilt das Lambert-Beersche Gesetz

$$I = I_0 e^{-\beta C d}. \quad (3.3)$$

Hierbei ist I_0 die einfallende Intensität, I die durchgelassene Intensität und β der für die betroffenen Moleküle charakteristische Absorptionskoeffizient [HW98]. Da uns jedoch eher

Eindringtiefen des Lichtes interessieren, wollen wir im folgenden $\beta C = \alpha$ setzen und nennen α Absorptionskoeffizient. In diesem Fall entspricht $\frac{1}{\alpha}$ der Eindringtiefe des Lichtes, bis zu der die einfallende Intensität auf $\frac{1}{e}$ abgefallen ist. Nach unserer Definition gilt dann

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \alpha d. \quad (3.4)$$

Hierbei nennt man das Produkt αd optische Dichte. Die optische Dichte von Neon wurde von Saile et al. [SK79] durch eine Absorptionsmessung und von Pudewill et al. durch Reflexionsmessungen [PHS⁺76a] bestimmt. Von Saile wurde ein LiF-Fenster mit Natrium-salizilat beschichtet, um das transmittierte Licht in sichtbares Licht zu wandeln und dann mit einem Photomultiplier nachzuweisen. Diese Meßmethode hat den entscheidenden Vorteil gegenüber der von Pudewill, daß hier die stark störenden Interferenzen (Reflexion an dünnen Schichten) nicht auftreten. Dies liegt wahrscheinlich an der rauhen Probenunterlage. Durch die rauhe Probenunterlage ist es jedoch auch nicht möglich, durch Interferenzmessungen die Schichtdicke zu bestimmen. So verbleibt es lediglich, die Optische Dichte von Neon anzugeben. Diese ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

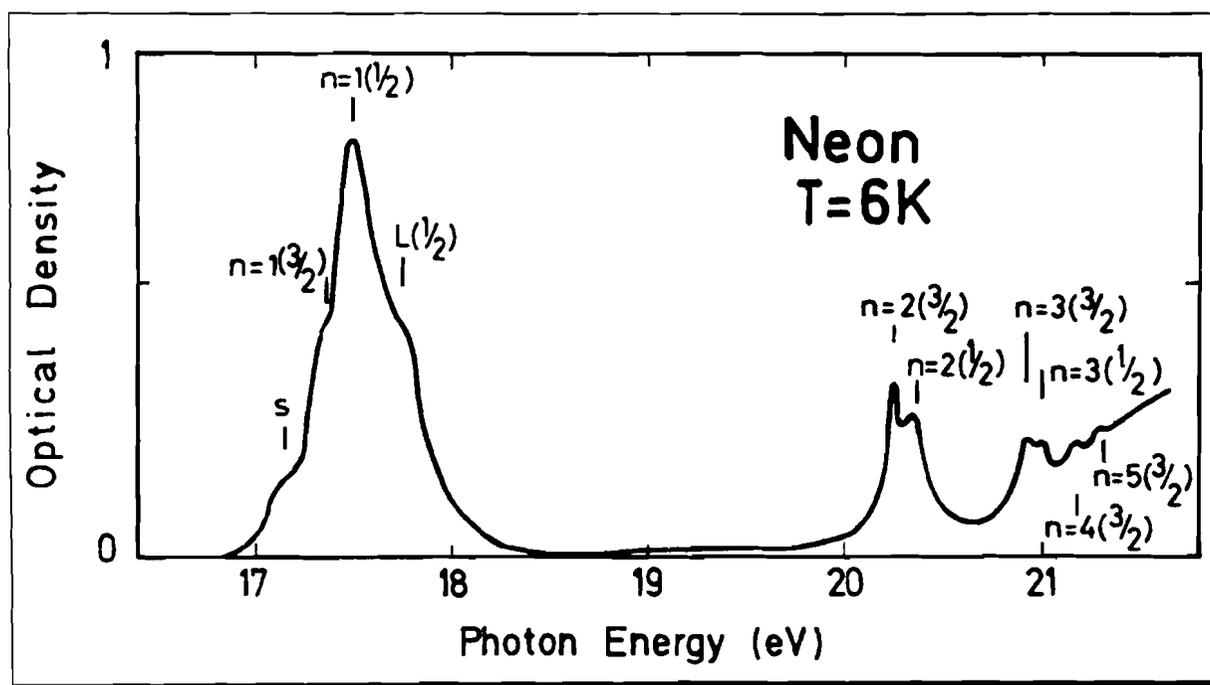


Abbildung 3.3: Optische Dichte von Neon bei T=6 K nach [SK79].

Diese Werte könnte man nun mit Hilfe der Reflexionsmessungen von Pudewill, bei welchen die Dicke bekannt ist, normieren. Dies birgt jedoch so viele Fehlerquellen, wie zum Beispiel unberücksichtigte Reflexionsverluste an der rauhen Goldschicht, Intensitätsschwankungen durch Interferenz und insbesondere die fehlende optische Dichte für den später benötigten

Wert unterhalb der Neonionisationsschwelle bei 22.14 eV (56 nm), daß es für uns nötig ist, den gesuchten Wert von α experimentell zu bestimmen. Eine grobe Anschätzung ist jedoch trotzdem möglich. Nimmt man den Wert der optischen Dichte von 0.34 für 22 eV aus Abbildung 3.3 und schätzt aus einem Vergleich von Reflexionsmessungen beider Arbeiten [SK79, PHS⁺76a] die Dicke der Probe mit 45 nm ab, erhält man:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{d} = \frac{0.34}{45 \text{ nm}} \approx 7.6 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{nm}}. \quad (3.5)$$

Dieser Wert gibt lediglich die Größenordnung des zu erwartenden Wertes an. Die experimentelle Bestimmung des Wertes folgt mit Hilfe einer neuen Methode in Kapitel 4.2.4.

3.2.4 Elektronische Eigenschaften dotierter und reiner Edelgasfestkörper

Das Exziton ist ein Quasiteilchen, das die Energiezustände eines gebundenen Elektron-Loch-Paars beschreibt [HG94]. Exzitonen sind Zustände, bei denen man im Edelgasfestkörper durch Bestrahlung mit Photonen schon unterhalb der Bandlücke E_G Absorptionsstrukturen oder in Kombination mit Verunreinigungen Photoemissionsmaxima beobachten kann. Die Bindung des Elektronen-Loch-Paars beruht auf der attraktiven Coulomb-Wechselwirkung. Das Exziton ist in der Lage die Anregungsenergie durch den Edelgasfestkörper zu transportieren. Man unterscheidet zwischen zwei Grenzfällen:

- Frenkel-Exzitonen sind stark gebunden. Der Abstand zwischen Elektron und Loch liegt im Bereich der Gitterkonstanten. Sie treten in Ionen- und Molekülkristallen auf, da dort die interatomare Wechselwirkungsenergie kleiner als die Bindungsenergie des Elektrons an das Gitter ist.
- Wannier-Mott-Exzitonen sind nur schwach gebunden. Ihr Abstand ist erheblich größer als die Gitterkonstante des Festkörpers. Die Bindung wird allein von der Coulomb-Wechselwirkung bestimmt, da hier aufgrund des größeren Abstandes kurzreichweitige Austauschwechselwirkungen vernachlässigt werden können.

Die Exzitonen, die man bei Anregung in Edelgasfestkörpern beobachtet, sind im wesentlichen Wannier-Mott-Exzitonen. Deren Energie E_n läßt sie durch einen modifizierten Rydbergterm beschreiben:

$$E_n = E_G - \frac{B}{n^2} \quad (3.6)$$

mit

$$B = \frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}. \quad (3.7)$$

Dabei ist E_G die Energie der Bandlücke. Sie ergibt sich aus der Extrapolation der Exzitonenserien für $n \rightarrow \infty$. Teilweise wird auch ein Index i angefügt, der die Energie der

Bandlücke einer Verunreinigung (impurity) bezeichnet. B ist die Bindungsenergie, n entspricht wie beim Wasserstoffatom der Quantenzahl, $m_{e,h}$ ist die effektive Masse von Elektron oder Loch, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ ist die Dielektrizitätskonstante.

Formel 3.6 gilt nur für $n \geq 2$, da sich das $n=1$ Exziton aufgrund seines kleineren Abstandes zwischen Elektron und Loch und einer damit verbunden nicht mehr konstanten Dielektrizitätskonstante nicht durch das Wannier-Mott-Exziton beschreiben läßt. Andererseits können die $n=1$ Exzitonen auch nicht durch Frenkel-Exzitonen beschrieben werden. Die Beschreibung erfolgt daher durch eine „central cell correction“ im Wannier-Mott-Model [SKJ85]. Da die Gesamtquantenzahl j des Loches bei den Edelgasen die Werte $j=\frac{3}{2}$ und $j=\frac{1}{2}$ annehmen kann, erwartet man für jedes Edelgas und jede Verunreinigung zwei Wannier-Mott-Exzitonen Serien, welche sich durch die Spin-Bahn-Aufspaltung unterscheiden.

Exzitonenenergie von reinen Edelgasfestkörpern in eV				
Exziton	Neon [SK79]	Argon [SSK77]	Krypton [SSK77]	Xenon [SSK77]
$n=1$ ($j=3/2$)	17.36	12.06	10.17	8.37
$n=1'$ ($j=1/2$)	17.50	12.24	10.86	9.51
$n=2$	20.25	13.57	11.23	9.07
$n=2'$	20.36	13.75	11.92	
$n=3$	20.94	13.87	11.44	9.21
$n=3'$	21.02	14.07	12.21	
$n=4$	21.19	13.97	11.52	
$n=4'$	21.29			
$n=5$	21.32			

Tabelle 3.4: Exzitonenenergien reiner Edelgasfestkörper aus [SKJ85].

In Tabelle 3.4 sind die von Saile et al. [SSK77, SK79] gemessenen Exzitonenenergien für die reinen Edelgase angegeben. Die daraus berechnete Energie der Bandlücke E_G steht in Tabelle 3.6. In Tabelle 3.5 sind die Ergebnisse von Photoemissions- [PHS⁺76a] und Lumineszenzmessungen [HS80] der Exzitonen-Serien von Argon, Krypton und Xenon dotiertem Neon angegeben. Die Ergebnisse für beide Messungen an Dotierungen in Neonmatrizen sind vergleichbar und erlauben es, E_G^i und die weiteren Parameter aus Formel 3.6 zu bestimmen. Uns interessiert im folgenden jedoch hauptsächlich E_G^i , daher sind nur diese Werte in Tabelle 3.7 angegeben. Die Schwellenenergien E_{Th} für diese Systeme wurden von Pudewill et al. mit Photoemission bestimmt. Dazu wurde die Wurzel der Photoelektronenausbeute gegen die Photonenenergie aufgetragen und aus dem Schnittpunkt der ansteigenden Flanke mit der Energieachse die Schwellenenergie bestimmt. Die Meßergebnisse sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Diese Werte müssen im weiteren Verlauf,

Exzitonenenergie von edelgasdotierten Neonfestkörpern in eV			
Matrix	Exziton	[PHS ⁺ 76a]	[HS80]
Xe in Ne	n=1	9.06	9.1
	n=1'	10.05	10.06
	n=2	11.32	11.31
	n=3		12.00
	n=4		12.19
	n=5		12.43
	n=2'	12.59	12.60
	n=3'	13.32	13.34
Kr in Ne	n=1	10.68	10.6
	n=1'	11.29	11.22
	n=2	13.45	13.32
	n=2'	14.06	13.94
	n=3	14.14	14.05
	n=4	14.55	14.18
	n=3'		14.48
Ar in Ne	n=1	12.59	12.48
	n=1'	12.80	12.74
	n=2	14.97	14.84
	n=2'	15.31	15.25
	n=3	15.67	15.51
	n=4	15.90	15.75
	n=3'	16.04	15.90

Tabelle 3.5: Exzitonenenergien edelgasdotierter Neonfestkörper aus Photoemissionsmessungen [PHS⁺76a] und gemittelt aus Anregung verschiedener Emissionen [HS80].

Ionisationsenergien von Edelgasfestkörpern in eV				
Matrix	Ne	Ar	Kr	Xe
Bandlücke am Γ -Punkt E_G	21.58 ^(a)	14.16 ^(c)	11.61 ^(c)	9.33 ^(c)
Schwellenenergie E_{Th} ^(b)	20.3	13.9	11.9	9.7
V_0 -Wert ($V_0 = -E_A$)	+1.3	+0.3	-0.3	-0.4
Spin-Bahn-Aufspaltung des VB ΔE_{SO}	0.09 ^(a)	0.18 ^(c)	0.69 ^(c)	1.3 ^(a)
Totale Breite des Valenzbandes ^(b)	1.3	1.7	2.3	3.0

Tabelle 3.6: Schwellen und Ionisationsenergien von reinen Edelgasmatrizen. ^(a): [SK79], ^(b): [SHS⁺75] und ^(c): [SSK77].

Ionisationsenergien von dotierten Edelgasfestkörpern in eV						
Matrix	Ne			Ar		Kr
Dotierung	Ar	Kr	Xe	Kr	Xe	Xe
Bandlücke am Γ -Punkt E_G^i	16.1 ^(a)	14.6 ^(a)	12.6 ^(a)	12.5 ^(d)	10.97 ^(e)	10.1 ^(d)
Schwellenenergie E_{Th}^i	15.05 ^(b)	13.48 ^(b)	11.60 ^(b)	12.2 ^(d)	10.7 ^(e)	10.3 ^(d)
V_0 -Wert ($V_0 = -E_A$)	+1.1	+1.1	+1.0	+0.3	+0.3	-0.2
Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SO}^i	0.34 ^(c)	0.61 ^(c)	1.27 ^(c)		1.31 ^(f)	

Tabelle 3.7: Schwellen und Ionisationsenergien von dotierten Edelgasmatrizen. ^(a): [HS80], ^(b): [PHS+76b], ^(c): [PHS+76a], ^(d): [ORJ+75], ^(e): [RSB+84] und ^(f): [Bal65].

insbesondere in Bezug auf die Lage der Exzitonenemissionen noch einmal genau betrachtet werden. Weitere Werte für die Bandlücke und die Schwellenenergie für Kr in Ar und Xe in Kr wurden von Ophir et al. [ORJ+75] mit Photoemission bestimmt bzw. gemessen. Die Werte von Xe in Ar wurden von Reininger et al. [RSB+84] mit Photoleitfähigkeitsmessungen bestimmt. Aus der Differenz der Bandlücke E_G und der Schwellenenergie E_{Th} läßt sich die negative Elektronenaffinität ($-E_A$) (auch V_0) genannt bestimmen. Hierfür gilt:

$$V_0 = -E_A = E_G - E_{Th}. \quad (3.8)$$

Die Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SO} wird aus den Seriengrenzen der Wannier-Mott-Exzitonenserien $E_G(1/2)$ und $E_G(3/2)$ bestimmt. Es gilt somit:

$$\Delta E_{SO} = E_G(1/2) - E_G(3/2). \quad (3.9)$$

Entsprechendes gilt für die dotierten Edelgasfestkörper.

Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die für Xe in Ar in [SKJ85] angegebene Spin-Bahn-Aufspaltung von 0.75 eV stark angezweifelt wird. Dieser Wert wurde von Reininger et al. [RSB+84] durch Extrapolation von druckabhängigen Gasphasenmessungen auf den Festkörper angegeben und widerspricht sowohl Gaswerten als auch der von Baldini [Bal65] angegebenen Aufspaltung von 1.31 eV. Eigene Messungen sollen dies später untermauern.

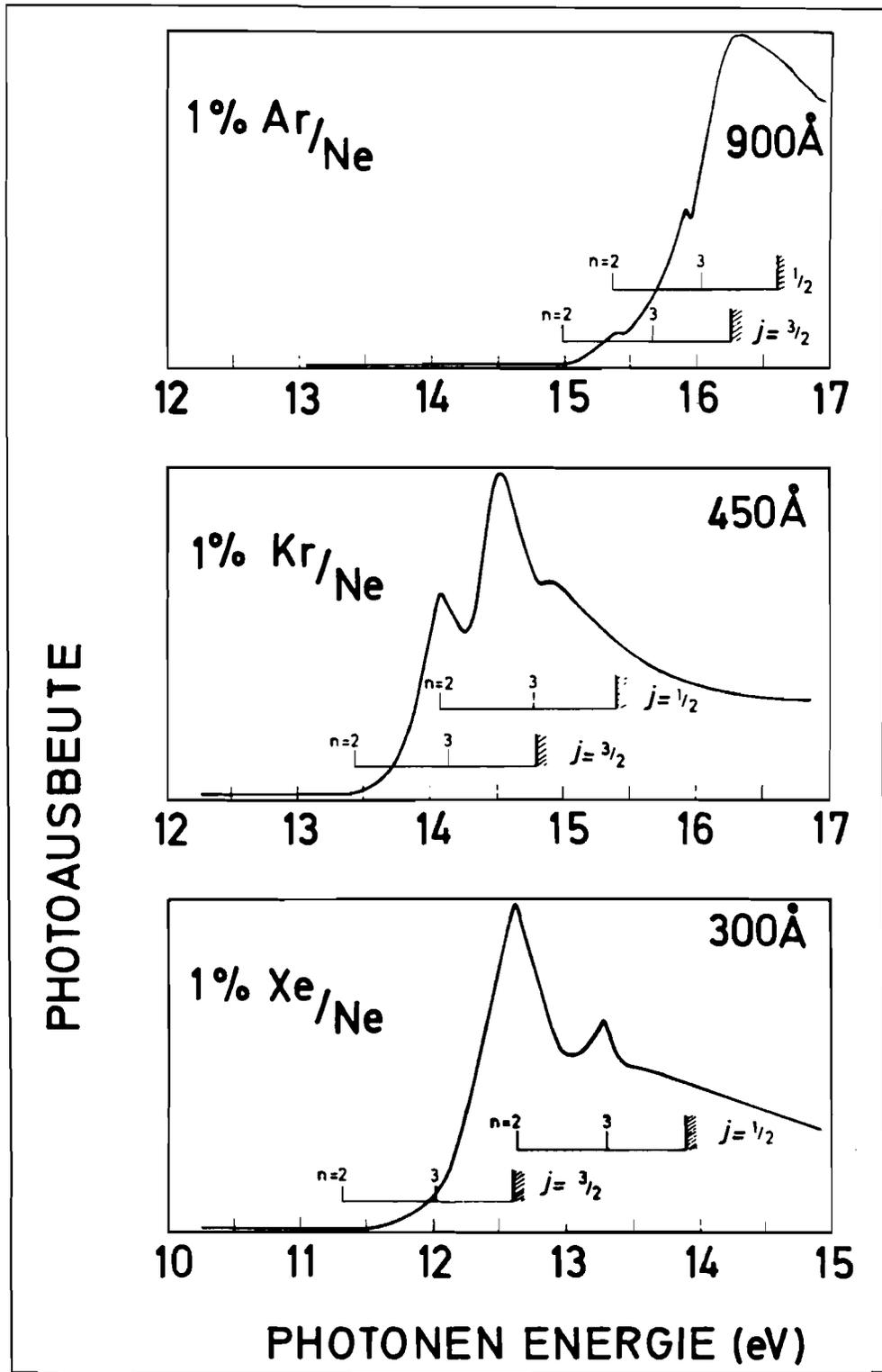


Abbildung 3.4: Photoelektronenausbeute von jeweils 1% Argon, Krypton und Xenon in Neon im Bereich der Ionisationseinsätze der Gastatome nach [PHS+76b]. Die exzitonen Anrengungsenergien der Gastatome und die Seriengrenzen nach [PHS+76a] sind markiert.

3.2.5 Elektron-Phonon-Kopplung

In folgenden wollen wir die Elektron-Phonon-Kopplung mit Hilfe des Konfigurationskoordinatenmodells betrachten. Der Grundgedanke hinter dem Modell ist, die Schwingungen der nächsten Nachbarn des Kristalls an einem Fremdatom durch Eigenmoden anzunähern. Das Ziel ist es, eine Aussage über die Art und Stärke der Ankopplung elektronischer Zustände einer Dotierung an die Matrix zu machen. Dabei kann man mit Hilfe der Konfigurationskoordinate q zum Beispiel bestimmen, wie weit man die Kerne aus ihrer Gleichgewichtslage auslenken muß, um energetische Verschiebungen zwischen Anregung und Emission in der Matrix zu erklären. Eine Anwendung auf matrixisolierte Atome und Moleküle findet man bei [Laa92, WFA⁺82, BGS87].

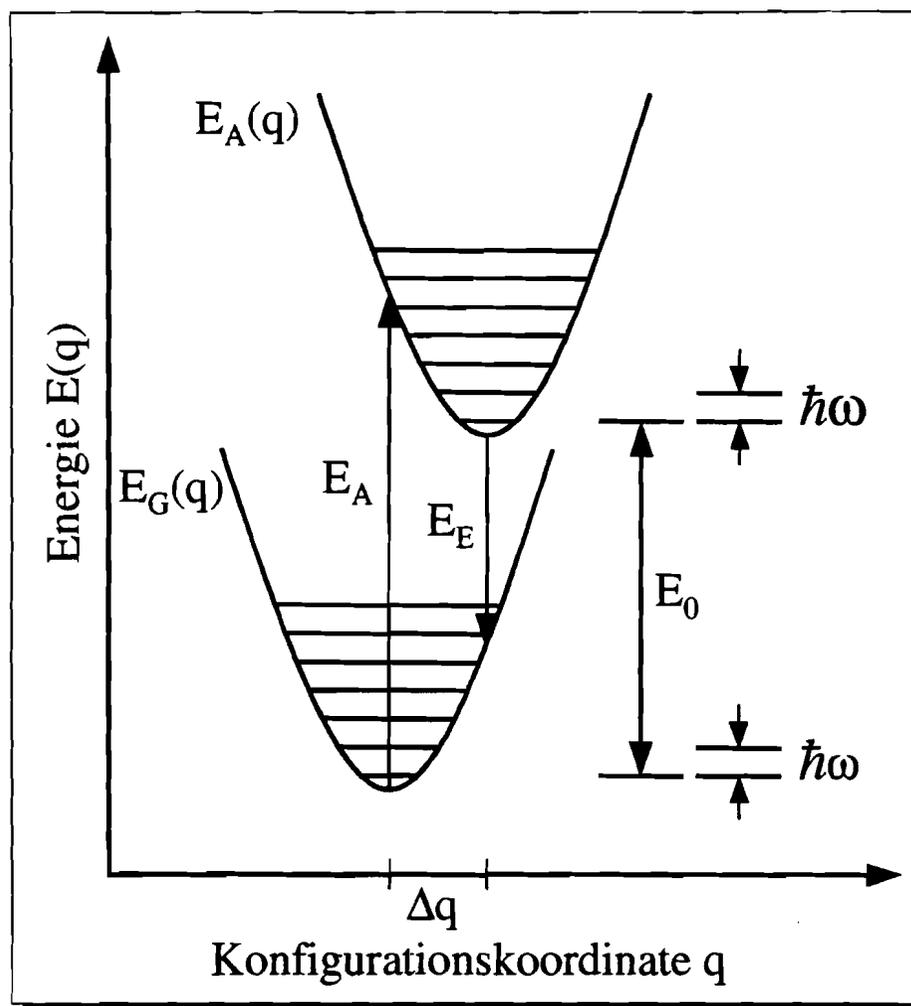


Abbildung 3.5: Konfigurationskoordinatenmodell: Geht man vom linearen Kopplungsfall aus, ist die Phononenenergie im Grundzustand $E_G(q)$ und im angeregten Zustand $E_A(q)$ gleich. Die beiden Potentiale sind um Δq zueinander verschoben. Anregungsenergie E_A und Emissionsenergie E_E unterscheiden sich deutlich. E_0 gibt die Energie des Null-Phononen-Übergangs an (Gasphasenwert).

Von den drei unterschiedlichen Arten der Elektron-Phonon-Kopplung, lineare, quadratische und lineare Quadratische, wollen wir uns im folgenden ausschließlich mit der linearen befassen. Hierzu betrachte man die Abbildung 3.5.

Die Potentiale des Grundzustandes $E_G(q)$ und des angeregten Zustandes $E_A(q)$ sind folgendermaßen definiert [Fow68]:

$$E_G(q) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 q^2, \quad (3.10)$$

$$E_A(q) = E_0 + \frac{1}{2}\mu\omega^2 q^2 - \hbar\omega \left(\frac{2S\mu\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} q. \quad (3.11)$$

ω ist die Phononenmode der beiden Zustände, μ die effektive Masse der Mode und S der Huang-Rhys-Faktor. Der Huang-Rhys-Faktor gibt an wieviele Phononen $\hbar\omega$ bei der Ankopplung an das Gitter erzeugt werden und ist damit ein Maß für die Stärke der Kopplung und dafür, wieviel Energie an das Gitter abgegeben werden kann. Nach Definition in Curie [Cur74] ist die Kopplung für feste Edelgase mit $S > 5$ stark. In diesem Fall sind die Emissions- und Absorptionsprofile nach der Pekarschen Formel für $T=0$ gaußförmig. Für den linearen Kopplungsfall kann man S aus der Stokesverschiebung ΔE_{St} , der die Differenz zwischen Anregungs- und Emissionswellenlänge angibt, berechnen [Cur74]:

$$S = \frac{\Delta E_{St}}{2\hbar\omega}. \quad (3.12)$$

Anschaulich läßt sich das Konfigurationskoordinatenmodell aus Abbildung 3.5 für den linearen Fall erklären. Ein Elektron wird aus dem Grundzustandspotential $E_G(q=0)$ mit der Energie E_A in den angeregten Zustand $E_A(q)$ angehoben. Durch die Anregung wird das umgebende Gitter gestört, und es findet innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes eine Relaxation mit Energieübertrag in Form von Phononen an das Gitter statt. Aus dem Grundzustand des angeregten Potentials $E_A(q+\Delta q)$ fällt das Elektron mit der Energie E_E dann wiederum strahlend in das Grundzustandspotential $E_G(q+\Delta q)$ von wo es in den Ausgangszustand $E_G(q)$ relaxiert. Die zweifache Relaxation bewirkt hierbei die Stokesverschiebung und eine Linienverbreiterung.

Momentanalyse: Um einen einfachen Zusammenhang zwischen der energetischen Verschiebung und der Elektron-Phonon-Kopplung im linearen Kopplungsfall herzustellen, wollen wir im folgenden die Momentanalyse zur Beschreibung der Linienform heranziehen. Nach Lax [Lax52] erhält man für das ersten Momente (1. Moment: Erwartungswert) folgenden mathematischen Zusammenhang:

$$M_1^A = E_A = E_0 + S\hbar\omega. \quad (3.13)$$

$$M_1^E = E_E = E_0 - S\hbar\omega. \quad (3.14)$$

Wobei hier $A^2/2\hbar M\omega^3$ durch den Huang-Rhys-Faktor S ersetzt wurde [Laa92]. Des weiteren gilt [Mar59] für die Standardabweichung, welche der Wurzel aus der Varianz (2.

Moment) ($\sqrt{M_2} = m_2$) entspricht:

$$m_2 = \frac{(FWHM)^2}{8 \ln 2}. \quad (3.15)$$

Dies ist gleichzusetzen mit

$$m_2 = S(\hbar\omega)^2 \cdot \coth \left[\frac{\hbar\omega}{2kT} \right] \stackrel{T \rightarrow 0}{\approx} S(\hbar\omega)^2. \quad (3.16)$$

Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ läßt sich mit diesem Modell aus der Halbwertsbreite der Huang-Rhys-Faktor abschätzen, indem man für $\hbar\omega$ den Maximalwert des longitudinalen Phonons der Matrix aus Tabelle 3.3 annimmt. Dies ermöglicht es wiederum, mit Formel 3.13 oder 3.14 für ein Anregungs- oder Emissionsmaximum die Verschiebung zum Gaswert E_0 zu bestimmen. Dabei erwartet man für die Anregung eine Blau- und die Emission eine Rotverschiebung relativ zu E_0 .

3.2.6 Matrixpolarisations-Verschiebung

Die Beschreibung der energetischen Verschiebung infolge einer Ionisation erfolgt im Rahmen des Onsager-Modells, welches schon erfolgreich auf neutrale Moleküle angewandt wurde [FA86, Kra92, ZSS⁺93]. Der dort verwendete Ansatz wurde von Stefan Moeller [Moe96] auf die Wechselwirkung geladener Moleküle in Ladungs-Transfer-Zuständen erweitert. Dabei wird das Molekül als polarisierbarer Punktdipol μ im Zentrum einer Kugel mit dem Durchmesser d in einem isotropen Kontinuum mit der Dielektrizität ϵ beschrieben. Die Polarisationsverschiebung durch die Matrix ist dann nach [FA86] durch

$$\Delta E[eV] = \frac{8 \cdot (\epsilon - 1) \Delta(\mu^2)}{(2 \cdot \epsilon + 1) d^3}. \quad (3.17)$$

gegeben. Hierbei ist ϵ die Dielektrizitätskonstante der Matrix (siehe Tabelle 3.3), d der Durchmesser der Hohlraumkugel in Å und $\Delta(\mu^2)$ die Differenz der Quadrate der Dipolmomente des angeregten und des Grundzustandes in Debye.

Der Durchmesser d der Hohlraumkugel oder Onsagerkugel ist entscheidend für die Größe der Verschiebung. Sie läßt sich grob durch die Ausdehnung des Moleküls abschätzen. Dazu muß man den Gleichgewichtsabstand im Potentialminimum und die einzelnen Ionenradien der beiden Atome kennen und aufaddieren oder man verwendet einfach den doppelten Gleichgewichtsabstand des Moleküls [FA86]. Betrachtet man noch einmal Formel 3.17, kann man zudem erkennen, daß die Verschiebung mit zunehmendem Durchmesser der Onsagerkugel kleiner wird. Somit erwarten wir bei Verwendung der schwereren Edelgase nur geringe Verschiebungen.

Zur Bestimmung der Dipolmomente im angeregten und Grundzustand verwenden wir einen durch S. Moeller [Moe96] modifizierten Ansatz nach E. Rittner [Rit51]. Die Modifikation ist notwendig, da Rittner Alkalihalogenide untersucht hat, in denen zwei Ionen

vorliegen, jedoch in der Arbeit von S. Moeller sowie der vorliegenden Arbeit jeweils nur ein Bindungspartner ionisiert ist. Für das Gesamtdipolmoment gilt somit

$$\mu^G = \mu_L - (\mu_1 + \mu_2). \quad (3.18)$$

Dabei ist μ_L der durch die Ladung gegebene Teil des Dipolmomentes und μ_1 und μ_2 sind die durch die Ladung induzierten Dipolmomente und somit μ_L entgegen gerichtet. Da nur eine Ladung existiert, wird $\mu_L = \frac{1}{2}ea$ gesetzt. a ist hier der Gleichgewichtsabstand und e die Elementarladung. Liegt die Ladung bei Atom 1, ergibt sich für die induzierten Dipolmomente

$$\mu_1 = a_1 \cdot E_1 = \alpha_1 \frac{2\mu_2}{a^3}, \quad (3.19)$$

$$\mu_2 = a_2 \cdot E_2 = \alpha_2 \left(\frac{e}{a^2} + \frac{2\mu_1}{a^3} \right), \quad (3.20)$$

wobei E_1 und E_2 die elektrischen Felder im Zentrum der Atome bezeichnet und α_1 und α_2 die Polarisierbarkeiten der Moleküle angibt.

Somit erhält man durch Lösen des Gleichungssystems unter Verwendung von Formel 3.18 für das Gesamtdipolmoment

$$\mu^G = \frac{1}{2}ae - \left(\frac{2\alpha_1\alpha_2ea + \alpha_2ea^4}{a^6 - 4\alpha_1\alpha_2} \right). \quad (3.21)$$

Durch Vertauschen der beiden Indizes 1 und 2 läßt sich das Gesamtdipolmoment im angeregten und Grundzustand bestimmen.

Damit ist es möglich, durch Formel 3.17 die Verschiebung von Emissionen durch Polarisationswechselwirkung mit der Matrix zu bestimmen.

3.3 Transportphänomene in Edelgasmatrizen

3.3.1 Eindringtiefe des Lichtes

Die Eindringtiefe des Lichtes in eine Edelgasmatrix hängt eng mit dem Absorptionskoeffizienten aus Kapitel 3.2.3 zusammen und bezeichnet einen Wert, bei dem die einfallende Intensität bis auf einen bestimmten Wert abgefallen ist. Hier bietet sich der Wert $\frac{1}{\alpha}$ an, da dort der reziproke Wert des Absorptionskoeffizienten α der nötigen Dicke der Probe entspricht. Hält man sich an diese Vorgabe, kann man die Eindringtiefe in einer Neomatrix aus Abbildung 3.3 abschätzen. Ihr minimaler Wert liegt im Bereich des Neon $n=1$ Exzitons bei etwa 100 nm, der Maximale unterhalb der Energien der exzitonischen Anregungen im sogenannten Transparenzbereich der Matrix liegt bei nahezu unendlich.

3.3.2 Diffusion von Elektronen, Exzitonen und Löchern

Die mittlere freie Weglänge von Elektronen, Exzitonen und Löchern ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten [CLS75, PHS⁺76b, Sch76, Fug88, Var94].

Elektronen Die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Edelgasfestkörpern wurde von Schwentner [Sch76] für Argon, Krypton und Xenon untersucht. In Abbildung 3.6 zeigt sich, daß die freie Weglänge der Elektronen mit zunehmender kinetischer Energie kleiner wird. Beachten muß man in der Darstellung, daß die Elektronenenergie bezüglich des Valenzbandes aufgetragen ist. Daraus resultierend muß man die Ionisationsenergie der Elektronen von dem angegebenen Wert subtrahieren, um Aussagen bezüglich der kinetischen Energie machen zu können. Dann zeigt sich, daß die verschiedenen Kurven sich für kinetische Energien in etwa gleich verhalten. Auf den ersten Blick könnte man diese Aussagen auf Neon erweitern, doch Messungen von Pudewill et al. [PHS+76b] zeigen, daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Neon noch einmal einen Faktor 3 größer ist als die in den anderen Edelgasen, wobei die freie Weglänge in Neon von 350 nm zum Xenon auf 85 nm abnimmt, was in Übereinstimmung mit den Angaben von Schwentner ist.

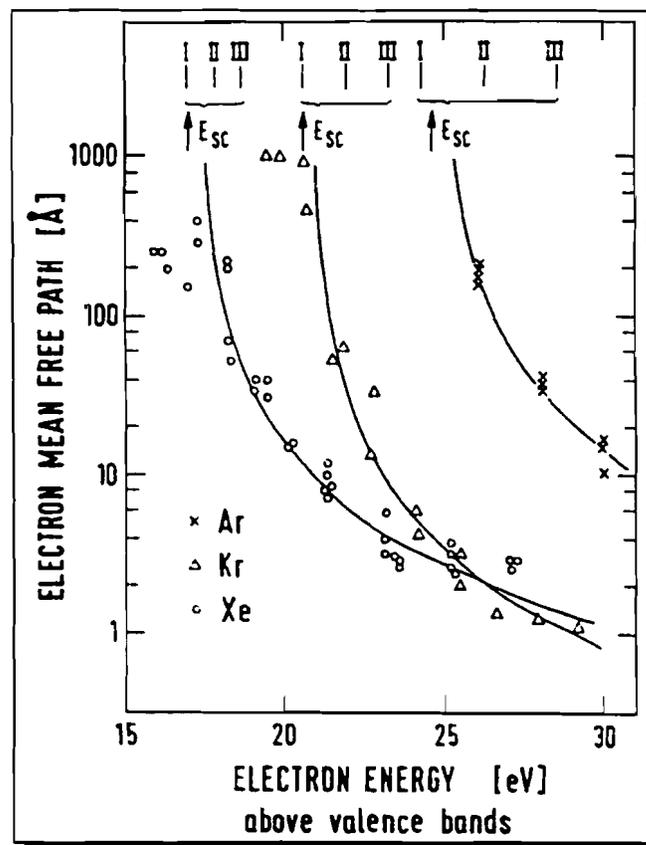


Abbildung 3.6: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Argon, Krypton und Xenon [Sch76].

Exzitonen Die mittlere freie Weglänge von Exzitonen wurde erstmals von Pudewill [PHS+76b] abgeschätzt. Messungen zeigen, daß sie von den schwereren zu den leichteren Edelgasen stark ansteigt und der Energieübertrag durch Exzitonen in dotierten Matrizen

einen wesentlichen Beitrag zur gemessenen Intensität liefert. Eine Abschätzung für Neon liefert einen Wert der mittleren freien Weglänge von 250 nm [PHS⁺76b]. Dazu muß jedoch gesagt werden, daß die Weglänge von der Art der Exzitonen abhängig ist. Frenkel-Exzitonen bilden zum Beispiel lokale Zentren, somit ist ihre Reichweite kleiner als die der Wannier-Mott-Exzitonen. Ein weiterer Punkt ist, daß die freie Weglänge der Exzitonen stark von der Matrix abhängt, das heißt, je kälter man präpariert, desto kürzer wird die Reichweite der Exzitonen. Daher verzichten wir darauf, einen Wert anzugeben und merken lediglich an, daß Exzitonen sich relativ weit durch den Festkörper bewegen und durch einen Energieübertrag an Störstellen oder die Probenunterlage Energie durch den Festkörper transportieren können.

Löcher Nach Druger et al. und Song [DK69, Son71] lokalisieren Löcher in Edelgasen (RG), sobald sich ein RG_2^+ -Zentrum bildet. Dieser Prozeß ist im Neon-System sehr effektiv, da Ne^+ mit einem zweiten Neonatom eine attraktive Bindung mit einem Gewinn kinetischer Energie von 1.2 eV eingehen kann. Entsprechendes gilt auch für die anderen Edelgase. Daher gehen wir davon aus, daß sich Löcher von Edelgasen im Festkörper trotz der von Comber [CLS75] gemessenen Driftgeschwindigkeiten nur unwesentlich bewegen.

3.4 Theorie zum Photoelektronenspektrometer

3.4.1 Photoemissionsprozeß

Historischer Rückblick: Die Geschichte des Photoeffektes begann vor mehr als 100 Jahren mit der Entdeckung des äußeren Photoeffektes durch H. Hertz [Her87]. Dieser beobachtete, daß sich bei einer Funkenentladung die Überschläge leichter bildeten, wenn die Kathode mit ultraviolettem Licht bestrahlt wurde. Auf dieser Basis fand W. Hallwachs [Hal88] 1888 heraus, daß sich eine isoliert aufgestellte negativ geladene Metallplatte bei Einstrahlung von UV-Licht entlädt, eine positive jedoch ihre Ladung behält. Dieser Versuch wird heute als **Grundversuch zum äußeren Photoeffekt** bezeichnet. 1906 [Ein06] stellte Einstein eine Verbindung zur Planckschen Theorie der Hohlraumstrahlung her. In den folgenden Jahren wies er den Lichtquanten einen Impuls $\frac{h\nu}{c}$ [Ein09] und einen Energieübertrag von $h\nu$ bei der Anregung von Elektronen in Materie zu. 1921 erhielt Einstein für seine Ausführungen über den Photoeffekt den Nobelpreis. Die durch Einstein aufgestellte Gleichung des äußeren Photoeffektes ist heute in der Form

$$E_{kin,max} = h\nu - E_{Th} \quad (3.22)$$

bekannt. Dabei ist $E_{kin,max}$ die maximal erreichbare kinetische Energie eines aus dem Festkörper austretenden Elektrons bei Anregung mit der Energie $h\nu$. E_{Th} ist die Schwellenenergie für Photoemissionsexperimente. Für Isolatoren, wie zum Beispiel Edelgasfestkörper gilt:

$$E_{Th} = E_G + E_A = E_G - V_0. \quad (3.23)$$

Hier ist E_G die Energie der Bandlücke, sie entspricht dem Abstand zwischen Leitungsbandminimum (LBM) und Valenzbandmaximum (VBM). $E_A = -V_0$ ist die Austrittsarbeit, die das Elektron zu leisten hat, um den Isolator zu verlassen. Entsprechendes gilt für Metalle, wobei hier in Formel 3.22 die Schwellenenergie E_{Th} durch die Austrittsarbeit Φ zu ersetzen ist. Diese entspricht der Differenz zwischen Vakuumniveau und der Fermienergie. Die Fermienergie ist die höchste Energie am absoluten Nullpunkt innerhalb eines Leiters, bis zu der Elektronen die Bänder bevölkern. Die negative Elektronenaffinität bzw. das innere Potential V_0 der Edelgasfestkörper ändert sich nach bisherigen Erkenntnissen vom Neon zum Xenon von +1.3 eV zu -0.4 eV (siehe Tabelle 3.3). Für negatives V_0 entspricht E_{Th} der Energie des Vakuumniveaus E_V . Vergleicht man V_0 mit der Austrittsarbeit von Metallen Φ , stellt man fest, daß diese mit einer Größenordnung von etwa 5 eV erheblich größer ist. Um die benötigten Anregungsenergien aufzubringen, wird mindestens Licht aus dem VUV-Bereich (Vakuum-Ultraviolettstrahlung) benötigt. Liegen die Elektronen in einem Energiebereich unterhalb des VBM oder der Fermienergie E_F , muß zusätzlich noch die Energie zwischen Anfangszustand $E_i(\vec{k}_i)$ bis zum entsprechenden Niveau, die sogenannte Bindungsenergie E_B , aufgebracht werden (siehe Abbildung 3.7). Somit ergibt sich für die kinetische Energie aus Gleichung 3.22:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - E_{Th}. \quad (3.24)$$

Die kinetische Energie ist maximal, wenn die Elektronen aus dem VBM oder bei Metallen aus dem Fermi-niveau angeregt werden.

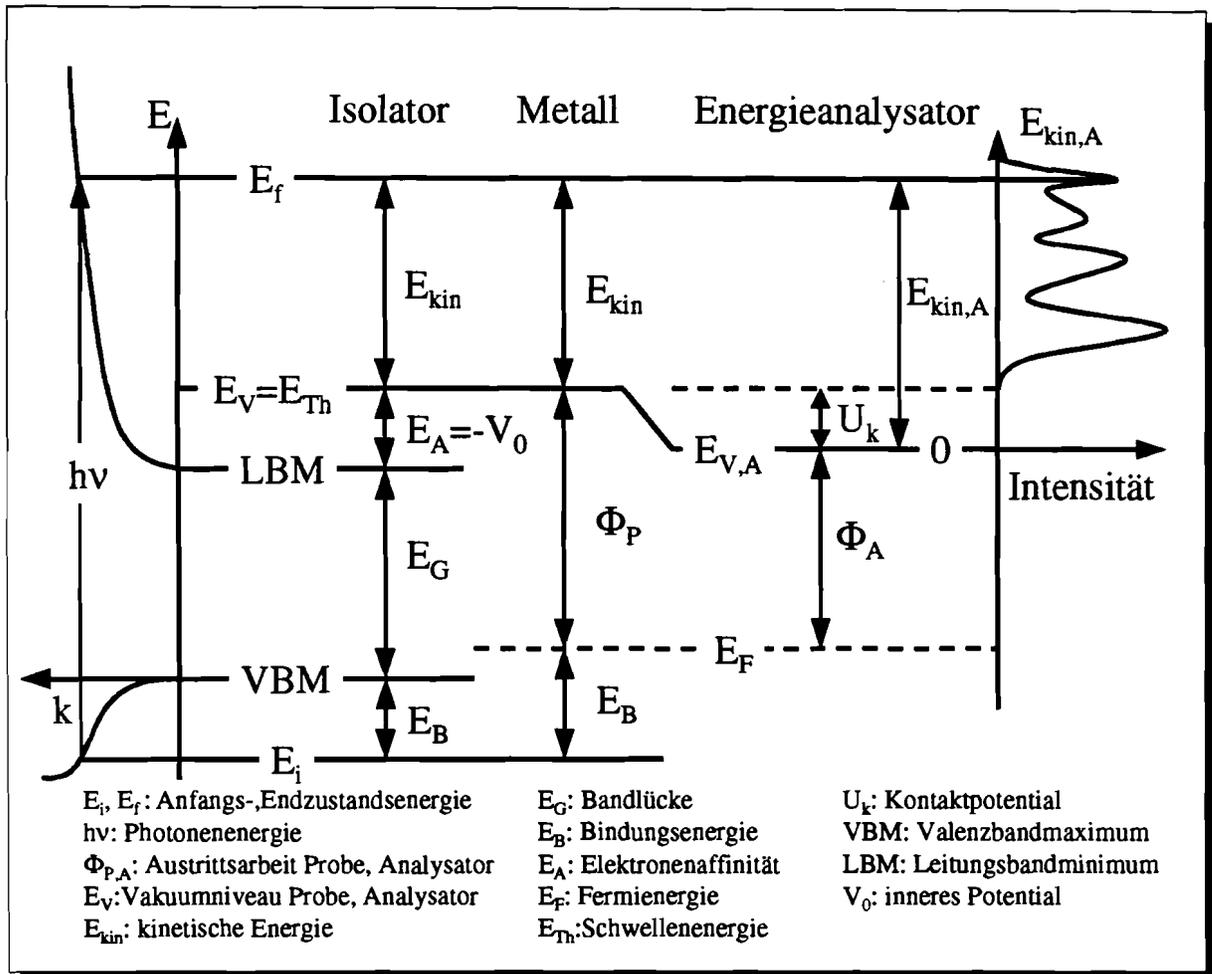


Abbildung 3.7: Vergleich der Energieniveauschemata von einem Isolator, einem Metall und einem Elektronenenergieanalysator.

3.4.2 Drei-Stufen-Modell der Photoemission

Zur Bestimmung der Bandstruktur aus Photoemissionsspektren verwendet man im einfachsten Fall das Drei-Stufen-Modell [Fan45]. Es setzt sich im wesentlichen aus folgenden drei Schritten zusammen:

1. Anregung eines Elektrons aus einem Grundzustand $|\psi_i\rangle$ in einen Endzustand $\langle\psi_f|$.
2. Transport des angeregten Elektrons an die Kristalloberfläche.

3. Austritt des Elektrons durch die Festkörperoberfläche in das Vakuum.

Dieses Modell ist dann zulässig, wenn die Lebensdauer des angeregten Zustandes groß gegenüber der Zeitskala für den Transport zur und den Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche ist. Ist diese Trennung nicht mehr möglich, muß man das wesentlich kompliziertere Ein-Stufen-Modell verwenden (siehe [Lie92]), was aber in unserem Fall nicht nötig ist.

1. Schritt: Der Anregungsprozeß eines im periodischen Festkörperpotential gebundenen Elektrons wird mit Hilfe der Energie- und Impulserhaltung beschrieben.

$$E_{kin} = E_f(\vec{k}_f) = E_i(\vec{k}_i) + h\nu. \quad (3.25)$$

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G} + \vec{k}_{ph}. \quad (3.26)$$

In dieser Gleichung ist \vec{G} ein reziproker Gittervektor. Dieser soll einen möglichen Impulsübertrag auf das Kristallgitter berücksichtigen. Geht man zum reduzierten Zonenschema über, wird \vec{G} vernachlässigt. Im VUV-Bereich kann der sehr kleine Impuls \vec{k}_{ph} des Photons ebenfalls vernachlässigt werden. Somit erhält man

$$\vec{k} := \vec{k}_i = \vec{k}_f, \quad (3.27)$$

also ausschließlich direkte Übergänge.

2. Schritt: Der Transport eines angeregten Elektrons zur Kristalloberfläche ist ein statistischer Prozeß, der durch die mittlere freie Weglänge eines Elektrons im Festkörper bestimmt wird. Die Photonen dringen bei Metallen in Abhängigkeit der Wellenlänge zwischen 10-100 nm tief in den Festkörper ein. Bei Edelgasfestkörpern variiert die Eindringtiefe, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, von 100 nm im Bereich der Neon n=1 Exziton bis ins unendliche im Transparenzbereich der Matrix. Die Austrittstiefe der Elektronen liegt im verwendeten Energiebereich, wie in Abbildung 3.8 dargestellt, bei Metallen jedoch nur bei wenigen Monolagen. Bei Edelgasen ist sie, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, etwas größer.

Dies zeigt, daß Photoemission eine oberflächenempfindliche Untersuchungsmethode ist. Bei der Photoemission wird die Austrittstiefe durch die inelastische Streuung angeregter Elektronen mitbestimmt, welche zu einem Energieverlust und damit zum Anwachsen des Untergrundes bei niedrigen Energien führt (inelastischer Untergrund). Weitere Effekte, die den zweiten Schritt im Drei-Stufen-Modell beeinflussen können, sind Vielteilcheneffekte. Sie bestimmen die Lebensdauer der einzelnen Zustände und daraus resultierend die Breite der Strukturen im Photoemissionsspektrum.

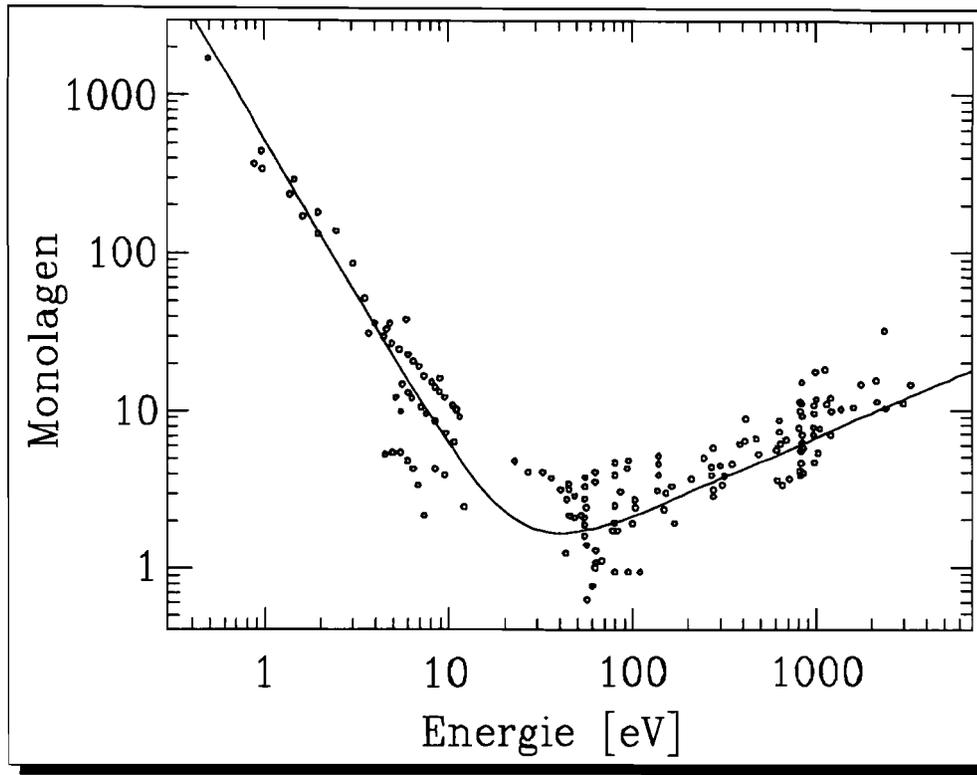


Abbildung 3.8: Austrittstiefe von Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie [EK85].

3. Schritt: Nach dem Durchtritt des Elektrons durch die Festkörperoberfläche folgt es der Dispersionsrelation für freie Elektronen:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{K}^2. \quad (3.28)$$

Wobei wir hier zwischen den Wellenvektoren \vec{K} außerhalb und \vec{k} innerhalb des Festkörpers unterscheiden. Tritt das Elektron durch die Festkörperoberfläche, kommt es wegen der fehlenden Translationssymmetrie des Kristallpotentials (inneres Potential) senkrecht zur Grenzfläche zwischen Vakuum und Festkörper zu einer Brechung. Durch diese ändert sich die senkrechte Wellenvektorkomponente. Die parallele Wellenvektorkomponente bleibt aufgrund der Stetigkeit des Kristallpotentials parallel zu dieser Grenzfläche erhalten. Innerhalb des Kristalls läßt sich die Dispersionsrelation durch die um den Betrag des inneren Potentials V_0 nach unten verschobene Dispersionsrelation freier Elektronen aus Gleichung 3.28 annähern. Man erhält:

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{k}^2 - |V_0|. \quad (3.29)$$

V_0 muß entweder der Literatur entnommen oder aus der Anpassung einer Spektrenserie an eine theoretische Bandstruktur gewonnen werden. Da wir zur Bestimmung der kinetischen

Energie kein winkelaufgelöstes Elektronen-, sondern ein statisches Flugzeitspektrometer mit senkrechtem beschleunigtem Elektroneneinfall verwenden, ist es uns nicht möglich Rückschlüsse auf den k -Raum und damit auf die Bandstruktur zu ziehen. Dies ist auch nicht nötig, da wir uns im wesentlichen für die Schwellenenergien interessieren. Ein großer Vorteil ist, daß wir durch Beschleunigung der Elektronen und zeitaufgelöstes Messen in kurzer Zeit ein Energieverteilungsbild (EDI), wie in Abbildung 2.6 dargestellt, aufnehmen können. Dies ist gleichbedeutend mit einer geringen Aufladung der Probe. Zudem fallen die in Abbildung 3.7 für einen Elektronenenergieanalysator angedeuteten Energieverschiebungen weg, da wir unseren Channelplatedetektor lediglich zum zeitaufgelösten Nachweis der Elektronen verwenden.

3.4.3 Bestimmung der Ionisationsenergie

Die Ionisationsenergie einer Substanz ist gleichbedeutend mit dem Einsatz der Photoelektronenausbeute $I(\hbar\omega)$. Aus dem Anstieg der Ausbeute läßt sich nach Kane [Kan62] durch eine Extrapolation die Lage der Schwellenenergie E_{Th} für Photoemission durch eine einfache Potenzdarstellung der Form

$$I(\hbar\omega) \sim (\hbar\omega - E_{Th})^\alpha \quad (3.30)$$

bestimmen. Dieser Ansatz wird sowohl für Photoemissions- als auch für optische Übergänge benutzt. Ophir et al. [ORJ⁺75] und Pudewill et al. [PHS⁺76b] bestimmten den Faktor $\alpha \approx 2$. Dies entspricht den Überlegungen von Kane und Ballantyne [Bal72], welche für α den Wert 2 vorhersagten.

Dies ermöglicht es, den Einsatz der Ionisation zu bestimmen, indem man die Wurzel der gemessenen Intensität gegen die anregende Photonenenergie aufträgt und aus dem Schnittpunkt der entstehenden Geraden mit der Energieachse für $I=0$ die Schwellenenergie E_{Th} für Photoemission direkt bestimmt.

3.5 Ionomere

Der Begriff Ionomer leitet sich aus den Worten „ionized dimer“ ab. Sie werden in der Literatur teilweise auch „ionized excimer“ genannt.

3.5.1 Modell

In diesem Abschnitt sollen die Eigenschaften der Ionomere noch einmal genauer betrachtet werden. In Abbildung 3.9 sind die Potentialkurven eines typischen Ionomersystems ohne Spin-Bahn-Aufspaltung schematisch aufgetragen.

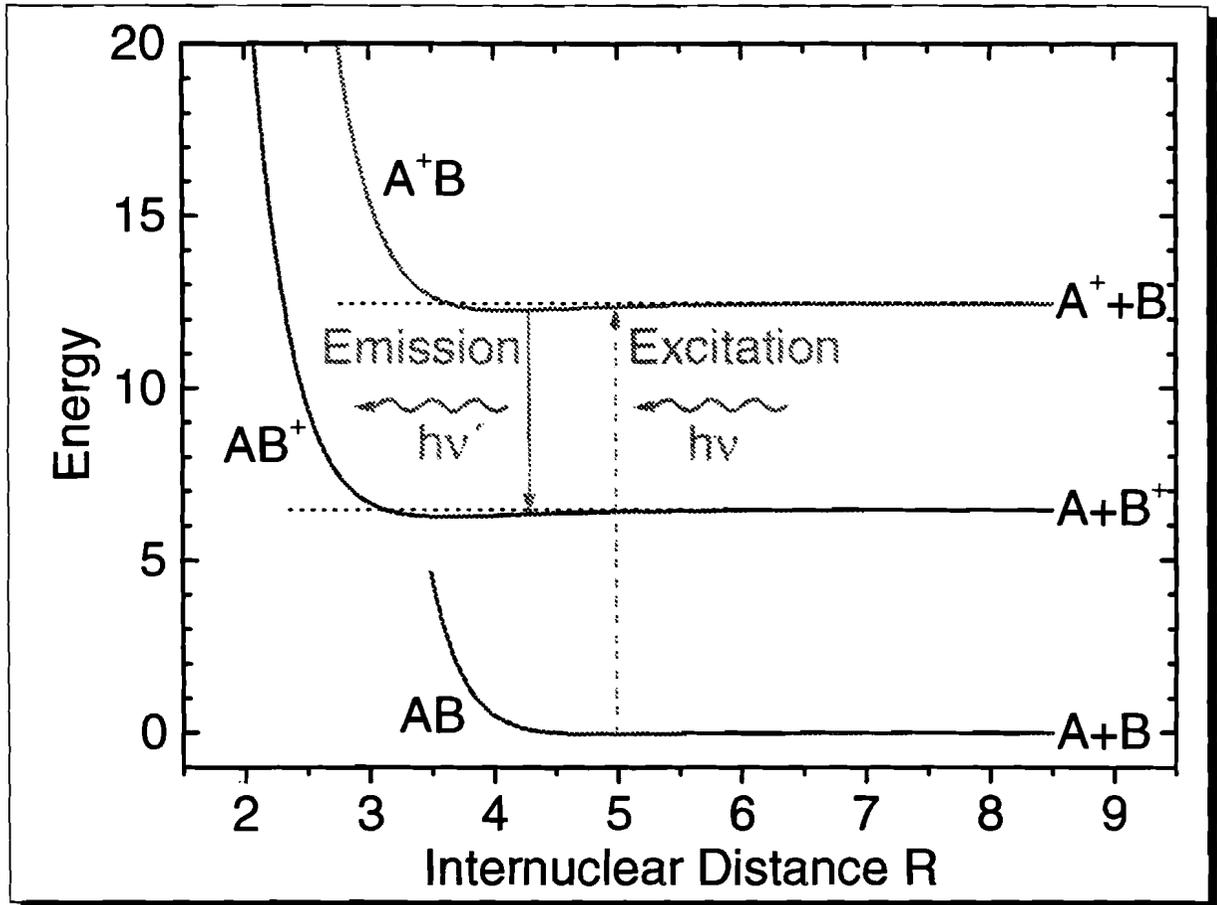


Abbildung 3.9: Ionisations- und Zerfallsschema von Ionomeren, dargestellt ohne Spin-Bahn-Aufspaltung.

Ausgehend vom Grundzustand des neutralen Moleküls AB , wobei A der schwerer zu ionisierende und B der leichter zu ionisierende Bindungspartner ist, ionisiert man mit der Anregungsenergie $h\nu$ das schwerer zu ionisierende Atom A und erhält ein ionisiertes Molekül A^+B . Dieses Molekül zerfällt nach einer gewissen Zeit in den ionischen Zustand AB^+ , wobei die Übergangsenergie $h\nu'$ in Form von Licht nachgewiesen werden kann (Formel 7.1). Durch die Aufnahme eines Anregungsspektrums (Kapitel 2.3.1) bei der Emissionswellenlänge ist es möglich, genau den Ionisationsprozeß zu beobachten, der zu der beobachteten Emission geführt hat, und damit die Ionisationsenergie von A im Molekül AB sehr selektiv zu bestimmen.

Vergleicht man diese Methode mit Photoemissionsmessungen, erkennt man sofort den Vorteil. Man kann hier genau einen diskreten Prozeß beobachten, der zur Ionisation führt und damit Störungen durch sekundäre Prozesse, wie zum Beispiel die effektive Erzeugung von Elektronen nach Anregung von Verunreinigungen durch Exzitonen der Matrix umgehen. Insbesondere bei der Bestimmung der Ionisationsenergie stören exzitonische Anregungen. Geht man von dem einfachen Bild in Abbildung 3.9 über zu dem bei weitem komplexeren

in Abbildung 3.11, in dem die Spin-Bahn- und Unterniveaufspaltungen der Potentiale mitberücksichtigt werden, erkennt man, daß hier durch die 3-fache Aufspaltung 9 Emissionen zwischen den Potentialen A^+B und AB^+ möglich sind, sowie jeweils 3 weitere innerhalb der einzelnen Potentiale. Durch selektives Messen der einzelnen Anregungen in Abhängigkeit der verschiedenen möglichen Emissionen ist es theoretisch möglich, alle Ionisationsenergien zu bestimmen. Des weiteren können dann, sowohl aus den Energiedifferenzen der Anregungen, als auch der Emissionen, die einzelnen Aufspaltungen bestimmt werden. Das gleiche gilt bei Emissionen innerhalb eines einzelnen spin-bahn- und unterniveaufgespaltenen Potentials, hier können aus der Lage der Emissionen die Spin-Bahn-Aufspaltungen direkt und aus der Differenz die Unterniveaufspaltung bestimmt werden.

3.5.2 Potentialkurven der Edelgas-Edelgas Ionomere

Zur Identifizierung der gemessenen Ionomeremissionen ist es nützlich, die Potentialkurven der untersuchten Systeme zu kennen. Im folgenden werden Ergebnisse von Rechnungen für die Gasphase angegeben. Teilweise werden Potentialparameter angegeben, die für die Auswertungen nicht nötig sind, sie dienen lediglich der Vollständigkeit.

Grundzustandspotentiale Die Grundzustände von Edelgasmolekülen sind durch die schwache van der Waals-Wechselwirkung gebunden. Sie lassen sich durch das Lennard-Jones-Paarpotential beschreiben [Kit96].

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.31)$$

Es setzt sich zusammen aus der anziehenden van der Waals-Wechselwirkung mit r^{-6} , welche sich aus der Wechselwirkung der Dipolmomente zweier harmonischer Oszillatoren herleiten läßt. Der zweite Term mit r^{-12} ist repulsiv. Er beruht auf der Tatsache, daß die Ladungsverteilung zweier sich annähernder Atome sich zunehmend überlappen und bei einem kleiner werdenden Abstand das Pauli Prinzip eine zunehmende Abstoßung bewirkt. Die Parameter σ und ϵ sind die Lennard-Jones-Parameter. Für σ gilt $V(\sigma)=0$. Beim Gleichgewichtsabstand R_e muß die Ableitung nach dem Abstand r des anziehenden und abstoßenden Potentials gleich groß sein $\frac{V(r)}{dr} = 0$. Es gilt für R_e in Abhängigkeit von σ , $R_e = \sqrt[6]{2}\sigma$. ϵ gibt die Tiefe des Potentialminimums an. Im Falle der Kombination verschiedener Edelgase A und B gilt nach [Fug78] folgende Näherung:

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B). \quad (3.32)$$

$$\epsilon = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}. \quad (3.33)$$

In Tabelle 3.8 sind die Gleichgewichtslage und die Energie der van der Walls-Minima der Grundzustandspotentiale verschiedener Autoren angegeben. Alle Werte zeigen eine gute Übereinstimmung, insbesondere, da Abweichungen von zehntel Å und meV außerhalb unserer Meßgenauigkeit liegen.

van der Walls-Minima der Grundzustände der Ionomere				
System	R_m [Å]		ϵ [meV]	
	[Fug78]	[Aziz*]	[Fug78]	[Aziz*]
NeNe	3.03	3.09 ^(a)	3.19	3.64 ^(a)
ArNe	3.43	3.49 ^(b)	5.74	5.82 ^(b)
KrNe	3.54	3.62 ^(c)	6.74	6.17 ^(c)
XeNe	3.71	3.86 ^(c)	7.86	6.39 ^(c)
ArAr	3.82	3.76 ^(d)	10.34	12.34 ^(d)
KrAr	3.93	3.88 ^(e)	12.13	14.42 ^(e)
XeAr	4.10	4.07 ^(f)	14.16	16.26 ^(f)
KrKr	4.04	4.01 ^(f)	14.22	17.35 ^(f)
XeKr	4.21	4.17 ^(g)	16.60	20.13 ^(g)
XeXe	4.38	4.36 ^(h)	19.39	24.33 ^(h)
NeH ⁽ⁱ⁾	4.23		-0.54	

Tabelle 3.8: Vergleich von Parametern, die das Potentialminimum bestimmen. Für das Lennard-Jones-Potential wurden die Werte aus [Fug78], entnommen und für die binäre Wechselwirkung von M. Runne [Run97] umgerechnet. Die Vergleichswerte sind nach Aziz et al.: ^(a): [AS89], ^(b): [BA88], ^(c): [BSA88], ^(d): [ACDK84], ^(e): [AD83b], ^(f): [AD83a], ^(g): [DAMA89] und ^(h): [AS86], ⁽ⁱ⁾: [PTL⁺98] (negatives Vorzeichen: Potentialminimum oberhalb der Dissoziationsenergie.)

In Tabelle 3.9 ist die von Cohen und Schneider [CS74] berechnete Potentialkurve von Ne₂ im Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ angegeben. Es wurde eine ab initio configuration-interaction Rechnung der Wellenfunktion und den damit verbundenen Potentialkurven durchgeführt, um die Hamiltonparameter zu bekommen. Dabei wurde die Spin-Bahn-Aufspaltung nicht berücksichtigt. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist nach Angabe der Autoren für den repulsiven Teil der Potentialkurve gut. Dieser ist entscheidend bei der Interpretation der erwarteten Emissionen. Die Rechnungen für die van der Walls-Wechselwirkung wurden bei großen Kernabständen nicht durchgeführt. Das Potential ist in Abbildung 3.10 unten dargestellt. Es ist repulsiv.

Das Grundzustandspotential von NeH ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Es wurde von Petsalakis et al. [PTL⁺98] mit Hilfe einer ab initio Quantendefektmethode berechnet. Die Parameter für das Potentialminimum sind in Tabelle 3.8 angegeben. Das negative Vorzeichen bedeutet, daß das Potentialminimum hinter einer Potentialbarriere oberhalb

der Dissoziationsenergie liegt.

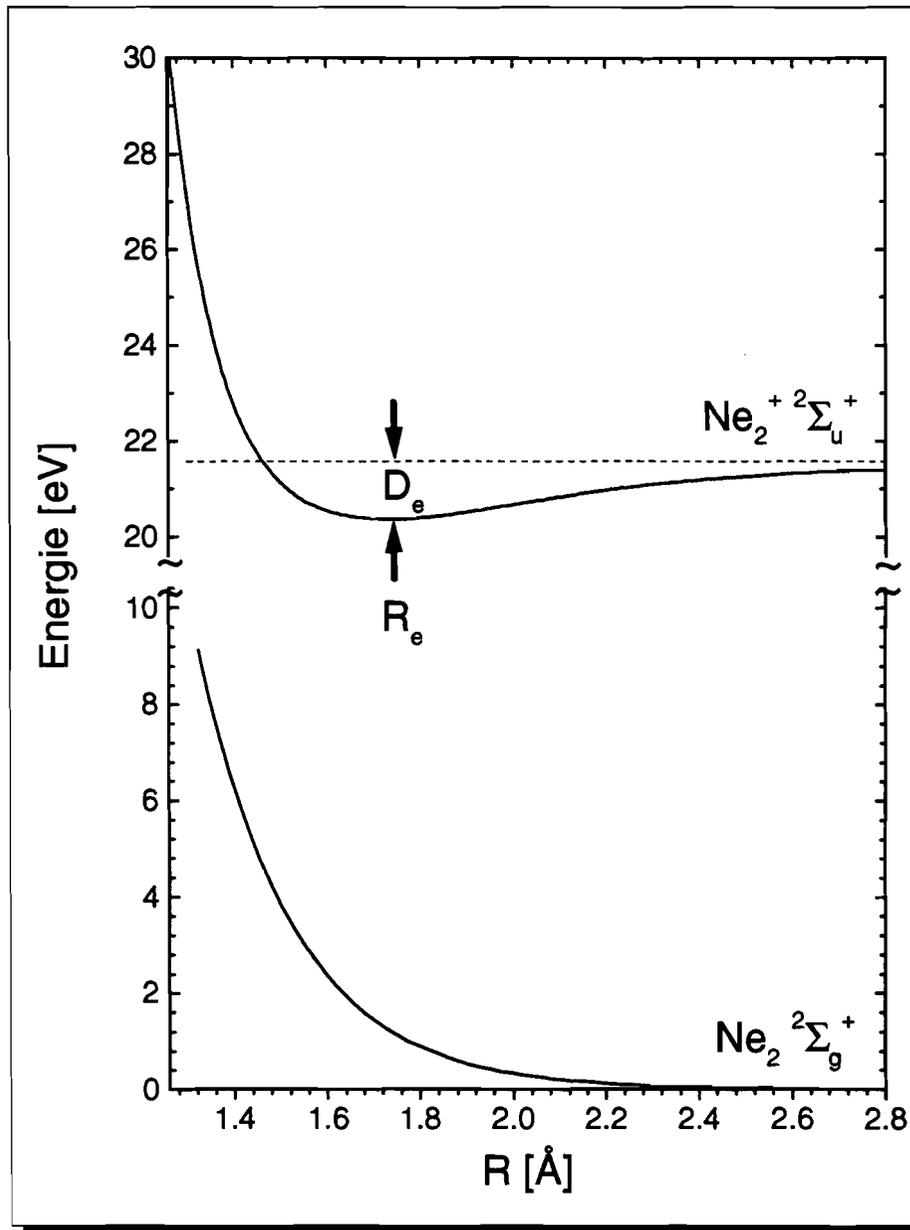


Abbildung 3.10: Gasphasenpotentiale von $\text{Ne}_2 \ ^1\Sigma_g^+$ und $\text{Ne}_2^+ \ ^2\Sigma_u^+$. R_e : Gleichgewichtsabstand, D_e : Dissoziationsenergie.

Potentiale der Ionomere Die Potentiale der homonuklearen Ionomere entstammen einer Arbeit von Mansky und Flannery [MF93]. Da wir im folgenden lediglich die Potentiale von Ne_2^+ benötigen, werden auch nur diese Daten angegeben. Das Potential beruht auf ab initio CI- (configuration interaction) Rechnungen von Cohen und Schnei-

Grundzustandspotential $^1\Sigma_g^+$ von Ne ₂								
R in a ₀	2.5	3.0	3.25	3.5	3.75	4.0	4.5	5.0
V in a.u.	0.3353	0.0927	0.0488	0.0256	0.0134	0.0070	0.0018	0.0004
V in eV	9.124	2.523	1.328	0.697	0.365	0.190	0.049	0.011

Tabelle 3.9: Grundzustandspotential $^1\Sigma_g^+$ von Ne₂ nach [CS74]. 1 a.u.=1 Hartree=27.211652 eV.

der [CS74], aus denen die Parameter R_0 , Ordinaten Schnittpunkt des repulsiven Potentialzweiges, R_e , Gleichgewichtsabstand und D_e , Dissoziationsenergie entnommen wurden. Diese dienen dazu, mit Hilfe des semiempirischen Modelspotentials nach Tang, Toennies et al. [ABB⁺88] aus den Gleichungen 3.34 und 3.35, sowie den Zwangsbedingungen $V(R_e) = -D_e$, $\left[\frac{dV(R)}{dR}\right]_{R=R_e} = 0$ und $V(R_0) = 0$ die restlichen Potentialparameter aus einem nichtlinearen Gleichungssystem zu bestimmen. Dabei werden die Potentiale nach folgenden Gleichungen angesetzt:

$$V(R) = B \left(\frac{R_0}{R}\right)^{12} + (C - D) \left(\frac{R_e}{R}\right)^\nu - C \left(\frac{R_e}{R}\right)^4, R \leq R_e. \quad (3.34)$$

$$V(R) = \frac{C_{12}}{R^{12}} - \frac{\alpha_d}{2R^4} - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}}, R \geq R_e. \quad (3.35)$$

Hierbei gilt $C \equiv \frac{e^2 \alpha_d}{R_e^4}$. Es werden zwei Gleichungen angenommen, da sonst nicht alle Randbedingungen berücksichtigt werden können. Die erste gilt für den repulsiven, die zweite für den asymptotischen Teil des Potentials. Gleichung 3.34 besteht im wesentlichen aus dem repulsiven Term des Lennard-Jones-Potentials (Gleichung 3.31). Der wesentliche langreichweitige asymptotische Langevin Ion-Neutral Polarisationssterm ist genau in Gleichung 3.34 und 3.35 enthalten. Weitere Terme in der ersten Gleichung sind den Randbedingungen angepaßt. Die Terme 6-ter, 8-ter und 10-ter Ordnung in der Gleichung des asymptotischen Potentialteils berücksichtigen die Polarisierungen der nächst höheren Ordnung (Quadrupol-Polarisationen) und der Dispersionsenergie. Die mit dieser Methode von [MF93] gefundenen Parameter sind in Tabelle 3.10 angegeben. Daraus lassen sich die Parameter für die Gleichgewichtslage $R_e = 6.24 \text{ \AA}$ und die Dissoziationsenergie $D_e = 1.2 \text{ eV}$ berechnen. Das Potential ist in Abbildung 3.10 oben dargestellt.

Die Potentialkurven aller heteronuklearen Edelgasdimerionen, ausgenommen Radon, wurden mit Hilfe eines einfachen Modells von Hausmann und Morgner [HM85] bestimmt. Dabei wurden Informationen aus bekannten Messungen und Ergebnisse von ab initio Rechnungen der homonuklearen Edelgasionen berücksichtigt. Nach Aussage der Autoren können die Schwächen des einfachen Modells teilweise durch eine Anpassung an experimentelle Daten ausgeglichen werden.

Potentialparameter von $\text{Ne}_2^+ \ ^2\Sigma_u^+$					
B	D	ν	C	C_8	C_{10}
$5.9717 \cdot 10^{-2}$	$5.1310 \cdot 10^{-2}$	4.4663	$3.058 \cdot 10^{-1}$	$4.5482 \cdot 10^{+3}$	$-6.7538 \cdot 10^{+4}$
C_{12}	R_0	R_e	D_e	α_d	C_6
$-2.4323 \cdot 10^{+5}$	2.767	3.300	$4.4099 \cdot 10^{-2}$	2.666	5.952

Tabelle 3.10: Potentialparameter der Ne_2^+ Ionomers im Zustand $^2\Sigma_u^+$ nach [MF93]. Energiewerte in Hartree, Längen in a_0 .

Potentialparameter der Ionomere							
(ZY) ⁺	Parameter	X $^2\Sigma_{1/2}$	A ₁ $^2\Pi_{3/2}$	A ₂ $^2\Pi_{1/2}$	B $^2\Sigma_{1/2}$	C ₁ $^2\Pi_{3/2}$	C ₂ $^2\Pi_{1/2}$
(NeAr) ⁺	σ [a_0]	4.5	5	4.9	4.75	4.7	4.75
	r_e [a_0]	5.25	5.75	5.5	5.5	5.5	5.5
	D_e [meV]	83.4	55.4	63.7	160.6	169.1	164.1
(NeKr) ⁺	σ	5	5.5	5.25	4.9	4.8	4.85
	r_e	5.75	6	6	5.5	5.5	5.5
	D_e	58.6	40.2	47.5	187.8	189.3	188.3
(NeXe) ⁺	σ	5.75	6	5.9	5.1	5.1	5.1
	r_e	6.5	6.75	6.5	5.75	5.75	5.75
	D_e	42.8	33.6	38.3	245.3	239.5	241.9
(ArKr) ⁺	σ	4.25	5.75	5.4	5.8	5.6	6.1
	r_e	5	6.5	6.25	6.8	6.5	6.8
	D_e	607	123	193	104	155	112
(ArXe) ⁺	σ	6.25	6.6	6.4	6.4	6.25	6.3
	r_e	7.2	7.5	7.3	7.25	7.1	7.25
	D_e	138	110	128	179	196	186
(KrXe) ⁺	σ	5.4	6.4	6.0	6.9	6.5	6.75
	r_e	6.2	7.3	6.8	7.9	7.5	7.7
	D_e	361	133	241	120	172	146

Tabelle 3.11: Parameter zur Berechnung der Potentialkurven der Edelgas-Edelgas Ionomere (NeAr)⁺, (NeKr)⁺, (NeXe)⁺, (ArKr)⁺, (ArXe)⁺ und (KrXe)⁺ in der Gasphase nach D. Hausmann et al. [HM85]. Die Morsefunktion lautet $V(r)=D_e(e^{2y}-2e^y)$ mit $y=\ln(2)(r_e-r)(r_e-\sigma)^{-1}$. $a_0=0.52917 \text{ \AA}$.

Das Modell beruht auf einer geschickten Anordnung der Π und Σ -Potentiale der beteiligten Zustände unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Aufspaltung. Diagonalisiert man die konstruierte Matrix für verschiedene internukleare Abstände R , erhält man die gesuchten Potentialkurven ohne Spin-Bahn-Aufspaltung. Die Spin-Bahn Partner erhält man später durch einen Ansatz aus der Störungsrechnung. Dabei wird nach [CS74] die Matrix für

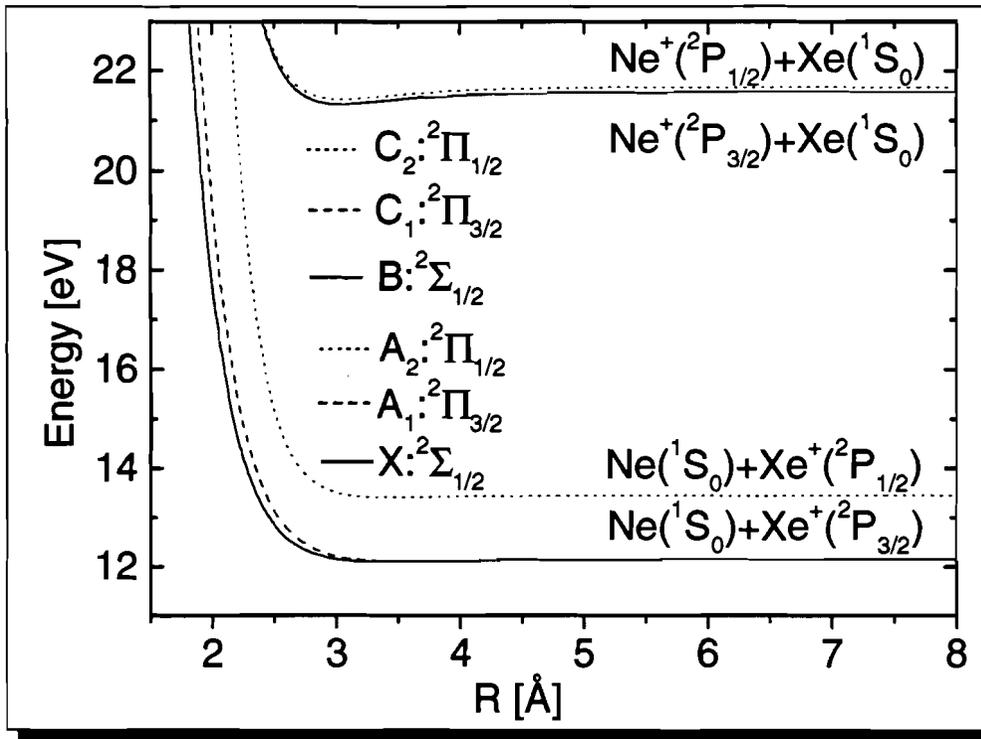
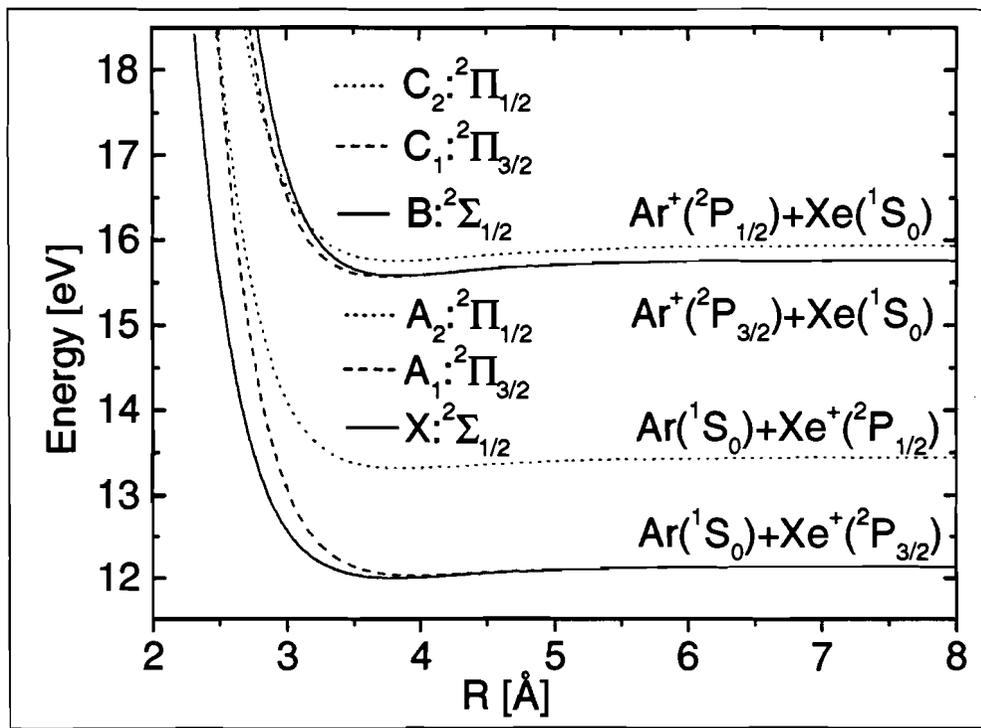
die Spin-Bahn-Aufspaltung in LS-Kopplung zu der ursprünglichen hinzuaddiert und muß dann erneut für verschiedene R diagonalisiert werden, um die Potentialkurven zu erhalten. Die benötigten Parameter werden entweder durch eine Anpassung an experimentelle Daten, mit Hilfe von bekannten Rechnungen oder durch die Berechnung von Matrixelementen aus der Hamiltonfunktion bestimmt. Die Ergebnisse für die Edelgase vom Neon bis zum Xenon sind in Tabelle 3.11 angegeben. Die wichtigsten für die Auswertung benötigten Potentiale sind in den Abbildungen 3.11, 3.12 und 3.13 dargestellt.

In Abbildung 3.14 ist das Potentialschema der Grundzustands- und Rydbergpotentiale des NeH , sowie das Grundzustandspotential von NeH^+ aus ab initio Rechnungen von Petsalakis et al. [PTL⁺98] dargestellt. Vergleichbare Rechnungen für die Grund- und unteren Rydbergzustände finden sich auch bei Peyerimhoff [Pey65], Viehland et al. [VM94], sowie für den NeH^+ Grundzustand bei Rosmus et al. [RR80]. Die Extremwerte der Potentialflächen von Ne_2H^+ sind von Kim et al. [KL99] bestimmt worden, die Potentiale von NeH_2^+ von Vasudevan [Vas75]. Trotz dieses großen Interesses an den Edelgas-Wasserstoff Dimeren und Trimeren war es leider unmöglich, Potentialkurven von Ne^+H zu finden. Vasudevan zeigt diese zwar, gibt jedoch keine Referenzen oder genauere Daten an, die es ermöglichen würden, den genauen Verlauf zu bestimmen. Das einzige, was man der Darstellung entnehmen kann ist, daß die Potentialkurve nur schwach gebunden ist und ein Minimum deutlich oberhalb eines Abstandes der Atome im Molekül von 2.5 Å aufweist.

3.5.3 Bestimmung der Ionisationsenergie

Die Bestimmung der Ionisationsenergie erfolgt selektiv durch die Beobachtung der Lumineszenz eines Ladungstransfers zwischen den Atomen im Ionomer. Dazu muß das Atom mit der höheren Ionisationsenergie im Ionomer ionisiert werden. Dies ermöglicht es, fast ohne Störungen durch sekundäre Effekte die Ionisationsenergie des Ionomers zu bestimmen. Sie wird dabei durch die schwache van der Waals Bindung im Grundzustand und die beim Gleichgewichtsabstand des Grundzustandes vorhandene Bindungsenergie des Ionomers beeinflusst. Die Minima der Ionomere liegen bei kleineren Gleichgewichtsabständen als im Grundzustand, daher werden die Ionisationsenergien im Vergleich mit der Ionisationsenergie eines einzelnen Atoms im Festkörper nur leicht erniedrigt. Da die Potentiale jedoch weitestgehend bekannt sind, kann man durch deren Berücksichtigung einen Vergleich mit bekannten Messungen von Dotierungen in Edelgasmatrizen durchführen.

Die Ionisationsenergie ergibt sich genau wie bei Photoemissionsmessungen im Kapitel 3.4.3 beschrieben durch eine quadratische Anpassung an den Einsatz eines Anregungsspektrums.

Abbildung 3.11: Potentialschema von $(\text{NeXe})^+$.Abbildung 3.12: Potentialschema von $(\text{ArXe})^+$.

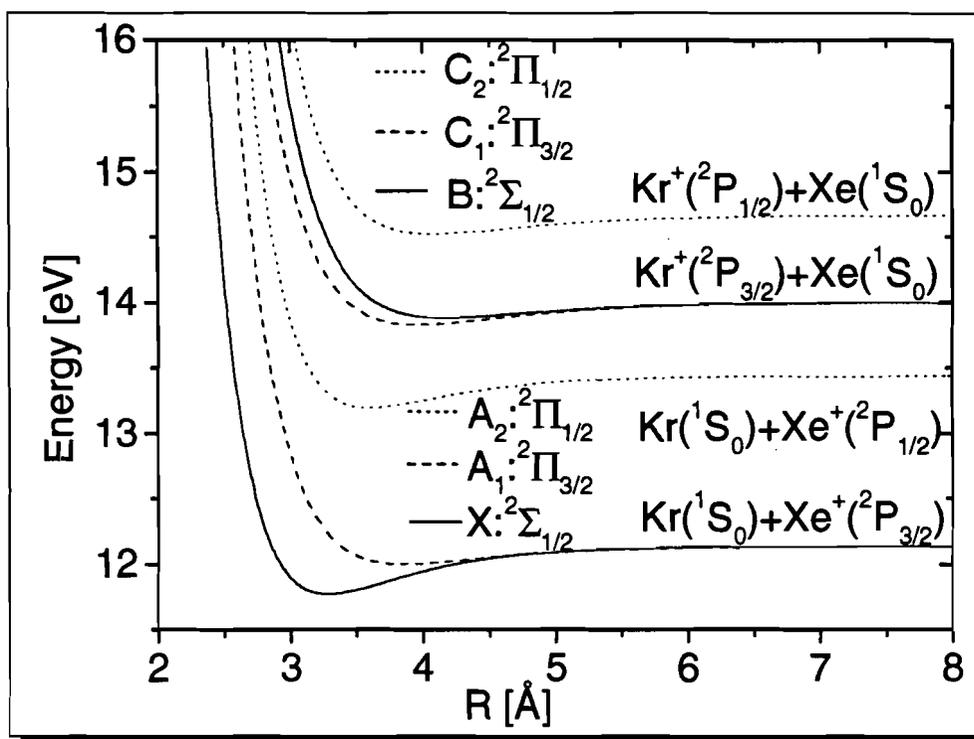


Abbildung 3.13: Potentialschema von $(\text{KrXe})^+$.

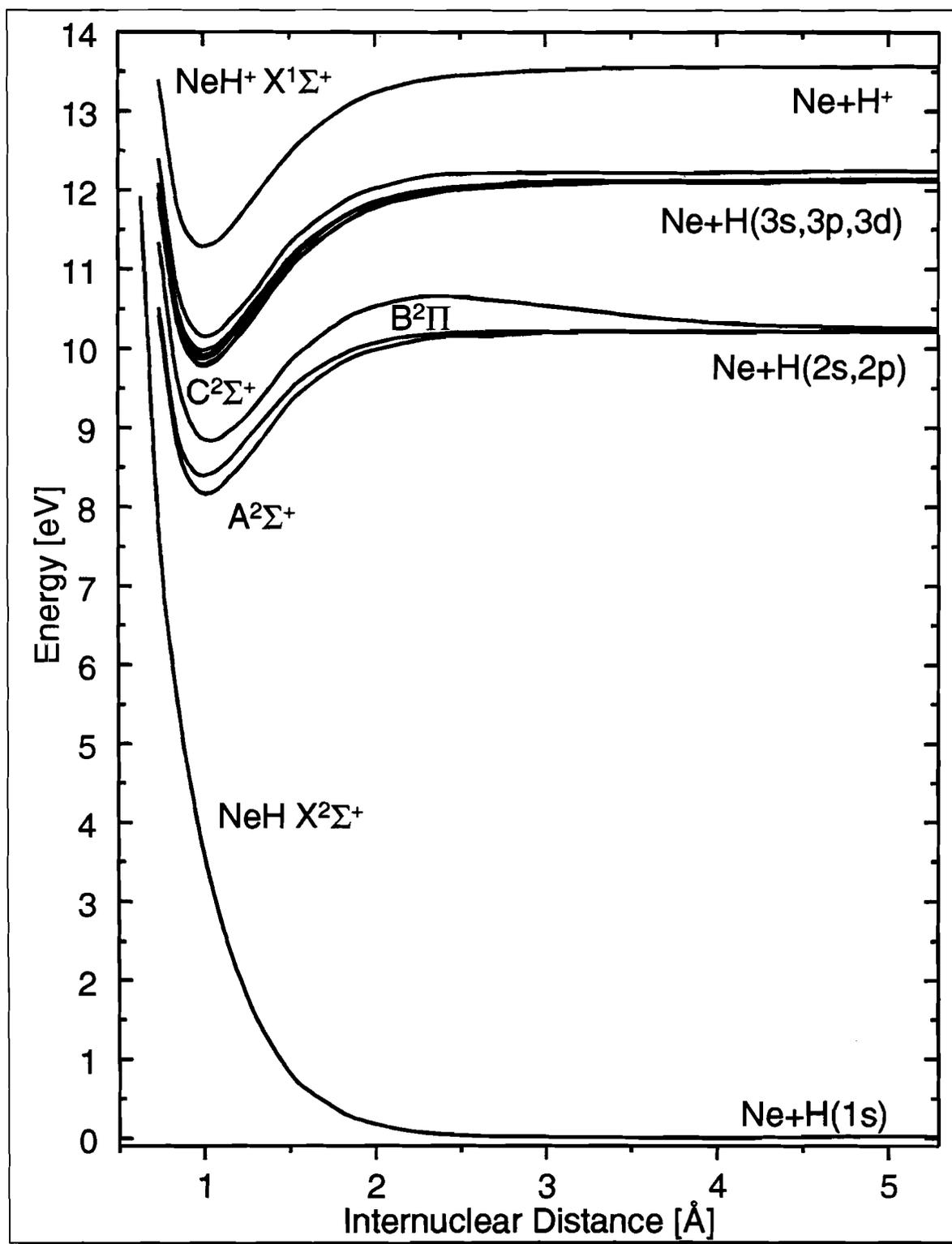


Abbildung 3.14: Grundzustands- und Rydbergpotentiale von NeH und Grundzustandspotential von NeH⁺ nach [PTL⁺98].

4 Lumineszenzmessungen

Lumineszenzmessungen ermöglichen es, elektronische Übergänge in Form von Licht nachzuweisen. Darüber hinaus kann durch gezielte elektronische Anregung die Relaxation eines Systems untersucht werden. Dabei ist es uns möglich, durch drei verschiedene Meßmethoden Informationen über das System zu erlangen.

- Durch Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums (Emissionsspektrums) bei gezielter Anregung eines elektronischen Zustandes können alle Relaxationszweige, die zu Emissionen führen, nachgewiesen werden. Ein spezieller Fall ist die Anregung der Matrix selbst, da dies durch Energieübertrag an die Dotierung zu einer Anregung aller elektronischen Zustände der Dotierung unterhalb der Anregungsenergie führt. Daraus erhält man im allgemeinen ein Spektrum, in dem alle möglichen Emissionen zu beobachten sind.
- Ein Anregungsspektrum wird erzeugt, indem bei fester Fluoreszenzwellenlänge die Anregungswellenlänge durchgeföhren wird. Das Ergebnis ist eine Übersicht über alle elektronischen Zustände, die in den Emissionskanal relaxieren.
- Durch die Aufnahme einer Zeitabklingkurve bei fester Anregungs- und Emissionswellenlänge kann die Abklingzeit des elektronischen Übergangs gemessen werden. Diese ist im einfachsten Fall gleich der strahlenden Lebensdauer des emittierten Zustandes, im allgemeinen jedoch eine Kombination aus der Relaxationszeit und der Lebensdauer.

Diese Informationen können dazu verwendet werden, die gemessenen Emissionen bestimmten elektronischen Übergängen zuzuordnen.

Im folgenden werden Messungen an reinen Edelgas-Edelgas Ionomeren, Edelgas-Neon Ionomeren und Edelgas-Edelmetall Ionomeren in verschiedenen Matrizen vorgestellt, wobei ein Ionomer eine Verbindung aus zwei oder drei Atomen im ionischen Zustand bezeichnet. Aus den gemessenen Emissionsspektren werden die Übergangsenergien und aus den Anregungsspektren die Schwellenenergien für die Erzeugung der Ionomere bestimmt. Berechnungen ermöglichen es, diese Werte mit bekannten Messungen aus der Gasphase zu vergleichen oder die Übergangsenergien gegebenenfalls abzuschätzen.

4.1 Messungen an Edelgasionomeren in Neon oder Argon Matrizen

Edelgasionomere sind schon lange bekannt und wurden in der Gasphase schon studiert [TYF75, MBB⁺81]. Da diese Messungen aber nicht mit einer selektiven Anregungsquelle durchgeführt wurden, konnten keine spezifischen Aussagen über den Entstehungsprozeß der Ionomere gemacht werden. Somit war es auch nicht möglich, die einzelnen Emissionen

eindeutig einem bestimmten elektronischen Übergang zuzuordnen.

Im folgenden werden Messungen an matrixisolierten Edelgasionomeren vorgestellt. In allen Verbindungen ist Xenon enthalten, da nur mit diesem Reaktionspartner matrixisoliert Ionomere beobachtet werden konnten.

4.1.1 Beschreibung und Identifikation der Emissionen

In Abbildung 4.1 sind die Emissionen von je 0.3% Argon/Xenon, sowie 0.05% Krypton/Xenon matrixisoliert in einer Neonmatrix gezeigt.

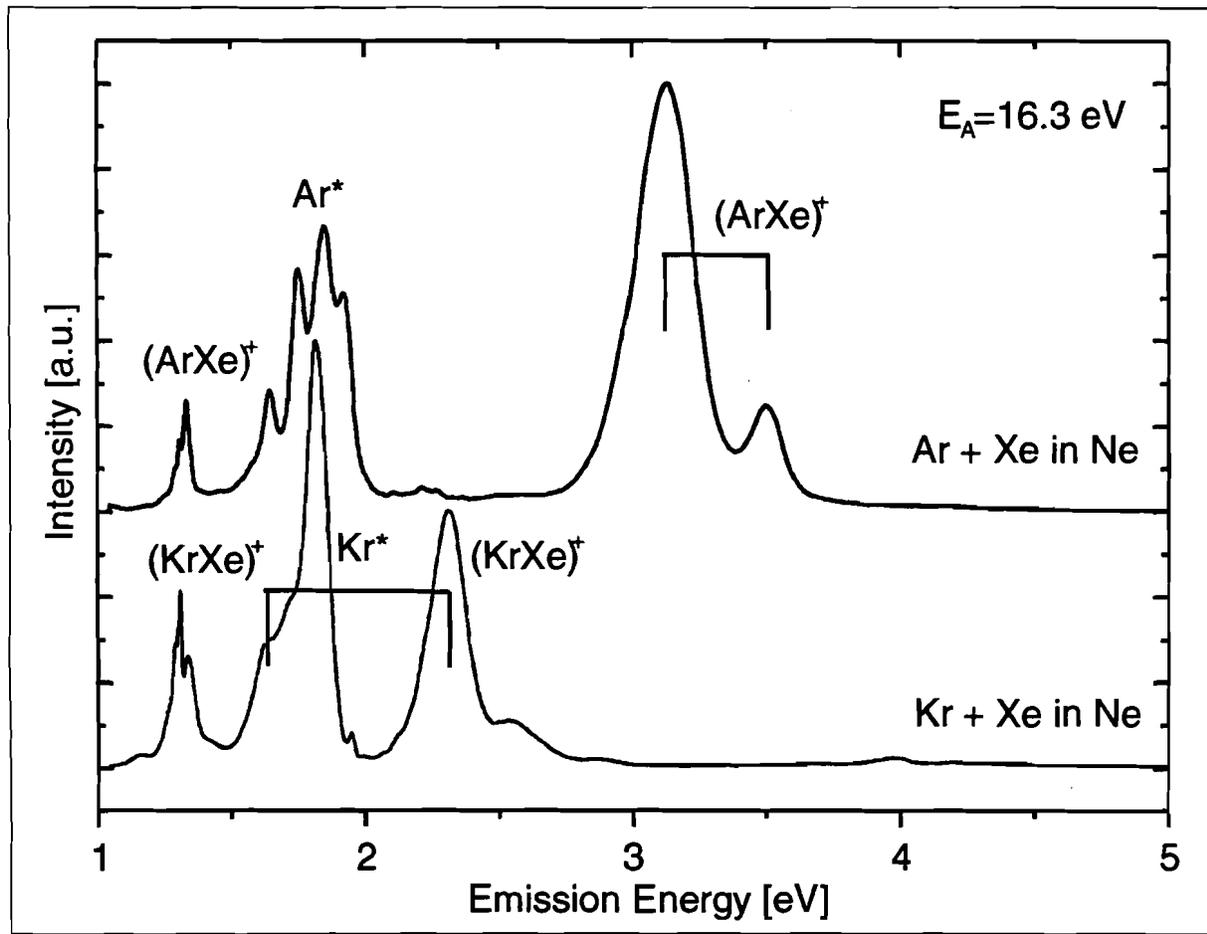


Abbildung 4.1: Emissionen von je 0.3% Argon/Xenon in Neon sowie 0.05% Krypton/Xenon in Neon.

Die Anregungsenergie E_A liegt oberhalb der Ionisationsschwellen von Argon und Krypton in Neon und unterhalb der Ionisationsschwelle von Neon. Die Spektren zeigen sowohl atomare Anregungen der einzelnen Dotierungen, welche mit einem (*) gekennzeichnet sind,

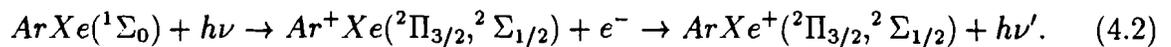
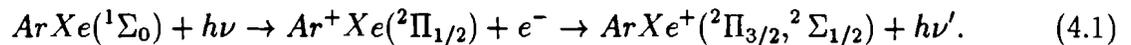
als auch die Ionomeremissionen. Diese sind durch $(\text{ArXe})^+$ und $(\text{KrXe})^+$ gekennzeichnet. Im folgenden wollen wir zwischen zwei Spektralbereichen unterscheiden, in denen diese Ionomere emittieren. Zum einen sieht man die höherenergetischeren Ionomere, die paarweise auftreten (markiert durch eine Klammer). Diese haben in Abhängigkeit der Dotierungen unterschiedliche Emissionsenergien. Zum anderen eine Gruppe weiterer Ionomeremissionen im infraroten Spektralbereich bei etwa 1.3 eV, die in beiden Spektren auftreten und keine Verschiebung in Abhängigkeit der Dotierungen zeigen.

In den Abbildungen 4.2 und 4.3 sind die höherenergetischen Emissionen noch einmal herausvergrößert. Zusätzlich sind die Anregungsspektren der Ionomeremissionen dargestellt. Betrachtet man die schematisch dargestellten Potentialkurven der Ionomere in Abbildung 3.9, erwartet man im Anregungsprozeß, der zur Entstehung der Ionomeremissionen führt, die Ionisation des schwerer zu ionisierenden Bindungspartners. Dies ist bei Argon/Xenon das Argon und bei Krypton/Xenon das Krypton.

In den Anregungsspektren erkennt man eine deutliche Kante, die auf die Ionisation des Bindungspartners mit der höheren Ionisationsenergie zurückzuführen ist. Das Auftreten von zwei verschiedenen Ionisationskanten bei Anregung der unterschiedlichen Emissionen begründet sich in der Spin-Bahn-Aufspaltung der Edelgase. Diese spiegelt sich auch in den Emissionsbanden wieder und ist ein Zeichen dafür, daß kaum Relaxation innerhalb der Spin-Bahn-Aufspaltung stattfindet.

Aus den Anregungsspektren läßt sich der Einsatz der Ionisation durch eine Anpassung mit einer quadratischen Funktion, wie sie in Kapitel 4.1.2 durchgeführt wird, bestimmen. Man erhält für den Einsatz der Anregung bei Argon/Xenon 15.44 eV und 15.7 eV. Betrachtet man die Potentialkurven in Abbildung 3.12 erkennt man, daß man das Molekül im Zustand ${}^2\Pi_{1/2}$ des Ar^+Xe bei der höherenergetischen Emission und entweder ${}^2\Pi_{3/2}$ oder ${}^2\Sigma_{1/2}$ bei der niederenergetischeren Emission ionisiert. Die beiden niederenergetischeren Zustände, die aufgrund der Unterniveaufspaltung auftreten müßten, lassen sich leider nicht auflösen.

Für Krypton/Xenon erhält man 13.67 eV und 14.49 eV, welches in der Größenordnung der Kryptonionisation liegt. Die Zuweisung entspricht der für das Argon. Wir gehen von einer direkten Anregung aus dem Grundzustand des Moleküls aus. Daraus läßt sich folgern, daß man hier wie erwartet in beiden Fällen den Bindungspartner mit der höheren Ionisationsenergie ionisiert. Da wir nun wissen, welchen Anregungsprozeß wir durchführen, können wir nun die Emissionen betrachten. Von der Energiedifferenz kommt nur ein Übergang in einen der beiden Grundzustände ${}^2\Pi_{3/2}$ oder ${}^2\Sigma_{1/2}$ des ArXe^+ bzw. KrXe^+ in Frage. Bei den Emissionen handelt es sich somit um die beiden Übergänge:



Hierbei ist $h\nu$ die Anregungsenergie und $h\nu'$ die emittierte Energie. Entsprechendes gilt auch für Krypton/Xenon in einer Neonmatrix.

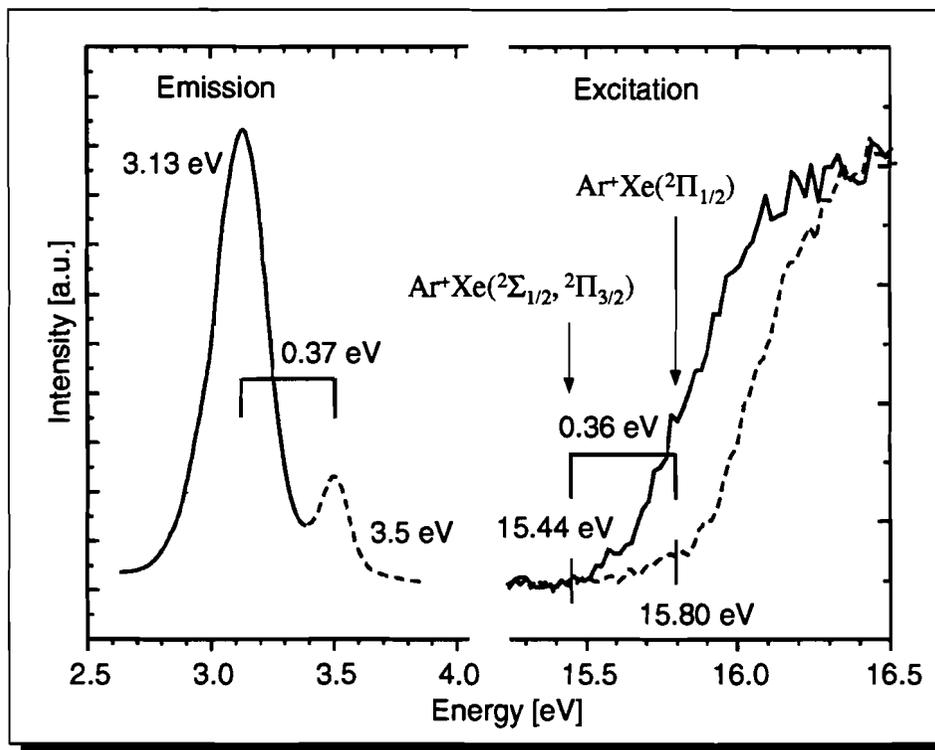


Abbildung 4.2: Emissions- und Anregungsspektren von Argon/Xenon in Neon.

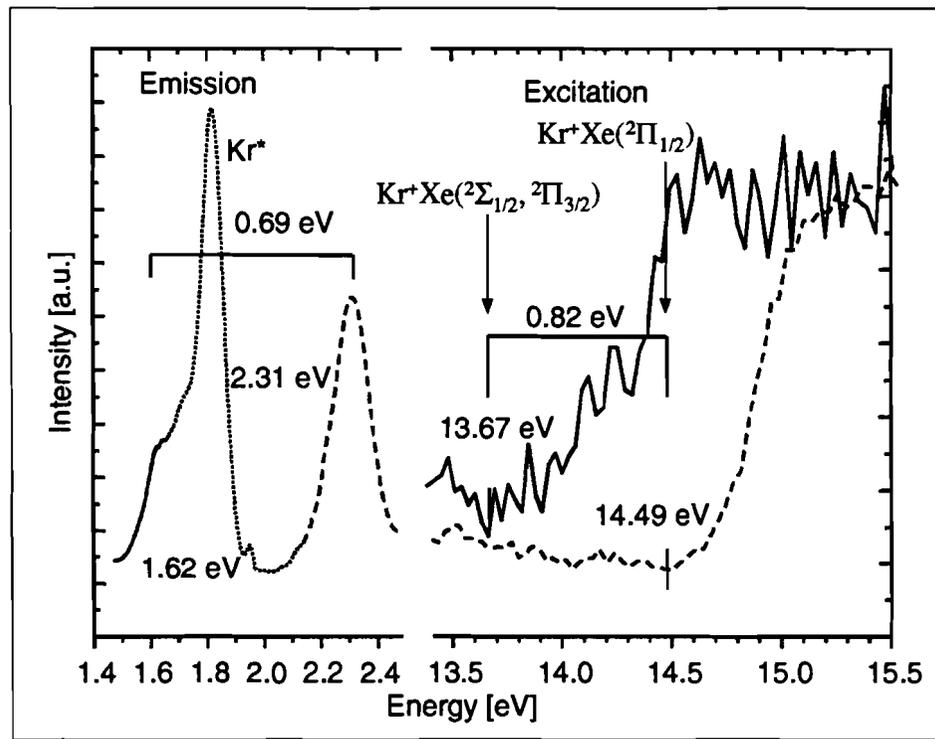


Abbildung 4.3: Emissions- und Anregungsspektren von Krypton/Xenon in Neon.

Nach der Identifikation der hochenergetischeren Emissionen wollen wir uns im folgenden mit den Infrarot-Emissionen beschäftigen. Vergrößert man den Bereich um 1.3 eV für die Messungen von Argon/Xenon in Neon, wie in Abbildung 4.4 dargestellt, erkennt man, daß es sich um drei Emissionsmaxima handelt. Zum einfacheren Verständnis sind noch zwei weitere Emissionsspektren von Xenon in einer Argon- und einer Neonmatrix eingezeichnet. Betrachtet man die beiden weiteren Emissionsspektren, sieht man in jedem von ihnen zwei Emissionsmaxima. Wie bereits oben beschrieben, ist für die eindeutige Zuweisung der Emissionen zu bestimmten elektronischen Übergängen ein Anregungsspektrum sehr hilfreich.

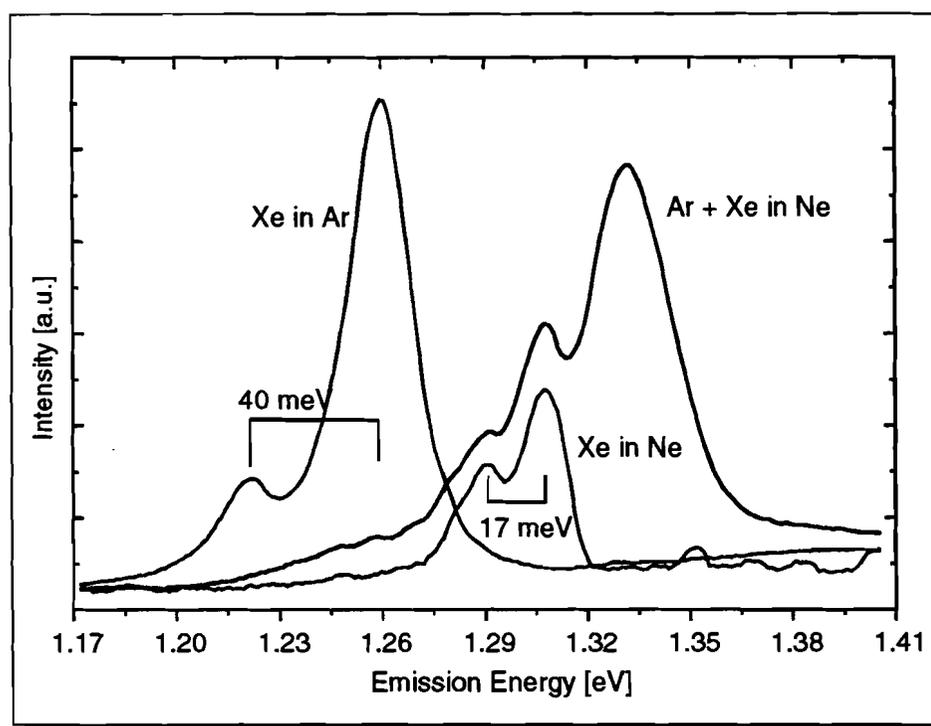


Abbildung 4.4: Ir-Emissionen von je 0.3% Xenon in Neon, Argon/Xenon in Neon und Xenon in Argon.

Im Gegensatz zu den Emissionsspektren, welche durch die einfache Aufnahme eines CCD-Spektrums gemessen werden konnten, benötigt man für die Aufnahme der Anregungsspektren im infraroten Spektralbereich eine Vielzahl von CCD-Aufnahmen bei verschiedenen Anregungswellenlängen. Dies liegt daran, daß aufgrund der schlechten Quantenausbeute des Photomultipliers im relevanten Spektralbereich kein Anregungsspektrum aufgenommen werden kann. Aus den CCD-Spektren können dann durch Schnitte in Richtung der Anregungsenergie die im folgenden gezeigten Anregungsspektren mit Hilfe eines LabVIEW-Programms berechnet werden. Ein Ausschnitt aus einem sogenannten CCD-Anregungsscan, wie er schon bei den Meßmethoden in Kapitel 2.3.1 vorgestellt wurde, ist in Abbildung 4.5 für Argon/Xenon in Neon dargestellt.

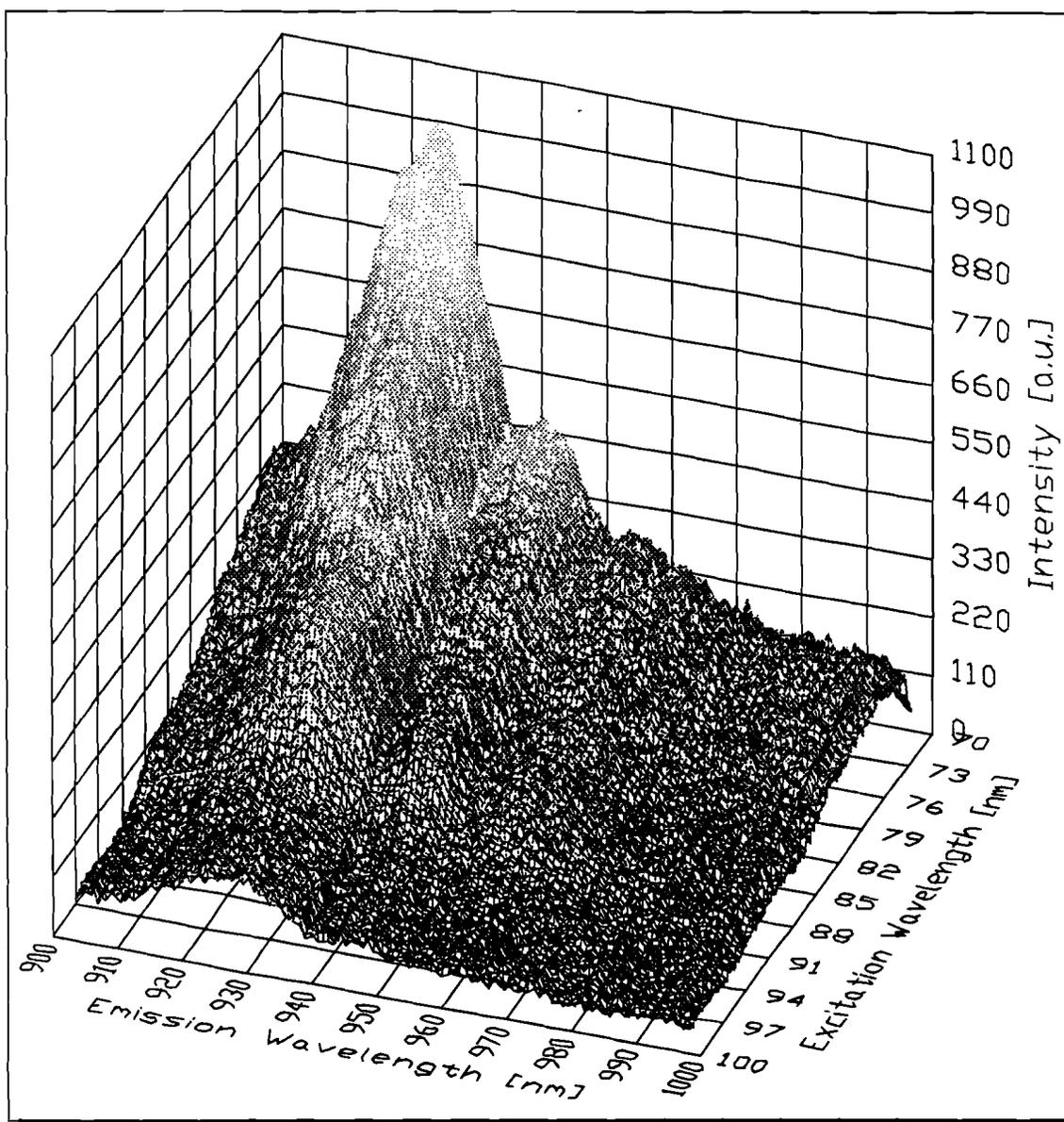
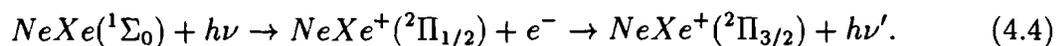
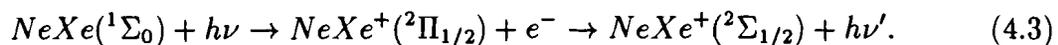


Abbildung 4.5: CCD-Anregungsscan von 0.3% Argon/Xenon in Neon.

Aus solchen Anregungsscans berechnete Anregungsspektren für Xenon in Neon sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Beide Spektren für die Emissionen bei 1.31 und 1.29 eV sind gleich. Man erkennt deutlich eine Flanke, deren Einsatz bei 13.44 eV liegt. Die einzig sinnvolle Erklärung dafür, daß man zwei Übergänge beobachtet, ist, daß sich hier innerhalb der Neonmatrix ein Xe^+Ne -Ionomer bildet. Die beiden Übergänge sind dann:



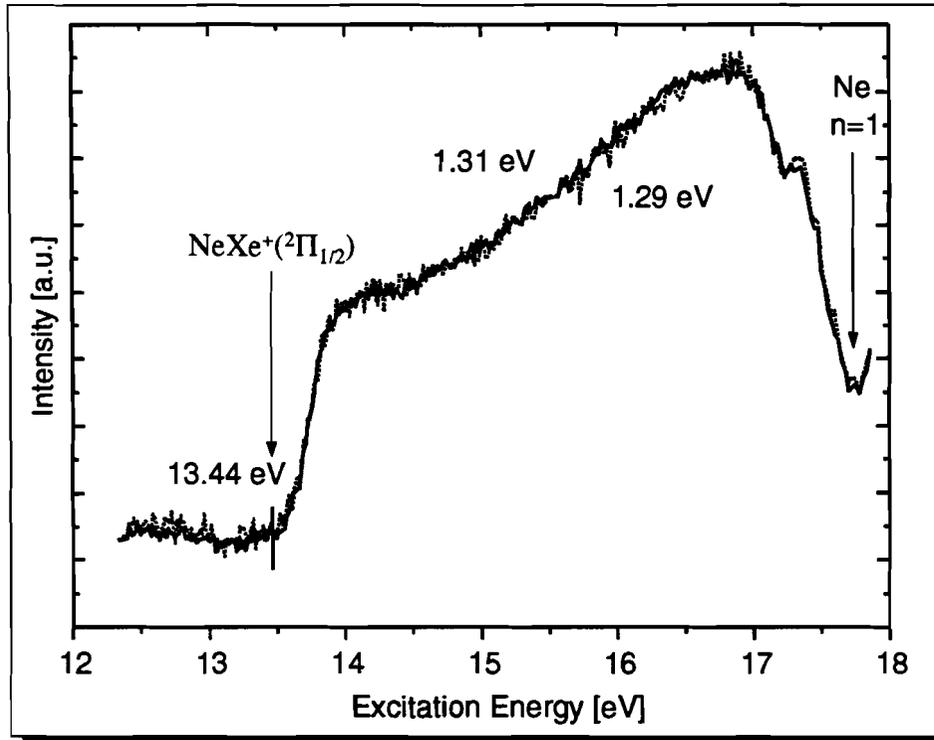


Abbildung 4.6: Anregungsspektren der Ir-Emissionen von Xenon in Ne aus Abbildung 4.4.

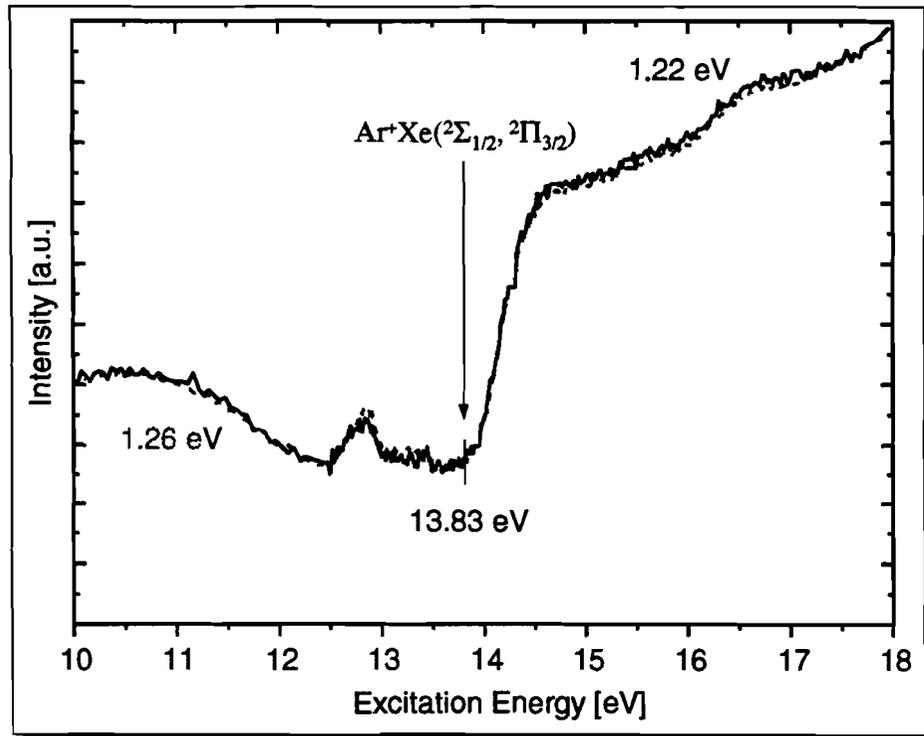


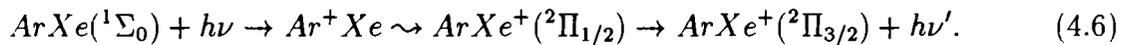
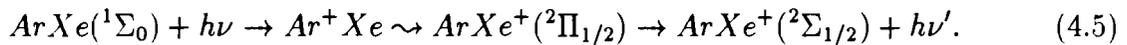
Abbildung 4.7: Anregungsspektren der Ir-Emissionen von Xenon in Argon aus Abbildung 4.4.

Der Übergang in Formel 4.3 entspricht der hochenergetischeren Emission, der Übergang in Formel 4.4 der niederenergetischeren. Zur Veranschaulichung sind die Potentialkurven in Abbildung 3.11 dargestellt.

Vergleicht man diese beiden Emissionen mit denen von Argon/Xenon in Neon in Abbildung 4.4, stellt man eine deutliche Übereinstimmung mit den beiden niederenergetischeren Emissionen fest. Dies zeigt, daß diese gleichen Ursprungs sein können.

Nun wollen wir die dritte Messung in Abbildung 4.4 betrachten. Hier wurde Xenon in einer Argonmatrix untersucht. Man erkennt deutlich zwei Emissionen, deren Energiedifferenz größer ist als die von Xenon in Neon beobachtete. Das dazugehörige Anregungsspektrum ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

Auch hier sind wieder beide Anregungsspektren gleich, aber die Anregung setzt hier nicht wie erwartet beim Xe^+ ein, sondern erst an der Argon-Ionisationskante. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Ionisation des Xe^+ mit den Argonexzitonen zusammenfällt, was dazu führt, daß die Eindringtiefe des Lichtes an der Xenonionisationsschwelle nahezu Null ist. Dies zeigt, daß die direkte Ionisation des Xenons in einer Argonmatrix bei weitem nicht so effektiv ist, wie die Argonionisation mit nachfolgender Relaxation bis zum $ArXe^+$ ($^2\Pi_{1/2}$)-Niveau, welches auf diesem Weg ionisiert wird. Von hieraus beobachten wir den strahlenden Übergang in die tiefer liegenden ionischen $ArXe^+$ ($^2\Sigma_{1/2}, ^2\Pi_{3/2}$)-Niveaus. Die Übergänge sehen wie folgt aus:



Die zugehörigen Potentiale finden sich in Abbildung 3.12 wieder. Hierbei handelt es sich also um eine vergleichbare Emission wie bei Xenon in Neon, allerdings mit unterschiedlichen Anregungen. Die energetische Lage der Emissionen wird durch die Argonmatrix beeinflusst, so daß man davon ausgehen kann, daß eine vergleichbare Emission in Neon aufgrund einer anderen Matrixwechselwirkung blauverschoben auftreten würde.

Betrachtet man nun noch einmal die beiden Emissionen in Abbildung 4.4, bei denen Argon als Matrix oder Dotierung verwendet wurde, sieht man, daß man durch eine Verschiebung der Emissionen von Xenon in Argon diese genau mit den äußeren Emissionen von Argon/Xenon in Neon zur Deckung bringen kann.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgern, daß die niederenergetischste Emission von Argon/Xenon in Neon eine Kombination aus Emissionen der Ionomerübergänge innerhalb des $NeXe^+$ und $ArXe^+$ ist, wie in den Potentialkurven in den Abbildungen 3.11 und 3.12 dargestellt, die mittlere Emission rein vom $NeXe^+$ stammt und die hochenergetischste Emission eine reine Ionomeremission vom $ArXe^+$ in Neon ist. Dies bestätigen auch die Anregungsspektren der einzelnen Emissionen in Abbildung 4.8. Hier erkennt man bei allen drei Emissionen den Einsatz der Anregung an der Xenonionisationskante. Oberhalb der Ionisationskante unterscheiden sich die Anregungsspektren durch das Auftreten von Argonexzitonen (siehe Tabelle 3.5), welche ein eindeutiges Zeichen dafür sind, daß die Emissionen durch den Argonanteil auch über die im Vergleich zur Xenonionisation höherenergetischen Argonexzitonen angeregt werden können. Bei der Emission bei 1.33 eV sind

die Emissionen am deutlichsten ausgeprägt, bei der Emission bei 1.29 eV schwach und in der mittleren Emission bei 1.31 eV gar nicht. Dies bestätigt genau die oben gemachten Zuweisungen. Der einzige Unterschied ist, daß in der Neonmatrix das ArXe^+ im wesentlichen direkt angeregt werden kann und nicht wie bei Xenon in Argon über die Ionisation des Argons angeregt wird.

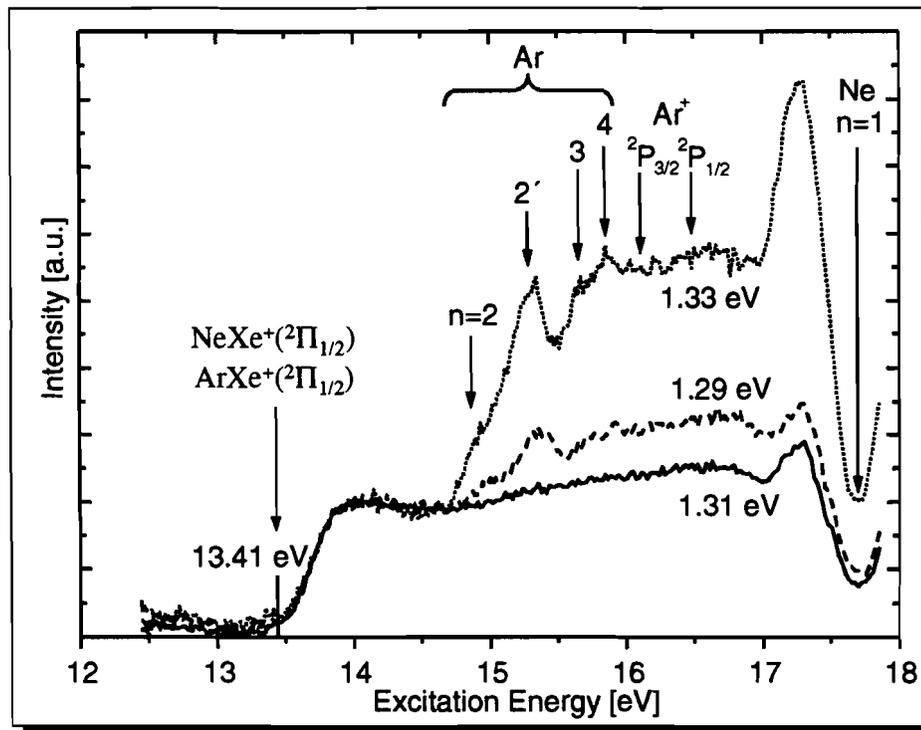


Abbildung 4.8: Anregungsspektren der Ir-Emissionen von Argon/Xenon in Neon aus Abbildung 4.4

Entsprechendes ergibt sich für Krypton und Xenon in Neon. Das IR-Emissionsspektrum und die dazugehörigen Anregungsspektren sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Einzig störend ist hier eine bisher noch nicht identifizierte Kryptonemission, die unter den drei Emissionen liegt und in allen drei Anregungsspektren zu den deutlich ausgeprägten exzitatorischen Anregungen in der Xenon-Ionisationskante führt (siehe Tabelle 3.5). Der Einsatz der Anregung entspricht wiederum der Xenonionisation. Die Emission bei 1.29 setzt sich aus den Ionomerübergängen innerhalb des NeXe^+ und KrXe^+ zusammen, wie in den Potentialkurven in den Abbildungen 3.11 und 3.13 dargestellt. Die Emission bei 1.31 eV ist eine Emission innerhalb des NeXe^+ -Ionomers und die hochenergetischste bei 1.34 eV eine des KrXe^+ -Ionomers.

Alle Emissionen mit ihren Zuordnungen und Übergangsenergien sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

4.1.2 Bestimmung der Ionisationsenergien der Dotierungen

Die Edelgasionomere stellen ein hervorragendes Medium zur Bestimmung der Ionisationsenergien der Edelgase dar. Der große Vorteil der Methode liegt in der selektiven Anregung einzelner Emissionen, die erst bei Ionisation eines Bindungspartners strahlend zerfallen können. Bei diesen Prozessen spielt im Gegensatz zur Photoemission die Aufladung der Probe keine Rolle, und in den meisten Fällen sind die gemessenen Anregungsspektren frei von störenden exzitonischen Anregungen, wie sie bei Photoemissions-Yield-Messungen zwangsläufig auftreten. Ein weiterer Vorteil ist, daß es durch diese Methode möglich ist, die Ionisationsenergien der Spin-Bahn-Partner selektiv zu bestimmen. Der wesentliche Nachteil ist allerdings, daß man immer die Ionisationsenergie eines Moleküls bestimmt und nur mit Hilfe von Potentialkurven Rückschlüsse auf die Ionisationsenergie einer einzelnen Dotierung in einer Matrix ziehen kann.

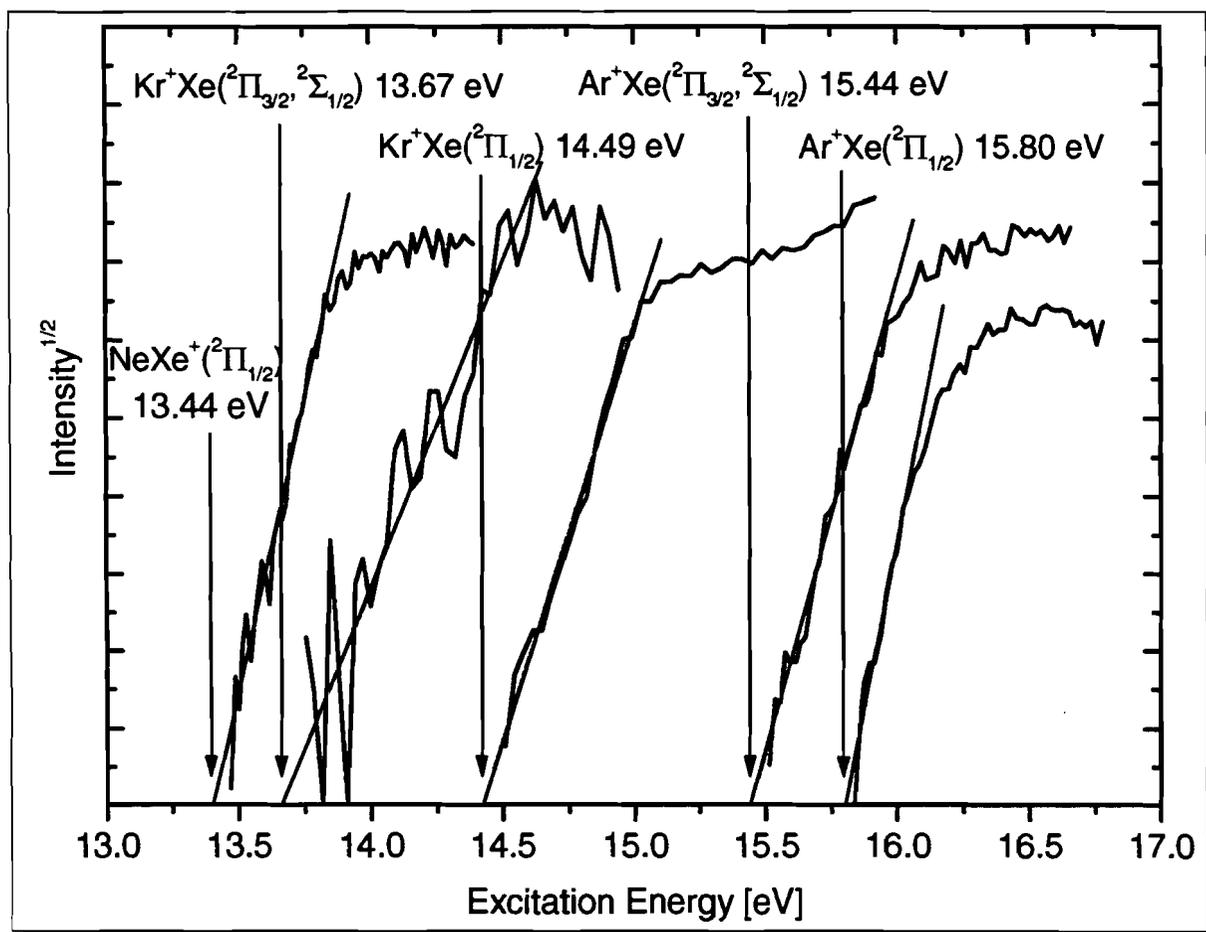


Abbildung 4.10: Bestimmung der Ionisationsenergie von Dotierungen in einer Neonmatrix.

Im folgenden wird, wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben, durch eine quadratische Anpassung an den Einsatz des Anregungsspektrums die Ionisationsenergie verschiedener Dotierungen

bestimmt.

Die Ergebnisse für Dotierungen in einer Neonmatrix sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Links ist die Ionisation von Xenon in einer Neonmatrix aus Abbildung 4.6 aufgetragen. Die Ionisationsenergie entspricht, wie oben beschrieben, der Ionisation $\text{Xe}^+\text{Ne}(^2\Pi_{1/2})$ in Neon. Sie beträgt 13.44 eV. Dies ist der hochenergetische Zustand in der Spin-Bahn-Aufspaltung des Xe^+Ne . Die beiden niederenergetischeren Zustände $^2\Pi_{3/2}$ und $^2\Sigma_{1/2}$ können bei Verwendung der Edelgase vom Neon bis zum Xenon nicht bestimmt werden, da hier die Emissionen $^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2\Sigma_{1/2}$ außerhalb des spektralen Meßbereiches liegen und Xenon das verwendete Edelgas mit der kleinsten Ionisationsenergie ist. Die Messung des unteren Niveaus des Xe^+ wäre möglicherweise bei einer Xenon/Radon Mischung möglich, wozu zu sagen ist, daß Radon radioaktiv ist. Wie jedoch im nächsten Kapitel gezeigt wird, ist die Bestimmung des gesuchten Niveaus auch auf andere Weise möglich.

Betrachtet man nun von links aus gesehen die beiden nächsten Ionisationskanten in Abbildung 4.10, die für das Gemisch aus Krypton/Xenon in einer Neonmatrix in Abbildung 4.3 gemessen wurden und der Ionisation des Kr^+Xe zuzuordnen sind, kann man hier die Ionisationsenergien der beiden Spin-Bahn-Partner des Kr^+Xe bestimmen. Die Ionisationsenergie des $\text{Kr}^+\text{Xe}(^2\Pi_{1/2})$ in Neon liegt demnach bei 14.49 eV, die Ionisationsenergie des $\text{Kr}^+\text{Xe}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$ in Neon bei 13.67 eV, wobei aufgrund der schlechten Statistik in dieser Messung der zweite Wert nicht so zuverlässig ist wie die anderen.

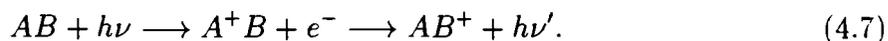
Entsprechend lassen sich für die Argon/Xenon Mischung in einer Neonmatrix aus Abbildung 4.2 die Ionisationsenergien des Ar^+Xe bestimmen. Hierzu stehen die beiden rechten Ionisationskanten aus Abbildung 4.10 zur Verfügung. Die Ionisationsenergie des $\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Pi_{1/2})$ in Neon liegt bei 15.44 eV, die Ionisationsenergie des $\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$ in Neon bei 15.80 eV.

Auffällig ist, daß man bei den Messungen nicht zwischen den $^2\Pi_{3/2}$ und $^2\Sigma_{1/2}$ Zuständen der Moleküle unterscheiden kann. Dies liegt an der konstanten Wellenlängenaufösung über den gesamten Bereich. Dies bedeutet, je kleiner die Energie wird, um so besser wird die Energieaufösung.

In Abbildung 4.11 ist die Ionisationskante von Argon/Xenon dargestellt. Diese wurde aus der Xenon dotierten Argonmatrix aus Abbildung 4.7 bestimmt. In diesem Fall kann man nur die untere Ionisationsenergie des Argon/Xenon bestimmen, da die zu diesem Anregungsspektrum führenden Zustände sich über beide Spin-Bahn-Partner des Argons anregen lassen. Man erhält für die Ionisationsenergie des $\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$ -Zustandes in Argon eine Energie von 13.83 eV.

Möchte man aus der bestimmten Ionisationsenergie Rückschlüsse auf den Grenzwert für große Molekülabstände E_{Th,A^+} ziehen, das heißt die Ionisationsenergie für eine reine Dotierung A in der entsprechenden Matrix bestimmen, muß man den gemessenen Wert E_{Th,A^+B} um die Bindungsenergie $E_{B,AB(R_e(AB))}$ im Grundzustand AB der Moleküle aus Tabelle 3.8 erniedrigen und um den Wert der Bindungsenergie $E_{B,A^+B(R=R_e(AB))}$ im erreichten ionischen Zustand A^+B , wie er aus Tabelle 3.11 zu errechnen ist, erhöhen. Die Bindungsenergie des ionischen Zustandes A^+B sollte an der Stelle R des Minimums des Grundzustandspotentials R_e gewählt werden, da wir davon ausgehen, daß die Ionisation ein direkter Übergang ist, also ohne Änderung des Kernabstandes erfolgt.

Formal gilt somit, wenn wir den Übergang wie in Formel 4.7 beschreiben:



$$E_{Th,A^+} = E_{Th,A+B} - E_{B,AB(R_c(AB))} + E_{B,A+B(R=R_c(AB))}. \quad (4.8)$$

Bei dieser Berechnung begeht man den Fehler, daß man den Einfluß der Matrix auf die Bindung vernachlässigt, da aus den abgegebenen Quellen nur Werte für die Potentiale in der Gasphase zur Verfügung stehen.

Zur Bestimmung der Ionisationsenergie von reinem Argon muß man genauso vorgehen wie für die Dotierungen in Neon.

Es ergeben sich die in Tabelle 4.2 und 4.3 angegebenen Werte.

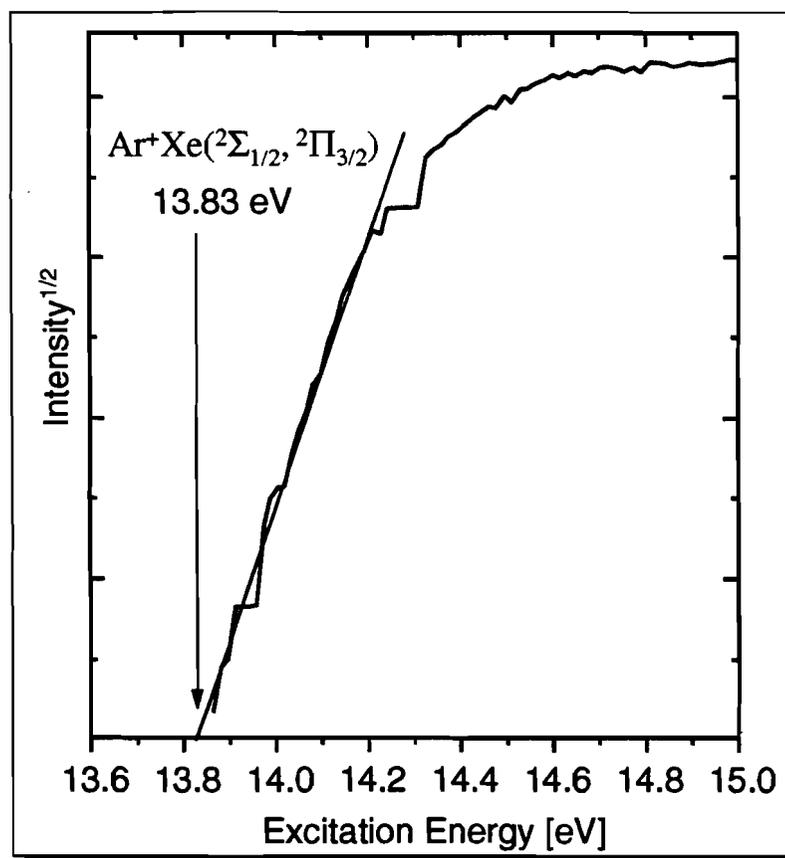


Abbildung 4.11: Bestimmung der Ionisationsenergie einer Argonmatrix aus der Anregung von Xenon in Argon in Abbildung 4.7.

Bestimmung der Ionisationsenergien einer Dotierung A in Neon in eV				
Messung A ⁺ B	$E_{Th,A+B}$	$E_{B,AB(R_e(AB))}$	$E_{B,A+B(R=R_e(AB))}$	E_{Th,A^+, A^+}
Ar ⁺ Xe (² Π _{3/2} , ² Σ _{1/2})	15.44	0.01626	0.16741	15.59 Ar ⁺ (² P _{3/2})
Ar ⁺ Xe (² Π _{1/2})	15.80	0.01626	0.18197	15.97 Ar ⁺ (² P _{1/2})
Kr ⁺ Xe (² Π _{3/2} , ² Σ _{1/2})	13.67	0.02013	0.16278	13.81 Kr ⁺ (² P _{3/2})
Kr ⁺ Xe (² Π _{1/2})	14.49	0.02013	0.14379	14.61 Kr ⁺ (² P _{1/2})
Xe ⁺ Ne (² Π _{1/2})	13.44	0.00639	0.02437	13.46 Xe ⁺ (² P _{1/2})

Tabelle 4.2: Schwellenenergie E_{Th} von Argon, Krypton und Xenon in einer Neonmatrix.

Bestimmung der Ionisationsenergie einer Argonmatrix				
Messung A ⁺ B	$E_{Th,A+B}$	$E_{B,AB(R_e(AB))}$	$E_{B,A+B(R=R_e(AB))}$	E_{Th,A^+, A^+}
Ar ⁺ Xe (² Π _{3/2} , ² Σ _{1/2})	13.83	0.01626	0.16741	13.98 Ar ⁺ (² P _{3/2})

Tabelle 4.3: Schwellenenergie E_{Th} von Argon aus einer Messung an Xenon in Argon.

4.1.3 Bestimmung der Spin-Bahn- und Unterniveaufspaltung der Dotierungen

Die Spin-Bahn-Aufspaltung E_{SO} von Argon und von Krypton in einer Neonmatrix ergibt sich direkt aus der Differenz der Ionisationsenergien in Tabelle 4.2. Es gilt:

$$E_{SO} = E_{Th,^2P_{1/2}} - E_{Th,^2P_{3/2}}. \quad (4.9)$$

Somit erhält man für die Spin-Bahn-Aufspaltung von Argon in Neon 0.38 eV und für die Spin-Bahn-Aufspaltung von Krypton in Neon 0.8 eV. Der Wert für Argon stimmt sehr gut mit dem von Pudewill et al. [PHS⁺76a] aus dem Grenzwert der beiden möglichen Exzitonenserien bestimmten von 0.34 eV überein. Der von Krypton in Neon zeigt eine etwas größere Abweichung von 0.19 eV zu dem Wert von Pudewill et al., welcher bei 0.61 eV liegt. Die Differenz läßt sich auf die schlechte Statistik in der Messung des unteren Ionisationszustandes des Kryptons zurückführen.

Die Bestimmung der Spin-Bahn-Aufspaltung des Xenon ist so nicht möglich, da wir hier nur den Xe⁺ ²P_{1/2}-Zustand direkt messen konnten. Glücklicherweise ist es jedoch möglich, die Spin-Bahn- und Unterniveaufspaltung direkt zu messen. Dazu betrachten wir noch einmal Abbildung 4.4 und die dem Xenon in Neon zugewiesenen Übergänge in den Formeln 4.3 und 4.4. Man erkennt, daß in diesem Fall die beiden Übergänge genau der Aufspaltung zwischen den Niveaus NeXe⁺(²Π_{1/2}) und NeXe⁺(²Π_{3/2}) für die niederenergetische Emission mit einer Energiedifferenz von 1.29 eV sowie NeXe⁺(²Π_{1/2}) und NeXe⁺(²Σ_{1/2}) für die hochenergetischere Emission mit einer Energiedifferenz von 1.31 eV entsprechen. Aus der Differenz der beiden Emissionen läßt sich die Unterniveaufspaltung für das Molekül NeXe⁺ zu 0.02 eV abschätzen. Zum Vergleich der Aufspaltung mit den Wer-

ten von Pudewill muß man hier wiederum die Bindungsenergien E_B der beiden Moleküle berücksichtigen, so daß für Xenon gilt:

$$E_{SO, Xe+(^2P_{1/2})-(^2P_{3/2})} = E_{SO, NeXe+(^2\Pi_{1/2})-(^2\Pi_{3/2})} + E_{B, NeXe+(^2\Pi_{1/2}(R_e))} - E_{B, NeXe+(^2\Pi_{3/2}(R=R_e))}. \quad (4.10)$$

$$E_{SO, Xe+(^2P_{1/2})-(^2P_{3/2})} = E_{SO, NeXe+(^2\Pi_{1/2})-(^2\Sigma_{1/2})} + E_{B, NeXe+(^2\Pi_{1/2}(R_e))} - E_{B, NeXe+(^2\Sigma_{1/2}(R=R_e))}. \quad (4.11)$$

Entsprechendes läßt sich auch für die Argon/Xenon in Neon, die Krypton/Xenon in Neon und die Xenon in Argon Übergänge formulieren, welche bereits oben diskutiert wurden. Aus den Messungen im infraroten Spektralbereich läßt sich in jedem Fall nur die Spin-Bahn-Aufspaltung von Xenon in Neon oder Xenon in Argon bestimmen, so daß man aus einem Vergleich der Ergebnisse ein Gefühl für die Anwendbarkeit der Umrechnung auf einzelne Dotierungen mit Hilfe von Bindungsenergien aus Gasphasenpotentialen bekommt. In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse für die Berechnungen der Spin-Bahn-Aufspaltung für die unterschiedlichen Dotierungen in Neon gezeigt. Man erkennt deutlich, daß die be-

Bestimmung der Spin-Bahn-Aufspaltung von Xenon unter Verwendung der Dotierung A in Neon in eV					
AXe^+	Spin-Bahn- Partner P	$E_{SO, AXe+}$ ($^2\Pi_{1/2}$)-P	$E_{B, AXe+}$ ($^2\Pi_{1/2}(R_e)$)	$E_{B, AXe+}$ P ($R = R_e$)	$E_{SO, Xe+}$ $^2P_{1/2}-^2P_{3/2}$
NeXe ⁺	($^2\Pi_{3/2}$)	1.29	0.0383	0.03153	1.30
NeXe ⁺	($^2\Sigma_{1/2}$)	1.31	0.0383	0.0428	1.31
ArXe ⁺	($^2\Pi_{3/2}$)	1.29	0.128	0.10695	1.31
ArXe ⁺	($^2\Sigma_{1/2}$)	1.33	0.128	0.13732	1.32
KrXe ⁺	($^2\Pi_{3/2}$)	1.29	0.241	0.10365	1.42
KrXe ⁺	($^2\Sigma_{1/2}$)	1.34	0.241	0.30167	1.28

Tabelle 4.4: Spin-Bahn-Aufspaltung E_{SO} von Xenon in einer Neonmatrix.

rechneten Energien für die Spin-Bahn-Aufspaltung von Xe^+ für NeXe und ArXe in Neon im Rahmen der Meßgenauigkeit gut übereinstimmen. Die Abweichung zu den Krypton-Messungen läßt sich dadurch erklären, daß Hausamann et al. [HM85] für die Berechnung der verwendeten Potentialparameter E_B nur so wenig experimentelle Anpassungswerte zur Verfügung standen, daß er seine Ergebnisse nur als grobe Abschätzung der Wahrheit angibt. Daher legen wir die Spin-Bahn-Aufspaltung von Xenon in Neon auf 1.31 eV fest. Ein weiterer interessanter Punkt ist, daß die Unterniveaueaufspaltung vom $NeXe^+=0.02$ eV über das $ArXe^+=0.04$ eV bis zum $KrXe^+=0.05$ eV immer weiter ansteigt.

Für Xenon in Argon ergibt sich die Spin-Bahn-Aufspaltung, wie in Tabelle 4.5 angegeben. Somit erhalten wir für die Spin-Bahn-Aufspaltung von Xenon in Argon 1.25 eV und für die Unterniveaueaufspaltung von $ArXe^+$ einen Wert von 0.04 eV.

Die Aufspaltung in der Argonmatrix ist somit etwas kleiner als in der Neonmatrix.

Zusammenfassend ergeben sich für die Aufspaltungen der einzelnen Edelgase in Neon und

von Xenon in Argon, die in Tabelle 4.6 angegebenen Werte.

Die Werte der Unterniveaufspaltung sind in Tabelle 4.7 angegeben, ihr Wert steigt mit dem Gewicht des Moleküls.

Bestimmung der Spin-Bahn-Aufspaltung von Xenon in Argon in eV					
ArXe ⁺	Spin-Bahn-Partner P	$E_{SO,ArXe^+}$ (² Π _{1/2})-P	$E_{B,ArXe^+}$ (² Π _{1/2} (R _e))	$E_{B,ArXe^+}$ P (R = R _e)	E_{SO,Xe^+} ² P _{1/2} - ² P _{3/2}
ArXe ⁺	(² Π _{3/2})	1.22	0.128	0.10695	1.24
ArXe ⁺	(² Σ _{1/2})	1.26	0.128	0.13732	1.25

Tabelle 4.5: Spin-Bahn-Aufspaltung E_{SO} von Xenon in einer Argonmatrix.

Spin-Bahn-Aufspaltungen in eV				
Matrix	Ne			Ar
Dotierung	Ar	Kr	Xe	Xe
Spin-Bahn-Aufspaltung E_{SO}	0.38	0.80	1.31	1.25

Tabelle 4.6: Spin-Bahn-Aufspaltung E_{SO} von Dotierungen in Argon- und Neonmatrizen.

Unterniveaufspaltungen in eV				
Matrix	Ne			Ar
Dotierung	NeXe ⁺	ArXe ⁺	KrXe ⁺	ArXe ⁺
Unterniveaufspaltung E_{SL}	0.02	0.04	0.05	0.04

Tabelle 4.7: Unterniveaufspaltung E_{SL} von Dotierungen in Argon- und Neonmatrizen.

4.1.4 Vergleich der Messungen mit Literaturwerten

In Tabelle 4.8 sind theoretische und experimentelle Werte von Gasphasenemissionsenergien anderer Autoren angegeben. Wie wir bereits oben ausgeführt haben, stimmen die Werte von Krypton gemischt mit Xenon nur annäherungsweise, da hier dem Autor nicht ausreichend Messungen zur genauen Bestimmung der Parameter zur Verfügung standen. Dies zeigt auch der einzige vorhandene Meßwert für Krypton/Xenon, welcher die einzige bisher von anderen Autoren beobachtete Ionomeremission in diesem System darstellt. Nicht einmal Tanaka et al. [TYF75], der alle Kombinationen von Edelgasen mit verschiedenen Anregungstechniken untersucht hat, konnte hier Emissionen beobachten. In

Gasphasenemissionsenergien in eV				
Gase	Anfangszustand	Endzustand	Theorie	Messungen
Ar, Xe	$\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Pi_{1/2})$	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	3.74 ^a	3.76 ^c
	$\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	3.59 ^a	3.59 ^c
	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{ArXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.32 ^a 1.34 ^b	
	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.28 ^{a,b}	
Kr, Xe	$\text{Kr}^+\text{Xe}(^2\Pi_{1/2})$	$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	2.53 ^a	2.70 ^d
	$\text{Kr}^+\text{Xe}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	1.86 ^a	
	$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{KrXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.37 ^a	
	$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.17 ^a	
Ne, Xe	$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{NeXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.31 ^a	
	$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.30 ^a	

Tabelle 4.8: Gasphasenemissionsenergien theoretisch nach a: [HM85] b: [HHS92], gemessen von c: [TYF75] und d: [Fri59].

Argon/Xenon und Neon/Xenon sind nahezu alle UV und sichtbaren Emissionen in der Gasphase von Tanaka et al. gemessen worden. Daraus resultierend liefern die auf diese Messungen angepaßten Potentialrechnungen von Hausmann et al. [HM85] hier gute Übereinstimmungen. Die einzigen Übergänge, die bisher noch nicht beobachtet wurden, sind die zwischen den heteronuklearen Molekülen der Spin-Bahn-Partner des Xe^+ . Auch für diese gilt, daß hier die Anpassung der Potentiale für $(\text{KrXe})^+$ bestenfalls als Schätzwert betrachtet werden kann, wohingegen die Bestimmung der Emissionsenergien aus den Potentialkurven des $(\text{NeXe})^+$ und $(\text{ArXe})^+$ als zutreffend angenommen werden sollte. Dies bestätigte auch die Bestimmung der Spin-Bahn-Aufspaltung in Tabelle 4.4.

Vergleicht man unsere Messungen in der Matrix aus Tabelle 4.1 mit den theoretischen Gasphasenwerten aus Tabelle 4.8 und berechnet zudem die Energiedifferenz der einzelnen Emissionen, erhält man Tabelle 4.9. Es ist zu erkennen, daß man im Vergleich zur Gasphase bei den Messungen von Ionomeren in Neonmatrizen, die sowohl im Anfangs- als auch im Endzustand Xe^+ enthalten, nahezu keine Verschiebung beobachten kann (wiederum mit der Ausnahme der Krypton-Xenon Ionomere, deren Potentialkurven unzureichend sind). Die geringe Verschiebung zur Gasphase läßt sich dadurch erklären, daß sich die Konfigurationskoordinate und die Matrixpolarisation des Ionomers mit der Matrix bei einem Übergang von $\text{RGXe}^+(^2\Pi_{1/2})$ zum $\text{RGXe}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$ nur geringfügig ändert. Die Schärfe dieser Übergänge ist ein eindeutiges Zeichen für die Anwendbarkeit des Konfigurationskoordinatenmodells, wie in Kapitel 4.1.5 durchgeführt, welches genau dies erwarten läßt. Die Messungen von Xenon in einer Argonmatrix zeigen auch nur eine leichte Rotverschiebung zur Gasphase.

Betrachtet man die Übergänge im UV und sichtbaren Spektralbereich von Argon/Xenon und Krypton/Xenon in Neon, erkennt man, daß hier eine erheblich größere Rotverschiebung von 0.22 bis 0.46 auftritt. Der Grund hierfür ist der Übergang des Elektrons vom Xe-

Emissionsenergien in eV						
Matrix	Dotierung	Anfangszustand	Endzustand	Matrix	Gas	ΔE
Ne	Ar, Xe	$\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Pi_{1/2})$	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	3.5	3.74	0.24
		$\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	3.13	3.59	0.46
		$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{ArXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.33	1.33	0.00
		$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{NeXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.31	1.31	0.00
		$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.29	1.28	-0.01
		$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.29	1.30	0.01
Ne	Kr, Xe	$\text{Kr}^+\text{Xe}(^2\Pi_{1/2})$	$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	2.31	2.53	0.22
		$\text{Kr}^+\text{Xe}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	1.62	1.86	0.24
		$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{KrXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.34	1.37	0.03
		$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{NeXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.31	1.31	0.00
		$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.29	1.17	-0.12
		$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.29	1.30	0.01
Ne	Xe	$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{NeXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.31	1.31	0.00
		$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.29	1.30	0.01
Ar	Xe	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{ArXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.26	1.33	0.07
		$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2})$	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.22	1.28	0.06

Tabelle 4.9: Vergleich der Emissionsenergien von Gasphasenmessungen (ohne Matrix) mit unseren Messungen in der Matrix.

non auf das andere beteiligte Edelgas. Diese beiden Ionen wechselwirken unterschiedlich mit der Matrix. Es treten zum Beispiel unterschiedliche Polarisationswechselwirkungen zwischen Anfangs- und Endzustand auf. Die aus dem Konfigurationskoordinatenmodell in Kapitel 3.2.5 berechenbare Energieverschiebung durch die Wechselwirkung mit der Matrix führt zu einer starken Verschiebung der einzelnen Potentialkurven und damit zu einer Rotverschiebung der Emissionsenergien im Gegensatz zur Gasphase. Damit verbunden ist eine deutlich größere Halbwertsbreite der Emissionslinien, wie wir sie auch gemessen haben. Eine Abschätzung über die Größenordnung der Verschiebungen findet sich in Kapitel 4.1.5.

Die berechneten Werte für die Ionisationsenergien und die Spin-Bahn-Aufspaltung lassen sich direkt mit gemessenen Werten aus den Tabellen 3.6 und 3.7 vergleichen, wie sie von Pudewill et al. [PHS⁺76a, PHS⁺76b] und Pratt et al. [PD82] für Neonmatrizen, Baldini [Bal65] für dotierte Argonmatrizen sowie Schwentner et al. [SHS⁺75] für eine reine Argonmatrix bestimmt wurden. Man erhält die in Tabelle 4.10 angegebenen Werte. Beginnen wir mit der Diskussion der Ergebnisse bei den reinen und dotierten Argonmatrizen. Hier stellen wir für die Ionisationsenergie von $\text{Ar}^+(^2P_{3/2})$ nur eine sehr kleine Differenz zu den Literaturwerten fest, die sich im Rahmen der Meßungenauigkeit bewegt. Entsprechendes gilt für die Spin-Bahn-Aufspaltung von Dotierungen in Neon und Argon. Ausnahme hierbei ist die Messung des Wertes von $\text{Kr}^+(^2P_{3/2})$, der aufgrund schlechter

Ionisationsenergien und Spin-Bahn-Aufspaltung der Dotierungen in eV						
Matrix	Dotierung	Zustand	Ionisation		Aufspaltung	
			Referenz	eigener Wert	Referenz	eigener Wert
Ne	Ar	$\text{Ar}^+(^2P_{1/2})$		15.97	0.34	0.38
Ne	Ar	$\text{Ar}^+(^2P_{3/2})$	15.05 15.684 ^(a)	15.59		
Ne	Kr	$\text{Kr}^+(^2P_{1/2})$		14.61	0.61	(0.80)
Ne	Kr	$\text{Kr}^+(^2P_{3/2})$	13.48 13.950 ^(a)	13.81		
Ne	Xe	$\text{Xe}^+(^2P_{1/2})$		13.46	1.27	1.31
Ne	Xe	$\text{Xe}^+(^2P_{3/2})$	11.60 12.094 ^(a)	12.15		
Ar	Xe	$\text{Xe}^+(^2P_{1/2})$			1.31	1.25
Ar	Xe	$\text{Xe}^+(^2P_{3/2})$	10.7			
Ar	Xe	$\text{Ar}^+(^2P_{3/2})$	13.9	13.83		

Tabelle 4.10: Vergleich der aus Messungen berechneten Werte der Ionisationsenergien und der Spin-Bahn-Aufspaltung der Dotierungen mit denen anderer Autoren. Die Referenzen sind den Tabellen 3.6 und 3.7 entnommen. ^(a): [PD82]

Statistik in der Messung der Ionisation von $\text{Kr}^+\text{Xe}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$ nur abgeschätzt werden konnte. Ferner sind die Potentialkurven von $(\text{KrXe})^+$ verhältnismäßig schlecht, so daß man durch diese beiden Faktoren für die Spin-Bahn-Aufspaltung einen größeren Fehler erhält, der die im Vergleich relativ hohe Diskrepanz zur Referenz erklärt. Hierzu ist anzumerken, daß die Spin-Bahn-Aufspaltung bisher nur aus der Differenz der Grenzwerte E_G (Bandlücke) der Exzitonenserien bestimmt wurde.

Betrachtet man die aus Photoionisationsmessungen von Pudewill et al. [PHS⁺76b] bestimmten Ionisationsschwellen für die $\text{RG}^+(^2P_{3/2})$ -Ionisationen, stellt man eine Abweichung zu unseren Messungen von ungefähr 0.5 eV fest. Diese Abweichung läßt sich dadurch erklären, daß die Photoemission direkt an der Oberfläche einer dünnen Edelgasschicht stattfindet und dort die Bindungsenergie der Elektronen eine andere ist wie im Volumen (siehe Kapitel 6.1). Die von uns durchgeführten Lumineszenzuntersuchungen ergeben jedoch, wegen der hohen mittleren freien Weglänge des Lichtes im Edelgasfestkörper (siehe Kapitel 3.3.1), einen Volumenwert für die Ionisationsenergie. Im Gegensatz zu den Messungen von Pudewill et al. stimmen unsere Ergebnisse sehr gut mit Photoionisationsmessungen von Neon-Edelgas Ionomeren in der Gasphase von Pratt et al. [PD82] überein. Dieser hat die Zentren mit einer kontinuierlichen Helium-Hopfield Quelle ionisiert und die Ionen nach einer Massenselektion mit einem Channeltron-Elektronen-Detektor nachgewiesen. Die erhaltenen Werte zeigen, mit Ausnahme von Krypton, zu den von uns bestimmten Ionisationsschwellen nur eine kleine Verschiebung, die auf den Einfluß der Matrix zurückzuführen ist. Auch hier zeigt sich wieder, daß der von uns bestimmte Wert

für die Krypton ($^2P_{3/2}$)-Ionisation etwas zu klein ist.

Genau wie die Methode von Pratt et al. bietet unsere Methode einen selektiven Nachweis der gesuchten Zentren. Wir haben bei unseren Lumineszenzmessungen die Anregung spezifischer Emissionen betrachtet, die nur über den Ionisationsprozeß anregbar sind und erhalten somit ausschließlich die gesuchte Ionisationskante. Die einzige Ausnahme hierbei bildet die Anregung der niederenergetischen Emissionen von Xenon/Krypton in Neon aus Abbildung 4.9. Hier befindet sich noch eine Kryptonemission unter der Ionomeremission, die sich bei der gleichen Emissionsenergie über die Exzitonen anregen läßt. Ein weiterer Vorteil bei der Bestimmung der Ionisationsenergien mit Hilfe der Lumineszenz der Ionomere ist, daß man Licht nachweist und keine Elektronen, und dadurch nicht empfindlich auf Aufladung ist.

Da die Unterniveaueaufspaltung (SL) von Xenon/Edelgasgemischen (RG) bisher noch nie gemessen wurde, bleibt in diesem Punkt nur ein Vergleich mit Werten, die man aus den Potentialkurven von Hausmann et al. [HM85] bestimmen kann. Hierzu muß der Gleichgewichtsabstand R_e des Potentialminimums von $RGXe^+$ ($^2\Pi_{1/2}$) bestimmt werden und von diesem Punkt aus die direkten Übergangsenergien in die beiden Zustände ($^2\Pi_{3/2}$) und ($^2\Sigma_{1/2}$) des $RGXe^+$ somit gilt:

$$E_{SL,RGXe^+} = E_{S0,RGXe^+(^2\Pi_{1/2})-RGXe^+(^2\Sigma_{1/2})} - E_{S0,RGXe^+(^2\Pi_{1/2})-RGXe^+(^2\Pi_{3/2})}. \quad (4.12)$$

Somit lassen sich aus den Potentialkurven aus Tabelle 3.11 die Unterniveaueaufspaltungen wie in Tabelle 4.11 angegeben bestimmen. Eigentlich wurden diese Werte schon in Tabelle 4.9 verglichen, da man aus den Emissionsenergien der $RGXe^+ \rightarrow RGXe^+$ -Emissionen direkt die Spin-Bahn-Aufspaltung im Molekül ablesen kann. Daher sind an dieser Stelle nur noch einmal explizit die Unterniveaueaufspaltungen verglichen worden. Die Werte stimmen bis auf 10 meV überein. Nur Krypton/Xenon bildet hier wieder eine Ausnahme, da, wie schon wiederholt erwähnt wurde, die Potentialkurve von Krypton/Xenon unzureichend sind.

4.1.5 Abschätzung des Einflusses der Matrix im Vergleich zur Gasphase

Im folgenden wollen wir den Einfluß der Matrix auf die gemessenen Emissionen bestimmen. Hierzu betrachten wir die Polarisationswechselwirkung der geladenen Zentren mit der Matrixumgebung aus Kapitel 3.2.6 und die zusätzliche Verschiebung aus dem Konfigurationskoordinatenmodell aus Kapitel 3.2.5.

Für die Berechnung der Polarisationswechselwirkung muß man wie in Kapitel 3.2.6 beschrieben vorgehen. Man benötigt zunächst zur Berechnung der Dipolmomente

$$\mu^{A,G} = \frac{1}{2}ae - \left(\frac{2\alpha_1\alpha_2ea + \alpha_2ea^4}{a^6 - 4\alpha_1\alpha_2} \right) \quad (4.13)$$

für den Grund- und angeregten Zustand des Moleküls die Polarisierbarkeit der im Molekül enthaltenen Ionen α_1 und Atome α_2 aus Tabelle 3.2, den Gleichgewichtsabstand a der

Spin-Bahn- und Unterniveaufspaltungen in eV						
Matrix	Dotierung	Zustand	Spin-Bahn-Aufspaltung		Unterniveaufspaltung	
			Referenz	eigener Wert	Referenz	eigener Wert
Ne	Ar,Xe	ArXe ⁺	1.33	1.33	0.05	0.04
		(² Π _{1/2})→(² Σ _{1/2})	1.34 ^(a)			
Ne	Ar,Xe	ArXe ⁺	1.28	1.29		
		(² Π _{1/2})→(² Π _{3/2})	1.28 ^(a)			
Ne	Kr,Xe	KrXe ⁺	1.37	1.34	0.20	0.05
		(² Π _{1/2})→(² Σ _{1/2})				
Ne	Kr,Xe	KrXe ⁺	1.17	1.29		
		(² Π _{1/2})→(² Π _{3/2})				
Ne	Xe	NeXe ⁺	1.31	1.31	0.01	0.02
		(² Π _{1/2})→(² Σ _{1/2})				
Ne	Xe	NeXe ⁺	1.30	1.29		
		(² Π _{1/2})→(² Π _{3/2})				
Ar	Xe	ArXe ⁺	1.33	1.26	0.05	0.04
		(² Π _{1/2})→(² Σ _{1/2})	1.34 ^(a)			
Ar	Xe	ArXe ⁺	1.28	1.22		
		(² Π _{1/2})→(² Π _{3/2})	1.28 ^(a)			

Tabelle 4.11: Vergleich der gemessenen Spin-Bahn- und Unterniveaufspaltungen mit theoretischen Gasphasenwerten von Hausamann et al. [HM85].^(a): Gasphasenrechnung nach Hickman et al. [HHS92].

jeweiligen Ionen aus Tabelle 3.11 und die Elementarladung e . Es ergeben sich für Grund- und angeregten Zustand die in Tabelle 4.12 angegebenen Werte.

Zur Berechnung der energetischen Verschiebungen der Emissionen

$$\Delta E_{pot}[eV] = \frac{8 \cdot (\epsilon - 1) \Delta(\mu^2)}{(2 \cdot \epsilon + 1) d^3} \quad (4.14)$$

benötigt man die Differenz der Quadrate der berechneten Dipolmomente (in Debye) des ionischen- und des Grundzustandes $\Delta(\mu^2)$, die Dielektrizitätskonstante ϵ der Matrix aus Tabelle 3.3, wobei wir die Temperaturabhängigkeit nicht beachten und den Durchmesser d der Hohlraumkugel (in Å). Der Durchmesser der Hohlraumkugel wird abgeschätzt mit Berechnungen von Xe-Alkali-Ionen, welche im Rahmen der Doktorarbeit von Stefan Moeller [Moe96] durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.13 angegeben. In der Tabelle sind die Werte, die zu gemeinsamen Emissionen führen, in Gruppen zusammengefaßt. Die berechneten Werte der Polarisationsverschiebung sind sehr klein und führen in den meisten Fällen wie erwartet zu einer Rotverschiebung unserer Meßwerte. Für die Übergänge innerhalb der Xenonionen sind die Verschiebungen wie erwartet noch einmal bis zu einem Faktor 10 kleiner als bei den Übergängen mit unterschiedlichen Ionen. Dies

Dipolmomente in D				
Molekül	a [Å]	α_1 [Å ³]	α_2 [Å ³]	μ [D]
Ar ⁺ Xe(² Π _{1/2})	3.84	1.17	4.04	7.93
Ar ⁺ Xe(² Π _{3/2})	3.76	1.17	4.04	7.67
Ar ⁺ Xe(² Σ _{1/2})	3.84	1.17	4.04	7.93
ArXe ⁺ (² Π _{1/2})	3.86	3.43	1.64	8.77
ArXe ⁺ (² Π _{3/2})	3.97	3.43	1.64	9.07
ArXe ⁺ (² Σ _{1/2})	3.81	3.43	1.64	8.63
Kr ⁺ Xe(² Π _{1/2})	4.07	1.89	4.04	8.62
Kr ⁺ Xe(² Π _{3/2})	3.97	1.89	4.04	8.31
Kr ⁺ Xe(² Σ _{1/2})	4.18	1.89	4.04	8.96
KrXe ⁺ (² Π _{1/2})	3.60	3.43	2.48	7.66
KrXe ⁺ (² Π _{3/2})	3.86	3.43	2.48	8.46
KrXe ⁺ (² Σ _{1/2})	3.28	3.43	2.48	6.59
NeXe ⁺ (² Π _{1/2})	3.43	3.43	0.408	8.13
NeXe ⁺ (² Π _{3/2})	3.57	3.43	0.408	8.49
NeXe ⁺ (² Σ _{1/2})	3.43	3.43	0.408	8.13

Tabelle 4.12: Berechnete Dipolmomente μ für (NeXe)⁺, (ArXe)⁺ und (KrXe)⁺. a: Gleichgewichtsabstand aus Tabelle 3.11, α_1 , α_2 : Polarisierbarkeit der Ionen und Atome aus Tabelle 3.2. 1 D=1 Debey=3.3·10⁻³⁰ mC.

ist nicht verwunderlich, da in beiden beteiligten Zuständen das Xenon ionisiert ist und die Wechselwirkung somit für beide nahezu gleich ist.

Nun wollen wir zur Berechnung der energetischen Verschiebung durch die Elektron-Phonon-Kopplung mit Hilfe des Konfigurationskoordinatenmodells übergehen. Für die Verschiebung vom Gasphasenwert E_0 zur gemessenen Emissionsenergie E_E erhält man aus Formel 3.14 $S(\hbar\omega)$ und somit aus Formel 3.15 und 3.16:

$$\Delta E_{KK}[eV] = S(\hbar\omega) = \frac{(FWHM)^2}{8\ln 2 \cdot \hbar\omega}. \quad (4.15)$$

Zur Bestimmung der Verschiebung muß man die Halbwertsbreite (FWHM) der Emissionen bestimmen und zusätzlich die Phononenenergien der unterschiedlichen Matrizen kennen. Da wir vom linearen Kopplungsfall ausgehen, sind die Phononenenergien im Grund- und angeregten Zustand gleich. Man verwendet üblicherweise die maximale Energie der longitudinalen Phononen. Diese können Tabelle 3.3 entnommen werden. Für Neon beträgt sie 6.8 meV und für Argon=8.6 meV.

Bei der Auswertung der Halbwertsbreiten muß man vorsichtig sein, da man, wie der Gliederung in Tabelle 4.13 zu entnehmen ist, nur für Xenon die Übergänge zwischen den Spin-Bahn-Partnern eindeutig einem Übergang zuordnen kann. Die Ergebnisse für RGXe⁺ finden sich in Tabelle 4.14. Wie erwartet ergeben sich durch die Matrix nur sehr geringe Verschiebungen der Emissionen des Xenon-Edelgas Ionomers. In diesem Fall liegt

Polarisationsverschiebungen in eV						
Matrix	Übergang	ϵ	μ^A [D]	μ^G [D]	d [Å]	ΔE_{pol}
Ne	$\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.24	7.93	8.63	6.97	-0.019
Ne	$\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.24	7.93	9.07	6.97	-0.032
Ne	$\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Pi_{3/2}) \rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.24	7.67	8.63	6.97	-0.025
Ne	$\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Pi_{3/2}) \rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.24	7.67	9.07	6.97	-0.038
Ne	$\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Sigma_{1/2}) \rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.24	7.93	8.63	6.97	-0.019
Ne	$\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Sigma_{1/2}) \rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.24	7.93	9.07	6.97	-0.032
Ne	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.24	8.77	8.63	6.97	0.004
Ne	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.24	8.77	9.07	6.97	-0.009
Ne	$\text{Kr}^+\text{Xe}(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow \text{KrXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.24	8.62	6.59	7.16	0.046
Ne	$\text{Kr}^+\text{Xe}(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow \text{KrXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.24	8.62	8.46	7.16	0.004
Ne	$\text{Kr}^+\text{Xe}(^2\Pi_{3/2}) \rightarrow \text{KrXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.24	8.31	6.59	7.16	0.034
Ne	$\text{Kr}^+\text{Xe}(^2\Pi_{3/2}) \rightarrow \text{KrXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.24	8.31	8.46	7.16	-0.008
Ne	$\text{Kr}^+\text{Xe}(^2\Sigma_{1/2}) \rightarrow \text{KrXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.24	8.96	6.59	7.16	0.055
Ne	$\text{Kr}^+\text{Xe}(^2\Sigma_{1/2}) \rightarrow \text{KrXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.24	8.96	8.46	7.16	0.013
Ne	$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow \text{KrXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.24	7.66	6.59	7.16	0.023
Ne	$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow \text{KrXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.24	7.66	8.46	7.16	-0.019
Ne	$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow \text{NeXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.24	8.13	8.13	5.92	0.000
Ne	$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow \text{NeXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.24	8.13	8.49	5.92	-0.016
Ar	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	1.66	8.77	8.63	6.97	0.009
Ar	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	1.66	8.77	9.07	6.97	-0.019

Tabelle 4.13: Polarisationsverschiebungen ΔE_{pol} der Molekülemissionen durch die Matrix. ϵ : Dielektrizitätskonstante aus Tabelle 3.3, μ^A, μ^G : Dipolmoment des angeregten- und des Grundzustandes, d: Durchmesser der Onsagerkugel für $(\text{NeXe})^+ \approx (\text{XeNa})^+ = 5.62 \text{ \AA}$, $(\text{ArXe})^+ \approx (\text{XeK})^+ = 6.97 \text{ \AA}$ und $(\text{KrXe})^+ \approx (\text{XeRb})^+ = 7.16 \text{ \AA}$ aus [Moe96].

der Einfluß der Matrix in der selben Größenordnung wie die Meßgenauigkeit und kann somit vernachlässigt werden.

Viel interessanter wird es für die beiden hochenergetischen Emissionen bei 3.5 eV und 3.13 eV des $(\text{ArXe})^+$. Diese setzen sich aus 2 bzw. 4 Emissionen zusammen, die nicht unterschieden werden können. Da wir vom linearen Kopplungsfall ausgehen, muß sich dann unsere gemessene Emission aus 2 oder 4 Gaußkurven zusammensetzen, die um die aus den Potentialkurven berechenbaren Emissionsenergiewerte zueinander verschoben sind und eine vergleichbare Halbwertsbreite haben sollten. Daher reduzieren wir in diesem Fall die gemessene Halbwertsbreite FWHM um den theoretischen energetischen Abstand der beiden äußeren Emissionen ΔE_{emi} . Es gilt:

$$FWHM_{calc} = FWHM - \Delta E_{emi}. \quad (4.16)$$

Dann berechnen wir aus der verbleibenden Halbwertsbreite $FWHM_{calc}$ die energetische

Konfigurationskoordinaten- und Gesamtverschiebungen in eV							
Matrix	Übergang	$\hbar\omega$	FWHM	ΔE_{kk}	ΔE_{pol}	ΔE_{ges}	ΔE
Ne	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2})$ $\rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	0.0068	0.025	0.017	0.004	0.021	0.00
Ne	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2})$ $\rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	0.0068	0.018	0.009	-0.009	0.000	-0.01
Ne	$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{1/2})$ $\rightarrow \text{KrXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	0.0068	0.043	0.049	0.023	0.072	0.03
Ne	$\text{KrXe}^+(^2\Pi_{1/2})$ $\rightarrow \text{KrXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	0.0068	0.020	0.011	-0.019	-0.008	-0.12
Ne	$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{1/2})$ $\rightarrow \text{NeXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	0.0068	0.011	0.003	0.000	0.003	0.00
Ne	$\text{NeXe}^+(^2\Pi_{1/2})$ $\rightarrow \text{NeXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	0.0068	0.018	0.009	-0.016	-0.007	0.01
Ar	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2})$ $\rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Sigma_{1/2})$	0.0086	0.022	0.010	0.009	0.019	0.07
Ar	$\text{ArXe}^+(^2\Pi_{1/2})$ $\rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Pi_{3/2})$	0.0086	0.022	0.010	-0.019	-0.009	0.06

Tabelle 4.14: Berechnung der Verschiebung aus dem Konfigurationskoordinatenmodell E_{kk} und Bestimmung der Gesamtverschiebung $\Delta E_{ges} = \Delta E_{kk} + \Delta E_{pol}$ der infraroten Molekülemissionen durch die Matrix. $\hbar\omega$:Phononenenergie der Matrix, FWHM:Gemessene Halbwertsbreite der Emissionen. ΔE :gemessene Gas-Matrix-Verschiebung aus Tabelle 4.9.

Verschiebung, wie wir es auch schon oben für Xenon gemacht haben. Bei der Bestimmung von ΔE_{emi} aus den theoretischen Potentialkurven wird die Verschiebung durch die Polarisation berücksichtigt. Es ergeben sich die in Tabelle 4.15 angegebenen Werte.

Wie man sieht läßt sich die Verschiebung zur Gasphase auf diese Weise gut erklären. Der gemessene Wert ΔE für die Verschiebung der Emissionen $\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Sigma_{1/2}, ^2\Pi_{3/2})$ aus Tabelle 4.9 stimmt genau mit dem aus Matrixpolarisation und Konfigurationskoordinatenmodell berechneten Wert ΔE_{ges} überein. Der berechnete Wert der Halbwertsbreite FWHM_{theo} der Emissionen $\text{Ar}^+\text{Xe}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2}) \rightarrow \text{ArXe}^+(^2\Sigma_{1/2}, ^2\Pi_{3/2})$ ist einen Faktor 2 zu groß, zeigt aber im wesentlichen, daß die Tendenz der Rechnung stimmt und die Verschiebungen der Emissionen im Rahmen unseres Modells beschreibbar sind.

Entsprechendes gilt für die $(\text{KrXe})^+$ -Emissionen, deren Werte in allen Tabellen mit angegeben sind, wobei diese aufgrund der schlechteren theoretischen Potentialparameter, die für die Umrechnungen notwendig sind, in einzelnen Bereichen stärkere Abweichungen von den erwarteten Werten zeigen.

In diesem Kapitel wurden Messungen an Edelgas-Edelgas Ionomeren vorgestellt. Zum ersten mal gelang eine eindeutige Zuweisung der Emissionen. Es konnte gezeigt werden, daß

Konfigurationskoordinaten- und Gesamtverschiebung der Dotierungen in einer Neonmatrix in eV							
Übergang	FWHM	ΔE_{emi}	$FWHM_{calc}$	ΔE_{kk}	ΔE_{pol}	ΔE_{ges}	ΔE
$Ar^+Xe(^2\Pi_{1/2})$ $\rightarrow ArXe^+(^2\Sigma_{1/2}, ^2\Pi_{3/2})$	0.129	0.025	0.104	0.27	-0.03	0.24	0.24
$Ar^+Xe(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$ $\rightarrow ArXe^+(^2\Sigma_{1/2}, ^2\Pi_{3/2})$	0.235	0.047	0.188	0.94	-0.03	0.91	0.46
$Kr^+Xe(^2\Pi_{1/2})$ $\rightarrow KrXe^+(^2\Sigma_{1/2}, ^2\Pi_{3/2})$	0.139	0.020	0.119	0.38	0.03	0.41	0.22
$Kr^+Xe(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$ $\rightarrow KrXe^+(^2\Sigma_{1/2}, ^2\Pi_{3/2})$	0.104	0.037	0.067	0.12	0.02	0.14	0.24

Tabelle 4.15: Berechnung der Halbwertsbreite $FWHM_{calc}$, nach Formel 4.16, zur Bestimmung der Verschiebung aus dem Konfigurationskoordinatenmodell E_{kk} und Bestimmung der Gesamtverschiebung $\Delta E_{ges} = \Delta E_{kk} + \Delta E_{pol}$ der hochenergetischeren Molekülemissionen durch die Neonmatrix. FWHM: Gemessene Halbwertsbreite der Emissionen, ΔE_{emi} : maximaler Abstand der einzelnen Emissionen, Energie der longitudinalen Phononen $\hbar\omega = 6.8$ meV. ΔE : gemessene Gas-Matrix-Verschiebung aus Tabelle 4.9.

man mit ihrer Hilfe die Ionisationsenergien und die Aufspaltungen der Edelgase bestimmen kann. Ferner wurden Berechnungen durchgeführt, die einen Vergleich mit bekannten Gasphasenemissionsenergien erlaubt und gute Übereinstimmung zeigt.

4.2 Messungen an Neonionomeren

Die von uns mit Neonionomer bezeichneten Emissionen in Edelgas- und D_2 -dotierten Neonmatrizen wurden bisher erst in D_2 dotierten Neonmatrizen beobachtet [SSG94], konnten dort allerdings keiner Emission eindeutig zugewiesen werden, weil bei Verwendung einer 2 keV Elektronenquelle nur integral angeregt werden konnte. Unsere Anregungsspektren zeigen, daß es sich um Ionomere handelt und daß die ionischen Zentren nur nah an der Oberfläche existieren. Ein Grund, warum diese Zentren bisher wahrscheinlich noch nicht beobachtet wurden, ist, daß man extrem gutes Vakuum braucht, damit diese Emissionen nicht gequenchet werden.

4.2.1 Beschreibung der Emissionen

Dotiert man die Edelgase Argon, Krypton und Xenon in eine Neonmatrix, kann man die in Abbildung 4.12 gezeigten Emissionen beobachten.

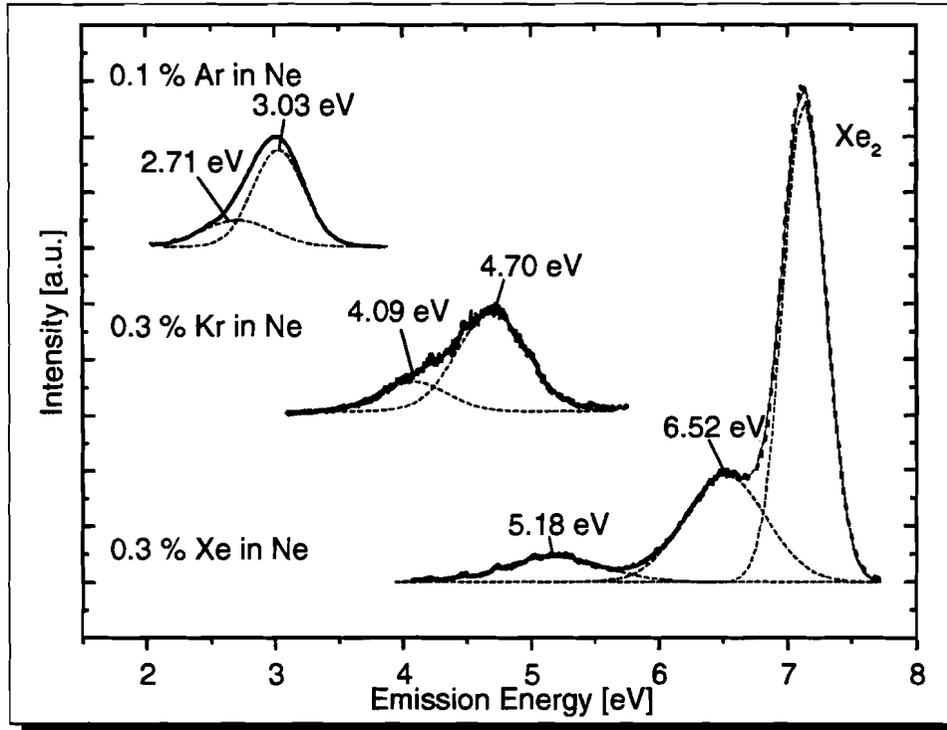


Abbildung 4.12: Ionomeremissionen von Argon, Krypton und Xenon in Neon.

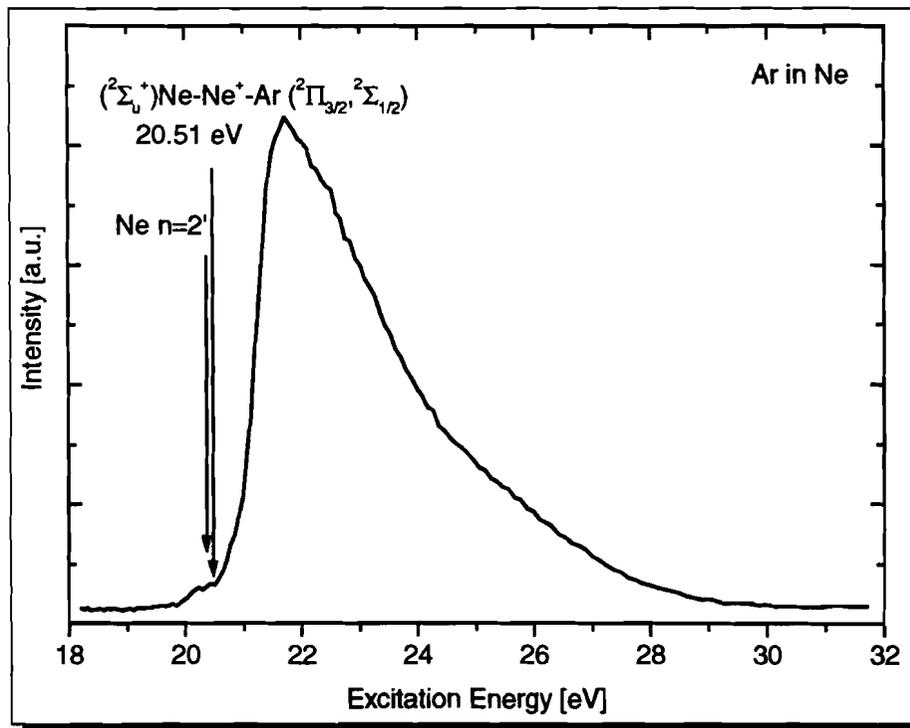


Abbildung 4.13: Anregungsspektrum der Emissionen aus Abbildung 4.12 am Beispiel Argon in Neon. $(^2\Sigma_v^+)Ne-Ne^+-Xe(^2\Sigma_{1/2})$: Kombination aus den Zuständen $Ne_2^+(^2\Sigma_v^+)$ und $Ne^+Xe(^2\Sigma_{1/2})$.

Zur Interpretation der Emissionen dient das Anregungsspektrum in Abbildung 4.13. Wir haben hier nur die Anregung am Beispiel von Argon in Neon gezeigt. Die anderen Anregungsspektren entsprechen diesem. Man erkennt deutlich eine Anregungskante am Schwellenwert E_{Th} der Neonionisation. Daher gehen wir davon aus, daß sich der Zustand nur über die Neonionisation anregen läßt. Betrachtet man die Emissionsenergien, stellt man fest, daß diese nicht einmal annähernd mit denen der Edelgas-Neon Ionomere übereinstimmen, die bereits von Tanaka et al. [TYF75] gemessen wurden. Auffällig ist, daß die Aufspaltung der einzelnen Emissionen untereinander der Spin-Bahn-Aufspaltung der Dotierungen entspricht und die relativ hohen Halbwertsbreiten von etwa 0.5 eV, die sich aus jeweils zwei an die Messung angepaßten Gaußkurven ergeben. Diese extreme Breite läßt sich nicht durch das Konfigurationskoordinatenmodell erklären, da sie eine Verschiebung der Emissionen um einige eV bedeuten würde.

Es ergeben sich die in Tabelle 4.16 angegebenen Emissionsenergien und Halbwertsbreiten. Wir erklären diese Ionomere über das im nächsten Kapitel beschriebene Modell.

Emissionsenergien und Halbwertsbreiten der Neonionomere in eV						
	Argon in Neon		Krypton in Neon		Xenon in Neon	
E_{emi}	2.71	3.03	4.09	4.70	5.18	6.52
FWHM	0.54	0.40	0.51	0.54	0.63	0.62
ΔE	0.32		0.61		1.34	

Tabelle 4.16: Emissionsenergien E_{emi} , Halbwertsbreiten FWHM und Aufspaltung der Emissionen ΔE von verschiedenen Edelgasen in Neon.

4.2.2 Das Modell

Zur Erklärung der Emissionen wollen wir zunächst das Verhalten des Neons während und nach der Ionisation diskutieren. Dazu betrachten wir die in Abbildung 3.10 gezeigten Potentiale des $Ne_2^+ \ ^1\Sigma_g^+$ Grund- und des $Ne_2^+ \ ^2\Sigma_u^+$ ionisierten Zustandes. Ausgehend vom van der Waals Minimum des repulsiven Grundzustandes des Ne_2 findet die Ionisation eines Neonatoms beim Gleichgewichtsabstand des Ne_2 bei etwa 3 Å (siehe Tabelle 3.8) statt. Das entstehende Ne^+ geht dann sofort eine Bindung mit einem weiteren Neon ein, da dies, wie die Potentialkurve des $Ne_2^+ \ ^2\Sigma_u^+$ zeigt, eine attraktive Bindung mit einem Gewinn potentieller Energie von $D_{e,Ne_2^+}=1.2$ eV bedeutet. Befindet sich das Ne_2^+ -Molekül in der Matrix neben einem Dotierungsatom, erwartet man die Bildung eines Trimers Ne_2^+RG , da dieses ebenfalls eine attraktive Bindung mit dem Neon eingeht und somit die potentielle Energie noch einmal abgesenkt wird. Aus diesem Zustand findet ein strahlender Zerfall mit einem Ladungsübertrag auf das Dotierungsatom statt. Diese Vorstellung entspricht der, die man schon bei den anderen Ionomeren hatte. Man beobachtet hier also die Emissionen in einem ionischen Trimer.

Für diese Erklärung spricht auch die hohe Halbwertsbreite der Emissionen. Gehen wir davon aus, daß die extreme Verbreiterung im wesentlichen auf dem gebunden-frei-Übergang des $\text{Ne}_2^+ \rightarrow \text{Ne}_2$ -Übergangs beruht, kann man die erwartete Halbwertsbreite aus den theoretischen Potentialkurven der beiden Zustände aus Kapitel 3.5.2 abschätzen. Die Methode ist in Abbildung 4.14 skizziert.

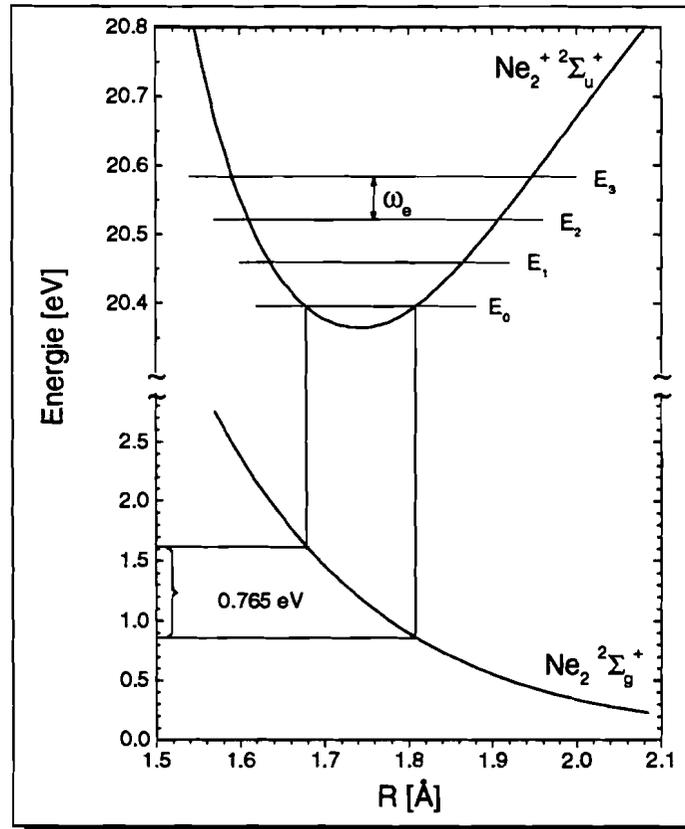


Abbildung 4.14: Abschätzung der Halbwertsbreite der Emissionen anhand der Neonmolekülpotentiale aus Abbildung 3.10 im ionischen- und Grundzustand. ω_e : Schwingungsenergie, E_n : n-tes Energieniveau eines harmonischen Oszillators.

Da die Messungen nahe beim absoluten Nullpunkt bei etwa 4 K durchgeführt werden, kann man davon ausgehen, daß sich das Elektron im Schwingungsgrundzustand E_0 befindet. Dieser Zustand im Neon läßt sich durch einen harmonischen Oszillator annähern. Daher benötigt man zur Bestimmung der Halbwertsbreite der Emissionen lediglich die Schwingungsenergie ω_e von Ne_2^+ . Diese beträgt $\omega_{e,\text{Ne}_2^+} = 510 \text{ cm}^{-1} = 63 \text{ meV}$ [HH79]. Erhöht man die minimale Energie des $\text{Ne}_2^+ \ ^2\Sigma_u^+$ Potentials um die Hälfte der Schwingungsenergie, wie es dem Grundzustand des harmonischen Oszillators $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ entspricht, erhält man zwei Schnittpunkte, aus denen man die Breite der Emissionen durch Projektion der Schnittpunkte über das Grundzustandspotential auf die Energieachse abschätzen kann. Es ergibt sich, wie in Abbildung 4.14 dargestellt, eine Halbwertsbreite von $\text{FWHM}_{E_0} = 0.765 \text{ eV}$. Diese wird durch die in Anhang C gemachte Anpassung auf die Grundzustandswellenfunktion

des harmonischen Oszillators noch um den Faktor $\sqrt{2\ln 2}$ verbreitert. Somit erwartet man eine Halbwertsbreite von $\text{FWHM}=0.9 \text{ eV}$.

Dieser Wert ist im Vergleich zu unseren Messungen etwas zu hoch. Dies ist wahrscheinlich auf eine Vergrößerung des Gleichgewichtsabstandes zwischen den Neonatomen durch die Dotierung zu erklären. Bringt man ein Atom mit einer hohen Polarisierbarkeit in die Nähe des Ne_2^+ , erwartet man eine teilweise Neutralisation der Ladung. Damit wird die Bindung schwächer und die Neonatome vergrößern ihren Abstand. Wirft man nun noch einmal einen Blick auf das Grundzustandspotential des Ne_2 , sieht man das eine Vergrößerung des Gleichgewichtsabstandes des Ne_2^+ -Potentials um nur 0.4 \AA ausreicht, um die Halbwertsbreite auf eine Größe von 0.5 eV zu reduzieren.

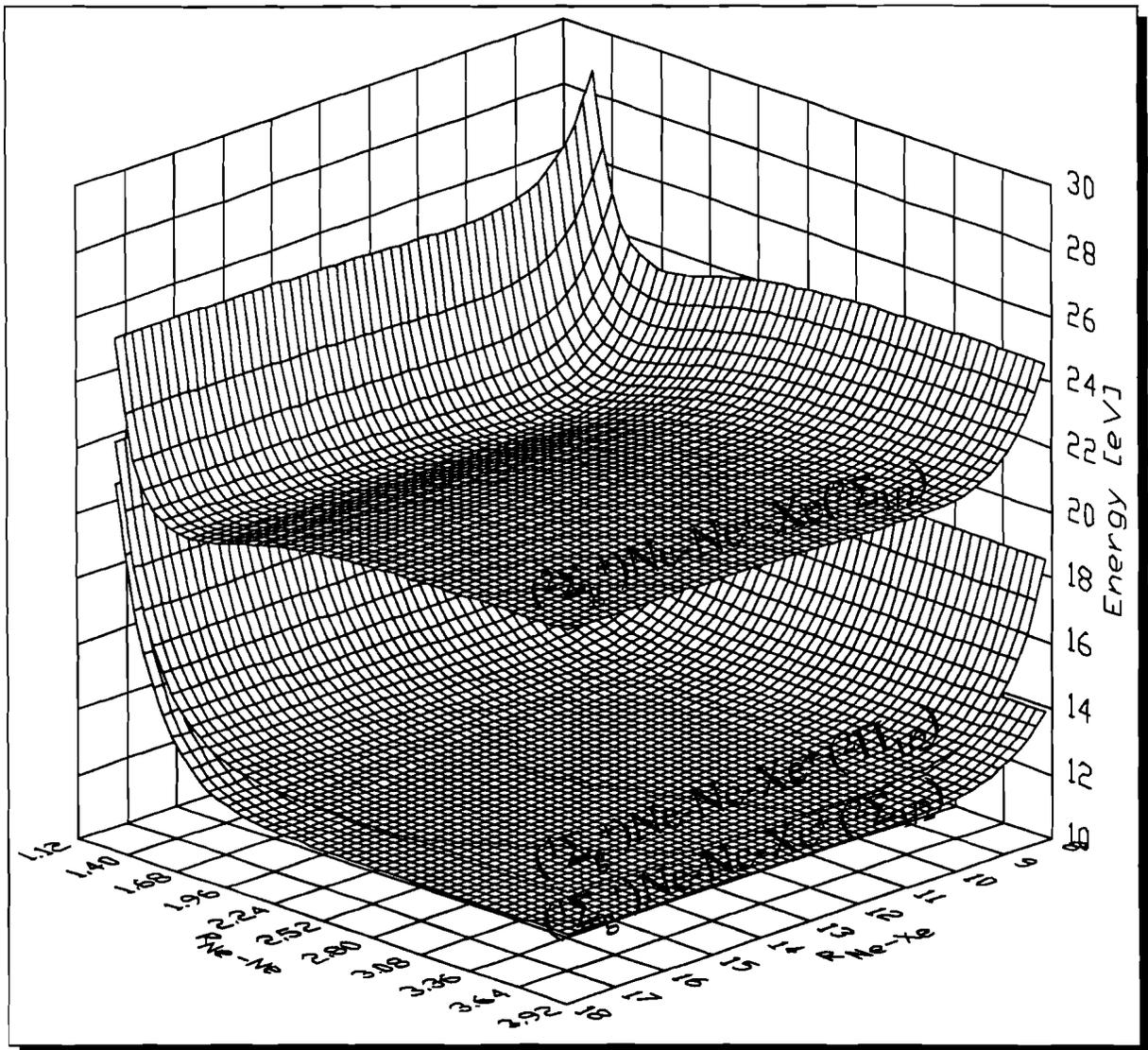


Abbildung 4.15: Potentialflächen von $(\text{Ne}_2\text{Xe})^+$. $R [\text{\AA}]$. $(^2\Sigma_u^+)_\text{Ne}-\text{Ne}^+-\text{Xe}(^2\Sigma_{1/2})$: Kombination der Potentiale $\text{Ne}_2^+(^2\Sigma_u^+)$ und $\text{Ne}^+\text{Xe}(^2\Sigma_{1/2})$, Potentiale wie in Kapitel 3.5.2 angegeben.

Im nächsten Schritt wollen wir die Übergangsenergie der Emissionen für die Gasphase abschätzen. Dazu benötigen wir die in Kapitel 3.5.2 angegebenen Potentialkurven des Grund- und ionischen Zustandes von Ne_2 sowie die Potentialkurven der Ionomere $(\text{NeRG})^+$. Aus diesen läßt sich die in Abbildung 4.15 gezeigte Potentialfläche konstruieren, aus der man die Übergangsenergien direkt bestimmen kann. Dabei wird davon ausgegangen, daß sich die Potentiale des Trimers aus den Potentialen der Dimere zusammensetzen lassen, was wie schon oben angesprochen nur näherungsweise der Fall ist. Es wird zum Beispiel der Einfluß der Polarisierung des dritten beteiligten Atoms durch das geladene Zentrum und die damit einhergehende Änderung des Gleichgewichtsabstandes nicht berücksichtigt, auf welche oben die kleinere gemessene Halbwertsbreite zurückgeführt wurde. Bei der Abbildung wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung der Unterniveaufspaltungen und zusätzlich auf die Darstellung des Spin-Bahn-Partners des Neons verzichtet, da die Energiedifferenzen dieser Potentiale im Maßstab der Zeichnung vernachlässigbar sind.

Zur Konstruktion der Potentialflächen muß man zum Beispiel für den Ausgangszustand die beiden Potentiale $\text{Ne}_2^+(^2\Sigma_g^+)$ und $\text{Ne}^+\text{RG}(^2\Sigma_{1/2})$ jeweils für $R=\infty$ auf zwei Seiten eines dreidimensionalen Koordinatensystems auftragen und dann die eine Potentialkurve zum Beispiel Ne_2^+ auf der anderen Ne^+RG entlang schieben. Damit erhält man ein Potentialminimum der Potentialfläche des Ausgangspotentials, welches von der Ionisationsenergie IP_{Ne} des Neon um die Bindungsenergien des Ne_2^+ $D_{e,\text{Ne}_2^+}(R_{e,\text{Ne}_2^+})$ und des Ne^+RG $D_{e,\text{Ne}^+\text{RG}}(R_{e,\text{Ne}^+\text{RG}})$ reduziert wird. R_e bezeichnet hier die jeweiligen Gleichgewichtsabstände.

Entsprechendes muß man für die Endzustandspotentialfläche tun. Hier ist die Endzustandsenergie die Ionisationsenergie IP_{RG} des jeweiligen Spin-Bahn-Partners des Edelgases. Verschiebt man das repulsive Potential des Ne_2 auf der Potentialkurve des NeRG^+ , erhöht man die Energie der Potentialfläche am Gleichgewichtsabstand R_{e,Ne_2^+} des Ne_2^+ -Potentials um den repulsiven Anteil $\text{Rep}_{\text{Ne}_2}(R_{e,\text{Ne}_2^+})$ des Ne_2 -Potentials und erniedrigt es wiederum um die Bindungsenergie $D_{e,\text{NeRG}^+}(R_{e,\text{Ne}^+\text{RG}})$ des NeRG^+ -Potentials am Gleichgewichtsabstand $R_{e,\text{Ne}^+\text{RG}}$ des Ne^+RG -Potentials. Somit ergibt sich als Differenz der beiden Potentialflächen am Minimum der Ausgangspotentialfläche und somit als erwartete Emissionsenergie folgendes:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{pot}} = & IP_{\text{Ne}} - D_{e,\text{Ne}_2^+}(R_{e,\text{Ne}_2^+}) - \text{Rep}_{\text{Ne}_2}(R_{e,\text{Ne}_2^+}) \\ & - IP_{\text{RG}} - D_{e,\text{Ne}^+\text{RG}}(R_{e,\text{Ne}^+\text{RG}}) + D_{e,\text{NeRG}^+}(R_{e,\text{Ne}^+\text{RG}}). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Mit Hilfe dieser Formel lassen sich die Übergangsenergien für alle beobachteten Iomere berechnen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.26 am Ende von Kapitel 4.

Aus den berechneten Übergangsenergien kann man folgern, daß sich die Spektren jeweils aus 9 Emissionen zusammensetzen, von denen 3 die niederenergetischere und 6 die höherenergetischere Emission bilden. Vergleicht man die Ergebnisse mit unseren Messungen, stellt man, wie in Tabelle 4.17 angegeben, eine Rotverschiebung der gemessenen Emissionen zur Gasphase von etwa 0.35 eV fest. Leider läßt sich die Verschiebung in diesem

Vergleich Gasphase Messung in eV			
Endzustand	Gasphase	Messung	ΔE
$(^1\Sigma_g^+)Ne-Ne-Xe(^2\Pi_{1/2})$	5.53	5.18	-0.35
$(^1\Sigma_g^+)Ne-Ne-Xe(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	6.85	6.52	-0.33
$(^1\Sigma_g^+)Ne-Ne-Kr(^2\Pi_{1/2})$	4.41	4.09	-0.32
$(^1\Sigma_g^+)Ne-Ne-Kr(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	5.07	4.70	-0.37
$(^1\Sigma_g^+)Ne-Ne-Ar(^2\Pi_{1/2})$	3.19	2.71	-0.48
$(^1\Sigma_g^+)Ne-Ne-Ar(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	3.37	3.03	-0.34

Tabelle 4.17: Vergleich von gerechneten Gasphasenemissionen mit der Messung von Neonionomeren. Anfangszustand: $(^2\Sigma_u^+)Ne-Ne^+-Xe(^2\Pi_{1/2}, ^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$

Fall nicht in Verbindung mit der Halbwertsbreite der Emissionen aus dem Konfigurationskoordinatenmodell bestimmen, da die Halbwertsbreite vom gebunden-frei-Übergang im Neondimer dominiert wird. Aber da wir hier ebenfalls eine Rotverschiebung in der gleichen Größenordnung wie bei den Edelgasionomeren in Kapitel 4.1.4 beobachten, ist es naheliegend die Energiedifferenz auf eine Verschiebung der Konfigurationskoordinate zurückzuführen.

Des weiteren zeigt unser Modell, daß die Aufspaltung der Emissionen ΔE_{emi} , welche in Tabelle 4.16 angegeben ist, tatsächlich der Spin-Bahn-Aufspaltung der Edelgase in einer Neonmatrix entspricht. Da jedoch in jedem Emissionsmaximum mehrere Emissionen enthalten sind, ist eine Rückrechnung auf die Aufspaltung des reinen Edelgases in der Matrix, wie es oben für die Edelgasionomere durchgeführt wurde, nicht sinnvoll. Sie können uns jedoch helfen ungenaue Meßergebnisse zu erkennen. Damit ist hier insbesondere die in Kapitel 4.1.3 bestimmte Spin-Bahn-Aufspaltung von Krypton in Neon gemeint, die im Gegensatz zu denen von Argon und Xenon in Neon eine große Abweichung zu den hier gemessenen Werten zeigt. Daher wird diese im folgenden noch einmal genauer zu untersuchen sein.

4.2.3 Bestimmung der Ionisationsenergie von Neon

Wie in Kapitel 3.5.3 beschrieben, folgt die Ionisationsausbeute einer quadratischen Beziehung mit der Energie, daher tragen wir, wie schon bei den Edelgas-Edelgas Ionomeren, die Wurzel der Ausbeute über der Anregungsenergie auf. Der Schnittpunkt der Energieachse mit der entstehenden Geraden entspricht dann genau der Schwellenenergie E_{Th} . Das Ergebnis ist am Beispiel von Argon in Neon in Abbildung 4.16 dargestellt.

Die anderen Anregungsspektren entsprechen diesem wobei die aus der Messung bestimmte Ionisationsenergie je nach Dotierung etwas schwankt. Die für die einzelnen Emissionen bestimmten Schwellenenergien sind in Tabelle 4.18 angegeben.

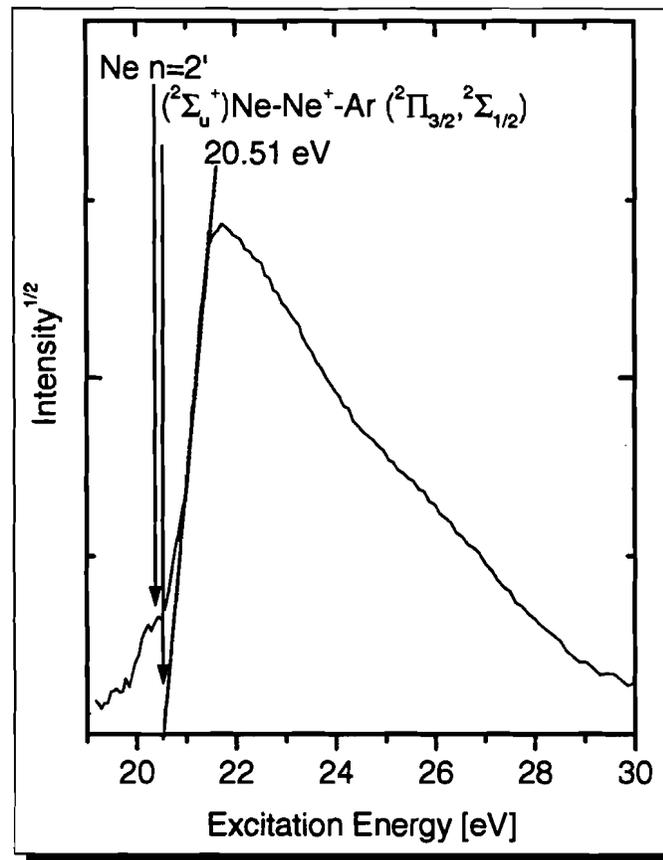


Abbildung 4.16: Bestimmung der Ionisationsenergie von Neon aus der Anregung von Argon in Neon aus Abbildung 4.12.

Schwellenenergie der Neonionomere in eV		
Dotierung	Emission (Endzustand)	E_{Th}
Xe	$(^1\Sigma_g^+)Ne-Ne-Xe(^2\Pi_{1/2})$	20.64
Xe	$(^1\Sigma_g^+)Ne-Ne-Xe(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	20.69
Kr	$(^1\Sigma_g^+)Ne-Ne-Kr(^2\Pi_{1/2})$	20.73
Kr	$(^1\Sigma_g^+)Ne-Ne-Kr(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	20.64
Ar	$(^1\Sigma_g^+)Ne-Ne-Ar(^2\Pi_{1/2})$	20.97
Ar	$(^1\Sigma_g^+)Ne-Ne-Ar(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	20.51

Tabelle 4.18: Gemessene Schwellenenergie E_{Th} der Neonionomere in einer Neonmatrix.

Störend bei der Bestimmung der Ionisationsschwelle ist das Ne $n=2'$ Exziton (siehe Tabelle 3.4), welches genau am Fuß der Ionisationskante liegt und damit eine Anpassung erschwert. Die Anregungsintensität unterhalb der Schwelle ist auf Verunreinigungen in der Matrix zurückzuführen, die Emissionen bei unseren Ionomeremissionen haben. Dies

ist zum Beispiel das Kryptonoxid oder der Stickstoff bei den Krypton-Neon Ionomeren oder das Xe_2 bei den Xenon-Neon Ionomeren. Auffällig ist, daß die Messungen von Argon in Neon zu den anderen Messungen erhebliche Abweichungen zeigen. Dies läßt sich nur durch Meßungenauigkeit erklären.

Zur endgültigen Bestimmung der Ionisationsenergie von Neon muß man die Bindungsenergien der einzelnen Potentiale herausrechnen. Hierfür gilt wie schon oben in den Formeln 4.7 und 4.8 beschrieben:

$$\text{NeNeRG} + h\nu \longrightarrow \text{NeNe}^+ \text{RG} + e^- \longrightarrow \text{Ne}_2 \text{RG}^+ + h\nu'. \quad (4.18)$$

$$E_{Th, \text{Ne}^+} = E_{Th, \text{Ne}_2^+ \text{RG}} - E_{B, \text{NeRG}(R_e(\text{NeRG}))} + E_{B, \text{Ne}^+ \text{RG}(R=R_e(\text{NeRG}))} - E_{B, \text{NeNe}(R_e(\text{NeNe}))} + E_{B, \text{Ne}^+ \text{Ne}(R=R_e(\text{NeNe})), \quad (4.19)$$

wobei die letzten beiden Terme $E_{B, \text{NeNe}(R_e(\text{NeNe}))} = 0.00319$ eV aus Tabelle 3.8 und $E_{B, \text{Ne}^+ \text{Ne}(R=R_e(\text{NeNe}))} = 0.102$ eV aus Tabelle 3.10 durch die Bindung an ein zweites Neonatom entstehen. Diese sind für alle Messungen gleich und führen im folgenden zu einer Erhöhung der Ionisationsenergie von $E_{B_{ges}, \text{Ne}_2} = 0.099$ eV Die Bindungsenergien der Iomere $(\text{NeRG})^+$ entstammen der Tabelle 3.11. Somit ergeben sich für die Schwellenenergie E_{Th} die Ergebnisse in Tabelle 4.19. Weil wir aus unseren Messungen die Anfangszustände

Bestimmung der Ionisationsenergie einer Neonmatrix in eV					
Messung $\text{Ne}_2^+ \text{RG}$ (Endzustand)	$E_{Th, \text{Ne}_2^+ \text{RG}}$	$E_{B, \text{NeRG}}$ ($R_e(\text{NeRG})$)	$\bar{E}_{B, \text{Ne}^+ \text{RG}}$ ($R=R_e(\text{NeRG})$)	E_{B_{ges}, Ne_2}	E_{Th, Ne^+}
Ne-NeXe ⁺ (² Π _{1/2})	20.64	0.00786	0.111	0.099	20.84
Ne-NeXe ⁺ (² Π _{3/2} , ² Σ _{1/2})	20.69	0.00786	0.111	0.099	20.89
Ne-NeKr ⁺ (² Π _{1/2})	20.73	0.00674	0.090	0.099	20.91
Ne-NeKr ⁺ (² Π _{3/2} , ² Σ _{1/2})	20.64	0.00674	0.090	0.099	20.82
Ne-NeAr ⁺ (² Π _{1/2})	20.97	0.00574	0.104	0.099	21.17
Ne-NeAr ⁺ (² Π _{3/2} , ² Σ _{1/2})	20.51	0.00574	0.107	0.099	20.71

Tabelle 4.19: Schwellenenergie E_{Th} einer Neonmatrix. \bar{E} : gemittelte Bindungsenergie bei Beteiligung mehrerer Potentiale.

nicht bestimmen können, da die Energiedifferenz der Spin-Bahn-Partner des Neons in der Größenordnung der Energieauflösung der Messung liegen, sind die Anregungsenergien den Endzuständen der Emissionen zugeordnet. Die berechnete Ionisationsenergie entspricht der niedrigst möglichen, also der des Neon (²P_{3/2})-Niveaus und beträgt im Mittel aller Messungen 20.89 eV.

Dieser Wert ist um etwa 0.6 eV höher als der von Schwentner et al. [SHS⁺75] mit EDC-Messungen bestimmte, welcher bei 20.3 eV liegt. Auch dies läßt sich, wie schon in Kapitel 4.1.4 beschrieben, auf die Oberflächenempfindlichkeit der Photoemissionsmessungen zurückführen.

Unsere Messungen erlauben es aufgrund der selektiven Anregung einer Emission die Volumenionisationsenergie zu bestimmen. Einzig störend bei der Auswertung ist, wie man in den Messungen in Abbildung 4.13 sieht, eine kleine schwach ausgeprägte Schulter des Neon $n=2'$ Exzitons an der Ionisationskante. Diese wurde bei der Bestimmung der Ionisationschwelle nicht mit berücksichtigt. Damit stellen wir sicher, daß das Anregungsspektrum die Schwellenenergie E_{Th} des Neons wiedergibt.

4.2.4 Untersuchungen zur Diffusion von ionischen Zentren in Neon

Bei den Messungen von Argon in einer Neonmatrix beobachten wir, wie in Abbildung 4.17 dargestellt, zusätzlich zu der oben beschriebenen Spin-Bahn-Aufspaltung Intensitätsmaxima durch Interferenzen. Die Periodizität dieser Interferenzen läßt sich durch Änderung der Schichtdicke und Verdrehen des Kryostaten beeinflussen.

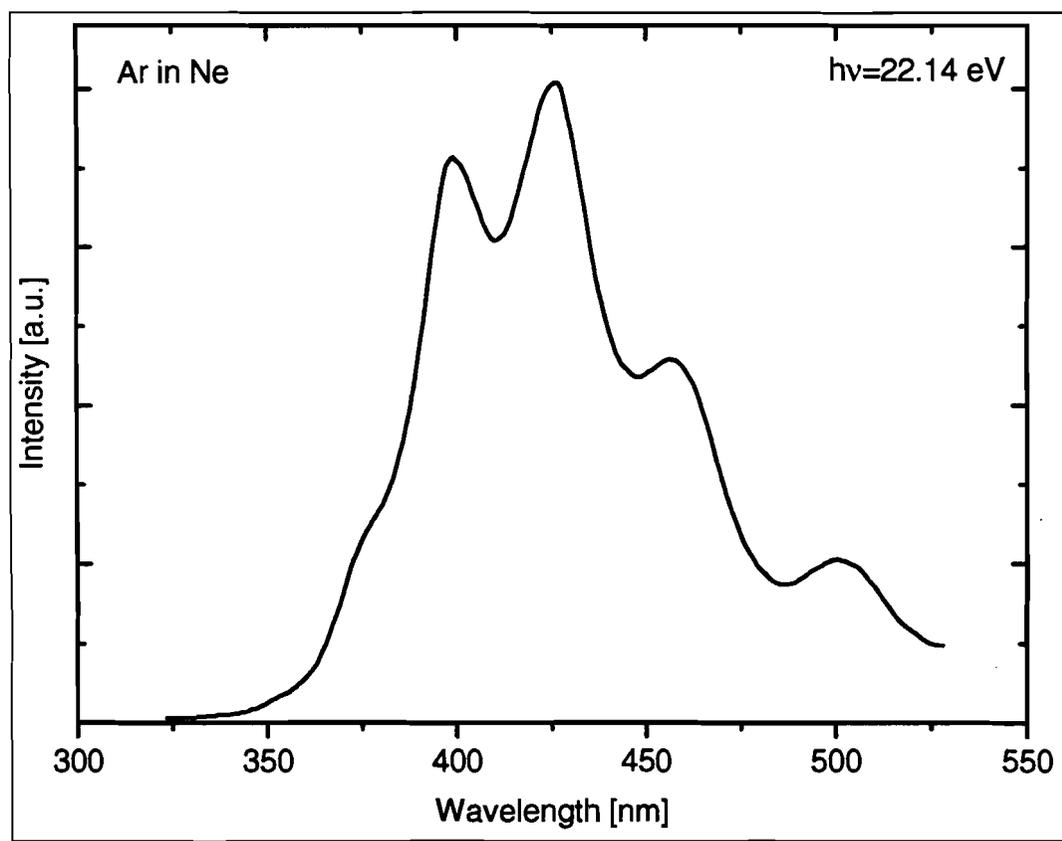


Abbildung 4.17: Interferenzstruktur einer Messung von Argon in einer Neonmatrix bei Anregung oberhalb der Neonionisationsenergie.

Treten in homogen dotierten Proben bei Emission Interferenzen auf, bedeutet dies, daß nur Licht aus einer dünnen Schicht emittiert wird. Daher kann es sich in unserem Fall

nur um einen Effekt handeln, der oberflächennah stattfindet. Somit bleiben nur die beiden Möglichkeiten, daß sich Zentren an der Grenzfläche zum Vakuum bilden, die nicht im Volumen auftreten oder, daß wir einen Effekt beobachten, der sich durch die geringe Eindringtiefe der Synchrotronstrahlung in die Neonmatrix und eine geringe Diffusion der emittierenden Zentren innerhalb der Matrix auszeichnet.

Daher bestimmen wir an vergleichbaren Zentren von Krypton in Neon erst einmal den Absorptionskoeffizient der Matrix und damit die Eindringtiefe des Lichtes. Dazu beschichtet man Krypton mit einem Neonfilm und mißt die Intensität von Emissionen in Abhängigkeit der Schichtdicke bei einer Anregungsenergie von $h\nu=22.14$ eV. Diese liegt deutlich über der Ionisationsenergie des Neons, erzeugt also ionisierte Neon-Zentren.

In Abbildung 4.18 sind die Ergebnisse für eine Kr^* -Emission bei 2.48 eV und das $(Ne_2Kr)^+$ -Ionomer bei 4.70 eV dargestellt. Eine reine Kryptonschicht würde bei diesen Emissionsenergien praktisch keine Intensität zeigen. Sobald man aber eine Neondeckschicht aufdampft, bilden sich an der Grenzschicht zwischen Neon und Krypton isolierte Kr-Atome in Neon. Regt man nun mit einer Energie oberhalb der Ionisationsenergie des Neons an, wird das Neon ionisiert und es bilden sich ortsfeste Ne_2^+ -Zentren. Geschieht dies an der Grenzfläche zum Krypton, entsteht ein Ne_2Kr -Ionomer, welches strahlend zerfällt und damit nachgewiesen werden kann. Passiert dies irgendwo anders im Neonfestkörper, kann das Zentrum durch Elektroneneinfang neutralisiert werden und es entsteht ein Exziton. Dieses Exziton kann aufgrund seiner hohen mittleren freien Weglänge durch den Festkörper wandern und zum Beispiel an der Grenzfläche ein Kryptonatom anregen, das dann strahlend in seinen Grundzustand zerfällt. Es ist jedoch nicht in der Lage ein Neonatom zu ionisieren und damit ein Ionomer zu erzeugen.

Vergrößert man nun die Deckschicht, erwartet man, daß aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten des Neons oberhalb der Ionisationsenergie, der in Abbildung 3.3 dargestellt ist, die Intensität der Ionomeremission nach dem Absorptionsgesetz exponentiell abfällt. Dafür gilt nach Formel 3.3:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}. \quad (4.20)$$

Somit läßt sich bei einer logarithmischen Auftragung aus dem Abfall der Geraden für eine Anregungsenergie von 22.14 eV mit Hilfe der Ionomeremission der Absorptionskoeffizient $\alpha=0.00464 \frac{1}{nm}$ von Neon in Abhängigkeit der Deckschichtdicke bestimmen. Dies setzt voraus, daß die Zentren, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, nicht diffundieren können. Die Deckschichtdicke wird durch eine Eichmessung aus der Interferenz beim Aufdampfen bestimmt und nach Formel 2.1 unter Berücksichtigung des temperaturabhängigen Brechungsindex aus Kapitel 3.2.2 berechnet. Der Wert stimmt sehr gut mit dem in Kapitel 3.2.3 aus dem Vergleich von Messungen verschiedener Autoren abgeschätzten Wert von $0.0076 \frac{1}{nm}$ überein. Damit zeigt sich, daß die Iomere sich hervorragend eignen den Absorptionskoeffizienten oberhalb der Ionisationsenergie einer Neondeckschicht zu bestimmen. Mit diesem Wert könnte man nun die Messung der optischen Dichte aus Abbildung 3.3 auf einen dickenabhängigen Wert normieren.

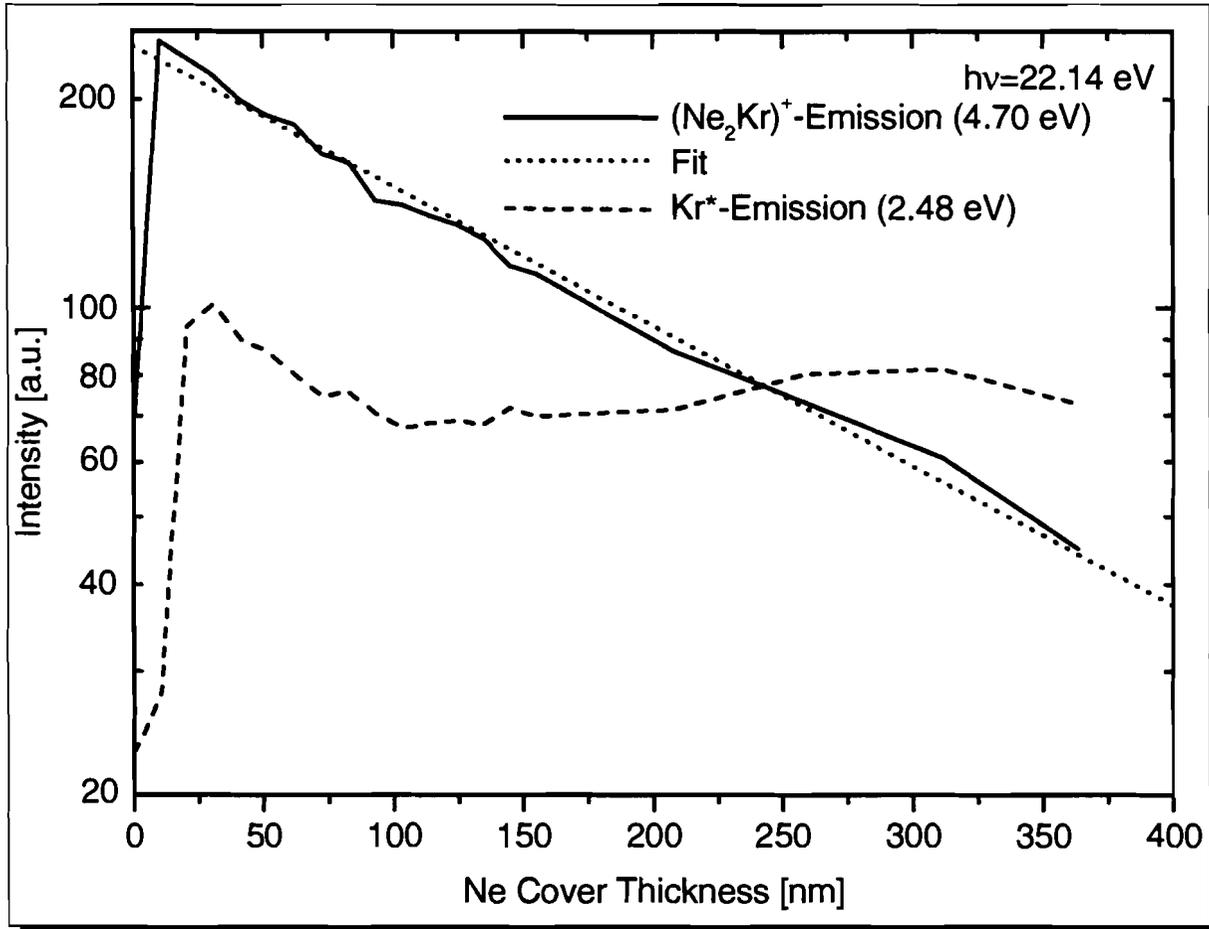


Abbildung 4.18: Intensität von zwei unterschiedlichen Emissionen bei 22.14 eV Anregungsenergie in Abhängigkeit der Deckschichtdicke von Neon auf Krypton.

Betrachtet man nun noch einmal die zweite Emission bei 2.48 eV, stellt man fest, daß sich hier die Emissionsintensität bis auf kleine Schwankungen nur unwesentlich ändert. Dies ist auf die hohe mittlere freie Weglänge der Exzitonen im Neon zurückzuführen. Diese beträgt nach Pudewill et al. [PHS⁺76b] 250 nm. Erst wenn die Deckschicht so dick ist, daß in einem Abstand von 250 nm zur Kryptonschicht kaum noch Photonen absorbiert werden, erwartet man einen starken Rückgang der Emissionsintensität dieser Emission. Der Abfall der Kurve zwischen 30 und 100 nm ist durch die direkte Ionisation des Kryptons durch die Synchrotronstrahlung zu erklären, was in diesem Fall bedeuten soll, daß man das Krypton nicht durch die Neon-Exzitonen anregt. Genau wie bei den Ionomeren nimmt die anregende Intensität bei der direkten Ionisation mit zunehmender Neondeckschichtdicke ab.

4.2.5 Berechnung der Interferenzstruktur bei Messungen an Argon in Neon

Bei der Messung der Ionomere von Argon dotiertem Neon beobachtet man bei einer Anregungsenergie oberhalb der Ionisationsenergie des Neons in Abhängigkeit der Schichtdicke

und des Einfallswinkels Interferenzstrukturen.

Im folgenden wollen wir ein Modell zu den Interferenzen vorstellen, das Modell durch Rechnungen plausibilisieren und dann die Interferenzerscheinungen aus den Messungen berechnen.

Zur Berechnung der Interferenzbedingung gehen wir davon aus, daß wir homogen im Edelgasfestkörper verteilt Ionomerzentren haben, die durch Ionisation des Neons angeregt werden können und nicht durch den Festkörper diffundieren. Das bedeutet, je tiefer die Zentren unter der Festkörperoberfläche liegen, je weniger Zentren werden angeregt. Dabei handelt es sich, wie in Kapitel 3.3.1 ausgeführt, um einen exponentiellen Abfall in Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α , wie er auch in Kapitel 4.2.4 verwendet wurde. Daher gewichten wir den Beitrag zur Gesamtintensität eines Zentrums, welches in einer Tiefe x in nm unter der Edelgasfestkörperoberfläche sitzt mit

$$I = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (4.21)$$

I_0 ist hierbei eine beliebig zu wählende Ausgangsintensität, während α in Kapitel 4.2.4 bestimmt wurde.

Kommen wir nun zur eigentlichen Interferenz. Diese ist in Anhang A skizziert und führt zu der Interferenzbedingung

$$I_{ges} = I + I \sin\left(\frac{2\pi \Delta S}{\lambda} + \frac{3\pi}{2}\right) \quad (4.22)$$

mit

$$\Delta S = 2(d - x)\sqrt{n^2 - \sin^2\theta} \quad (4.23)$$

mit λ : Wellenlänge des interferierenden Lichtes, d : Gesamte Dicke der Probe, x : Lage des Zentrums unter der Oberfläche, n : Brechungsindex, θ : Ausfallswinkel zum Beobachter.

Dabei geht man von einer sinusförmigen Überlagerung zweier Wellenfronten aus, von denen eine die Probe direkt verläßt und die andere durch Reflexion an der Probenunterlage einen Umweg vor dem Verlassen der Probe macht, wie es in Abbildung A.1 dargestellt ist. Da das entstehende Licht weit unterhalb der Absorptionskante des Neons liegt, ist seine Reichweite im Festkörper unbegrenzt. Zur Vereinfachung gehen wir im folgenden davon aus, daß jedes Zentrum nur mit sich selbst interferiert, die Anregung lokal stattfindet und die Zentren nicht durch den Festkörper diffundieren.

Integriert man nun über den Akzeptanzwinkel des Detektors und über die Lage der Zentren x zwischen Probenunterlage und Probenoberfläche unter Berücksichtigung der Intensitätsabnahme durch die Absorption der anregenden Strahlung durch die Neonmatrix aus Formel 4.21, erhält man ein Interferenzbild, wie es in Abbildung 4.19 dargestellt ist.

Hier wird das angewandte Modell durch Grenzwertbetrachtungen plausibilisiert. Zur besseren Übersicht ist immer das Ausgangsprofil gepunktet mit eingezeichnet. Normalerweise regt man eine Probe im Transparenzbereich der Matrix an, das bedeutet, daß die Reichweite des eindringenden Lichtes bei dünnen Proben unbegrenzt ist und damit der Absorptionskoeffizient $\alpha=0$, wie es im oberen Spektrum in Abbildung 4.19 dargestellt ist. Das heißt man erhält normalerweise keine Interferenzen. Regt man nur Zentren an der

Oberfläche an, muß der Absorptionskoeffizient $\alpha=1$ sein, da die Eindringtiefe des Lichtes in diesem Fall nur wenige Å beträgt (siehe zweites Spektrum). Damit erhält man wie beim Reflexionsgesetz für dünne Schichten ausschließlich emittiertes Licht von der Probenoberfläche und Reflexion an der Probenunterlage und somit eine stark ausgeprägte Interferenzstruktur. Bei der Berechnung der letzten beiden Interferenzen ändern wir den Akzeptanzbereich des Lichtes beim Ausfall aus der Probe und akzeptieren somit im untersten Spektrum Licht in einem größeren Winkel. Dieser Winkel entspricht dem Akzeptanzwinkel des Seya-Monochromators von 7° . Damit verschmiert die Interferenz und man kann kaum noch eine Struktur auf den Emissionen erkennen.

Entsprechendes gilt auch für dünnere Schichten, wie in Abbildung 4.20 dargestellt. Hier wurden Messungen von einer Argon dotierten Neonmatrix nachgerechnet, wobei als Ausgangsprofil die theoretische Kurve im obersten Spektrum benutzt wurde. Je dünner die Schicht wird, desto weniger Interferenzmaxima sind zu sehen, wobei eine Schicht von wenigen Nanometer sich nach der Berechnung der Interferenzen fast gar nicht ändert. Zur Anpassung der Messungen wurden bei der Rechnung lediglich die Dicke der Probe und der Akzeptanzwinkel des Monochromators leicht geändert. Der Akzeptanzwinkel des Spex-Monochromators liegt nach unseren Berechnungen bei ca. 4° .

Die Schwankung in der Probendicke zwischen Messung und Rechnung läßt sich leicht durch einen unebenen Probenhalter erklären.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, daß es sich bei den beobachteten Emissionen um Übergänge innerhalb der Neon-Edelgas Ionomere $(\text{Ne}_2\text{RG})^+$ handelt. Aus der Anregung konnte eine Ionisationsenergie für Ne^+ von 20.9 eV bestimmt werden. Weiterführende Untersuchungen auftretender Interferenzen zeigen, daß es sich um lokalisierte Zentren innerhalb der Matrix handelt. Ferner ist es dadurch möglich, den Absorptionskoeffizienten für die Anregungsenergie zu bestimmen. Die Interferenzen lassen sich durch das dargestellte Modell gut beschreiben.

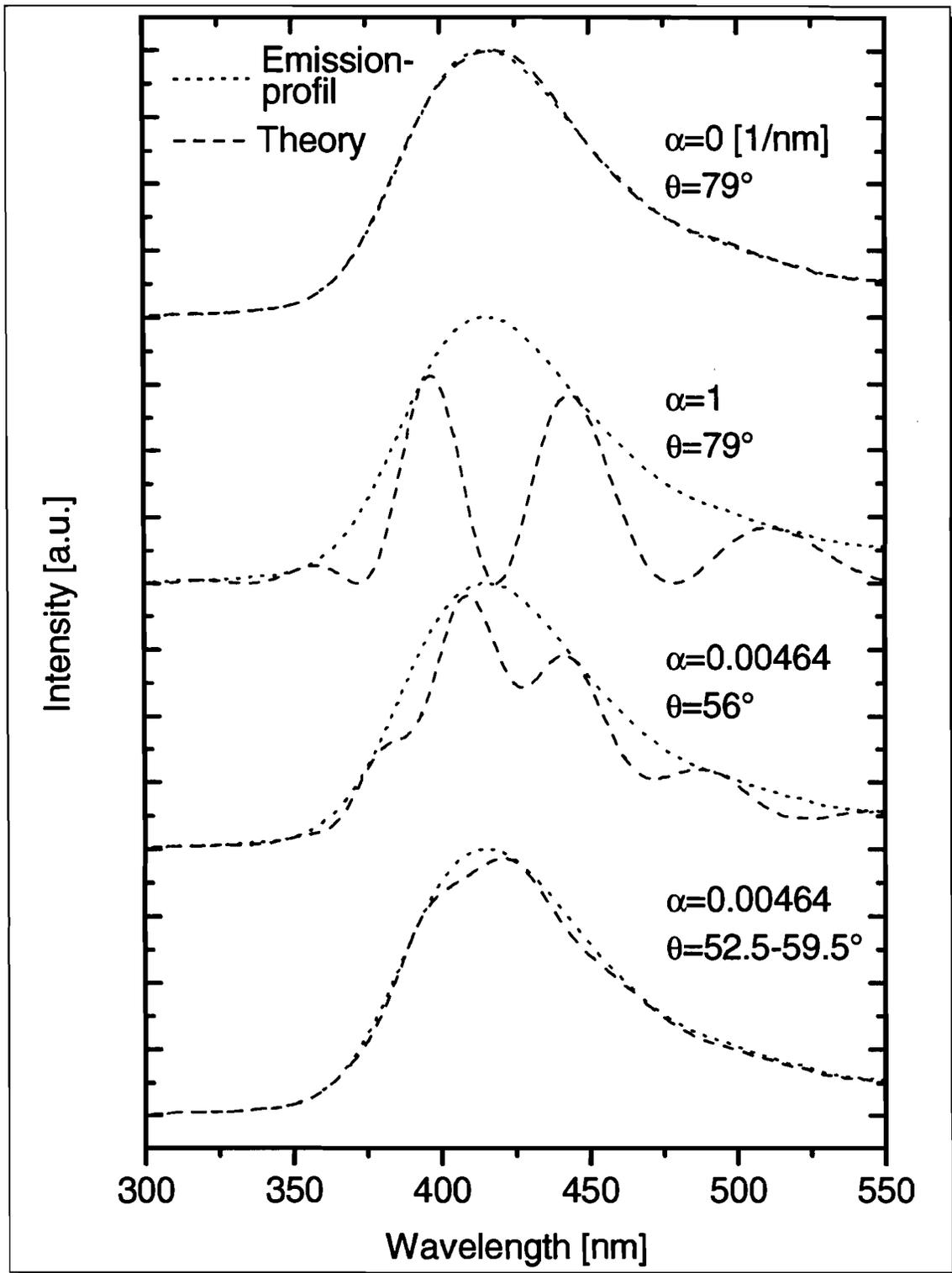


Abbildung 4.19: Verhalten der theoretischen Interferenzkurven bei Variation der Parameter α : Absorptionskoeffizient und Θ : Akzeptanzwinkel. $T=4.2$ K, $n=1.117$ und $d=3240$ nm.

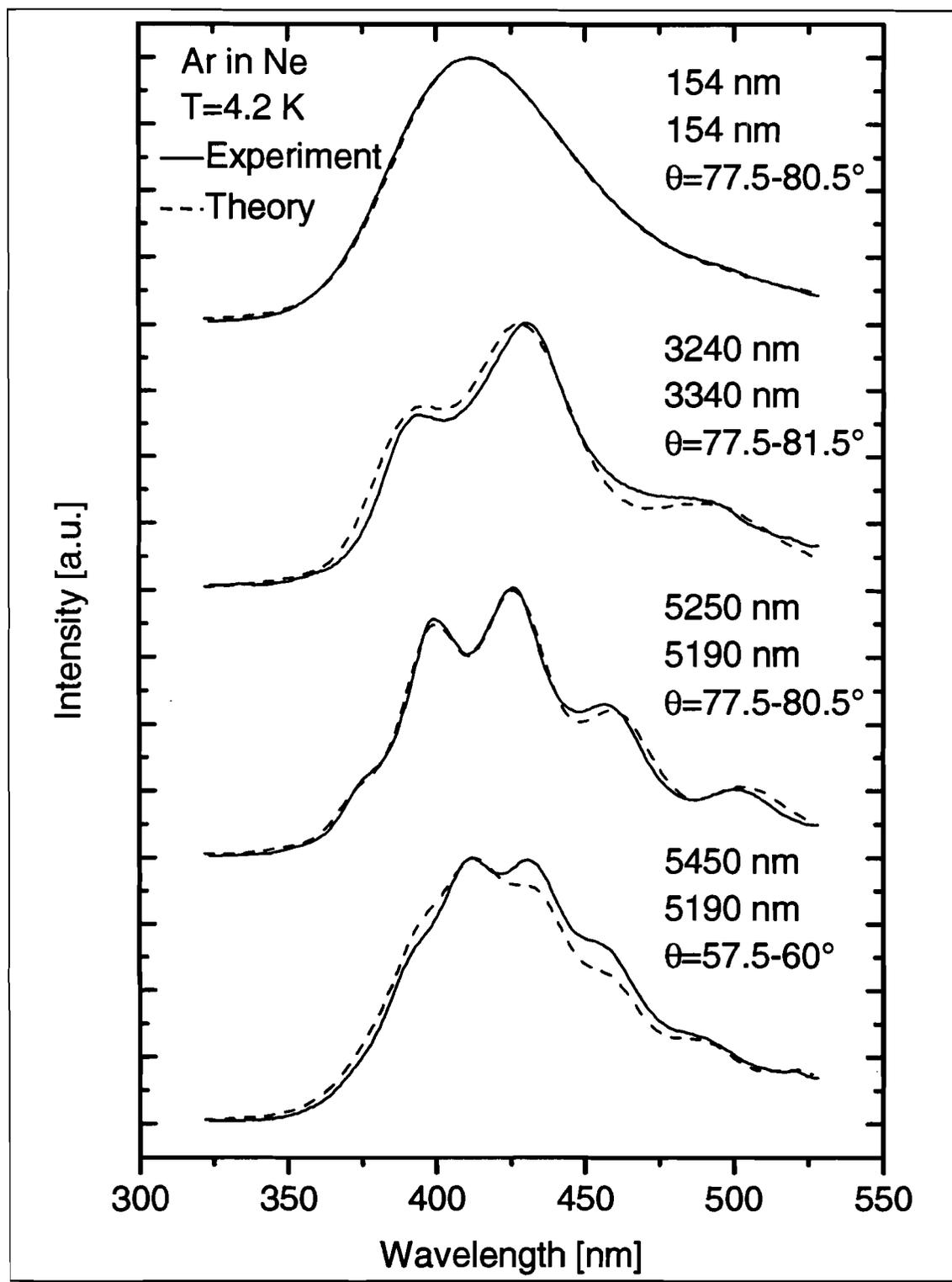


Abbildung 4.20: Vergleich der Interferenzstrukturen der Emissionen von Argon in Neon bei 4.2 K mit einer theoretischen Anpassung. Angegebene Werte: 1. Schichtdicke der theoretischen Kurve, 2. Schichtdicke aus Messung der Interferenzen, 3. Ausfallswinkel.

4.2.6 Messungen an D₂ in Neon

Bei der Messung von D₂ dotiert in eine Neonmatrix erhält man ähnliche Ergebnisse wie bei den Edelgasen. Es muß jedoch eine erheblich größere Konzentration an D₂ in die Neonmatrix dotiert werden, da es sehr schlecht auffriert. Dotiert man D₂ in eine Matrix und regt die Matrix hochenergetisch an, wird das Deuterium dissoziiert. Somit hat man nach Anregung oberhalb der Ionisationsenergie des Neons einzelne D-Atome in der Matrix, die wie schon die Edelgase eine Bindung zum Neon eingehen. Dies wurde bereits in Gasstrahlexperimenten von Adams et al. [ABF70] quantitativ durch die Analyse der entstehenden Produkte nachgewiesen. Ionisiert man das Neon, bildet sich aufgrund der günstigeren potentiellen Energie ein Ne₂⁺D-Trimer, das strahlend in seinen Grundzustand zerfällt und damit eine Emission bei 5.19 eV mit einer Halbwertsbreite von FWHM=0.52 eV erzeugt, wie sie in Abbildung 4.21 dargestellt ist.

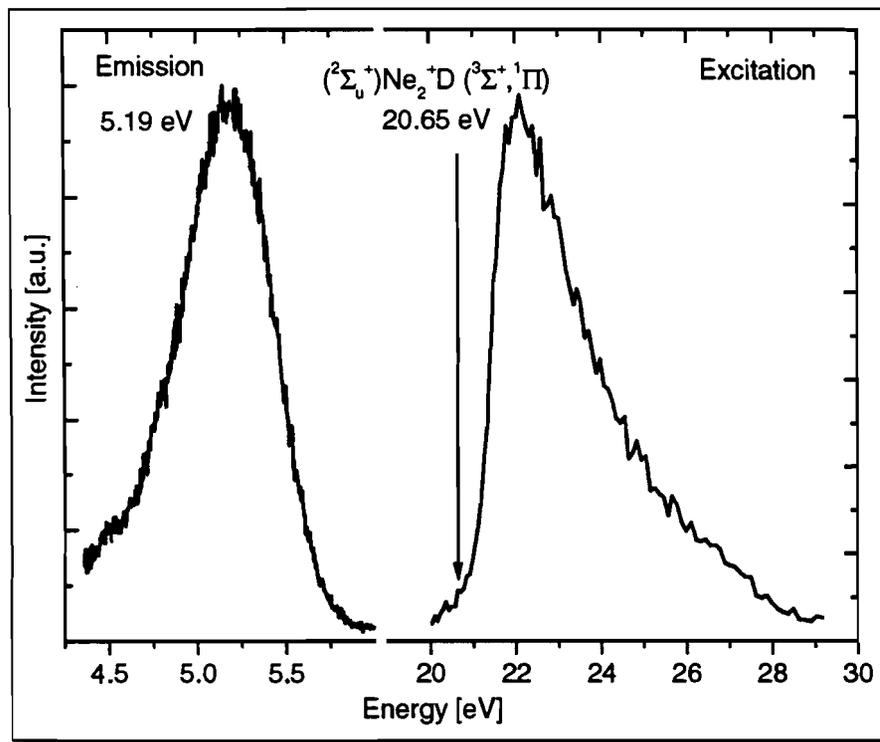


Abbildung 4.21: Emissions- und Anregungsspektrum von D₂ in Neon.

Eine Spin-Bahn-Aufspaltung existiert nicht. Die Halbwertsbreite deutet wieder auf einen gebunden-frei-Übergang hin und die Emissionsenergie läßt sich wie schon oben für die anderen Neonionomere abschätzen. Dabei muß man genauso vorgehen, wie es schon in Formel 4.17 angegeben ist, wobei das Edelgas (RG) durch ein Deuterium (D) zu ersetzen ist. Für die Übergangsenergie erhält man somit die in Tabelle 4.20 berechneten Wert. Die Bindungsenergie $D_{e,Ne+D}(R_{e,Ne+D})$ konnte leider nicht ermittelt werden und daraus folgend auch nicht $D_{e,NeD^+}(R_{e,Ne+D})$, da keine explizite Angabe über die Potentialkurven von

Berechnete Gasphasenemissionsenergien der Neonionomere in eV							
Endzustand	IP_{Ne}	D_{e,Ne_2^+} (R_{e,Ne_2^+})	Rep_{Ne_2} (R_{e,Ne_2^+})	IP_D	$D_{e,Ne+D}$ $(R_{e,Ne+D})$	D_{e,NeD^+} $(R_{e,Ne+D})$	ΔE_{pot}
$(^1\Sigma_g^+)Ne-Ne-D(^1\Sigma^+)$	21.564	1.200	1.166	13.607	-	-	5.59

Tabelle 4.20: Gasphasenemissionsenergien von $(Ne_2D)^+$. $(^2\Sigma_u^+)Ne-Ne^+-D(^1\Pi)$: Kombination der Potentiale $Ne_2^+(^2\Sigma_u^+)$ und $Ne^+D(^1\Pi)$. Referenzen: Tabellen 3.1, 3.9 und 3.10. Anfangszustand: $(^2\Sigma_u^+)Ne-Ne^+-D(^3\Sigma^+, ^1\Pi)$.

Ne^+D oder Ne^+H in der Literatur zu finden waren. Die einzigen gefundenen Potentialkurven von Ne^+H in [Vas75] sind leider ohne Referenzangabe und zu ungenau dargestellt um eine Bindungsenergie des Moleküls daraus abzulesen.

Die energetische Rotverschiebung zwischen der berechneten (5.59 eV) und gemessenen Emissionsenergie (5.19 eV) von 0.4 eV entspricht aber der Größenordnung der Verschiebung in den Edelgas-Neon Ionomeren aus Tabelle 4.17. Ein weiterer Hinweis auf den gleichen Ursprung der Emissionen ist, daß sich auch diese Emission nur über die Ionisation des Neon anregen läßt. Somit kann man auch an diesem System noch einmal die Ionisationsenergie des Neons bestimmen. Geht man wie schon oben in Formel 4.19 beschrieben vor, erhält man den in Tabelle 4.21 angegebenen Wert. Dieser liegt etwa 0.1 eV unterhalb

Bestimmung der Ionisationsenergie einer Neonmatrix in eV					
Messung Ne_2^+D (Endzustand)	E_{Th,Ne_2^+D}	$\bar{E}_{B,NeD}$ $(R_e(NeRG))$	$\bar{E}_{B,Ne+D}$ $(R=R_e(NeRG))$	\bar{E}_{B_{ges},Ne_2}	E_{Th,Ne^+}
$Ne-NeD^+(^1\Sigma^+)$	20.65	-0.001	-	0.099	20.75

Tabelle 4.21: Schwellenenergie E_{Th} einer Neonmatrix aus Neon-Deuterium Ionomeren. \bar{E} : gemittelte Bindungsenergie bei Beteiligung mehrerer Potentiale. Referenzen: siehe Kapitel 4.2.3, sowie Tabelle 3.8.

der Werte, welche für die Edelgas-Neon Ionomeren in Tabelle 4.19 bestimmt wurden. Es ist jedoch zu erwarten, daß der Wert durch die Bindungsenergie $\bar{E}_{B,Ne+D}(R=R_e(NeRG))$ noch etwas erhöht werden und damit den oben bestimmten Werten entsprechen würde.

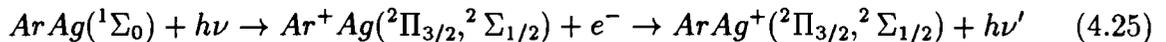
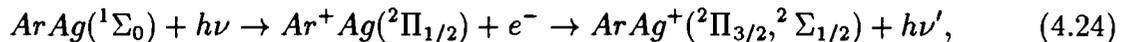
Zusammenfassend ist über die 5.19 eV Emission von D_2 dotiert in Neon zu sagen, daß sie nicht wie von Stenum et al. [SSG94] angenommen auf einen gebunden-frei-Übergang innerhalb des NeD zurückzuführen ist, sondern auf einen Übergang innerhalb des $(Ne_2D)^+$, dessen Existenz schon 1967 von Fehsenfeld [FSF67] vorausgesagt, aber bisher nie als dieser gedeutet wurde. Die Richtigkeit unserer Zuweisung zeigt die sehr gute energetische Anpassung durch die Gasphasenwerte.

4.3 Messungen an Edelgas-Edelmetall Ionomeren

Ionomere zwischen einem Edelgas und einem Edelmetall stellen eine weitere interessante Gruppe von Ionomeren dar, weil die sehr unterschiedlichen Ionisationsenergien der beiden Atome hochenergetische Fluoreszenzbanden im VUV Spektralbereich erwarten lassen. Es zeigt sich jedoch in unseren Messungen, daß die Emissionen sehr schwach sind und häufig von den Emissionen der Edelmetalle selbst überlagert werden. Dies macht es sehr schwierig, auswertbare Anregungsspektren zu messen. So konnten zum Beispiel in Systemen mit Gold oder Xenon keine Ionomeremission beobachtet werden. Nur die Systeme Argon/Silber, Argon/Kupfer sowie Krypton/Silber, Krypton/Kupfer erbrachten auswertbare Messungen. Eine weitere Schwierigkeit bei der genauen Auswertung der Edelgas-Edelmetall Ionomere ist der Mangel an Potentialkurven. Deshalb beschränkt sich die Auswertung im wesentlichen auf die Bestimmung der Ionisationsenergien und damit verbunden der Spin-Bahn-Aufspaltung im Krypton, die bei den Edelgas-Edelgas Ionomeren nur unzureichend bestimmt werden konnte.

4.3.1 Beschreibung und Identifikation der Emissionen

In Abbildung 4.22 sind die gemessenen Emissions- und Anregungsspektren von Argon und Silber in Neon gezeigt. Man erkennt deutlich zwei Emissionsmaxima bei 7.72 und 8.10 eV. Die Aufspaltung der Emissionsmaxima von 0.38 eV liegt in der Größenordnung der Spin-Bahn-Aufspaltung des Argon. Die beiden Anregungsspektren der Emissionen sind stark gestört. Vergleicht man sie mit den Lagen der Exzitonenergien aus Tabelle 3.5, erkennt man, daß die Störungen in der von uns erwarteten steil ansteigenden Flanke auf eine Anregung durch Argonexziton zurückgeführt werden können. Dies bedeutet, daß die Ionomere des Silber/Argon nicht isoliert auftreten, sondern durch eine Emission gestört werden, die unterhalb der Ionisationsschwelle des Argons angeregt werden kann. Dazu kommt, daß man die Anregung der Emission mit kleinerer Intensität nicht getrennt von der mit höherer Intensität messen kann, da die Spin-Bahn-Aufspaltung im Bereich der Halbwertsbreite der Emissionen liegt. Damit ist nur die Ionisationsschwelle des $Ar^+Ag(^2\Sigma_{1/2}, ^2\Pi_{3/2})$ aus dieser Messung zu bestimmen. Trotz allem lassen sich aufgrund des in Kapitel 4.1 erlangten Vorwissens die Emissionen den beiden Übergängen



zuordnen, wobei in Formel 4.24 die hochenergetischere und in Formel 4.25 die niederenergetische Emission beschrieben wird.

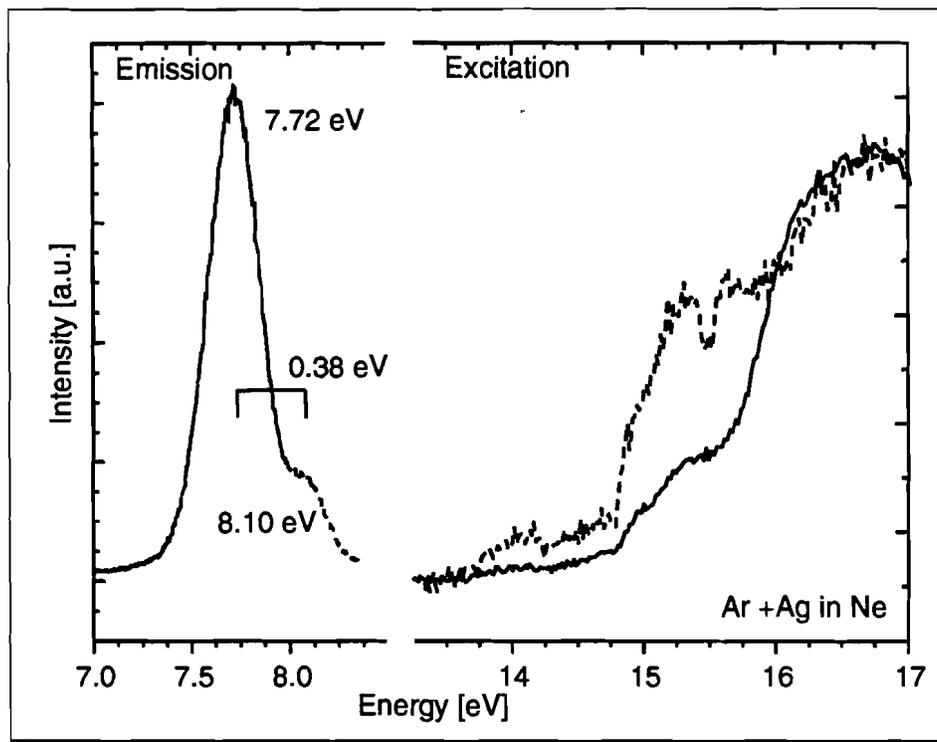
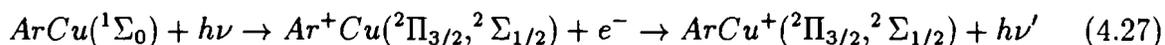
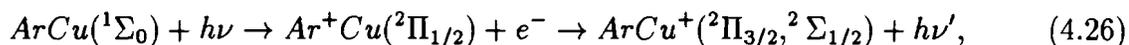


Abbildung 4.22: Emissions- und Anregungsspektren von Argon/Silber in Neon.

Da bereits bessere Daten zur Bestimmung der Ionisationsschwellen von Argon in Neon vorliegen, werden wir anhand dieser Messungen die Ionisationsenergie nicht noch einmal bestimmen.

Teilweise bessere Ergebnisse liefert die Messung von Argon und Kupfer in Neon in Abbildung 4.23. Man erkennt zwei Emissionsmaxima bei 7.53 und 7.94 eV, wobei das niederenergetischere Maximum deutlich ausgeprägt und das hochenergetischere nur als leichte Schulter angedeutet ist. Die Aufspaltung der Emissionen liegt mit 0.41 eV in der Größenordnung der Spin-Bahn-Aufspaltung des Ar. Auch hier ist die Halbwertsbreite der Emissionen so hoch, daß es unmöglich ist, das bedeutend intensitätsschwächere Emissionsmaximum bei 7.94 eV anzuregen. Man erhält in jedem Fall einen Anteil des niederenergetischeren Emissionsmaximums, der das Messen der Ionisationsflanke verhindert. Dies zeigt sich auch in dem Anregungsspektrum, das lediglich die Ionisationskante der Emission bei 7.53 eV zeigt. Wie oben weisen wir die Emissionen den Übergängen



zu. Wobei in Formel 4.26 die hochenergetischere und in Formel 4.27 die niederenergetische Emission beschrieben wird.

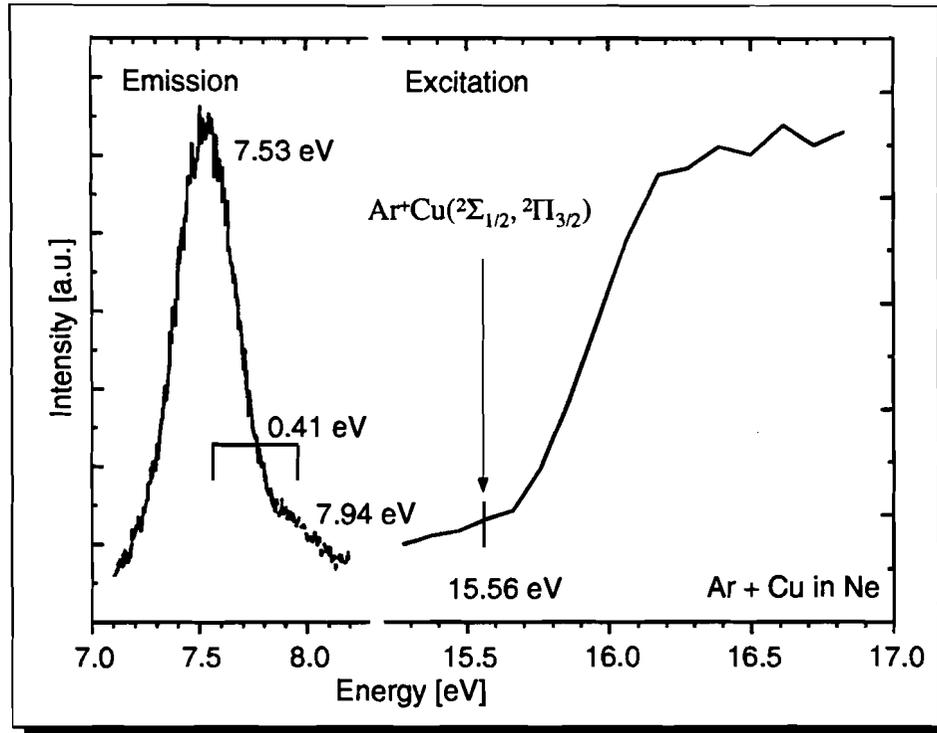


Abbildung 4.23: Emissions- und Anregungsspektren von Argon/Kupfer in Neon.

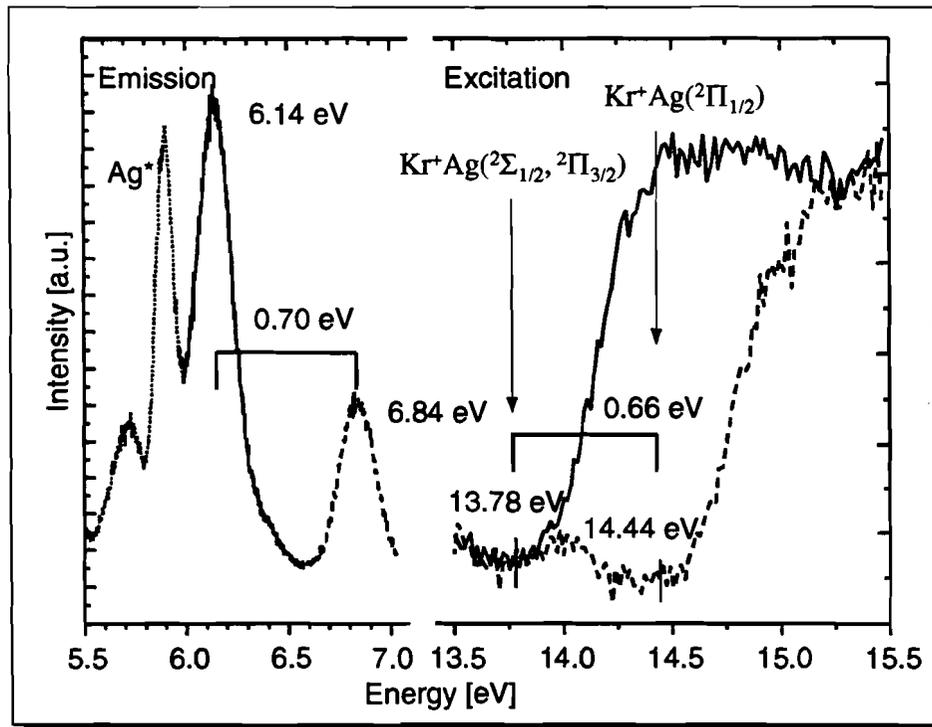


Abbildung 4.24: Emissions- und Anregungsspektren von Krypton/Silber in Neon.

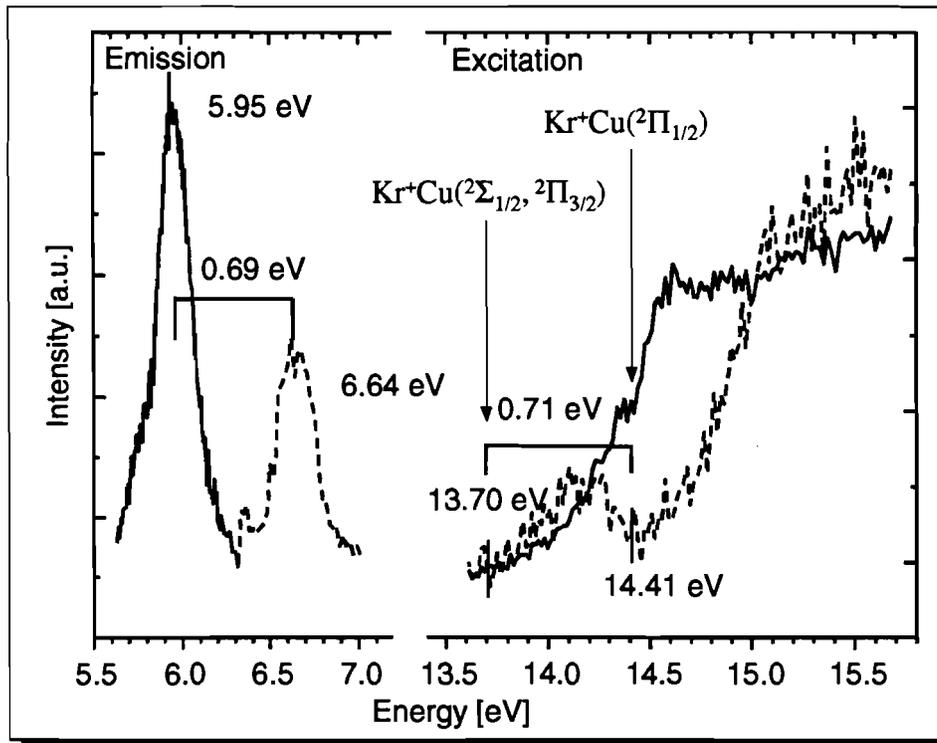
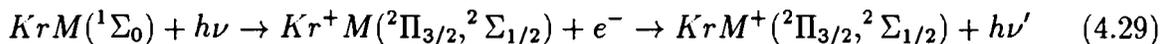
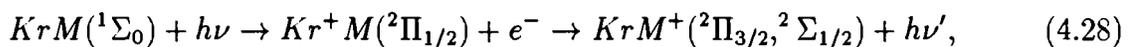


Abbildung 4.25: Emissions- und Anregungsspektren von Krypton/Kupfer in Neon.

Die entsprechenden Messungen für Krypton mit Silber oder Kupfer in Neon sind in den Abbildungen 4.24 und 4.25 dargestellt. Diese Emissionen lassen sich wiederum den Übergängen



zuordnen. Wobei M für das jeweilige Metall steht und in Formel 4.28 die hochenergetischere und in Formel 4.29 die niederenergetische Emission beschrieben wird.

Da die Spin-Bahn-Aufspaltung vom Krypton etwa doppelt so groß wie die vom Argon ist, können die Emissionen deutlich getrennt werden. Dies ermöglicht es, die Emissionen einzeln anzuregen und somit die beiden Ionisationskanten des Kr^+Ag zu bestimmen. Betrachtet man Abbildung 4.24, erkennt man im Emissionsspektrum deutlich die beiden oben beschriebenen Emissionsmaxima und etwas niederenergetischer zwei Emissionen des Silbers, die bei einem leicht höheren Silberanteil in der Probe die Messung der Ionome-re unmöglich machen würde. Die beiden Ionomeremissionen zeigen eine Aufspaltung von 0.70 eV. Eine Aufspaltung in der gleichen Größenordnung erhält man auch aus dem Abstand der Ionisationsschwellen in den Anregungsspektren der Ionomeremissionen. Sie ist nur unwesentlich kleiner und liegt bei 0.66 eV.

Entsprechendes gilt für $(KrCu)^+$. Hier liegen die Ionomeremission ebenfalls getrennt von den Emissionen der einzelnen Dotierungen und von Verunreinigungen, daher lassen sich

auch in diesem Fall die Ionisationskanten des Kr^+Cu bestimmen und damit die Spin-Bahn-Aufspaltung der Ionomeremissionen aus der Ionisationsschwelle. Die Aufspaltung liegt bei 0.71 eV und ist vergleichbar mit der Aufspaltung der Emissionen, welche bei 0.69 eV liegt.

Obwohl es keine Potentialkurvenrechnungen gibt, läßt sich die erwartete Emissionsenergie E_{emi} grob aus der Differenz der Ionisationsenergien der Edelgase IP_{RG} und der Edelmetalle IP_M abschätzen. Der dabei auftretende Fehler sollte nach unserer Schätzung 0.5 eV nicht überschreiten. Es ergeben sich aus

$$E_{emi} = IP_{RG} - IP_M \quad (4.30)$$

die in Tabelle 4.22 angegebenen Werte.

Abgeschätzte Emissionsenergien in eV					
Atome	Anfangszustand	Endzustand	IP_{RG}	$IP_M^{(a)}$	E_{emi}
Ar, Ag	$\text{Ar}^+(^2P_{1/2}) + \text{Ag}(^1S_0)$	$\text{Ar}(^1S_0) + \text{Ag}(^2P_{3/2})$	15.936	7.574	8.362
Ar, Ag	$\text{Ar}^+(^2P_{3/2}) + \text{Ag}(^1S_0)$	$\text{Ar}(^1S_0) + \text{Ag}(^2P_{3/2})$	15.759	7.574	8.185
Ar, Cu	$\text{Ar}^+(^2P_{1/2}) + \text{Cu}(^1S_0)$	$\text{Ar}(^1S_0) + \text{Cu}(^2P_{3/2})$	15.936	7.724	8.212
Ar, Cu	$\text{Ar}^+(^2P_{3/2}) + \text{Cu}(^1S_0)$	$\text{Ar}(^1S_0) + \text{Cu}(^2P_{3/2})$	15.759	7.724	8.035
Kr, Ag	$\text{Kr}^+(^2P_{1/2}) + \text{Ag}(^1S_0)$	$\text{Kr}(^1S_0) + \text{Ag}(^2P_{3/2})$	14.665	7.574	7.091
Kr, Ag	$\text{Kr}^+(^2P_{3/2}) + \text{Ag}(^1S_0)$	$\text{Kr}(^1S_0) + \text{Ag}(^2P_{3/2})$	13.999	7.574	6.425
Kr, Cu	$\text{Kr}^+(^2P_{1/2}) + \text{Cu}(^1S_0)$	$\text{Kr}(^1S_0) + \text{Cu}(^2P_{3/2})$	14.665	7.724	6.941
Kr, Cu	$\text{Kr}^+(^2P_{3/2}) + \text{Cu}(^1S_0)$	$\text{Kr}(^1S_0) + \text{Cu}(^2P_{3/2})$	13.999	7.724	6.275

Tabelle 4.22: Abgeschätzte Emissionsenergien verschiedener Edelgas-Edelmetall Dotierungen in einer Neonmatrix. Referenzen: siehe Tabelle 3.1, ^(a): [AF90].

Aus der Messung ergeben sich die in Tabelle 4.23 angegebenen Emissionsenergien und Aufspaltungen der Emissionen.

Vergleicht man an dieser Stelle noch einmal die in Tabelle 4.22 abgeschätzten Energien mit den gemessenen Energien in Tabelle 4.23, wie in Tabelle 4.24 angegeben, wird die von uns gemachte Zuweisung der Emissionen noch einmal bestätigt. Die Abweichung von bis zu 0.5 eV liegt an den nicht berücksichtigten Bindungsenergien der Moleküle, und an der erwarteten Rotverschiebung durch die Matrix. Die Werte stimmen in diesem einfachen Modell sehr gut überein.

4.3.2 Bestimmung der Ionisationsenergien der Dotierungen

Die Ionisationsenergie wird wie in den Kapiteln 4.1.2 und 4.2.3 bestimmt. Es ergeben sich die in Tabelle 4.25 angegebenen Ionisationsenergien und aus der Differenz der gemessenen Werte für Krypton, die angegebene Spin-Bahn-Aufspaltung im Ionomer. Vergleicht man

Gemessene Emissionsenergien in eV					
Matrix	Dotierungen	Anfangszustand	Endzustand	Emissionsenergie	Aufspaltung
Ne	Ar, Ag	$\text{Ar}^+ \text{Ag}(^2\Pi_{1/2})$	$\text{ArAg}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	8.10	0.38
		$\text{Ar}^+ \text{Ag}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	$\text{ArAg}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	7.72	
Ne	Ar, Cu	$\text{Ar}^+ \text{Cu}(^2\Pi_{1/2})$	$\text{ArCu}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	7.94	0.41
		$\text{Ar}^+ \text{Cu}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	$\text{ArCu}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	7.53	
Ne	Kr, Ag	$\text{Kr}^+ \text{Ag}(^2\Pi_{1/2})$	$\text{KrAg}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	6.84	0.70
		$\text{Kr}^+ \text{Ag}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	$\text{KrAg}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	6.14	
Ne	Kr, Cu	$\text{Ar}^+ \text{Cu}(^2\Pi_{1/2})$	$\text{KrCu}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	6.64	0.69
		$\text{Kr}^+ \text{Cu}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	$\text{KrCu}^+(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	5.95	

Tabelle 4.23: Gemessene Emissionsenergien verschiedener Edelgas-Edelmetall Dotierungen in einer Neonmatrix.

Vergleich der Ergebnisse in eV								
	Ar/Ag		Ar/Cu		Kr/Ag		Kr/Cu	
Tabelle 4.22	8.362	8.185	8.212	8.035	7.091	6.425	6.941	6.275
Messung	8.10	7.72	7.94	7.53	6.84	6.14	6.64	5.95
ΔE	0.262	0.465	0.272	0.505	0.251	0.285	0.301	0.325

Tabelle 4.24: Vergleich der abgeschätzten Emissionsenergien aus Tabelle 4.22 mit den gemessenen Emissionsenergien aus Tabelle 4.23.

Ionisationsenergien und Spin-Bahn-Aufspaltung in eV				
Matrix	Dotierungen	Zustand	Ionisationsenergie $E_{Th,A+B}$	Spin-Bahn-Aufspaltung E_{SO}
Ne	Ar, Ag	$\text{Ar}^+ \text{Ag}(^2\Pi_{1/2})$	-	-
		$\text{Ar}^+ \text{Ag}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	-	-
Ne	Ar, Cu	$\text{Ar}^+ \text{Cu}(^2\Pi_{1/2})$	-	-
		$\text{Ar}^+ \text{Cu}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	15.56	-
Ne	Kr, Ag	$\text{Kr}^+ \text{Ag}(^2\Pi_{1/2})$	14.44	0.66
		$\text{Kr}^+ \text{Ag}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	13.78	-
Ne	Kr, Cu	$\text{Kr}^+ \text{Cu}(^2\Pi_{1/2})$	14.41	0.71
		$\text{Kr}^+ \text{Cu}(^2\Pi_{3/2}, ^2\Sigma_{1/2})$	13.70	-

Tabelle 4.25: Ionisationsenergie und Spin-Bahn-Aufspaltung verschiedener Edelgas-Edelmetall Dotierungen in einer Neonmatrix.

diese Werte der Ionisationsenergien der Ionomere $E_{Th,A+B}$ mit den in Tabelle 4.2 angegebenen Werten von $E_{Th,A+B}$, stellt man fest, daß eine Schwankung von 0.1 eV zu den hier gemessenen Werten auftritt. Dies liegt vermutlich an den etwas anderen Potentialkurven der Edelgas-Edelmetall Ionomere und befindet sich im Rahmen der Meßgenauigkeit. Viel interessanter ist jedoch, daß sich die Differenz der zusammengehörenden Ionisationsenergien in Tabelle 4.2 für die reinen Edelgas-Edelgas Ionomere durch die durchgeführte Korrektur nur unwesentlich ändert und damit aus beiden Ergebnissen die Spin-Bahn-Aufspaltung bis auf wenige Hundertstel eV genau bestimmt werden kann. Überträgt man dies auf die hier durchgeführten Messungen, liegt es nahe, die Spin-Bahn-Aufspaltung des Kryptons aufgrund der schlechten Statistik in der ersten Messung auf den Mittelwert der Krypton-Edelmetall-Messungen zu korrigieren. Wir erhalten somit einen mittleren Wert der Spin-Bahn-Aufspaltung vom Krypton von 0.69 eV.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Edelgas-Edelmetall Ionomere nur sehr schwach ausgeprägte Ionomeremissionen zeigen. Diese werden häufig durch die Emissionen der Metalle selbst gestört. Es hat sich jedoch gezeigt, daß insbesondere Krypton-Edelmetall Ionomere gut geeignet sind die Spin-Bahn-Aufspaltung von Krypton genauer zu bestimmen, als dies in Kapitel 4.1.3 möglich war. Wir erhalten für die Aufspaltung von Krypton einen Wert von 0.69 eV.

Berechnete Gasphasenemissionsenergien der Neonionomere in eV							
Endzustand	IP_{Ne}	D_{e,Ne_2^+} (R_{e,Ne_2^+})	Rep_{Ne_2} (R_{e,Ne_2^+})	IP_{RG}	$D_{e,Ne+RG}$ ($R_{e,Ne+RG}$)	$D_{e,NeRG+}$ ($R_{e,Ne+RG}$)	ΔE_{pot}
Anfangszustand: ($^2\Sigma_u^+$)Ne-Ne ⁺ -Xe($^2\Pi_{1/2}$)							
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Xe($^2\Pi_{1/2}$)	21.660	1.200	1.166	13.435	0.242	-0.021	5.596
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Xe($^2\Pi_{3/2}$)	21.660	1.200	1.166	12.129	0.242	-0.033	6.890
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Xe($^2\Sigma_{1/2}$)	21.660	1.200	1.166	12.129	0.242	0.007	6.930
Anfangszustand: ($^2\Sigma_u^+$)Ne-Ne ⁺ -Xe($^2\Pi_{3/2}$)							
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Xe($^2\Pi_{1/2}$)	21.564	1.200	1.166	13.435	0.240	-0.021	5.502
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Xe($^2\Pi_{3/2}$)	21.564	1.200	1.166	12.129	0.240	-0.033	6.796
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Xe($^2\Sigma_{1/2}$)	21.564	1.200	1.166	12.129	0.240	0.007	6.836
Anfangszustand: ($^2\Sigma_u^+$)Ne-Ne ⁺ -Xe($^2\Sigma_{1/2}$)							
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Xe($^2\Pi_{1/2}$)	21.564	1.200	1.166	13.435	0.245	-0.021	5.497
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Xe($^2\Pi_{3/2}$)	21.564	1.200	1.166	12.129	0.245	-0.033	6.791
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Xe($^2\Sigma_{1/2}$)	21.564	1.200	1.166	12.129	0.245	0.007	6.831
Anfangszustand: ($^2\Sigma_u^+$)Ne-Ne ⁺ -Kr($^2\Pi_{1/2}$)							
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Kr($^2\Pi_{1/2}$)	21.660	1.200	1.166	14.665	0.188	0.031	4.472
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Kr($^2\Pi_{3/2}$)	21.660	1.200	1.166	13.999	0.188	0.000	5.107
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Kr($^2\Sigma_{1/2}$)	21.660	1.200	1.166	13.999	0.188	0.054	5.161
Anfangszustand: ($^2\Sigma_u^+$)Ne-Ne ⁺ -Kr($^2\Pi_{3/2}$)							
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Kr($^2\Pi_{1/2}$)	21.564	1.200	1.166	14.665	0.189	0.031	4.375
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Kr($^2\Pi_{3/2}$)	21.564	1.200	1.166	13.999	0.189	0.000	5.010
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Kr($^2\Sigma_{1/2}$)	21.564	1.200	1.166	13.999	0.189	0.054	5.064
Anfangszustand: ($^2\Sigma_u^+$)Ne-Ne ⁺ -Kr($^2\Sigma_{1/2}$)							
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Kr($^2\Pi_{1/2}$)	21.564	1.200	1.166	14.665	0.188	0.031	4.376
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Kr($^2\Pi_{3/2}$)	21.564	1.200	1.166	13.999	0.188	0.000	5.011
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Kr($^2\Sigma_{1/2}$)	21.564	1.200	1.166	13.999	0.188	0.054	5.065
Anfangszustand: ($^2\Sigma_u^+$)Ne-Ne ⁺ -Ar($^2\Pi_{1/2}$)							
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Ar($^2\Pi_{1/2}$)	21.660	1.200	1.166	15.936	0.164	0.064	3.258
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Ar($^2\Pi_{3/2}$)	21.660	1.200	1.166	15.759	0.164	0.052	3.423
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Ar($^2\Sigma_{1/2}$)	21.660	1.200	1.166	15.759	0.164	0.080	3.451
Anfangszustand: ($^2\Sigma_u^+$)Ne-Ne ⁺ -Ar($^2\Pi_{3/2}$)							
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Ar($^2\Pi_{1/2}$)	21.564	1.200	1.166	15.936	0.169	0.064	3.157
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Ar($^2\Pi_{3/2}$)	21.564	1.200	1.166	15.759	0.169	0.052	3.322
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Ar($^2\Sigma_{1/2}$)	21.564	1.200	1.166	15.759	0.169	0.080	3.350
Anfangszustand: ($^2\Sigma_u^+$)Ne-Ne ⁺ -Ar($^2\Sigma_{1/2}$)							
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Ar($^2\Pi_{1/2}$)	21.564	1.200	1.166	15.936	0.161	0.064	3.165
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Ar($^2\Pi_{3/2}$)	21.564	1.200	1.166	15.759	0.161	0.052	3.330
($^1\Sigma_g^+$)Ne-Ne-Ar($^2\Sigma_{1/2}$)	21.564	1.200	1.166	15.759	0.161	0.080	3.358

Tabelle 4.26: Gasphasenemissionsenergien von $(Ne_2RG)^+$. ($^2\Sigma_u^+$)Ne-Ne⁺-Xe($^2\Sigma_{1/2}$): Kombination der Potentiale $Ne_2^+(^2\Sigma_u^+)$ und $Ne^+Xe(^2\Sigma_{1/2})$. Referenzen: Tabellen 3.1, 3.9, 3.10 und 3.11.

5 Photoemissionsmessungen

Photoemissionsmessungen an Isolatoren stellen eine große experimentelle Herausforderung dar. Dies liegt zum einen an dem hohen experimentellen Aufwand, den man betreiben muß, um Störungen der Elektronenflugbahn durch elektrische oder magnetische Felder zu minimieren und zum anderen an der Aufladung der Probe mit zunehmender Bestrahlungsdauer.

Wir verwenden ein Elektronenflugzeitspektrometer als Elektronenenergieanalysator (siehe Kapitel 2.4), da dieses durch Messen aller auf den Detektor fallenden Elektronen eine effektive und schnelle Messung einzelner EDCs (siehe Kapitel 2.3.2) erlaubt und somit die Aufladung der Probe minimiert werden kann. Zudem kann man durch Anlegen einer Zugspannung die Elektronen aus der Probe auf den Detektor zu beschleunigen und damit auch Elektronen sehr geringer kinetische Energie nachweisen.

Im folgenden werden Messungen an festem Xenon und Xenon dotiert in Neon gezeigt. Dabei wurde jeweils ein EDI, wie es in Kapitel 2.3.2 beschrieben ist, mit und ohne Zugspannung aufgenommen. Die Aufnahmezeit betrug nur etwa 10 Minuten.

Zur Auswertung war es notwendig die gemessenen Flugzeiten und Anregungswellenlängen, wie in Anhang B beschrieben, in eine Energiedarstellung zu konvertieren, die es erlaubt, anhand der Steigung der CIS-Strukturen die Kalibrierung zu prüfen. Alle anderen gezeigten Spektren wurden aus den EDIs berechnet. Dazu wurden Programme entwickelt, die das gemessene EDI-Spektrum ganz oder teilweise aufintegrieren. Dies ist kanalweise als Projektion auf die kinetische Energieachse möglich, um Auskünfte über die Endzustände zu bekommen oder als Projektion auf die Anregungsenergieachse, wodurch man die totale oder partielle Elektronenausbeute erhält und somit Informationen über neutrale Anregungen, wie Exzitonen.

Da wir die Schwellenenergie für Photoemission E_{Th} bestimmen wollen, benötigen wir noch eine weitere Methode der Auswertung. Dazu integrieren wir die Intensität entlang der CIS-Strukturen (siehe Abbildung 2.6) unter 45° oder unter einem entsprechend kleineren Winkel für die CIS-Strukturen höheren Ordnungen auf. Das heißt, wir integrieren, wie in Formel 3.24 beschrieben, für einen beliebigen Ausschnitt über die Intensität für die Differenz zwischen Anregungsenergie und kinetischer Energie. Dies liefert Informationen über die Anfangszustände und somit in Grenzfall $E_B=0$ die Schwellenenergie für Photoemission E_{Th} .

5.1 Messungen an Xenon

In Abbildung 5.1 ist ein EDI von einer 5 nm dicken Xenonschicht für eine Zugspannung von 8 V dargestellt. Das Raster zeigt die Schrittweiten der Messung. Anhand der Variation des Rasters in der Darstellung kann man erkennen, daß die Anregungsenergie in konstanten Wellenlängenschritten gemessen und die kinetische Energie aus einer Flugzeit berechnet wurde. Die hellen Stellen zeigen Intensitätsmaxima an. Man erkennt deutlich zwei Doppelstrukturen, die auf die Ionisation und Spin-Bahn-Aufspaltung vom Xenon in

den Zuständen $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ zurückzuführen sind. Eine verläuft unter 45° ($\arctan(1)$) und gehört zur Anregung 1. Ordnung, die andere etwas flacher unter etwa 26.6° ($\arctan\frac{1}{2}$) und gehört zur Anregung 2. Ordnung. Weitere Strukturen, die parallel zur kinetischen Energieachse verlaufen, stammen teilweise von neutralen Anregungen. Einige der Emissionen, die mit (NR) markiert sind, waren in unterschiedlichen Messungen nicht reproduzierbar. Dies deutet darauf hin, daß die Messungen durch andere elektronische Signale gestört wurden. Strukturen, die auf Endzustände schließen lassen, also Strukturen parallel zur Anregungsenergieachse, sind nicht zu erkennen.

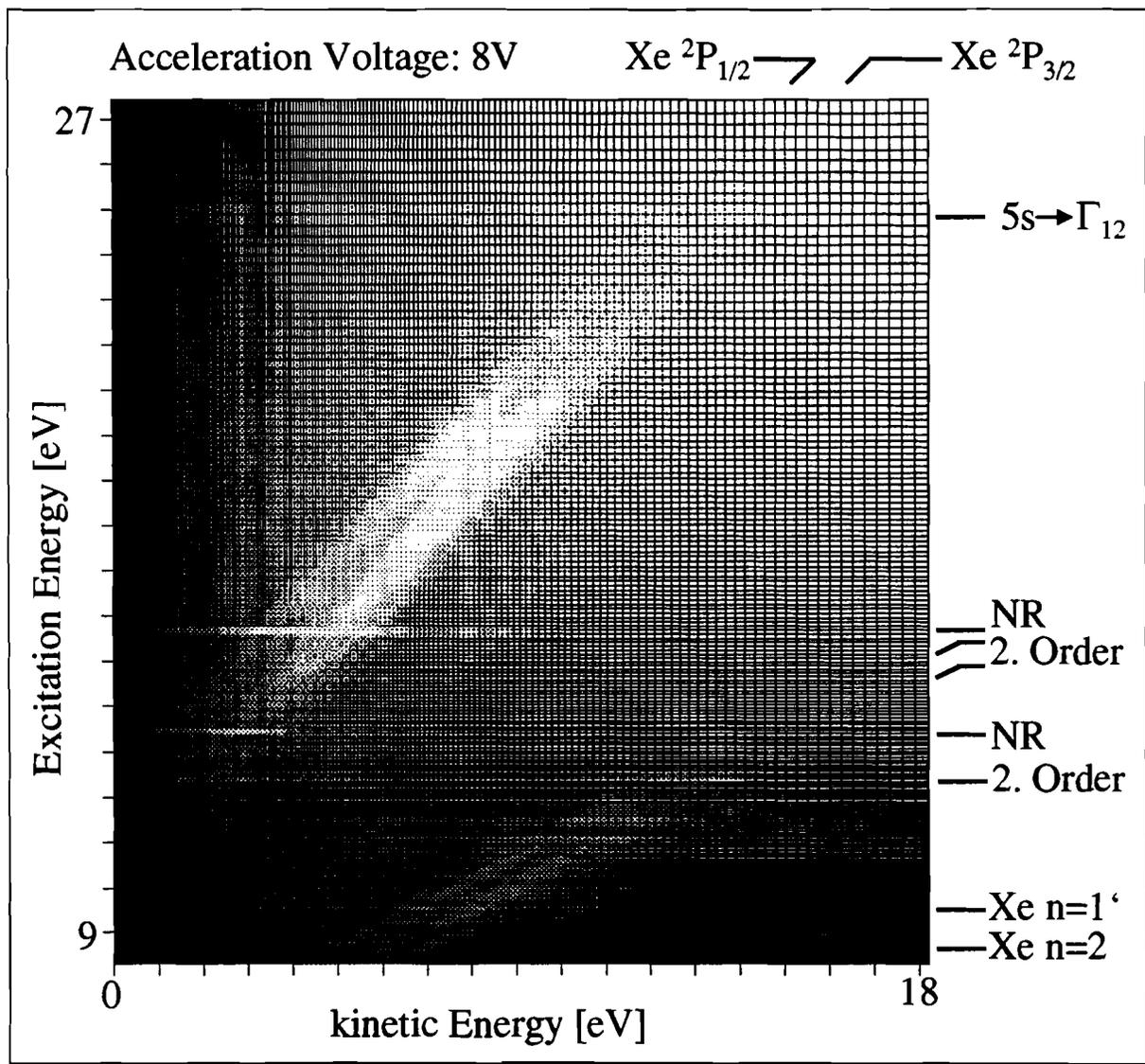


Abbildung 5.1: Photoemissionsmessungen an einer reinen 5 nm dicken Xenonschicht mit 8 V Zugspannung am Elektronenspektrometer.

Entsprechendes gilt für die Messung an der 5 nm dicken Xenonschicht ohne angelegte Zugspannung (Time of Flight), diese ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Aufgrund der Geometrie des Elektronenspektrometers kann man ohne Zugspannung im 5-Bunchbetrieb nur kinetische Energien, die größer als 0.7 eV sind, messen. Dies liegt an der Repetitionsrate der Synchrotronstrahlung kombiniert mit der benötigten Flugzeit für die feste Entfernung zum Detektor. Die Elektronenemissionen entsprechen denen von der Messung mit Zugspannung.

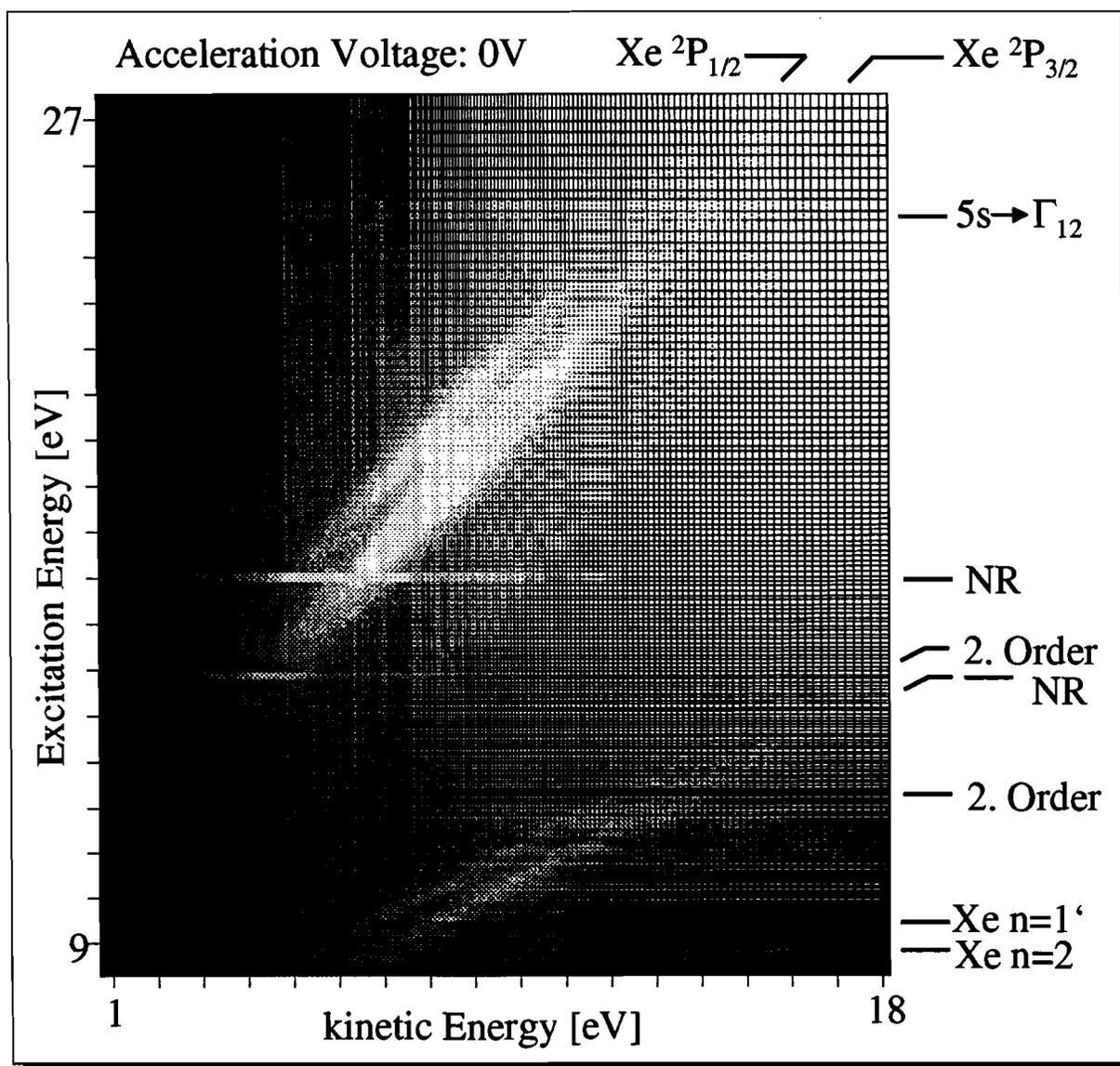


Abbildung 5.2: Photoemissionsmessungen an einer reinen 5 nm dicken Xenonschicht ohne Zugspannung.

Zur weiteren Auswertung berechnen wir aus den dargestellten EDIs Einzelspektren, die wie oben beschrieben entweder eine Integration über einen Teil des Spektrums oder das ganze Spektrum darstellen.

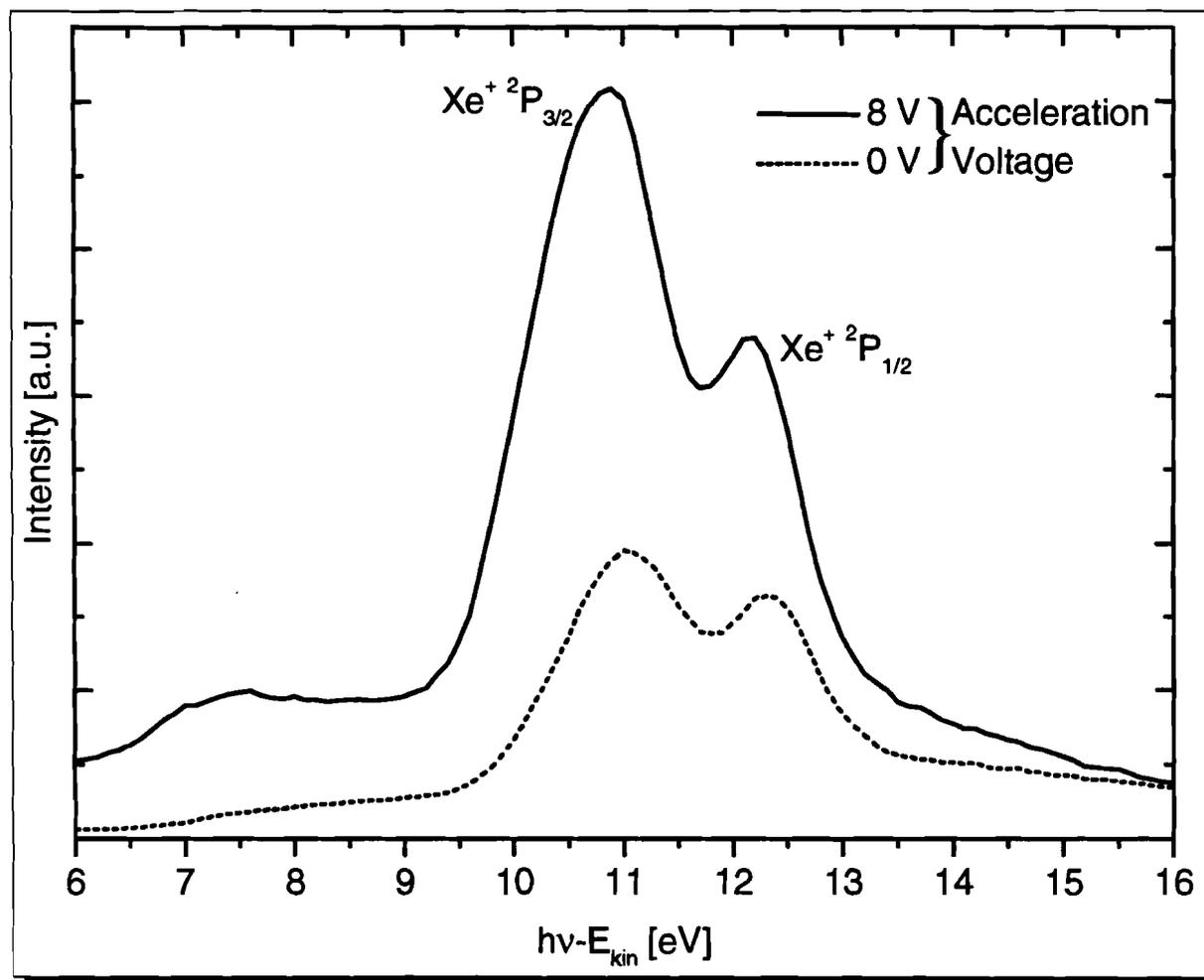


Abbildung 5.3: Photoelektronen Ionisationsspektrum von reinem Xenon für die Messungen aus Abbildung 5.1 und 5.2.

Das Ablesen der Ionisationsenergie ist durch eine Yield Messung, wie es zum Beispiel Pudewill et al. [PHS⁺76b] für Dotierungen in Neon gemacht hat, bei uns nicht möglich. Insbesondere ermöglicht eine Yield Messung immer nur die Bestimmung der kleinsten Ionisationsenergie und wir erwarten durch die Spin-Bahn-Aufspaltung zwei Ionisationskanten. Es ist ebenfalls nicht möglich, die Ionisationsenergie durch ein schmales Energiefenster um den Nullpunkt der kinetischen Energie zu bestimmen, wie es von B. Kassühlke in seiner Doktorarbeit [Kas98] gemacht wurde, da an der Schwelle bei unseren Messungen kaum Intensität vorhanden ist. Die Bestimmung der Ionisationsenergie von Xenon muß daher

durch Integration entlang der CIS-Strukturen erfolgen. Wir bestimmen die Ionisationschwelle durch Umrechnung der einzelnen Meßpunkte in eine gemischte Information aus Bindungsenergie und Schwellenenergie. Es gilt nach Formel 3.24:

$$h\nu - E_{kin} = E_B + E_{Th}. \quad (5.1)$$

Das heißt, man erhält für $E_B=0$ den Einsatz der Photoemission und damit die Schwellenenergie E_{Th} . Danach erhält man für den Einsatz der Intensitätsverteilung in Abbildung 5.3 bei etwa 9 eV die Schwellenenergie für Photoemission.

Betrachtet man nun jedoch vergleichbare Messungen von B. Kassühlke [Kas98], stellt man fest, daß die Halbwertsbreite der Elektronenverteilung im Gegensatz zu den dort durchgeführten Messungen viel zu groß ist. Dies liegt daran, daß bei unserer Methode der Auswertung die Bandstruktur bei verschiedenen kinetischen Energien mit berücksichtigt wird. Dies führt im Fall von Xenon mit einer Breite des Valenzbandes von 3 eV, wie in Tabelle 3.6 angegeben, zu einer Verschiebung des Einsatzes der Ionisation und zu einer starken Verbreiterung der Emissionen. Daher ist es im Fall von Xenon nicht möglich die Ionisationsenergie zu bestimmen. Es läßt sich lediglich aus der Lage der beiden Photoelektronenmaxima aus Abbildung 5.3 die Spin-Bahn-Aufspaltung zu 1.3 eV abschätzen. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den in Tabelle 3.6 angegebenen Werten.

5.2 Messungen an Xenon in Neon

Weit interessanter im Hinblick auf die durchgeführten Lumineszenzmessungen sind dotierte Neonmatrizen. An diesen wurden bereits von Pudewill et al. [PHS+76a, PHS+76b] mit Hilfe von Synchrotronstrahlung Photoelektronen-Yield Spektroskopie durchgeführt. Der große Nachteil dieser Methode ist, daß man nur den Ionisationspartner mit der kleineren Ionisationsenergie in der Spin-Bahn-Aufspaltung bestimmen kann, da der andere diesen überdeckt. Ein weiteres Problem ist, daß bei der Yield-Spektroskopie Anregungen höherer Ordnung die gemessene Ionisationskante stören können. Damit wird es schwierig, aus dem Anstieg des Elektronen-yields die Ionisationsenergie zu bestimmen. Ein weiterer störender Faktor bei Yieldmessungen sind insbesondere bei dotierten Systemen die Exzitonen der Matrix, die bei einer Fehlinterpretation zu einer falschen Zuweisung der Ionisationsenergie führen können. Diese Problematik zeigt sich insbesondere in der Abbildung 3.4 (nach Pudewill), in der nur sehr schlecht zwischen neutralen Anregungen und echter Ionisation unterschieden werden kann.

In Abbildung 5.4 ist ein 3D-EDI für 8 V Zugspannung von 1% Xe in Ne dargestellt. Weitere EDIs, von oben betrachtet, folgen in den Abbildungen 5.5 und 5.6. Man erkennt deutlich die unter 45° verlaufenden Ionisationsstrukturen von Neon im oberen Teil und die Doppelstruktur von Xenon in Neon in der Mitte des Bildes. Im unteren Teil erkennt man mit fallender Steigung die Anregungen 2. bis 4. Ordnung von Neon und oberhalb der Anregung 3. Ordnung vom Neon ganz schwach angedeutet die 2. Ordnung der Xenonionisation. Parallel zur Achse kinetischer Energie erkennt man eine Vielzahl von Linien,

die durch neutrale Anregungen erzeugt werden. Hier muß man zwischen verschiedenen Bereichen unterscheiden. Im ersten oberhalb 17 eV sieht man die Neon-Exzitonen, zwischen 10 eV und 12 eV die Xenon-Exzitonen teilweise durchmischt von 2. Ordnung der Neon-Exzitonen und unterhalb von 10 eV bis zur Grenze des dargestellten Bildes die 2. Ordnung der Ne $n=1$ und $n=1'$ Exzitonen. Auffällig ist eine erhöhte Intensität in den Strukturen der Neon-Exzitonen bei den festen kinetischen Energien 3.75 eV und 4.97 eV. Dies wird etwas deutlicher in Abbildung 5.5, die mit einer Zugspannung gemessen wurde, und in Abbildung 5.6, die eine entsprechende Messung ohne Zugspannung (Time of Flight) darstellt. Die Diskussion dieser Erscheinung folgt später.

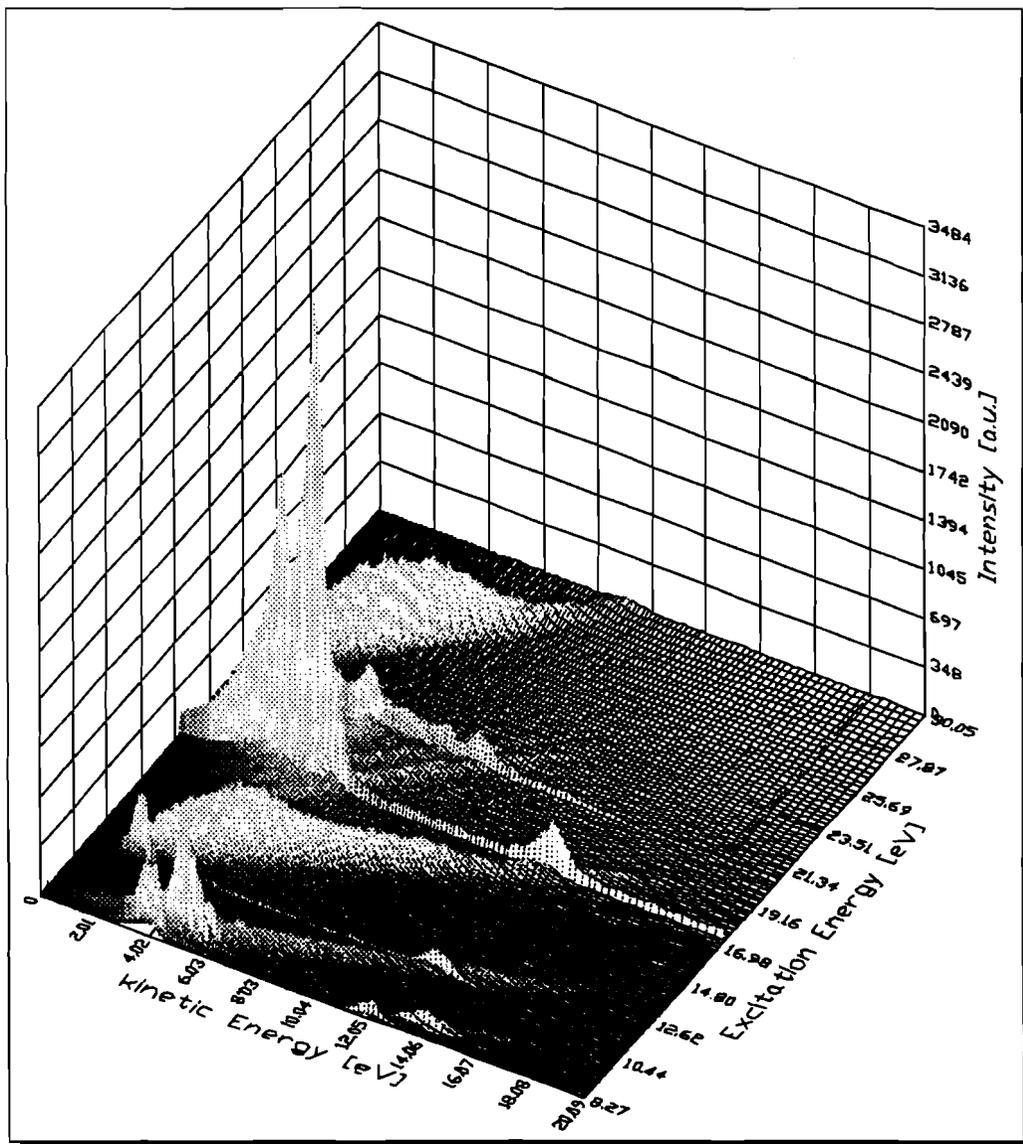


Abbildung 5.4: Photoemissionsmessungen an einer 20 nm dicke Schicht 1% Xenon in Neon.

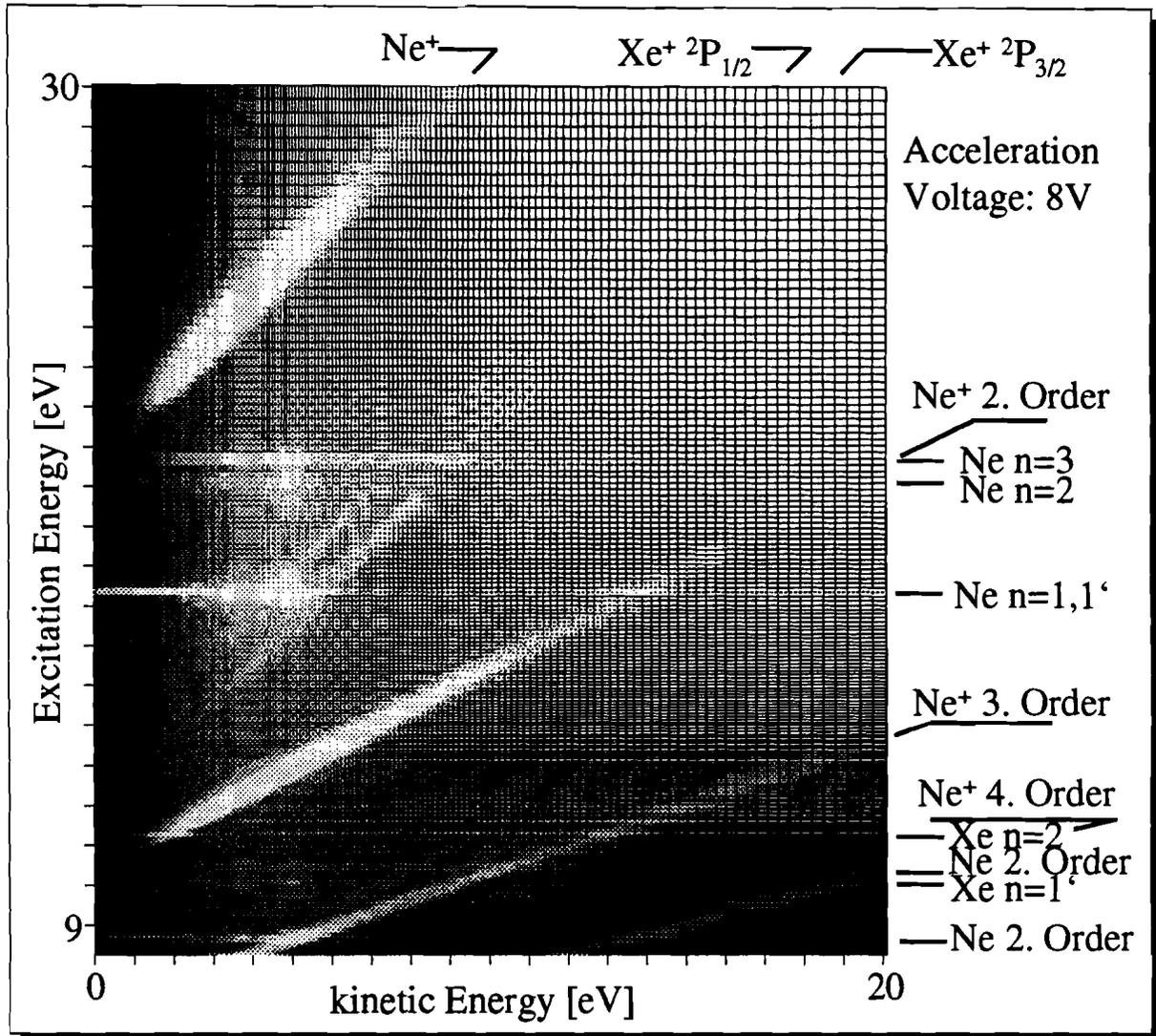


Abbildung 5.5: Photoemissionsmessungen mit Zugspannung an Xenon in Neon.

Zur Bestimmung von neutralen Anregungen, wie zum Beispiel Exzitonen, integriert man über die kinetische Energie und trägt das Ergebnis über der Anregungsenergie auf. Bei dem so berechneten Spektrum handelt es sich um einen totalen Elektronen Yield (TEY), wie er auch durch den Stromfluß über ein in den Weg der Elektronen gebrachtes Blech bestimmt werden kann. Das Ergebnis für die beiden EDIs ist in Abbildung 5.7 gezeigt. Die scharfen Strukturen, die dadurch sichtbar werden, sind ausschließlich einem Kanal zugeordnet. Die größer werdende Breite der einzelnen neutralen Anregungen ist somit durch die Schrittweite bei der Anregung gegeben. Da wir in konstanten Wellenlängenschritten gemessen haben, erkennt man deutlich, daß die Auflösung zu höheren Anregungsenergien schlechter wird. Dies betrifft insbesondere die Exzitonen des Neons in 1. Ordnung. Daher ist es sinnvoll, die Auswertung der Neon-Exzitonen bei der halben Wellenlänge in 2. Ordnung auszuführen. Betrachtet man nun noch die Exzitonen des Xenons, die zwischen

9 und 12 eV zu finden sind, zeigt sich, daß sich deren energetische Lagen gut bestimmen lassen. Das Xenon $n=1'$ und die 2. Ordnung des Neon $n=2$ Exzitons fallen aufeinander. Für beide wurde der gleiche Wert genommen.

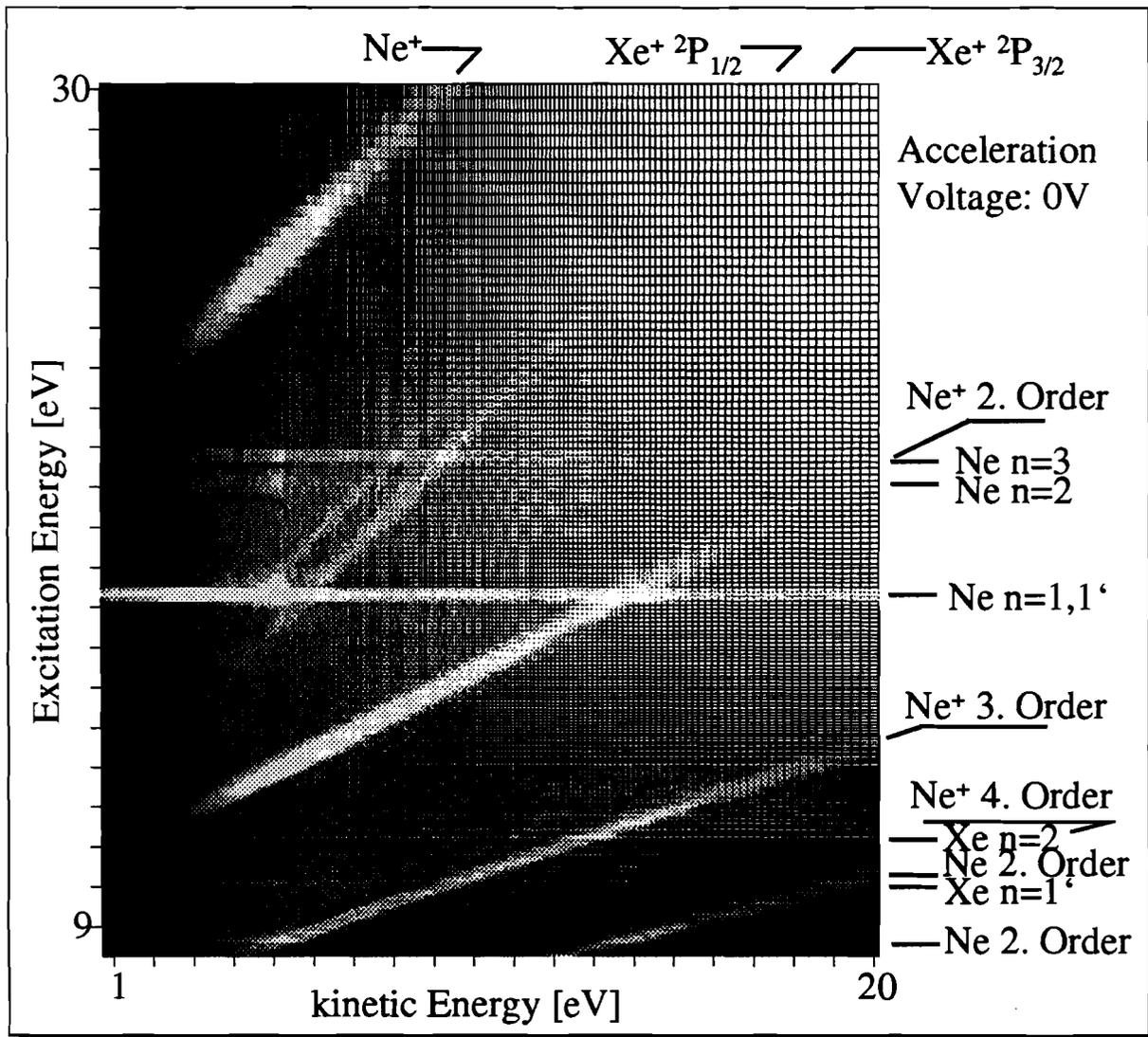


Abbildung 5.6: Photoemissionsmessungen ohne Zugspannung an Xenon in Neon.

Vergleicht man die Ergebnisse mit den Ergebnissen anderer Autoren in den Tabellen 5.1 und 5.2, erkennt man, daß die Abweichungen unwesentlich sind.

Weitere breite Strukturen zwischen 11 und 14 eV und oberhalb 21 eV stammen von der Integration über die CIS-Strukturen, die bei Projektion auf die Anregungsenergie Achse wegen ihres Verlaufes im EDI verschmieren. Ihr niederenergetischer Einsatz gibt aber ungefähr an, wo die Ionisationsenergien des Neons in 2. Ordnung (um 11 eV) und des Neons in 1. Ordnung (um 21 eV) liegen. Die CIS-Strukturen des Xenon sind so schwach,

daß sie nur als erhöhter Untergrund in Abbildung 5.7 auftauchen. Gleichzeitig kann man jedoch der Abbildung entnehmen, daß bei der Identifikation der Ionisationsenergien die Exzitonen extrem störend sind.

Daher muß auch in diesem Fall eine Integration entlang der CIS-Strukturen durchgeführt werden. Dabei muß darauf geachtet werden, daß der Bereich um das Neon $n=1$ Exziton nicht berücksichtigt wird, da dort die hohe Intensität weiterer auftretender Maxima zu einer vermeintlichen Blauverschiebung der Ionisationsenergie führt. Das Ergebnis der Integration ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

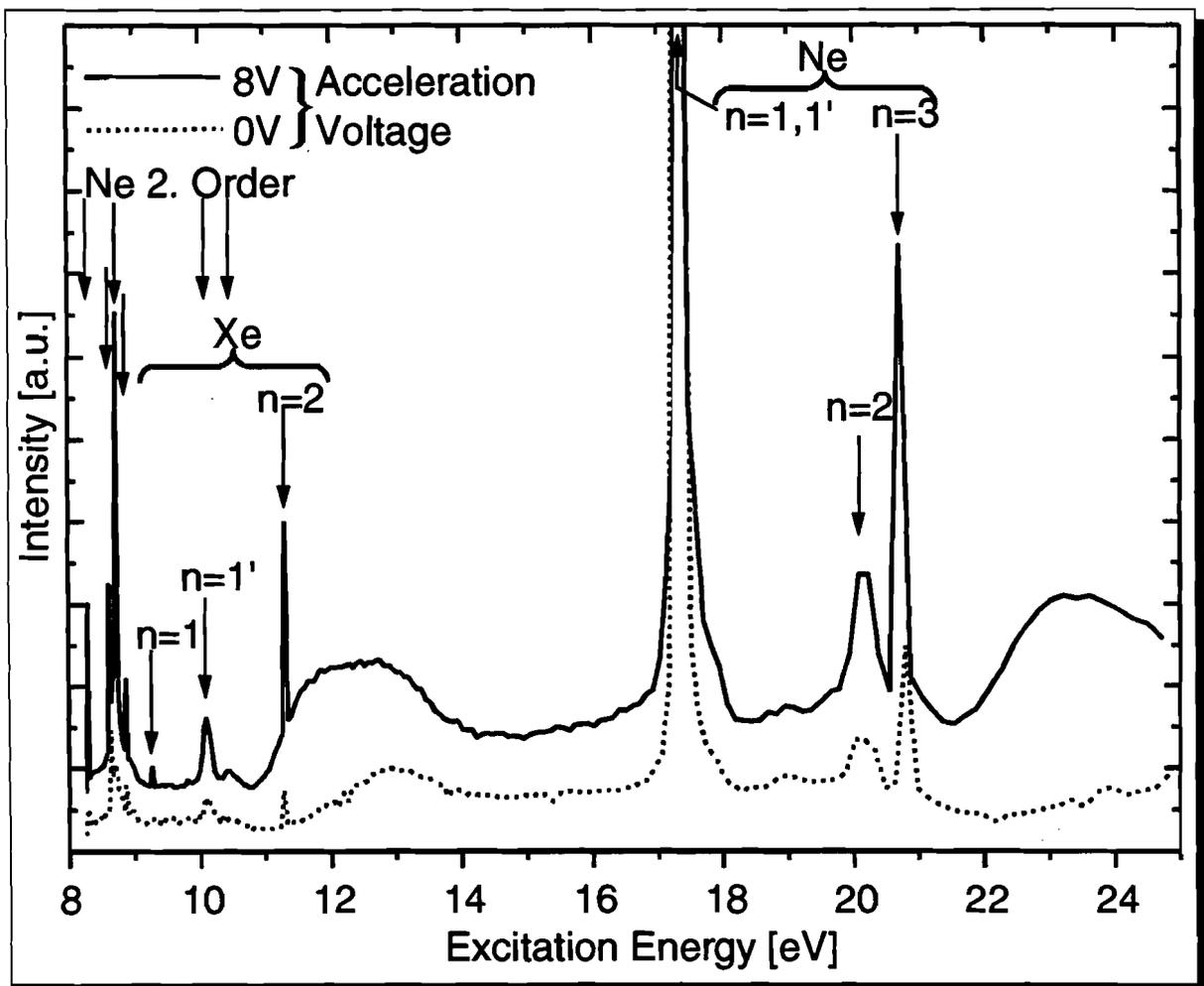


Abbildung 5.7: Photoelektronen-Yield Spektrum von Xenon in Neon für die Messungen aus Abbildung 5.5 und 5.6.

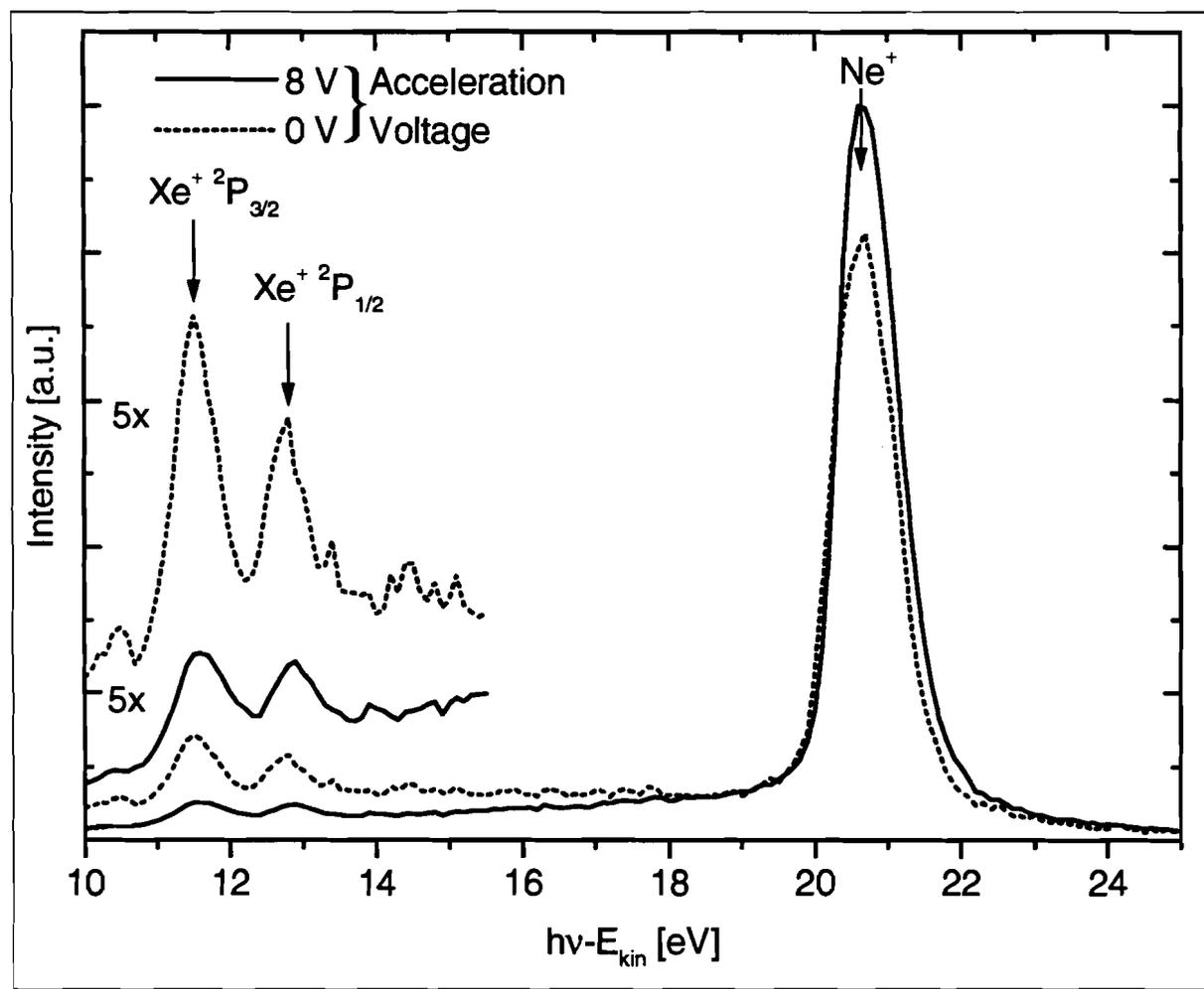


Abbildung 5.8: Ionisationsspektrum von Xenon in Neon für die Messungen aus Abbildung 5.5 mit und die Messungen in Abbildung 5.6 ohne Zugspannung.

Für die Integration wurde lediglich die Elektronenverteilung mit einer Energie oberhalb des Neon $n=3$ Exzitons berücksichtigt, um störende Einflüsse durch die Exzitonen und die Ionisationsmaxima höherer Ordnung zu verhindern. Außerdem können die Ionisationsenergien von Neon und Xenon in Neon so gleichzeitig bestimmt werden. Bei den Messungen von Xenon in Neon ist diese Methode der Auswertung im Gegensatz zu den Messungen an reinem Xenonfestkörper sinnvoll, da das Neon zum einen ein viel schmaleres Valenzband von nur 1.3 eV (siehe Tabelle 3.6) hat, wodurch kleinere Verbreiterungen der Intensitätsmaxima und somit kleinere Verschiebungen der Schwellenenergie der Neonemissionen auftreten. Zum anderen, da das Xenon matrixisoliert in der Neonmatrix vorliegt und man somit nur leichte Verbreiterungen der Xenonemissionen durch die Matrix erwartet. Trotzdem ist es aufgrund der Verbreiterung nicht sinnvoll, den niederenergetischen Einsatz der Emissionen als Ionisationsschwelle zu definieren. Daher verwenden wir im folgenden die Intensitätsmaxima, um die Ionisationsenergien zu bestimmen. Der Wert für Neon stimmt mit 20.7 eV ausgezeichnet mit den Messungen von Kassühlke [Kas98] überein. Auch die

Vergleich der Ergebnisse aus Photoemissionsmessungen an Xenon in Neon mit Literaturwerten in eV			
	Zustand	Schwentner et al. [HS80, PHS+76b] Volumen	eigene Werte
Exzitonen	n=1 (j=3/2)	9.1	9.27
	n=1' (j=1/2)	10.06	10.10
	n=2	11.31	11.30
Ionisationsschwelle E_{Th}	$^2P_{1/2}$		12.8
	$^2P_{3/2}$	11.6	11.5

Tabelle 5.1: Vergleich der Ergebnisse aus Photoemissionsmessungen an Xenon in Neon mit Literaturwerten.

Messungen der Ionisationsenergie von Xenon in Neon zeigt mit 11.5 eV ($^2P_{3/2}$) und 12.8 eV ($^2P_{1/2}$) eine gute Übereinstimmung mit den von Pudewill [PHS+76b] angegebenen Werten.

Die Ergebnisse der Photoemissionsmessungen sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 angegebenen. Vergleichbare Betrachtungen der Ionisationsenergie in 2. Ordnung von Neon und anderer Ausschnitte erbrachten vergleichbare Werte, die lediglich um 0.1 eV um die in den Tabellen 5.1 und 5.2 angegebenen Werte schwanken.

Vergleich der Ergebnisse aus Photoemissionsmessungen an Neon mit Literaturwerten in eV				
	Zustand	Saile et al. [SSK77, SHS+75] Volumen	Kassühlke [Kas98] Oberfläche	eigene Werte
Exzitonen	a-STE ^a	16.69		16.58*
	n=1 (j=3/2)	17.36	17.13	17.23*
	n=1' (j=1/2)	17.50	17.57	17.45*
	n=1' long.	17.75	17.86	17.74*
	n=2	20.25	20.27	20.20*
	n=3	20.94	20.92	20.84*
Ionisationsschwelle E_{Th}	$^2P_{1/2}$			
	$^2P_{3/2}$	20.3	20.6	20.7

Tabelle 5.2: Vergleich der Ergebnisse aus Photoemissionsmessungen an Neon mit Literaturwerten. ^a: [PRS70, FSB72] *:Auswertung der 2. Ordnung.

Abschließend wollen wir noch zwei weitere Effekte diskutieren, die in den EDIs zu beobachten sind. Der erste betrifft das Abfallen der Intensität der neutralen Anregungen oberhalb einer bestimmten kinetischen Energie, der zweite die Intensitätsmaxima bei einer kinetischen Energie von 3.75 eV und 4.97 eV, die nur im Zusammenhang mit exzitonischen Anregungen auftreten.

Man spricht von neutralen Anregungen, wenn die Anregungsenergie nicht ausreicht, um ein freies Elektron zu erzeugen. Somit ist es zum Nachweis der Elektronen nach neutraler Anregung notwendig, eine Substanz mit niedrigerer Ionisationsenergie als der Energie der neutralen Anregung zu ionisieren. Dies ist bei Xenon in Neon zum einen das Xenon, dessen Ionisationsenergie unterhalb der niedrigsten neutralen Anregung im Neon, dem a-STE Zentrum, liegt. Zum anderen findet ein sehr effektiver Ionisationsprozeß an der Goldunterlage statt, da die Austrittsarbeit des Goldes mit $\Phi=5.1$ eV relativ klein ist. Ermöglicht wird dieser Prozeß erst durch die große mittlere freie Weglänge der Exzitonen, die insbesondere bei den von uns verwendeten dünnen Schichten größer ist als die Schichtdicke.

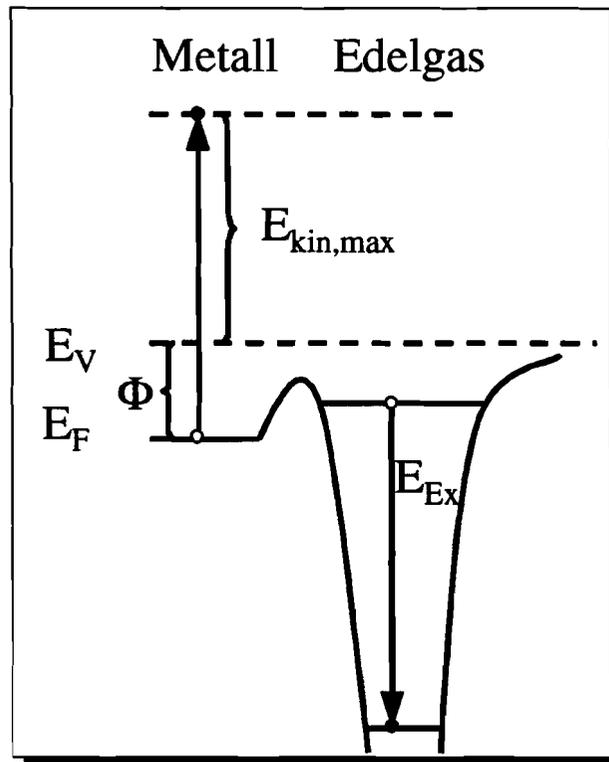


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung des Energieübertrags eines Exzitons an ein Goldatom. E_V : Vakuumniveau, E_F : Fermi-Niveau von Gold, $E_{kin,max}$ maximale kinetische Energie, E_{Ex} : Exzitonenergie und Φ : Austrittsarbeit des Goldes.

Möchte man Rückschlüsse auf die maximale kinetische Energie $E_{kin,max}$ der durch neutrale Anregungen entstehenden Elektronen ziehen, muß man die Bildung eines Exzitons mit der Energie E_{Ex} mit nachfolgendem Energieübertrag an die Goldunterlage betrachten.

Die Elektronen mit der höchsten kinetischen Energie stammen in jedem Fall von der Goldunterlage, da die Austrittsarbeit des Goldes kleiner ist als die Ionisationsenergie der verwendeten Edelgase. Man spricht in diesem Fall auch von ‚hot electrons‘.

Die maximale kinetische Energie der ‚hot electrons‘ ergibt sich zu

$$E_{kin,max} = E_{Ex} - \Phi. \quad (5.2)$$

Man gibt die maximale kinetische Energie an, da die Elektronen, wie in Abbildung 3.7 dargestellt zusätzlich noch eine Bindungsenergie aufweisen können, die die kinetische Energie erniedrigt. Somit erhält man durch neutrale Anregung eine Struktur im Photoelektronenspektrum, die bei 0 eV kinetischer Energie beginnt und bis zu $E_{kin,max}$ reicht. In der Realität ist der Abfall bei $E_{kin,max}$, wie in Abbildung 5.10 dargestellt, jedoch nur schwer zu identifizieren, da schon für niedrigere kinetische Energien die Intensität stark abfällt und störende Emissionen höherer Ordnung auftreten.

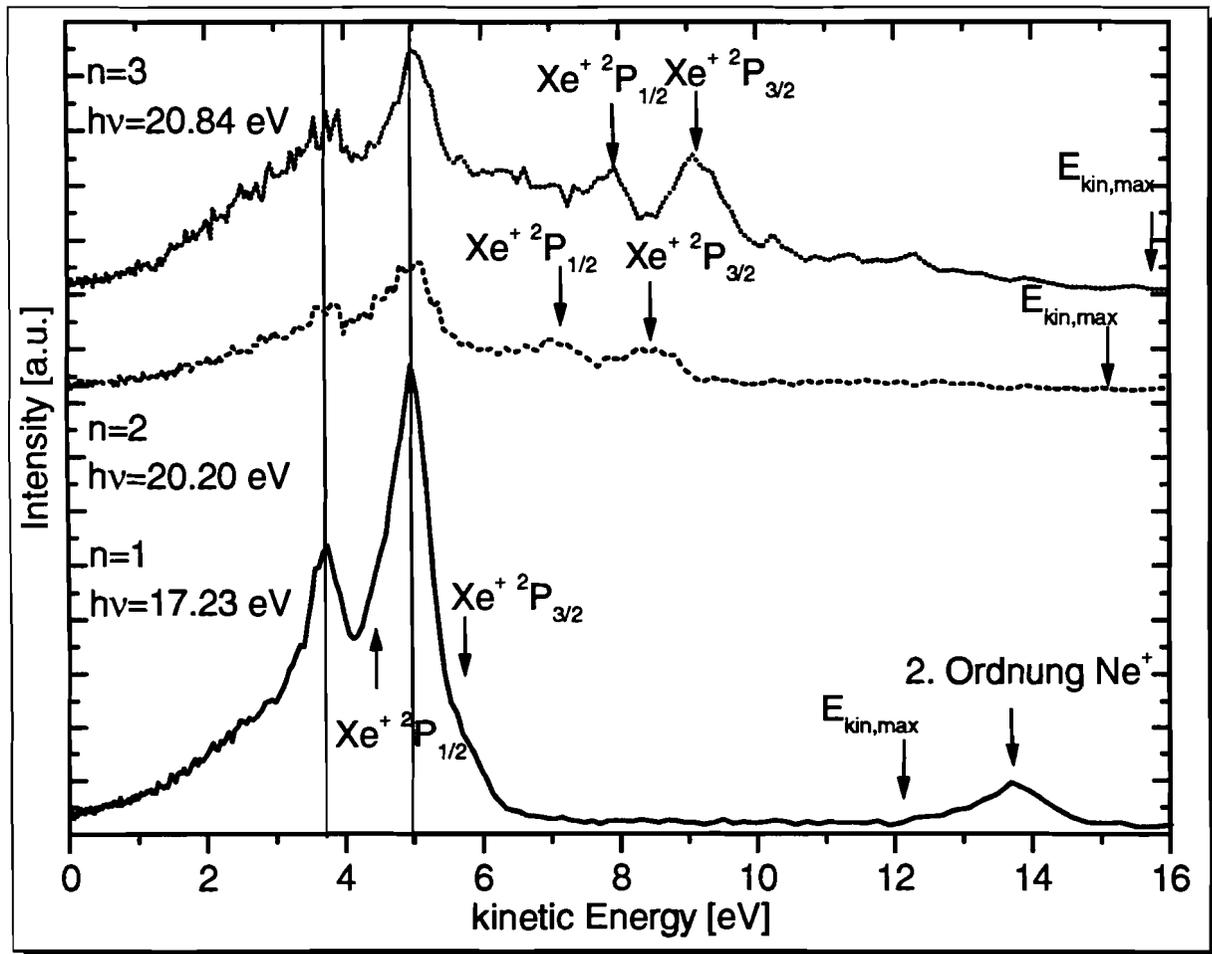


Abbildung 5.10: EDCs von Xenon in Neon mit einer Anregungsenergie gleich der Exzitonenergie.

Bestimmung der kinetischen Elektronenenergie nach Ionisation des Xenon in Neon durch das a-STE Zentrum		
Zustand	Messung	$E_{a-STE}-E_{Th}^*$
$^2P_{3/2}$	4.97	5.1
$^2P_{3/2}$	3.75	3.8

Tabelle 5.3: Bestimmung der kinetischen Energie nach Ionisation des Xenons in Neon durch das a-STE Zentrum. *:siehe Tabelle 5.1 und 5.2.

Der zweite Effekt, der nach exzitonischer Anregung bei den konstanten kinetischen Energien 3.75 eV und 4.97 eV auftritt, ist ebenfalls in den EDCs von Abbildung 5.10 dargestellt. Er ist auf eine Relaxation innerhalb der Exzitonenserie von den höheren Exzitonon auf das langlebige atomare Zentrum (a-STE) mit nachfolgendem Energieübertrag auf das Xenon zurückzuführen. Ein a-STE Zentrum kann man sich wie ein angeregtes Atom in der Matrix vorstellen. Man kann also das Xenon direkt ionisieren und erhält Maxima bei $E=h\nu-E_{Th}$ oder ein Neon-Exziton anregen, das in das a-STE Zentrum relaxiert und dann das Xenon ionisiert ($E=E_{(a-STE)}-E_{Th}$). Somit erhält man für jede exzitonische Anregung vier Maxima, von denen zwei jeweils Spin-Bahn-Partner sind und 1.3 eV auseinander liegen. Die Maxima direkter Ionisation sind in Abbildung 5.10 gekennzeichnet. Sie sind zu den anderen beiden Maxima, welche durch die Relaxation in der Exzitonenserie entstehen, um die Energiedifferenz des angeregten Exzitonon zum a-STE Zentrum verschoben. Die Lage dieser Maxima läßt sich einfach aus der Differenz der Energien des a-STE Zentrums aus Tabelle 5.2 und der Schwellenenergie aus Tabelle 5.1 bestimmen. Es ergeben sich die in Tabelle 5.3 angegebenen Werte. Die Frage, ob sich erst ein a-STE Zentrum bildet und dann die Relaxation stattfindet oder umgekehrt, kann nicht geklärt werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß aussagekräftige Photoemissionsmessungen durchgeführt wurden. Sie zeigen gute Übereinstimmung mit den Werten anderer Autoren und liefern Ergebnisse, die darüber hinaus führen. Somit ist es gelungen unser Photoelektronenspektrometer zu charakterisieren und über die einfache Theorie hinaus Messungen an dotierten Edelgasgemischen durchzuführen. In Zukunft sollte es möglich sein, an anderen Edelgasgemischen Messungen zu machen.

6 Vergleich der Ergebnisse

Abschließend wollen wir die unterschiedlichen Meßergebnisse der Ionisationsenergien aus Lumineszenz- und Photoemissionsmessungen diskutieren und den V_0 -Wert der einzelnen Edelgasfestkörper und Matrizen bestimmen.

6.1 Ionisationsenergie

Es zeigt sich, daß man mit Photoemission und durch die Messung der Ionisationsenergie durch Ionomere, wie in Tabelle 6.1 angegeben, unterschiedliche Ionisationsenergien mißt. Grundsätzlich müssen wir erst einmal zwischen Lumineszenz- und Photoemissionsmes-

Vergleich Ionisationsenergien in eV						
Matrix	Dotierung	Zustand	Lumineszenz		Photoemission	
			[PD82]	eigener Wert	Referenz	eigener Wert
Ne	(Xe)	$\text{Ne}^+ \ ^2\text{P}_{3/2}$		20.9	20.6 ^(a)	20.7
Ne	Ar	$\text{Ar}^+ \ ^2\text{P}_{1/2}$		15.97		
Ne	Ar	$\text{Ar}^+ \ ^2\text{P}_{3/2}$	15.684 g	15.59	15.05 ^(b)	
Ne	Kr	$\text{Kr}^+ \ ^2\text{P}_{1/2}$		14.61		
Ne	Kr	$\text{Kr}^+ \ ^2\text{P}_{3/2}$	13.950 g	13.92	13.48 ^(b)	
Ne	Xe	$\text{Xe}^+ \ ^2\text{P}_{1/2}$		13.46		12.8
Ne	Xe	$\text{Xe}^+ \ ^2\text{P}_{3/2}$	12.094 g	12.15	11.60 ^(b)	11.5
Ar	(Xe)	$\text{Ar}^+ \ ^2\text{P}_{3/2}$		13.98	13.9 ^(c)	

Tabelle 6.1: Vergleich der Ionisationsenergien aus Lumineszenz- und Photoemissionsmessungen mit Literaturwerten. (a): [Kas98], (b): [PHS+76b], (c): [SHS+75], g: Gasphasenmessungen

sungen unterscheiden. In beiden Fällen benutzen wir zur Ionisation die Synchrotronstrahlung. Bei der Lumineszenz weisen wir die Ionisation über einen sekundären Prozeß, die Lumineszenz eines Ionomers, nach. Bei der Photoemission sind wir darauf angewiesen, daß die Elektronen die Probe verlassen und zum Detektor gelangen.

Das bedeutet, daß beim Nachweis über die Lumineszenz die Elektronen nur vom zu ionisierenden Atom getrennt werden müssen und ihr Verbleib danach keine Rolle spielt. Sie müssen sich nur so weit vom ionisierten Atom entfernen, daß keine Rekombination stattfindet. Bei den Photoemissionsmessungen muß das Elektron die Probe verlassen. Es muß das Drei-Stufen-Modell der Photoemission, welches in Kapitel 3.4.2 beschrieben ist, durchlaufen. Dabei ist es entscheidend, ob und wie stark die Probe sich schon aufgeladen hat, ob man eine gute Elektronenoptik hat, die das Elektron zum Detektor beschleunigt, ob störende Magnet- oder elektrische Felder auftreten und wie gut man die Geometrie des

Elektronendetektors kennt. Die einzige Schwierigkeit, die bei der Bestimmung der Ionisationsenergie durch Lumineszenzmessungen auftritt, ist ein geeignetes Molekül zu finden, welches einem die Messung einer bestimmten Ionisationsenergie ermöglicht. Danach muß man den gemessenen Energiewert noch um die Bindungsenergien des Ionomers korrigieren, um die gesuchte Ionisationsenergie zu erhalten, wie es für die Werte in Tabelle 6.1 durchgeführt wurde. Dazu ist es notwendig, die Bindungsenergien in den einzelnen Potentialkurven zu kennen.

Die Abweichungen zwischen den Lumineszenz- und Photoemissionsmessungen entstehen durch die unterschiedliche Methode. Bei Lumineszenzmessungen wird Licht nachgewiesen, dessen Ein- und Ausdringtiefe in den meisten Fällen unbegrenzt ist. Sie wird an Schichten mit einer Dicke zwischen 3000 und 10000 nm durchgeführt, da hier Aufladung keine Rolle spielt, und um bei guter Isolierung der untersuchten Zentren möglichst viel Intensität zu bekommen. Das heißt, man beobachtet im wesentlichen die Eigenschaften innerhalb des Festkörpers, da die Grenzflächen nur wenig zur Lumineszenzintensität beitragen.

Photoemissionsmessungen werden, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, unter sehr streifenförmigem Einfall durchgeführt, dadurch wird die Eindringtiefe des Lichtes stark reduziert und man regt im wesentlichen oberflächennah an. Zudem muß man, um Aufladungseffekte zu minimieren, die Schichtdicke reduzieren und kann somit nur an sehr dünnen Schichten messen. Dadurch spielt die Oberfläche eine wesentliche Rolle bei der Bestimmung der Ionisationsenergien mit dieser Methode.

Die Übereinstimmung der Meßwerte mit den Werten anderer Autoren ist sehr gut und wurde bereits in den einzelnen Kapiteln diskutiert.

Die allgemeine Tendenz zeigt, daß die Lumineszenz und damit die Ionisation innerhalb des Festkörpers im Gegensatz zu der Photoemission und damit der oberflächennahen Ionisation zu höherenergetischen Ionisationsschwellen führt. Dies hat sich auch in den Messungen von Kassühlke [Kas98] gezeigt, der mit zunehmender Schichtdicke der einzelnen untersuchten Edelgasschichten höhere Ionisationsschwellen gemessen hat. Somit ist davon auszugehen, daß sich im Grenzfall dicker Photoemissionsschichten die gemessenen Ionisationsenergien den durch Lumineszenzmessungen erhaltenen zunehmend annähern, wenn die Austrittstiefe der Elektronen hoch genug ist und sich die Probe nicht auflädt.

6.2 Bestimmung von V_0

V_0 ist die Differenz zwischen Bandlücke E_G und der tatsächlichen Schwellenenergie, oberhalb der Elektronen aus dem Festkörper nachgewiesen werden können. Es gilt nach Formel 3.23

$$V_0 = E_G - E_{Th}. \quad (6.1)$$

Die V_0 -Bestimmung erfolgte bisher ausschließlich für den ${}^2P_{3/2}$ -Zustand der spin-bahnaufgespaltenen Partner, wobei man jedoch für den ${}^2P_{1/2}$ -Zustand nur geringe Abweichungen erwartet. E_G wurde als Seriengrenze der Exzitonenserien bereits von anderen Autoren bestimmt. Aus den Exzitonenserien unserer Messungen ist eine Bestimmung der Seriengrenze nur schwer möglich, da daß $n=1$ Exziton als Frenkel-Exziton nur unter Verwen-

zung einer Central Cell Correction berücksichtigt werden darf und die höheren Exzitonen nur bis maximal $n=3$ nachgewiesen werden konnten. Da die bestimmten Exzitonen jedoch in guter Übereinstimmung mit Werten der anderen Autoren sind, die die Bandlücke bestimmt haben, gehen wir davon aus, daß wir zu vergleichbaren Ergebnissen kommen würden.

Bestimmung von V_0 in eV								
Matrix	Dotierung	Zustand	Referenz V_0	E_G	Photoemission		Lumineszenz	
					E_{Th}	V_0	IP	V_0
Ne		$Ne^{+2}P_{3/2}$	1.3	21.58 ^(a)	20.7	0.9	20.9	0.68
Ne	Ar	$Ar^{+2}P_{1/2}$		16.44 ^(b)			15.97	0.47
Ne	Ar	$Ar^{+2}P_{3/2}$	1.1	16.1 ^(b)			15.59	0.51
Ne	Kr	$Kr^{+2}P_{1/2}$		15.21 ^(b)			14.61	0.60
Ne	Kr	$Kr^{+2}P_{3/2}$	1.1	14.6 ^(b)			13.92	0.68
Ne	Xe	$Xe^{+2}P_{1/2}$		13.87 ^(b)	12.8	1.1	13.45	0.42
Ne	Xe	$Xe^{+2}P_{3/2}$	1.0	12.6 ^(b)	11.5	1.1	12.15	0.45
Ar		$Ar^{+2}P_{3/2}$	0.3	14.16 ^(c)			13.98	0.18

Tabelle 6.2: Bestimmung von V_0 aus Lumineszenz- und Photoemissionsmessungen. ^(a): [SK79], ^(b): [PHS+76b], ^(c): [SSK77], Referenz: siehe Tabelle 3.6 und 3.7.

Die in Tabelle 6.2 angegebenen und berechneten V_0 -Werte zeigen in den Photoemissionsmessungen deutlich höhere Ergebnisse als für Lumineszenzmessungen. Eine Ausnahme bildet hier das Argon, in dem der referenzierte Wert aus Tabelle 3.6 nur um etwa 0.1 eV von dem von uns bestimmten Werten abweicht.

In Neon ist in den Lumineszenzmessungen eine deutliche Tendenz zu etwa 0.6 eV kleineren Werten zu erkennen, so daß man hier für $V_0=0.7$ eV erhält. Diese Tendenz zeigte sich schon in den Messungen der Doktorarbeit von Kassühlke [Kas98], der bei zunehmender Schichtdicke eine Abnahme des V_0 -Wertes beobachtete. Bei einer 40 Monolagen dicken Schicht, was einer Schichtdicke von etwa 130 nm entspricht, bestimmte er V_0 in Neon zu 1 eV [KAFF97]. Die gleiche Tendenz zeigt sich bei Lumineszenzmessungen für Dotierungen in Neon. Auch diese liegen um etwa 0.6 eV unter den in der Referenz angegebenen V_0 -Werten bei etwa $V_0=0.5$ eV.

Wir gehen davon aus, daß man, wie schon in Kapitel 6.1 angesprochen, bei Lumineszenzmessungen an Ionomeren in dicken Edelgasschichten einen Grenzwert von V_0 bestimmt. Somit bestimmt man, wie auch an unseren Photoemissionsmessungen zu sehen ist, durch Photoemission an dünnen Neon-Schichten immer kleinere Ionisationsenergien und damit größere V_0 -Werte.

Bei den V_0 -Werte von Argon für Photoemission und Lumineszenz zeigt sich eine ähnliche Tendenz. Die Änderung des Wertes ist nur erheblich kleiner als bei Neon.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden reine und dotierte Edelgasproben mit Lumineszenzmessungen und Photoemission untersucht. Voraussetzung für die Lumineszenzmessungen war die Inbetriebnahme des neuen Spex-Monochromators mit CCD-Kamera. Hierfür war es erforderlich, eine Rechnersteuerung zu entwickeln und insbesondere durch die Aufnahme von CCD-Spektren bei verschiedenen Anregungsenergien eine CCD-Spektrenserie zu messen und damit die Aufnahme von Anregungsspektren bis in den IR-Spektralbereich zu ermöglichen.

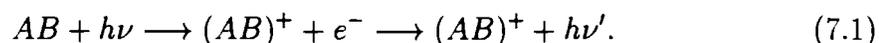
Lumineszenzmessungen

Es stehen die Messungen an Edelgas-Edelgas, Edelgas-Edelmetall und Edelgas-Deuterium Ionomeren in einer Edelgasmatrix im Vordergrund, wobei der Begriff Ionomer für ionisches Exzimer steht. An diesen Systemen gelang es durch die Aufnahme von Anregungsspektren erstmals, die Emissionen eindeutig zuzuordnen und die Ionisationsenergien einzelner Bindungspartner im Molekül ohne Nachweis von Elektronen durch Lumineszenzmessungen zu bestimmen.

Die Ergebnisse ergaben im einzelnen:

Edelgas-Edelgas Ionomere

Die Edelgas-Edelgas Ionomere repräsentieren die einfachste Art von Ionomeren. Sie bestehen aus zwei Atomen, die ein ionisches Dimer bilden, welches strahlend in seinen Grundzustand zerfällt.



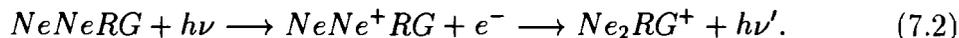
Hierbei kann die Lumineszenz entweder durch einen Ladungstransfer zwischen den beiden Bindungspartnern oder durch einen Übergang zwischen den Spin-Bahn-Partnern innerhalb eines Bindungspartners entstehen. Dies ermöglicht es, im Fall von matrixisoliertem Xenon die Spin-Bahn- und Unterniveaufspaltung direkt zu messen.

Die Emissionsenergien der Ionomere liegen je nach verwendeten Edelgasen zwischen 1.2 und 3.5 eV. Ihre Verschiebungen zur Gasphase lassen sich aus der Halbwertsbreite der Emissionen im Rahmen des Konfigurationskoordinatenmodells gut beschreiben.

Man erzeugt Ionomere durch Ionisation eines der Bindungspartner im Molekül und kann somit durch eine Korrektur mit der Bindungsenergie die Ionisationsenergie beider Spin-Bahn-Partner des isolierten Atoms in der jeweiligen Matrix bestimmen. Die bestimmten Ionisationsenergien liegen bei 15.97 Ar⁺ (²P_{1/2}), 15.59 Ar⁺ (²P_{3/2}), 14.61 Kr⁺ (²P_{1/2}), 13.92 Kr⁺ (²P_{3/2}), 13.46 Xe⁺ (²P_{1/2}) und 12.15 Xe⁺ (²P_{3/2}) für die Edelgase innerhalb einer Neonmatrix und bei 13.98 eV Ar⁺ (²P_{3/2}) für einen reinen Argonfestkörper. Entsprechend ergeben sich die Spin-Bahn-Aufspaltungen der Edelgase in einer Neonmatrix zu 0.38 eV für Argon, 0.69 eV für Krypton und 1.31 eV für Xenon.

Edelgas-Neon Ionomere

Dotiert man ein Edelgas in eine Neonmatrix erhält man Edelgas-Neon Ionomere. Bei diesen handelt es sich um ionische Trimere aus zwei Neonatomen und einem weiteren Edelgasatom. Für deren Zerfall gilt:



Dies konnte durch die Berechnung der Übergangsenergie aus den Hyperpotentialflächen, welche sich aus bekannten Potentialen der ionischen Dimere konstruieren lassen, gezeigt werden. Die Emissionsenergien liegen zwischen 2.71 (Ar in Ne) und 6.52 eV (Xe in Ne), und es treten durch die Spin-Bahn-Aufspaltung der Dotierung jeweils zwei Emissionsmaxima auf. Die große Halbwertsbreite der Emissionen ist auf den gebunden-frei-Übergang innerhalb des Neons zurückzuführen und läßt somit keine Berechnung der Verschiebung der Emission, wie bei den Edelgas-Edelgas Ionomeren, zu.

Aus der Anregung läßt sich an diesen Systemen, ähnlich wie bei den Edelgas-Edelgas Ionomeren, durch eine Korrektur der Ionisationsenergie um die Bindungsenergien innerhalb des Ionomers, die Ionisationsenergie des Neonfestkörpers bestimmen. Es ergibt sich ein Wert von 20.9 eV.

Messungen von Edelgasen mit verschiedenen dicken Neondeckschichten erlauben es, den Absorptionskoeffizienten oberhalb der Ionisationsenergie des Neons zu bestimmen. Daraus läßt sich schließen, daß die $(Ne_2RG)^+$ -Zentren ortsfest sind und sich nicht durch den Festkörper bewegen. Dies bestätigen auch Messungen an Argon in Neon, die Interferenzerscheinungen zeigen. Diese Interferenzen lassen sich durch ein schichtdicken und absorptionskoeffizienten abhängiges Reflexionsmodell, das die Lokalisierung der Zentren voraussetzt, berechnen.

D_2 in Neon zeigt ein analoges Emissionsverhalten mit einer Emissionsenergie von 5.19 eV.

Edelgas-Edelmetall Ionomere

Die Edelgas-Edelmetall Ionomere stellen eine weitere interessante Gruppe von Ionomeren dar. Sie emittieren im VUV zwischen 5.85 (Kr/Cu in Ne) und 8.1 eV (Ar/Ag in Ne). Ihre Präparation ist äußerst schwierig, daher erbrachten nur Messungen an den Systemen Argon oder Krypton gemischt mit Silber oder Kupfer in einer Neonmatrix auswertbare Ergebnisse.

Aus der Differenz der einzelnen Emissionsenergien lassen sich hier noch einmal die Spin-Bahn-Aufspaltungen von Krypton und Argon bestimmen.

Photoemissionsmessungen

Des weiteren wurden Photoemissionsmessungen an dünnen Xenonschichten und Xenon dotierten Neonmatrizen durchgeführt. Voraussetzung hierfür war die Charakterisierung eines vorhandenen Photoelektronenenergieanalysators, der sich aus einem Blendensystem zur Beschleunigung von Elektronen niedriger Energie und einer Driftstrecke zusammensetzt. Durch die Messung der Flugzeit lassen sich die kinetischen Energien der Elektronen bestimmen.

Die Charakterisierung wurde durch die Aufnahme von EDIs (Energieverteilungsbildern) möglich, in denen die Anregungsenergie über der kinetischen Energie der Elektronen aufgetragen wird. Die an den Systemen gemessenen CIS-Strukturen müssen in erster Ordnung eine Steigung von 1 aufweisen, um zu gewährleisten, daß die Charakterisierung des Energieanalysators in Ordnung ist und die Probe keine Aufladung zeigt. Ein weiterer großer Vorteil dieser Methode ist, daß man im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Photoelektronenausbeutemessungen (TEY) die Ionisationsenergien beider Spin-Bahn-Partner einzeln messen kann.

Die Messungen an Xenon zeigen, daß die Kombination unserer Auswertemethode mit der großen Breite des Valenzbandes die Photoelektronenemissionen stark verbreitern und die Bestimmung des Einsatzes dadurch nur mit einem sehr großen Fehler möglich ist. Hier konnte lediglich die Spin-Bahn-Aufspaltung mit 1.3 eV noch einmal gemessen werden.

Die Messungen von Xenon in Neon zeigen weit bessere Ergebnisse. Dies liegt bei der Bestimmung der Ionisationsenergie der Matrix selbst an der viel kleineren Breite des Valenzbandes, wodurch schärfere Emissionen entstehen, beim Xenon an der Isolation innerhalb der Neonmatrix, durch die die Bandstruktur des Xenon an die des Neons angeglichen wird und somit auch hier eine geringere Störung der Ionisationsenergie auftritt. Die an diesem System gemessenen Ionisationsenergien von 20.7 eV für Neon und 11.5 eV ($^2P_{3/2}$) für Xenon in Neon, sowie der erstmals mit Photoemission bestimmte Wert des höherenergetischen Spin-Bahn-Partners von 12.8 eV ($^2P_{1/2}$) für Xenon in Neon stimmen ausgezeichnet mit Literaturwerten überein.

Vergleich der Methoden

Ein Vergleich der Ergebnisse für die Ionisationsenergien der Lumineszenz- und Photoemissionsmessungen läßt den Schluß zu, daß man mit der Photoemission als oberflächenempfindlicher Untersuchungsmethode nur Oberflächenionisationsenergien messen kann, während man bei Lumineszenzmessungen die Volumenionisationsenergien bestimmt. Dies verdeutlicht ein Vergleich der Ergebnisse beider Untersuchungsmethoden. Der bestimmte V_0 Wert ist bei den Lumineszenzmessungen von Dotierungen in einer Neonmatrix mit 0.5 eV etwa 0.6 eV kleiner als der aus Photoemissionsmessungen erhaltene Wert. Diese Tendenz zeigt sich auch bei Messungen in einem reinen Neonfestkörper. Der V_0 -Wert von einem reinen Argonfestkörper ist viel kleiner, zeigt aber auch die gleiche Tendenz.

Wir gehen davon aus, daß der aus Lumineszenzmessungen gewonnene V_0 -Wert eine untere Grenze für die Photoemission bei idealen Bedingungen darstellt. Doch die idealen Bedingungen, wie dicke Proben und keine Aufladung, die man braucht um die Lumineszenzergebnisse mit Photoemission nachzumessen, widersprechen sich.

Ausblick

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen ist ein interessanter neuer Weg aufgezeigt Ionisationsschwellen und V_0 -Werte zu bestimmen. Da uns nun zwei Möglichkeiten offen stehen dies zu tun, sollte man zukünftig die verbleibenden Dotierungen in Neon mit Photoemission und das Verhalten neuartiger Ionen in Neon oder anderen Matrizen mit beiden Methoden studieren. Dabei sollte insbesondere der Ionisationsprozeß und die Wechselwirkung mit unterschiedlichen Matrizen im Vordergrund stehen.

Anhang

A Berechnung der Interferenzbedingung

Die Strahlung von einem Leuchtzentrum in einem Edelgasfestkörper kann direkt oder über eine Reflexion an der Probenunterlage zum Beobachter gelangen. Zur Bestimmung der Interferenzbedingung für ein einzelnes leuchtendes Zentrum in einer Matrix der Dicke d , welches sich in der Tiefe x unter der Oberfläche befindet betrachte man Abbildung A.1. Hier wird davon ausgegangen, daß ein Beobachter unter dem Winkel α auf die Probe schaut.

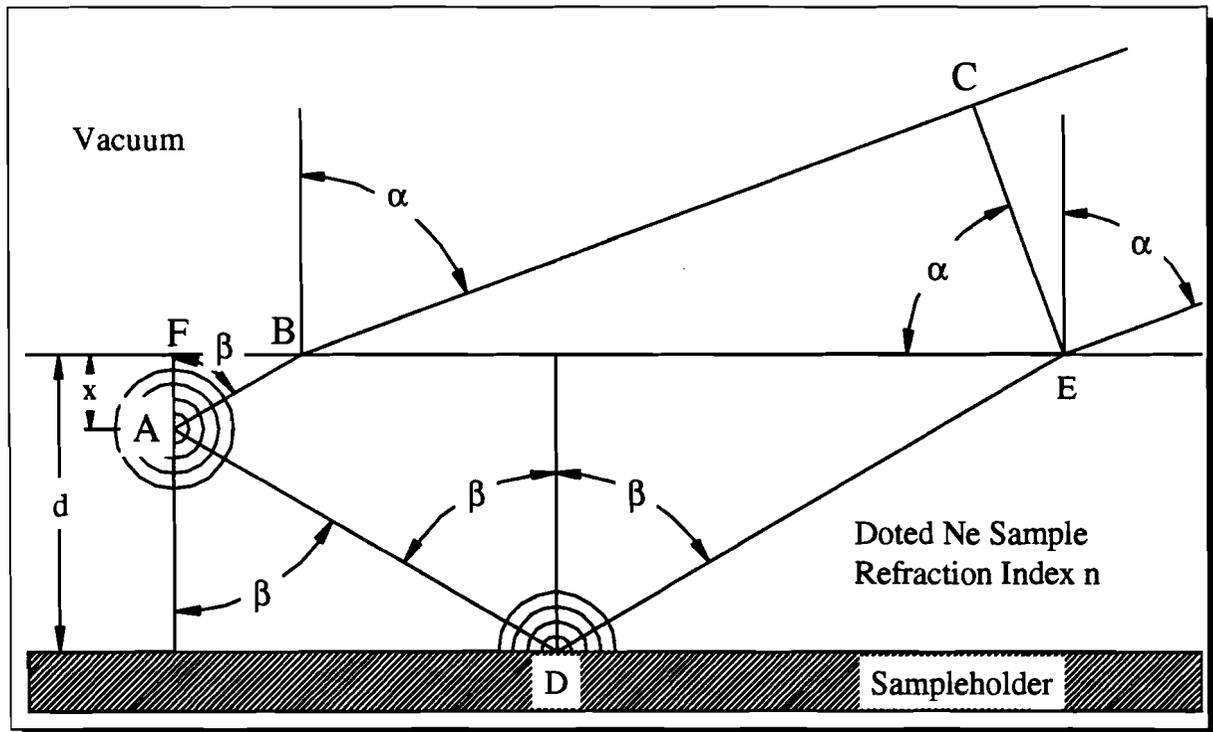


Abbildung A.1: Schematische Darstellung des Lichtweges bei der Interferenz.

Es ist notwendig, die Lichtwegdifferenz der interferierenden Strahlen zu berechnen. Dabei ist der Brechungsindex n von der aufgedampften Schicht zu beachten. Somit ergibt sich für den Lichtwegunterschied

$$\Delta S = n\overline{AD} + n\overline{DE} - n\overline{AB} - \overline{BC}. \quad (\text{A.1})$$

Mit

$$\overline{AD} = \frac{d-x}{\cos\beta}, \quad \overline{DE} = \frac{d}{\cos\beta}, \quad \overline{AB} = \frac{x}{\cos\beta}, \quad \overline{BC} = 2(d-x)\tan\beta\sin\alpha \quad (\text{A.2})$$

und dem Brechungsgesetz

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}, \quad (\text{A.3})$$

folgt daraus

$$\Delta S = 2(d - x)\sqrt{n^2 - \sin^2\alpha}. \quad (\text{A.4})$$

dies entspricht für $x=0$ dem Brechungsgesetz für dünne Schichten [AF88], welches zur Bestimmung der Schichtdicke aus den Interferenzen beim Aufdampfen benutzt wird. Betrachtet man das Interferenzschema in Abbildung A.1, so stellt man des weiteren fest, daß man bei Reflexion des Lichtes am Probenhalter einen Phasensprung von π beachten muß. Somit erhält man als Interferenzbedingung bei einer Ausgangsintensität I_0

$$I = I_0 + I_0 \sin\left(\frac{2\pi\Delta S}{\lambda} + \frac{3\pi}{2}\right). \quad (\text{A.5})$$

Dabei wird im letzten Term der Sinusfunktion die Phasenverschiebung mit berücksichtigt.

B Berechnung der Energieverteilungsbilder (EDI)

Zur Berechnung der Energieverteilungsbilder (EDI) ist es notwendig, die gemessenen Flugzeiten in kinetische Energien umzurechnen. Dazu muß man als erstes den Aufbau des Elektronenspektrometers betrachten. Es besteht aus einem Blendensystem von vier zur Probe parallelen Platten, die konstanten Abstand haben und dazu dienen, ein möglichst homogenes Feld zu erzeugen. Ein Spannungsteiler ermöglicht es, an die Linsenelemente eine variable Spannung anzulegen, welche vom ersten zum vierten Linsenelement von einem Viertel der angelegten Spannung auf den vollen Wert ansteigt. Hierbei dient der Probenhalter als Massegegenstück zum ersten Element. Hinter dem letzten Linsenelement folgt eine abgeschirmte Driftstrecke, welche ursprünglich für TOF-Messungen verwendet wurde. Zur Berechnung muß man die Zeit bestimmen, die ein mit einer kinetischen Energie E_{kin} von der Probe startendes Elektron benötigt, um unter Beschleunigung mit einer festen Spannung bis zum Channelplate zu gelangen. Die dazu benötigte Physik findet sich in Anhang B.1. Auf diese Weise kann man berechnen, wie lange ein Elektron braucht, um bei einer bestimmten kinetischen Energie die Flugstrecke zu durchlaufen. Viel interessanter ist jedoch die Frage, wieviel kinetische Energie ein Elektron hat, das zu einer bestimmten Zeit nachgewiesen wurde. Diese Frage läßt sich am einfachsten durch die numerische Umkehrung der obigen Rechnung beantworten. Es wurde ein Rechnerprogramm entwickelt, das mit Hilfe der Kanaleichung des MCAs, der Lage des Streulichtmaximums und aller Längen- und Spannungsangaben eine Eichentabelle für die Umrechnung von Kanälen in kinetische Energien berechnet. Nun muß nur noch die Anregungswellenlänge mit dem bekannten Konvertierungsfaktor in eine Energie umgerechnet und das Spektrum unter Berücksichtigung der Normierung (Kapitel B.2) der Intensitäten in geeigneter Weise dargestellt werden.

B.1 Berechnung der Elektronenflugzeit und -geschwindigkeit

Für die Flugzeit eines Elektrons mit der Elementarladung e und der Masse m , welches mit der Anfangsgeschwindigkeit v_0 parallel in ein homogenes elektrisches Feld zwischen zwei Platten mit dem Abstand d und der Potentialdifferenz U eintritt, erhält man ausgehend von:

$$s = \frac{1}{2}at^2 + v_0t, \quad (\text{B.1})$$

$$t = \pm \sqrt{\left(\frac{v_0}{a}\right)^2 + \frac{2d}{a}} - \frac{v_0}{a}. \quad (\text{B.2})$$

Dabei ist die negative Lösung physikalisch nicht relevant, da es keine negativen Flugzeiten gibt. Die Beschleunigung a errechnet sich aus der elektrischen Feldstärke für zwei parallele Platten $E = \frac{U}{d}$ in Kombination mit der Kraft $F = eE$, die auf ein Teilchen mit der Elementarladung e vom elektrischen Feld E ausgeübt wird:

$$a = \frac{eU}{md}. \quad (\text{B.3})$$

Nun muß nur noch die Geschwindigkeit am Ende der Beschleunigungsstrecke bestimmt werden. Hierfür erhält man unter Verwendung der oben angegebenen Parameter:

$$v = v_0 + a \cdot t. \quad (\text{B.4})$$

Für den Sonderfall, daß keine Beschleunigung bei einer Anfangsgeschwindigkeit v_0 stattfindet, wie zum Beispiel ohne angelegte Spannung zwischen den Platten oder in einer Driftstrecke, gilt:

$$t = \frac{d}{v_0} \quad (\text{B.5})$$

$$v = v_0. \quad (\text{B.6})$$

Hieraus lassen sich die relevanten Flugzeiten für unser 4 elementiges Blendensystem mit Driftstrecke bei einer gegebenen kinetischen Anfangsenergie $E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$ berechnen. Dafür steht ein in LabVIEW geschriebenes Programm zur Verfügung. Mit Hilfe eines numerischen Verfahrens kann rückwärts die kinetische Energie aus der Flugzeit berechnet werden.

B.2 Normierung

Da wir die Intensität in Abhängigkeit der Zeit aufnehmen, muß bei der Umrechnung in kinetische Energie (EDCs) eine Umnormierung durchgeführt werden. Es gilt:

$$\frac{dI}{dE} = \frac{dI}{dt} \frac{dt}{dE} \quad (\text{B.7})$$

und

$$E = \frac{1}{2}mv^2. \quad (\text{B.8})$$

Ersetzt man v durch $\frac{s}{t}$ und differenziert man dies nach t , erhält man:

$$\frac{dE}{dt} \sim t^{-3} \quad (\text{B.9})$$

umgestellt

$$\frac{dt}{dE} \sim t^3 \quad (\text{B.10})$$

und somit folgt als Normierung

$$\frac{dI}{dE} \sim \frac{dI}{dt} t^3 \quad (\text{B.11})$$

Dies bedeutet, die Intensitäten müssen mit einem Faktor t^3 multipliziert werden, um sie auf kinetische Energiewerte zu normieren [Alb93].

C Bestimmung der Halbwertsbreite der Wellenfunktion ψ_0 eines harmonischen Oszillators aus der Breite des tiefsten Energieniveaus E_0

Theoretische Potentialkurven erlauben es, mit Hilfe der Schwingungsfrequenz ω_e die Breite der Wellenfunktion vom Ausgangszustand und damit die Verbreiterung der Emission bei strahlendem Zerfall in ein tiefer liegendes Energieniveau abzuschätzen. Dies ist insbesondere bei gebunden-frei-Übergängen von Interesse, da hier durch den repulsiven Ast des tiefer liegenden Energieniveaus die Breite der Emissionsbande extrem vergrößert wird. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung C.1 die ersten beiden Wellenfunktionen eines harmonischen Oszillators dargestellt.

Im ersten Schritt berechnen wir die Breite des untersten Energieniveaus $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ des harmonischen Oszillators. Für die potentielle Energie des Oszillators gilt:

$$E_p = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \quad (\text{C.1})$$

Hier ist $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ die Kreisfrequenz des Oszillators, m die Masse und x die Auslenkung aus der Nulllage. Setzt man dies mit der Lage des untersten Energieniveaus gleich, erhält man:

$$E_p = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (\text{C.2})$$

Hieraus ergibt sich in klassischer Näherung für die Auslenkung x_{E_0} aus der Nullpunktslage des untersten Energieniveaus E_0 :

$$x_{E_0} = \frac{1}{a} \quad \text{mit} \quad a^2 = \frac{m\omega}{\hbar}. \quad (\text{C.3})$$

Zur Bestimmung der Halbwertsbreite der Wellenfunktion

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{a}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{a^2 x^2}{2}} \quad (\text{C.4})$$

muß diese auf die Hälfte Ihres Maximalwertes $\psi_0(x)$ abgefallen sein. Somit gilt:

$$\psi_0(x) = \frac{1}{2} \psi_0(0) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a}{\sqrt{\pi}}}. \quad (\text{C.5})$$

Hieraus ergibt sich nach trivialer Auflösung für die Auslenkung aus der Nullpunktlage x_{ψ_0} , welches der halben Halbwertsbreite entspricht:

$$x_{\psi_0} = \frac{1}{a} \sqrt{2 \ln 2}. \quad (\text{C.6})$$

Somit gilt für die Berechnung der Halbwertsbreite der Wellenfunktion ψ_0 eines harmonischen Oszillators aus der Breite des tiefsten Energieniveaus $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$

$$FWHM_{\psi_0} = \frac{x_{\psi_0}}{x_{E_0}} FWHM_{E_0} = \sqrt{2 \ln 2} FWHM_{E_0}. \quad (\text{C.7})$$

Dies bedeutet, daß die Halbwertsbreite der Wellenfunktion ψ_0 etwa um $\sqrt{2 \ln 2}$ größer ist als die Breite des Potentials bei der Energie E_0 .

Die zur Berechnung benötigten Potentiale und Energieniveaus stehen in vielen Quellen z.B. [AF90].

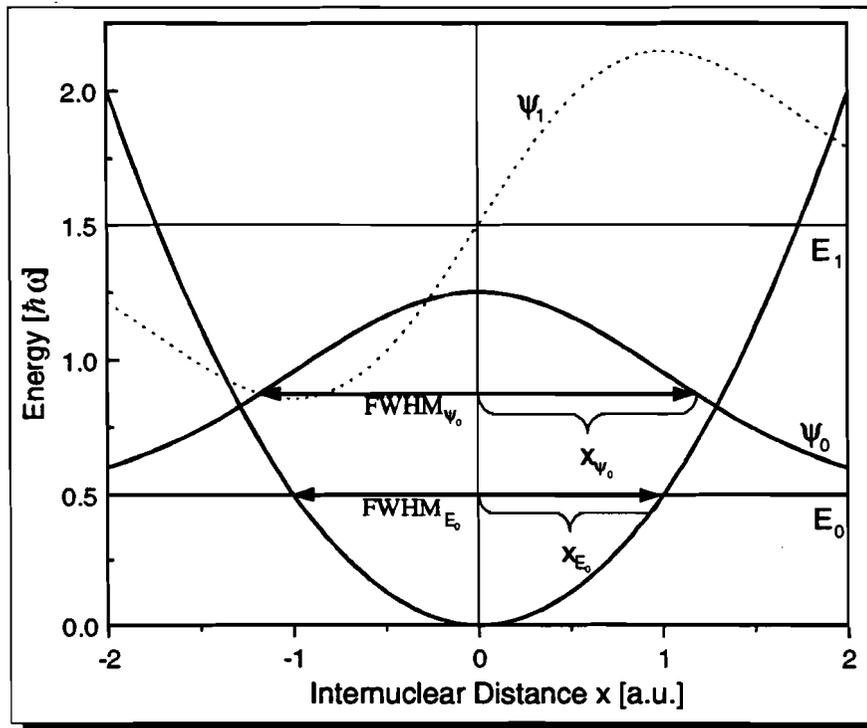


Abbildung C.1: Darstellung des unteren Potentials eines harmonischen Oszillators. Bezeichnungen siehe Text.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des HIGITI-Experiments.	4
2.2	Direktes Spektrum am HIGITI-Experiment.	7
2.3	Schematische Darstellung der Licht- und Elektronenwege in der Probenkammer.	10
2.4	Bild des Photoelektronenspektrometers.	11
2.5	Schematische Darstellung eines Microchannelplates.	12
2.6	Schematische Darstellung eines EDI.	15
2.7	Schematische Darstellung der Nachweiselektronik.	16
2.8	Schematische Darstellung des Gaseinlaßsystems.	19
2.9	Aufbau des Elektronenstrahlverdampfers.	20
2.10	Schematische Zeichnung des verwendeten Probenhalters.	22
3.1	Brechungsindex n von Edelgasfestkörpern bei $T=4$ K nach [Kra92].	29
3.2	Abhängigkeit des Brechungsindex n für Edelgasfestkörper von der Präparationstemperatur nach [SK74].	30
3.3	Optische Dichte von Neon bei $T=6$ K nach [SK79].	31
3.4	Photoelektronenausbeute von jeweils 1% Argon, Krypton und Xenon in Neon.	36
3.5	Konfigurationskoordinatenmodell.	37
3.6	Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Argon, Krypton und Xenon.	41
3.7	Vergleich der Energieniveauschemata von einem Isolator, einem Metall und einem Elektronenenergieanalysator.	44
3.8	Austrittstiefe von Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie [EK85].	46
3.9	Ionisations- und Zerfallsschema von Ionomeren, dargestellt ohne Spin-Bahn-Aufspaltung.	48
3.10	Gasphasenpotentiale von Ne_2 $^1\Sigma_g^+$ und Ne_2 $^2\Sigma_u^+$	51
3.11	Potentialschema von $(\text{NeXe})^+$	55
3.12	Potentialschema von $(\text{ArXe})^+$	55
3.13	Potentialschema von $(\text{KrXe})^+$	56

3.14	Potentialschema der NeH und NeH^+	57
4.1	Emissionen von je 0.3% Argon/Xenon in Neon sowie 0.05% Krypton/Xenon in Neon.	59
4.2	Emissions- und Anregungsspektren von Argon/Xenon in Neon.	61
4.3	Emissions- und Anregungsspektren von Krypton/Xenon in Neon.	61
4.4	Ir-Emissionen von je 0.3% Xenon in Neon, Argon/Xenon in Neon und Xenon in Argon.	62
4.5	CCD-Anregungsscan von 0.3% Argon/Xenon in Neon.	63
4.6	Anregungsspektren der Ir-Emissionen von Xenon in Ne aus Abbildung 4.4.	64
4.7	Anregungsspektren der Ir-Emissionen von Xenon in Argon aus Abbildung 4.4.	64
4.8	Anregungsspektren der Ir-Emissionen von Argon/Xenon in Neon aus Abbildung 4.4.	66
4.9	Ir-Emissionen und Anregungsspektren von je 0.05% Krypton/Xenon in Neon.	67
4.10	Bestimmung der Ionisationsenergien von Dotierungen in einer Neonmatrix.	68
4.11	Bestimmung der Ionisationsenergie einer Argonmatrix.	70
4.12	Ionomeremissionen von Argon, Krypton und Xenon in Neon.	83
4.13	Anregungsspektrum der Emissionen aus Abbildung 4.12.	83
4.14	Abschätzung der Halbwertsbreite der Emissionen anhand der Neonmolekülpotentiale im ionischen- und Grundzustand.	85
4.15	Potentialflächen von $(\text{Ne}_2\text{Xe})^+$	86
4.16	Bestimmung der Ionisationsenergie einer Neonmatrix.	89
4.17	Interferenzstruktur einer Messung von Argon in einer Neonmatrix.	91
4.18	Intensität von zwei unterschiedlichen Emissionen bei 22.14 eV Anregungsenergie in Abhängigkeit der Deckschichtdicke von Neon auf Krypton.	93
4.19	Verhalten der theoretischen Interferenzkurven bei Variation der Parameter.	96
4.20	Vergleich der Interferenzstrukturen der Emissionen von Argon in Neon bei 4.2 K mit einer theoretischen Anpassung.	97
4.21	Emissions- und Anregungsspektrum von D_2 in Neon.	98
4.22	Emissions- und Anregungsspektren von Argon/Silber in Neon.	101
4.23	Emissions- und Anregungsspektrum von Argon/Kupfer in Neon.	102

4.24	Emissions- und Anregungsspektren von Krypton/Silber in Neon.	102
4.25	Emissions- und Anregungsspektren von Krypton/Kupfer in Neon.	103
5.1	Photoemissionsmessungen an reinem Xenon mit 8 V Zugspannung.	109
5.2	Photoemissionsmessungen an reinem Xenon ohne Zugspannung.	110
5.3	Photoelektronen-Ionisationsspektrum von reinem Xenon.	111
5.4	Photoemissionsmessungen an 1% Xenon in Neon.	113
5.5	Photoemissionsmessungen mit Zugspannung an Xenon in Neon.	114
5.6	Photoemissionsmessungen ohne Zugspannung an Xenon in Neon.	115
5.7	Photoelektronen-Yield Spektrum von Xenon in Neon.	116
5.8	Ionisationsspektrum von Xenon in Neon.	117
5.9	Schematische Darstellung des Energieübertrags eines Exzitons an ein Gold- elektron.	119
5.10	EDCs von Xenon in Neon mit einer Anregungsenergie gleich der Exzito- nenenergie.	120
A.1	Schematische Darstellung des Lichtweges bei der Interferenz.	128
C.1	Darstellung des unteren Potentials eines harmonischen Oszillators.	132

Tabellenverzeichnis

2.1	Technische Daten des Primärmonochromators.	6
2.2	Transmissionsbereiche von Filtern.	6
2.3	Technische Daten der Sekundärmonochromatoren.	8
2.4	Reinheit der verwendeten Edelgase und deren Verunreinigungen.	19
2.5	Schmelztemperatur, Siedetemperatur und Reinheit der verwendeten Metalle.	21
3.1	Einige Eigenschaften atomarer Edelgase.	25
3.2	Atomare Polarisierbarkeit der Edelgase und ihrer Ionen.	26
3.3	Eigenschaften reiner Edelgasfestkörper.	28
3.4	Exzitonenenergien reiner Edelgasfestkörper aus [SKJ85].	33
3.5	Exzitonenenergien edelgasdotierter Neonfestkörper.	34
3.6	Schwellen und Ionisationsenergien von reinen Edelgasmatrizen.	34
3.7	Schwellen und Ionisationsenergien von dotierten Edelgasmatrizen.	35
3.8	Van der Waals-Minima der Grundzustandspotentiale.	50
3.9	Grundzustandspotential ${}^1\Sigma_g^+$ von Ne_2 nach [CS74].	52
3.10	Potentialparameter des Ne_2^+ -Ionomers im Zustand ${}^2\Sigma_u^+$	53
3.11	Parameter zur Berechnung der Potentialkurven der Edelgas-Edelgas Ionomere.	53
4.1	Emissionsenergien verschiedener Dotierungen in Neon- und Argonmatrizen.	67
4.2	Schwellenenergie E_{Th} von Argon, Krypton und Xenon in einer Neonmatrix.	71
4.3	Schwellenenergie E_{Th} von Argon.	71
4.4	Spin-Bahn-Aufspaltung E_{SO} von Xenon in einer Neonmatrix.	72
4.5	Spin-Bahn-Aufspaltung E_{SO} von Xenon in einer Argonmatrix.	73
4.6	Spin-Bahn-Aufspaltung E_{SO} von Dotierungen in Argon- und Neonmatrizen.	73
4.7	Unterniveaufspaltung von Dotierungen in Argon- und Neonmatrizen. . .	73
4.8	Gasphasenemissionsenergien theoretisch nach a: [HM85] b: [HHS92], gemessen von c: [TYF75] und d: [Fri59].	74
4.9	Vergleich der Emissionsenergien von Gasphasenrechnungen mit unseren Messungen in der Matrix.	75

4.10	Vergleich der aus Messungen berechneten Werte für der Ionisationsenergien und der Spin-Bahn-Aufspaltung der Dotierungen mit denen anderer Autoren.	76
4.11	Vergleich der gemessenen Spin-Bahn- und Unterniveaueaufspaltungen mit theoretischen Gasphasenwerten von Hausamann et al. [HM85].	78
4.12	Berechnete Dipolmomente für $(\text{NeXe})^+$, $(\text{ArXe})^+$ und $(\text{KrXe})^+$.	79
4.13	Polarisationsverschiebungen ΔE_{pol} der Molekülemissionen durch die Matrix.	80
4.14	Gesamtverschiebung der infraroten Molekülemissionen durch die Matrix.	81
4.15	Gesamtverschiebung der hochenergetischeren Molekülemissionen durch die Neonmatrix.	82
4.16	Emissionsenergien E_{emi} , Halbwertsbreiten FWHM und Aufspaltung der Emissionen ΔE von verschiedenen Edelgasen in Neon.	84
4.17	Vergleich von gerechneten Gasphasenemissionen mit der Messung von Neonionomeren.	88
4.18	Gemessene Schwellenenergie E_{Th} der Neonionomere in einer Neonmatrix.	89
4.19	Schwellenenergie E_{Th} einer Neonmatrix.	90
4.20	Gasphasenemissionsenergien von $(\text{Ne}_2\text{D})^+$.	99
4.21	Schwellenenergie E_{Th} einer Neonmatrix aus Neon-Deuterium Ionomeren.	99
4.22	Abgeschätzte Emissionsenergien verschiedener Edelgas-Edelmetall Dotierungen in einer Neonmatrix.	104
4.23	Gemessene Emissionsenergien verschiedener Edelgas-Edelmetall Dotierungen in einer Neonmatrix.	105
4.24	Vergleich der abgeschätzten Emissionsenergien mit den gemessenen Emissionsenergien.	105
4.25	Ionisationsenergie und Spin-Bahn-Aufspaltung verschiedener Edelgas-Edelmetall Dotierungen in einer Neonmatrix.	105
4.26	Gasphasenemissionsenergien von $(\text{Ne}_2\text{RG})^+$.	107
5.1	Vergleich der Ergebnisse aus Photoemissionsmessungen an Xenon in Neon mit Literaturwerten.	118
5.2	Vergleich der Ergebnisse aus Photoemissionsmessungen an Neon mit Literaturwerten.	118
5.3	Bestimmung der kinetischen Energie nach Ionisation des Xenons in Neon durch das a-STE Zentrum.	121
6.1	Vergleich der Ionisationsenergien aus Lumineszenz- und Photoemissionsmessungen mit Literaturwerten.	122
6.2	Bestimmung von V_0 aus Lumineszenz- und Photoemissionsmessungen.	124

Literatur

- [ABB⁺88] R. Ahlrichs, H. J. Böhm, S. Brode, K. T. Tang und J. P. Toennies: *Interaction potentials for alkali ion-rare gas and halogen ion-rare gas systems*. J. Chem. Phys. **88**, 6290 (1988).
- [ABF70] N. G. Adams, D. K. Bohme und E. E. Ferguson: *Reactions of He₂⁺, Ne₂⁺, Ar₂⁺, and Rare-Gas Hydride Ions with Hydrogen at 200°K*. J. Chem. Phys. **52**, 5101 (1970).
- [ACDK84] R. A. Aziz, S. S. Cohen, H. Dubost und M. L. Klein: *Inert Gases: Potential Dynamics, and Energytransfer in Doped Crystals*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1984).
- [AD83a] R. A. Aziz und A. van Dalen: *Comparison of the predictions of literature intermolecular potentials for Ar-Xe and Kr-Xe with experiment: two new potentials*. J. Chem. Phys. **78**, 2402 (1983).
- [AD83b] R. A. Aziz und A. van Dalen: *An improved potential for Ar-Kr*. J. Chem. Phys. **78**, 2413 (1983).
- [AF88] M. Alonso und E. J. Finn: *Physik*. Addison-Wesley (Deutschland) GmbH, Bonn, 2 Auflage (1988).
- [AF90] M. Alonso und E. J. Finn: *Quantenphysik*. Addison-Wesley (Deutschland) GmbH, Bonn, 2 Auflage (1990).
- [Alb93] C. Alberti: *Bau eines „Time of Flight“ Spektrometers zur Messung von Ionisationsenergien in Edelgasmatrizen*. Diplomarbeit, Universität Hamburg (1993).
- [AS86] R. A. Aziz und M.J. Slaman: *On the Xe-Xe potential energy curve and related properties*. Mol. Phys. **57**, 825 (1986).
- [AS89] R. A. Aziz und M.J. Slaman: *The Ne-Ne interatomic potential revisited*. Chem. Phys. **130**, 187 (1989).
- [BA88] D. A. Barrow und R. A. Aziz: *The neon-argon potential revisited*. J. Chem. Phys. **89**, 6189 (1988).
- [Bal65] G. Baldini: *Trapped Excitons in Dilute Rare-Gas Alloys*. Phys. Rev. A **137**, 508 (1965).
- [Bal72] J. M. Ballantyne: *Effect of Phonon Energy Loss on Photoemissive Yield near threshold*. Phys. Rev. B **6**, 1436 (1972).
- [BGS87] J. Bahrtdt, P. Gürtler und N. Schwentner: *Triplet states of CO trapped in rare gas crystals*. J. Chem. Phys. **86**, 6108 (1987).

- [BMGAJG81] A. Bideau-Mehu, Y. Guern, R. Abjean und A. Johannin-Gilles: *Measurement of refractive indexes of Neon, Argon, Krypton and Xenon in the 253.7-140.4 nm wavelength range and estimated oscillator strengths of the resonance lines.* J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **25**, 395 (1981).
- [BSA88] D. A. Barrow, M. J. Slaman und R. A. Aziz: *Simple accurate potentials for Ne-Kr and Xe-Ne.* J. Chem. Phys. **91**, 6348 (1988).
- [CLS75] P. G. Le Comber, R. J. Loveland und W. E. Spear: *Hole transport in the rare-gas solids Ne, Ar, Kr, and Xe.* Phys. Rev. B **11**, 3124 (1975).
- [CS74] J. S. Cohen und B. Schneider: *Ground and excited states of Ne₂ and Ne₂⁺. I. Potential curves with and without spin-orbit coupling.* J. Chem. Phys. **61**, 3230 (1974).
- [Cur74] D. Curie: *Absorption and Emission Spectra*, in Optical Properties of Ions in Solids. Editet by Nato ASI Series B: Physics Vol. B8 B. Di Bartolo, Plenum Press, New York (1974).
- [DAMA89] A. K. Dham, A. R. Allnatt, W. J. Meath und R. A. Aziz: *The Kr-Kr energy curve and related physical properties: the XC and HFD-B potential model.* Mol. Phys. **67**, 1291 (1989).
- [DK69] S. D. Druger und R. S. Knox: *Theory of Trapped-Hole Centers in Rare-Gas Solids.* J. Chem. Phys. **50**, 3143 (1969).
- [Ein06] A. Einstein: *Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption.* Ann. d. Phys. **20**, 199 (1906).
- [Ein09] A. Einstein: *Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems.* Phys. Z. **10**, 185 (1909).
- [EK85] G. Ertel und J. Küppers: *Low energy electrons and surface chemistry.* VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985).
- [FA86] M. E. Fajardo und V. A. Apkarian: *Cooperative photoabsorption induced charge transfer reaction dynamics in rare gas solids. I. Photodynamics.* J. Chem. Phys. **85**, 5660 (1986).
- [FAK98] P. Feuler, P. Averkamp und B. Kassühlke: *Spectroscopy of near-threshold electrons from surfaces.* Appl. Phys. A **67**, 657 (1998).
- [Fan45] H. Y. Fan: *Theory of Photoelectric Emission from Metals.* Phys. Rev. **68**, 43 (1945).
- [Fow68] W. B. Fowler: *Physics of Colored Centers.* Academic Press, London (1968).
- [Fri59] W. von Friedl: *Krypton-Xenon-Banden.* Z. Naturforsch. **14a**, 848 (1959).

- [FSB72] I. Y. Fugol, E. V. Savchenko und A. G. Belov: *Luminescence of solid neon*. JETP Lett. **16**, 172 (1972).
- [FSF67] F. C. Fehsenfeld, A. L. Schmeltekopf und E. E. Ferguson: *Thermal-Energy Ion-Neutral Reaction Rates. VII. Some Hydrogen-Atom Abstraction Reactions*. J. Chem. Phys. **46**, 2802 (1967).
- [Fug78] I. Y. Fugol: *Excitons in rare-gas crystals*. Adv. Phys. **27**, 1 (1978).
- [Fug88] I. Y. Fugol: *Free and self-trapped excitons in cryocrystals: kinetics and relaxation processes*. Adv. Phys. **37**, 1 (1988).
- [Gür84] P. Gürtler: *Ausbau der Fächer B/C und Miniwiggler W3*. Hasylab Jahresbericht (1984).
- [Gür86] P. Gürtler: *Erste Messungen am Miniwiggler-Strahl*. Hasylab Jahresbericht (1986).
- [Hal88] W. Hallwachs: *Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*. Ann. Phys. **33**, 303 (1888).
- [Her87] H. Hertz: *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung*. Ann. Phys. **31**, 983 (1887).
- [Her50] G. Herzberg: *Spectra of Diatomic Molecules*. van Nostrand Reinhold Comp. Inc (1950).
- [HG94] M. Henzler und W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner, Stuttgart, 2. Auflage (1994).
- [HH79] K.P. Huber und G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company, New York (1979).
- [HHS92] A. P. Hickman, D. L. Huestis und R. P. Saxon: *Interatomic potentials of excited states of XeHe and XeAr*. J. Chem. Phys. **96**, 2099 (1992).
- [HM85] D. Hausamann und H. Morgner: *The heteronuclear rare gas ions. A simple model for the determination of the potential curves*. Molecular Physics **54**, 1085 (1985).
- [HS80] U. Hahn und N. Schwentner: *Radiative and Nonradiative Livetimes in Excited States of Ar, Kr and Xe Atoms in a Neon Matrix*. Chem. Phys. **48**, 53 (1980).
- [HSZ78] U. Hahn, N. Schwentner und G. Zimmerer: *A System for Time and Energy resolved VUV Luminescence Spectroscopy using Synchrotron Radiation for Excitation*. Nuc. Instr. Meth. **152**, 261 (1978).

- [HW98] H. Haken und H. C. Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage (1998).
- [JPE⁺86] H. Jara, H. Pummer, H. Egger, M. Shahidi und C. K. Rhodes: *Interaction of rare-gas-halide excimers with simple cryogenic liquids*. Phys. Rev. B **34**, 7534 (1986).
- [KAFF97] B. Kassühlke, P. Averkamp, S. Frigo und P. Feuler: *Comparative study of K-shell exciton series in condensed neon and nitrogen by electron time-of-flight*. Phys. Rev. B **55**, 10854 (1997).
- [Kan62] E. O. Kane: *Theory of photoelectric Emission from Semiconductors*. Phys. Rev. **127**, 131 (1962).
- [Kas98] B. Kassühlke: *Elektronische Struktur von Adsorbaten und Kondensaten untersucht mit zweidimensionaler Elektronen-Flugzeitspektroskopie*. Doktorarbeit, Technische Universität München (1998).
- [Kit96] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 7. Auflage (1996).
- [KL77] P. Korpiu und E. Lüscher: *Thermal and elastic properties at low pressures*. in KV77 (1977).
- [KL99] S. T. Kim und J. S. Lee: *Ab initio study of He₂H⁺ and Ne₂H⁺: Accurate structure and energetics*. J. Chem. Phys. **110**, 4413 (1999).
- [Kra92] M. Kraas: *VUV-Matrixisolationsspektroskopie an Edelgashydriden und -deuteriden in Edelgasmatrizen*. Doktorarbeit, Universität Hamburg (1992).
- [Kra94] T. Kracht: *SPECTRA-A Program Package for the Analysis and Presentation of Data, Version 3.0*. Technische Notiz DESY HASYLAB 94-01 (1994).
- [KV76] M. L. Klein und J. A. Venadles: *Rare Gas Solids, Volume I*. Academic Press, London (1976).
- [KV77] M. L. Klein und J. A. Venadles: *Rare Gas Solids, Volume II*. Academic Press, London (1977).
- [Laa92] W. Laasch: *Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Ar-, Kr- und Xe-dotierten Edelgasmatrizen*. Doktorarbeit, Universität Hamburg (1992).
- [Lax52] M. Lax: *The Franck-Condon Principle and Its Application to Crystals*. J. Chem. Phys. **20**, 1752 (1952).

- [Lie92] A. Liebsch: *Photoelektronen-Spektroskopie*. In: *23. IFF-Ferienkurs: Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie*, Seite 10.1. Forschungszentrum Jülich GmbH (1992).
- [Mar59] J. J. Markham: *Interaction of Normal Modes with Electron Traps*. *Rev. Mod. Phys.* **31**, 956 (1959).
- [MBB+81] P. Millet, A. M. Barrie, A. Birot, H. Brunet, H. Dijols, J. Galy und Y. Salamero: *Kinetic study of (ArKr)⁺ and (ArXe)⁺ heteronuclear ion emissions*. *J. Phys. B* **14**, 459 (1981).
- [MF93] E. J. Mansky und M. R. Flannery: *Empirical and semiempirical interaction potentials for rare gas-rare gas and rare gas-halide systems*. *J. Chem. Phys.* **99**, 1962 (1993).
- [Moe96] S. Moeller: *Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie an ionischen Alkali-Edelgas-Excimeren in Edelgasmatrizen*. Doktorarbeit, Universität Hamburg (1996).
- [Moo71] C. E. Moore: *Atomic Energy Levels*. National Bureau of Standards 467, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C. (1971).
- [ORJ+75] Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, V. Saile, N. Schwentner, E. E. Koch, M. Skibowski und W. Steinmann: *Photoemission from doped solid rare gases*. *J. Chem. Phys.* **62**, 650 (1975).
- [PD82] S. T. Pratt und P. M. Dehmer: *Photoionization of the neon-rare gas dimers NeAr, NeKr, and NeXe*. *J. Chem. Phys.* **76**, 3433 (1982).
- [Pey65] S. Peyerimhoff: *Hartree-Fock-Roothaan Wavefunctions, Potential Curves, and Charge-Density Contours for HeH⁺ (X¹Σ⁺)*. *J. Chem. Phys.* **43**, 998 (1965).
- [PHS+76a] D. Pudewill, F.-J. Himpsel, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski und E. E. Koch: *Excitons in Pure and Doped Solid Neon*. *phys. state. sol.* **74**, 485 (1976).
- [PHS+76b] D. Pudewill, F.-J. Himpsel, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski, E. E. Koch und J. Jortner: *Exciton dynamics in solid neon*. *J. Chem. Phys.* **65**, 5226 (1976).
- [PRS70] R. E. Packard, F. Reif und C. M. Surko: *Ultraviolet Emission Spectra of Electron-Excited Solid and Liquid Neon*. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1435 (1970).
- [PTL+98] I. D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, Y. Li, G. Hirsch, R. J. Buenker und M. S. Child: *Theoretical study of the rydberg states of NeH: Ab initio quantum defect and complex coordinate*. *J. Chem. Phys.* **108**, 7607 (1998).

- [Raa89] D. Raasch: *Lumineszenz-Spektroskopie von Chlor-Atomen in Edelgas-Matrizen*. Diplomarbeit, Universität Hamburg (1989).
- [Rac42] G. Racah: *On a New Type of Vector Coupling in Complex Spectra*. Phys. Rev. **61**, 537 (1942).
- [Rat96] A. M. Ratner: *Free Atoms and the Simplest Atomic Crystals*. Physics Report **269**, 197 (1996).
- [Rit51] E. S. Rittner: *Binding Energy and Dipol Moment of Alkali Halide Molecules*. J. Chem. Phys. **19**, 1030 (1951).
- [RR80] P. Rosmus und E.-A. Reinsch: *Calculation of Molecular Constants for the $^1\Sigma^+$ Ground States of the NeH^+ and KrH^+ Ions*. Z. Naturforsch. **35a**, 1066 (1980).
- [RSB+84] R. Reininger, I. T. Steinberger, S. Bernstoff, V. Saile und P. Laporte: *Extrinsic Photoconductivity in Xenon-Doped Fluid Argon and Krypton*. Chem. Phys. **86**, 189 (1984).
- [Run97] M. Runne: *Dynamik angeregter Edelgasatome auf der Oberfläche Edelgas-dotierter Edelgasfestkörper*. Doktorarbeit, Universität Hamburg (1997).
- [SBR60] H. Schuhmacher, R. B. Bernstein und E. W. Rothe: *Total Collision Cross Sections for the Interaction of Molecular Beams of Cesium Chloride with Gases. Influence of the Dipol-Dipol Force upon the Scattering*. J. Chem. Phys. **33**, 584 (1960).
- [Sch76] N. Schwentner: *Mean-free path of electrons in rare-gas solids derived from vacuum-uv photoemission data*. Phys. Rev. B **14**, 5490 (1976).
- [SHS+75] N. Schwentner, F.-J. Himpsel, V. Saile, M. Skibowski, W. Steinmann und E. E. Koch: *Photoemission from Rare-Gas Solids: Electron Energy Distribution from the Valence Bands*. Phys. Rev. Lett. **34**, 528 (1975).
- [SK74] W. Schulze und K. Kolb: *Density and Refractive Index of Solid Layers of Noble Gases and Sulphur Hexafluoride*. J. Chem. Soc. Faraday Transaction II **70**, 1098 (1974).
- [SK79] V. Saile und E. E. Koch: *Bulk and Surface Excitons in Solid Neon*. Phys. Rev. B **20**, 784 (1979).
- [SKJ85] N. Schwentner, E. E. Koch und J. Jortner: *Electronic Excitations in condensed Rare Gases*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1985).
- [Son71] K. S. Song: *Calculation on the Self-Trapped Hole in Solid Argon*. Can. J. Phys. **49**, 26 (1971).

- [SS67] M. Skibowski und W. Steinmann: *Normal-Incidence Monochromator for the Vacuum Ultraviolet Radiation from an Electron Synchrotron*. J. Opt. Soc. America **57**, 112 (1967).
- [SS69] A. C. Sinnock und B. L. Smith: *Refractive Indices of the Condensed Inert Gases*. Phys. Rev. **181**, 1297 (1969).
- [SSG94] B. Stenum, J. Schou und P. Gürtler: *UV luminescence of NeD in solid neon-deuterium mixtures*. Chem. Phys. Lett. **229**, 353 (1994).
- [SSK77] V. Saile, W. Steinman und E. E. Koch: *Extended Abstract, 5th International Conference on VUV Radiation Physics, Montpellier*. Volume I Seite 74 (1977).
- [Tec91] TECHNICAL INFORMATION HAMAMATSU: *MCP Assembly* (1991).
- [The97] J. They: *Bau eines 0 eV-Elektronendetektors und Test an Gas- und Festkörperproben*. Diplomarbeit, Universität Hamburg (1997).
- [TYF75] Y. Tanaka, K. Yoshino und D. E. Freeman: *Emission spectra of heteronuclear diatomic rare gas positiv ions*. J. Chem. Phys. **62**, 4484 (1975).
- [Var94] D. Varding: *Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen dynamischer Eigenschaften freier Exzitonen in den festen Edelgasen Krypton und Xenon*. Doktorarbeit, Universität Hamburg (1994).
- [Vas75] K. Vasudeva: *An ab initio study of ground and excited states of NeH⁺, NeH and linear asymmetric NeH₂⁺*. Molecular Physics **30**, 437 (1975).
- [VM94] L. A. Viehland und E. A. Mason: *Long-range interaction of protons and deuterons with neon atoms*. Chem. Phys. Lett. **230**, 61 (1994).
- [WFA⁺82] C. M. Weinert, F. Forstmann, H. Abe, R. Ginter und D. M. Kolb: *Line shape analysis for absorption spectra of matrix isolated gold atoms*. J. Chem. Phys. **77**, 3392 (1982).
- [Zim91] G. Zimmerer: *Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB*. Nucl. Inst. and Methods in Phys. Res. **A308**, 178 (1991).
- [ZSS⁺93] G. Zerza, G. Sliwinski, N. Schwentner, G. J. Hoffman, D. G. Imre und V. A. Apkarian: *Spectroscopy of XeF in Ar and Ne marices*. J. Chem. Phys. **99**, 8414 (1993).

Abkürzungsverzeichnis

CFD	Constant Fraction Discriminator
CFS	Constant Final State
CI	Configuration Interaction
CIS	Constant Initial State
DESY	Deutsches Elektronen Synchrotron
EDC	Energy Distribution Curve
EDI	Energy Distribution Image
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
HIGITI	High Intensity
IR	Infrarot
LBM	LeitungsBandMinimum
MAC	Apple MacIntosh
MCA	Multi Channel Analyser
MCP	Multi Channel Plate
RG	Rare Gas
SCA	Singel Channel Analyser
SL	Sub Level Splitting
SO	Spin Orbit Splitting
TAC	Time to Amplitude Converter
TOF	Time of Flight
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
VBM	ValenzBandMaximum
VFC	Voltage to Frequency-Converter
VUV	Vakuum-Ultraviolettstrahlung
ZEKE	Zero kinetic Energy

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Dr. Peter Gürtler. Er hat diese Arbeit am HASYLAB ermöglicht, mir stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden, und immer ein offenes Ohr für mich gehabt, sowohl in alltäglichen, als auch in physikalischen Dingen, auch wenn ein stetiger Zuwachs an administrativen Aufgaben ihn voll in Anspruch genommen hat. Die Zusammenarbeit mit ihm hat richtig Spaß gemacht.

Herrn Professor Dr. Zimmerer danke ich für die Übernahme der Patenschaft der Arbeit an der Universität Hamburg.

Dr. Wiebke Laasch danke ich für die nette Arbeitsatmosphäre, ihre stete Diskussionsbereitschaft, und die vielen kleinen Tips, die sie mir mit auf den Lebensweg gegeben hat.

Danken möchte ich auch Jan They, mit dem ich einige anstrengende Meßzeiten verbracht habe, auch wenn er immer nur darüber geflucht hat, funktionierte das Photoelektronenspektrometer im Endeffekt doch.

Meiner kurzzeitigen Zimmergenossin Dr. Marion Runne danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei einigen Meßzeiten und die Hilfe bei der Programmierung des Spex-Monochromators.

Den Mitarbeitern in der Superlumi- und Clulugruppe möchte ich für ihre freundschaftliche Unterstützung danken, hatten Sie doch gelegentlich mal das eine oder andere Teil als Leihgabe für uns übrig oder konnten uns mit dringend benötigtem Helium versorgen.

Sean McCaffrey danke ich für so manche anregende Diskussion, die auch mal ihren Weg über die Physik hinaus gefunden hat.

Allen Mitarbeitern des HASYLAB möchte ich für ihre tatkräftige Unterstützung danken. Hier seien besonders Herr Witt erwähnt, der uns so manches Mal in letzter Minute flüssiges Helium besorgt hat, Frau von Appen und Herr Chernorohorsky, die diverse Male Probenhalter polieren oder mit Gold bedampfen mußten, die Mitarbeiter der Rechnertruppe, Herr Beimgraben, Herr Schulz und Dr. Kracht, die trotz aller Bemühungen die Vax vor dem Jahr 2000 zu beseitigen, sie dennoch stets schnell und zuverlässig am Laufen gehalten haben und Herr Brehling, der es uns ermöglichte in seiner mechanischen Werkstatt kleine Reparaturen durchzuführen oder sehr dringend benötigte lebensnotwendige Kleinigkeiten zu erschaffen.

Der Werkstatt des II. Instituts unter der Leitung von Herrn Weber danke ich für die schnelle und kompetente Anfertigung diverser Kleinteile.

Meinen Eltern und Schwiegereltern danke ich für die Unterstützung während des gesamten Studiums.

Meiner Frau Sonja danke ich dafür, daß sie mich stets tatkräftig unterstützt hat, insbesondere während der Meßzeiten, bei denen sie mich immer nur tagsüber schlafend erlebt

hat. Ohne ihr Verständnis und das Korrekturlesen dieser Arbeit wäre mir einiges sicher viel schwerer gefallen.

Zum Schluß möchte ich mich noch bei meinem Sohn Felix bedanken, hat es doch eine ganze Menge Arbeit und einige schlaflose Nächte gekostet, ihn zu seinen stolzen 20 Monaten heranwachsen zu sehen, war es für ihn stets ein leichtes, mich auf komplett andere Gedanken zu bringen und die Physik einfach mal Physik bleiben zu lassen.