

Anhang 1 Quantenhochkonversion

Quantenhochkonversion wurde in Tm, Tm-Ho und Ho dotiertem CsCdBr₃ sowohl bei Anregung des Tm-³F₃ Niveaus als auch bei Anregung des Ho-⁵F₄ Niveaus und des Ho-⁵F₃ Niveaus gefunden. Abschnitt 1.1. behandelt die Quantenhochkonversion bei Tm-³F₃ Anregung. Abschnitt 1.2 zeigt die Ergebnisse der zeitaufgelösten Fluoreszenzdynamikmessungen der Quantenhochkonversion bei Anregung des Ho-⁵F₄ Niveaus und des Ho-⁵F₃ Niveaus.

1.1 Quantenhochkonversion bei Anregung des Tm-³F₃

Die Fluoreszenzdynamik-Untersuchungen bei Anregung der Quantenhochkonversion zeigen eine deutlich andere Zerfallscharakteristik als bislang für die Kristalle in Kapitel 7.2. ermittelt wurde. Die Resultate der zeitaufgelösten Messungen zeigen teilweise andere Zeitkonstanten und die in Kapitel 7.2 vorgestellten Transferwege werden hier nicht wiedergefunden. Da mit den bisherigen Messungen und theoretischen Analysen die Meßergebnisse nicht zu verstehen sind, sollen hier nur die Meßergebnisse in graphischer Übersicht gezeigt werden. Auch werden hier noch einmal alle die Quantenhochkonversion betreffenden Informationen stichpunktartig aufgeführt:

1. Quantenhochkonversion für Tm-Anregung ist **nur** bei Anregung des Tm-³H₆ ⇒ Tm-³F₃ Überganges bei 14373cm⁻¹ (Γ₃) zu beobachten.
2. Das angeregte Zentrum ist ein symmetrisches Tm-Tm-Paarzentrum mit C_{3v}-Symmetrie. (Belegt durch Symmetrie-Analyse¹, EPR-Messungen² und Kristallfeld-Berechnungen³)
3. Es wird keine Quantenhochkonversion bei Anregung des Einzelionenzentrums oder des SE³⁺-V_{Cd}-Cd-SE³⁺-Zentrums beobachtet.
4. Quantenhochkonversion für Tm-Anregung wurde nur in Kristallen mit Ho-Beimischung beobachtet.
5. Die Anti-Stokesfluoreszenz des Ho ist bei einem Mischungsverhältnis Tm:Ho von 1:1 bis zu einem Tm:Ho Verhältnis von 2500:1 intensiver als die Antistokes-Fluoreszenz des Tm (siehe auch Kapitel 6).
6. Es wird keine Tm-¹D₂-Fluoreszenz bei Anregung des Tm-³F₃ beobachtet.
7. Die beobachteten Langzeitlebensdauern sind nur bei Anregung der Hochkonversion zu finden. Eine Ausnahme stellt die Tm-³H₄ / Ho-⁵I₄ Langzeitlebensdauer von ~22ms dar.

8. Anregung des $\text{Pr}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ bei $\sim 51800\text{cm}^{-1}$ zeigt eine Lebensdauer von $\sim 5\text{ms}^{(4)}$ für breitbandige Fluoreszenz im Roten (16900cm^{-1} - 14380cm^{-1}).
9. Anregung des $\text{Pr}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ mit einer gepulsten Röntgenquelle führt zu einer Gesamtfluoreszenz des CsCdBr_3 von $\sim 5.9\text{ms}^4$.
10. Eine direkte Anregung des $\text{Tm}^{-3}\text{F}_3 \times {}^3\text{F}_3$ -Niveaus mit frequenzverdoppeltem Laser zeigt keine Tm^{-1}G_4 -Fluoreszenz und die Dynamik der Ho-Fluoreszenz unterscheidet sich deutlich.

0.25%Tm³⁺:0.0001%Ho³⁺:CsCdBr₃

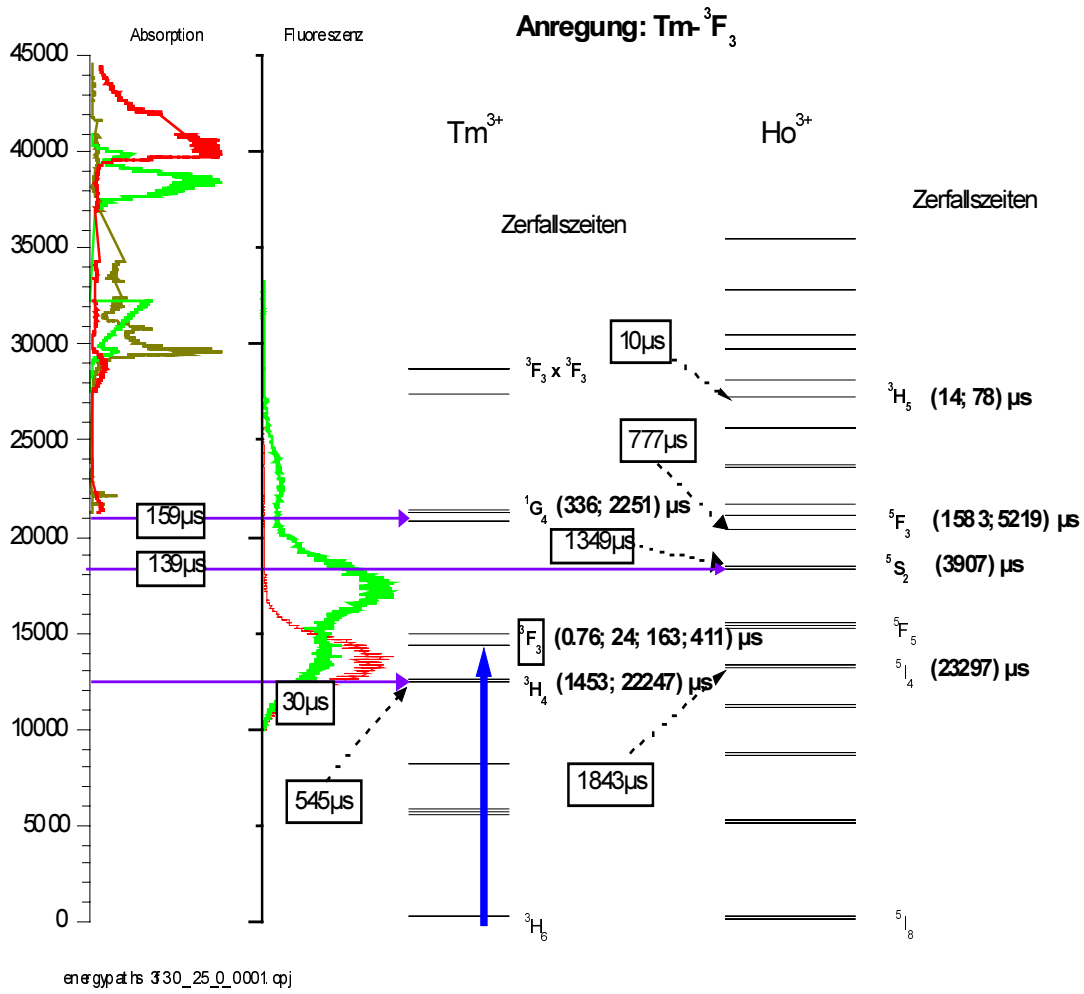


Abbildung 1.1.1 Quantenhochkonversion bei Anregung des Tm-³F₃ in 0.25%Tm³⁺ 0.0001%Ho³⁺:-CsCdBr₃

Wie aus Abbildung 1.1.1 zu sehen ist, unterscheidet sich die Fluoreszenz-Dynamik des $0.25\%Tm^{3+}:0.0001\%Ho^{3+}:CsCdBr_3$ unter $Tm^{-3}F_3$ -Anregung deutlich von der $Tm^{-1}D_2$ und $Tm^{-1}G_4$ Anregung desselben. Die Besetzung des $Tm^{-1}G_4$ Niveaus erfolgt vermutlich über den doppelt-angeregten $Tm^{-3}F_3 \times ^3F_3$ Paar-Zustand. Jedoch muß hierbei die Kopplung der SE-Ionen unter-einander oder / und mit dem Gitter eine andere sein, als bei direkter Anregung des Paarzustandes. Letztere Anregung führt zu keiner $Tm^{-1}G_4$ Fluoreszenz. Auch ist die Zerfallsdynamik der beteiligten Tm- und Ho-Niveaus deutlich verschieden. Nun handelt es sich bei direkter Anregung des $Tm^{-3}F_3 \times ^3F_3$ -Paarzustandes um kooperative Absorption der beteiligten Niveaus, also eine direkte Kopplung der SE-Ionen. Im Falle der Quantenhochkonversion ist jedoch eine indirekte Kopplung über den leeren Brom-Oktaeder denkbar. Inwieweit es sich hierbei um eine Art Superaustausch handelt, ist nicht geklärt. Der Brom-Oktaeder zwischen den beiden SE-Ionen ist deutlich stärker entlang der c-Achse zusammengedrückt ($\sim 11.5\%$ mehr) als in regulärem Fall (siehe Kapitel 5). Hinzu kommt, daß auch die beiden SE-Ionen zur Mitte des Zentrums gezogen werden. Somit erhöht sich der Überlapp der Wellenfunktionen der Brom-Elektronen sowohl untereinander als auch mit den Elektronen der SE-Ionen. Damit ist eine deutlich stärkere Ankopplung des Br-Oktaeders an die SE-Ionen vorstellbar und über diesen stark gestörten Br-Oktaeder auch eine stärkere Ankopplung an die umgebenden gestörten und ungestörten $[CdBr_6]^{4-}$ Oktaeder. Das Gitter ist damit direkt am Hochkonversionsprozess beteiligt. Die Notwendigkeit eines symmetrischen Paarplatzes für die Hochkonversion ließe sich so deuten. Offen bliebe jedoch, warum nicht alle Niveaus zur Quantenhochkonversion führen, deren doppelte Energie in einem Absorptionsband des Wirtskristalles liegt.

Das $Tm^{-1}G_4$ wird nur „langsam“ mit $\tau=159\mu s$ besetzt. Diese Zeitkonstante liegt in der Größenordnung der Lebensdauer des Triplett-Zustandes des ungestörten $[CdBr_6]^{4-}$ -Oktaeders und entspricht einer Zerfallskonstante des $Tm^{-3}F_3$ -Niveaus. Die Besetzung des $Tm^{-1}G_4$ erfolgt über das Gitter aus dem $^3F_3 \times ^3F_3$ -Paarzustand. Eine Kreuzrelaxation aus dem $Tm^{-3}F_3$ -Niveau zum $Tm^{-1}G_4$ -Niveau müßte über den Prozeß $(Tm^{-3}F_3; Tm^{-3}F_3) \Leftrightarrow (Tm^{-3}H_5; Tm^{-1}G_4)$ laufen und ist ebenfalls denkbar. Der erste Zerfall mit $\tau=336\mu s$ entspricht der Lebensdauer des Zustandes (Vergleich mit $Tm^{-1}D_2$ und $Tm^{-1}G_4$ Anregung). Der Langzeiterfall von $\tau=2251\mu s$ ist nur bei Quantenhochkonversion zu beobachten. Da vergleichbare lange Zerfallszeiten (1.5ms-6ms) für diese Anregung auch für andere Niveaus des Tm und des Ho gemessen wurden, müssen diese Niveaus mit unterschiedlicher Ankopplung aus einem entsprechend langlebigen Reservoir gefüttert werden. Wie am Anfang dieses Kapitels unter Punkt 8 und 9 sowie in Abschnitt 7.2 erwähnt, wurde ein breites Fluoreszenzband bei UV und Röntgenanregung mit einer Lebensdauer bis zu 6ms nachgewiesen⁴. Mit einer optischen Anregung bis

zu 40000 cm^{-1} konnte es noch nicht bestätigt werden. Die Existenz eines solchen intrinsischen Reservoirs ist damit zwar erwiesen, die Herkunft oder Zuordnung zu Kristallzuständen ist aber noch ungeklärt, entsprechend auch eine Ankopplung an die SE.

Das angeregte Tm^{-3}F_3 -Niveau zeigt einen vierfach-exponentiellen Zerfall. Ein sehr schneller Zerfall von $\tau=760\text{ns}$ deutet auf einen effizienten Energietransfer hin. Der sich anschließende Zerfall mit $\tau=24\mu\text{s}$ findet sich in der schnellen Besetzung des Tm^{-3}H_4 -Niveaus wieder. Eine Aussage über den Transferkanal läßt sich nicht treffen. Die Energiedifferenz von $>2000\text{cm}^{-1}$ läßt lediglich den Schluß zu, daß eine Multiphononenrelaxation sehr unwahrscheinlich ist. Der dritte Zerfall mit $\tau=163\mu\text{s}$ ist etwas langsamer als die Lebensdauer der Triplet-Fluoreszenz des ungestörten $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ Oktaeders. Die Ähnlichkeit der Lebensdauern legt einen Transfer an den Tripletzustand des ungestörten Oktaeders nahe. Dieser liegt jedoch bei 16500cm^{-1} . Die Besetzung ist über eine Kreuzrelaxation $(\text{Tm}^{-3}\text{F}_3; \text{Tm}^{-3}\text{F}_3) \Leftrightarrow (\text{Tm}^{-3}\text{H}_4; \Gamma^3)$ denkbar (siehe auch Abschnitt 7.2). Der vierte Zerfall mit $\tau=411\mu\text{s}$ stellt vermutlich die Lebensdauer dar.

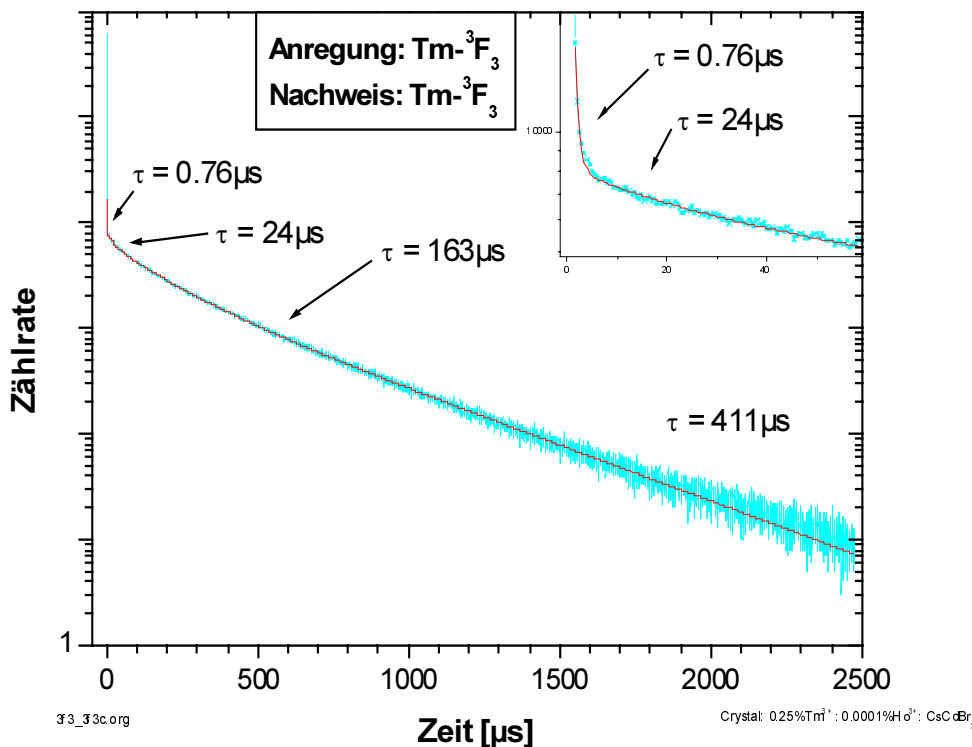


Abbildung 1.1.2 Zerfallsdynamik des Tm^{-3}F_3 in in $0.25\%\text{Tm}^{3+} 0.0001\%\text{Ho}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ bei Hochkonversionsanregung

Der schnellen Besetzung des Tm^{-3}H_4 mit $\tau=30\mu\text{s}$ (vermutlich aus dem Tm^{-3}F_3 über das Gitter) schließt sich eine langsamere Besetzung mit $\tau=545\mu\text{s}$ an. Diese Zeitkonstante läßt sich nicht mit der bekannten Lebensdauer des Niveaus, $\tau\sim 800\mu\text{s}$ in kodotierten Kristallen bei Anregung höherer Zustände, korrelieren. Auch kein anderes Niveau zeigt diese Zeitkonstante.

Der erste Zerfall mit $\tau=1453\mu\text{s}$ ist deutlich langsamer als der Eigenzerfall und deutet auf Ankopplung an ein langlebiges Reservoir hin (s.o.). Eine Zeitkonstante ähnlicher Größe läßt sich auch im Anstieg zweier Ho-Niveaus finden, sowie im Zerfall des $\text{Ho-}^5\text{F}_3$. Der Langzeiterfall mit $\tau=22.2\text{ms}$ spiegelt die „Fütterung“ aus einem langlebigen Reservoir wieder.

Das $\text{Ho-}^3\text{H}_5$ wird mit einer Transferrate von $100000/\text{s}$ ($\tau=10\mu\text{s}$) besetzt. Es zerfällt dann mit $\tau=14\mu\text{s}$ und $\tau=78\mu\text{s}$. Alle drei Zeitkonstanten stimmen lediglich in der Größenordnung mit dem bekannten Zerfall von $\tau=5.9\mu\text{s}$ und $\tau=24\mu\text{s}$ überein.

Mit $\tau=777\mu\text{s}$ wird das $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ besetzt. Auch diese Zeitkonstante ist bislang nicht gemessen worden und läßt sich keinem anderen Niveau zuordnen. Sie ist jedoch für alle drei Tm-Ho-kodierten Kristalle bei Hochkonversionsanregung ähnlich. Der zugrunde liegende Prozeß kann daher in allen drei Kristallen prinzipiell ähnlich sein.

1%Tm³⁺:0.1%Ho³⁺:CsCdBr₃

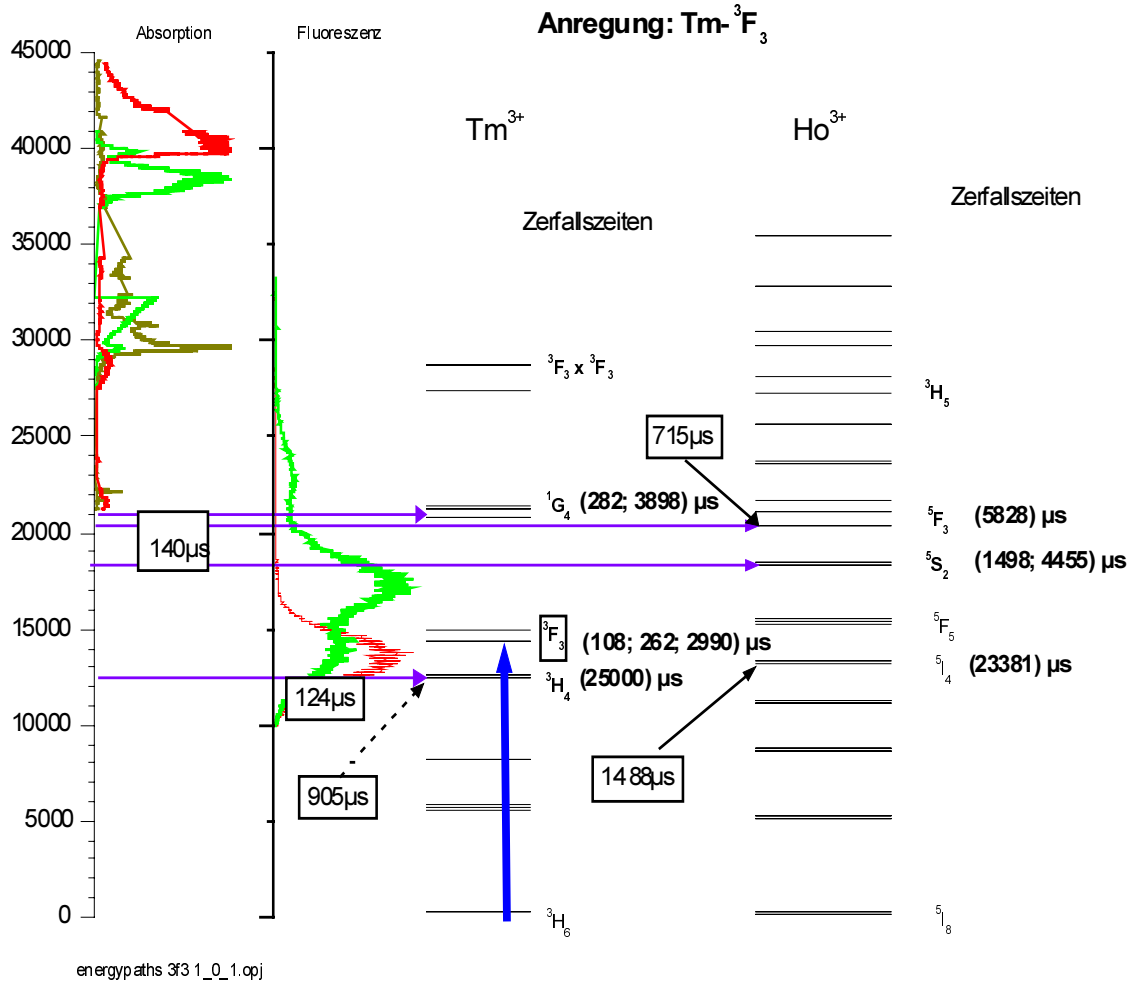


Abbildung 1.1.3 Quantenhochkonversion bei Anregung des Tm-³F₃-Niveaus

0.5%Tm³⁺:0.5%Ho³⁺:CsCdBr₃

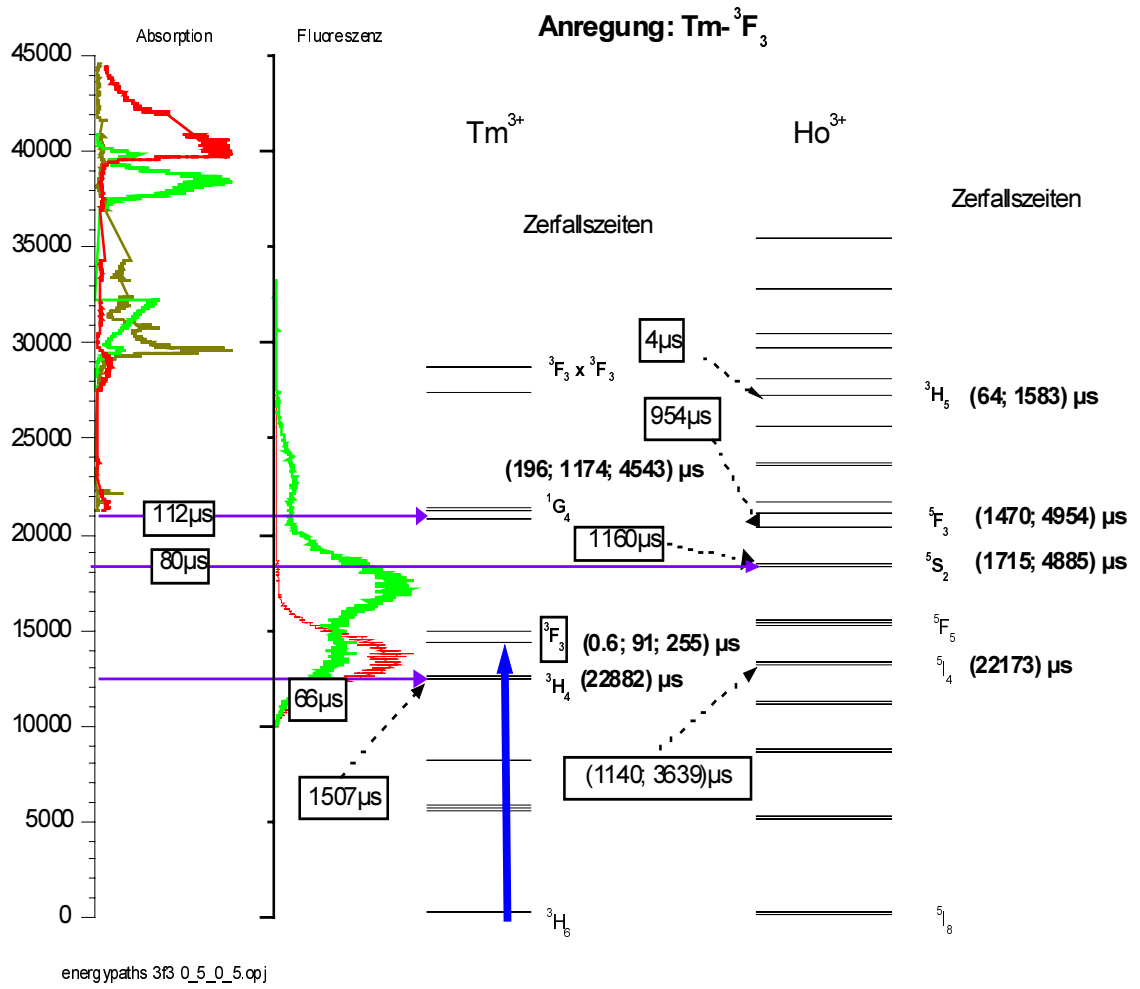


Abbildung 1.1.4 Quantenhochkonversion bei Anregung des Tm-³F₃-Niveaus

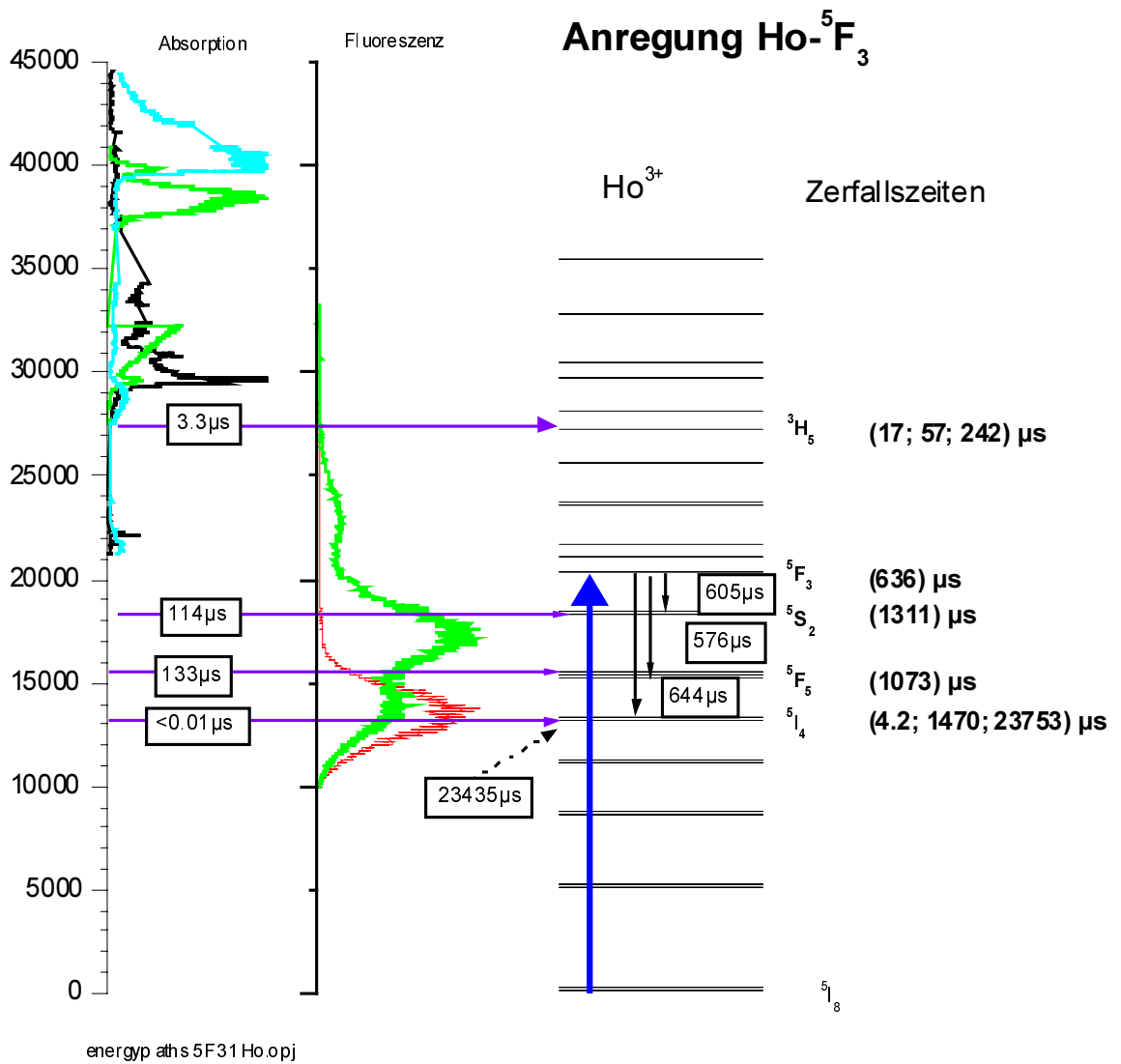


Abbildung 1.1.5 Ho-⁵F₃-Anregung in einem rein Ho dotierten Kristall

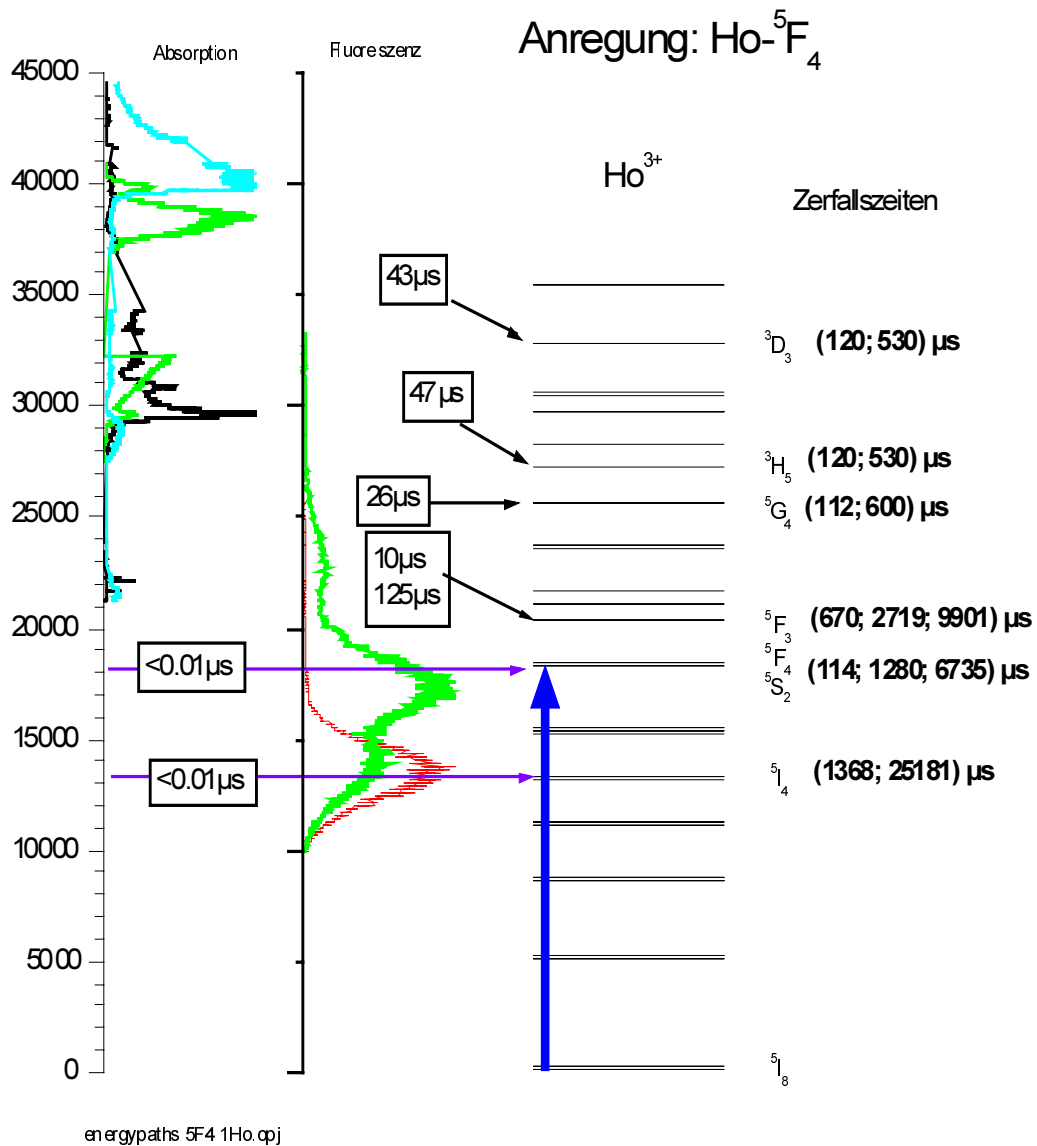


Abbildung 1.1.6 Quantenhochkonversion bei Ho- 5F_4 -Anregung eines rein Ho dotierten Kristalles

Literatur

¹ M.Lange, Diplomarbeit 1994, TU Darmstadt

² V.F.Tarasov, G.S. Shakarov, B.Z. Malkin, A.I. Iskhakova, J. Heber, M. Altwein, JETP Lett. Vol.65, No.7, 10 April 1997

³ Heber, J., Lange, M., Altwein, M., Malkin, B.Z., Rodionova, M.P., J. of Alloys and Comp., 275-277, (3998), pp181-185

⁴ J.Neukum, Dissertation 1995, TU-Darmstadt