

6 Experimentelle Ergebnisse

Die Präsentation der Meßergebnisse gliedert sich in vier Teile. Zunächst wird dargelegt, wie die in Kapitel 5 gezeigten SE-Zentren identifiziert wurden. Dann wird eine Übersicht über die Fluoreszenzmessungen gezeigt und erste prinzipielle Aussagen werden getroffen. Im zweiten Teil werden die Anregungsspektren und eine schematische Darstellung der zugehörigen Fluoreszenzübergänge dargestellt. Im dritten Teil werden die Eigenlebensdauern der beteiligten Energieniveaus, soweit möglich, ermittelt. Dies erweist sich aufgrund der komplexen Energietransfermechanismen, an denen die schnellen kristallimmanenten Prozesse wesentlich beteiligt sind (siehe Kapitel 4 und Abschnitt 7.2.), als recht problematisch. Im vierten Teil (Kapitel 7) werden die Energietransfermechanismen der Stokes-Fluoreszenzen beschrieben.

6.1 Übersicht

Zunächst muß gezeigt werden, anhand welcher Fluoreszenzübergänge und Anregungslinien die drei Hauptzentren, die im CsCdBr₃ identifiziert worden sind,¹ (siehe Kapitel 5) eindeutig bestimmt werden. Wie aus Abbildung 6.1.1 zu sehen ist, kann man die Zentren im Falle des Tm³⁺:CsCdBr₃ mittels folgender Nachweislinien für Fluoreszenz-Übergänge des Tm-³F₃ in den Grundzustand Tm-³H₆ indentifizieren.

Tabelle 6.1.1 Platzselektive Nachweislinien

Zentrum	Symmetrie	Nachweislinie [cm ⁻¹]
Symm. Paarplatz (b-Platz)	C _{3v}	14336
Paarplatz (c-Platz)	C _{3v}	14343.4
Einzelion-Platz (a-Platz)	C _s	14330.5

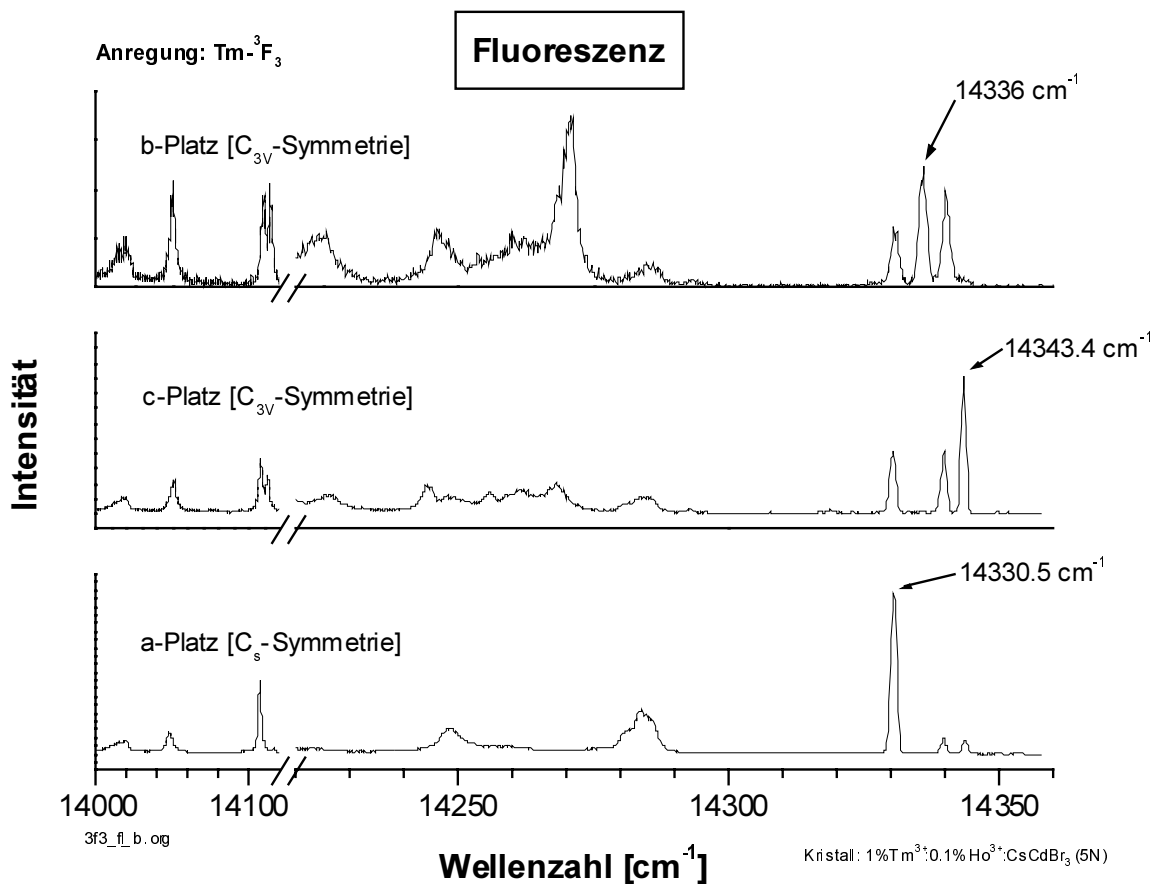


Abbildung 6.1.1 Tm-³F₃-Fluoreszenz der drei Hauptplätze bei zentrenselektiver Anregung des Tm-³F₃

Diese Übergänge wurden für die weitere Identifikation der Zentren bei Anregung des Tm-¹D₂ Niveaus und des Tm-¹G₄ Niveaus verwendet. Die nachfolgenden Betrachtungen / Analysen beziehen sich stets auf symmetrische Paarplätze, sofern nichts anderes explizit erwähnt wird. Wenn im Folgenden von Tm-³F₃-Anregung gesprochen wird, so bezieht sich dies stets auf den Übergang Tm-³H₆→Tm-³F₃ bei 14373cm⁻¹. Tm-¹G₄-Anregung bezeichnet im Folgenden den Übergang Tm-³H₆→Tm-¹G₄ bei ~20803cm⁻¹. Dieser Wert variiert etwas von Kristall zu Kristall, wie in Abschnitt 6.2.2 zu sehen ist. Im Falle der Tm-¹D₂-Anregung ist der Übergang bei 27385.7cm⁻¹ gemeint. Alle drei Anregungen zeigen die oben dargestellte Tm-³F₃-Fluoreszenz des symmetrischen Paarplatzes.

Tabelle 6.1.2 Übergänge im Tm, die zur Fluoreszenz des symm. Paarplatzes führen.

Übergang	Anregung [cm ⁻¹]
³ H ₆ → ³ F ₃	14373
³ H ₆ → ¹ G ₄	~20803
³ H ₆ → ¹ D ₂	27385.7

Eine ebensolche Identifikation der Ho-Plätze wurde nicht durchgeführt. Die beobachtete Ho-Fluoreszenz bei Tm-Anregung entspricht derjenigen, die auch bei Hochkonversionsanregung des Ho- 5S_2 -Niveaus und des Ho- 5F_3 -Niveaus zu sehen war. Diese Fluoreszenz wird nach einer platzselektiven Analyse in (M.Mujaji et al.)² ebenfalls dem symmetrischen Paarplatz zugeordnet.

Die experimentell gefundene Tatsache^{3,4}, daß Quantenhochkonversion nur bei Anregung von symmetrischen Paarplätzen (C_{3v} Symmetrie) auftritt, wurde bestätigt. Von den angeregten Tm-Zuständen Tm- 1D_2 , Tm- 1G_4 und Tm- 3F_3 zeigt nur das Tm- 3F_3 für den Übergang Tm- $^3H_6 \rightarrow$ Tm- 3F_3 bei 14373.8cm^{-1} Antistokesfluoreszenz. Die Quantenhochkonversion wurde identifiziert mittels der Antistokes-Fluoreszenz Tm- $^1G_4 \rightarrow$ Tm- 3H_6 ($20792,9\text{cm}^{-1}$), sowie der Ho-Fluoreszenz Ho- $^5F_3 \rightarrow$ Ho- 5I_8 (20381.7cm^{-1}). Weder Anregung des Tm- 1D_2 -Multipllett, noch des Tm- 1G_4 -Multipllett zeigt Hochkonversion.

Ob die Fluoreszenz, die beobachtet wird, von Tm-Tm, Tm-Ho oder Ho-Ho Plätzen stammt, muß ebenfalls noch analysiert werden. Tabelle 6.1.3. zeigt in Übersicht alle durchgeführten Fluoreszenzmessungen an symmetrischen Paarplätzen. In der Tabelle bezeichnen die Überschriften der kleinen Spalten die Anfangszustände. In den entsprechenden Zellen der Zeilen stehen die zugehörigen Endniveaus. Grau unterlegt sind in beiden Tabellen die Endniveaus, die auf Grund des Fehlens eines Selten-Erd-Ions nicht möglich sind. Mit Fragezeichen markierte Endzustände sind entweder sehr schwach oder nicht eindeutig zuzuordnen. Im Falle der Ho-Anregung wurden für die nur-Ho-dotierten Kristalle lediglich ausgewählte Fluoreszenzen in der Tabelle dargestellt, die auch für Tm-Anregung zu sehen sind. Für die Zuordnung der Übergänge wurden die Fluoreszenz-Spektren quer-verglichen. Der Zuordnung liegen die Arbeiten von M.Mujaji et al.² und M.Lange¹ zugrunde. Es wurde darauf verzichtet, alle Spektren zu zeigen, da dies den Rahmen der Arbeit sprengen würde. Auszüge aus den Spektren für den Beleg einer konkreten Aussage werden, wenn es notwendig ist, jedoch gezeigt.

Tabelle 6.1.3 Identifizierte Fluoreszenzübergänge bei Anregung des Tm- 3F_3 , - 1G_4 und - 1D_2

Kristalle	Angeregte Niveaus des Tm	In Fluoreszenz gefunden									
		Tm				Ho					
		3H_4	3F_3	1G_4	1D_2	5I_4	5F_5	5S_2	5F_3	3H_5	5G_4
0.5%Tm / 0.5%Ho/	3F_3	3H_6	3H_6	3H_6 3F_4		5I_8	5I_8	5I_8 5I_7	5I_8 5I_7 5I_6	5I_8 5I_7	5I_6
1%Tm / 0.1%Ho	3F_3	3H_6	3H_6	3H_6 3F_4		5I_8	5I_8	5I_8 5I_7	5I_8 5I_7		
0.25%Tm / 0.0001%Ho	3F_3	3H_6	3H_6	3H_6 3F_4		5I_8	5I_8	5I_8 5I_7	5I_8 5I_7	5I_8 5I_7	
0.5%Tm	3F_3	3H_6	3H_6								
0.1%Tm / 1%La	3F_3	3H_6	3H_6								
0.5%Tm / 0.5%Ho/	1G_4	3H_6	3H_6	3H_6 3F_4		5I_8	5I_8	5I_8 5I_7	5I_8 5I_7 5I_6		
1%Tm / 0.1%Ho	1G_4	3H_6	3H_6	3H_6 3F_4		5I_8		5I_8 5I_7	5I_8 $^5I_7?$ $^5I_6?$		
0.25%Tm / 0.0001%Ho	1G_4	3H_6	3H_6	3H_6 3F_4		?		5I_8 $^5I_7?$	5I_8 5I_7 $^5I_6?$		
0.5%Tm	1G_4	3H_6	3H_6	3H_6 3F_4							
0.1%Tm / 1%La	1G_4	3H_6	3H_6	3H_6 3F_4							
0.5%Tm / 0.5%Ho/	1D_2	3H_6	3H_6	3H_6 3F_4 3H_5	3H_6 3F_4 3H_5	5I_8	$^5I_8 ?$	5I_8 5I_7	5I_8 $^5I_7?$ 5I_6	5I_6 5I_7	5I_8 5I_6
0.25%Tm / 0.0001%Ho	1D_2	3H_6	3H_6	3H_6 3F_4 3H_5	3H_6 3F_4 3H_5	?		$^5I_8?$ $^5I_7?$	5I_8		
0.5%Tm	1D_2	3H_6	3H_6	3H_6 3F_4 3H_5	3H_6 3F_4 3H_5						

Tabelle 6.1.4 Identifizierte Fluoreszenzübergänge bei Anregung des Ho-⁵G₄, Ho-⁵F₃ und des Ho-⁵S₂

	Angeregte Niveaus des Ho	In Fluoreszenz gefunden									
		Tm				Ho					
		³ H ₄	³ F ₃	¹ G ₄	¹ D ₂	⁵ I ₄	⁵ F ₅	⁵ S ₂	⁵ F ₃	³ H ₅	⁵ G ₄
1%Tm / 0.1%Ho	⁵ G ₄	³ H ₆	³ H ₆			⁵ I ₈	⁵ I ₈ ?	⁵ I ₈ ⁵ I ₇	⁵ I ₈ ?		⁵ I ₆ ⁵ I ₅
1%Ho (5N)	⁵ F ₃					⁵ I ₈	⁵ I ₈	⁵ I ₈ ⁵ I ₇	⁵ I ₈ ⁵ I ₇ ⁵ I ₆	⁵ I ₇	
1%Ho(3N)	⁵ S ₂					⁵ I ₈	⁵ I ₈	⁵ I ₈ ⁵ I ₇	⁵ I ₈ ⁵ I ₇ ⁵ I ₆	⁵ I ₇	⁵ I ₆ ⁵ I ₈
1%Tm / 0.1%Ho	⁵ S ₂	³ H ₆				⁵ I ₈	⁵ I ₈	⁵ I ₈ ⁵ I ₇			⁵ I ₅

Folgende allgemeine Aussagen lassen sich anhand Tabelle 6.1.3 und Tabelle 6.1.4 treffen:

Tm-Anregung:

1. Tm-¹D₂-Fluoreszenz ist nur bei direkter Anregung des Tm-¹D₂-Zustandes zu beobachten. Die in [1] gefundene Tm-¹D₂-Fluoreszenz ist wahrscheinlich auf den wesentlich stärker verunreinigten Kristall zurückzuführen.
2. In einem rein Tm-dotierten CsCdBr₃ wurde in dieser Arbeitsgruppe bislang keine Hochkonversion gefunden. Auch der Kristall 0.1%Tm³⁺:1%La³⁺:CsCdBr₃ zeigt keine Hochkonversion. Letzteres ließe sich auf die geringe Anzahl an Tm-Tm-Paaren zurückführen. Diese Aussage würde mit den Überlegungen aus Kapitel 5.2.2 übereinstimmen.
3. Tm-Fluoreszenz bei Tm-¹D₂-Anregung unterscheidet sich nur durch zusätzliche Tm-Übergänge. Der Grund, daß diese Übergänge nicht auch für andere Tm-Anregungen beobachtet wurden, muß in der relativen Lage des Tm-¹D₂-Zustandes liegen.
4. Alle untersuchten Kristalle zeigen für die gleiche Tm-Anregung die gleiche Tm-Fluoreszenz. Somit scheint die Ho-Kodotierung keinen Einfluß darauf zu haben, welche Tm-Fluoreszenz zu sehen ist.
5. Die Ho-Fluoreszenz - für Tm-Anregung - variiert nicht nur mit der Anregung, sondern auch mit der Dotierung.

Ho-Anregung

1. Anregung des $\text{Ho-}^5\text{S}_2$ und des $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ Zustandes führt in den rein Ho-dotierten Kristallen zu sehr starker Hochkonversion.
2. Anregung des $\text{Ho-}^5\text{S}_2$ -Zustandes führt im $1\%\text{Tm}^{3+}:0.1\%\text{Ho}^3:\text{CsCdBr}_3$ **nicht** zur Hochkonversion. Dies legt den Analogie-Schluß nahe, daß Ho in diesem Kristall überwiegend in Tm-Ho-Paaren vorkommt. Das stimmt auch mit den Überlegungen aus Kapitel 5.2.2 überein.
3. Regt man in kodotierten Kristallen das Ho an, so findet man neben der Ho-Fluoreszenz lediglich schwache Fluoreszenz des $\text{Tm-}^3\text{H}_4$ -Niveaus und des $\text{Tm-}^3\text{F}_3$ -Zustandes.
4. Im Gegensatz zur Tm-Anregung ist für Ho-Anregung das angeregte Niveau entscheidend dafür, welche Ho-Fluoreszenz emittiert wird.

6.2 Fluoreszenzmessungen

Ein Vergleich der Fluoreszenzen wird für jede Anregung einzeln durchgeführt. Zunächst wird das Anregungsspektrum gezeigt. Die Fluoreszenzen werden in der Reihenfolge $Tm-^1D_2$, $Tm-^1G_4$, $Tm-^3F_3$, $Ho-^5S_2$, $Ho-^5F_3$ dargestellt.

6.2.1 $Tm-^1D_2$ Anregung

Der folgende Graph zeigt $Tm-^1D_2$ Anregungsspektren für die Kristalle $0.5\%Tm:CsCdBr_3$, $0.25\%Tm:0.0001\%Ho:CsCdBr_3$ und $0.5\%Tm:0.5\%Ho:CsCdBr_3$. Der apparative Nachweis war auf Gesamtfluoreszenz eingestellt.

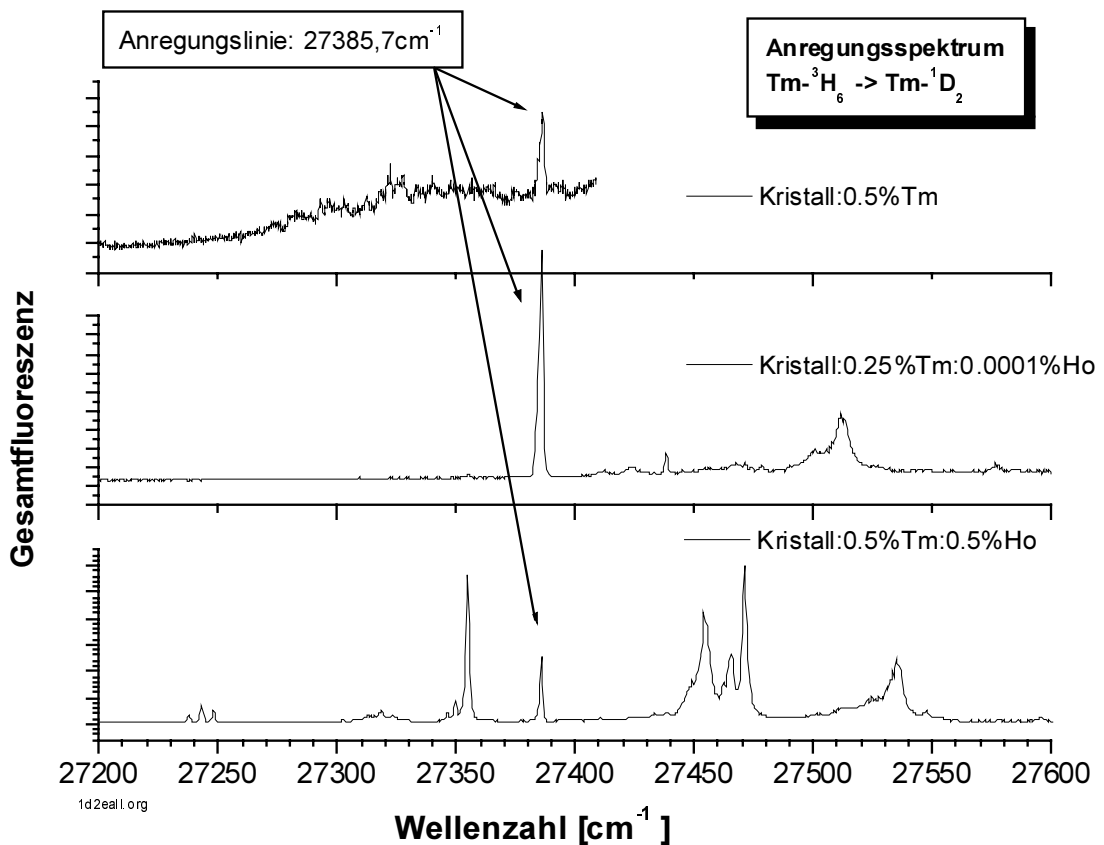


Abbildung 6.2.1 Anregungsspektrum des $Tm-^1D_2$. Dargestellt ist die Gesamtfluoreszenz

Im reinen $Tm^{3+}:CsCdBr_3$ ist nur eine Anregungslinie für das $Tm-^1D_2$ -Multipllett bei 27385.7cm^{-1} zu sehen. Dieser Übergang regt daher sehr wahrscheinlich nur reine Tm-Plätze an. Mit steigender Ho-Kodotierung kommen zusätzliche Übergänge hinzu. Sie stammen vermutlich von anderen Zentren (siehe Kapitel 5.2.2), da mit zunehmender Ho-Konzentration auch Tm-Ho-Mischzentren wahrscheinlich werden. Diese Übergänge wurden in

der vorliegenden Arbeit jedoch nicht explizit untersucht. Die Anregung des Tm^{-1}D_2 Überganges bei 27385.7cm^{-1} führt zu nachstehender Tm^{-3}F_3 -Fluoreszenz.

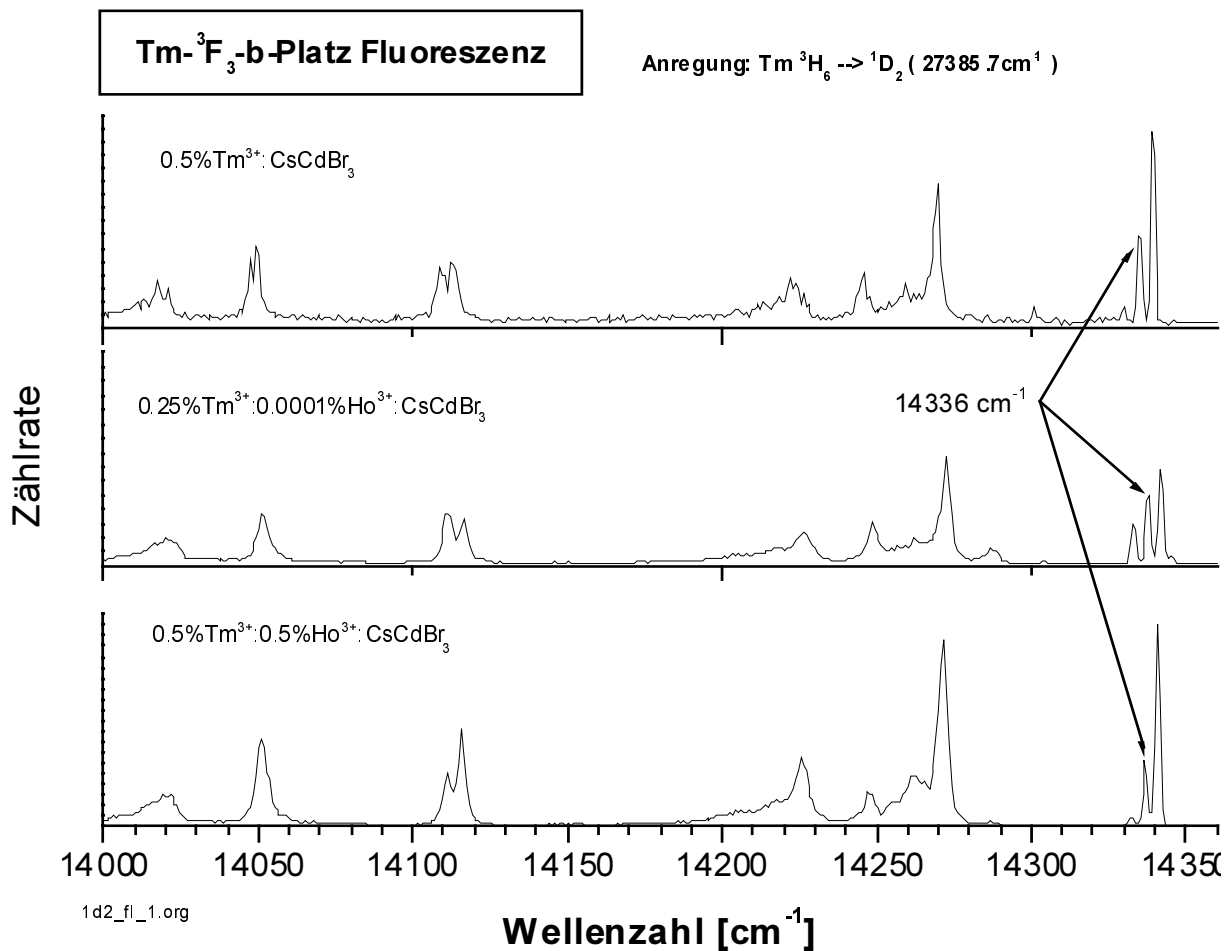


Abbildung 6.2.2 Tm^{-3}F_3 -Fluoreszenz des symm. Paarzenters für Tm^{-1}D_2 -Anregung in unterschiedlichen Kristallen.

Die Fluoreszenz in Abbildung 6.2.2 ist die Tm^{-3}F_3 -Fluoreszenz des symmetrischen Paarplatzes. Die nur im Paarplatz auftretende Fluoreszenzlinie bei 14336cm^{-1} ist eindeutig zu sehen.

Mit Hinblick auf den Energietransfer von Tm zu Ho insbesondere bei Anregung des Hochkonversionsplatzes wird in dieser Arbeit ausschließlich der Tm-Übergang bei 27385.7cm^{-1} untersucht. Dynamik-Untersuchungen für diese Anregung zeigen deshalb auch hauptsächlich den Energie-Transfer von bzw innerhalb eines reinen Tm-Zentrums zu allen anderen Zentren.

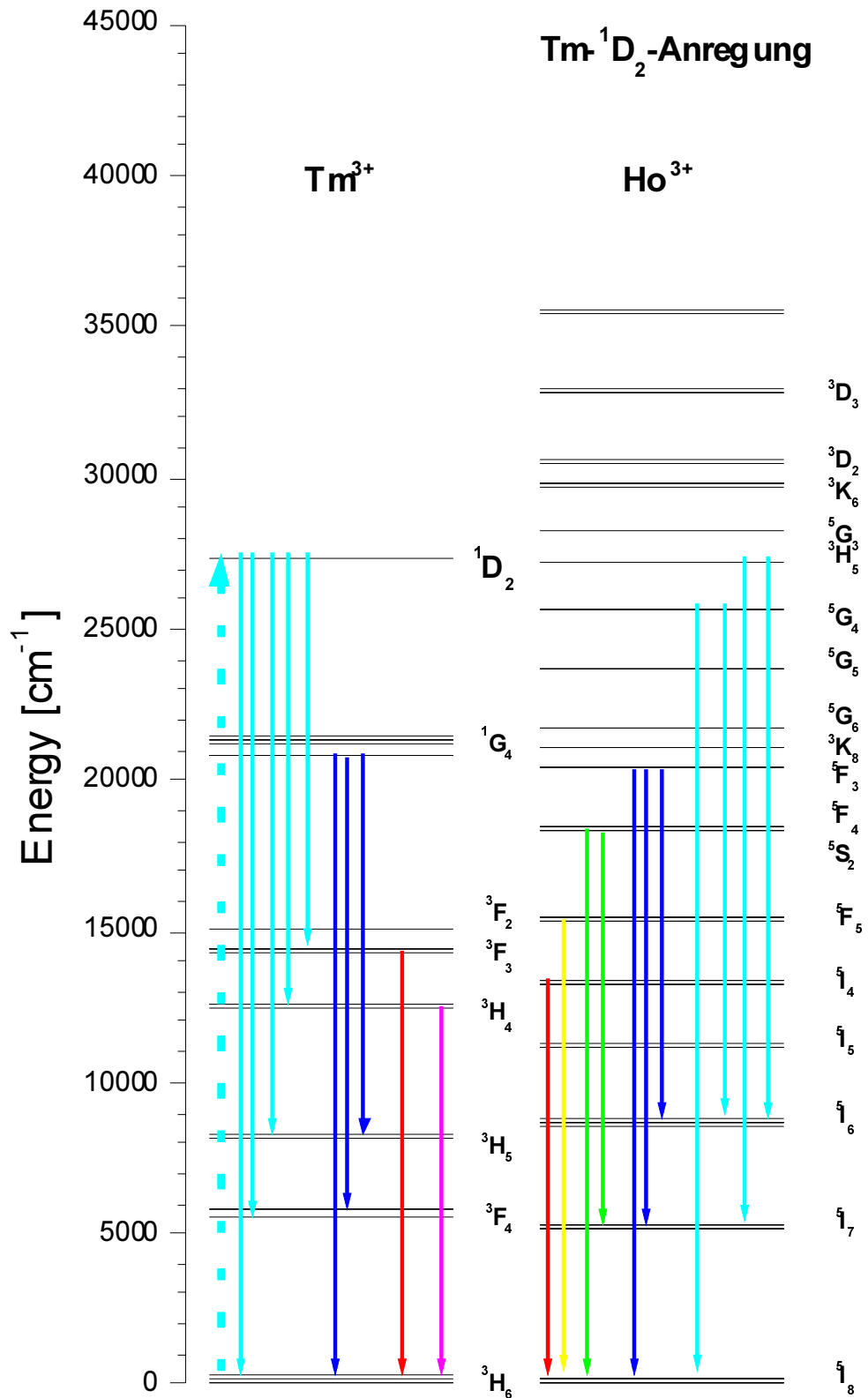


Abbildung 6.2.3 Übersicht der Fluoreszenz-Übergänge für Tm-¹D₂-Anregung des 0.5%Tm³⁺:0.5%Ho³⁺:CsCdBr₃

Abbildung 6.2.3 zeigt die Fluoreszenzübergänge im paritätisch dotierten 0.5%Tm³⁺:0.5%Ho³⁺:CsCdBr₃. Die dargestellten Tm-Fluoreszenzen wurden unabhängig von der

Kodotierung gefunden. Die Tm^{-1}D_2 -Fluoreszenzübergänge wurden nur für Anregung dieses Niveaus gefunden. Auch im Falle der Quantenhochkonversion wurde keine Tm^{-1}D_2 -Fluoreszenz beobachtet. Auffällig ist die Anzahl der Übergänge in die unteren Tm-Niveaus $^3\text{H}_5$ und $^3\text{F}_4$ im Vergleich zu anderen Anregungen. Deren Besetzung ist für die Dynamik (in Kapitel 7.2.6) des Tm^{-1}G_4 , Tm^{-3}F_3 und Tm^{-3}H_4 von großer Bedeutung.

6.2.2 Tm^{-1}G_4 -Anregung

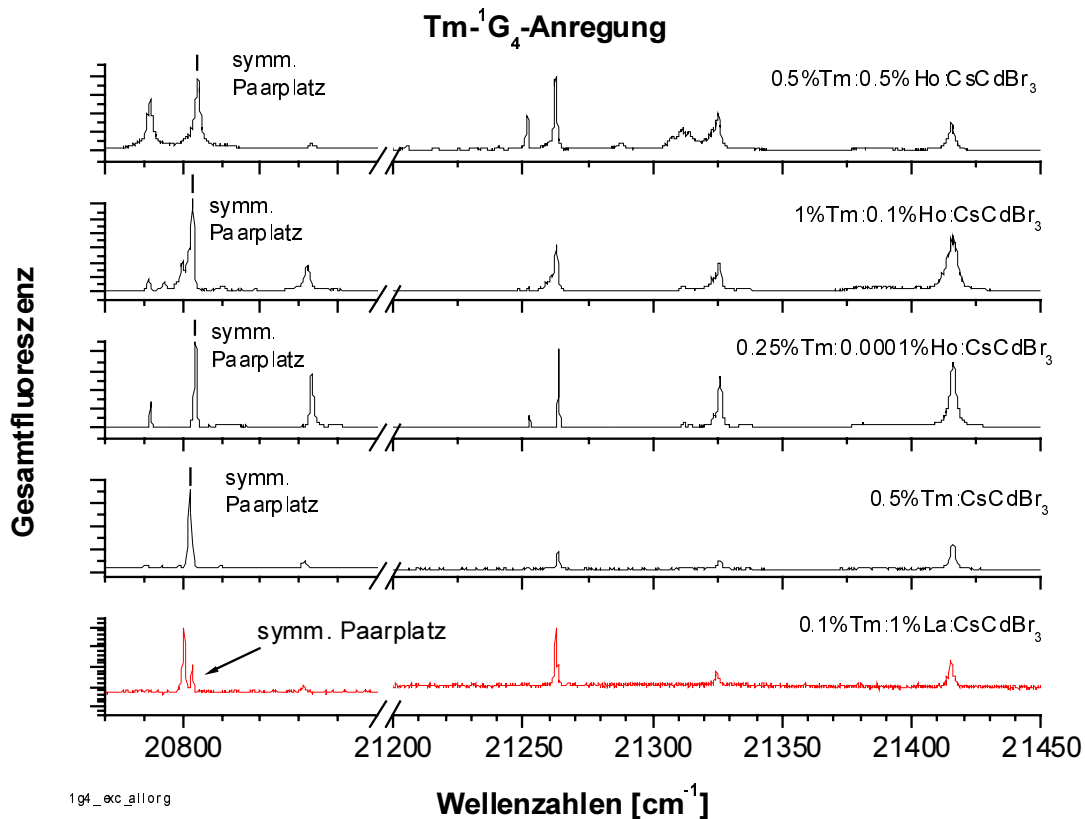


Abbildung 6.2.4 Anregungsspektrum des Tm^{-1}G_4 . Dargestellt ist die Gesamtfluoreszenz. Die Anregungslinie des symm. Paarplatzes ist mit einem kleinen senkrechten Strich über dem Peak gekennzeichnet.

Abbildung 6.2.4 stellt vergleichend die Gesamtfluoreszenz für die Tm^{-1}G_4 -Anregung dar. Wie man in Abbildung 6.2.4 sieht, spaltet das Tm^{-1}G_4 -Niveau in einen höherenergetischen Teil von 21250cm^{-1} - 21430cm^{-1} und einen niederenergetischen Teil von 20790cm^{-1} bis 20840cm^{-1} auf. Diese starke Aufspaltung von über 500cm^{-1} ist für SE-Ionen sehr ungewöhnlich. Auch in den theoretischen Berechnungen der Tm-Energie-Niveaus von B.Malkin⁴ mittels des Ladungsaustauschmodells muß der Bereich des Tm^{-1}G_4 separat berechnet werden. Dieses Problem tritt aber auch in den Elpasoliten auf. Die ungewöhnliche Aufspaltung läßt sich mit der Resonanz zwischen dem Tm^{-1}G_4 und dem Triplet-Zustand des gestörten Oktaeders erklären⁴.

Die stärksten Anregungslinien im höherenergetischen Teil des Spektrums liegen bei allen Kristallen energetisch an der gleichen Position. Im unteren Teil hängt die Lage der Anregungslinien von den Kristallen ab. Damit einher geht die experimentell gefundene Tatsache, daß sich das Anregungsspektrum für die einzelnen Zentren im oberen Teil nicht unterscheidet, man dort also nicht zentren-selektiv Anregen kann. Im unteren Teil ist eine Unterscheidung der Zentren jedoch durchaus möglich. Eine Analyse anhand des 0.25%Tm:0.0001%Ho:CsCdBr₃ identifiziert die stärkste Anregungslinie um 20803cm⁻¹ als dem b-Zentrum zugehörig. Unter den Kristallen variiert die Lage dieser Linie jedoch leicht, abhängig von der Dotierung. Folgende Anregungslinien wurden für die einzelnen Kristalle identifiziert (siehe senkrechte Markierung in Abbildung 6.2.4):

Tabelle 6.2.1 Anregungslinien des Tm-¹G₄ – Paarplatzes in den einzelnen Kristallen

Kristall	Anregungslinie [cm ⁻¹]
0.5%Tm:0.5%Ho:CsCdBr ₃	20803.9
1%Tm:0.1%Ho:CsCdBr ₃	20802.6
0.25%Tm:0.0001%Ho:CsCdBr ₃	20803.3
0.5%Tm:CsCdBr ₃	20802.4
0.1%Tm:1%La:CsCdBr ₃	20802.5

Diese Anregungslinien führen in allen Kristallen zur Tm-³F₃-Fluoreszenz des symm. Paarplatzes und werden deshalb als Anregungslinien des symm. Paarplatzes identifiziert. Gesondert hervorgehoben werden muß die Anregung des 0.1%Tm:1%La:CsCdBr₃ dotierten Kristalls. Hier handelt es sich ebenfalls um den symm. Paarplatz, der angeregt wird, obwohl der Kristall gezogen wurde, um hauptsächlich Einzelionen-Zentren zu bilden. Das symm. Paarzentrum hat in diesem Kristall nur eine schwache Anregungslinie (siehe Abbildung 6.2.4, der Pfeil im untersten Spektrum) vor und wurde gewählt, da die Fluoreszenzdynamik des Zentrums mit der stärksten Anregungslinie bei 20800cm⁻¹ keine weiterführende Information lieferte. Die in der nachstehenden Abbildung 6.2.5 gezeigten Fluoreszenzübergänge des Tm gelten für alle Kristalle. Der Übergang Tm-¹G₄ nach Tm-³H₅ wird für diese Anregung nicht nachgewiesen (man vergleiche mit der Tm-¹D₂ Anregung in Abbildung 6.2.3). An dieser Stelle soll noch einmal ausdrücklich hervorgehoben werden, daß die Unterschiede in den Fluoreszenzübergängen eines Niveaus für unterschiedliche Anregungen an demselben Kristall gefunden wurden.

Tm- 1G_4 -Anregung

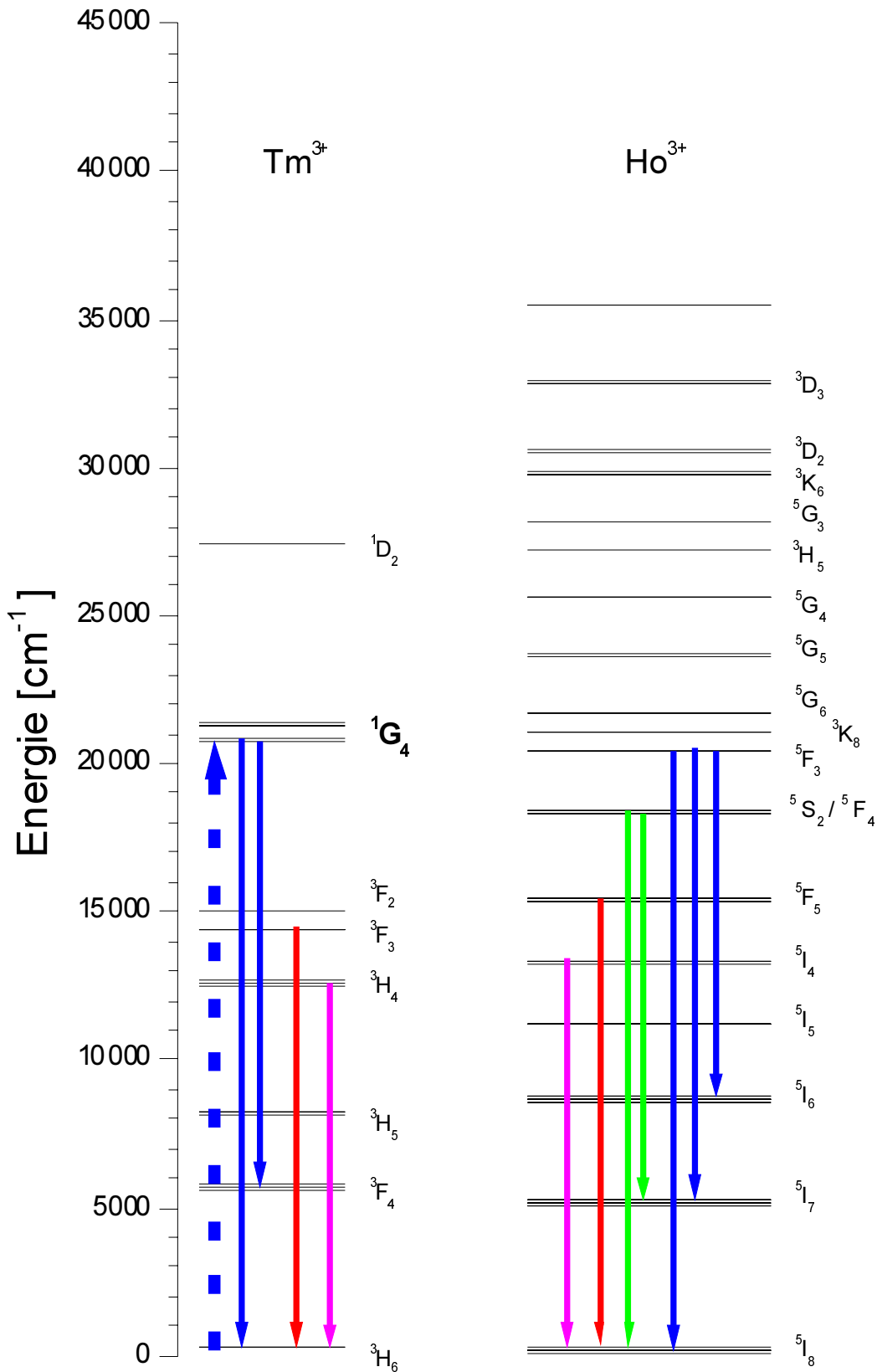


Abbildung 6.2.5 Übersicht der Fluoreszenz-Übergänge für Tm- 1G_4 -Anregung in reinen und kodotierten Kristallen

6.2.3 Tm-³F₃-Anregung

Bislang wurde Quantenhochkonversion in dieser Arbeitsgruppe nur bei Anregung in das Tm-³F₃ Niveau nachgewiesen. Der Anregungs-Übergang, der zur Quantenhochkonversion führt, ist jedoch nur im paritätisch dotierten Kristall im Anregungsspektrum (siehe Abbildung 6.2.6) deutlich (als Majoritätszentrum) zu sehen. In diesem Kristall ist die Anzahl der Tm-Ho-Mischzentren sehr groß (siehe Kapitel 5.2.2.). Der Abstand der Mischzentren zu den Tm-Tm-Paarzentren ist klein. Daher ist ein Energietransfer von den Tm-Tm-Paarzentren zu den Tm-Ho-Mischzentren einfach. Zudem ist das Ho auf Grund der Lage seiner Energieniveaus relativ zu den Wirtsgitterzuständen ein sehr guter Akzeptor der über das Wirtsgitter transferierten Energie. In allen anderen Kristallen ist dieser Übergang im Anregungsspektrum nicht oder nur sehr schwach zu erkennen. Das liegt an der Anzahl der Tm-Ho-Mischzentren. Lediglich der zentrenselektive Nachweis (Abbildung 6.2.6 unterstes Spektrum) zeigt die Existenz des Hochkonversionsüberganges deutlich für alle Kristalle. Ansonsten sind die Anregungs-Übergänge für den Einzelion-Platz und den zweiten Paarplatz bei Tm-³F₃ Anregung wesentlich stärker.

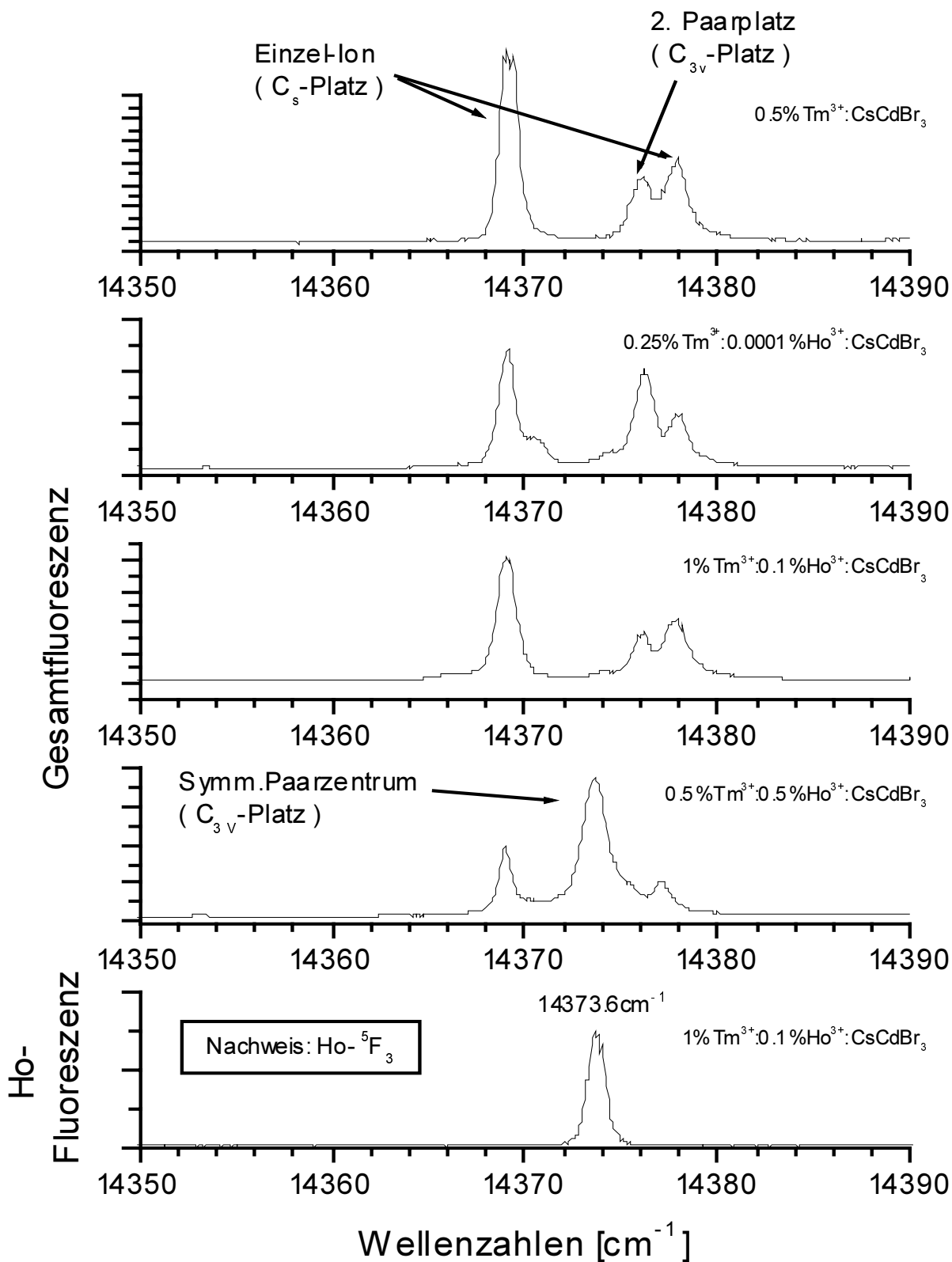


Abbildung 6.2.6 Anregungsspektrum des Tm³⁺F₃. Dargestellt ist die Gesamt-Fluoreszenz, ausgenommen das unterste Spektrum. Hier wird der Ho³⁺F₃-Übergang nachgewiesen.

Tm-³F₃-Anregung

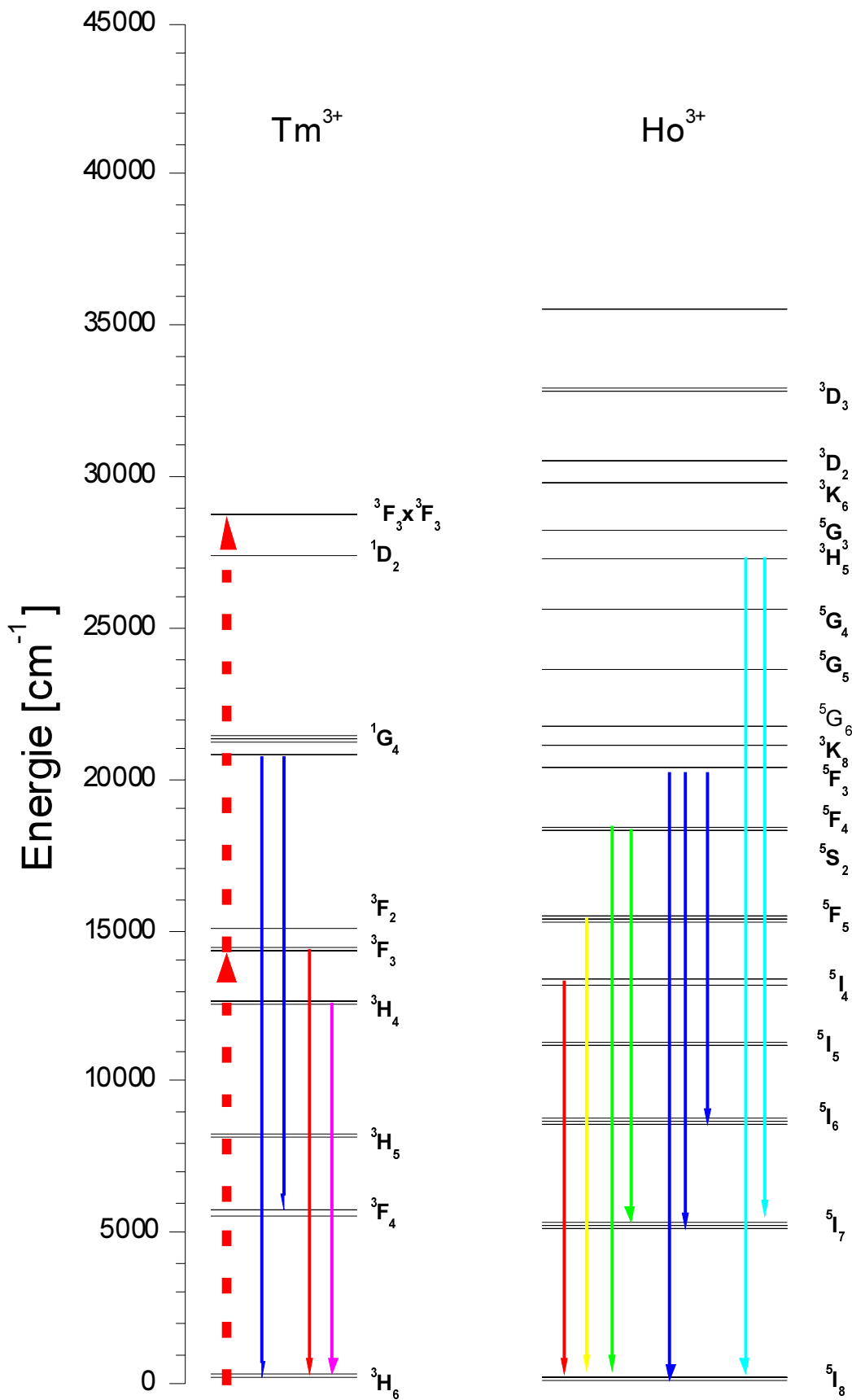


Abbildung 6.2.7 Übersicht der Fluoreszenz-Übergänge bei Tm-³F₃-Anregung (symm. Paar-Zentrum)

Regt man jedoch den Übergang bei 14373.6cm^{-1} an, erhält man intensive Antistokes-Fluoreszenz, insbesondere des Ho. Wie in Abbildung 6.2.7 zu sehen ist, gibt es keine Fluoreszenz aus dem Tm^{-1}D_2 Niveau. Jedoch findet man Fluoreszenz aus dem energetisch benachbarten Ho^{-3}H_5 -Niveau. Besonders markant ist der Unterschied in der Fluoreszenz-Intensität zwischen den ebenfalls energetisch benachbarten Tm^{-1}G_4 und Ho^{-5}F_3 Niveaus, wie in der nachstehenden Abbildung zu sehen ist. Der Abstand zwischen symm. Tm-Tm-Paarplätzen und Ho-Ho-Paarplätzen beträgt für den $0.25\%\text{Tm}^{3+}:0.0001\%\text{Ho}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ (oberster Graph in Abbildung 6.2.8) mehr als 100\AA (siehe Kapitel 5).

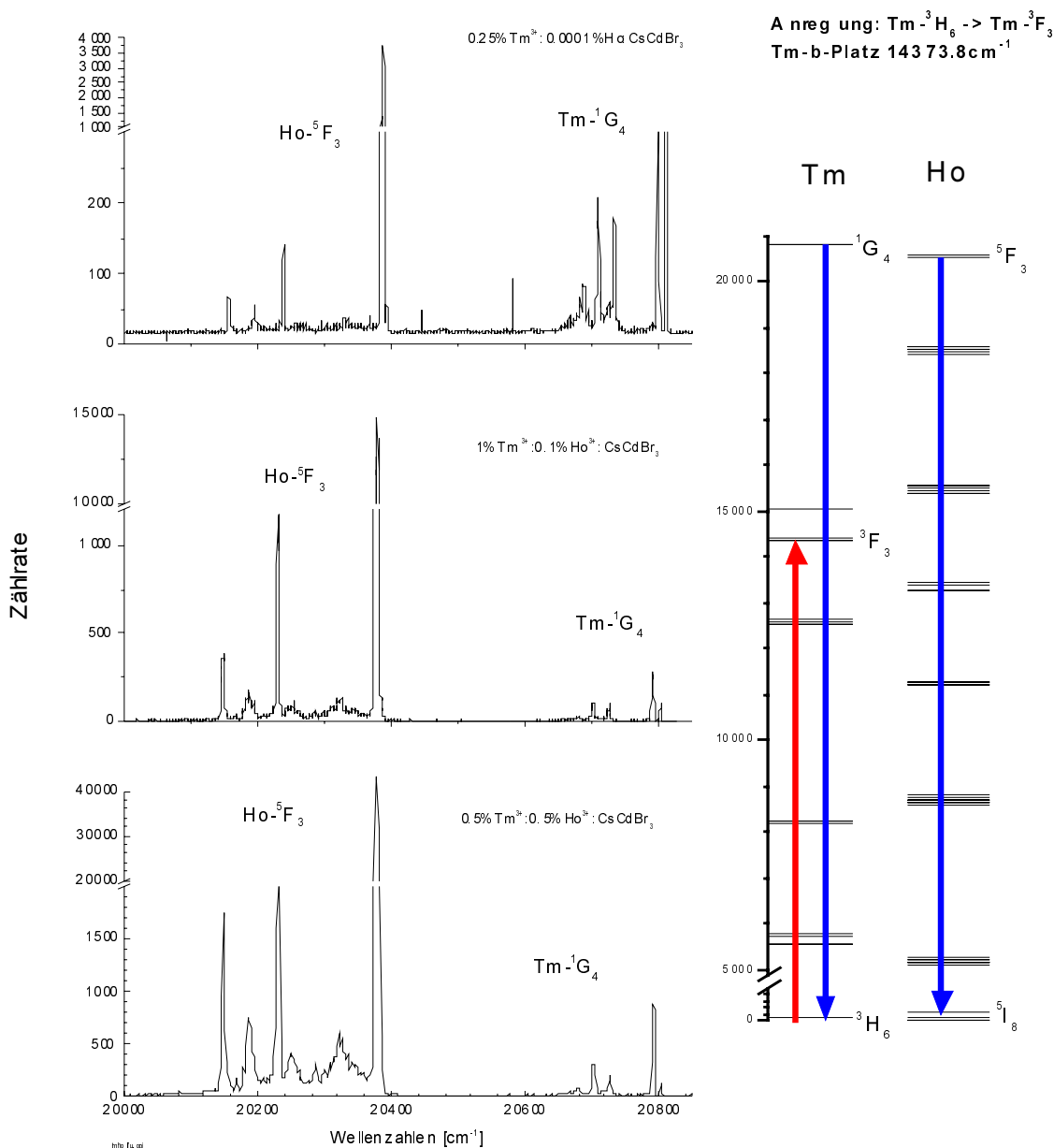


Abbildung 6.2.8 Ho^{-5}F_3 und Tm^{-1}G_4 -Fluoreszenz bei Tm^{-3}F_3 -Anregung. Im obersten Graphen beträgt der Abstand Tm-Paare zu Ho-Paaren mehr als 100\AA . Zu beachten ist die Y-Achsenunterbrechung zur Darstellung der Ho-Fluoreszenz. Die blauen Pfeile im nebenstehenden Termschema zeigen die in den Spektren aufgenommenen Übergänge.

Bereits ein grober Vergleich der Gesamtintensität der Fluoreszenzübergänge $\text{Tm-}^1\text{G}_4 \rightarrow \text{Tm-}^3\text{H}_6$ und $\text{Ho-}^5\text{F}_3 \rightarrow \text{Ho-}^5\text{I}_8$ zeigt das Ho als hervorragenden Akzeptor der Energie.

Tabelle 6.2.2 Verhältnis der Fluoreszenzintensität des $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ zum $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ Niveau bei Hochkonversion

Kristall	Intensität Ho / Tm
0.25% Tm^{3+} :0.0001% Ho^{3+} :CsCdBr ₃	2-3
1% Tm^{3+} :0.1% Ho^{3+} :CsCdBr ₃	33
0.5% Tm^{3+} :0.5% Ho^{3+} :CsCdBr ₃	28

Hierbei wurden die Konzentrationsunterschiede nicht explizit berücksichtigt, da die genaue Konzentration in den untersuchten Probenstücken nicht bekannt war und somit ein Einbeziehen in den Vergleich nicht zu mehr Information führt.

Tabelle 6.2.2 zeigt jedoch, daß selbst in dem hochverdünnten Kristall das Ho in vergleichbarer energetischer Lage ein hervorragender Akzeptor ist. Dies liegt jedoch an der relativen Lage des $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ und des $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ -Niveaus bezüglich des Triplett-Zustandes des gestörten $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Oktaeders (siehe Kapitel 4 und Kapitel 7.2). Das Tm-Niveau befindet sich in Resonanz mit dem Triplett-Zustand des gestörten Oktaeders, das Ho-Niveau liegt etwas unterhalb dieses Zustandes. Daher kann das Tm-Niveau Energie wieder an das Wirtsgitter transferieren, das Ho-Niveau wird jedoch sowohl vom $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ als auch vom relaxierenden Gitterzustand besetzt. Der Rücktransfer aus dem $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ ist nicht möglich.

Ein plausibler Grund, warum Quantenhochkonversion nur in Tm-Ho-kodotierten Kristallen nachgewiesen werden konnte, läßt sich anhand der Fluoreszenz- und Anregungsspektren nicht anführen.

6.2.4 Tm-³F₃x³F₃-Anregung

Um zu sehen, wie sich ein Tm-Ho-kodotierter Kristall bei direkter Anregung des Paarzustandes Tm-³F₃x³F₃ verhält, wurde zunächst ein Anregungsspektrum aufgenommen.

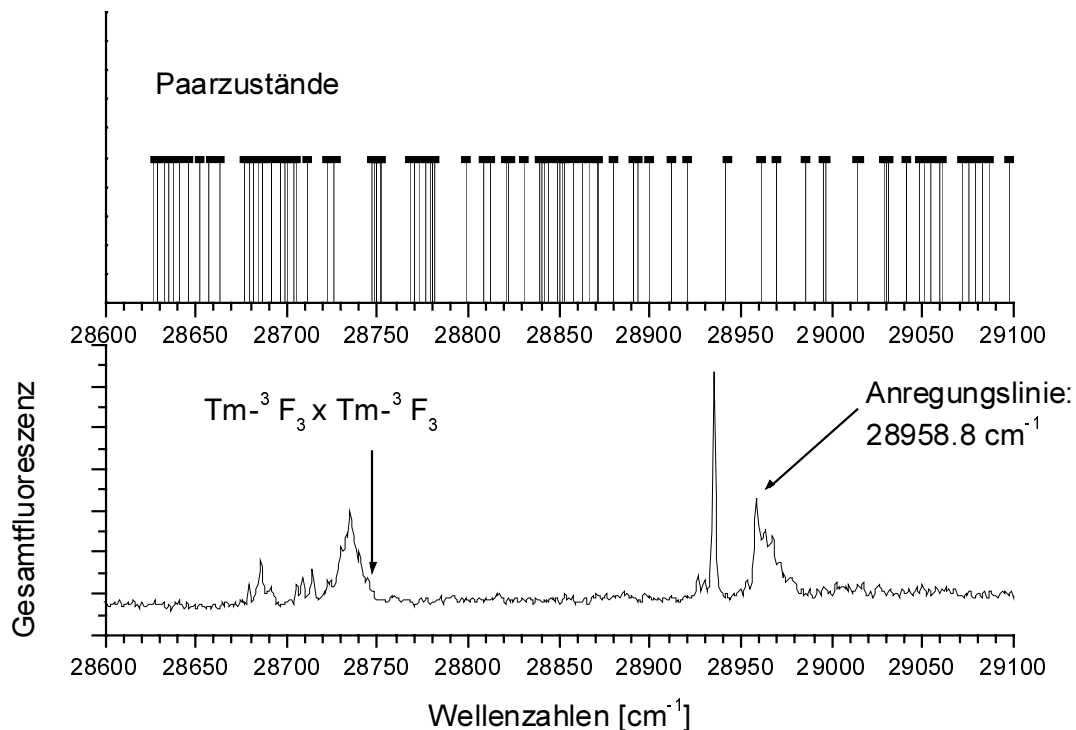


Abbildung 6.2.9 Anregungsspektrum und kooperative Paarzustände des Tm-Ho-dotierten CsCdBr₃. Mit Pfeilen gekennzeichnet sind der eigentliche Tm-³F₃x³F₃-Paarzustand sowie die gewählte Anregungslinie.

Abbildung 6.2.9 zeigt die Gegenüberstellung des Anregungsspektrums mit den kooperativen Paarzuständen des 0.5%Tm:0.5%Ho:CsCdBr₃. Es ist deutlich zu sehen, daß die Strukturen der Gesamtfluoreszenz nicht mit den kooperativen Absorptionen übereinstimmen. Im Gegenteil, in der Gesamtfluoreszenz zeigt ein Pfeil auf die Stelle der doppelten Anregungsenergie (Tm-³F₃ x ³F₃) des Hochkonversionsplatzes. Eine direkte Anregung bei dieser Energie führt nur zu sehr schwacher Fluoreszenz (siehe auch Abbildung 6.2.12). Ein Vergleich der Fluoreszenzübergänge (Abbildung 6.2.10) für Tm-³F₃-Anregung und direkter Anregung bei doppelter Energie des Tm-³F₃ zeigt, daß direkte Anregung des Tm-³F₃ x ³F₃ Zustandes im Tm lediglich zu Tm-³F₃-Fluoreszenz führt. Die Übergänge im Ho sind auch deutlich schwächer (siehe Abbildung 6.2.12) und die Ho-⁵I₄ Fluoreszenz ist nicht nachzuweisen. Somit ist das Fluoreszenzverhalten deutlich anders als im Falle der Quantenhochkonversion. Dies legt den Schluß nahe, daß es sich im Falle der Hochkonversion nicht nur um eine starke direkte Kopplung der SE-Ionen handelt. Diese müßte sonst auch im Falle der kooperativen Absorption zu vergleichbarer Fluoreszenz führen. Das ist jedoch nicht der Fall. Deshalb muß an der Hochkonversion das Wirtsgitter entsprechend stark

beteiligt sein. Somit hat man hier einen weiteren Beleg für die besondere Rolle der $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ Oktaeder bzw. der vorherrschenden kovalenten Bindung.

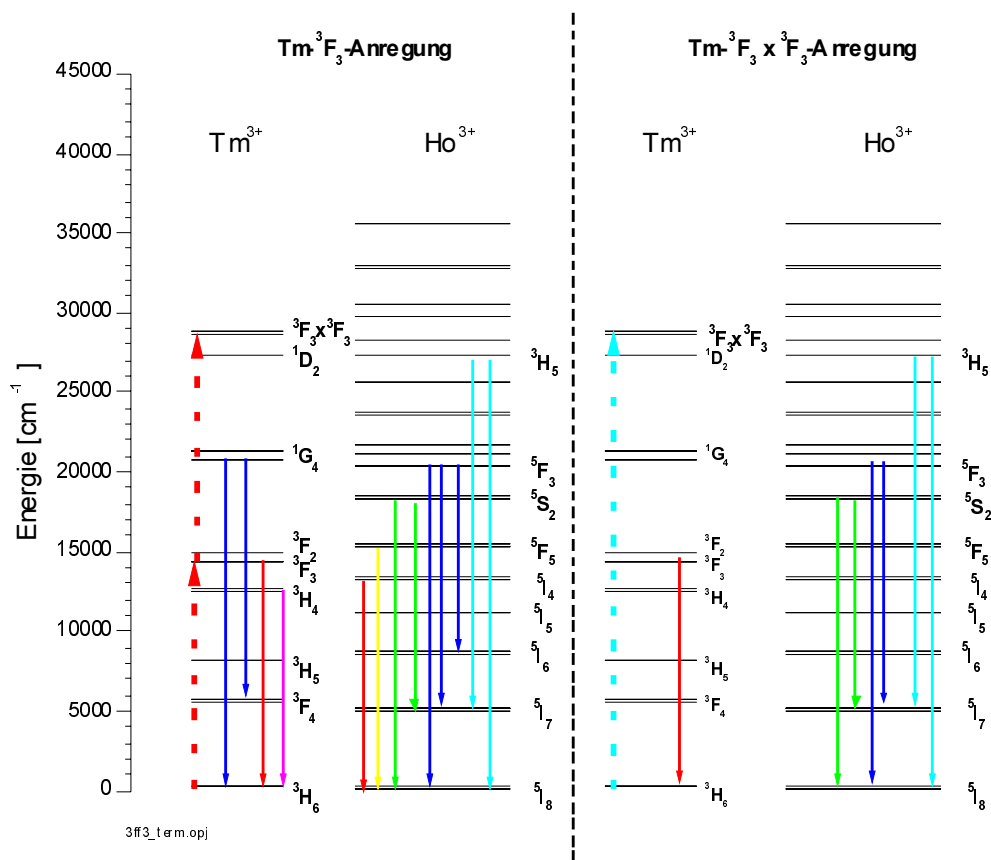


Abbildung 6.2.10 Vergleich der Fluoreszenzübergänge bei Tm³⁺-³F₃- und Tm³⁺-³F₃ x ³F₃-Anregung

Für die Dynamik-Untersuchungen wurde die Anregungslinie bei 28958,8cm⁻¹ (Abbildung 6.2.9) gewählt. Diese führte im Vergleich der Fluoreszenzen bei Anregung aller starken Übergänge in Abbildung 6.2.9 zur intensivsten SE-Fluoreszenz. Jedoch läßt sich diese Linie keinem bekannten Zentrum und SE-Niveau zuordnen. Der Vergleich der Fluoreszenz mit der Hochkonversionsfluoreszenz zeigt, daß für diese Anregung Tm³⁺-³H₄- und Ho³⁺-⁵I₄-Fluoreszenz zu sehen ist, wenn auch schwach.

Ein Ausschnitt aus dem Fluoreszenzspektrum für Hochkonversionsanregung sowie für die Tm³⁺-³F₃ x ³F₃ und die unbekannte Anregung veranschaulicht die Intensitätsunterschiede (Abbildung 6.2.12).

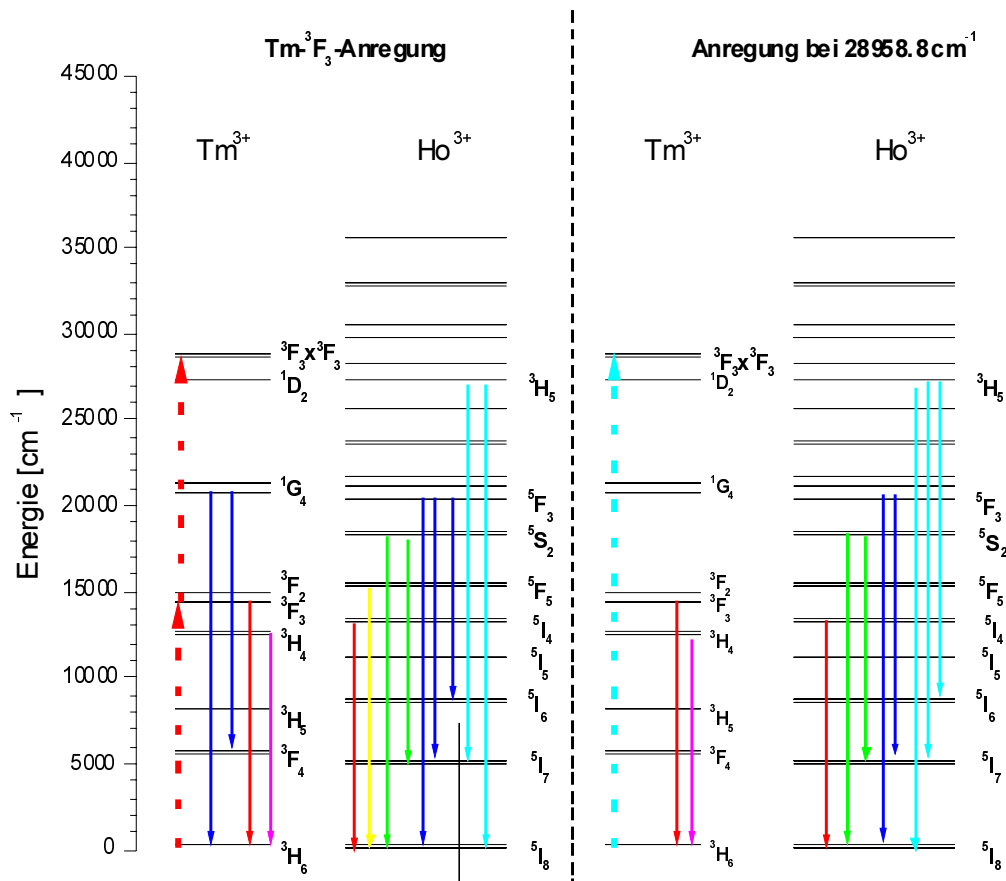


Abbildung 6.2.11 Vergleich der Fluoreszenzübergänge für $Tm^{3+}F_3$ -Anregung links und Anregung bei $28958.8cm^{-1}$ rechts

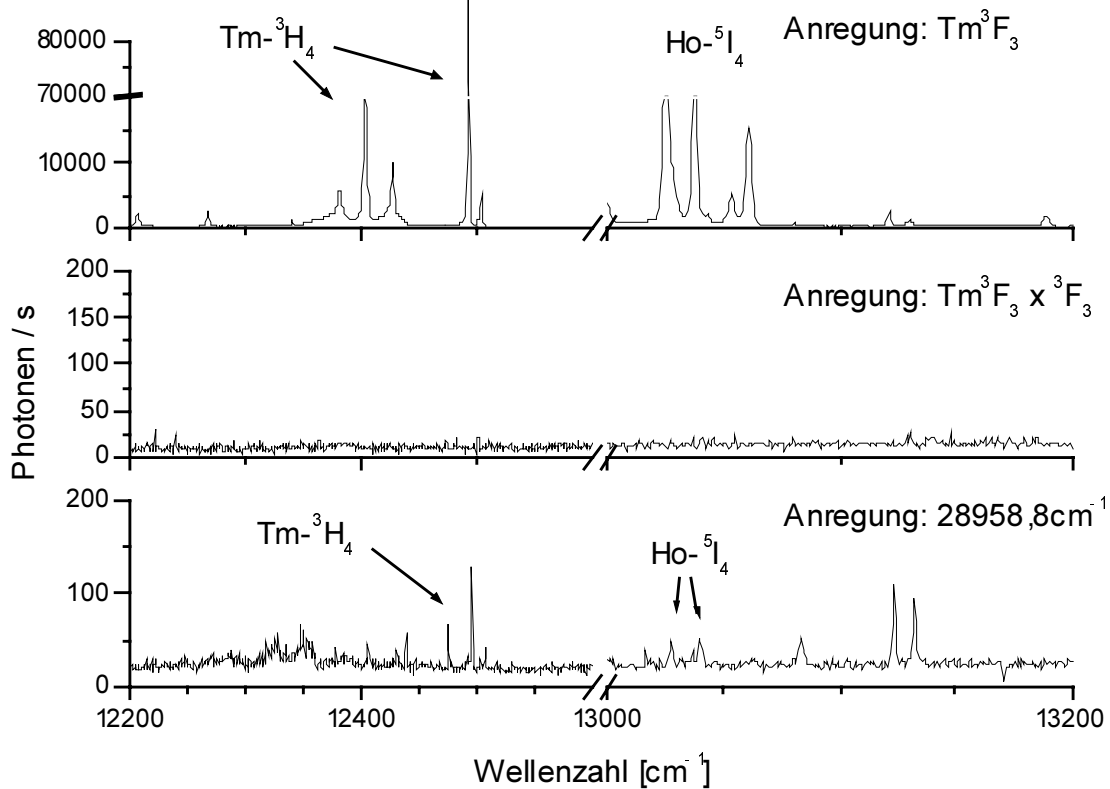


Abbildung 6.2.12 Vergleich der $Tm^{3+}H_4$ - und $Ho^{5}I_4$ -Fluoreszenzspektren für Anregung des $Tm^{3+}F_3$ (oben), des $Tm^{3+}F_3 \times ^3F_3$ -Paarzustandes (mitte) und bei $28958.8cm^{-1}$ (unten)

6.2.5 Ho-⁵S₂-Fluoreszenz

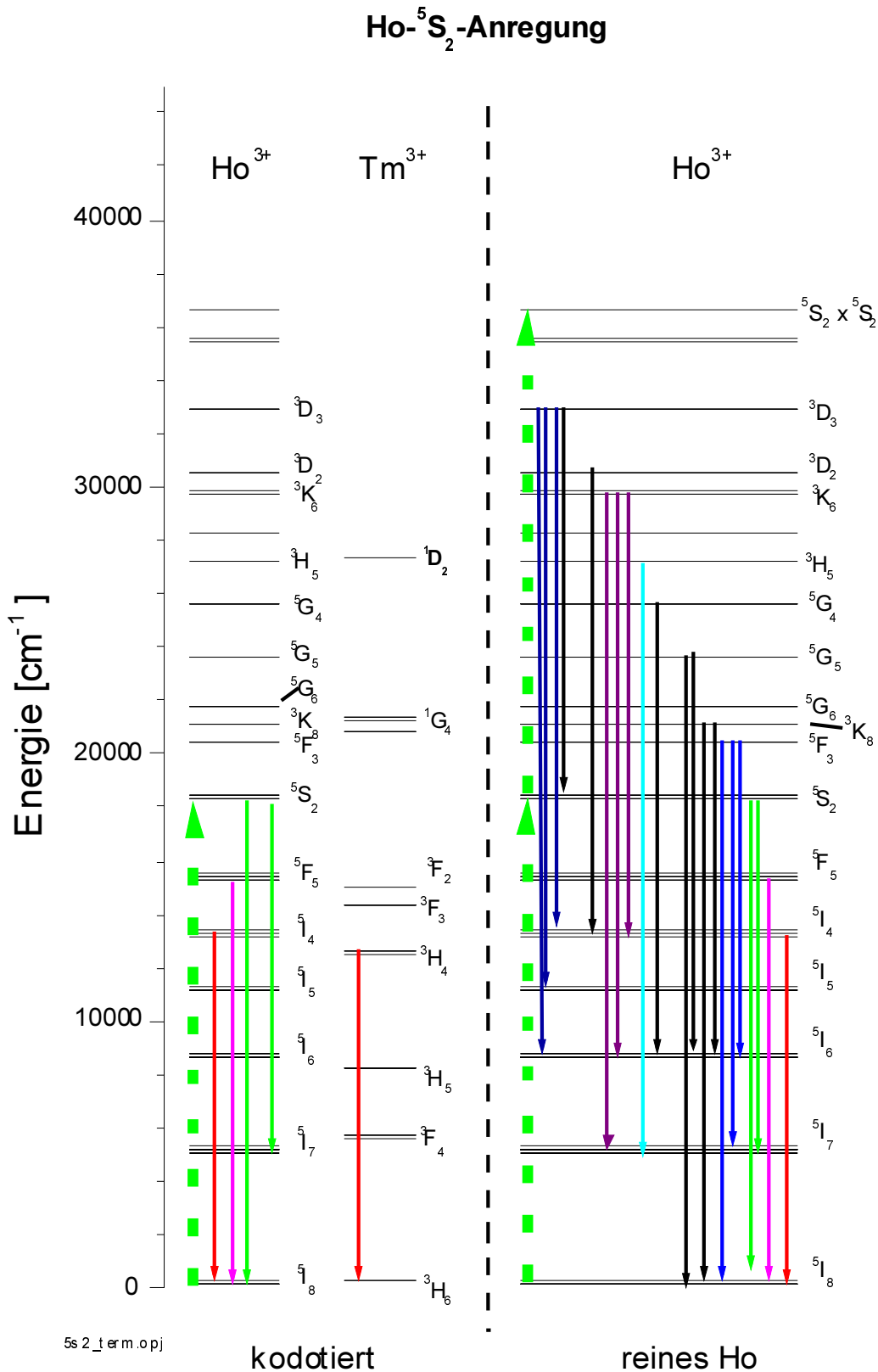


Abbildung 6.2.13 Übersicht der Fluoreszenz-Übergänge für Ho-⁵S₂-Anregung im 1%Tm:0.1%Ho:-CsCdBr₃ (links) und im 1%Ho:CsCdBr₃ (rechts)

Abbildung 6.2.13 zeigt alle gefundenen und identifizierten Ho-Übergänge. Man sieht, daß Ho-⁵S₂-Anregung in ausschließlich Ho-dotierten Systemen zur Hochkonversion führt, in

1%Tm³⁺:0.1%Ho³⁺:CsCdBr₃ jedoch nicht. Hier ist auch die Anzahl der Ho-Ho-Paare sehr klein. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß SE-Paare für die Hochkonversion verantwortlich sind. Desweiteren zeigt die Ho-Anregung des co-dotierten Kristalles lediglich Tm-³H₄-Fluoreszenz. Dies zeigt, daß ein Energietransfer vom Ho zum Tm nur sehr schwach ist und daß das Tm-³H₄ vom Ho aus besetzt wird.

Die nachstehende Abbildung zeigt den Vergleich der Hochkonversions-Fluoreszenzen in den beiden rein Ho-dotierten Kristallen. Hierbei sind die bereits rein anzahlmäßig geringeren Fluoreszenzübergänge für Ho-⁵F₃-Anregung auffällig. Dies kann mit der Lage des Ho-⁵F₃x⁵F₃-Zustandes im Leitungsband erklärt werden. Untersuchungen⁵ an Pr³⁺:CsCdBr₃ haben gezeigt, daß eine Anregung ins Leitungsband (und damit eine Anregung des regulären Gitters) nur zu sehr schwacher SE-Fluoreszenz führt. In diesem Falle würde der Ho-⁵F₃x⁵F₃-Zustand zwar einen Teil seiner Energie an das Gitter abgeben. Ein Rücktransfer zu den SE-Ionen findet jedoch nicht mehr statt.

Im Gegensatz dazu liegt das Ho-⁵S₂x⁵S₂-Niveau in der Unterbandabsorption, die wiederum dem gestörten Gitter zugeordnet wird. Wie in [5] gezeigt wird, führt eine Anregung in das Unterband zu starker SE-Fluoreszenz. Damit wird ein Teil der Energie, der vom Ho-⁵S₂x⁵S₂-Niveau an das gestörte Gitter abgegeben wird, wieder den SE-Ionen zugeführt. Somit ist verständlich, warum die Fluoreszenz bei Ho-⁵S₂-Anregung stärker zu sehen ist.

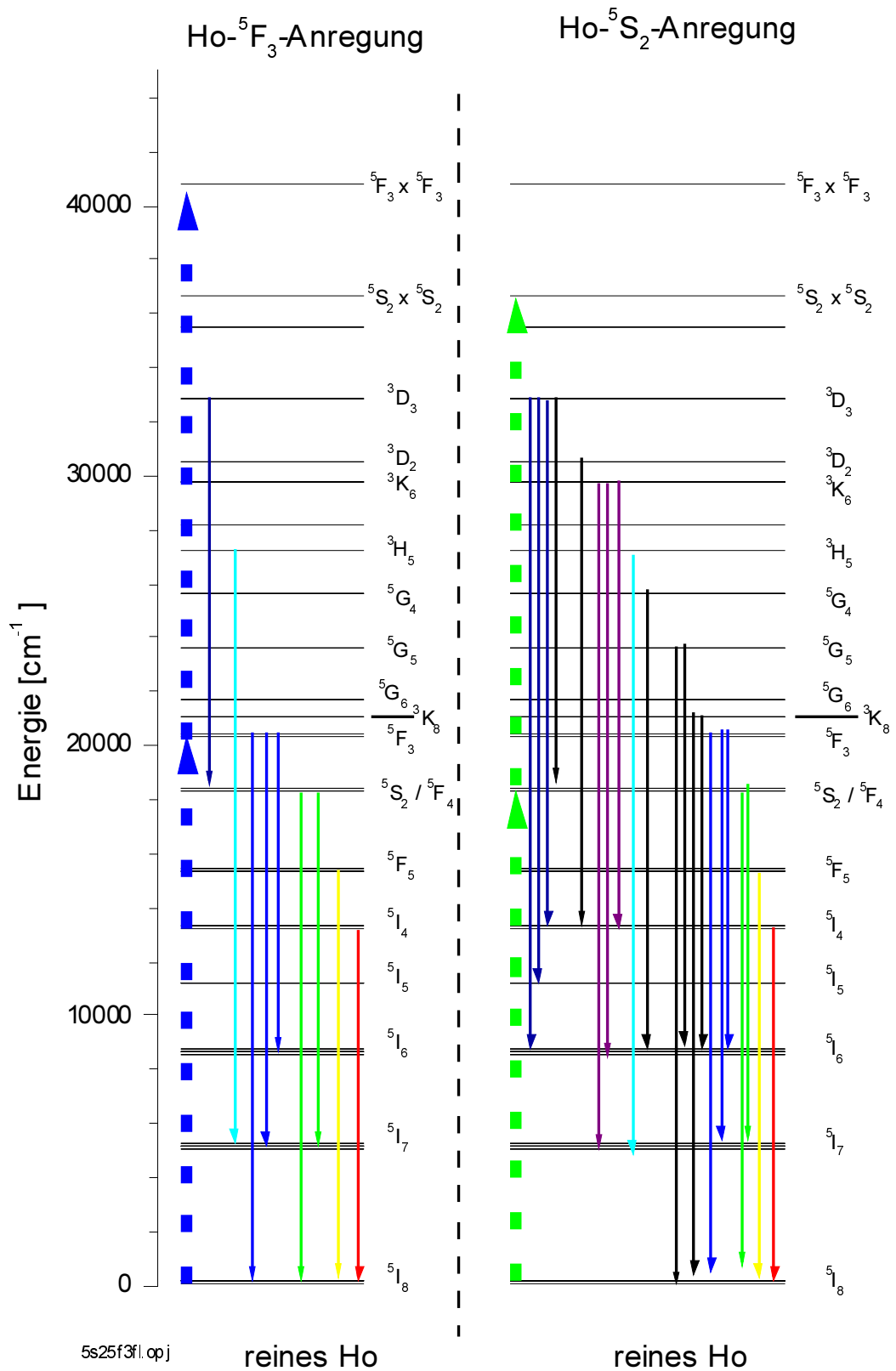


Abbildung 6.2.14 Übersicht der Fluoreszenz-Übergänge bei Ho-⁵F₃ (links) und Ho-⁵F₄-Anregung (rechts)

6.3 Lebensdauern und Eigenlebensdauern der SE-Niveaus in $\text{SE}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$

Um die zeitaufgelösten Messungen bewerten zu können, muß man die Lebensdauern und Eigenlebensdauern der emittierenden Niveaus kennen. Als Eigenlebensdauern werden dabei Zeitkonstanten eines symm. SE-SE-Paares mit unvermeidlichen Wirtsgitterrelaxationen angesehen. Als Lebensdauern werden die Zeitkonstanten bezeichnet, die zusätzliche Einflüsse durch Konzentration oder anderer Art beinhalten, jedoch den eigentlichen Zerfall des Niveaus beschreiben. Diese Unterscheidung ist im CsCdBr_3 notwendig, da die Niveaus zusätzlich zu den „normalen“ nichtstrahlenden Prozessen (via Phononen etc.) ihre Energie auch über die Absorptionsbänder / Exzitonen des $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Moleküls dissipieren können und bei Kodotierung sowie bei Anregung der Hochkonversion zusätzliche Relaxationskanäle hinzukommen. Daher erhält man am ehesten Aussagen über die Eigenlebensdauern, wenn man die reine Stokes-Fluoreszenz eines nicht hochkonvertierenden direkt angeregten Zustandes beobachtet. Dies ist streng nur für $\text{Tm-}^1\text{D}_2$ und $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ Anregung in dem $0.5\%\text{Tm}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ möglich.

Ein Vergleich der Zerfallszeiten eines emittierenden Niveaus über alle Anregungszustände und alle Dotierungskonzentrationen ermöglicht es, die Lebensdauer und die Eigenlebensdauer zu extrahieren. Als Eigenlebensdauer wird dann die Zeitkonstante angesehen, die bei direkter Anregung des Niveaus in einem einfach-exponentiellen Zerfall bestimmt wird. Treten mehrfach-exponentielle Zerfälle auf, müssen alle Komponenten, die zu schnell oder zu langsam sind, herausgefiltert werden. Dann kann durch einen Vergleich der Zerfallsdynamik über unterschiedliche Anregungen die stets wiederkehrende Komponente als Eigenzerfall betrachtet werden. In dieser Eigenlebensdauer sind die unvermeidlichen Relaxationen zum Wirtsgitter enthalten, nicht jedoch zusätzliche Dotierungseinflüsse. Dasselbe Vorgehen ermöglicht es, im Falle einer Kodotierung oder der Hochkonversionsanregung die Lebensdauer dieses Zustandes zu bestimmen. Nachstehend sind nun die Tabellen der jeweiligen emittierenden Niveaus aufgeführt. Sie beinhalten die angeregten und die beobachteten Übergänge für jeden untersuchten Kristall. Aufgeführt sind nur die Zerfallszeiten. Die Fütterungsprozesse liefern zu wenig Informationen über die Eigenlebensdauern und sind in diesen Tabellen deshalb ausgelassen. Violett unterlegt sind die Zeiten der Eigenlebensdauern. Gelb unterlegt sind die Zeiten der Lebensdauern. Sollten in einem kodotierten Kristall, oder bei Hochkonversionsanregung die Zeitkonstanten mit der Eigenlebensdauer übereinstimmen, so sind diese selbstverständlich auch violett unterlegt.

Blau unterlegt sind Zerfallszeiten eines Niveaus, die ebenfalls immer gemessen werden, doch auf einen begleitenden Prozeß hinweisen.

Tabelle 6.3.1 Zerfallszeiten der Tm-¹D₂-Fluoreszenz bei ¹D₂-Anregung in µs

Kristall	Anregung von		Fluoreszenz		Zerfallszeit 1	Zerfallszeit 2	Zerfallszeit 3
	Niveau Tm	Übergang [cm ⁻¹]	Niveau Tm	Übergang [cm ⁻¹]			
0.25%Tm / 0.0001%Ho	¹ D ₂	27.385,7	¹ D ₂	13.042,7	2,6	9,5	
0.5%Tm / 0.5%Ho	¹ D ₂	27.385,7	¹ D ₂	18.991,7	0,1	2,3	8,1
0.5%Tm	¹ D ₂	27.385,7	¹ D ₂			3	9,5

Die Tabelle 6.3.1 zeigt die Tm-¹D₂ Lebensdauern. Man findet für drei Kristalle bei Tm-¹D₂ Anregung einen doppelt-exponentiellen Zerfall mit einer kurzen Zerfallszeit von 2µs-3µs und einer längeren Zerfallszeit von ~9µs. Beide Zerfallszeiten sind eigentlich für SE-Fluoreszenzen zu kurz. Wie in Kapitel 7.2 gezeigt wird, beschreibt die kurze Zerfallszeit die Beteiligung am Energietransfer und wird einem stark gekoppelten Zustand zugeschrieben. Deshalb wird in dieser Arbeit dem Tm-¹D₂ τ~9.5µs als Eigenlebensdauer zugeordnet.

Tabelle 6.3.2 Zerfallszeiten der 1G_4 -Fluoreszenz in μs

Kristall	Anregung von		Fluoreszenz		Zerfallszeit 1	Zerfallszeit 2	Zerfallszeit 3	Zerfallszeit 4
	Niveau Tm	Übergang [cm ⁻¹]	Niveau Tm	Übergang [cm ⁻¹]				
0.5%Tm	1D_2	27.385,7	1G_4	20.792,9		346		
0.25%Tm / 0.0001%Ho	1D_2	27.385,7	1G_4	20.792,9		320		
0.5%Tm / 0.5%Ho	1D_2	27.385,7	1G_4	20.792,9	228	370		
0.5%Tm	1G_4	20802,2	1G_4	15057,4		361		
0,1%Tm / 1%La	1G_4	20802,8	1G_4	15056,1	0,28	386		
0.25%Tm / 0.0001%Ho	1G_4	20.803,7	1G_4	20.792,9	0,3	15	236	
1%Tm / 0.1%Ho	1G_4	20.803,7	1G_4	15.056,1	0,4	175		
0.5%Tm / 0.5%Ho	1G_4	20.805,9	1G_4	20.792,5		191		
0.25%Tm / 0.0001%Ho	3F_3	14.374,0	1G_4	20.791,1			336	2251
1%Tm / 0.1%Ho	3F_3	14.374,0	1G_4	20.792,9		280-300	3800- 3900	
0.5%Tm / 0.5%Ho	3F_3	14.374,0	1G_4	20.792,9		180-200	1150- 1180	4540- 4650

Das Tm- 1G_4 stellt eine Besonderheit dar. Seine Kristallfeldaufspaltung ist ungewöhnlich stark und erstreckt sich über $\sim 500\text{cm}^{-1}$ (siehe Abschnitt 6.2.2)

Wie in Tabelle 6.3.2 zu sehen ist, kann man prinzipiell zwischen Kristallen mit Kodotierung und ohne Kodotierung unterscheiden. Letztere Kristalle zeigen eine Lebensdauer von $346\mu s/361\mu s$ für 0.5%Tm:CsCdBr₃. Im Falle der kodotierten Kristalle ist die Lebensdauer nicht einheitlich zu bestimmen. Sie schwankt zwischen $175\mu s$ und $386\mu s$. Der doppelt-exponentielle Zerfall für Tm- 1D_2 -Anregung des 0.5%Tm:0.5%Ho:CsCdBr₃ ist die

Überlagerung eines Tm-Ho-Paares ($\tau=228\mu\text{s}$) und eines Tm-Tm-Paares ($\tau=370\mu\text{s}$). Es lässt sich jedoch eine Zuordnung treffen, wenn man die Lebensdauern für eine Anregung vergleicht. Die Unterteilung in Ho-kodotierte und nicht-Ho-kodotierte Kristalle bleibt dabei erhalten. Es ergibt sich:

Tabelle 6.3.3 Zerfallszeiten des 1G_4

Anregungs-Niveaus	Kein Ho Zerfallszeit [μs]	Ho-kodotiert Zerfallszeit [μs]
Tm- 1D_2	346	228 / 320
Tm- 1G_4	361 / 386	175 / 236
Tm- 3F_3		169 / 200 280 / 336

Diese Differenzen in den Eigenlebensdauern liegen in den beteiligten Energietransferprozessen begründet. Die jeweiligen Prozesse werden in Kapitel 7.2. beschrieben.

Tabelle 6.3.4 Zerfallszeiten der Tm-³F₃-Fluoreszenz in μ s

Kristall	Anregung von		Fluoreszenz		Zerfallszeit 1	Zerfallszeit 2	Zerfallszeit 3	Zerfallszeit 4
	Niveau Tm	Übergang [cm ⁻¹]	Niveau Tm	Übergang [cm ⁻¹]				
0.5%Tm / 0.5%Ho	³ F ₃ x ³ F ₃	28.958,8	³ F ₃	14.341,2		110	488	
0.5%Tm / 0.5%Ho	¹ D ₂	27.385,7	³ F ₃		0,038	65	478	
0.5%Tm	¹ D ₂	27.385,7	³ F ₃			68	671	
0.25%Tm / 0.0001%Ho	¹ D ₂	27.385,7	³ F ₃			117	495	
0.5%Tm	¹ G ₄	20.802,2	³ F ₃	14.341,2		498		
0,1%Tm / 1%La	¹ G ₄	20.802,8	³ F ₃	14.341,2		496		
0.25%Tm / 0.0001%Ho	¹ G ₄	20.803,7	³ F ₃	14.340,4	15	127 / 141	387 / 398	
1%Tm / 0.1%Ho	¹ G ₄	20.803,7	³ F ₃	14.341,2	0,23	90	312	
0.5%Tm / 0.5%Ho	¹ G ₄	20.805,9	³ F ₃	14.341,2	51	340		
0.25%Tm / 0.0001%Ho	³ F ₃	14.374,0	³ F ₃	14.341,9	0,76	24	163	411
1%Tm / 0.1%Ho	³ F ₃	14.374,0	³ F ₃	14.341,2		100-130	260-310	2600-3100
0.5%Tm / 0.5%Ho	³ F ₃	14.374,0	³ F ₃	14.341,6	0,6	91	255	

Die Lebensdauern des Tm-³F₃-Zustandes sind nicht so einfach zu trennen und einzuteilen, wie dies für die beiden vorangegangenen Messungen der Fall war. Die Langzeitlebensdauer des Tm-³F₃ liegt zwischen 255 μ s und 670 μ s. Das ist eine sehr große Spanne, die durch die unterschiedlichen Energietransferprozesse verursacht wird. Diese machen sich besonders für Tm-³F₃ und Tm-¹G₄-Anregung bemerkbar. Auch eine Kodotierung mit Ho

zeigt einen deutlichen Einfluß. Die Zerfallszeiten werden mit zunehmender Ho-Konzentration kleiner. Lediglich der Unterschied zwischen dem paritätisch dotierten Kristall und dem 1%Tm:0.1%Ho:CsCdBr₃ ist nicht mehr so deutlich. Wie in Kapitel 5.2.2. gezeigt wurde, ist in diesen beiden Kristallen der mittlere Abstand zu den Ho-Ionen nicht mehr sehr unterschiedlich. Der Einfluß des Ho sollte daher vergleichbar sein.

Als Eigenzerfallszeit wird die Zeitkonstante des einfach-exponentiellen Zerfalls bei Tm-¹G₄-Anregung im 0.5%Tm³⁺:CsCdBr₃ mit $\tau \sim 495 \mu\text{s}$ zugrunde gelegt. Die Anregung des Tm-¹D₂-Niveaus im gleichen Kristall zeigt hingegen einen doppelt-exponentiellen Zerfall mit einer deutlich längeren Zerfallskonstanten. Die Zeitkonstante von $\tau \sim 495 \mu\text{s}$ findet man auch für Tm-¹D₂-Anregung in anderen Kristallen.

Tabelle 6.3.5 Zerfallszeiten der Tm-³H₄-Fluoreszenz in μ s

Kristall	Anregung von		Fluoreszenz		Zerfallszeit 1	Zerfallszeit 2	Zerfallszeit 3	Zerfallszeit 4
	Niveau Tm	Übergang [cm ⁻¹]	Niveau Tm	Übergang [cm ⁻¹]				
0.5%Tm	¹ D ₂	27.385,7	³ H ₄	12.493,4		67	631	
0.25%Tm / 0.0001%Ho	¹ D ₂	27.385,7	³ H ₄	12.493,4		110	964	
0.5%Tm	¹ G ₄	20.802,2	³ H ₄	12.499,1	0,4	10	607	
0,1%Tm / 1%La	¹ G ₄	20.802,8	³ H ₄	12.493,4			666	
0.25%Tm / 0.0001%Ho	¹ G ₄	20.803,7	³ H ₄	12.493,4	0,22	0,897	869	
1%Tm / 0.1%Ho	¹ G ₄	20.803,7	³ H ₄	12.493,4			869	25268
0.5%Tm / 0.5%Ho	¹ G ₄	20.805,9	³ H ₄	12.493,4			842	22356
0.25%Tm / 0.0001%Ho	³ F ₃	14.374,0	³ H ₄	12.493,4			1453	22247
1%Tm / 0.1%Ho	³ F ₃	14.374,0	³ H ₄	12.491,9				24000- 29000
0.5%Tm / 0.5%Ho	³ F ₃	14.374,0	³ H ₄	12.495,0				23000- 24000
0.5%Tm / 0.5%Ho	³ F ₃ x ³ F ₃	28.958,8	³ H ₄	12.493,4			854	3448 / 11746

Für rein Tm-dotierte Kristalle liegt die Eigenzerfallszeit des Tm-³H₄-Niveaus zwischen 600 μ s und 631 μ s. Auch die Zerfallszeit von $\tau=666\mu$ s im 0.1%Tm:1%La:CsCdBr₃ liegt in dieser Größenordnung und unterscheidet sich deutlich von den weiteren gemessenen Zeitkonstanten für dieses Niveau. Das Tm-³H₄ weist für Ho-kodotierte Kristalle eine Lebensdauer von 850 μ s-1400 μ s auf, abhängig von der Ho-Konzentration und der Anregung. Das Tm-³H₄ wird vermutlich aus dem Ho besetzt, deshalb führen bereits geringste Ho-Bei-

mengungen zu längeren Lebensdauern. Ins Auge fällt auch die Langzeitlebensdauer von $\sim 20\text{ms}$. Diese Langzeitlebensdauer ist von der Ho-Konzentration und der Anregung abhängig. Sie tritt für Ho-Konzentrationen größer 0.0001% für jede Tm-Anregung auf. Regt man hingegen die Hochkonversion an, so zerfällt auch das $\text{Tm-}^3\text{H}_4$ des $0.25\%\text{Tm}^{3+} : 0.0001\%\text{Ho}^{3+} : \text{CsCdBr}_3$ Kristalls mit 20ms Langzeitlebensdauer. Diese Langzeitlebensdauer muß auf ein kristallimmanentes Reservoir zurückgeführt werden. Eine direkte Anregung dieses Niveaus wurde nicht untersucht. Da im rein Tm-dotierten Kristall, unabhängig von der Anregung eine Lebensdauer von $\tau \sim 600\mu\text{s}$ gemessen wurde und in diesem Kristall auch kein Einfluß einer Ho-Kodotierung möglich ist, wurde von dieser Messung keine weitere Information über die $\text{Tm-}^3\text{H}_4$ Eigen-Lebensdauer erwartet.

Tabelle 6.3.6 Zerfallszeiten $\text{Ho-}^3\text{H}_5$ -Fluoreszenz in μs

Kristall	Anregung von		Fluoreszenz		Zerfallszeit 1	Zerfallszeit 2	Zerfallszeit 3
	Niveau Tm	Übergang [cm^{-1}]	Niveau Ho	Übergang [cm^{-1}]			
0.5%Tm / 0.5%Ho	$^1\text{D}_2$	27.385,7	$^3\text{H}_5$		5,6	24,1	
0.25%Tm / 0.0001%Ho	$^3\text{F}_3$	14.374,0	$^3\text{H}_5$	22.151,0	14	78	
0.5%Tm / 0.5%Ho	$^3\text{F}_3$	14.374,0	$^3\text{H}_5$	22.152,0		65	1600-1700
0.5%Tm / 0.5%Ho	$^3\text{F}_3 \times ^3\text{F}_3$	28.958,8	$^3\text{H}_5$	27.240,2	5	23	

Das $\text{Ho-}^3\text{H}_5$ zeigt stets zwei Zerfallszeiten, $\sim 5\mu\text{s}$ und $\sim 23\mu\text{s}$. In Analogie zur $\text{Tm-}^1\text{D}_2$ Dynamik beschreibt die kürzere Lebensdauer ($\tau=5\mu\text{s}$) den Zerfall eines stark gekoppelten Zustandes. Die Zeitkonstante von $\tau \sim 23\mu\text{s}$ stellt die Eigenlebensdauer dar. Im Falle der Hochkonversionsanregung beobachtet man eine längere Zerfallszeit von $\tau=(65-78)\mu\text{s}$. Die Dynamik wird im Kapitel 7.2 besprochen. Außer für das $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ - und das $\text{Ho-}^5\text{S}_2$ Niveau, sowie das $\text{Ho-}^5\text{G}_4$ Niveau wurden keine weiteren Ho-Niveaus direkt angeregt. Die Anregung von Ho-Niveaus führt entweder zu Hochkonversion oder zu weiteren bisher nicht erklärbaren Phänomenen, die aufgrund ihrer Komplexität Gegenstand einer eigenen Arbeit sein müßten.

Tabelle 6.3.7 Zerfallszeiten der Ho-⁵F₃-Fluoreszenz in μs

Kristall	Anregung von		Fluoreszenz		Zerfallszeit 1	Zerfallszeit 2	Zerfallszeit 3	Zerfallszeit 4
	Niveau	Übergang [cm ⁻¹]	Niveau Ho	Übergang [cm ⁻¹]				
0.5%Tm / 0.5%Ho	Tm- ¹ D ₂	27.385,7	⁵ F ₃	20.381,7	0,8	537		
0.25%Tm / 0.0001%Ho	Tm- ¹ D ₂	27.385,7	⁵ F ₃	20.381,7	0,8	33	150	500
0.25%Tm / 0.0001%Ho	Tm- ¹ G ₄	20.803,7	⁵ F ₃	20.381,7		407,23		
1%Tm / 0.1%Ho	Tm- ¹ G ₄	20.803,7	⁵ F ₃	20.381,7		354-384		
0.5%Tm / 0.5%Ho	Tm- ¹ G ₄	20.805,9	⁵ F ₃	20.381,7		483		
0.5%Tm / 0.5%Ho	Tm- ³ F ₃ x ³ F ₃	28.958,8	⁵ F ₃	20.381,7	0,5	513		
1%Ho	Ho- ⁵ F ₃	20.380,9	⁵ F ₃	15.174,9	636			

Als Eigenlebensdauer werden dem Ho-⁵F₃ τ~636μs zugeordnet, die sich aus dem einfach-exponentiellen Zerfall bei direkter Anregung dieses Niveaus ergeben. Zu bedenken ist jedoch, daß diese Anregung zu Hochkonversion führt. Anhand der Tabelle 6.3.6 lassen sich dem Ho-⁵F₃ drei Lebensdauern zuordnen, die von dem Verhältnis Tm-Ho abhängig zu sein scheinen.

Kristall	1%Ho	0.5%Tm / 0.5%Ho	1%Tm / 0.1%Ho 0.25%Tm / 0.0001%Ho
Lebensdauer [μs]	636	483-537	354-407

Eine Ausnahme von diesen drei Bereichen stellt die Anregung in das Tm-¹D₂-Niveau für den 0.25%Tm/0.0001%Ho dotierten Kristall dar. Für diesen Fall beträgt die Lebensdauer ebenfalls ~500μs.

Tabelle 6.3.8 Zerfallszeiten der Ho-⁵S₂-Fluoreszenz in μs

Kristall	Anregung von		Fluoreszenz		Zerfallszeit 1	Zerfallszeit 2	Zerfallszeit 3	Zerfallszeit 4
	Niveau	Übergang [cm ⁻¹]	Niveau Ho	Übergang [cm ⁻¹]				
1%Ho	Ho- ⁵ F ₃	20.380,9	⁵ S ₂ / ⁵ F ₄	18.137,2		1311		
0.5%Tm / 0.5%Ho	Tm- ³ F ₃ x ³ F ₃	28.958,8	⁵ S ₂ / ⁵ F ₄	18.137,2	2	104	1525	
1%Tm / 0.1%Ho	Tm- ¹ G ₄	20.803,7	⁵ S ₂ / ⁵ F ₄	13.223,9	2	16	156	2000
0.5%Tm / 0.5%Ho	Tm- ¹ G ₄	20.805,9	⁵ S ₂ / ⁵ F ₄	18.313,3		244	1610	
0.25%Tm / 0.0001%Ho	Tm- ³ F ₃	14.374,0	⁵ S ₂ / ⁵ F ₄	13.225,6				3907
1%Tm / 0.1%Ho	Tm- ³ F ₃	14.374,0	⁵ S ₂ / ⁵ F ₄	18.313,3			4100- 4600	
0.5%Tm / 0.5%Ho	Tm- ³ F ₃	14.374,0	⁵ S ₂ / ⁵ F ₄	13.225,6			1630- 1770	4450- 5036

Unabhängig von der Anregung findet man für das Ho-⁵S₂-Niveau eine Lebensdauer zwischen 1300μs und 2000μs. Alle kürzeren Zeitkonstanten lassen sich durch andere Zerfallsprozesse erklären. Inwieweit es sich hierbei tatsächlich um die Eigenlebensdauer handelt, ist nicht zu klären. Vergleichbare Niveaus im Tm weisen eine deutlich kürzere Lebensdauer auf. Die hellblau unterlegten Lebensdauern zwischen 3900μs und 5000μs stehen für eine Ankopplung an ein kristallimmanentes Reservoir. Sie treten nur für Anregung der Hochkonversion auf.

Tabelle 6.3.9 Zerfallszeiten der Ho-⁵I₄ Fluoreszenz

Kristall	Anregung von		Fluoreszenz		Zerfalls- zeit 1	Zerfalls- zeit 2	Zerfalls- zeit 3	Zerfalls- zeit 4
	Niveau	Übergang [cm ⁻¹]	Niveau Ho	Übergang [cm ⁻¹]				
1%Ho	Ho- ⁵ F ₃	20.380,9	⁵ I ₄	13.061,5			1470	23753
0.5%Tm / 0.5%Ho	Tm- ³ F ₃ x ³ F ₃	28958,8	⁵ I ₄	7613,8	111	406	1525	
0.5%Tm / 0.5%Ho	Tm- ¹ D ₂	27385,7	⁵ I ₄	13036,3	3,7	9	150	22628
1%Tm / 0.1%Ho	Tm- ¹ G ₄	20.803,7	⁵ I ₄	13.036,6				22401
0.25%Tm / 0.0001%Ho	Tm- ³ F ₃	14.374,0	⁵ I ₄	13.024,5				23297
0.5%Tm / 0.5%Ho	Tm- ¹ G ₄	20.805,9	⁵ I ₄	13.036,3				22060
0.5%Tm / 0.5%Ho	Tm- ³ F ₃	14.374,0	⁵ I ₄	13.061,5				22173

Mit Ausnahme der Anregung des Tm-³F₃x³F₃ findet man im Ho-⁵I₄, wenn die Fluoreszenz intensiv genug war, um nachgewiesen zu werden, immer einen Langzeiterfall von ~22ms. Diese Zeit ist, genau wie die gleiche im Falle des Tm-³H₄, keine Eigenlebensdauer des Ho. Hierbei muß es sich vielmehr um eine Fütterung des Niveaus aus dem Kristall handeln. Ein kristallimmanentes Niveau mit dieser Lebensdauer wurde jedoch noch nicht nachgewiesen..

Die Eigenlebensdauer des Ho-⁵I₄ ist anhand der Daten nicht zu extrahieren. Die unterschiedlichen Energietransferprozesse, sei es aus den SE-Ionen oder aus dem Kristall, lassen keine Aussage zu.

Literatur

¹ M.Lange, Diplomarbeit, 1994

² Mujaji, M., Jones, G.D., Syme, R., Phys. Rev. B, **48**, No.2, 1 July 1993-II

³ Heber, J., Neukum, J., Altwein, M., Demirbilek, M., Bodenschatz, N., Spectr.Chim. Acta Part A, **54**, (1998), pp. 1557-1569

⁴ Heber, J., Lange, M., Altwein, M., Malkin, B.Z., Rodionova, M.P., J. of Alloys and Comp., 275-277, (1998), pp181-185

⁵ B.Leu, Diplomarbeit 1999