

**Aufwärtskonversions-  
mechanismen  
im System  $\text{LiYF}_4\text{:Er:Yb}$**

Inaugural – Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von  
Benno Spinger  
aus  
Leverkusen

Düsseldorf  
2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

<http://www.ulb.uni-duesseldorf.de/diss/mathnat/2001/spinger.html>

Referent: Prof. D. Schmid

Korreferent: Prof. K. Schierbaum

Tag der mündlichen Prüfung: 12.07.2001

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Erbium in LiYF<sub>4</sub></b> .....	<b>4</b>
2.1	Beschreibung des Wirtsmaterials .....	4
2.2	Energieniveaus des Erbiums .....	6
2.3	Energieniveaus des Ytterbiums .....	7
2.4	Strahlende Übergänge .....	8
2.5	Nichtstrahlende Übergänge .....	9
2.6	Energietransferprozesse .....	10
2.7	Beschreibung der Proben .....	14
<b>3</b>	<b>Spektroskopische Untersuchungen</b> .....	<b>15</b>
3.1	Absorptionsspektren .....	16
3.2	Anregung in das Ytterbiumsystem .....	18
3.3	Emission aus dem Erbiumsystem .....	23
3.4	Messung der Linearität .....	25
3.5	Diskussion .....	30
<b>4</b>	<b>Lebensdauermessungen</b> .....	<b>31</b>
4.1	Methoden der Lebensdauerbestimmung .....	32
4.2	Experimentell bestimmte Zeitkonstanten .....	36
4.3	Thermische Kopplung des <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> und des <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> -Niveaus .....	39
4.4	Konzentrations-Löschung .....	42
4.5	Nichtexponentielle Analyse der Meßdaten .....	47
4.6	Temperaturabhängigkeit .....	49
4.7	Diskussion .....	52
<b>5</b>	<b>Aufwärtskonversion</b> .....	<b>53</b>
5.1	Ratengleichung mit Berücksichtigung der Energietransferprozesse .....	54
5.2	Anregungsdichte Abhängigkeit der Lumineszenzdauer .....	56
5.3	Aufwärtskonversion von 518nm ins UV .....	62
5.4	Diskussion .....	68
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>69</b>
	<b>Anhang A: Lebensdauern</b> .....	<b>71</b>
	<b>Anhang B: Meßaufbauten</b> .....	<b>74</b>
	<b>Anhang C: Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>79</b>
	<b>Anhang D: Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>83</b>
	<b>Anhang E: Literatur</b> .....	<b>85</b>

# 1 Einleitung

Seit Mitte der sechziger Jahre werden effektive Verfahren der Aufwärtskonversion von Anregung mit infrarotem Licht zur Emission im sichtbaren Spektralbereich untersucht. Zunächst als sogenannte „quantum counter“ Materialien zur Herstellung neuer infrarotempfindlicher Detektoren entwickelt, konnten in Kristallen und Gläsern, die mit  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  und  $\text{Yb}^{3+}$  dotiert waren, eine sehr große Zahl unterschiedlicher Energietransfereffekte nachgewiesen werden [Est67][Gug69][Tan94][Nic94][Mac94][Maj95][Bel99][Qiu00][Che00]. Seit durch die Entwicklung leistungsstarker Diodenlaser im infraroten Spektralbereich in den letzten Jahrzehnten eine kostengünstige kompakte kohärente Lichtquelle zur Verfügung steht, wird vor allem die Entwicklung eines aufwärtskonversionsgepumpten Festkörperlasers verfolgt, da vergleichbare Laser im kurzwelligeren Spektralbereich fehlen.

Die Frequenzerhöhung durch Energietransfer besitzt deutliche Vorteile gegenüber der Frequenzverdopplung durch Erzeugen harmonischer Oberwellen (SHG = Second Harmonic Generation) bzw. gegenüber der Frequenzmischung in doppelbrechenden Kristallen. Wegen der notwendigen Phasenanpassung werden hohe Anforderungen an Kohärenz und Strahlqualität der Lichtquelle gestellt, so daß das Verdoppeln von Diodenlasern mit ausreichender Effizienz nicht möglich ist. Durch die Proportionalität des Wirkungsgrades mit der eingestrahlten Leistung war die Frequenzverdopplung durch Erzeugen harmonischer Oberwellen lange nur gepulsten Anwendungen vorbehalten. Zwar erhöht sich auch bei der Aufwärtskonversion die Quantenausbeute mit der eingestrahlten Leistung, es werden aber keine besonderen Anforderungen an die Kohärenz und Strahlqualität gestellt. In der Regel ist eine Anregung in einem Wellenlängenband einiger nm Breite möglich, was der Verwendung von Laserdioden entgegenkommt.

Bereits 1971 gelang es Johnson und Guggenheim, Lasertätigkeit in einem  $\text{BaY}_2\text{F}_5:\text{Er}:\text{Yb}$ -Kristall nachzuweisen [Joh71]. 1990 konnten Stephens und McFarlane in einem diodengepumpten ( $\lambda=797\text{nm}$ )  $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ -Kristall bei 48K 100mW Ausgangsleistung auf der grünen Emission des Erbiums erzielen und erreichten hierbei immerhin eine Effizienz von 5% [Ste93]. Schließlich konnte in Ti-Saphir-Laser gepumpten  $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ - und  $\text{LiYF}_4:\text{Er}:\text{Yb}$ -Kristallen auch bei Raumtemperatur eine Effizienz der Laseremission von bis zu 2% bzw. 14% im gepulsten Betrieb erzielt werden [Möb97][Dan94]. Ziel ist es jetzt einen diodengepumpten aufwärtskonversionsangeregten Laserbetrieb bei Zimmertemperatur mit möglichst hohem Wirkungsgrad zu erreichen.

Neben dem System  $\text{LiYF}_4:\text{Er}:\text{Yb}$ , das nicht zuletzt wegen der schon beschriebenen Erfolge zu den aussichtsreichsten Materialien zählt, wurde Erbium auch in vielen anderen

Kristallsystemen untersucht [Pol96][Heh94][Ju\_96][Wan93][Pan96][Dev96][Spa94][Bag92][Geo91][Bou00]. Die Ergebnisse sind aber nur eingeschränkt zwischen den verschiedenen Systemen übertragbar, da sich Lebensdauern und Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Niveaus zum Teil deutlich unterscheiden und sehr verschiedene Prozesse gefunden werden. Dies macht es notwendig Lebensdauern und Besetzungsdynamik für das System  $\text{LiYF}_4:\text{Er}:\text{Yb}$  genau zu untersuchen, um den Energietransfer zu verstehen und den Laserprozeß optimieren zu können.

Zunächst werden die spektroskopischen Grundlagen beschrieben, wobei der Schwerpunkt auf der Dynamik der Lumineszenzen liegt. Die gezielte Untersuchung der Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren von  $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ - und  $\text{LiYF}_4:\text{Er}:\text{Yb}$ -Kristallen ermöglicht neben der spektralen Charakterisierung auch Aussagen über die verschiedenen Energieübertragungsmechanismen vom Ytterbium- ins Erbium-System und innerhalb des Erbium-Systems.

Zur Beschreibung der Dynamik des Erbium-Ytterbium-Systems werden zunächst die zeitaufgelösten Lumineszenzen der Erbiumniveaus eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls, der wegen seiner großen Quantenausbeute besonders interessant ist, möglichst vollständig untersucht. Außerdem werden weitere Untersuchungen an unterschiedlich dotierten  $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ -Kristallen mit und ohne Ytterbium Kodotierung für spezielle Niveaus durchgeführt. Diese Ergebnisse dienen der Aufstellung verschiedener Ratengleichungen, mit deren Hilfe die Aufwärtskonversionsprozesse beschrieben werden können.

## 2 Erbium in LiYF<sub>4</sub>

### 2.1 Beschreibung des Wirtsmaterials

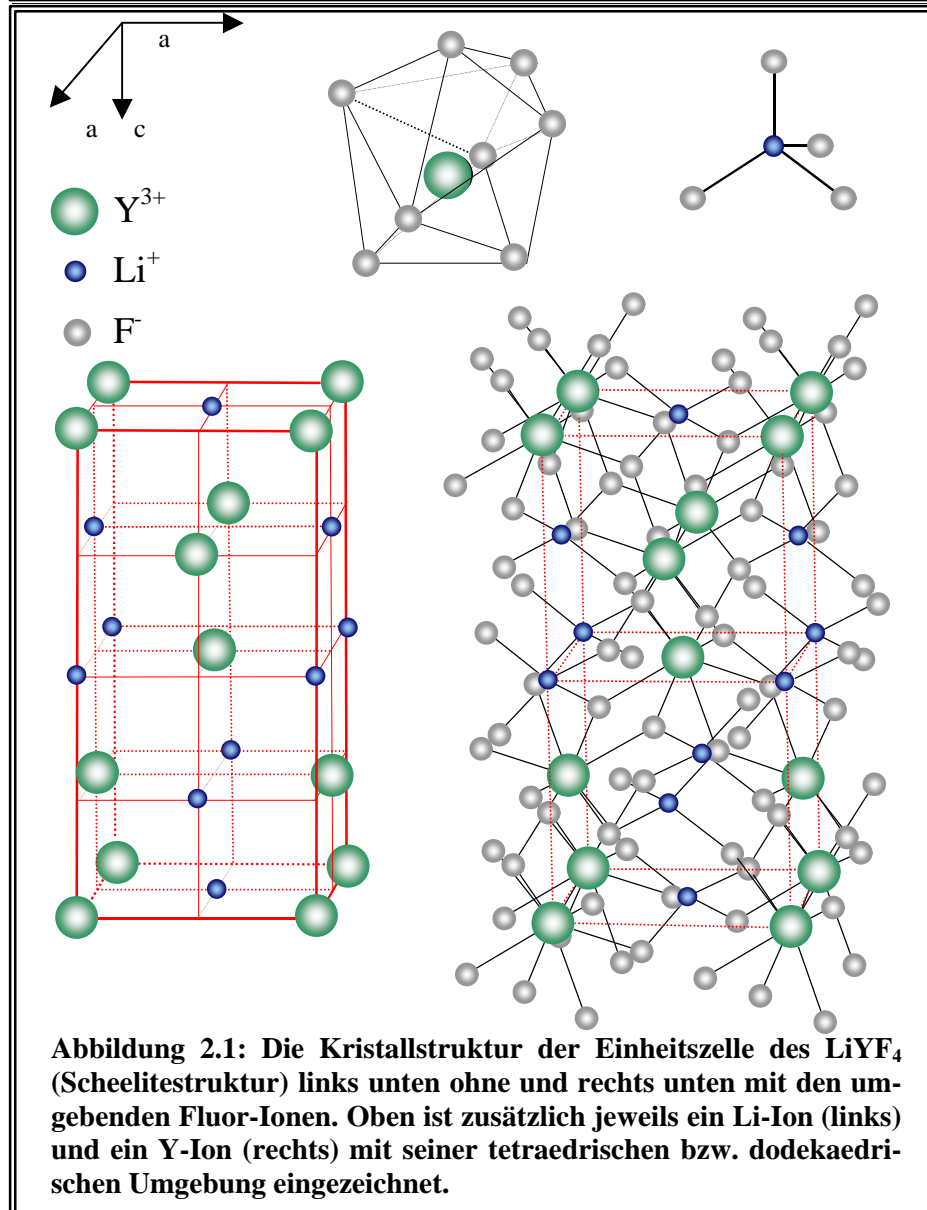
Als Materialien für Festkörperlaser werden sowohl Kristalle als auch Gläser bzw. Glasfasern verwendet. Während Gläser und Glasfasern vor allem dann Verwendung finden, wenn ein großes aktives Medium benötigt wird, zeichnen sich Kristalle durch hohe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe erreichbare optische Qualität aus.

Als laseraktive Ionen haben sich die trivalenten Lanthanide, allen voran Nd<sup>3+</sup>, als besonders geeignet erwiesen, die sämtlich zum Lasern gebracht wurden [Pow98]. Der Großteil der Laserübergänge liegt innerhalb der 4f-Schale. Zwischen den Übergängen dieser Schale konnte eine Vielzahl von Energietransferprozessen gefunden werden, was auf Wechselwirkung der Ionen untereinander zurückgeführt wird. Diese Wechselwirkungen bewirken ein sogenanntes konzentrationsabhängiges „Quenchen“, das heißt, daß die Lebensdauer und damit auch die Quantenausbeute bestimmter Übergänge sich mit steigender Ionenkonzentration verringert. Weitere Verluste werden durch strahlungslose Relaxationen bewirkt, bei der die Energie als Phononen an den umgebenden Kristall abgegeben wird. Die Wahl des Kristallmaterials hat hierauf einen entscheidenden Einfluß. Generell kann man sagen, daß in Materialien mit hohen Deby-Frequenzen wie Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> oder YAlO<sub>3</sub> kürzere Lebensdauern gefunden werden (siehe auch Kapitel 2.5). Die Verwendung von Lithium-Yttrium-Fluoride (LiYF<sub>4</sub>) stellt einen Kompromiß zwischen einerseits der Wärmeleitfähigkeit und andererseits möglichst langen Lebensdauern, die zum Verbessern der Aufwärtskonversionsrate und Erreichen von Besetzungsinversion notwendig sind, dar. Von allen bekannten Laserkristallen ist LiYF<sub>4</sub> derjenige, in dem bei den meisten verschiedenen Ionen der Seltenen-Erden Laseraktivität erreicht werden konnte [Kam81].

Die Kristallstruktur des LiYF<sub>4</sub> entspricht der des CaWO<sub>4</sub> (Scheelit). Während das Lithium in einer tetraedrischen Umgebung vorliegt, wird das Yttrium dodekaedrisch von den Fluor-Ionen umgeben. Die S<sub>4</sub> Symmetrie des Yttriumplatzes ist hier von besonderer Bedeutung, da die in dieser Arbeit verwendeten Dotierungsmaterialien Erbium und Ytterbium sich jeweils an Stelle des Yttriums in den Kristall einbauen.

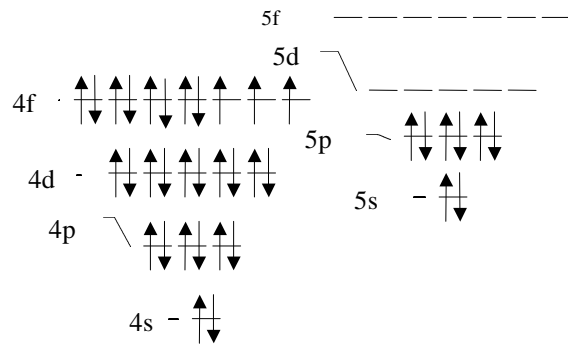
In Tabelle 2-1 sind die wichtigsten Kristalldaten zusammengefaßt. Abbildung 2.1 zeigt ein schematisches Bild der Kristallstruktur von LiYF<sub>4</sub>, wobei zur besseren Übersicht in der linken Darstellung der Einheitszelle die Fluor-Ionen nicht eingezeichnet sind.

Kristallsystem	tetragonal, CaWO <sub>4</sub> Struktur	
Raumgruppe	I <sub>4</sub> /a, Schönflies C <sub>4h</sub> <sup>6</sup>	
Optische Symmetrie	uniaxial	
Symmetrie des Y <sup>3+</sup> -Platzes	dodekaedrisch, S <sub>4</sub>	
Dichte der Y <sup>3+</sup> -Gitterplätze	1.37x10 <sup>22</sup> cm <sup>-3</sup>	
Gitterkonstanten	a=0.516nm	a=σ
	c=1.075nm	c=π
Volumen der Einheitszelle	V=0.287nm <sup>3</sup>	



## 2.2 Energieniveaus des Erbiums

Erbium, benannt nach einer Kurzform der schwedischen Stadt Ytterby, dem Fundort, wurde 1842 von Mosanders zusammen mit anderen Seltenen-Erd-Ionen entdeckt [CRC90]. Während das reine Erbium, mittlere Atommasse 167,26u und Ordnungszahl 68, nur von geringer technischer Bedeutung ist, findet die oxidierte Form vor allem als laseraktives Ion in Gläsern und Kristallen Einsatz. Beim Erbium<sup>3+</sup> wird die halb gefüllte 4f-Schale durch die vollen 5s- und 5p-Orbitale abgeschirmt (Elektronenkonfiguration: [Xe]5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>4f<sup>11</sup> siehe Abbildung 2.2). Der Grundzustand ergibt sich nach der Hundschen-Regel zu <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub><sup>1</sup>.



**Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration**

Spin und Bahndrehimpuls sind maximal, der Drehimpuls ist für mehr als halbvolle Schalen die Summe beider ( $J=S+L=15/2$ ). Der Grundzustand ist also 16-fach ( $2J+1$ ) entartet, was nach dem Kramerschen Theorem eine Aufspaltung in 8 Starkniveaus zur Folge hat, da bei ungerader Elektronenzahl jedes Energieniveau mindestens 2-fach entartet ist, um die Invarianz der Wellenfunktion bei Zeitumkehr zu gewährleisten.

Die Energieniveaus des Erbium<sup>3+</sup>-Ions ergeben sich aus der Lösung der Schrödingergleichung.

$$(2-1) \quad H \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$$

Da diese für Atome mit großer Elektronenzahl nicht exakt gelöst werden kann, ergibt sich der Hamilton-Operator aus Zentralfeld-Näherung und mittels des Hartree-Fock-Verfahrens.

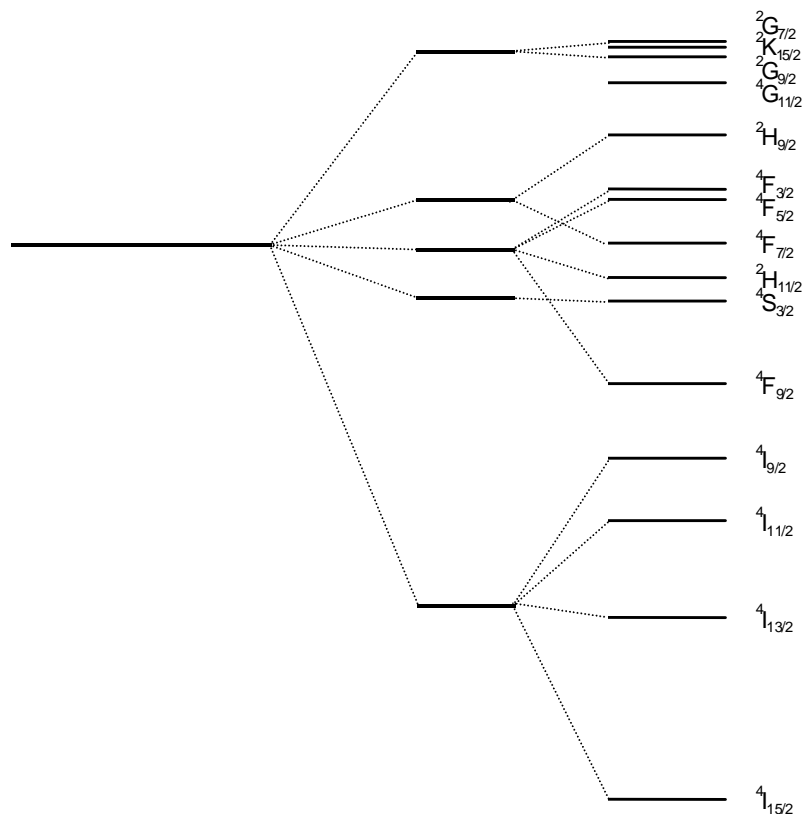
In Abbildung 2.3 ist der so gewonnene Hamilton-Operator dargestellt, wobei seinen einzelnen Anteilen die energetische Aufspaltung, die durch sie bewirkt wird, zugeordnet ist. Der stärkste Effekt wird durch  $H_0$  hervorgerufen, der den kinetischen und potentiellen Anteil der Energie der sich unabhängig um den Kern bewegenden Elektronen erfaßt.  $H_{ee}$  berücksichtigt die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und  $H_{SO}$  die Spin-Bahn-Kopplung. Im Festkörper bewirkt das das Erbium umgebende Kristallfeld die Aufhebung der Entartung der Starkniveaus (siehe oben), was durch den Teil  $H_{Kr}$  des Hamilton-Operators beschrieben wird.

<sup>1</sup> Die elektronischen Zustände werden nach der Nomenklatur <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> benannt, wobei S, L und J Quantenzahlen für Spin, Bahndrehimpuls und Drehimpuls sind.



Alle Übergänge des Erbium<sup>3+</sup>, die im sichtbaren Spektralbereich des Lichts liegen, sind Übergänge innerhalb der 4f-Schale. Übergänge in die 5d- oder die 6s-Schale sind erst oberhalb von 10eV zu finden [Mar83][Die63].

$$H = \underbrace{\left( -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - e^2 \sum_i \frac{Z_i}{r_i} \right)}_{H_0} + \underbrace{e^2 \sum_{i>j} r_{ij}^{-1}}_{H_{ee}} + \underbrace{\sum_i \mathbf{x}(r_i) l_i s_i}_{H_{SO}} + \underbrace{\sum_i e V_{Kr}(r_i, \mathbf{q}_i \mathbf{j}_i)}_{H_{Kr}}$$



**Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Energieaufspaltung des Erbium-Ions. Die Aufspaltung ist den einzelnen Anteilen des Hamilton Operators zugeordnet. Die Kristallfeldaufspaltung, durch die jedes Niveau noch  $(2J+1)/2$  Fach aufgespalten ist, wird hier bei der Darstellung vernachlässigt.**

### 2.3 Energieniveaus des Ytterbiums

Das ebenfalls nach der schwedischen Stadt Ytterby benannte Ytterbium ist mit der Ordnungszahl 70 im Periodensystem der Elemente sehr dicht beim Erbium angesiedelt. Auch das Ytterbium wird in LiYF<sub>4</sub> dreifach oxidiert anstelle des Yttriums eingebaut, was für den Grundzustand die Elektronenkonfiguration [Xe]5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>4f<sup>13</sup> bedeutet. Doch anders als beim Erbium kann nur ein einziger Übergang innerhalb der 4f-Schale ange-

regt werden. Für den Grundzustand folgt nach der schon ausgeführten Hundschens-Regel die Bezeichnung  $^2F_{7/2}$  und für den angeregten  $^2F_{5/2}$ . Im Kristallfeld wird die Drehimpulsentartung aufgehoben, so daß die beiden Niveaus, entsprechend dem beim Erbium beschriebenen, vier- bzw. dreifach aufspalten.

## 2.4 Strahlende Übergänge

Das angeregte Ion im Festkörper kann seine Energie durch elektromagnetische Multipolübergänge, bei denen Photonen ausgesendet werden, abgeben. Dies unterliegt bestimmten Auswahlregeln, die zum Beispiel für das freie Ion ein Verbot für elektrische Dipolübergänge zwischen Zuständen gleicher Parität besagen. Durch das Coulombfeld des Festkörpers werden nun Zustände unterschiedlicher Parität gemischt, was die Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge zwischen den  $4f^n$ -Zuständen der Selten-Erd-Ionen lockert<sup>2</sup>:

$$\Delta J \leq 6; \Delta L \leq 6; \Delta S = 0$$

Obwohl magnetische Dipolübergänge nicht diesem Paritätsverbot unterliegen, liegen ihre Übergangswahrscheinlichkeiten mehrere Größenordnungen unter denen der elektrischen. Die quantenmechanische Übergangsrate  $W_{ji}$  für einen Dipolübergang zwischen einem Zustand  $j$  und einem Zustand  $i$  ergibt sich mit  $H_1$ , dem zeitabhängigen Wechselwirkungsanteil des durch das Kristallfeld gestörten Hamilton-Operators  $H$

$$(2-2) \quad H = H_0 + H_1$$

und  $\mathbf{r}(E_i)$ , der Zustandsdichte des Endzustandes nach [Gra78] (*Fermis goldene Regel*):

$$(2-3) \quad W_{ji} = \frac{1}{h} \cdot |\langle j | H_1 | i \rangle|^2 \cdot \mathbf{r}(E_i) = \frac{1}{h} \cdot |\mathbf{m}_{ji}|^2 \cdot \mathbf{r}(E_i)$$

Hieraus ergeben sich die Übergangswahrscheinlichkeiten für spontane Emission  $A_{ji}$  [SCH93], so daß sich die Lebensdauer eines angeregten Zustandes  $j$  aus der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten in tiefer liegende Niveaus ergibt:

$$(2-4) \quad t_{str} = \frac{1}{\sum_i A_{ji}}$$

<sup>2</sup> Der große Einfluß des Kristallfelds auf die Auswahlregeln für Dipolübergänge in Ionen der Seltenen-Erden-Gruppe ermöglicht die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten aus der Kenntnis der Stärke und Art des Kristallfeldes, welche durch einige empirisch bestimmbar Parameter beschrieben werden. Bei dem von Judd und Ofelt [Jud62][Ofe62] entwickelten Verfahren wird eine näherungsweise Bestimmung des Hamilton-Operators der Seltenen-Erd-Ionen durch das Anpassen an die gemessenen Oszillatorstärken der Grundzustandsübergänge erreicht.

## 2.5 Nichtstrahlende Übergänge

Neben den strahlenden Übergängen, bei denen Photonen emittiert werden, stellen die phononenassistierten Übergänge im Festkörper einen wesentlichen Beitrag zur Energie-relaxation. Die Untersuchungen an Seltenen-Erd-Ionen in Gläsern und Kristallen zeigen, daß diese strahlungslosen Prozesse mit guter Übereinstimmung durch ein Energielücken-Modell beschrieben werden können. Hierbei wird das Phononenspektrum auf effektive Phononen mit der Energie  $\hbar\omega_{eff}$  reduziert, so daß der Energieabstand  $DE$  durch die Anzahl  $p = DE / \hbar\omega_{eff}$  Phononen überbrückt werden kann.

Die Zerfallsrate  $W_{ns}^p$  für den nichtstrahlenden Prozeß ergibt sich zu

$$(2-5) \quad W_{ns}^p(T) = C \cdot \exp(-ap) \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{eff}}{kT}\right) \right]^{-p}$$

Hier sind  $C$  und  $a$  Wirtsgitter spezifische Konstanten. In Tabelle 2-2 sind diese Materialkonstanten, zusammen mit den Energien des effektiven Phonons, gegenüber gestellt. Aus der Zerfallsrate  $W_{ns}^p$  ergibt sich eine Lebensdauer der phononenassistierten Übergänge zu

$$(2-6) \quad t_{Pho} = \frac{1}{W_{ns}^p}$$

Da nun sowohl strahlende als auch nichtstrahlende Prozesse das Niveau  $j$  entleeren, ergibt sich die sogenannte intrinsische Lebensdauer  $\tau_{int}$  zu

$$(2-7) \quad \frac{1}{\tau_{int}} = \frac{1}{\tau_{Str}} + \frac{1}{\tau_{Pho}}$$

Der in der Regel gute Erfolg, mit dem die Übergangsrate der nichtstrahlenden Prozesse nach dem oben vorgestellten Modell bestimmt werden kann, muß für das LiYF<sub>4</sub> eingeschränkt werden, da die Parameter aus Tabelle 2-2 nur einen eingeschränkten Bereich der Übergänge beschreiben [Orl94]. Die Berücksichtigung der räumlichen Verteilung der Elektronenorbitale, von Austauschereffekten und von Dipolmomenten der Liganden, ermöglichen die Erklärung unterschiedlicher Materialkonstanten für kleine bzw. große Energielücken.

	$\hbar\omega_{eff}$ (cm <sup>-1</sup> )	C (s <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (cm)
LaBr <sub>3</sub>	175	1.2 x 10 <sup>10</sup>	1.9 x 10 <sup>-2</sup>
LaCl <sub>3</sub>	260	1.5 x 10 <sup>10</sup>	1.3 x 10 <sup>-2</sup>
LaF <sub>3</sub>	350	6.6 x 10 <sup>8</sup>	5.6 x 10 <sup>-3</sup>
LiYF <sub>4</sub>	400	3.5 x 10 <sup>7</sup>	3.8 x 10 <sup>-3</sup>
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	2.7 x 10 <sup>8</sup>	3.8 x 10 <sup>-3</sup>
YAlO <sub>3</sub>	600	5.0 x 10 <sup>9</sup>	9.6 x 10 <sup>-3</sup>
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	700	9.7 x 10 <sup>7</sup>	3.1 x 10 <sup>-3</sup>

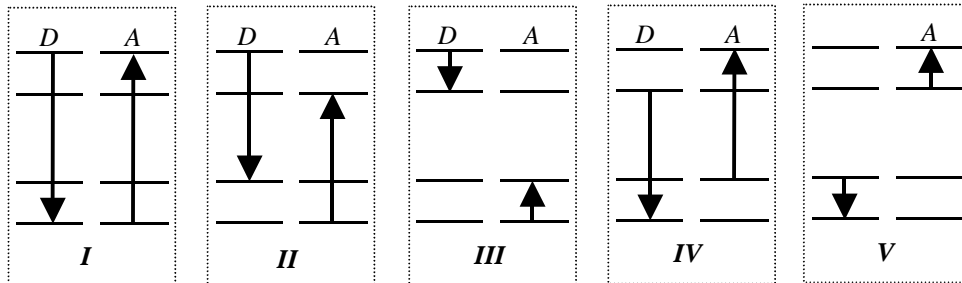
**Tabelle 2-2: Parameter für Multiphononen Relaxation typischer Laserkristalle (aus [Pow98]).**

## 2.6 Energietransferprozesse

Bei der intensiven Untersuchung der Seltenen-Erd-Ionen in Festkörpern, und nicht zuletzt von denen mit Erbium, wurden eine Reihe von Energietransferprozessen zwischen den Ionen gefunden. Da sich für diese Vorgänge eine Vielzahl von Namen etabliert hat, wird hier zunächst eine einheitliche Nomenklatur eingeführt, bevor auf den Einfluß der Transferprozesse auf die Lebensdauer eingegangen wird.

Wenn ein angeregtes Ion seine Energie an ein anderes Ion weitergibt, so wird ersteres als Donator, das zweite als Akzeptor bezeichnet. Man unterscheidet nun zwischen drei Gruppen des Energietransfers. Gibt der Donator seine Energie vollständig an den Akzeptor ab, so bezeichnet man dies als Energiemigration (Abbildung 2.4 I). Dieser Prozeß ermöglicht es dem Anregungszustand im Kristall zu wandern. Bei der Kreuzrelaxation wird die Energie des Donators nicht ganz übertragen, so daß dieser nicht in den Grundzustand relaxiert (Abbildung 2.4 II und III). Durch diesen Vorgang werden die Übergangsraten in bestimmte Niveaus zum Teil entscheidend verändert. Als Aufwärtskonversion werden solche Prozesse bezeichnet, bei denen der Endzustand des Akzeptors energetisch höher liegt als der Anfangszustand des Donators (Abbildung 2.4 IV & V). So kann bei einem mit Erbium dotierten Kristall, der mit Infrarotlicht angeregt wird, eine grüne Lumineszenz beobachtet werden. Für diese Art der Frequenzkonversion gelten aber im Gegensatz zur Frequenzverdopplung keine speziellen Anforderungen an die Kristallsymmetrie und Orientierung. Auch von der Absorption aus dem angeregten Zustand (ESA = Excited State Absorption) läßt sich dieser Prozeß makroskopisch meist

unterscheiden, da diese nur während des Anregungszeitraums stattfindet, der Energietransfer aber auch noch danach abläuft.



**Abbildung 2.4: Energietransferprozesse zwischen den Erbium-Ionen: I: Energiemigration, II & III: Kreuzrelaxationen und IV & V: Aufwärtskonversion**

Da all diese Prozesse einen Einfluß auf die Besetzungsdynamik des Systems haben, spiegelt sich dies auch in den Lumineszenzlebensdauern wieder.

$$(2-8) \quad I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau} - tW_{DA}\right)$$

In Gleichung ( 2-8 ) ist  $W_{DA}$  die Summe aller Übergangsraten für den Energietransfer von einem Donator- zu Akzeptor-Ionen. Hierbei wird die Anregungsenergie zunächst als an einen Donator fest gebunden angenommen, das heißt, daß sie im Donatorsystem nicht wandert.

Die mikroskopische Beschreibung des Energietransfers von einem Donator zu einem Akzeptor wurde zum ersten Mal von Förster [För48] durchgeführt, wobei Dexter die quantenmechanische Beschreibung nachlieferte [Dex53]. Mit  $Q_A$ , dem integralen Absorptionsquerschnitt des Akzeptors,  $f_D(E)$ , dem normierten Emissionsspektrum des Donators,  $F_A(E)$ , dem normierten Absorptionsspektrum des Akzeptors, dem Brechungsindex  $n$  und der strahlenden Lebensdauer des Donators  $\tau_{Str,D}$  ergibt sich die Übergangsrates für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen aus dem Abstand  $R_{DA}$  zwischen Donator und Akzeptor zu

$$(2-9) \quad W_{DA} = \frac{3\hbar c_0^4 Q_A}{4\pi n^4 R_{DA}^6 \tau_{Str,D}} \int \frac{f_D(E) \cdot F_A(E)}{E^4} dE \equiv \frac{C_{DA}}{R_{DA}^6}$$

Dabei wird über die Energie  $E$  integriert und alle vom Abstand unabhängigen Größen werden zu einem Mikroparameter  $C_{DA}$  zusammengefaßt. Um von dieser mikroskopi-

schen zu einer makroskopischen Beschreibung überzugehen, müssen nun alle Akzeptoren in der Umgebung des Donators berücksichtigt werden. Die hierzu erforderliche Summation umgeht Förster, indem er die diskrete Akzeptorumgebung durch eine kontinuierliche ersetzt, so daß über diese integriert werden kann [För49]. Der Energietransfer kann nun in verschiedene Bereiche unterteilt werden. Zunächst findet man für kurze Zeiten nur den geordneten Energietransfer vom Donator zu den nächsten ihn umgebenden Ionen.

$$(2-10) \quad t < t_1: \quad I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{int}}} - W_0 t\right) \quad W_0 = C_A C_{DA} \sum_i R_i^{-6}; \quad t_1 = \frac{R_{\text{min}}^6}{C_{DA}}$$

$C_A$  ist die relative Konzentration der Akzeptoren und  $t_1$  die den Prozeß begrenzende charakteristische Zeit. Für größere Zeiten ergibt sich aus der oben genannten Integration eine wurzelförmige Zeitabhängigkeit, wobei  $N_A$  die Akzeptordichte kennzeichnet.

$$(2-11) \quad t > t_1: \quad I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{int}}} - g t^{\frac{1}{2}}\right) \quad g = \frac{4}{3} p^{\frac{3}{2}} N_A C_{DA}^{\frac{1}{2}}$$

Durch Inokuti und Hirayama [Ino65] wurde die Theorie auf elektromagnetische Multipolwechselwirkungen erweitert.

$$(2-12) \quad W_{DA} = \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \frac{n_A}{n_0} \left(\frac{t}{\tau_{\text{int}}}\right)^{\frac{3}{s}}$$

Der Parameter  $s$  hängt von der Art der Wechselwirkung ab und ist für Dipol-Dipol-Wechselwirkung 6, für Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung 8 und für Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung 10.

Golubov und Konobeev gelang eine auch für kurze Zeiten gültige Beschreibung des Energietransfers, indem sie die diskrete Verteilung der Akzeptoren berücksichtigten [Gol72]. Hierzu muß über die Übergangsraten  $W_{DA}^i$  aller möglichen Akzeptorpositionen im Kristall summiert werden.

$$(2-13) \quad I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau} + \sum_i \ln[1 - C_A - C_A \exp(-W_{DA}^i t)]\right) \quad \text{mit } W_{DA}^i = \frac{C_{DA}^i}{R_i^s}$$

Der Parameter  $s$  hängt wieder von der Art der Wechselwirkung ab (siehe oben). Eine dazu äquivalente Beschreibung gelang Sakun durch einen Produktansatz [Sak73].

Bisher wurde die Anregungsenergie als fest an den Donator gebunden betrachtet. Durch Energiemigration, die besonders für hohe Dotierungskonzentrationen von Bedeutung

ist, kann die Anregung innerhalb des Donatorsystems transferiert werden. In Abhängigkeit von der Stärke dieser Donator-Donator-Wechselwirkung kann die Migration durch verschiedene Modelle beschrieben werden. Sind die Übertragungsraten innerhalb des Donatorsystems verglichen mit denen zwischen Donator und den Akzeptoren klein, so führen Inhomogenitäten in der Anregungsdichte zur Energiediffusion (Diffusions-Modell). Bei sehr großer Donator-Donator-Wechselwirkung hingegen sind lokale Unterschiede in der Anregungsdichte sehr schnell ausgeglichen. Die Anregungsenergie springt statistisch von einem Donator zum anderen (Sprung-Modell). Für Dipol-Dipol-Wechselwirkung ergibt sich dann nach [Vor76] der Migrationskoeffizient  $w$  je nach Stärke der Wechselwirkung zu:

$$(2-14) \text{ Sprung-Modell } C_{DD} \gg C_{DA}: \quad w = p \left( \frac{2p}{3} \right)^{\frac{5}{2}} N_A N_D (C_{DA} C_{DD})^{\frac{1}{2}}$$

$$(2-15) \text{ Diffusions-Modell } C_{DD} \ll C_{DA}: \quad w = \frac{(4p)^2}{3} N_A N_D (C_{DA})^{\frac{1}{4}} \left( \frac{C_{DD}}{2} \right)^{\frac{3}{4}}$$

mit  $N_A$  und  $N_D$  die den Akzeptor- und Donatordichten

Eine umfassende theoretische Beschreibung wurde von Kenkre geliefert [Ken82].

Es ergibt sich also das folgende Zeitverhalten

$$(2-16) \quad I(t) = I_0 \exp \left( -\frac{t}{\tau} + \sum_i \ln [1 - C_A - C_A \exp(-W_{DA}^i t)] - wt \right)$$

wobei man auch eine hierzu äquivalente Beschreibung des durch Energietransferprozesse veränderten Zeitverhaltens aus Gleichung (2-10) und (2-11) erhält, wenn man den Term  $-wt$  zum Exponenten der Gleichung (2-11) zufügt. Erfolgt die Migration im Donatorsystem resonant, so werden deutlich größer Übertragungsraten erreicht. In hoch dotierten Kristallen kann dies zu „Supermigration“ führen. Die Anregungsenergie wird im Donatorsystem so schnell übertragen, daß sie als im Kristall delokalisiert betrachtet werden kann. Die statistische Akzeptorumgebung kann durch eine mittlere ersetzt werden, die Summation über die mikroskopischen Transferraten durch eine mittlere Transferrate, was wieder zu einem rein exponentiellen Abklingen der Lumineszenz führt.

## 2.7 Beschreibung der Proben

Alle hier verwendeten Proben wurden nach der Methode von Czochralski [Czo17] aus der Schmelze gezogen. Bis auf zwei Ausnahmen, die aus dem General Physics Institute der Russischen Akademie der Wissenschaften in Moskau stammen, wurden sie im Kristalllabor des 2. Physikalischen Instituts der Universität Stuttgart hergestellt. Da die Kristalle im Zusammenhang mit der Entwicklung neuer laseraktiver kristalliner Materialien [Pau99] gezüchtet wurden, mußte besonderer Wert auf die Kristallqualität gelegt werden. Als Ausgangsmaterial wurden Substanzen mit Reinheitsgraden 99,9% verwendet, die zusätzlich behandelt wurden, um Verunreinigungen zu entziehen [Neu96]. Eine Beschreibung der verwendeten Kristallzucht-Apparaturen ist in [Ric93] und [Chr94] zu finden. Die fertigen Kristalle wurden im 2. Physikalischen Instituts der Universität Stuttgart mittels Atomabsorptionsspektroskopie auf die tatsächliche Konzentration der Dotierungen hin untersucht. Eine Beschreibung des angewandten Verfahrens ist in [Neu96] zu finden. Während bei 3% Erbium Konzentration in der Einwaage ein vollständiger Einbau in den LiYF<sub>4</sub>-Kristall gemessen wurde, konnten bei den LiYF<sub>4</sub>:Er2%:Yb18%-Kristallen<sup>3</sup> keine eindeutigen Aussagen gemacht werden, da sowohl im Kristall als auch in der Restschmelze niedrigere Konzentrationen gefunden wurden.

Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit werden aus diesem Grund für alle Kristalle die Dotierungskonzentrationen in der Einwaage angegeben. Auch wenn die Atomdurchmesser von Yttrium, Erbium und Ytterbium sich nur geringfügig unterscheiden, kann der Einbaukoeffizient in hoch dotierten Kristallen etwas sinken, worauf bei konzentrationsrelevanten Untersuchungen eingegangen werden muß.

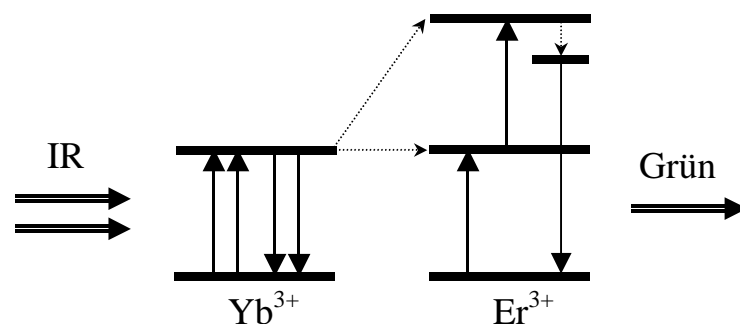
---

<sup>3</sup> LiYF<sub>4</sub>-Kristalle mit 2% Erbium- und 18% Ytterbiumdotierung in der Einwaage



### 3 Spektroskopische Untersuchungen

Ziel der folgenden Untersuchungen ist es, einen Überblick über die spektroskopischen Eigenschaften der Erbium und Ytterbium dotierten  $\text{LiYF}_4$ -Kristalle zu gewinnen. Da infrarotes Licht zur Anregung einer Emission im Sichtbaren verwendet werden soll, stehen die hierzu führenden Niveaus im Mittelpunkt der Untersuchungen. In Abbildung 3.1 ist schematisch der zentrale Prozeß der Aufwärtskonversion dargestellt. Vom Ytterbiumsystem werden zwei Photonen absorbiert. Diese werden dann stufenweise an ein Erbium-Ion übertragen und versetzen dieses in einen höher angeregten Zustand. Das angeregte Ion relaxiert zunächst strahlungslos in ein tiefergelegenes Niveau, von wo aus dann die grüne Emission erfolgt.



**Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des zentralen Aufwärtskonversionsprozesses. Die Kodotierung Ytterbium wird im Infraroten angeregt, überträgt seine Energie stufenweise an das Erbium und dieses relaxiert strahlungslos in ein tiefer liegendes Niveau, von wo aus dann grünes Licht emittiert wird.**

Möbert gelang es durch Pumpen mit Licht eines Ti-Saphirlasers (Pumpleistung 1.6W) bei einer Wellenlänge von 966nm in  $\text{LiYF}_4:\text{Er}:\text{Yb}$ -Kristalle die grüne Emission zum Lasern anzuregen [Möb98]. Da die Anregung mittels Laserdioden, aufgrund deren schlechterer Fokussierbarkeit, weniger effektiv ist, muß untersucht werden, wie die Effizienz der Aufwärtskonversion weiter gesteigert werden kann.

Zunächst werden die Absorptionsspektren von Erbium- und Erbium:Ytterbium dotierten Kristallen untersucht und die Zuordnung der Absorptionsbanden zu den Übergängen in der 4f-Schale (Abbildung 2.3) beschrieben. Anschließend werden Untersuchungen zur Anregung der Emission nach Aufwärtskonversion vorgestellt. Hierbei ist vor allem der Transfer der Anregungsenergie vom Ytterbium- ins Erbiumsystem von Interesse. Die Untersuchung des mit infraroten Licht angeregten Emissionsspektrums zeigt, daß neben der grünen Emission auch noch rotes, blaues und ultraviolettes Licht emittiert wird, was die Berücksichtigung weiterer Transferprozesse notwendig macht. Die Bestimmung der

Abhängigkeit zwischen eingestrahelter und emittierter Leistung der verschiedenen Emissionsbanden ermöglicht schließlich die Zuordnung weiterer Aufwärtskonversionsprozesse.

Da für fast alle Messungen der vorliegenden Arbeit der Aufbau jeweils nur leicht modifiziert werden muß, wird eine komplette Übersicht der Meßaufbauten im Anhang B: Meßaufbauten gegeben. Neben den Beschreibungen der verwendeten Geräte werden dort auch Eigenschaften des Gesamtsystems beschrieben wie z. B. Systemzeiten und spektrale Bandbreite.

### 3.1 Absorptionsspektren

Durch die Messung der absorbierten Lichtintensität lassen sich neben der Lage der Energieniveaus auch Erkenntnisse über die Absorptionsstärke der Übergänge gewinnen. Die Abschwächung der die Probe kolimiert durchstrahlenden Lichtintensität  $I(\mathbf{l})$  wird durch das Lambert-Beersche-Gesetz beschrieben.

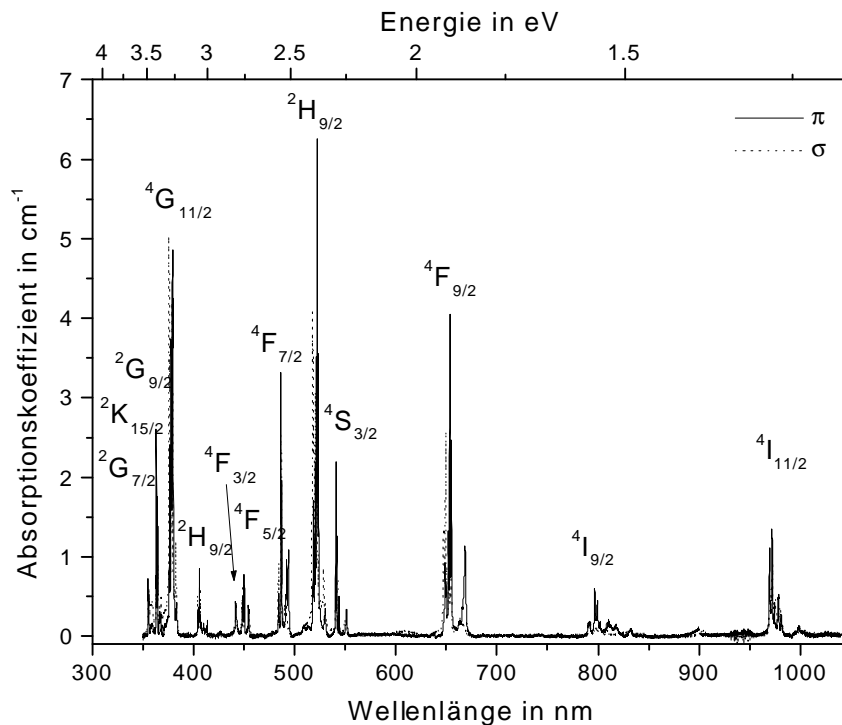
$$(3-1) \quad I(\mathbf{l}) = I_0(\mathbf{l}) \cdot \exp(-\mathbf{a}(\mathbf{l}) \cdot d)$$

Hierbei ist  $I_0(l)$  die eingestrahelte Intensität,  $\mathbf{a}(\mathbf{l})$  der Absorptionskoeffizient und  $d$  die Dicke der Probe. Zur Bestimmung von  $\mathbf{a}(\mathbf{l})$  wird das spektral zerlegte Licht einer 200W Halogenlampe einmal ohne Probe und einmal nach Durchstrahlen der Probe auf den Detektor fokussiert und die jeweilige Intensität bestimmt. Den Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$  erhält man dann durch Logarithmieren des Quotienten dieser beiden Meßgrößen.

$$(3-2) \quad \mathbf{a}(\mathbf{l}) = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0(\mathbf{l})}{I(\mathbf{l})}$$

Dabei sind allerdings die Verluste durch Reflexion an den Probenoberflächen nicht berücksichtigt. Sie können durch Reflexionsmessungen an undotierten Proben erfaßt werden. Da sie klein sind im Vergleich zu der Abschwächung infolge von Absorption, spielen sie hier nur eine untergeordnete Rolle.

In Abbildung 3.2 ist das bei Raumtemperatur gemessene Absorptionsspektrum eines LiYF<sub>4</sub>:Er2%-Kristalls dargestellt.

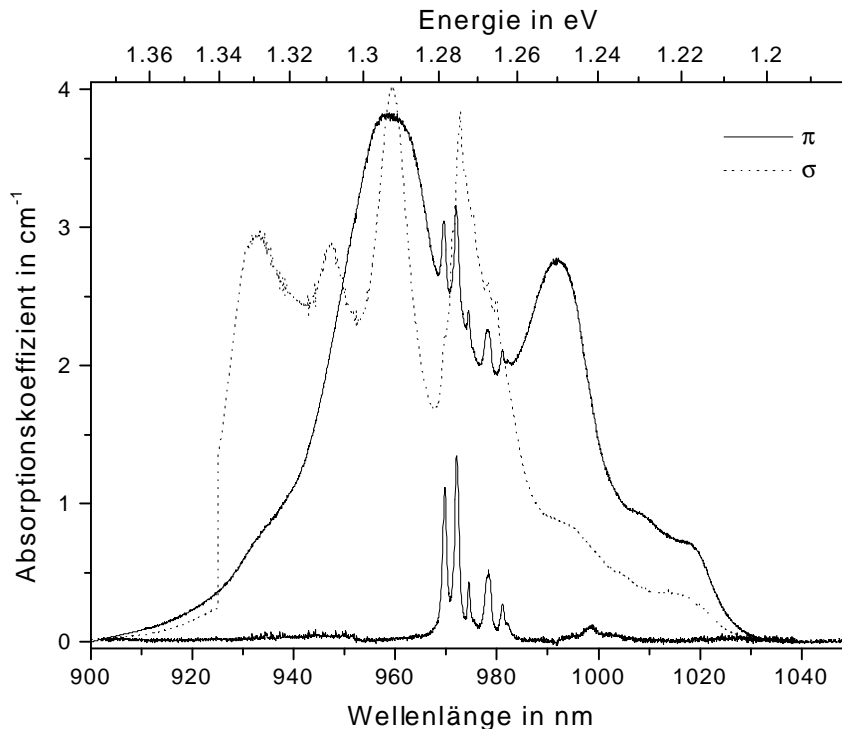


**Abbildung 3.2:** Absorptionsspektrum eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristalls bei Raumtemperatur. Die Polarisationsrichtungen parallel bzw. senkrecht zur  $c$ -Achse des Kristalls sind durch  $p$  bzw.  $s$  gekennzeichnet. Die Zuordnung der Terme erfolgt nach Brown [Bro69] und bezeichnet jeweils den Übergang vom  $^4I_{15/2}$ -Niveau aus in den angegebenen Zustand.

Die in Abbildung 2.3 nicht berücksichtigte Aufhebung der J-Entartung durch das Kristallfeld des  $\text{LiYF}_4$ -Gitters spaltet die Absorptionslinien der Erbium-Ionen schon bei Raumtemperatur deutlich und von der Polarisation abhängig auf. Durch die Analyse der Kristallfeldaufspaltung, die von Brown et al. zum ersten Mal für Erbium in  $\text{LiYF}_4$  durchgeführt wurde, können die Absorptionsbanden den Übergängen vom Grundniveau in die in Abbildung 3.2 angegebenen Zustände des Erbiums (vergleiche Abbildung 2.3) zugeordnet werden<sup>4</sup> [Bro69]. Durch weitere Analysen wurden die Ergebnisse bestätigt und durch zusätzliche Banden im ultravioletten erweitert [Kup75][Pet78].

Das Absorptionsspektrum von  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristallen zeigt nur zwischen 900nm und 1050nm eine von dem in Abbildung 3.2 gezeigten Spektrum abweichende Absorption. Da im Ytterbium<sup>3+</sup> nur ein Übergang innerhalb der 4f-Schale möglich ist, kann sie dem  $^4F_{7/2}$   $^4F_{5/2}$  Übergang zugeordnet werden. In Abbildung 3.3 ist sowohl das Absorptionsspektrum eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristalls als auch das eines

LiYF<sub>4</sub>:Er2%:Yb18%-Kristalls eingezeichnet, um die spektrale Überlappung des  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  Übergangs im Erbium- und des  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$  Übergangs im Ytterbiumsystem zu verdeutlichen.



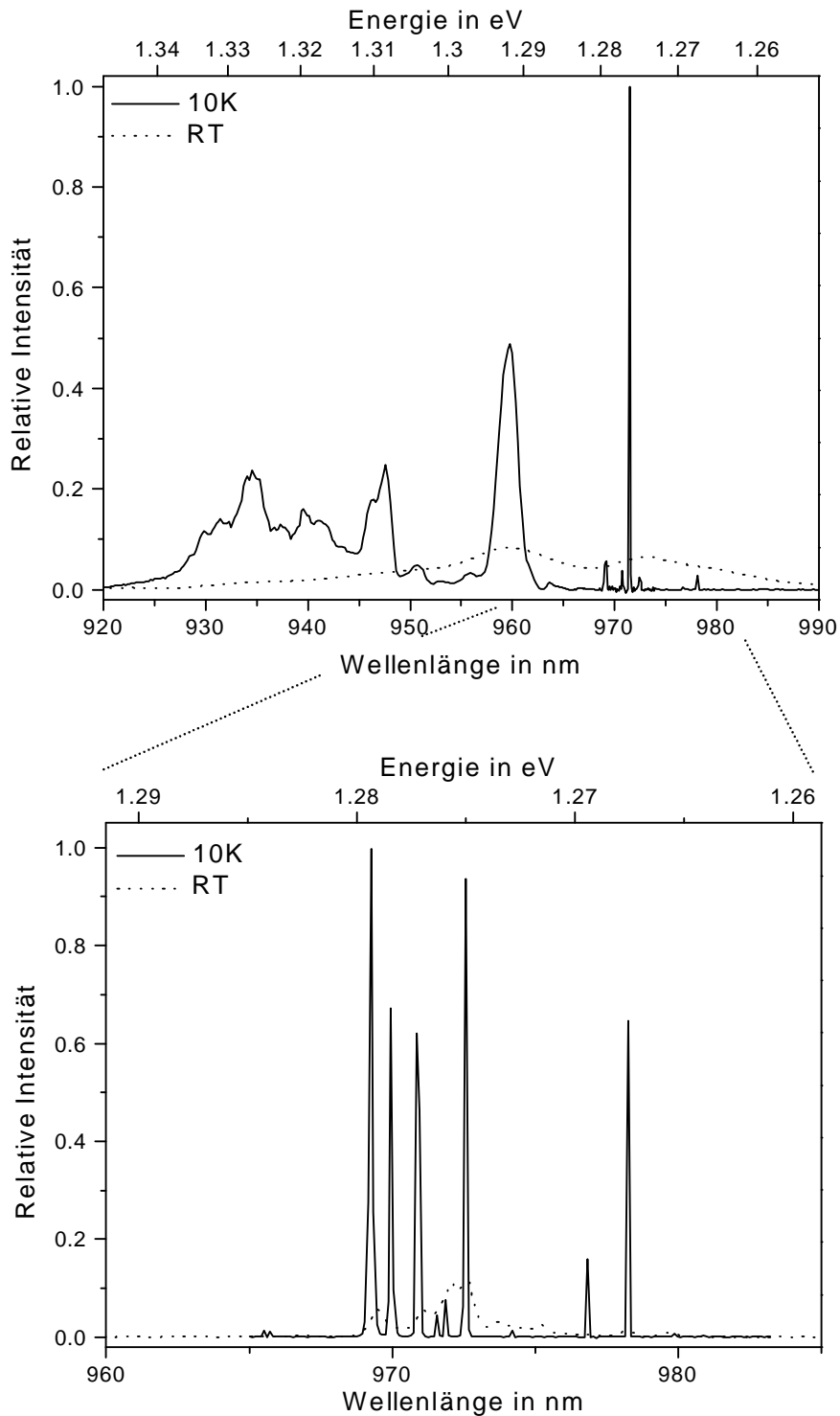
**Abbildung 3.3:** Absorptionsspektren eines LiYF<sub>4</sub>:Er2%-Kristalls und eines LiYF<sub>4</sub>:Er2%:Yb18%-Kristalls jeweils bei Raumtemperatur. Die Polarisationsrichtungen parallel bzw. senkrecht zur c-Achse des Kristalls sind durch  $p$  bzw.  $s$  gekennzeichnet.

### 3.2 Anregung in das Ytterbiumsystem

Einer der wichtigsten Schritte beim Aufwärtskonversionsprozeß im System Erbium-Ytterbium in LiYF<sub>4</sub>, ist der Energietransfer vom Ytterbium- ins Erbiemsystem. Um die Dynamik dieses Anregungsprozesses zu untersuchen, wird die Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungswellenlänge aufgenommen.

Angeregt wird mit einem durch einen Excimerlaser gepumpten Farbstofflaser (Pulsdauer von 13ns), dessen Durchstimmbereich von 920nm bis 990nm reicht. Mit einem Speicheroszillograph wird die Lumineszenzintensität der  $^4S_{3/2}$ -Emission (550nm) zeitaufgelöst gemessen.

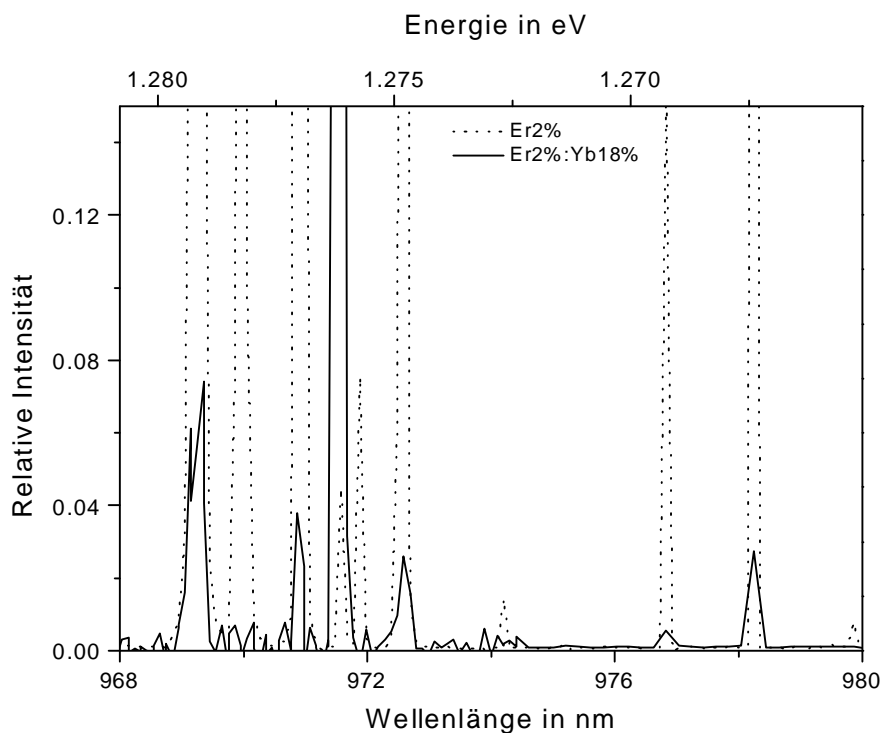
<sup>4</sup> Durch quantenmechanische Rechnungen (z.B. in [Die63][Car68]) wurde schon vorher ein Teil der Absorptionsbanden zugeordnet.



**Abbildung 3.4** Oben: Anregungsspektrum der Emission  $S_{3/2} I_{15/2}$  (550nm) eines LiYF<sub>4</sub>:Er2%:Yb18%-Kristalls bei einer Temperatur von 10K und bei Raumtemperatur. Angeregt wird mit einem Farbstofflaserpuls. Jeder Meßpunkt repräsentiert das Integral über den zeitlichen Verlauf der Lumineszenzintensität. Unten: Das gleiche Spektrum eines LiYF<sub>4</sub>:Er2%-Kristalls ebenfalls bei 10K und bei Raumtemperatur. Beide Anregungsspektren sind bei Raumtemperatur relativ strukturlos. Erst bei tiefen Temperaturen bilden sich scharfe Anregungsbanden. Man beachte, daß im unteren Teilbild die maximale absolute Intensität des emittierten Lichts um rund einen Faktor 20 geringer ist als im oberen (vergleiche Abbildung 3.10).

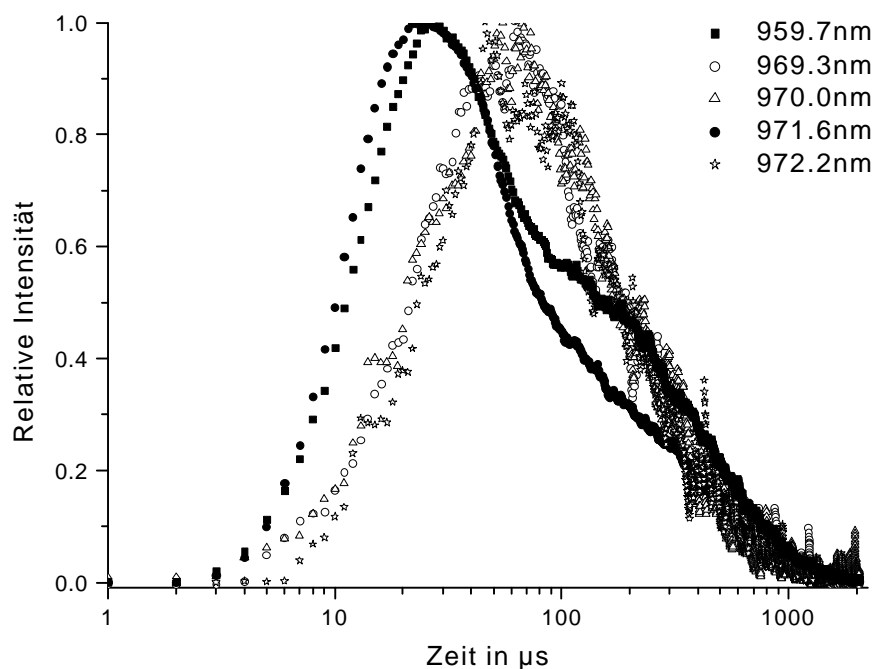
In Abbildung 3.4 ist das zeitliche Integral über diese Intensität aufgetragen. In der oberen Abbildung ist das Anregungsspektrum eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls bei einer Temperatur von 10K und bei Raumtemperatur eingetragen. In der unteren ist dies für einen  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristall geschehen. Während bei Raumtemperatur beide Spektren breit und strukturlos sind, kann man bei 10K unterschiedlich breite Banden erkennen.

Der direkte Vergleich beider Spektren (Abbildung 3.5) zeigt, daß die schmalen Anregungsbanden im Spektrum des  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls exakt mit dem Anregungsspektrum des  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristalls übereinstimmen. Nur die relativen Anregungsintensitäten weichen voneinander ab. Bei 10K kann man im Anregungsspektrum des  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls Bereiche, bei denen die Anregung ins Ytterbiumsystem erfolgt, und Bereiche, bei denen direkt in das Erbiumsystem angeregt wird, unterscheiden.



**Abbildung 3.5: Vergleich der Anregungsspektren zur  $S_{3/2} I_{15/2}$  Emission (550nm) bei 10K des  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ - und des  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristalls. Beide Spektren unterscheiden sich nur in den Intensitäten. Es zeigt sich also, daß die schmalen Anregungsbanden im  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls der direkten Anregung ins Erbiumsystem zugeordnet werden können.**

Bei der Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der  $^4S_{3/2}$ -Emission des  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls bei einer Temperatur von 10K kann man hingegen nur geringe Unterschiede für die Anregung in das Ytterbiumsystem und die in das Erbiumsystem erkennen. Bei der Emission aus drei der infolge des Kristallfeldes aufgespaltenen Stark-Niveaus des Erbiums wird ein verzögertes Einsetzen der Lumineszenz beobachtet (Abbildung 3.6). Warum von diesen Niveaus aus der Aufwärtskonversionsprozeß verzögert einsetzt, ist noch ungeklärt. Bei Raumtemperatur findet man keine Unterschiede mehr für die zeitaufgelöste Lumineszenz.

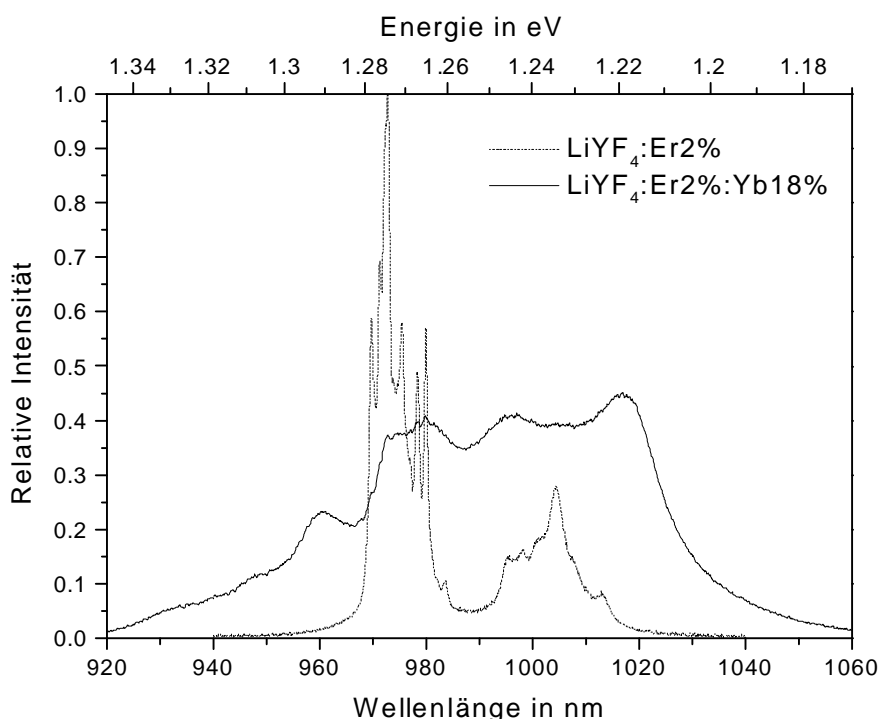


**Abbildung 3.6:** Zeitliche Abhängigkeit der Lumineszenzintensität der  $S_{3/2} I_{15/2}$  Emission (550nm) bei verschiedenen Anregungswellenlängen bei einer Temperatur von 10K. Deutlich ist eine Verzögerung des Anstiegs bei drei bestimmten Banden (969.3nm/971.0nm/972.2nm) zu erkennen, während sich ansonsten die Lumineszenzkurven alle gleichen.

Die Tatsache, daß kein Unterschied im Zeitverhalten beobachtet wird, unabhängig davon, ob man ins Ytterbium- oder ins Erbiumsystem anregt, kann entweder durch eine sehr schnelle Energieübertragung vom Ytterbium ins Erbium erklärt werden, so daß dieser Vorgang zeitlich nicht aufgelöst werden kann, oder durch den Rücktransfer vom Erbium- ins Ytterbiumsystem, was zu einer Angleichung der Energieverteilung zwischen beiden Systemen führt. Der Vergleich der zeitaufgelösten Lumineszenzkurven der im Infraroten angeregten  $^4S_{3/2}$ -Emission von  $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ -Kristallen mit und ohne Ytterbium Kodotierung zeigt aber, daß in den kodotierten ein deutlich verzögerter Anstieg ge-

genüber den ausschließlich Erbium dotierten zu sehen ist. Der Einfluß des Energietransfers auf das zeitliche Verhalten der Lumineszenz ist also zeitlich auflösbar.

Die Wirkung des Rücktransfers zeigt sich in dem Emissionsspektrum eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls, der in das  ${}^2\text{G}_{9/2}$ -Niveau des Erbiumsystems angeregt wird. Zwischen 920nm und 1050nm findet man die breiten Emissionen aus dem  ${}^2\text{F}_{5/2}$ -Zustand des Ytterbiums (Abbildung 3.7), in denen die schmalen Emissionen aus dem  ${}^4\text{I}_{11/2}$ -Niveau des Erbiums kaum zu erkennen sind. Zum Vergleich ist das bei gleichen Bedingungen gemessene und gleich skalierte Spektrum eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristalls eingezeichnet. Im Kristall, der mit Ytterbium kodotiert ist, verschwindet die Emission aus dem  ${}^4\text{I}_{11/2}$ -Niveaus fast vollständig.

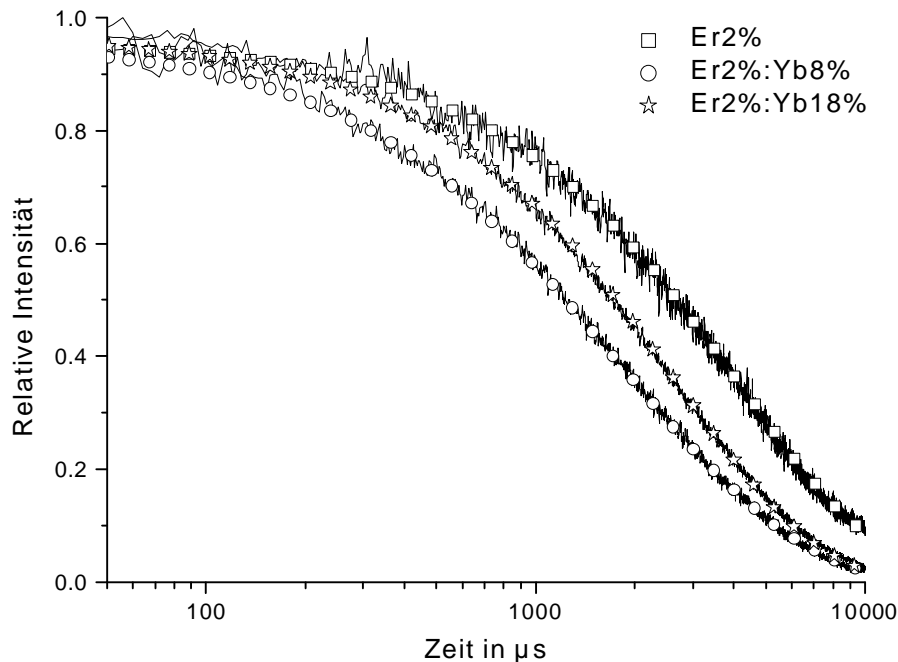


**Abbildung 3.7:** Emission eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls und eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristalls bei Raumtemperatur nach Puls-Anregung in das  ${}^4\text{G}_{9/2}$ -Niveau (363nm).

Die Lebensdauer des  ${}^4\text{I}_{11/2}$ -Zustandes in  $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ -Kristallen beträgt ca. 4ms, wohingegen die Lebensdauer des  ${}^2\text{F}_{5/2}$ -Zustandes in  $\text{LiYF}_4:\text{Yb}$ -Kristallen zu 2.1ms angegeben wird [DeL93]. Abbildung 3.8 zeigt die zeitaufgelöste Lumineszenz der Emission bei 1005nm von  $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ -Kristallen mit unterschiedlicher Ytterbium-Kodotierung, die bei 971nm angeregt wird. Es zeigt sich, daß sich die Lebensdauer mit steigender Ytterbium Konzentration verkürzt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Annahme, daß der Rücktransfer zu einem Ausgleich der Energieverteilung zwischen Erbium- und Ytterbi-



umsystem führt. Mit steigender Konzentration der Kodotierung gleicht sich die Abklingdauer der  $\text{LiYF}_4:\text{Er}:\text{Yb}$ -Lumineszenzen immer mehr der Lebensdauer des  $^2\text{F}_{5/2}$ -Zustandes an.



**Abbildung 3.8: Zeitaufgelöste Lumineszenz der Emission bei 1005nm in  $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ -Kristallen, die mit Ytterbium in unterschiedlicher Konzentration kodotiert sind, gemessen bei Raumtemperatur und angeregt bei 971nm.**

### 3.3 Emission aus dem Erbiumsystem

Zur Messung eines Emissionsspektrums wird der  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristall mit einer Laserdiode bei einer Wellenlänge von 971nm angeregt. Neben der grünen Emission aus dem  $^4\text{S}_{3/2}$ -Zustand findet man auch Emissionen aus allen anderen Erbiumniveaus ab dem  $^2\text{P}_{3/2}$ -Niveau. In Abbildung 3.9 ist neben dem Emissionsspektrum eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$  Kristalls in einem logarithmischen Maßstab, das bei Raumtemperatur gemessen wird, das Erbium-Ytterbium-Termschema eingezeichnet, um die Zuordnung der Grundzustandsemissionen zu bestimmten Übergängen zu zeigen. Es werden auch Übergänge zwischen angeregten Erbiumzuständen gemessen, wie zum Beispiel der  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  Übergang bei 834nm oder der  $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  Übergang bei 468nm.

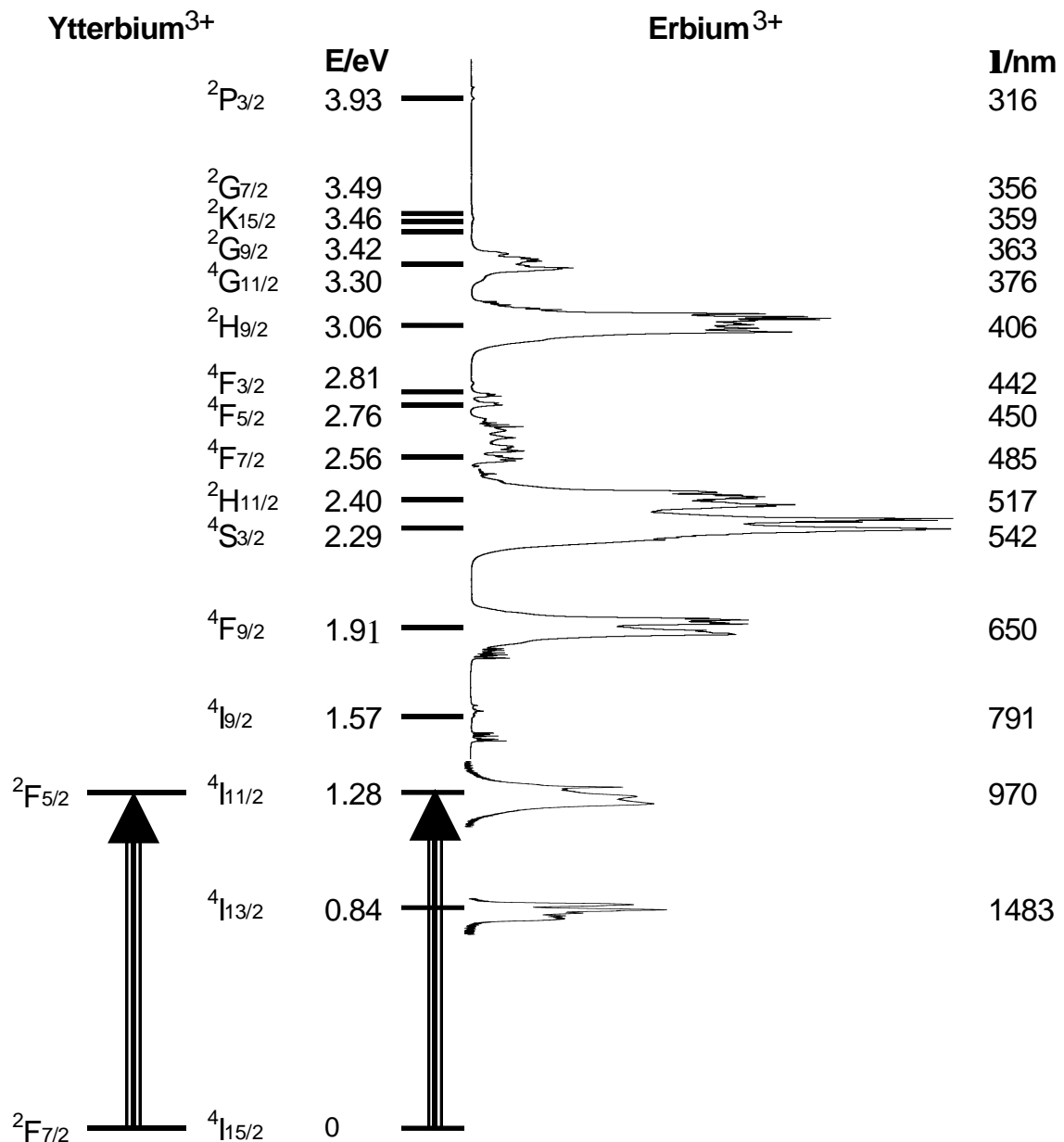
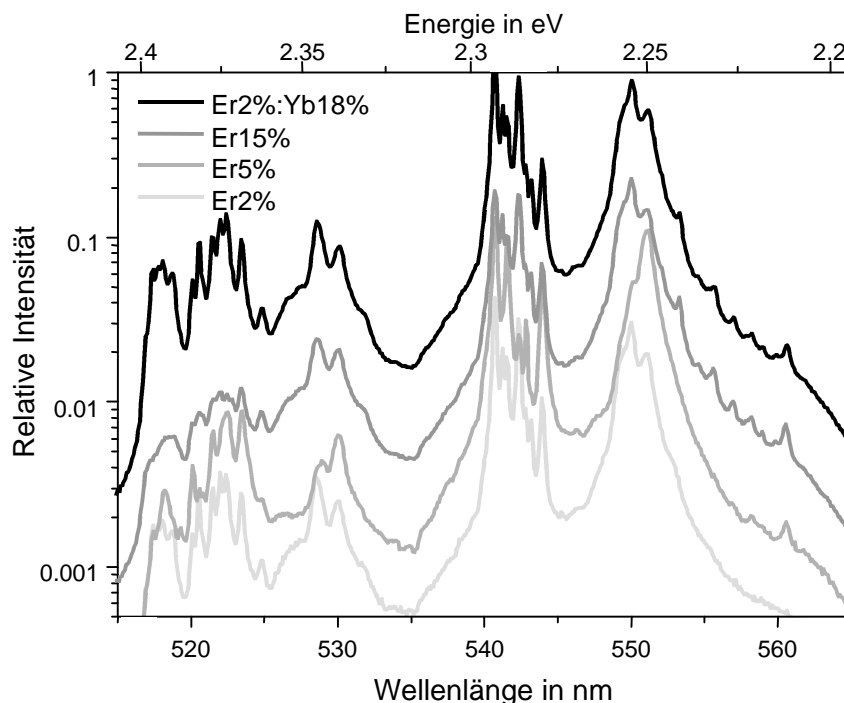


Abbildung 3.9: Emissionsspektrum eines LiYF<sub>4</sub>:Er2%:Yb18% Kristalls bei Raumtemperatur (Mitte des Bildes): Nach rechts ist die Intensität in einem logarithmischen Maßstab aufgetragen. Die Anregung erfolgt bei 971nm durch eine Laserdiode. Die meisten Emissionen können den Übergängen in den Grundzustand zugeordnet werden. Außerdem werden noch strahlende Übergänge zwischen den angeregten Erbiumniveaus gemessen. (z. B. der <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> Übergang bei 834nm)

Da auch Emissionen von Zuständen einer Energie mit mehr als der doppelten Anregungsenergie auftreten, müssen weitere Aufwärtskonversionsprozesse ablaufen. Die gleichen Spektren, allerdings mit sehr viel geringerer Intensität, ergeben sich auch, wenn man  $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ -Kristalle ohne Ytterbium Kodotierung bei 971nm anregt.

Abbildung 3.10 zeigt die Emissionsspektren des  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  Übergangs unterschiedlich dotierter  $\text{LiYF}_4$ -Kristalle, die bei 971nm mit einer Laserdiode angeregt werden. Zwar steigt die Intensität der Emission mit der Erbium Dotierungskonzentration, aber durch die Ytterbium Kodotierung kann die Quantenausbeute um mehr als eine Größenordnung erhöht werden.



**Abbildung 3.10:** Emissionsspektrum verschieden dotierter  $\text{LiYF}_4$ -Kristalle bei Raumtemperatur. Angeregt wird die  $4\text{S}_{3/2}$ -Emission (550nm) mit 971nm.

### 3.4 Messung der Linearität

Da es sich bei allen Aufwärtskonversionsprozessen um Mehrphotonenprozesse handelt, ist ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen eingestrahelter Leistung und emittierter Intensität zu erwarten. Um dies zu untersuchen, werden die Emissionen eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls und die eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristalls, die beide durch eine Laserdiode ( $\lambda_x=971\text{nm}$ ) angeregt werden, gemessen.

Zunächst wird die Ausgangsleistung der Laserdiode in Abhängigkeit vom Diodenstrom mittels eines Wattmeters kalibriert. In einem zweiten Schritt wird nun das Laserlicht in den Kristall fokussiert, das Emissionslicht mittels eines Monochromators spektral zerlegt und mit einem Photomultiplier detektiert.

In Abbildung 3.11 ist die relative Emission gegen die eingestrahelte Leistung aufgetragen. Untersucht werden die Emissionen bei 316nm, 380nm, 413nm, 550nm, 667nm und 1017nm. Während für die  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  Emission (1017nm) nur ein Photon notwendig ist, werden für die Besetzung des  $^4S_{3/2}$ - und des  $^4F_{9/2}$ -Niveaus (550nm und 667nm) zwei und für  $^4G_{11/2}$  und  $^2H_{9/2}$  (380nm und 413nm) drei Photonen benötigt (siehe Abbildung 3.13).

Um den Kurvenverlauf auszuwerten, werden Funktionen der Form  $(X/X_{\max})^n$  angepaßt (Tabelle 3-1).

Wellenlänge der Emission	319nm	380nm	413nm	550nm	650nm	1017nm
Zugeordneter Übergang	$^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
n	2.20	1.90	1.90	1.42	1.78	0.79

**Tabelle 3-1: Exponenten der Intensitätsanpassung der verschiedenen Emissionen für einen LiYF<sub>4</sub>:Er2%:Yb18%-Kristall**

Der nicht ganz lineare Verlauf der Emission bei 1017nm hängt mit dem Anstieg der Energietransferprozesse zusammen. Ein Sinken des Absorptionskoeffizienten (Ausbleichen) kann, da bei 1.3W eingestrahelter Leistung die Konzentration der angeregten Ionen im Promille Bereich liegt, vernachlässigt werden. Da aber die Besetzungszahl des  $^4I_{11/2}$ -Niveaus, die proportional zur Emissionsintensität ist, nicht linear mit der Pumpintensität steigt, sind auch die Exponenten der aus den anderen Niveaus untersuchten Intensitätsabhängigkeiten nicht 2 bzw. 3, sondern deutlich niedriger. Bezieht man die Berechnung der Exponenten auf die Besetzungszahl des  $^4I_{11/2}$ -Zustandes, so ergeben sich die in Tabelle 3-2 aufgeführten Werte.

${}^2P_{3/2}$ ${}^4I_{15/2}$	${}^4G_{11/2}$ ${}^4I_{15/2}$	${}^2H_{9/2}$ ${}^4I_{15/2}$	${}^4S_{3/2}$ ${}^4I_{15/2}$	${}^4F_{9/2}$ ${}^4I_{15/2}$
2.78	2.41	2.41	1.80	2.25

**Tabelle 3-2: Korrigierte Exponenten der Anregungsleistungsabhängigkeit der Emissionsintensität für einen LiYF<sub>4</sub>:Er2%:Yb18%-Kristall.**

Im nur mit Erbium dotierten Kristall hingegen findet man annähernd die erwarteten Abhängigkeiten, da um Größenordnungen weniger Transferprozesse ablaufen.

Wellenlänge der Emission	413nm	550nm	650nm
Zugeordneter Übergang	${}^2H_{9/2}$ ${}^4I_{15/2}$	${}^4S_{3/2}$ ${}^4I_{15/2}$	${}^4F_{9/2}$ ${}^4I_{15/2}$
n	2.7	2.1	1.7

**Tabelle 3-3: Exponenten der Intensitätsanpassung der verschiedenen Emissionen für einen LiYF<sub>4</sub>:Er2%-Kristall.**

Auffällig ist aber, daß Emission aus dem  ${}^4F_{9/2}$ -Niveau (650nm) im Ytterbium kodotierten Kristall einen Exponenten zwischen dem der Emission aus dem  ${}^4S_{3/2}$ -Niveau (550nm) und dem der Emission aus dem  ${}^2H_{9/2}$ -Niveau (413nm) zeigt. Im nur Erbium dotierten Kristall hingegen besitzt die Emission aus dem  ${}^4F_{9/2}$ -Niveau (650nm) den kleinsten Exponenten. Dies deutet auf unterschiedliche Energietransferprozesse hin.

Mit Hilfe der hier bestimmten Intensitätsabhängigkeiten kann die Zuordnung der verschiedenen Aufwärtskonversionsprozesse erfolgen. Für BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub>:Er:Yb-Kristalle wurde dies von Johnson und Guggenheim durchgeführt [Joh72]. Diese Ergebnisse können zum größten Teil auf das System LiYF<sub>4</sub>:Er:Yb übertragen werden. Nur für die Emission aus dem  ${}^2P_{3/2}$ -Niveau werden hier abweichende Prozesse gefunden. In LiYF<sub>4</sub>:Er:Yb Kristallen machen die kurze Lebensdauer des  ${}^2H_{9/2}$ -Niveaus und die ungünstigen Resonanzbedingungen eine Aufwärtskonversion von diesem Niveau aus ins Ultraviolette sehr unwahrscheinlich. Es wird ein neuer Prozeß gefunden, der zu einem Energietransfer in das  ${}^2P_{3/2}$ -Niveau führt (siehe Abbildung 3.13 rechts). Ausführliche Untersuchungen werden im Kapitel 5 beschrieben.

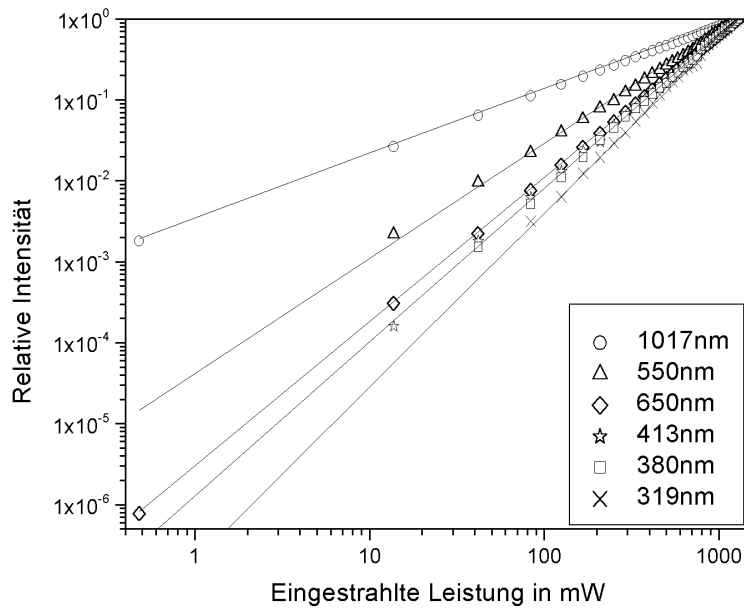


Abbildung 3.11: Intensität der Emissionen des LiYF<sub>4</sub>:Er2%:Yb18%-Kristalls in Abhängigkeit von der eingestrahlt Laserleistung ( $I_x=971\text{nm}$ ). Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils die beste Anpassung der Funktion  $(x/x_{\text{max}})^n$ . Die auf diese Weise gewonnenen Exponenten sind:

319nm	380nm	413nm	550nm	650nm	1017nm
2.2	1.9	1.9	1.42	1.78	0.79

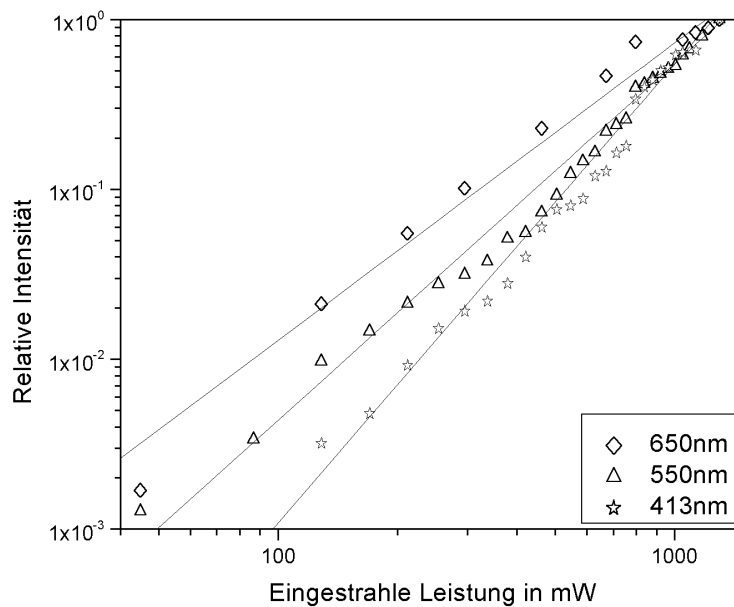


Abbildung 3.12: Intensität der Emissionen des LiYF<sub>4</sub>:Er2%-Kristalls in Abhängigkeit von der eingestrahlt Laserleistung ( $I_x=971\text{nm}$ ). Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils die beste Anpassung der Funktion  $(x/x_{\text{max}})^n$ . Die auf diese Weise gewonnenen Exponenten sind:

413nm	550nm	650nm
2.7	2.1	1.7



### 3.5 Diskussion

Schon 1971 konnten Johnson und Guggenheim Lasertätigkeit in einem  $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Er}:\text{Yb}$ -Kristall nachweisen, der infrarot in das Ytterbiumsystem gepumpt wird und durch Energietransfer die grüne Lumineszenz des Erbiums aufweist [Joh71]. Der dort gefundene Anregungsprozeß kann auf den  $\text{LiYF}_4:\text{Er}:\text{Yb}$ -Kristall übertragen werden.

Für Erbium in  $\text{LiYF}_4$  werden sowohl die Absorptionsbanden als auch deren Aufspaltung durch das Kristallfeld durch den Vergleich mit Literaturangaben beschrieben. Die Kodotierung mit Ytterbium bewirkt eine zusätzliche Absorption zwischen 920nm und 1020nm. Dies bewirkt eine deutliche Steigerung der Quantenausbeute im Vergleich zu Kristallen ohne Kodotierung.

Bei tiefen Temperaturen lassen sich im Spektrum der infrarot angeregten  $^4\text{S}_{3/2}$   $^4\text{I}_{15/2}$  Emission sowohl Anteile des Erbiumsystems als auch des Ytterbiumsystems finden, die aber auf die zeitliche Dynamik des Systems keinen wesentlichen Einfluß zeigen. Die Energieübertragung zwischen Ytterbium und Erbium läuft in beiden Richtungen resonant ab, was sich auch in den Lebensdauern des  $^4\text{I}_{11/2}$ -Niveaus widerspiegelt.

Das Emissionsspektrum der infrarot angeregten Kristalle zeigt, daß mehr als ein Energietransfer im Erbium-Ytterbiumsystem ablaufen. Durch Messen der Anregungsintensitätsabhängigkeit der verschiedenen Emissionsintensitäten konnten Johnson und Guggenheim den stufenweisen Energietransfer vom Ytterbium in die verschiedenen Erbiumniveaus für  $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Er}:\text{Yb}$ -Kristalle zuordnen [Joh69][Joh72]. Auf  $\text{LiYF}_4:\text{Er}:\text{Yb}$ -Kristalle lassen sich diese Ergebnisse nur zum Teil übertragen. Ein Modell der wichtigsten Prozesse kann hier aufgestellt werden.



## 4 Lebensdauermessungen

Wesentlich für das Verständnis der spektroskopischen Eigenschaften von Atomen und Ionen ist die Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den einzelnen Niveaus. Diese lassen sich allerdings nicht direkt messen, so daß man nur indirekt auf sie schließen kann. Mit Hilfe der Judd-Ofelt Analyse läßt sich für Elemente der Seltenen-Erden-Gruppe aus deren Emissionsspektren zwar recht einfach ein kompletter Satz Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmen, die daraus ermittelten Lumineszenzlebensdauern stimmen aber nicht immer mit den gemessenen hinreichend überein. Die direkte Messung der Abklingdauern der Emissionen aus den verschiedenen Niveaus erfolgt durch deren Anregung mittels eines kurzen Lichtpulses und der zeitaufgelösten Messung der Emissionsintensität.

Für die deltaförmige Anregung in ein Niveau  $n$  ergibt sich die Änderung der Besetzungszahl  $N$  eines Niveaus  $i$  ( $i \neq n$ ) zu einem Zeitpunkt  $t > 0$  aus der Summe der Übergänge aus den höher liegenden Niveaus in das Niveau  $i$  abzüglich der Übergänge aus dem Niveau  $i$  in tiefer liegende Niveaus.

$$(4-1) \quad \dot{N}_i \equiv \frac{dN_i}{dt} = \sum_{j=i+1}^n g_{ji} N_j - \sum_{j=0}^{<i} g_{ij} N_i$$

mit  $g_j$ : Übergangswahrscheinlichkeit vom Niveau  $i$  nach  $j$

Hieraus ergibt sich ein homogenes System linearer Differentialgleichungen 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten.

$$(4-2) \quad \underline{\dot{N}} = \underline{\Gamma} \underline{N} \quad \text{mit } \underline{\Gamma} = \begin{pmatrix} -I_0 & g_{10} & \dots & g_{n0} \\ 0 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & -I_n \end{pmatrix} \quad \text{und } I_i = \sum_{j=0}^{<i} g_{ij}$$

Da sich dieses Gleichungssystem in Normalform befindet, ergeben sich unter der Voraussetzung, daß  $\lambda_i \neq \lambda_k$  für alle  $i \neq k$  gilt, für die Lösungen Gleichungen der Form [Bro00]:

$$(4-3) \quad N_i(t) = A_{i0} + A_{i1}e^{-I_1 t} + A_{i2}e^{-I_2 t} + \dots + A_{in}e^{-I_n t}$$

Die Antwort eines Kristalls auf eine kurze Pulsanregung ist also allgemein eine Summe von Exponentialfunktionen.

#### 4.1 Methoden der Lebensdauerbestimmung

Will man nun diese Lebensdauern bestimmen, so benötigt man neben einer geeigneten Apparatur, um die Lumineszenz zeitaufgelöst zu messen, auch Algorithmen, die in der Lage sind, die Meßkurven zu analysieren. Hierbei wird eine Modellfunktion der Form

$$(4-4) \quad y(t) = A_0 + A_1e^{-I_1 t} + A_2e^{-I_2 t} + \dots + A_n e^{-I_n t}$$

aufgestellt und deren Parameter so lange variiert, bis die Summe der Abstandsquadrate (Fehlerquadrate) zur Meßfunktion  $y_i$  möglichst klein ist.

$$(4-5) \quad \mathbf{c}^2 \equiv \sum_{i=1}^m (y_i - y(t_i, A_0 \dots A_n, I_0 \dots I_n))^2$$

(minimiert wird  $\mathbf{c}^2$  durch Variation von  $A_0 \dots A_n, I_0 \dots I_n$ )

Zur Lösung dieses nichtlinearen Minimierungsproblems wurden verschiedene Verfahren entwickelt, von denen die erfolgreichsten hier kurz vorgestellt werden.

##### Levenberg-Marquardt-Methode

Bei der von Levenberg vorgeschlagenen und von Marquardt entwickelten Methode handelt es sich wohl um das meist verbreitete Verfahren zur Lösung nichtlinearer Minimierungsaufgaben.

Hierbei werden zwei Minimierungsverfahren kombiniert. Zum einen kann mit Hilfe der inversen Hessematrix der Funktion  $\chi^2$  in der Nähe des Minimums dieses direkt bestimmt werden (4-6), und zum anderen kann man sich mit Hilfe des Gradienten der Funktion  $\chi^2$  an einer beliebigen Stelle der Funktion iterativ an das Minimum annähern (4-7) [Num88].

$$(4-6) \quad \underline{a}_{\min} = \underline{a}_{cur} + \underline{\underline{D}}^{-1} \cdot [-\nabla \mathbf{c}^2(\underline{a}_{cur})]$$

$$(4-7) \quad \underline{a}_{next} = \underline{a}_{cur} - constant \times \nabla \mathbf{c}^2(\underline{a}_{cur})$$

$$\text{mit } \underline{a} = \begin{pmatrix} A_0 \\ \vdots \\ A_n \\ I_0 \\ \vdots \\ I_n \end{pmatrix} \text{ und } \underline{\underline{D}}^{-1} \text{ der Hessematrix der Funktion } \mathbf{c}^2 \text{ an der Stelle } \underline{a}$$

Während das erste Verfahren auf die unmittelbare Umgebung des gesuchten Minimums beschränkt ist, liegen beim zweiten die Probleme gerade dort, da der Gradient dann gegen Null läuft. Durch die geeignete Kombination beider Verfahren kann ein kontinuierlicher Übergang vom iterativen Suchen in Richtung des Gradienten hin zum Springen mit Hilfe der inversen Hessematrix erreicht werden.

Wie alle Minimierungsalgorithmen, die den Gradienten nutzen, besteht die Gefahr, daß nur ein Nebenminimum gefunden wird. Besondere Schwierigkeiten ergeben sich hieraus beim Anpassen multiexponentieller Funktionen aufgrund der Vielzahl der lokalen Minimalstellen. Zwei Exponentialfunktionen, die sich nur geringfügig in Amplitude und Zeitkonstante unterscheiden, können oft durch eine einzelne angepaßt werden.

Abhilfe können sogenannte Global-Analyseverfahren schaffen, bei denen nicht die Lösung für ein einzelnes  $N_i$  bestimmt wird, sondern für den kompletten Satz von  $N_i$  mit  $i = n$  auf einmal [Mül91]. Hierdurch werden die Extremstellen im Lösungsraum deutlich schärfer, und die Gefahr nur eine lokale Minimalstelle zu finden sinkt [Bee85]. Wegen der großen Zahl der Erbiumniveaus und der zu erwartenden Nichtlinearitäten in bestimmten Übergängen, können diese Methoden hier nicht angewandt werden.

### Delp-Algorithmus

Um die Probleme, die sich beim Arbeiten mit nichtlinearen Funktionen ergeben, zu vermeiden, ist eine Linearisierung der Minimierung wünschenswert. Der von J. L. Martin, D. J. Maconochie und D. E. Knight entwickelte Delp-Algorithmus nutzt dazu aus, daß eine homogene lineare Differentialgleichung  $L$ -ter Ordnung mit konstanten Koeffizienten (4-8) durch eine Summe von Exponentialfunktionen gelöst wird (4-10) [Mar94]. Da sich diese Differentialgleichung  $L$ -ter Ordnung aber in ein Gleichungssy-

stem mit  $L$  linearen homogenen Gleichungen erster Ordnung umformen läßt, ist diese Aussage zu dem unter ( 4-2 ) und ( 4-3 ) ausgeführten Zusammenhang äquivalent.

$$(4-8) \quad \frac{d^L F}{dx^L} + a_0 \frac{d^{L-1} F}{dx^{L-1}} + \dots + a_{L-1} F + a_L A_0 = 0$$

$$(4-9) \quad \mathbf{I}^L + a_{L-1} \mathbf{I}^{L-1} + \dots + a_1 \mathbf{I} + a_0 = 0$$

$$(4-10) \quad F(x) = A_0 + A_1 e^{I_1 x} + A_2 e^{I_2 x} + \dots + A_L e^{I_L x}$$

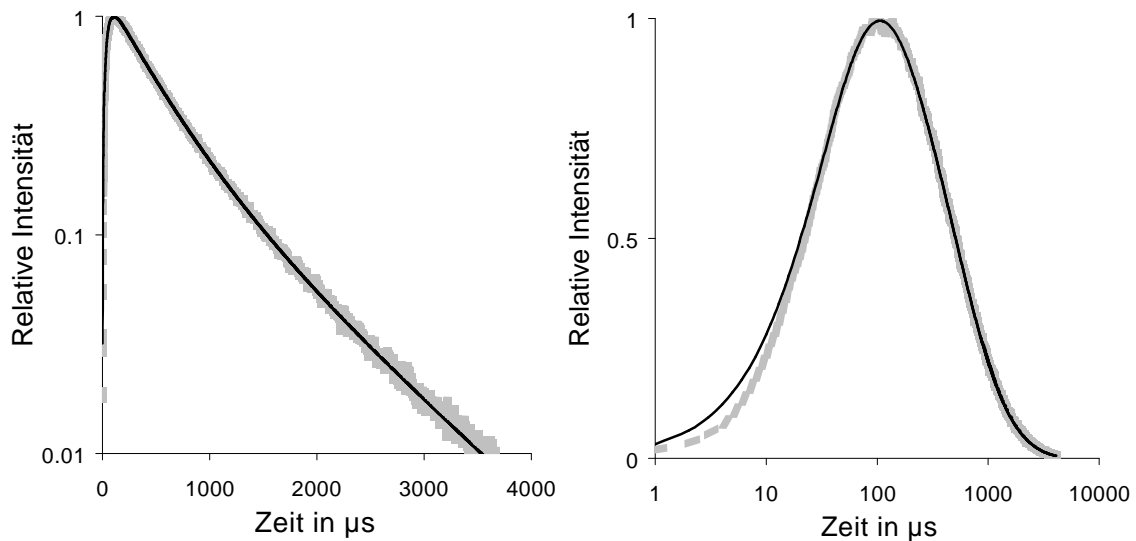
Angepaßt werden die linearen Koeffizienten  $a_0 \dots a_L$  an die ersten  $L$  Ableitungen der Meßfunktion, was durch einen „linearen Leastsquarefit“ geschehen kann. Die so gewonnenen Parameter sind die Amplituden im Polynom ( 4-9 ), dessen Nullstellen den gesuchten Lebensdauern entsprechen. Durch einen zweiten „linearen Leastsquarefit“ der Gleichung ( 4-10 ) an die Meßfunktion können dann die Amplituden  $A_0$  bestimmt werden.

Dieses Verfahren erweist sich als außerordentlich erfolgreich, wenn zwei dicht aneinander liegende Lebensdauern gefunden werden sollen. Auch fünf oder sechs Exponenten können bei nicht zu kleinem Signalrauschverhältnis bestimmt werden. Besondere Schwierigkeiten zeigt der Algorithmus allerdings bei Kurven, die sowohl An- als auch Abklingen der Lumineszenz enthalten, da das Anklingen naturgemäß nur wenige Meßpunkte enthält und so oft nicht mit berücksichtigt wird. Ein Übertragen in den logarithmischen Zeitmaßstab sorgt zwar für die entsprechende Gewichtung der kurzen Lebensdauern, reduziert aber die numerische Stabilität so weit, daß schon bei sehr geringem Rauschen keine Lebensdauerbestimmung mehr möglich ist.

### Logarithmischer Zeitmaßstab

Exponentielle Zusammenhänge werden gewöhnlich mit einer logarithmischen Amplitudenachse dargestellt, da sie in dieser Darstellung eine Gerade ergeben. Selbst biexponentielle Funktionen lassen sich so an Bereichen unterschiedlicher Steigung identifizieren. Schwierigkeiten zeigen sich erst, wenn man die Untersuchung auf mehrere Größenordnungen ausdehnt. In Abbildung 4.1 ist links eine typische Meßkurve in logarithmischer Amplitudendarstellung aufgetragen und zusätzlich eine multiexponentielle Anpassung dargestellt. Deutlich ist ein Knick in der Mitte der Kurve erkennbar, was auf ein biexponentielles Abklingen hindeutet. Hingegen ist der Anstieg nur unzureichend zu erkennen. Will man sowohl An- als auch Abklingen einer Funktion darstellen, so muß man in den logarithmischen Zeitmaßstab wechseln (Abbildung 4.1 rechts). Obwohl dieselbe Meßkurve und Anpaßfunktion eingezeichnet ist, erkennt man deutlich, daß der Anstieg nicht korrekt angepaßt wurde. Auch wenn also im logarithmischen Zeitmaßstab

das biexponentielle Abklingen nicht so direkt ersichtlich ist, kann in dieser Darstellung die Qualität der Anpassung deutlicher gezeigt werden.



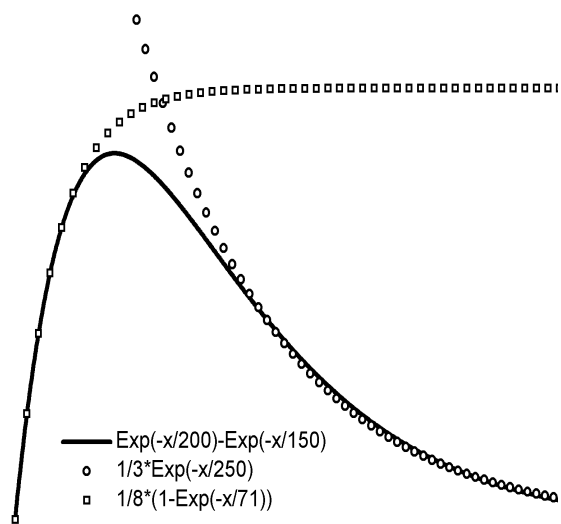
**Abbildung 4.1:** Links: Die zeitliche Emission bei 550nm gemessen nach Anregung mit 971nm aufgetragen mit logarithmischer Amplitudenachse. Rechts: Die gleiche Messung mit logarithmischer Zeit-Achse. Die gebräuchliche Auftragsweise mit logarithmischer y-Achse ist ungeeignet, um eine Anpassung über mehrere Größenordnungen darzustellen.

Von noch größerer Bedeutung ist das Arbeiten im logarithmischen Zeitmaßstab für den Anpaßalgorithmus, da nur so eine gleichmäßige Gewichtung der Meßfunktion über mehrere Größenordnungen hinweg erreicht werden kann, obwohl gerade im Anstieg oft nur wenige Punkte zur Verfügung stehen. Die Notwendigkeit zur Neugewichtung erfolgt aus der gemeinsamen Bestimmung von An- und Abklingen der Meßfunktion. Dies ist aber immer dann erforderlich, wenn die Zeitkonstante für den Anstieg in der gleichen Größenordnung wie die des Abfallens liegt.

So wird die Funktion

$$\exp(-x/200)-\exp(-x/150)$$

zum Beispiel nach separatem Anpassen zu  $1/3 \cdot \exp(-x/250) - 1/8 \cdot \exp(-x/71)$  bestimmt (Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2:** Beispiel für die Notwendigkeit An- und Abklingen der Lumineszenz gleichzeitig zu bestimmen.

Mit einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus mit logarithmischer Zeitbasis kann hingegen biexponentielles An- und Abklingen mit Genauigkeiten besser als 1% bestimmt werden.

Zur Analyse der Lumineszenzkurven wird unter Berücksichtigung der oben ausführten Problematik das folgende Verfahren entwickelt. Zunächst werden mit den oben beschriebenen Verfahren (Delp-Algorithmus und Levenberg-Marquardt-Methode) der ansteigende und abfallende Teil der Kurven getrennt angepaßt. Die so bestimmten Parameter dienen nun als Startwerte für den auf logarithmische Zeitbasis modifizierten Levenberg-Marquardt-Algorithmus. Die so erreichte Genauigkeit der Anpassung ermöglicht generell den Fehler für die bestimmten Lebensdauern <5% anzugeben. Der weitaus größte Fehler wird aber durch die Modellierung gemacht. Wenn eine biexponentielle Funktion monoexponentiell angepaßt wird, bzw. umgekehrt eine monoexponentielle biexponentiell, sind Abweichung der Zeiten von über 100% möglich, davon abgesehen das ein anderer physikalischer Zusammenhang beschrieben wird. Da aber nie mit Sicherheit gesagt werden kann, ob alle Komponenten erfaßt werden, wird im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit auf die Angabe der Meßgenauigkeit verzichtet wird.

## 4.2 Experimentell bestimmte Zeitkonstanten

Ziel der Untersuchungen ist es, ein möglichst umfassendes Bild der Besetzungsdynamik von Erbium dotierten und Ytterbium kodotierten  $\text{LiYF}_4$ -Kristallen zu erhalten. Um dies zu erreichen, wird zunächst ein einzelnes Kristallsystem ( $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ ) möglichst vollständig untersucht. Nacheinander werden die verschiedenen Erbiumniveaus mit einem Laserpuls angeregt und die Lumineszenz zeitaufgelöst gemessen. Hierzu wird ein durch einen Eximerlaser gepumpter Farbstofflaser mit einer Pulshalbwertsbreite von 13ns verwendet. Eine genaue Beschreibung der verwendeten Geräte, des Aufbaus und der benutzten Farbstoffe findet sich in Anhang B. Tabelle 4-1 gibt eine Übersicht über die ermittelten Resultate. Die relativen Intensitäten für die bestimmten Lebensdauern werden in Tabelle Anhang 1 (Anhang A) angegeben. Dort findet sich auch eine Übersicht über einen großen Teil der Meßkurven und der zugehörigen Anpaßkurven. Da die Dynamik der ablaufenden Prozesse vor allem bei Raumtemperatur verstanden werden soll (wegen der praktischen Anwendbarkeit als Laserkristalle), werden die Proben nur bei temperaturabhängigen Untersuchungen abgekühlt. In Tabelle 4-1 sind die sich nach der Analyse der Meßwerte ergebenden Lebensdauern für An- und Abklingen aufgeführt, wobei die für den Anstieg fett markiert sind. Wenn die Anstiegszeit nicht bestimmt werden kann, so ist dies durch einen Stern gekennzeichnet.

Zeiten in $\mu\text{s}$		Übergang bei der Emission								
		$^2\text{H}_{9/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{F}_{7/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$	$^2\text{H}_{11/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{S}_{3/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{F}_{9/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{I}_{9/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{S}_{3/2}$ - $^4\text{I}_{13/2}$	$^4\text{I}_{11/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{I}_{13/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$
Anregungsniveau bzw. Wellenlänge	$^2\text{P}_{3/2}$ / 308nm	*			*	*		*	<6.3 3300	
	$^2\text{G}_{9/2}$ / 363nm	<b>0.066</b> 7.6	* ~9.5		<b>6.7</b> 48 211	*		<b>7.5</b> 40 158	<b>29</b> 78 3317	
	$^2\text{H}_{9/2}$ / 404nm	*		<b>7</b> 40 165	<b>6.72</b> 42 184	<b>21</b> 105 350	*			
	$^4\text{F}_{7/2}$ / 487nm			*	*	<b>40.5</b> 80 260		*	<b>57</b> 3300	
	$^2\text{H}_{11/2}$ / 518nm	<b>(29)</b> 34 148 450		*	*	<b>34</b> 88 329 1649	<b>0.110</b> 37 140 1700	*	<b>67</b> 2600	<b>43</b> 341 7800 18700
	$^4\text{S}_{3/2}$ / 540nm				*	<b>39</b> 57 180		*	<b>67</b> 3200	
	$^4\text{F}_{9/2}$ / 650nm					*			<b>63</b> 3000	
	$^4\text{I}_{9/2}$ / 787nm				<b>(16)</b> <b>(70)</b> 10 970		*	140 1700		
	$^4\text{I}_{11/2}$ / 971nm	<b>30</b> 245 686	<b>16</b> 74 277 1150	<b>41</b> 363 894	<b>37</b> 412 982	<b>77</b> 260 1066		<b>36</b> 467 1100	*	<b>69</b> 464 6900 16100

Tabelle 4-1: Übersicht der in  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$  bestimmten Abklingzeiten. Spaltenweise sind die bei den verschiedenen Emissionsübergänge gemessenen Lumineszenzlebensdauern eingetragen, wobei die Zeilen den unterschiedlichen Anregungen entsprechen. Die Anstiegszeiten sind fett markiert. Die Anregungen erfolgen bei Raumtemperatur durch den  $50\mu\text{J}$  Puls eines mit einem Excimerlaser gepumpten Farbstofflasers.

Die Ursachen hierfür liegen zum einen in der Systemzeit, die bei mindestens 13ns liegt. Bei sehr langlebigen Emissionen (im ms Bereich), die auf Grund ihrer geringen Intensität verstärkt werden müssen, steigt die Systemzeit teilweise bis auf  $5\mu\text{s}$  an. Zum anderen zeigt sich bei Anregung im ultravioletten Spektralbereich im Lumineszenzspektrum eine kurzlebige, spektral sehr breite Emission, die dem normalen Spektrum überlagert ist. Diese dem Wirtsmaterial zuzuordnende Emission wird nicht nur im  $\text{LiYF}_4$  gefunden, sondern kann auch in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{YAlO}_3$  Kristallen gemessen werden [Dan99].

Aus diesem Grund kann bei einigen Messungen der Lumineszenzanstieg nicht bestimmt werden. Untersucht man die Emission aus demselben Zustand, in den die Anregung erfolgt, so erhält man direkt die Lebensdauer des Niveaus. Dies ist in Tabelle 4-1 grau markiert.

Auch wenn wegen der großen Zahl der relevanten Niveaus im Erbium eine Vielzahl von Übergängen möglich ist, läßt sich der größte Teil der Lumineszenzkurven recht einfach interpretieren:

1. Die grauen Felder in Tabelle 4-1 geben direkt die Lebensdauer der Niveaus an. Die so bestimmten Lebensdauern setzen sich, wie in den Abschnitten 2.4-2.6 ausgeführt, aus den strahlenden und nichtstrahlenden Übergängen in tieferliegende Niveaus und dem durch interionische Prozesse hervorgerufenen Energietransfer zusammen.
2. Die beiden Niveaus  $^4S_{3/2}$  und  $^2H_{11/2}$  liegen so dicht zusammen, daß sie thermisch miteinander gekoppelt sind. Diese in vielen Arbeiten über Erbium (z. B. [Rub86]) gemachte Annahme wird in Abschnitt 4.3 weiter untersucht. Die Kopplung der Besetzungszahlen führt zu einem für beide einheitlichen zeitlichen Lumineszenzverlauf.
3. Die Lebensdauer des  $^4I_{13/2}$ -Zustands wird biexponentiell bestimmt, wobei die längere Lebensdauer auf Reabsorption zurückzuführen ist.
4. Bei der Untersuchung der Lebensdauer des  $^4S_{3/2}$ -Niveaus wurde ein biexponentieller Abfall bestimmt. Ein solches Zeitverhalten kann nur durch ein Aufspalten des untersuchten Niveaus, z. B. durch Emission aus zwei verschiedenen Zentren, erklärt werden. Andererseits wurde bereits in Abschnitt 2.6 ein nichtexponentieller Verlauf der Lumineszenz durch Energietransfer im Erbiumsystem beschrieben. Die beiden Ansätze werden in den Abschnitten 4.4 und 4.5 weiter verfolgt.
5. Aufwärtskonversionsprozesse können durch multiexponentielle Kurven nur unzureichend beschrieben werden. Die in Tabelle 4-1 eingetragenen Zeitkonstanten stellen eine Näherung der Meßkurven durch eine Summe von Exponentialfunktionen dar, die vor allem im Anstieg mehr oder weniger deutlich abweicht. Eine gute Modellierung kann durch die numerische Lösung eines Differentialgleichungssystems erreicht werden, was im Kapitel 5 erläutert wird.
6. Aus den Anstiegszeiten und Lebensdauern aus Tabelle 4-1 lassen sich die wichtigsten Übergänge im Erbiumsystem direkt ablesen. Wenn man z. B. in das  $^2H_{9/2}$ -Niveau anregt und die Lumineszenz aus dem  $^4S_{3/2}$  mißt, findet man die Lebensdauer des  $^2H_{9/2}$ -Niveaus als Anstiegszeit. In Abbildung 4.3 werden die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt, wobei die Übergänge in den Grundzustand der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet sind.



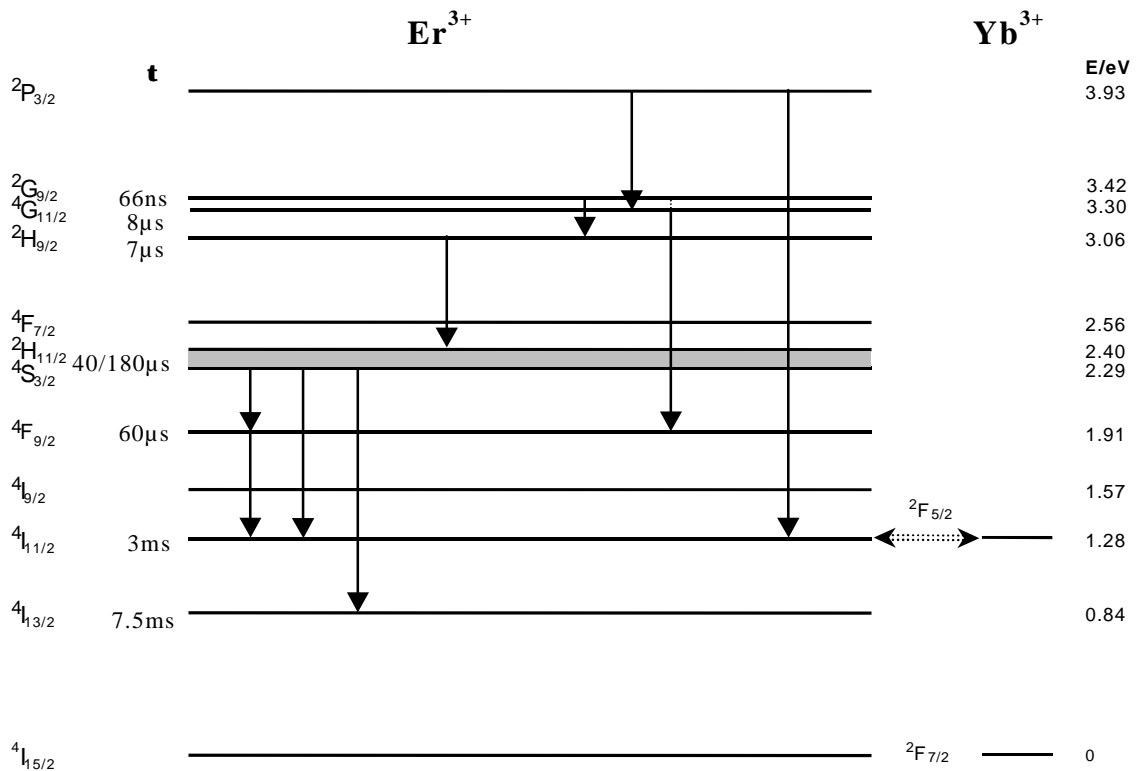


Abbildung 4.3: Die sich aus den Lebensdauermessungen in  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$  ergebenden Übergänge ohne die Grundzustandsübergänge.

### 4.3 Thermische Kopplung des $4S_{3/2}$ und des $2H_{11/2}$ -Niveaus

Die Emission bei 524nm und die bei 540nm zeigen weitgehend Übereinstimmung in den gemessenen Lebensdauern. Dies kann durch thermische Kopplung beider Niveaus erklärt werden. Die Besetzungszahlen beider Niveaus sind der Boltzmann-Verteilung angepaßt. Die Thermalisierung der beiden Niveaus läuft offenbar so schnell ab, daß sie nicht zeitlich aufgelöst werden kann. Da diese Annahme in Arbeiten, die sich mit Untersuchungen an Erbium in Festkörpersystemen beschäftigen, wegen des geringen energetischen Abstands beider Niveaus häufig gemacht wird (z. B. [Rub86],[Geo91]), wird hier die Temperaturabhängigkeit der Emissionsintensitäten im Bereich zwischen 515nm und 570nm untersucht. Die Anregung erfolgt durch die mittels eines Interferenzfilters isolierte Linie einer Quecksilberhochdrucklampe ( $\lambda_E=365\text{nm}$ ).

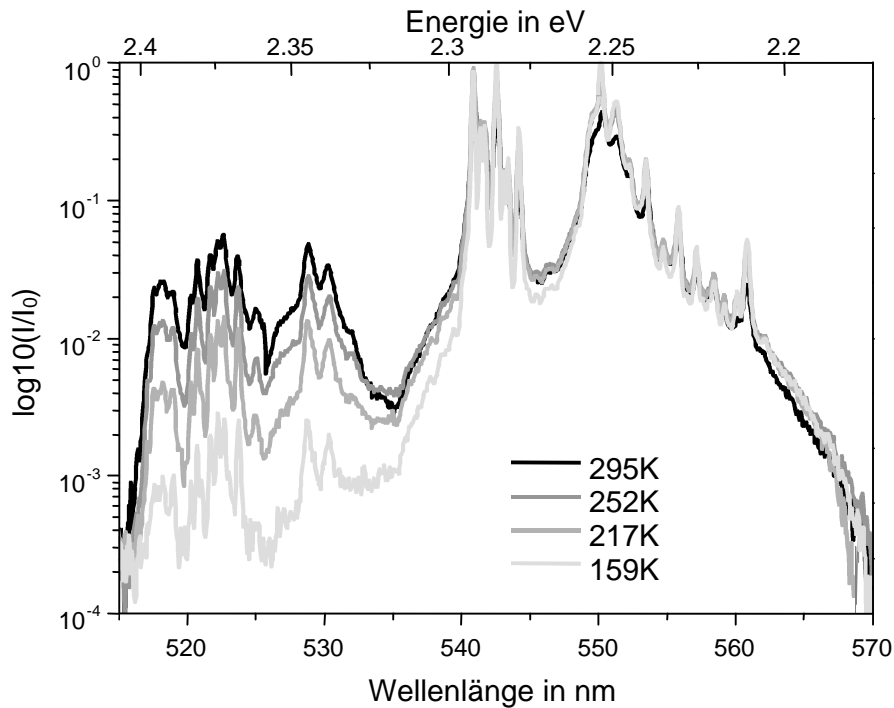


Abbildung 4.4: Temperaturabhängiges Emissionsspektrum der  ${}^2\text{H}_{11/2}$  bzw.  ${}^4\text{S}_{3/2}$  Grundzustandsemission angeregt bei 365nm. Während die  ${}^4\text{S}_{3/2}$ -Emission (535nm-570nm) nur schwach von der Temperatur abhängt, verschwindet die des  ${}^2\text{H}_{11/2}$ -Niveaus unterhalb von 150K fast völlig.

Für die Besetzungszahlen zweier thermisch gekoppelter Niveaus ergibt sich nach Boltzmann

$$(4-11) \quad \frac{N_1}{N_2} = \frac{g(E_1)}{g(E_2)} e^{-\frac{E_1-E_2}{kT}}$$

wobei  $g(E_1)$  und  $g(E_2)$  den Gewichtungsfaktor aufgrund des Entartungsgrades der Niveaus,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $E_1-E_2$  den energetischen Abstand beider Niveaus kennzeichnen. Mit  $I \sim gN$  ( $\gamma$ : Übergangswahrscheinlichkeit in den Grundzustand) folgt für das Integral über die Intensitäten ( $\Psi$ ) dann

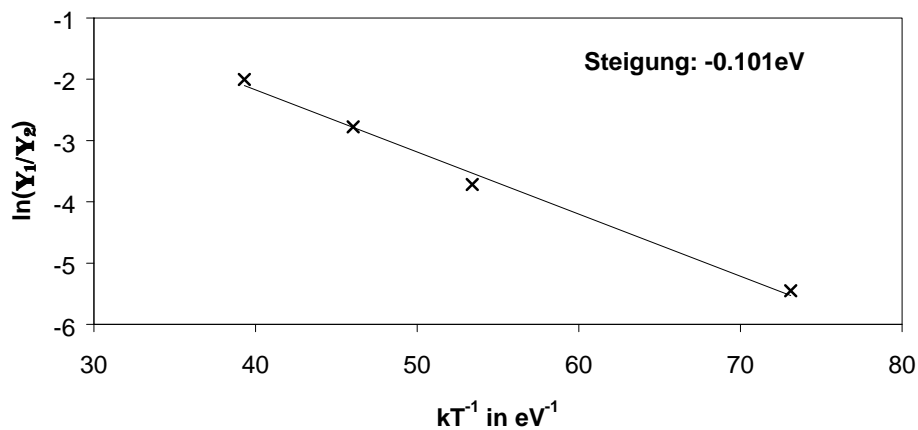
$$(4-12) \quad \frac{\int_{\Delta E_1} I_1(E) dE}{\int_{\Delta E_2} I_2(E) dE} = \frac{\Psi_1}{\Psi_2} \sim \frac{g_1 g(E_1)}{g_2 g(E_2)} e^{-\frac{E_1-E_2}{kT}}$$

Nach Logarithmieren folgt dann

$$(4-13) \quad \ln\left(\frac{\Psi_1}{\Psi_2}\right) = \ln(K) - \frac{E_1 - E_2}{kT}$$

wobei die Proportionalitätskonstante  $K$  neben den Übergangswahrscheinlichkeiten und Gewichtungsfaktoren  $g$  auch noch Gerätekonstanten enthält.

In Abbildung 4.5 ist das Verhältnis beider Integrale gegen  $1/kT$  aufgetragen. Der Energieabstand beider Niveaus wird zu  $101\text{meV}$  bestimmt.



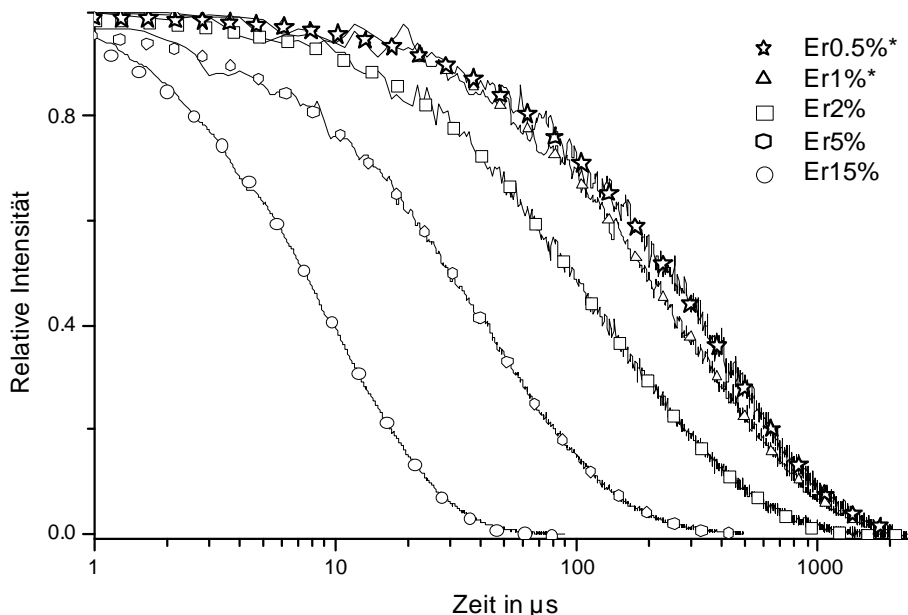
**Abbildung 4.5:** Zur Überprüfung der thermischen Kopplung der Niveaus  ${}^2\text{H}_{11/2}$  und  ${}^4\text{S}_{3/2}$  wird das logarithmierte Verhältnis der integrierten Emissionen beider Niveaus gegen  $1/kT$  aufgetragen. Die Steigung dieser Geraden ergibt für die Differenz  $(E_1 - E_2) \gg 0.101\text{eV}$ . Dies entspricht gerade der Energiedifferenz zwischen dem  ${}^2\text{H}_{11/2}$  und dem  ${}^4\text{S}_{3/2}$  Niveau.

Das  ${}^2\text{H}_{1/2}$  Niveau und das  ${}^4\text{S}_{3/2}$  Niveau befinden sich folglich im thermischen Gleichgewicht. Die Prozesse, die zur Thermalisierung führen, finden im Sub-Nanosekunden Bereich statt, so daß Ungleichgewichtszustände zeitlich nicht aufgelöst werden können. Da die Besetzungszahl in sehr kurzer Zeit wieder angeglichen ist, werden für beide Niveaus die gleichen Lumineszenzkurven gemessen. Sie können als ein einziges breites Niveau betrachtet werden. Einen biexponentiellen Verlauf der Meßkurven kann man deshalb durch die Kopplung nicht erklären.

#### 4.4 Konzentrations-Löschung

Die genaue Analyse der Lumineszenzabklingkurven ergibt bei den meisten Niveaus einen biexponentiellen Abfall. Das heißt aber, daß diese Niveaus noch einmal aufgespalten sein können. Da die gemessenen Lebensdauern unabhängig von der Polarisation des Meßlichtes sind, kann dies nicht durch unterschiedliche Orientierung im Kristallfeld erklärt werden.

Um dies weiter zu untersuchen, wird zunächst der  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  Übergang genauer betrachtet. Mit dem Farbstofflaser wird mit 540nm das  ${}^4S_{3/2}$ -Niveau direkt in einem oberen Stark-Niveau angeregt. Die thermische Kopplung mit dem  ${}^2H_{11/2}$ -Niveau kann, wie im vorherigen Abschnitt ausgeführt, den biexponentiellen Abfall nicht erklären.



**Abbildung 4.6: Zeitaufgelöste Lumineszenz des  ${}^4S_{3/2}$ -Niveaus verschieden hoch  $Er^{3+}$  dotierter  $LiYF_4$ -Kristalle. Von links nach rechts: Er15%, Er5%, Er2%, Er1%Yb3%, Er1%, Er0.5%. Die mit \* gekennzeichneten Kristalle wurden vom General Physics Institute der Russischen Akademie der Wissenschaften in Moskau zur Verfügung gestellt.**

Untersucht man zunächst die Abhängigkeit dieser Lebensdauern von der Erbiumkonzentration in Kristallen, die ausschließlich mit Erbium dotiert sind (Abbildung 4.6), so zeigt sich, daß jene nicht kontinuierlich variieren, sondern bei niedrigen Konzentrationen zunächst sich nur die Amplitudenverhältnisse ändern. Erst ab einer Konzentration von 2% Erbium werden die Zeitkonstanten drastisch kleiner (siehe Tabelle 4-2). Ein

naheliegenderes Erklärungsmodell für diese Konzentrationsabhängigkeit liefert der Ansatz, daß die zwei Zeitkonstanten von der Emission zweier verschiedener Sorten von Zentren herrühren. Diesen Zentren werden dem isolierten Erbium-Ion bzw. Erbium mit ein oder mehr nächsten Erbium Nachbarn zugeordnet. Die relative Zentrenzahl ergibt sich dann aus der Wahrscheinlichkeit für die Besetzung der Nachbarplätze.

Erbium-konzentration	Amplituden-verhältnis	Zeitkonstan-te/ $\mu$ s	Integral
0.5% *	0.15	84	0.03
	0.85	448	0.97
1% *	0.29	108	0.09
	0.71	429	0.91
2% *	0.46	75	0.18
	0.54	288	0.82
2%	0.46	71	0.18
	0.54	274	0.82
5%	0.76	41	0.55
	0.24	103	0.45
15%	1.00	10.4	1.00

**Tabelle 4-2: Tabelle der bestimmten Zeitkonstanten und deren zugehörige Amplitudenverhältnisse des  $^4S_{3/2}$ -Niveaus verschieden hoch dotierter  $\text{LiYF}_4$ -Kristalle. In der letzten Spalte sind zusätzlich die relativen zeitlichen Integrale über die Einzelfunktionen eingetragen (Amplitudenverhältnis Zeitkonstante). Die mit \* gekennzeichneten Kristalle wurden vom General Physics Institute der Russischen Akademie der Wissenschaften in Moskau hergestellt.**

Die Wahrscheinlichkeit  $P_k$ , daß bei einer gegebenen Zahl von  $n$  Nachbarplätzen eine Zahl  $k$  von Plätzen besetzt ist, ist abhängig von der Konzentration  $c$ .

$$(4-14) \quad P_k = \binom{n}{k} \cdot c^k \cdot (1-c)^{n-k}$$

Wenn man für  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{YLiF}_4$  die nächsten 8 Nachbarplätze berücksichtigt, so ergeben sich für die Wahrscheinlichkeiten für eine bestimmte Zahl von isolierten Erbium-Ionen bzw. Erbium-Dimeren, -Trimeren, etc. die in Tabelle 4-3 aufgelisteten Verhältnisse. Als unmittelbare Umgebung wird hier ein Radius von etwas mehr als 0.5nm angenommen. Bei den niedrigen Konzentrationen ist die Übereinstimmung dieser Wahrscheinlichkeiten mit den gemessenen schnellen und langsamen Anteilen der Lumineszenzkurven aus Tabelle 4-2 deutlich zu erkennen.

Erbiumkonzentration	Zahl der Nachbarn $k$	$P_k$
0.5%	0	0.96
	$\geq 1$	0.04
1%	0	0.92
	$\geq 1$	0.08
2%	0	0.85
	$\geq 1$	0.15
5%	0	0.66
	1	0.28
	$\geq 2$	0.06
15%	0	0.27
	1	0.38
	2	0.24
	$\geq 3$	0.08

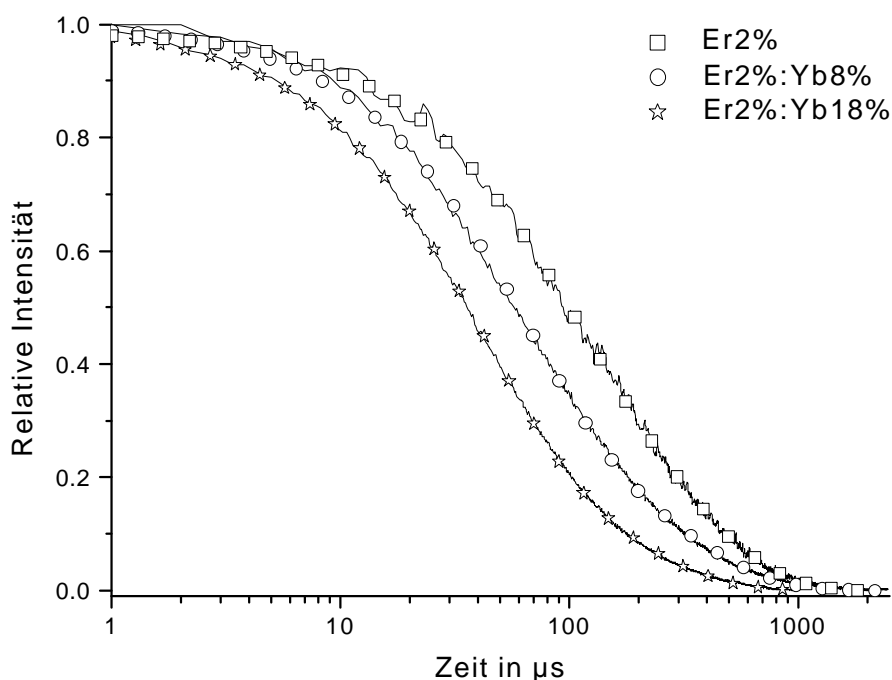
**Tabelle 4-3: Relative Realisationsmöglichkeit für Monomere, Dimere und Trimere als Funktion der Konzentration; ausgehend von 8 möglichen Plätzen in nächster Umgebung. Diese Tabelle zeigt, daß für niedrige Konzentrationen die zwei Zeitkonstanten des  $^4S_{3/2}$ -Niveaus (Tabelle 4-2) durch statistisches Auftreten von Erbium-pärchen interpretiert werden können.**

Bei Konzentrationen größer 5% ist im Kristall eine beträchtliche Zahl von Dreier- und Viererpärchen zu finden. Ordnet man jeder Pärchensorte eine eigene Lebensdauer zu, so ergibt sich die Lumineszenz eines 15% dotierten Kristalls als aus mindestens fünf verschiedenen Anteilen zusammengesetzt. Eine derartige Überlagerung kann nicht mehr aufgelöst werden, so daß sie wieder monoexponentiell gemessen wird.

Zur Interpretation der zwei Zeitkonstanten wird hier also die statistische Verteilung von Erbiumpaaren benutzt. Tatsächlich sind die Erbium-Ionen nicht unbedingt stochastisch im Kristall verteilt. Auch wenn der Ionenradius der Dotierungs-Ionen nur geringfügig von dem der Yttrium-Ionen abweicht, kann es zu einer bevorzugten Pärchenbildung kommen, die dann vor allem bei hoch dotierten Kristallen relevant wird.

In Kapitel 2.6 wurde ausgeführt, daß der Energietransfer zwischen den Ionen zu einer Verkürzung der Lebensdauer führt. Besonders groß ist dieser Effekt, wenn eine der Starklinien des Emissionsspektrums des Donators mit einem Teil des Absorptionsspektrums des Akzeptors überlappt. Zwischen zwei unmittelbar benachbarten Ionen können diese resonanten Energietransferprozesse hohe Übergangsraten erreichen. Verschiedene Kreuztransferprozesse sind an der Verkürzung der Lebensdauer der Ionenpaare beteiligt. Die in Abbildung 4.8 I und II dargestellten Übergänge sind von van der Ziel als wesentlich für die Löschung des  $^4S_{3/2}$ -Zustands beschrieben worden [Zie70] und finden sich als Bestandteil des Photoavalanchepumpprozesses bei [Auz95]. Bei Dotierungs-

konzentrationen von 5% und höher müssen noch weitere Transferprozesse wie z. B. Abbildung 4.8 *III* berücksichtigt werden. Auch ohne Kreuztransferprozesse ist eine konzentrationsabhängige Verkürzung der Lebensdauern erklärbar. Durch Fehlstellen und andere Gitterfehler können einzelne Erbium-Ionen deutlich erhöhte Übergangswahrscheinlichkeiten für den strahlungslosen Energietransfer (siehe Abschnitt 2.5) aufweisen. Höhere Dotierungskonzentrationen bewirken einen beschleunigten Energietransfer im Donatorsystem und ein häufigeres Auftreten von Kristallfehlern. Auch wenn die Untersuchungen von [Urs89] zeigen, daß die strahlungslosen Prozesse in YAG Kristallen die  $^4S_{3/2}$ -Lumineszenz nicht entscheidend verändern, kann deren Einfluß nicht unberücksichtigt bleiben. Schließlich kann ein Erbiumpaar selbst eine derartige Fehlstelle darstellen. Tatsächlich kann auf diese Weise der Einfluß der Kodotierung Ytterbium auf die Erbiumlebensdauern interpretiert werden. Abbildung 4.7 zeigt die Lumineszenzabklingkurven von  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$  Kristallen, die unterschiedlich hoch mit Ytterbium kodotiert wurden.

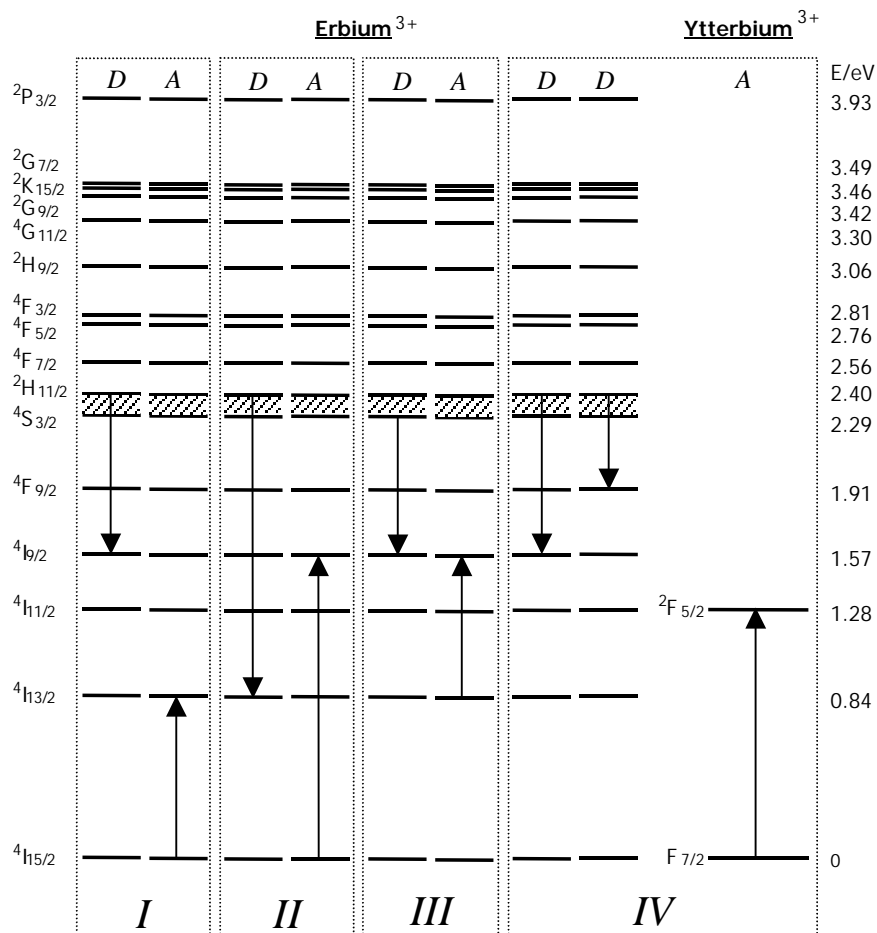


**Abbildung 4.7: Zeitaufgelöste Lumineszenz aus dem  $^4S_{3/2}$ -Niveaus bei  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristallen, die unterschiedlich mit Ytterbium kodotiert sind. Deutlich ist eine Abnahme der Lumineszenzlebensdauer mit steigender Ytterbiumkonzentration zu sehen.**

In keinem der bisher genannten Prozesse ist das  $^4I_{11/2}$ -Niveau direkt involviert, welches aber als einziges mit dem  $^2F_{5/2}$ -Niveau des Ytterbiums korrespondiert. Eine einfache Kreuzrelaxationen zwischen Erbium und Ytterbium wird von Johnson und Guggenheim

angenommen [Joh72b], indem die Energie des Übergangs  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  an das Ytterbiumsystem übertragen wird.

Für Erbium und Ytterbium in  $\text{LiYF}_4$  erscheint dies sehr unwahrscheinlich, da dieser Transfer stark nichtresonant verliefte. Es muß eine Überschußenergie von 160meV an das Gitter übertragen werden. Unter Berücksichtigung des Absorptionsspektrums (Abbildung 3.3) kann dieser Prozeß hier ausgeschlossen werden. Schließlich sind noch kooperative Effekte, wie der in Abbildung 4.8 IV dargestellte, denkbar. Bislang konnten hierfür aber keine nennenswerten Übergangswahrscheinlichkeiten gefunden werden. Es scheint vielmehr, daß durch die Ytterbium Kodotierung die nichtstrahlenden Relaxationen erhöht werden.



**Abbildung 4.8:** Kreuzrelaxationsprozesse, die die deutlich verkürzten Lebensdauern des  $^4S_{3/2}$  Niveaus der Erbium-Pärchen erklären können. Prozeß I und II wurden von [Zie70] als resonanter Energietransfer in  $\text{LiYF}_4:\text{Er}$  Kristallen gefunden. Bei hohen Dotierungskonzentrationen und bei hoher Pumpenergiedichte sind auch Prozesse wie III zu erwarten. IV zeigt ein Beispiel, wie durch kooperativen Energietransfer das Ytterbiumsystem einbezogen werden kann.



### 4.5 Nichtexponentielle Analyse der Meßdaten

Bisher wurde versucht die Meßdaten mit einem exponentiellen Verlauf anzupassen. Wie bereits im Kapitel 2.6 ausgeführt, macht speziell bei hoch dotierten Kristallen das Auftreten von Energietransferprozessen eine nicht exponentielle Analyse der Meßkurven erforderlich.

Unter Verwendung des Ansatzes von Golubov und Konobeev ist es möglich, den gesamten zeitlichen Verlauf der Lumineszenz durch eine einzelne Gleichung zu beschreiben (siehe Gleichung ( 2-16 )). Bei diesem Verfahren wird der ganze Satz Funktionen für unterschiedlich hoch dotierte Kristalle durch Variation von jeweils nur zwei freien Parametern ( $C_{DA}$  und  $w$ ) an die jeweiligen Meßkurven angepaßt, wobei elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung angenommen wird, so daß sich eine  $R^{-6}$  Abhängigkeit ergibt ( $R$  ist der Ionenabstand). Die Summation in Gleichung ( 2-16 ) erfolgt über eine Umgebung von über 100 Akzeptorplätzen.

Ein Ergebnis der Untersuchungen ist die intrinsische Lebensdauer des  $^4S_{3/2}$ -Niveaus, also die Lebensdauer, die ein isoliertes Erbium-Ion im Kristall besitzt. Diese wird hier zu  $450\mu s$  bestimmt. Aus den Parametern  $C_{DA}$  und  $w$  können die im Kapitel 2.6 beschriebenen Größen berechnet werden Gleichungen ( 4-15 – 4-18 ) (vergleiche Gleichung ( 2-10 ),( 2-11 ),( 2-14 ) und ( 2-15 )). Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tabelle 2-1 zusammengestellt.

$$(4-15) \quad C_{DD}(Diff.) = 2 \left( \frac{w}{N_A N_D} \right)^{\frac{4}{3}} C_{DA}^{-\frac{1}{3}} \frac{3^{\frac{4}{3}}}{(4p)^{\frac{8}{3}}}$$

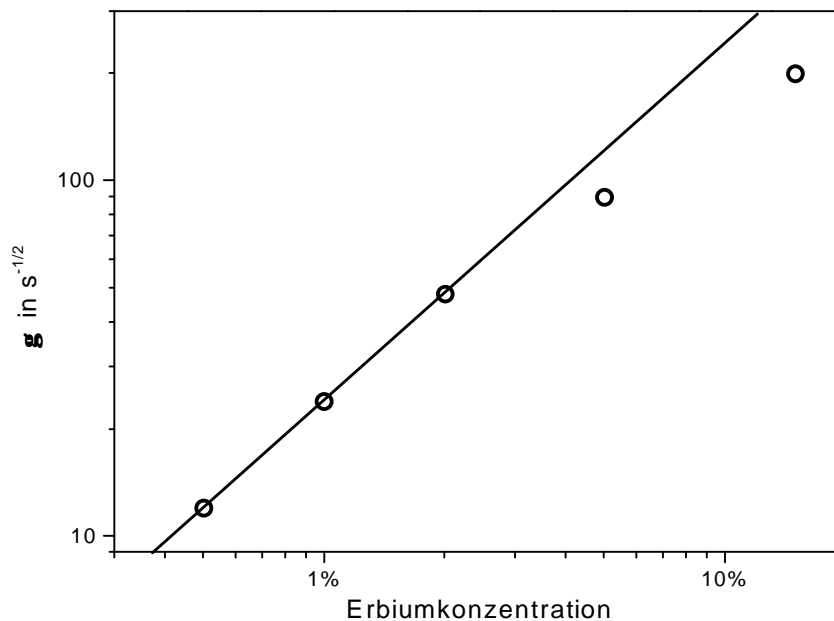
$$(4-16) \quad C_{DD}(Sprung) = p^2 \left( \frac{2p}{3} \right)^5 w^2 (N_A N_D)^{-2} C_{DA}^{-1}$$

$$(4-17) \ \& \ (4-18) \quad g = \frac{4}{3} p^{\frac{3}{2}} N_A C_{DA}^{\frac{1}{2}} \ \& \ W_0 = C_A C_{DA} \sum_i R_i^{-6}$$

Hierbei sind  $N_A$  und  $N_D$  die Akzeptor- und Donatordichten.  $C_A$  ist die relative Akzeptorkonzentration.

Konzentration	$C_{DA}$ [ $10^{-40} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$C_{DD}$ (Sprung) [ $10^{-40} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$C_{DD}$ (Diff.) [ $10^{-40} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$W_0$ [ $10^4 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$g$ [ $\text{s}^{-1/2}$ ]	$w$ [ $10^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
0.5%	6.01	5.53	3.12	0.56	12	0.05
1%	6.01	5.53	3.12	1.11	24	0.2
2%	5.76	10.9	4.83	2.14	47	1.1
5%	3.38	31.9	8.26	3.13	90	9
15%	1.85	31.9	6.76	5.16	200	60

**Tabelle 4-4: Energietransferparameter für verschieden hoch dotierte  $\text{LiYF}_4$ :Er-Kristalle, die sich aus der Golubov-Konobeev-Analyse des  $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveaus ergeben. Eingesetzt wurde eine intrinsische Lebensdauer von  $450\mu\text{s}$ .**



**Abbildung 4.9: Der „Konzentrations-Löschparameter“ Gamma in Abhängigkeit von der Konzentration der Erbiumdotierung. Bei höheren Dotierungen weicht er von dem linearen Verlauf aus Gleichung ( 2-11 ) ab.**

Wie im Abschnitt 2.6 beschrieben, sollten die Parameter  $C_{DA}$  und  $C_{DD}$ , die den Energietransfer vom Donator- zu Akzeptor-Ion bzw. innerhalb des Donatorsystems charakterisieren, von der Höhe der Dotierung unabhängig sein. Unterhalb von 2% sind die gefundenen Werte nahezu konstant. In diesem Bereich stimmen die Ergebnisse aus Tabelle 4-4 mit den von Studenikin gemessenen überein [Stu92]. Bei den höher dotierten Proben hingegen scheint die Diffusion im Donatorsystem zuzunehmen und die Übertra-

gungsraten zu den Akzeptoren zu sinken. Dieser Zusammenhang drückt sich im Parameter Gamma aus, der auch Quenchingparameter genannt wird und dem nichtexponentiellen Anteil der Lumineszenzkurven entspricht. Nach Gleichung ( 2-11 ) sollte er linear von der Dotierungskonzentration abhängen. Für die hoch dotierten Kristalle erweist er sich allerdings als zu niedrig (siehe Abbildung 4.9). Dies kann wie folgt begründet werden:

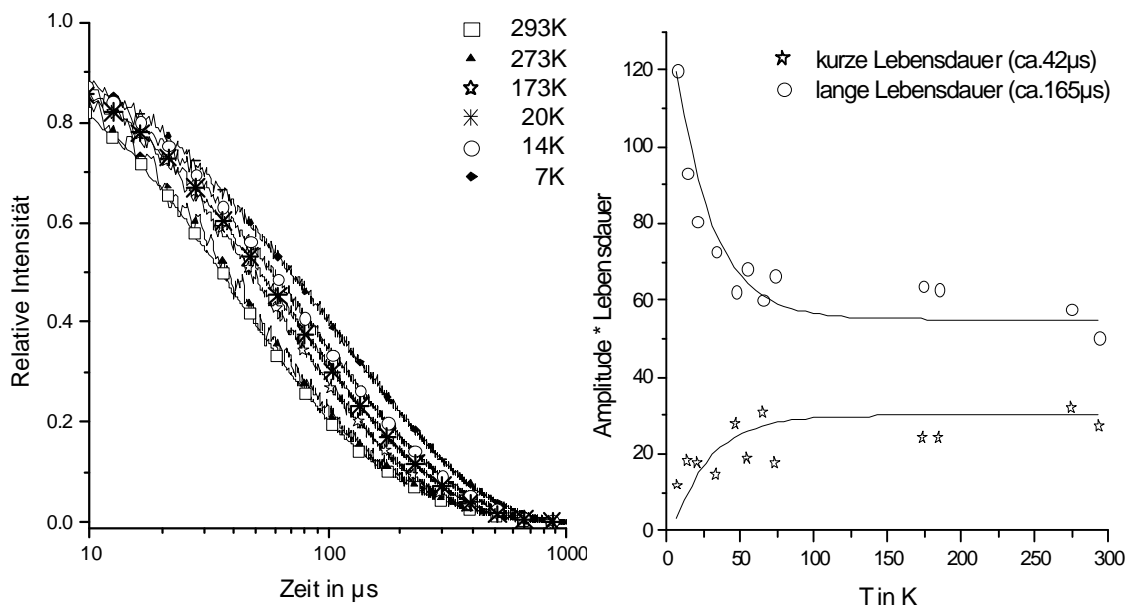
Durch sinkende Einbaukoeffizienten kann die Konzentration der Ionen im Kristall von den angegebenen Einwaagekonzentrationen abweichen (siehe Abschnitt 2.7). Da aber in die Berechnung der Kurven nach Gleichung ( 2-16 ) die Konzentration mit eingeht, ergibt eine niedrigere Konzentration auch ein kleineres Gamma. Nur Einbaukoeffizienten von weit unter 50% könnten die Abweichung vom linearen Verlauf für das Gamma erklären, dem aber die Ergebnisse aus Absorptionmessungen entgegenstehen. Dies führt zu den im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Überlegungen zum Absinken der Kristallqualität und dem Auftreten von zusätzlichen Transferprozessen.

Ziel der vorgelegten Untersuchungen an den Lumineszenzkurven ist es, zum einen den genauen Kurvenverlauf beschreiben zu können und zum andern das konzentrationsabhängige Absinken der Lumineszenzlebensdauern zu erklären. Mittels der Golubov-Konobeev-Analyse kann für verschiedene Konzentrationen eine recht gute Beschreibung über den gesamten zeitlichen Verlauf der Meßkurven erreicht werden. Wenn auch durch die biexponentielle Beschreibung, wie sie im vorangegangenen Abschnitt vorgenommen wurde, eine bessere Annäherung an die gemessenen Lumineszenzen erreicht wird, so existiert mit der Golubov-Konobeev-Analyse eine geschlossene Beschreibung der durch Energietransfer hervorgerufenen Lebensdauerverkürzung. Letztlich unterscheiden sich beide Beschreibungen weniger als es zunächst erscheint. Während bei der biexponentiellen Beschreibung Wechselwirkungen der Erbiumpaare untersucht werden, berücksichtigt die nichtexponentielle Analyse die Erbiumnachbarn in der näheren Umgebung. Beide Verfahren stoßen auf Schwierigkeiten bei der Beschreibung von höher dotierten Kristallen und erklären nicht den Einfluß der Ytterbium Kodotierung auf die Lebensdauer des  $^4S_{3/2}$ -Niveaus. Berücksichtigt man noch das Absinken des Einbaukoeffizienten der Dotierungen in den Kristall (Abschnitt 2.7 ), so muß die Lumineszenzlöschung hier zumindest zum Teil einem Anstieg der nichtstrahlenden Relaxationsprozesse zugeschrieben werden.

#### 4.6 Temperaturabhängigkeit

Im Folgenden wird die Temperaturabhängigkeit des biexponentiellen Lumineszenzabklingens untersucht. Hierzu wird ein  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristall bis auf 6.8K abgekühlt und anschließend bei verschiedenen Temperaturen die Lumineszenzlebensdauer des  $^4S_{3/2}$  Niveaus gemessen. Es wird wieder ein biexponentieller Zusammenhang gefun-

den, wobei sich die Zeitkonstanten als temperaturunabhängig erweisen (beide Zeitkonstanten schwanken je nach Messung zwischen  $35\mu\text{s}$  und  $45\mu\text{s}$  bzw.  $130\mu\text{s}$  und  $180\mu\text{s}$ ), die Amplitudenverhältnisse hingegen variieren deutlich (Abbildung 4.10).

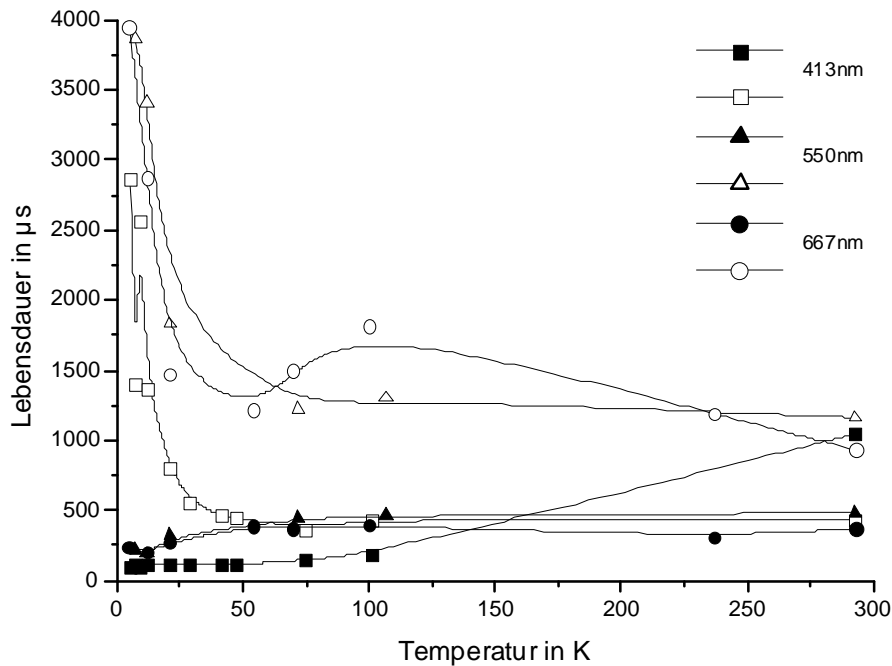


**Abbildung 4.10:** Links: Die normierte Lumineszenzintensität der 550nm-Emission eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls angeregt durch 540nm, bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Der Kurvenverlauf erweist sich als biexponentiell, wobei die Zeitkonstanten temperaturunabhängig sind. Die Amplitudenverhältnisse hingegen ändern sich deutlich. Rechts: Das Integral der beiden Exponentialfunktionen.

Es zeigt sich also, daß bei sehr tiefen Temperaturen fast nur noch eine Lebensdauer von ca.  $165\mu\text{s}$  gefunden wird. Der Prozeß der zur zweiten führt scheint phononenassiiert zu sein, wie es bei nicht resonanten Energietransferprozessen der Fall ist. Zwar sollten die nichtstrahlenden Prozesse ebenfalls einen temperaturabhängigen Einfluß auf die Lumineszenzlebensdauern besitzen, man würde aber einen anderen Kurvenverlauf erwarten (siehe Kapitel 2.5). Solch resonante Transferprozesse sind zum Beispiel die in Abbildung 4.8 I und II dargestellten Kreuzrelaxationen.

Ein weiterer wichtiger Punkt, der hier ausgeführt wird, ist die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzaufwertskonversion vom  $^4\text{I}_{11/2}$ - in das  $^4\text{F}_{7/2}$ -Niveau des Erbiums bzw. vom  $^2\text{F}_{5/2}$ - Niveau des Ytterbiums ins Erbiumsystem. Angeregt wird wieder der  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristall mit der Excimerlaser/Farbstofflaser-Kombination (siehe Anhang B), die auf eine Wellenlänge von 959nm eingestellt wird, da so auch bei tiefen Temperaturen effektiv angeregt werden kann (vergleiche Abbildung 3.4), wobei die Anregung vorwiegend in das Ytterbiumsystem erfolgt. Zeitaufgelöst werden nun die Emissionen aus dem  $^2\text{H}_{9/2}$ -Niveau (413nm), dem  $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveau (550nm) und dem  $^4\text{F}_{9/2}$ -

Niveau (650nm) bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Wie schon angesprochen, können die durch Aufwärtskonversion angeregten Lumineszenzkurven durch Summen von Exponentialfunktionen nicht exakt beschrieben werden, zumindest aber deren Abklingen kann meist sehr gut biexponentiell angepaßt werden. In Abbildung 4.11 sind jeweils die beiden aus den Messungen bestimmten Lebensdauern für jede der drei Emissionen eingetragen, so daß sich sechs Kurven ergeben.



**Abbildung 4.11:** Lebensdauern der bei 959nm angeregten Emissionen bei 413nm, 550nm und 668nm. Da die Lumineszenzkurven biexponentiell ausgewertet wurden, ergeben sich für jede Emission zwei Abklingkonstanten. Unterhalb von ca. 50K unterscheiden sich die Zeitkonstanten deutlich.

Unterhalb von 50K wächst die Lebensdauer der langlebigen Komponente stark an. Gleichzeitig sinkt die Quantenausbeute der Lumineszenzen unterhalb dieser Temperatur um fast eine Größenordnung. Auch hier scheinen bestimmte für die Energieübertragung in das Erbiumsystem notwendige Prozesse durch Phononen begünstigt zu sein. Die Zuordnung der Zeitkonstanten zu bestimmten Übergängen ist nicht einfach möglich, da die exponentielle Beschreibung nur eine Näherung darstellt. Zur genauen Analyse ist es notwendig eine Reihe von Ratengleichungen zu lösen. Dies wird im folgenden Kapitel weiter ausgeführt.

### 4.7 Diskussion

Grundlegend für das Verständnis der Besetzungsdynamik im System  $\text{LiYF}_4:\text{Er}:\text{Yb}$  sind die Lebensdauern der Erbiumniveaus. Lebensdauermessungen an Erbium-Systemen sind schon für verschiedene Niveaus und Kristallsysteme durchgeführt worden. Dabei zeigt sich, daß die Lebensdauer der Erbiumzustände in Abhängigkeit vom Wirtsmaterial, von der Dotierungskonzentration und von der Kodotierung zum Teil um Größenordnungen variiert. Deshalb wurde hier zunächst nur das  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -System untersucht. Es wurden umfassende Lebensdauermessungen durchgeführt, die ein Modell der stärksten Übergänge (strahlend und nichtstrahlend) ermöglichen (Abbildung 4.3). In weiteren Untersuchungen konnte die thermische Kopplung von  $^2\text{H}_{11/2}$ - und  $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveau qualitativ bestätigt werden. Der biexponentielle Zerfall des  $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveaus kann auf Energietransfer zwischen den Ionen zurückgeführt werden, wobei zwei gleichwertige Modelle (Wahrscheinlichkeit für Erbium Paare / Energietransfer in die Donatorumgebung nach Golubov und Konobeev) aufgestellt wurden, die die Konzentrationsabhängigkeit der Lebensdauern erklären.

Der Einfluß der Kodotierung Ytterbium auf die Lebensdauer des  $^4\text{S}_{3/2}$ -Zustands hingegen ist mit Energietransfer nur unzureichend zu erklären und wird vielmehr der Zunahme der nichtstrahlenden Relaxation in Erbium-Ytterbium Paaren bzw. Erbium-Erbium Paaren zugeschrieben. Daß aber auch Energietransfer die konzentrationsabhängige Verkürzung des  $^4\text{S}_{3/2}$ -Zustands bestimmt, zeigt die temperaturabhängige Untersuchung der Lebensdauern.

Für den Laserbetrieb sind sowohl die strahlungslose Relaxation als auch der Energietransfer vom  $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveau aus als Verlustprozesse zu betrachten. Eine Senkung der Dotierungskonzentration reduziert zwar die Transferprozesse, da diese aber auch für die Anregung in den  $^4\text{S}_{3/2}$ -Zustand entscheidend sind, ist eine Steigerung der Quantenausbeute nicht unbedingt zu erwarten. Eine Modifizierung des Kristallsystems kann die strahlungslosen Relaxationen möglicherweise verringern.

## 5 Aufwärtskonversion

Ziel der Untersuchungen an den  $\text{LiYF}_4:\text{Er}:\text{Yb}$ -Kristallen ist es, eine möglichst effektive Umsetzung von infrarotem Licht ins Sichtbare zu erreichen, um zum Beispiel einen durch Halbleiterdioden angeregten Festkörperlaser zu realisieren. Mögliche Pumpprozesse hierfür sind Absorptionen aus dem angeregten Zustand (ESA) [McF94], Photon-Avalanche-Lumineszenz [Auz95][Guy97] und Lumineszenz Aufwärtskonversion. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen an  $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ -Kristallen mit und ohne Ytterbium-Kodotierung ist ausschließlich letztere von Relevanz. Das Auftreten von ESA kann in den hier vorliegenden Untersuchungen ausgeschlossen werden, da bei allen Messungen, bei denen die Anregungswellenlänge größer als die Emissionswellenlänge ist, die Anstiegszeiten im  $\mu\text{s}$  Bereich liegen, also die Lumineszenzintensität noch wächst, während schon lange ( $\sim 13\text{ns}$ ) nicht mehr angeregt wird.

Bei den untersuchten Erbium-dotierten  $\text{LiYF}_4$ -Kristallen wurden drei verschiedene Lumineszenz-Aufwärtskonversionsprozesse gefunden (bzw. es kann bei drei verschiedenen Wellenlängen eingestrahlt werden, so daß jeweils Lumineszenzen im kürzeren Wellenlängenbereich gefunden werden können). In Abbildung 5.1 *I* ist der schon im Kapitel 3 beschriebene zentrale Aufwärtskonversionsprozeß dargestellt. In Kristallen mit Ytterbium-Kodotierung wird die Energie schrittweise vom angeregten  $^2\text{F}_{5/2}$ -Niveau des Ytterbiums an das Erbiumsystem übertragen. In Kristallen, die nur Erbium-dotiert sind, übernimmt ein anderes Erbium-Ion die Rolle des Donators. Das hier dargestellte Modell der zur Emission von ultraviolettem Licht führenden Prozesse wurde schon in Abschnitt 3.4 diskutiert und ist analog zu dem in [Joh72] beschriebenen.

Das zweite in Abbildung 5.1 gezeigte Schema zeigt den Mechanismus der zu blauen und roten Emissionen bei Anregung mit Licht von 800nm Wellenlänge führt. Auch hier handelt es sich um eine in Erbium-dotierten Festkörpern häufig gefundene Anregung [Pan97], wenngleich sie zum Teil auch Absorptionen aus dem angeregten Zustand zugeordnet wird [Hub97]. Neben dem dargestellten Prozeß, bei dem ein Erbium-Ion aus dem Grundzustand in das  $^4\text{I}_{9/2}$ -Niveau angeregt wird, in den  $^4\text{I}_{11/2}$ -Zustand relaxiert und dann seine Energie an ein anderes Ion im  $^4\text{I}_{9/2}$ -Niveau überträgt, wodurch dieses in den  $^4\text{F}_{3/2}$ -Zustand übergeht, werden auch Varianten, bei denen die Relaxation in das  $^4\text{I}_{13/2}$ -Niveau erfolgt gefunden, so daß das Akzeptor-Ion schließlich in das  $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveau angeregt wird oder der direkte Transfer der Energie zweier Ionen im  $^4\text{I}_{9/2}$ -Zustand in den  $^2\text{H}_{9/2}$ -Zustand. Da keine Emissionen energetisch oberhalb von 515nm gefunden werden, kann hier nicht klar unterschieden werden, ob die Anregung direkt in das  $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveau erfolgt oder die Übergangswahrscheinlichkeiten aus den höher liegenden Niveaus in den Grundzustand zu klein sind, um sie hier messen zu können.

Schließlich kann auch noch ein bislang nicht gefundener Prozeß, der zu Emissionen vom ultravioletten Spektralbereich bis hin ins Infrarote führt, untersucht werden. Abbildung 5.1 *III* zeigt einen Anregungsmechanismus der zu dieser Emission führt. Durch Einstrahlen mit Licht von 518nm Wellenlänge können die thermisch gekoppelten Niveaus  $^2H_{11/2}$  und  $^4S_{3/2}$  effektiv angeregt werden. Durch den Übergang vom  $^2H_{11/2}$ - in das  $^4I_{13/2}$ -Niveau wird ein Akzeptor-Ion in den  $^2P_{3/2}$ -Zustand gehoben. Im Abschnitt 5.3 wird dies weiter untersucht.

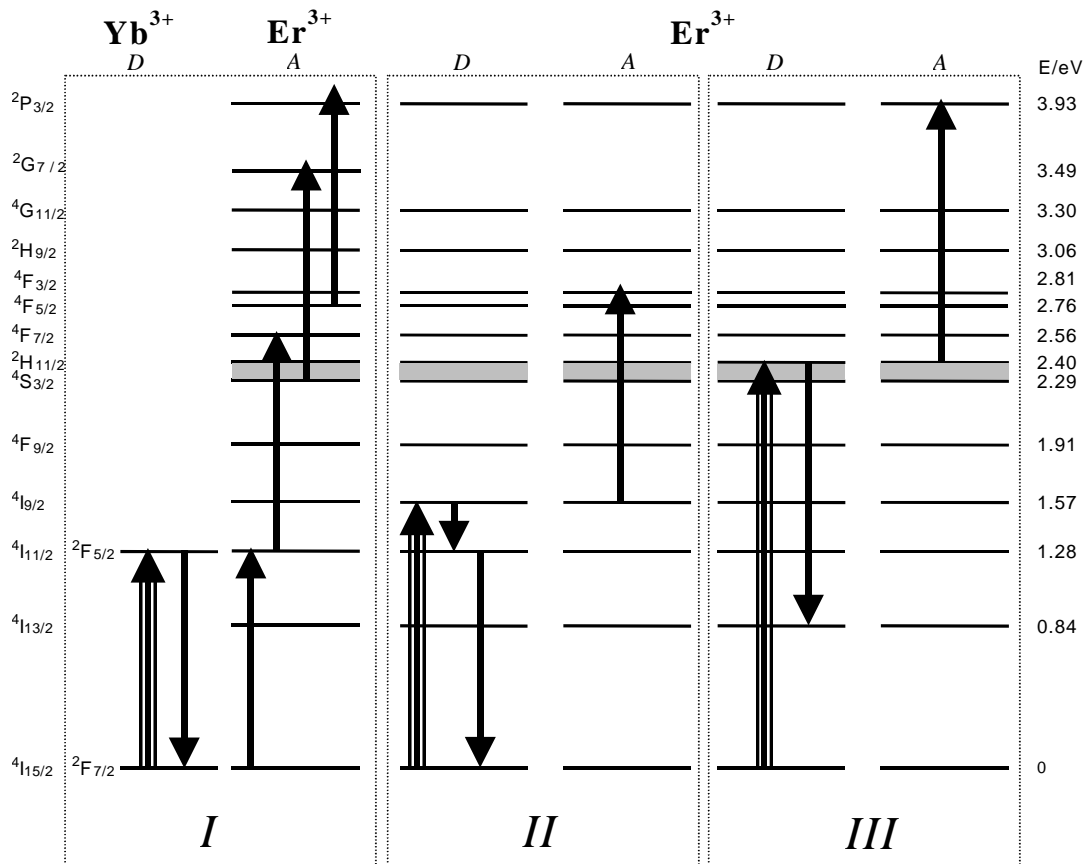


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der drei in den Erbium dotierten  $LiYF_4$ -Kristallen gefundenen Aufwärtskonversionsprozesse. *I*: Bei Anregung mit Licht von 971nm Wellenlänge werden Emissionen von 316nm an bis in den infraroten Spektralbereich gefunden (siehe Abbildung 3.9). *II*: Strahlt man mit 792nm Licht ein, so werden neben Infrarotemissionen auch Emissionen bei 550nm und 667nm gefunden. *III*: Die Anregung von 518nm führt wie I zu Emissionen ab 316nm.

## 5.1 Ratengleichung mit Berücksichtigung der Energietransferprozesse

In Kapitel 4 wurde gezeigt, daß die zeitaufgelöste Lumineszenz eines deltaförmig angeregten Niveau durch eine Summe von Exponentialfunktionen beschrieben werden kann. Bei dieser Beschreibung wurden keine Energietransferprozesse berücksichtigt. Für das Zustandekommen der im Infraroten angeregten sichtbaren Lumineszenz ist aber gerade Aufwärtskonversion verantwortlich. Es ist also notwendig, in die das System beschrei-



benden Ratengleichungen Terme, die den Energietransfer vom  ${}^2F_{5/2}$ -Niveau des Ytterbiums in das Erbiumsystem berücksichtigen, einzuführen.

$$(5-1) \quad \frac{dN_i}{dt} = \sum_{j=i+1}^n \mathbf{g}_{ji} N_j - \sum_{j=0}^{<i} \mathbf{g}_{ij} N_i + N_{Yb} \sum_{j=0}^{<i} C_{ji} N_j - N_{Yb} \sum_{j=i+1}^n C_{ij} N_i$$

$N_{Yb}$  bezeichnet die Zahl der Ytterbium-Ionen im angeregten Zustand. Nach Einführung der Matrizen  $\underline{\mathbf{G}}$  und  $\underline{\mathbf{C}}$  läßt sich das ganze Differentialgleichungssystem folgendermaßen schreiben.

$$(5-2) \quad \dot{\underline{N}} = \underline{\mathbf{\Gamma}} \underline{N} + N_{Yb} \underline{\mathbf{C}} \underline{N}$$

$$(5-3) \quad \dot{N}_{Yb} = -\mathbf{g}_{Yb} N_{Yb} - \sum_{i=0}^n \tilde{C}_i N_i N_{Yb} \quad \text{mit} \quad \tilde{C}_i = \sum_{j=i+1}^n C_{ij}$$

$$\underline{\mathbf{\Gamma}} = \begin{pmatrix} -I_0 & \mathbf{g}_{10} & \dots & \mathbf{g}_{n0} \\ 0 & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & -I_n \end{pmatrix} \quad \underline{\mathbf{C}} = \begin{pmatrix} -\sum_{j=i+1}^n C_{0j} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \dots & \dots & \dots \\ C_{01} & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & \dots & \dots & \dots \\ C_{0n} & \dots & C_{n-1n} & -\sum_{j=i+1}^n C_{nj} \end{pmatrix}$$

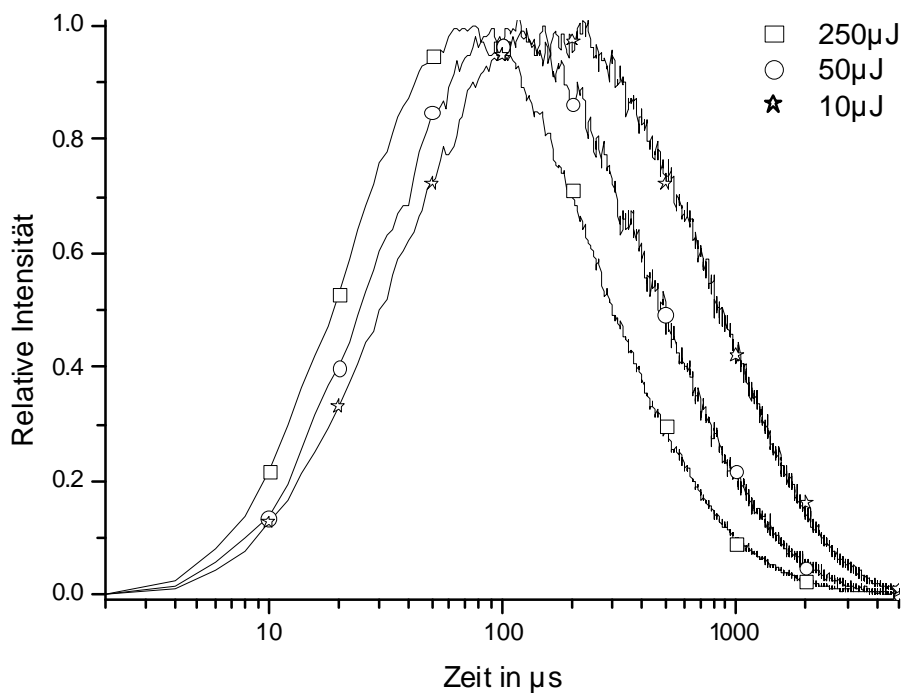
Der in Gleichung ( 5-1 ) gemachte Ansatz geht davon aus, daß der Energieübertrag vom Ytterbium an ein bereits angeregtes Erbium-Ion erfolgt. Sicherlich sind auch Prozesse möglich, bei denen zwei angeregte Ytterbium-Ionen ihre Energie kooperativ an ein Erbium im Grundzustand weitergeben, was zu quadratischen Termen in den Gleichungen ( 5-2 ) und ( 5-3 ) führt. Ebenso führt die Berücksichtigung von Aufwärtskonversion im Erbiumsystem bzw. von Energietransfer im Ytterbiumsystem zu leicht modifizierten Gleichungen. Allen diesen Varianten gemeinsam ist, daß sich dieses Differentialgleichungssystem im Gegensatz zu dem System ( 4-2 ) nicht einfach analytisch lösen läßt, sondern numerisch berechnet werden muß.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt dies durch numerische Integration mittels des Runge-Kutta-Verfahrens [Num88].

Der in den Gleichungen ( 5-2 ) und ( 5-3 ) gemachte Ansatz für den stufenweisen Energietransfer vom Ytterbium in das Erbiumsystem ermöglicht die Berücksichtigung der Energieübertragung vom Ytterbium aus jedem Erbium- in jedes Erbiumniveau. physikalisch relevant sind aber nur höchsten sechs dieser Kombinationen, so daß die Matirix  $\underline{C}$  größtenteils Nullen enthält.

## 5.2 Anregungsdichte Abhängigkeit der Lumineszenzdauer

Bei Lebensdauermessungen an linearen Systemen sind die gemessenen Zeiten unabhängig von der Anregungsenergie bzw. -dichte, da sie sich direkt aus den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Niveaus ergeben (siehe Kapitel 2). Dies ist nicht mehr gegeben, wenn wie im Fall der Aufwärtskonversion nichtlineare Terme hinzu kommen, wobei es keine Rolle spielt, ob der Energietransfer stufenweise erfolgt oder kooperativ abläuft. Die Terme in Gleichung ( 5-2 ), die  $C$  enthalten, bewirken, daß sich An- und Abklingzeiten der Lumineszenzen mit der Anregungsdichte verändern.



**Abbildung 5.2:** Die Lumineszenzintensität der  $S_{3/2} I_{15/2}$  (550nm) Emission eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls mit Pulsen unterschiedlicher Intensität angeregt. Sowohl Anstiegs- als auch Abfallzeiten verändern sich mit der Anregungsenergie.

In Abbildung 5.2 werden drei verschiedene Meßkurven dargestellt, die bei Raumtemperatur, Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 970nm und Detektion der Emission bei 550nm von einem LiYF<sub>4</sub>:Er2%:Yb18%-Kristall aufgenommen werden, die aber mit Laserpulsen unterschiedlich hoher Energien angeregt sind (von 10µJ bis 250µJ).

Man findet, daß höhere Anregungsdichten die Geschwindigkeit der Prozesse beschleunigen. Dieses Verhalten, daß schon in [Möb98b] beschrieben wurde, wird in allen hier untersuchten Kristallen beobachtet. In der Arbeit von Möbert wurde in LiYF<sub>4</sub>:Er1%:Yb3%-Kristallen ein hiervon abweichendes Verhalten gefunden, was hier nicht bestätigt werden kann. Um dieses Verhalten zu beschreiben, müssen die Raten-gleichungen für das Ytterbium-Erbium-System numerisch gelöst werden. Der allgemeine Ansatz aus Gleichung ( 5-2 ) und ( 5-3 ) führt zu einem Gleichungssystem von über 18 Differentialgleichungen<sup>6</sup> mit über 250 Konstanten, von denen nur ein Bruchteil experimentell zugänglich ist. Auch wenn, wie oben schon ausgeführt, der überwiegende Teil der Matrix  $\underline{C}$  auf null gesetzt werden kann, was die Zahl der Konstanten fast halbiert, scheint es notwendig, das Gleichungssystem möglichst weitgehend zu reduzieren. Berücksichtigt man nur den in Kapitel 3 beschriebenen und in Abbildung 3.1 dargestellten zentralen Prozeß der Aufwärtskonversion, so erhält man ein System mit sechs Gleichungen.

$$(5-4-a) \quad Er^{3+} ({}^4F_{7/2}) : \frac{dN_3}{dt} = -(\mathbf{g}_{30} + \mathbf{g}_{31} + \mathbf{g}_{32})N_3 + C_{Yb'3}N_{Yb'}N_2$$

$$(5-4-b) \quad Er^{3+} ({}^4S_{3/2}) : \frac{dN_2}{dt} = -(\mathbf{g}_{20} + \mathbf{g}_{21})N_2 + \mathbf{g}_{32}N_3$$

$$(5-4-c) \quad Er^{3+} ({}^4I_{11/2}) : \frac{dN_1}{dt} = -\mathbf{g}_{10}N_1 + \mathbf{g}_{31}N_3 + \mathbf{g}_{21}N_2 - C_{Yb'3}N_{Yb'}N_1 + C_{Yb'1}N_{Yb'}N_0$$

$$(5-4-d) \quad Er^{3+} ({}^4I_{15/2}) : \frac{dN_0}{dt} = +\mathbf{g}_{10}N_1 + \mathbf{g}_{01}N_3 + \mathbf{g}_{20}N_2 - C_{Yb'1}N_{Yb'}N_0$$

$$(5-4-e) \quad Yb^{3+} ({}^2F_{5/2}) : \frac{dN_{Yb'}}{dt} = -C_{Yb'3}N_{Yb'}N_1 - C_{Yb'1}N_{Yb'}N_0 - \mathbf{g}_{Yb'}N_{Yb'}$$

$$(5-4-f) \quad Yb^{3+} ({}^2F_{7/2}) : \frac{dN_{Yb}}{dt} = +C_{Yb'3}N_{Yb'}N_1 + C_{Yb'1}N_{Yb'}N_0 + \mathbf{g}_{Yb'}N_{Yb'}$$

Die Anregung wird als deltaförmig und nur im Ytterbiumsystem angenommen, wobei die Erbiumabsorption wegen der viel kleineren Konzentration vernachlässigt wird. Da

<sup>6</sup> Die Zahl ist von der Anzahl der berücksichtigten Erbiumniveaus abhängig.

die Lebensdauern durch die Untersuchungen aus Kapitel 4 bekannt sind, können die Übergangswahrscheinlichkeiten  $g_{\gamma}$  abgeschätzt werden. Bei der Berechnung der zeitabhängigen Besetzungszahl des  ${}^4S_{3/2}$ -Niveau zeigt sich, daß nur  $g_{20}$ ,  $g_{21}$  und  $g_{32}$  den Kurvenverlauf entscheidend beeinflussen. Aus den in den Abschnitten 4.4 und 4.5 ausgeführten Betrachtungen ergibt sich für die exakte Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Lumineszenz aus dem  ${}^4S_{3/2}$ -Niveau die Notwendigkeit, dieses entweder als in zwei spektral nicht trennbare Niveaus aufgespaltet zu betrachten, was einen biexponentiellen Ansatz zur Folge hat, oder nichtexponentielle Anteile mit Hilfe des Quenchingparameters Gamma zu berücksichtigen. Da durch die Einführung eines zusätzlichen Niveaus  $N_2'$  der Kurvenverlauf sehr gut beschrieben wird, kann auf die Verwendung von Gamma verzichtet werden. Das Gleichungssystem ( 5-4 ) ist also um die Gleichung ( 5-5 ) zu erweitern.

$$(5-5) \quad Er^{3+}({}^4S'_{3/2}): \frac{dN'_2}{dt} = -(g'_{20} + g'_{21})N'_2 + g'_{32}N_3$$

Die Lumineszenzintensität aus dem Niveau  ${}^4S_{3/2}$  ergibt sich dann aus der Summe von  $N_2$  und  $N_2'$ . Die Werte für  $(\gamma_{20} + \gamma_{21})$  und  $(\gamma'_{20} + \gamma'_{21})$  können den Messungen entnommen werden.

Im Abschnitt 3.2 wurde die starke Kopplung zwischen dem  ${}^2F_{5/2}$ -Niveau des Ytterbiums und dem  ${}^4I_{11/2}$ -Niveau des Erbiums beschrieben. Es scheint deshalb notwendig, auch den Rücktransfer vom Erbium- ins Ytterbiumsystem zu berücksichtigen, wobei der Transferparameter  $C_{Yb'I}$  und Rücktransferparameter  $C_{IYb'}$  in der gleichen Größenordnung liegen sollen. Vom  ${}^4F_{7/2}$ -Niveau aus wird die Energie sehr schnell strahlungslos an das  ${}^4S_{3/2}$ -Niveau übertragen, so daß der Rücktransfer vom  ${}^4F_{7/2}$ -Niveau aus eine kleinere Rolle spielen sollte. Die Berechnung der Lösungen des Gleichungssystems ( 5-4 ) zeigt, daß durch die Berücksichtigung des Rücktransfer vom  ${}^4I_{11/2}$ -Niveau ins  ${}^2F_{5/2}$ -Niveau eine deutliche Annäherung an die gemessenen Kurven erreicht wird, wenn  $C_{Yb'I}$  gleich  $0.9 \cdot C_{IYb'}$  gesetzt wird. Ein ähnliches Ergebnis wird auch bei vergleichbaren Rechnungen an  $CaYAlO_4:Er:Yb$ -Kristallen gefunden ( $C_{Yb'I} = 0.7 \cdot C_{IYb'}$ ) [Zan94].

Für den Rücktransfer vom  ${}^4F_{7/2}$ -Niveau aus kann bei den hier vorgelegten Untersuchungen keine signifikante Transferrate gefunden werden. Für die Berechnung müssen zur Gleichung ( 5-4-a) der Term

$$- C_{3Yb'} N_3 N_{Yb},$$

zur Gleichung ( 5-4-c) der Term

$$+ C_{3Yb'} N_3 N_{Yb} - C_{1Yb'} N_1 N_{Yb},$$

zur Gleichung ( 5-4-d) der Term

$$+ C_{1Yb'} N_1 N_{Yb},$$

zur Gleichung ( 5-4-e) der Term

$$+ C_{3Yb'} N_3 N_{Yb} + C_{1Yb'} N_1 N_{Yb},$$

und zur Gleichung ( 5-4-f) der Term

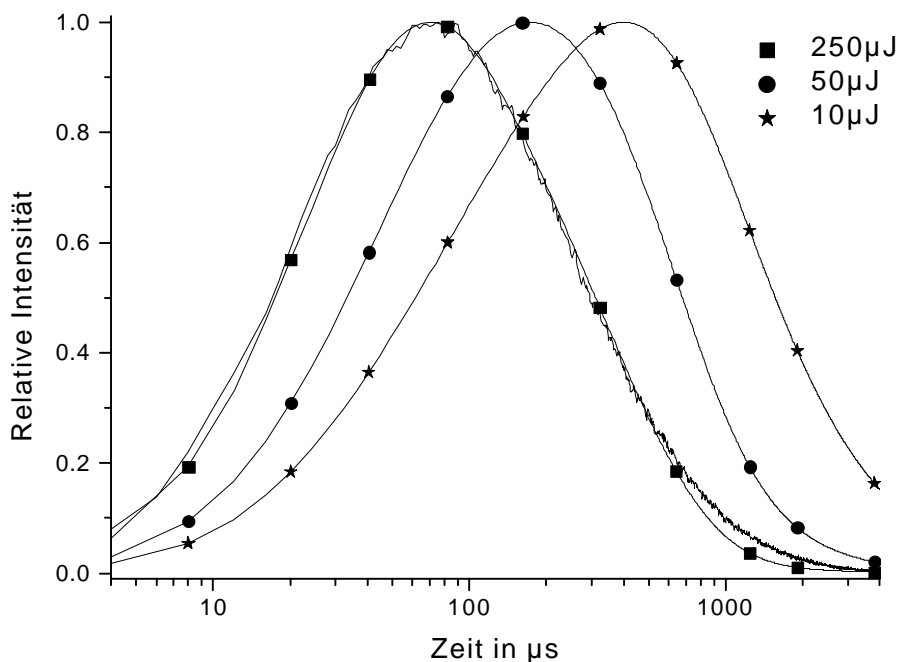
$$- C_{3Yb'} N_3 N_{Yb} - C_{1Yb'} N_1 N_{Yb} \text{ addiert werden.}$$

Als Startwert wird die Anregungsdichte im Ytterbiumsystem benötigt, daß heißt die Zahl der angeregten Ionen pro  $\text{cm}^3$ . Diese kann wegen der Inhomogenität der Anregung nur näherungsweise bestimmt werden. Mit  $E_0$ , der Energie des Anregungspulses,  $h \cdot n$ , der Energie der einzelnen Photonen, dem Absorptionskoeffizienten  $a$  und  $S$ , der sich aus der halbweitsbreite des Laserfokusses ergebenden Beleuchtungsfleckgröße, ergibt sich die Dichte der angeregten Ytterbium-Ionen  $N_{Yb}(0)$  (siehe auch [Geo91]).

$$(5-6) \quad N_{Yb}(0) = \frac{E_0}{h n} \cdot \frac{a}{S}$$

Hierbei werden Reflexionsverluste und die Inhomogenität der Anregung vernachlässigt. Obwohl die berechneten Anregungsdichten nur eine genäherte Lösung darstellen, entsprechen die relativen Unterschiede den Unterschieden der Pulsenergien.

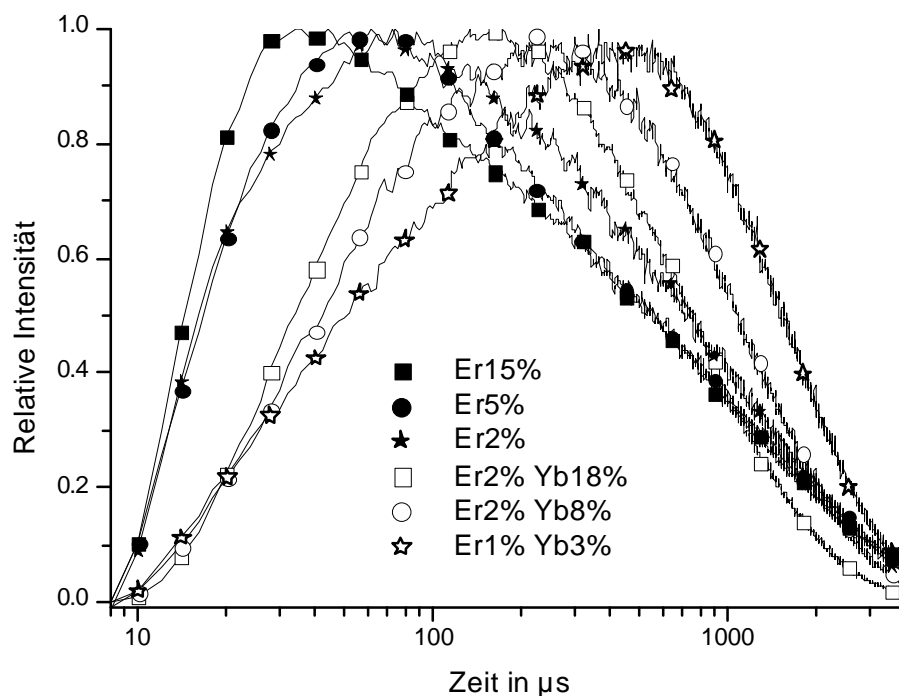
Aus der numerischen Integration des Gleichungssystems folgen die in Abbildung 5.3 dargestellten Kurven für den Verlauf der Lumineszenzintensität. Für die Energietransferparameter ergibt sich  $C_{Yb \cdot I} = 5.4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $C_{IYb} = 6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .



**Abbildung 5.3:** Berechnete Lumineszenzintensitäten eines  $\text{LiYF}_4:\text{Er}:\text{Yb}$ -Kristalls für verschiedene Anregungsenergien. Mit eingezeichnet ist eine Meßkurve dieses Kristalls, die aus der Anregung mit einem  $250\mu\text{J}$  Puls resultiert. Die für diese Energie berechnete Kurve stimmt gut mit der Messung über ein. Die für die anderen Energien errechneten Kurven sind stärker zu langen Zeiten hin verschoben als die Meßkurven (Abbildung 5.2).

Die Übereinstimmung mit der zusätzlich eingezeichneten Meßkurve (angeregt mit einem 250 $\mu$ J Puls) ist recht gut und die für niedrigere Anregungsenergien errechneten Kurven sind zu längeren Zeiten verschoben. Die Verschiebung ist aber um den Faktor zwei zu groß und die Kurvenformen weichen leicht von den gemessenen ab, was vermutlich eine Folge des stark vereinfachten Ansatzes ist. Eine Vielzahl von zusätzlichen Übergängen ist möglich, die die Kurvenform und Lage zum Teil deutlich verändern. Wegen der großen Zahl an Freiheitsgraden muß auf eine komplette Beschreibung verzichtet werden.

Bei der Berechnung der Startwerte ist die direkte Anregung des Erbiumsystems vernachlässigt worden. Wegen der großen Konzentrationsunterschiede zwischen der Erbium- und der Ytterbiumdotierung sollte der hieraus resultierende Fehler im Bereich von 10% liegen. Ein weiterer bislang unberücksichtigt gebliebener Effekt des Erbiums zeigt sich in der Tatsache, daß Aufwärtskonversion auch in Kristallen, die nur mit Erbium dotiert sind, gefunden wird. In den Ytterbium kodotierten Proben überlagern sich beide Prozesse. Um diese weiter zu untersuchen, werden LiYF<sub>4</sub>-Kristalle unterschiedlicher Erbium und Ytterbium Dotierung bei gleichen Bedingungen gemessen.



**Abbildung 5.4:** Zeitaufgelöste Lumineszenz der mit 20 $\mu$ J Pulsen bei 950nm angeregten 550nm Emission verschieden dotierter Kristalle. Während die nur mit Erbium dotierten Proben Anstiegszeiten im Bereich von 10 $\mu$ s bis 20 $\mu$ s zeigen, liegen sie in den Ytterbium kodotierten zwischen 40 $\mu$ s und 100 $\mu$ s.

Angeregt bei 970nm mit einer Pulsenergie von 20µJ wird die Emission aus dem  $^4S_{3/2}$ -Niveau bei Raumtemperatur untersucht (Abbildung 5.4). Die ausschließlich Erbium dotierten Proben weisen einen deutlich schnelleren Anstieg als die zusätzlich mit Ytterbium kodotierten auf. Hier zeigt sich die zusätzliche Energieübertragung vom Ytterbium ins Erbiumsystem. Da die Emission der rein Erbium dotierten Kristalle deutlich schwächer ist (siehe Abbildung 3.10), ist sie im Anstieg der Ytterbium kodotierten Proben nur sehr schwach zu erkennen. Analog zu den oben beschriebenen Rechnungen für das Erbium-Ytterbium-System können auch die Kurven des reinen Erbiumsystems errechnet werden. Hierzu wird das Gleichungssystem ( 5-4 ) entsprechend modifiziert (Gleichungssystem ( 5-7 )).

Die Anregungsdichte wird wieder nach Gleichung ( 5-6 ) berechnet, wobei in diesem Fall nicht die Energie des Anregungspulses  $E_0$  variiert, sondern der Absorptionskoeffizient  $a$ .

$$(5-7-a) \quad Er^{3+} (^4F_{7/2}): \frac{dN_3}{dt} = -(\mathbf{g}_{30} + \mathbf{g}_{31} + \mathbf{g}_{32} + \mathbf{g}_{32'})N_3 + C_{13}N_1^2$$

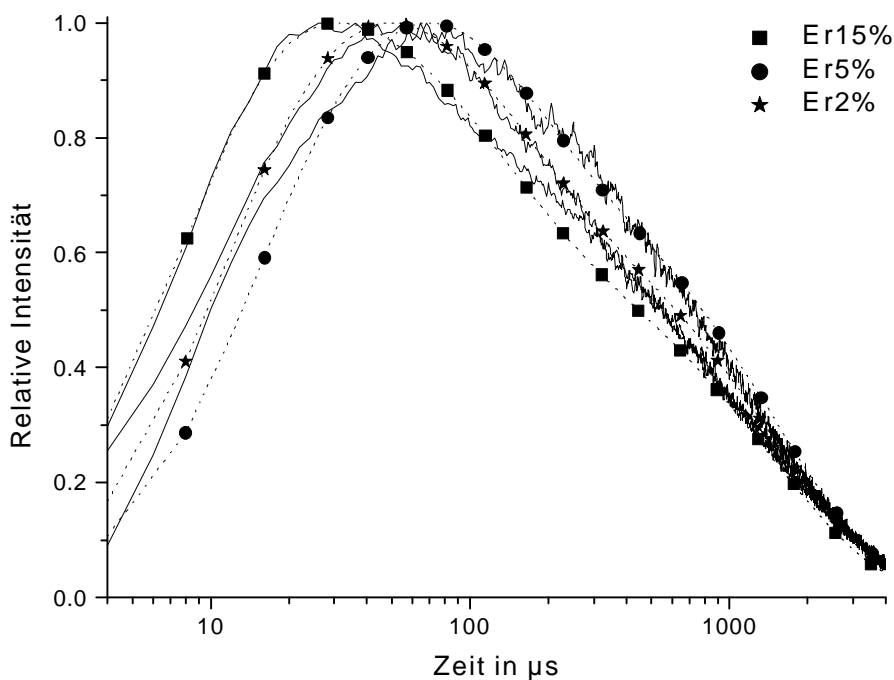
$$(5-7-b) \quad Er^{3+} (^4S_{3/2}): \frac{dN_2}{dt} = -(\mathbf{g}_{20} + \mathbf{g}_{21})N_2 + \mathbf{g}_{32}N_3 \quad \left\| \quad \frac{dN_{2'}}{dt} = -(\mathbf{g}_{2'0} + \mathbf{g}_{2'1})N_{2'} + \mathbf{g}_{32'}N_3 \right.$$

$$(5-7-c) \quad Er^{3+} (^4I_{11/2}): \frac{dN_1}{dt} = -\mathbf{g}_{10}N_1 + \mathbf{g}_{31}N_3 + \mathbf{g}_{21}N_2 + \mathbf{g}_{2'1}N_{2'} - 2 * C_{13}N_1^2$$

$$(5-7-d) \quad Er^{3+} (^4I_{15/2}): \frac{dN_0}{dt} = +\mathbf{g}_{10}N_1 + \mathbf{g}_{01}N_3 + \mathbf{g}_{20}N_2 + \mathbf{g}_{2'0}N_{2'} + C_{13}N_1^2$$

Mit der so durchgeführten Rechnung können die gemessenen Lumineszenzkurven komplett beschrieben werden (Abbildung 5.5). Sowohl die Kurvenform, als auch die Verschiebung für verschiedene Erbiumkonzentrationen stimmen überein.

Variiert man die Anregungsenergie, so sollte die Verkürzung der Anstiegszeiten vergleichbar mit der durch die Vergrößerung der Dotierungskonzentration erzielten sein, da in die Berechnung der Übergangsrate nur die Anregungsdichte eingeht. Es zeigt sich aber, daß die Verschiebung, die durch eine Erhöhung der Pulsenergie erreicht wird, deutlich kleiner ist. Das heißt aber, daß die Übergangsrate  $C$  nicht unabhängig von der Pumprate ist.



**Abbildung 5.5:** Berechnete (gestrichelt eingezeichnet) und gemessene Lumineszenzkurven für  $\text{LiYF}_4$ -Kristalle verschieden hoher Erbiumkonzentration. Die bei Raumtemperatur gemessenen Emissionen aus dem  $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveau sind mit  $20\mu\text{J}$  Pulsen bei einer Wellenlängen von  $970\text{nm}$  angeregt. Die Rechnung erfolgt durch Lösen des Gleichungssystems ( 5-7 ).

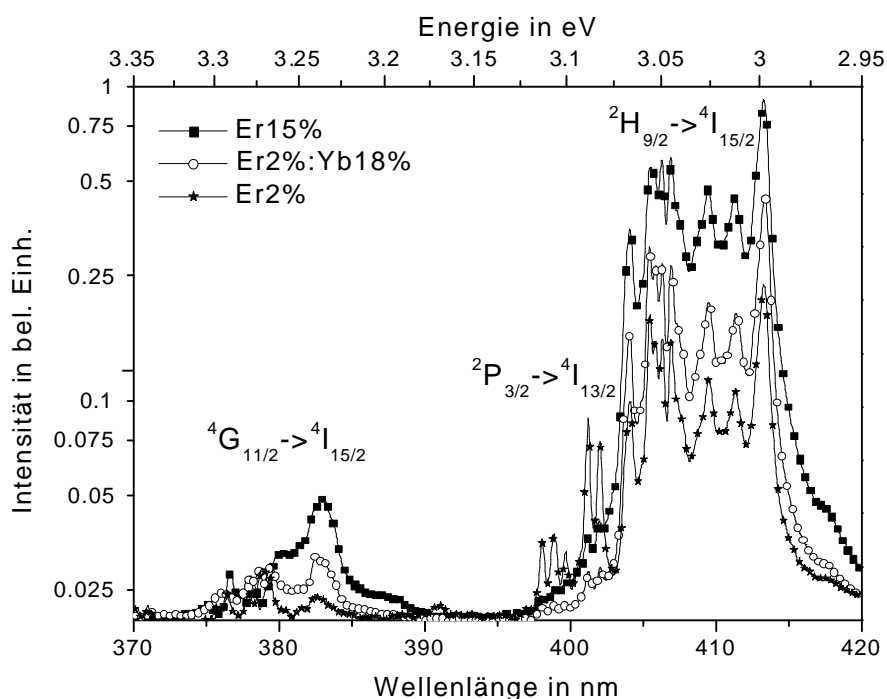
### 5.3 Aufwärtskonversion von 518nm in den ultravioletten Spektralbereich

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen kann ein neuer Anregungsmechanismus für Lumineszenz aus dem ultravioletten Spektralbereich gefunden werden. Dieser kann zum einen die im vorhergehenden Kapitel gefundenen Abweichungen von Messungen und Modellierung zum Teil erklären, zum anderen einen neuen Ansatz für aufwärtskonversionsgepumpte Laser darstellen. Die Untersuchungen zeigen, daß ein  $\text{LiYF}_4\text{:Er}$ -Kristall der in das  $^2\text{H}_{11/2}$ -Niveau angeregt wird, vom  $^2\text{P}_{3/2}$ -Niveau ab aus allen Erbiumniveaus emittiert.

Zunächst werden die durch kontinuierliche und gepulste Strahler angeregten Emissionen untersucht. Anschließend werden die diesen Aufwärtskonversionsprozeß beschreibenden Modelle vorgestellt. Die Analyse der Lebensdauern der beteiligten Niveaus ermöglicht nun die Berechnung der Aufwärtskonversionsparameter durch numerische Lösung des beschreibenden Differentialgleichungssystems.

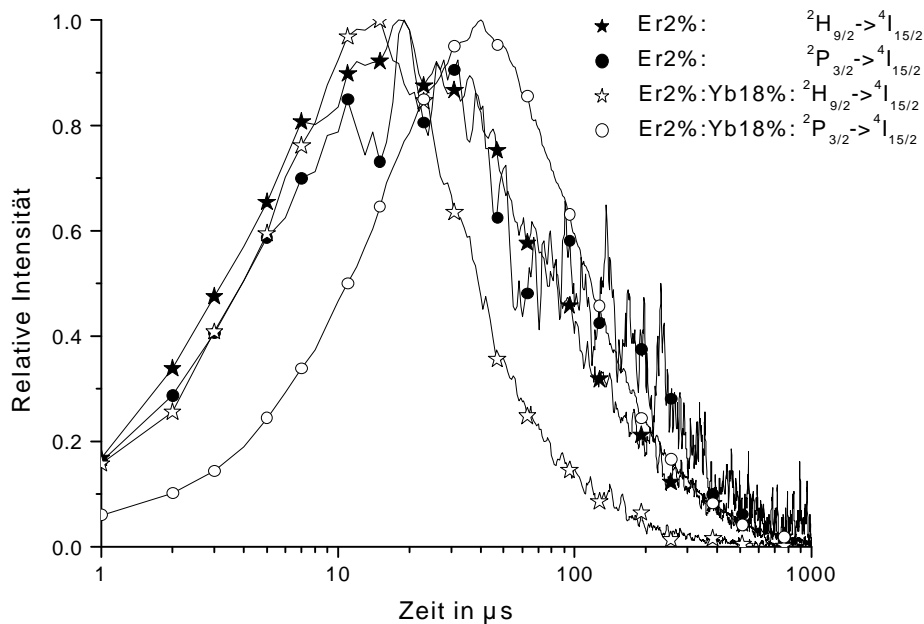


Abbildung 5.6 zeigt das Raumtemperatur Emissionsspektrum verschieden dotierter LiYF<sub>4</sub>-Kristalle bei Anregung mit 521nm Licht eines Krypton-Ionen-Lasers mit einer Ausgangsleistung von 250mW. Die Banden können über ihrer charakteristische Kristallfeldaufspaltung zugeordnet werden. Es zeigt sich, daß die Intensität der Emission nicht nur von der Erbiumkonzentration abhängt, sondern auch, daß sich die Lumineszenzintensität des  ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  Übergangs des LiYF<sub>4</sub>:Er2%:Yb18%-Kristalls gegenüber der des LiYF<sub>4</sub>:Er2%-Kristalls verdoppelt. Abweichend hiervon findet man für den  ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  Übergang im 2% Erbium dotierten Kristall die höchste Intensität. Dies deutet auf verschiedene Prozesse hin, die zur ultravioletten Lumineszenz führen.



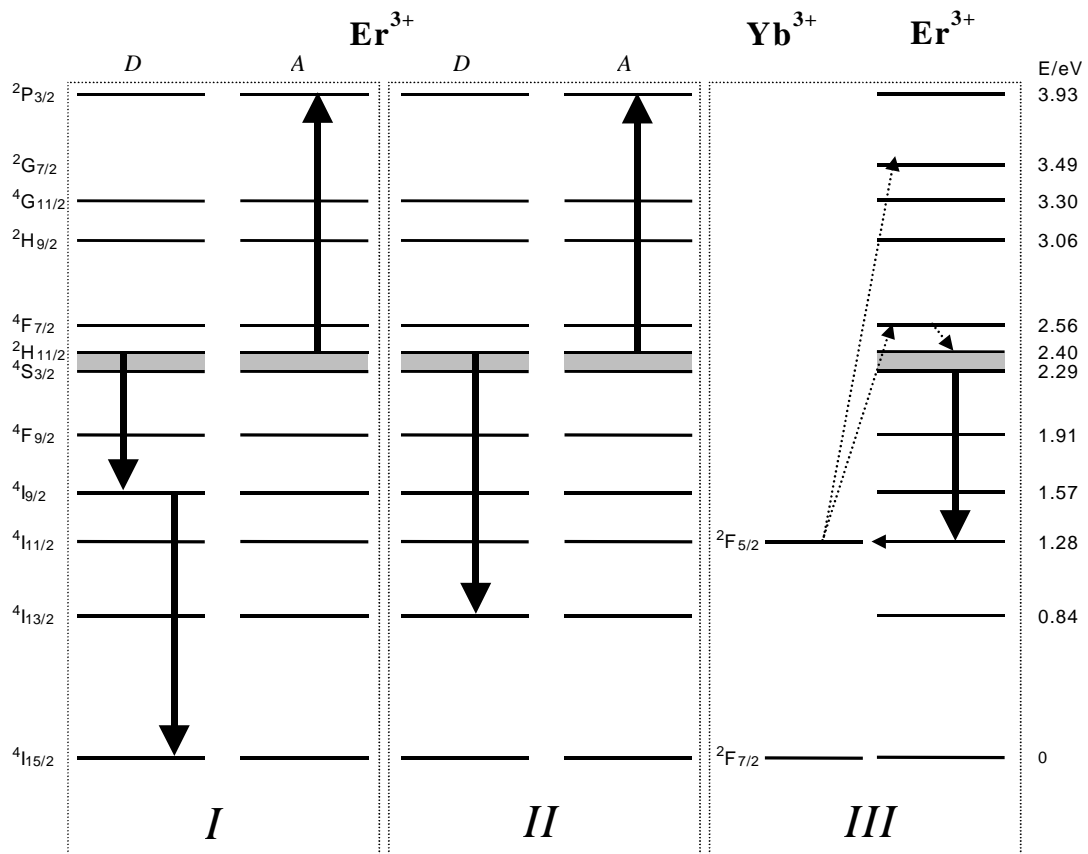
**Abbildung 5.6:** Raumtemperatur Emissionsspektrum verschieden dotierter LiYF<sub>4</sub>-Kristalle bei Anregung mit 521nm. Zur Anregung wurde ein Krypton-Ionen-Laser mit einer Ausgangsleistung von 250mW verwendet.

Die Messung der zeitaufgelösten Lumineszenz bestätigt dies (Abbildung 5.7). Während in LiYF<sub>4</sub>:Er2%-Kristallen der  ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ -Übergang und der  ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ -Übergang fast das gleiche Zeitverhalten zeigen, findet man in LiYF<sub>4</sub>:Er2%:Yb18%-Kristallen beim  ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ -Übergang einen deutlich verzögerten Anstieg und beim  ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ -Übergang eine verkürzte Abklingzeit. Vergleicht man die Lumineszenzkurven verschieden konzentrierter LiYF<sub>4</sub>:Er-Kristalle, so findet sich eine den Ergebnissen aus dem vorherigen Abschnitt vergleichbare Verkürzung der Zeiten mit steigender Dotierungskonzentration (siehe Abbildung 5.9).



**Abbildung 5.7:** Bei 518nm angeregte zeitaufgelöste Lumineszenz der  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristalle mit und ohne Ytterbium Kodotierung. Während beim Kristall ohne Kodotierung der  ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ -Übergang fast das gleiche Zeitverhalten wie der  ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ -Übergang zeigt, bewirkt das Ytterbium beim  ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ -Übergang einen deutlich verzögerten Anstieg und beim  ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ -Übergang eine verkürzte Abklingzeit.

In Abbildung 5.8 sind schematisch drei Prozesse dargestellt, die die gemessene Lumineszenz aus dem  ${}^2\text{P}_{3/2}$ -Niveau erklären. Während die ersten beiden die Aufwärtskonversion vom  ${}^2\text{H}_{11/2}$ -Niveau in das  ${}^2\text{P}_{3/2}$ -Niveau beschreiben, berücksichtigt der dritte die Wirkung der Ytterbium Kodotierung. Die strahlenden und nichtstrahlenden Übergänge vom  ${}^4\text{S}_{3/2}$ - in das  ${}^4\text{I}_{11/2}$ -Niveau wirken als Verlustprozesse für den Energietransfer in das  ${}^2\text{P}_{3/2}$ -Niveau. Da durch die Ytterbium Kodotierung die Energie aus dem  ${}^4\text{I}_{11/2}$ -Niveau wieder in das  ${}^4\text{F}_{7/2}$ -Niveau übertragen wird, kann die Aufwärtskonversionseffizienz erhöht werden. Zusätzlich erhöht die Kodotierung den Energietransfer in das  ${}^2\text{G}_{7/2}$ -Niveau, was zur verstärkten und verzögerten Lumineszenz aus dem  ${}^2\text{H}_{9/2}$ -Niveau führt. Die Funktion des Ytterbiums kann auch von einem Erbium-Ion übernommen werden, so daß sich die Lumineszenz aus dem  ${}^2\text{H}_{9/2}$ -Niveau aus der Überlagerung der drei Prozesse ergibt.



**Abbildung 5.8:** Schematische Darstellung der Transferprozesse, die zur ultravioletten Lumineszenz führen.

Um die Prozesse aus Abbildung 5.8 *I* und *II* quantitativ zu untersuchen, muß wie im vorhergehenden Abschnitt das entsprechende Differentialgleichungssystem gelöst werden. Hierzu werden vor allem die Lebensdauern des  $^2\text{P}_{3/2}$ -Niveaus benötigt. Kristalle unterschiedlicher Erbiumkonzentration werden mit dem Excimerlaser angeregt und deren Emission aus dem  $^2\text{P}_{3/2}$ -Niveau gemessen. Die Lumineszenzkurven werden, wie im Kapitel 4 beschrieben, sowohl biexponentiell als auch nach Golubov und Konobeev analysiert. Die Ergebnisse der Golubov-Konobeev-Analyse sind in Tabelle 5-1 zusammengefaßt und die der biexponentiellen Lebensdaueranalyse in Tabelle 5-2.

Konzentration	$C_{DA}$ [ $10^{40} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$C_{DD}$ (Sprung) [ $10^{40} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$C_{DD}$ (Diff.) [ $10^{40} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$W_0$ [ $10^4 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$g$ [ $\text{s}^{-1/2}$ ]	$w$ [ $10^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
0.5%	75.4	0.441	1.34	7.0	42.5	0.05
1%	75.4	0.441	1.34	14.0	85	0.2
2%	75.4	0.441	1.34	28.0	170	0.8
5%	73.6	0.452	1.35	68.3	420	5
15%	73.6	0.432	1.31	397	1260	44

**Tabelle 5-1: Energietransferparameter für verschieden hoch dotierte  $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ -Kristalle, die sich aus der Golubov-Konobeev-Analyse des  ${}^2\text{P}_{3/2}$ -Niveaus ergeben (vergleiche Abschnitt 4.5). Eingesetzt wurde eine intrinsische Lebensdauer von 210 $\mu\text{s}$ .**

Für den Prozeß II wird nun wieder ein Differentialgleichungssystem ( 5-8 ) aufgestellt, wobei das  ${}^2\text{P}_{3/2}$ -Niveau als aufgespalten betrachtet wird (analog zu dem Ansatz für das  ${}^4\text{S}_{3/2}$ -Niveau im vorhergehenden Abschnitt)<sup>7</sup>.

$$(5-8-a) \quad \text{Er}^{3+} - {}^2\text{P}_{3/2} : \frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{t_2} + C_{12}N_1^2 \quad \parallel \quad \frac{dN_{2'}}{dt} = -\frac{N_{2'}}{t_{2'}} + C_{12'}N_1^2$$

$$(5-8-b) \quad \text{Er}^{3+} - {}^4\text{S}_{3/2} : \frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_1}{t_1} - 2 * (C_{12} + C_{12'})N_1^2$$

$$(5-8-c) \quad \text{Er}^{3+} - {}^4\text{I}_{15/2} : \frac{dN_0}{dt} = +\frac{N_1}{t_1} + \frac{N_2}{t_2} + (C_{12} + C_{12'})N_1^2$$

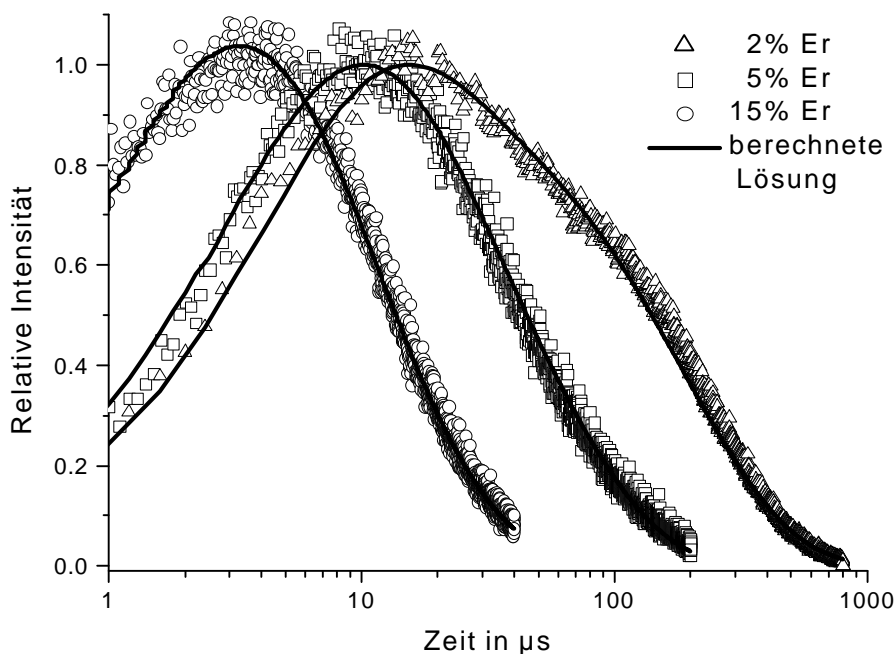
$$\text{mit } C_{12} := C_{12'}$$

Bei der Berechnung der Anregungsdichte ist zu beachten, daß, da sich das  ${}^2\text{H}_{11/2}$ - und das  ${}^4\text{S}_{3/2}$ -Niveaus im thermischen Gleichgewicht befinden, sich nur 10% der angeregten Ionen im  ${}^2\text{H}_{11/2}$ -Zustand befinden. Da wegen der Kopplung beider Niveaus trotzdem alle angeregten Ionen zur Verfügung stehen (also die gesamte Anregungsenergie umgesetzt wird), macht sich dies bei der Lösung des Gleichungssystems nicht bemerkbar. Dies wird durch numerische Rechnungen bestätigt. Für die Energietransferparameter werden relativ hohe Werte gefunden (Tabelle 5-2). Sowohl die Kurvenform als auch die sich für verschiedene Konzentrationen ergebende Verschiebung der Lumineszenzkurven kann mit diesen Parametern berechnet werden (Abbildung 5.9).

<sup>7</sup> Zur Vereinfachung des Gleichungssystems wird das  ${}^4\text{S}_{3/2}$ -Niveaus nicht als aufgespalten betrachtet. Da Berechnungen zeigen, daß der Einfluß der Lebensdauer des  ${}^4\text{S}_{3/2}$ -Niveaus nur gering ist, scheint dies gerechtfertigt. Als Lebensdauer des Niveaus ergibt sich die Zeit, nach der die Intensität der Fluoreszenz auf 1/e abgesunken ist.

Konzentration	$\tau_1$ [ $\mu\text{s}$ ]	$\tau_2$ [ $\mu\text{s}$ ]	$\tau_{2'}$ [ $\mu\text{s}$ ]	$C_{12} := C_{12'}$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
2%	83.3	10	182	$1.25 \cdot 10^{-14}$
5%	52.6	12.5	55.5	$1.25 \cdot 10^{-14}$
15%	10.4	5.6	15.4	$1.25 \cdot 10^{-14}$

**Tabelle 5-2:** Die Lebensdauern  $\tau_2$  und  $\tau_{2'}$  sind aus der Analyse der Lumineszenzabklingkurven der  ${}^2\text{P}_{3/2}$   ${}^4\text{I}_{15/2}$  Emission gewonnen.  $\tau_1$  ist die monoexponentielle Lebensdauer des  ${}^4\text{S}_{3/2}$ -Niveaus<sup>7</sup>. Aus der Lösung des Gleichungssystems ( 5-8 ) ergibt sich der Energietransferparameter  $C_{12}$  für eine Pumprate von 0.5%.



**Abbildung 5.9:** Emission aus dem  ${}^2\text{P}_{3/2}$ -Niveau (316nm) nach Anregung in das  ${}^2\text{H}_{11/2}$ -Niveau (518nm) verschieden hoch dotierte Erbium Kristalle bei Raumtemperatur, wobei die Energie der Laserpulse  $180\mu\text{J}$  beträgt. Die durchgezogenen Linien sind die durch Lösen des Differentialgleichungssystems ( 5-8 ) berechneten Kurven.

Die hier durchgeführten Untersuchungen können nicht eindeutig klären, welcher der Prozesse aus Abbildung 5.8 dominierend für den Energietransfer ins Ultraviolette ist. Eine Unterscheidung könnte durch die gezielte Besetzung des  ${}^4\text{I}_{9/2}$ -Niveau mittels eines zweiten Lasers erfolgen.

## 5.4 Diskussion

Die Beschreibung der mittels Aufwärtskonversion angeregten Lumineszenz erfolgt durch Lösen des Ratengleichungssystems, daß neben den Relaxationsprozessen auch noch Kreuzrelaxation und Aufwärtskonversion berücksichtigen muß. Wegen der großen Zahl der Erbiumzustände ist es notwendig, sich im Erbium-Ytterbium-System auf ausgewählte Niveaus zu beschränken. Für die Anregung in das  $^2F_{5/2}$ -Niveau des Ytterbiums kann diese Beschreibung in erster Näherung durch das Gleichungssystem ( 5-4 ) erfolgen. Die Form der Meßkurven kann sehr gut beschrieben werden, aber die Verschiebung bei unterschiedlicher Anregungsdichte weicht von der gemessenen ab. Dies kann einerseits durch starke Vereinfachung des Modellsystems erklärt werden. Andererseits kann die unterschiedliche Verschiebung auch auf eine Abhängigkeit der Transferparameters  $C$  von der Pumprate hinweisen. Zur weiteren Untersuchung wird deshalb auf das Erbium-System übergegangen. Durch Verwendung des Gleichungssystems ( 5-7 ) können die Kurven für verschieden hoch dotierte Kristalle berechnet werden. Die gute Übereinstimmung, die hierbei mit den Meßkurven gefunden wird, zeigt, daß der Aufwärtskonversionsprozeß durch das Gleichungssystem beschrieben werden kann. Der Vergleich mit Messungen, bei denen die Pulsenergie variiert wird, zeigt, daß der Transferparameters  $C$  von der Pumprate abhängt. Eine Verdopplung der Anregungsdichte sollte sowohl durch Verdoppeln der Pumpenergie, als auch durch die Verdopplung der Dotierungskonzentration erreicht werden. Dem entsprechend sollte die Verschiebung der Lumineszenzkurve in beiden Fällen gleich stark sein. Es zeigt sich aber, daß der Einfluß der Anregungsenergie auf die Verschiebung deutlich kleiner ist. Durch die Erhöhung der Anregungsdichte wird der mittlere Abstand zwischen Donator und Akzeptor gesenkt. Die hier gewonnenen Ergebnisse zeigen die Proportionalität zwischen Transfertrate und Dotierungskonzentration, die sich nach Groß für schnelle Migration ergeben soll [Gro92]. Hierbei wird davon ausgegangen, daß durch die schnelle Migration die Energie immer zu einem optimalen Donator/Akzeptor-Paar gelangt. Durch die Erhöhung der Pumpenergie wird aber der mittlere Abstand dieser optimalen Paare nicht erhöht. Aus diesem Grund sinkt der von der Anregungsdichte unabhängige Transferparameter  $C$  mit steigender Pumprate.

Bei den hier vorgelegten Untersuchungen kann ein neuer Aufwärtskonversionsprozeß gefunden werden, der Energie vom  $^2H_{11/2}$ -Niveau des Erbiums (518nm) in das  $^2P_{3/2}$ -Niveau überträgt. Die gezielt Untersuchung der beteiligten Niveaus ermöglicht die Beschreibung des Transferprozesses durch das Gleichungssystem ( 5-8 ) und die Angabe des Energietransferparameters für den Aufwärtskonversionsprozeß.

## 6 Zusammenfassung

LiYF<sub>4</sub>-Kristalle, die gleichzeitig mit Erbium und Ytterbium dotiert sind, haben sich als ein geeignetes System erwiesen, durch das infrarotes Licht in sichtbares Licht umgewandelt werden kann („Aufwärtskonversion“ oder „upconversion“).

Durch die Kodotierung der LiYF<sub>4</sub>:Er-Kristalle mit Ytterbium kann die Quantenausbeute der sichtbaren Lumineszenz, die im Infraroten bei 970nm angeregt wird, deutlich erhöht werden. Die breite Absorption des Ytterbiums ermöglicht außerdem die Verwendung von spektral breitbandigen infraroten Lichtquellen zur Anregung. Durch den Einsatz der Kodotierung wird eine Erhöhung des Absorptionskoeffizienten und damit der Anregungsdichte erreicht, so daß eine niedrige Erbium Konzentration verwendet werden kann. Dies ist aufgrund des Auftretens von Lumineszenzlöschung wünschenswert. Die Ergebnisse aus den Lumineszenzuntersuchungen (Abschnitt 3.2) und den Berechnungen des Ratengleichungssystems (5.2) zeigen, daß der Energietransfer zwischen Erbium und Ytterbium vollständig resonant abläuft. Die Transferparameter für den Hin- und für den Rücktransfer sind nahezu gleich.

Die zeitaufgelösten Untersuchungen an LiYF<sub>4</sub>:Er:Yb-Kristallen zeigen aber, daß auch die Ytterbium Kodotierung eine Lebensdauerverkürzung bewirkt. Dies wird auf Lumineszenzlöschung an Erbium-Ytterbium Paaren zurückgeführt. Die Störung des Kristalls durch das Ytterbium verändert die Übergangswahrscheinlichkeiten des Erbiums. Hierdurch wird die Effizienz der Aufwärtskonversion etwas gesenkt. Trotzdem sollten im diodengepumpten Laserbetrieb Quantenausbeuten im Prozentbereich möglich sein.

Die Lebensdaueruntersuchungen am System Erbium-Ytterbium in LiYF<sub>4</sub> ermöglichen das Aufstellen einer Ratengleichung für den Aufwärtskonversionsprozeß. Mittels eines relativ einfachen Modells ist es möglich die Meßkurven zu beschreiben und die Energietransferparameter zu bestimmen. Der Vergleich mit Kristallen ohne Kodotierung zeigt, daß die Energietransferparameter von der Pumprate abhängen. Mit den hier bestimmten Lebensdauern und Transferparametern können die für den Laserbetrieb relevanten Daten gewonnen werden.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wird ein neuer Aufwärtskonversionsprozeß gefunden, bei dem die Energie vom <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>-Niveau des Erbiums in das <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>-Niveau übertragen wird. Die Bestimmung der Transferparameter zeigt, daß der gefundene Prozeß zur effektiven Umwandlung von Licht aus dem grünen in den blauen und ultravioletten Spektralbereich genutzt werden kann. Dies erweitert die Möglichkeit Erbium- und

Erbium-Ytterbium-Systeme auch zum Beispiel in Displays einzusetzen. Eine der interessantesten Anwendungen ist aber sicherlich die Möglichkeit einen Festkörperlaser im ultravioletten Spektralbereich zu erzeugen. Daß aufwärtskonversionsgepumpter Laserbetrieb aus dem  $^2P_{3/2}$ -Niveau des Erbiums möglich ist, wurde von Herbert et. al. gezeigt, die Laseremission bei 470nm nachweisen konnten [Her90].



## Anhang A: Lebensdauern

Anregung/nm	Emission/nm															
	413		487		524		550		667		792		836.7		1017	
	$\frac{t}{ms}$	$\frac{I}{I_0}$	$\frac{t}{ms}$	$\frac{I}{I_0}$	$\frac{t}{ms}$	$\frac{I}{I_0}$	$\frac{t}{ms}$	$\frac{I}{I_0}$	$\frac{t}{ms}$	$\frac{I}{I_0}$	$\frac{t}{ms}$	$\frac{I}{I_0}$	$\frac{t}{ms}$	$\frac{I}{I_0}$	$\frac{t}{ms}$	$\frac{I}{I_0}$
<b>308</b>	*						*	*	*				*		<b>(6.3)</b>	<b>-1</b>
	7.7	1					40.4	0.84	<b>73</b>				45	0.65	3300	1
							185	0.16					210	0.35		
<b>363</b>	<b>0.06</b>	<b>-1</b>	*				<b>7.4</b>	<b>-1</b>	*	1			<b>7.5</b>	<b>-1</b>	<b>8</b>	<b>-0.1</b>
	<b>6</b>	1	<b>9.5?</b>	1			41	0.77	80				40	0.7	<b>71</b>	<b>-0.9</b>
	7.6						180	0.23					150	0.3	3300	1
<b>404</b>	*				<b>7</b>		<b>6.72</b>		<b>21</b>	<b>-1</b>	*					
	7.1	1			40	0.73	42	0.76	105	0.94	50	0.82				
					165	0.27	184	0.24	350	0.06	266	0.18				
<b>477</b>					*		*		<b>40.5</b>	<b>-1</b>			*		<b>57</b>	<b>-1</b>
					44	0.80	40.4	0.76	80	0.92			41	0.76	3300	1
					208	0.20	179	0.24	260	0.09			179	0.24		
<b>518</b>	<b>(29)</b>	<b>-1</b>			*		*		<b>34</b>	<b>-1</b>	<b>0.11</b>	<b>-1</b>	*		<b>67</b>	<b>-1</b>
	34	0.93			37.5	0.75	37.5	0.75	88	0.94	37	0.69	37.5	0.75	2600	1
	148	0.06			195	0.25	195	0.25	329	0.05	140	0.30	195	0.25		
	450	0.01							1649	0.01	1700	0.01				
<b>540</b>							*		<b>39</b>	<b>-1</b>			*		<b>70</b>	<b>-1</b>
							36.5	0.72	57	0.85			38	0.72	3200	1
							180	0.28	144	0.15			170	0.28		
<b>649</b>									*	1					<b>63</b>	<b>-1</b>
									62						3000	1
<b>787</b>							<b>16</b>	<b>-0.72</b>			*					
							<b>70</b>	<b>-0.28</b>			140	0.76				
							10	0.46			1700	0.24				
							970	0.54								
<b>965</b>	<b>30</b>	<b>-1</b>	<b>16</b>	<b>-1</b>	<b>41</b>	<b>-1</b>	<b>37</b>	<b>-1</b>	<b>77</b>	<b>-1</b>			<b>36</b>	<b>-1</b>	<b>(6)</b>	<b>-1</b>
	245	0.77	74	0.76	363	0.62	412	0.64	260	0.73			467	0.79	869	0.2
	686	0.11	277	0.19	894	0.33	982	0.28	1066	0.27			1100	0.15	3060	0.8
			1150	0.05												

Tabelle Anhang 1: Übersicht der in  $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$  bestimmten Abklingzeiten. Spaltenweise sind die bei den verschiedenen Emissionsübergänge gemessenen Lumineszenzlebensdauern eingetragen, wobei die Zeilen den unterschiedlichen Anregungen entsprechen. Die Anregungen erfolgen bei Raumtemperatur durch den  $50\mu\text{J}$  Puls eines mit einem Excimerlaser gepumpten Farbstofflasers. Die Angaben entsprechen denen aus Tabelle 4-1, sind aber jeweils um die relativen Intensitäten erweitert.

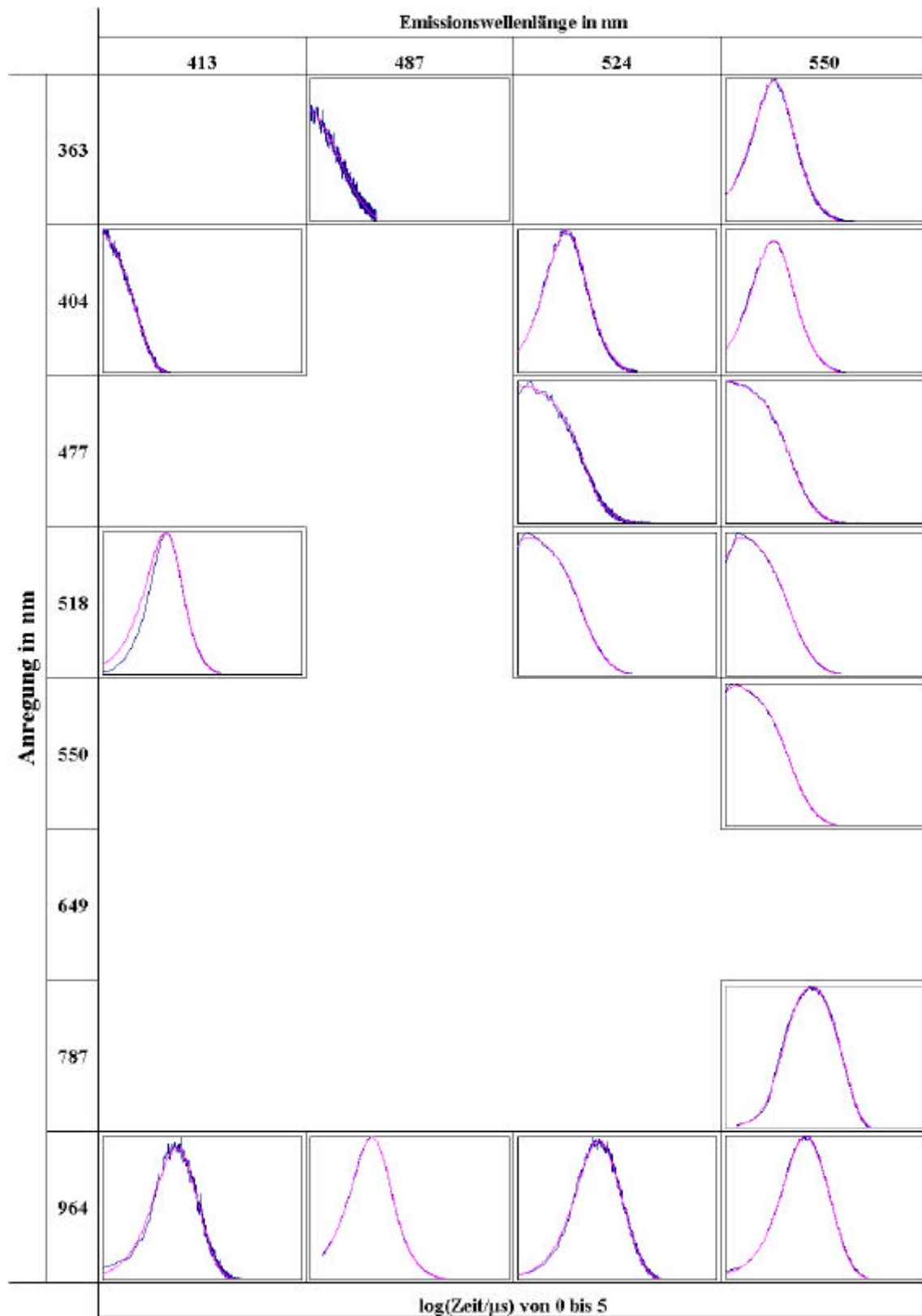


Abbildung Anhang 1: Übersicht der zeitaufgelösten Lumineszenzen. Eingezeichnet sind die Meßkurven und die den Daten aus Tabelle Anhang 1 entsprechenden Anpaßkurven.

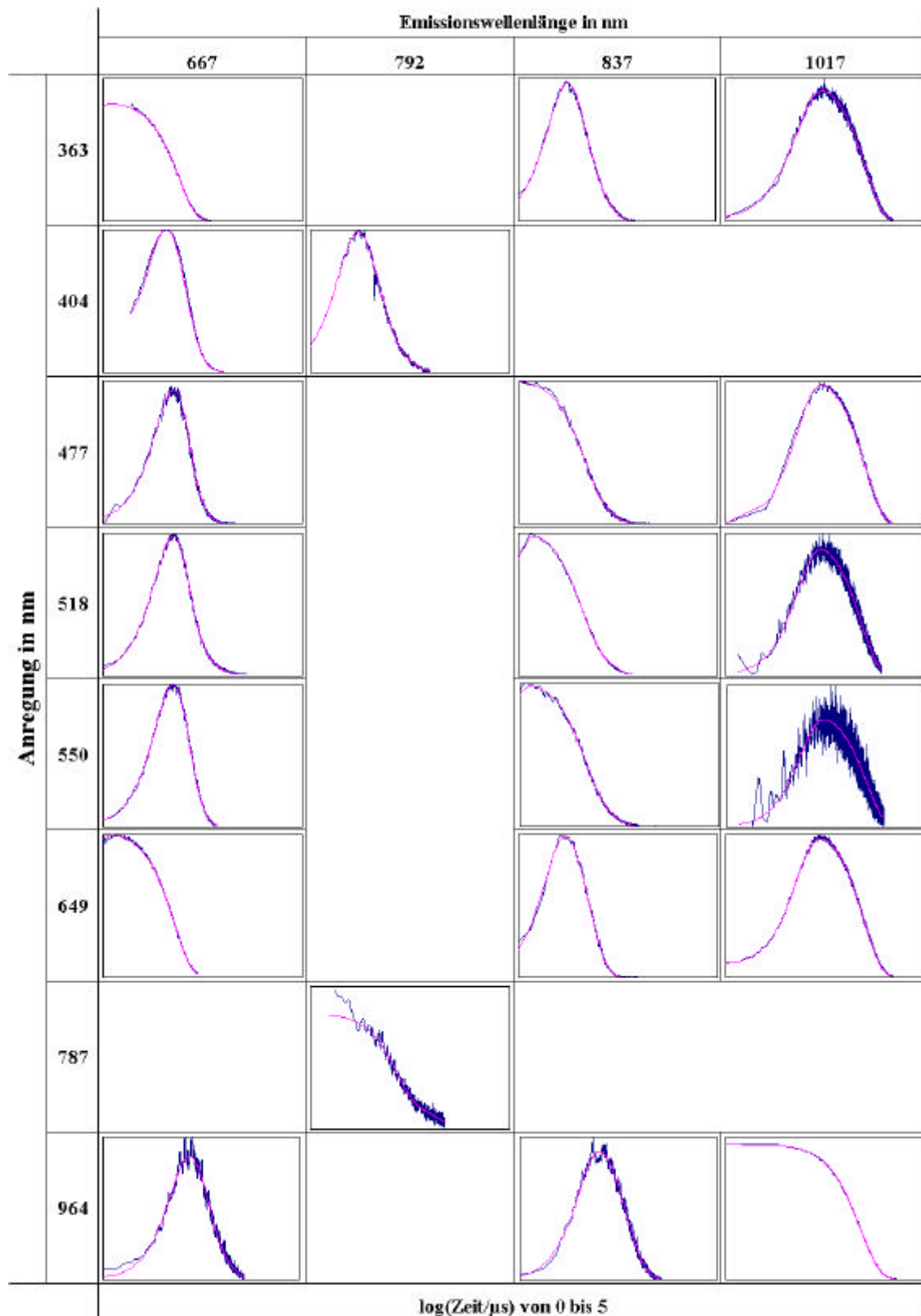


Abbildung Anhang 2: Übersicht der zeitaufgelösten Lumineszenzen. Eingezeichnet sind die Meßkurven und die den Daten aus Tabelle Anhang 1 entsprechenden Anpasskurven.

## Anhang B: Meßaufbauten

Fast alle Messungen dieser Arbeit werden mit einem jeweils nur leicht modifizierten Aufbau vorgenommen<sup>8</sup>. In Abbildung Anhang 4 ist dies schematisch dargestellt. Die Komponenten, die je nach Messung ausgetauscht werden, sind gepunktet eingefasst. Die Triggerverbindungen sind gestrichelt, Daten- bzw. Meßleitungen durchgezogen eingezeichnet.

Zur ultravioletten Anregung der Emissionsmessungen wird eine Quecksilberhochdrucklampe (HBO200, Osram) verwendet, wobei mittels eines Kantenfilters die 365nm Quecksilberlinie isoliert wird. Im Infraroten erfolgt die Anregung mittels einer Laserdiode (SPLCG98, Infineon,  $I_{Emission}$ : 971nm,  $DI$ : 3nm,  $P_{max}$ : 2W cw), die von der Firma Infineon zur Verfügung gestellt wurde.

Zur Durchführung der Absorptionsmessungen wird eine 200W Halogenlampe (Fassung und Netzgerät Eigenbau) verwendet, wobei die Linse L1 entfernt wird.

Die Anregung bei den zeitaufgelösten Messungen erfolgt mit einem Farbstofflaser (FL 2000, Lambda Physik, bei dem das Gitter ausgetauscht wurde - 600 Linien/mm), der von einem XeCl-Excimerlaser (EMG101MSC, Lambda Physik,  $I_{Emission}$ : 308nm, Pulsdauer 9ns) gepumpt wird oder direkt durch den Excimerlaser. Bei einer Wellenlänge 500nm ist die spektrale Breite (FWHM) der Pulse des Farbstofflasers schmäler als 0.01nm ( $0.5\text{cm}^{-1}$ ). Die Ansteuerung des Gitters erfolgt durch eine Schrittmotorsteuerung (ISEL3.0, Isert Elektronik) mit einer Positionierungsgenauigkeit von  $\pm 0.01\text{nm}$ .

Die Proben befinden sich in einem Verdampferkryostaten (VSK 4-300, Leybold-Heraeus), der durch die Verwendung von flüssigem Helium als Kühlmittel Temperaturen im Bereich von 5-300K ermöglicht. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines im Probenhalter integrierten Kohlewiderstands (Meßgenauigkeit am Probenort unterhalb von 100K:  $\pm 0.5\text{K}$  [Kam95]).

Die Messung des emittierten bzw. transmittierten Lichtes erfolgt in einer 90°-Anordnung mit einem 0.85m-Doppelmonochromator (Spex1404, Gitter: 1200 Linien/mm). Das mit Hilfe eines He-Ne-Lasers gemessene maximale Auflösungsvermögen beträgt  $\lambda/\Delta\lambda=100000$ , die absolute Positionierungsgenauigkeit beträgt  $\pm 0.05\text{nm}$  [Kam95]. Der Doppelmonochromator wird mittels einer Steuerelektronik (Spex CD2A Computerdrive) angesteuert.

---

<sup>8</sup> Einzige Ausnahme ist die Messung der mit dem Krypton-Ionen-Laser angeregten ultravioletten Emissionen, die im Labor des Lehrstuhls für Oberflächenwissenschaften des Institutes der Physik der kondensierten Materie durchgeführt werden.

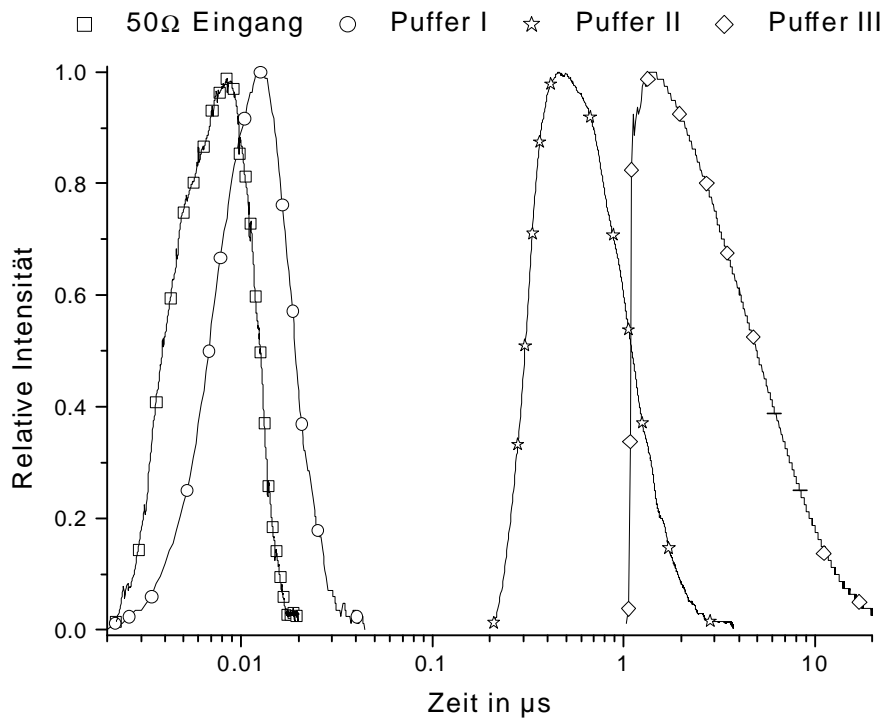
Für die Registrierung des Emissionslichts stehen zwei verschiedene Photomultiplier zur Verfügung, für den ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich des Lichts ein Hamamatsu R955 und für den Wellenlängenbereich zwischen 900nm-1100nm ein Hamamatsu R632. Für die nicht zeitaufgelösten Messungen wird die an einem  $5\text{M}\Omega$  Widerstand abfallende Spannung mittels eines Digitalmultimeters (Keithley 2000) gemessen. Für die zeitaufgelösten Messungen stehen je nach Zeitbereich verschiedene Geräte zur Verfügung. Für Zeiten im Bereich 1-200ns wird der Transient Digitizer 7912AD von Tektronix (Einschübe: 7B92A, 7A24) verwendet. Für Messungen im Bereich 200nm-100 $\mu\text{s}$  wird ein digitales Speicherozilloskop (TDS220, Tektronix) benutzt. Für Meßzeiten länger als 100 $\mu\text{s}$  kann ein Transientenrekorder (SMR 112.123) von W+W electronic benutzt werden. Da sowohl der SMR als auch das TDS220 einen Eingangswiderstand von  $1\text{M}\Omega$  besitzen (Tektronix 7912AD:  $50\Omega$ ), ist die Verwendung von Pufferschaltungen zwischen Photomultiplier und Eingang notwendig. Diese dienen sowohl der Impedanzwandlung als auch der Vorverstärkung des Signals. Je nach benötigter Zeitcharakteristik und Verstärkung werden drei verschiedene Pufferschaltungen verwendet. Abbildung Anhang 3 zeigt die gemessenen Systemantworten auf den Farbstofflaserpuls bei Verwendung unterschiedlicher Pufferschaltungen bzw. Messung am  $50\Omega$  Eingang des Tektronix 7912AD. In Tabelle Anhang 2 sind die Zeitbereiche, in denen die Schaltungen eingesetzt werden, eingetragen.

Zur Bestimmung der Pulsenergie wird ein Leistungsmeßgerät (RJ-7200, Firma laser precision corp.) eingesetzt, das bei Bedarf in den Strahlengang eingebaut wird. Zur Leistungsbestimmung der Laserdiode wird ein Wattmeter (LaserMate-Q, Coherent) verwendet.

Die optische Abbildung erfolgt mit Suprasillinsen bzw. UV geeigneten Spiegeln, so daß mit den angegebenen Komponenten Messungen von 200nm bis 1100nm möglich sind. Zur Polarisierung des Anregungslichtes bzw. bei Absorptionmessungen wird ein Glan-Thompson-Prisma aus Quarz (B.Halle) verwendet. Zur Messung der Emission aus dem  $^4\text{I}_{13/2}$ -Niveau (1450nm-1700nm) wird ein Prismenmonochromator (M4 QIII, Zeiss) und eine Germaniumphotodiode verwendet.

<i>Nr</i>	<i>Puffer</i>	<i>Antwort des Systems auf 9ns Puls</i>	<i>Eingesetzt im Zeitbereich</i>
<i>I</i>	Femto	12ns	200ns-10 $\mu$ s
<i>II</i>	Diode	0.8 $\mu$ s	10-100 $\mu$
<i>III</i>	MaximLH00063	4 $\mu$ s	ab 100 $\mu$

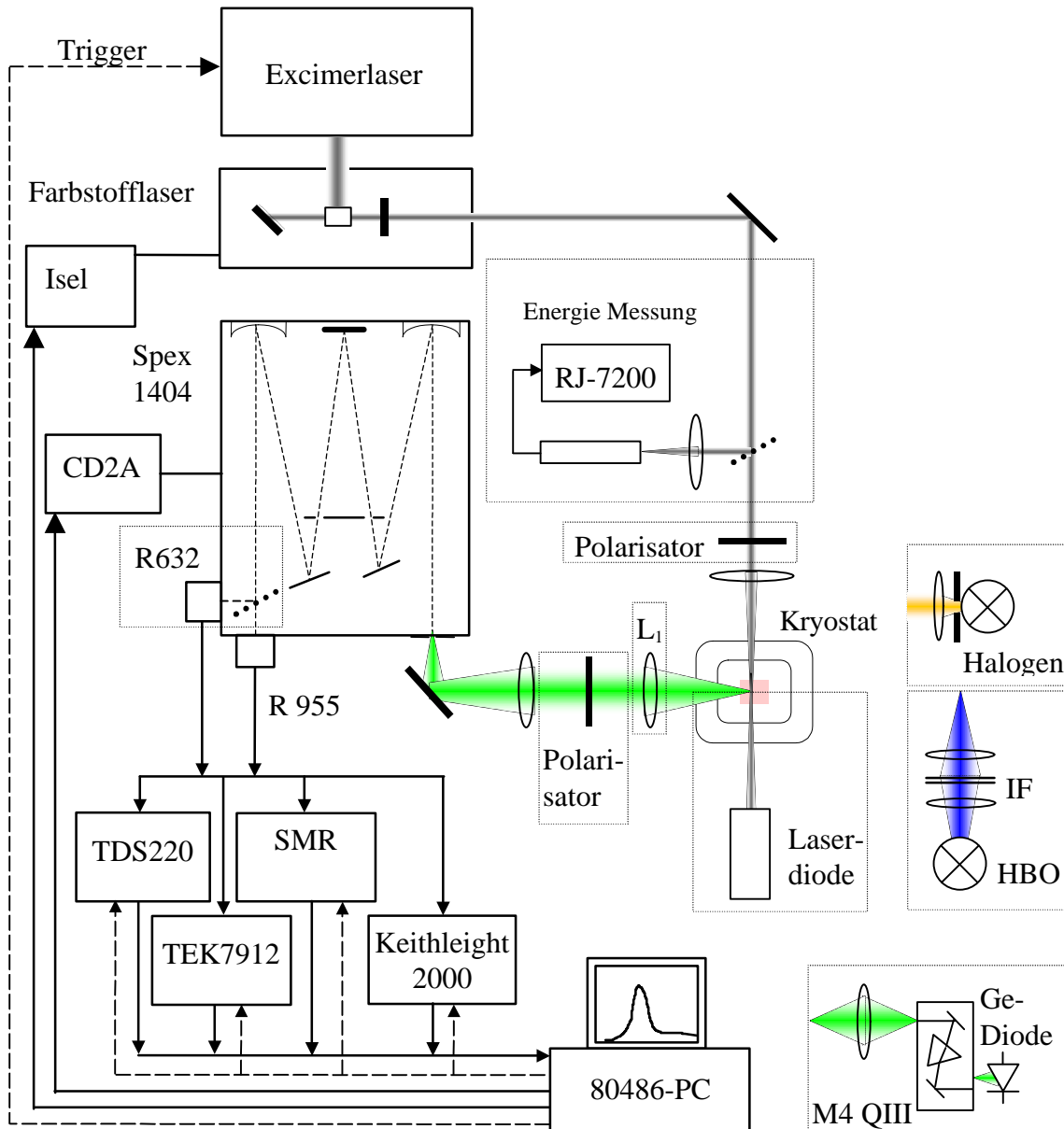
**Tabelle Anhang 2: Eigenschaften der verschiedenen Pufferschaltungen. Die Nummern entsprechen denen aus Abbildung Anhang 3.**



**Abbildung Anhang 3: Systemantworten auf den Farbstofflaserpuls bei Verwendung unterschiedlicher Pufferschaltungen bzw. Messung am 50W Eingang des Tektronix 7912AD. Daten zu den Pufferschaltungen sind in Tabelle Anhang 2 aufgelistet.**

<b>Farbstoff</b>	<b>Lambdachrome Nr.</b>	<b>Wellenlängenbereich</b>	<b>Lösungsmittel</b>
Butyl-PBD	LC3600	356nm-385nm	Dioxane
PBBO	LC4000	386nm-420nm	Dioxane
Coumarin307	LC5000	479nm-553nm	Methanol
DCM	LC6500	632nm-690nm	Dimethyl Sulfoxid
Rodamin 800	LC8000	776nm-823nm	Dimethyl Sulfoxid
Styryl 14	LC9450	904nm-992nm	Dimethyl Sulfoxid

**Tabelle Anhang 3: Liste der verwendeten Laserfarbstoffe, deren Einsatzbereich und der verwendeten Lösungsmittel.**



**Abbildung Anhang 4: Schema der verschiedenen Meßaufbauten. Die in den punktierten Linien eingefassten Komponenten werden je nach Messung ausgetauscht. Die Triggerverbindungen sind gestrichelt, Daten- bzw. Meßleitungen durchgezogen eingezeichnet.**



## Anhang C: Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2.1:</b> Die Kristallstruktur der Einheitszelle des $\text{LiYF}_4$ (Scheelitestruktur) links unten ohne und rechts unten mit den umgebenden Fluor-Ionen. Oben ist zusätzlich jeweils ein Li-Ion (links) und ein Y-Ion (rechts) mit seiner tetraedrischen bzw. dodekaedrischen Umgebung eingezeichnet.....	5
<b>Abbildung 2.2:</b> Schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration .....	6
<b>Abbildung 2.3:</b> Schematische Darstellung der Energieaufspaltung des Erbium-Ions. Die Aufspaltung ist den einzelnen Anteilen des Hamilton Operators zugeordnet. Die Kristallfeldaufspaltung, durch die jedes Niveau noch $(2J+1)/2$ Fach aufgespalten ist, wird hier bei der Darstellung vernachlässigt. ....	7
<b>Abbildung 2.4:</b> Energietransferprozesse zwischen den Erbium-Ionen: <i>I</i> : Energiemigration, <i>II</i> & <i>III</i> : Kreuzrelaxationen und <i>IV</i> & <i>V</i> : Aufwärtskonversion .....	11
<b>Abbildung 3.1:</b> Schematische Darstellung des zentralen Aufwärtskonversionsprozesses. Die Kodotierung Ytterbium wird im Infraroten angeregt, überträgt seine Energie stufenweise an das Erbium und dieses relaxiert strahlungslos in ein tiefer liegendes Niveau, von wo aus dann grünes Licht emittiert wird. ....	15
<b>Abbildung 3.2:</b> Absorptionsspektrum eines $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristalls bei Raumtemperatur. Die Polarisationsrichtungen parallel bzw. senkrecht zur c-Achse des Kristalls sind durch <i>p</i> bzw. <i>s</i> gekennzeichnet. Die Zuordnung der Terme erfolgt nach Brown [Bro69] und bezeichnet jeweils den Übergang vom $^4\text{I}_{15/2}$ -Niveau aus in den angegeben Zustand. ....	17
<b>Abbildung 3.3:</b> Absorptionsspektren eines $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristalls und eines $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls jeweils bei Raumtemperatur. Die Polarisationsrichtungen parallel bzw. senkrecht zur c-Achse des Kristalls sind durch <i>p</i> bzw. <i>s</i> gekennzeichnet. ....	18
<b>Abbildung 3.4 Oben:</b> Anregungsspektrum der Emission $\text{S}_{3/2} \text{I}_{15/2}$ (550nm) eines $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls bei einer Temperatur von 10K und bei Raumtemperatur. Angeregt wird mit einem Farbstofflaserpuls. Jeder Meßpunkt repräsentiert das Integral über den zeitlichen Verlauf der Lumineszenzintensität. Unten: Das gleiche Spektrum eines $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristalls ebenfalls bei 10K und bei Raumtemperatur. Beide Anregungsspektren sind bei Raumtemperatur relativ strukturlos. Erst bei tiefen Temperaturen bilden sich scharfe Anregungsbanden. Man beachte, daß im unteren Teilbild die maximale absolute Intensität des emittierten Lichts um rund einen Faktor 20 geringer ist als im oberen (vergleiche Abbildung 3.10). ....	19
<b>Abbildung 3.5:</b> Vergleich der Anregungsspektren zur $\text{S}_{3/2} \text{I}_{15/2}$ Emission (550nm) bei 10K des $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ - und des $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristalls. Beide Spektren unterscheiden sich nur in den Intensitäten. Es zeigt sich also, daß die schmalen Anregungsbanden im $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristalls der direkten Anregung ins Erbiumsystem zugeordnet werden können. ....	20

- Abbildung 3.6:** Zeitliche Abhängigkeit der Lumineszenzintensität der  $S_{3/2} I_{15/2}$  Emission (550nm) bei verschiedenen Anregungswellenlängen bei einer Temperatur von 10K. Deutlich ist eine Verzögerung des Anstiegs bei drei bestimmten Banden (969.3nm/971.0nm/972.2nm) zu erkennen, während sich ansonsten die Lumineszenzkurven alle gleichen..... 21
- Abbildung 3.7:** Emission eines  $LiYF_4:Er2\%:Yb18\%$ -Kristalls und eines  $LiYF_4:Er2\%$ -Kristalls bei Raumtemperatur nach Puls-Anregung in das  $^4G_{9/2}$ -Niveau (363nm). ..... 22
- Abbildung 3.8:** Zeitaufgelöste Lumineszenz der Emission bei 1005nm in  $LiYF_4:Er$ -Kristallen, die mit Ytterbium in unterschiedlicher Konzentration kodotiert sind, gemessen bei Raumtemperatur und angeregt bei 971nm..... 23
- Abbildung 3.9:** Emissionsspektrum eines  $LiYF_4:Er2\%:Yb18\%$  Kristalls bei Raumtemperatur (Mitte des Bildes): Nach rechts ist die Intensität in einem logarithmischen Maßstab aufgetragen. Die Anregung erfolgt bei 971nm durch eine Laserdiode. Die meisten Emissionen können den Übergängen in den Grundzustand zugeordnet werden. Außerdem werden noch strahlende Übergänge zwischen den angeregten Erbiumniveaus gemessen. (z. B. der  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  Übergang bei 834nm) ..... 24
- Abbildung 3.10:** Emissionsspektrum verschieden dotierter  $LiYF_4$ -Kristalle bei Raumtemperatur. Angeregt wird die  $4S_{3/2}$ -Emission (550nm) mit 971nm. .... 25
- Abbildung 3.11:** Intensität der Emissionen des  $LiYF_4:Er2\%:Yb18\%$ -Kristalls in Abhängigkeit von der eingestrahlten Laserleistung ( $\lambda_x=971nm$ ). Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils die beste Anpassung der Funktion  $(x/x_{max})^n$ . Die auf diese Weise gewonnenen Exponenten sind: ..... 28
- Abbildung 3.12:** Intensität der Emissionen des  $LiYF_4:Er2\%$ -Kristalls in Abhängigkeit von der eingestrahlten Laserleistung ( $\lambda_x=971nm$ ). Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils die beste Anpassung der Funktion  $(x/x_{max})^n$ . Die auf diese Weise gewonnenen Exponenten sind: ..... 28
- Abbildung 3.13:** Schematische Darstellung der zu sichtbarer bzw. ultravioletter Lumineszenz führenden Prozesse, die sich aus den hier durchgeführten Untersuchungen ergeben. .... 29
- Abbildung 4.1:** Links: Die zeitliche Emission bei 550nm gemessen nach Anregung mit 971nm aufgetragen mit logarithmischer Amplitudenachse. Rechts: Die gleiche Messung mit logarithmischer Zeit-Achse. Die gebräuchliche Auftragungsweise mit logarithmischer y-Achse ist ungeeignet, um eine Anpassung über mehrere Größenordnungen darzustellen. .... 35
- Abbildung 4.2:** Beispiel für die Notwendigkeit An- und Abklingen der Lumineszenz gleichzeitig zu bestimmen. .... 35
- Abbildung 4.3:** Die sich aus den Lebensdauermessungen in  $LiYF_4:Er2\%:Yb18\%$  ergebenden Übergänge ohne die Grundzustandsübergänge. .... 39
- Abbildung 4.4:** Temperaturabhängiges Emissionsspektrum der  $^2H_{11/2}$  bzw.  $^4S_{3/2}$  Grundzustandsemission angeregt bei 365nm. Während die  $^4S_{3/2}$ -Emission (535nm-570nm) nur schwach von der Temperatur abhängt, verschwindet die des  $^2H_{11/2}$ -Niveaus unterhalb von 150K fast völlig. .... 40
- Abbildung 4.5:** Zur Überprüfung der thermischen Kopplung der Niveaus  $^2H_{11/2}$  und  $^4S_{3/2}$  wird das logarithmierte Verhältnis der integrierten Emissionen beider Niveaus gegen  $1/kT$  aufgetragen. Die Steigung dieser Geraden ergibt

- für die Differenz ( $E_1 - E_2$ ) »  $0.101 eV$ . Dies entspricht gerade der Energiedifferenz zwischen dem  $^2H_{11/2}$  und dem  $^4S_{3/2}$  Niveau..... 41
- Abbildung 4.6:** Zeitaufgelöste Lumineszenz des  $^4S_{3/2}$ -Niveaus verschieden hoch  $Er^{3+}$  dotierter  $LiYF_4$ -Kristalle. Von links nach rechts: Er15%, Er5%, Er2%, Er1% Yb3%, Er1%, Er0.5%. Die mit \* gekennzeichneten Kristalle wurden vom General Physics Institute der Russischen Akademie der Wissenschaften in Moskau zur Verfügung gestellt..... 42
- Abbildung 4.7:** Zeitaufgelöste Lumineszenz aus dem  $^4S_{3/2}$ -Niveaus bei  $LiYF_4:Er2\%$ -Kristallen, die unterschiedlich mit Ytterbium kodotiert sind. Deutlich ist eine Abnahme der Lumineszenzlebensdauer mit steigender Ytterbiumkonzentration zu sehen. .... 45
- Abbildung 4.8:** Kreuzrelaxationsprozesse, die die deutlich verkürzten Lebensdauern des  $^4S_{3/2}$  Niveaus der Erbium-Pärchen erklären können. Prozeß I und II wurden von [Zie70] als resonanter Energietransfer in  $LiYF_4:Er$  Kristallen gefunden. Bei hohen Dotierungskonzentrationen und bei hoher Pumpenergiedichte sind auch Prozesse wie *III* zu erwarten. *IV* zeigt ein Beispiel, wie durch kooperativen Energietransfer das Ytterbiumsystem einbezogen werden kann. .... 46
- Abbildung 4.9:** Der „Konzentrations-Löschparameter“ Gamma in Abhängigkeit von der Konzentration der Erbiumdotierung. Bei höheren Dotierungen weicht er von dem linearen Verlauf aus Gleichung ( 2.11 ) ab..... 48
- Abbildung 4.10:** Links: Die normierte Lumineszenzintensität der 550nm-Emission eines  $LiYF_4:Er2\%:Yb18\%$ -Kristalls angeregt durch 540nm, bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Der Kurvenverlauf erweist sich als biexponentiell, wobei die Zeitkonstanten temperaturunabhängig sind. Die Amplitudenverhältnisse hingegen ändern sich deutlich. Rechts: Das Integral der beiden Exponentialfunktionen..... 50
- Abbildung 4.11:** Lebensdauern der bei 959nm angeregten Emissionen bei 413nm, 550nm und 668nm. Da die Lumineszenzkurven biexponentiell ausgewertet wurden, ergeben sich für jede Emission zwei Abklingkonstanten. Unterhalb von ca. 50K unterscheiden sich die Zeitkonstanten deutlich. .... 51
- Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der drei in den Erbium dotierten  $LiYF_4$ -Kristallen gefundenen Aufwärtskonversionsprozesse. *I:* Bei Anregung mit Licht von 971nm Wellenlänge werden Emissionen von 316nm an bis in den infraroten Spektralbereich gefunden (siehe Abbildung 3.9). *II:* Strahlt man mit 792nm Licht ein, so werden neben Infrarotemissionen auch Emissionen bei 550nm und 667nm gefunden. *III:* Die Anregung von 518nm führt wie I zu Emissionen ab 316nm..... 54
- Abbildung 5.2:** Die Lumineszenzintensität der  $S_{3/2} I_{15/2}$  (550nm) Emission eines  $LiYF_4:Er2\%:Yb18\%$ -Kristalls mit Pulsen unterschiedlicher Intensität angeregt. Sowohl Anstiegs- als auch Abfallzeiten verändern sich mit der Anregungsenergie. .... 56
- Abbildung 5.3:** Berechnete Lumineszenzintensitäten eines  $LiYF_4:Er:Yb$ -Kristalls für verschiedene Anregungsenergien. Mit eingezeichnet ist eine Meßkurve dieses Kristalls, die aus der Anregung mit einem  $250\mu J$  Puls resultiert. Die für diese Energie berechnete Kurve stimmt gut mit der Messung über ein. Die für die anderen Energien errechneten Kurven sind stärker zu langen Zeiten hin verschoben als die Meßkurven (Abbildung 5.2)..... 59

- Abbildung 5.4:** Zeitaufgelöste Lumineszenz der mit 20µJ Pulsen bei 950nm angeregten 550nm Emission verschieden dotierter Kristalle. Während die nur mit Erbium dotierten Proben Anstiegszeiten im Bereich von 10µs bis 20µs zeigen, liegen sie in den Ytterbium kodotierten zwischen 40µs und 100µs..... 60
- Abbildung 5.5:** Berechnete (gestrichelt eingezeichnet) und gemessene Lumineszenzkurven für LiYF<sub>4</sub>-Kristalle verschieden hoher Erbiumkonzentration. Die bei Raumtemperatur gemessenen Emissionen aus dem <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>-Niveau sind mit 20µJ Pulsen bei einer Wellenlängen von 970nm angeregt. Die Rechnung erfolgt durch Lösen des Gleichungssystems ( 5.7 )..... 62
- Abbildung 5.6:** Raumtemperatur Emissionsspektrum verschieden dotierter LiYF<sub>4</sub>-Kristalle bei Anregung mit 521nm. Zur Anregung wurde ein Krypton-Ionen-Laser mit einer Ausgangsleistung von 250mW verwendet. .... 63
- Abbildung 5.7:** Bei 518nm angeregte zeitaufgelöste Lumineszenz der LiYF<sub>4</sub>:Er2%-Kristalle mit und ohne Ytterbium Kodotierung. Während beim Kristall ohne Kodotierung der <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>-><sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>-Übergang fast das gleiche Zeitverhalten wie der <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub>-><sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>-Übergang zeigt, bewirkt das Ytterbium beim <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub>-><sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>-Übergang einen deutlich verzögerten Anstieg und beim <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>-><sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>-Übergang eine verkürzte Abklingzeit. .... 64
- Abbildung 5.8:** Schematische Darstellung der Transferprozesse, die zur ultravioletten Lumineszenz führen..... 65
- Abbildung 5.9:** Emission aus dem <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>-Niveau (316nm) nach Anregung in das <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>-Niveau (518nm) verschieden hoch dotierte Erbium Kristalle bei Raumtemperatur, wobei die Energie der Laserpulse 180µJ beträgt. Die durchgezogenen Linien sind die durch Lösen des Differentialgleichungssystems ( 5.8 ) berechneten Kurven. .... 67
- Abbildung Anhang 1:** Übersicht der zeitaufgelösten Lumineszenzen. Eingezeichnet sind die Meßkurven und die den Daten aus Tabelle Anhang 1 entsprechenden Anpaßkurven. .... 72
- Abbildung Anhang 2:** Übersicht der zeitaufgelösten Lumineszenzen. Eingezeichnet sind die Meßkurven und die den Daten aus Tabelle Anhang 1 entsprechenden Anpaßkurven. .... 73
- Abbildung Anhang 3:** Systemantworten auf den Farbstofflaserpuls bei Verwendung unterschiedlicher Pufferschaltungen bzw. Messung am 50W Eingang des Tektronix 7912AD. Daten zu den Pufferschaltungen sind in Tabelle Anhang 2 aufgelistet. .... 76
- Abbildung Anhang 4:** Schema der verschiedenen Meßaufbauten. Die in den punktierten Linien eingefassten Komponenten werden je nach Messung ausgetauscht. Die Triggerverbindungen sind gestrichelt, Daten- bzw. Meßleitungen durchgezogen eingezeichnet. .... 78

## Anhang D: Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 2-1:</b> Kristallographische Daten von $\text{LiYF}_4$ .....	5
<b>Tabelle 2-2:</b> Parameter für Multiphononen Relaxation typischer Laserkristalle (aus [Pow98]).....	10
<b>Tabelle 3-1:</b> Exponenten der Intensitätsanpassung der verschiedenen Emissionen für einen $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristall .....	26
<b>Tabelle 3-2:</b> Korrigierte Exponenten der Anregungsleistungsabhängigkeit der Emissionsintensität für einen $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ -Kristall. ....	27
<b>Tabelle 3-3:</b> Exponenten der Intensitätsanpassung der verschiedenen Emissionen für einen $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%$ -Kristall.....	27
<b>Tabelle 4-1:</b> Übersicht der in $\text{LiYF}_4:\text{Er}2\%:\text{Yb}18\%$ bestimmten Abklingzeiten. Spaltenweise sind die bei den verschiedenen Emissionsübergänge gemessenen Lumineszenzlebensdauern eingetragen, wobei die Zeilen den unterschiedlichen Anregungen entsprechen. Die Anstiegszeiten sind fett markiert. Die Anregungen erfolgen bei Raumtemperatur durch den $50\mu\text{J}$ Puls eines mit einem Excimerlaser gepumpten Farbstofflasers.....	37
<b>Tabelle 4-2:</b> Tabelle der bestimmten Zeitkonstanten und deren zugehörige Amplitudenverhältnisse des $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveaus verschieden hoch dotierter $\text{LiYF}_4$ - Kristalle. In der letzten Spalte sind zusätzlich die relativen zeitlichen Integrale über die Einzelfunktionen eingetragen (Amplitudenverhältnis Zeitkonstante). Die mit * gekennzeichneten Kristalle wurden vom General Physics Institute der Russischen Akademie der Wissenschaften in Moskau hergestellt. ....	43
<b>Tabelle 4-3:</b> Relative Realisationsmöglichkeit für Monomere, Dimere und Trimere als Funktion der Konzentration; ausgehend von 8 möglichen Plätzen in nächster Umgebung. Diese Tabelle zeigt , daß für niedrige Konzentrationen die zwei Zeitkonstanten des $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveaus (Tabelle 4-2) durch statistisches Auftreten von Erbiumpäarchen interpretiert werden können. ....	44
<b>Tabelle 4-4:</b> Energietransferparameter für verschieden hoch dotierte $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ - Kristalle, die sich aus der Golubov-Konobeev-Analyse des $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveaus ergeben. Eingesetzt wurde eine intrinsische Lebensdauer von $450\mu\text{s}$ . ....	48
<b>Tabelle 5-1:</b> Energietransferparameter für verschieden hoch dotierte $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ - Kristalle, die sich aus der Golubov-Konobeev-Analyse des $^2\text{P}_{3/2}$ -Niveaus ergeben (vergleiche Abschnitt 4.5). Eingesetzt wurde eine intrinsische Lebensdauer von $210\mu\text{s}$ . ....	66
<b>Tabelle 5-2:</b> Die Lebensdauern $\tau_2$ und $\tau_2'$ sind aus der Analyse der Lumineszenzabklingkurven der $^2\text{P}_{3/2}$ $^4\text{I}_{15/2}$ Emission gewonnen. $\tau_1$ ist die monoexponentielle Lebensdauer des $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveaus <sup>7</sup> . Aus der Lösung des Gleichungssystems ( 5.8 ) ergibt sich der Energietransferparameter $C_{12}$ für eine Pumprate von 0.5%. ....	67

---

<b>Tabelle Anhang 1:</b> Übersicht der in LiYF <sub>4</sub> :Er2%:Yb18% bestimmten Abklingzeiten. Spaltenweise sind die bei den verschiedenen Emissionsübergänge gemessenen Lumineszenzlebensdauern eingetragen, wobei die Zeilen den unterschiedlichen Anregungen entsprechen. Die Anregungen erfolgen bei Raumtemperatur durch den 50μJ Puls eines mit einem Excimerlaser gepumpten Farbstofflasers. Die Angaben entsprechen denen aus Tabelle 4-1, sind aber jeweils um die relativen Intensitäten erweitert.....	71
<b>Tabelle Anhang 2:</b> Eigenschaften der verschiedenen Pufferschaltungen. Die Nummern entsprechen denen aus Abbildung Anhang 3.....	76
<b>Tabelle Anhang 3:</b> Liste der verwendeten Laserfarbstoffe, deren Einsatzbereich und der verwendeten Lösungsmittel. ....	77

## Anhang E: Literatur

- [Auz95] F. Auzel und Y. Chen  
*Photon avalanche luminescence of  $Er^{3+}$  ions in  $LiYF_4$  crystal*  
Journal of Luminescence **65** 45-56 (1995)
- [Bag92] K.S. Bagdasarov, V.P. Danilov, V.I. Zhekov, T.M. Murina, N.N. Platnov und A.M. Prokhorov  
*Parameters of excitation energy transfer from the  $^4I_{11/2}$  level of  $Er^{3+}$  ion in  $(Y_{1-x}Er_x)_3Al_5O_{12}$  crystals*  
Sov. J. Quantum Electron **22** 341-343 (1992)
- [Bee85] J.M. Beechem, M. Ameloot und L. Brand  
*Global and Target Analysis of Complex Decay Phenomena*  
Analytical Instrumentation **14** 379-402 (1985)
- [Bel99] D.B. Gatch, S.A. Holmstrom und W.M. Yen  
*Photon avalanche in  $Pr^{3+}:LaCl_3$*   
Journal of Luminescence **83-84** 55-59 (1999)
- [Bou00] P.L. Boulanger, J.-L. Doualan, S. Girard, J. Margerie, R. Moncorge und B. Viana  
*Excited-state absorption of  $Er^{3+}$  in the  $Ca_2Al_2SiO_7$  laser crystal*  
Journal of Luminescence **86** 15-21 (2000)
- [Bro69] M.R. Brown, K.G. Roots und W.A. Shand  
*Energy levels of  $Er^{3+}$  in  $LiYF_4$*   
J. Phys. C **2** 593-602 (1969)
- [Bro00] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig  
*Taschenbuch der Mathematik mit Multiplattform-CD-ROM*  
Thun 5. Aufl. (2000)
- [Car68] W.T. Carnall, P.R. Fields und K. Rajnak  
*Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I.  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Pm^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , and  $Tm^{3+}$*   
Journal of Chemical Physics **49** 4424-4442 (1968)
- [Che00] X. Chen, T. Nguyen, Q. Luu und B.D. Bartolo  
*Concentration dependence of visible up-conversion luminescence in the laser crystal  $Gd_3Ga_5O_{12}$  doped with erbium*  
Journal of Luminescence **85** 295-299 (2000)
- [Chr94] J. Christmann  
*Züchtung und Lasereigenschaften von  $YLiF_4$  mit Seltenen Erden*  
Diplomarbeit Stuttgart (1994)
- [CRC90] Hrsg. D.R. Lide und H.P. Frederikse  
*CRC Handbook of Chemistry and Physics*  
Boca Raton 71. Aufl. (1990)
- [Czo17] J. Czochralski  
*Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle*  
Z. Physik. Chem. **92** 219-221 (1917)

- [Dan94] T. Danger, J. Koetke, R. Brede, E. Heumann, G. Huber und B.H.T. Chai  
*Spectroscopy and green upconversion laser emission of Er<sup>3+</sup>-doped crystals at room temperature*  
J. Appl. Physik **76** 1413-1422 (1994)
- [Dan99] V.P. Danilov, A.M. Prokhorov, M.I. Studenikin, D. Schmid, L.O. Schwan und R. Glasmacher  
*Concentration Quenching of Luminescence from the <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> Level of Er<sup>3+</sup> Ion in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and YAlO<sub>3</sub> Crystals*  
Phys. Stat Sol. A **176** 593-600 (1999)
- [DeL93] L.D. DeLoach, S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway und W.F. Krupke  
*Evaluation of Absorption and Emission Properties of Yb<sup>3+</sup> Doped Crystals for Laser Applications*  
IEEE Journal of Quantum Electronics **29** 1179-1191 (1993)
- [Dev96] A.R. Devi und C.K. Jayasankar  
*Optical properties of Er<sup>3+</sup> ions in lithium borate glasses and comparative energy level analyses of Er<sup>3+</sup> ions in various glasses*  
Journal of Non-Crystalline Solids **197** 111-128 (1996)
- [Dex53] D.L. Dexter  
*A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*  
J. of Chem. Phys. **21** 836-850 (1953)
- [Die63] G.H. Dieke und H.M. Crosswhite  
*The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*  
Applied Optics **2** 675-686 (1963)
- [Est67] L. Esterowitz, J. Noonan und J. Bahler  
*Enhancement in a Ho<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> Quantum Counter by Energy Transfer*  
Applied Physics Letters **10** 126-127 (1967)
- [För48] T. Förster  
*Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*  
Annalen der Physik **2** 55-75 (1948)
- [För49] T. Förster  
*Experimentelle und theoretische Untersuchungen des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie*  
Zeitschrift für Naturforschung **4A** 321-327 (1949)
- [Geo91] S. Georgescu, V. Lupei und A. Lupei  
*Concentration effects on the up-conversion from the <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> level of Er<sup>3+</sup> in YAG*  
Optics Communications **81** 186-192 (1991)
- [Gol72] S.I. Golubov und Y.V. Konobeev  
*Procedure of Averaging in the Theory of Resonance Transfer of Electron Excitation Energy*  
Soviet Physics - Solid State **13** 2679-2682 (1972)
- [Gra78] G.K. Grau  
*Quantenelektronik: Optik und Laser*  
Braunschweig (1978)



- [Gro92] R. Groß  
*Besetzungsdynamik und Wechselwirkungsprozesse in blitzlampengepumpten  $3\mu\text{m}$   $\text{Er}^{3+}$ -Lasern*  
Dissertation Hamburg (1992)
- [Gug69] H.J. Guggenheim und L.F. Johnson  
*New Fluoride Compounds for Efficient Infrared-to-Visible Conversion*  
Applied Physics Letters **15** 51-52 (1969)
- [Guy97] S. Guy, M.F. Joubert und B. Jacquier  
*Photon avalanche and the mean-field approximation*  
Physical Review B **55** 8240-8248 (1997)
- [Heh94] M.P. Hehlen, K. Krämer, H.U. Güdel, R.A. McFarlane und R.N. Schwartz  
*Upconversion in  $\text{Er}^{3+}$ -dimer systems: Trends within the series  $\text{Cs}_3\text{Er}_2\text{X}_9$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )*  
Physical Review B **49** 12475-12485 (1994)
- [Her90] T. Herbert, R. Wannemacher, W. Lenth und R.M. Macfarlane  
*Blue and green cw upconversion lasing in  $\text{Er}:\text{YLi}_4$*   
Applied Physics Letters **57** 1727-1729 (1990)
- [Hub97] G. Huber, E. Heumann, T. Sandrock und K. Petermann  
*Up-conversion processes in laser crystals*  
Journal of Luminescence **72-74** 1-3 (1997)
- [Ino65] M. Inokuti und F. Hirayama  
*Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence*  
J. of Chem. Phys. **43** 1978-1989 (1965)
- [Joh69] L.F. Johnson, J.E. Geusic, H.J. Guggenheim, T. Kushida, S. Singh und L.G. Van Uitert  
*Comments on Materials for Efficient Infrared Conversion*  
Applied Physics Letters **15** 48-54 (1969)
- [Joh71] L.F. Johnson und H.J. Guggenheim  
*Infrared-Pumped Visible Laser*  
Applied Physics Letters **19** 44-47 (1971)
- [Joh72] L.F. Johnson, H.J. Guggenheim, T.C. Rich und F.W. Ostermayer  
*Infrared-to-Visible Conversion by Rare-Earth Ions in Crystals*  
J. Appl. Physik **43** 1125-1137 (1972)
- [Joh72b] L.F. Johnson und H.J. Guggenheim  
*New Laser Lines in the Visible from  $\text{Er}^{3+}$  Ions in  $\text{BaY}_2\text{F}_8$*   
Applied Physics Letters **20** 474-477 (1972)
- [Ju\_96] J.J. Ju, T.Y. Kwon, S.I. Yun, M. Cha und H.J. Seo  
*Mechanisms of upconverted fluorescence in an  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{LiNbO}_3$  single crystal*  
Applied Physics Letters **69** 1358-1361 (1996)
- [Jud62] B.R. Judd  
*Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*  
Physical Review **127** 750-761 (1962)
- [Kam81] A.A. Kaminskii  
*Laser Crystals*  
New York/Berlin/Heidelberg (1981)

- [Kam95] R. Kamphausen  
*Spektroskopische Untersuchungen an Zinn-(II)-Chalkogenid-Störstellen in Alkalihalogenid-Einkristallen*  
Dissertation Düsseldorf (1995)
- [Ken82] V.M. Kenkre und P. Reineker  
*Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates*  
New York/Berlin/Heidelberg (1982)
- [Kul75] S.M. Kulpa  
*Optical and Magnetic Properties of  $Er^{3+}$  in  $LiYF_4$*   
J. Phys. Chem. Solids **36** 1317-1321 (1975)
- [Mac94] R.M. Macfarlane  
*Blue-green solid state upconversion laser*  
Journal de Physique IV **C4 / Volumen 4** 289-292 (1994)
- [Maj95] B. Majaron, M. Lukac und M. Copic  
*Population Dynamics in  $Yb:Er:Phosphate$  Glass Under Neodymium Laser Pumping*  
IEEE Journal of Quantum Electronics **31** 301-308 (1995)
- [Mar83] A.S. Marfunin  
*Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals*  
New York/Berlin/Heidelberg (1983)
- [Mar94] J.L. Martin, D.J. Maconochie und D.E. Knight  
*A novel use of differential equations to fit exponential functions to experimental data*  
Journal of Neuroscience Methods **51** 135-146 (1994)
- [McF94] R.A. McFarlane  
*Upconversion laser in  $BaY_2F_8:Er$  5% pumped by ground-state and excited-state absorption*  
J. Opt. Soc. Am. B **11** 871-880 (1994)
- [Möb97] P.E.-A. Möbert, E. Heumann, G. Huber und B.H.T. Chai  
*Green  $Er^{3+}:YLiF_4$  upconversion laser at 551 nm with  $Yb^{3+}$  codoping: a novel pumping scheme*  
Optics Letters **22** 1412-1414 (1997)
- [Möb98] P.E.-A. Möbert, E. Heumann, G. Huber und B.H.T. Chai  
*540 mW of blue output power at 425 nm generated by intracavity frequency doubling an upconversion-pumped  $Er^{3+}:YLiF_4$  laser*  
Applied Physics Letters **73** 139-141 (1998)
- [Möb98b] P.E.-A. Möbert  
 *$Er^{3+}:YLiF_4$  Upconversion Lasers*  
Dissertation Hamburg (1998)
- [Mül91] M.G. Müller  
*Picosekundenuntersuchungen an Photosyntheseantennen*  
Dissertation Düsseldorf/Mühlheim a.d. Ruhr (1991)
- [Neu96] H. Neumann  
*Quantenkonversion in diodenpumpbaren Laserkristallen*  
Diplomarbeit Stuttgart (1996)

- [Nic94] D.L. Nicacio, E.A. Gouveia, A.M. Reis, N.M. Borges und A.S. Gouveia-Neto  
*Generation of Intense Green Light Through Amplified Spontaneous Emission in Er<sup>3+</sup>-Doped Germanosilicate Single-Mode Optical Fiber Pumped at 1.319 $\mu$ m*  
IEEE Journal of Quantum Electronics **30** 2634-2637 (1994)
- [Num88] H.W. Press, S.A Teukolsky, W.T Vetterling, B.P. Flannery  
*Numerical recipes in C*  
Cambridge/New York/Port/Chester/Melbourne/Sydney (1988)
- [Ofe62] G.S. Ofelt  
*Intensities of Crystal Spectra of Rear-Earth Ions*  
Journal of Chemical Physics **37** 511-520 (1962)
- [Orl94] Y.V. Orlovskii, R.J. Reeves, R.C. Powell, T.T. Basiev und K.K. Pukhov  
*Multiple-phonon nonradiative relaxation: Experimental rates in fluoride crystals doped with Er<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> ions and a theoretical model*  
Phys. Rev. B **49** 3821-3830 (1994)
- [Pan96] Z. Pan, S.H. Morgan, K. Dyer, A. Ueda und H. Liu  
*Host-dependent optical transitions of Er<sup>3+</sup> ions in lead-germanate and lead-tellurium-germanate glasses*  
J. Appl. Physik **79** 8906-8913 (1996)
- [Pan97] Z. Pan und S.H. Morgan  
*Optical transitions of Er<sup>3+</sup> in lead-tellurium-germanate glasses*  
Journal of Luminescence **75** 301-308 (1997)
- [Pau99] H. Paus  
*Abschlußbericht: LAKRIMAT/Teilprojekt: Züchtung und Grundlagenuntersuchungen von Fluorid-Laserkristallen*  
Universität Stuttgart (1999)
- [Pet78] M.V. Petrov und A.M. Tkachuk  
*Optical spectra and multifrequency stimulated emission of LiYF<sub>4</sub>-Er<sup>3+</sup> crystals*  
Optics and Spectroscopy(USSR) **45** 81-85 (1978)
- [Pol96] M. Pollnau, W. Lüthy, H.P. Weber, K. Krämer, H.U. Güdel und R.A. McFarlane  
*Excited-state absorption in Er:BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> and Cs<sub>3</sub>Er<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> and comparison with Er:LiYF<sub>4</sub>*  
Appl. Phys. B **62** 339-344 (1996)
- [Pow98] R.C. Powell  
*Atomic, Molecular, and Optical Physics*  
New York/Berlin/Heidelberg (1998)
- [Qiu00] J. Qiu, M. Shojiya, Y. Kawamoto und K. Kadono  
*Energy transfer process and Tb<sup>3+</sup> up-conversion luminescence in Nd<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> co-doped fluorozirconate glasses*  
Journal of Luminescence **86** 23-31 (2000)
- [Ric93] F. Richter und H. Paus  
*Forschungsbericht Physik - Lasertechnologie*  
Universität Stuttgart (1993)
- [Rol98] O. Roller  
*Aufwärtskonversion und Lasereigenschaften von Erbiumionen*  
Diplomarbeit Stuttgart (1998)

- [Rub86] J. Rubin, A. Brenier, R. Moncore und C. Pedrini  
*Excited-state Absorption and Energy Transfer in  $Er^{3+}$  Doped  $LiYF_4$*   
Journal of Luminescence **36** 39-47 (1986)
- [Sak73] V.P. Sakun  
*Kinetics of Energy Transfer in a Crystal*  
Soviet Physics - Solid State **14** 1906-1914 (1973)
- [Sch93] M. Schubert, G. Weber  
*Quantentheorie: Grundlagen und Anwendungen*  
Heidelberg/Berlin/Oxford (1993)
- [Spa94] K. Spariosu, M. Birnbaum und B. Viana  
 *$Er^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$  laser dynamics: effects of upconversion*  
J. Opt. Soc. Am. B **11** 894-900 (1994)
- [Ste93] R.R. Stephens und R.A. McFarlane  
*Diode-pumped upconversion laser with 100-mW output power*  
Optical Letters **18** 34-36 (1993)
- [Stu92] M.I. Studenikin  
*Mechanisms of nonradiative transfer of excitation energy from the  $^4S_{3/2}$  level of  $Er^{3+}$  ion in  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $YAlO_3$ ,  $Gd_3Ga_5O_{12}$ ,  $Y_3Ga_5O_{12}$  and  $YLiF_4$  crystals*  
Dissertation Moskau (Russisch) (1992)
- [Tan94] S. Tanabe, K. Suzuki, N. Soga und T. Hanada  
*Selective sensitization of 480-nm blue upconversion by  $Tm^{3+}$ - $Er^{3+}$  energy transfer in tellurite glass*  
J. Opt. Soc. Am. B **11** 933-942 (1994)
- [Urs89] I. Ursu, A. Lupei, S. Georgescu, V. Lupei, A.M. Prokhorov, V.I. Zhekov, T.M. Murina und M.I. Studenikin  
*Energy Transfer Characteristics of the  $^4S_{3/2}$  Level of  $Er^{3+}$  in YAG*  
Optics Communications **72** 209-213 (1989)
- [Vor76] Y.K. Voron'ko, T.G. Mamedov, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov, V.P. Sakun und I.A. Shcherbakov  
*Nature of nonradiative excitation-energy relaxation in condensed media with high activator concentrations*  
Sov. Phys. JETP **44** 251-261 (1976)
- [Wan93] Y. Wang und J. Ohwaki  
*New transparent vitroceraamics codoped with  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  for efficient frequency upconversion*  
Applied Physics Letters **63** 3628-3270 (1993)
- [Zan94] B. Zandi, L.D. Merkle, J.A. Hutchinson, H.R. Verdun und B.H.T. Chai  
*Upconversion and energy transfer modeling in  $Er, Yb:CaYAlO_4$*   
Journal de Physique IV **C4 / Volume 4** 587-590 (1994)
- [Zie70] J.P. van der Ziel, F.W. Ostermayer, Jr. und L.G. Van Uitert  
*Infrared Excitation of Visible Luminescence in  $Y_{1-x}Er_xF_3$  via Resonant Energy Transfer*  
Physical Review B **2** 4432-4441 (1970)

## **Danksagung**

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Festkörperspektroskopie des Institutes für Physik der kondensierten Materie angefertigt.

Herrn Prof. Dr. D. Schmid danke ich für die freundliche Aufnahme an seinem Lehrstuhl, für die Möglichkeit diese Arbeit anfertigen zu können und für die Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. L.O. Schwan. Seiner ständigen Diskussionsbereitschaft sowie seiner kreativen Hilfe bei apparativen und theoretischen Problemen verdanke ich einen Großteil meiner experimentellen Kenntnisse. Seiner engagierten Betreuung dieser Arbeit gilt mein tief empfundener Dank.

Herrn Prof. Dr. H.J. Paus und der Arbeitsgruppe Festkörperlaser des 2. Physikalischen Instituts der Universität Stuttgart möchte ich für das zur Verfügungstellen der Proben und die Zusammenarbeit danken.

Prof. V.P. Danilov danke ich für die Zusammenarbeit bei der Berechnung der Transferparameter und die fruchtbaren Diskussionen.

Herrn Dr. D. Zerulla und Gereon Isfort danke ich für ihre Unterstützung bei den Messungen mit dem Krypton-Ionen-Laser. Dipl.-Phys. R. Wilke und Herrn Dr. S. Beil danke ich für die Durchsicht der Arbeit.

Meiner Freundin danke ich für ihre Unterstützung und ihre Geduld.

Schließlich danke ich allen Angehörigen des Instituts für die konstruktive Zusammenarbeit und die fruchtbare Arbeitsatmosphäre.