

# 4

## Charakterisierung der Ag/Xe-Schicht

Das Ag-Atom in der Xe-Matrix zeigt eine photoinduzierte Migration, die aufgrund der Dimerisierung und Clusterbildung zu einer Abnahme in der Monomerabsorption führt. Kometer hat in seiner Arbeit im Hinblick auf optimale Präparationsbedingungen und Stabilität der Ag/Xe-Schicht das Absorptionsverhalten des Ag-Atomes besonders detailliert untersucht und konnte zeigen, daß die Abnahme der Ag-Zentrenzahl temperaturabhängig ist [42],[43]. Es werden hier die Präparationsbedingungen vorgestellt, die zu einer Reduktion des Bleicheffektes führen.

### 4.1 Absorptions- und Emissionsspektrum

Zur besseren Übersicht sind die spektroskopischen Daten der Absorptions- und Fluoreszenzbanden einer Ag/Xe-Schicht, wie sie in Abb. 2.1 im Kapitel *Jahn-Teller-Effekt am Ag/Xe-System* gezeigt wurden, in der Tab. 4.1 zusammengefaßt [42]. Neben den Zentren der Absorptionsbanden bzw. deren Breite sind die Absorptionswirkungsquerschnitte  $\sigma$ , die Lebensdauer  $\tau$  der Fluoreszenzen I und II und deren Verhältnis bei Anregung in den SB- bzw.  $\pm$ JT-Zustand aufgeführt.

Ausführlich untersucht wurde das temperaturabhängige Absorptionsverhalten unter anderem von Forstmann, der die zusätzliche Aufspaltung des  $-$ JT-Zustandes, die in Ar- und Kr-Matrizen nicht zu beobachten ist, als eine Kopplung des  $5p_{3/2}$ -Zustandes des Ag-Atomes an einen unbesetzten  $6s$ -Zustand des Xe-Atomes interpretiert [26]. Wiggenhauser untersuchte mit Synchrotronstrahlung zeitaufgelöst das Fluoreszenzverhalten von

	Zentrum		Breite [nm]	$\sigma$ [cm <sup>2</sup> ]	$\tau$ [ns]	II/I [%]
	[cm <sup>-1</sup> ]	[nm]				
$E(\text{SB})$	29963.4	333.80	1.75	$4.0 \cdot 10^{-16}$	-	-
$E(-\text{JT})$	30590.4	326.96	2.65	$3.2 \cdot 10^{-16}$	-	-
	30722.0	325.56				
$E(+\text{JT})$	30964.5	323.01	1.52	$3.5 \cdot 10^{-16}$	-	-
$E_F(-\text{JT}), \text{I}$	18350	545	45	-	22	98 : 2
$E_F(\text{SB}), \text{II}$	14925	670	55	-	58	70 : 30

Tab. 4.1: Spektroskopische Daten der Ag/Xe-Schicht.

Ag-Atomen in Edelgasmatrizen [66]. In der Ar-Umgebung wurde eine zusätzliche starke Emissionsbande um 326 nm beobachtet, die in der Kr-Matrix nur sehr schwach ist und in der Xe-Matrix ganz fehlt. Diese Emission in der Ar-Matrix wird interpretiert als ein Übergang im Ag-Atom vom  $^2d_{5/2}$ - in den  $^2s_{1/2}$ -Zustand, wobei der  $^2d_{5/2}$ -Zustand mit 326 nm nur unwesentlich bezüglich des Gasphasenwertes verschoben ist. Im Fall des Ag/Ar-Systemes wird dieser Zustand nicht durch die  $5p$ -Zustände zwischen 299 nm und 315 nm beeinflusst und eine Depopulation in diese Zustände findet aufgrund des energetischen Unterschiedes nicht statt. In der Xe-Matrix dagegen ist der  $5p_{3/2,\pm 3/2}$ -Zustand isoenergetisch mit dem  $^2d_{5/2}$ -Zustand und deren Kopplung führt einerseits zu der beobachteten zusätzlichen Aufspaltung im  $-\text{JT}$ -Zustand und erklärt andererseits das Fehlen der Emission um 326 nm.

## 4.2 Optische Qualität

Bei der Untersuchung der Dotierungen in Edelgasmatrizen mit ultrakurzen Pulsen ist die optische Qualität der Schichten besonders wichtig, da es durch Streuung der ultrakurzen Pulse zu unterschiedlich langen Wegen für den Pump- und Probepuls in der Schicht kommen kann. Dies führt zu einer untragbaren Zeitverschiebung zwischen Pump- und Probepuls, wodurch die Lage des zeitlichen Nullpunktes verfälscht und die im Experiment benötigte Zeitaufösung stark beeinträchtigt werden kann.

In der Arbeit vom Kometer wurde das Transmissionsverhalten der Ag/Xe-Schicht als Funktion der Schichttemperatur mit Hilfe einer Xenon-Hochdrucklampe (Fa. Oriol, 500 W) in einem Wellenlängenbereich von 270 nm bis 420 nm detailliert untersucht [42]. Es

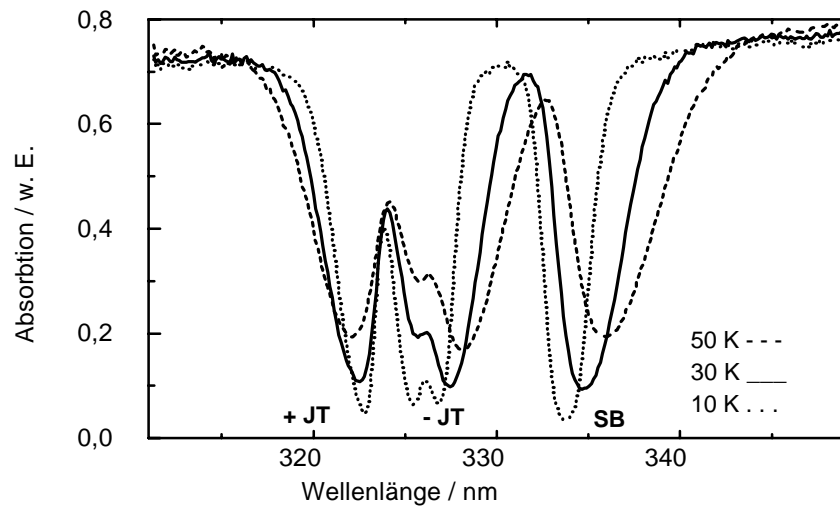


Abb. 4.1: Absorptionsspektrum der Ag-Monomerbande zwischen 310 nm und 350 nm bei 10 K, 30 K und 50 K aus [42]. Zu höheren Temperaturen hin zeigen die SB- und -JT-Banden eine Rotverschiebung, während die +JT-Bande blauverschoben wird.

zeigte sich, daß eine bei 40 K gezogene Schicht eine von der Wellenlänge unabhängige Transmission von ca. 90 % außerhalb der Absorption der Monomerbanden zwischen 320 nm und 340 nm besitzt, d. h. die Verluste durch Streuung in der Schicht und Reflexion an der Grenzfläche Substrat-Schicht sind gering. Im Gegensatz dazu zeigte eine bei 5 K präparierte Schicht eine stark verminderte Transmission und deutlich inhomogen verbreiterte Absorptionsbanden. Bei einer Zuchttemperatur von 45 K beobachtet man eine zusätzliche Absorption bei 395 nm. Diese Bande wird dem A-X-Übergang des Ag-Dimers zugeordnet [49] und entsteht durch die photoinduzierte Migration der Ag-Atome mit anschließender Aggregation, die zu einer nicht gewünschten Abnahme in der Absorption der Ag-Monomerbande führt. Um optimale Bedingungen zu erhalten, d. h. die Verluste durch Streuung, Reflexion und Dimerisierung zu minimieren, wurden die Ag/Xe-Schichten mit einer Konzentration zwischen 1:1000 und 1 :3000 bei 40 K gezogen.

### 4.3 Temperaturabhängigkeit der Absorption

In Abb. 4.1 sind die Absorptionsspektren der Monomerbande einer bei 40 K gezogenen Ag/Xe-Schicht für 10 K, 30 K und 50 K gezeigt (aus [42]).

Bei Erhöhung der Temperatur ist bei der SB- und dem langwelligeren Teil der  $-JT$ -Bande eine Rotverschiebung um bis zu 2.5 nm beobachten, wobei der kurzwellige Teil der  $-JT$ -Bande keine prägnante Verschiebung zeigt. Bei der  $+JT$ -Bande tritt eine Blauverschiebung um gut 1 nm auf. Alle drei Banden zeigen im Maximum der Absorption eine Abnahme um ca. 20 %, die der temperaturbedingten Verbreiterung entspricht. Das temperaturabhängige Verhalten der Absorption wurde detailliert von Forstmann untersucht [27].

## 4.4 Photoinduzierter Bleicheffekt

Im Experiment werden die Ag-Atome in der Xe-Schicht mit einem starken Pumpuls um 330 nm vom  $5s$ -Grundzustand elektronisch in die Jahn-Teller-Zustände angeregt. Dabei zeigt sich, daß die Transmission der Ag-Atome in der Xe-Schicht mit der Bestrahlungsdauer abnimmt und diese Abnahme ein von der Temperatur abhängiges Verhalten zeigt [42],[43]. Das Ausbleichen der Monomerbande bei Temperaturen über 20 K konnte als ein irreversibler, permanenter Verlustprozeß identifiziert werden und ist durch die photoinduzierte Migration der Ag-Atome mit anschließender Dimerisierung und Clusterbildung bestimmt. Der Verlustprozeß bei Temperaturen unter 15 K ließ sich dagegen durch ein unimolekulares Verhalten charakterisieren. Dieser Verlustprozeß wird als reversibel bezeichnet, da durch kurzfristiges Tempern der Ag/Xe-Schicht auf 30 K der Verlust in der Monomerbande fast vollständig regeneriert werden konnte. Bis 30 K ist der irreversible Anteil nahezu konstant, wächst ab 30 K stark an und dominiert bei höheren Temperaturen das Ausbleichen der Ag/Xe-Schicht. Im Bereich zwischen 20 K und 30 K sind beide Verlustprozesse sehr gering und die Stabilität der Probe ist am größten. Aus diesem Grund werden die in dieser Arbeit in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellten Messungen hauptsächlich bei 30 K durchgeführt. In ergänzenden Experimenten zeigte sich, daß die Bleicheffizienz lediglich vom Fluß und nicht von der Intensität der Bestrahlung abhängt [42].

### 4.4.1 Migration des Ag-Atomens

Im allgemeinen findet im Festkörper die Diffusion über Fehlstellen statt, wobei die Dichte der Fehlstellen mit abnehmender Temperatur sinkt. Dieser Diffusionsprozeß kann nicht zur Erklärung der photoinduzierten Migration herangezogen werden. Stattdessen wird eine Diffusion über Zwischengitterplätze oder ein Platzwechsel mit einem Xe-Nachbaratom vorgeschlagen, bei dem das diffundierende Atom kinetische Überschußenergien besitzen

muß, um die durch die Nachbaratome gebildeten Barrieren zu überwinden [11]. Bei der Präparation wird das Ag-Atom nach ESR-Untersuchungen auf einem Substitutionsplatz im fcc-Kristall eingebaut, der  $O_h$ -Symmetrie besitzt [39]. Nach der elektronischer Anregung relaxiert das Ag-Atom in die stark ausgelenkten Minima der angeregten Zustände und kehrt unter Aussendung einer charakteristischen Stokes-verschobenen Fluoreszenz bei großen Kernausslenkungen in den schwingungsangeregten Grundzustand zurück (vergl. Kapitel 2). Die Auslenkung mit 0.2 nm entspricht ungefähr einem Drittel der Xe-Gitterkonstante von  $a_0 = 0.6131$  nm [62] und ist damit nicht nur ein Indiz für die stark verzerrte Geometrie des angeregten, sondern auch des Grundzustandes zum Zeitpunkt der Bevölkung durch die Fluoreszenz. Aufgrund der stark verzerrten Geometrie nach erfolgter Struktur- und Energierelaxation kann es daher, wie in Abb. 4.2 gezeigt, zur Erzeugung von Minima bzw. metastabiler Einbaulagen in der Nähe des Substitutionsplatzes des Ag-Atomes mit einer geringeren Barrierenhöhe kommen. Die ungestörte Konfiguration in Abb. 4.2 a) ist durch ein Schnitt entlang der (110)-Ebene im Xe-Kristall gezeigt, wobei die Lage der Xe-Atome durch die weißen Kreise markiert ist. Die Potentialhöhe nimmt von weiß nach schwarz ab. Das Ag-Atom befindet sich auf einem Substitutionsplatz mit den Koordinaten  $x = y = 0$ . In dieser Darstellung wurde die halbe Gitterkonstante des Xe-Kristalles gleich Eins gesetzt. Der repulsive Charakter der Potentiale ist deutlich zu erkennen und die Barrierenhöhe für den Diffusionsprozeß in der ungestörten Symmetrie wurde zu 15 eV abgeschätzt [42]. In Abb. 4.2 b) ist die durch die  $Q_\Theta$ -Mode hervorgerufene gestörte Symmetrie dargestellt. In dieser Konfiguration rücken die Xe-Atome 1 und 2 näher an das Ag-Atom heran, während sich die Xe-Atome 3 und 4 vom Ag-Atom entfernen. Aufgrund dieser Auslenkungen entsteht in der Umgebung des Ag-Atomes ein lokales, flaches Minimum. Bei einer Anregungsenergie von ca. 3.7 eV und einer Fluoreszenzwellenlänge von 670 nm aus dem SB-Zustand verbleiben dem Ag-Atom maximal 1.5 eV Überschußenergie für den Diffusionsprozeß. Aufgrund dieser Überschußenergie kann das Ag-Atom seinen Substitutionsplatz verlassen und in Richtung des durch die verzerrte Geometrie entstandenen Minimums diffundieren. Die Barrieren für einen solchen Platzwechsel liegt sicherlich erheblich unter dem Wert von 15 eV. Anschließend können weitere Gitterplatzwechsel mit Xe-Atomen stattfinden, die abhängig von der Temperatur und Anregungsenergie sind. Das Absorptionsverhalten eines Ag-Atomes in dieser metastabilen Einbaulage unterscheidet sich von dem des Ag-Atomes in einem Substitutionsplatz und trägt somit zum beobachteten Ausbleichen der Ag/Xe-Schicht bei [42].

Das reversible bzw. irreversible Absorptionsverhalten bei unterschiedlichen Temperaturen

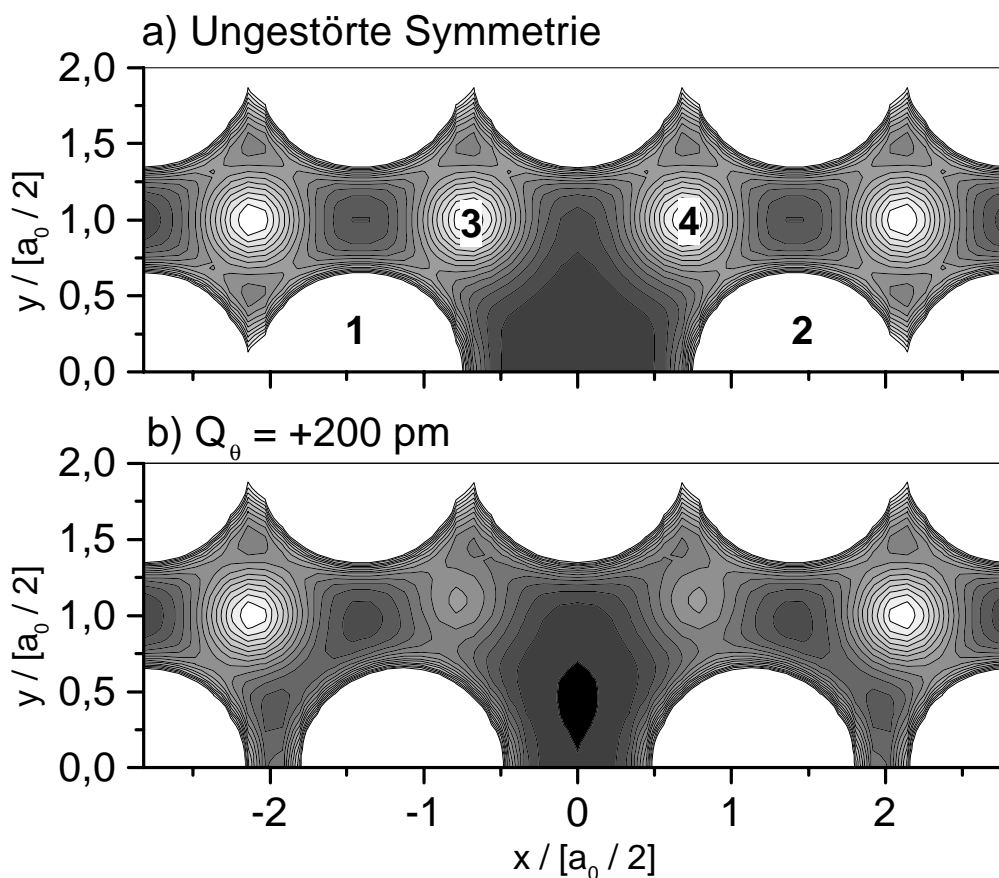


Abb. 4.2: Schnitt entlang der (110)-Ebene im fcc-Kristall für die a) ungestörte und b) die durch die Kernausslenkungen der  $Q_\theta$ -Mode hervorgerufene gestörte Symmetrie [23]. Die weißen Kreise markieren die Lage der Xe-Atome. Das Ag-Atom befindet sich im Ursprung dieser Darstellung. In b) erkennt man, wie durch das Zusammenrücken der Xe-Atome 1 und 2 und die Auslenkung der Xe-Atome 3 und 4 ein lokales Minimum in der Nähe des Substitutionsplatzes des Ag-Atomes entsteht.

läßt sich folgendermaßen erklären: bei Temperaturen oberhalb von 20 K nimmt eines der umgebenden Xe-Atome den vom Ag-Atom verlassenen Substitutionsplatz ein. Das Ag-Atom in der metastabilen Einbaulage seinerseits diffundiert auf den freiwerdenden Platz des Xe-Atomes. Dieser Migrationsprozeß durch Platzwechsel der Ag-Atome führt zur Dimerisierung und Clusterbildung und kann somit

die beobachtete, permanente Abnahme in der Absorption der Ag-Monomerbande erklären. Bei Temperaturen unterhalb von 15 K findet aufgrund der stärker eingefrorenen Gitterschwingungen der Xe-Atome in der verzerrten Geometrie nur mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit ein Platzwechsel statt. Das Ag-Atom verbleibt in dem Minimum der gestörten Konfiguration in der Nähe seines ursprünglichen Substitutionsplatzes und besitzt im Vergleich mit dem Ag-Atom auf dem Substitutionsplatz ein anderes Absorptionsverhalten. Kometer beobachtete in diesem Zusammenhang die Entstehung einer breiten Dubletstruktur um 360 nm, die beim Tempern der Ag/Xe-Schicht auf 30 K vollständig verschwand und zu einer nahezu vollständigen Erholung der Monomerbande um 330 nm führte [42]. Die Reversibilität dieses Prozesses kann dadurch erklärt werden, daß das Ag-Atom seinen ursprünglichen oder einen benachbarten Substitutionsplatz einnehmen kann und dies zu der im Experiment beobachteten Zunahme in der Monomerabsorption nach erfolgtem Temperprozeß führt.

