

7.2 Analyse der Fluoreszenz-Dynamik für Tm^{-1}D_2 , Tm^{-1}G_4 und $\text{Tm}^{-3}\text{F}_3 \times {}^3\text{F}_3$ Anregung

Die Beteiligung des Wirtsgitters am Energietransfer macht die Fluoreszenzdynamik eines SE-Ions im CsCdBr_3 sehr komplex. Fügt man noch eine zweite Ionenart hinzu, in diesem Falle das Ho-Ion, erhöht sich die Komplexität merklich. Um die Analyse nachvollziehbar darzustellen, wird zunächst die „einfachste“ Dynamik analysiert. Es handelt sich hierbei um die Fluoreszenzdynamik im $0.5\%\text{Tm}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ bei Tm^{-1}G_4 -Anregung. Es folgen die Kristalle $0.1\%\text{Tm}^{3+}:1\%\text{La}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$, sowie die kodotierten Kristalle mit zunehmender Ho-Konzentration für die gleiche Anregung. Im Anschluß wird die Fluoreszenzdynamik für Anregung des Tm^{-1}D_2 -Niveaus in den Kristallen $0.5\%\text{Tm}:\text{CsCdBr}_3$, $0.25\%\text{Tm}^{3+}:0.0001\%\text{Ho}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ und $0.5\%\text{Tm}^{3+}:0.5\%\text{Ho}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ gezeigt. Schließlich folgt die Fluoreszenzanalyse und Anregung in einen Gitterzustand in der Nähe des Paarzustandes $\text{Tm}^{-3}\text{F}_3 \times {}^3\text{F}_3$.

Die Erläuterung der Zerfallsprozesse wird für den einfachsten Fall anhand der aufgenommenen Meßkurven und einer graphischen Dynamik-Übersicht gezeigt. Die Zeitkonstanten, die aus den zeitaufgelösten Spektren der nachfolgenden Kristalle bestimmt wurden, werden ausschließlich in den graphischen Übersichten präsentiert. Die in den Übersichtsgraphen verwendeten Symbole, Indizes und Pfeile haben folgende Bedeutung:

In den Graphen ist die Anregung mit einem dicken blauen Pfeil ausgehend vom Grundzustand dargestellt. Die Zerfallszeitkonstanten eines Niveaus stehen in runden Klammern an den Niveaus. Die Eigenlebensdauern sind unterstrichen. Wird ein Niveau innerhalb eines Ions von einem anderen direkt besetzt, so führt ein schwarzer Pfeil vom „fütternden“ Niveau zum „gefütterten“. Die in einem schwarz-umrandeten Kästchen angegebene Zeit an diesem Pfeil ist immer die Anstiegszeit des gefütterten Niveaus. Der Transfer zwischen Zuständen unterschiedlicher SE-Ionen ist gestrichelt dargestellt. Die Transferzeit ist ebenfalls in einem schwarzen Kästchen dargestellt.

Anstiegszeiten, die durch Relaxation innerhalb des Wirtsgitters oder durch Besetzung aus einem Gitterfluoreszenz-Band entstehen, sind durch horizontale violette Pfeile dargestellt. Die Zeiten stehen ebenfalls in schwarz-umrandeten Kästchen. Wenn dem Band mehrere Anstiegszeiten zugeordnet sind, stehen entsprechend viele Kästchen an einem violetten Pfeil. Berührt / überdeckt ein Kästchen mehrere Pfeile, so ist die dargestellte Zeit für alle Pfeile gültig. Fütterungsprozesse, die nicht zugeordnet werden konnten, gehen von einem schwarzen Kästchen aus, das zu keinem Niveau gehört.

7.2.1 Tm-¹G₄-Anregung im 0.5%Tm³⁺:CsCdBr₃

Angeregt wurde der symmetrische Paarplatz (siehe Kapitel 5&6). In diesem Kristall stehen ausschließlich Tm-Tm-Plätze zur Verfügung. Das angeregte Tm-¹G₄-Niveau zerfällt einfach-exponentiell mit einer Lebensdauer von $\tau=361\mu\text{s}$. Dies ist in Abbildung 7.2.1.1 dargestellt.

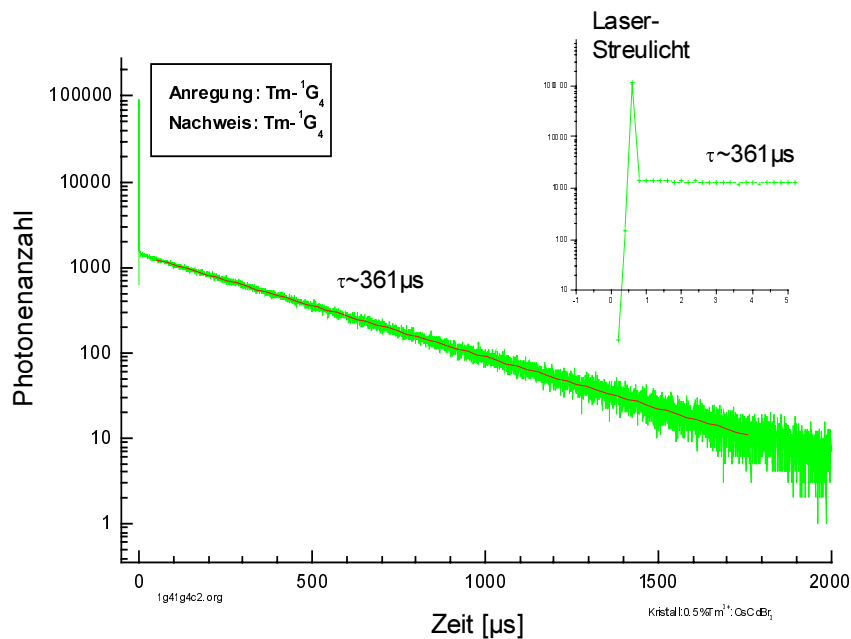


Abbildung 7.2.1.1 Zerfallskurve des Tm-¹G₄ bei Anregung des Tm-¹G₄. Es ist ein einfach-exponentieller Zerfall mit der Eigenlebensdauer $\tau\sim 361\mu\text{s}$

Der Peak innerhalb der ersten aufgenommenen Kanäle ist auf Laserstreulicht zurückzuführen. Das $\sim 6400\text{cm}^{-1}$ tiefer liegende Tm-³F₃-Niveau wird innerhalb von $\tau=470\text{ns}$ besetzt und zerfällt dann mit der Eigenlebensdauer von $\tau=498\mu\text{s}$ (Abbildung 7.2.1.2).

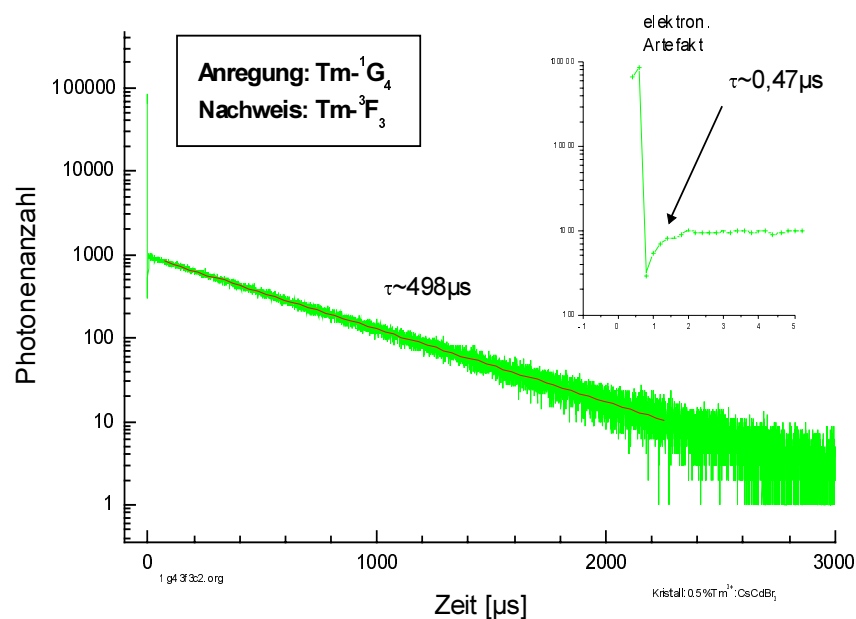


Abbildung 7.2.1.2 Tm-³F₃-Zerfall nach Tm-¹G₄-Anregung. Zu sehen ist eine Anfangsbesetzung mit $0.47\mu\text{s}$, der sich der Eigenzerfall mit $498\mu\text{s}$ anschließt.

Die Anstiegszeit von $\tau=470\text{ns}$ stellt keine genaue Zeitkonstante dar. Sie gibt auf Grund der geringen Zeitauflösung nur die Größenordnung wieder. Die Energietransferprozesse werden mit Hilfe der Dynamikübersicht erklärt.

Das Tm^{-3}H_4 bei $\sim 12000\text{cm}^{-1}$ wird sofort besetzt und zeigt eine mehrfach-exponentielle Zerfallskurve.

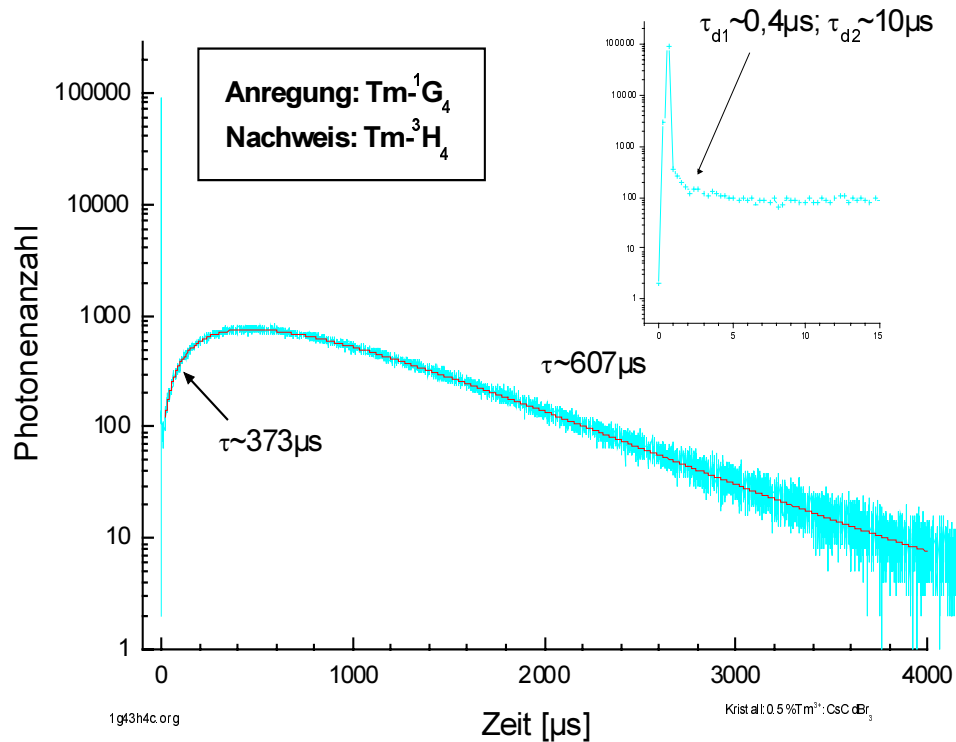


Abbildung 7.2.1.3 Tm^{-3}H_4 -Zerfall nach Tm^{-1}G_4 -Anregung. Der Bildausschnitt zeigt den schnellen Anfangs-zerfall mit $\tau\sim 0.4\mu\text{s}$ & $\tau\sim 10\mu\text{s}$. Es schließt sich die Besetzung mit $\tau\sim 373\mu\text{s}$ aus dem Tm^{-1}G_4 -Niveau an. Es folgt der Eigenzerfall mit $\tau\sim 607\mu\text{s}$.

Wie in Abbildung 7.2.1.3 zu sehen ist, ist die Anfangs-Besetzung des Tm^{-3}H_4 Niveaus nicht aufzulösen. Da die Zeitauflösung des Meßsystems bei 20ns liegt, werden alle Transferzeiten, die nicht aufzulösen sind, mit der Zeitkonstante $\tau < 0.01\mu\text{s}$ beschrieben. Die Besetzung erfolgt also innerhalb der Zeitauflösung. Abbildung 7.2.1.3 zeigt auch, daß der Hauptzerfall aus einer Besetzung mit $\tau=373\mu\text{s}$ und dem Eigenzerfall mit $\tau=607\mu\text{s}$ besteht. Es ergibt sich folgende Dynamik-Übersicht.

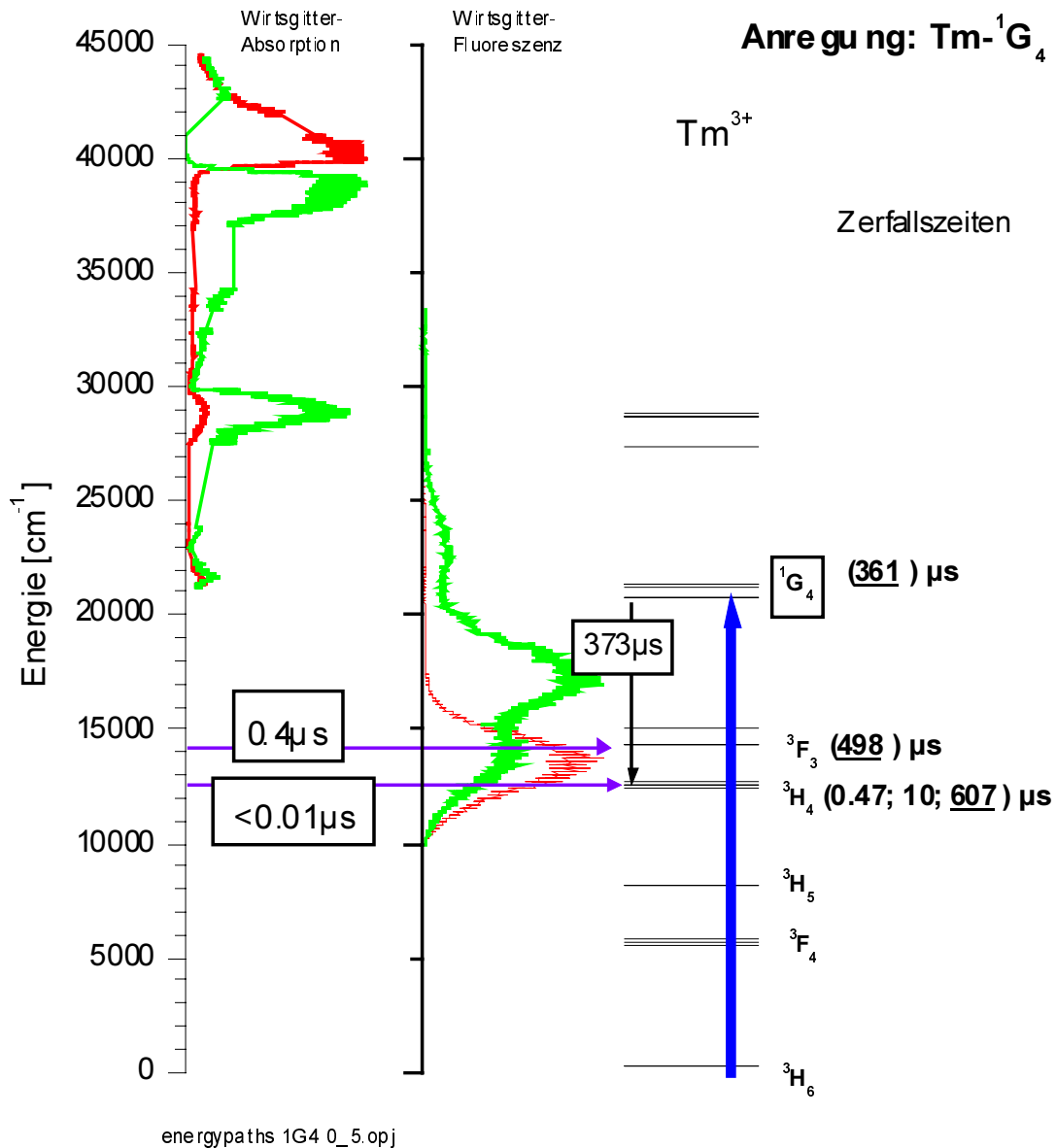


Abbildung 7.2.1.4 Tm- 1G_4 -Fluoreszenz-Dynamik-Übersicht des 0.5%Tm $^{3+}$:CsCdBr $_3$. Die Wirtsgitterabsorption zeigt das Anregungsspektrum der auf Intensität 1 normierten „roten“ und „grünen“ Gitterfluoreszenz (siehe Kapitel 4.5). Die Gitterfluoreszenz für die Anregung ins Leitungsband bei 39998cm $^{-1}$ ist rot, die für Unterbandanregung bei 38450cm $^{-1}$ ist grün dargestellt.

Abbildung 7.2.1.4 zeigt die Gesamtübersicht aller Zerfalls- und Besetzungszeiten der im optischen Bereich emittierenden Zustände des Tm. Das Tm- 1G_4 -Niveau (Abbildung 7.2.1.1) zerfällt einfach-exponentiell mit einer Eigenlebensdauer von $\tau=361\mu s$. Die beiden schnellen Besetzungszeiten des Tm- 3F_3 - (Abbildung 7.2.1.2) und des Tm- 3H_4 (Abbildung 7.2.1.3) wurden im Zerfall des Tm- 1G_4 nicht nachgewiesen. Die schnelle Besetzung des Tm- 3F_3 und des Tm- 3H_4 bei Anregung des Tm- 1G_4 -Niveaus im Paarplatz ist nur unter Beteiligung des Wirtsgitters möglich. Wichtig ist dabei, daß die elektronischen Zustände des SE-Ions und des Gitters aufgrund der energetischen Resonanz des Tm- 1G_4 und des $^3\Gamma_1$ Zustandes des gestörten

Gitters Mischzustände bilden können. Der Energietransfer über die Mischzustände läßt sich folgendermaßen skizzieren:

Im CsCdBr₃ scheint es bei energetisch resonanter Lage der SE-Niveaus und der elektronischen Gitter-Niveaus zu sogenannten Mischzuständen aus SE-Zuständen und Gitterzuständen zu kommen.

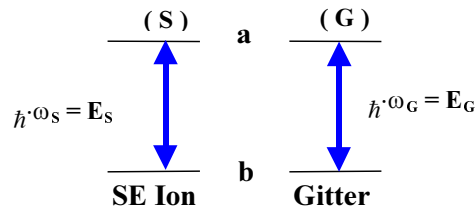


Abbildung 7.2.1.5 Vereinfachte Skizze eines gekoppelten 2-Niveau Systems. (S) bezeichnet das SE-Ion, (G) das Gitter, a ist der angeregte Zustand, b ist der Grundzustand

Abbildung 7.2.1.5 zeigt die Prinzip-Skizze eines 2-Niveau-System, mit dessen Hilfe man das Zustandekommen von SE-Gitter-Mischzuständen beschreiben kann. Der angeregte Zustand wird mit dem $|a\rangle$ bezeichnet, der Grundzustand mit $|b\rangle$. Die Mischzustände in einem gekoppelten 2-Niveau-System lassen sich quantenmechanisch als Produktzustände schreiben:

$$|G\rangle \cdot |S\rangle = |GS\rangle$$

$|G\rangle$ beschreibt den Gitterzustand, $|S\rangle$ den SE-Zustand. Das gekoppelte System läßt sich durch folgenden Hamilton-Operator beschreiben:

$$H = H_0(S) + H_0(G) + H(S, G), \text{ mit } H(S, G) = h(S) \cdot h(G).$$

$h(S)$ bzw. $h(G)$ beschreibt die Kopplung zwischen Grund- und angeregtem Zustand im SE-Ion bzw im Gitter. Es gelten folgende Gleichungen für die Komponenten des Hamiltonoperators:

$$H_0(G)|a_G\rangle = \hbar\omega_G|a_G\rangle; H_0(G)|b_G\rangle = 0 \cdot |b_G\rangle,$$

$$H_0(S)|a_S\rangle = \hbar\omega_S|a_S\rangle; H_0(S)|b_S\rangle = 0 \cdot |b_S\rangle,$$

$$\langle a_S | h(S) | b_S \rangle = h(S)_{ab}, \langle a_G | h(G) | b_G \rangle = h(G)_{ab}, \langle a | h | a \rangle = \langle b | h | b \rangle = 0.$$

Der Term $H(S, G)$ hat zur Folge, daß sich der angeregte SE-Zustand und der angeregte Gitterzustand überlagern. Eine nähere Betrachtung und Berechnung¹ der möglichen Zustände des in Abbildung 7.2.1.5 beschriebenen Systems liefert folgende vier Zustände:

$$\phi_1 = |b_S b_G\rangle, \phi_2 = \alpha \cdot |b_S a_G\rangle + \beta \cdot |a_S b_G\rangle, \phi_3 = \alpha \cdot |b_S a_G\rangle - \beta \cdot |a_S b_G\rangle, \phi_4 = |a_S a_G\rangle.$$

ϕ_1 beschreibt den Grundzustand des gekoppelten Systems, ϕ_4 beschreibt den doppelt angeregten Fall, d.h. Gitter und SE-Ion im angeregten Zustand. Besonders interessant sind die Zustände ϕ_2 und ϕ_3 , die die Überlagerung eines angeregten Gitterzustandes ($=|b_S a_G\rangle$) und eines angeregten SE-Ion-Zustandes ($=|a_S b_G\rangle$) beschreiben. Damit steht die Anregungsenergie

sowohl dem Gitter, als auch dem SE-Ion „zur Verfügung“. Im Falle einer Entmischung zum Gitter gibt es die Möglichkeit einer schnellen Gitterrelaxation (siehe Kapitel 4) mit anschließendem Energietransfer zu den SE-Ionen und damit einer schnellen Besetzung ebendieser. Im anderen Falle, d.h. einer Entmischung zum SE-Ion zerfällt das SE-Ion über die ihm möglichen Relaxationskanäle. Dies gilt auch für benachbarte Ionen in einem Ionenpaar, sodaß beiden SE-Ionen im Falle einer Paaranregung auch noch der schnelle Zerfall eines doppelt-angeregten Zustandes offensteht.

Nach dieser Skizzierung würde man einen Mischzustand aus dem ${}^3\Gamma_1$ Gitterzustand und dem $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ anregen. Der Anteil der Mischzustände, die in Gitterzustände übergehen, kann dann durch schnelle Relaxation das $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ und das $\text{Tm-}^3\text{H}_4$ besetzen. Dieser Prozeß hätte den Vorteil, daß für die schnelle Besetzung des $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ und des $\text{Tm-}^3\text{H}_4$ kein zweiter Partner für die Relaxation verantwortlich wäre. Nicht verständlich ist, warum man unterschiedliche Besetzungszeiten für beide Niveaus mißt.

Die schnelle Besetzung des $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ kann auch durch eine Kreuzrelaxation ($\text{Tm-}^1\text{G}_4; {}^3\Gamma_1 \Leftrightarrow \text{Tm-}^3\text{F}_3; {}^1\Gamma_1$) (siehe Abbildung 7.2.1.6) erfolgen. In diesem Fall sind der SE-Zustand und der Triplet-Zustand durch den Laser angeregt worden. Hierbei würde es sich um einen Prozeß handeln, an dem nur zwei Partner beteiligt sind und der daher schnell möglich ist. Die Besetzung durch diesen Prozeß würde innerhalb $\tau \sim 0.4 \mu\text{s}$ ablaufen. Der Singulett-Zustand kann dann relaxieren und seine Energie sowohl zurück an das SE-Ion transferieren sowie strahlend oder durch Gitterrelaxation Energie dissipieren. Der Prozeß sollte auch bei einem Einzelion möglich sein. Eine Kreuzrelaxation, an der das doppelt-angeregte Tm-Paar ($\text{Tm-}^1\text{G}_4, \text{Tm-}^1\text{G}_4$) beteiligt ist, ist unwahrscheinlich, da es sich hier um einen drei Teilchen Prozeß handeln würde. Die Besetzung des $\text{Tm-}^3\text{H}_4$ funktioniert prinzipiell ähnlich. Die erste mögliche Kreuzrelaxation läuft nach folgendem Prinzip ab: ($\text{Tm-}^1\text{G}_4; {}^3\Gamma_1 \Leftrightarrow \text{Tm-}^3\text{H}_4; {}^1\Gamma_1$) (siehe Abbildung 7.2.1.6). Dieser Weg benötigt nur zwei Partner. Die zweite Kreuzrelaxation ist: ($\text{Tm-}^1\text{G}_4; \text{Tm-}^1\text{G}_4 \Leftrightarrow \text{Tm-}^3\text{H}_4; {}^1\Gamma_1$). Dieser Prozeß ist weniger wahrscheinlich, da drei Partner am Prozeß beteiligt wären. Die Transferzeit ist kleiner als $\tau = 0.01 \mu\text{s}$. Der Unterschied der Besetzung der beiden SE-Niveaus besteht darin, daß der Transfer zur Besetzung des $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ direkt auf das elektronische ${}^1\Gamma_1$ -Niveau erfolgt, wohingegen der Transfer zur Besetzung des $\text{Tm-}^3\text{H}_4$ in das Maximum des Absorptionbandes der Singulett-Absorption erfolgt. Die folgende Abbildung verdeutlicht die beschriebenen Kreuzrelaxations-Prozesse.

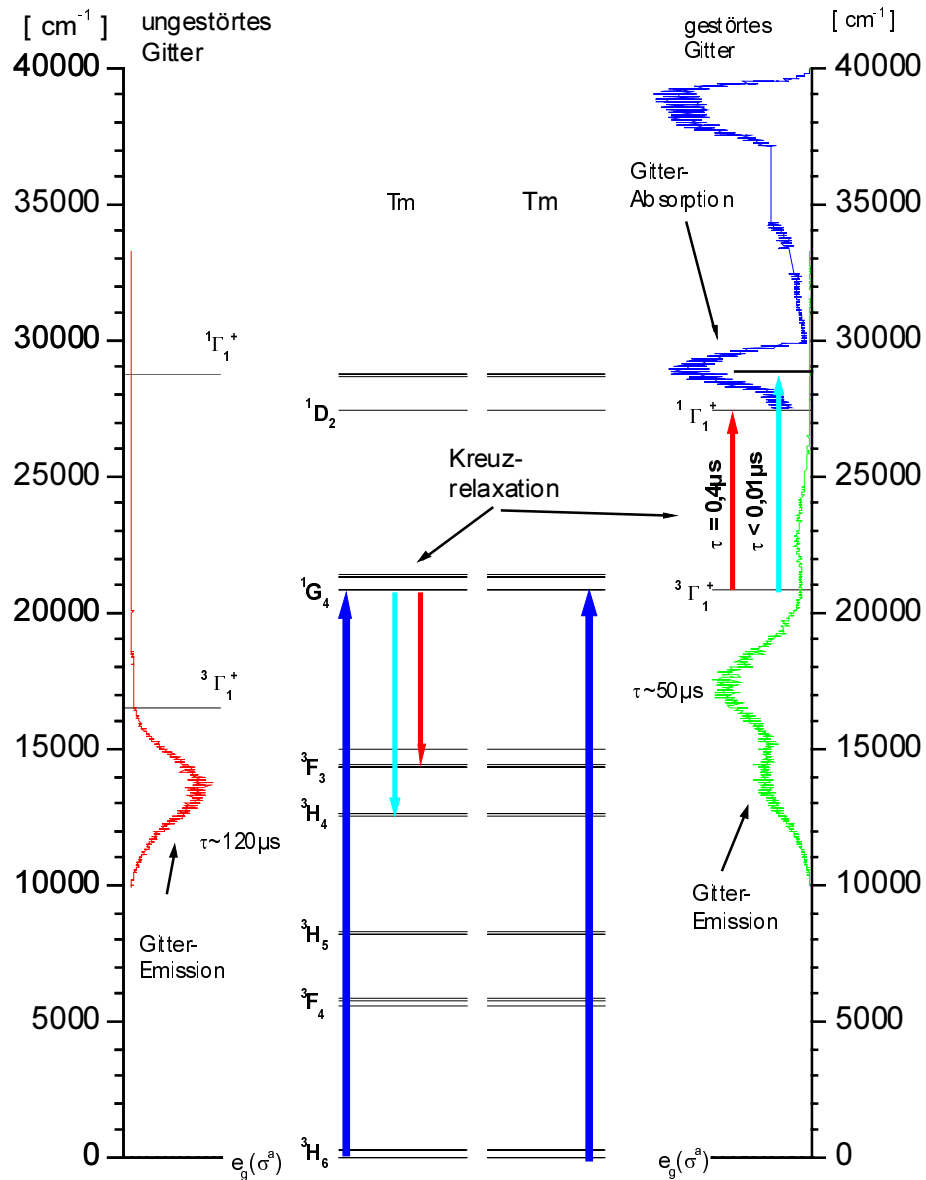


Abbildung 7.2.1.6 Mögliche Kreuzrelaxationen zur Besetzung des Tm- $^3\text{H}_4$ (hellblaue Pfeile) und des Tm- $^3\text{F}_3$ (rote Pfeile) bei Anregung des Tm- $^1\text{G}_4$ und des $^3\Gamma_1$ -Gitterzustandes

In Abbildung 7.2.1.6 ist mit dem roten Pfeil-Paar die Kreuzrelaxation zur Besetzung des Tm- $^3\text{F}_3$ Niveaus dargestellt. Das hellblaue Pfeil-Paar beschreibt den Transfer zur Besetzung des Tm- $^3\text{H}_4$ Niveaus.

Zu klären bleibt noch die erneute Besetzung des Tm- $^3\text{H}_4$ -Niveaus mit $\tau=373\mu\text{s}$. Abbildung 7.2.1.4 deutet eine Besetzung aus dem Tm- $^1\text{G}_4$ Zustand mit der Eigenlebensdauer des Tm- $^1\text{G}_4$ an. Ein Prozeß über das Gitter ist möglich, aber unwahrscheinlich, da er auch für die Besetzung des Tm- $^3\text{F}_3$ in Frage kommen müßte. Wahrscheinlicher ist die Kreuzrelaxation zwischen zwei Tm-Ionen. Folgender Prozeß ist möglich: $(\text{Tm-}^1\text{G}_4; \text{Tm-}^3\text{H}_6) \leftrightarrow (\text{Tm-}^3\text{H}_4; \text{Tm-}^3\text{H}_5) + \Delta E$. $\Delta E \sim 110\text{cm}^{-1}$.

Die beiden schnellen Zerfälle des Tm- $^3\text{H}_4$ mit $\tau=0.4\mu\text{s}$ und $10\mu\text{s}$ können bislang nicht erklärt werden.

7.2.2 Tm-¹G₄-Anregung des 0.1%Tm³⁺:1%La³⁺:CsCdBr₃

Dieser Kristall wurde gezogen, um hauptsächlich Einzelionen-Zentren zu erhalten. Die Ionenradien der beiden SE unterscheiden sich jedoch merklich (siehe Kapitel 5), sodaß in der Nähe der La-Ionen die Gitterdeformation größer ist, als bei den Tm-Ionen. Das hat zur Folge, daß sich immer noch Tm-Tm-Paarplätze bilden. Dieses Zentrum besitzt zwar eine geringere Häufigkeit, ist aber noch deutlich im Tm-¹G₄ Anregungsspektrum sichtbar (siehe Kapitel 6, Abbildung 6.2.4). Da die Anregung in diesem Kristall ebenfalls das symm. Paarzentrum anregt, ist es nicht verwunderlich, daß die Dynamik der des vorangegangenen Abschnittes ähnlich ist.

Der wesentliche Unterschied ist der doppelt-exponentielle Zerfall des Tm-¹G₄-Niveaus.

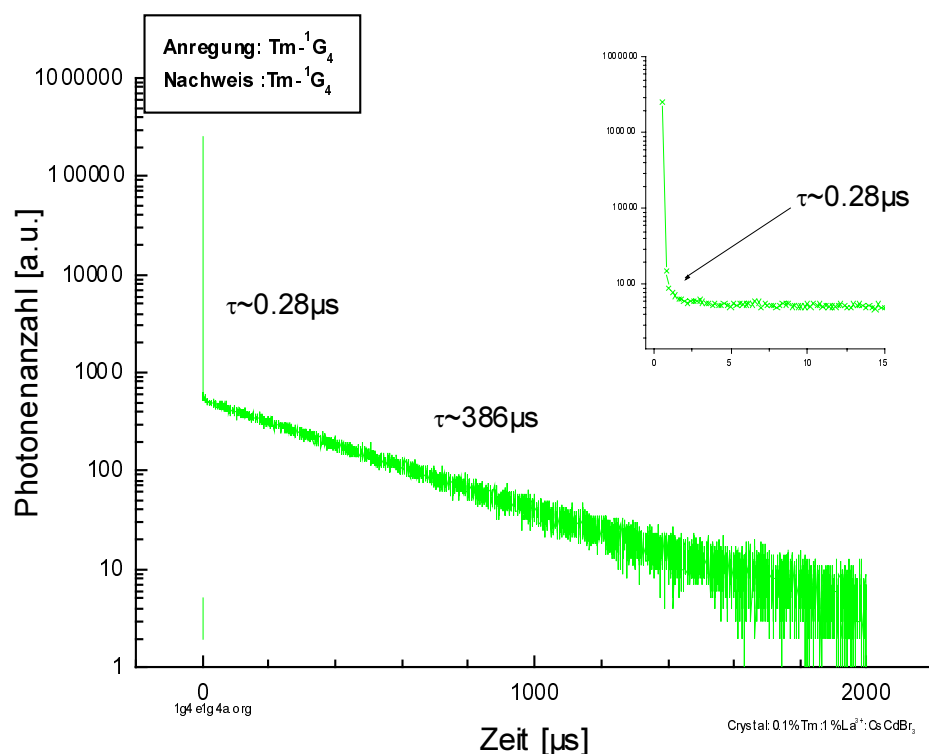


Abbildung 7.2.2.1 Tm-¹G₄-Zerfall nach Tm-¹G₄-Anregung. Zu sehen ist ein doppelt-exponentieller Zerfall mit einem schnellen Anfangszerfall von $\tau \sim 0.28 \mu\text{s}$ und dem eigentlichen Zerfall von $\tau \sim 386 \mu\text{s}$.

Diese Meßkurve zeigt deutlich einen sehr schnellen Anfangszerfall von $\tau \sim 0.3 \mu\text{s}$. Das Tm-¹G₄-Niveau zerfällt dann wieder mit einer Lebensdauer $\tau = 386 \mu\text{s}$. Die längere Lebensdauer ist wahrscheinlich auf eine Überlagerung des Zerfalls eines Einzelions und eines Ions im symm. Paarplatz zurückzuführen. Der Unterschied in der Eigenlebensdauer des Tm-¹G₄ zu der in Abschnitt 7.2.1 gezeigten Eigenlebensdauer von $\tau = 361 \mu\text{s}$ liegt aber durchaus innerhalb der Fehlergrenzen der Zeitbestimmung.

Der Verlauf der Tm-³F₃-Dynamik ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

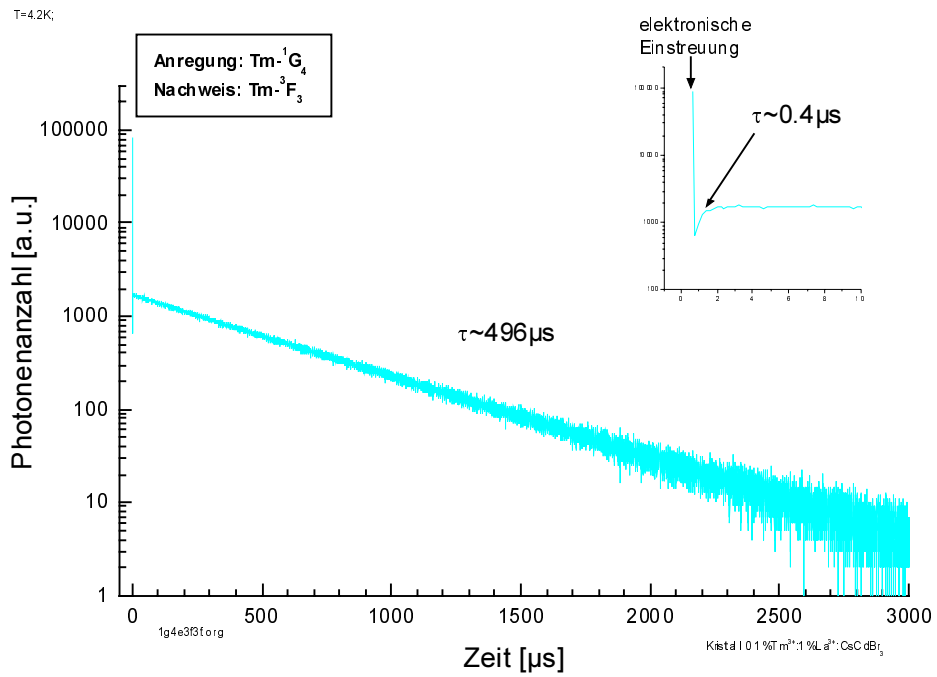


Abbildung 7.2.2.2 $Tm^{-3}F_3$ -Zerfall bei Anregung des $Tm^{-1}G_4$. Gezeigt ist die schnelle Anfangsbesetzung mit $\tau \sim 0.4 \mu s$ und der Eigenzerfall des $Tm^{-3}F_3$ mit $\tau \sim 496 \mu s$.

Der kleine Ausschnitt in Abbildung 7.2.2.2 zeigt, daß es einen sehr schnellen Anstieg der Größenordnung $\tau \sim 0.4 \mu s$ gibt. Diese Zeitkonstante entspricht dem schnellen Anfangs-Zerfall des $Tm^{-1}G_4$ in diesem Kristall, stimmt aber auch mit der Anfangsbesetzungszeit des $Tm^{-3}F_3$ in Abschnitt 7.2.1 überein. Der zu Grunde liegende Prozeß wird anhand der Dynamik-Übersicht beschrieben.

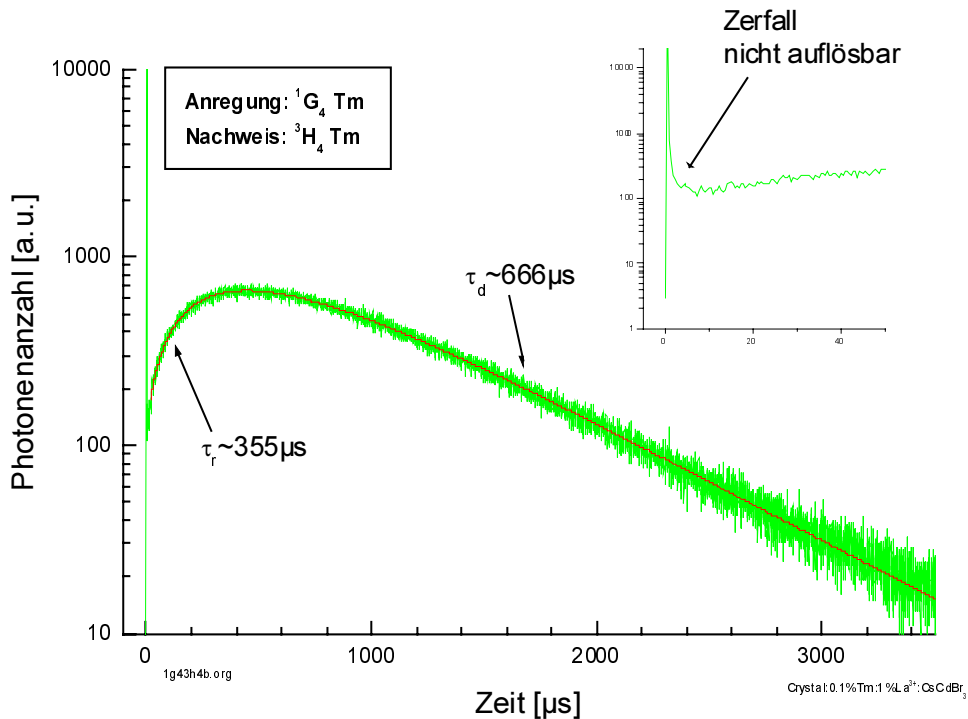


Abbildung 7.2.2.3 $Tm^{-3}H_4$ -Zerfall bei $Tm^{-1}G_4$ Anregung. Anfangsbesetzung und-zerfall sind nicht auflösbar. Die Zeitkonstante $\tau \sim 355 \mu s$ beschreibt die Besetzung aus dem $Tm^{-1}G_4$. $\tau \sim 666 \mu s$ ist der Eigenzerfall des Niveaus.

Das $Tm^{-3}H_4$ -Niveau zeigt, wie auch im rein Tm -dotierten Kristall (Abbildung 7.2.1.3), einen schnellen Anfangszerfall, der hier jedoch nicht mehr bestimmbar ist. Es folgt eine Nachbesetzung aus dem $Tm^{-1}G_4$ über eine Kreuzrelaxation mit $\tau=355\mu s$ und der Eigenzerfall mit $\tau=666\mu s$. Man erhält folgende Dynamik-Übersicht.

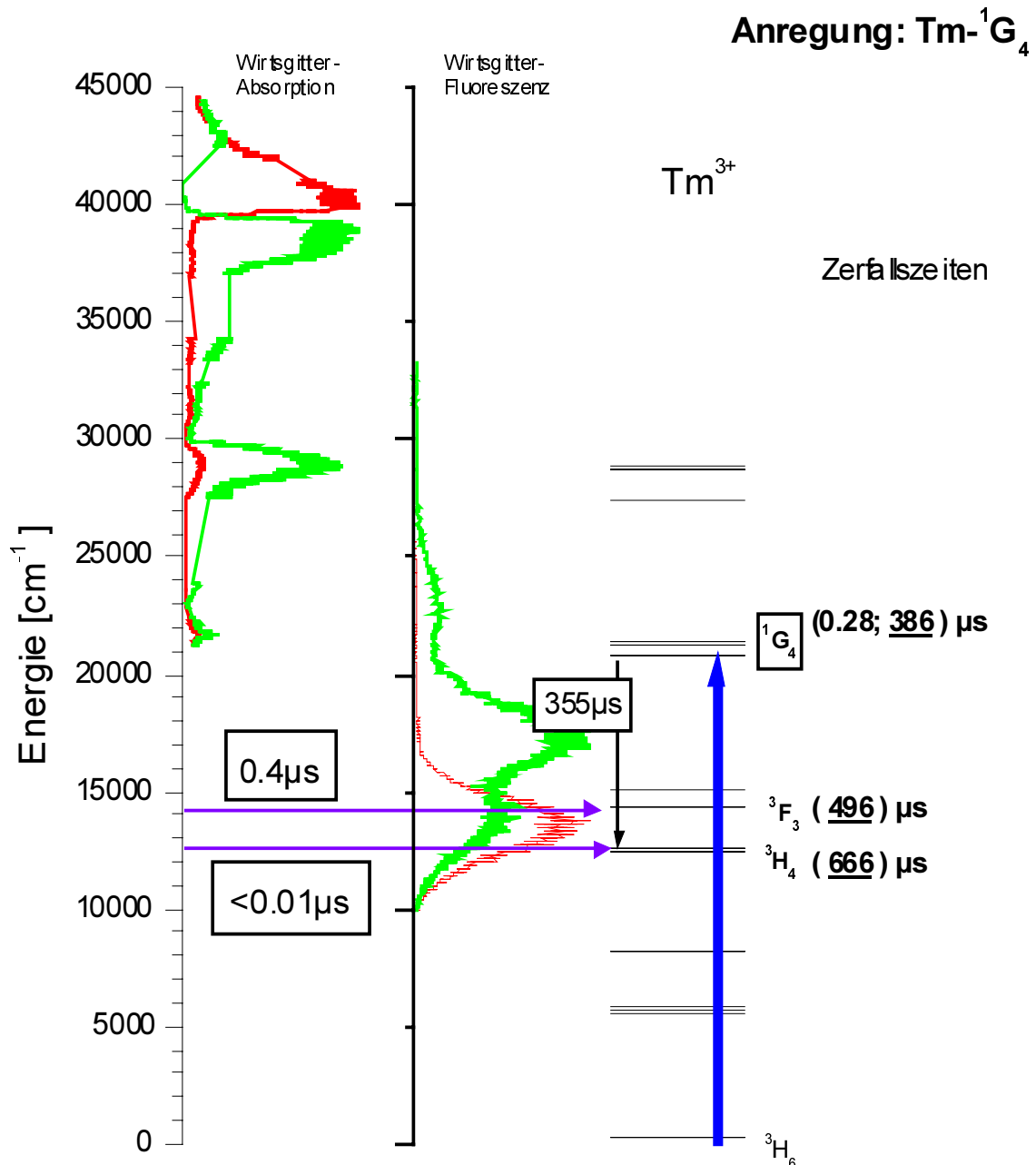


Abbildung 7.2.2.4 Übersicht der Zeitkonstanten aus der Fluoreszenzdynamik für die $Tm^{-1}G_4$ -Anregung des $0.1\%Tm^{3+}:1\%La^{3+}:CsCdBr_3$. (Wirtsgitterabsorption und -emission siehe Kapitel 4.5 und Abbildung 7.2.1.4)

Es gibt zwei Erklärungsmöglichkeiten dafür, daß man in diesem Kristall für das $Tm^{-1}G_4$ -Niveau einen doppelt-exponentiellen Zerfall beobachtet, im rein Tm -dotierten dagegen nicht. Die einfachste Erklärung ist die, daß dieser schnelle Zerfall ($\tau \sim 0.28\mu s$) im Tm -dotierten Kristall nicht aufgelöst wurde. Dann muß der Dynamik-Erklärung im vorangegangenen

Abschnitt noch eine Ergänzung hinzugefügt werden (siehe unten). Die zweite Möglichkeit ist, daß man zwei Zentren gemessen hat, deren Emission energetisch gleich ist. In diesem Fall beschreibt die Zeitkonstante $\tau=0.28\mu\text{s}$ den Zerfall des gekoppelten Paares. Jedoch würde in diesem Fall die Energie an das Leitungsband abgegeben werden und es wurde gezeigt^{2,3}, daß eine Anregung in das Leitungsband keine (evtl. nur sehr schwache) SE-Fluoreszenz hervorruft. Denkbar ist, daß man hier tatsächlich den Zerfall der Mischzustände beobachtet. Dies würde auch den großen Zeitunterschied zwischen den beiden Zerfallskonstanten erklären. Zugleich läßt sich damit die schnelle Besetzung des $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ -Niveaus und des $\text{Tm-}^3\text{H}_4$ -Niveaus begründen. Offen blieben aber immer noch die Zeitunterschiede in der schnellen Besetzung der beiden Niveaus. Damit kommen auch die in Abschnitt 7.2.1 beschriebenen Kreuzrelaxationen unter Gitterbeteiligung prinzipiell noch in Frage.

Die Besetzung des $\text{Tm-}^3\text{H}_4$ -Niveaus in diesem Kristall verläuft identisch zu dem in Abschnitt 7.2.1 beschriebenen Prozeß.

7.2.3 Tm-¹G₄-Anregung in 0.25%Tm³⁺:0.0001%Ho³⁺:CsCdBr₃

Dieser Kristall sollte sich wie die beiden vorangegangenen verhalten. Auf Grund der Dotierung sind überwiegend Tm-Tm-Plätze vorhanden, das Ho baut in Tm-Ho-Zentren ein oder als Einzel-Ion (siehe Kapitel 5). Es soll hier noch einmal ausdrücklich erwähnt werden, daß die Ho-Kodotierung gezielt gezüchtet wurde. Wie in Kapitel 6 gezeigt wurde, ist die Ho-⁵F₃-Fluoreszenz die einzige starke Ho-Fluoreszenz in diesem Kristall für diese Anregung. Die Messungen ergaben folgende Dynamik-Übersicht.

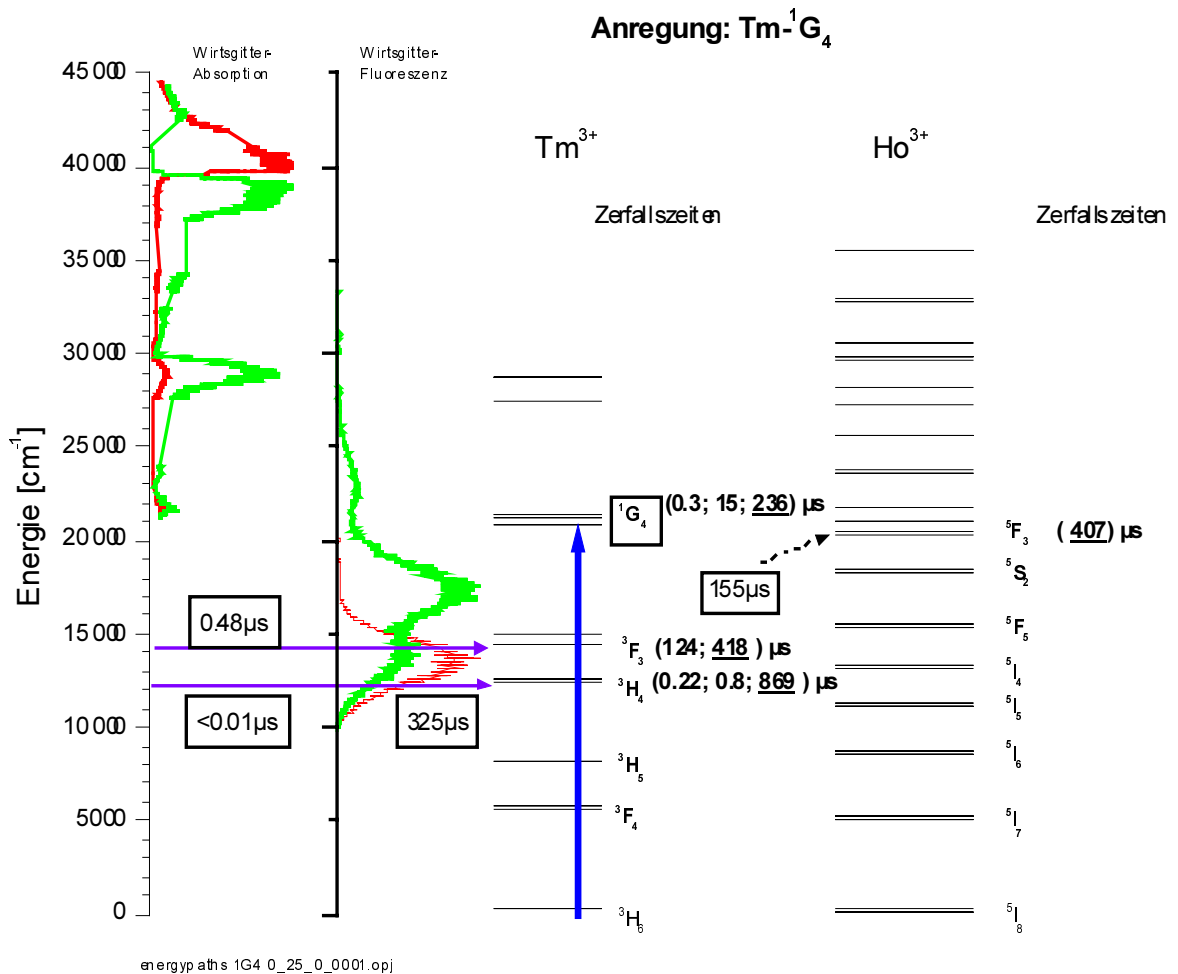


Abbildung 7.2.3.1 Dynamik-Übersicht für Tm-¹G₄ Anregung des 0.25%Tm³⁺:0.0001%Ho³⁺:CsCdBr₃

Bei einem Vergleich mit den Dynamik-Übersichten in Abschnitt 7.2.1 und 7.2.2 fällt der dreifach exponentielle Zerfall des Tm-¹G₄-Niveaus sofort ins Auge. Die kurze Zerfallszeit mit $\tau=0.3\mu\text{s}$ wurde bereits im 0.1%Tm:1%La:CsCdBr₃ gemessen. Der Langzeiterfall mit $\tau=236\mu\text{s}$ ist die Eigenlebensdauer des Tm-¹G₄-Niveaus. Die Abnahme der Lebensdauer ist ein direkter Einfluß der Ho-Dotierung. Die Lebensdauer wird mit zunehmender Ho-Dotierung noch kürzer. Wie die geringe Ho-Menge zu einer so starken Abnahme der Lebensdauer führt, ist nicht geklärt. Hieraus läßt sich auf einen langreichweitigen Energietransfer schließen.

Ungeklärt ist nun noch die Zerfallszeit mit $\tau=15\mu\text{s}$. Sie ergibt sich als mathematisches Artefakt ohne großen Beitrag in der Anpassung der Meßkurve an Exponentialfunktionen (siehe Abbildung 7.2.3.2).

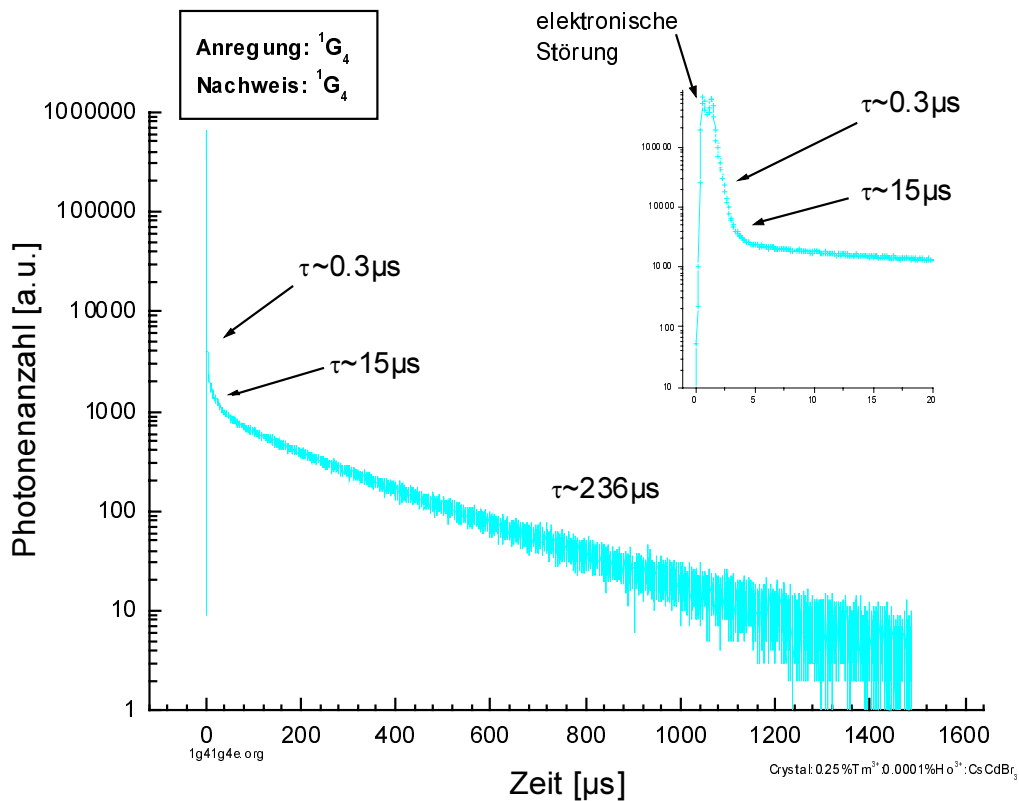


Abbildung 7.2.3.2 $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ -Fluoreszenz bei $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ -Anregung. Deutlich zu sehen ist der drei-fach exponentielle Zerfall des Niveaus. Der Zerfall mit $\tau=15\mu\text{s}$ hat keinen großen Anteil.

In Abbildung 7.2.3.2 ist deutlich zu sehen, daß der mit $\tau=15\mu\text{s}$ beschriebene Zerfall lediglich für den stetigen Übergang zwischen dem schnellen Anfangszerfall und dem Eigenzerfall notwendig ist.

Die in Abbildung 7.2.3.1 angegebenen Zeitkonstanten für den Zerfall des $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ Niveaus und zur Besetzung des $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ und des $\text{Tm-}^3\text{H}_4$ sind dieselben wie in den beiden vorangegangenen Kristallen. Damit wird die zu Grunde liegende Transfer-Dynamik als identisch zu diesen beiden Kristallen betrachtet und hier nicht noch einmal beschrieben.

Im Zerfall des $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ erscheint eine zweite Zerfallskonstante mit $\tau=124\mu\text{s}$. Nun findet man in der Besetzung des $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ eine ähnliche Zeit von $\tau\sim 155\mu\text{s}$. Diese beiden Zeitkonstanten entsprechen auch der Lebensdauer der roten Gitter-Fluoreszenz. Da im Anstieg des $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ Niveaus keine weitere Besetzung gemessen wurde, ist eine mögliche Erklärung der Zerfallszeit von $124\mu\text{s}$ des $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ eine Hochkonversion dieses Niveaus zusammen mit der Energie der Gitterfluoreszenz. So könnte dann das $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ -Niveau besetzt werden.

Der Langzeiterfall des Tm^{-3}F_3 -Zustandes von $\tau=418\mu\text{s}$ ist die Lebensdauer für diese Kodotierung.

Nicht zu erklären sind die beiden schnellen Anfangszerfälle des Tm^{-3}H_4 . Die zweite Besetzung mit $\tau\sim 325\mu\text{s}$ wird trotz des Unterschiedes zur Zerfallszeit des Tm^{-1}G_4 in Analogie zu den beiden vorangegangenen Kristallen und den beiden folgenden Kristallen einer Besetzung aus dem Tm^{-1}G_4 -Niveau zugeordnet. Der Prozeß entspricht der Kreuzrelaxation, die in Abschnitt 7.2.1 beschrieben wurde. Die Zerfallszeit mit $\tau=869\mu\text{s}$ wird der Lebensdauer des Tm^{-3}H_4 bei Ho-Kodotierung zugeordnet.

Das Ho^{-5}F_3 zerfällt mit $\tau=407\mu\text{s}$. Die Zeit wird dem Eigenzerfall dieses Niveaus zugeordnet.

7.2.4 Tm^{-1}G_4 -Anregung im $1\%\text{Tm}^{3+}:0.1\%\text{Ho}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$

In diesem Kristall ist nun die Ho-Kodotierung so hoch, daß auch bei Tm^{-1}G_4 -Anregung mehr als ein Ho-Niveau vermessen werden konnte. Die Übersicht der Fluoreszenz-Dynamik für diesen Kristall ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

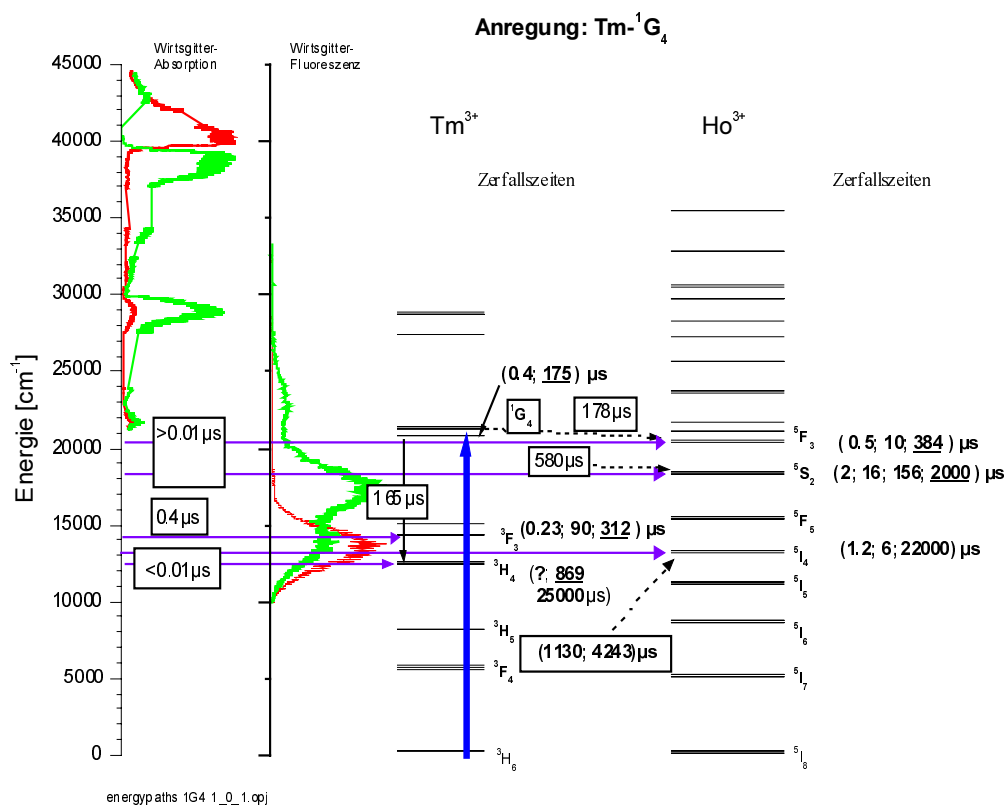


Abbildung 7.2.4.1 Übersicht der Zeitkonstanten der Fluoreszenz-Dynamik für Tm^{-1}G_4 -Anregung des $1\%\text{Tm}^{3+}:0.1\%\text{Ho}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$

Der Zerfallsverlauf des Tm^{-1}G_4 -Niveaus ist derselbe wie in Abschnitt 7.2.3, jedoch ist der Eigenzerfall auf Grund der höheren Ho-Konzentration wieder schneller geworden. Die Lebensdauer beträgt jetzt nur noch $\tau=175\mu\text{s}$.

Die schnelle Besetzung des Tm^{-3}F_3 und des Tm^{-3}H_4 , sowie die Nachfütterung des Tm^{-3}H_4 mit $\tau=165\mu\text{s}$ aus dem angeregten Niveau verläuft in diesem Kristall ebenso wie in den drei vorherigen Abschnitten.

Der Eigenzerfall des Tm^{-3}F_3 hat sich auf $312\mu\text{s}$ verkürzt. Der schnellere Zerfall mit $\tau=90\mu\text{s}$ ist möglicherweise eine Hochkonversion des Tm^{-3}F_3 mit den beiden Fluoreszenzbändern. In diesem Kristall findet man jedoch keine Besetzungszeit in anderen SE-Niveaus, die dieser entspricht.

Die Eigenlebensdauer des Tm^{-3}H_4 liegt immer noch in der Größenordnung von $869\mu\text{s}$. Hinzugekommen ist jedoch ein Langzeiterfall von $\sim 25\text{ms}$. Diese Zeit wird auch im Ho^{-5}I_4 als Langzeiterfall gemessen, ist aber nicht die Eigenlebensdauer des Ho^{-5}I_4 (siehe Kapitel 6). Es muß ein kristallimmanentes Niveau geben, daß diese Lebensdauer besitzt und seine Energie an das Tm und Ho transferiert. Das Niveau konnte bislang aber noch nicht identifiziert werden.

In diesem Kristall sieht man eine instantane Besetzung des Ho^{-5}F_3 , des Ho^{-5}S_2 und des Ho^{-5}I_4 . Diese schnelle Besetzung ist nur über das Gitter möglich. Diese Messung unterstützt die Annahme der Anregung von Gitter-SE-Ion-Mischzuständen.

Der schnelle Anfangszerfall des Ho^{-5}F_3 ist bislang nicht erklärt. Das Ho^{-5}F_3 -Niveau wird mit $\tau=178\mu\text{s}$ nachbesetzt. Hierbei dürfte es sich um den Transfer -innerhalb eines Tm-Ho-Paares- der Tm^{-1}G_4 -Energie an den Triplett-Zustand des gestörten $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ Oktaeders handeln, der seine Energie wiederum an das energetisch etwas tiefer liegende Ho^{-5}F_3 Niveau weitergibt. Der Übertrag an den Triplett-Zustand ist Spin-verboden und deshalb langsamer. Die Transferrate ist deshalb der „langsame“ Eigenzerfall des Tm^{-1}G_4 . Die $\tau=384\mu\text{s}$ Zerfallszeit des Ho^{-5}F_3 sind schneller als im $0.25\%\text{Tm}:0.0001\%\text{Ho}:\text{CsCdBr}_3$ aber immer noch dem Eigenzerfall zugeordnet. Es ist kein Grund für einen schnelleren Zerfall bekannt, zumal im nächsten Abschnitt im paritätisch dotierten Kristall die bekannte Eigenlebensdauer von $\sim 500\mu\text{s}$ gemessen wurde.

Auch das Ho^{-5}S_2 wird nocheinmal mit $\tau=580\mu\text{s}$ unbekanntem Ursprungs nachgefüttert. Der schnelle doppelte exponentielle Anfangszerfall ist wie für das Ho^{-5}F_3 nicht erklärbar. Eine mögliche Erklärung der Zerfallszeit $\tau=156\mu\text{s}$ ist eine Hochkonversion mit der roten Gitterfluoreszenz. Die Besetzung des Ho^{-5}F_3 über diesen Prozeß ist denkbar. Der langsame Zerfall des Ho^{-5}S_2 mit $\tau=2000\mu\text{s}$ ist der Eigenzerfall.

Das Ho^{-5}I_4 -Niveau zerfällt nach der schnellen Anfangsbesetzung ebenso wie das Ho^{-5}F_3 und das Ho^{-5}S_2 mit einem schnellen unbekanntem Transfer. Die Nachbesetzung des Niveaus mit $\tau=1130\mu\text{s}$ ist vermutlich eine Überlagerung aus der Eigenlebensdauer von $\sim 800\mu\text{s}$ und einer

Besetzung aus dem Ho^{-5}S_2 . Letzteres ist über die Kreuzrelaxation ($\text{Ho}^{-5}\text{S}_2; \text{Ho}^{-5}\text{I}_8 \rightleftharpoons (\text{Ho}^{-5}\text{I}_7; \text{Ho}^{-5}\text{I}_4)$) möglich. Die Besetzung mit $4243\mu\text{s}$ muß aus einem kristallimmanenten Reservoir kommen. Eine Zerfallszeit dieser Dauer wurde schon in $\text{Pr}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ für UV und Röntgenanregung bei Zimmertemperatur gemessen⁴. Der Kristall wies aber mehrere Verunreinigungen auf, deren Auswirkungen nicht bekannt sind.

7.2.5 Tm^{-1}G_4 -Anregung des $0.5\%\text{Tm}^{3+}:0.5\%\text{Ho}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$

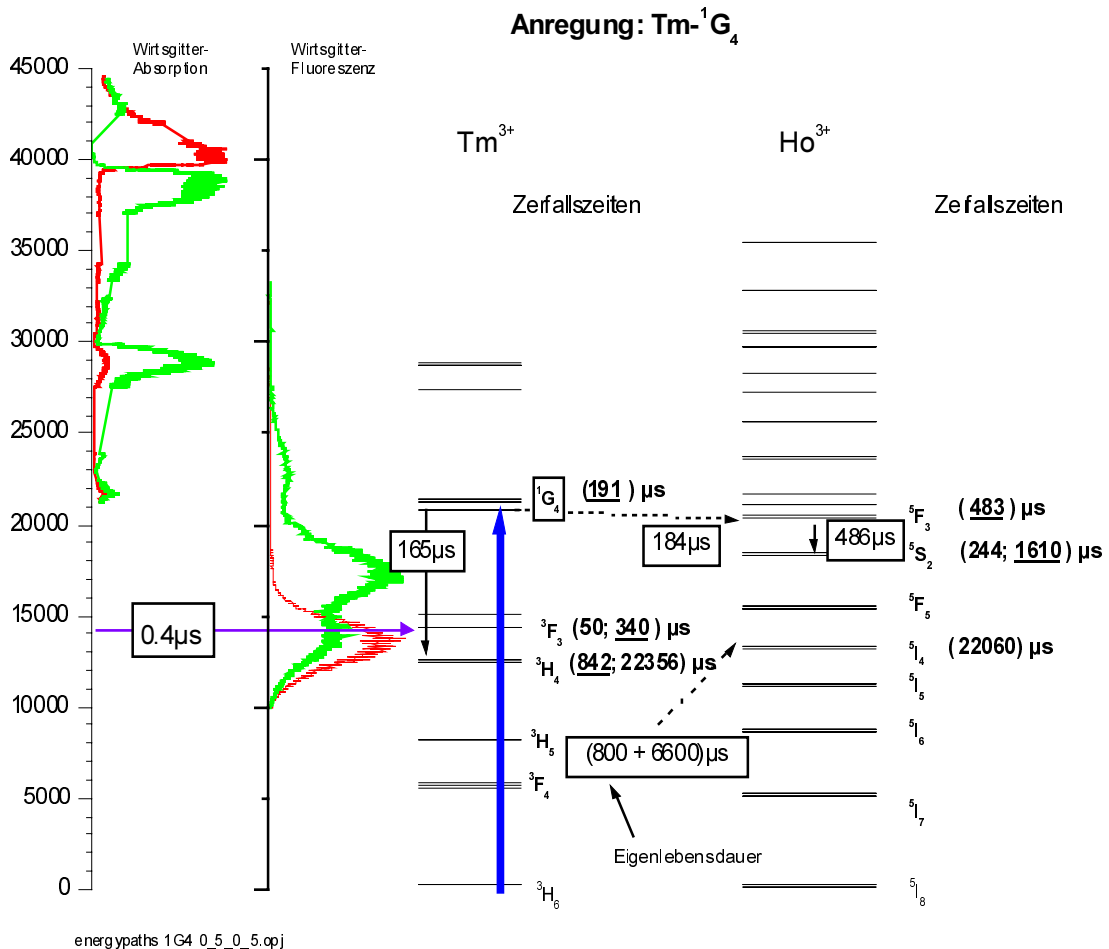


Abbildung 7.2.5.1 Dynamik-Übersicht für Tm^{-1}G_4 -Anregung des $0.5\%\text{Tm}:0.5\%\text{Ho}:\text{CsCdBr}_3$

Für diesen Kristall gelten dieselben Transfermechanismen wie für den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen. Erläutert werden nur noch die Unterschiede.

Es fällt sofort ins Auge, daß außer der Tm^{-3}F_3 Besetzung keine schnellen Transferprozesse mehr gemessen werden. Das gilt auch für die schnellen Zerfälle in den Ho-Ionen. Ob die Prozesse nicht mehr stattfinden, oder ob sie jenseits der apparativen Nachweisgrenze liegen, ist nicht unterscheidbar. Die Eigenzerfallszeiten der Tm-Niveaus gleichen denen in Abschnitt 7.2.4. Die schnelle Zerfallszeit des Tm^{-3}F_3 hat sich auf $50\mu\text{s}$ verkürzt. Dies entspricht der Lebensdauer der grünen Gitter-Fluoreszenz. Auf Grund der hohen Kodotierung ist die Anzahl

der gestörten [CdBr]-Oktaeder in SE-Nähe sicherlich deutlich größer als in den anderen Kristallen. Entsprechend läuft der Energietransfer über diese Oktaeder. Der Prozeß wird in Abbildung 8.2.6.4. gezeigt.

Der zweite Unterschied liegt in der Besetzung des $\text{Ho-}^5\text{S}_2$. Dieses Niveau wird ausschließlich aus dem $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ mit $\tau=486\mu\text{s}$ besetzt. Hierbei wird die Energie aus dem $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ Zustand an den $^3\Gamma_1$ des gestörten Gitters transferiert. Dieser relaxiert und kann dabei seine Energie an das $\text{Ho-}^5\text{S}_2$ -Niveau abgeben. Als Parallelprozeß ist auch noch eine Multiphononenrelaxation denkbar, doch wären 9-11 Phononen nötig und damit wird dieser Prozeß sehr unwahrscheinlich.

¹ Prof., J. Heber, priv. Komm

² B.Leu, Diplomarbeit, 1999

³ R.Demirbilek, Messungen zur Promotion

⁴ J.Neukum, Dissertation 1995, TU Darmstadt