

Kapitel 1

Einleitung

Das Interesse an hochenergetisch emittierenden Lasern mit möglichst einfachem Aufbau nimmt ständig zu, weil fortlaufend neue Anwendungsgebiete für diese entstehen. Das heutige technische Bedürfnis daran könnte günstiger durch sogenannte Hochkonversionslaser als durch konventionelle Laser gedeckt werden. Diese wären sehr kompakt, benötigen keine großen Netzteile und keine Anbindung an einen zur Kühlung dienenden Wasserkreislauf.

Die zur Zeit bekannten Anwendungsgebiete für solche Lasersysteme sind:

- Optische Speicherungstechnik.
- Umweltanalytik
- Laser Display Technologien
- Biomedizinische Diagnostik

Im allgemeinen benötigt man für eine technische Entwicklung physikalisches Hintergrundwissen, damit eine Optimierung des Systems für die jeweilige Anwendung gewährleistet werden kann. Dies ist natürlich auch bei den oben erwähnten Hochkonversionslasern der Fall.

Seit ihrer frühen Entdeckung [Johnsen & Gugenheim, 1971] untersucht man die Mechanismen der Hochkonversion und die Einflüsse verschiedener Parameter, wie z.B. der Einfluß der Umgebungstemperatur, die Abhängigkeit der Hochkonversion vom verwendeten Wirtskristall etc., die für die Funktionsweise eines solchen Hochkonversionslasers eine wichtige Rolle spielen.

In der Spektroskopie bedeutet Hochkonversion (engl. *Upconversion*) die Emission eines Photons einer Energie größer als die Einzelenergien der Anregungsphotonen nach der Anregung eines optischen Zentrums. Damit ein Prozeß Hochkonversion genannt werden kann, soll für die Erzeugung der Fluoreszenz nur monochromatisches Licht (Photonen mit einer Frequenz) benutzt werden [Neukum, 1995].

Es sind drei wichtige Mechanismen der Hochkonversion in der Literatur bekannt:

1. Zwei-Photonen-Anregung (\rightarrow *Excited State Absorption - ESA*)
2. Lawinenartige Anregung (\rightarrow *avalanche absorption* oder *Photon-avalanche effect*)
3. Hochkonversion durch Energietransfer

Diese wurden in der Dissertation von J. Neukum [Neukum, 1995] und der in ihr angegebenen Literatur [z. B. Lenth & Macfarlane, 1992; Cockroft, 1994] ausführlich beschrieben.

Energietransfer ist der wichtigste Mechanismus für Hochkonversion, wobei mindestens zwei angeregte optisch aktive Ionen durch strahlungslose Prozesse, wie z.B. Multipol-, Austausch- und Superaustauschwechselwirkung bzw. über Exzitonen, gekoppelt sind.

Der Energietransfer wurde in der Arbeit von Förster [Förster, 1948] erstmals theoretisch behandelt. Die Hochkonversionsemission durch Energietransfer wurde in der Mitte sechziger Jahren sehr intensiv untersucht.

Der experimentelle Nachweis der Hochkonversionsemission durch Energietransfer gelang erstmals Auzel im Jahre 1966 [Lenth & Macfarlane, 1992].

Die Kopplung der Ionen in den optischen Zentren hängt ab von

- a) den optisch aktiven Ionen, die in den Kristall dotiert sind,
- b) der Struktur des Wirtskristalls und
- c) den Ionen, mit denen der Kristall aufgebaut wird.

Als optisch aktive Ionen sind die dreiwertigen Selten-Erd-Ionen sehr gut geeignet. Die optischen Übergänge erfolgen innerhalb der inneren 4f-Schale, die von den äußeren 5d- und 6s-Schalen abgeschirmt wird. Eine wichtige Eigenschaft dieser Übergänge ist, daß sie durch Kristallfeld und Ladungstransferzustände induziert werden (Übergänge innerhalb 4fⁿ sind

paritätsverboten), weswegen ihre Oszillatorstärke klein ist und sie durch scharfe Spektrallinien und relativ lange Lebensdauern gekennzeichnet sind (einige μs bis einige ms). Als Wirtskristall werden oft Fluoridkristalle verwendet. Diese sind wegen ihrer relativ geringen Phononenfrequenz und der darauf basierenden schwachen Multiphononenrelaxation für tiefen Temperaturen unterhalb 150K sehr gut geeignet. Aber Hochkonversionslaser, die mit solchen Materialien gebaut wurden, können nur bei tiefen Temperaturen arbeiten (bis 150 K [Lenth & Macfarlane, 1992]). Bei Temperaturen höher als etwa 150 K wird die Multiphononenrelaxation dominanter und der Hochkonversionsprozeß wird gelöscht.

In CsCdBr_3 werden die dreiwertigen Selten-Erd-Ionen paarweise eingebaut, wodurch eine Ion-Ion-Wechselwirkung ermöglicht wird [siehe dazu Neukum, Bodenschatz und Heber, 1994]. Weiterhin besitzt CsCdBr_3 eine niedrige Rate für Mehrphononenprozesse. Diese spielen für einen effizienten Hochkonversionsprozeß bei höheren Temperaturen eine positive Rolle.

Diese Arbeit stellt einige Meßergebnisse an verschiedenen mit Selten-Erd-Ionen dotierten CsCdBr_3 -Kristallen dar, die für den Nachweis und die Erforschung des Energietransfers bzw. der Hochkonversion verwendbar sind und neue Informationen liefern sollen, die für die Klärung der Hochkonversion einen Beitrag leisten können.

Der Energietransfer in CsCdBr_3 -Kristallen wurde seit den achtziger Jahren untersucht. Die dahinter steckenden Mechanismen sind teilweise heute noch nicht vollständig verstanden. Es wurde z.B. in den Arbeiten von Neukum und Bodenschatz [Neukum, 1995; Neukum, et al., 1994, 1995, 1996] festgestellt, daß es sich bei der Quantenhochkonversion und dem Energietransfer um einen Prozeß handelt, in welchem die Anregungsenergie der dotierten optisch aktiven Ionen von einem Reservoir aufgenommen und wieder abgegeben wird, wobei verschiedene Niveaus der optisch aktiven Ionen daran teilnehmen können. Diesem Reservoir wurden

- a) Exzitonen, die im CsCdBr_3 -Kristall zustande kommen können oder
- b) Photoionisationsprozesse

zugeordnet, wobei es weiterer Untersuchungen bedarf, um dies exakt klären zu können.

Um zu prüfen, welche Mechanismen verantwortlich sein können, wurden Messungen dazu durchgeführt.

Die wichtigsten sind

- Anregungsspektren im Bereich der Bandlücke des Wirtskristalls,
- Fluoreszenzspektren bei Röntgenanregung und
- Thermolumineszenz (TL)-Aufnahmen.

In Kapitel 2 wird eine kurze Beschreibung des Wirtskristalls (CsCdBr_3), seiner Einbauzentren für dreiwertige SE-Ionen, der Züchtung des Kristalls und zusammenfassend einige seiner Eigenschaften angegeben.

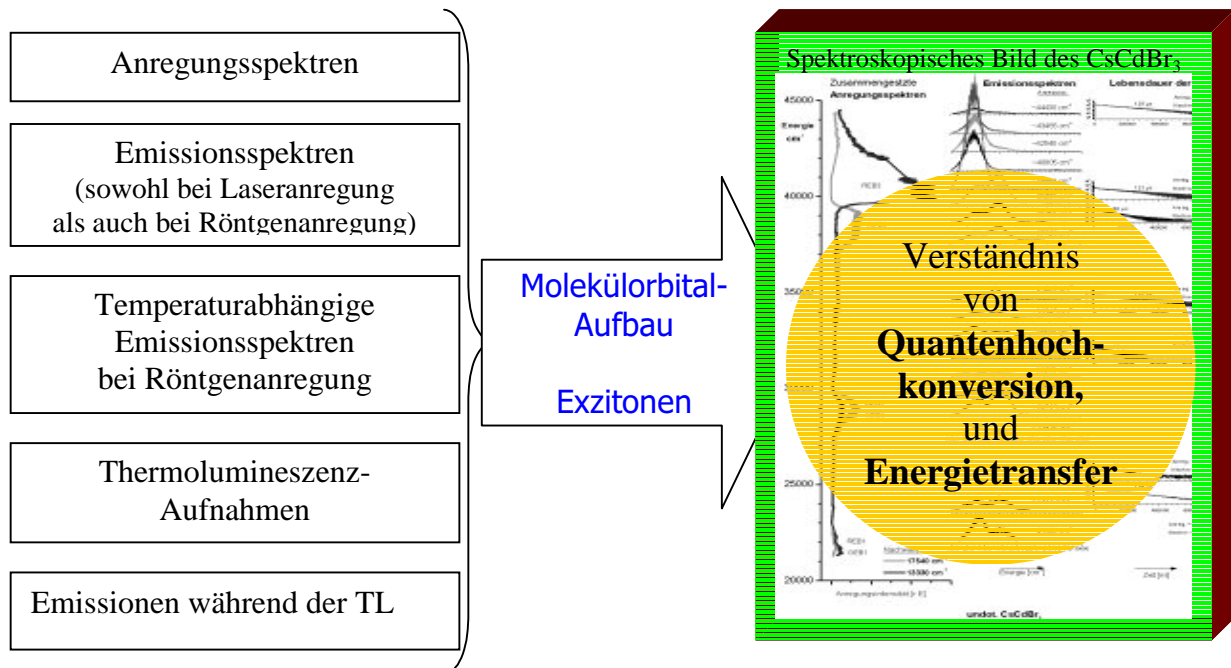
Nach einer kurzen Darstellung des experimentellen Aufbaus (Kapitel 3) sind im Kapitel 4 die Emissionsspektren unter Röntgenanregung bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Eigenschaften dieser Emissionen -auch in Abhängigkeit von der Temperatur- werden diskutiert.

Anschließend werden im Kapitel 5 die Thermolumineszenzaufnahmen vorgestellt und besprochen. Die Aktivierungsenergien werden dabei mit Hilfe der Ergebnisse des Kapitels 4 ermittelt und einige Ergebnisse herausgestellt.

In Kapitel 6 sind wichtige Eigenschaften der Ladungstransfer- und $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ -Übergänge dargestellt, so daß diese Anregungsbanden der SE im CsCdBr_3 in den experimentell erhaltenen Spektren identifiziert werden können.

In Kapitel 7 werden die Anregungs- und Emissionsspektren an CsCdBr_3 vorgestellt und anhand der Molekülorbitaleigenschaften der $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Komplexe und der selbsteingefangenen Exzitonen diskutiert, so daß ein spektroskopisches Bild des CsCdBr_3 zustande kommt.

Der Zusammenhang der Ergebnisse zu den gewünschten Informationen läßt sich in folgendem Schema darstellen.



Literatur zum Kapitel 1:

- **Bodenschatz N., Neukum J., Heber J. (1996)**, Journal of Luminescence 66&67; pp. 213-218; „Quantum up-conversion of Tm^{3+} and $Tm^{3+}-Ho^{3+}$ ion pairs in $CsCdBr_3$ “
- **Cockroft N. J., (1994)**, J. Alloy. Comp. 207/208, pp. 33-40; „Application of energy upconversion spectroscopy to novel laser phosphor design“
- **Förster Th. (1948)**, Annalen der Physik, Band 2, p. 55; "Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz"
- **Johnson L. F. & Gugenheim H. J., (1971)**, Appl. Phys. Lett. 19, pp. 44-47; "Infrared-pumped visible laser"
- **Lenth W. & Macfarlane R.M., (1992)**, Optics & Photonics news (3), pp. 8-15; "Upconversion Lasers"
- **Neukum J., (1995)**, Dissertation am institut für Festkörperphysik an der TH-Darmstadt; "Spektroskopie und Dynamik der Quantenhochkonversion des Pr^{3+} in $CsCdBr_3$ - Eigenschaften des Wirtskristall"
- **Neukum J., Bodenschatz N., and Heber J. (1994)**, Physical Review B, Volume 50, Number 6, pp.3536-3546; „Spectroscopy and upconversion of $CsCdBr_3: Pr^{3+}$ “
- **Neukum J., Bodenschatz N. and Heber J.(1995)**, Radiation Effects and Defects in Solids, 1995, Vol. 135, pp. 257-262; „Upconversion in $CsCdBr_3:Pr^{3+}$ “