

7.2.6 Tm-¹D₂-Anregung des 0.5%Tm³⁺:CsCdBr₃

Die Tm-¹D₂-Anregung wurde an drei Kristallen untersucht. Anhand des 0.5%Tm³⁺:CsCdBr₃ werden die grundlegenden Energie-Transfermechanismen erläutert, die bei Anregung dieses Niveaus entstehen.

Das direkt angeregte Tm-¹D₂-Niveau zeigt einen doppelt-exponentiellen Zerfall (siehe **Abbildung 7.2.6.1**)

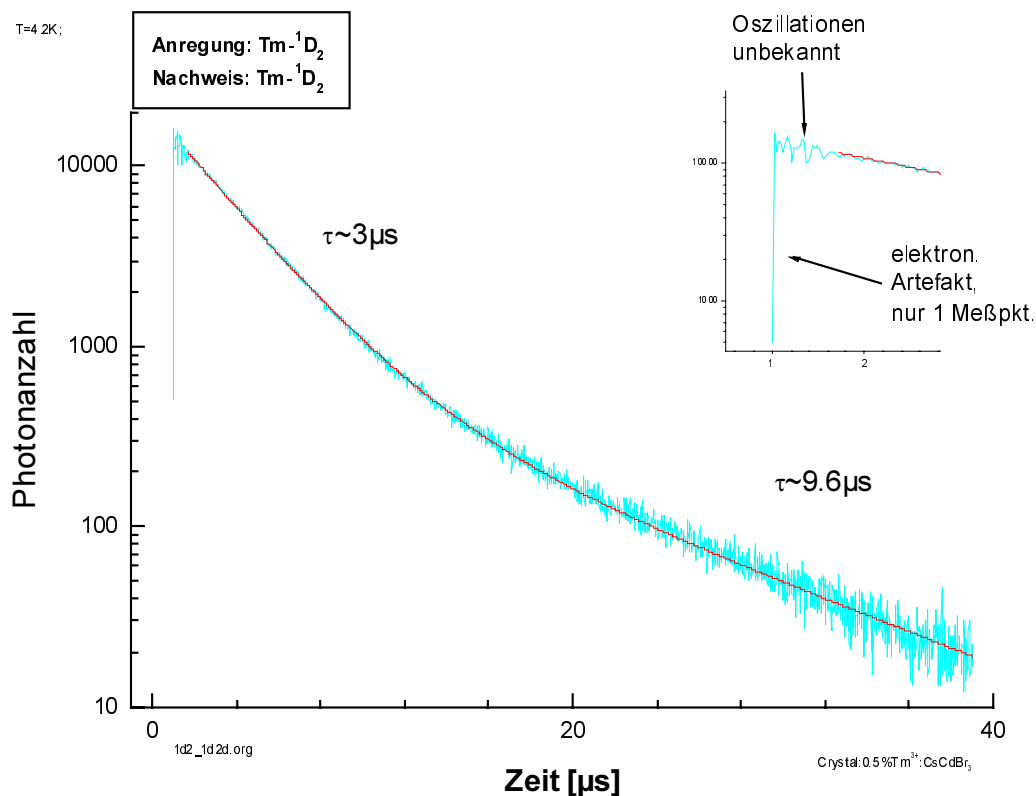
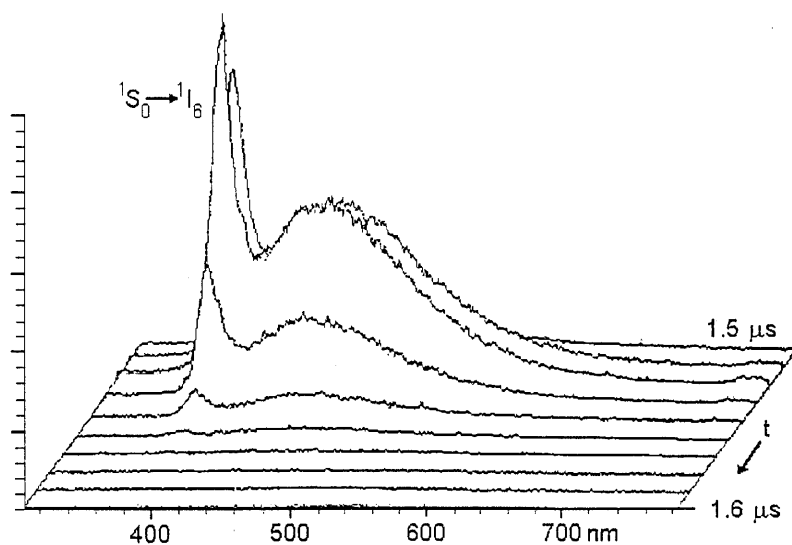


Abbildung 7.2.6.1 Tm-¹D₂-Dynamik bei Tm-¹D₂-Anregung. Deutlich zu sehen ist der doppelt-exponentielle Zerfall mit $\tau \sim 3 \mu\text{s}$, der dem Zerfall des doppelt-angeregten Tm-Paares zugeordnet wird. $\tau \sim 9.6 \mu\text{s}$ ist die Eigenlebensdauer des Tm-¹D₂

Der in der Ausschnittsvergrößerung in **Abbildung 7.2.6.1** zu sehende scheinbare schnelle Anstieg ist ein elektronisches Artefakt. Es resultiert aus dem Zeitversatz zwischen Aufnahme des Signals und dem Laserpuls, da hier die Detektion vor dem Laserpuls anfing, um alle schnellen Prozesse beobachten zu können. Die Oszillationen sind kein Artefakt, doch ist ihr Ursprung noch nicht geklärt. Sie wurden auch in Pr-dotierten Kristallen¹ gemessen und sind Teil gegenwärtiger Forschung.

Der doppelt-exponentielle Zerfall des Tm-¹D₂ wird auch in den beiden anderen Kristallen bei Anregung dieses Niveaus gemessen. Die Kürzere der beiden Zerfallszeiten findet sich in der Besetzung des Tm-¹G₄, des Tm-³F₃-Niveaus und des Tm-³H₄-Niveaus wieder (siehe **Abbildung 7.2.6.6**). Eine sehr schnelle Besetzung der unteren beiden Niveaus ist auch in den beiden anderen Kristallen für diese Tm-Anregung nachgewiesen worden.

Da es sich um zwei Zerfallszeiten für das $Tm-^1D_2$ -Niveau handelt, muß es zwei Zentren gleicher Emissionswellenlänge geben, die zwei verschiedenen Relaxationsvorgängen unterliegen. Der schnelle Relaxationskanal bei Anregung eines Tm-Paares wird dem Zerfall eines stark gekoppelten doppelt angeregten Paares zugeschrieben. Der Paarzustand wäre $Tm-^1D_2 \times ^1D_2$, dessen Energie bei $\sim 54000\text{cm}^{-1}$ liegt. Bei dieser Energie wurde von A.Meijerink für die rote Gitter-Fluoreszenz ein Absorptionsband gefunden. In der Dissertation von J.Neukum² wird gezeigt, daß eine Anregung in diese Absorption bei 51800cm^{-1} zu einer breitbandigen schnellen Fluoreszenz führt, die schließlich in SE-Fluoreszenz übergeht. Die Messungen sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



Emissionsspektren bei $\lambda_{exc}=193\text{nm}$, der zeitliche Abstand zwischen den Messungen beträgt $0.01\mu\text{s} = 10\text{ns}$.

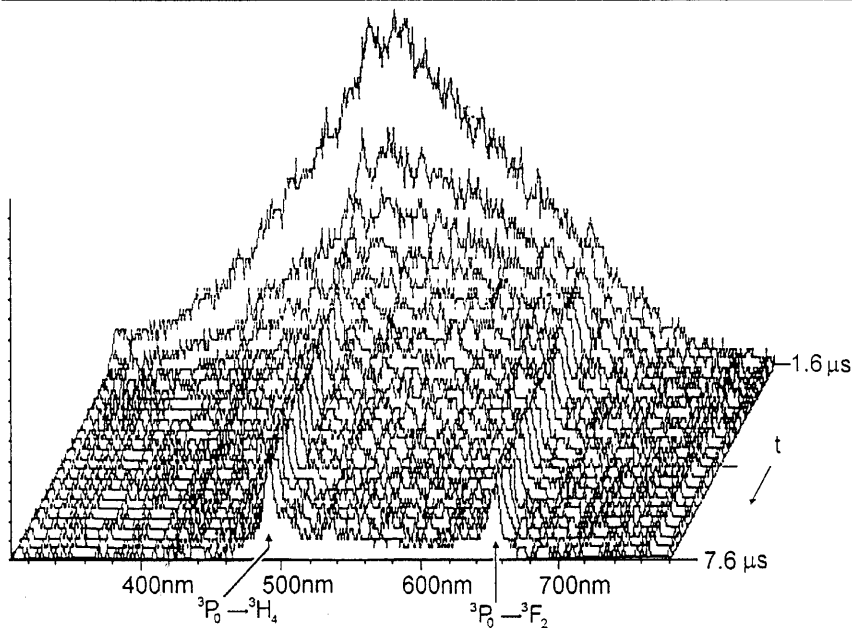


Abbildung 7.2.6.2 Fluoreszenz des $Pr:CsCdBr_3$ nach Anregung bei 51800cm^{-1} . Zeitabstand zweier Messungen: 10ns im oberen Graphen, 300ns im unteren Graphen

Wie in dem oberen Graphen zu sehen ist, erstreckt sich die Fluoreszenz von $\sim 27000\text{cm}^{-1}$ bis $\sim 14900\text{cm}^{-1}$. Der niederenergetische Teil ist jedoch nicht scharf abgegrenzt. Die Lebensdauer dieser Fluoreszenz muß $<10\text{ns}$ sein, wie man aus dem Graphen grob abschätzen kann. Sie ist mit der in der Arbeitsgruppe vorhandenen Meßapparatur nicht aufzulösen oder nachzuweisen. Der untere Graph zeigt, daß sich die „Ausläufer“ dieser breitbandigen Fluoreszenz bis $\sim 14000\text{cm}^{-1}$ erstrecken und damit energetisch das Tm^3F_3 erreichen. Die Pr-Fluoreszenz, die aus der Gitter-Fluoreszenz „hervorgeht“, ist nach $\sim 1.6\mu\text{s}$ sichtbar, d.h. sie muß eine Anstiegszeit besitzen, die kleiner oder gleich dieser Zeit ist. Ein Transfer des doppelt-angeregten $\text{Tm}^1\text{D}_2 \times ^1\text{D}_2$ Zustandes an das Wirtsgitter bei $\sim 54000\text{cm}^{-1}$ kann somit zu einer sehr schnellen Besetzung des Tm^3F_3 -Niveaus und des Tm^3H_4 -Niveaus führen (siehe Abbildung 7.2.6.3). Daß auch das Tm^3H_4 -Niveau bei $\sim 12500\text{cm}^{-1}$ besetzt wird, wird aus den Anregungsspektren A.Meijerinks gefolgert. Leider gibt es für diese Messungen keine Dynamik-Untersuchungen.

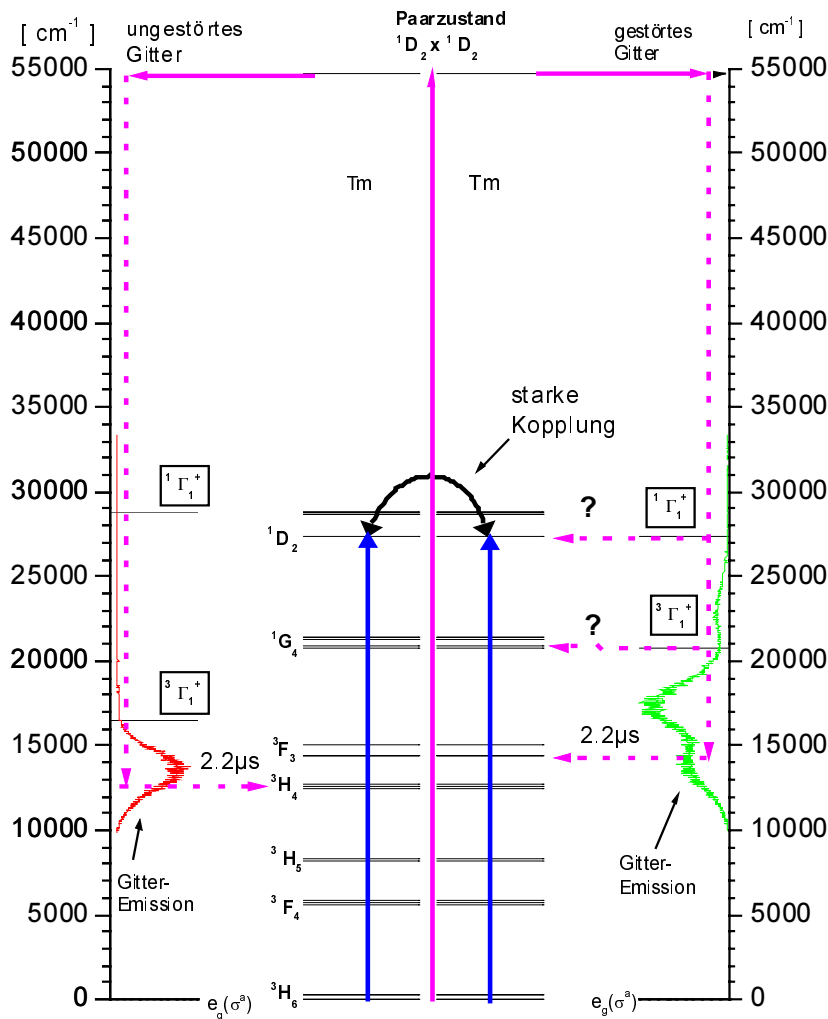


Abbildung 7.2.6.3 Energietransferschema des $\text{Tm}^1\text{D}_2 \times ^1\text{D}_2$ Paarzustands. Die Energie des Paarzustandes wird an das Wirtsgitter bei $\sim 54000\text{cm}^{-1}$ transferiert. Es folgt eine schnelle Relaxation und ein Rücktransfer an das Tm^3F_3 und Tm^3H_4 Niveau.

In Abbildung 7.2.6.3 ist auch ein Rücktransfer der Energie zum $\text{Tm-}^1\text{D}_2$ dargestellt. Dieser Transfer ist theoretisch möglich, experimentell jedoch nicht bestätigt. Denkbar wäre auch, daß man einen Mischzustand des $\text{Tm-}^1\text{D}_2$ -Niveaus und des $^1\Gamma_1$ -Zustandes des gestörten $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Oktaeders anregt. In diesem Falle könnte ein Teil der Energie direkt durch Relaxationsprozesse im Gitter transferiert werden. Doch ist die Zeitkonstante des schnellen Zerfalls ($\tau \sim 3.5\mu\text{s}$) deutlich langsamer als der entsprechende Prozeß ($\tau \sim 0.28\mu\text{s}$) bei $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ -Anregung. (siehe Abschnitt 7.2.1 & 7.2.2). Entsprechen jedoch die $3.5\mu\text{s}$ dem beobachteten Mischzustand, ist nicht begreiflich, warum das $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ bei Anregung des $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ nicht ebenfalls für alle Kristalle einen doppelt-exponentiellen Zerfall zeigt. Damit ist das Heranziehen des Mischzustandes nicht zur Erklärung des schnellen Zerfalls von $\tau \sim 3.5\mu\text{s}$ geeignet. Die Erklärung der kurzen Zeitkonstante über den Zerfall eines doppelt-angeregten Paares, wie er auf den beiden vorangegangenen Seiten beschrieben wurde, ist zumindest in sich konsistent.

Das $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ Niveau wird mit $\tau = 3.5\mu\text{s}$ besetzt (siehe Abbildung 7.2.6.5). Dies entspricht der kürzeren Zerfallszeit des $\text{Tm-}^1\text{D}_2$. Die Besetzung des $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ ist auch über den angesprochenen Zerfallskanal des $\text{Tm-}^1\text{D}_2 \times ^1\text{D}_2$ möglich (Übergang in Abbildung 7.2.6.3 mit Fragezeichen versehen). Jedoch ist die Zeitkonstante größer als für die Besetzung des $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ und des $\text{Tm-}^3\text{H}_4$ (siehe Abbildung 7.2.6.6). Die gute Übereinstimmung der beiden Zeitkonstanten des $\text{Tm-}^1\text{D}_2$ -Abklingens und des $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ Anstiegs läßt sich hingegen mit einem Kreuzrelaxationsprozeß erklären. Folgender Prozeß (Abbildung 7.2.6.4, Prozeß 1-pink) ist denkbar: $(\text{Tm-}^1\text{D}_2; \text{Tm-}^3\text{H}_6) \leftrightarrow (\text{Tm-}^1\text{G}_4; \text{Tm-}^3\text{F}_4) + \Delta E$. $\Delta E \sim 170\text{cm}^{-1}$ liegt in der Größenordnung der maximalen Phononen-Energie des CsCdBr_3 (siehe Kapitel 5). In der Regel sind aber phononenbegleitete Prozesse langsamer. Gestützt wird die Annahme eines Kreuzrelaxationsprozesses auch durch die Zeitkonstanten der Fluoreszenzdynamik in den beiden folgenden Abschnitten. Die Besetzungszeitkonstante des $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ entspricht auch dort stets der schnellen Zeitkonstante des $\text{Tm-}^1\text{D}_2$ Zerfalls.

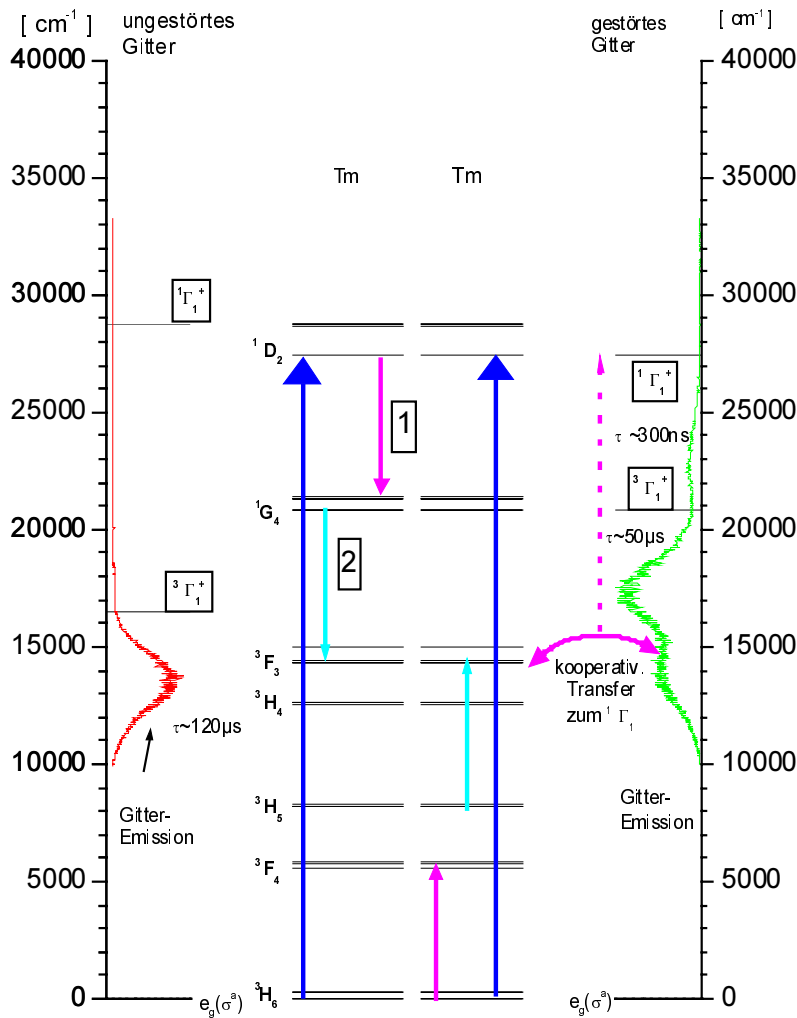


Abbildung 7.2.6.4 Energietransfer aus dem $\text{Tm-}^1\text{D}_2$ zur Besetzung des $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ (Prozeß 1, pink) und Besetzung des $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ aus dem $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ (Prozeß 2, hellblau).

Der Zerfall des $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ mit $\tau=346\mu\text{s}$ ist der Eigenzerfall des $\text{Tm-}^1\text{G}_4$. Die Zeitkonstante ist etwas kleiner als bei direkter Anregung des $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ (siehe Abschnitt 7.2.1). Dies liegt zum Teil an der Genauigkeit, mit der die Zeitkonstante bestimmt werden kann. Inwieweit ein zusätzlicher Zerfallskanal (Besetzung des $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ über eine Kreuzrelaxation, Prozeß 2 Abbildung 7.2.6.4) beteiligt ist, läßt sich nicht analysieren. Der zeitliche Verlauf der $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ -Fluoreszenz ist nachstehend dargestellt.

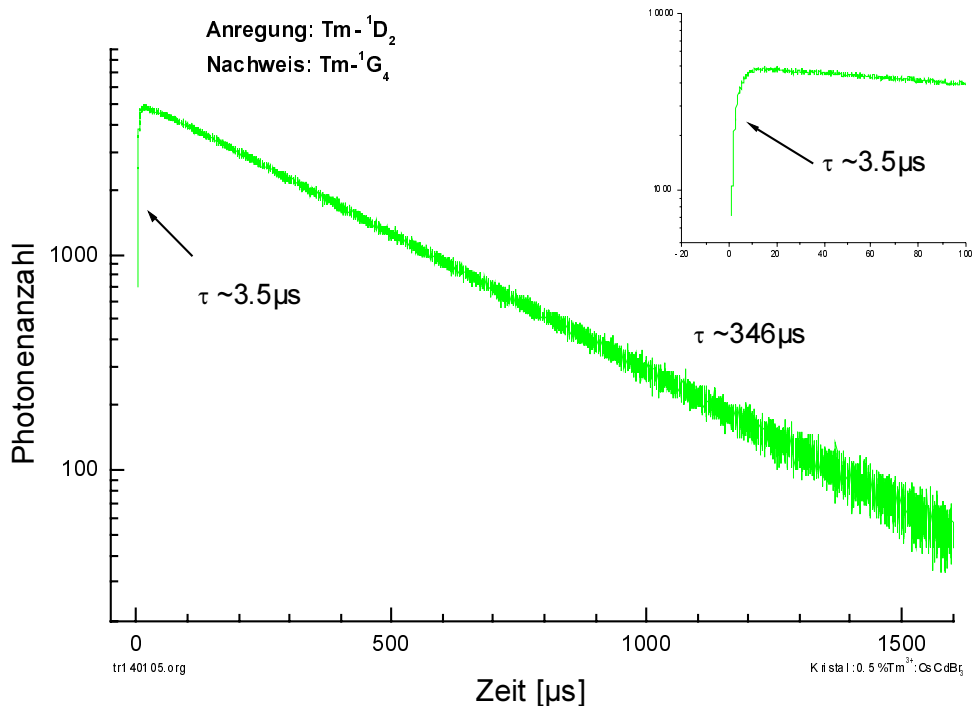


Abbildung 7.2.6.5 Tm-¹G₄-Dynamik bei Tm-¹D₂-Anregung. Deutlich zu sehen ist der schnelle Anstieg mit $\tau \sim 3.5 \mu\text{s}$ aus dem Tm-¹D₂. Das Niveau zerfällt mit der Eigenlebensdauer $\tau \sim 346 \mu\text{s}$.

Abbildung 7.2.6.6 zeigt die Messungen zur Fluoreszenz-Dynamik- des Tm-³F₃ und des Tm-³H₄-Niveaus.

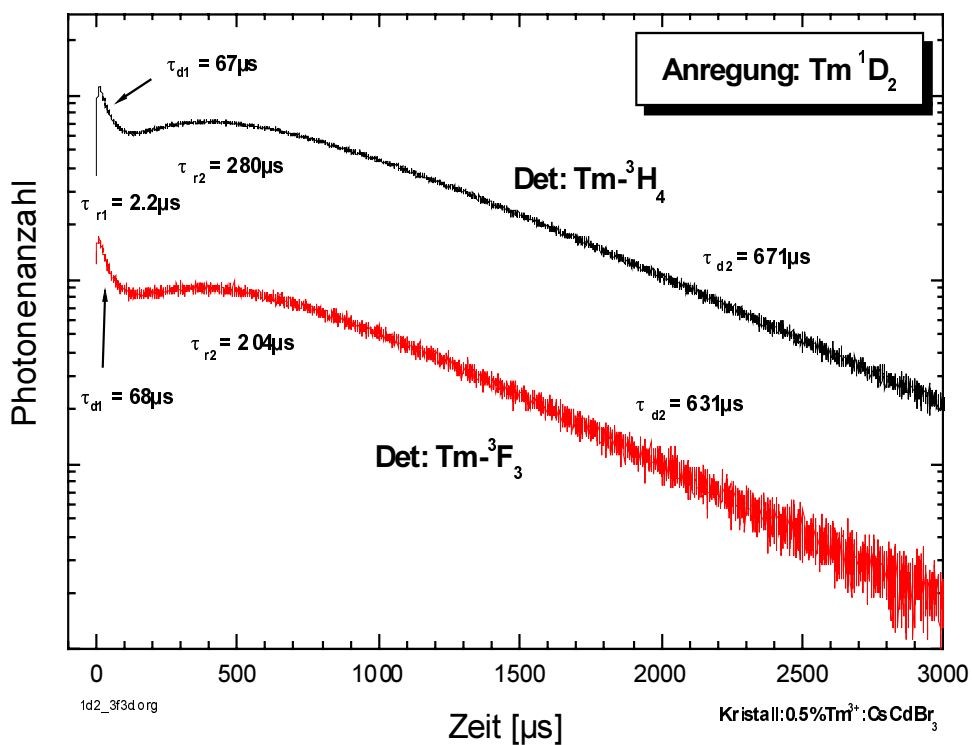


Abbildung 7.2.6.6 Tm-³F₃- und Tm-³H₄-Dynamik für Tm-¹D₂-Anregung. Auffallend ist der nahezu parallele Verlauf der beiden Zerfallskurven

Auffallend ist der nahezu parallele Verlauf der beiden Zerfallskurven. Die Besetzung binnen $2.2\mu\text{s}$ wurde am Anfang dieses Abschnittes besprochen. Der erste Zerfall mit $\tau=68\mu\text{s}$ kann für beide SE-Niveaus über zwei unterschiedliche Zerfallswege erklärt werden. Eine Möglichkeit ist die Besetzung des $^1\Gamma_1$ -Zustandes ($\sim 27300\text{cm}^{-1}$) des gestörten Oktaeders über eine Art Kreuzrelaxation unter Beteiligung der grünen Gitterfluoreszenz (Lebensdauer $40\mu\text{s}$ - $80\mu\text{s}$). Folgender Prozeß wäre möglich: $(\text{Tm}^{-3}\text{F}_3; E_{\text{Gitter}}) \Leftrightarrow (\text{Tm}^{-3}\text{H}_6; ^1\Gamma_1)$ (siehe Abbildung 7.2.6.4, kooperativer Energietransfer). Ein Rücktransfer der Energie an die SE-Ionen im Zerfall des $^1\Gamma_1$ -Zustandes ist möglich. Der Prozeß für das Tm^{-3}H_4 verläuft entsprechend. Damit würden das Tm^{-3}H_4 und das Tm^{-3}F_3 mit der Lebensdauer der grünen Gitterfluoreszenz entleert. Der zweite denkbare Prozeß ist eine Kreuzrelaxation innerhalb der SE: $(\text{Tm}^{-3}\text{F}_3; \text{Tm}^{-3}\text{H}_4) \Leftrightarrow (\text{Tm}^{-3}\text{F}_4; \text{Tm}^{-1}\text{G}_4 / ^3\Gamma_1)$. Mit diesem Prozeß (Abbildung 7.2.6.7, Prozeß 1) hätte man sogar eine Verknüpfung der beiden Niveaus Tm^{-3}F_3 und Tm^{-3}H_4 , die durch die Parallelität der Zerfallskurven gegeben zu sein scheint. Die Energie kann aber nur an den Triplett-Zustand des umgebenden Oktaeders transferiert werden, wenn dieser frei ist. Da er mit $\tau=40\mu\text{s}$ - $80\mu\text{s}$ zerfällt, kann er auch nur mit dieser Rate wieder besetzt werden.

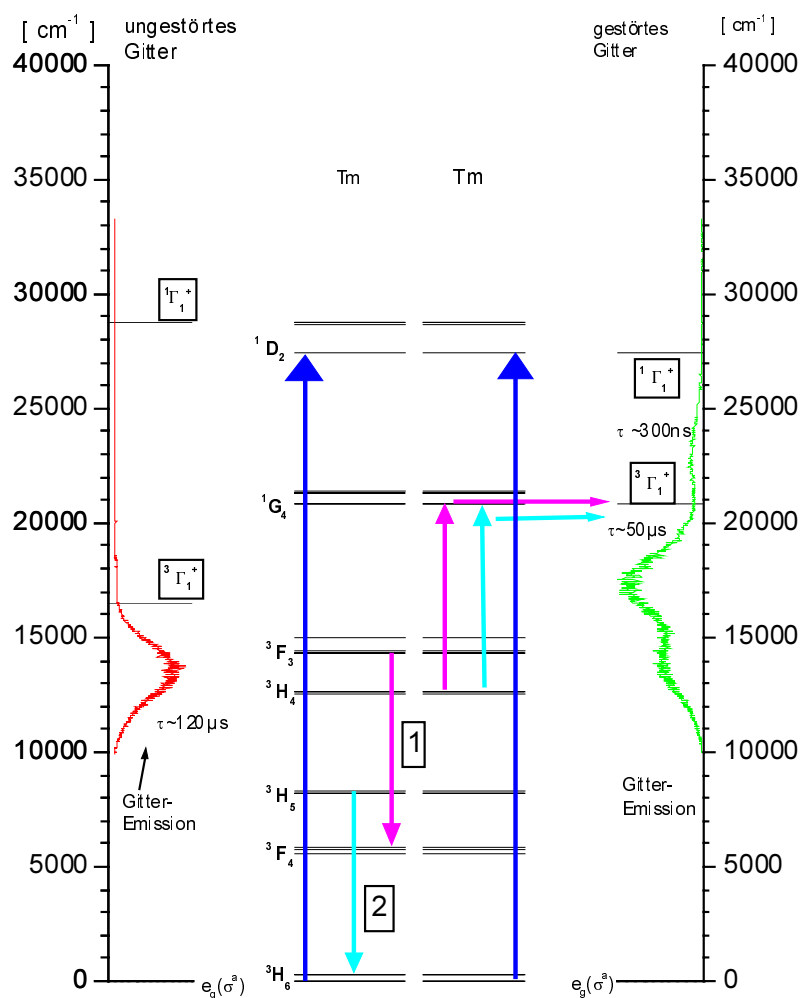


Abbildung 7.2.6.7 Transferprozesse zur Entleerung des Tm-³F₃ und des Tm-³H₄ über die Besetzung des Triplett-Zustandes

In Abbildung 7.2.6.7 ist noch ein zweiter Transferprozeß (Prozeß 2, hellblau) für den 68μs-Zerfall des Tm-³H₄ dargestellt, unter Beteiligung des Tm-³H₅. Das Niveau ist auf alle Fälle durch Emissionen aus dem Tm-¹D₂. Eine weitere Besetzung über das Gitter ist denkbar, es gibt jedoch keine Hinweise darauf. Ein direkter Nachweis in diesem Spektralbereich konnte nicht geführt werden. Dieser Prozeß ist nur der Vollständigkeit halber aufgeführt und trägt nicht zur Verdeutlichung des nahezu parallelen Verlaufes bei.

Die sich anschließende Besetzung des Tm-³F₃ und des Tm-³H₄ (siehe Abbildung 7.2.6.6) mit τ=204μs und τ=280μs kann durch eine erneute Besetzung aus der roten Fluoreszenz (τ~140μs) überlagert mit einer Besetzung aus dem Tm-¹G₄ (τ~346μs) mittels einer Kreuzrelaxation erklärt werden. Die langsame Kreuzrelaxation zur Besetzung des Tm-³H₄ aus dem Tm-¹G₄ wurde in den Abschnitten 7.2.1-7.2.5 beschrieben. Die Besetzung des Tm-³F₃ über die in diesen Abschnitten beschriebenen Prozesse ist zwar energetisch möglich, aber unwahrscheinlich, da sie zu schnell sind. Inwieweit die Kreuzrelaxation (Tm-¹G₄ ; Tm-

$^3H_5 \Leftrightarrow (Tm-^3F_3; Tm-^3F_3)$ (Abbildung 7.2.6.4 Prozeß 2) für diese Besetzung verantwortlich ist, kann man nicht abschätzen.

Das $Tm-^3H_4$ zerfällt schließlich mit seiner Eigenlebensdauer ($\tau=631\mu s$), wohingegen das $Tm-^3F_3$ eine etwas längere Lebensdauer ($\tau=671\mu s$) bei dieser Anregung hat als in Abschnitt 7.2.1 ($\tau\sim 607\mu s$). Es folgt die Dynamik-Übersicht mit allen beschriebenen Transferzeiten.

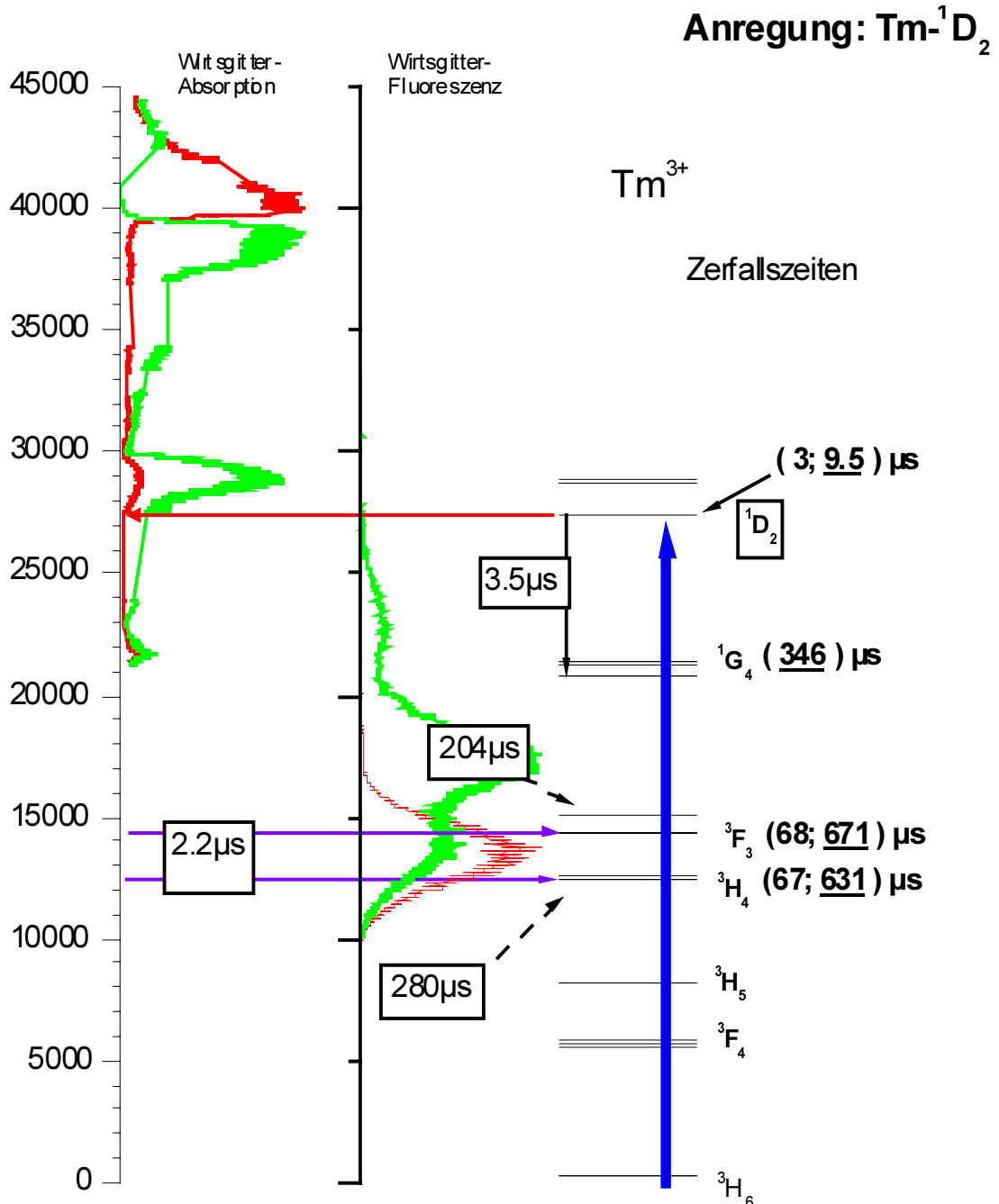


Abbildung 7.2.6.8 Übersicht der Fluoreszenz- Dynamik des 0.5%Tm:CsCdBr₃ für $Tm-^1D_2$ -Anregung

7.2.7 Tm-¹D₂-Anregung des 0.25%Tm³⁺:0.0001%Ho³⁺:CsCdBr₃

Die gezielte Kodotierung mit Ho führt zu denselben Auswirkungen, die auch schon in den Abschnitten über Tm-¹G₄-Anregung beschrieben wurden. Der Eigenzerfall des Tm-¹G₄ und des Tm-³F₃ wird schneller, der Eigenzerfall des Tm-³H₄ verlangsamt sich auf 964μs. Dies ist noch langsamer als für Tm-¹G₄ Anregung ($\tau_{1G4} = 869\mu s$). Auch die schnelle Komponente des Tm-¹D₂-Zerfalls ist kürzer. Die nachfolgende Dynamik-Übersicht wurde zusammengestellt.

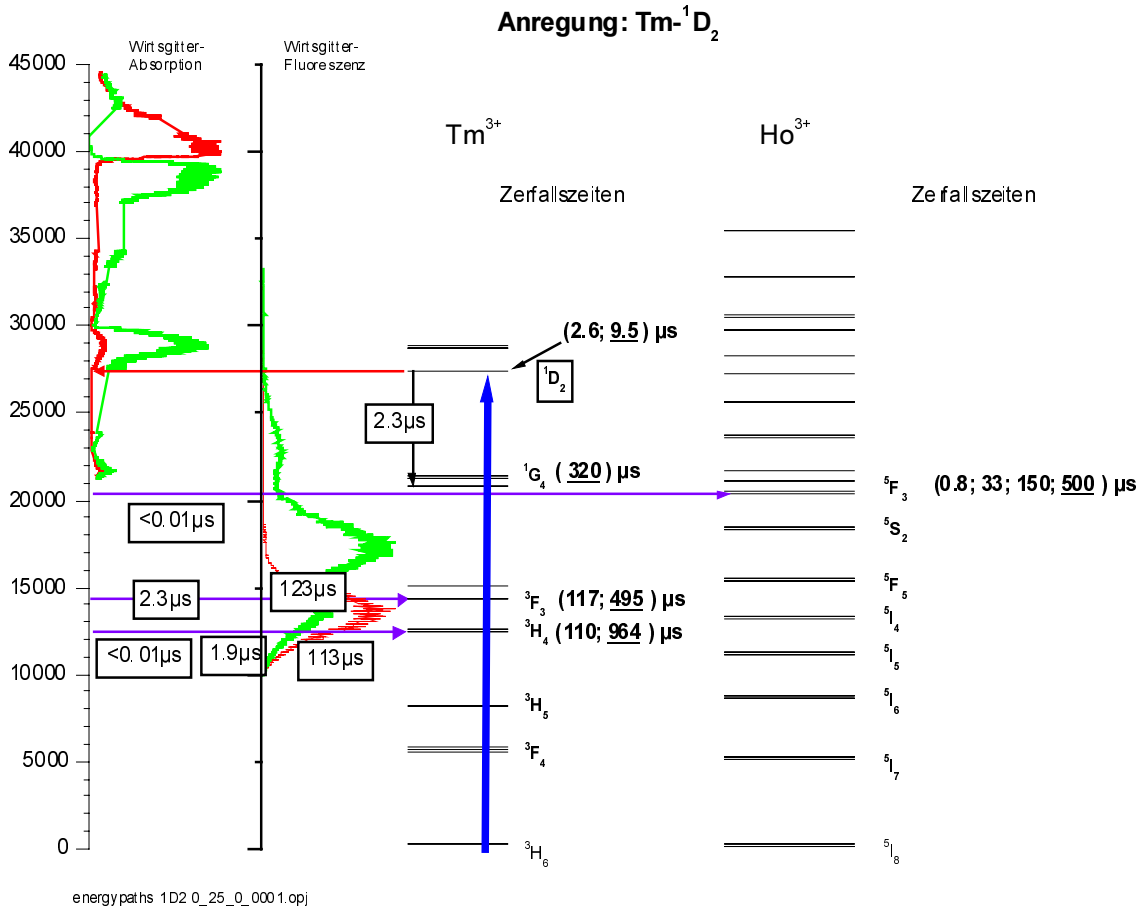


Abbildung 7.2.7.1 Übersicht der Fluoreszenz- Dynamik für Tm-¹D₂-Anregung des 0.25%Tm³⁺:0.0001%Ho³⁺:CsCdBr₃.

Ein Vergleich der Zeitkonstanten der Besetzungs- und Zerfallsprozesse in diesem Kristall mit dem in Abschnitt 7.2.6 beschriebenen 0.5%Tm:CsCdBr₃ zeigt, daß dieselben Transfermechanismen für den Zerfall des Tm-¹D₂-Zustandes sowie für die Besetzung des Tm-¹G₄, des Tm-³F₃ und des Tm-³H₄ verantwortlich sind. Die Prozesse wurden im vorherigen Abschnitt beschrieben.

Das Dynamik-Verhalten des Tm-¹D₂ ist somit erklärt, ebenso die Besetzung des Tm-¹G₄. Dessen Zerfallszeit ist mit $\tau=320\mu s$ nur geringfügig kürzer als im rein Tm-dotierten Kristall.

Auch die Erstbesetzung des Tm^{-3}F_3 -Niveaus ist identisch mit dem bereits beschriebenen. Geändert hat sich lediglich der erste Zerfall. Die Zeitkonstante beträgt nun $117\mu\text{s}$ statt $68\mu\text{s}$. Damit liegt diesem Zerfall ein anderer Prozeß zugrunde. Das Gleiche gilt für das Tm^{-3}H_4 . Es ist kein Prozeß zum Triplett-Zustand des gestörten Gitters oder über die grüne Gitterfluoreszenz mehr für den Zerfall verantwortlich. Hingegen kommen nun vergleichbare Prozesse unter Beteiligung der roten Gitterfluoreszenz in Frage, deren Lebensdauer $\tau \sim (120\mu\text{s} - 140\mu\text{s})$ beträgt. Die Parallelität der Dynamik-Kurven, die im vorangegangenen Abschnitt hervorstach, ist in diesem Kristall nicht mehr so prägnant.

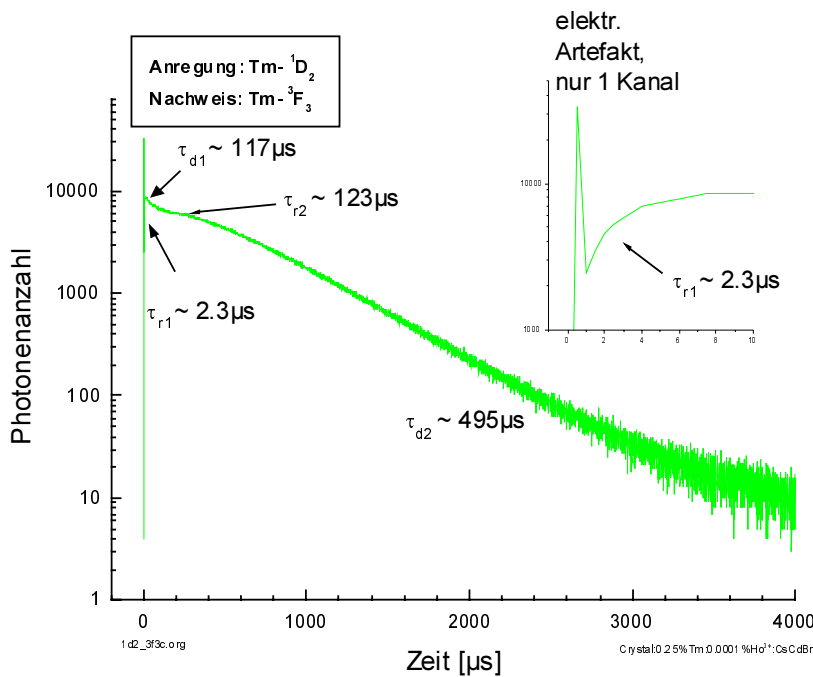


Abbildung 7.2.7.2 Tm^{-3}F_3 -Zerfall bei Tm^{-1}D_2 Anregung. Der komplexe Zerfall ist im Text erklärt

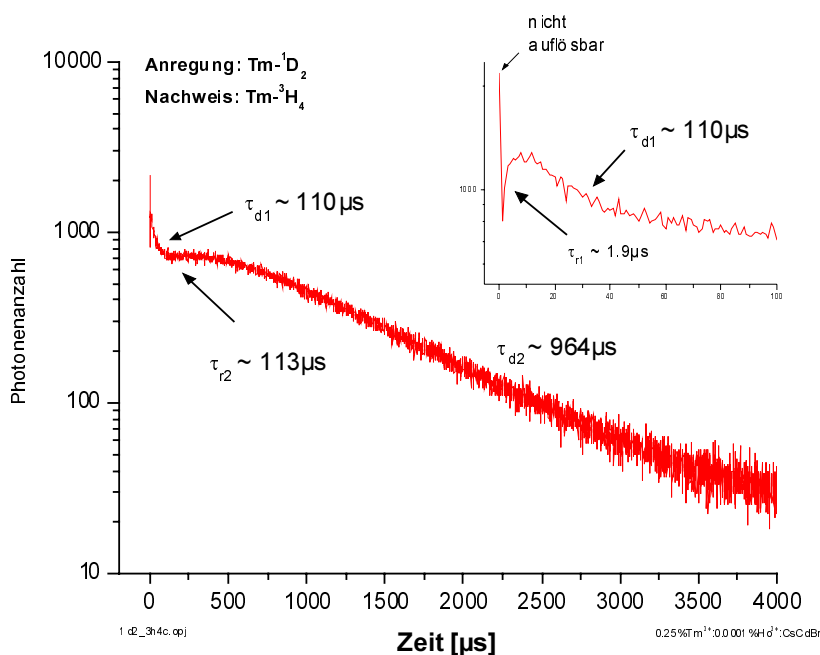


Abbildung 7.2.7.3 Tm^{-3}H_4 -Zerfall bei Tm^{-1}D_2 -Anregung. Der komplexe Zerfall ist im Text beschrieben.

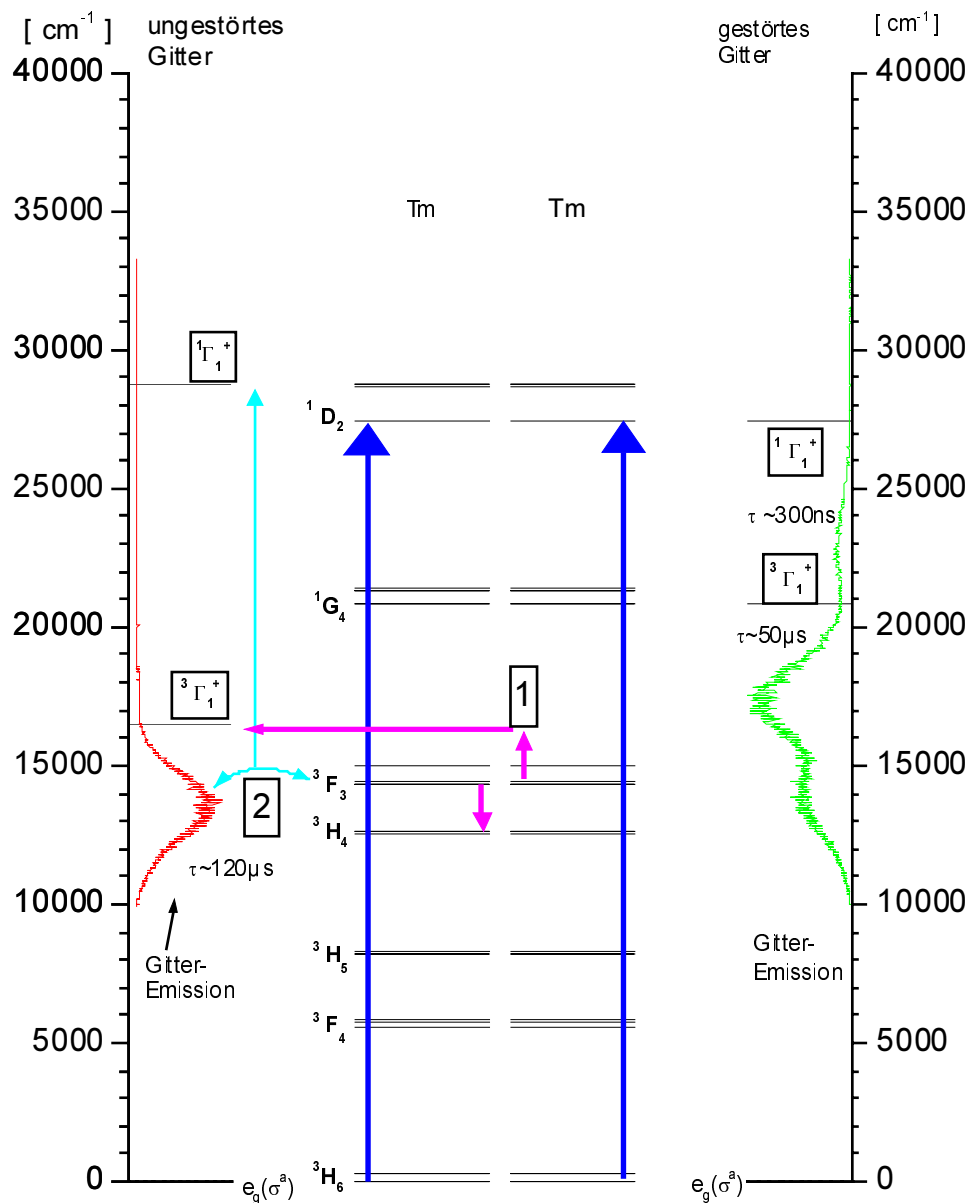


Abbildung 7.2.7.4 Zerfallsschema des Tm^{-3}F_3 und des Tm^{-3}H_4 unter Ankopplung an den $^3\Gamma_1$ -Zustand. Prozeß 1 beschreibt eine Kreuzrelaxation ($\text{Tm}^{-3}\text{F}_3; \text{Tm}^{-3}\text{F}_3 \leftrightarrow ^3\Gamma_1; \text{Tm}^{-3}\text{H}_4$). Prozeß 2 beschreibt den kooperativen Transfer zum $^1\Gamma_1$ Zustand.

Abbildung 7.2.7.4 zeigt die beiden Prozesse (1 & 2) zur Entleerung des Tm^{-3}F_3 - Niveaus und des Tm^{-3}H_4 -Niveaus mit $\tau \sim 120 \mu\text{s}$. Der Prozeß 1 beschreibt eine Kreuzrelaxation unter Beteiligung des Tm^{-3}F_3 und des Tm^{-3}H_4 . Prozeß 2 ist ein kooperativer Prozeß zwischen der roten Gitterfluoreszenz und dem Tm^{-3}F_3 oder dem Tm^{-3}H_4 .

In der Anfangs-Besetzung des Tm^{-3}H_4 kommt noch eine sehr schnelle Komponente mit $\tau < 0.01 \mu\text{s}$ hinzu. Diese sofortige Besetzung ist möglich, wenn man nicht nur das Tm^{-1}D_2 , sondern einen Mischzustand aus Tm^{-1}D_2 und Wirtsgitter anregt. Die Entmischung des Zustandes erlaubt einen reinen angeregten Gitterzustand (siehe Abschnitt 7.2.1) und ermöglicht dann diesen schnellen Transfer, der auch für die Besetzung des Ho^{-5}F_3 verant-

wortlich ist. Die instantane Besetzung des $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ Niveaus ist sonst nicht zu verstehen. Auch läßt der schnelle Transfer der Energie zum Ho bei dieser äußerst geringen Ho Konzentration und Anregung eines symm.Tm-Tm-Paares auf einen langreichweitigen Energietransferprozeß schließen.

Unterschiedlich zum vorangegangenen Abschnitt ist auch noch die erneute Besetzung des $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ und des $\text{Tm-}^3\text{H}_4$. Die Besetzungszeit beträgt nur noch $\sim 120\mu\text{s}$ für beide Niveaus. Da beide Niveaus im Bereich der roten Gitterfluoreszenz liegen und diese mit $\sim 120\mu\text{s}$ zerfällt, wird diese Besetzung der roten Gitterfluoreszenz zugeordnet. Zwar ist die rote Gitterfluoreszenz nicht sehr stark, doch ist auch der Beitrag dieser Besetzungszeit zum Gesamt-Dynamik-Verhalten nicht sehr groß. Die beiden Niveaus zerfallen dann mit ihrer Eigenlebensdauer (siehe Abbildung 7.2.7.1).

Die $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ -Fluoreszenz ist die einzige Ho-Fluoreszenz für diese Anregung, die sich deutlich vom Untergrund unterscheidet. Sie zeigt den folgenden Zerfall.

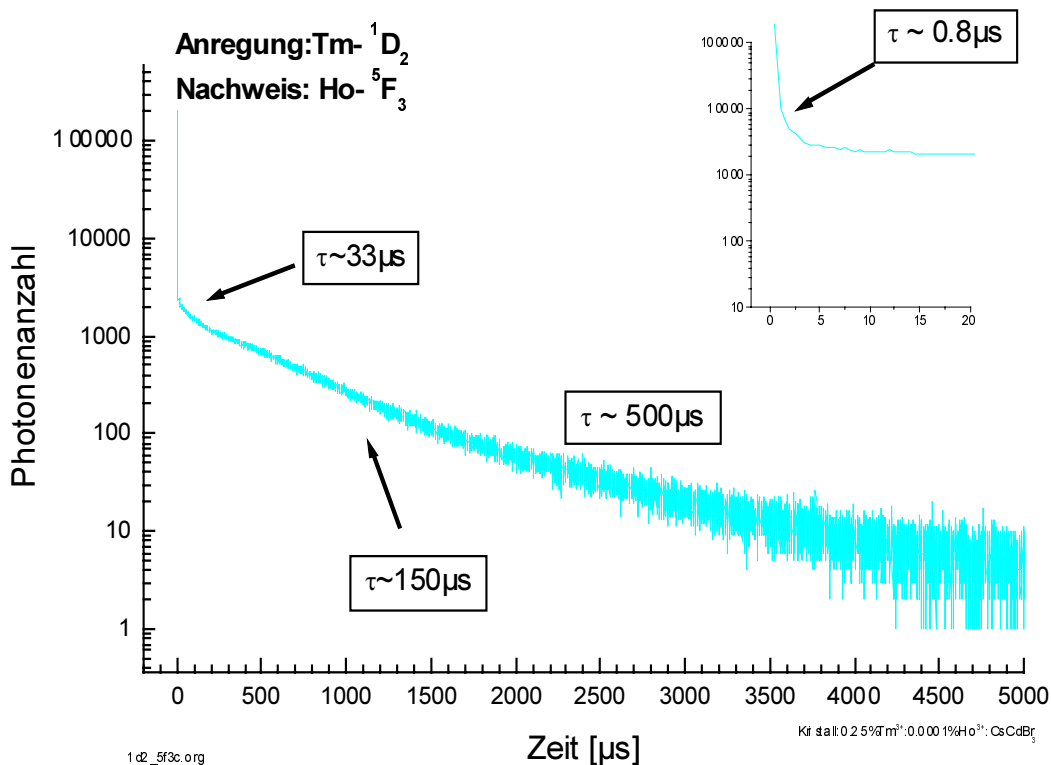


Abbildung 7.2.7.5 $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ -Fluoreszenz bei $\text{Tm-}^1\text{D}_2$ -Anregung. Auffällig ist die instantane Besetzung des Ho-Zustandes trotz Tm-Anregung.

Die instantane Besetzung des $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ wurde im vorletzten Absatz beschrieben. Der sich anschließende schnelle Zerfall mit $\tau=0.8\mu\text{s}$ und $\tau=33\mu\text{s}$ ist bislang unbekanntes Ursprungs. Der Zerfall mit $\tau=150\mu\text{s}$ legt den Schluß nahe, daß man eine Wechselwirkung mit der roten Gitterfluoreszenz hat. Doch wie diese geartet ist, darüber läßt sich nur spekulieren. Das $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ Niveau zerfällt mit der Eigenlebensdauer von $500\mu\text{s}$.

7.2.8 Tm-¹D₂-Anregung des 0.5%Tm³⁺:0.5%Ho³⁺:CsCdBr₃

Wie in Kapitel 5 ausgeführt wurde, erwartet man in diesem Kristall eine sehr große Anzahl gemischter Paarzentren. Da sich aber die gemischten Paarzentren energetisch nicht (zumindest nicht nachgewiesen) von reinen Zentren unterscheiden, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, daß man in den zeitaufgelösten Messungen Überlagerungen mehrerer Zentren mißt. Hinzu kommt die Auswirkung der hohen Ho-Konzentration auf die Energietransfermechanismen, die sich ja bereits in dem 0.25%Tm³⁺:0.0001%Ho³⁺:CsCdBr₃ gezeigt hat.

Die erste Auswirkung zeigt sich in dem dreifach exponentiellen Zerfall des Tm-¹D₂-Niveaus.

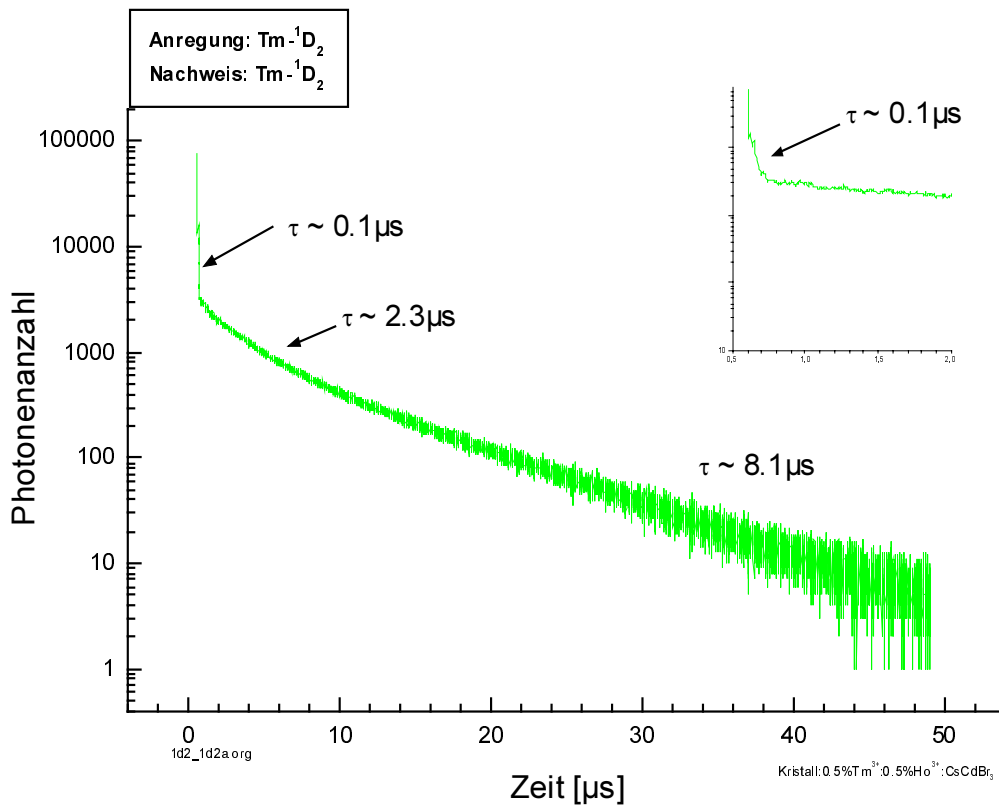


Abbildung 7.2.8.1 Tm-¹D₂-Zerfall bei Tm-¹D₂-Anregung

Die beiden Zerfälle mit $\tau=2.3\mu\text{s}$ und $\tau=8.1\mu\text{s}$ zeigen das gleiche Verhalten, das in den beiden vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurde. Neu ist der Zerfall mit $\tau=100\text{ns}$. Hierbei handelt es sich vermutlich um die Beobachtung eines SE-Gitter-Mischzustandes (siehe Abschnitt 7.2.1), der innerhalb von 100ns in einen reinen Gitterzustand bzw. einen reinen SE-Ion-Zustand „zerfallen“ ist. Auch die sehr schnellen Besetzungen der Ho-Niveaus werden auf die Anregung eines Mischzustandes aus dem Tm-¹D₂ und dem Wirtsgitter zurückgeführt. Abbildung 7.2.8.2 zeigt die Dynamik-Übersicht, die aus den Einzelmessungen zusammengestellt wurde.

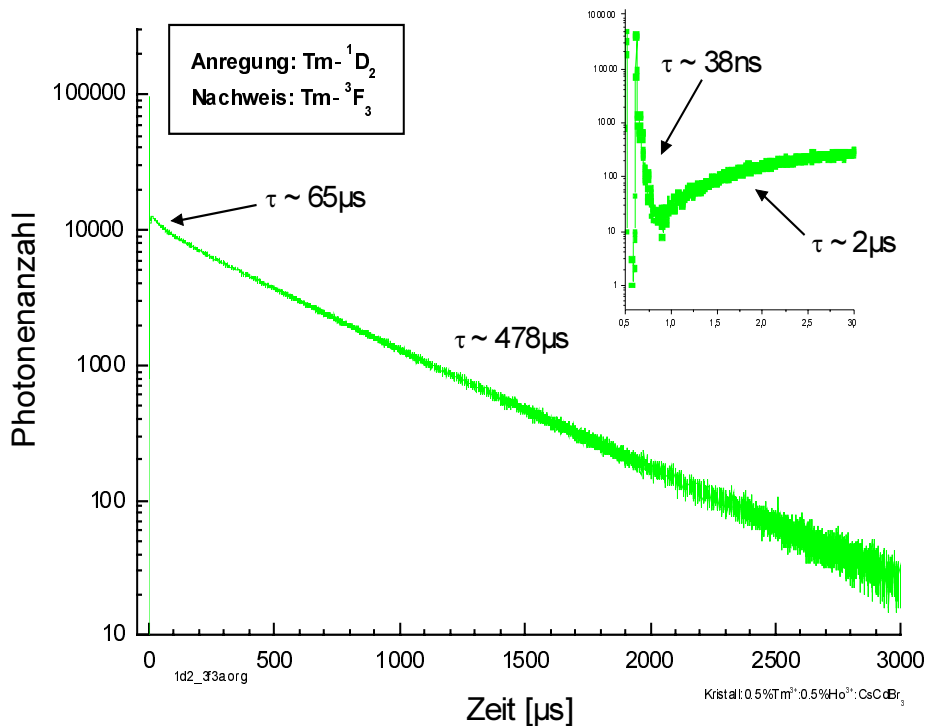


Abbildung 7.2.8.3 Tm^{-3}F_3 -Dynamik bei Tm^{-1}D_2 Anregung

Das Tm^{-3}H_4 ist innerhalb der Zeitaufösung besetzt. Der Transfermechanismus ist identisch mit der ersten Besetzung des Tm^{-3}F_3 . Der erste schnelle Zerfall ($\tau \sim 10 \mu\text{s}$) kann bislang nicht erklärt werden. Es folgt eine zweite Besetzung mit $\sim 130 \mu\text{s}$, die aus der roten Gitterfluoreszenz stammt. Der folgende Zerfall mit $\tau \sim 1100 \mu\text{s}$ ist etwas länger als die übliche Lebensdauer. Dies kann aber auch mathematisch begründet sein, da eine Summe von Exponentialfunktionen keine eindeutige Zerlegung gestattet. Die Überlagerung mehrerer Exponentialfunktionen insbesondere mit ähnlichen Zeitkonstanten lässt, wie schon geschildert, einige Variationen der Zerfallskonstanten zu. Der Langzeitzerfall mit $\tau \sim 22 \text{ms}$ wird wieder dem kristallimmanenten Reservoir (siehe Abschnitt 7.2.4) zugeordnet. Die Ho-Fluoreszenzen weisen alle einen mehrfach exponentiellen Zerfall auf und sind sehr komplex. Alle Ho-Fluoreszenzen weisen eine instantane Anfangsbesetzung auf, die oben beschrieben wurde.

Das Ho^{-3}H_5 liegt energetisch benachbart zum Tm^{-1}D_2 und zeigt ebenfalls einen dreifach-exponentiellen Zerfall mit Zerfallskonstanten in der Größenordnung des Tm^{-1}D_2 . Der Zerfall mit $\tau = 5.6 \mu\text{s}$ und $24 \mu\text{s}$ ist der Zerfall eines doppelt-angeregten Paares. Daß dies möglich ist, obwohl das Ho-Niveau nicht direkt angeregt wird, liegt an der empirisch gefundenen Tatsache, daß die Energie-Niveaus des Ho (siehe Kapitel 7.2.3) sehr günstig für einen Transfer mit dem Gitter liegen und deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit besetzt

sind. Der schnelle Anfangszerfall mit $\tau=60\text{ns}$ wird ebenfalls einem direkten Transfer an den $^1\Gamma_1$ -Zustand zugeordnet.

Das $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ zeigt nach einem unbekanntem schnellen Anfangszerfall mit $\tau\sim 800\text{ns}$ den Eigenzerfall mit $\tau=537\mu\text{s}$.

Die schnelle Anfangsdynamik ist auch im $\text{Ho-}^5\text{S}_2$ zu beobachten. Da sie auch für alle tieferliegenden Energieniveaus des Ho auftritt und ähnlich verläuft, wird sie ab hier nicht mehr explizit erwähnt. Es folgt eine Besetzung aus dem $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ über einen Transfer an den $^3\Gamma_1$ -Zustand des ungestörten Gitters und einem Rücktransfer an das $\text{Ho-}^5\text{S}_2$ -Niveau mit $\tau=481\mu\text{s}$. Es sind auch mehrere Kreuzrelaxationsprozesse innerhalb der SE energetisch möglich. Doch hier alle aufzuführen ist nicht sinnvoll und führt auch nicht zu weiteren Erkenntnissen. Das $\text{Ho-}^5\text{S}_2$ Niveau zerfällt mit der Eigenlebensdauer von $\sim 1600\mu\text{s}$.

Die erneute Besetzung des $\text{Ho-}^5\text{F}_5$ weist zwei Zeitkonstanten auf, die auf eine Besetzung aus dem $\text{Ho-}^3\text{H}_5$ Niveau ($\tau=29\mu\text{s}$) und aus dem $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ Niveau ($\tau=278\mu\text{s}$) hindeuten. Der Besetzung aus dem $\text{Ho-}^3\text{H}_5$ kann folgende Kreuzrelaxation zugeordnet werden ($\text{Ho-}^3\text{H}_5$; $\text{Ho-}^5\text{I}_8$) \Leftrightarrow ($\text{Ho-}^5\text{I}_5$; $\text{Ho-}^5\text{F}_5$). Die Besetzung aus dem $\text{Tm-}^1\text{G}_4$, gerade in einem gemischten Paar, ist über die Kreuzrelaxation ($\text{Tm-}^1\text{G}_4$; $\text{Ho-}^5\text{I}_8$) \Leftrightarrow ($\text{Tm-}^3\text{F}_4$; $\text{Ho-}^5\text{F}_5$) denkbar. Es schließt sich ein Zerfall mit $\tau=700\mu\text{s}$ und $\tau=1400\mu\text{s}$ an. Welche der beiden Lebensdauern die Eigenlebensdauer ist und welcher Zerfall der anderen Lebensdauer zugeordnet werden kann, läßt sich nicht sagen, da nicht ausreichend Daten über das $\text{Ho-}^5\text{F}_5$ zur Verfügung stehen.

Das $\text{Ho-}^5\text{I}_4$ weist am Anfang einen Zerfall auf, der dem $\text{Tm-}^1\text{D}_2$ Zerfall entspricht. Dies ist möglich, da der beobachtete Übergang $\text{Tm-}^1\text{D}_2 \rightarrow \text{Tm-}^3\text{F}_3$ energetisch mit dem Übergang $\text{Ho-}^5\text{I}_4 \rightarrow \text{Ho-}^5\text{I}_8$ überlappt. Die sich anschließende Besetzung des Niveaus mit $\tau=265\mu\text{s}$ erfolgt über eine Kreuzrelaxation aus dem $\text{Tm-}^1\text{G}_4$: ($\text{Tm-}^1\text{G}_4$; $\text{Ho-}^5\text{I}_8$) \Leftrightarrow ($\text{Tm-}^3\text{H}_5$; $\text{Ho-}^5\text{I}_4$). Das ist in einem gemischten Paar durchaus möglich. Der Zerfall mit $\tau=150\mu\text{s}$ ist in der Messung nicht deutlich zu sehen. Es kann sich hierbei um einen Prozeß zusammen mit der roten Gitterfluoreszenz handeln. Der Zerfall mit $\sim 22\text{ms}$ wird der Nachbesetzung aus dem unbekanntem langlebigen Reservoir zugeschrieben.

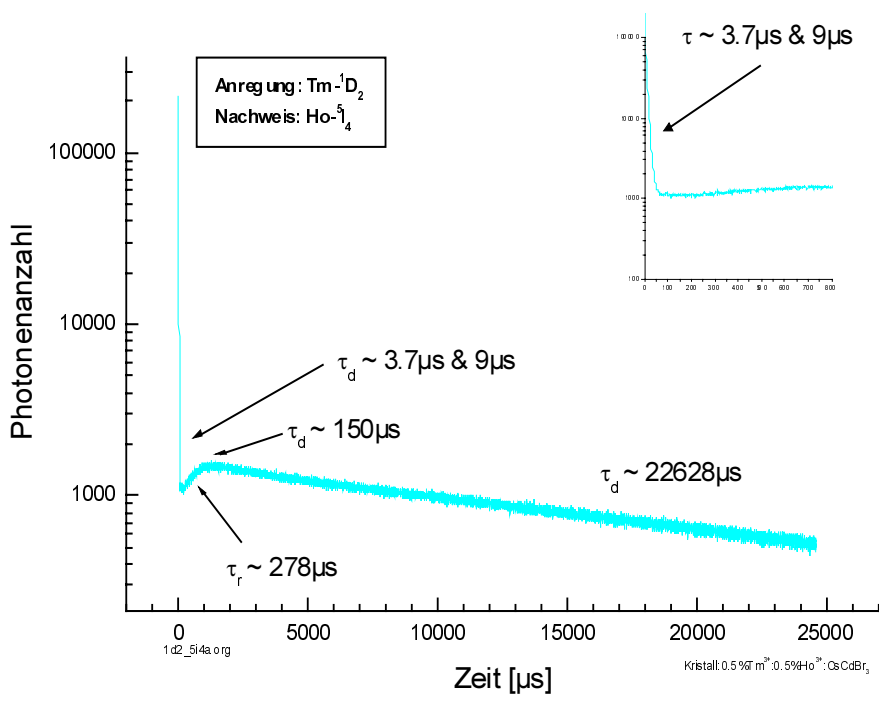


Abbildung 7.2.8.4 $Ho^{-5}I_4$ -Zerfall für $Tm^{-1}D_2$ -Anregung

7.2.9 Anregung bei 28958.8cm^{-1} im $0.5\%\text{Tm}^{3+}:0.5\%\text{Ho}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$

Die Anregung in diesen Zustand bei 28958.8cm^{-1} (siehe Kapitel 7.2.4) ist zumindest keine Anregung in einen SE-Zustand. Es handelt sich wahrscheinlich um einen noch nicht identifizierten Gitter- oder Gitter-SE-Zustand. Diese Anregung ruft überwiegend Ho-Fluoreszenz hervor.

Wie im vorherigen Abschnitt werden die Ho-Niveaus über das Gitter sehr schnell besetzt. Die Dynamik-Übersicht zeigt die zugehörigen Zerfallskonstanten.

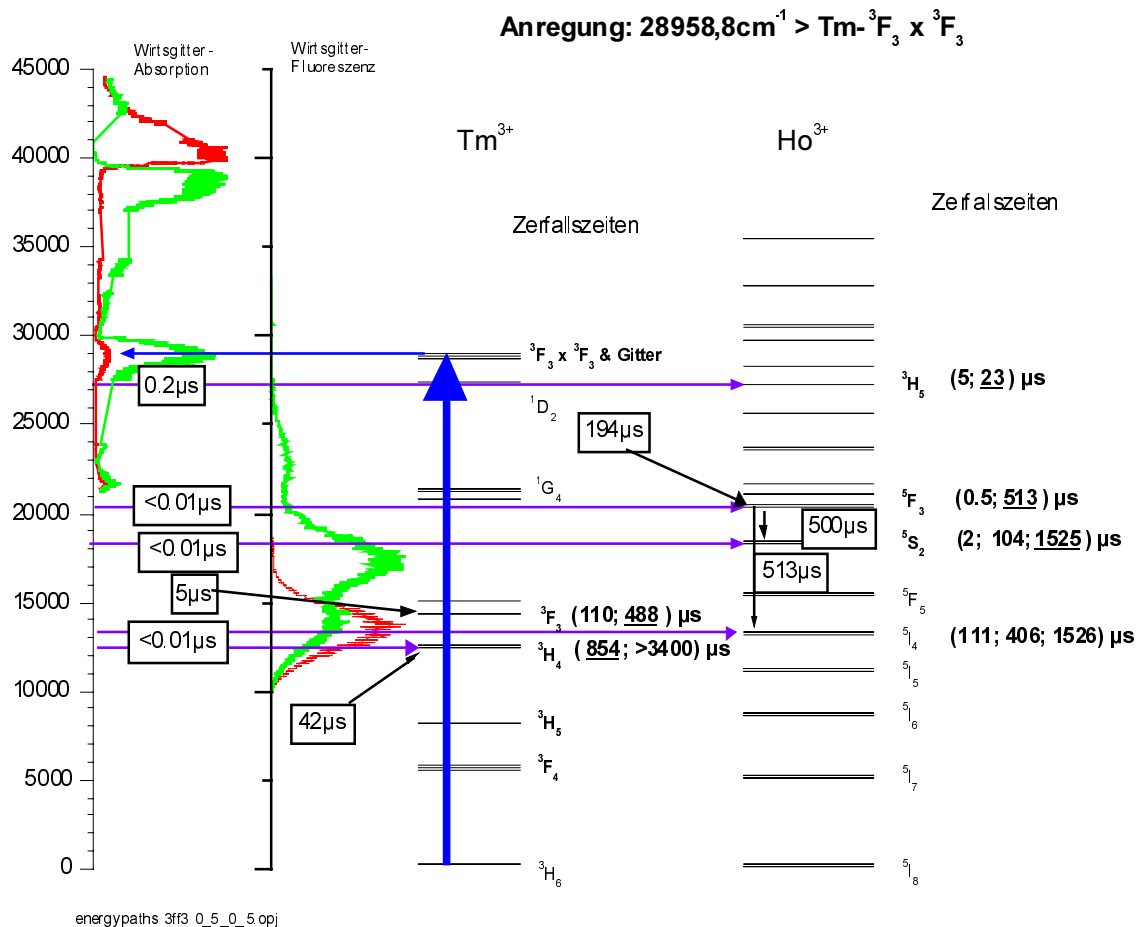


Abbildung 7.2.9.1 Übersicht der Fluoreszenz für eine Gitteranregung bei 28958.8cm^{-1} im $0.5\%\text{Tm}^{3+}:0.5\%\text{Ho}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$

Das höchste strahlende Ho-Niveau für diese Anregung, das Ho^{3+}H_5 , zerfällt mit dem bekannten doppelt-exponentiellen Zerfall. Der zugrunde liegende Zerfallsprozess ist der des einfach und doppelt-angeregten Zustands, der seine Energie an die Gitterabsorption bei $\sim 54000\text{cm}^{-1}$ abgibt (siehe Abschnitt 7.2.6). Das energetisch benachbarte Tm^{3+}D_2 -Niveau zeigt keine Fluoreszenz!

Die Dynamik des Ho^{3+}F_3 weist den ungeklärten schnellen Anfangszerfall auf. Es folgt eine langsame Besetzung mit $\tau=194\mu\text{s}$ unbekannter Herkunft und der Eigenzerfall mit $\tau=513\mu\text{s}$.

Auf den schnellen Anfangsprozess des $\text{Ho-}^5\text{S}_2$, zu dessen „Ausläufer“ (siehe **Abbildung 7.2.9.2**) der Zerfall mit $104\mu\text{s}$ gehört, folgt eine Besetzung aus dem $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ mit $\tau=500\mu\text{s}$ über den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Weg. Dieser Besetzung folgt der Eigenzerfall des $\text{Ho-}^5\text{S}_2$ mit $\tau=1525\mu\text{s}$. Die Zerfallszeit mit $\tau=104\mu\text{s}$ kann aus einem kooperativen Prozeß mit der roten Gitterfluoreszenz stammen.

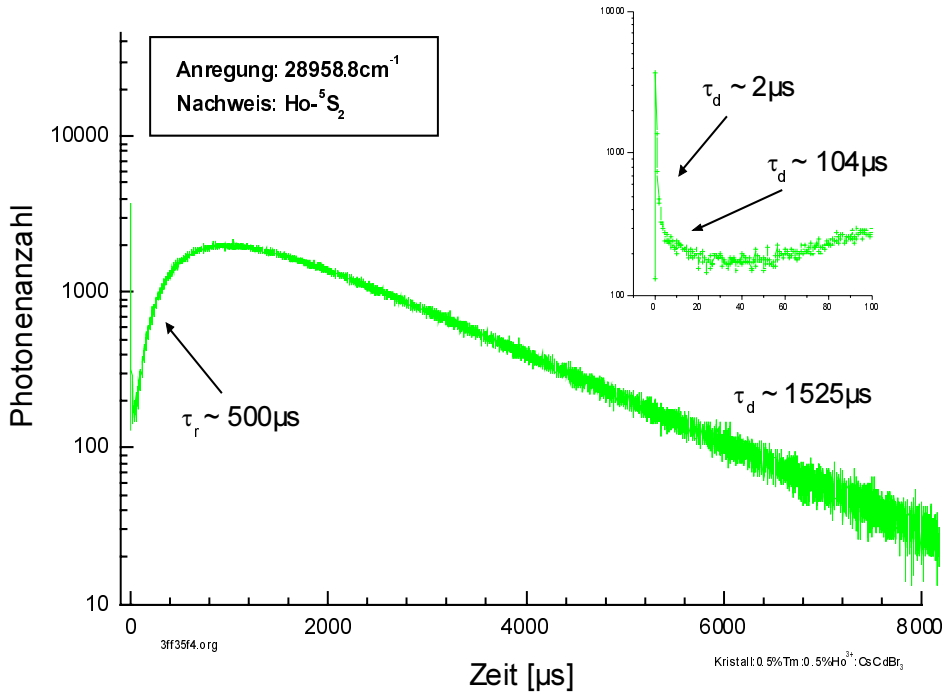


Abbildung 7.2.9.2 $\text{Ho-}^5\text{S}_2$ -Zerfall für Anregung des Gitters bei 28958.8cm^{-1}

Der Fütterungsprozeß im $\text{Ho-}^5\text{I}_4$ ist nicht beobachtet worden.

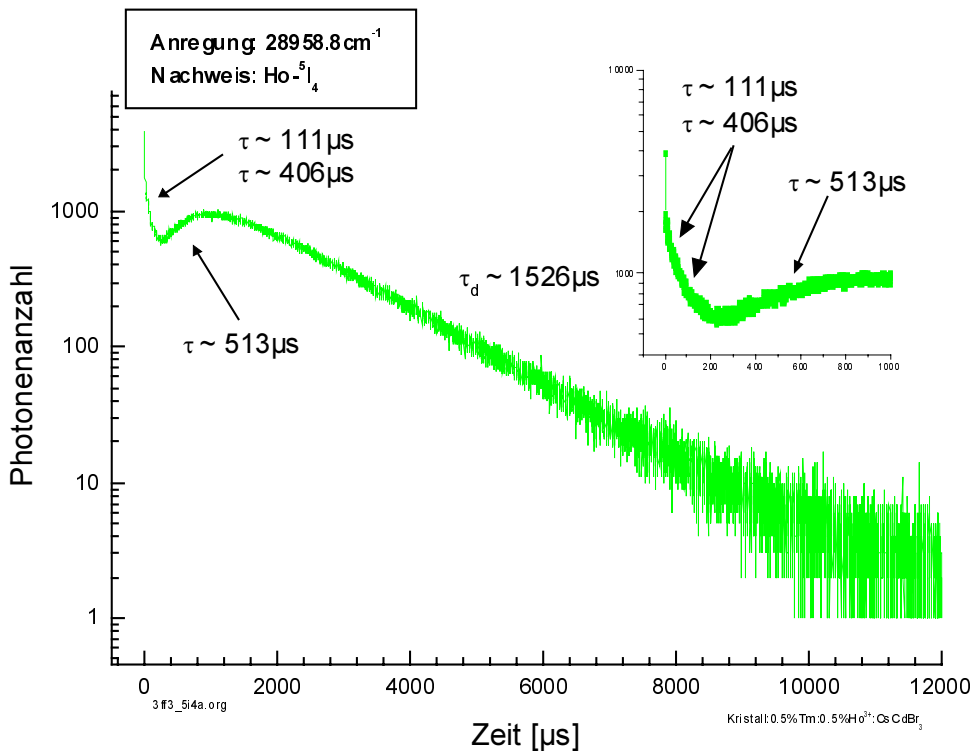


Abbildung 7.2.9.3 Dynamik der $\text{Ho-}^5\text{I}_4$ -Fluoreszenz

Für das Ho^{-5}I_4 in **Abbildung 7.2.9.3** ist sofort der Zerfall mit $\tau=111\mu\text{s}$ zu beobachten. Wahrscheinlich handelt es sich hier um einen kooperativen Prozeß mit der roten Gitterfluoreszenz, wie er in Abschnitt 7.2.7 beschrieben wurde. Der Zerfall mit $\tau=406\mu\text{s}$ ist unbekanntes Ursprungs. Die zweite Besetzung mit $\tau=513\mu\text{s}$ scheint auch aus dem Ho^{-5}F_3 zu kommen. Ein passender Kreuzrelaxationsprozeß innerhalb des Ho existiert aber nicht. Eine Besetzung über das Gitter durch einen Transfer an den $^3\Gamma_1$ -Zustand des gestörten Oktaeders und einen Rücktransfer an das Ho^{-5}I_4 ist möglich. Das Niveau zerfällt dann mit $\tau\sim 1526\mu\text{s}$. Das ist langsamer als der Eigenzerfall mit $\sim 800\mu\text{s}$ und deutet auf die Ankopplung an ein weiteres kristallimmanentes Reservoir hin. Denkbar ist aber auch eine langsame Besetzung aus dem Ho^{-5}S_2 über die Kreuzrelaxation ($\text{Ho}^{-5}\text{S}_2; \text{Ho}^{-5}\text{I}_8$) \Leftrightarrow ($\text{Ho}^{-5}\text{I}_7; \text{Ho}^{-5}\text{I}_4$). Damit wäre auch die Übereinstimmung der Langzeiterfallskonstanten verständlich.

Die beiden einzigen fluoreszierenden Niveaus des Tm sind das Tm^{-3}F_3 und das Tm^{-3}H_4 . Der Anstieg des Tm^{-3}F_3 mit $\tau=5\mu\text{s}$ entspricht dem kürzeren Zerfall des Ho^{-3}H_5 . Da es sich beim Ho^{-3}H_5 -Zerfall vermutlich auch um den Zerfall eines doppelt-angeregten Zustands handelt, der seine Energie an das Gitter transferiert, wird das Tm^{-3}F_3 vermutlich durch den gleichen Prozeß aus dem Gitter besetzt wie im Falle der Tm^{-1}D_2 Anregung. Der sich anschließende Zerfall mit $110\mu\text{s}$ und $488\mu\text{s}$ wurde bereits in Abschnitt 7.2.7 besprochen. Beim Tm^{-3}H_4 wurde die nachstehende Dynamik beobachtet.

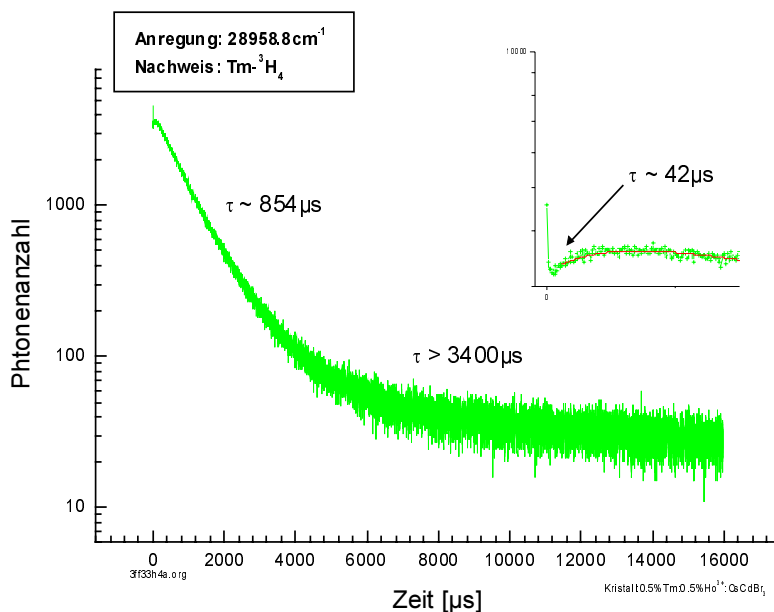


Abbildung 7.2.9.4 Tm^{-3}H_4 -Dynamik.

In der Ausschnittsvergrößerung in **Abbildung 7.2.9.4** ist zu sehen, daß die schnelle Anfangsbesetzung zwar vorhanden ist, auf Grund der geringen Anzahl an Meßpunkten

jedoch keine näheren Aussagen getroffen werden können. Vermutlich erfolgt die Anfangsbesetzung wie in Abschnitt 7.2.7 beschrieben. Die erneute Besetzung mit $\tau=42\mu\text{s}$ ist unklar. Es könnte sich um eine Besetzung aus der grünen Gitterfluoreszenz handeln, jedoch befindet sich das $\text{Tm-}^3\text{H}_4$ an der niederenergetischen Flanke der Fluoreszenz und es wäre nicht verständlich, warum das $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ nicht auf demselben Weg besetzt werden sollte. Auch eine Sekundärbesetzung aus dem Ho ist nicht zuzuordnen, da kein Ho-Niveau diese Zeit aufweist. Der wesentliche Zerfall mit $854\mu\text{s}$ ist der Eigenzerfall des $\text{Tm-}^3\text{H}_4$ Niveaus. Der Langzeiterfall mit $\tau\sim 3400\mu\text{s}$ ist schwer zu bestimmen, da das Signal eine sehr hohe Untergrundzählrate hat.

Literatur

¹ B.Leu, priv. Komm.

² J.Neukum, Dissertation 1995, TU Darmstadt