

Ytterbium-dotierte einkristalline Sesquioxid-Wellenleiterlaser

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Departments Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Henning Kühn
aus Pinneberg

Hamburg
2009

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. G. Huber
Priv.-Doz. Dr. V. Baev

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. G. Huber
Prof. Dr. K. Sengstock

Datum der Disputation:

15.09.2009

Vorsitzender des Promotionsausschusses:

Dr. K. Petermann

Dekan der Fakultät für Mathematik,
Informatik und Naturwissenschaften:

Prof. Dr. H. Graener

Kurzfassung

Henning Kühn, *Ytterbium-dotierte einkristalline Sesquioxid-Wellenleiterlaser*

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Realisierung eines Yb^{3+} -dotierten einkristallinen Sesquioxid-Wellenleiterlasers, der mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) hergestellt wurde. Zur Charakterisierung und Erprobung möglicher Materialsysteme wurden mit Ytterbium (Yb^{3+}) sowie mit Erbium und Ytterbium ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) dotierte, kristalline Sesquioxidschichten mit PLD hergestellt. Als Wirtsmaterial der Schichten dienten Yttriumoxid (Y_2O_3), Scandiumoxid (Sc_2O_3) und Gadolinium-Lutetiumoxid ($(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$). Das Wachstum fand auf einkristallinen Yttriumoxid- bzw. Saphir-Substraten ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) statt.

Die strukturelle Charakterisierung erfolgte durch Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterkraftmikroskopie (AFM). Der Vergleich zwischen den Y_2O_3 - und Sc_2O_3 -Schichten zeigte ein deutlich kristallineres Wachstum letzterer. Für die Y_2O_3 -Schichten wurde mit steigender Herstellungstemperatur eine Zunahme der Kristallitgrößen sowie eine Annäherung der Gitterkonstanten an die eines Y_2O_3 -Einkristalls beobachtet. Die Repetitionsrate des Excimerlasers hatte hingegen einen geringen Einfluss auf die Gitterkonstante, wobei die übrigen untersuchten Schichteigenschaften unbeeinflusst blieben. Für eine $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht auf Y_2O_3 , mit einer Gitterkonstante, welche auf die des Substrates angepasst wurde, deuten die durchgeführten Messungen auf ein monokristallines Wachstum hin. Zur Bestimmung der energetischen Lage der Starkniveaus der Yb^{3+} -Ionen in dieser Schicht wurden Emissions- und Anregungsspektren bei tiefen Temperaturen aufgenommen. Die Spektren der Yb^{3+} -Ionen zeigen nur geringe Abweichungen von den Spektren der Yb^{3+} -Ionen in Y_2O_3 . Die Lebensdauern und Wirkungsquerschnitte der Energiemultipletts der Dotierionen in den verschiedenen Schichtmaterialien wurden mittels spektral- und zeitaufgelöster Emissionsspektroskopie bestimmt.

Zur Untersuchung des Energietransfers zwischen Yb^{3+} und Er^{3+} in entsprechend dotierten Sc_2O_3 - und Y_2O_3 -Schichten wurden verschiedene spektroskopische Methoden verwendet. Es wurden Energietransferparameter von $k_{ye} = 10,4 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$) bzw. $k_{ye} = 15,1 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$) bestimmt. Diese Parameter sind deutlich geringer als die Literaturwerte für verschiedene $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ -dotierte Gläser. Die geringe Energietransfereffizienz wurde durch Laserexperimente in einem $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Kristall bekräftigt.

Es konnte erstmals Lasertätigkeit in einem Yb^{3+} -dotierten kristallinen Sesquioxidwellenleiter nachgewiesen werden. In einem Kanalwellenleiter einer Yb^{3+} (3%)-dotierten $(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht betrug die maximale Ausgangleistung 12 mW bei einer Laseremissionswellenlänge von 976,8 nm. Der differentielle Wirkungsgrad betrug 6,7% bei einer Laserschwelle von 17 mW, beides bezogen auf die eingestrahlte Pumpleistung der Wellenlänge 905 nm.

Für die Bestimmung reabsorptionsfreier Fluoreszenzlebensdauern wurde die sogenannte Pinholemethode verwendet. Zur theoretischen Beschreibung dieser Methode wurde ein Modell entwickelt, welches den linearen Zusammenhang zwischen Pinholeradius und gemessener Fluoreszenzlebensdauer erklärt. Es wurden experimentelle und theoretische Untersuchungen der Reabsorptionsprozesse in optisch aktiven Volumenkristallen und dünnen Schichten durchgeführt. Die Pinholemethode wurde weiterhin modifiziert, um reabsorptionsfreie Fluoreszenzspektren von optischen Materialien zu erhalten.

Abstract

Henning Kühn, *Ytterbium-doped single crystalline sesquioxide waveguide lasers*

This work focusses on the realization of an Yb^{3+} -doped single crystalline sesquioxide waveguide laser, which has been produced by Pulsed Laser Deposition (PLD). For characterization and testing of potential material systems, ytterbium (Yb^{3+}) as well as erbium and ytterbium ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$)-doped crystalline sesquioxide films were produced by PLD. Yttria (Y_2O_3), scandia (Sc_2O_3) and gadolinium lutetium oxide ($(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$) served as host materials. The films were grown on single crystalline sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) and yttria substrates.

The structure of the films was characterized using X-Ray-Diffraction (XRD) as well as Atomic Force Microscopy (AFM). A comparison of the Y_2O_3 and the Sc_2O_3 films showed a significantly higher crystallinity of the latter. In the case of the Y_2O_3 films for increasing growth temperature an increasing crystallite size and a convergence of the lattice constant towards the lattice constant of an Y_2O_3 single crystal was observed. However, the repetition rate of the excimer laser had only a small influence on the lattice constant and the other investigated film properties were not affected. For an $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ film on Y_2O_3 , with a lattice constant that had been matched to that of the substrate, the performed measurements indicated a single crystalline growth. To determine the Stark level energies of the Yb^{3+} ions in that film, emission and excitation measurements were performed at low temperatures. The spectra of the Yb^{3+} ions showed only minor deviations from the corresponding spectra of Yb^{3+} ions in Y_2O_3 . The lifetimes and cross sections of the dopant ions in the different film materials were determined by spectral and time resolved emission spectroscopy.

Different spectroscopic methods were used for the investigation of the energy transfer between Yb^{3+} and Er^{3+} in correspondingly doped Sc_2O_3 and Y_2O_3 films. Energy transfer parameters of $k_{ye} = 10.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$) as well as $k_{ye} = 15.1 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$) were determined. These parameters are significantly lower than the values for different $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ -doped glass materials. The low energy transfer efficiency was substantiated by laser experiments using a $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ crystal.

First laser action in an Yb^{3+} -doped crystalline sesquioxide waveguide could be shown. A channel waveguide of an Yb^{3+} (3%)-doped $(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ film had a maximum output power of 12 mW at a laser emission wavelength of 976.8 nm. The slope efficiency was 6.7% with a laser threshold of 17 mW. Both values are given with respect to the incident pump power of 905 nm wavelength.

For the determination of reabsorption-free fluorescence lifetimes the pinhole method was used. A theoretical model of this method was developed, describing the linear dependency between the pinhole radius and the measured fluorescence lifetime. Experimental and theoretical investigations on reabsorption processes in optically active bulk crystals and thin films were performed. Furthermore the pinhole method was modified to obtain reabsorption-free fluorescence spectra of optical materials.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	ii
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	ix
Liste der Symbole und Abkürzungen	xi
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Gliederung dieser Arbeit	3
2 Grundlagen	5
2.1 Energiezustände von Lanthanid-Ionen	5
2.1.1 Das freie Ion	5
2.1.2 Das Lanthanidion im Kristallfeld	7
2.2 Wechselwirkung von Strahlung und Materie	8
2.3 Quasidreininiveaulaser	10
2.4 Materialien	12
2.4.1 Sesquioxide	12
2.4.2 Saphir	14
2.4.3 Das Yb ³⁺ -Ion	14
2.4.4 Das Er ³⁺ -Ion	15
3 Schichtherstellung	17
3.1 Pulsed Laser Deposition (PLD)	17
3.2 Schichtwachstum	18
3.3 Experimenteller Aufbau	19
3.4 Gitteranpassung	20
4 Charakterisierung der PLD-Schichten	23
4.1 Beschreibung der Charakterisierungsmethoden	23
4.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)	23
4.1.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	26
4.1.3 Lebensdauermessungen	27
4.1.4 Bestimmung der Emissionswirkungsquerschnitte	28
4.1.5 Bestimmung der Absorptionswirkungsquerschnitte	31
4.1.6 Tieftemperaturspektroskopie	31

Inhaltsverzeichnis

4.2	Experimentelle Resultate	33
4.2.1	Untersuchung von Y_2O_3 - und Sc_2O_3 -Schichten	33
4.2.2	Untersuchung von gitterangepassten $(Gd,Lu)_2O_3$ -Schichten	42
5	$Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$-Energietransfer	49
5.1	Grundlagen	49
5.2	Ratengleichungsmodell	50
5.3	Bestimmung des Energietransfers durch cw-Anregungen	51
5.3.1	$Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ -Energietransfer in Sc_2O_3	53
5.3.2	$Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ -Energietransfer in Y_2O_3	54
5.4	Bestimmung des Energietransfers durch Lebensdauermessungen	56
5.4.1	$Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ -Energietransfer in Sc_2O_3	56
5.4.2	$Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ -Energietransfer in Y_2O_3	58
5.5	Laserexperimente	59
5.6	Zusammenfassung und Vergleich mit anderen Materialien	61
6	Verstärkungs- und Laserexperimente in optisch aktiven Wellenleitern	63
6.1	Theorie der Wellenleitung	63
6.1.1	Planare Wellenleiter	63
6.1.2	Kanalwellenleiter	66
6.2	Verstärkung in optisch aktiven Wellenleitern	68
6.3	Er^{3+} als aktives Ion	68
6.4	Yb^{3+} als aktives Ion	75
6.4.1	Simulation der Signalverstärkung im Yb^{3+} -dotierten Kanalwellenleiter	76
6.4.2	Experimentelle Resultate der Verstärkungsmessung im Yb^{3+} -dotierten Kanalwellenleiter	80
6.4.3	Laserexperimente	82
7	Reabsorption	87
7.1	Die Pinholemethode zur Lebensdauermessung	87
7.1.1	Experimenteller Aufbau	87
7.1.2	Theoretische Beschreibung der Reabsorption	89
7.1.3	Reabsorption in dünnen Schichten	91
7.1.4	Reabsorption in Gegenwart von nichtstrahlenden Zerfällen	93
7.1.5	Wellenlängenabhängige Reabsorption	94
7.1.6	Der Grenzfall hoher Anregungsintensität	95
7.1.7	Experimentelle Resultate	96
7.1.8	Alternative Konzepte zur reabsorptionsfreien Lebensdauermessung	98
7.2	Reabsorption bei der Messung von Fluoreszenzspektren	100
7.2.1	Experimenteller Aufbau und Resultate	101
8	Zusammenfassung	105
8.1	Zusammenfassung der Resultate	105
8.2	Ausblick	106

A	Berechnung der Anregungsdichte unter Berücksichtigung der Reabsorption	109
A.1	Näherung $t \ll \tau$	111
A.2	Näherung $t \gg \tau$	111
A.3	Kein kompletter Überlapp zwischen Emission und Absorption	113
B	Quantenfeldtheoretische Behandlung von Absorption und Emission	115
B.1	Emission	116
B.2	Absorption	116
B.3	Berechnung der Übergangsraten	117
B.4	Dipolnäherung	117
C	Bestimmung der optimalen Kristalllänge für eine Absorptionsmessung	119
	Literaturverzeichnis	121
	Veröffentlichungen	129
	Danksagung	133
	Stichwortverzeichnis	135

Abbildungsverzeichnis

2.1	Energieniveaus verschiedener Lasertypen	11
2.2	Yb^{3+} - und Er^{3+} -Energieniveauschema in Y_2O_3	15
3.1	Schematische Darstellung der PLD-Anlage	20
3.2	Kristallstrukturen	21
4.1	Röntgenbeugung	23
4.2	XRD-Scans	25
4.3	Schematischer Aufbau des Rasterkraftmikroskops.	26
4.4	Experimenteller Aufbau zur Lebensdauerermessung	27
4.5	Anregungsschemata bei Fluoreszenzlebensdauerermessungen	28
4.6	Experimenteller Aufbau zur Emissionsspektroskopie.	29
4.7	XRD-Spektren von Y_2O_3 - und Sc_2O_3 -Schichten	34
4.8	XRD-Spektren von Y_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit der Herstellungstemperatur	36
4.9	Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte von $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Schichten	39
4.10	Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte von $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten	40
4.11	Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte von $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ - und $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Schichten	41
4.12	AFM-Bild der gitterangepassten $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht R94.	42
4.13	Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte einer $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht sowie eines $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls	43
4.14	Tiefentemperaturspektren ($T \approx 10$ K) von $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ und $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	45
4.15	Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte von $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ und $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	46
5.1	Multipletts und Transferprozesse in $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	51
5.2	Emissionsspektrum einer $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Probe.	55
5.3	Emissionsspektrum einer $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Probe.	55
5.4	An $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ - und $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Proben gemessene Zerfallskurven	57
5.5	An $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ - und $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Proben gemessene Zerfallskurven	58
5.6	Ausgangsleistung des $\text{Er}^{3+}(0,2\%):\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Lasers	60
5.7	Ausgangsleistung des $\text{Er}^{3+}(0,23\%), \text{Yb}^{3+}(0,4\%):\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Lasers	61
6.1	Schematische Darstellung eines planaren Fünfschichtwellenleiters	64
6.2	Transversales Profil des $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiters R94.	66

Abbildungsverzeichnis

6.3	Simulation des transversalen Intensitätsprofils der geführten Grundmode in einem Wellenleiter.	67
6.4	Experimenteller Aufbau für die durchgeführten Verstärkungsexperimente unter direkter Anregung des Er^{3+} - $^4\text{I}_{13/2}$ -Multipletts.	70
6.5	Verstärkung in einem $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ -Kanalwellenleiter	72
6.6	Experimenteller Aufbau für die durchgeführten Verstärkungsexperimente unter Anregung des Er^{3+} - $^4\text{I}_{11/2}$ -Multipletts und des Yb^{3+} - $^2\text{F}_{5/2}$ -Multipletts.	74
6.7	Ortsabhängige Simulation der Intensitäten in einem $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiter	77
6.8	Pumpleistungsabhängige Simulation der Ausgangssignalstärke in einem Wellenleiter	79
6.9	Experimenteller Aufbau für Verstärkungsexperimente.	80
6.10	In einem $\text{Yb}^{3+}(3\%):(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiter in Abhängigkeit der Pumpleistung gemessene Ausgangssignalstärke	81
6.11	Experimenteller Aufbau für Wellenleiterlasersperimente.	83
6.12	Ausgangsleistung des $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiterlasers als Funktion der eingestrahelten Pumpleistung.	84
6.13	Emissionswirkungsquerschnitte und Laseremissionsspektrum des $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiterlasers	85
6.14	Gemessenes transversales Intensitätsprofil der Lasermode des $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ Wellenleiterlasers	86
7.1	Experimenteller Aufbau der Lebensdauerermessung unter Verwendung der Pinholemethode	88
7.2	Effektives Volumen einer dünnen Schicht im Fall der Wellenleitung.	91
7.3	Approximiertes effektives Volumen einer dünnen Schicht.	92
7.4	Zerfallskurven eines $\text{Yb}^{3+}(3\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls für verschiedene Pinholeradien	96
7.5	Zerfallskurven einer $\text{Er}^{3+}(10\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht für verschiedene Pinholeradien	97
7.6	In Abhängigkeit des Pinholeradius gemessene Lebensdauern eines $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls und einer $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht	97
7.7	Propagation und Reabsorption von emittierten Photonen in einem Kristall.	100
7.8	Experimenteller Aufbau zur Messung von Fluoreszenzspektren unter Verwendung der Pinholemethode.	101
7.9	Durch Pinholes mit unterschiedlichen Radien aufgenommene Fluoreszenzspektren eines $\text{Yb}^{3+}(3\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls sowie das extrapolierte Spektrum	102
7.10	Gemessene Fluoreszenzintensitäten der Emissionsmaxima eines $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls bei 976,5 und 1030,1 nm in Abhängigkeit des Pinholeradius.	103
7.11	Mit der die Pinholemethode bestimmte Emissionswirkungsquerschnitte eines $\text{Yb}^{3+}(3\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls	104
A.1	Zerfallsrate $w(\mathbf{k})$ der ebenen Wellen $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{x})$	111
A.2	Simulation der räumlichen Verteilung der Anregungsdichte (1D)	112
A.3	Simulation der räumlichen Verteilung der Anregungsdichte (2D)	113

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über Eigenschaften der verwendeten Materialien	16
4.1	Eigenschaften von Y_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit der Herstellungstemperatur	37
4.2	Eigenschaften von Y_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit der Wiederholrate des Ex- cimerlasers	38
5.1	Vergleich spektroskopischer Parameter von Er^{3+} und Yb^{3+} in Y_2O_3 und Sc_2O_3	50
5.2	Durch cw-Anregungen bestimmte Transfereffizienzen ϵ und daraus berechnete Energietransferparameter k_{ye} von $Er^{3+}, Yb^{3+}:Sc_2O_3$ -PLD-Schichten	54
5.3	Durch cw-Anregungen bestimmte Transfereffizienzen ϵ von $Er^{3+}, Yb^{3+}:Y_2O_3$ - PLD-Schichten.	54
5.4	Lebensdauern der Yb^{3+} -Ionen und daraus berechnete Energietransferparameter k_{ye} von $Er^{3+}, Yb^{3+}:Sc_2O_3$ -PLD-Schichten	57
5.5	Lebensdauern der Yb^{3+} -Ionen und daraus berechnete Energietransferparameter k_{ye} von $Er^{3+}, Yb^{3+}:Y_2O_3$ -PLD-Schichten.	59
5.6	Vergleich der Transfereffizienzen ϵ in verschiedenen Wirtsmaterialien.	62
5.7	Vergleich der Energietransferparameter k_{ye} in verschiedenen Wirtsmaterialien. .	62

Tabellenverzeichnis

Liste der Symbole und Abkürzungen

Konstanten

ϵ_0	elektrische Feldkonstante
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
e	Elementarladung
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	$= h/2\pi$
k	Boltzmannkonstante
m_e	Elektronenmasse

Variablen

λ	Wellenlänge
\mathbf{k}	$ \mathbf{k} = 2\pi/\lambda$, Wellenvektor
ν	Frequenz
ω	$= 2\pi\nu$, Kreisfrequenz
T	Temperatur
τ	strahlende Lebensdauer
τ'	gemessene Lebensdauer (eventuell durch Reabsorption verfälscht)
w_{nr}	nichtstrahlende Zerfallsrate
τ_{eff}	$= (w_{nr} + \tau^{-1})^{-1}$, effektive Lebensdauer (strahlende und nichtstrahlende Zerfälle)
n	Brechungsindex
n_{eff}	effektiver Brechungsindex
σ_{abs}	Absorptionswirkungsquerschnitt
σ_{em}	Emissionswirkungsquerschnitt
$\sigma_{abs}^{i \rightarrow j}$	effektiver Absorptionswirkungsquerschnitt zwischen den Starkniveaus i und j
$\sigma_{em}^{j \rightarrow i}$	effektiver Emissionswirkungsquerschnitt zwischen den Starkniveaus j und i
$\sigma_{at}^{i \leftrightarrow j}$	atomarer Wirkungsquerschnitt zwischen den Starkniveaus i und j
r_i	Abstand des i -ten Elektrons zum Kern

Liste der Symbole und Abkürzungen

r_{ij}	Abstand zwischen dem i -ten und dem j -ten Elektron
R_l	Ortskoordinate des l -ten Atoms
Z	Kernladungszahl
$V'(r)$	effektives Potential des Atomkerns und der Elektronen
n_i	Hauptquantenzahl des i -ten Elektrons
l_i	Bahndrehimpulsquantenzahl des i -ten Elektrons
m_{l_i}	magnetische Quantenzahl des i -ten Elektrons
m_{s_i}	Spinquantenzahl des i -ten Elektrons
s_i	Spin des i -ten Elektrons
l_i	Bahndrehimpuls des i -ten Elektrons
j_i	Gesamtdrehimpuls des i -ten Elektrons
S	Gesamtspin der Elektronen
L	Gesamtbahndrehimpuls der Elektronen
J	Gesamtdrehimpuls der Elektronen
E	elektrische Feldstärke
H	magnetische Feldstärke
D	dielektrische Verschiebung
B	magnetische Induktion
j	elektrische Stromdichte
ρ_{el}	elektrische Ladungsdichte
\hat{H}	Hamiltonoperator des freien Ions
\hat{H}_0	Hamiltonoperator des freien Ions in Zentralfeldnäherung
\hat{H}_{ee}	Störterm für \hat{H}_0 : nicht radialsymmetrischer Teil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung
\hat{H}_{SB}	Störterm für \hat{H}_0 : Spin-Bahn-Wechselwirkung
\hat{H}_{LF}	Störterm für \hat{H}_0 : Einfluss des Ligandenfeldes
N_o	Ionendichte im oberen Starkmultiplett
N_u	Ionendichte im unteren Starkmultiplett
N_g	Dotierionendichte
N_{Yb}	Dichte der Ytterbiumionen
N_{Er}	Dichte der Erbiumionen
N_x	Dichte der Ionen im Niveau x
β	Besetzungsverhältnis (Inversion) zweier Niveaus
η	Verzweigungsverhältnis, Effizienz

E_i	energetische Lage des i -ten Starkniveaus
Z_o	Zustandssumme des oberen Multipletts
Z_u	Zustandssumme des unteren Multipletts
g_i	Entartungsgrad des i -ten Starkniveaus
$I_{sät}$	Sättigungsintensität
P_{thr}	Schwellpumpleistung
A_L	Querschnittsfläche der Lasermode im Kristall
A_P	Querschnittsfläche gepumpten Kristallvolumens
W_P	Absorptionsrate der Pumpstrahlung
γ	logarithmische Kristallverluste
η_P	Absorptionseffizienz des Pumplichtes
$f_{excimer}$	Repetitionsrate des Excimerlasers
$a_{0,f}$	effektive Gitterkonstante des Schichtmaterials
$a_{0,s}$	effektive Gitterkonstante des Substratmaterials
d_{hkl}	Netzebenenabstand
w_{mess}	gemessene Winkelbreite im XRD- θ - 2θ -Scan
w_{ger}	Geräteauflösung der XRD-Anlage
w_{peak}	korrigierte Winkelbreite im XRD- θ - 2θ -Scan
$\epsilon_W(\lambda, T)$	Emissivität von Wolfram
$I_{Pl}(\lambda, T)$	Plancksche Strahlungsformel
ϵ	$Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ -Transfereffizienz
k_{ye}	$Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ -Transferparameter
k_{ey}	$Er^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ -Transferparameter
T_{OC}	Transmission des Auskoppelspiegels
η_s	Differentieller Wirkungsgrad
θ_c	Totalreflexionsgrenzwinkel
α	Verlustkoeffizient
λ_S	Wellenlänge des Signallichtes
λ_P	Wellenlänge des Pumplichtes
ν_S	Frequenz des Signallichtes
ν_P	Frequenz des Pumplichtes
$I_S(x)_{I_P}$	Signalintensität am Ort x im Wellenleiter bei Pumpintensität I_P
$I_P(x)$	Pumpintensität am Ort x im Wellenleiter
$P_S(x)$	Signalleistung am Ort x im Wellenleiter

Liste der Symbole und Abkürzungen

$P_P(x)$	Pumpleistung am Ort x im Wellenleiter
$\sigma_{gain}(\lambda)_{I_P}$	Verstärkungswirkungsquerschnitt bei Pumpintensität I_P
$G(\lambda)$	wellenlängenabhängige Verstärkung
$I_{em}(\lambda)$	reabsorptionsfreies Emissionsspektrum
$I_R(\lambda)$	durch ein Pinhole mit Radius R gemessene Fluoreszenzintensität
$N(\mathbf{x}, t)$	Dichte der angeregten Ionen am Ort \mathbf{x} zur Zeit t
$\tilde{N}(\mathbf{k}, t)$	Fouriertransformierte von $N(\mathbf{x}, t)$

Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
EBV	Electron Beam eVaporation (Elektronenstrahlverdampfung)
ESA	Excited State Absorption (Absorption aus angeregten Zuständen)
LIDAR	LIght Detection And Ranging
NA	Numerische Apertur
OPO	Optisch Parametrischer Oszillator
PLD	Pulsed Laser Deposition
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
RMS	Root-Mean-Square (quadratisches Mittel)
SNR	Signal-to-Noise Ratio (Signal-Rausch-Verhältnis)
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung)

1 Einleitung

1.1 Motivation

Das seit Beginn des Informationszeitalters exponentiell wachsende Datenaufkommen erfordert eine ständige Weiterentwicklung der elektronischen Datenübertragung. Diesem Wachstum sind jedoch prinzipielle physikalische Grenzen gesetzt, die ein unbeschränktes Wachstum der Datenübertragungsrate verhindern [Sha48, Sha49], was unter anderem zur Entwicklung der optischen Datenübertragung in Glasfasern geführt hat. Obwohl für die Datenübertragung mit Licht ähnliche physikalische Einschränkungen wie für die Kommunikation mittels Radiowellen gelten, ist die maximale Datenübertragungsrate aufgrund der höheren Bandbreite des Lichtes im nahen Infrarotbereich, welches eine um 10^5 - 10^9 -fach höhere Frequenz als die von Radiowellen hat, um Größenordnungen höher. Um das empfangene optische Datensignal auszuwerten, ist es erforderlich, die Taktinformation aus dem Signal zu extrahieren. Für ultraschnelle optische Datenübertragung mit Taktraten von mehr als 100 GHz kann dieser Vorgang nicht elektronisch erfolgen; das periodische Taktsignal muss auf rein optischem Wege rekonstruiert werden [Pot03]. Eine verbreitete Technik ist die Kopplung der Moden eines Laseroszillators an das optische Datensignal mittels eines nichtlinearen optischen Elementes, wie z.B. eines sättigbaren Absorbers. Im Fall der herkömmlich verwendeten Faserlaser ist aufgrund der langen Resonatorlänge eine aufwändige externe Phasenstabilisierung notwendig [Pot03]. Selten-Erd-dotierte, integrierte, kristalline Sesquioxid-Wellenleiterlaser mit Resonatorlängen von nur einigen Millimetern sind deshalb für eine exakte Rekonstruktion des Taktsignals aus einem empfangenen Datensignal mittels Modenkopplung sehr vielversprechend.

Kompakte Laser finden weiterhin Anwendung in der Satellitentechnik. Der geplanten Gravitationswellendetektor Laser Interferometer Space Antenna (LISA) [Arm99] wird voraussichtlich aus drei Satelliten bestehen, die entlang der Erdbahn um die Sonne kreisen und dabei ein Laserinterferometer mit fünf Millionen Kilometern Armlänge bilden. Zur Detektion der durch Gravitationswellen verursachten geringen Abstandsänderungen ist eine Laserquelle mit einer hohen Frequenzstabilität erforderlich. Integrierte Ringlaser auf Basis der Selten-Erd-dotierten kristallinen Sesquioxide erscheinen dafür in besonderem Maße geeignet, da die schmalen Emissionslinienbreiten eine exzellente Stabilisierung der Laserfrequenz ermöglichen und die geringe Größe dieser Systeme ideal für eine Installation in Satelliten ist. Ein weiteres Anwendungsgebiet miniaturisierter Laser in Satelliten ist die optische Datenübertragung mit hoher Bandbreite zwischen zwei Satelliten.

Es ist vorstellbar, dass miniaturisierte Laser auf lange Sicht eine Rolle in der Datenverarbeitung spielen können. Der exponentiell anwachsenden Rechenleistung und Komplexität [Moo65] elektronischer Datenverarbeitungssysteme sind physikalische Grenzen gesetzt. Bei zunehmen-

1 Einleitung

der Miniaturisierung elektronischer Schaltkreise spielen Effekte wie die gegenseitige Beeinflussung von Elektronen in benachbarten Leiterbahnen eine Rolle. Deshalb scheint es möglich, dass bei fortschreitender Entwicklung aktiver Elemente der integrierten Optik auf lange Sicht eine Ersetzung elektronischer Rechnersysteme durch Computer auf optischer Basis stattfinden könnte. Auch für dieses Anwendungsgebiet sind miniaturisierte Laser mit einer hohen Frequenzstabilität und andere integrierte optisch aktive Elemente erforderlich.

Eine mögliche Grundlage zur Fertigung von integrierten optisch aktiven Elementen ist die Herstellung wellenleitender dünner Schichten in hoher optischer Qualität. Dazu müssen sowohl das verwendete Materialsystem als auch die Beschichtungstechnik gewisse Voraussetzungen erfüllen. Das Schichtmaterial muss im verwendeten Wellenlängenbereich transparent sein und einen größeren Brechungsindex als das Substratmaterial haben, um Wellenleitung des Lichtes zu ermöglichen. Für geringe Wellenleiterverluste ist außerdem ist eine hohe optische Qualität der Schichten erforderlich. In kristallinen Wirtsmaterialien sind für Ionen der Seltenen Erden schmale Emissionsbanden mit hohen Spitzenwirkungsquerschnitten erreichbar. Sie sind deshalb sehr gut für optisch aktive Elemente mit hoher Verstärkung und großer Frequenzstabilität geeignet. Dielektrische Oxide zählen dabei zu den erfolgreichsten Wirtsmaterialien. Sie sind Isolatoren mit einer großen Bandlücke und sind deshalb in einem großen Wellenlängenbereich vom mittleren infraroten bis in den ultravioletten Spektralbereich transparent. Die Sesquioxide haben dabei eine ausgezeichnete chemische und mechanische Stabilität sowie eine hohe Wärmeleitfähigkeit.

Es existiert eine Vielzahl von Methoden zur Herstellung optisch aktiver dünner Schichten. Eine Übersicht über eine Reihe von Herstellungsverfahren und ihre Vor- und Nachteile ist in [Bur02] zu finden. Die Pulsed Laser Deposition (PLD) ist eine sehr flexible und attraktive Methode zur Herstellung dünner Schichten; ihre Vorteile liegen vor allem in der hohen Energie der Teilchen, wodurch ein sehr hoher Grad der Kristallinität der Schichten erreicht werden kann. Ein weiterer Vorteil ist die relativ gute Übertragung der Stöchiometrie des Targetmaterials auf die Schichtzusammensetzung, wodurch eine Herstellung neuer Schichtsysteme mit vergleichsweise geringem Aufwand möglich ist. Mittels PLD wurde bereits monokristallines Wachstum gitterangepasster $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schichten auf Y_2O_3 gezeigt [Gün08]. Ein Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von Selten-Erd-dotierten kristallinen Sesquioxidschichten und deren strukturelle und spektroskopische Untersuchung. Im spektroskopischen Teil wurde in besonderem Maße der Energietransfer zwischen Ytterbium und Erbium in kristallinem Scandiumoxid und Yttriumoxid behandelt. Weiterhin war ein Ziel die Durchführung von Verstärkungs- und Laserexperimenten. Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Realisierung des ersten Ytterbium-dotierten einkristallinen Sesquioxid-Wellenleiterlasers und dessen Charakterisierung.

Die Reabsorption von spontan emittierten Photonen durch andere Ionen ist ein Effekt, der schon lange vor der Entwicklung des Lasers bekannt war und zur Verfälschung der gemessenen Fluoreszenzlebensdauern und Emissionsspektren führen kann [Auz07]. Insbesondere bei hochdotierten Materialien erschwert die Reabsorption eine genaue Bestimmung der Emissionswirkungsquerschnitte mit der Fuchtbauer-Ladenburg-Methode. Ein Ziel dieser Arbeit war die mathematische Beschreibung der Pinholemethode in Volumenkristallen und wellenleitenden Schichten, welche bei Bestimmung reabsorptionsfreier Fluoreszenzlebensdauern Anwendung findet, sowie eine Erklärung des bis dahin nur empirisch bekannten linearen Zusammenhangs

zwischen Pinholeradius und gemessener Fluoreszenzlebensdauer. Eine weitere Absicht war die Erweiterung dieser Methode zur Bestimmung reabsorptionsfreier Emissionsspektren.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Specific Targeted Research Project (STREP) PI-OXIDE (017 501) der Europäischen Union durchgeführt. Es waren an diesem Projekt weiterhin die Doktorarbeit von Andreas Kahn [Kah09b] sowie die Diplomarbeiten von Matthias Fechner [Fec07], Teoman Gün [Gün07], Nils-Owe Hansen [Han07] und Sebastian Heinrich [Hei09] beteiligt.

1.2 Gliederung dieser Arbeit

Im Anschluss an diese Einführung wird in Kapitel 2 ein Überblick über die Energiezustände von Ionen der Seltenen Erden sowie die theoretischen Grundlagen der Wechselwirkung von Strahlung und Materie gegeben. Weiterhin werden die verwendeten Wirtsmaterialien und Dotierungen beschrieben und eine Auswahl von wichtigen Materialeigenschaften aufgeführt. Kapitel 3 beschreibt die Herstellung dünner Schichten mit der Methode der Pulsed Laser Deposition (PLD). In Kapitel 4 werden zunächst die in dieser Arbeit verwendeten Methoden der strukturellen und spektroskopischen Charakterisierung beschrieben und anschließend die mit diesen Methoden bestimmten Eigenschaften der hergestellten Schichten dargestellt und diskutiert. Diese Untersuchungen lassen Rückschlüsse auf die optimalen Schichtherstellungsparameter zu. Kapitel 5 behandelt den Energietransfer angeregter Yb^{3+} -Ionen zu Er^{3+} -Ionen in Sc_2O_3 und Y_2O_3 zur Realisierung eines Lasers einer Emissionswellenlänge um $1,55 \mu\text{m}$ mit effizienter Absorption der Pumplichtes. Es werden mittels verschiedener Methoden spektroskopische Parameter des Energietransfers bestimmt und die Resultate durch Laserexperimente bestätigt. In Kapitel 6 wird zunächst eine theoretische Beschreibung der Lichtführung in planaren und Kanalwellenleitern gegeben und anschließend Verstärkungsexperimente und -simulationen in Er^{3+} , Yb^{3+} - und Yb^{3+} -dotierten Wellenleitern beschrieben. Das Kapitel wird mit den Ergebnissen der Laserexperimente an einem Yb^{3+} -dotierten, mit PLD hergestellten und anschließend strukturierten Kanalwellenleiter abgeschlossen. In Kapitel 7 wird ein Modell der Reabsorption von spontan emittierten Photonen entwickelt und damit die Verlängerung der experimentell gemessenen Fluoreszenzlebensdauern erklärt. Es wird eine Beschreibung der Pinholemethode gegeben, einer Messmethode zur Bestimmung der reabsorptionsfreien Fluoreszenzlebensdauer. Der lineare Zusammenhang zwischen Pinholeradius und gemessener Fluoreszenzlebensdauer wird anhand des Reabsorptionsmodells erklärt. Weiterhin wird die Pinholemethode zur Messung von reabsorptionsfreien Emissionsspektren erweitert. Die Arbeit wird mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf weitere mögliche Experimente abgeschlossen.

1 Einleitung

2 Grundlagen

2.1 Energiezustände von Lanthanid-Ionen

Die Elemente Lanthan (Kernladungszahl $Z = 57$) bis Lutetium ($Z = 71$) werden als Seltene Erden oder Lanthanide bezeichnet. Sie gehören zu den inneren Übergangselementen und besitzen die Gemeinsamkeit, dass mit steigender Ordnungszahl nicht die äußere Schale, sondern das kernnähere $4f$ -Orbital aufgefüllt wird. Die Elektronenkonfiguration¹ ist $[\text{Xe}](4f)^n(5d)^x(6s)^2$. Es gilt $x = 1$ für Lanthan ($n = 0$), Gadolinium ($n = 7$) und Lutetium ($n = 14$) sowie $x = 0$ für die übrigen Seltenen Erden der Reihe Cer bis Ytterbium. Da die äußeren $5s$ -, $5p$ - und $6s$ -Orbitale vollständig besetzt sind, sind die chemischen Eigenschaften der Seltenen Erden sehr ähnlich.

In ionische Kristalle werden die seltenen Erden normalerweise dreiwertig ionisiert eingebaut. Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Xe}](4f)^{n+x-1}$. Die Abschirmung des $4f$ -Orbitals durch die äußeren Orbitale führt dazu, dass die Elektronen des $4f$ -Orbitals nur schwach von äußeren Störungen beeinflusst werden und so die $4f$ - $4f$ -Übergänge im Allgemeinen sehr schmalbandig sind. Der Einfluss des Wirtsgitters kann daher als eine kleine Störung betrachtet werden. Durch das Kristallfeld sind die für das freie Ion aufgrund der Auswahlregeln verbotenen elektrischen Dipolübergänge zwischen den Energieniveaus der $4f$ -Elektronenschale schwach erlaubt.

2.1.1 Das freie Ion

Die Bestimmung der Energieniveaus eines freien Ions als quantenmechanisches System erfolgt über die Bestimmung der Eigenzustände und der dazugehörigen Eigenwerte des Hamiltonoperators \hat{H} als Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung. Da das Kristallfeld durch die Abschirmung der äußeren Orbitale einen verhältnismäßig geringen Einfluss auf die Elektronen der $4f$ -Schalen hat, wird zunächst das freie Lanthanid-Ion betrachtet und der Einfluss des Kristallfeldes im Anschluss als eine Störung hinzugefügt. Der Hamiltonoperator des ungestörten Ions mit N Elektronen und der Kernladungszahl Z lautet unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen sowie den Elektronen und dem Kern:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \xi(r_i) \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{l}}_i \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.1)$$

¹[Xe]-Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

2 Grundlagen

Dabei bezeichnet r_i den Abstand des i -ten Elektrons zum Kern und $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ den Abstand zwischen dem i -ten und dem j -ten Elektron. $\hat{\mathbf{S}}_i$ bzw. $\hat{\mathbf{L}}_i$ sind die Spin- bzw. Bahndrehimpulsoperatoren des i -ten Elektrons.

Die Terme in Gleichung (2.1) beschreiben von links nach rechts die kinetische Energie der Elektronen, die potentielle Energie der Elektronen im Zentralfeld des Kerns, die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen und die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Zur Beschreibung der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist der aus der Dirac-Theorie folgende Term

$$\xi(r_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2 r_i^3} \quad (2.2)$$

relevant. Der letzte Term in Gleichung (2.1) verhindert eine Separation der zeitunabhängigen Schrödingergleichung in Einteilchenwellenfunktionen. Um dennoch Lösungen zu erhalten, wird das Potential am Ort des i -ten Elektrons als ein effektives Potential $V'(r_i)$ beschrieben, welches sich aus dem Potential des Kerns und dem der anderen Elektronen zusammensetzt. In diesem kugelsymmetrischen Potential ist die Abschirmung des Atomkerns durch die inneren Elektronen enthalten. Es kann durch das selbstkonsistente Hartree-Fock-Verfahren bestimmt werden. Dabei wird ausgehend von einem angenommenen kugelsymmetrischen Gesamtpotential des Kerns und der Elektronen die Wellenfunktion eines einzelnen Elektrons berechnet. Aus dem daraus resultierenden neuen Gesamtpotential werden mit demselben Verfahren auch die Wellenfunktionen der anderen Elektronen bestimmt. Dieses Verfahren wird iterativ angewandt, bis sich die Gesamtwellenfunktion nicht mehr ändert. Zusammen mit der Vernachlässigung des relativ kleinen Beitrages der Spin-Bahn-Wechselwirkung erhält man folgenden Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r_i} + V'(r_i) \right). \quad (2.3)$$

Die aus \hat{H}_0 resultierende zeitunabhängige Schrödingergleichung ist separierbar. Ihre Lösungen lassen sich mittels des Tensorproduktes aus den Einteilchenwellenfunktionen konstruieren. Dabei wird über alle möglichen Permutationen π der N Elektronen summiert, gewichtet mit dem Vorzeichen $\text{sign}(\pi)$ der Permutation. Durch die so gebildete Slaterdeterminante wird sichergestellt, dass die Gesamtelektronenwellenfunktion dem Pauliprinzip gemäß antisymmetrisch ist:

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \text{sign}(\pi) \bigotimes_{i=1}^N |n_{\pi(i)} l_{\pi(i)} m_{l\pi(i)} m_{s\pi(i)}\rangle. \quad (2.4)$$

Die Energieeigenwerte der Wellenfunktion hängen von der Hauptquantenzahl n und der Bahndrehimpulsquantenzahl l ab. Entartung liegt bezüglich der magnetischen Quantenzahl m_l und der Spinquantenzahl m_s vor.

Um den Einfluss der Abweichung des tatsächlichen Gesamtpotentials von der Kugelsymmetrie, hervorgerufen durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung sowie den Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu berücksichtigen, muss H_0 um folgende Anteile ergänzt werden:

$$\hat{H}_{ee} = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V'(r_i) \right) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2.5)$$

$$\hat{H}_{SB} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{l}}_i. \quad (2.6)$$

Der Gesamthamiltonoperator ergibt sich somit als

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{SB}. \quad (2.7)$$

Bei dominierender Elektron-Elektron-Kopplung spricht man von Russel-Saunders-Kopplung. Die Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen koppeln zunächst zu einem Gesamtdrehimpuls $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ bzw. Spin $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$. Unter der Einbeziehung der Störung \hat{H}_{SB} ergibt sich der Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ als Erhaltungsgröße. Für den entgegengesetzten Fall, in dem \hat{H}_{SB} dominiert, koppeln zunächst der Spin und Bahndrehimpuls jedes einzelnen Elektrons zu $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$ und diese Drehimpulse dann zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \sum \mathbf{j}_i$.

Im Falle der Lanthanide haben beide Störterme ungefähr den gleichen Einfluss und die Energieeigenzustände sind Linearkombinationen verschiedener LS -Zustände mit gleicher Quantenzahl J . Sie werden nach dem dominierenden Zustand mit $^{2S+1}L_J$ bezeichnet.

Die Hundschen Regeln geben die energetische Lage der Energieeigenzustände an:

1. Der Zustand mit maximalem Gesamtspin ist am stärksten gebunden.
2. Bei mehreren Zuständen mit gleichem Gesamtspin hat der Zustand mit dem größten Bahndrehimpuls die niedrigste Energie.
3. Bei weniger als halbgefüllten Schalen bildet der Zustand mit minimaler Gesamtdrehimpulsquantenzahl den Grundzustand, anderenfalls der Zustand mit maximaler Gesamtdrehimpulsquantenzahl.

2.1.2 Das Lanthanidion im Kristallfeld

Um den Einfluss des elektrischen Feldes der benachbarten Ionen auf die Energieniveaus eines Lanthanidions zu berücksichtigen, muss der Hamiltonoperator in Gleichung (2.1) um einen weiteren Störterm

$$\hat{H}_{LF} = \sum_i \sum_l \hat{H}'_{LF}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_l) \quad (2.8)$$

2 Grundlagen

ergänzt werden. $\hat{H}_{LF}^l(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_l)$ ist der Hamiltonoperator, der den Einfluss des Nachbarions l mit der mittleren Ortskoordinate \mathbf{R}_l auf das Elektron i beschreibt. Durch das Ligandenfeld wird die m_J -Entartung der Zustände aufgehoben (Stark-Effekt). Bei Ionen mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen sorgt die Zeitumkehrsymmetrie des Hamiltonoperators für eine zweifache Entartung (Kramers-Theorem); deshalb existiert in diesen Fällen nur eine Aufspaltung in $(2J+1)/2$ Starkniveaus pro Multiplett.

Ein weiterer Effekt des Kristallfeldes ist die Mischung von Zuständen verschiedener Parität. Im freien Ion verbotene elektrische Dipolübergänge innerhalb der $4f$ -Orbitale werden dadurch schwach erlaubt (Laporte-Regel [Lap25]). Da der Anteil der Beimischung nur gering ist, weisen $4f$ - $4f$ -Übergänge im Vergleich zu elektrisch dipolerlaubten Übergängen eine lange Lebensdauer und vergleichsweise geringe Wirkungsquerschnitte auf.

2.2 Wechselwirkung von Strahlung und Materie

Die Kopplung des Photons als Austauschteilchen der elektromagnetischen Wechselwirkung an die elektrische Ladung des Elektrons ermöglicht Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie [Pes95]. Die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Prozesse sind Absorption, stimulierte und spontane Emission. Sie sollen anhand eines Quasidreineivausystems erläutert werden. Ein solches System besteht aus zwei Multipletts, die jeweils aus thermisch gekoppelten Starkniveaus bestehen. Der geringe Energieunterschied der Starkniveaus innerhalb eines Multipletts ist die Ursache dafür, dass phononische Übergänge zwischen ihnen mit einer großen Übergangsrates erfolgen und der Übergang ins thermische Gleichgewicht bei einem angenommenen Energieunterschied von $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ auf einer Zeitskala von 10^{-12} bis 10^{-13} s erfolgt [Mog08]. Die Starkniveaus des unteren Multipletts werden mit dem Index i , die des oberen Multipletts mit dem Index j nummeriert. Die Starkniveaus haben die Entartungsgrade g_i bzw. g_j und die Energien E_i bzw. E_j . Bei der Wechselwirkung von Photonen der Energie $E_\lambda = \frac{hc}{\lambda} = h\nu = E_j - E_i$ mit einem dieser Ionen im Grundzustand besteht die Möglichkeit der Absorption eines Photons. Dabei wird die Anzahl der Photonen der entsprechenden Mode um eins verringert, wobei das Ion in den angeregten Zustand übergeht. Der umgekehrte Prozess läuft bei der stimulierten Emission ab. Ein Ion im angeregten Zustand wechselt unter Einfluss von Photonen der Energie $E_\lambda = E_j - E_i$ in den Grundzustand, wobei die Anzahl der Photonen in der entsprechenden Mode des elektromagnetischen Feldes um eins erhöht wird. Die Wahrscheinlichkeit der Absorption und der stimulierten Emission ist proportional zur Anzahl der Photonen in der entsprechenden Mode und damit proportional zur eingestrahlten Intensität. Weiterhin gibt es die Möglichkeit der spontanen Emission; dabei zerfällt ein angeregtes Ion spontan ohne äußeren Einfluss unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand. Zur quantenelektrodynamischen Beschreibung dieser Prozesse siehe Anhang B.

Elektromagnetische Strahlung einer Intensität I , die durch ein Medium propagiert, das mit optisch aktiven Ionen dotiert ist, kann durch stimulierte Emission verstärkt bzw. durch Absorption gedämpft werden:

$$\frac{dI(x, \lambda)}{dx} = \sigma_{em}(\lambda)N_o I(x, \lambda) - \sigma_{abs}(\lambda)N_u I(x, \lambda). \quad (2.9)$$

2.2 Wechselwirkung von Strahlung und Materie

Dabei bezeichnet N_u bzw. N_o die Dichte der Ionen im unteren bzw. oberen Starkmultiplett. Die Stärke der Übergänge wird durch die Emissions- bzw. Absorptionswirkungsquerschnitte $\sigma_{em}(\lambda)$ bzw. $\sigma_{abs}(\lambda)$ beschrieben. Für die Gesamtdotierionendichte N_g gilt $N_u + N_o = N_g$. Für eine orstunabhängige Anregungsdichte ist die Lösung von Gleichung (2.9) durch folgenden exponentiellen Zusammenhang gegeben:

$$I(x, \lambda) = I(0, \lambda) \exp(\sigma_{em}(\lambda)N_o x - \sigma_{abs}(\lambda)N_u x). \quad (2.10)$$

Verstärkung des Lichtes ist nur für einen positiven Exponenten in Gleichung (2.10) möglich, d.h. $\beta\sigma_{em}(\lambda) - (1 - \beta)\sigma_{abs}(\lambda) > 0$. Dabei ist das Besetzungsverhältnis $\beta = N_o/N_g$ der beiden Multipletts als das Verhältnis der Dichte der angeregten Ionen zur Gesamtdichte der Dotierionen definiert. Für eine verschwindende Besetzung des oberen Multipletts erhält man das Lambert-Beersche Gesetz

$$I(x, \lambda) = I(0, \lambda) \exp(-\sigma_{abs}(\lambda)N_g x). \quad (2.11)$$

Die Emissionswirkungsquerschnitte σ_{em} bzw. Absorptionswirkungsquerschnitte σ_{abs} setzen sich aus der Summe der effektiven Wirkungsquerschnitte aller möglichen Übergänge von den Niveaus des Startmultipletts in die Niveaus des Zielmultipletts zusammen:

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \sum_{i,j} \sigma_{abs}^{i \rightarrow j}(\lambda), \quad \sigma_{em}(\lambda) = \sum_{i,j} \sigma_{em}^{j \rightarrow i}(\lambda). \quad (2.12)$$

Die effektiven Wirkungsquerschnitte zwischen zwei Starkniveaus berechnen sich als Produkt der atomaren Wirkungsquerschnitte $\sigma_{at}^{i \leftrightarrow j}$ mit der Zustandsdichte der Anfangszustände $g_{i/j} \exp(-E_{i/j}/(kT))/Z_{u/o}$ und dem Entartungsgrad $g_{j/i}$, der die Anzahl der möglichen Endzustände angibt:

$$\sigma_{abs}^{i \rightarrow j}(\lambda) = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z_u} g_j \sigma_{at}^{i \leftrightarrow j}(\lambda), \quad \sigma_{em}^{j \rightarrow i}(\lambda) = \frac{g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_o} g_i \sigma_{at}^{i \leftrightarrow j}(\lambda). \quad (2.13)$$

Dabei ist Z_u die Zustandssumme des unteren Multipletts, Z_o bezeichnet die Zustandssumme des oberen Multipletts. Es gilt $Z_{u/o} = \sum_l g_l \exp(-E_l/(kT))$, wobei die Summe über den Index l alle Starkniveaus des jeweiligen Multipletts einschließt. Die atomaren Wirkungsquerschnitte $\sigma_{at}^{i \leftrightarrow j}$ sind identisch für die Absorption und die stimulierte Emission [Ein16]. Für sie gilt

$$\sigma_{at}^{i \leftrightarrow j}(\lambda) = \frac{2\pi^2}{3n\epsilon_0 ch} |\mu_{ij}|^2 \lambda g_\lambda (\lambda - \lambda_0). \quad (2.14)$$

Dabei ist $|\mu_{ij}|$ das Übergangsmatrixelement zwischen den beiden Zuständen und $g_\lambda (\lambda - \lambda_0)$ die Linienform des Übergangs mit der Zentralwellenlänge $\lambda_0 = hc/\Delta E$. Dabei gilt $\Delta E = E_j - E_i$.

2 Grundlagen

Die Linienform wird durch mehrere Prozesse beeinflusst. Es tritt eine homogene Verbreiterung durch die Wechselwirkung der Ionen mit Phononen sowie durch die spontane Emission von Photonen auf. Aufgrund der Energie-Zeit-Unschärfe und der endlichen strahlenden Lebensdauer eines angeregten Zustandes hat der Übergang eine natürliche Linienbreite, die umgekehrt proportional zur strahlenden Lebensdauer ist. Die homogenen Verbreiterungsmechanismen führen auf eine Linienform, die durch eine Lorentzfunktion beschrieben wird. Lokale Abweichungen der Gittersymmetrie führen zu inhomogenen Verbreiterungen, beschrieben durch eine Gauß-Funktion.

Die Übergangsrate angeregter Ionen aus dem oberen Multiplett in den Grundzustand durch spontane Emission berechnet sich wie folgt:

$$\frac{dN_o}{dt} = -\frac{N_o}{\tau} = -N_o \sum_{i,j} \frac{g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_o} g_i \frac{16\pi^3 n}{3h\epsilon_0 \lambda_{ij}^3} |\mu_{ij}|^2. \quad (2.15)$$

Es gilt $\lambda_{ij} = hc/(E_j - E_i)$; τ bezeichnet die strahlende Lebensdauer des oberen Multipletts.

Die Übergänge der Ionen zwischen oberem und unterem Multiplett durch Absorption, stimulierte und spontane Emission werden zusammengefasst durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$\frac{dN_o}{dt} = \frac{I(x, \lambda)}{h\nu} (\sigma_{abs}(\lambda)N_u - \sigma_{em}(\lambda)N_o) - \frac{N_o}{\tau}. \quad (2.16)$$

Mit zunehmender Anregungsintensität nimmt die Absorptionsfähigkeit des Systems ab. Durch die abnehmende Anzahl der Ionen im Grundzustand stehen weniger Absorptionsmöglichkeiten zur Verfügung, man spricht vom Ausbleichen des Materials. Die Lösung von Gleichung (2.16) unter cw-Anregung, eingesetzt in Gleichung (2.9), liefert:

$$\frac{dI(x, \lambda)}{dx} = -\frac{\sigma_{abs}(\lambda)N_g}{\frac{I(x, \lambda)}{I_{sät}} + 1} I(x, \lambda). \quad (2.17)$$

Die Sättigungsintensität

$$I_{sät} = \frac{h\nu}{(\sigma_{em}(\lambda) + \sigma_{abs}(\lambda))\tau} \quad (2.18)$$

ist die Intensität, bei der die Absorptionsfähigkeit auf die Hälfte der Kleinsignalabsorption nach Gleichung (2.11) abgenommen hat.

2.3 Quasidreineaulaser

Das Prinzip eines Lasers beruht auf der Verstärkung von Licht bei der Propagation durch ein Medium mit Besetzungsinversion nach Gleichung (2.9). Im Unterschied zu einem optischen Verstärker wird kein externes Signal verstärkt, sondern das Licht der Lasermode teilweise in

den Kristall zurückreflektiert und weiter verstärkt. Der Resonator wird durch zwei Spiegel im Abstand L gebildet, zwischen denen sich das optisch aktive Material befindet. Genauere Informationen zu Resonatorgeometrien sind in [Sve98] zu finden. A_L stellt die Querschnittsfläche der Lasermode im Kristall der Länge l dar. Unter der Annahme kleiner Verluste pro Resonatorumlauf kann die Intensität $I(x, \lambda_L)$ der Lasermode im Kristall in die Gesamtphotonenanzahl q im Resonator umgerechnet werden:

$$q = \frac{I(x, \lambda_L) 2A_L L'}{h\nu_L c}. \quad (2.19)$$

Es wird dabei von einer näherungsweise zylinderförmigen Lasermode innerhalb des Kristalls ausgegangen. $I(x, \lambda)$ ist als die Intensität des in eine Richtung propagierenden Lichtes definiert. $L' = L + (n - 1)l$ bezeichnet die effektive optische Länge des Resonators. Im Folgenden wird der Quasidreiniveaulaser behandelt, in dem das optisch aktive Ion zwei für den Laserübergang relevante starkaufgespaltene Multipletts besitzt, deren Starkniveaus jeweils thermisch gekoppelt sind (siehe auch Abschnitt 2.2). Sowohl der Pump- als auch der Laserübergang erfolgt zwischen unterschiedlichen Starkniveaus dieses Paares von Multipletts (Abbildung 2.1 (a)).

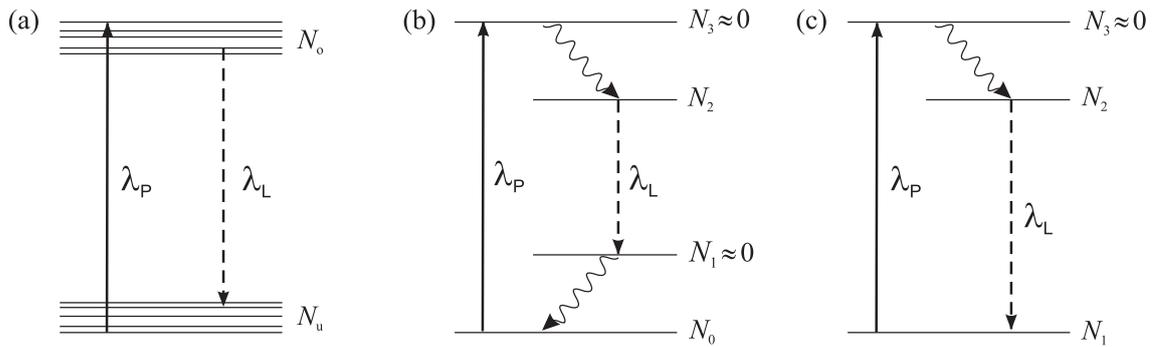


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Energieniveaus (a) eines Quasidreiniveaulasers, (b) eines Vierniveaulasers und (c) eines idealen Dreiniveaulasers. Die gestrichelten Linien stellen schnelle nichtstrahlende Zerfälle dar.

Mit der Absorptionsrate W_p der Pumpstrahlung erhält man für Gleichung (2.16) unter der Berücksichtigung, dass das Laserlicht den Kristall in beiden Richtungen durchläuft:

$$\frac{dN_o}{dt} = W_p(N_g - N_o) - \frac{qc}{A_L L'} (\sigma_{em}(\lambda_L) N_o - \sigma_{abs}(\lambda_L) (N_g - N_o)) - \frac{N_o}{\tau}. \quad (2.20)$$

Die Dichte der Ionen im unteren Multiplett N_u wurde dabei als Funktion der Gesamtionendichte N_g und der Dichte der angeregten Ionen N_o ausgedrückt. Mit den logarithmischen Gesamtverlusten γ ergibt sich daraus die Änderungsrate der Photonenzahl im Resonator:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{qcl}{L'} (\sigma_{em}(\lambda_L) N_o - \sigma_{abs}(\lambda_L) (N_g - N_o)) - \frac{qc\gamma}{L'}. \quad (2.21)$$

Die logarithmischen Gesamtverluste $\gamma = \gamma_i + (\gamma_1 + \gamma_2)/2$ setzen sich dabei aus den kristall-internen Verlusten γ_i und den Verlusten am Ein- und Auskoppelspiegel $\gamma_1 = -\ln(R_1)$ und

2 Grundlagen

$\gamma_2 = -\ln(R_2)$ zusammen [Fre04]. R_1 und R_2 sind die Reflektivitäten der jeweiligen Spiegel. Im cw-Laserbetrieb stellt sich die Inversion ein, bei der sich Verluste und Verstärkung exakt kompensieren und die Photonenzahl im Resonator daher konstant bleibt. Nullsetzen von Gleichung (2.21) liefert die Besetzung des oberen Multipletts an der Laserschwelle:

$$N_o = \frac{\gamma/l + N_g \sigma_{abs}(\lambda_L)}{\sigma_{em}(\lambda_L) + \sigma_{abs}(\lambda_L)}. \quad (2.22)$$

Die absorbierte Schwellpumpleistung P_{thr} erhält man aus Gleichung (2.22) unter der Annahme, dass an der Laserschwelle die absorbierte Pumpleistung die Verluste durch spontane Emission ausgleicht:

$$P_{thr} = \frac{(\gamma + N_g \sigma_{abs}(\lambda_L) l) A_P h \nu_P}{(\sigma_{em}(\lambda_L) + \sigma_{abs}(\lambda_L)) \tau}. \quad (2.23)$$

In dieser Gleichung bezeichnet A_P die Querschnittsfläche des gepumpten Kristallvolumens. Der differentielle Wirkungsgrad ergibt sich als Ableitung der Laserausgangsleistung P_{out} nach der eingestrahlten Pumpleistung P_{in} :

$$\frac{dP_{out}}{dP_{in}} = \eta_P \frac{\lambda_P}{\lambda_L} \frac{\gamma_2}{2\gamma} \frac{A_L}{A_P}. \quad (2.24)$$

Dabei ist η_P die Absorptionseffizienz des Pumplichtes. Die Ratengleichungen des idealen Dreiniveaulasers (Abbildung 2.1 (c)) lassen sich mit der Substitution $\sigma_{em}(\lambda_L) = \sigma_{abs}(\lambda_L)$ und $\sigma_{em}(\lambda_P) = 0$ aus dem allgemeinen Fall des Quasidreiniveaulasers erhalten. Eine Beschreibung des Vierniveaulasers (Abbildung 2.1 (b)) lässt sich mit der Substitution $\sigma_{em}(\lambda_P) = \sigma_{abs}(\lambda_L) = 0$ erhalten.

2.4 Materialien

2.4.1 Sesquioxide

Als Sesquioxide² werden oxidische Verbindungen mit einem Verhältnis der Anzahl von Anionen zu Kationen von 3:2 bezeichnet. Die für diese Arbeit relevanten Sesquioxide sind die Oxide Seltener Erden Scandiumoxid (Sc_2O_3), Yttriumoxid (Y_2O_3), Lutetiumoxid (Lu_2O_3) und Gadoliniumoxid (Gd_2O_3). Sie liegen unter Normalbedingungen in der kubischen Bixbyitstruktur vor (α -Phase). Diese Struktur gehört zur Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$ (T_h^h). Eine Einheitszelle enthält 16 Formeleinheiten (80 Ionen). Damit enthält eine Einheitszelle 32 Kationen, von denen sich 24 auf Plätzen mit C_2 -Symmetrie befinden, die restlichen 8 Kationen sind auf Plätzen mit C_{3i} -Inversionssymmetrie. Die Kationen auf beiden Plätzen sind jeweils sechsfach mit Sauerstoff

²lat. sesqui = eineinhalb

koordiniert. Die Ionen auf Plätzen mit C_{3i} -Symmetrie haben zu allen 6 benachbarten Sauerstoffionen den gleichen Abstand, wobei die Ionen auf Plätzen mit C_2 -Symmetrie drei unterschiedliche Bindungslängen zu jeweils 2 der 6 Sauerstoffionen haben. Bei der Bindung handelt es sich hauptsächlich um eine ionische Bindung mit leichter Beimischung von kovalenten Anteilen.

Y_2O_3 wechselt einige $10^\circ C$ vor Erreichen des Schmelzpunktes in eine hexagonale Hochtemperaturphase. Sc_2O_3 und Lu_2O_3 durchlaufen keine Phasenumwandlung bis zum Erreichen des Schmelzpunktes. Bei sehr hohem Druck von mehreren kbar und hoher Temperatur liegen Y_2O_3 , Sc_2O_3 und Lu_2O_3 in einer monoklinen β -Phase vor. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien eignen sich Y_2O_3 , Sc_2O_3 und Lu_2O_3 zur Dotierung mit dreifach positiv geladenen Ionen der Seltenen Erden aus der Gruppe der Lanthaniden. Dabei wird sowohl der C_{3i} -Platz als auch der C_2 -Platz besetzt. Aufgrund der verschiedenen Platzsymmetrien und des daraus resultierenden unterschiedlichen Kristallfeldes unterscheiden sich die spektroskopischen Eigenschaften der Dotierionen auf den beiden Plätzen. Die intrakonfigurrellen f - f -Dipolübergänge sind für Ionen auf C_{3i} -Plätzen verboten, so dass nur magnetische Dipolübergänge auftreten können, wobei für Ionen auf C_2 -Plätzen auch elektrische Dipolübergänge erlaubt sind.

Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit und die gute mechanische Stabilität eignen sich Y_2O_3 , Sc_2O_3 und Lu_2O_3 hervorragend als Wirtsmaterial für laseraktive Ionen aus der Gruppe der Seltenen Erden. Die ersten Untersuchungen hierzu wurden in den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts gemacht [Bar57]. Stimulierte Emission in $Nd^{3+}:Y_2O_3$ wurde bereits 1963 demonstriert [Hos64]. Ausführliche Untersuchungen zur Kristallzucht, zu spektroskopischen Eigenschaften und Laserversuchen Selten-Erd-dotierter Sesquioxide sind in [Mix99, For99, Pet01, Pet09] zu finden. Die niedrige effektive Phononenenergie verglichen mit anderen Oxiden ist dafür verantwortlich, dass nichtstrahlende Zerfälle angeregter Niveaus weniger wahrscheinlich sind, was sich in einer längeren effektiven Lebensdauer der betreffenden Niveaus bemerkbar macht.

Y_2O_3 , Sc_2O_3 und Lu_2O_3 sind elektrische Isolatoren mit Bandlücken von 6,1 eV für Y_2O_3 und Lu_2O_3 sowie 6,3 eV für Sc_2O_3 . Resultierend daraus sind sie transparent bis ungefähr 200 nm im ultravioletten Wellenlängenbereich. Bandstrukturrechnungen von Y_2O_3 wurden von Xu et al. [Xu97] vorgenommen. Das Valenzband wird hauptsächlich durch die 2p-Orbitale der Sauerstoffionen gebildet, mit kleinen Beimischungen der 4d- und 5p-Yttriumorbitale. Das Leitungsband wird vorwiegend von den 4d- und 5p-Orbitalen der Yttriumionen gebildet.

Das Sesquioxid Gadoliniumoxid (Gd_2O_3) vollzieht bei Temperaturen oberhalb von $1803^\circ C$ eine irreversible Phasenumwandlung in eine monokline Kristallstruktur der Raumgruppe $C2/m$ (C_{2h}^3) [Ric69]. Bei teilweiser Ersetzung der Gd^{3+} -Ionen durch Ionen mit kleinerem Radius kann sich die Temperatur des Phasenübergangs erhöhen [Cos08]. Da dieses für das verwendete Mischsystem $(Gd,Lu)_2O_3$ der Fall ist und die Substrattemperatur von bis zu $1000^\circ C$ während des Schichtwachstums unterhalb der Temperatur des Phasenübergangs liegt, sind für die Berechnung der Gitterkonstanten von $(Gd,Lu)_2O_3$ die kristallographischen Daten der kubischen Phase von Gd_2O_3 relevant.

Eine Zusammenfassung der Materialeigenschaften sowie weitere Informationen zu den Sesquioxiden finden sich in Tabelle 2.1.

2.4.2 Saphir

Als Saphir oder Korund wird die α -Phase von Al_2O_3 bezeichnet. Sie wird von trigonalen Elementarzellen der Raumgruppe $R\bar{3}c$ aufgebaut. Jede primitive Zelle enthält zwei Al_2O_3 -Formeleinheiten. Alternativ kann das α - Al_2O_3 -Gitter als hexagonale Struktur dargestellt werden. Dabei bilden die Sauerstoffionen eine hexagonal dichte Kugelpackung (hcp). Jedes Aluminiumion ist oktaedrisch mit sechs Sauerstoffliganden koordiniert. Die Bandlückenenergie von α - Al_2O_3 beträgt 9,5 eV [Bol89, Xu91]. Die Bandkante ist von einer Anregung in einen exzitonischen Zustand bei 9,2 eV überlagert, so dass Absorption bereits bei Energien unterhalb der Bandlückenenergie auftritt. Durch unvermeidliche Cr^{3+} -Verunreinigungen kommt es zudem zur Absorption unterhalb der Bandlücke durch Anregung in einen Charge-Transfer-Zustand.

Aufgrund des ähnlichen Ionenradius der Al^{3+} -Ionen eignet sich α - Al_2O_3 zur Dotierung mit Ionen aus der Gruppe der Übergangsmetalle. Der bis weit ins Ultraviolette (130 nm) reichende Transparenzbereich, die gute Wärmeleitfähigkeit und hohe Härte machen α - Al_2O_3 zu einem geeigneten Wirtsmaterial für Laseranwendungen. Wegen seines weiten Durchstimmbereiches hat der $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Laser dabei besondere Bedeutung erlangt [Alb86].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde α - Al_2O_3 als Substratmaterial verwendet, da es kommerziell in sehr guter Qualität mit hoher Reinheit, präziser Orientierung und einer für Epitaxie geeigneten Oberflächenpolitur erhältlich ist. Im Gegensatz zu Quarzsubstraten, die bei 573°C eine Phasenumwandlung von der α - in die β -Phase durchmachen [Ehl05] und deshalb keine qualitativ hochwertigen Beschichtungen erlaubt, ist die Kristallstruktur von α - Al_2O_3 über den gesamten bei der Schichtherstellung verwendeten Temperaturbereich von 20°C bis 1000°C stabil. Für Sesquioxidschichten ermöglicht der hohe Brechungsindexunterschied³ von 0,22 (Sc_2O_3 auf α - Al_2O_3) bzw. 0,14 (Y_2O_3 auf α - Al_2O_3) Wellenleitung in den Schichten.

Weitere Informationen finden sich in Tabelle 2.1.

2.4.3 Das Yb^{3+} -Ion

Das Element Ytterbium hat die Ordnungszahl 70 und befindet sich im Periodensystem am Ende der Lanthanidenreihe vor Lutetium. Aufgrund der Lanthanidenkontraktion ist bei Ytterbium die Elektron-Phonon-Kopplung größer als bei anderen Elementen der Lanthanidenreihe. Mit steigender Ordnungszahl ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den äußeren Schalen durch die stärkere elektrostatische Anziehung näher am Kern, wodurch die Abschirmung der $4f$ -Schale gegen äußere Einflüsse geringer wird. Die starke Elektron-Phonon-Kopplung äußert sich unter anderem in vergleichsweise breiten Absorption- und Emissionsbanden. In den Sesquioxiden wird Ytterbium zumeist dreiwertig als Yb^{3+} eingebaut, wobei ein Vorliegen als Yb^{2+} auch möglich ist. Yb^{3+} hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}](4f)^{13}$; die $4f$ -Schale ist bis auf ein fehlendes Elektron komplett gefüllt. Nach den Hundschen Regeln bildet das $^2F_{7/2}$ -Multipllett den Grundzustand. Yb^{3+} besitzt eine besonders einfache Niveaustuktur mit nur zwei starkaufgespaltenen Energiemultiplikts innerhalb der $4f$ -Schale im energetischen

³bei einer Wellenlänge von $1\ \mu\text{m}$ [Bär04]

Abstand von ungefähr 10000 cm^{-1} . Dadurch können Excited-State-Absorption (ESA), Kreuzrelaxation und Upconversionprozesse, die normalerweise als Verlustprozesse auftreten könnten, zwischen $4f$ -Energieniveaus nicht stattfinden. Die Abwesenheit der beiden letztgenannten konzentrationsabhängigen Prozesse ermöglicht eine vergleichsweise hohe Dotierung und damit einen hohen erreichbaren Verstärkungsfaktor, was besonders in Wellenleitern mit hohen Verlusten vorteilhaft ist. Durch den geringen Quantendefekt eignet sich Yb^{3+} besonders für Hochleistungsanwendungen, in denen thermische Effekte eine Rolle spielen. Der geringe Wellenlängenunterschied zwischen Pump- und Laser- bzw. Signalwellenlänge (in optischen Verstärkern) stellt jedoch auch einen Nachteil dar, da er die Reabsorption des Laser- bzw. Signallichtes begünstigt. Dadurch wird die Schwellpumpleistung erhöht, die notwendig ist, um Laserbetrieb bzw. Nettoverstärkung zu erreichen.

2.4.4 Das Er^{3+} -Ion

Erbium hat die Ordnungszahl 68 und gehört wie Ytterbium zu den Lanthaniden. In Sesquioxidkristallen liegt es dreiwertig als Er^{3+} vor und hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}](4f)^{11}$. Nach den Hundtschen Regeln wird der Grundzustand durch das $^4\text{I}_{15/2}$ -Multipllett gebildet. Durch die ungerade Zahl von Elektronen sind die Niveaus von Er^{3+} Kramers-entartet und es erfolgt durch das Kristallfeld eine Aufspaltung in $(2J+1)/2$ Starkniveaus. Für Erbium-dotierte Lasermaterialien gibt es eine Reihe von wichtigen Anwendungsgebieten. Die Emissionswellenlänge um $1,55 \mu\text{m}$ spielt eine große Rolle in der optischen Datenübertragung. Bei dieser Wellenlänge befindet sich ein Minimum in der Dämpfung von Quarzglasfasern. Weiterhin gibt es bei dieser Wellenlänge ein optisches Fenster in der Atmosphäre, so dass mit Licht um $1,55 \mu\text{m}$ Entfernungs- und Geschwindigkeitsmessungen im Freien möglich sind. Eine weitere Anwendung von Laserlicht dieser Wellenlänge sind LIDAR⁴-Systeme, mit denen Konzentrationen und Bewegungen von atmosphärischen Gasen mit einer hohen Orts- und Zeitaufösung detektiert werden können und die dadurch eine Bedeutung in der Meteorologie haben [Men03].

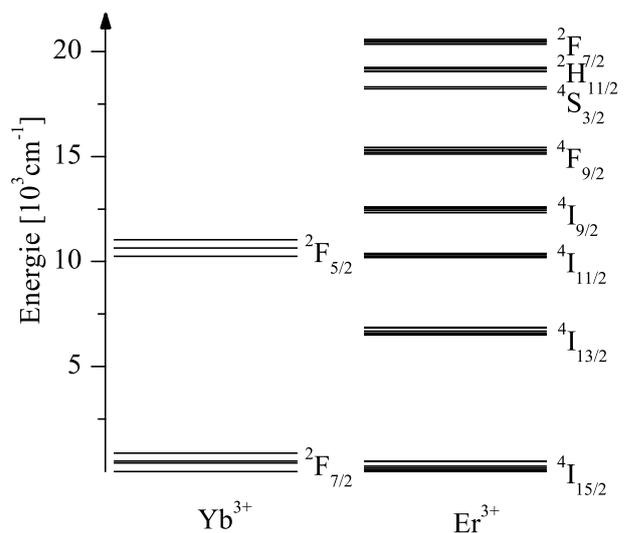


Abbildung 2.2: Yb^{3+} - und Er^{3+} -Energieniveauschema in Y_2O_3 [Pet01, Pet98].

⁴Light Detection And Ranging

2 Grundlagen

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Y_2O_3	Lu_2O_3	Sc_2O_3	Gd_2O_3
Kristallstruktur	hexagonal	kubisch	kubisch	kubisch	kubisch
Symmetrie	$R\bar{3}c (D_{3d}^6)^a$	$Ia\bar{3} (T_7^h)$	$Ia\bar{3} (T_7^h)$	$Ia\bar{3} (T_7^h)$	$Ia\bar{3} (T_7^h)^b$
Symmetriplätze (Koordinationszahl)	$O_h(6)$	$C_2(6)$ $C_{3i}(6)$	$C_2(6)$ $C_{3i}(6)$	$C_2(6)$ $C_{3i}(6)$	$C_2(6)$ $C_{3i}(6)$
Gitterkonstanten [\AA]	$a = 4,762$ $c = 12,989$	$a = 10,603$	$a = 10,391$	$a = 9,857$	$a = 10,818^c$
Dichte [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	3,99	5,03	9,42	3,847	$7,61^b$
Kationendichte [10^{22}cm^{-3}]	4,70	2,687	2,852	3,355	$2,528^5$
Schmelzpunkt [$^\circ\text{C}$]	2040	2430	≈ 2450	≈ 2430	2330^b
Thermische Leitfähigkeit κ [$\frac{\text{W}}{\text{mK}}$]	46	14	13	17	
Härte (Mohs)	9	6,8	≈ 7	$\approx 6,8$	$6,0^b$
maximale Phononenenergie $\hbar\omega_{max}$ [cm^{-1}]	950	597	618	672	
Transparenzbereich [μm]	0,14 - 6,5	0,21 - 8	0,22 - 8	0,21 - 8	
Brechungsindex $n @ 1 \mu\text{m}$	$n_o = 1,756$ $n_e = 1,747$	1,89	1,911	1,967	$1,950^d$

Tabelle 2.1: Übersicht über Eigenschaften der verwendeten Materialien. Quellen: ^a[Ile07], ^b[Gme74], ^c[Hei05], ^d[Liu07]. Wenn nicht gesondert angegeben, wurden die Daten aus [Kuz06] entnommen.

⁵Aus der Gitterkonstanten und der Anzahl der Ionen pro Einheitszelle berechnet

3 Schichtherstellung

Dieses Kapitel behandelt die Herstellung von mit Seltenen Erden dotierten, dünnen Sesquioxid-schichten mittels Pulsed Laser Deposition (PLD), einem auf Laserablation basierenden Depositionsverfahren. Die hohe Flexibilität in der Wahl der Schichtmaterialien sowie die für das Schichtwachstum vorteilhafte hohe Energie der ablatierten Teilchen macht die PLD zu einem geeigneten Verfahren zur Erzeugung optisch aktiver Schichten. Es wird in diesem Kapitel ein Überblick über theoretische Grundlagen des Schichtwachstums gegeben sowie die im Rahmen dieser Arbeit verwendete PLD-Anlage erklärt.

3.1 Pulsed Laser Deposition (PLD)

Die Anfänge der Pulsed Laser Deposition gehen auf Smith und Turner zurück [Smi65], denen erstmals die Herstellung einer dünnen Schicht aus mit Laserpulsen ablatiertem Material gelang. Das Grundprinzip der PLD ist relativ einfach: Laserpulse werden auf ein Target mit dem gewünschten Schichtmaterial fokussiert. Die Absorption eines Pulses hoher Energiedichte innerhalb eines kleinen Volumens führt zu einer schlagartigen Evaporation eines Teiles des Materials und zur Bildung eines Plasmas aus teilweise ionisierten Teilchen [Sae93a, Sae93b]. Abhängig von der Pulslänge, der Beschaffenheit des Targets und der übrigen Prozessparameter kann dieser Prozess thermisch oder nichtthermisch erfolgen.

Beim laserinduzierten Zusammenbruch werden in einem dielektrischen Material durch Multiphotonenabsorption freie Elektronen erzeugt sowie Elektronen im Leitungsband durch das elektrische Feld des Laserpulses so stark beschleunigt, dass deren Kollision mit Atomen des Targetmaterials weitere freie Ladungsträger erzeugt. Da dafür hohe Feldstärken erforderlich sind, erfolgt dieser Vorgang vor allem bei kurzen Pulsdauern im Piko- bzw. Femtosekundenbereich. Dieser Prozess findet weit abseits des thermischen Gleichgewichts statt. Mit PLD ist deshalb die Herstellung von Materialien möglich, deren Wachstum im thermischen Gleichgewicht nicht erfolgen würde.

Bei Pulsdauern im Nanosekundenbereich spielen thermische Effekte eine große Rolle. Die Temperaturverteilung im Volumen hängt dabei sowohl von der Länge des Laserpulses als auch von dem Absorptionskoeffizienten, der Wärmeleitfähigkeit und der Wärmekapazität des Targetmaterials ab. Durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird Energie an das Gitter abgegeben und es findet ein Aufschmelzen und Verdampfen des Materials statt. Durch dieses schlagartige Verdampfen wird das Material ablatiert, bevor sich die einzelnen Komponenten in Phasen mit hohem und niedrigem Dampfdruck separieren können, wodurch die Stöchiometrie des Targetmaterials in der Plasmakäule weitgehend erhalten bleibt. Das evaporierte Material wechselwirkt

3 Schichtherstellung

während der Dauer des Laserpulses mit den Laserphotonen. Durch inverse Bremsstrahlung werden freie Elektronen beschleunigt und sind dadurch in der Lage, Fotoionisation zu verursachen. Die dabei erreichten kinetischen Energien betragen bis zu mehreren hundert eV.

Das Plasma expandiert in einer stark gerichteten Keule. Sie enthält Atome, Ionen, Moleküle und größere Partikel, deren Größe von mehreren hundert Nanometern bis zu einigen zehn Mikrometern reichen kann. Diese Partikel können unter anderem entstehen, wenn unter der Targetoberfläche ein Bereich aus überhitztem geschmolzenem Targetmaterial schlagartig verdampft und dabei ein Teil der Oberfläche des Targets herausgeschleudert wird. Diese sogenannten Droplets beeinflussen die Schichtqualität negativ [Han07]; insbesondere können Partikel mit Durchmessern im Mikrometerbereich entstehen und die Wellenleiterverluste durch Streuung stark erhöhen. Ein weiterer Entstehungsprozess von größeren Partikeln ist die Wechselwirkung der im Plasma enthaltenen Teilchen untereinander oder mit den Molekülen des Hintergrundgases.

Die Ausbreitung der Teilchen in der Plasmakeule und deren Geschwindigkeitsverteilung beim Auftreffen auf dem Substrat hängen entscheidend von der Anwesenheit eines Hintergrundgases ab. Kollisionen der Teilchen mit Molekülen oder Atomen des Hintergrundgases reduzieren ihre kinetische Energie und die Anzahl der Teilchen, die das Substrat erreichen. Dabei führen Stöße der in der Plasmakeule enthaltenen Teilchen mit denen des Hintergrundgases zu einer Veränderung der Form der Plasmakeule. Gleichzeitig können chemische Reaktionen mit dem Hintergrundgas die Zusammensetzung der Schicht ändern. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Sauerstoffatmosphäre sorgte unter anderem für eine Kompensation von Sauerstofffehlstellen. Für weitere Informationen zur Pulsed Laser Deposition sei auf [Chr94, Bur02, Bär04, Kuz06, Eas07] verwiesen.

3.2 Schichtwachstum

Das Schichtwachstum kann als Adsorption und Diffusion von Teilchen aus der Plasmakeule auf der Substratoberfläche beschrieben werden. Die hohe kinetische Energie der auftreffenden Teilchen erhöht ihre Beweglichkeit, so dass im Allgemeinen die Oberflächendiffusion ausreicht, um energetisch bevorzugte Plätze auf dem Substrat zu erreichen. Hohe Substrattemperaturen unterstützen die Oberflächenbeweglichkeit und erleichtern damit ein kristallines Schichtwachstum. Der Vergleich der Bindungsenergien der Schichtatome untereinander mit der Bindungsenergie der Schichtatome zum Substrat legt das Wachstum in der Anfangsphase fest. Es können primär drei verschiedene Wachstumsarten unterschieden werden [Bau58]. Ist die Bindungsenergie zwischen Schicht- und Substratomen größer als die der Schichtatome untereinander, ist Monolagenwachstum (Frank-van-der-Merwe-Wachstum) energetisch bevorzugt: Die auftreffenden Atome bilden zunächst Inseln der Höhe einer Monolage, welche im weiteren Beschichtungsprozess zu einer kompletten Monolage zusammenwachsen. Erst nach dem Vollenden einer kompletten Monolage beginnt das Wachstum der nächsten Monolage. Falls die Bindungsenergie der Schichtatome untereinander größer als die Bindungsenergie zwischen Atomen der Schicht und des Substrates ist, kommt es zu Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum). Es bilden sich Inseln mit einer Höhe, die einem Vielfachen der Höhe einer Monolage entspricht. Eine Zwischenform von Monolagen- und Inselwachstum ist das Stranski-Krastanov-Wachstum. Bei dieser Wachstumsart tritt zu Beginn Monolagenwachstum auf. Aufgrund der Gitterfehlpassung

nehmen Spannungen in der Schicht mit steigender Schichtdicke immer weiter zu, so dass ab einer gewissen Dicke Inselwachstum energetisch bevorzugt ist. Für eine genauere Beschreibung der Wachstumsmechanismen sei weiterhin auf [Kai02] und [Met94] verwiesen.

3.3 Experimenteller Aufbau

Die Schichtherstellung (Abbildung 3.1) fand in einer Vakuumkammer statt, in der ein Basisdruck von bis zu 5×10^{-8} mbar erreicht werden konnte. Es stand eine Transferkammer zur Verfügung, durch die Targets und Substrate ein- und ausgeschleust werden konnten, ohne die Depositionskammer mit Luft zu fluten. Innerhalb der Depositionskammer befand sich ein Magazin, in dem acht Target- bzw. Substrathalter Platz hatten. Zur Ablation des Targetmaterials wurde ein KrF-Excimerlaser (Lambda Physik LPX 305) verwendet. Er lieferte Pulse von 25 ns Dauer mit einer maximalen Pulsenergie von 1,2 J bei einer Repetitionsrate von 1 - 50 Hz. Mittels einer Linse der Brennweite $f = 400$ mm wurden die Pulse der Wellenlänge von 248 nm durch ein Fenster auf das Target in der Vakuumkammer fokussiert. Die dabei erreichten Fluenzen lagen mit 1,5 - 2,5 J/cm² leicht über der Ablationsschwelle der Sesquioxide von knapp 1,5 J/cm² [Kuz06]. Um eine gleichmäßige Ablation zu erreichen und Kraterbildung auf dem Target zu vermeiden, wurde die Fokusposition während des Ablationsvorganges mittels zweier galvanisch verstellbarer Spiegel über die Targetoberfläche bewegt. Das zu beschichtende Substrat hatte einen Abstand von 9,5 cm vom Target. Das Substrat wurde von der Rückseite mittels der kollimierten Strahlen sieben fasergekoppelter Laserdioden mit jeweils 20 W maximaler Leistung geheizt. Da die verwendeten Substrate bei der Emissionswellenlänge der Laserdioden von 940 nm transparent sind, wurde zur Absorption ein SiC- bzw. SiN-Plättchen der Substratdimensionen hinter dem Substrat platziert. Mit dieser Anordnung konnte eine Substrattemperatur von bis zu 1000°C erreicht werden. Die Temperatur des Substrates wurde durch ein Einfarbenpyrometer bestimmt. Zur Kontrolle der Schichtdicke und des Grades der Kristallinität während des Wachstums standen ein Reflektometer sowie ein Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)-System zur Verfügung. Zu weiteren technischen Details der in dieser Arbeit verwendeten PLD-Anlage sei auf [Kuz06, Gün07] verwiesen.

Um Sauerstofffehlstellen und somit einem nichtstöchiometrischen Schichtwachstum entgegenzuwirken, fand die Deposition unter einer Sauerstoffatmosphäre von $3 - 9 \times 10^{-3}$ mbar statt. Der verwendete Druckbereich wurde in [Kuz06], [Gün07] und [Ile07] als optimal für ein Wachstum von Sesquioxidschichten ermittelt.

Die in [Kuz06] durchgeführten Untersuchungen zur Schichtqualität von Sc₂O₃-PLD-Schichten ergaben eine Zunahme der Kristallitgröße mit steigender Wachstumstemperatur im Bereich von 20°C bis 700°C. Weiterhin zeigten die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Y₂O₃-PLD-Schichten (Abschnitt 4.2.1) eine wachsende Kristallitgröße, eine Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer der Er³⁺-Dotierionen sowie eine Annäherung der Gitterkonstante der Schichten an die eines perfekten Y₂O₃-Einkristalls mit steigender Herstellungstemperatur bis 900°C bzw. 1000°C. Aus diesem Grund wurden die auf die Y₂O₃-Substrate gitterangepassten (Gd,Lu)₂O₃-Schichten bei einer Temperatur von 900°C hergestellt.

3 Schichtherstellung

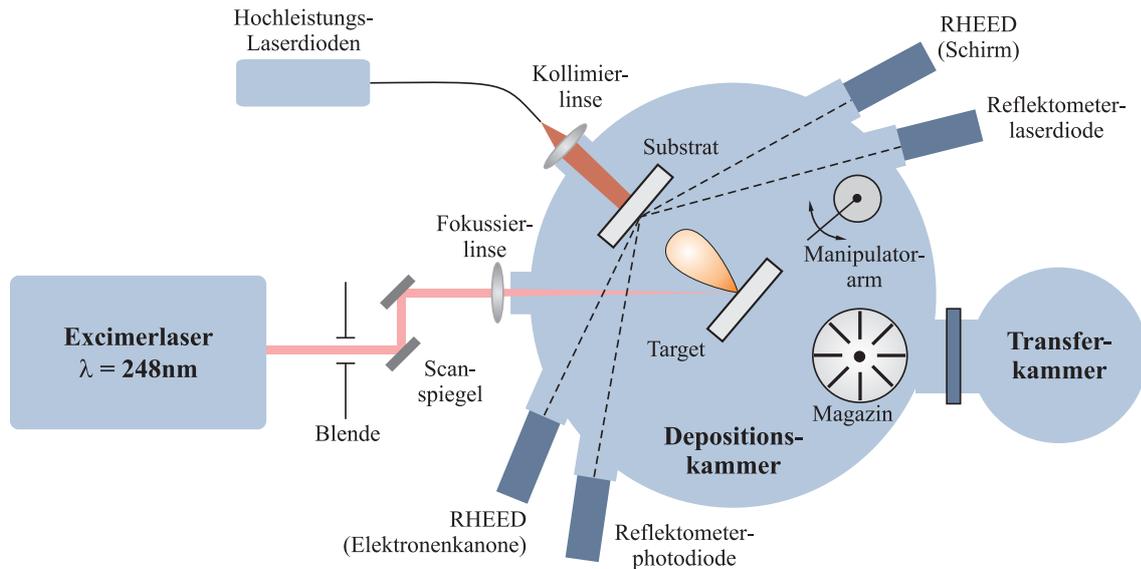


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der PLD-Anlage [Kuz06].

Das Schichtwachstum fand auf einkristallinen, in Epitaxiequalität polierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - bzw. Y_2O_3 -Substraten mit den Dimensionen $0,5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ statt. Die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate wurden von der Firma CrysTec Kristalltechnologie angefertigt und waren in (0001)-Richtung orientiert. Zur Herstellung der Y_2O_3 -Substrate wurden von derselben Firma Y_2O_3 -Kristalle orientiert, geschnitten und in Epitaxiequalität poliert. Die Kristalle wurden am Institut für Laser-Physik der Universität Hamburg mit der Heat Exchanger Method (HEM) hergestellt [Pet08]. Die Y_2O_3 -Substrate wurden vor der Beschichtung in einem Ofen unter Luftatmosphäre 1 - 3 Stunden bei $900 - 1000^\circ\text{C}$ getempert, um eine glatte Oberfläche mit atomaren Stufen zu erhalten [Gün07]. Zur Targetherstellung wurde das Material zunächst in der gewünschten Stöchiometrie abgewogen, gemischt und mit einer hydraulischen Presse bei ungefähr 3 kbar zu zylindrischen Scheiben gepresst. Diese wurden anschließend bei 1700°C für 80 Stunden unter Luftatmosphäre gesintert, so dass sie nach dem Sintervorgang eine Dichte von 80 - 90% des entsprechenden Einkristalls hatten [Kah09b]. Vor der Deposition wurde die Targetoberfläche in der Vakuumkammer mit bis zu 50000 Pulsen des Excimerlasers gereinigt, um beim Press- und Sintervorgang entstandene Kontaminationen zu beseitigen und eine homogene Targetoberfläche zu erzeugen.

3.4 Gitteranpassung

Einkristalline optisch aktive Schichten sind aufgrund hoher Emissionswirkungsquerschnitte und geringer Streuverluste an den Korngrenzen für Anwendungen in der integrierten Optik wünschenswert. Die Kristallstruktur und Orientierung des Substrates hat einen entscheidenden Einfluss auf das Schichtwachstum. Ein geeignetes Substrat kann die Bildung großer Kristallite, bis hin zu einer einkristallinen Schicht begünstigen. Damit die Orientierung des Substrates von der

Schicht übernommen wird, muss die Kristallstruktur der Schicht eine Symmetrie besitzen, die mit der Kristallsymmetrie des Substrates in der Schichtebene übereinstimmt. Außerdem müssen die effektiven Gitterkonstanten der Schicht und des Substratmaterials einen möglichst kleinen Unterschied aufweisen [Ile07]. Die Gitterfehlانpassung g ist dabei als relativer Unterschied der effektiven Gitterkonstanten von Schichtmaterial $a_{0,f}$ und Substratmaterial $a_{0,s}$ definiert:

$$g = \frac{a_{0,f} - a_{0,s}}{a_{0,f}}. \quad (3.1)$$

Neben diesen Anforderungen an die Kristallstruktur ist weiterhin ein positiver Brechungsindexunterschied zwischen Schicht und Substrat erforderlich, um Wellenleitung zu ermöglichen. Um eine qualitativ hochwertige Politur der Wellenleiterendflächen zu ermöglichen, ist außerdem ein geringer Härteunterschied zwischen Schicht- und Substratmaterial wünschenswert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Schichtmaterialien Scandiumoxid und Yttriumoxid auf Saphirsubstraten und das durch geeignete Abmischung gitterangepasste Gadolinium-Lutetiumoxid auf Yttriumoxidsubstraten hergestellt. α - Al_2O_3 hat trigonale Elementarzellen der Raumgruppe $R\bar{3}c$; die Kristallstruktur kann jedoch auch als hexagonales Gitter dargestellt werden (Abbildung 3.2 (a)). Die $\{111\}$ -Ebene der kubischen Sesquioxide besitzt ebenfalls eine hexagonale Symmetrie (Abbildung 3.2 (b)), wodurch bei geeigneten Gitterkonstanten gitterangepasstes Wachstum möglich sein sollte. Die effektive Gitterkonstante der kubischen Sesquioxide bei Wachstum in $\langle 111 \rangle$ -Richtung beträgt $a_{0,f} = \sqrt{2}a_{\text{kub}}$ (Abbildung 3.2 (b)). Diese Strecke hat ungefähr die dreifache Länge des Abstandes zweier Aluminiumionen in der (0001) -Ebene von α - Al_2O_3 . Mit der effektiven Gitterkonstante des Substrates $a_{0,s} = 3a_{\text{hex}}$ ergibt sich für Sc_2O_3 auf α - Al_2O_3 eine Gitterfehlانpassung von -2,62%. Für Y_2O_3 auf α - Al_2O_3 beträgt die Gitterfehlانpassung 4,74%. Im Fall von Sc_2O_3 auf α - Al_2O_3 wurde beobachtet, dass es nicht möglich war, ein gitterangepasstes Wachstum zu erzielen [Gün07]. Ein ähnliches Resultat wurde für Y_2O_3 auf α - Al_2O_3 erzielt [Kah09b].

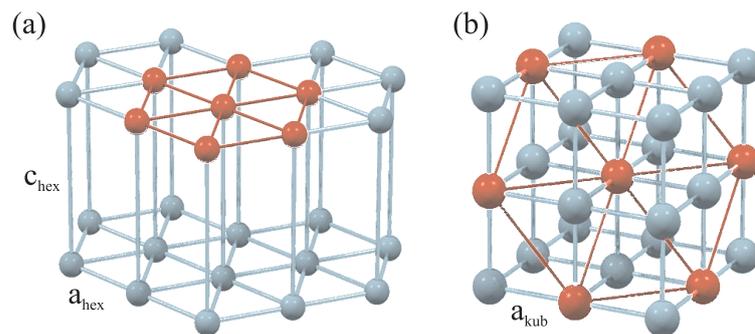


Abbildung 3.2: (a) Hexagonale Kristallstruktur, (b) kubische Kristallstruktur [Bär04].

Um die Gitterfehlانpassung zu reduzieren und ein gitterangepasstes einkristallines Wachstum über viele atomare Monolagen zu erreichen, wurde das kubische Mischsystem $(\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{O}_3$ ¹ auf Y_2O_3 -Substraten verwendet. Durch Wahl der relativen Konzentration x

¹im Folgenden als $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ bezeichnet

3 Schichtherstellung

der Gd^{3+} -Ionen wurde für eine undotierte $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht mittels des Vegardschen Gesetzes [Veg21] die Gitterkonstante $a_{(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3}$ des Mischsystems auf die Gitterkonstante $a_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ des Y_2O_3 -Substrates angepasst:

$$a_{\text{Y}_2\text{O}_3} = xa_{\text{Gd}_2\text{O}_3} + (1-x)a_{\text{Lu}_2\text{O}_3}. \quad (3.2)$$

In [Ile07] wurde gezeigt, dass mit $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten eine Gitterfehlانpassung von 0,46% erreicht werden kann. In dieser Arbeit wurde für Yb^{3+} - bzw. Er^{3+} , Yb^{3+} -dotierte Schichten die Gitterkonstante durch Wahl der relativen Gd^{3+} -Konzentration auf die Gitterkonstante von Y_2O_3 angepasst, so dass die Summe der Gitterkonstanten von Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , Er_2O_3 und Yb_2O_3 , gewichtet mit den relativen Konzentrationen, die Gitterkonstante von Y_2O_3 ergab.

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

Dieses Kapitel behandelt die Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben mittels verschiedener Methoden. Nach einer theoretischen Beschreibung der Messmethoden folgt eine Darstellung und Diskussion der Messergebnisse.

4.1 Beschreibung der Charakterisierungsmethoden

4.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie¹ ist ein nichtdestruktives Verfahren, welches auf der Streuung monoenergetischer Röntgenquanten an periodischen Strukturen basiert. Röntgenphotonen, welche durch einen Festkörper propagieren, können elastisch an den Elektronen in den Orbitalen der Atome gestreut werden. Für ein amorphes Material mit statistischer Verteilung der Atome kommt es zu keiner Interferenz der gestreuten Photonen. Da die sich überlagernden Einzelwellen eine zufällige Phasenbeziehung zueinander haben, addieren sich deren Intensitäten und die resultierende Intensität ist proportional zur Anzahl der Streuzentren. In einem kristallinen Material kommt es zu Interferenz der gestreuten elektromagnetischen Wellen. Beträgt die Phasenverschiebung der von mehreren Atomen gestreuten Wellen gerade ein Vielfaches von 2π , überlagern sie sich konstruktiv. Die Röntgendiffraktometrie basiert auf der Analyse der richtungsabhängigen Verteilung der von der Probe gestreuten Röntgenphotonen. Für Röntgenstrahlen, die unter einem Winkel θ auf die Kristallebenen treffen, kann aus Abbildung 4.1 der Gangunterschied zwischen Wellen, die an benachbarten Gitterebenen reflektiert werden, berechnet werden. Man erhält die Braggbedingung

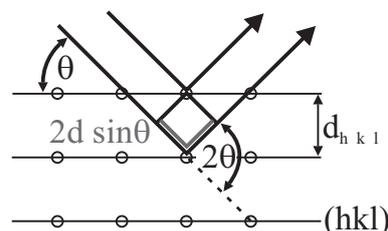


Abbildung 4.1: Röntgenbeugung [Bur02].

$$2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda. \quad (4.1)$$

Dabei ist d_{hkl} der Abstand zwischen zwei Netzebenen des Kristalls, die durch die Indizes hkl charakterisiert werden, und m eine ganze Zahl, durch die die Ordnung des Reflexes angegeben wird. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung wird mit λ bezeichnet. Da nach Gleichung (4.1) nur für Wellenlängen kleiner als dem Doppelten des Netzebenenabstandes konstruktive

¹engl. X-Ray Diffraction (XRD)

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

Interferenz vorliegen kann, wird deutlich, dass für die Beugung kein sichtbares Licht verwendet werden kann, dessen Wellenlänge groß gegenüber dem Netzebenenabstand ist. Aus diesem Grund wird Röntgenlicht mit Wellenlängen im Ångström-Bereich verwendet.

Für Kristallsysteme mit orthogonalen Kristallachsen berechnen sich die Netzebenenabstände d_{hkl} wie folgt:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}. \quad (4.2)$$

Für hexagonale Systeme gilt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}. \quad (4.3)$$

Dabei sind a , b und c die Gitterkonstanten in den entsprechenden Richtungen.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Arten der XRD-Messung verwendet. Beim θ - 2θ -Scan wurden bei ortsfester Röntgenquelle die Probe und der Detektor simultan gedreht, wobei letzterer um den doppelten Probenwinkel verstellt wurde. Dadurch werden nur Reflexe von Netzebenen mit einer definierten Ausrichtung detektiert (Abbildung 4.2 (a)). Mit dieser Technik können Informationen über die Kristallstruktur, Ausrichtung, Gitterkonstante und Kristallinität des Materials gewonnen werden.

Mit Hilfe der Scherrergleichung [Cul78]

$$D = \frac{K\lambda}{w_{peak} \cos \theta} \quad (4.4)$$

kann bei einem polykristallinen Material aus der Breite der Reflexe im θ - 2θ -Scan die Größe D der Kristallite bestimmt werden. Dabei ist w_{peak} die Winkelbreite der Reflexe (volle Breite auf halber Höhe) und $K \approx 0,9 - 1$ ein Faktor, der von der Form der Kristallite abhängt. Gleichung (4.4) stellt dabei nur eine Näherung dar und liefert keine exakten Werte. Aufgrund der durch die Breite der Emissions- und Detektionsspalte bedingte endliche Auflösung der XRD-Anlage muss die gemessene Peakbreite w_{mess} korrigiert werden, um die intrinsische Breite w_{peak} eines Reflexes zu erhalten. Unter der Annahme, dass sowohl die Gerätefunktion² der Anlage als auch der tatsächliche Reflex der Probe durch Gaußfunktionen beschrieben werden können und sich die gemessene Intensitätsverteilung als eine Faltung aus beiden ergibt, gilt für die gemessene Winkelbreite im θ - 2θ -Scan $w_{mess}^2 = w_{peak}^2 + w_{ger}^2$. Damit erhält man als korrigierte Winkelbreite des Reflexes

$$w_{peak} = \sqrt{w_{mess}^2 - w_{ger}^2}. \quad (4.5)$$

²Die Gerätefunktion ist die Intensitätsverteilung, die das Gerät bei Untersuchung einer unendlich ausgedehnten Probe liefern würde. Näherungsweise ist die Winkelverteilung gaußförmig mit der Breite w_{ger} .

4.1 Beschreibung der Charakterisierungsmethoden

Aus der Lage der Maxima im θ - 2θ -Scan können bei bekannter Kristallstruktur die Gitterkonstanten des Materials bestimmt werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Sesquioxide Y_2O_3 und Sc_2O_3 gilt $a = b = c$; die Kristallstruktur ist kubisch. Setzt man Gleichung (4.2) in Gleichung (4.1) ein, so erhält man die Gitterkonstante als Funktion der Röntgenwellenlänge λ und des Reflexionswinkels θ :

$$a = \frac{\sqrt{12}\lambda}{2 \sin \theta}. \quad (4.6)$$

Die zweite in dieser Arbeit benutzte Art der XRD-Messung ist der ω -Scan³. Hierbei wird der Detektorwinkel 2θ fest auf den Reflex einer bestimmten Netzebene gestellt und der Probenwinkel ω variiert (Abbildung 4.2 (b)). Sind die Kristallite in einem polykristallinen Material leicht verkippt, erfüllt abhängig vom Winkel der Probe eine unterschiedliche Anzahl von Kristalliten die Braggbedingung, was zu einer winkelabhängigen Intensität des Reflexes führt. Mit dieser Methode werden Informationen über die Orientierung der Kristallite erhalten. Je breiter die Kurve ist, desto größer ist die Verkipfung der Kristallite untereinander.

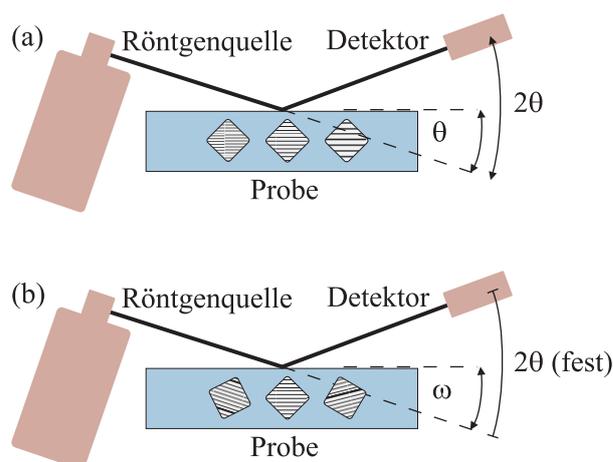


Abbildung 4.2: (a) θ - 2θ -Scan, (b) ω -Scan [Kuz06].

Die XRD-Messungen wurden an der Fachhochschule Wedel an einer Anlage vom Typ Kristalloflex 810 der Firma Siemens durchgeführt. Es wurde eine Kupfer-Röntgenquelle verwendet. Sie wurde bei einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 20 mA betrieben. Zur Wellenlängenselektion stand kein Monochromator zur Verfügung; die störende K_β -Linie wurde mit einer Nickelfolie unterdrückt, jedoch nicht komplett entfernt. Im Spektrum der Kathode sind deshalb die Wellenlängen $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,5444 \text{ \AA}$ und $\lambda_{K_\beta} = 1,3922 \text{ \AA}$ enthalten. Es war möglich, durch Austausch der Spalte vor der Röntgenquelle bzw. dem Detektor die Auflösung zu verändern. Für Übersichtsscans über einen weiten Winkelbereich ($2\theta = 20^\circ - 70^\circ$) wurden Spalte mit einer relativ groben nominellen Winkelauflösung von $0,15^\circ$ verwendet. Da in dieser Auflösungsstufe jedoch nur die ungefähren Positionen der Maxima zu erkennen sind und genauere Informationen über deren Struktur und Breite nur in höherer Auflösung verfügbar sind, wurden einzelne Maxima unter Verwendung von Spalten mit einer höheren nominellen Auflösung von $0,05^\circ$ bzw. $0,018^\circ$ aufgenommen. Mittels eines Einkristalls wurde die Gerätefunktion und die Auflösung des Gerätes von $w_{ger} = 0,04^\circ$ ermittelt. Dieser Wert wurde für die Korrektur der durch die θ - 2θ -Scans ermittelten Breiten der Beugungsreflexe durch Gleichung (4.5) verwendet. Trotz der Korrektur beschränkt die endliche Auflösung des Gerätes die maximal bestimmbare Kristallitgröße. Mit steigender Kristallitgröße konvergiert die gemessene Breite w_{mess} des Beugungsreflexes gegen w_{ger} . Nominell lässt sich auch bei beliebig großen

³auch Rocking Curve genannt

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

Kristalliten mit Gleichung (4.5) die tatsächliche Breite w_{peak} bestimmen. Der relative Fehler wird jedoch sehr groß, da dann in Gleichung (4.5) zwei fast gleich große Zahlen voneinander subtrahiert werden. Aus diesem Grund lassen sich mit dem verwendeten Gerät nur Kristallitgrößen von ≤ 400 nm bestimmen; für größere Kristallite lässt sich lediglich eine Obergrenze von ungefähr 400 nm angeben.

4.1.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie⁴ ist ein Verfahren zur strukturellen Charakterisierung von Oberflächen. Es erreicht eine Auflösung im Nanometerbereich, wobei idealerweise einzelne Atome sichtbar gemacht werden können. Eine sich an einem Cantilever befindliche Spitze wird mittels piezoelektrischer Scanner über die Probenoberfläche bewegt. Die Wechselwirkung der Spitze mit der Probenoberfläche hat anziehende oder abstoßende Kräfte zur Folge [Bin86], die eine Auslenkung des Cantilevers bewirken. Diese Auslenkung wird durch das vom Cantilever reflektierte Licht einer Laserdiode von einer Vierquadranten-Photodiode detektiert (Abbildung 4.3).

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Rasterkraftmikroskop ist vom Typ CP-II der Firma Veeco. Es stehen verschiedene Betriebsarten zur Verfügung. Im Kontaktmodus befindet sich die Spitze in ständigem Kontakt mit der Probenoberfläche. Durch die dabei ausgeübte repulsive Kraft ist der Cantilever leicht durchgebogen. Bei Bewegung der Spitze über die Oberfläche der Probe werden aufgrund der Oberflächentopographie auftretende Höhenunterschiede mittels eines Piezoelementes nachgeregelt und diese als Höheninformation aufgenommen. Als Regelsignal dient dabei der von der Photodiode gemessene Reflex der Laserdiode. Durch den ständigen Kontakt der Spitze mit der Probe besitzt der Kontaktmodus eine sehr gute Ortsauflösung. Durch die ständig von der Spitze ausgeübte Kraft besteht jedoch die Gefahr, die Probe zu beschädigen. Deshalb ist diese Methode vor allem für harte Proben gut geeignet. Im Nichtkontaktmodus wird der Cantilever mit Schwingungen einer Frequenz leicht über seiner Resonanzfrequenz angeregt und über die Probenoberfläche geführt. Die Spitze befindet sich in einem relativ großen Abstand zur Oberfläche und berührt sie nicht. Durch die langreichweitigen attraktiven Kräfte zwischen Spitze und Probe kommt es zu leichten Veränderungen in der Resonanzfrequenz und damit der Schwingungsamplitude des Cantilevers. Diese Veränderungen werden als Höheninformation aufgenommen. Durch die Berührungslosigkeit dieses Verfahrens ist der Nichtkontaktmodus besonders schonend für die Probe und ist deshalb vor allem für empfindliche Oberflächen geeignet. Durch den großen Abstand der Spitze von der Probenoberfläche ist die Ortsauflösung jedoch gering. Der Zwischenkontaktmodus ist eine Kombination aus Kontakt- und Nichtkontaktmodus. Wie

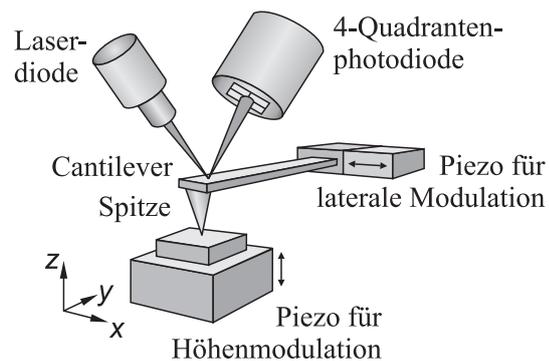


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau des Rasterkraftmikroskops [Bär04].

⁴engl. Atomic Force Microscopy (AFM)

im Nichtkontaktmodus schwingt der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz in der Nähe der Probenoberfläche (einige 10 nm bis 100 nm). Auch hier führen langreichweitige attraktive Kräfte zu einer abstandsabhängigen Veränderung der Schwingungsamplitude, die als Höheninformation aufgenommen wird. Im Unterschied zum Nichtkontaktmodus berührt die Spitze immer wieder bei Annäherung an die Probe deren Oberfläche. Der Zwischenkontaktmodus ist für empfindliche Proben besser geeignet als der Kontaktmodus, besitzt dennoch auch eine relativ gute Ortsauflösung.

4.1.3 Lebensdauermessungen

Die strahlende Lebensdauer eines Multipletts ist eine wichtige Größe, die die Lasereigenschaften eines Materials bestimmt. Insbesondere ist ihre genaue Kenntnis erforderlich, um mittels der Fichtbauer-Ladenburg-Gleichung aus einem Emissionsspektrum die Emissionswirkungsquerschnitte zu bestimmen.

Der experimentelle Aufbau der Lebensdauermessung ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Ein gepulster, frequenzverdreifachter Nd:YAG-Laser wird durch Summenfrequenzmischung in einem Optisch Parametrischen Oszillator (OPO LQ129/LG103/LP601 der Firma Solar Laser Systems) auf die gewünschte Anregungswellenlänge konvertiert. Die Pulslänge beträgt 30 ns mit Pulsenergien von bis zu 15 mJ bei einer Repetitionsrate von 10 Hz. Zur Vermeidung einer zu hohen Anregungsdichte um Excited State Absorption Prozesse zu minimieren sowie um eine Ablation des Probenmaterials bei empfindlichen Proben auszuschließen, wird der Laser nicht direkt auf die Probenoberfläche fokussiert. Der Fokus liegt vor oder hinter der Probenoberfläche. Die Fluoreszenz der Probe wird mittels einer Sammellinse kollimiert; eine weitere Linse fokussiert das kollimierte Licht auf den Eingangsspalt eines 0,5 m-SPEX-Monochromators, in dem es spektral aufgelöst wird. Vor dem Monochromator wird das Anregungslicht durch einen dichroitischen Spiegel herausgefiltert. Der zeitliche Verlauf des von einem Photomultiplier detektierten Fluoreszenzsignals wird mit einem digitalen Speicheroszilloskop (LeCroy 9360) aufgezeichnet. Um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu bekommen, wird über mehrere Zerfallskurven gemittelt.

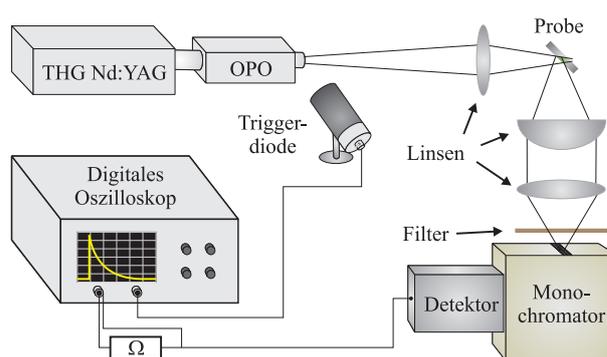


Abbildung 4.4: Experimenteller Aufbau zur Lebensdauermessung [Krä08].

Die Form der Fluoreszenzabklingkurven hängt von der Art der Anregung der Multipletts ab. Es besteht die Möglichkeit, das Multiplett, dessen Lebensdauer bestimmt werden soll, direkt anzuregen. Um trotz der direkten Anregung des Multipletts das Anregungslicht herausfiltern zu können, wird nicht die Fluoreszenz des Starkniveaus detektiert, in das die Anregung erfolg-

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

te, sondern die eines energetisch niedrigeren. Die zeitliche Entwicklung der Dichte $N(t)$ der angeregten Ionen wird durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{N(t)}{\tau}. \quad (4.7)$$

Ihre Lösung lautet:

$$N(t) = N(0)e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (4.8)$$

Da die Emissionsrate aus dem angeregten Multiplett proportional zu dessen Besetzungszahl ist, wird ein abnehmend exponentieller Verlauf der Intensität detektiert, aus dem mittels eines linearen Fits in der logarithmischen Darstellung die Lebensdauer τ berechnet werden kann. Eine weitere Möglichkeit ist die Anregung in ein höheres Multiplett, aus dem das Ion in das Multiplett, dessen Lebensdauer bestimmt werden soll, übergeht und dann strahlend in den Grundzustand zerfällt. Die Dichte der angeregten Ionen im oberen, direkt angeregten Multiplett wird hier mit $N_1(t)$ bezeichnet, die Dichte derer in dem Multiplett, dessen Fluoreszenz detektiert wird, mit $N_2(t)$. Falls zwischen diesen beiden Multipletts keine weiteren Niveaus existieren, ergeben sich folgende Ratengleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1(t)}{dt} &= -\frac{N_1(t)}{\tau_1}, \\ \frac{dN_2(t)}{dt} &= \eta \frac{N_1(t)}{\tau_1} - \frac{N_2(t)}{\tau_2}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

η ist das Verzweigungsverhältnis des Zerfalls aus dem Multiplett, in das die Anregung erfolgt, in das Multiplett, dessen Fluoreszenz detektiert wird. Diagonalisierung dieses Systems gekoppelter Differentialgleichungen ergibt unter der Anfangsbedingung $N_2(0) = 0$, da nur das obere Multiplett durch den Puls angeregt wird, für $N_2(t)$:

$$N_2(t) = A \left(e^{-\frac{t}{\tau_2}} - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right). \quad (4.10)$$

A ist eine Konstante, deren Wert durch die Anregungsdichte der Ionen direkt nach dem OPO-Puls festgelegt wird. Gleichung (4.10) wird an die aufgenommenen Fluoreszenzkurven angefitet, um die Lebensdauern τ_1 und τ_2 zu bestimmen.

4.1.4 Bestimmung der Emissionswirkungsquerschnitte

Der Emissionswirkungsquerschnitt eines Dotierions in einem Wirtsmaterial ist ein wichtiger Parameter, der die stimulierte Emission von Photonen durch angeregte Ionen beschreibt. An-

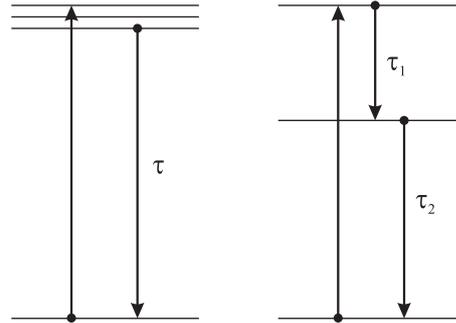


Abbildung 4.5: Direkte Anregung des zu untersuchenden Multipletts (links) und Anregung über ein höheres Multiplett (rechts).

4.1 Beschreibung der Charakterisierungsmethoden

ders als die Absorptionswirkungsquerschnitte (siehe Abschnitt 4.1.5) ist er jedoch nur schwer direkt messbar. Um den Emissionswirkungsquerschnitt direkt zu messen, müsste man durch Anregung einen genau bekannten Inversionsgrad β erzeugen und eine Transmissionsmessung durchführen. Aus dem Vergleich der transmittierten Intensitäten im ungedumpten und gedumpten Fall könnte man bei bekannter Inversion β und bekanntem Absorptionswirkungsquerschnitt den Emissionswirkungsquerschnitt direkt bestimmen. Da jedoch β im Allgemeinen nicht genau bekannt ist, kann der Emissionswirkungsquerschnitt nicht direkt über die stimulierte Emission ermittelt werden. Aufgrund der Proportionalitäten zwischen den Einsteinkoeffizienten A_{ij} , B_{ij} und B_{ji} [Ein16] kann er jedoch indirekt über Messungen der spontanen Emission (Füchtbauer-Ladenburg-Gleichung) oder Absorption (Reziprozitätsmethode) gewonnen werden.

Bei bekanntem Verzweigungsverhältnis η_{ji} zwischen dem angeregtem Multipllett j und dem Zielmultipllett i lässt sich mit der Füchtbauer-Ladenburg-Gleichung aus einem Emissionsspektrum $I(\lambda)$ und der strahlenden Fluoreszenzlebensdauer τ des angeregten Multipletts der wellenlängenabhängige Emissionswirkungsquerschnitt bestimmen:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\eta_{ji}\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2(\lambda)c\tau \int \lambda' \cdot I(\lambda') d\lambda'} \quad (4.11)$$

Dabei bezeichnet $n(\lambda)$ den wellenlängenabhängigen Brechungsindex. Eine genauere Betrachtung findet sich in [Sch01, Kah09b].

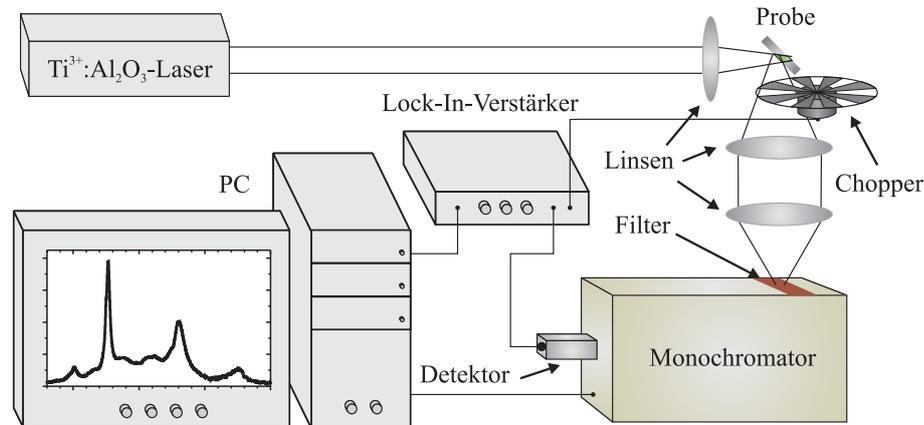


Abbildung 4.6: Experimenteller Aufbau zur Emissionsspektroskopie.

Zur Aufnahme des Emissionsspektrums wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Methoden verwendet. Für dünne Schichten, die aufgrund ihrer geringen Dicke nur eine schwache Fluoreszenzintensität aufweisen, wurde das Spektrum mittels eines 1m SPEX-Monochromators aufgenommen (Abbildung 4.6). Die Probe wurde mit einem $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Laser angeregt. Die von der Probe emittierte Fluoreszenz wurde durch ein Linsenpaar auf den Eingangsspalt des Monochromators abgebildet und hinter dem Austrittsspalt mit einer Photodiode detektiert. Ein Chopper zwischen Probe und Monochromator wurde verwendet, um mittels eines Lock-In-Verstärkers Untergrundsignale wie das Raumlicht herauszufiltern. Das vom Lock-In-Verstärker gelieferte Signal wurde durch einen Computer aufgezeichnet. Der Computer übernahm auch die Steuerung des Monochromators zur Selektion der detektierten Emissionswellenlänge.

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

Für Kristalle, die aufgrund ihrer Dicke ein Vielfaches der Fluoreszenzintensität der Schichten lieferten, wurden die Emissionsspektren mit einem Fourier-Transformations-Spektrometer des Typs Equinox 55 der Firma Bruker aufgenommen.

In beiden Fällen wurde die spektrale Empfindlichkeit des Messaufbaus mit einer Wolfram-Band-Lampe der Temperatur $T = 2300^\circ\text{C}$ kalibriert. Mit Hilfe des gemessenen Lampenspektrums der Wolfram-Band-Lampe $I_W(\lambda, T)$, der temperatur- und wellenlängenabhängigen Emissivität $\epsilon_W(\lambda, T)$ von Wolfram [Dev54] und der Planckschen Strahlungsformel $I_{Pl}(\lambda, T)$ [Kuc89] wurde das gemessene Spektrum $I_{mess}(\lambda)$ korrigiert. Man erhält das vom Messaufbau unabhängige Spektrum $I(\lambda)$:

$$I(\lambda) = \frac{I_{mess}(\lambda) \cdot I_{Pl}(\lambda, T) \cdot \epsilon_W(\lambda, T)}{I_W(\lambda, T)}. \quad (4.12)$$

Die Reziprozitätsmethode zur Bestimmung der Emissionswirkungsquerschnitte basiert im Gegensatz zur Füchtbauer-Ladenburg-Methode auf der Tatsache, dass die atomaren Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte gleich sind (Anhang B). Der Grund für den Unterschied zwischen den effektiven Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitten ist die Entartung und die thermische Besetzung der Starkniveaus der Multipletts. Für die Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte gilt nach Gleichung (2.12) und (2.13):

$$\begin{aligned} \sigma_{abs}(\lambda) &= \sum_{i,j} \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z_u} g_j \sigma_{at}^{i \leftrightarrow j}(\lambda), \\ \sigma_{em}(\lambda) &= \sum_{i,j} \frac{g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_o} g_i \sigma_{at}^{i \leftrightarrow j}(\lambda). \end{aligned} \quad (4.13)$$

Daraus folgt für die Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte bei einer der Energiedifferenz ΔE entsprechenden Wellenlänge $\lambda = hc/\Delta E$:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_u}{Z_o} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_u}{Z_o} e^{-\frac{hc}{\lambda \cdot kT}}. \quad (4.14)$$

Die Reziprozitätsmethode hat gegenüber der Füchtbauer-Ladenburg-Methode den Vorteil, dass Reabsorptionseffekte, die zur Verfälschung der Spektren führen können, vermieden werden. (Eine Methode zur Korrektur der Reabsorption von Fluoreszenzspektren wird in Abschnitt 7.2 beschrieben.) Außerdem ist bei der Füchtbauer-Ladenburg-Methode die Kenntnis der strahlenden Lebensdauer des Multipletts wichtig, deren gemessener Wert durch Reabsorptionseffekte und nichtstrahlende Prozesse verfälscht sein kann. Zur Bestimmung der reabsorptionsfreien Lebensdauer steht die Pinholemethode zur Verfügung (Abschnitt 7.1). Ein Nachteil der Reziprozitätsmethode ist ein verstärktes Rauschen im langwelligen Bereich, hervorgerufen durch den Boltzmannfaktor in Gleichung (4.14). Außerdem muss die Dotierkonzentration zur Bestimmung des Absorptionswirkungsquerschnittes sowie die Lage der Starkniveaus zur Berechnung

der Zustandssummen bekannt sein. Mit der Reziprozitätsmethode ist es bei Kenntnis der Grundzustandsabsorption nur möglich, die Emissionswirkungsquerschnitte von Grundzustandsübergängen zu berechnen. Ein weiterer Nachteil ist, dass Absorption und Streuung aufgrund einer schlechten Kristallqualität bei Verwendung der Reziprozitätsmethode zu einem zu hohen berechneten Emissionswirkungsquerschnitt führen. Außerdem ist normalerweise bei dünnen Schichten die Aufnahme eines Absorptionsspektrums aufgrund der geringen Absorption nicht möglich. Auch bei nichttransparenten Proben, in denen die Aufnahme eines Absorptionsspektrums nicht möglich ist, kann der Emissionswirkungsquerschnitt nicht mit der Reziprozitätsmethode bestimmt werden.

4.1.5 Bestimmung der Absorptionswirkungsquerschnitte

Für dünne Schichten im Bereich von einigen μm reicht die Schichtdicke nicht aus, um bei Transmission durch die Oberfläche der Schicht genügend Licht für eine Bestimmung der Absorptionswirkungsquerschnitte zu absorbieren. Anhang C behandelt die Berechnung der optimalen Länge eines Kristalls für Absorptionsmessungen. Bei einer Einkopplung des Lichtes durch eine Endfläche der Schicht und Detektion des aus der anderen Endfläche ausgekoppelten Lichtes müssen die Endflächen erst aufwändig poliert werden. Außerdem müssen die Einkoppeleffizienz und die Wellenleiterverluste bekannt sein. Eine anteilige Propagation des Lichtes durch das evaneszente Feld im Substrat und der Deckschicht sowie eventuelle Ausbleicheffekte durch eine hohe Intensität im Wellenleiter verhindern weiterhin eine zuverlässige Bestimmung des Absorptionswirkungsquerschnittes mit dieser Methode. Aus mittels Fluoreszenzmessungen bestimmten Emissionswirkungsquerschnitten können jedoch durch die Reziprozitätsmethode die Absorptionswirkungsquerschnitte ermittelt werden. Gleichung (4.14) lässt sich wie folgt umstellen:

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \sigma_{em}(\lambda) \frac{Z_o}{Z_u} e^{\frac{hc}{\lambda kT}}. \quad (4.15)$$

Wie zuvor bei der Berechnung der Emissionswirkungsquerschnitte durch Gleichung (4.14) ist hier die Kenntnis der Energien der Starkniveaus wichtig, um die Zustandssummen zu berechnen. Wegen des anderen Vorzeichens des Exponenten des Boltzmannfaktors in Gleichung (4.15) im Vergleich mit Gleichung (4.14) tritt hier ein verstärktes Rauschen im kurzwelligen Bereich auf.

4.1.6 Tieftemperaturspektroskopie

Die Aufnahme der Tieftemperaturemissionsspektren erfolgte analog zur Raumtemperaturemissionsspektroskopie. Die Probe befand sich dabei jedoch in einem Kryostaten, mit dem sie auf eine Temperatur von idealerweise 10 K gekühlt wurde. Der Chopper befand sich im Gegensatz zur Raumtemperaturspektroskopie zwischen Anregungsquelle und Probe. Es wurden Anregungsleistungen von möglichst unter 20 mW und eine möglichst lange Anregungswellenlänge verwendet, um eine Aufheizung der Probe aufgrund des Quantendefektes zu minimieren. Für

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

die Tieftemperaturanregungsspektren wurde die Wellenlänge des $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Lasers mittels eines Schrittmotors variiert, der Emissionsmonochromator dabei auf ein lokales Emissionsmaximum fest eingestellt.

4.2 Experimentelle Resultate

Dieser Abschnitt behandelt die spektroskopische und strukturelle Charakterisierung der mittels PLD hergestellten Schichten. Es werden dabei die unterschiedlichen Eigenschaften der Materialsysteme Sc_2O_3 und Y_2O_3 auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten und $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ auf Y_2O_3 -Substraten untersucht. Die Schichten sind jeweils mit Er^{3+} und Yb^{3+} bzw. allein mit Yb^{3+} dotiert. Die durch die Beugungsreflexe der Röntgendiffraktometrie sowie aus den Emissionsspektren und Fluoreszenzlebensdauern gewonnenen Daten liefern Informationen über Kristallinität, Orientierung, Struktur und Fluoreszenzeigenschaften der Schichten und erlauben Rückschlüsse auf die optimalen Herstellungsparameter.

4.2.1 Untersuchung von Y_2O_3 - und Sc_2O_3 -Schichten

Zur Untersuchung der spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften von Er^{3+} , Yb^{3+} - bzw. Yb^{3+} -dotiertem Y_2O_3 und Sc_2O_3 auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten in (0001)-Orientierung wurde eine Serie dieser Schichten mittels PLD hergestellt. Die Schichtdicken lagen im Bereich von 500 nm bis 1000 nm, die Substrattemperatur während der Beschichtung wurde von Raumtemperatur bis 1000°C variiert. Der Sauerstoffdruck lag bei ungefähr 3×10^{-3} mbar, während die Wiederholrate des Excimerlasers zwischen 2 Hz und 50 Hz lag. Details zur Schichtherstellung und den verwendeten erprobten Herstellungsparametern finden sich in Kapitel 3.

Röntgendiffraktometrie

In Abbildung 4.7 (a) findet sich exemplarisch ein Röntgenbeugungsmuster (θ - 2θ -Scan) der 500 nm dicken $\text{Er}^{3+}(0,2\%), \text{Yb}^{3+}(2\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht R42. Die Intensitätsachse besitzt eine logarithmische Skalierung. Die Schicht wurde bei 800°C mit einer Wiederholrate des Excimerlasers von 15 Hz hergestellt. Es ist deutlich der $\langle 222 \rangle$ -Reflex von kristallinem Y_2O_3 zu erkennen. Es treten keine anderen Kristallorientierungen auf. Die weiteren Reflexe sind dem Al_2O_3 -Substrat, dem $\langle 444 \rangle$ -Reflex von Y_2O_3 als der zweiten Ordnung des $\langle 222 \rangle$ -Reflexes und der nicht vollständig unterdrückten K_β -Linie des $\langle 222 \rangle$ -Reflexes zuzuordnen. Der $\langle 222 \rangle$ -Reflex ist in derselben Abbildung vergrößert dargestellt; er wurde mit der höheren Auflösung von $w_{\text{ger}} = 0,04^\circ$ gemessen, wobei die Intensitätsachse hier linear dargestellt ist. Die Doppelstruktur des Beugungsmaximums ist eine Folge der beiden sich überlagernden $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ -Linien der Röntgenquelle, für die der $\langle 222 \rangle$ -Reflex aufgrund der leicht unterschiedlichen Wellenlängen an verschiedenen Winkelpositionen erscheint. Durch den Fit dieser Doppelstruktur mit einer Überlagerung aus zwei Gaußfunktionen wurde die Breite $w_{\text{mess}} = 0,08^\circ$ und die Position $2\theta = 29,11^\circ$ (für $K_{\alpha 1}$) des Reflexes bestimmt. Daraus wurde mittels der Gleichungen (4.4)⁵ bis (4.6) eine Kristallitgröße $D = 132$ nm und eine Gitterkonstante $a = 10,618$ Å ermittelt. Die Gitterkonstante ist gegenüber dem für kristallines $\text{Er}^{3+}(0,2\%), \text{Yb}^{3+}(2\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ erwarteten Wert⁶

⁵Dabei wurde $K = 1$ angenommen.

⁶berechnet als Summe der Gitterkonstanten von Y_2O_3 , Er_2O_3 und Yb_2O_3 , gewichtet mit den relativen Konzentrationen [Veg21].

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

von $a = 10,600 \text{ \AA}$ leicht erhöht. Der Grund hierfür sind vermutlich Fehlstellen im Kristallgitter, die zu einer Gitteraufweitung führen.

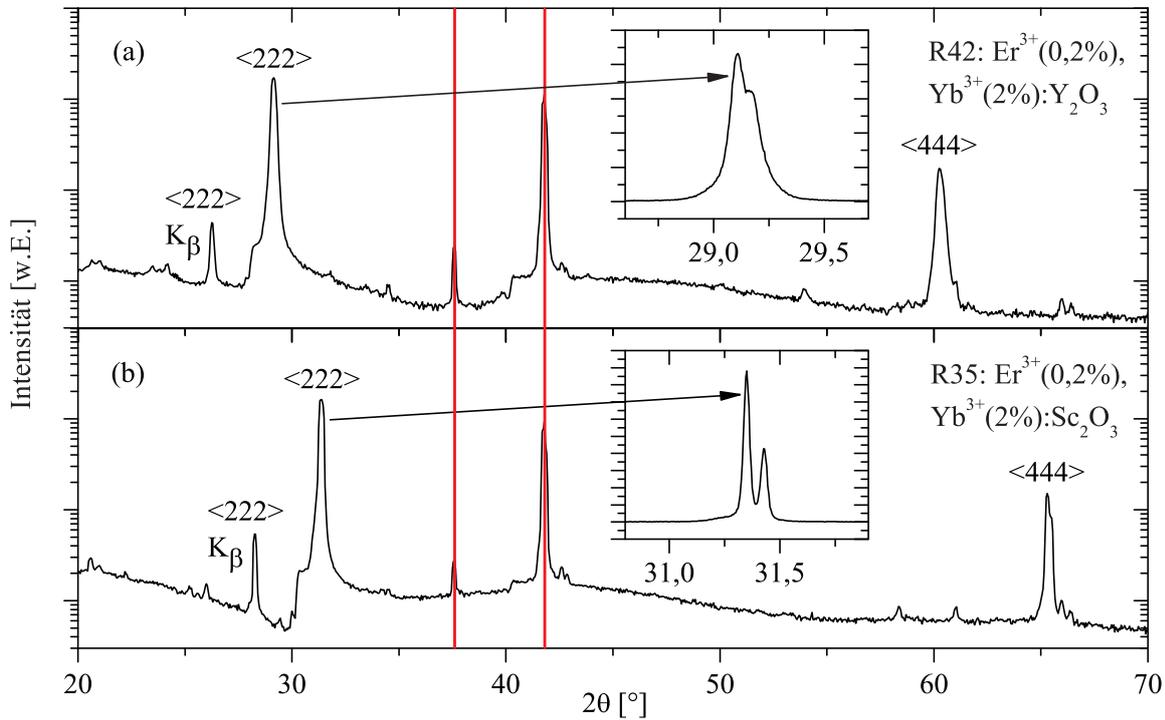


Abbildung 4.7: XRD-Spektren (a) einer Er³⁺(0,2%), Yb³⁺(2%):Y₂O₃-Schicht und (b) einer Er³⁺(0,2%), Yb³⁺(2%):Sc₂O₃-Schicht auf α -Al₂O₃-Substraten. Die Reflexe der Substrate sind mit roten Linien markiert.

Abbildung 4.7 (b) zeigt ein Röntgenbeugungsmuster (θ - 2θ -Scan) einer Er³⁺(0,2%), Yb³⁺(2%):Sc₂O₃-Schicht (R35). Sie hat die gleiche Dotierungskonzentration und wurde mit den gleichen Parametern hergestellt wie die Sc₂O₃-Schicht, dessen XRD-Spektrum in Abbildung 4.7 (a) zu sehen ist. Der einzige Unterschied ist neben dem unterschiedlichen Wirtsmaterial die Dicke der Schicht. Sie beträgt im Fall der Scandiumoxidschicht 1000 nm, während die Yttriumoxidschicht 500 nm dick ist.

Deutlich ist, wie auch im Fall der Y₂O₃-Schichten, die Orientierung der Kristallite in $\langle 111 \rangle$ -Richtung, zu erkennen an dem $\langle 222 \rangle$ -Reflex bei 31,35°. Auch hier fehlen andere Orientierungen völlig. Die zusätzlich auftretenden Reflexe sind der zweiten Ordnung $\langle 444 \rangle$ des $\langle 222 \rangle$ -Reflexes sowie der K_β-Linie des $\langle 222 \rangle$ -Reflexes und Reflexen des Al₂O₃-Substrates zuzuordnen.

Abbildung 4.7 (b) zeigt außerdem den $\langle 222 \rangle$ -Reflex in der höheren Auflösung von $w_{ger} = 0,04^\circ$ als Überlagerung der K_{α1} und K_{α2}-Linien der Röntgenquelle. Der Reflex hat eine Breite von $w_{mess} = 0,04^\circ$ und ist damit im Gegensatz zu dem Reflex der Y₂O₃-Schicht aus Abbildung 4.7 (a) deutlich schmaler. Da diese Breite der Auflösungsgrenze des Gerätes entspricht, konnte die Kristallitgröße nicht exakt bestimmt werden; es war lediglich möglich, eine untere Grenze von ca. 400 nm anzugeben. Die Kristallinität ist damit bedeutend höher als die der

bei gleichen Parametern hergestellten Y_2O_3 -Schicht. Diese Abweichung ist nicht mit der unterschiedlichen Schichtdicke zu erklären, da dickere Y_2O_3 -Schichten bei anderen Dotierkonzentrationen auch Kristallitgrößen in der Größenordnung derer der Schicht R35 aufweisen. Es wurde hier die 500 nm dicke Schicht für den Vergleich der beiden Materialsysteme herangezogen, da keine dickere Y_2O_3 -Schicht mit der Dotierkonzentration $\text{Er}^{3+}(0,2\%), \text{Yb}^{3+}(2\%)$ zur Verfügung stand. Aus der Position des $\langle 222 \rangle$ -Reflexes wurde eine Gitterkonstante von $a = 9,876 \text{ \AA}$ bestimmt. Wie im Fall der Y_2O_3 -Schicht liegt auch dieser Wert leicht über dem eines perfekten Einkristalls, der in diesem Fall $a = 9,862 \text{ \AA}$ beträgt.

Um den Einfluss der Temperatur des Substrates während des Wachstums auf die Schichteigenschaften zu bestimmen, wurden 8 Schichten $\text{Er}^{3+}(0,2\%), \text{Yb}^{3+}(2\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten bei unterschiedlichen Temperaturen von 300°C bis 1000°C hergestellt. Die übrigen Wachstumsbedingungen waren bei jeder hergestellten Schicht identisch ($f_{\text{excimer}} = 15 \text{ Hz}$, Schichtdicke = 500 nm, $p_{\text{O}_2} \approx 3 \times 10^{-3} \text{ mbar}$). Abbildung 4.8 zeigt θ - 2θ -Scans der Schichten, dabei ist die Intensitätsachse logarithmisch skaliert. Der $\langle 222 \rangle$ -Reflex wurde nochmals jeweils gesondert mit der feineren Auflösung von $0,04^\circ$ aufgenommen. Daraus wurden mit den Gleichungen (4.4) und (4.6) die Kristallitgrößen und Gitterkonstanten bestimmt. Sie sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Tabelle zeigt außerdem die Breite des $\langle 222 \rangle$ -Reflexes im ω -Scan und zum Vergleich die gemessenen Lebensdauern des Er^{3+} - $^4I_{13/2}$ -Multipletts.

Der $\langle 222 \rangle$ -Reflex ist bei 300°C kaum ausgeprägt. Mit steigender Temperatur wird er zunehmend intensiver und schmaler. Der Grund hierfür liegt in der bei zunehmender Wachstumstemperatur steigenden Kristallinität der Schicht. Die mittlere Größe der Kristallite steigt von 17 nm bei 400°C auf ein Maximum von 159 nm bei 900°C . Für eine Wachstumstemperatur von 300°C konnten die Kristallitgrößen aufgrund eines zu schwachen $\langle 222 \rangle$ -Reflexes nicht bestimmt werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Schicht Kristallitgrößen kleiner als 17 nm aufweist. Die Kristallite haben mit steigender Wachstumstemperatur eine zunehmend ähnliche Orientierung. Die Breite des $\langle 222 \rangle$ -Reflexes im ω -Scan sinkt von $8,45^\circ$ bei einer Depositionstemperatur von 400°C auf $1,23^\circ$ bei 1000°C . Es ist eine Korrelation zwischen der Kristallitgröße und der Orientierung der Kristallite zu erkennen. Die Gitterkonstanten der Schichten sinken mit steigender Wachstumstemperatur. Durch die größere Beweglichkeit der Atome bei höheren Temperaturen wird Oberflächendiffusion begünstigt, so dass bei der Deposition entstandene Fehlstellen, welche zu einer Gitteraufweitung führen, leichter ausgeglichen werden können. Die Gitterkonstante $a = 10,609 \text{ \AA}$ der bei 1000°C hergestellten Schicht hat fast den theoretischen Wert der eines Einkristalls von $10,600 \text{ \AA}$.

Die gemessene Fluoreszenzlebensdauer des $^4I_{13/2}$ -Multipletts der Er^{3+} -Ionen steigt von $\tau_{^4I_{13/2}} = 4,70 \text{ ms}$ bei einer Depositionstemperatur von 300°C auf $\tau_{^4I_{13/2}} = 6,68 \text{ ms}$ bei 1000°C . Dieser Wert ist im Rahmen der Messgenauigkeit identisch mit dem in [Kah09b] angegebenen Wert von $\tau_{^4I_{13/2}} = 6,6 \text{ ms}$. Die kleinere Lebensdauer bei geringen Herstellungstemperaturen ist im Hinblick auf das durch die XRD-Messungen bestimmte Maß an geringerer Kristallinität dadurch zu erklären, dass das die Er^{3+} -Ionen beeinflussende Ligandenfeld nicht dem eines perfekten Y_2O_3 -Kristalls entspricht. Durch die gestörte Symmetrie, insbesondere an den Kristallitgrenzen, bis hin zu einer komplett ungeordneten Struktur im Fall von amorphem Material, kommt es zur Mischung von Zuständen verschiedener Parität, die die Übergangswahrschein-

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

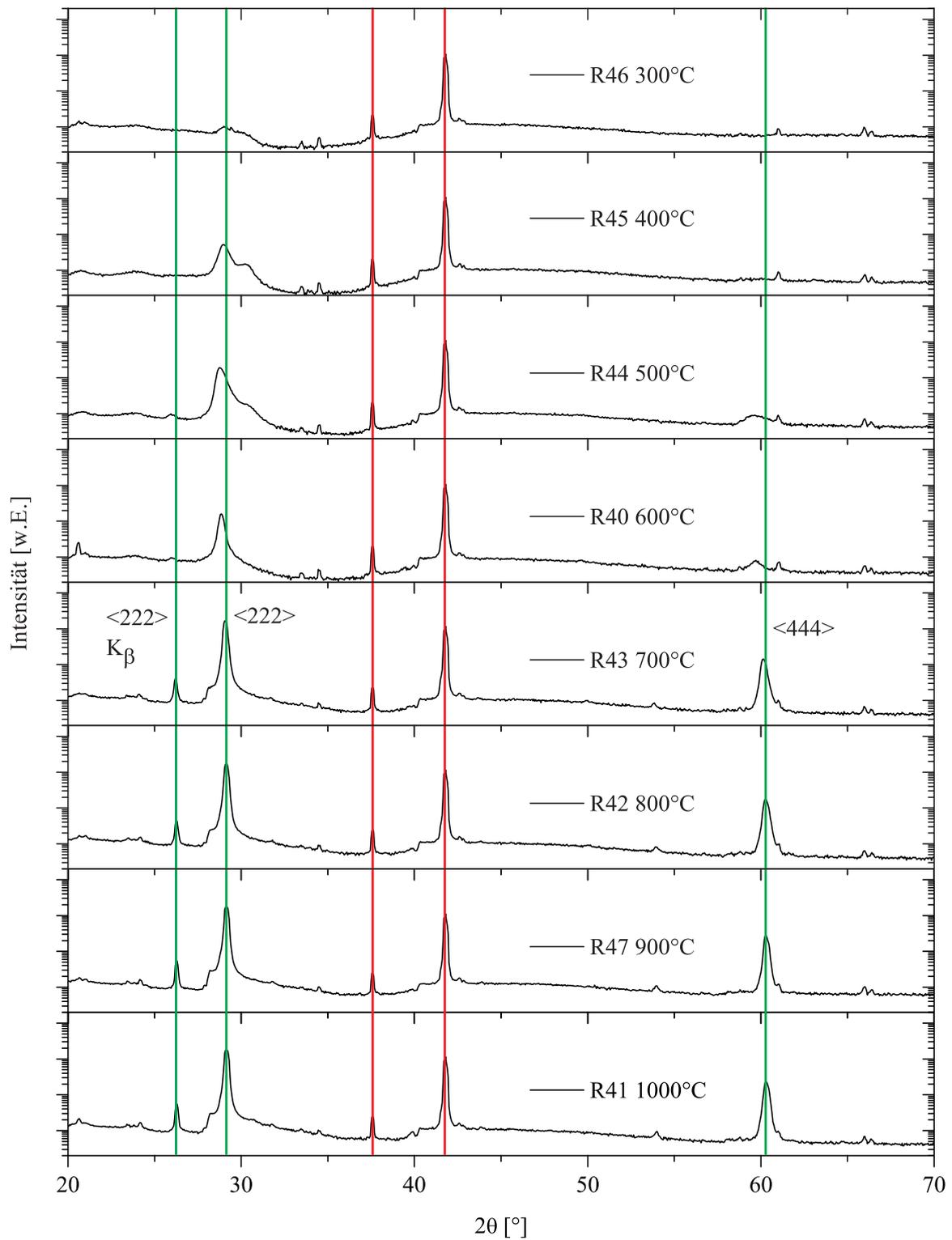


Abbildung 4.8: XRD-Spektren von $\text{Er}^{3+}(0,2\%), \text{Yb}^{3+}(2\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten in Abhängigkeit der Herstellungstemperatur. Die Reflexe der Substrate sind mit roten Linien markiert.

Depositions-temperatur [°C]	Schicht-name	Kristallit-größe [nm]	Gitter-konstante [Å]	Reflexbreite ω -Scan [°]	$\tau_{4I_{13/2}}$ [ms]
300	R46				4,70
400	R45	17	10,675	8,45	5,44
500	R44	27	10,744	5,81	5,73
600	R40	44	10,719	5,29	5,48
700	R43	132	10,639	1,59	6,17
800	R42	132	10,618	1,42	6,19
900	R47	159	10,613	1,27	6,33
1000	R41	113	10,609	1,23	6,68

Tabelle 4.1: Gemessene Kristallitgrößen, Gitterkonstanten, Reflexbreiten im ω -Scan und Lebensdauern des Er^{3+} - $^4I_{13/2}$ -Multipletts von $\text{Er}^{3+}(0,2\%), \text{Yb}^{3+}(2\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten in Abhängigkeit der Herstellungstemperatur.

lichkeit der im perfekten Y_2O_3 -Kristall nur schwach erlaubten elektrischen Dipolübergänge innerhalb der $4f$ -Orbitale erhöhen.

Die Repetitionsrate $f_{excimer}$ des Excimerlasers ist ein wichtiger Parameter bei der Deposition der Schichten. Um den Einfluss von $f_{excimer}$ auf die Schichtqualität zu untersuchen, wurde eine Reihe von $\text{Er}^{3+}(0,2\%), \text{Yb}^{3+}(2\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten mit Repetitionsraten von 2 Hz bis 50 Hz hergestellt. Die übrigen Parameter ($T = 800^\circ\text{C}$, Schichtdicke = 500 nm, $p_{\text{O}_2} \approx 3 \times 10^{-3}$ mbar) wurden nicht variiert, um Änderungen der Schichteigenschaften eindeutig den Variationen der Repetitionsrate des Excimerlasers zuzuordnen. Ein θ - 2θ -Scan mit grober Auflösung über den Bereich $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ zeigte keine Abhängigkeit der Kristallinität von der Wiederholrate. Es traten weder Verbreiterungen der XRD-Spektren noch zusätzliche Reflexe auf, die anderen Kristallorientierungen zuzuordnen gewesen wären. Auch der ω -Scan zeigte keine Abhängigkeit des Grades der Verkipfung der Kristallite untereinander von $f_{excimer}$. Des Weiteren ist die gemessene Lebensdauer des $^4I_{13/2}$ -Multipletts der in das Kristallgitter eingebauten Er^{3+} -Ionen unabhängig von der Repetitionsrate. Die Breite des $\langle 222 \rangle$ Reflexes zeigte auch in einem θ - 2θ -Scan mit der genaueren Auflösung von $w_{ger} = 0,04^\circ$ keine signifikante Abhängigkeit von der Repetitionsrate. Jedoch traten in diesem hochauflösenden Scan Änderungen der Position dieses Reflexes auf. Die Änderung der daraus mittels Gleichung (4.6) berechneten Gitterkonstante ist nicht so stark ausgeprägt wie im Fall der Temperaturreihe. Ihr Wert nimmt jedoch signifikant mit sinkender Repetitionsrate ab und nähert sich dem theoretischen Wert eines $\text{Er}^{3+}(0,2\%), \text{Yb}^{3+}(2\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls von 10,600 Å an. Wie im Fall der Temperaturreihe ist auch hier die Änderung der Gitterkonstante durch Oberflächendiffusion zu erklären. An einer zufälligen Position auf dem Substrat auftreffende Teilchen aus der Plasmakeule haben eine temperaturabhängige Beweglichkeit. Sie benötigen eine mittlere Zeit, um an einen energetisch begünstigten Gitterplatz zu gelangen und dort Teil des Kristallgitters zu werden. Je kürzer die Zeit zwischen zwei Excimerpulsen ist, desto weniger Zeit steht den Teilchen für die Diffusion zur Verfügung. Es werden weniger Gitterplätze von einem Ion besetzt, was zu Fehlstellen im Kristall und damit zu einer Gitteraufweitung führt. In Tabelle 4.2 sind die Gitterkonstanten, Kristallitgrößen, Breiten des $\langle 222 \rangle$ -Reflexes im ω -Scan und die gemessenen Lebensdauern des Er^{3+} - $^4I_{13/2}$ -Multipletts angegeben.

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

Wiederholrate [Hz]	Schichtname	Kristallitgröße [nm]	Gitterkonstante [\AA]	Reflexbreite ω -Scan [$^\circ$]	$\tau_{4I_{13/2}}$ [ms]
2	R64	159	10,609	1,47	6,32
3	R65	159	10,611	1,49	6,38
5	R68	204	10,611	1,36	6,42
10	R66	159	10,620	1,50	6,29
15	R61	132	10,616	1,52	6,02
20	R69	159	10,622	1,48	6,44
30	R62	159	10,620	1,48	6,27
40	R63	132	10,622	1,56	6,44
50	R67	204	10,627	1,41	6,50

Tabelle 4.2: Gemessene Kristallitgrößen, Gitterkonstanten, Reflexbreiten im ω -Scan und Lebensdauern des Er^{3+} - $^4I_{13/2}$ -Multipletts von $\text{Er}^{3+}(0,2\%), \text{Yb}^{3+}(2\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten in Abhängigkeit der Wiederholrate des Excimerlasers.

Spektroskopie an $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ - und $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Schichten

Die Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen die Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte des Er^{3+} -Übergangs $^4I_{13/2} \leftrightarrow ^4I_{15/2}$ einer Reihe von jeweils 1000 nm dicken $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ - und $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten mit verschiedenen Dotierungskonzentrationen, welche bei 800°C mit einer Wiederholrate des Excimerlasers von 15 Hz hergestellt wurden. Zur Berechnung der Emissionswirkungsquerschnitte wurden Fluoreszenzspektren aufgenommen (Abschnitt 4.1.4). Die Anregungswellenlänge betrug 975 nm ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$) bzw. 977 nm ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$). Für die Detektion der Fluoreszenz unterhalb einer Wellenlänge von etwa 1600 nm wurde eine Germanium-Photodiode verwendet, oberhalb eine Indium-Gallium-Arsenid-Photodiode. Im Bereich des Überlapps um 1600 nm der mit beiden Dioden detektierten Spektren wurden sie aufeinander normiert. Die Auflösung des Spektrometers betrug 0,6 nm. Die Emissionswirkungsquerschnitte wurden mit der Füchtbauer-Ladenburg-Gleichung (4.11) bestimmt. Aus ihnen wurden durch Gleichung (4.15) die Absorptionswirkungsquerschnitte erhalten. Zur Berechnung der Zustandssummen wurden die Energien der Starkniveaus von $\text{Er}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ und $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ aus [Pet98] verwendet. Eine herkömmliche Bestimmung der Absorptionswirkungsquerschnitte mittels einer Transmissionsmessung war aufgrund der geringen Schichtdicke von jeweils 1 μm nicht möglich. Sowohl bei den $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ - als auch den $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten ist mit steigender Dotierungskonzentration eine deutliche Verbreiterung der Spektren und Abnahme der Spitzenwirkungsquerschnitte zu beobachten. Dieser Effekt ist auf eine Störung des Kristallfeldes durch den Unterschied zwischen den Ionenradien der Kationen des Wirtsmaterials und denen der Dotierionen zurückzuführen. Durch das unterschiedliche Kristallfeld wird die energetische Lage der Starkniveaus der einzelnen Er^{3+} -Ionen verändert, wobei das resultierende Spektrum die Einhüllende der Übergänge aller Ionen auf den unterschiedlichen Plätzen darstellt. Aufgrund der zehnfach höheren Ytterbiumkonzentration, verglichen mit Erbium, überwiegt vermutlich der Einfluss der durch die Ytterbiumionen ausgelösten Störung des Kristallfeldes.

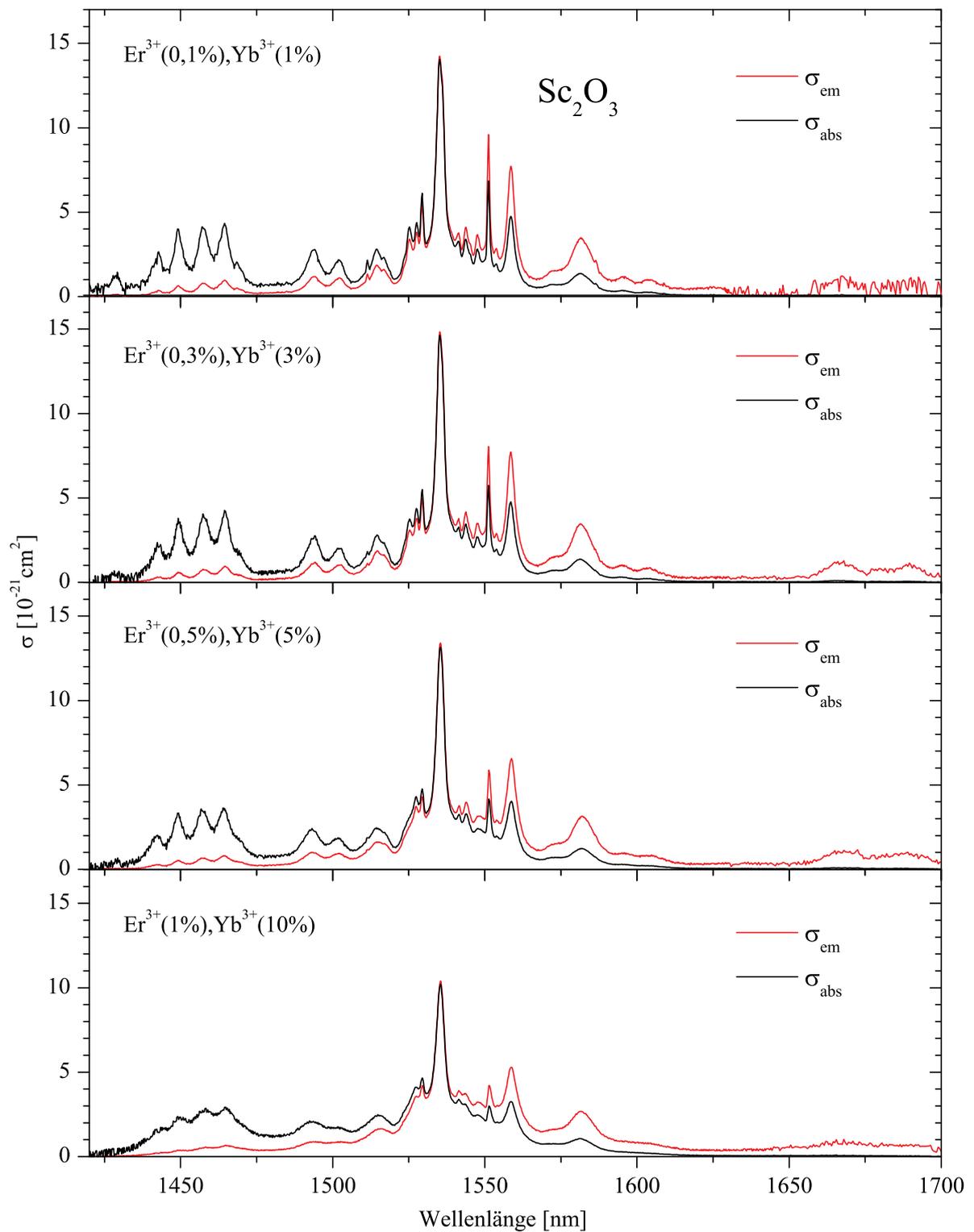


Abbildung 4.9: Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte des Erbium-Übergangs ${}^4\text{I}_{13/2} \leftrightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ von $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Schichten unterschiedlicher Konzentrationen.

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

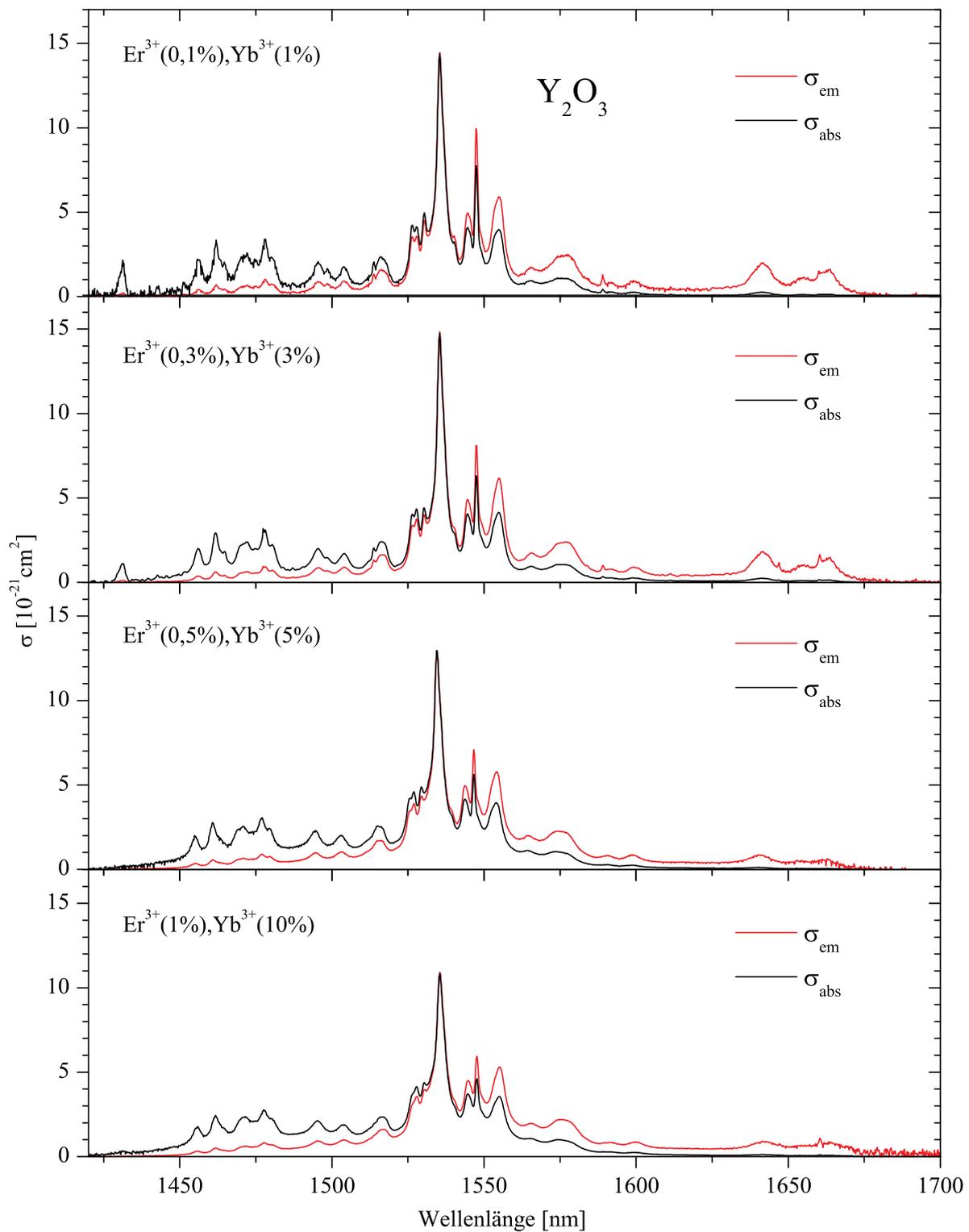


Abbildung 4.10: Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte des Erbium-Übergangs ${}^4\text{I}_{13/2} \leftrightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ von $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten unterschiedlicher Konzentrationen.

Spektroskopie an $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ und $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Schichten

Zur Bestimmung der Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte von Yb^{3+} in Y_2O_3 - und Sc_2O_3 -Schichten auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten wurden jeweils Schichten dieser beiden Materialsysteme spektroskopisch untersucht. Die Dotierungskonzentration wurde in beiden Fällen von 1% bis 10% variiert, wobei die Schichtdicke jeweils $1\ \mu\text{m}$ betrug. Die Schichten wurden bei einer Temperatur von 800°C mit einer Wiederholrate des Excimerlasers von 15 Hz hergestellt. Zur Bestimmung der Emissionswirkungsquerschnitte wurden die Schichten mit einem cw- $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Laser der Wellenlänge 950 nm ($\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$) bzw. 940 nm ($\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$) angeregt und das Fluoreszenzspektrum des Übergangs ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ aufgenommen. Zur Detektion wurde eine Germanium-Photodiode verwendet. Die Auflösung betrug 0,6 nm. Abbildung 4.11 zeigt exemplarisch die mittels Gleichung (4.11) berechneten Emissionswirkungsquerschnitte einer Y_2O_3 - und einer Sc_2O_3 -Schicht mit Yb^{3+} -Konzentrationen von jeweils 3%.

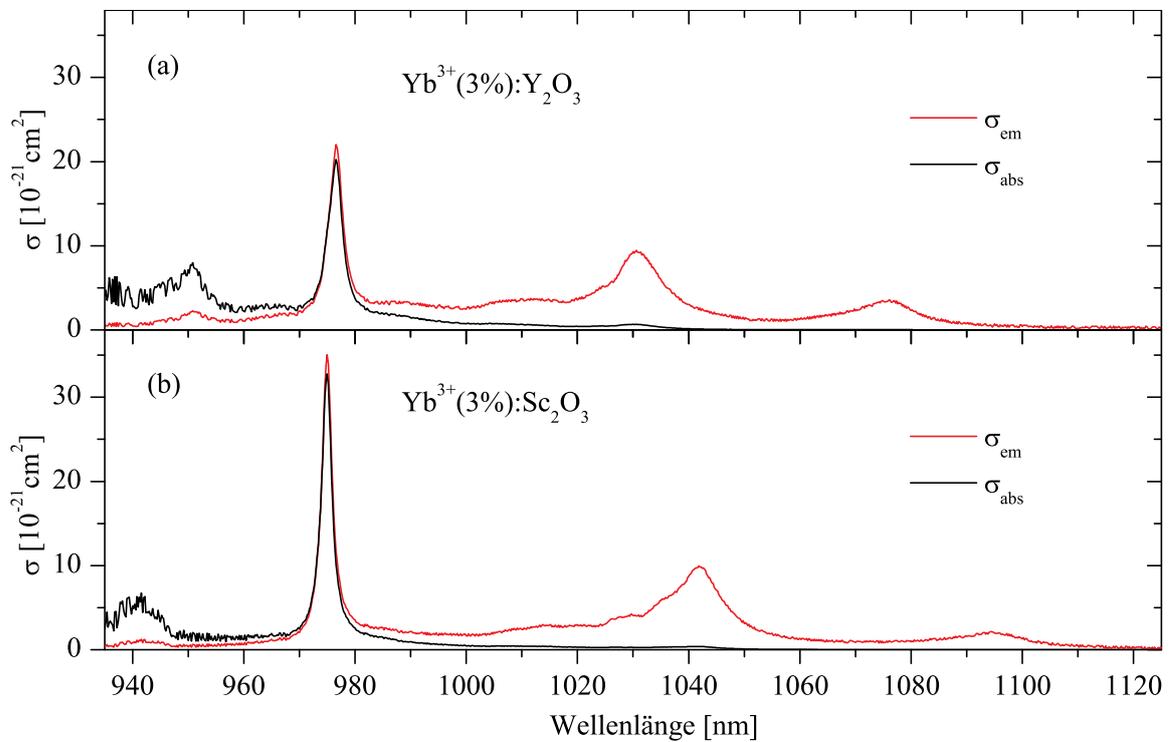


Abbildung 4.11: Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte (a) einer $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ - und (b) einer $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Schicht.

Die dazu benötigten gemessenen Fluoreszenzlebensdauern betragen $790\ \mu\text{s}$ ($\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$) bzw. $750\ \mu\text{s}$ ($\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$). Aufgrund der geringen Schichtdicke konnte kein Absorptionsspektrum aufgenommen werden. Die Absorptionswirkungsquerschnitte wurden deshalb mit Gleichung (4.15) aus den Emissionswirkungsquerschnitten bestimmt. Die für die Berechnung der Zustandssummen benötigten Energien der Starkniveaus wurden aus [Pet01] entnommen. Die Wirkungsquerschnitte weisen im Gegensatz zu denen der mit Er^{3+} dotierten Schichten (Abschnitt 4.2.1) keine nennenswerte Konzentrationsabhängigkeit im Bereich von 1% bis 10% auf. Da die gemessenen Wirkungsquerschnitte die Einhüllende der Übergänge aller Ionen an den verschie-

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

denen Plätzen im Kristallgitter darstellt, hat eine durch gestörte Kristallsymmetrie ausgelöste Verschiebung der Energien der einzelnen Ionen bei den schmalen Emissionslinien der Er^{3+} -Ionen einen größeren Effekt als bei den breiten Linien der Yb^{3+} -Fluoreszenz. Die Wirkungsquerschnitte in beiden Materialien erreichen ca. 80% der jeweiligen Werte, die in Volumeneinkristallen bestimmt wurden [Pet01].

4.2.2 Untersuchung von gitterangepassten $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schichten

Dieser Abschnitt behandelt die Charakterisierung der spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften von Er^{3+} , Yb^{3+} - bzw. Yb^{3+} -dotierten $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schichten auf Y_2O_3 -Substraten in (100)-Orientierung. Die Gitterkonstanten der Schichten wurden durch Wahl der relativen Gd_2O_3 -Konzentration auf die des Y_2O_3 -Substrates angepasst. Die chemischen Formeln lauteten dabei $(\text{Gd}_{0,493}\text{Lu}_{0,491}\text{Er}_{0,006}\text{Yb}_{0,010})_2\text{O}_3$ (R93), $(\text{Gd}_{0,493}\text{Lu}_{0,471}\text{Yb}_{0,030})_2\text{O}_3$ (R94) und $(\text{Gd}_{0,495}\text{Lu}_{0,495}\text{Yb}_{0,010})_2\text{O}_3$ (R95). Die Substrattemperatur während der Beschichtung betrug bei jeder Schicht 900°C , der Sauerstoffdruck lag bei 9×10^{-3} mbar. Die Wiederholrate des Excimerlasers betrug 5 Hz (R93) bzw. 3 Hz (R94 und R95). Die Schichtdicken betragen 2200 nm (R93) bzw. 2000 nm (R94 und R95). Details zur Schichterstellung finden sich in Kapitel 3.

AFM an einer gitterangepassten $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht

Abbildung 4.12 zeigt ein AFM-Bild der gitterangepassten $\text{Yb}^{3+}(3\%):(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht R94.

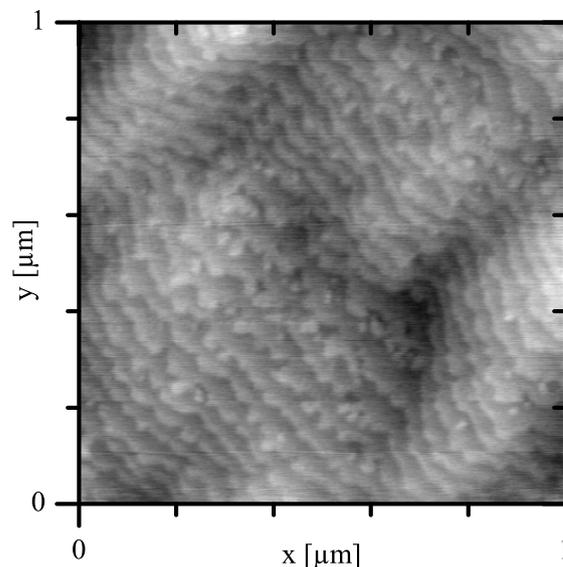


Abbildung 4.12: AFM-Bild der gitterangepassten $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht R94.

Die aus dieser AFM-Aufnahme berechnete RMS^7 -Rauigkeit des untersuchten Bereiches beträgt 0,86 nm. Es sind deutlich Stufen zu erkennen, die auf atomares Monolagenwachstum hindeuten.

⁷Root Mean Square

Während des Wachstums wurden RHEED-Oszillationen bis zu einer Schichtdicke von 25 nm beobachtet, die ein zweidimensionales Schichtwachstum zeigen. Dieses deutet darauf hin, dass wie in [Gün08] monokristallines Schichtwachstum erzielt wurde.

Spektroskopie einer gitterangepassten $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht

Zur Berechnung der Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte des Er^{3+} -Übergangs ${}^4\text{I}_{13/2} \leftrightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ einer gitterangepassten $\text{Er}^{3+}(0,6\%), \text{Yb}^{3+}(1\%):(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht auf einem Y_2O_3 -Substrat (R93) wurde zunächst ein Emissionsspektrum aufgenommen. Es wurde das Er^{3+} - ${}^4\text{I}_{9/2}$ -Multipllett mittels eines cw- $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Lasers der Wellenlänge 804,2 nm angeregt, aus dem die Ionen in das ${}^4\text{I}_{11/2}$ - und das ${}^4\text{I}_{13/2}$ -Multipllett zerfallen. Zur Detektion der Fluoreszenz aus letzterem Multipllett wurde eine Germanium-Photodiode verwendet, die Auflösung des Monochromators betrug 0,72 nm. Zur Berechnung der Emissionswirkungsquerschnitte (Abbildung 4.13 (b)) aus dem Emissionsspektrum wurde die Füchtbauer-Ladenburg-Methode (Gleichung (4.11)) verwendet.

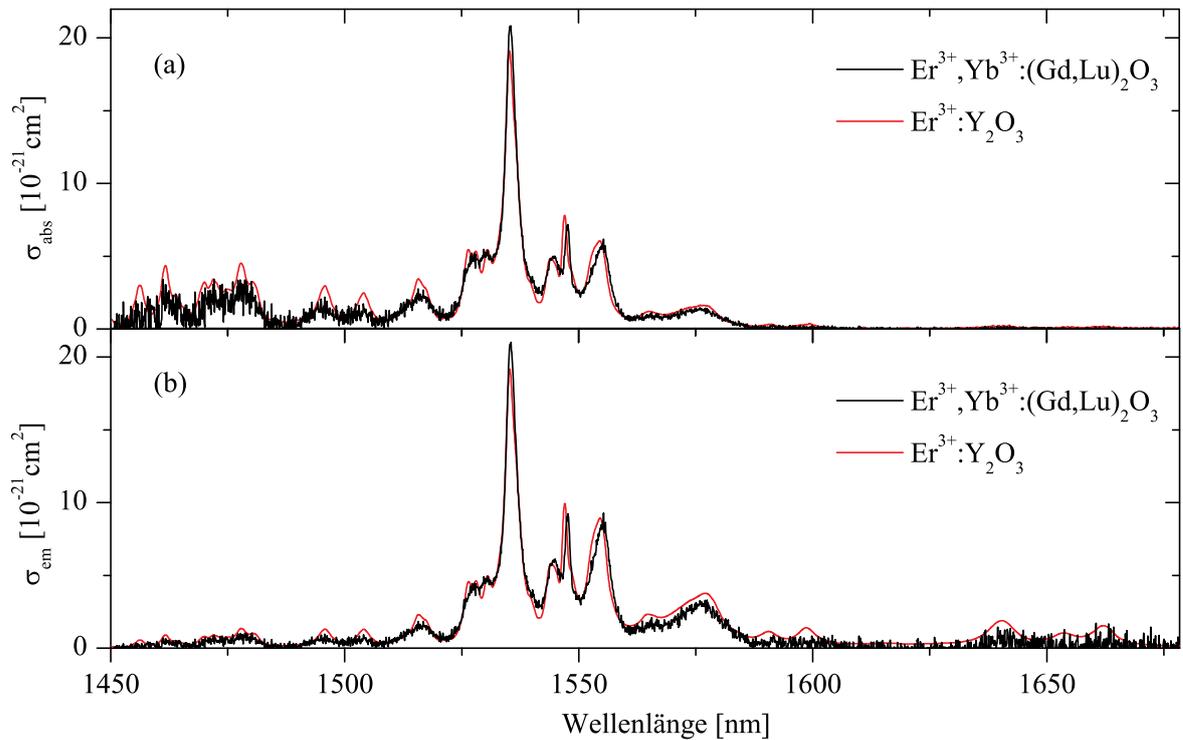


Abbildung 4.13: (a) Absorptions- und (b) Emissionswirkungsquerschnitte des Erbium-Übergangs ${}^4\text{I}_{13/2} \leftrightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ der $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ Schicht R93. Zum Vergleich jeweils Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte von $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ [Pet98].

Für die hierfür nötige Lebensdauer des ${}^4\text{I}_{13/2}$ -Multipletts wurde ein Wert von $\tau = 6,52$ ms gemessen. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit der in [Kah09b] veröffentlichten Lebensdauer von 6,6 ms des ${}^4\text{I}_{13/2}$ -Multipletts von $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ überein. Aufgrund der gerin-

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

gen Schichtdicke wurde wie zuvor Gleichung (4.15) benutzt, um aus den Emissionswirkungsquerschnitten die Absorptionswirkungsquerschnitte (Abbildung 4.13 (a)) zu ermitteln. Tieftemperaturspektren von $\text{Er}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ haben eine große Ähnlichkeit mit denen von $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ [Kah09b]. Deshalb wurden zur Berechnung der Zustandssummen die Energien der Starkniveaus von $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ verwendet [Kah08, Pet98].

In Abbildung 4.13 sind zum Vergleich weiterhin die entsprechenden Spektren eines $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls dargestellt [Pet98]. Die Spektren der Schicht R93 stimmen mit denen des $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls gut überein. Bis auf ein verstärktes Rauschen aufgrund der geringen Schichtdicke sowie einer minimalen Verschiebung zu längeren Wellenlängen und einer geringen Verbreiterung der Spektren besteht kein Unterschied, was ein Hinweis auf eine hohe Kristallinität der Schicht ist.

Spektroskopie einer gitterangepassten $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht

Zur Bestimmung der Starkniveaus von Yb^{3+} in $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ wurden ein Tieftemperatur-Emissions- und ein Tieftemperatur-Anregungsspektrum der mit 1% Yb^{3+} dotierten $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht R95 mit der in Abschnitt 4.1.6 beschriebenen Methode aufgenommen. Das Emissionsspektrum wurde dabei aus zwei Spektren zusammengesetzt. Zur Aufnahme der Fluoreszenz im Bereich der Nullphononenlinie um 976 nm wurde die Probe mit einem cw- $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Laser der Wellenlänge 950 nm angeregt. Um den Wärmeeintrag aufgrund des Quantendefektes zu minimieren, wurde bei Aufnahme des Spektrums ab einer Emissionswellenlänge von 990 nm auf der Nullphononenlinie bei 976 nm angeregt. Die Höhen der Spektren wurden durch Skalierung der Emission bei 990 nm aufeinander angepasst. In beiden Fällen betrug die Leistung der Anregungsquelle ungefähr 12 mW. Der Monochromator hatte eine Auflösung von 0,4 nm. Weiterhin wurde, bedingt durch die geringe Dicke der Schicht, statt eines Absorptionsspektrums ein Anregungsspektrum aufgenommen. Die Anregungswellenlänge des $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Lasers wurde in einem Wellenlängenbereich von 900 - 979 nm mit einer Schrittweite von 0,1 nm variiert. Die Detektion der Fluoreszenz erfolgte bei einer Wellenlänge von 1030,2 nm. Es war aufgrund der wellenlängenabhängigen Ausgangsleistung des $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anregungslasers nicht möglich, die eingestrahlte Leistung unabhängig von der Wellenlänge konstant zu halten. Mittels eines Glasplättchens als Strahlteiler wurde während der Aufnahme des Spektrums die Leistung des $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Lasers wellenlängenabhängig gemessen. Das Anregungsspektrum wurde korrigiert, indem es durch diese gemessene Leistung geteilt wurde. Die Leistung variierte sehr stark von ungefähr 12 mW bei 976 nm bis zu einem Maximalwert von 480 mW bei einer Wellenlänge von 900 nm.

Die Starkniveaus der Yb^{3+} -Ionen in kristallinen Sesquioxiden auf Plätzen mit C_2 -Symmetrie sind bis auf die Kramers-Entartung vollständig aufgespalten. Bei einer Temperatur von 10 K, bei der in erster Näherung nur das jeweils unterste Starkniveau eines Multipletts besetzt ist, erwartet man deshalb in den Anregungsspektren drei und in den Emissionsspektren vier Linien, die rein elektronischen Übergängen zuzuordnen sind. Aufgrund der Lanthaniden-Kontraktion ist die Abschirmung der 4f-Schale des Yb^{3+} -Ions durch äußere Schalen im Vergleich mit den anderen Seltenen Erden jedoch relativ gering. Deshalb kommt es auch bei tiefen Temperaturen zu einer nicht vernachlässigbaren Kopplung an die Phononen des Wirtsgitters, was sich in

den Tieftemperaturspektren durch eine starke Überlagerung der elektronischen Übergänge mit phononisch unterstützten Übergängen bemerkbar macht.

In Abbildung 4.14 ist ein Tieftemperatur-Emissions- und Tieftemperatur-Anregungsspektrum der Schicht R95 dargestellt. Die Darstellung erfolgte nach der Methode von Buchanan. Dabei wird der Nullpunkt der Energieskala auf die Nullphononenlinie gesetzt und das Emissionsspektrum an dieser Linie gespiegelt, so dass Absorptions- und Emissionsspektren bei positiven Energien liegen [Buc67]. Diese Art der Darstellung dient der Unterscheidung zwischen phononischen unterstützten und rein elektronischen Übergängen. Unter der Annahme, dass Phononen bevorzugt an die Nullphononenlinie ankoppeln, müssen Übergänge, die durch Ankopplung eines Phonons mit den gleichen Quantenzahlen entstehen, sich im Emissions- und Absorptionsspektrum gegenüberliegen. Rein elektronische Übergänge liegen im Spektrum im Allgemeinen nicht gegenüber, da ihre Lage von der Energie der Starkniveaus des oberen (Absorption bzw. Anregung) und unteren (Emission) Multipletts abhängt, welche nicht miteinander korreliert sind. Ausführliche Informationen zur Tieftemperaturspektroskopie und Identifizierung der Starkniveaus von Yb^{3+} -dotierten Sesquioxiden findet man in [Mix99, Pet01].

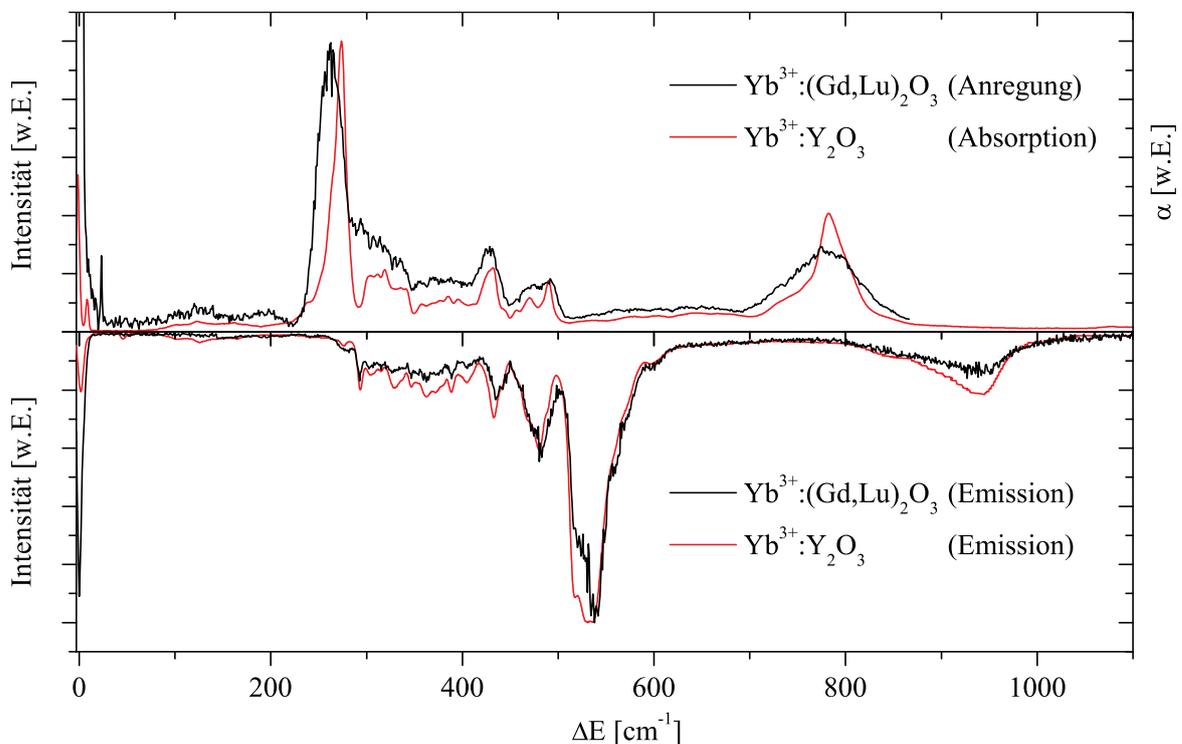


Abbildung 4.14: Tieftemperaturspektren ($T \approx 10$ K) von $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ und $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ [Pet01] in der Darstellung nach Buchanan [Buc67].

In Abbildung 4.14 sind zum Vergleich auch Tieftemperatur-Absorptions- und Emissionsspektren eines $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls aus [Pet01] dargestellt. Das Emissionsspektrum stimmt mit dem der $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht R95 sehr gut überein. Auch das Absorptionsspektrum des Kristalls hat eine ähnliche Form wie das Anregungsspektrum der Schicht. Es ist zu vermuten, dass die durch die stark wellenlängenabhängige Leistung des zur Anregung verwendeten

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

Ti³⁺:Al₂O₃-Lasers ausgelöste Temperaturerhöhung bei kleineren Anregungswellenlängen für die Verbreiterung des lokalen Maximums des Anregungsspektrums der Schicht bei 780 cm⁻¹ verantwortlich ist. Auffällig ist auch die Verschiebung des Maximums bei 270 cm⁻¹. Da nach [Pet01] diese Linie jedoch keinem reinen elektronischen Übergang entspricht und die sonstigen Linien im Rahmen der Messgenauigkeit mit denen des Yb³⁺:Y₂O₃-Kristalls übereinstimmen, wurden die in [Pet01] bestimmten Energien der Starkniveaus von Yb³⁺:Y₂O₃ für die Berechnung der Zustandssummen zur Verwendung der Reziprozitätsmethode benutzt.

Zur Berechnung der Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte von Yb³⁺-dotiertem (Gd,Lu)₂O₃ wurde ein Raumtemperatur-Emissionsspektrum der mit 1% Yb³⁺ dotierten Schicht R95 aufgenommen. Die Anregungswellenlänge des Ti³⁺:Al₂O₃-Lasers betrug 905 nm. Zur Detektion wurde - wie bei den Tieftemperaturspektren dieser Schicht - eine Silizium-Photodiode verwendet; die Auflösung des Monochromators betrug 0,4 nm. Die mit der Füchtbauer-Ladenburg-Methode (Gleichung (4.11)) berechneten Emissionswirkungsquerschnitte sind in Abbildung 4.15 (b) zu sehen.

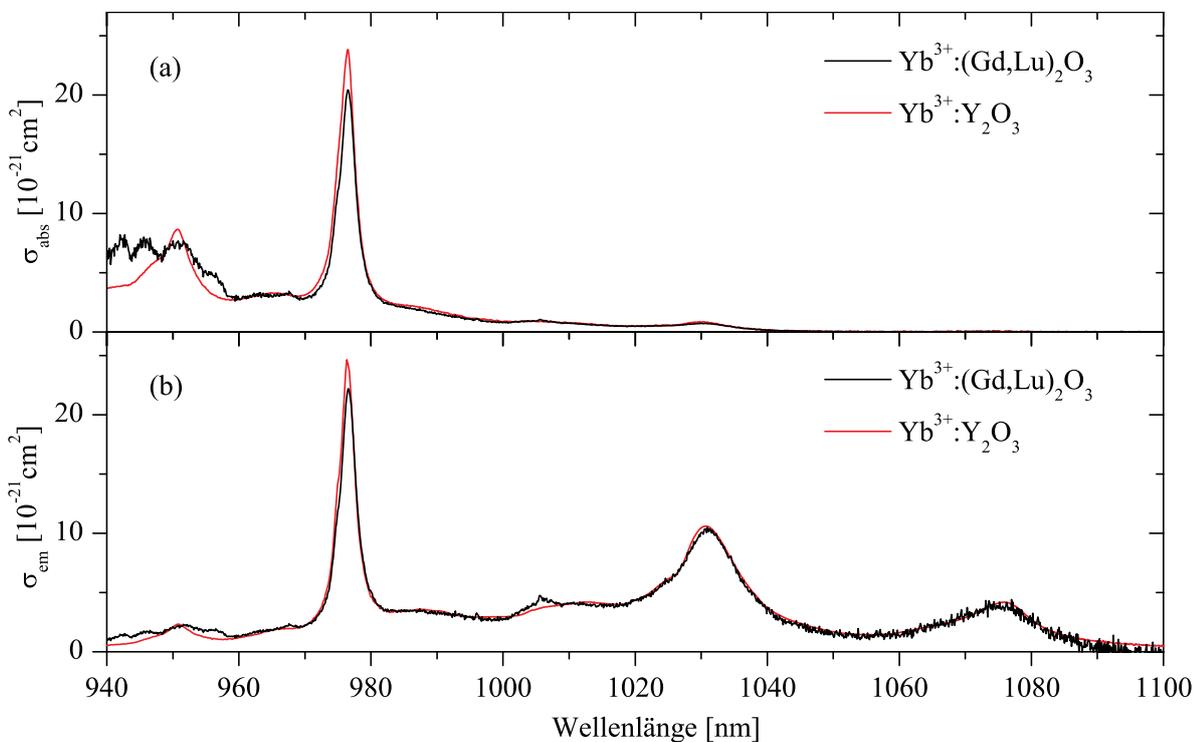


Abbildung 4.15: (a) Absorptions- und (b) Emissionswirkungsquerschnitte der Yb³⁺:(Gd,Lu)₂O₃-Schicht R95. Zum Vergleich sind jeweils die Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte von Yb³⁺:Y₂O₃ angegeben [Pet01].

Die dafür verwendete gemessene Fluoreszenzlebensdauer betrug 680 μs. Dieser Wert ist geringfügig kleiner als die im Rahmen dieser Arbeit gemessene Fluoreszenzlebensdauer 790 μs von Yb³⁺:Y₂O₃. Abbildung 4.15 (a) zeigt die mittels der Reziprozitätsmethode aus den Emissionswirkungsquerschnitten berechneten Absorptionswirkungsquerschnitte. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.15 jeweils auch die aus [Pet01] entnommenen Emissions- und Absorptionswir-

kungsquerschnitte von $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ angegeben. Aufgrund der gleichen Gitterkonstante ist das auf die Yb^{3+} -Ionen wirkende mittlere Kristallfeld dem von kristallinem Y_2O_3 sehr ähnlich. Die $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Spektren stimmen deshalb sehr gut mit den $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Spektren überein. Eine Verbreiterung aufgrund der statistischen Besetzung der Kationenplätze des Kristallgitters mit Gd^{3+} - und Lu^{3+} -Ionen ist nicht zu beobachten.

4 Charakterisierung der PLD-Schichten

5 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ -Energietransfer

Er^{3+} -dotierte kristalline Sesquioxide haben bedeutende Vorteile gegenüber Er^{3+} -dotierten Gläsern. Sie haben eine hohe Temperaturleitfähigkeit, gute mechanische Stabilität sowie relativ schmale Emissionsbanden mit hohen Spitzenwirkungsquerschnitten. In diesem Kapitel wird der Energietransfer zwischen den Yb^{3+} - und Er^{3+} -Ionen in Sc_2O_3 und Y_2O_3 und die Eigenschaft dieser Systeme als Lasermaterialien untersucht. Es wurden Fluoreszenzmessungen unter cw-Anregung der Yb^{3+} -Ionen vorgenommen und die Effizienz des Energietransfers bestimmt. Aus dieser Transfereffizienz wurden weitere Parameter berechnet, die konzentrationsunabhängig den Transfer zwischen den Yb^{3+} - und Er^{3+} -Ionen charakterisieren. Desweiteren wurden Vergleiche mit Energietransferparametern gezogen, die aus Lebensdauermessungen gewonnen wurden.

5.1 Grundlagen

Hohe Dotierungskonzentrationen der Er^{3+} -Ionen führen zu Upconversionverlusten durch interionische Wechselwirkungen, dadurch ist die mögliche Er^{3+} -Konzentration für einen effizienten Laserbetrieb um $1,55 \mu\text{m}$ beschränkt. Die geringe Konzentration führt jedoch zu einer niedrigen Absorption des Pumplichtes. Dies kann durch eine Kodotierung des Wirtsmaterials mit Yb^{3+} ausgeglichen werden [Tac96]. Die hohen Yb^{3+} -Absorptionswirkungsquerschnitte erlauben eine effektive Absorption des Pumplichtes im Wellenlängenbereich um 975 nm . Ein angeregtes Yb^{3+} -Ion kann seine Energie durch Multipol-Multipol-Wechselwirkung oder Austauschwechselwirkung [Dex53] an ein benachbartes Er^{3+} -Ion transferieren und es vom Grundzustand in das $^4I_{11/2}$ -Multiplett anregen. Durch den energetischen Überlapp des $^4I_{11/2}$ -Multipletts von Er^{3+} und des $^2F_{5/2}$ -Multipletts von Yb^{3+} ist dieser Energietransfer resonant. Vom $^4I_{11/2}$ -Multiplett zerfallen die Er^{3+} -Ionen mit einem Verzweigungsverhältnis η in das $^4I_{13/2}$ -Multiplett, aus welchem die Emission des Laserüberganges um $1,55 \mu\text{m}$ stattfindet. η berücksichtigt dabei sowohl strahlende als auch nichtstrahlende Zerfälle.

Für eine effiziente Umwandlung der Anregungen der Yb^{3+} -Ionen in Anregungen des $^4I_{13/2}$ -Multipletts der Er^{3+} -Ionen ist ein effektiver Energietransfer von Yb^{3+} zu Er^{3+} notwendig, d.h. der Energietransferparameter sollte einen möglichst großen Wert annehmen. Weiterhin sind eine kleine Lebensdauer $\tau_{^4I_{11/2}}$ des Er^{3+} - $^4I_{11/2}$ -Multipletts und ein großes Verzweigungsverhältnis η für den Zerfall aus dem $^4I_{11/2}$ - in das $^4I_{13/2}$ -Multiplett wichtig, um eine hohe Besetzung des $^4I_{13/2}$ -Multipletts zu ermöglichen sowie den Rücktransfer zu den Yb^{3+} -Ionen zu minimieren. Die Lebensdauer τ_{Yb} des $^2F_{5/2}$ -Multipletts der Yb^{3+} -Ionen sollte dagegen möglichst groß sein, um Verluste der Anregungsenergie durch Zerfälle der Yb^{3+} -Ionen zu minimieren. In Tabel-

5 $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ -Energietransfer

le 5.1 sind η , τ_{Yb} , $\tau_{4I_{11/2}}$ und $\tau_{4I_{13/2}}$ für Yb^{3+} - und Er^{3+} -dotiertes Y_2O_3 und Sc_2O_3 angegeben. Die Yb^{3+} -Lebensdauern wurden durch Fluoreszenzlebensdaueremessungen an mit jeweils 1% Yb^{3+} dotierten Y_2O_3 - bzw. Sc_2O_3 -PLD-Schichten ohne Kodotierung bestimmt. Die Er^{3+} -Lebensdauern wurden der Literatur entnommen. Das Verzweigungsverhältnis η wurde an mit jeweils 5% Er^{3+} dotierten Volumenkristallen gemessen. Unter Anregung des $4I_{11/2}$ -Multipletts wurde η aus dem gemessenen Verhältnis der Fluoreszenz um $1,55 \mu m$ zur Gesamtfluoreszenz der Übergänge $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ und $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ bestimmt. Aufgrund der höheren effektiven Phononenenergie von Sc_2O_3 sind die nichtstrahlenden Zerfallsraten in diesem Wirtsmaterial höher, wodurch $\tau_{4I_{11/2}}$ um einen Faktor 6,7 kleiner als in Y_2O_3 ist. Auf τ_{Yb} hat der Unterschied der Phononenenergien durch den großen energetischen Abstand zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand der Yb^{3+} -Ionen nur einen geringen Einfluss. Verglichen mit Y_2O_3 sorgt in Sc_2O_3 der starke phononisch unterstützte Zerfall des Er^{3+} - $4I_{11/2}$ -Multipletts in das $4I_{13/2}$ -Multiplett für effizientere Zerfälle. Aufgrund der vielversprechenderen spektroskopischen Parameter scheint $Er^{3+}, Yb^{3+}:Sc_2O_3$ das geeignetere Material zur Realisierung eines auf dem Energietransfer $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ basierenden Lasers zu sein.

Wirtsmaterial	η	Yb^{3+}	Er^{3+}	Er^{3+}
		$\tau_{Yb} [\mu s]$	$\tau_{4I_{11/2}} [\mu s]$	$\tau_{4I_{13/2}} [\mu s]$
Y_2O_3	0,39	790	2400 [Fec07]	6600 [Kah09b]
Sc_2O_3	0,99	750	360 [Fec07]	5800 [Kah09b]

Tabelle 5.1: Vergleich spektroskopischer Parameter von Er^{3+} und Yb^{3+} in Y_2O_3 und Sc_2O_3 . Die Parameter wurden an Proben ohne Kodotierung gemessen.

5.2 Ratengleichungsmodell

Abbildung 5.1 zeigt diejenigen Multipletts von Er^{3+} und Yb^{3+} , die für die Anregung der Yb^{3+} -Ionen, den Energietransfer zu den Er^{3+} -Ionen und die Fluoreszenz um $1,55 \mu m$ eine Rolle spielen. Die Besetzungsdynamik der Multipletts wird durch folgendes System von Ratengleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_{2F_{5/2}}}{dt} &= W_p N_{2F_{7/2}} - \frac{N_{2F_{5/2}}}{\tau_{Yb}} - k_{ye} N_{2F_{5/2}} N_{4I_{15/2}} + k_{ey} N_{4I_{11/2}} N_{2F_{7/2}}, \\
 \frac{dN_{4I_{11/2}}}{dt} &= -\frac{N_{4I_{11/2}}}{\tau_{4I_{11/2}}} + k_{ye} N_{2F_{5/2}} N_{4I_{15/2}} - k_{ey} N_{4I_{11/2}} N_{2F_{7/2}}, \\
 \frac{dN_{4I_{13/2}}}{dt} &= \frac{\eta N_{4I_{11/2}}}{\tau_{4I_{11/2}}} - \frac{N_{4I_{13/2}}}{\tau_{4I_{13/2}}}.
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Dabei bezeichnen $N_{2F_{5/2}}$, $N_{2F_{7/2}}$, $N_{4I_{11/2}}$, $N_{4I_{13/2}}$ und $N_{4I_{15/2}}$ die Dichten der Yb^{3+} - und Er^{3+} -Ionen in den entsprechenden Multipletts. N_{Yb} und N_{Er} sind die Gesamtdichten der Yb^{3+} -

5.3 Bestimmung des Energietransfers durch cw-Anregungen

bzw. Er^{3+} -Ionen. W_p bezeichnet die Absorptionsrate der Yb^{3+} -Ionen. Sie wird in absorbierten Photonen pro Sekunde und pro Yb^{3+} -Ion angegeben. k_{ye} und k_{ey} beschreiben den Energietransfer von Yb^{3+} zu Er^{3+} bzw. den Rücktransfer von Er^{3+} zu Yb^{3+} durch interionische Wechselwirkungen. In diesem Modell werden Upconversion- und ESA-Prozesse vernachlässigt und nur die untersten drei Multipletts der Er^{3+} -Ionen betrachtet. Diese Näherung setzt eine relativ geringe Anregungsdichte voraus, welche vor allem in gering dotierten Proben erfüllt ist.

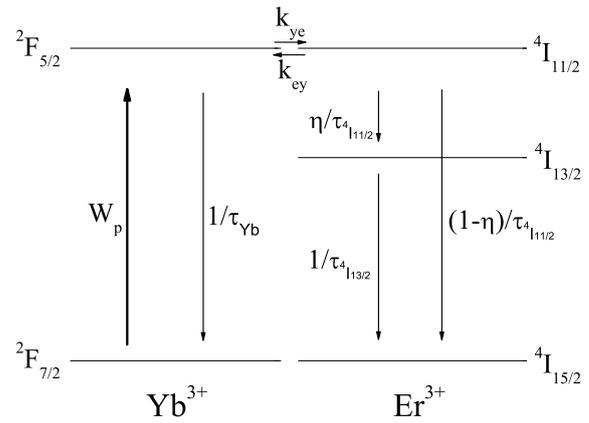


Abbildung 5.1: Multipletts und Transferprozesse in Er^{3+} , Yb^{3+} .

5.3 Bestimmung des Energietransfers durch cw-Anregungen

Für eine kontinuierliche Anregung verschwinden die zeitlichen Ableitungen in Gleichungssystem 5.1. Die Lösungen dieses Gleichungssystems sind die Besetzungsverhältnisse der Yb^{3+} - und Er^{3+} -Multipletts als Funktionen der Absorptionsrate W_p , der Lebensdauern der Multipletts und der unbekanntener Energietransferparameter k_{ye} und k_{ey} .

Die Absorptionsrate von Photonen der Anregungswellenlänge durch die Yb^{3+} -Ionen beträgt $W_p N_{2F_{7/2}}$. Falls nichtstrahlende Zerfälle aus dem ${}^4I_{13/2}$ -Multiplett vernachlässigt werden können, werden pro Volumen- und Zeiteinheit $\eta N_{4I_{11/2}} / \tau_{4I_{11/2}}$ Photonen von Er^{3+} -Ionen beim Zerfall des ${}^4I_{13/2}$ -Multipletts emittiert. Um die Annahme der geringen nichtstrahlenden Zerfallsrate zu rechtfertigen, wurde die strahlende Lebensdauer des Übergangs ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ mit Gleichung (7.20) aus einem Absorptionsspektrum [Fec07] eines $\text{Er}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Kristalls berechnet. Der auf diese Weise erhaltene Wert von 6,1 ms unterscheidet sich nur geringfügig von dem durch Fluoreszenzlebensdauermessungen bestimmten Wert von 5,8 ms. Aus dem Verhältnis von Fluoreszenzlebensdauer und strahlender Lebensdauer ergibt sich eine Quanteneffizienz von 95%. Die nichtstrahlenden Zerfälle des ${}^4I_{13/2}$ -Multipletts von $\text{Er}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ sind demnach gegenüber den strahlenden zu vernachlässigen. Da die maximale Phononenenergie in Y_2O_3 geringer als in Sc_2O_3 ist, kann davon ausgegangen werden, dass die nichtstrahlenden Zerfälle des ${}^4I_{13/2}$ -Multipletts auch in Y_2O_3 vernachlässigbar sind. Aus dem Verhältnis von Emissions- und Absorptionsrate lässt sich die Transfereffizienz ε berechnen:

$$\varepsilon = \frac{\eta N_{4I_{11/2}}}{\tau_{4I_{11/2}} W_p N_{2F_{7/2}}}. \quad (5.2)$$

5 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ -Energietransfer

Sie gibt den relativen Anteil der angeregten Yb^{3+} -Ionen an, die ihre Energie jeweils an ein Er^{3+} -Ion transferieren, welches nach dem Zerfall in das $^4I_{13/2}$ -Multipllett ein Photon im Wellenlängenbereich um $1,55 \mu\text{m}$ emittiert. Diese direkt durch Fluoreszenzmessungen ermittelbare Transfereffizienz ist kein konzentrationsunabhängiger Materialparameter, sondern von den Er^{3+} - und Yb^{3+} -Konzentrationen abhängig. Die Transferparameter k_{ye} und k_{ey} beschreiben die Kopplung zwischen den Yb^{3+} - und Er^{3+} -Ionen und sind im Gegensatz zu der Transfereffizienz ε nicht von den Lebensdauern der Multipletts abhängig. Es wird weiterhin erwartet, dass k_{ye} und k_{ey} in erster Näherung konzentrationsunabhängig sind. Die Bestimmung der Transferparameter ist wichtig, um mittels Ratengleichungen die Dynamik eines über den Energietransfer $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ gepumpten Lasers zu beschreiben. Außerdem erlauben sie konzentrationsunabhängig den Vergleich des Energietransfers in verschiedenen Materialien. Da sie den resonanten Energietransfer zwischen den Yb^{3+} - und Er^{3+} -Ionen beschreiben, sind sie proportional zum Überlapp der Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte von Yb^{3+} und Er^{3+} im Wellenlängenbereich um 975 nm . Aufgrund dieser Proportionalität gilt folgende Gleichung:

$$a := \frac{k_{ey}}{k_{ye}} = \frac{\int \sigma_{em}^{Er}(\lambda) \sigma_{abs}^{Yb}(\lambda) d\lambda}{\int \sigma_{em}^{Yb}(\lambda) \sigma_{abs}^{Er}(\lambda) d\lambda}. \quad (5.3)$$

Aus den Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitten von Yb^{3+} [Pet01] und Er^{3+} [Pet98] in Sc_2O_3 und Y_2O_3 können die Proportionalitätsfaktoren a zwischen k_{ye} und k_{ey} berechnet werden.

Die Besetzungsdichten $N_{4I_{11/2}}$ und $N_{2F_{7/2}}$ als Lösungen von Gleichungssystem (5.1) werden in Gleichung (5.2) eingesetzt. Dabei wird die Annahme geringer Anregungsdichten ($N_{Yb} \gg N_{2F_{5/2}}$, $N_{Er} \gg (N_{4I_{11/2}} + N_{4I_{13/2}})$) gemacht. Mittels Gleichung (5.3) wird k_{ey} eliminiert:

$$\varepsilon = \frac{\eta k_{ye} N_{Er} \tau_{Yb}}{k_{ye} N_{Er} \tau_{Yb} + a k_{ye} N_{Yb} \tau_{4I_{11/2}} + 1}. \quad (5.4)$$

Eine Umstellung nach k_{ye} ergibt:

$$k_{ye} = \frac{\varepsilon}{\eta N_{Er} \tau_{Yb} - \varepsilon N_{Er} \tau_{Yb} - \varepsilon a N_{Yb} \tau_{4I_{11/2}}}. \quad (5.5)$$

Zur Bestimmung der Transfereffizienz ε wurden mittels PLD $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ - und $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten mit unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten hergestellt. Die Schichtdicke betrug $500 - 1000 \text{ nm}$. Mittels eines cw- $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Lasers der Wellenlänge 940 nm ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$) bzw. 950 nm ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$) wurden Yb^{3+} -Ionen angeregt. Das Fluoreszenzspektrum wurde in einem Wellenlängenbereich von 955 nm bis 1650 nm aufgenommen (Abbildung 4.6). Als Detektor wurde eine Germanium-Photodiode verwendet. Das Wellenlängenintervall enthält die Fluoreszenzen der $^4I_{11/2}$ - und $^4I_{13/2}$ -Multipletts der Er^{3+} -Ionen und des $^2F_{5/2}$ -Multipletts der Yb^{3+} -Ionen. Er^{3+} besitzt bei der Anregungswellenlänge einen vernachlässigbar kleinen Absorptionswirkungsquerschnitt, so dass in erster Näherung angenommen werden konnte, dass nur die Yb^{3+} -Ionen das Licht des

Ti³⁺:Al₂O₃-Lasers absorbieren. Durch den spektralen Überlapp der Emission des ⁴I_{11/2}-Multipletts und des ²F_{5/2}-Multipletts konnte die Emission der Er³⁺- und Yb³⁺-Ionen im Bereich um 975 nm nicht separiert werden. Da die Fluoreszenz aus diesen beiden Multipletts einen Verlust für den Energietransfer in das ⁴I_{13/2}-Multiplett darstellt, spielt diese Separation jedoch keine Rolle. Die gemessenen Emissionsspektren wurden wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben geeicht. Aus ihnen wurde der Photonenfluss $F(\lambda)$ (Anzahl von Photonen pro Wellenlängenintervall, Abbildungen 5.2 und 5.3) bestimmt, mit dem das Verhältnis der Anzahl der vom ⁴I_{13/2}-Multiplett der Er³⁺-Ionen emittierten Photonen zur Gesamtanzahl der absorbierten Photonen berechnet wurde:

$$\varepsilon = \frac{\int_{1400\text{nm}}^{1650\text{nm}} F(\lambda)d\lambda}{\int_{955\text{nm}}^{1650\text{nm}} F(\lambda)d\lambda}. \quad (5.6)$$

Dabei wurde eine geringe Anregungsdichte angenommen sowie Upconversionprozesse und nichtstrahlende Zerfälle aus dem ⁴I_{13/2}-Multiplett vernachlässigt und damit für jedes absorbierte Photon der Anregungswellenlänge ein emittiertes Photon im Wellenlängenintervall von 955 nm bis 1650 nm angenommen.

5.3.1 Yb³⁺ → Er³⁺-Energietransfer in Sc₂O₃

Aus den auf diese Weise bestimmten Transfereffizienzen ε für die verschiedenen Er³⁺, Yb³⁺:Sc₂O₃-Proben wurden mit Gleichung (5.5) die Energietransferparameter k_{ye} berechnet (Tabelle 5.2). Es wurde neben den Daten aus Tabelle 5.1 der nach Gleichung (5.3) ermittelte Proportionalitätsfaktor $a = 0,56$ verwendet. Die berechneten Energietransferparameter k_{ye} für die Er³⁺(0,5%), Yb³⁺(5%):Sc₂O₃ und die Er³⁺(1%), Yb³⁺(10%):Sc₂O₃ Schicht sind wahrscheinlich aufgrund der hohen Er³⁺-Konzentration zu klein. Eine hohe Er³⁺-Konzentration erhöht die Wahrscheinlichkeit für Upconversionprozesse, welche im Ratengleichungsmodell nicht enthalten sind. Da die Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich nicht gemessen wurde, ergibt die Berechnung von k_{ye} in diesem Fall einen zu geringen Wert. Die gemessene Transfereffizienz und der daraus berechnete Energietransferparameter k_{ye} für den Er³⁺(0,23%), Yb³⁺(0,4%):Sc₂O₃-Kristall sind wahrscheinlich aufgrund von Reabsorption verfälscht. Emittiertes Licht im Wellenlängenbereich um 1 μm , welches bei einer dünnen Schicht nicht mehr für den Energietransfer zur Verfügung steht, kann im vorliegenden Kristall von den Er³⁺- und Yb³⁺-Ionen reabsorbiert werden. Die Er³⁺-Ionen können in das ⁴I_{13/2}-Multiplett zerfallen und von dort Licht im Wellenlängenbereich um 1,55 μm emittieren, wobei die Yb³⁺-Ionen ihre Anregungsenergie an Er³⁺-Ionen transferieren können. Beide Prozesse tragen dazu bei, dass die gemessene Energietransfereffizienz und der daraus ermittelte Energietransferparameter k_{ye} zu große Werte haben. Werden diese verfälschten Werte vernachlässigt, ist k_{ye} in erster Näherung unabhängig von der Dotierungskonzentration und hat einen mittleren Wert von $k_{ye} = (9,9 \pm 1,3) \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$.

5 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ -Energietransfer

$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$			
Er^{3+} - Konzentration [%]	Yb^{3+} - Konzentration [%]	ϵ	k_{ye} [$10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$]
0,1	1,0	0,138	11,26
0,3	0,5	0,331	8,51
0,3	1,0	0,300	9,37
0,3	2,0	0,255	11,99
0,3	3,0	0,194	9,15
0,5	0,5	0,480	9,92
0,5	5,0	0,182	(4,43)
1,0	0,5	0,634	9,17
1,0	10,0	0,224	(5,19)
0,23	0,4	0,462	(25,19)

Tabelle 5.2: Durch cw-Anregungen bestimmte Transfereffizienzen ϵ und daraus berechnete Energietransferparameter k_{ye} von $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -PLD-Schichten. Die Werte in Klammern sind vermutlich durch Upconversionprozesse bzw. Reabsorption verfälscht. Der Wert in der letzten Zeile wurde an einem Volumenkristall gemessen.

5.3.2 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ -Energietransfer in Y_2O_3

Tabelle 5.3 zeigt die gemessenen Energietransfereffizienzen von $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. Sie sind wie erwartet deutlich geringer als in Sc_2O_3 . In Y_2O_3 ist die Lebensdauer des $^4I_{11/2}$ -Multipletts aufgrund der kleineren effektiven Phononenenergien um einen Faktor 6,7 größer als in Sc_2O_3 (Tabelle 5.1). Durch den langsameren Zerfall ist bei gleicher Anregungsintensität die Besetzung dieses Multipletts bedeutend höher, was die Wahrscheinlichkeit für Upconversionprozesse stark erhöht und einem effizienten Zerfall in das $^4I_{13/2}$ -Multiplett entgegenwirkt. Die Upconversionprozesse sind in dem Gleichung (5.5) zugrunde liegenden Modell nicht enthalten. Der Versuch einer Berechnung des Parameters k_{ye} von $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ durch Gleichung (5.5) hatte deshalb keinen Erfolg und ergab unphysikalische negative Werte.

$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$		
Er^{3+} - Konzentration [%]	Yb^{3+} - Konzentration [%]	ϵ
0,1	1,0	0,128
0,3	0,5	0,117
0,3	1,0	0,091
0,3	2,0	0,067
0,3	3,0	0,040
0,5	5,0	0,059
1,0	10,0	0,128

Tabelle 5.3: Durch cw-Anregungen bestimmte Transfereffizienzen ϵ von $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -PLD-Schichten.

5.3 Bestimmung des Energietransfers durch cw-Anregungen

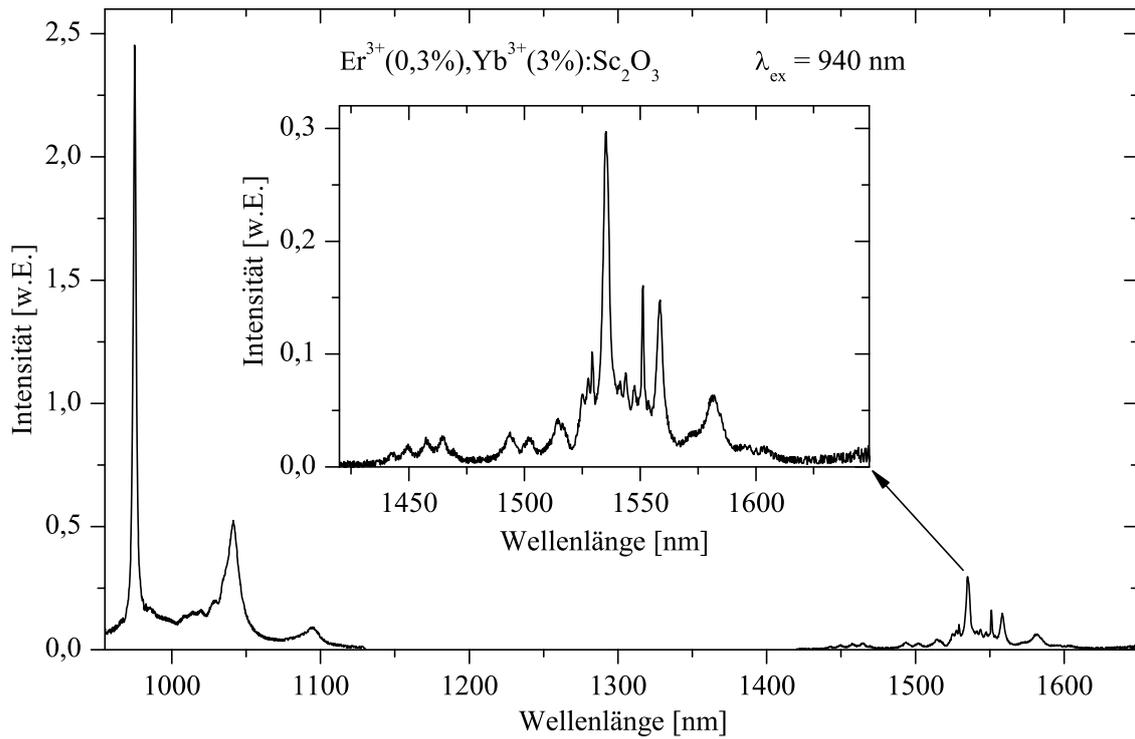


Abbildung 5.2: Emissionsspektrum einer Er³⁺, Yb³⁺:Sc₂O₃-Probe.

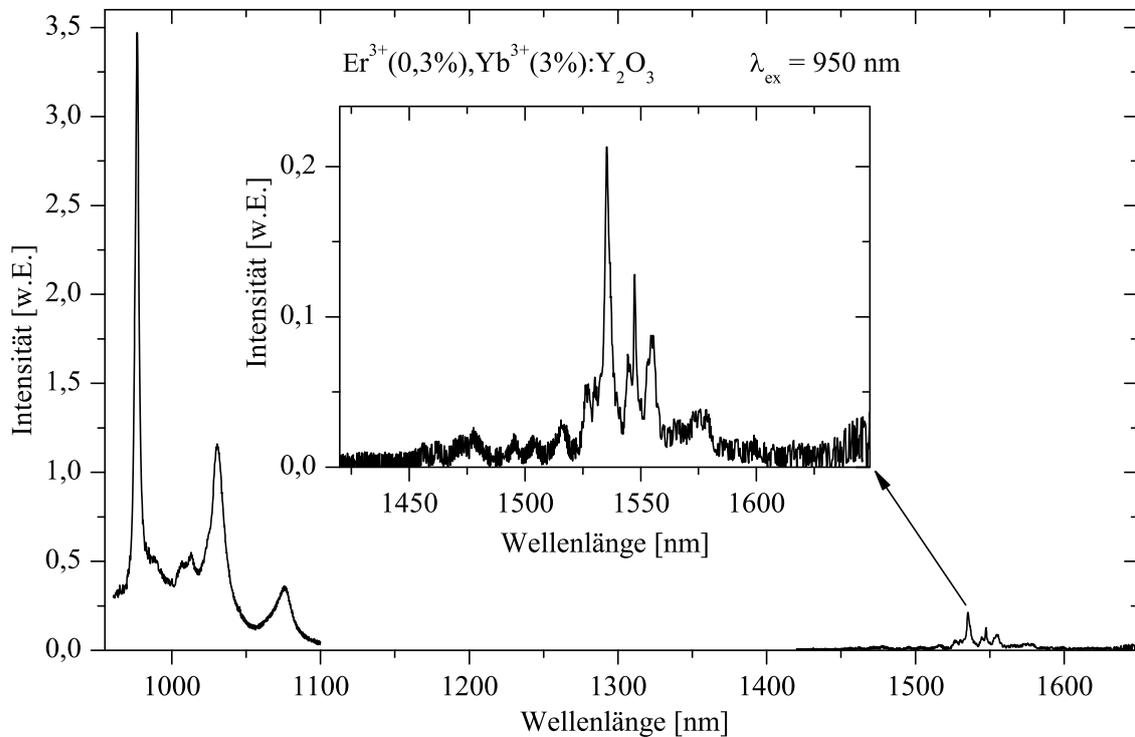


Abbildung 5.3: Emissionsspektrum einer Er³⁺, Yb³⁺:Y₂O₃-Probe.

5.4 Bestimmung des Energietransfers durch Lebensdauermessungen

Da die Transferparameter von $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ aufgrund von Upconversionprozessen mit der im letzten Abschnitt beschriebenen Methode nicht bestimmbar waren, wurde eine weitere Methode zur Ermittlung von k_{ye} verwendet. Die Yb^{3+} -Ionen wurden mittels eines gepulsten Optisch Parametrischen Oszillators der Wellenlänge 940 nm ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$) bzw. 905 nm ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$) angeregt und zeitaufgelöst die Fluoreszenz bei 1095 nm ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$) bzw. 1075 nm ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$) aufgenommen. Da die Er^{3+} -Ionen bei diesen Detektionswellenlängen nicht fluoreszieren, konnte sichergestellt werden, dass nur die Fluoreszenz der Yb^{3+} -Ionen aufgenommen wurde. Direkt nach dem Anregungspuls ist das $^4I_{11/2}$ - und das $^4I_{13/2}$ -Multipllett der Er^{3+} -Ionen in erster Näherung nicht besetzt, da noch kein Energietransfer zu den Er^{3+} -Ionen stattgefunden hat. Durch die fehlende Besetzung des $^4I_{11/2}$ -Multipletts findet direkt nach dem Anregungspuls noch kein Rücktransfer statt. Der Zerfall der Yb^{3+} -Ionen ist nach Gleichungssystem (5.1) durch die spontane Emission und den Transfer zu den Er^{3+} -Ionen gegeben:

$$\frac{dN_{2F_{5/2}}}{dt} \approx -\frac{N_{2F_{5/2}}}{\tau_{Yb}} - k_{ye}N_{2F_{5/2}}N_{Er}. \quad (5.7)$$

Aus Gleichung (5.7) lässt sich folgender Zusammenhang zwischen den gemessenen Lebensdauern $\tau_{Yb_{cd}}$ der Yb^{3+} -Ionen im kodotierten System, der Yb^{3+} -Fluoreszenzlebensdauer τ_{Yb} in einer rein Yb^{3+} -dotierten Probe und den Transferparametern k_{ye} herleiten:

$$k_{ye} = \frac{1}{N_{Er}} \left(\frac{1}{\tau_{Yb_{cd}}} - \frac{1}{\tau_{Yb}} \right). \quad (5.8)$$

Für Lebensdauern der Yb^{3+} -Ionen im kodotierten System, die zu kurzen Zeiten nach dem Anregungspuls gemessen werden, ist der auf diese Weise bestimmte Energietransferparameter wegen der fehlenden Anregung der Er^{3+} -Ionen nicht durch Upconversionprozesse verfälscht. Aufgrund ihrer Niveaustuktur bieten die Yb^{3+} -Ionen keine Möglichkeit für Upconversionprozesse zwischen 4f-Energiemultipletts.

5.4.1 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ -Energietransfer in Sc_2O_3

Aus den an $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ -dotierten Sc_2O_3 -Proben gemessenen Zerfallskurven (Abbildung 5.4) wurde die Lebensdauer $\tau_{Yb_{cd}}$ der Yb^{3+} -Ionen bestimmt (Tabelle 5.4). Der schnelle Abfall des Signals während der ersten Mikrosekunden ist durch den Puls des Optisch Parametrischen Oszillators zu erklären. Durch die geringe Dicke der PLD-Schichten war die Fluoreszenzintensität sehr gering, wodurch das Licht des Anregungspulses nicht komplett herausgefiltert werden konnte. Um Rücktransfer von den Er^{3+} -Ionen auszuschließen, wurde für die Bestimmung der Lebensdauer aus den Zerfallskurven nur das Signal in den ersten 200 μs nach Abklingen des Anregungspulses verwendet.

5.4 Bestimmung des Energietransfers durch Lebensdauermessungen

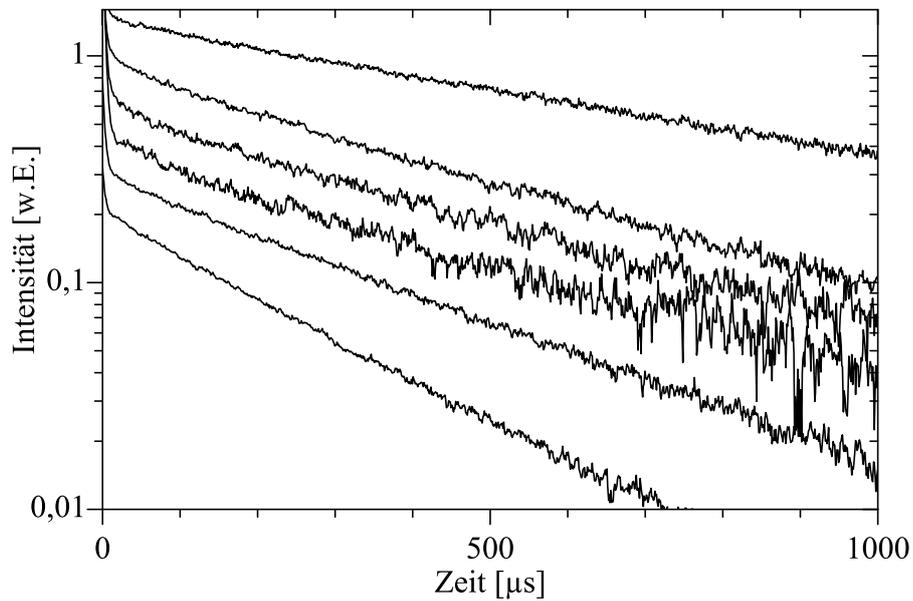


Abbildung 5.4: Zerfallskurven der $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ - und $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Proben nach gepulster Anregung bei 940 nm in der gleichen Reihenfolge wie in Tabelle 5.4. Die Kurve des $\text{Er}^{3+}(0,23\%), \text{Yb}^{3+}(0,4\%):\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Laserkristalls konnte nicht dargestellt werden, da die Lebensdauer durch eine lineare Extrapolation mit der Pinholemethode aus mehreren Fluoreszenzkurven bestimmt wurde.

$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$			
Er^{3+} - Konzentration [%]	Yb^{3+} - Konzentration [%]	$\tau_{\text{Yb}^{3+}}$ [µs]	k_{ye} [$10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$]
0,0	3,0	750	
0,3	3,0	413	10,83
0,3	2,0	410	11,03
0,3	1,0	382	12,77
0,5	5,0	326	10,37
1,0	10,0	232	8,90
0,23	0,4	422	13,42

Tabelle 5.4: Lebensdauern der Yb^{3+} -Ionen und daraus berechnete Energietransferparameter k_{ye} von $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -PLD-Schichten. Der Wert in der letzten Zeile wurde mit der Pinholemethode an einem Volumenkristall gemessen.

5 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ -Energietransfer

Die gemessenen Lebensdauern sowie die mittels Gleichung (5.8) berechneten Energietransferparameter sind in Tabelle 5.4 angegeben. Die Werte derjenigen Proben, die aufgrund geringer Dotierungskonzentration nicht präzise bestimmt werden konnten, sind nicht aufgeführt. Der berechnete mittlere Energietransferparameter von $k_{ye} = (10,8 \pm 1,4) \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ stimmt gut mit dem Wert $k_{ye} = (9,9 \pm 1,3) \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ überein, der durch die cw-Anregung bestimmt wurde.

5.4.2 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ -Energietransfer in Y_2O_3

Abbildung 5.5 zeigt die Zerfallskurven der Yb^{3+} -Ionen in den mit Er^{3+} kodotierten Y_2O_3 -Proben.

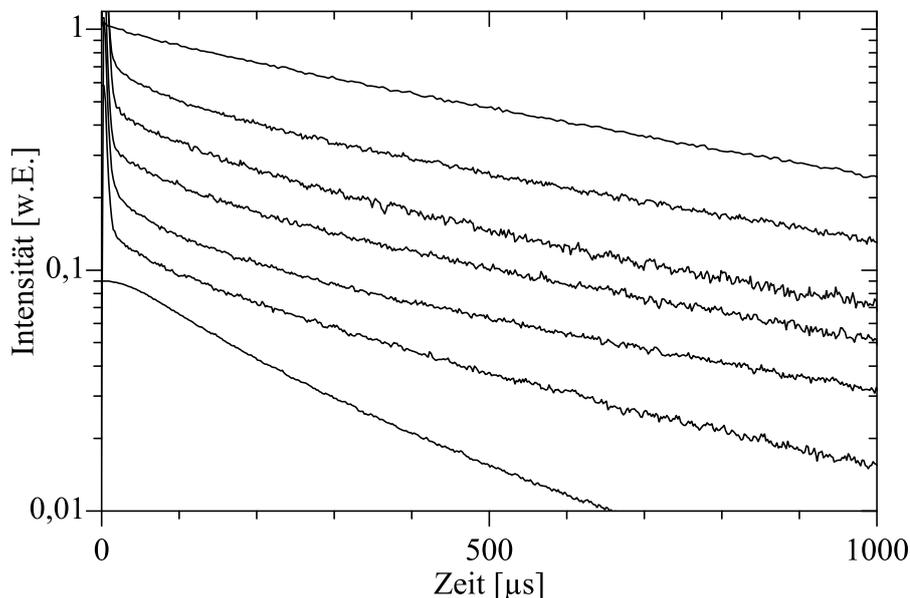


Abbildung 5.5: Zerfallskurven der $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ - und $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Proben nach gepulster Anregung bei 905 nm in der gleichen Reihenfolge wie in Tabelle 5.5.

Die lange Lebensdauer des $\text{Er}^{3+} - {}^4I_{11/2}$ -Multipletts sorgt hier anders als bei der Bestimmung der Transferparameter durch eine Fluoreszenzmessung nicht für eine Verfälschung von k_{ye} , da zur Bestimmung der Lebensdauer nur das Signal der ersten 200 μs nach Abklingen des OPO-Pulses verwendet wurde. Zu diesen Zeiten ist die Besetzung des $\text{Er}^{3+} - {}^4I_{11/2}$ -Multipletts vernachlässigbar klein. In Tabelle 5.5 sind die aus den Zerfallskurven bestimmten Lebensdauern und die daraus nach Gleichung (5.8) berechneten Energietransferparameter k_{ye} aufgelistet. Es ergibt sich ein mittlerer Energietransferparameter von $(15,1 \pm 3,3) \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Er ³⁺ , Yb ³⁺ :Y ₂ O ₃			
Er ³⁺ - Konzentration [%]	Yb ³⁺ - Konzentration [%]	$\tau_{Yb_{cd}}$ [μ s]	k_{ye} [10^{-18} cm ³ /s]
0,0	1,0	790	
0,3	0,5	372	17,61
0,3	1,0	372	17,61
0,3	2,0	427	13,34
0,3	3,0	358	18,93
0,5	5,0	345	12,11
1,0	10,0	235	11,13

Tabelle 5.5: Lebensdauern der Yb³⁺-Ionen und daraus berechnete Energietransferparameter k_{ye} von Er³⁺, Yb³⁺:Y₂O₃-PLD-Schichten.

5.5 Lasereperimente

Um die Auswirkungen des Energietransfers auf die Lasereigenschaften von Er³⁺, Yb³⁺:Sc₂O₃ zu untersuchen, wurden ein Er³⁺(0,23%), Yb³⁺(0,4%):Sc₂O₃- und ein Er³⁺(0,2%):Sc₂O₃-Kristall ohne Yb³⁺-Kodotierung mit der Heat Exchanger Method (HEM) [Pet08] hergestellt. Das Wirtsmaterial Sc₂O₃ wurde gewählt, da in diesem Material höhere Energietransfereffizienzen als in Y₂O₃ gemessen wurden. Um Upconversionprozesse zu minimieren, welche die Lasereffizienz reduzieren können, wurde in beiden Kristallen eine Er³⁺-Konzentration von weniger als 0,3% verwendet [Fec07]. Die Yb³⁺-Konzentration wurde mit Hilfe der durchgeführten Messungen der Transfereffizienz gewählt, um bei guter Absorption des Pumplichtes eine möglichst hohe Transfereffizienz zu erreichen. Die Lasereperimente wurden in einem nahezu konzentrischen Resonator durchgeführt, wobei die Länge der Kristalle 4,0 mm (Er³⁺, Yb³⁺:Sc₂O₃) bzw. 5,7 mm (Er³⁺:Sc₂O₃) betrug. Aufgrund der unterschiedlichen Kristalllängen sind die Laserschwelle der beiden Kristalle nicht zu vergleichen, da es sich bei dem untersuchten Laserübergang um einen Grundzustandsübergang handelt, bei dem die Reabsorption der Laserphotonen durch Er³⁺-Ionen im Grundzustand eine Rolle spielt. Die Laserschwelle ist deshalb von der Kristalllänge abhängig (Gleichung (2.23)). Die differentiellen Wirkungsgrade bei gleicher Auskopplung sind jedoch unter der Voraussetzung von geringen kristallinen Verlusten und nahezu identischem Überlapp von Pumpe und Lasermode in beiden Kristallen ein Maß, um die Effizienz von erbiumdotiertem und Er³⁺, Yb³⁺-dotiertem Kristall zu vergleichen. Ein Ti³⁺:Al₂O₃-Laser der Wellenlänge 975 nm wurde in beiden Fällen als Pumpquelle verwendet. Der Strahl wurde mit einer Linse der Brennweite 50 mm in den Kristall fokussiert. Die Krümmungsradien des Ein- und Auskoppelspiegels betrugen 50 mm. Der Einkoppelspiegel war hochtransmittiv für die Pumpwellenlänge und hochreflektiv für die Laserwellenlänge um 1580 nm. Um eine möglichst hohe Absorption des Pumplichtes zu erreichen, waren die verschiedenen Auskoppelspiegel i.A. hochreflektierend für die Pumpwellenlänge, so dass das beim ersten Pumpdurchgang nicht absorbierte Licht in den Kristall zurückreflektiert wurde. Für den Er³⁺:Sc₂O₃-Kristall konnte ein maximaler differentieller Wirkungsgrad von $\eta_s = 5,9\%$ und eine maximale Ausgangsleistung von 33,1 mW erzielt werden (Abbildung 5.6). Der differentielle Wirkungsgrad ist erheblich niedriger als der auf-

5 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ -Energietransfer

grund des Quantendefektes mögliche Wert von 62%. Der Grund dafür ist vermutlich Absorption von Photonen der Pumpwellenlänge durch angeregte Ionen¹[Pet98]. Die Laserexperimente mit dem $\text{Er}^{3+}(0,23\%), \text{Yb}^{3+}(0,4\%):\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Kristall ergaben einen differentiellen Wirkungsgrad von $\eta_s = 2,0\%$ und eine maximale Ausgangsleistung von 20,6 mW (Abbildung 5.7).

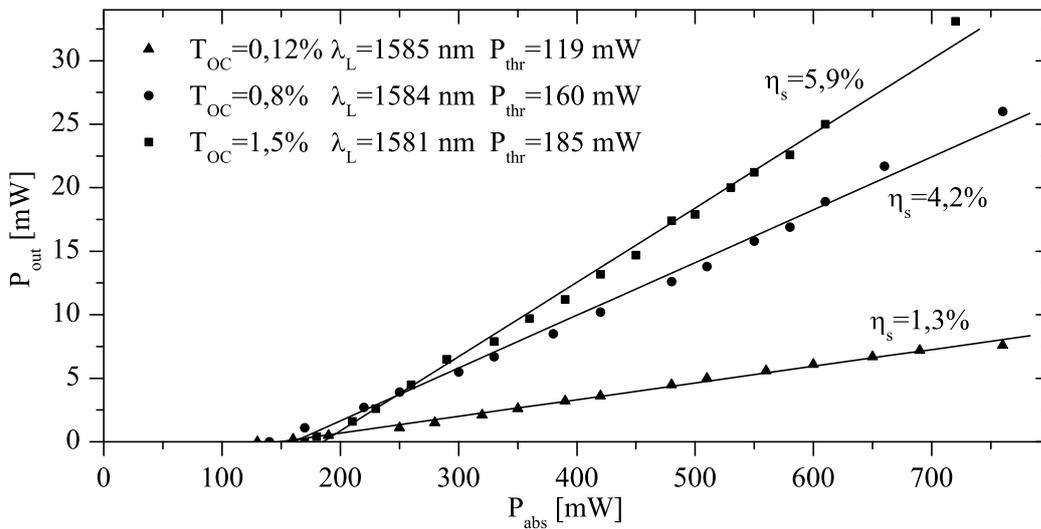


Abbildung 5.6: Ausgangsleistung des $\text{Er}^{3+}(0,2\%):\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Lasers als Funktion der Pumpleistung.

Alle Werte sind in Bezug auf die absorbierte Pumpleistung angegeben. Trotz einer höheren Absorption des Pumplichtes durch die hohen Yb^{3+} -Absorptionswirkungsquerschnitte war die maximale Ausgangsleistung geringer als im Fall des rein erbiumdotierten Kristalls. Durch die geringe Transfereffizienz wurde nur ein geringer Teil der Anregungsenergie an die Er^{3+} -Ionen übertragen; die restliche Energie ging durch spontane Emission der Yb^{3+} -Ionen verloren. Das Verhältnis des maximal gemessenen differentiellen Wirkungsgrades des kodotierten Kristalls zu dem des erbiumdotierten Kristalls beträgt 0,34. Dieser Wert ist niedriger als die durch Fluoreszenzmessungen an jenem Kristall ermittelte Transfereffizienz von 0,46 (Tabelle 5.2), welche jedoch vermutlich stark durch die Reabsorption des im Wellenlängenbereich um 1 μm emittierten Lichtes verfälscht ist. Deshalb wurde aus dem Mittelwert der aus den cw-Fluoreszenzmessungen und Lebensdauer-messungen an den $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Schichten berechneten Energietransferparameter k_{ye} (Tabellen 5.2 und 5.4) mittels Gleichung (5.4) eine Energietransfereffizienz von $\varepsilon = 0,32$ für den $\text{Er}^{3+}(0,23\%), \text{Yb}^{3+}(0,4\%):\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Kristall berechnet. Dieser Wert stimmt gut mit dem gemessenen Verhältnis der differentiellen Wirkungsgrade überein.

¹engl. Excited State Absorption (ESA)

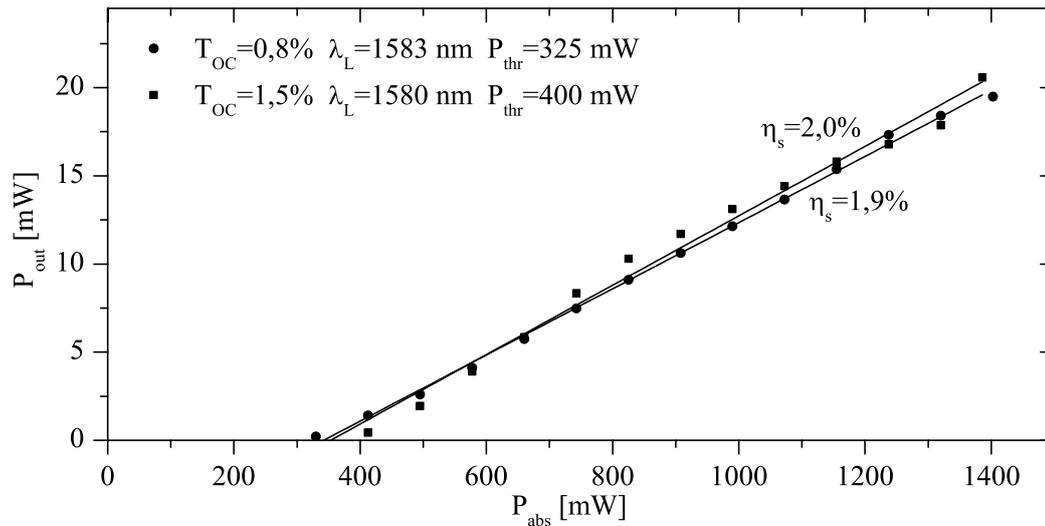


Abbildung 5.7: Ausgangsleistung des Er^{3+} (0,23%), Yb^{3+} (0,4%): Sc_2O_3 -Lasers als Funktion der Pumpleistung.

5.6 Zusammenfassung und Vergleich mit anderen Materialien

Für Er^{3+} , Yb^{3+} : Sc_2O_3 wurde durch die Messung der relativen Fluoreszenz um $1,55 \mu\text{m}$ unter cw-Anregung der Yb^{3+} -Ionen (Abschnitt 5.3.1) ein Energietransferparameter von $k_{ye} = (9,9 \pm 1,3) \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ bestimmt. Aufgrund der langen Lebensdauer des Er^{3+} - $^4I_{11/2}$ -Multipletts führte diese Methode zur Bestimmung von k_{ye} in Er^{3+} , Yb^{3+} : Y_2O_3 -Proben zu unphysikalischen Ergebnissen. Lebensdauermessungen an Yb^{3+} -Ionen in den kodotierten Sc_2O_3 -Proben ergaben einen Energietransferparameter von $k_{ye} = (10,8 \pm 1,4) \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$. Die Transferparameter für Er^{3+} , Yb^{3+} : Sc_2O_3 liegen damit etwas unterhalb des Energietransferparameters $k_{ye} = (15,1 \pm 3,3) \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ von Er^{3+} , Yb^{3+} : Y_2O_3 , welcher durch eine Lebensdauermessung an Yb^{3+} -Ionen in den kodotierten Proben bestimmt wurde. Durch die längere Lebensdauer des Er^{3+} - $^4I_{11/2}$ -Multipletts in Y_2O_3 ist die Transfereffizienz ϵ in diesem Wirtsmaterial jedoch bedeutend geringer als in Sc_2O_3 (Tabellen 5.2 und 5.3).

In Tabelle 5.6 sind die Energietransfereffizienzen ϵ einer Auswahl von Er^{3+} , Yb^{3+} -dotierten Materialien angegeben. Die Energietransfereffizienzen hängen nicht nur von der Wechselwirkung zwischen den Yb^{3+} - und Er^{3+} -Ionen, sondern auch von den Lebensdauern der Multipletts und den verwendeten Dotierungskonzentrationen ab. Bei einer sehr geringen Yb^{3+} - und einer hohen Er^{3+} -Konzentration ist die Wahrscheinlichkeit des Transfers der Energie eines angeregten Yb^{3+} -Ions zu einem Er^{3+} -Ion größer als im Fall einer geringen Er^{3+} -Konzentration. Für vergleichbare Konzentrationen sind die Energietransfereffizienzen von Er^{3+} , Yb^{3+} in Sc_2O_3 und Y_2O_3 jedoch deutlich kleiner als in den anderen in Tabelle 5.6 angegebenen Wirtsmaterialien. Der Grund dafür ist unter anderem die im Vergleich zu anderen Materialien [Tol07] relativ lange Lebensdauer des Er^{3+} - $^4I_{11/2}$ -Multipletts, die den Rücktransfer zu den Yb^{3+} -Ionen begünstigt.

5 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ -Energietransfer

Eine Aussage über die Wechselwirkung zwischen Yb^{3+} - und Er^{3+} -Ionen ist durch den Energietransferparameter k_{ye} möglich. Dieser Parameter berücksichtigt die Lebensdauern der Multipletts und die Dotierungskonzentrationen nicht und gibt die reine Kopplung zwischen den Ionen an. Aus k_{ye} kann für gegebene Dotierungskonzentrationen durch Gleichung (5.4) die Transfereffizienz ϵ berechnet werden. Durch den Energietransferparameter kann weiterhin mittels Ratengleichungen die Dynamik eines über den Energietransfer $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ gepumpten Lasers beschrieben werden. In Tabelle 5.7 sind die Energietransferparameter zwischen Yb^{3+} und Er^{3+} in einigen Materialien angegeben. Auch in diesem Vergleich zeigt sich, dass der Energietransfer in Sc_2O_3 und Y_2O_3 deutlich geringer als in anderen aus der Literatur bekannten Lasermaterialien ist. Ein möglicher Grund für diesen Effekt könnte ein in Gläsern auftretendes Clustering der Dotierionen sein, welches in diesen für einen effizienteren Energietransfer sorgt.

Wirtsmaterial	$N_{\text{Er}}[10^{20}\text{cm}^{-3}]$	$N_{\text{Yb}}[10^{20}\text{cm}^{-3}]$	ϵ	Quelle
Sc_2O_3	0,34 - 3,35	1,34 - 33,5	0,138 - 0,634	
Y_2O_3	0,27 - 2,69	1,35 - 26,9	0,040 - 0,128	
$\text{KY}(\text{WO}_4)_2$	0,63	3,15	0,45	[Kul98]
YVO_4	0,86	3,7	0,56	[Tol07]
GdVO_4	2,96	27,5	0,67	[Zhu06]
$\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$	0,69	6,9	0,98	[Leb00]

Tabelle 5.6: Vergleich der Transfereffizienzen ϵ in verschiedenen Wirtsmaterialien.

Wirtsmaterial	$k_{ye} [10^{-18} \text{cm}^3/\text{s}]$	Quelle
Sc_2O_3	10,4	
Y_2O_3	15,1	
Kigre QX/Er Glas	7100	[Tan98]
Fluorid-Phosphatglas	≈ 100	[Phi02]

Tabelle 5.7: Vergleich der Energietransferparameter k_{ye} in verschiedenen Wirtsmaterialien.

Die Anregung der Er^{3+} -Ionen durch resonanten Energietransfer von angeregten Yb^{3+} -Ionen erscheint aufgrund der geringen Energietransfereffizienz als keine geeignete Methode zur Realisierung eines $\text{Er}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ - oder $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Lasers einer Emissionswellenlänge um $1,55 \mu\text{m}$ mit gutem Wirkungsgrad. Auch durch eine direkte Anregung des $\text{Er}^{3+} - {}^4I_{11/2}$ -Multipletts kann aufgrund der ESA-Verluste auf der Pumpwellenlänge um 975nm kein effizienter Laserbetrieb um $1,55 \mu\text{m}$ erzielt werden. Erbiumdotiertes Sc_2O_3 ist jedoch ein vielversprechendes Lasermaterial für die direkte Anregung des ${}^4I_{13/2}$ -Multipletts [Fec08].

6 Verstärkungs- und Lasereperimente in optisch aktiven Wellenleitern

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wellenleitern handelt es sich um dielektrische Rippenwellenleiter, einer Spezialform von Kanalwellenleitern, die durch Argon-Ionenätzen in planare PLD-Schichten strukturiert wurden. Dieses Kapitel liefert zunächst einige theoretische Grundlagen der Lichtführung in Wellenleitern. Es folgt eine Beschreibung der an Er^{3+} , Yb^{3+} - und Yb^{3+} -dotierten Wellenleitern durchgeführten Verstärkungsmessungen sowie erste Yb^{3+} -Wellenleiterlasereperimente in kristallinen Sesquioxiden.

6.1 Theorie der Wellenleitung

6.1.1 Planare Wellenleiter

Die einfachste Form eines optischen Wellenleiters ist eine dünne, für die Wellenlänge des geführten Lichtes transparente Schicht, die von Material mit geringerem Brechungsindex umgeben ist. Die Lichtausbreitung in der Schichtebene kann in zwei Dimensionen erfolgen. Für eine korrekte Beschreibung der Lichtführung in einem solchen planaren Wellenleiter durch Totalreflexion an den Grenzflächen des wellenleitenden Bereiches zum umgebenden Material reicht ein einfaches strahlenoptisches Modell nicht in jedem Fall aus. Die Führung einer diskreten Anzahl von Moden, oder die Tatsache, dass das Licht nicht nur in der wellenleitenden Schicht, sondern teilweise auch in begrenzenden Bereichen geführt wird, kann nur mit einer wellenoptischen Beschreibung des Lichtes erklärt werden. In diesem Abschnitt soll deshalb ein wellenoptisches Modell der Lichtführung in einem planaren Fünfschichtwellenleiter vorgestellt werden (Abbildung 6.1).

Die Wellenleitung findet in der Schicht mit Brechungsindex n_3 statt. Die Schicht befindet sich auf einem Substrat mit Brechungsindex n_4 und ist mit einer Deckschicht mit dem Brechungsindex n_2 bedeckt. Um Wellenleitung in der Schicht zu ermöglichen, muss $n_3 > n_2$ und $n_3 > n_4$ gelten. Über der Deckschicht und unter dem Substrat befindet sich Luft mit dem Brechungsindex $n_1 = n_5 \approx 1$.

6 Verstärkungs- und Laserexperimente in optisch aktiven Wellenleitern

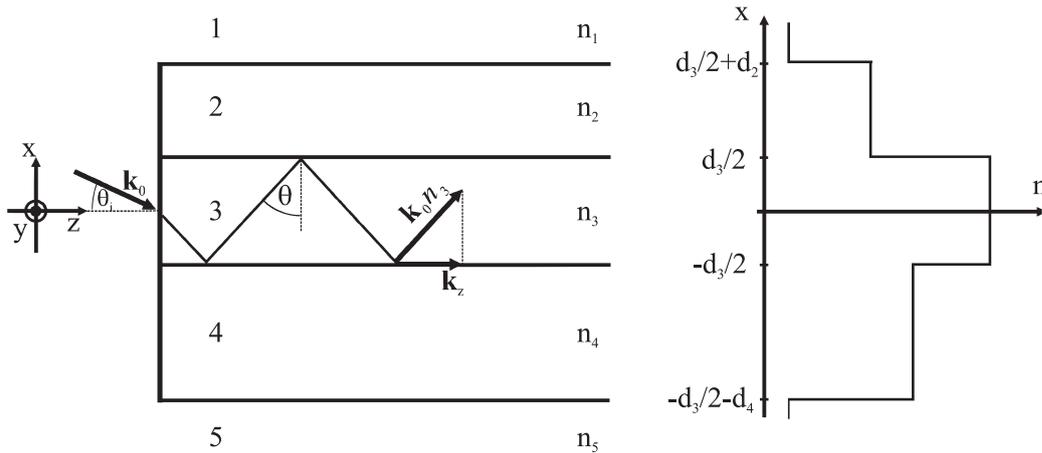


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung eines planaren Fünfschichtwellenleiters [Bur02].

Zur Beschreibung der Lichtausbreitung innerhalb des Wellenleiters werden die Wechselwirkungen zwischen elektrischem und magnetischem Feld durch die Maxwellgleichungen beschrieben:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{el} \quad (6.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (6.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D} + \mathbf{j} \quad (6.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} \quad (6.4)$$

Die elektrische Ladungsdichte ρ_{el} und Stromdichte \mathbf{j} verschwinden im dielektrischen Material. Unter der Annahme, dass das Material isotrop und nicht magnetisierbar ist, kann der Tensor der elektrischen Suszeptibilität durch eine skalare Größe ausgedrückt werden. Es ergibt sich aus den Gleichungen (6.1) bis (6.4) die Wellengleichung für das elektrische Feld:

$$\Delta \mathbf{E} = \left(\frac{n}{c}\right)^2 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}. \quad (6.5)$$

Die Lösung dieser Gleichung für eine in z -Richtung propagierende Welle lässt sich schreiben als

$$\mathbf{E}(x, y, z, t) = \mathbf{E}(x, y) e^{i(\omega t - k_z z)}. \quad (6.6)$$

Für das magnetische Feld lässt sich aus den Maxwellgleichungen ebenso eine Wellengleichung herleiten, deren allgemeine Lösung für eine in z -Richtung propagierende Welle

$$\mathbf{H}(x, y, z, t) = \mathbf{H}(x, y) e^{i(\omega t - k_z z)} \quad (6.7)$$

lautet. Dabei gilt folgende Beziehung zwischen Kreisfrequenz ω und Vakuumwellenlänge λ : $\omega = 2\pi c/\lambda$. Es werden in der folgenden Diskussion nur Moden in transversal elektrischer (TE) Polarisation betrachtet. Bei diesen ist das elektrische Feld parallel zur y -Achse polarisiert. Transversal magnetische (TM) Moden, deren magnetisches Feld parallel zur y -Achse ausgerichtet ist, lassen sich mit einer analogen Rechnung herleiten.

Für die weitere Beschreibung wird der effektive Brechungsindex n_{eff} eingeführt:

$$n_{eff} := n_3 \sin(\theta) = \frac{k_z}{k_0}. \quad (6.8)$$

$k_0 = |\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda$ ist der Wellenvektor im Vakuum, $k_z = k_0 n_3 \sin(\theta)$ die z -Komponente des Wellenvektors im Wellenleiter und θ der Propagationswinkel der Mode. Da sich das transversale Modenprofil entlang der Propagationsrichtung der Mode nicht ändert und die relative Phasenänderung des elektromagnetischen Feldes daher entlang der z -Achse in allen fünf Schichten identisch sein muss, hat k_z in jeder Schicht den gleichen Wert. Für die x -Komponente des Wellenvektors in der wellenleitenden Schicht 3 gilt:

$$k_x = k_0 n_3 \cos(\theta) = k_0 \sqrt{n_3^2 - n_{eff}^2}. \quad (6.9)$$

Um Wellenleitung ausschließlich in der Schicht mit dem Brechungsindex n_3 zu ermöglichen, muss die x -Komponente der Wellenvektoren in allen übrigen Bereichen imaginär werden, entsprechend einem exponentiell abfallenden Verhalten des elektromagnetischen Feldes. Aus dieser Bedingung lässt sich der minimale Propagationswinkel θ_c herleiten, bei dem Wellenleitung möglich ist:

$$\sin(\theta_c) = \frac{\max(n_1, n_2, n_4, n_5)}{n_3}. \quad (6.10)$$

Die Propagationskonstanten in den Bereichen 1,2,4 und 5 werden als Imaginärteil der x -Komponenten der entsprechenden Wellenvektoren definiert:

$$\alpha_j = k_0 \sqrt{n_{eff}^2 - n_j^2}, \quad j \in \{1, 2, 4, 5\}. \quad (6.11)$$

Damit ergibt sich in den fünf Bereichen der von der z - und t -Abhängigkeit separierte Teil (Gleichung (6.6)) der Lösung der Wellengleichung:

$$E(x, y) = \left\{ \begin{array}{l} E_1 \exp(-\alpha_1 x) \\ E_2 \exp(-\alpha_2 x) + E_2' \exp(\alpha_2 x) \\ E_3 \cos(k_x x + \Psi) \\ E_4 \exp(\alpha_4 x) + E_4' \exp(-\alpha_4 x) \\ E_5 \exp(\alpha_5 x) \end{array} \right\} \text{ für } \left\{ \begin{array}{l} d_3/2 + d_2 \leq x \\ d_3/2 \leq x \leq d_3/2 + d_2 \\ -d_3/2 \leq x \leq d_3/2 \\ -(d_3/2 + d_4) \leq x \leq -d_3/2 \\ x \leq -(d_3/2 + d_4) \end{array} \right. \quad (6.12)$$

6 Verstärkungs- und Laserexperimente in optisch aktiven Wellenleitern

Die Amplituden E_j bzw. E'_j und die Phase Ψ können aufgrund der Stetigkeitsbedingungen der Felder $E(x, y)$ und der Ableitungen $\partial E(x, y)/\partial x$ an den Grenzflächen zwischen den Schichten berechnet werden. Man erhält damit die Bedingung für die Modenführung:

$$p\pi = k_x d_3 - \arctan\left(\frac{\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2^2 \tanh(\alpha_2 d_2)}{k_x(\alpha_2 + \alpha_1 \tanh(\alpha_2 d_2))}\right) - \arctan\left(\frac{\alpha_4 \alpha_5 + \alpha_4^2 \tanh(\alpha_4 d_4)}{k_x(\alpha_4 + \alpha_5 \tanh(\alpha_4 d_4))}\right). \quad (6.13)$$

Die ganze Zahl p ist dabei der Index der Mode. Die Dicke $d_4 = 0,5$ mm des Substrates der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Wellenleiter übersteigt die Wellenlänge des geführten Lichtes im nahen Infrarotbereich um Größenordnungen. Das Substrat kann deshalb als unendlich dick approximiert werden. Damit gilt $\tanh(\alpha_4 d_4) \approx 1$ und aus Gleichung (6.13) folgt die Bedingung für die Modenführung in einem Vierschichtwellenleiter:

$$p\pi = k_x d_3 - \arctan\left(\frac{\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2^2 \tanh(\alpha_2 d_2)}{k_x(\alpha_2 + \alpha_1 \tanh(\alpha_2 d_2))}\right) - \arctan\left(\frac{\alpha_4}{k_x}\right). \quad (6.14)$$

Gleichung (6.13) bzw. (6.14) kann numerisch gelöst werden und ergibt bei gegebenen Wellenleiterdimensionen und Brechungsindizes die Anzahl der möglichen geführten Moden und die zu jeder Mode gehörenden Propagationskonstanten α_j sowie k_x .

6.1.2 Kanalwellenleiter

Im Gegensatz zu planaren Wellenleitern erfolgt in Kanalwellenleitern die Lichtausbreitung nicht in zwei Dimensionen, sondern entlang eines Kanals und ist deshalb auf eine Dimension begrenzt. Die Lichtausbreitung in einer Dimension ermöglicht bei gleicher eingestrahelter Leistung höhere Lichtintensitäten als in einem planaren Wellenleiter und ist für Bauteile der integrierten Optik durch die kompakte Lichtführung besonders gut geeignet. Um eine eindimensionale Führung des Lichtes zu ermöglichen, muss der Wellenleiter eine Struktur endlicher Breite besitzen, durch die ein effektiver Brechungsindexunterschied zwischen Kanal und umgebendem Bereich entsteht. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kanalwellenleiter handelt es sich um sogenannte Rippenwellenleiter

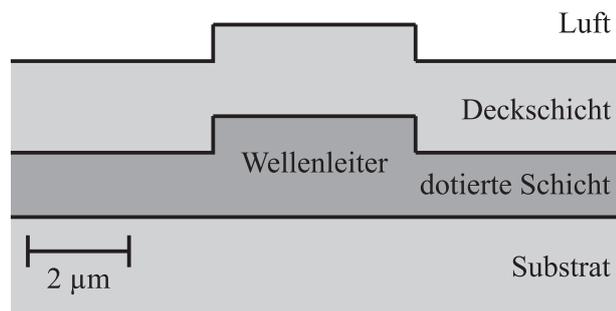


Abbildung 6.2: Transversales Profil des $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiters R94.

[Oka00]. Bei der Strukturierung wurde der Bereich zwischen den Kanälen nicht komplett entfernt, so dass zusätzlich zum Kanalwellenleiter ein planarer Teil verbleibt (Abbildung 6.2). Mittels Argon-Ionenätzen wurden im MESA+ Institute for Nanotechnology der Universität Twente, Niederlande, planare mittels PLD hergestellte Schichten strukturiert [Bra07]. Die Wellenleiter wurden mit einer Deckschicht aus amorphem Al_2O_3 versehen, um die Wellenleiterverluste zu reduzieren und das Polieren der Endflächen zu erleichtern.

Aufgrund der komplizierteren Geometrie, verglichen mit einem planaren Wellenleiter, ist die elektromagnetische Feldverteilung im Allgemeinen nicht analytisch berechenbar. Mit der Methode der effektiven Indizes lässt sich die Feldverteilung mit einem Ansatz lösen, in dem das elektromagnetische Feld in ein Produkt aus x - und y -Komponente zerfällt [Tam75]. Diese Näherung ist jedoch nicht für alle Wellenleitergeometrien zulässig und schränkt die Genauigkeit der Lösungen ein. In vielen Fällen ist eine numerische Rechnung die einzige Möglichkeit, die geführten Wellenleitermoden zu berechnen. Mit der Methode der finiten Elemente ist eine Computersimulation der Feldverteilung möglich [Oka00]. Abbildung 6.3 zeigt eine Simulation der Grundmode der Wellenlänge 976,8 nm in einem Wellenleiterkanal der Schicht R94. Der Wellenleiterkanal hatte eine Breite von $4\ \mu\text{m}$ bei einer Schichtdicke von $2\ \mu\text{m}$ und einer Ätztiefe von $725\ \text{nm}$ (siehe auch Abbildung 6.2). Für die Abmessungen und Herstellungsparameter des Wellenleiters sei auf Kapitel 3 und Abschnitt 6.4 verwiesen. Die Berechnung wurde mit dem Programm FieldDesigner der Firma PhoeniX BV durchgeführt. Für weitere Details diese Simulationen betreffend sei auf [Hei09, Kah09b] verwiesen.

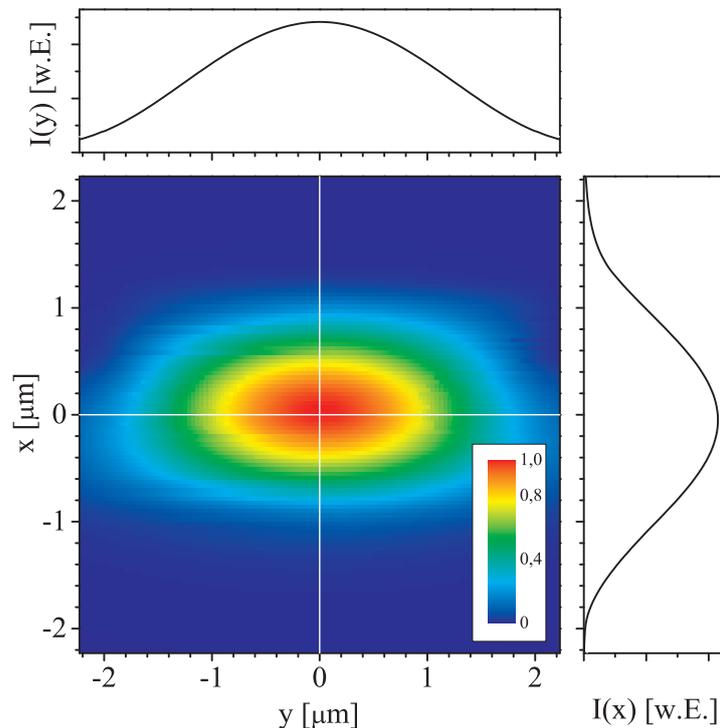


Abbildung 6.3: Simulation des transversalen Intensitätsprofils der geführten Grundmode einer Wellenlänge von 976,8 nm in einem Wellenleiterkanal der $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht R94. Die Intensität ist in willkürlichen Einheiten angegeben.

6.2 Verstärkung in optisch aktiven Wellenleitern

Mit optisch aktiven Ionen dotierte Kanalwellenleiter bieten die Möglichkeit, geführtes Licht durch stimulierte Emission zu verstärken. Die Pumpstrahlung zur Erzeugung der dafür notwendigen Inversion wird dabei genau wie die Strahlung der Signalwellenlänge über eine Endfläche in den Wellenleiterkanal eingekoppelt und in diesem geführt. Durch die Wellenleitung von Signal- und Pumpstrahlung besteht ein nahezu perfekter Überlapp zwischen Signalmode und Pumplicht, wodurch eine optimale Ausnutzung der Pumpleistung erreicht wird.

In Singlemode-Wellenleitern, deren transversale Dimension in der Größenordnung der Wellenlänge des geführten Lichtes liegt, wird aufgrund der geringen Querschnittsfläche die Sättigungsintensität je nach Lebensdauer und Absorptionswirkungsquerschnitt des aktiven Ions schon bei Intensitäten von unter einem Milliwatt erreicht. Es ist somit möglich, mit sehr geringen Pumpleistungen eine hohe Inversion und damit eine hohe Verstärkung kleiner Signale zu erreichen.

Durch die hohe Verstärkung und kompakte Bauform finden optisch aktive Wellenleiter Anwendung in der integrierten Optik, unter anderem als Verstärker oder Laser.

6.3 Er³⁺ als aktives Ion

Aufgrund eines Dämpfungsminimums von Glasfasern im Wellenlängenbereich um 1,55 μm spielen Verstärker und Laser mit Erbiumdotierung in der optischen Nachrichtenübertragung eine entscheidende Rolle. Dabei bestehen mehrere Möglichkeiten zur Anregung der Er³⁺-Ionen. Das Ausgangsmultiplett der stimulierten Emission (⁴I_{13/2}) kann beispielsweise direkt angeregt werden. Bei geringer Er³⁺-Dotierungskonzentration ist eine weitere Möglichkeit zur effizienten Absorption des Pumplichtes die Kodotierung des Wirtsmaterials mit Yb³⁺. Die Absorption des Pumplichtes durch die Yb³⁺-Ionen und der Energietransfer zu den Er³⁺-Ionen wurde im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 5 beschrieben. Die oben genannten Möglichkeiten der Anregung der Er³⁺-Ionen wurden in einem Er³⁺(0,6%), Yb³⁺(1%):(Gd,Lu)₂O₃-Kanalwellenleiter in dieser Arbeit untersucht und verglichen.

Bei der direkten Anregung des Er³⁺-⁴I_{13/2}-Multipletts mit Pumpstrahlung der Wellenlänge $\lambda_P = 1480 \text{ nm}$ spielen die Energieniveaus der Yb³⁺-Ionen keine Rolle. Bei Vernachlässigung von Upconversionprozessen sind nur Übergänge zwischen dem ⁴I_{13/2}- und dem ⁴I_{15/2}-Multiplett der Er³⁺-Ionen möglich. Die Ratengleichung lautet in diesem Fall:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{4I_{13/2}}}{dt} = & \frac{I_P}{h\nu_P} \left(\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_P) N_{4I_{15/2}} - \sigma_{em}^{Er}(\lambda_P) N_{4I_{13/2}} \right) \\ & + \frac{I_S}{h\nu_S} \left(\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_S) N_{4I_{15/2}} - \sigma_{em}^{Er}(\lambda_S) N_{4I_{13/2}} \right) - \frac{N_{4I_{13/2}}}{\tau_{4I_{13/2}}}. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Für die Besetzungen der Niveaus und der Wirkungsquerschnitte wurden die in Kapitel 5 eingeführten Bezeichnungen verwendet. Im cw-Betrieb verschwindet die zeitliche Ableitung. Aufgrund der in den Experimenten verwendeten hohen Pumpintensitäten I_P von typischerweise

10⁶ W/cm² wurden zur Berechnung der Besetzungsverhältnisse alle Terme, die I_P nicht enthalten, vernachlässigt. Die Signalintensität I_S betrug typischerweise 10⁴ W/cm². Im cw-Betrieb erhält man als Bedingung für die Besetzungen der Multipletts:

$$\frac{I_P}{h\nu_P} \left(\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_P) N_{4I_{15/2}} - \sigma_{em}^{Er}(\lambda_P) N_{4I_{13/2}} \right) = 0. \quad (6.16)$$

Bei den verwendeten Intensitäten bleicht der Wellenleiterkanal auf der Pumpwellenlänge $\lambda_P = 1480$ nm aus; er wird dort transparent. Mit der Voraussetzung, dass nur die Multipletts $4I_{13/2}$ und $4I_{15/2}$ besetzt sind, erhält man aus Gleichung (6.16) für das Besetzungsverhältnis $\beta = N_{4I_{13/2}}/N_{Er}$:

$$\beta = \frac{\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_P)}{\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_P) + \sigma_{em}^{Er}(\lambda_P)}. \quad (6.17)$$

Dadurch wird mit den Werten der Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte von Er³⁺:(Gd,Lu)₂O₃ aus Abbildung 4.13 ein Besetzungsverhältnis von $\beta = 0,76$ erreicht. Durch den Wellenleiterkanal propagierendes Licht der Signalwellenlänge λ_S kann durch stimulierte Emission verstärkt werden. Nach Gleichung (2.9) gilt für die Intensität $I_S(x)$ des Lichtes der Signalwellenlänge am Ort x innerhalb des Kanalwellenleiters:

$$\frac{dI_S(x)}{dx} = I_S(x) \left(\sigma_{em}^{Er}(\lambda_S) N_{4I_{13/2}} - \sigma_{abs}^{Er}(\lambda_S) N_{4I_{15/2}} - \alpha \right). \quad (6.18)$$

Voraussetzung hierfür ist, dass ein Großteil des Signallichtes in dotierten Bereichen geführt wird. Für in dieser Arbeit verwendete Wellenleiter wurde diese Annahme mit dem Simulationsprogramm FieldDesigner der Firma PhoeniX BV verifiziert. Durch den Verlustkoeffizienten α werden die Wellenleiterverluste durch Streuung charakterisiert. Gleichung (6.18) hat bei homogener Anregungsdichte die folgende Lösung:

$$I_S(x) = I_S(0) e^{\sigma_{gain}(\lambda_S) I_P N_{Er} x - \alpha x}. \quad (6.19)$$

Der in dieser Gleichung enthaltene effektive Verstärkungswirkungsquerschnitt $\sigma_{gain}(\lambda) I_P$ bei einer Pumpintensität I_P ist eine Funktion des Besetzungsverhältnisses der Multipletts sowie der Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte:

$$\sigma_{gain}(\lambda_S) I_P = \frac{N_{4I_{13/2}}}{N_{Er}} \sigma_{em}^{Er}(\lambda_S) - \frac{N_{4I_{15/2}}}{N_{Er}} \sigma_{abs}^{Er}(\lambda_S) = \beta \sigma_{em}^{Er}(\lambda_S) - (1 - \beta) \sigma_{abs}^{Er}(\lambda_S). \quad (6.20)$$

Aus gemessenen Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitten kann mit den Gleichungen (6.17), (6.19) und (6.20) die Verstärkung des Signallichtes berechnet werden.

Zur Untersuchung der Verstärkungseigenschaften von Er³⁺:(Gd,Lu)₂O₃ wurde eine gitterangepasste Er³⁺(0,6%), Yb³⁺(1%):(Gd,Lu)₂O₃-Schicht (R93) mittels PLD (Kapitel 3) auf einem Y₂O₃-Substrat deponiert. Die Er³⁺-Konzentration war etwas höher als im Er³⁺(0,23%),

6 Verstärkungs- und Laserexperimente in optisch aktiven Wellenleitern

$\text{Yb}^{3+}(0,4\%):\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Kristall, der in Kapitel 5 untersucht wurde, da zur Kompensation der erwarteten hohen Wellenleiterverluste eine höhere Verstärkung nötig ist. Die Yb^{3+} -Konzentration wurden anhand der Energietransfermessungen (Kapitel 5) gewählt, um bei ausreichender Pumpabsorption eine möglichst große Transfereffizienz zu erreichen. Die Schichtdicke betrug 2200 nm. Nach der Herstellung wurde die Schicht durch Argon-Ionenätzen [Bra07] strukturiert, so dass 2 - 5 μm breite Kanäle entstanden. Die Ätztiefe betrug ca. 730 nm. Nach dem Ätzprozess wurde die Schicht mit einer ca. 1800 nm dicken amorphen Al_2O_3 -Schicht bedeckt. Um eine Ein- und Auskopplung der Strahlung zu ermöglichen, wurden die Endflächen der Schicht poliert [Kah09b]. Nach dem Poliervorgang hatten die Kanäle eine Länge von 7 mm. Durch den Brechungsindexunterschied zwischen Schicht- und Substratmaterial von 0,041 bei einer Signalwellenlänge von 1535 nm ergibt sich eine Numerische Apertur (NA) von 0,40. Die Brechungsindizes für $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ wurden aus den in [Kah09b] angegebenen Cauchyparametern berechnet, welche aus an der Universität Twente gemessenen Brechungsindizes für $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ bestimmt worden sind. Der Brechungsindex von Y_2O_3 wurde mit den Sellmeierparametern aus [Bär04] berechnet.

Der experimentelle Aufbau zu Verstärkungsmessungen an Er^{3+} -Ionen unter der direkten Anregung des $^4\text{I}_{13/2}$ -Multipletts mit Licht der Wellenlänge $\lambda_p = 1480\text{ nm}$ ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Anregung erfolgte mit einer fasergekoppelten Laserdiode vom Typ 340250-DR0300 der Firma JDSU. Als Signalquelle diente ein über den Wellenlängenbereich 1516 nm bis 1583 nm durchstimmbarer fasergekoppelter Diodenlaser (Lion TEC 520 der Firma Sacher). Signal- und Pumplicht wurden zusammen in eine Singlemodefaser eingekoppelt. Das aus dieser Faser austretende Licht wurde kollimiert und mit einem Objektiv mit einer NA von 0,35 in einen Kanal des Wellenleiters eingekoppelt. Das auf der anderen Seite des Kanals ausgekoppelte Licht wurde mit einem zweiten Objektiv mit einer NA von 0,70 auf den Eintrittsspalt eines Monochromators fokussiert. Das nicht absorbierte Pumplicht wurde durch einen dichroitischen Spiegel herausgefiltert. Es wurde eine Photodiode und die Lock-In-Technik verwendet, um die Signalintensität hinter dem Monochromator zu ermitteln. Dazu wurde die Intensität der Signalquelle durch eine Wechselspannung moduliert. Eine direkte Messung der Verstärkung durch einen Vergleich der Signalleistung vor dem Einkoppelobjektiv und hinter dem Auskoppelobjektiv war nicht möglich, da die Einkoppeleffizienz unbekannt war.

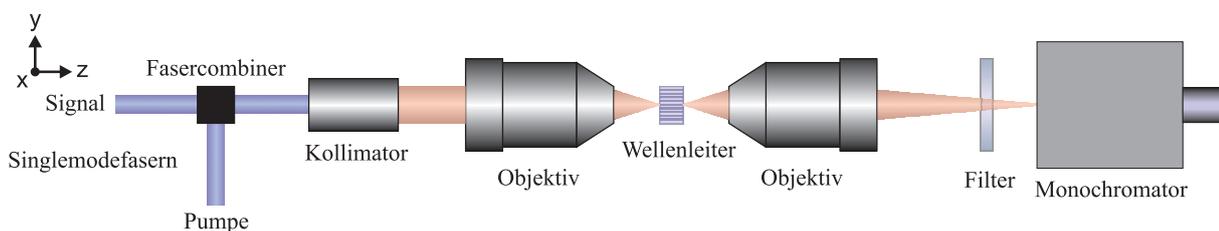


Abbildung 6.4: Experimenteller Aufbau für die durchgeführten Verstärkungsexperimente unter direkter Anregung des Er^{3+} - $^4\text{I}_{13/2}$ -Multipletts.

Um die Verstärkung zu bestimmen wurde das aus dem Wellenleiterkanal ausgekoppelte Signal sowohl im gepumpten als auch im ungepumpten Fall gemessen und die Verstärkung durch die relative Änderung des ausgekoppelten Signals ermittelt. Die Wellenleiterverluste fallen dabei nach Gleichung (6.19) heraus. Weiterhin spielt die Grundzustandsabsorption des Signals

im ungepumpten Fall keine Rolle, da bei den verwendeten mittleren Signalleistungen I_S von mindestens $100 \mu\text{W}$ der Übergang ${}^4I_{13/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$ ausbleicht. Damit gilt für die messbare Verstärkung $G(\lambda_S)$ in einem Wellenleiterkanal der Länge L :

$$G(\lambda_S) := \frac{I_S(L)_{I_P}}{I_S(L)_{I_P=0}} - 1 = \exp(\sigma_{\text{gain}}(\lambda_S) I_P N_{Er} L) - 1. \quad (6.21)$$

Abbildung 6.5 (a) zeigt die gemessene und die theoretische Verstärkung $G(\lambda_S)$ unter Anregung des ${}^4I_{13/2}$ -Multipletts nach Gleichung (6.21). Die theoretische Verstärkung basiert auf den gemessenen Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitten von $Er^{3+}:(Gd,Lu)_2O_3$ (Abbildung 4.13). Dabei ist der Anteil des Signallichtes, der in undotierten Bereichen geführt wurde, ein freier Parameter, der variiert wurde, um die theoretische Verstärkungskurve den Messdaten anzupassen. Die gemessene Verstärkung stimmt mit dem theoretischen Verstärkungsspektrum gut überein. Die Pumpleistung betrug 100 mW . Die Signalleistung variierte je nach Wellenlänge, betrug jedoch in jedem Fall mehr als $100 \mu\text{W}$, genug um den Wellenleiterkanal bei Abwesenheit des Pumplichtes auf der Signalwellenlänge auszubleichen. Die gemessene Verstärkung unterscheidet sich von der tatsächlichen Nettoverstärkung durch die Streuverluste im Wellenleiter. Es wurde mit der in [Kah05] beschriebenen Methode zur Bestimmung der Wellenleiterverluste bei einer Wellenlänge von 800 nm ein Verlustkoeffizient von $1,4 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 6,1 \text{ dB/cm}$ im planaren Teil des Wellenleiters bestimmt. Für einen Kanalwellenleiter der Schicht R93 der Länge 7 mm entsprechen diese Verluste einer Reduktion einer eingekoppelten Signalintensität der Wellenlänge 800 nm auf 38% ($-4,3 \text{ dB}$). Für Streuzentren, die wesentlich kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sind, kann von Rayleighstreuung ausgegangen werden. Die Stärke dieser Streuung ist proportional zu λ^{-4} . Unter der Annahme von Rayleighstreuung würden sich für den untersuchten Wellenleiterkanal bei einer Wellenlänge von 1535 nm Verluste von $0,3 \text{ dB}$ ergeben. Die gemessene Signalverstärkung bei einer Signalwellenlänge von 1535 nm (Abbildung 6.5 (a)) betrug $4,2 \text{ dB}$. Von Nettoverstärkung kann ausgegangen werden, falls die Streuung im Wellenleiter proportional zu λ^{-4} ist und die Verluste im Kanalwellenleiter sich von denen im planaren Teil nicht deutlich unterscheiden.

Bei der zweiten verwendeten Anregungsmethode wurde eine Pumpwellenlänge von $977,1 \text{ nm}$ verwendet. Diese Wellenlänge ist resonant für Grundzustandsabsorption sowohl von Er^{3+} in das ${}^4I_{11/2}$ -Multiplett, als auch von Yb^{3+} in das ${}^2F_{5/2}$ -Multiplett. Die Yb^{3+} -Ionen besitzen in den Sesquioxiden bei dieser Wellenlänge jedoch einen ungefähr zehnfach höheren Absorptionswirkungsquerschnitt [Pet98, Pet01]. Da das ${}^4I_{11/2}$ - und das ${}^2F_{5/2}$ -Multiplett einen energetischen Überlapp haben, ist resonanter Energietransfer zwischen den Yb^{3+} - und Er^{3+} -Ionen möglich. Die Ionen im Er^{3+} - ${}^4I_{11/2}$ -Multiplett zerfallen mit einem Verzweigungsverhältnis η in das ${}^4I_{13/2}$ -Multiplett, welches das obere Multiplett für die Verstärkung des Lichtes um $1,55 \mu\text{m}$ darstellt. Untersuchungen zum Energietransfer sind in Kapitel 5 zu finden.

6 Verstärkungs- und Laserexperimente in optisch aktiven Wellenleitern

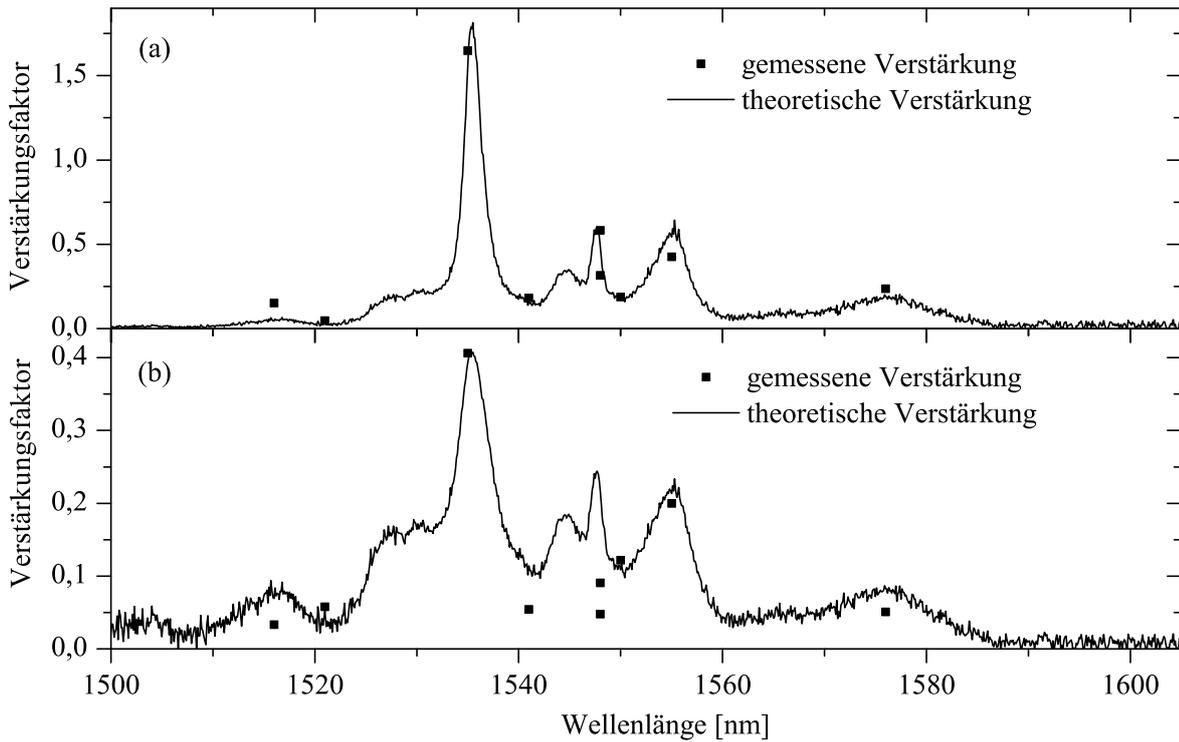


Abbildung 6.5: Gemessene und theoretische Verstärkung basierend auf dem Übergang ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ in einem $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ -Kanalwellenleiter der Schicht R93 bei der Anregung (a) des ${}^4I_{13/2}$ -Multipletts und (b) des ${}^4I_{11/2}$ -Multipletts.

Die Besetzungsdynamik wird nach Gleichungssystem (5.1) durch folgendes System von Rategleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{2F_{5/2}}}{dt} = & \frac{I_P}{h\nu_P} \left(\sigma_{abs}^{Yb}(\lambda_P) N_{2F_{7/2}} - \sigma_{em}^{Yb}(\lambda_P) N_{2F_{5/2}} \right) \\ & - \frac{N_{2F_{5/2}}}{\tau_{2F_{5/2}}} - k_{ye} N_{2F_{5/2}} N_{4I_{15/2}} + k_{ey} N_{4I_{11/2}} N_{2F_{7/2}}, \end{aligned} \quad (6.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{4I_{11/2}}}{dt} = & \frac{I_P}{h\nu_P} \left(\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_P) N_{4I_{15/2}} - \sigma_{em}^{Er}(\lambda_P) N_{4I_{11/2}} \right) \\ & - \frac{N_{4I_{11/2}}}{\tau_{4I_{11/2}}} + k_{ye} N_{2F_{5/2}} N_{4I_{15/2}} - k_{ey} N_{4I_{11/2}} N_{2F_{7/2}}, \end{aligned} \quad (6.23)$$

$$\frac{dN_{4I_{13/2}}}{dt} = \frac{I_S}{h\nu_S} \left(\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_S) N_{4I_{15/2}} - \sigma_{em}^{Er}(\lambda_S) N_{4I_{13/2}} \right) + \frac{\eta N_{4I_{11/2}}}{\tau_{4I_{11/2}}} - \frac{N_{4I_{13/2}}}{\tau_{4I_{13/2}}}. \quad (6.24)$$

Durch die hohe Intensität des Pumplichtes im Wellenleiterkanal kommt es auch hier zu einem Ausbleichen auf der Pumpwellenlänge sowohl der Yb^{3+} - als auch der Er^{3+} -Ionen. Trotz des geringen Absorptionswirkungsquerschnittes der Er^{3+} -Ionen auf der Pumpwellenlänge ist die

im Experiment erreichte Pumpintensität I_P von mindestens $1,5 \times 10^6$ W/cm² so groß, dass die Absorptionsrate $(I_P/h\nu_P)\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_P)N_{4I_{15/2}}$ des Pumplichtes in Gleichung (6.23) durch die Er³⁺-Ionen ungefähr eine Größenordnung größer als die Rate $k_{ye}N_{2F_{5/2}}N_{4I_{15/2}}$ des Energietransfers von den Yb³⁺- zu den Er³⁺-Ionen ist. Da für Er³⁺, Yb³⁺:(Gd,Lu)₂O₃ keine Transferparameter bekannt sind, wurde für diese Abschätzung der in Kapitel 5 für Er³⁺, Yb³⁺:Y₂O₃ bestimmte Wert von k_{ye} verwendet. Da der Energietransfer vernachlässigbar klein gegenüber der direkten Absorption des Pumplichtes durch die Er³⁺-Ionen ist, kann bei den verwendeten Dotierungen und Pumpintensitäten der Einfluss des Ytterbiums im Wellenleiterkanal komplett vernachlässigt werden. Die Situation im Wellenleiterkanal unterscheidet sich damit von der in einem Volumenkristall, in dem aufgrund der fehlenden Wellenleitung bei vergleichbaren Pumpleistungen keine so hohen Intensitäten über die komplette Kristalllänge erreicht werden können. Als Randbedingung für die Bestimmung der Besetzungen der Er³⁺-Multipletts im Wellenleiterkanal kann das Ausbleichen des Übergangs auf der Pumpwellenlänge verwendet werden ($\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_P)N_{4I_{15/2}} = \sigma_{em}^{Er}(\lambda_P)N_{4I_{11/2}}$). Damit werden im cw-Betrieb die Gleichungen (6.23) und (6.24) zu:

$$\begin{aligned} 0 &= \sigma_{abs}^{Er}(\lambda_P)N_{4I_{15/2}} - \sigma_{em}^{Er}(\lambda_P)N_{4I_{11/2}}, \\ 0 &= \frac{I_S}{h\nu_S} \left(\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_S)N_{4I_{15/2}} - \sigma_{em}^{Er}(\lambda_S)N_{4I_{13/2}} \right) + \frac{\eta N_{4I_{11/2}}}{\tau_{4I_{11/2}}} - \frac{N_{4I_{13/2}}}{\tau_{4I_{13/2}}}. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Unter der Annahme, dass nur die untersten drei Multipletts der Er³⁺-Ionen besetzt sind, gilt $N_{4I_{11/2}} + N_{4I_{13/2}} + N_{4I_{15/2}} = N_{Er}$; damit erhält man für die Besetzung des ⁴I_{13/2}-Multipletts:

$$\begin{aligned} N_{4I_{13/2}} &= N_{Er}\tau_{4I_{13/2}} \left(\sigma_{em}^{Er}(\lambda_P)I_S\tau_{4I_{11/2}}\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_S) + \eta h\nu_S\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_P) \right) \\ &\quad / \left(\sigma_{em}^{Er}(\lambda_P)I_S\tau_{4I_{11/2}}\tau_{4I_{13/2}}\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_S) + \eta\tau_{4I_{13/2}}h\nu_S\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_P) \right) \\ &\quad + (\tau_{4I_{11/2}}h\nu_S + I_S\tau_{4I_{11/2}}\tau_{4I_{13/2}}\sigma_{em}^{Er}(\lambda_S))(\sigma_{em}^{Er}(\lambda_P) + \sigma_{abs}^{Er}(\lambda_P)). \end{aligned} \quad (6.26)$$

Der Verstärkungswirkungsquerschnitt $\sigma_{gain} = (\sigma_{em}^{Er}(\lambda_S)N_{4I_{13/2}} - \sigma_{abs}^{Er}(\lambda_S)N_{4I_{15/2}})/N_{Er}$ ergibt sich im gepumpten Fall aus der Lösung des Gleichungssystems (6.25). Im ungepumpten Fall verschwindet die Besetzung des ⁴I_{11/2}-Multipletts ($N_{4I_{13/2}} + N_{4I_{15/2}} = N_{Er}$) und die Besetzungen berechnen sich aus der Lösung der Gleichung

$$0 = \frac{I_S}{h\nu_S} \left(\sigma_{abs}^{Er}(\lambda_S)N_{4I_{15/2}} - \sigma_{em}^{Er}(\lambda_S)N_{4I_{13/2}} \right) - \frac{N_{4I_{13/2}}}{\tau_{4I_{13/2}}}. \quad (6.27)$$

Bei der Anregung des ⁴I_{11/2}-Multipletts, aus dem die Er³⁺-Ionen erst in das ⁴I_{13/2}-Multiplett zerfallen müssen, um für den Verstärkungsprozess zur Verfügung zu stehen, ist die maximal erreichbare Inversion aufgrund der relativ langen Lebensdauer des ⁴I_{11/2}-Multipletts beschränkt.

6 Verstärkungs- und Laserexperimente in optisch aktiven Wellenleitern

Da das Pumplicht nur den Übergang ${}^4I_{11/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$ ausbleicht, für die stimulierte Emission durch Photonen der Signalwellenlänge jedoch die Besetzung des ${}^4I_{13/2}$ -Multipletts entscheidend ist, hängt $N_{4I_{13/2}}$ auch von der Signalintensität I_S ab. Eine höhere Signalintensität verringert die Inversion zwischen dem ${}^4I_{13/2}$ - und ${}^4I_{15/2}$ -Multiplet durch stimulierte Emission von Photonen der Signalwellenlänge, obwohl der Übergang ${}^4I_{11/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$ ausgeblencht bleibt. Die Abhängigkeit der Verstärkung von der Signalintensität macht es schwierig, die tatsächliche Kleinsignalverstärkung des eingekoppelten Signals zu messen und sie von der reduzierten Grundzustandsabsorption des Signals zu unterscheiden. Das Verhältnis zwischen dem ausgekoppelten Signal im gepumpten und ungepumpten Fall liefert bei kleinen Signalintensitäten einen zu großen Wert, da im ungepumpten Fall Grundzustandsabsorption das Signal abschwächt und eine Reduktion dieser Signalabsorption im gepumpten Fall fälschlicherweise als Verstärkung interpretiert würde. Eine hohe Intensität des Signals führt jedoch zu einer Entvölkerung des ${}^4I_{13/2}$ -Multipletts und damit zu einer gemessenen Verstärkung, die kleiner als die Kleinsignalverstärkung ist.

Im Gegensatz zum Fall des direkt über das ${}^4I_{13/2}$ -Multiplet gepumpten Systems ist die maximale Verstärkungsleistung bei der Anregung des ${}^4I_{11/2}$ -Multipletts beschränkt. Beim Pumpen in dieses Multiplet müssen die Er^{3+} -Ionen erst spontan in das ${}^4I_{13/2}$ -Multiplet zerfallen, um für den Verstärkungsprozess zur Verfügung zu stehen. Die Verstärkungsleistung eines Wellenleiters mit Volumen V für Photonen der Signalwellenlänge ist damit maximal $h\nu_S V \eta N_{\text{Er}} / \tau_{4I_{11/2}}$. Für den verwendeten $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiterkanal wurde damit eine obere Grenze der Verstärkungsleistung von weniger als einem Milliwatt abgeschätzt. Die gleiche Beschränkung der Ausgangsleistung gilt auch für einen Er^{3+} -Wellenleiterlaser, der über das ${}^4I_{11/2}$ -Multiplet gepumpt wird. Aus diesem Grund erscheint für einen $\text{Er}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiterlaser einer Emissionswellenlänge um $1,55 \mu\text{m}$ eine Anregung in das ${}^4I_{11/2}$ -Multiplet nicht vielversprechend.

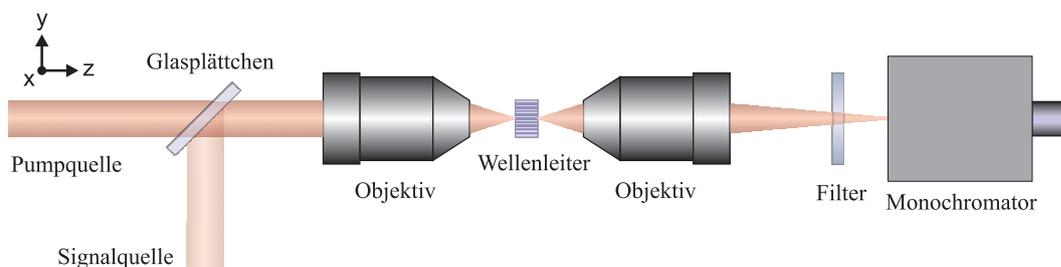


Abbildung 6.6: Experimenteller Aufbau für die durchgeführten Verstärkungsexperimente unter Anregung des Er^{3+} - ${}^4I_{11/2}$ -Multipletts und des Yb^{3+} - ${}^2F_{5/2}$ -Multipletts.

Der für die Verstärkungsmessung an einem Wellenleiterkanal der Schicht R93 verwendete experimentelle Aufbau ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Zur Anregung der Yb^{3+} -Ionen und des ${}^4I_{11/2}$ -Multipletts der Er^{3+} -Ionen wurde eine kollimierte Laserdiode vom Typ UM3000/M10/CB/REC der Firma unique-m.o.d.e. AG mit einer Emissionswellenlänge von $977,1 \text{ nm}$ verwendet. Die bereits erwähnte durchstimmbare Signalquelle im Emissionswellenlängenbereich um 1535 nm wurde kollimiert und mittels eines Glasplättchens dem Pumplicht überlagert. Beide Laserstrahlen wurden durch ein Objektiv mit einer NA von $0,35$ in den Wellenleiterkanal

eingekoppelt. Die Detektion des Signals erfolgte analog zu dem bei der Anregung des ⁴I_{13/2}-Multipletts verwendeten Verfahren.

Die auf diese Weise messbare Verstärkung $G(\lambda_S)$ ist wie zuvor als die relative Änderung des aus der Wellenleiterendfläche ausgekoppelten Signals im gepumpten und ungepumpten Fall definiert:

$$G(\lambda_S) := \frac{I_S(L)_{I_P}}{I_S(L)_{I_P=0}} - 1 = \frac{\exp(\sigma_{gain}(\lambda_S)_{I_P} N_{Er} L)}{\exp(\sigma_{gain}(\lambda_S)_{I_P=0} N_{Er} L)} - 1. \quad (6.28)$$

Abbildung 6.5 (b) zeigt die gemessene Verstärkung unter Anregung mit 977,1 nm sowie ein theoretisches Verstärkungsspektrum, berechnet mit Gleichung (6.28), den Lösungen von Gleichungssystem (6.25) und Gleichung (6.27). Das theoretische Verstärkungsspektrum basiert auf den gemessenen Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitten von Er³⁺:(Gd,Lu)₂O₃ (Abbildung 4.13). Die Einkoppeleffizienz und der Bruchteil des Signallichtes, der in undotierten Bereichen geführt wird, sind dabei unbekannte freie Parameter, die variiert wurden, um die theoretische Verstärkungskurve den Messdaten anzupassen. Die Pumpleistung war mit 300 mW zwar bedeutend höher als bei der Anregung des ⁴I_{13/2}-Multipletts, es musste jedoch aufgrund der schlechten Strahlqualität der Pumpdiode damit gerechnet werden, dass die Einkopplung erheblich schlechter war. Die Intensität der Signalquelle wurde unabhängig von der Wellenlänge konstant bei ungefähr 40 µW gehalten, um eine zu starke Entvölkerung des ⁴I_{13/2}-Multipletts zu verhindern.

Beim Pumpen über das ⁴I_{11/2}-Multiplett ist die erreichte Verstärkung deutlich geringer als im Fall der direkten Anregung des ⁴I_{13/2}-Multipletts. Die in Abbildung 6.5 (b) dargestellte maximal gemessene Verstärkung bei einer Signalwellenlänge von 1535 nm beträgt 1,5 dB. Aufgrund der geringen Signalintensität, die verwendet werden musste, um eine zu starke Entvölkerung des ⁴I_{13/2}-Multipletts zu verhindern, ist der Wellenleiterkanal im ungepumpten Fall nicht komplett ausgeblüht. Deshalb kann die gemessene Verstärkung nicht eindeutig von einer Reduktion der Signalabsorption unterschieden werden und ist vermutlich größer als die tatsächliche Verstärkung. Aus diesem Grund ist es fraglich, ob die Verstärkung ausreicht, um die Wellenleiterverluste zu kompensieren und Nettoverstärkung erreicht wird. Im direkten Vergleich der beiden untersuchten Anregungsmethoden der Er³⁺-Ionen ist die Anregung des ⁴I_{13/2}-Multipletts die vielversprechendere Methode zur Realisierung eines effizienten Verstärkers oder Lasers im Wellenlängenbereich um 1,55 µm.

6.4 Yb³⁺ als aktives Ion

Dreiwertiges Ytterbium bietet aufgrund seiner Niveaustuktur keine Möglichkeit für Upconversionprozesse zwischen 4f-Energiemultipletts, die das obere Multiplett entvölkern könnten. Optische Verstärker und Lasermaterialien können deshalb im Vergleich zu Erbium relativ hoch mit Ytterbium dotiert werden. Diese Eigenschaft macht Yb³⁺ neben seinen hohen Wirkungsquerschnitten zu einem geeigneten Dotierion für optisch aktive Wellenleiter, insbesondere um trotz hoher Verluste Nettoverstärkung zu erzielen.

Da Yb^{3+} nur zwei starkaufgespaltene $4f$ -Energienmultiplikts besitzt, kann deren Besetzung eindeutig durch ein Besetzungsverhältnis $\beta = N_{2F_{5/2}}/N_{Yb}$ beschrieben werden. Die Ratengleichung, welche die zeitliche Entwicklung der Besetzung der Multiplikts beschreibt, lautet:

$$\begin{aligned} \frac{d\beta}{dt} N_{Yb} &= \frac{I_P}{h\nu_P} \left(\sigma_{abs}^{Yb}(\lambda_P)(1-\beta) - \sigma_{em}^{Yb}(\lambda_P)\beta \right) N_{Yb} \\ &+ \frac{I_S}{h\nu_S} \left(\sigma_{abs}^{Yb}(\lambda_S)(1-\beta) - \sigma_{em}^{Yb}(\lambda_S)\beta \right) N_{Yb} - \frac{\beta N_{Yb}}{\tau_{Yb}}. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Für die Veränderung der Intensität von Pump- und Signallicht entlang des Wellenleiters gilt analog zu Gleichung (6.18):

$$\begin{aligned} \frac{dI_S(x)}{dx} &= I_S(x) \left(\sigma_{em}^{Yb}(\lambda_S)\beta - \sigma_{abs}^{Yb}(\lambda_S)(1-\beta) \right) N_{Yb} - I_S(x)\alpha, \\ \frac{dI_P(x)}{dx} &= I_P(x) \left(\sigma_{em}^{Yb}(\lambda_P)\beta - \sigma_{abs}^{Yb}(\lambda_P)(1-\beta) \right) N_{Yb} - I_P(x)\alpha. \end{aligned} \quad (6.30)$$

Bei angenommenem Ausbleichen auf der Pumpwellenlänge von 950 nm über den gesamten Wellenleiterkanal ergäbe sich für den in dieser Arbeit untersuchten $\text{Yb}^{3+}(3\%):(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiter der Länge 6 mm bei einer Signalwellenlänge von 976,8 nm ein Verstärkungsfaktor von über 500¹. Ein eingekoppeltes Signal der Leistung 1 mW würde bei vernachlässigten Wellenleiterverlusten auf über 500 mW verstärkt werden, eine Leistung, die die eingekoppelte Pumpleistung überstiege. Es kann deshalb kein Ausbleichen des Übergangs auf der Pumpwellenlänge über die gesamte Länge des Wellenleiters angenommen werden. Das Besetzungsverhältnis muss im Gegensatz zum bereits beschriebenen Er^{3+} -Wellenleiter als ortsabhängig angenommen werden. Es wurde deshalb eine Computersimulation durchgeführt, um die ortsabhängige Signal- und Pumpintensität im Wellenleiterkanal zu berechnen.

6.4.1 Simulation der Signalverstärkung im Yb^{3+} -dotierten Kanalwellenleiter

Zur Bestimmung der ortsabhängigen Intensitäten des Signal- und Pumplichtes in einem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wellenleiterkanal der $\text{Yb}^{3+}(3\%):(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht R94 wurde zunächst das Besetzungsverhältnis β berechnet. Im cw-Betrieb verschwindet die zeitliche Ableitung in Gleichung (6.29) und man erhält:

$$\beta(x) = \frac{\tau(I_P(x)\nu_S\sigma_{abs}^{Yb}(\lambda_P) + I_S(x)\nu_P\sigma_{abs}^{Yb}(\lambda_S))}{I_P(x)\nu_S\tau(\sigma_{em}^{Yb}(\lambda_P) + \sigma_{abs}^{Yb}(\lambda_P)) + I_S(x)\nu_P\tau(\sigma_{em}^{Yb}(\lambda_S) + \sigma_{abs}^{Yb}(\lambda_S)) + h\nu_S\nu_P}. \quad (6.31)$$

¹mit den Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitten aus Abbildung 4.15

Das mit Gleichung (6.31) berechnete Besetzungsverhältnis kann in Gleichungssystem (6.30) eingesetzt werden. Da dieses aufgrund der Kopplung zwischen Signal- und Pumpintensität nicht mehr analytisch lösbar ist, wurde eine numerische Simulation zur Berechnung der ortsabhängigen Intensitäten verwendet. Der Wellenleiterkanal wurde dabei in kleine Bereiche der Länge $5 \mu\text{m}$ unterteilt, in denen die Intensitäten jeweils als konstant approximiert wurden und die Differentialquotienten in Gleichungssystem (6.30) durch Differenzenquotienten ersetzt. Auf diese Weise war es möglich, ortsabhängig die Signal- und Pumpintensität sowie das Besetzungsverhältnis zu berechnen. Abbildung 6.7 (a) zeigt diese Simulation für ein Eingangssignal von 1 mW der Wellenlänge $\lambda_S = 976,8 \text{ nm}$ und einer Pumpleistung von 138 mW der Wellenlänge $\lambda_P = 950 \text{ nm}$ hinter dem Einkoppelobjektiv. Die Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte wurden aus Abbildung 4.15 entnommen. Für die Simulation wurde eine Einkoppeleffizienz von 50% angenommen. Mit diesen Annahmen ergeben sich für einen Kanalwellenleiter mit Gesamtverlusten von 80% ² Wellenleiterverluste von ungefähr 5 dB/cm (entspricht $\alpha = 1,15 \text{ cm}^{-1}$), die für die Simulation verwendet wurden. Aufgrund der Unkenntnis der Einkoppelverluste stellen die Propagationsverluste jedoch nur eine sehr grobe Abschätzung dar.

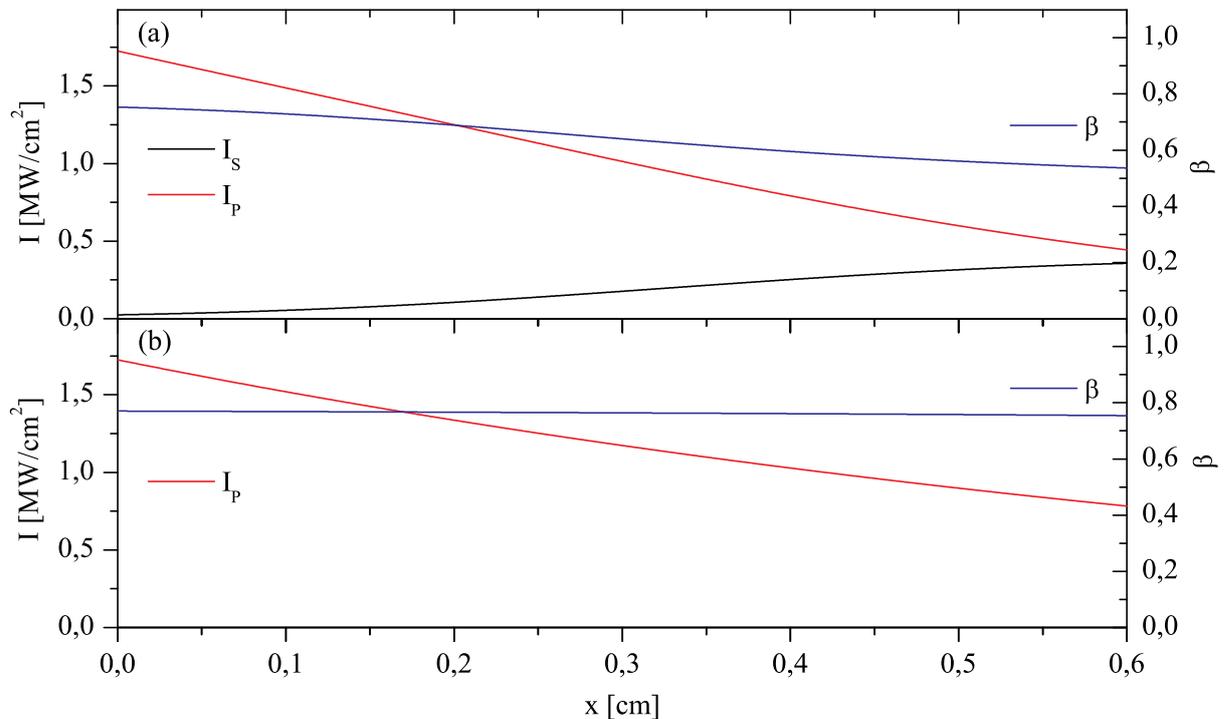


Abbildung 6.7: Simulation der ortsabhängigen Verteilung der Signal- und Pumpintensität sowie des Besetzungsverhältnisses β in einem Wellenleiterkanal der $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht R94. Die Signalleistung betrug (a) 1 mW und (b) 0 mW . In beiden Fällen betrug die Pumpleistung 138 mW .

Es ist in der ortsabhängigen Simulation in Abbildung 6.7 (a) neben einer Verstärkung des Signals eine deutliche Abnahme der Intensität des Pumplichtes bei der Propagation durch den Ka-

²entspricht den gemessenen Verlusten in Kanälen des $\text{Yb}^{3+}(3\%):(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiters R94 (siehe Abschnitt 6.4.2)

nalwellenleiter zu sehen. In Abbildung 6.7 (b) ist eine Simulation der Intensität der Pumpstrahlung im selben Wellenleiterkanal mit derselben eingekoppelten Pumpleistung, jedoch ohne aktive Signalquelle, zu sehen. Der Vergleich beider Intensitätsverläufe des Pumplichtes zeigt, dass der Grund für diese Abnahme neben den Wellenleiterverlusten die Tatsache ist, dass die Besetzung des angeregten Multipletts durch stimulierte Emission der Signalphotonen abgerufen wird. Damit wird ein Ausbleichen auf der Pumpwellenlänge verhindert, wodurch eine stärkere Absorption des Pumplichtes stattfindet. Diese Tatsache ist auch an der stärkeren Abnahme des Besetzungsverhältnisses β beim Einstrahlen eines Signals in Abbildung 6.7 (a) verglichen mit (b) zu erkennen.

Weiterhin konnte in der Simulation durch den Vergleich der Signalintensität $I_S(L)$ am Ende des Wellenleiters mit der eingekoppelten Signalintensität $I_S(0)$ die theoretische Verstärkung berechnet werden. In Abbildung 6.8 ist die Simulation der ausgekoppelten Signalleistung in Abhängigkeit der Pumpleistung zu sehen.

geringe Signalintensität Bei der in Abbildung 6.8 (b) gezeigten Simulation beträgt die eingekoppelte Signalleistung $1 \mu\text{W}$, ein Wert, der weit unterhalb einer der Sättigungsintensität entsprechenden Leistung von $0,29 \text{ mW}$ liegt. Bei ausgeschalteter Pumpquelle ist die Signalleistung zu gering, um der Yb^{3+} -Übergang im Kanalwellenleiter auszubleichen. Der überwiegende Teil der Yb^{3+} -Ionen befindet sich im Grundzustand und schwächt das Signal durch Grundzustandsabsorption ab. Beim Einschalten und Erhöhen der Pumpleistung wird eine zunehmende Anzahl an Yb^{3+} -Ionen angeregt. Unter der Voraussetzung, dass das Signal eine so geringe Intensität hat, dass es nur eine kleine Störung darstellt und die Änderung des Besetzungsverhältnisses durch stimulierte Emission auf der Signalwellenlänge vernachlässigt werden kann, ist die Anzahl der angeregten Ionen durch $I_P(0)A\eta_{abs}\tau_{Yb}/(h\nu_P)$ gegeben. Dabei bezeichnet η_{abs} den relativen Anteil der Pumpphotonen, der resonant von den Yb^{3+} -Ionen absorbiert wird. Der restliche Anteil der Pumpstrahlung geht durch Streuung innerhalb des Wellenleiters oder durch Auskopplung der nicht absorbierten Pumpstrahlung verloren. Die angeregten Ionen stehen einerseits nicht mehr für die Absorption des Signals zur Verfügung, andererseits können sie das Signal durch stimulierte Emission verstärken. Demnach gilt für geringe Pumpleistungen, bei denen der Wellenleiterkanal nicht komplett ausgebleicht ist:

$$\frac{I_S(L)I_P}{I_S(L)I_{P=0}} = \exp\left(\left(\sigma_{abs}^{Yb}(\lambda_S) + \sigma_{em}^{Yb}(\lambda_S)\right)\frac{I_P(0)\eta_{abs}\tau_{Yb}}{h\nu_P}\right). \quad (6.32)$$

Dieser exponentielle Verlauf ist in der Ausschnittsvergrößerung Abbildung 6.8 (a) zu erkennen. Die Pumpleistung, bei der die Absorptions- und Transmissionsverluste des Signals ausgeglichen werden und Nettoverstärkung erreicht wird, liegt bei unter 10 mW . Für hohe Pumpleistungen tritt in Abbildung 6.8 (b) ein Sättigungseffekt ein. Der Wellenleiterkanal ist dann auf der Pumpwellenlänge weitgehend ausgebleicht und die Verstärkung konvergiert bei steigender Pumpleistung gegen einen festen Wert.

hohe Signalintensität Abbildung 6.8 (d) zeigt die Signalleistung am Ende des Wellenleiters in Abhängigkeit der Pumpleistung. Das eingekoppelte Signal $P_S(0)$ hat eine Leistung von 5 mW. Dieser Wert reicht aus, um den Wellenleiterkanal ausbleichen zu lassen. Bei kleinen Pumpleistungen wird aufgrund des Ausbleichens auf der Signalwellenlänge das Pumplicht nahezu komplett absorbiert. Selbst bei einer Pumpleistung, die die Leistung des eingekoppelten Signals etwas übersteigt, ist das der Fall, da aufgrund der hohen Verstärkung des Signals dessen Intensität am Ende des Wellenleiters so hohe Werte annimmt, dass der Wellenleiterkanal dort auf der Signalwellenlänge ausbleicht. Jedes zusätzliche absorbierte Pumpphoton führt deshalb in erster Näherung zu einem weiteren Signalphoton; der Graph in Abbildung 6.8 (d) hat dementsprechend einen annähernd linearen Verlauf. Auch die Werte bei kleinen Pumpleistungen in der Ausschnittsvergrößerung Abbildung 6.8 (c) zeigen diesen weitgehend linearen Verlauf. Die Pumpleistung, bei der Nettoverstärkung erreicht wird, liegt bei unter 20 mW. Bei sehr hohen Pumpleistungen würde der Wellenleiterkanal auf der Pumpwellenlänge ausbleichen und die Kurve wie in Abbildung 6.8 (b) einen Sättigungseffekt zeigen.

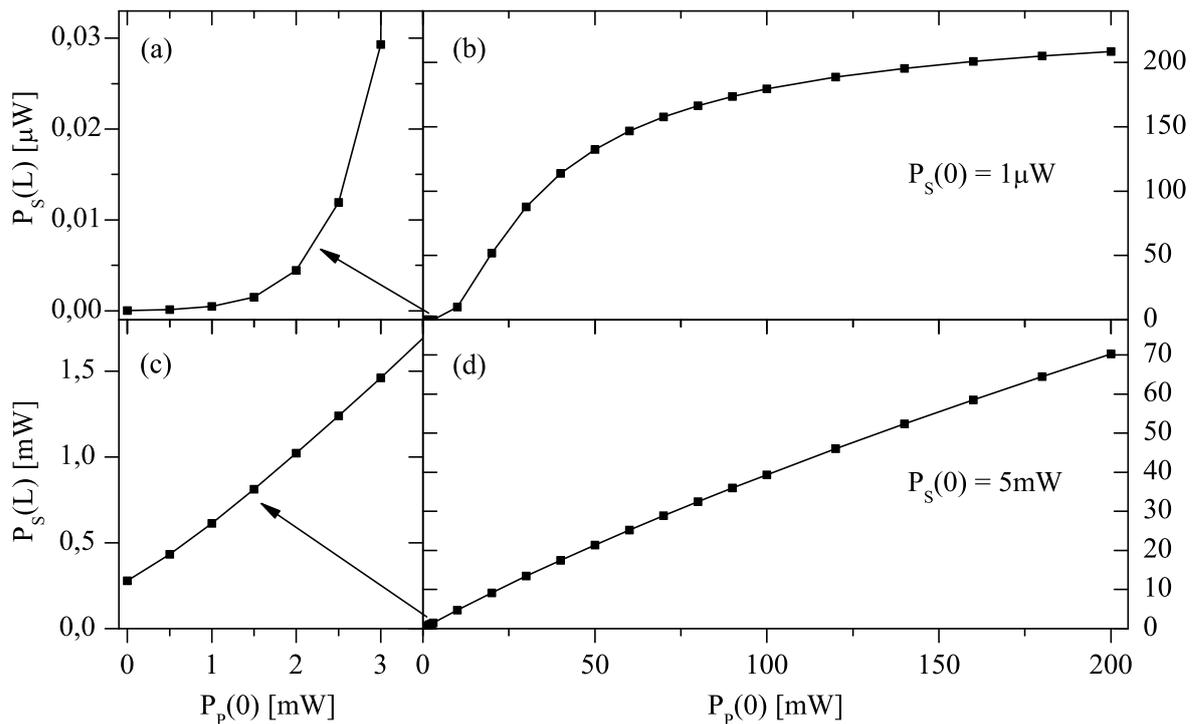


Abbildung 6.8: Simulation der Signalleistung am Ende eines Wellenleiterkanals der $\text{Yb}^{3+}(3\%):(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht R94 in Abhängigkeit der Pumpleistung für (a), (b) geringe und (c), (d) hohe Signalintensität. $\lambda_P = 950 \text{ nm}$, $\lambda_S = 976,8 \text{ nm}$.

6.4.2 Experimentelle Resultate der Verstärkungsmessung im Yb^{3+} -dotierten Kanalwellenleiter

Es wurde mittels PLD eine gitterangepasste $\text{Yb}^{3+}(3\%):(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht (R94) der Dicke $2\ \mu\text{m}$ auf einem Y_2O_3 -Substrat hergestellt. Zu den Herstellungsparametern siehe auch Abschnitt 4.2.2. Die Konzentration wurde entsprechend gewählt, um eine hohe Verstärkung zu erreichen, gleichzeitig aber die in [Fre10, Wol09] beschriebenen nichtlinearen Verlustprozesse in Yb^{3+} -dotierten Materialien zu minimieren. Die Schicht wurde mit dem Verfahren des Argon-Ionenätzens strukturiert [Bra07] und anschließend mit einer ca. $1,8\ \mu\text{m}$ dicken amorphen Al_2O_3 -Schicht bedeckt. Die entstandenen Kanäle hatten eine Breite von ungefähr $4\ \mu\text{m}$. Die Ätztiefe betrug ca. $725\ \text{nm}$. Nach dem Polieren hatten die Wellenleiterkanäle eine Länge von $L=6\ \text{mm}$. Für strukturelle und spektroskopische Eigenschaften siehe Abschnitt 4.2.2. Bei einer Wellenlänge von $976,8\ \text{nm}$ hat die $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht einen Brechungsindex von $1,936$, während das Y_2O_3 -Substrat einen Brechungsindex von $1,891$ hat. Durch den Brechungsindexunterschied von $0,045$ ergibt sich eine Numerische Apertur (NA) von $0,42$.

Als Pumpquelle für die Verstärkungsmessung diente eine fasergekoppelte, kollimierte Single-mode-Laserdiode vom Typ LU0940M200 der Firma Lumics mit einer Emissionswellenlänge von $950\ \text{nm}$. Es wurde ein in der Wellenlänge durchstimmbarer cw- $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Laser als Signalquelle verwendet. Das Signal wurde durch einen Chopper periodisch unterbrochen. Beide Strahlen wurden mittels eines Glasplättchens überlagert und über ein Mikroskopobjektiv mit einer NA von $0,35$ in einen Wellenleiterkanal eingekoppelt (Abbildung 6.9). Da im Emissionswellenlängenbereich des $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Lasers nur ein einziges Emissionsmaximum der Yb^{3+} -Ionen liegt, wurde kein Verstärkungsspektrum aufgenommen, sondern stattdessen die Signalquelle fest auf dieses Maximum bei $976,8\ \text{nm}$ eingestellt. Das aus dem Wellenleiterkanal ausgekoppelte Licht wurde mittels eines zweiten Objektivs mit einer NA von $0,70$ auf den Eingangsspalt eines Monochromators fokussiert, der dazu diente, das Pumplicht vom Signallicht zu trennen. Zusätzlich wurden dichroitische Spiegel verwendet, um das Pumplicht weitgehend herauszufiltern. Das nach Durchlaufen des Monochromators durch eine Germaniumdiode detektierte Signal wurde mittels der Lock-In-Technik analysiert. Die Intensität des Ausgangssignals wurde in Abhängigkeit von sowohl der Pumpleistung als auch der Signalleistung aufgenommen.

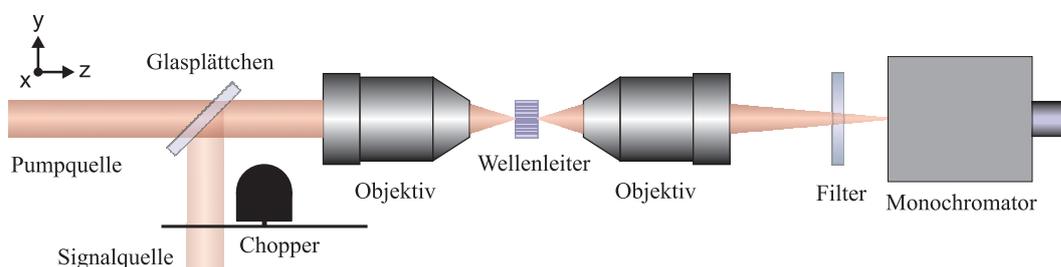


Abbildung 6.9: Experimenteller Aufbau für Verstärkungsexperimente.

Da der Wellenleiter R94 keinen planaren Teil besaß, sondern komplett strukturiert war, konnte keine Verlustmessung nach [Kah05] durchgeführt werden. Es wurde deshalb das Pumplicht der Wellenlänge $950\ \text{nm}$ in den für die Verstärkungsmessungen verwendeten Wellenleiterkanal eingekoppelt und die Leistung sowohl vor dem Einkoppelobjektiv als auch hinter dem Auskop-

pelobjektiv gemessen. Nach Abzug der Objektiv- und Reflexionsverluste ergab die Messung eine Transmission von 20% des Lichtes. Die daraus resultierenden Verluste von 80% setzen sich aus den Einkoppel- und Propagationsverlusten zusammen. Deshalb ist es mit dieser Methode nur möglich, eine Obergrenze für die Propagationsverluste anzugeben. Absorptionsverluste konnten vernachlässigt werden, da die Intensität weit über der Sättigungsintensität lag. Diese Tatsache wurde durch ein Variieren der Pumpleistung überprüft. Die ausgekoppelte Leistung auf der Pumpwellenlänge war dabei proportional zur Pumpleistung vor dem Objektiv, entsprechend einem Ausbleichen des Pumpübergangs.

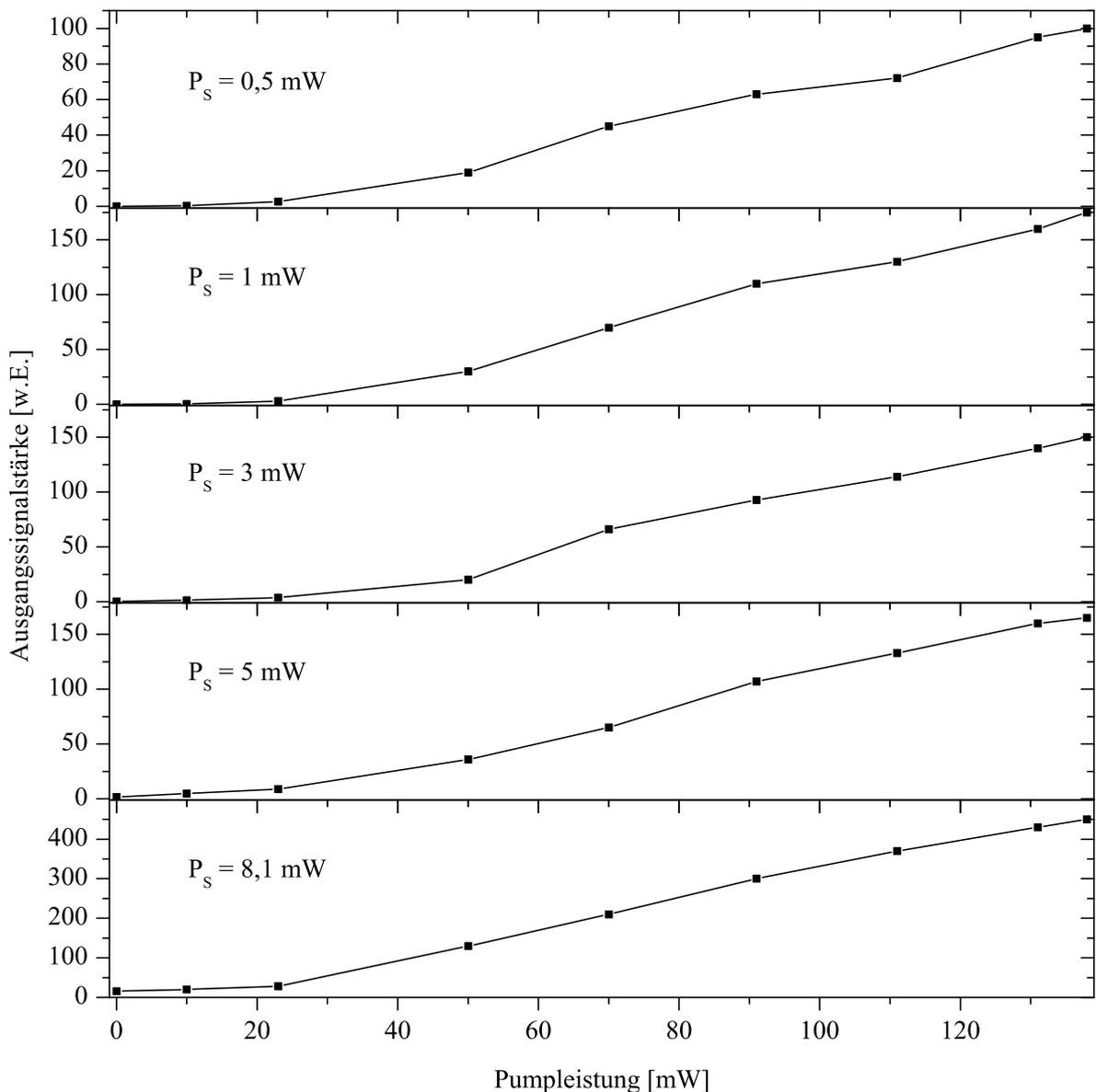


Abbildung 6.10: In einem Wellenleiterkanal der $\text{Yb}^{3+}(3\%):(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht R94 in Abhängigkeit von der Pumpleistung für verschiedene Signalleistungen P_s gemessene Ausgangssignalstärke.

Abbildung 6.10 zeigt die gemessene Ausgangssignalstärke eines Wellenleiterkanals der $\text{Yb}^{3+}(3\%):(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht R94 für verschiedene Eingangssignalleistungen P_S in Abhängigkeit von der Pumpleistung P_P . Die Leistungen P_S und P_P unterscheiden sich von den entsprechenden eingekoppelten Leistungen $P_S(0)$ bzw. $P_P(0)$ durch die unbekannte Einkoppeleffizienz. Wie auch im Fall der Transmissionsmessung wurde die angegebene Pumpleistung um die Transmissionsverluste des Einkoppelobjektivs korrigiert. Da das ausgekoppelte Signal mittels eines Monochromators und einer Photodiode mit der Lock-In-Technik gemessen wurde, war es nicht möglich, die Ausgangssignalleistung direkt zu bestimmen. Die Signalintensität wurde deshalb in willkürlichen Einheiten angegeben. Bei geringen Pumpleistungen hat die Verstärkung keine lineare Abhängigkeit von der Pumpleistung, sondern ähnlich wie in der Simulation (Abbildung 6.8 (a)) eine wachsende Steigung mit steigender Pumpleistung. Bei ausgeschalteter Pumpquelle ist der Wellenleiterkanal demnach vermutlich nicht über die gesamte Länge auf der Signalwellenlänge ausgebleicht. Obwohl die Signalintensität am Anfang des Wellenleiters über der Sättigungsintensität liegt, führen Wellenleiterverluste zu einer Signalreduktion bei der Propagation über die Länge des Wellenleiters, so dass nahe der Auskoppelendfläche die Anregungsdichte gering und der Wellenleiterkanal dort vermutlich nicht ausgebleicht ist.

Eine Erhöhung der Pumpleistung führt zu einer linearen Abhängigkeit der Signalausgangsleistung $P_S(L)$ von der eingestrahlten Pumpleistung, wie in der Simulation berechnet wurde (Abbildung 6.8 (d)). Die Pumpleistung ist folglich nicht hoch genug, um den Wellenleiterkanal auf seiner gesamten Länge auszubleichen. Die Intensität des Pumplichtes liegt am Anfang des Wellenleiterkanals zwar deutlich über der Sättigungsintensität, jedoch führen die hohen Emissionswirkungsquerschnitte auf der Signalwellenlänge vermutlich dazu, dass die Signalintensität im Verlauf des Kanals stark zunimmt und somit einem Ausbleichen auf der Pumpwellenlänge entgegenwirkt.

Die Pumpleistung, ab der Nettoverstärkung eintritt, konnte aufgrund der nur in willkürlichen Einheiten messbaren Signalintensität nicht direkt bestimmt werden. Da die gemessene Verstärkung bei höheren Pumpleistungen annähernd den gleichen linearen Verlauf wie in der Simulation zeigt und in dieser die nötige Pumpleistung zum Erreichen von Nettoverstärkung bei unter 20 mW lag, ist davon auszugehen, dass Nettosignalverstärkung erreicht wurde. Dieses Resultat wird auch durch das Erzielen von Lasertätigkeit in einem Wellenleiterkanal der Schicht R94 bestätigt.

6.4.3 Laserexperimente

Im Rahmen des Projektes PI-OXIDE konnte erstmals Lasertätigkeit in Selten-Erd-dotierten kristallinen Sesquioxidwellenleitern erzielt werden. Im Folgenden werden die Experimente an einem Yb^{3+} -dotierten $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiterlaser beschrieben. Für die Beschreibung des $\text{Nd}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiterlasers wird auf [Kah09b] verwiesen.

Die Laserexperimente wurden an einem Wellenleiterkanal der für die Verstärkungsexperimente verwendeten $\text{Yb}^{3+}(3\%):(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht R94 durchgeführt (Abbildung 6.11).

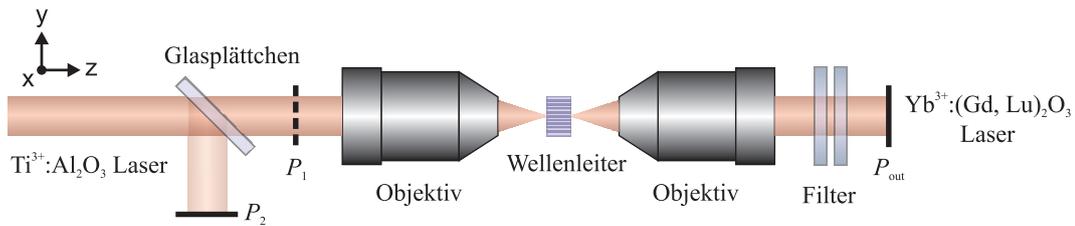


Abbildung 6.11: Experimenteller Aufbau für Wellenleiterlasereperimente.

Es wurde zunächst die Einkoppelseite des Wellenleiters durch den Prozess der Electron Beam Evaporation (EBV) [Rab04] mit einer dielektrischen Spiegelschicht versehen, die 99 - 100% Reflektivität im Wellenlängenbereich von 950 bis 1100 nm besaß. Bei der verwendeten Pumpwellenlänge von 905 nm hatte die Beschichtung eine Reflektivität von 50%. Aufgrund des geringen Wellenlängenunterschiedes von Pump- und erwarteter Laserwellenlänge war eine höhere Transmission des Pumplichtes ohne Verringerung der Signalreflektivität nicht möglich. Die Auskoppelndfläche des Wellenleiters wurde nicht beschichtet und hatte für die Pump- und Laserwellenlänge durch Fresnelreflexionen eine Reflektivität von ca. 10%. Mittels eines Objektivs mit einer NA von 0,35 wurde der Strahl eines $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Lasers der Wellenlänge 905 nm durch die beschichtete Endfläche in einen Kanal eingekoppelt. Das aus der unbeschichteten Endfläche ausgekoppelte Licht wurde mit einem Objektiv mit einer NA von 0,70 gesammelt und kollimiert. Nicht absorbierte Pumpstrahlung wurde durch dichroitische Spiegel herausgefiltert und die Leistung P_{out} der verbleibenden Laserstrahlung mit einem Leistungsmessgerät gemessen. Vor dem Einkoppelobjektiv befand sich ein Glasplättchen, welches als Strahlteiler diente. Anhand der Leistung P_2 des vom Glasplättchen teilweise reflektierten Pumplichtes konnten die Pumpleistung und die Ausgangsleistung simultan gemessen werden. Hierzu wurde P_2 durch Messung der Pumpleistung P_1 vor dem Einkoppelobjektiv kalibriert. Die Werte wurden um die Transmissionsverluste der Objektivs, die Reflexionsverluste der Beschichtung der Einkoppelseite für die Pumpwellenlänge und die Transmissionsverluste der dichroitischen Filterspiegel für die Laserwellenlänge korrigiert.

Es konnte Lasertätigkeit im Wellenlängenbereich um 976,8 nm gezeigt werden. Abbildung 6.12 zeigt die Ausgangsleistung des $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiterlasers als Funktion der eingestrahnten Pumpleistung. Bei einer Pumpleistung von 200 mW hinter dem Einkoppelobjektiv wurde eine maximale Ausgangsleistung von 12 mW erzielt. Die Laserschwelle lag bei einer eingestrahnten Pumpleistung von $P_{thr} = 17$ mW. Dieser Wert ist bedeutend höher als die Schwelle von $P_{thr} = 0,8$ mW des $\text{Nd}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Kanalwellenleiterlasers aus [Kah09a]. Dieses ist durch die höhere Auskopplung des Laserlichtes von 90% beim $(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Kanalwellenleiterlaser, verglichen mit der Auskopplung des $\text{Nd}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Lasers von 1 - 2% zu erklären. Ein weiterer Grund für die vergleichsweise hohe Laserschwelle ist die Grundzustandsabsorption des $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Lasers, der als Quasidreineivausystem eine Inversion von mehr als $\beta = 0,5$ benötigt, um Nettoverstärkung auf der Nullphononenlinie zu erzielen. Der differentielle Wirkungsgrad η_s des $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Kanalwellenleiterlasers lag mit 6,7% deutlich über dem des $\text{Nd}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Kanalwellenleiterlasers von 0,5%. Der Grund liegt auch hier im höheren Auskoppelgrad des $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Lasers. Da die Einkoppeleffizienz des Pumplichtes in den Wellenleiterkanal und der Grad der Pumpabsorption nicht bekannt waren und deshalb auch nicht bei der Korrektur der Pumpleistung berücksichtigt werden konnten, ist zu erwarten,

dass die tatsächliche Laserschwelle geringer und der tatsächliche differentielle Wirkungsgrad höher als die jeweiligen gemessenen Werte sind.

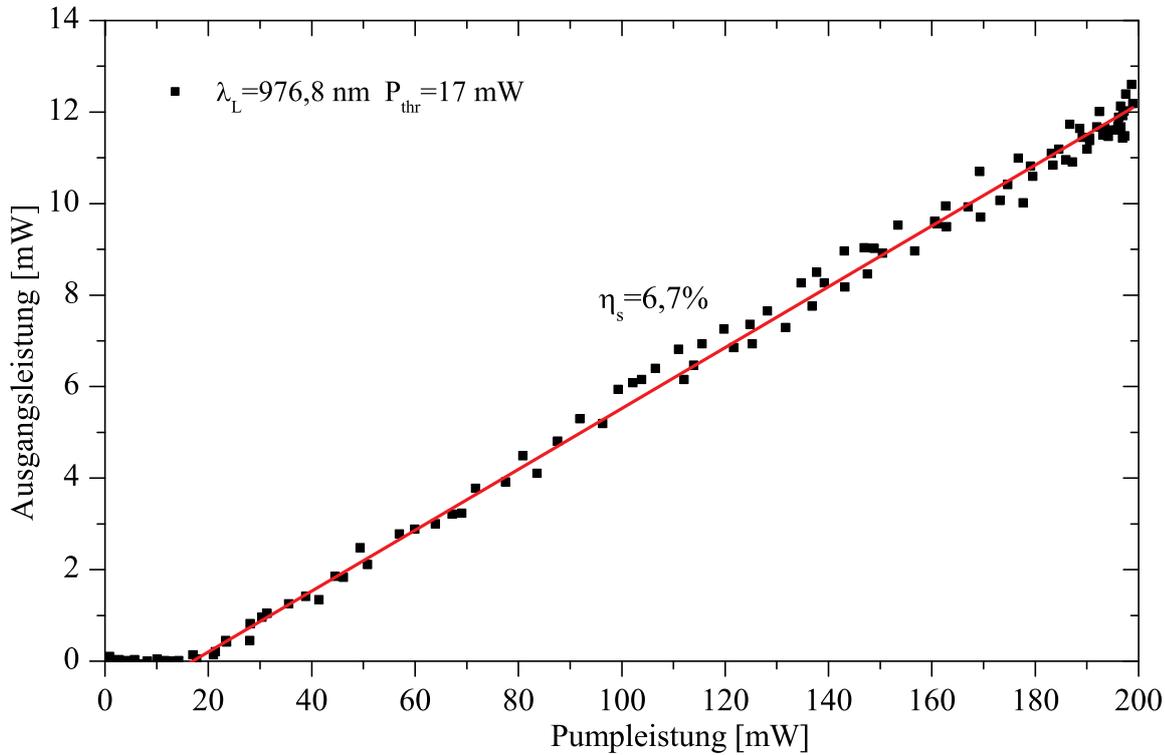


Abbildung 6.12: Ausgangsleistung des $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiterlasers als Funktion der eingestrahlten Pumpleistung.

Abbildung 6.13 zeigt das Laseremissionsspektrum des $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Kanalwellenleiterlasers. Abhängig von der Pumpleistung oszilliert der Laser auf bis zu 7 longitudinalen Moden. Der mittlere Wellenlängenabstand zwischen zwei Moden von ungefähr 0,1 nm ist größer als der theoretisch erwartete Wert $\Delta\lambda = \lambda^2 / (2nL) = 0,041 \text{ nm}$. Diese Tatsache ist vermutlich dadurch zu erklären, dass aufgrund von Inhomogenitäten im Wellenleiterkanal verschiedene Moden unterschiedliche Verluste erfahren und deshalb nicht alle theoretisch möglichen longitudinalen Moden oszillieren. Simulationen ergaben, dass für die Laserwellenlänge im Kanal zwei transversale Moden möglich sind. Weiterhin ergaben Berechnungen, dass das Besetzungsverhältnis β mindestens 0,63 betragen muss, um bei einer Wellenlänge von 976,8 nm Lasertätigkeit zu erzielen. Ab diesem Besetzungsverhältnis hat der Verstärkungswirkungsquerschnitt σ_{gain} (Gleichung (6.20)) bei $\lambda = 976,8 \text{ nm}$ einen größeren Wert als bei $\lambda = 1030 \text{ nm}$. Für geringere Besetzungsverhältnisse führt die starke Reabsorption auf der Nullphononenlinie dazu, dass die Verstärkung bei 1030 nm höher als bei 976,8 nm ist. Für diese Abschätzung wurden die Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitte von $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ aus Abbildung 4.15 verwendet.

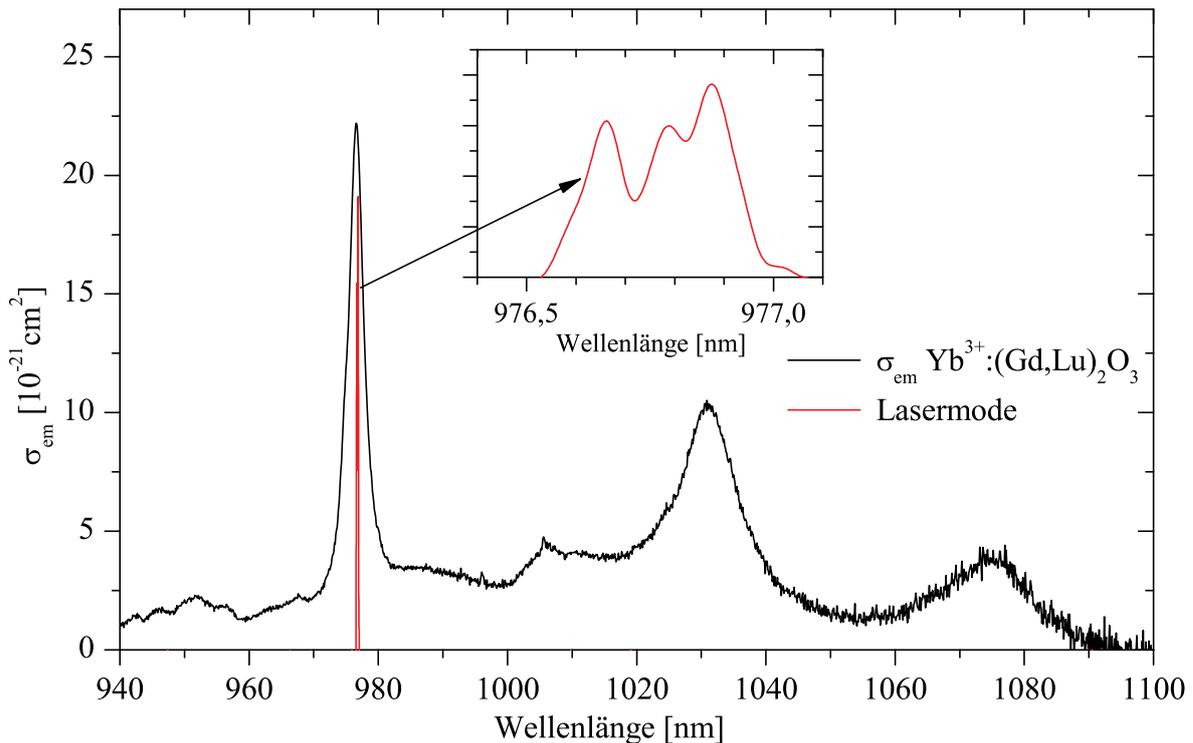


Abbildung 6.13: Emissionswirkungsquerschnitte σ_{em} von Yb³⁺:(Gd,Lu)₂O₃ (schwarze Kurve). Das Laseremissionsspektrum des Yb³⁺:(Gd,Lu)₂O₃-Wellenleiterlasers ist in willkürlichen Einheiten dargestellt (rote Kurven).

Aus dem minimalen Besetzungsverhältnis konnten die minimalen Propagationsverluste der Lasermode im Wellenleiterkanal berechnet werden. Aus der Bedingung, dass sich im Laserbetrieb Umlaufverluste und Verstärkung kompensieren:

$$1 = R_1 R_2 \exp(\sigma_{gain} N_{Yb} 2L - \alpha 2L) \quad (6.33)$$

wurde mit den bekannten Reflektivitäten $R_1 = 0,99$, $R_2 = 0,1$ und dem berechneten minimalen Besetzungsverhältnis für den Laserbetrieb bei $\lambda = 976,8$ nm eine Untergrenze der Propagationsverluste von $\alpha = 3,2 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 13,9 \text{ dB/cm}$ bestimmt. Dieser Wert ist bedeutend größer als die Gesamtverluste von 80% (siehe Abschnitt 6.4.2), die durch die direkte Messung der Transmission bestimmt wurden und bei Vernachlässigung der Einkoppelverluste einem Wert von 11,6 dB/cm entsprechen. Dieser Wert stellt eine Obergrenze für die Propagationsverluste dar, da es aufgrund der Unkenntnis der Einkoppelverluste nicht möglich war, diese von den Gesamtverlusten zu trennen. Der Grund für die unterschiedlichen Verluste ist möglicherweise, dass für die Laserexperimente ein anderer Kanal als für die Propagationsmessung verwendet wurde. Eine weitere Möglichkeit für die Abweichung der Verluste könnte eine bei der Politur entstandene Abrundung der Kanalwellenleiterendflächen sein. Dadurch, dass die Endfläche nicht komplett gerade ist, kann aufgrund des Unterschreitens des minimalen Propagationswinkels θ_c (Gleichung (6.10)) ein Teils des zurückreflektierten Lichtes nicht im Kanalwellenleiter geführt werden. Dadurch ergeben sich höhere Auskoppelverluste als die in den Rechnungen angenommenen.

6 Verstärkungs- und Laserexperimente in optisch aktiven Wellenleitern

Abbildung 6.14 zeigt das mittels einer CCD-Kamera aufgenommene Nahfeld der Lasermode. Ein Vergleich mit der numerischen Simulation der Intensitätsverteilung der Lasermode (Abbildung 6.3) zeigt eine gute Übereinstimmung.

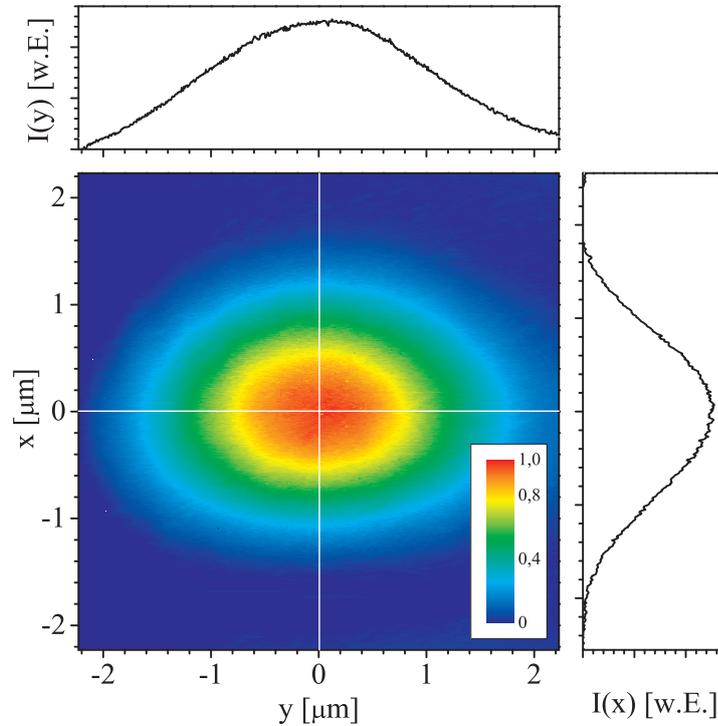


Abbildung 6.14: Transversales Intensitätsprofil der Lasermode (Laserwellenlänge 976,8 nm) des $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ Wellenleiterlasers.

7 Reabsorption

In optischen Materialien mit einem großen Überlapp zwischen Emissions- und Absorptionsspektren können Photonen, die von angeregten Ionen emittiert werden, von Ionen im Grundzustand reabsorbiert werden. Dieser Effekt kann sowohl bei einer Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums als auch bei der zeitaufgelösten Detektion der Fluoreszenz eines angeregten Niveaus zur Verfälschung der gemessenen spektroskopischen Parameter führen. Bei der Emissionsspektroskopie können Emissionslinien, die von starken Absorptionslinien überlagert sind, unterdrückt werden, da die bei diesen Wellenlängen emittierte Fluoreszenz teilweise reabsorbiert wird und deshalb nicht vollständig in den Detektor gelangen kann. Im Fall der Messung der Fluoreszenzlebensdauer kann die Reabsorption dazu führen, dass eine Lebensdauer gemessen wird, die länger als die tatsächliche Fluoreszenzlebensdauer eines isolierten Ions im Kristallgitter ist [Auz03, Auz07]. Diese Vorgänge können sowohl in Volumenkristallen als auch in dünnen Schichten auftreten, wobei bei Letzteren der Effekt der Wellenleitung eine entscheidende Rolle spielt. Der Effekt der Reabsorption ist besonders stark bei Übergängen aus Niveaus, die nur in den Grundzustand zerfallen können, da in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit einer resonanten Reabsorption der Photonen am größten ist. Da bei der Bestimmung der Emissionswirkungsquerschnitte mittels der Fuchtbauer-Ladenburg-Gleichung sowohl die strahlende Lebensdauer als auch ein Emissionsspektrum erforderlich sind, welche beide durch Reabsorption verfälscht sein können, kann die Reabsorption dabei einen besonders großen Einfluss haben.

Die Pinholemethode ist ein nichtdestruktives Verfahren, mit dem sowohl Fluoreszenzlebensdauern als auch Emissionsspektren reabsorptionsfrei gemessen werden können. In diesem Kapitel wird ein Modell zur Beschreibung der Reabsorptionsprozesse in optischen Materialien vorgestellt und darauf aufbauend eine Erklärung der Funktionsweise der Pinholemethode geliefert.

7.1 Die Pinholemethode zur Lebensdauerermessung

7.1.1 Experimenteller Aufbau

Um trotz der Reabsorption die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer eines Niveaus zu bestimmen, wurde die Pinhole-Methode entwickelt [Pet01, Küh07]. Der experimentelle Aufbau entspricht dem in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Aufbau, mit dem Unterschied, dass sich die Probe hinter einem 50 μm dicken Blech mit einem Loch, dem sogenannten Pinhole, befindet. Durch dieses Loch erfolgt die Anregung und Detektion der Fluoreszenz. Es stehen mehrere Bleche mit Lochradien von 0,25 bis 1,25 mm zur Verfügung. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 7.1 zu sehen. Das effektive Volumen, in dem sich die Reabsorptionsprozesse abspielen, ist der Schnittpunkt zwischen Anregungsstrahl und dem Volumen, das Photonen direkt in den Detektor

7 Reabsorption

emittieren kann. Da die Abmessungen dieses effektiven Volumens mit sinkendem Pinholeradius kleiner werden, sinkt auch die Wahrscheinlichkeit der Reabsorption und damit die gemessene Lebensdauer. Je kleiner der Pinholeradius ist, desto näher liegt die gemessene Lebensdauer an der tatsächlichen Fluoreszenzlebensdauer. Jedoch sinkt mit kleiner werdendem Pinholeradius auch die Signalintensität. Das Signal-Rausch-Verhältnis¹ ist proportional zur Wurzel der Messzeit [Sha48, Sha49]. Weiterhin ist es proportional zur Größe des effektiven Volumens, welches wiederum proportional zur zweiten bzw. dritten Potenz des Pinholeradius R ist, je nachdem ob dünne Schichten oder dicke Kristalle untersucht werden ($\text{SNR} \sim R^2 \sqrt{t}$ bzw. $\text{SNR} \sim R^3 \sqrt{t}$). Um ein konstantes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen, muss die Messzeit demnach proportional zu $\frac{1}{R^4}$ (dünne Schichten) bzw. $\frac{1}{R^6}$ (dicke Kristalle) sein. Die erforderlichen Messdauern zwischen kleinstem ($R = 0,25 \text{ mm}$) und größtem ($R = 1,25 \text{ mm}$) Pinhole unterscheiden sich deshalb um einen Faktor von ≈ 15000 . Um trotz der aus diesem Grund unbrauchbaren Pinholes mit Radien von weniger als ungefähr $0,25 \text{ mm}$ Zugang zur intrinsischen Lebensdauer zu haben, werden die Fluoreszenzlebensdauern unter Verwendung verschiedener Pinholes gemessen und in einem Diagramm als Funktion des Radius des verwendeten Pinholes aufgetragen. Eine lineare Extrapolation der gemessenen Lebensdauern zum Pinholeradius Null liefert die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer. Die Erklärung der Gültigkeit dieser linearen Extrapolation liefert der nächste Abschnitt.

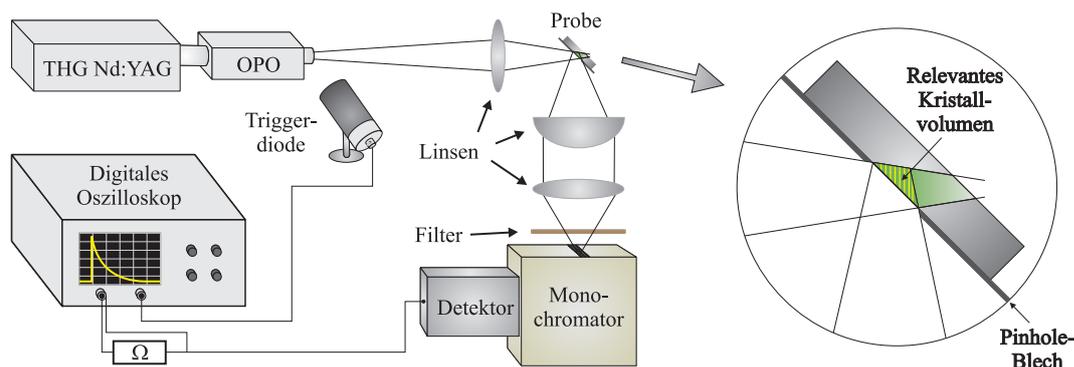


Abbildung 7.1: Experimenteller Aufbau der Lebensdauerermessung unter Verwendung der Pinholemethode [Krä08].

¹Signal-to-Noise Ratio (SNR)

7.1.2 Theoretische Beschreibung der Reabsorption

Es wird ein Kristall mit Volumen V , einer Gesamtdotierionendichte N_g und einem Absorptionswirkungsquerschnitt σ_{abs} der Dotierionen betrachtet. Das System wird als ein Zweiniveausystem mit monochromatischem Emissionsspektrum approximiert, so dass der Absorptionswirkungsquerschnitt als wellenlängenunabhängig angesehen werden kann. Die Dichte der angeregten Ionen wird mit $N(\mathbf{x}, t)$ bezeichnet. Der angeregte Zustand hat eine intrinsische strahlende Fluoreszenzlebensdauer τ . Nichtstrahlende Zerfälle werden zunächst vernachlässigt, ihr Einfluss wird in Abschnitt 7.1.4 behandelt. Es wird vorausgesetzt, dass die Zahl der angeregten Ionen klein gegenüber der Gesamtanzahl der Dotierionen ist ($N(\mathbf{x}, t) \ll N_g$). Stimulierte Emission ist also schwach gegenüber Absorption und wird im Folgenden vernachlässigt. Die zeitliche Entwicklung der Dichte der angeregten Ionen nach erfolgter Anregung wird dann durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{dN(\mathbf{x}, t)}{dt} = -\frac{N(\mathbf{x}, t)}{\tau} + \sigma_{abs} N_g \int_V \frac{N(\mathbf{x}', t)}{\tau} \frac{e^{-|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|\sigma_{abs} N_g}}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|^2} dV'. \quad (7.1)$$

Der Term $-\frac{N(\mathbf{x}, t)}{\tau}$ beschreibt die spontane Emission von Photonen durch die angeregten Ionen am Ort \mathbf{x} , der zweite Summand die Beeinflussung dieser Ionen durch den Photonenfluss, welcher durch die emittierenden weiteren Ionen im Kristall hervorgerufen wird. Ein Volumenelement dV' am Ort \mathbf{x}' sendet pro Zeiteinheit durch spontane Emission $\frac{N(\mathbf{x}', t)}{\tau} dV'$ Photonen aus. Dieser Photonenfluss durchläuft die Strecke $|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|$, regt bei der Propagation Dotierionen an und wird somit gedämpft, so dass am Ort \mathbf{x} ein Photonenfluss pro Flächeneinheit von $\frac{N(\mathbf{x}', t)}{\tau} \frac{e^{-|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|\sigma_{abs} N_g}}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|^2} dV'$ hervorgerufen wird. Multiplikation mit der Dotierionendichte und dem Absorptionswirkungsquerschnitt, sowie Integration über den gesamten Kristall ergeben die Übergänge vom Grundzustand in den angeregten Zustand durch Absorption pro Zeit- und Volumeneinheit am Ort \mathbf{x} .

Gleichung (7.1) kann jedoch nicht für beliebige Kristallgeometrien exakt gelöst werden. Deshalb wird ein phänomenologisches Modell eines unendlich weit ausgedehnten Kristalls mit homogener Dichte der angeregten Dotierionen betrachtet. Verluste, die dem Kristall durch Abstrahlung von Photonen in den Außenraum entstehen, werden durch einen exponentiellen Dämpfungsterm $e^{-|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|l^{-1}}$ simuliert. Die Geometrie dieses Modells unterscheidet sich grundlegend von der Geometrie des realen Kristalls. Dennoch ist das Modell geeignet, um den Prozess der Reabsorption zu beschreiben, da der Grund für die Verlängerung der gemessenen Lebensdauer die Tatsache ist, dass ein emittiertes Photon eine gewisse Strecke innerhalb des Kristalls zurücklegt, auf der es reabsorbiert werden kann. Die Reabsorptionswahrscheinlichkeit hängt von der Länge dieser Strecke ab. Solange der Dämpfungsparameter l im Modell den gleichen Wert wie die mittlere bis zum Verlassen des Kristalls zurückgelegte Weglänge eines Photons hat, ergibt das Modell näherungsweise die gleiche Lebensdauer wie die gemessene Fluoreszenzlebensdauer des realen Kristalls. Da im Modell die Geometrie des gesamten Kristalls, der Photonenfluss und die Dichte der angeregten Ionen ortsunabhängig sind, wird $N(\mathbf{x}, t)$ zu $N(t)$.

7 Reabsorption

Die Zeitentwicklung der Dichte der angeregten Ionen lautet dann:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{N(t)}{\tau} + \sigma_{abs}N_g \int_{V_\infty} \frac{N(t)}{\tau} \frac{e^{-|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|(\sigma_{abs}N_g+l^{-1})}}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|^2} dV'. \quad (7.2)$$

Dieses Integral lässt sich in Kugelkoordinaten umschreiben und lösen:

$$\begin{aligned} \frac{dN(t)}{dt} &= -\frac{N(t)}{\tau} + \sigma_{abs}N_g \int_0^\infty \frac{N(t)}{\tau} \frac{e^{-r(\sigma_{abs}N_g+l^{-1})}}{4\pi r^2} 4\pi r^2 dr \\ &= -\frac{N(t)}{\tau} + \frac{N(t)}{\tau} \frac{\sigma_{abs}N_g}{\sigma_{abs}N_g+l^{-1}} = -\frac{N(t)}{\tau(1+\sigma_{abs}N_g l)}. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet

$$N(t) = N(0)e^{-\frac{t}{\tau'}} \quad (7.4)$$

mit der verlängerten Lebensdauer

$$\tau' = \tau(1 + \sigma_{abs}N_g l). \quad (7.5)$$

Durch Reabsorption der emittierten Photonen innerhalb des Kristalls wird die gemessene Lebensdauer erhöht. Für den experimentellen Aufbau der Pinhole-Methode ist das zu betrachtende Kristallvolumen in erster Näherung der Schnittpunkt des vom Laser angeregten Bereichs mit dem Bereich, der vom Detektor gesehen wird. Reabsorption von Photonen, die von Ionen außerhalb dieses Bereiches emittiert werden, wird vernachlässigt. Falls die mittlere freie Weglänge $(\sigma_{abs}N_g)^{-1}$ zwischen Emission und Reabsorption groß gegenüber dem Durchmesser des relevanten Bereiches ist, können Prozesse, in denen Photonen mehrfach hintereinander emittiert und wieder absorbiert werden, in einer ersten Näherung vernachlässigt werden. Das bedeutet, dass der Parameter l in der Größenordnung des Pinholeradius liegt. Aufgrund der Tatsache, dass der relevante Kristallbereich für jedes Pinhole die gleiche Form, jedoch unterschiedliche Abmessungen hat, die proportional zum Pinholeradius sind, ist es möglich, eine Proportionalität zwischen l und dem Pinholeradius zu folgern. Selbst wenn der Proportionalitätsfaktor nicht bekannt ist, lässt Gleichung (7.5) eine lineare Extrapolation der gemessenen Lebensdauern zum Pinholeradius Null zu, um die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer zu erhalten.

7.1.3 Reabsorption in dünnen Schichten

Die in Abschnitt 7.1.2 entwickelte Theorie setzt einen dicken Kristall voraus, bei dem beim Vergrößern des Pinholeradius der Schnittpunkt zwischen angeregtem und vom Detektor gesehene Bereich linear mit dem Pinholeradius wächst, während die Form dieses Bereiches unverändert bleibt. Für die in dieser Arbeit primär untersuchten PLD-Schichten trifft das jedoch nicht zu. Diese Schichten haben eine typische Dicke von höchstens einigen Mikrometern, während der Pinholeradius einen Wert von mehreren hundert Mikrometern hat. Deshalb erstreckt sich der angeregte Bereich über die gesamte Dicke der Schicht, während seine laterale Ausdehnung durch das Pinhole begrenzt ist. Da die Schichtdicke konstant ist, während der Pinholeradius variiert wird, ist die Forderung aus Abschnitt 7.1.2 einer konstanten Form des relevanten Bereiches, dessen Größe skaliert wird, nicht mehr haltbar.

Ein wichtiger Effekt, der besonders bei dünnen Schichten zur Reabsorption beiträgt, ist die Totalreflexion von Licht an den Grenzflächen zum Substrat und zur Luft. Nach Kapitel 6 und Gleichung (6.10) wird Licht, welches in der Schicht unter einem Normalenwinkel größer als dem Grenzwinkel $\theta_c = \arcsin(n_{Sub}/n_S)$ auf die Grenzfläche zum Substrat trifft, komplett in die Schicht zurückreflektiert. Der Brechungsindex des Materials der Schicht wird hier als n_S bezeichnet, der Brechungsindex des Substrates als n_{Sub} . Bei kleineren Winkeln wird aufgrund von Fresnel-Reflexion nur ein zu vernachlässigender Teil des Lichtes zurückreflektiert. Die Lichtführung innerhalb der Schicht durch Totalreflexion ist durch ein sogenanntes effektives Volumen (Abb. 7.2 (rechts)) beschreibbar. Licht, welches von einem Punkt \mathbf{x}'' innerhalb der Schicht emittiert wird und nach mehreren Totalreflexionen den Punkt \mathbf{x} erreicht (Abb. 7.2 (links)), scheint von einem Punkt \mathbf{x}' innerhalb des effektiven Volumens zu kommen (Abb. 7.2 (rechts)). Das dreidimensionale effektive Volumen kann konstruiert werden, indem Abb. 7.2 (rechts) um die vertikale gestrichelte Linie rotiert wird. Der Einfachheit halber wurde hier angenommen, dass die Schicht mit einer Deckschicht aus dem Substratmaterial bedeckt ist, so dass der Totalreflexions-Grenzwinkel an beiden Grenzflächen gleich ist. Selbst wenn das in der Realität nicht der Fall ist, ist der durch diese Vereinfachung entstehende Fehler klein, da Licht, welches unter einem Winkel θ , für den $\arcsin(1/n_S) < \theta < \arcsin(n_{Sub}/n_S)$ gilt, auf die Grenzfläche zur Luft trifft, zwar in die Schicht zurückreflektiert wird, jedoch keine Wellenleitung erzeugen kann, da es an der Grenzfläche zum Substrat die Schicht verlässt.

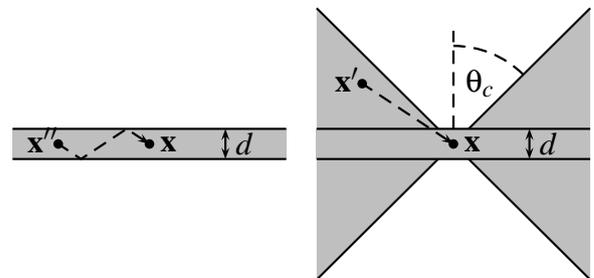


Abbildung 7.2: Effektives Volumen einer dünnen Schicht im Fall der Wellenleitung.

Wegen der Wellenleitung muss sich das Integral in Gleichung (7.1) über das gesamte effektive Volumen in Abb. 7.2 (rechts) erstrecken. \mathbf{x} wird als der Punkt exakt in der Mitte des angeregten Volumens gewählt. Weiterhin wird die Annahme gemacht, dass die Anregungsdichte

7 Reabsorption

räumlich konstant ist. Die Wellenleiterverluste werden vernachlässigt. Man erhält dann für Gleichung (7.1):

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{N(t)}{\tau} \left(1 - \sigma_{abs} N_g \int_{V_{eff}} \frac{e^{-|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|\sigma_{abs}N_g}}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|^2} dV' \right). \quad (7.6)$$

Um dieses Integral zu approximieren, wird über eine Kugel mit dem Radius R' integriert, aus der zwei Kegel mit dem halben Öffnungswinkel $\theta_c = \arcsin(n_{Sub}/n_S)$ weggelassen worden sind (Abb. 7.3 (rechts)). R' ist proportional zum Pinholeradius. Aufgrund der Approximation des effektiven Volumens liegt der Wert von R' zwischen R und $R/\sin(\theta_c)$. Integration über das approximierete effektive Volumen ergibt für Gleichung (7.6):

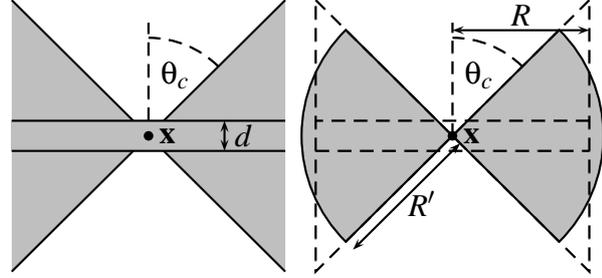


Abbildung 7.3: Approximiertes effektives Volumen einer dünnen Schicht.

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{N(t)}{\tau} \left(1 - \sigma_{abs} N_g \int_0^{R'} \int_{\theta_c}^{\pi-\theta_c} \int_0^{2\pi} \sin(\theta) \frac{e^{-r\sigma_{abs}N_g}}{4\pi} d\phi d\theta dr \right). \quad (7.7)$$

Aus dieser Gleichung resultiert eine verlängerte Lebensdauer von:

$$\tau' = \frac{\tau}{1 - \cos(\theta_c)(1 - e^{-\sigma_{abs}N_g R'})}. \quad (7.8)$$

Eine Taylorreihenentwicklung dieser Gleichung nach R' , bei der höhere Terme als die lineare Ordnung weggelassen wurden, ergibt:

$$\tau' \approx \tau \left(1 + \sqrt{1 - \frac{n_{Sub}^2}{n_S^2}} \sigma_{abs} N_g R' \right). \quad (7.9)$$

Unter den gemachten Annahmen ist es demnach auch im Fall von dünnen PLD-Schichten möglich, durch eine lineare Extrapolation der gemessenen Lebensdauern auf den Pinholeradius Null die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer zu bestimmen. Die Reabsorption ist aufgrund des Faktors $\sqrt{1 - n_{Sub}^2/n_S^2}$ in Gleichung (7.9) weniger stark ausgeprägt als in Volumenkristallen. Für die in dieser Arbeit untersuchten $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schichten auf Y_2O_3 -Substraten hat dieser Proportionalitätsfaktor einen Wert von 0,21.² Die erwartete Steigung des linearen Zusammenhangs zwischen Pinholeradius und gemessener Lebensdauer liegt demnach nur bei ca. 21% des Wertes für einen Volumenkristall gleicher Dotierung. Hohe Wellenleiterverluste würden weiterhin zu einer Verminderung dieser Steigung beitragen, da ein Teil des emittierten und in der Schicht geführten Lichtes nicht reabsorbiert, sondern an den Streuzentren aus der Schicht herausgestreut würde.

²bei einer Wellenlänge von 976,8 nm

7.1.4 Reabsorption in Gegenwart von nichtstrahlenden Zerfällen

In Gleichung (7.1) und (7.6) wurde davon ausgegangen, dass jedes in den Grundzustand zerfallende Ion ein Photon aussendet. Nichtstrahlende Zerfälle wurden vernachlässigt. Falls der Energieabstand des angeregten Niveaus zu einem energetisch tiefer liegenden Niveau gering ist, kann die Wechselwirkung der Ionen mit den Gitterschwingungen des Kristalls zu Zerfällen angeregter Ionen führen. Die Anregungsenergie wird dabei nicht unter Emission eines Photons frei, sondern wird in Form von Phononen als thermische Energie an den Kristall abgegeben [Ris68, Moo70]. Außerdem kann Migration der Anregungsenergie über die Dotierungionen dazu führen, dass die Energie an ein Fremdion abgegeben wird, welches nichtstrahlend zerfällt. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess wächst mit steigender Dotierungskonzentration und sinkender Reinheit des Kristallmaterials. Die nichtstrahlende Zerfallsrate w_{nr} führt zu einem zusätzlichen Term $-N(t)w_{nr}$ in Gleichung (7.1) und (7.6). Für den Fall von wellenleitenden dünnen Schichten nimmt Gleichung (7.6) folgende Form an:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -N(t) \left(\frac{1}{\tau} + w_{nr} - \frac{\sigma_{abs} N_g}{\tau} \int_{V_{eff}} \frac{e^{-|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|\sigma_{abs} N_g}}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|^2} dV' \right). \quad (7.10)$$

Der Term $1/\tau + w_{nr} = 1/\tau_{eff}$ ist die Gesamtübergangsrate angeregter Zustände in den Grundzustand. Sie setzt sich aus strahlender und nichtstrahlender Rate zusammen. Als Faktor vor dem Integral, welches die Reabsorption beschreibt, steht nur die strahlende Rate $1/\tau$, da bei nichtstrahlenden Zerfällen keine Photonen emittiert werden, die reabsorbiert werden können. Approximation des Integrals durch das Volumen in Abbildung 7.3 (rechts) ergibt folgende Lebensdauer:

$$\tau' = \frac{\tau}{1 + \tau w_{nr} - \cos(\theta_c) (1 - e^{-\sigma_{abs} N_g R'})}. \quad (7.11)$$

Die Taylorreihenentwicklung dieser Gleichung bis zur linearen Ordnung in R' ergibt:

$$\tau' \approx \tau_{eff} \left(1 + \frac{\tau_{eff}}{\tau} \sqrt{1 - \frac{n_{Sub}^2}{n_S^2} \sigma_{abs} N_g R'} \right). \quad (7.12)$$

Die lineare Extrapolation auf $R'=0$ liefert wie erwartet die effektive Lebensdauer τ_{eff} , die sich aus strahlenden und nichtstrahlenden Zerfällen zusammensetzt. Die relative Steigung der Geraden ist jedoch um einen Faktor τ_{eff}/τ verringert. Der Effekt der Reabsorption und damit die Verfälschung der gemessenen Lebensdauer ist folglich um so kleiner, je größer der Einfluss nichtstrahlender Zerfälle ist.

Auch im Fall der in Abschnitt 7.1.2 behandelten Kristalle führen die nichtstrahlenden Zerfälle zu einer Verringerung des Reabsorptionseffektes, da weniger Photonen emittiert werden, die reabsorbiert werden können. Eine analoge Rechnung ergibt für Gleichung (7.5):

$$\tau' \approx \tau_{eff} \left(1 + \frac{\tau_{eff}}{\tau} \sigma_{abs} N_g l \right). \quad (7.13)$$

Der Faktor $\eta = \tau_{eff}/\tau$ ist die Quanteneffizienz, der relative Anteil der Anregungen, die strahlend relaxieren.

7.1.5 Wellenlängenabhängige Reabsorption

In den vorhergehenden Abschnitten wurde bei der Berechnung der Reabsorption und der Extrapolation der gemessenen Lebensdauern angenommen, es sei nur monochromatisches Licht an dem Prozess beteiligt und deshalb auch nur ein einziger Absorptionswirkungsquerschnitt. In der Realität ist die Lichtemission eines angeregten Atoms beim Übergang in einen energetisch niedrigeren Zustand jedoch im Allgemeinen nicht monochromatisch. Im Folgenden wird das auf Eins normierte³ Emissionsspektrum $I_{em}(\lambda)$ verwendet. Da Licht verschiedener Wellenlängen am Prozess der Reabsorption beteiligt ist, muss der Absorptionswirkungsquerschnitt durch einen wellenlängenabhängigen Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_{abs}(\lambda)$ ersetzt werden. Unter der Annahme, dass die verschiedenen Starkniveaus eines Energiemultipletts thermisch gekoppelt sind, erhält man für Gleichung (7.1):

$$\frac{dN(\mathbf{x}, t)}{dt} = -\frac{N(\mathbf{x}, t)}{\tau} + \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{em}(\lambda) \sigma_{abs}(\lambda) N_g \int_V \frac{N(\mathbf{x}', t)}{\tau} \frac{e^{-|\mathbf{x}-\mathbf{x}'| \sigma_{abs}(\lambda) N_g}}{4\pi |\mathbf{x}-\mathbf{x}'|^2} dV' d\lambda. \quad (7.14)$$

Für eine dünne Schicht, bei der Anregung und Detektion des emittierten Lichtes durch ein Pinhole erfolgen, erhält man analog zu den Rechnungen in Abschnitt 7.1.3 folgende verlängerte Lebensdauer:

$$\begin{aligned} \tau' &= \frac{\tau}{1 - \cos(\theta_c) \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{em}(\lambda) (1 - e^{-\sigma_{abs}(\lambda) N_g R'}) d\lambda} \\ &\approx \tau \left(1 + \cos(\theta_c) \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{em}(\lambda) \sigma_{abs}(\lambda) N_g R' d\lambda \right). \end{aligned} \quad (7.15)$$

Im Fall eines Volumenkristalls wird Gleichung (7.2) unter Berücksichtigung der wellenlängenabhängigen Reabsorption zu:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{N(t)}{\tau} + \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{em}(\lambda) \sigma_{abs}(\lambda) N_g \int_{V_\infty} \frac{N(t)}{\tau} \frac{e^{-|\mathbf{x}-\mathbf{x}'| (\sigma_{abs}(\lambda) N_g + l^{-1})}}{4\pi |\mathbf{x}-\mathbf{x}'|^2} dV' d\lambda. \quad (7.16)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist auch in diesem Fall ein exponentieller Zerfall. Die verlängerte Lebensdauer lautet:

$$\tau' \approx \left(1 + \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{em}(\lambda) \sigma_{abs}(\lambda) N_g l d\lambda \right). \quad (7.17)$$

³ $\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{em}(\lambda) d\lambda = 1$

Es ist folglich auch unter der Voraussetzung eines nicht monochromatischen Emissionsspektrums in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen Pinholeradius und gemessener Lebensdauer vorhanden, der eine lineare Extrapolation zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer ermöglicht.

7.1.6 Der Grenzfall hoher Anregungsintensität

In den vorhergehenden Abschnitten wurde eine geringe Anregungsintensität vorausgesetzt, so dass die Näherung, dass sich der überwiegende Teil der aktiven Ionen im Grundzustand befindet, zulässig war. In den im Rahmen dieser Arbeit an Er^{3+} - und Yb^{3+} -dotierten Proben durchgeführten Messungen hatte der Anregungspuls eine Energie von ungefähr $E_{puls} = 2 \text{ mJ}$ bei einer Aufweitung des Strahles auf eine Fläche von mindestens $A = 1 \text{ mm}^2$. Es ergibt sich an der Eintrittsfläche des Pulses in den Kristall der relative Anteil der durch den Puls angeregten aktiven Ionen:

$$\frac{N}{N_g} \approx \frac{n_{phot}\sigma_{abs}}{A} = \frac{E_{puls}\lambda\sigma_{abs}}{hcA}. \quad (7.18)$$

Die im Puls enthaltene Gesamtphotonenzahl wird mit n_{phot} bezeichnet. Bei einer Anregungswellenlänge von ca. 975 nm ergibt sich für $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ eine Anregung von ungefähr 0,5% aller Dotierionen; im Fall von $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ sind ca. 2% der Yb^{3+} -Ionen angeregt. Damit ist für die untersuchten Systeme die Näherung $N \ll N_g$ zulässig. Jedoch kann im Fall von Materialien mit sehr hohen Absorptionswirkungsquerschnitten, z.B. Cer, oder einer sehr starken Fokussierung des Anregungspulses eine Anregungsdichte erreicht werden, die nicht mehr klein gegenüber der Gesamtdichte der Dotierionen ist. In diesem Fall tritt durch die hohe Anregungsdichte eine Abschwächung der Absorption auf, was eine größere effektive Absorptionslänge zur Folge hat. Bei einer Anregungsdichte von $N(\mathbf{x}, t)$ stehen nur noch $(N_g - N(\mathbf{x}, t))$ Ionen pro Volumeneinheit für die Absorption zur Verfügung. Bei einer hohen Anregungsdichte ist außerdem die stimulierte Emission nicht mehr vernachlässigbar. Das phänomenologische Modell eines Kristalls homogener Dichte aus Abschnitt 7.1.2 ergibt in diesem Fall:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{N(t)}{\tau(1 + \sigma_{abs}(N_g - N(t))l - \sigma_{em}N(t)l)}. \quad (7.19)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt einen nichtexponentiellen Verlauf. Zu Beginn fällt die Kurve stärker ab, nähert sich bei sehr klein werdendem $N(t)$ jedoch einem exponentiellen Verlauf mit der verlängerten Lebensdauer $\tau' = \tau(1 + \sigma_{abs}N_g l)$ an.

7.1.7 Experimentelle Resultate

Abbildung 7.4 zeigt Zerfallskurven eines $\text{Yb}^{3+}(3\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls für verschiedene Pinholeradien in logarithmischer Darstellung. Die Yb^{3+} -Ionen wurden durch OPO-Pulse der Wellenlänge 976 nm angeregt, die Detektion der Fluoreszenz erfolgte bei einer Wellenlänge von 1030 nm mit einer spektralen Auflösung von 3 nm. Die Abweichungen vom linearen Verlauf zu Zeiten kurz nach dem Anregungspuls sind auf die unzureichende Trennung von Anregungspuls und Signal bzw. auf die Trägheit der Messung aufgrund des verwendeten Widerstandes am Eingang des Oszilloskopes zurückzuführen. Die Lebensdauern wurden durch lineare Fits in der logarithmischen Darstellung bestimmt und in Abbildung 7.6 (a) in Abhängigkeit des Pinholeradius aufgetragen. Eine lineare Extrapolation der Lebensdauern zu einem Pinholeradius Null ergibt eine intrinsische Fluoreszenzlebensdauer von $870 \mu\text{s}$. Die ohne Verwendung eines Pinholes gemessene Lebensdauer von $1448 \mu\text{s}$ liegt um 66% über diesem Wert. Damit ist die Verlängerung der gemessenen Lebensdauer durch Reabsorption trotz der relativ geringen Dotierung von 3% stark ausgeprägt.

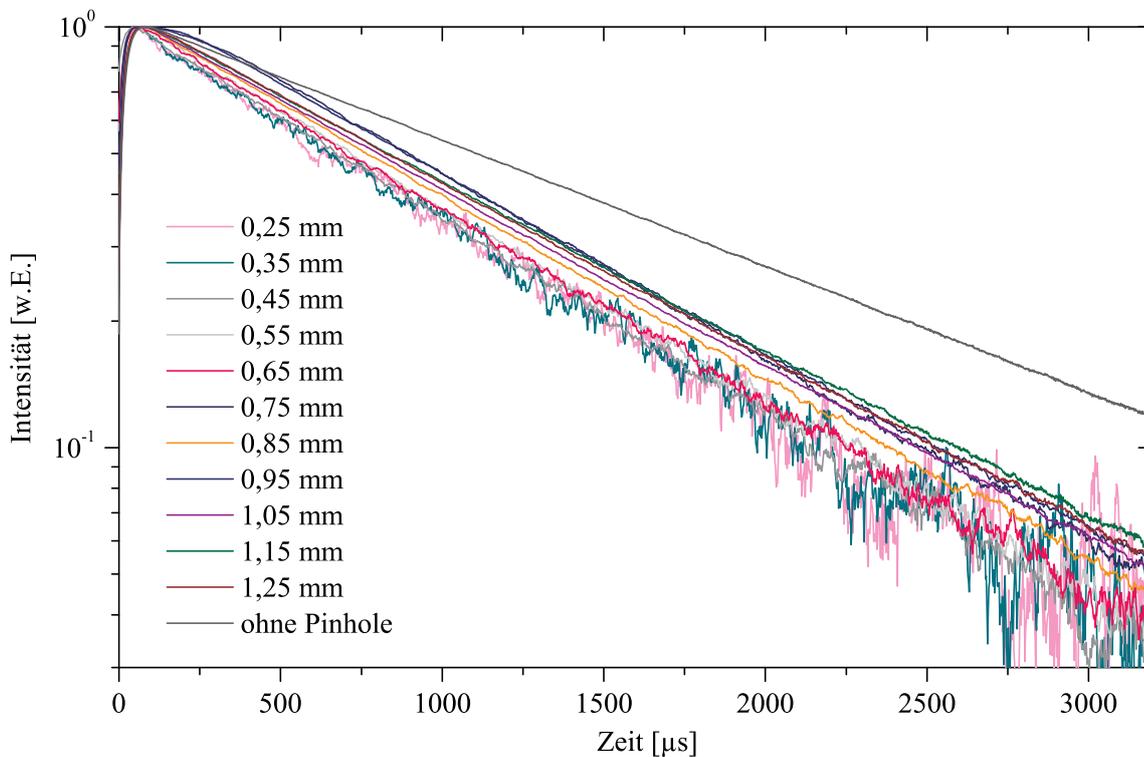


Abbildung 7.4: Zerfallskurven eines $\text{Yb}^{3+}(3\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls für verschiedene Pinholeradien in logarithmischer Darstellung.

Weiterhin wurden Lebensdauermessungen an einer $8 \mu\text{m}$ dicken $\text{Er}^{3+}(10%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht auf einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat (R89) durchgeführt. Sie wurde bei 900°C mit einer Repetitionsrate von 30 Hz hergestellt. Für die Lebensdauerermessung erfolgte die Anregung bei 977 nm in das $^4\text{I}_{11/2}$ -Multipllett der Er^{3+} -Ionen. Aus diesem Multipllett zerfällt ein Teil der Ionen in das $^4\text{I}_{13/2}$ -Multipllett, welche dann weiter in den Grundzustand, das $^4\text{I}_{15/2}$ -Multipllett relaxieren. Die Fluoreszenz des Übergangs $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ bei einer Wellenlänge von 1535 nm wurde mit einer spek-

7.1 Die Pinholemethode zur Lebensdauerermessung

tralen Auflösung von 3 nm zeitaufgelöst detektiert, um die Lebensdauer des $^4I_{13/2}$ -Multipletts zu bestimmen. Da es sich um einen Grundzustandsübergang handelt, ist die Wahrscheinlichkeit der Reabsorption emittierter Photonen besonders groß. Abbildung 7.5 zeigt die Zerfallskurven für verschiedene Pinholeradien, wobei der Anregungspuls wegen der geringen Signalintensität nicht komplett herausgefiltert werden konnte.

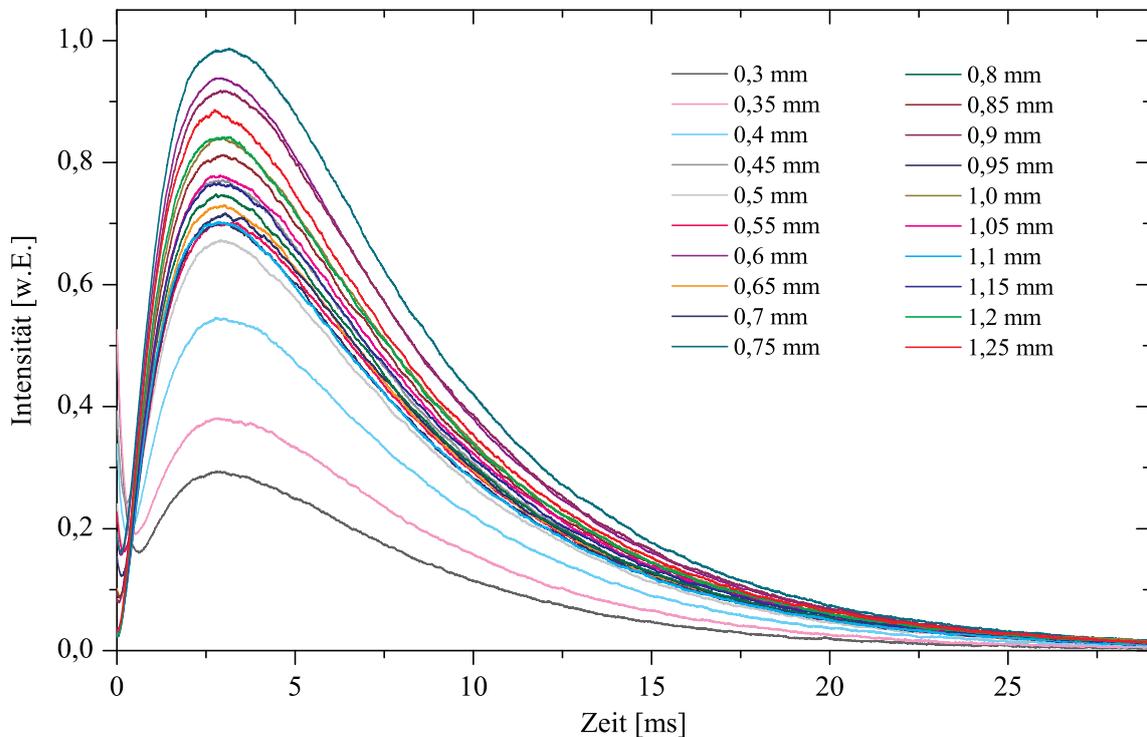


Abbildung 7.5: Zerfallskurven des $^4I_{13/2}$ -Multipletts einer $8\ \mu\text{m}$ dicken $\text{Er}^{3+}(10\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht für verschiedene Pinholeradien.

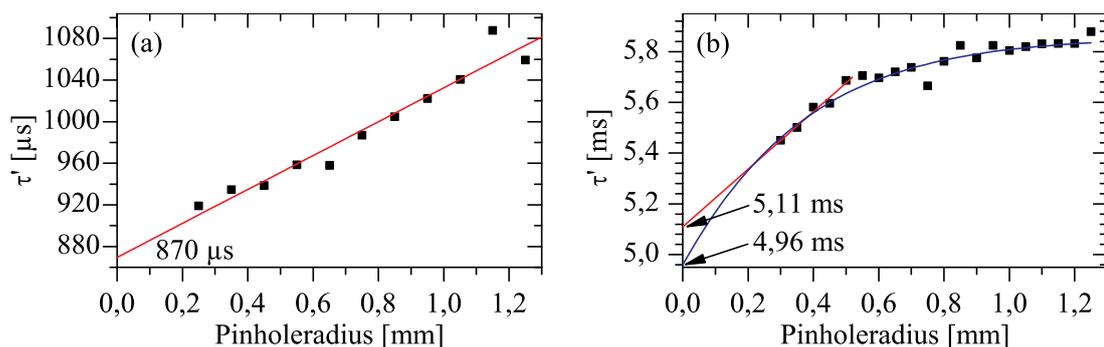


Abbildung 7.6: In Abhängigkeit des Pinholeradius gemessene Lebensdauern (a) des $^2F_{5/2}$ -Multipletts eines $\text{Yb}^{3+}(3%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls und (b) des $^4I_{13/2}$ -Multipletts einer $\text{Er}^{3+}(10%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht.

Da es sich aufgrund der Anregung in das $^4I_{11/2}$ -Multiplett nicht um einen einfach exponentiellen Zerfall handelt, konnte kein linearer Fit in einer logarithmischen Darstellung verwen-

7 Reabsorption

det werden. Die Zerfallskurven wurden deshalb in einer linearen Darstellung mittels Gleichung (4.10) gefittet. Abbildung 7.6 (b) zeigt die auf diese Weise bestimmten Lebensdauern des ${}^4\text{I}_{13/2}$ -Multipletts in Abhängigkeit des Pinholeradius. Um die intrinsische Lebensdauer zu erhalten, wurden diese gemessenen Lebensdauern auf zwei verschiedene Arten gefittet. Zum einen wurde für den Bereich bis zu einem Pinholeradius von 0,5 mm, in dem die gemessenen Lebensdauern eine relativ lineare Abhängigkeit vom Pinholeradius haben, ein linearer Fit nach Gleichung (7.9) durchgeführt. Die zweite verwendete Methode war ein Fit der kompletten gemessenen Lebensdauern nach Gleichung (7.8). Beide Fitfunktionen sind in Abbildung 7.6 (b) gezeigt. Sie resultieren in einer intrinsischen Lebensdauer von 5,11 ms (linearer Fit) bzw. 4,96 ms (Fit nach Gleichung (7.8)). Obwohl der lineare Fit nur eine Näherung der exakteren Gleichung (7.8) darstellt, ist ein Fit nach letzterer Methode nicht in jedem Fall zu bevorzugen. Die Abweichung der gemessenen Lebensdauern von einem linearen Verlauf, wie in Abbildung 7.6 (b), ist nicht unbedingt auf Gleichung (7.8) zurückzuführen. Inhomogenitäten in der Intensität des Anregungspulses, welche evtl. zu einer geringeren Anregungsdichte in den Randbereichen des ausgeleuchteten Schichtvolumens bei der Verwendung größerer Pinholes führen können, sind ein weiterer möglicher Grund für die Abweichung der gemessenen Lebensdauern von einem linearen Verlauf. Die Lebensdauererlängerung durch Reabsorption ist mit 18% bzw. 22% gegenüber einer ohne Pinhole gemessenen Lebensdauer von 6,03 ms im Fall der Er^{3+} (10%): Y_2O_3 -Schicht nicht so stark ausgeprägt wie die des Yb^{3+} (3%): Y_2O_3 -Kristalls, jedoch signifikant vorhanden.

7.1.8 Alternative Konzepte zur reabsorptionsfreien Lebensdauerermessung

Neben der Pinholemethode existieren eine Reihe anderer Methoden zur Bestimmung der reabsorptionsfreien Lebensdauer angeregter Ionen in optischen Materialien. In diesem Abschnitt sollen einige von ihnen vorgestellt werden und die Vor- und Nachteile diskutiert werden.

Die Pulvermethode

Bei der Pulvermethode wird die zu untersuchende Probe zu einem feinen Pulver zermahlen [Kis04]. Die Korngröße muss dabei klein gegenüber der Absorptionslänge des Lichtes in dem Material sein. Das Pulver wird dann in eine an das Material brechungsindexangepasste Flüssigkeit gegeben und die Lebensdauer mittels einer zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung bestimmt, ähnlich wie in Abschnitt 4.1.3. Dann wird die Suspension verdünnt und die Lebensdauer erneut gemessen. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis sich der gemessene Wert der Lebensdauer nicht mehr ändert. Da die Lebensdauer bei weiterer Verdünnung konstant bleibt, wird davon ausgegangen, dass der Abstand der einzelnen Partikel so groß ist, dass von einem Kristallstück emittiertes Licht die Flüssigkeit verlässt, ohne von einem anderen Kristallstück reabsorbiert zu werden. Ein offensichtlicher Nachteil dieser Methode ist, dass die Probe für die Messung zerstört werden muss. Außerdem sind viele Flüssigkeiten mit hohem Brechungsindex, die verwendet werden, um Totalreflexion des Lichtes innerhalb der Kristallbruchstücke zu verhindern, sehr giftig. Ein weiterer Nachteil ist die mögliche Verfälschung des Messwertes aufgrund von Oberflächeneffekten. Da das Verhältnis von Oberfläche zum Volumen in einem Pulver sehr groß ist, gibt es viele Ionen, die aufgrund ihrer Nähe zur Oberfläche einem anderen

Kristallfeld ausgesetzt sind und so eine andere Lebensdauer besitzen. Mit der Pulvermethode wird wie mit der Pinholemethode die Fluoreszenzlebensdauer gemessen, die strahlende und nichtstrahlende Prozesse beinhaltet.

Berechnung der Lebensdauer aus Absorptionsspektren

Die Füchtbauer-Ladenburg-Gleichung (4.11) enthält als Parameter die strahlende Lebensdauer. Falls die Absorptionswirkungsquerschnitte aus einer Absorptionsmessung bekannt sind, kann die Reziprozitätsmethode benutzt werden, um aus ihnen die Emissionswirkungsquerschnitte zu bestimmen und daraus mit der Füchtbauer-Ladenburg-Gleichung die strahlende Lebensdauer zu berechnen. Nach Gleichung (4.11) ist die Intensität $I(\lambda)$ (in willkürlichen Einheiten) proportional zu $\sigma_{em}(\lambda)n^2(\lambda)/\lambda^5$ und kann deshalb in jener Gleichung durch diesen Term ersetzt werden. σ_{em} wird weiterhin mittels Gleichung (4.14) durch σ_{abs} ausgedrückt. Umstellen der so modifizierten Gleichung (4.11) nach τ ergibt:

$$\tau = \frac{\eta_{ij}}{8\pi c \frac{Z_u}{Z_o} \int \frac{\sigma_{abs}(\lambda') n^2(\lambda') e^{-\frac{hc}{\lambda' kT}}}{\lambda'^4} d\lambda'}. \quad (7.20)$$

Diese Methode hat den Nachteil, dass zur Berechnung der Lebensdauer relativ viele Parameter bekannt sein müssen, unter anderem die energetische Lage der Starkniveaus zur Berechnung der Zustandssummen (Abschnitt 4.1.4). Im Gegensatz zur Pinholemethode und der Pulvermethode, die die effektive Fluoreszenzlebensdauer τ_{eff} liefern, welche sich aus strahlender und nichtstrahlender Rate berechnet, liefert die Methode der Bestimmung der Lebensdauer durch die Absorptionswirkungsquerschnitte die strahlende Lebensdauer τ . Sind sowohl die strahlende Lebensdauer als auch die effektive Fluoreszenzlebensdauer bestimmt worden, lassen sich die nichtstrahlende Rate $w_{nr} = 1/\tau_{eff} - 1/\tau$ und die Quanteneffizienz $\eta = \tau_{eff}/\tau$ berechnen.

7.2 Reabsorption bei der Messung von Fluoreszenzspektren

Der Effekt der Reabsorption in optischen Materialien kann neben der Verlängerung der gemessenen Fluoreszenzlebensdauern auch zu einer Verfälschung der gemessenen Fluoreszenzspektren führen. Emittiertes Licht einer Wellenlänge, bei der das Dotierion einen hohen Absorptionswirkungsquerschnitt besitzt, wird stärker absorbiert als Licht anderer Wellenlängen. Wie im Fall der Lebensdauermessungen ist auch hier der Effekt bei Grundzustandsübergängen besonders stark ausgeprägt. Die Reabsorption führt bei Er^{3+} - und Yb^{3+} -dotierten Sesquioxiden in besonderem Maße zu einer Unterdrückung der gemessenen Emission auf der Nullphononenlinie, da dort sowohl Emissions- als auch Absorptionswirkungsquerschnitte groß sind. Durch die Verfälschung der Fluoreszenzspektren kommt es zu Fehlern bei der Berechnung der Emissionswirkungsquerschnitte mit der Fuchtbauer-Ladenburg-Gleichung. Da bei dieser Methode das Integral über das gemessene und geeichte Fluoreszenzspektrum eine Rolle spielt, wird das komplette Spektrum der Emissionswirkungsquerschnitte verfälscht, nicht nur die Peaks, auf denen eine hohe Absorption vorliegt. Zur Berechnung der spektralen Veränderung der Fluoreszenz durch Reabsorption wird ein zylinderförmiges Kristallvolumen mit der Grundfläche A und der Länge L betrachtet (Abbildung 7.7). Die Anregungsdichte sei schwach, so dass stimulierte Emission bzw. Ausbleichen vernachlässigt werden kann. Das vom Detektor gemessene Spektrum ist dabei das Integral über das vom angeregten Volumen in Richtung des Detektors emittierte Licht, unter Berücksichtigung der Reabsorption. Es gilt deshalb folgende Proportionalität:

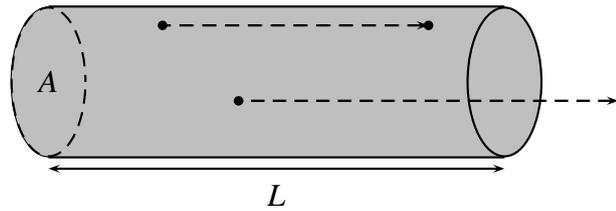


Abbildung 7.7: Propagation und Reabsorption von emittierten Photonen in einem Kristall.

$$I(\lambda) \sim \int \int_0^L I_{em}(\lambda) e^{-x\sigma_{abs}(\lambda)N_g} dx dA = \frac{AI_{em}(\lambda)}{\sigma_{abs}(\lambda)N_g} \left(1 - e^{-L\sigma_{abs}(\lambda)N_g}\right). \quad (7.21)$$

$I(\lambda)$ ist das vom Detektor detektierte Spektrum, $I_{em}(\lambda)$ das Emissionsspektrum der Ionen im Kristall. Für die anderen Variablen gelten die zuvor eingeführten Bezeichnungen. Falls das Verhältnis von L zur Absorptionslänge klein ist, kann die Exponentialfunktion in eine Taylorreihe einwickelt werden, in der höhere Terme vernachlässigt werden. Gleichung (7.21) wird dann zu:

$$I(\lambda) \sim I_{em}(\lambda) \left(1 - \frac{1}{2}L\sigma_{abs}(\lambda)N_g\right). \quad (7.22)$$

Im Fall der Anregung und Fluoreszenzdetektion durch ein Pinhole hat das effektive Volumen nicht die Form eines Zylinders, sondern die schon vom Fall der Lebensdauermessungen mit der Pinholemethode bekannte Form. Die Länge L in Gleichung (7.22) ist dann durch eine mittlere Länge des effektiven Volumens zu ersetzen, die wiederum proportional zum Pinholeradius ist. Damit kann Gleichung (7.22) benutzt werden, um aus mehreren, mit verschiedenen

Pinholes gemessenen Spektren das reabsorptionsfreie Spektrum zu erhalten. Dazu werden die gemessenen Spektren zunächst mittels einer Emissionslinie, bei der die Absorptionswirkungsquerschnitte vernachlässigbar klein sind, aufeinander geeicht. Dann werden die Spektren für jede Wellenlänge zum Pinhole-Radius Null extrapoliert. Man erhält nach Gleichung (7.22) das reabsorptionsfreie Spektrum $I_{em}(\lambda)$.

7.2.1 Experimenteller Aufbau und Resultate

Mittels eines Fourier-Transformations-Spektrometers (Equinox 55 der Firma Bruker) wurden Fluoreszenzspektren eines 1,5 mm dicken $\text{Yb}^{3+}(3\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls aufgenommen. Der Kristall befand sich wie im Fall der Lebensdauermessungen mit der Pinhole-Methode hinter einem dünnen Blech mit einem Loch, dem sogenannten Pinhole, durch das die Anregung und Detektion der Fluoreszenz erfolgte. Es standen Bleche mit Pinhole-Radien von 0,25 bis 1,25 mm zur Verfügung. Als Anregungsquelle wurde ein $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Laser der Wellenlänge 904 nm verwendet. Um auch Pinholes mit großen Radien vollständig und homogen auszuleuchten, wurde der Anregungslaser nicht fokussiert, sondern kollimiert auf das Pinhole gerichtet. Die vom Kristall durch das Pinhole emittierte Fluoreszenz wurde mit einer Linse kollimiert und mittels des in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Fourier-Transformations-Spektrometers spektral aufgelöst (Abbildung 7.8).

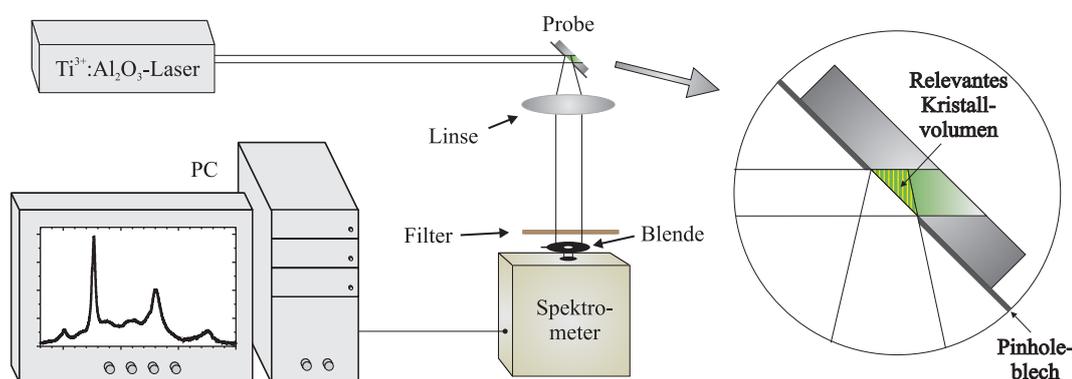


Abbildung 7.8: Experimenteller Aufbau zur Messung von Fluoreszenzspektren unter Verwendung der Pinhole-Methode.

Da es aufgrund der blanken Oberfläche der Pinholebleche zu Reflexionen des Anregungslichtes kam, waren mehrere Filter notwendig, um es weitgehend herauszufiltern, da eine Übersteuerung des Detektors zu einer Verfälschung der Spektren führen kann. Bei der Justage der Probe wurde darauf geachtet, dass der Reflex des Pumplichtes nicht direkt in den Detektor gelangte. Außerdem wurde vor jeder Messung der Radius der vor dem Spektrometer befindlichen Blende angepasst, so dass immer die gleiche Gesamtintensität in das Spektrometer gelangte. Um eine identische Form des effektiven Volumens zu gewährleisten, in dem sich die Reabsorptionsprozesse abspielen (Schnittpunkt zwischen Anregungsstrahl und dem Volumen, das Photonen direkt in das Spektrometer emittieren kann), durften der Anregungslaser und der Pinholeaufbau zwischen den Messungen mit unterschiedlichen Pinholes nicht neu justiert werden. Bei der Aufnahme der Spektren wurden Pinholes mit Radien von 0,5 bis 1,25 mm verwendet. Für

7 Reabsorption

kleinere Pinholeradien reichte die Signalintensität nicht aus, um Spektren mit einem zufriedenstellenden Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Außerdem wurde ein Spektrum komplett ohne Pinholeblech aufgenommen. Die gemessenen Spektren wurden auf das lokale Emissionsmaximum um 1075 nm normiert. Da bei dieser Wellenlänge nur vernachlässigbare Absorption stattfindet, muss dort die normierte Intensität nach Gleichung (7.21) aufgrund der Proportionalität von Pinholeradius R und mittlerer Weglänge L in erster Näherung unabhängig von R sein. Um Einflüsse der geringeren Genauigkeit des verwendeten Siliziumdetektors bei dieser Wellenlänge zu kompensieren, wurde nicht auf das Emissionsmaximum, sondern auf den Mittelwert der detektierten Intensität im Wellenlängenbereich zwischen 1071,4 und 1078,0 nm normiert. Die auf diese Weise normierten Spektren $I_R(\lambda)$ sind in Abbildung 7.9 dargestellt.

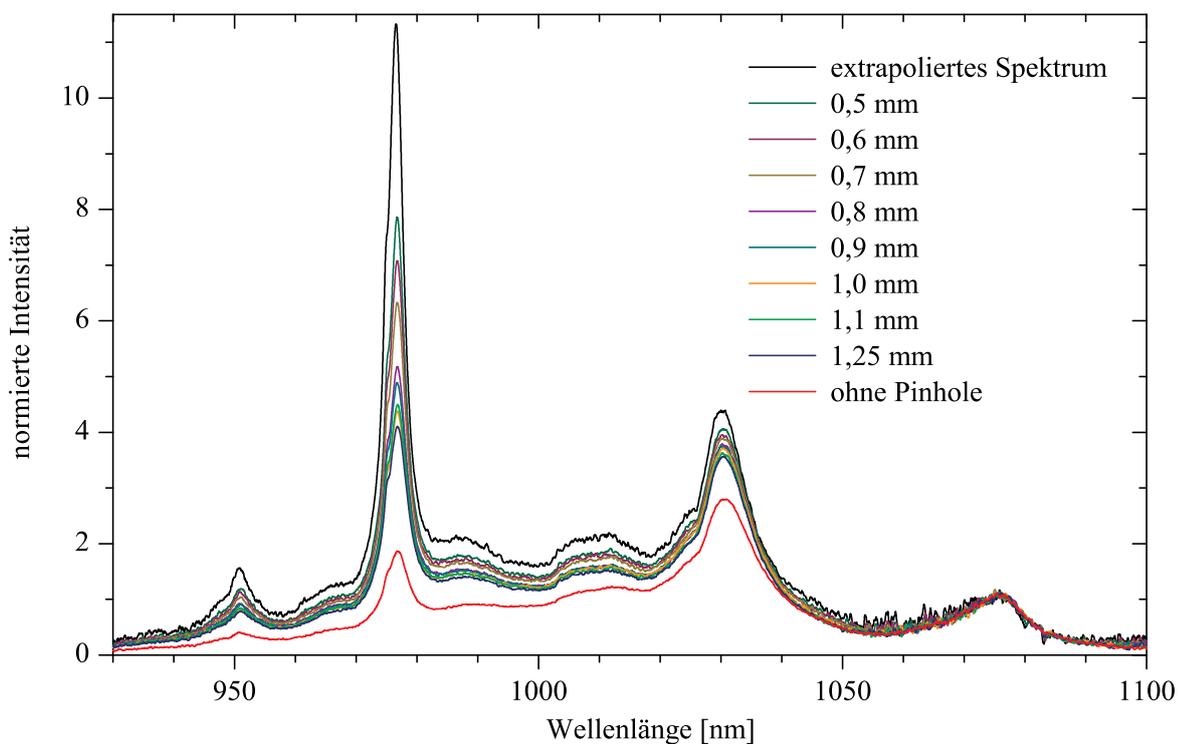


Abbildung 7.9: Durch Pinholes mit unterschiedlichen Radien aufgenommene Fluoreszenzspektren eines $\text{Yb}^{3+}(3\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls, sowie das mittels Gleichung (7.22) extrapolierte Spektrum.

Abbildung 7.10 zeigt die gemessenen, normierten Fluoreszenzintensitäten der Emissionsmaxima bei 976,5 und 1030,1 nm in Abhängigkeit des Pinholeradius. Zwischen der Intensität der Fluoreszenz bei 1030,1 nm und dem Pinholeradius besteht ein linearer Zusammenhang. Die Intensität bei 976,5 nm zeigt bei großen Pinholeradien eine Abweichung vom linearen Verlauf. Aufgrund des größeren Absorptionswirkungsquerschnittes bei dieser Wellenlänge ist für Gleichung (7.21) bei großen Pinholeradien keine lineare Näherung mehr zulässig. Aus diesem Grund wurden für die lineare Extrapolation der Spektren nur die Pinholes mit Radien zwischen 0,5 und 1,0 mm verwendet.

7.2 Reabsorption bei der Messung von Fluoreszenzspektren

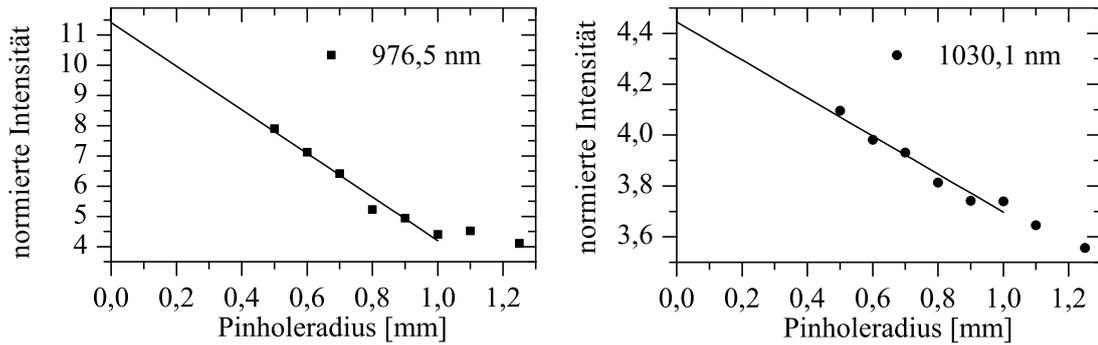


Abbildung 7.10: Gemessene Fluoreszenzintensitäten der Emissionsmaxima eines $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls bei 976,5 und 1030,1 nm in Abhängigkeit des Pinholeradius.

Zur Berechnung des reabsorptionsfreien Emissionsspektrums $I_{em}(\lambda) = I_0(\lambda)$ durch eine lineare Extrapolation auf Pinholeradius Null wurde für jede Wellenlänge eine lineare Regression [Bro91] durchgeführt. Dabei gilt:

$$I_0(\lambda) = \bar{I}(\lambda) - \frac{\sum_{i=1}^N (R_i - \bar{R})(I_{R_i}(\lambda) - \bar{I}(\lambda))}{\sum_{i=1}^N (R_i - \bar{R})^2} \cdot \bar{R}. \quad (7.23)$$

Der Summationsindex i durchläuft dabei sämtliche für die lineare Extrapolation verwendete Pinholeradien R_i mit den dazugehörigen gemessenen und normierten Spektren $I_{R_i}(\lambda)$. Für die Mittelwerte der Pinholeradien bzw. der unter Verwendung unterschiedlicher Pinholes gemessenen Spektren gilt $\bar{R} = (1/N) \sum_{i=1}^N R_i$ bzw. $\bar{I}(\lambda) = (1/N) \sum_{i=1}^N I_{R_i}(\lambda)$. Abbildung 7.9 zeigt neben den Einzelmessungen das auf diese Weise durch 14000 lineare Regressionen extrapolierte Spektrum $I_0(\lambda)$.

Abbildung 7.11 zeigt die korrigierten Emissionswirkungsquerschnitte des $\text{Yb}^{3+}(3\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls, berechnet mit der Füchtbauer-Ladenburg-Gleichung unter Verwendung des extrapolierten Emissionsspektrums aus Abbildung 7.9 und einer mit der Pinholemethode (Abschnitt 7.1) bestimmten Fluoreszenzlebensdauer von $870 \mu\text{s}$. Zum Vergleich sind die Emissionswirkungsquerschnitte desselben Kristalls gezeigt, bestimmt aus dem ohne Pinhole gemessenen Emissionsspektrum und einer ohne Verwendung eines Pinholes gemessenen verfälschten Fluoreszenzlebensdauer von $1448 \mu\text{s}$. Das Maximum bei 976,6 nm ist bei den ohne Verwendung der Pinholemethode bestimmten Emissionswirkungsquerschnitten um einen Faktor 5 unterdrückt. Die korrigierten Emissionswirkungsquerschnitte zeigen nur geringe Abweichungen von einem reabsorptionsfreien Emissionswirkungsquerschnittsspektrum [Mix99], welches mit der Reziprozitätsmethode (Gleichung (4.14)) aus einem Absorptionsspektrum berechnet wurde.

7 Reabsorption

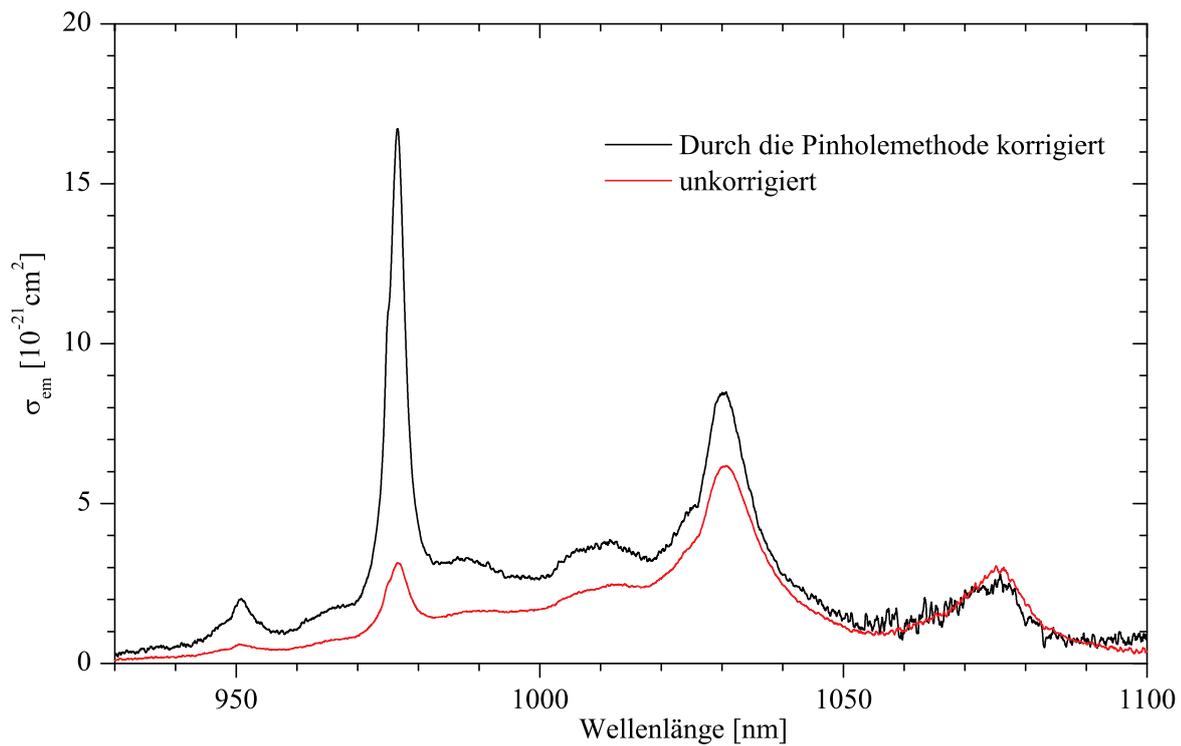


Abbildung 7.11: Durch die Pinholemethode bestimmte Emissionswirkungsquerschnitte eines $\text{Yb}^{3+}(3\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristalls. Zum Vergleich durch herkömmliche Emissionsmessungen ohne die Pinholemethode bestimmte Emissionswirkungsquerschnitte.

8 Zusammenfassung

8.1 Zusammenfassung der Resultate

Wellenleitende Schichten in hoher optischer Qualität sind eine mögliche Grundlage zur Fertigung von Elementen der integrierten Optik. Der Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der Realisierung eines Selten-Erd-dotierten kristallinen Sesquioxid-Wellenleiterlasers. Zu diesem Zweck wurden zunächst Er^{3+} , Yb^{3+} -kodotierte und Yb^{3+} -dotierte Sesquioxidschichten mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) hergestellt und charakterisiert. Dabei ergab sich eine starke Abhängigkeit der Eigenschaften der Y_2O_3 -Schichten von der Herstellungstemperatur. Hierbei nahm mit steigender Wachstumstemperatur sowohl die Kristallitgröße als auch die Lebensdauer des ${}^4I_{13/2}$ -Multipletts der Er^{3+} -Dotierionen zu. Gleichzeitig näherte sich die Gitterkonstante der eines perfekten Y_2O_3 -Einkristalls an. Die ermittelte Abhängigkeit der Eigenschaften der Y_2O_3 -Schichten von der Repetitionsrate des Excimerlasers war deutlich geringer als die Temperaturabhängigkeit. Die Kristallitgrößen und die Lebensdauern des Er^{3+} - ${}^4I_{13/2}$ -Multipletts zeigten keine signifikante Abhängigkeit von der Repetitionsrate. Lediglich eine Annäherung der Gitterkonstante an die eines Y_2O_3 -Einkristalls mit sinkender Repetitionsrate war zu beobachten. Der direkte Vergleich der strukturellen Eigenschaften von Y_2O_3 - und Sc_2O_3 -Schichten zeigte ein deutlich kristallineres Wachstum letzterer.

Desweiteren wurden Er^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ - und $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Schichten auf Y_2O_3 -Substraten mittels PLD hergestellt. Durch Anpassung der relativen Gd^{3+} - und Lu^{3+} -Konzentrationen wurden die Gitterkonstanten der Schichten auf die der Substrate angepasst. XRD- und AFM-Messungen deuteten auf ein einkristallines Wachstum hin. Die Emissionsspektren zeigten nur sehr geringe Abweichungen von denen eines entsprechend dotierten Y_2O_3 -Kristalls. Bei einer Temperatur von 10 K gemessene Emissions- und Anregungsspektren von $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ hatten ebenfalls eine große Ähnlichkeit mit denen von entsprechend dotierten Y_2O_3 -Kristallen. Aus dieser Ähnlichkeit ließ sich eine weitgehende Übereinstimmung der energetischen Lage der Starkniveaus von Yb^{3+} in $(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ und Y_2O_3 folgern.

Zur Untersuchung der Eignung von Er^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ - und $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Schichten als potentielle Lasermaterialien wurden diese mittels Argon-Ionenätzen strukturiert und in den dadurch entstandenen Kanalwellenleitern Experimente zur Messung der Verstärkung durchgeführt. Im Fall des Er^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3$ -Wellenleiters war zur Realisierung einer hohen Besetzung des Ausgangsmultipletts der stimulierten Emission (Er^{3+} - ${}^4I_{13/2}$) die direkte Anregung dieses Multipletts effektiver als die Anregung des Er^{3+} - ${}^4I_{11/2}$ -Multipletts bzw. des ${}^2F_{5/2}$ -Multipletts der Yb^{3+} -Ionen.

Es konnte erstmals Lasertätigkeit in einem Yb^{3+} -dotierten Sesquioxidwellenleiter demonstriert werden. Der erzielte differentielle Wirkungsgrad in einem Wellenleiterkanal einer Yb^{3+} -

8 Zusammenfassung

dotierten $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schicht betrug 6,7% bei einer Schwellpumpleistung von 17 mW, jeweils bezogen auf die einfallende Pumpleistung. Der tatsächliche differentielle Wirkungsgrad, bezogen auf die absorbierte Leistung, ist vermutlich größer und die Schwellpumpleistung kleiner als die jeweils gemessenen Werte. Es wurde eine maximale Ausgangsleistung von 12 mW bei einer eingestrahnten Pumpleistung von 200 mW erzielt. Zum Ausgleich der hohen Wellenleiterverluste war eine sehr hohe Verstärkung notwendig. Deshalb wurde die Laseremission auf der Nullphononenlinie der Yb^{3+} -Ionen bei 976,8 nm erzielt; bei dieser Wellenlänge befindet sich das Maximum der Emissionswirkungsquerschnitte von $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$. Für das dafür nötige Besetzungsverhältnis wurde eine Untergrenze von $\beta = 0,63$ berechnet.

Die Kodotierung Er^{3+} -dotierter Lasermaterialien mit Yb^{3+} ist eine verbreitete Technik zur Gewährleistung einer effizienten Absorption der Pumpstrahlung. Es wurde eine Reihe von Energietransfermessungen angeregter Yb^{3+} -Ionen zu Er^{3+} -Ionen an entsprechend dotierten kristallinen Sc_2O_3 - und Y_2O_3 -Schichten durchgeführt. Anhand von Fluoreszenzmessungen unter cw-Anregung sowie Lebensdauermessungen wurden die Transfereffizienz und ein konzentrationsunabhängiger Energietransferparameter bestimmt. Ein Vergleich dieser Daten mit entsprechenden Werten in Gläsern ergab einen ineffizienteren Energietransfer in kristallinem Y_2O_3 und Sc_2O_3 . Die geringe Transfereffizienz wurde durch Laserexperimente an $\text{Er}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ - und $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Kristallen bestätigt.

Zur theoretischen Beschreibung der Reabsorptionsprozesse in optisch aktiven Materialien und der daraus resultierenden Verlängerung der gemessenen Fluoreszenzlebensdauer wurde ein mathematisches Reabsorptionsmodell entwickelt. Die den spontanen Zerfall angeregter Ionen beschreibende Differentialgleichung wurde dabei um einen Reabsorptionsterm ergänzt. Dieses Modell wurde verwendet, um die Pinholemethode, ein Verfahren zur reabsorptionsfreien Fluoreszenzlebensdauerermessung, zu beschreiben. Es wurde eine Erklärung für den beobachteten linearen Zusammenhang zwischen Pinholeradius und gemessener Fluoreszenzlebensdauer gefunden. Das Modell wurde erweitert, um eine Beschreibung der Reabsorption in dünnen Schichten unter Berücksichtigung der Wellenleitung zu liefern. Auch in diesem Fall wurde in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen Pinholeradius und gemessener Fluoreszenzlebensdauer hergeleitet, der auch experimentell bestätigt werden konnte. Weiterhin wurde die Pinholemethode modifiziert, um Reabsorptionseffekte bei der Messung von Fluoreszenzspektren zu korrigieren. Um ein reabsorptionsfreies Spektrum zu erhalten, wurden die unter Verwendung verschiedener Pinholeradien gemessenen Emissionsspektren für jede Wellenlänge auf einen Pinholeradius von Null extrapoliert.

8.2 Ausblick

Für das vielversprechende System der einkristallinen $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ -Schichten auf Y_2O_3 -Substraten gibt es eine Vielzahl von potentiellen Anwendungsmöglichkeiten. Neben Verstärkern und Kanalwellenleiterlasern lassen sich durch Strukturierung der Schichten weitere optische Elemente erzeugen und somit sehr kompakte Bauteile der integrierten Optik herstellen. Es besteht die Möglichkeit, den Wellenleiterkanal durch Strukturierung direkt mit einem Bragg-Gitter zu versehen, um auf eine Beschichtung der Endflächen mit dielektrischen Spiegelschichten ver-

zichten zu können. Weitere realisierbare Elemente sind Ringresonatoren sowie optisch aktive, verlustfreie Verzweigungselemente oder optische Koppler und Multiplexer.

Außerdem ist die Erprobung anderer Dotierionen aussichtsreich, um auch Laseremission in weiteren Spektralbereichen zu erzielen. Hierfür ist insbesondere eine Reduktion der Wellenleiterverluste erforderlich, um auch Ionen mit geringeren Emissionswirkungsquerschnitten verwenden zu können. Dazu lassen sich verschiedene Methoden zur Reduktion der Droplettdichte erproben, zum Beispiel die Installation eines Flugzeitspektrometers in der PLD-Beschichtungskammer, welches während der Beschichtung die langsamen, großen Partikel herausfiltert. Diese Maßnahmen könnten auch die Realisierung eines Er^{3+} -Wellenleiterlasers einer Emissionswellenlänge um $1,55 \mu\text{m}$ ermöglichen. Weiterhin ist es aussichtsreich, Kanalwellenleiterlasereperimente mit anderen Schichtsystemen durchzuführen. Das im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch und strukturell untersuchte Y_2O_3 auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten bietet mehr Möglichkeiten für eine kommerzielle Produktion als $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$ auf Y_2O_3 .

Im Gegensatz zum Energietransfer in Gläsern ist der Transfer von Yb^{3+} zu Er^{3+} in den untersuchten Materialsystemen $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ und $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ sehr ineffizient. Um eine effiziente Absorption des Pumplichtes zu ermöglichen, ist es jedoch sinnvoll, andere Materialsysteme zu erproben, in denen die Energietransferparameter größere Werte haben.

Für Lebensdauermessungen mit der Pinholemethode an Kristallen, in denen die Absorptionslänge $(\sigma_{\text{abs}}N_g)^{-1}$ klein gegenüber dem Pinholeradius ist, ist ein linearer Zusammenhang zwischen Pinholeradius und gemessener Lebensdauer nicht mehr gegeben. Deshalb ist eine lineare Extrapolation der Lebensdauern zum Pinholeradius Null zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer nicht möglich. Es bleibt zu klären, auf welche Weise die Lebensdauern von hochdotierten Proben mit großen Absorptionswirkungsquerschnitten präzise bestimmt werden können. Möglicherweise ist das in Anhang A vorgestellte Diffusionsmodell, welches von einer kurzen Absorptionslänge verglichen mit dem relevanten Kristallvolumen ausgeht, ein Ansatz zur Beschreibung der Reabsorptionsprozesse in diesen Proben.

8 Zusammenfassung

A Berechnung der Anregungsdichte unter Berücksichtigung der Reabsorption

Der Effekt der Reabsorption von emittiertem Licht ist neben der Energiemigration über Multipol-Multipol- oder Austauschwechselwirkung ein weiterer Prozess des Energietransfers angeregter Ionen in optischen Materialien. Besonders in Materialien mit sehr kurzer Absorptionslänge, wie z.B. in hoch mit Ytterbium dotierten Kristallen, hat diese Art des Energietransfers durch Austausch von Photonen einen Einfluss auf die Migration von Energie durch den Kristall. Anders als im Fall der Energiemigration über Multipol-Multipol-Wechselwirkung [Dex53] spielen Inhomogenitäten der Dotierungskonzentration hier keine Rolle, da die Absorptionslänge groß gegenüber der Gitterkonstanten des Materials ist und das Material deshalb auf der Skala, auf der sich die Reabsorptionsprozesse abspielen, homogen erscheint. Um diesen Mechanismus des strahlenden Energietransfers zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine analytische Lösung der Zeitentwicklung der Anregungsdichte nach Gleichung (7.1) hergeleitet. Aus der Lösung ist zu entnehmen, auf welche Weise angeregte Ionen ihre Energie an andere Ionen über Photonenaustausch transferieren. Der Effekt der Abstrahlung von Photonen in den Außenraum wird bei diesen Überlegungen vernachlässigt, es wird nur der Transfer innerhalb des Kristalls betrachtet.

Es wird die Fouriertransformierte der Anregungsdichte und des Integralkerns aus Gleichung (7.1) definiert:

$$\begin{aligned}\tilde{N}(\mathbf{k}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int N(\mathbf{x}, t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} d^3\mathbf{x}, \\ \tilde{F}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int F(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} d^3\mathbf{x} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \sigma_{abs} N_g \frac{e^{-|\mathbf{x}|\sigma_{abs} N_g}}{4\pi|\mathbf{x}|^2} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} d^3\mathbf{x} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\sigma_{abs} N_g}{|\mathbf{k}|} \arctan\left(\frac{|\mathbf{k}|}{\sigma_{abs} N_g}\right).\end{aligned}\quad (\text{A.1})$$

Mit diesen Definitionen erhält man für Gleichung (7.1):

$$\frac{dN(\mathbf{x}, t)}{dt} = -\frac{N(\mathbf{x}, t)}{\tau} + \int \frac{N(\mathbf{x}', t)}{\tau} F(\mathbf{x} - \mathbf{x}') d^3\mathbf{x}'. \quad (\text{A.2})$$

Mittels des Faltungssatzes erhält man:

$$\frac{d}{dt} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \tilde{N}(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} d^3\mathbf{k} = -\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \frac{\tilde{N}(\mathbf{k}, t)}{\tau} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} d^3\mathbf{k} + \int \frac{\tilde{N}(\mathbf{k}, t)}{\tau} \tilde{F}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} d^3\mathbf{k}. \quad (\text{A.3})$$

A Berechnung der Anregungsdichte unter Berücksichtigung der Reabsorption

Damit gilt für $\tilde{N}(\mathbf{k}, t)$:

$$\frac{d\tilde{N}(\mathbf{k}, t)}{dt} = -\frac{\tilde{N}(\mathbf{k}, t)}{\tau} + \frac{\tilde{N}(\mathbf{k}, t)}{\tau} (2\pi)^{3/2} \tilde{F}(\mathbf{k}). \quad (\text{A.4})$$

Gleichung (7.1) beschreibt ein System gekoppelter Differentialgleichungen. Die Zeitentwicklung von $N(\mathbf{x}, t)$ hängt durch das Integral von der Anregungsdichte aller Punkte im Kristall ab. Durch Fouriertransformation wurde ein System von Basisfunktionen gefunden, dessen Zeitentwicklung durch ein System von ungekoppelten Differentialgleichungen (Gleichung (A.4)) beschrieben wird. Die Lösung von Gleichung (A.4) lautet:

$$\tilde{N}(\mathbf{k}, t) = \tilde{N}(\mathbf{k}, 0) \exp\left(-t \frac{1 - (2\pi)^{3/2} \tilde{F}(\mathbf{k})}{\tau}\right). \quad (\text{A.5})$$

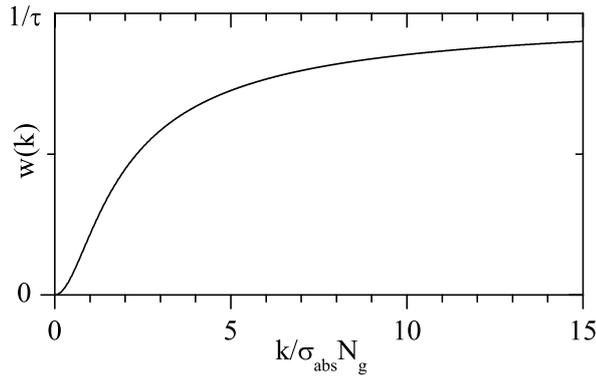
Um die Zeitentwicklung einer beliebigen Anregungsdichteverteilung $N(\mathbf{x}, 0)$ zu lösen, wird $\tilde{N}(\mathbf{k}, 0)$ mittels Gleichung (A.1) berechnet. Die Anregungsdichte $N(\mathbf{x}, 0)$ wird dabei als eine Überlagerung aus ebenen Wellen $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{x})$ dargestellt, welche nach Gleichung (A.5) mit unterschiedlichen Raten exponentiell zerfallen:

$$\begin{aligned} N(\mathbf{x}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \tilde{N}(\mathbf{k}, 0) \exp\left(-t \frac{1 - (2\pi)^{3/2} \tilde{F}(\mathbf{k})}{\tau}\right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} d^3\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \tilde{N}(\mathbf{k}, 0) \exp(-tw(\mathbf{k})) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} d^3\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int N(\mathbf{x}', 0) \exp(-tw(\mathbf{k})) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}-\mathbf{x}')} d^3\mathbf{k} d^3\mathbf{x}'. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Die Zerfallsrate

$$w(\mathbf{k}) = \left(1 - (2\pi)^{3/2} \tilde{F}(\mathbf{k})\right) \frac{1}{\tau} = \left(1 - \frac{\sigma_{abs} N_g}{|\mathbf{k}|} \arctan\left(\frac{|\mathbf{k}|}{\sigma_{abs} N_g}\right)\right) \frac{1}{\tau} \quad (\text{A.7})$$

der ebenen Wellen $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{x})$ ist in Abbildung A.1 als Funktion von $|\mathbf{k}|$ graphisch dargestellt. Man sieht, dass die Funktion monoton steigend ist. Anregungsdichten, die sich räumlich nur langsam ändern, entsprechen in der Fouriertransformation kleinen Werten von $|\mathbf{k}|$. Sie haben eine kleine Zerfallsrate, da sie großen Gebieten mit weitgehend homogener Anregungsdichte entsprechen, deren Ausdehnung groß im Vergleich zur Absorptionslänge $(\sigma_{abs} N_g)^{-1}$ ist und deshalb emittiertes Licht diese Gebiete nur schwer verlassen kann, um die Anregung in andere Gebiete zu transferieren. Bei großen Werten von $|\mathbf{k}|$ erreicht die Zerfallsrate eine Sättigung, da die Reabsorption nur eine Lebensdauererlängerung und keine Verkürzung bewirken kann. Die Zerfallsrate konvergiert für große Werte von $|\mathbf{k}|$ gegen die intrinsische Zerfallsrate $1/\tau$.


Abbildung A.1: Zerfallsrate $w(\mathbf{k})$ der ebenen Wellen $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{x})$.

A.1 Näherung $t \ll \tau$

Für kleine Zeiten $t \ll \tau$ nach der Anregung lässt sich die erste Exponentialfunktion in Gleichung (A.6) in eine Taylorreihe entwickeln, in der höhere Terme als die lineare Ordnung vernachlässigt werden. Mit dieser Näherung lässt sich die Fouriertransformation ausführen und man erhält als Näherung für kleine Zeiten:

$$N(\mathbf{x}, t) \approx N(\mathbf{x}, 0) \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) + \frac{t}{\tau} \sigma_{abs} N_g \int N(\mathbf{x}', 0) \frac{e^{-|\mathbf{x}-\mathbf{x}'| \sigma_{abs} N_g}}{4\pi |\mathbf{x}-\mathbf{x}'|^2} d^3 \mathbf{x}'. \quad (\text{A.8})$$

Dieser Fall beschreibt nur Reabsorptionsprozesse erster Ordnung, mehrfache Emission und Reabsorption ist in dieser Näherung aufgrund der Bedingung $t \ll \tau$ nicht enthalten.

A.2 Näherung $t \gg \tau$

Für große Zeiten $t \gg \tau$ nach der Anregung sind die Amplituden der ebenen Wellen $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{x})$ mit großem $|\mathbf{k}|$ aufgrund der höheren Zerfallsrate stark gedämpft (Abbildung A.1). Die Zerfallsrate $w(\mathbf{k})$ kann deshalb in diesem Fall durch den ersten nichtverschwindenden Term ihrer Taylorentwicklung approximiert werden:

$$w(\mathbf{k}) = \left(1 - \frac{\sigma_{abs} N_g}{|\mathbf{k}|} \arctan\left(\frac{|\mathbf{k}|}{\sigma_{abs} N_g}\right)\right) \frac{1}{\tau} \approx \frac{1}{3} \frac{|\mathbf{k}|^2}{\sigma_{abs}^2 N_g^2 \tau}. \quad (\text{A.9})$$

Damit wird Gleichung (A.4) zu:

$$\frac{d\tilde{N}(\mathbf{k}, t)}{dt} \approx -\frac{1}{3} \frac{|\mathbf{k}|^2}{\sigma_{abs}^2 N_g^2 \tau} \tilde{N}(\mathbf{k}, t). \quad (\text{A.10})$$

A Berechnung der Anregungsdichte unter Berücksichtigung der Reabsorption

Diese Gleichung ist die Fouriertransformierte der Diffusionsgleichung $\frac{dN(\mathbf{x},t)}{dt} = D\Delta N(\mathbf{x},t)$ mit der Diffusionskonstanten $D = \frac{1}{3} \frac{1}{\sigma_{abs}^2 N_g^2 \tau}$. Hier ist $\Delta = \nabla^2$ der Laplaceoperator. Mit der Näherung aus Gleichung (A.9) lässt sich die Fouriertransformation in Gleichung (A.6) ausführen und man erhält als Näherung für große Zeiten:

$$N(\mathbf{x},t) \approx \int N(\mathbf{x}',0) \left(\frac{3\sigma_{abs}^2 N_g^2 \tau}{t} \right)^{3/2} \frac{1}{8\pi^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{4} \frac{3\sigma_{abs}^2 N_g^2 \tau}{t} |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^2 \right) d^3\mathbf{x}'. \quad (\text{A.11})$$

Der Energietransfer angeregter Ionen erfolgt im Grenzfall großer Zeiten, in denen mehrfache Emissions- und Reabsorptionsprozesse eine wichtige Rolle spielen, demnach durch Diffusion. Nach Gleichung (A.11) verteilt sich die Anregungsenergie durch wiederholte Emission und Reabsorption in Form einer Überlagerung von Gaußfunktionen im Kristall, deren Breite proportional zu \sqrt{t} ist, wie es auch für Lösungen der Diffusionsgleichung erwartet wird. Es wurden numerische Simulationen der Zeitentwicklung der Anregungsdichte durchgeführt; sie sind in den Abbildungen A.2 und A.3 zu sehen. Die Ortskoordinaten wurden in Einheiten der Absorptionslänge $(\sigma_{abs} N_g)^{-1}$ angegeben, die Anregungsdichte N in willkürlichen Einheiten. Es wurde dabei angenommen, dass zu Beginn der Simulation ein würfelförmiger Bereich der Kantenlänge $a = \frac{20}{\sigma_{abs} N_g}$ eine konstante Anregungsdichte besaß; außerhalb dieses Bereiches bestand zur Zeit $t = 0$ keine Anregung. Der zeitliche Verlauf der räumlichen Verteilung der Anregungsdichte wurde mittels Gleichung (A.11) numerisch bestimmt. Abbildung A.2 zeigt die Anregungsdichte entlang eines eindimensionalen Schnittes durch den Kristall für verschiedene Zeiten. In Abbildung A.3 sind zwei zweidimensionale Schnitte durch den Kristall zu sehen. Der zu Beginn kastenförmige Bereich der Anregung beginnt zu zerfließen und nähert sich zu großen Zeiten einer Gaußfunktion an.

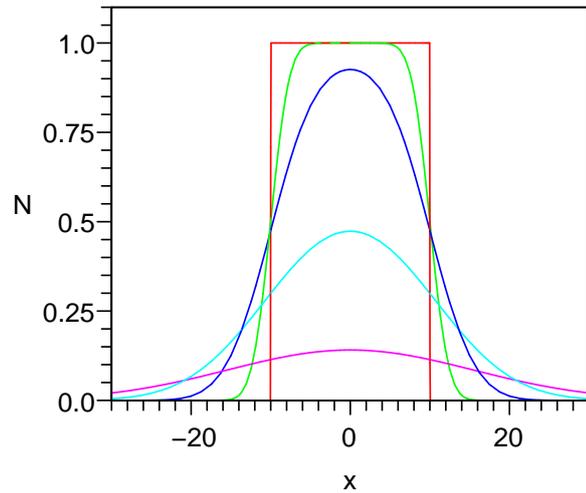


Abbildung A.2: Numerische Simulation des zeitlichen Verlaufes der räumlichen Verteilung der Anregungsdichte mittels Gleichung (A.11). Eindimensionaler Schnitt durch den Kristall für die Zeiten $t = 0, 5\tau, 30\tau, 100\tau, 300\tau$.

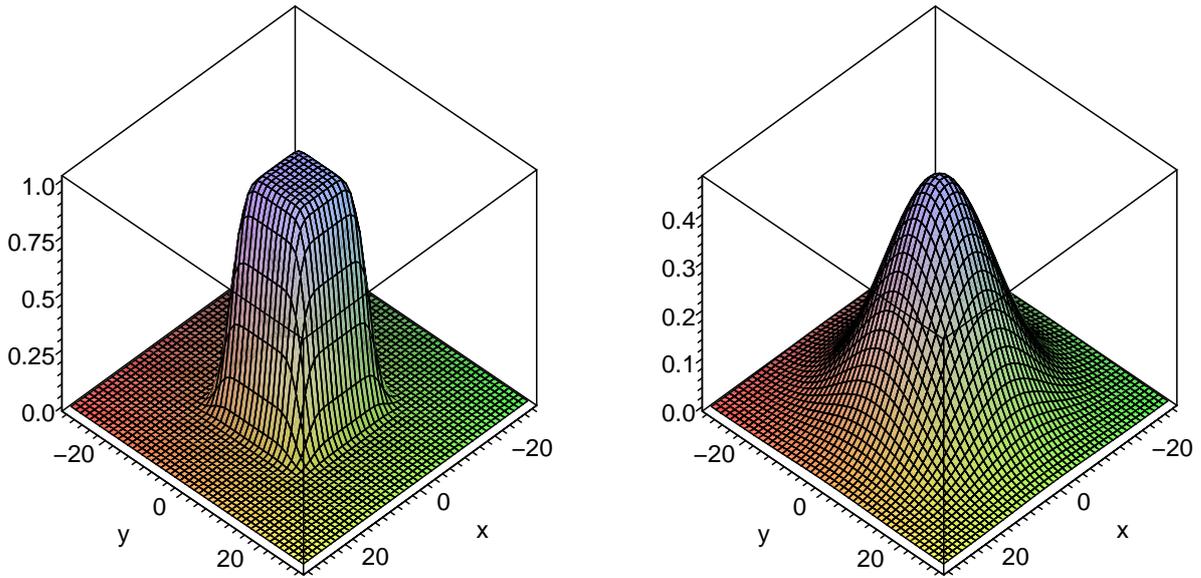


Abbildung A.3: Numerische Simulation des zeitlichen Verlaufes der räumlichen Verteilung der Anregungsdichte mittels Gleichung (A.11). Zweidimensionaler Schnitt durch den Kristall für die Zeiten $t = 5\tau$ (links), $t = 100\tau$ (rechts).

A.3 Kein kompletter Überlapp zwischen Emission und Absorption

In den vorhergehenden Abschnitten wurde von einem kompletten Überlapp zwischen Emissions- und Absorptionsspektrum ausgegangen. In realen Lasermaterialien ist das jedoch häufig nicht der Fall. Falls sich zwischen dem betrachteten angeregten Niveau und dem Grundzustand weitere mögliche Zustände befinden, kann ein angeregtes Ion auch in einen dieser Zustände zerfallen. Das bei diesem Übergang ausgesandte Photon kann im Allgemeinen nicht resonant von Ionen im Grundzustand absorbiert werden und geht so dem Kristall verloren. Der relative Anteil der Photonen, die bei spontaner Emission aus dem betrachteten Energieniveau bei einer Wellenlänge emittiert werden, die mit Absorption aus dem Grundzustand resonant ist, wird mit η bezeichnet. Dieser Anteil der Photonen steht für Reabsorption zur Verfügung. Der verbleibende Anteil $1 - \eta$ geht dem Kristall verloren. Auch nichtstrahlende Zerfälle haben einen Einfluss auf die Quanteneffizienz. Gleichung (7.1) lautet dann:

$$\frac{dN(\mathbf{x}, t)}{dt} = -\frac{N(\mathbf{x}, t)}{\tau} + \eta \sigma_{abs} N_g \int_V \frac{N(\mathbf{x}', t)}{\tau} \frac{e^{-|\mathbf{x}-\mathbf{x}'| \sigma_{abs} N_g}}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|^2} d^3\mathbf{x}'. \quad (\text{A.12})$$

Analog zu den zuvor ausgeführten Rechnungen ergibt die Dämpfungsrate der ebenen Wellen

$$w(\mathbf{k}) = \left(1 - \eta \frac{\sigma_{abs} N_g}{|\mathbf{k}|} \arctan \left(\frac{|\mathbf{k}|}{\sigma_{abs} N_g} \right) \right) \frac{1}{\tau}. \quad (\text{A.13})$$

A Berechnung der Anregungsdichte unter Berücksichtigung der Reabsorption

In der Näherung großer Zeiten nach der Anregung erhält man damit analog zu den zuvor durchgeführten Rechnungen:

$$N(\mathbf{x}, t) \approx e^{-\frac{t}{\tau}(1-\eta)} \int N(\mathbf{x}', 0) \left(\frac{3\sigma_{abs}^2 N_g^2 \tau}{\eta t} \right)^{3/2} \frac{1}{8\pi^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{4} \frac{3\sigma_{abs}^2 N_g^2 \tau}{\eta t} |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^2 \right) d^3\mathbf{x}'. \quad (\text{A.14})$$

Genau wie im Fall eines kompletten Überlapps zwischen Emissions- und Absorptionsspektrum erhält man als Lösung der Anregungsdichte eine Überlagerung von Gaußfunktionen. Da jetzt jedoch ein Teil der Photonen nicht resonant reabsorbiert wird, werden die Gaußfunktionen durch den Faktor $e^{-\frac{t}{\tau}(1-\eta)}$ exponentiell gedämpft.

B Quantenfeldtheoretische Behandlung von Absorption und Emission

In der nichtrelativistischen Quantenfeldtheorie [Hei03] lautet der Hamiltonoperator des Gesamtsystems bestehend aus Atom und Photonenfeld:

$$\hat{H} = \sum_n \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}}_n + \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}_n \right)^2 + \hat{H}_C + \hat{H}_R. \quad (\text{B.1})$$

Hier bezeichnet $\hat{\mathbf{p}}_n$ den Impulsoperator des n-ten Elektrons, $\hat{\mathbf{A}}_n$ den Feldoperator des elektromagnetischen Feldes bei den Koordinaten des n-ten Elektrons, \hat{H}_C den Hamiltonoperator der Coulombwechselwirkung zwischen den geladenen Teilchen und \hat{H}_R den Hamiltonoperator des freien Strahlungsfeldes. Der Feldoperator $\hat{\mathbf{A}}$ hat folgende Form:

$$\hat{\mathbf{A}}_n(t, \mathbf{x}_n) = \sum_k \sum_{r=1,2} C_{\mathbf{k}} \mathbf{e}_r(\mathbf{k}) (\hat{a}_r(\mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{x}_n - \omega_{\mathbf{k}}t)) + \hat{a}_r^\dagger(\mathbf{k}) \exp(-i(\mathbf{k}\mathbf{x}_n - \omega_{\mathbf{k}}t))). \quad (\text{B.2})$$

Es wird über alle im Volumen möglichen Wellenvektoren \mathbf{k} und die beiden möglichen Polarisationen r summiert. Hierbei ist $C_{\mathbf{k}} = (\hbar c^2 / (2V \omega_{\mathbf{k}}))^{1/2}$ eine Normierungskonstante, die das Volumen V enthält, $\mathbf{e}_r(\mathbf{k})$ ein Satz von 2 orthogonalen Einheitsvektoren, die senkrecht auf \mathbf{k} stehen; $\hat{a}_r^\dagger(\mathbf{k})$ und $\hat{a}_r(\mathbf{k})$ sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, die ein Photon des Wellenvektors \mathbf{k} und der Polarisation r erzeugen bzw. vernichten.

Gleichung (B.1) lässt sich schreiben als:

$$\hat{H} = \sum_n \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}_n^2 + \hat{H}_C + \hat{H}_R + \sum_n \frac{e}{mc} \hat{\mathbf{p}}_n \hat{\mathbf{A}}_n + \sum_n \frac{1}{2m} \frac{e^2}{c^2} \hat{\mathbf{A}}_n^2 = \hat{H}_0 + \hat{H}_{W_1} + \hat{H}_{W_2}. \quad (\text{B.3})$$

$\hat{H}_0 = \sum_n \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}_n^2 + \hat{H}_C + \hat{H}_R$ ist der Hamiltonoperator des freien Gesamtsystems, zusammengesetzt aus Atom und Photonenfeld. $\hat{H}_{W_1} = \sum_n \frac{e}{mc} \hat{\mathbf{p}}_n \hat{\mathbf{A}}_n$ und $\hat{H}_{W_2} = \sum_n \frac{1}{2m} \frac{e^2}{c^2} \hat{\mathbf{A}}_n^2$ sind die Operatoren, die die Wechselwirkung zwischen Teilchen und dem elektromagnetischen Feld beschreiben. Für die Berechnung der Übergänge wird hier nur der Operator \hat{H}_{W_1} betrachtet.

Die Eigenzustände von \hat{H}_0 werden mit $|E_0\rangle = |E_A\rangle \otimes |\{n_r(\mathbf{k})\}\rangle$ bezeichnet. Es sind Produktzustände aus dem Eigenzustand des Atoms zu $\hat{H}_A = \sum_n \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}_n^2 + \hat{H}_C$ mit Energie E_A und dem Eigenzustand des Gesamtphotonenfeldes zu \hat{H}_R mit Besetzungszahlen $\{n_r(\mathbf{k})\}$. Da nur die

B Quantenfeldtheoretische Behandlung von Absorption und Emission

Wechselwirkung mit Photonen einer einzelnen Mode mit Wellenvektor \mathbf{k} und Polarisation r berücksichtigt wird, wird der Zustand des Photonenfeldes verkürzt als $|n_r(\mathbf{k})\rangle$ geschrieben. Damit ergibt sich aus der zeitabhängigen Störungstheorie mit dem Wechselwirkungsoperator \hat{H}_{W_1} für das Übergangsmatrixelement zweier Zustände:

$$\langle E_{02} | \hat{H}_{W_1} | E_{01} \rangle = \langle E_{A2} | \langle n'_r(\mathbf{k}) | \hat{H}_{W_1} | n_r(\mathbf{k}) \rangle | E_{A1} \rangle = \langle E_{A2} | \langle n_r(\mathbf{k}) \pm 1 | \hat{H}_{W_1} | n_r(\mathbf{k}) \rangle | E_{A1} \rangle. \quad (\text{B.4})$$

Da nach Gleichung (B.2) der Operator des elektromagnetischen Feldes eine Summe aus einem Erzeugungs- und einem Vernichtungsoperator ist, muss sich die Besetzungszahl des Photonenfeldes um ± 1 ändern; alle anderen Matrixelemente verschwinden.

B.1 Emission

Für den Fall der Emission eines Photons erhöht sich bei dem Übergang die Besetzungszahl des Photonenfeldes um 1. Das Übergangsmatrixelement lautet dann:

$$\begin{aligned} \langle E_{02} | \hat{H}_{W_1} | E_{01} \rangle_{em} &= \langle E_{A2} | \langle n_r(\mathbf{k}) + 1 | \hat{H}_{W_1} | n_r(\mathbf{k}) \rangle | E_{A1} \rangle \\ &= \langle E_{A2} | \langle n_r(\mathbf{k}) + 1 | \frac{e}{mc} C_{\mathbf{k}} \mathbf{e}_r(\mathbf{k}) \hat{a}_r^+(\mathbf{k}) \exp(i\omega_{\mathbf{k}} t) \sum_n \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}_n) \hat{\mathbf{p}}_n | n_r(\mathbf{k}) \rangle | E_{A1} \rangle \\ &= \frac{e}{mc} C_{\mathbf{k}} \exp(i\omega_{\mathbf{k}} t) \langle n_r(\mathbf{k}) + 1 | \hat{a}_r^+(\mathbf{k}) | n_r(\mathbf{k}) \rangle \langle E_{A2} | \mathbf{e}_r(\mathbf{k}) \sum_n \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}_n) \hat{\mathbf{p}}_n | E_{A1} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Aufgrund der Wirkung der Erzeugungsoperators $\hat{a}_r^+(\mathbf{k}) |n_r(\mathbf{k})\rangle = (n_r(\mathbf{k}) + 1)^{1/2} |n_r(\mathbf{k}) + 1\rangle$ ergibt sich das Matrixelement für die Emission eines Photons:

$$\langle E_{02} | \hat{H}_{W_1} | E_{01} \rangle = \frac{e}{mc} C_{\mathbf{k}} \exp(i\omega_{\mathbf{k}} t) (n_r(\mathbf{k}) + 1)^{1/2} \langle E_{A2} | \mathbf{e}_r(\mathbf{k}) \sum_n \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}_n) \hat{\mathbf{p}}_n | E_{A1} \rangle. \quad (\text{B.6})$$

B.2 Absorption

Die Berechnung des Matrixelementes der Absorption eines Photons erfolgt analog zur Berechnung der Emission. Man erhält

$$\begin{aligned} \langle E_{02} | \hat{H}_{W_1} | E_{01} \rangle_{abs} &= \langle E_{A2} | \langle n_r(\mathbf{k}) - 1 | \hat{H}_{W_1} | n_r(\mathbf{k}) \rangle | E_{A1} \rangle \\ &= \frac{e}{mc} C_{\mathbf{k}} \exp(-i\omega_{\mathbf{k}} t) n_r(\mathbf{k})^{1/2} \langle E_{A2} | \mathbf{e}_r(\mathbf{k}) \sum_n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}_n) \hat{\mathbf{p}}_n | E_{A1} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

B.3 Berechnung der Übergangsraten

Nach Fermis Goldener Regel ist die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zwischen zwei Zuständen gegeben durch

$$w_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle E_{02} | \hat{H}_{W_1} | E_{01} \rangle|^2 \delta(\Delta E_A + \hbar\omega_{\mathbf{k}} \Delta n_r(\mathbf{k})). \quad (\text{B.8})$$

B.4 Dipolnäherung

In vielen Fällen kann die Wirkung elektrischer Ladungen durch ein Dipolmoment approximiert werden. Diese Dipolnäherung wird im Folgenden behandelt. Falls die Dipolübergänge aufgrund von Paritäts- oder anderen Erhaltungssätzen unterdrückt sind, müssen jedoch auch andere Übergänge betrachtet werden.

Die Wellenlängen der betrachteten Strahlungsübergänge sind groß gegenüber dem Atomdurchmesser. Es gilt also $\mathbf{k}\mathbf{x}_n \ll 1$. Für die Dipolnäherung entwickelt man die Exponentialfunktion in Gleichung (B.6) und (B.7) in eine Taylorreihe und berücksichtigt nur die nullte Ordnung:

$$\exp(\mp i\mathbf{k}\mathbf{x}_n) \hat{\mathbf{p}}_n = (1 \mp i\mathbf{k}\mathbf{x}_n - \mathbf{k}^2 \mathbf{x}_n^2 \pm \dots) \hat{\mathbf{p}}_n \approx \hat{\mathbf{p}}_n. \quad (\text{B.9})$$

Man benutzt die Bewegungsgleichung der Ortsoperatoren um in die Ortsdarstellung zu wechseln:

$$\hat{\mathbf{p}}_n = m \frac{d\hat{\mathbf{x}}_n}{dt} = \frac{im}{\hbar} (\hat{H}_A \hat{\mathbf{x}}_n - \hat{\mathbf{x}}_n \hat{H}_A). \quad (\text{B.10})$$

Mit den Identitäten $\hat{H}_A |E_{A1}\rangle = E_{A1} |E_{A1}\rangle$ und $\langle E_{A2} | \hat{H}_A = \langle E_{A2} | E_{A2}$ ergibt sich:

$$\langle E_{A2} | \mathbf{e}_r(\mathbf{k}) \sum_n \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}_n) \hat{\mathbf{p}}_n | E_{A1} \rangle \approx \frac{im}{\hbar} (E_{A2} - E_{A1}) \langle E_{A2} | \mathbf{e}_r(\mathbf{k}) \sum_n \hat{\mathbf{x}}_n | E_{A1} \rangle. \quad (\text{B.11})$$

Aus Gleichung (B.6) und (B.8) ergibt sich mit dem Dipoloperator der atomaren Ladungsverteilung $\hat{\mathbf{D}} = e \sum_n \hat{\mathbf{x}}_n$ und der atomaren Übergangsfrequenz $\omega_{12} = \frac{|E_{A2} - E_{A1}|}{\hbar}$ die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die Emission eines Photons:

$$w_{12em} = \frac{\pi\omega_{\mathbf{k}}}{V} \frac{\omega_{12}^2}{\omega_{\mathbf{k}}^2} (n_r(\mathbf{k}) + 1) |\langle E_{A2} | \mathbf{e}_r(\mathbf{k}) \hat{\mathbf{D}} | E_{A1} \rangle|^2 \delta(\Delta E_A + \hbar\omega_{\mathbf{k}}). \quad (\text{B.12})$$

Integration in Kugelkoordinaten über den Radialteil des Wellenvektors ergibt für $\omega_{\mathbf{k}'} = \omega_{12}$ die Übergangsrate der Emission in einen Raumwinkel $d\Omega$:

$$w_{em \, d\Omega} = d\Omega \frac{|\mathbf{k}'|^3}{8\pi^2 \hbar} (n_r(\mathbf{k}') + 1) |\langle E_{A2} | \mathbf{e}_r(\mathbf{k}') \hat{\mathbf{D}} | E_{A1} \rangle|^2. \quad (\text{B.13})$$

B Quantenfeldtheoretische Behandlung von Absorption und Emission

Hierbei wurde angenommen, dass $|E_{A1}\rangle$ den angeregten Zustand und $|E_{A2}\rangle$ den Grundzustand beschreibt. Dieser Ausdruck zerfällt aufgrund des Faktors $n_r(\mathbf{k}') + 1$ in zwei Teile: Der erste ist proportional zur Photonenzahl $n_r(\mathbf{k}')$ und ist für die stimulierte Emission verantwortlich. Wie aus Gleichung (B.4) zu entnehmen ist, erhöht sich bei der stimulierten Emission die Anzahl der Photonen in der betreffenden Mode um 1. Deshalb hat das emittierte Photon den gleichen Wellenvektor, die gleiche Polarisierung und die gleiche Phase wie die einfallenden Photonen, die die stimulierte Emission ausgelöst haben. Der zweite Teil des Faktors $n_r(\mathbf{k}') + 1$ ist unabhängig von der Photonenzahl und beschreibt die spontane Emission. Analog ergibt sich unter Ausnutzung von Gleichung (B.7) die Rate der Absorption:

$$w_{abs} d\Omega = d\Omega \frac{|\mathbf{k}'|^3}{8\pi^2\hbar} n_r(\mathbf{k}') |\langle E_{A2} | \mathbf{e}_r(\mathbf{k}') \hat{\mathbf{D}} | E_{A1} \rangle|^2. \quad (\text{B.14})$$

Hier beschreibt $|E_{A1}\rangle$ den Grundzustand und $|E_{A2}\rangle$ den angeregten Zustand.

C Bestimmung der optimalen Kristalllänge für eine Absorptionsmessung

Die Genauigkeit der Bestimmung der Absorptionswirkungsquerschnitte eines Ions in einem optischen Material durch eine Absorptionsmessung ist von der Länge l der zu vermessenden Kristallprobe abhängig. Ist die Probe zu kurz, ist die Absorption zu gering und ein Großteil des eingestrahnten Lichtes erreicht unbeeinflusst den Detektor. Bei einer zu langen Probe erreicht zu wenig Licht den Detektor und macht die Bestimmung der Absorptionslänge schwierig. In beiden Fällen ist das Signal-Rausch-Verhältnis des berechneten Wirkungsquerschnittes nicht optimal. Die auf die eingestrahlte Lichtintensität normierte Transmission T ist durch das Rauschen des Detektors nur mit einer Ungenauigkeit ΔT zu messen. Deshalb kann der Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_{abs} = -\frac{\ln T}{N_g l}$ nur mit einer gewissen Unsicherheit $\Delta\sigma_{abs}$ bestimmt werden.

Es soll die optimale Kristalllänge berechnet werden, bei der die relative Ungenauigkeit $\frac{\Delta\sigma_{abs}}{\sigma_{abs}}$ des bestimmten Wirkungsquerschnittes minimal ist. Für kleine Schwankungen gilt:

$$\frac{\Delta\sigma_{abs}}{\sigma_{abs}} \approx \Delta T \frac{d\sigma_{abs}}{dT} \frac{1}{\sigma_{abs}} = \Delta T \frac{d\left(-\frac{\ln T}{N_g l}\right)}{dT} \frac{1}{\sigma_{abs}} = -\Delta T \frac{1}{T \sigma_{abs} N_g l} = -\Delta T \frac{e^{\sigma_{abs} N_g l}}{\sigma_{abs} N_g l}. \quad (\text{C.1})$$

Der Bruch auf der rechten Seite der Gleichung hat ein lokales Minimum für $\sigma_{abs} N_g l = 1$. Ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis des ermittelten Wirkungsquerschnittes wird also erreicht, wenn der Kristall genau eine Absorptionslänge lang ist, die Länge, nach der das Signal auf $\frac{1}{e} \approx 0,3679$ abgefallen ist. Da die Absorptionswirkungsquerschnitte wellenlängenabhängig sind, kann diese Bedingung jedoch nicht für alle Wirkungsquerschnitte gleichzeitig eingehalten werden.

C Bestimmung der optimalen Kristalllänge für eine Absorptionsmessung

Literaturverzeichnis

- [Alb86] P. Albers, E. Stark und G. Huber
Continuous-wave laser operation and quantum efficiency of titanium-doped sapphire
J. Opt. Soc. Am. B **3**, 134–139 (1986).
- [Arm99] J. W. Armstrong, F. B. Estabrook und M. Tinto
Time-Delay Interferometry For Space-Based Gravitational Wave Searches
The Astrophysical Journal **527**, 814–826 (1999).
- [Auz03] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversene und G. Boulon
Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb^{3+} , Er^{3+} , and Ho^{3+} doped Y_2O_3
Opt. Mat. **24**, 103–109 (2003).
- [Auz07] F. Auzel und G. Baldacchini
Photon trapping in ruby and lanthanide-doped materials: Recollections and revival
Journal of Luminescence **125**, 25–30 (2007).
- [Bär04] S. Bär
Crystalline, Rare-Earth-doped Sesquioxide PLD-Films on α -Alumina
Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2004).
- [Bar57] C. Bárta, F. Petru und B. Hájek
Über die Darstellung des Einkristalls von Scandiumoxyd
Die Naturwissenschaften **45**, 36 (1957).
- [Bau58] E. Bauer
Wachstum dünner Schichten
Zeitschrift für Kristallographie **110**, 372–394 (1958).
- [Bin86] G. Binning, C. Quate und C. Gerber
Atomic Force Microscope
Physical Review Letters **56** (9), 930–933 (1986).
- [Bol89] M. L. Boltz und R. H. French
Optical reflectivity measurements using a laser plasma light source
Applied Physics Letters **55**, 1955 (1989).
- [Bra07] J. Bradley, F. Ay, K. Wörhoff und M. Pollnau
Fabrication of low-loss channel waveguides in Al_2O_3 and Y_2O_3 layers by inductively coupled plasma reactive ion etching
Applied Physics B: Lasers and Optics **89**, 311–318 (2007).

Literaturverzeichnis

- [Bro91] I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew
Taschenbuch der Mathematik
B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main (1991).
- [Buc67] R. A. Buchanan, K. A. Wickersheim, J. J. Pearson und G. F. Herrmann
Energy Levels of Yb³⁺ in Gallium and Aluminum Garnets. I. Spectra
Phys. Rev. **159**, 245 (1967).
- [Bur02] P. B. W. Burmester
Optisch aktive, kristalline, Selten-Erd-dotierte Y₂O₃-PLD-Schichten auf α -Al₂O₃
Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2002).
- [Chr94] D. B. Chrisey und G. K. Hubler
Pulsed laser deposition of thin films
Wiley & Sons, New York (1994).
- [Cos08] G. A. Costa, C. Artini, A. Ubaldini, M. M. Carnasciali, P. Mele und R. Masini
Phase stability study of the pseudobinary system Gd₂O₃-Nd₂O₃
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **92**, 101–104 (2008).
- [Cul78] B. D. Cullity
Elements of X-ray diffraction, 2nd edition
Addison Wesley, London (1978).
- [Dev54] J. C. De Vos
A New Determination of the Emissivity of Tungsten Ribbon
Physica **20**, 690–714 (1954).
- [Dex53] D. L. Dexter
A Theory of Sensitized Luminescence in Solids
Journal of Chemical Physics **21** (5), 836–850 (1953).
- [Eas07] R. Eason
Pulsed Laser Deposition of Thin Films
John Wiley & Sons (2007).
- [Ehl05] S. Ehlert
Herstellung und Charakterisierung ultradünner PLD-Sesquioxidschichten auf Quarz
Diplomarbeit, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2005).
- [Ein16] A. Einstein
Strahlungs-Emission und -Absorption nach der Quantentheorie
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **13/14**, 318 (1916).
- [Fec07] M. Fechner
Spektroskopie und Laserparameter Er- und Er,Yb-dotierter Sesquioxide bei 1,55 μ m
Diplomarbeit, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2007).
- [Fec08] M. Fechner, R. Peters, A. Kahn, K. Petermann, E. Heumann und G. Huber
Efficient in-band-pumped Er:Sc₂O₃-laser at 1.58 μ m
In *Conference on Lasers and Electro-Optics, CTuAA3* (2008).

- [For99] L. Fornasiero
Nd³⁺ - Tm³⁺ dotierte Sesquioxide
Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (1999).
- [Fre04] S. T. Fredrich
Charakterisierung der Lasereigenschaften von Nd:YVO₄ und Nd:GdVO₄
Diplomarbeit, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2004).
- [Fre10] S. T. Fredrich-Thornton
Titel wird noch bekanntgegeben
Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (voraussichtlich 2010).
- [Gme74] L. Gmelin
Handbuch der Anorganischen Chemie, Seltenerdelemente, Teil C1
Springer-Verlag (1974).
- [Gün07] T. Gün
Charakterisierung von mittels PLD hergestellten epitaktischen Sesquioxid- und YAG-Schichten
Diplomarbeit, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2007).
- [Gün08] T. Gün, A. Kahn, B. İleri, K. Petermann und G. Huber
Two-dimensional growth of lattice matched Nd-doped (Gd,Lu)₂O₃ films on Y₂O₃ by pulsed laser deposition
Applied Physics Letters **93** (5), 053108 (2008).
- [Han07] N.-O. Hansen
Mikroskopische und strukturelle Eigenschaften Selten-Erd-dotierter Sesquioxid-PLD-Schichten
Diplomarbeit, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2007).
- [Hei05] Z. Heiba, L. Arda und Y. Hascicek
Structure and microstructure characterization of the mixed sesquioxides (Gd_{1-x}Yb_x)₂O₃ and (Gd_{1-x}Ho_x)₂O₃ prepared by sol-gel process
Journal of Applied Crystallography **38**, 306–310 (2005).
- [Hei09] S. Heinrich
Herstellung und Lasereigenschaften von epitaktisch gewachsenen Seltenerd-dotierten Sesquioxid-Wellenleitern
Diplomarbeit, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2009).
- [Hei03] S. Heitz
Grundlagen der Quantenfeldtheorie mit Anwendungen in der Quantenelektrodynamik
Vorlesungsskript (2003).
- [Hos64] R. H. Hoskins und B. H. Soffer
Stimulated Emission from Y₂O₃:Nd³⁺
Appl. Phys. Lett. **4**, 22 (1964).
- [Ile07] B. İleri
Lattice Matching of Epitaxial Rare-Earth-doped Dielectric PLD-Films
Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2007).

Literaturverzeichnis

- [Kah05] A. Kahn
Verlustmessung an Nd^{3+} dotierten planaren Wellenleitern und deren Charakterisierung für Laseranwendungen
Diplomarbeit, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2005).
- [Kah08] A. Kahn et al.
Amplification in epitaxially grown $Er:(Gd, Lu)_2O_3$ waveguides for active integrated optical devices
Journal of the Optical Society of America B **25**, 1850–1853 (2008).
- [Kah09a] A. Kahn et al.
Low threshold monocrystalline $Nd:(Gd, Lu)_2O_3$ channel waveguide laser
Optics Express **17**, 4412–4418 (2009).
- [Kah09b] A. Kahn
Fabrication and Characterization of Monocrystalline Sesquioxide Waveguide Lasers
Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2009).
- [Kai02] N. Kaiser
Review of the fundamentals of thin-film growth
Applied Optics **41** (16), 3053–3060 (2002).
- [Küh07] H. Kühn, S. T. Fredrich-Thornton, C. Kränkel, R. Peters und K. Petermann
Model for the calculation of radiation trapping and description of the pinhole method
Optics Letters **32** (13), 1908–1910 (2007).
- [Kis04] V. E. Kisel, A. E. Troshin, V. G. Shcherbitsky und N. V. Kuleshov
Luminescence lifetime measurements in Yb^{3+} -doped $KY(WO_4)_2$ and $KGd(WO_4)_2$
Conference on Advanced Solid-State Photonics 2004, Santa Fe, USA, Technical Digest (paper WB7) (2004).
- [Krä08] C. Kränkel
Ytterbium-dotierte Borate und Vanadate mit großer Verstärkungsbandbreite als aktive Materialien im Scheibenlaser
Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2008).
- [Kuc89] H. Kuchling
Taschenbuch der Physik
Verlag Harri Deutsch (1989).
- [Kul98] N. V. Kuleshov et al.
Fluorescence dynamics, excited-state absorption, and stimulated emission of Er^{3+} in $KY(WO_4)_2$
J. Opt. Soc. Am. B **15**, 1205 (1998).
- [Kuz06] Y. Kuzminykh
Crystalline, Rare-Earth-Doped Sesquioxide and YAG PLD-Films
Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2006).
- [Lap25] O. Laporte und W. F. Meggers
Some Rules of Spectral Structure
J. Opt. Soc. Am. **11** (5), 459–460 (1925).

- [Leb00] V. A. Lebedev, V. F. Pisarenko, N. V. Selina, A. A. Perfilin und M. G. Brik
Spectroscopic and luminescent properties of Yb,Er:LaSc₃(BO₃)₄ crystals
Opt. Mat. **14**, 121 (2000).
- [Liu07] L. Liu und X. Chen
Energy levels, fluorescence lifetime and Judd-Ofelt parameters of Eu³⁺ in Gd₂O₃ nanocrystals
Nanotechnology **18**, 1–8 (2007).
- [Men03] R. T. Menzies und D. M. Tratt
Differential laser absorption spectrometry for global profiling of tropospheric carbon dioxide: selection of optimum sounding frequencies for high-precision measurements
Applied Optics **42**, 6569–6577 (2003).
- [Met94] S. M. Metev und V. P. Veiko
Laser-Assisted Microtechnology
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1994).
- [Mix99] E. Mix
Kristallzüchtung, Spektroskopie und Lasereigenschaften Yb-dotierter Sesquioxide
Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (1999).
- [Mog08] F. Moglia
Crescita ed analisi spettroscopica di cristalli isolanti fotoluminescenti nel visibile e ultravioletto
Tesi di Laurea Specialistica, Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Università di Pisa (2008).
- [Moo65] G. E. Moore
Cramming more components onto integrated circuits
Electronics **38** (8) (1965).
- [Moo70] H. W. Moos
Spectroscopic relaxation processes of rare earth ions in crystals
Journal of Luminescence **1, 2**, 106 (1970).
- [Oka00] K. Okamoto
Fundamentals of Optical Waveguides
Academic Press (2000).
- [Pes95] M. Peskin und D. Schroeder
An Introduction to Quantum Field Theory
Basic Books (1995).
- [Pet08] R. Peters, C. Kränkel, K. Petermann und G. Huber
Crystal growth by the heat exchanger method, spectroscopic characterisation, and laser operation of high purity Yb³⁺-doped Lu₂O₃
Journal of Crystal Growth **310** (7-9), 1934–1938 (2008).
- [Pet09] R. Peters
Ytterbium-dotierte Sesquioxide als hocheffiziente Lasermaterialien
Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2009).

Literaturverzeichnis

- [Pet98] V. Peters
Spektroskopie und Lasereigenschaften Erbium- und Praseodym-dotierter Hochschmelzender Oxide
Diplomarbeit, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (1998).
- [Pet01] V. Peters
Growth and Spectroscopy of Ytterbium-Doped Sesquioxides
Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2001).
- [Phi02] J. Philipps, T. Töpfer, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt und R. Sauerbrey
Energy transfer and upconversion in erbium-ytterbium-doped fluoride phosphate glasses
Appl. Phys. B **74**, 233–236 (2002).
- [Pot03] L. Poti, M. Luise und G. Prati
Ultrafast optical clock recovery: towards a system perspective
IEE Proceedings - Circuits, Devices and Systems **150**, 506–511 (2003).
- [Rab04] L. Rabisch
Ultradünne, Eu-dotierte, thermisch aufgedampfte Sesquioxid-Schichten auf α -Al₂O₃
Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2004).
- [Ric69] D. K. Rice und L. G. DeShazer
Spectral Broadening of Europium Ions in Glass
Phys. Rev. **186** (2), 387–392 (1969).
- [Ris68] L. A. Riseberg und H. W. Moos
Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare earth ions in crystals
Physical Review **174** (2), 429 (1968).
- [Sae93a] K. Saenger
Pulsed laser deposition (Part I) - A review of process characteristics and capabilities
Processing of Advanced Materials **3**, 1–24 (1993).
- [Sae93b] K. Saenger
Pulsed laser deposition (Part II) - A review of process mechanisms
Processing of Advanced Materials **3**, 63–82 (1993).
- [Sch01] H. Scheife
Faseroptischer Verstärker in Selten-Erd-dotiertem Fluoridglas für den sichtbaren Spektralbereich
Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2001).
- [Sha48] C. E. Shannon
A Mathematical Theory of Communication
Bell System Technical Journal **27** (3), 379–423 (1948).
- [Sha49] C. E. Shannon
Communication in the Presence of Noise
Proceedings of the IRE **37** (1), 10–21 (1949).

- [Smi65] H. M. Smith und A. F. Turner
Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser
Applied Optics **4** (1), 147–418 (1965).
- [Sve98] O. Svelto
Principles of Lasers, Bd. vierte Aufl.
Plenum Press, New York (1998).
- [Tac96] S. Taccheo, P. Laporta, S. Longhi, O. Svelto und C. Svelto
Diode-pumped bulk erbium-ytterbium lasers
Appl. Phys. B **63**, 425–436 (1996).
- [Tam75] T. Tamir, Hg.
Integrated Optics
Springer-Verlag (1975).
- [Tan98] E. Tanguy, C. Larat und J. P. Pocholle
Modelling of the erbium-ytterbium laser
Opt. Comm. **153**, 172–183 (1998).
- [Tol07] N. A. Tolstik et al.
Spectroscopy, continuous-wave and Q-switched diode-pumped laser operation of $Er^{3+}, Yb^{3+}:YVO_4$ crystal
Appl. Phys. B **86**, 275 (2007).
- [Veg21] L. Vegard
Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome
Zeitschrift für Physik **5** (27), 17–26 (1921).
- [Wol09] U. Wolters
Spektroskopische Untersuchungen zur Photoleitfähigkeit hochdotierter Yb:YAG-Laserkristalle
Diplomarbeit, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (2009).
- [Xu97] Y. Xu, Z. Gu und W. Y. Ching
Electronic, structural, and optical properties of crystalline yttria
Physical Review B **56** (23), 14993–15000 (1997).
- [Xu91] Y.-N. Xu und W. Y. Ching
Self-consistent band structures, charge distributions and optical-absorption spectra in MgO , $\alpha-Al_2O_3$ $MgAl_2O_4$
Physical Review B **43** (5), 4461–4472 (1991).
- [Zhu06] N. Zhuang, X. Hu, S. Gao, B. Zhao, J. L. Chen und J. Z. Chen
Spectral properties and energy transfer of Yb, Er:GdVO₄ crystal
Appl. Phys. B **82**, 607 (2006).

Literaturverzeichnis

Veröffentlichungen

Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- H. Kühn, S. T. Fredrich-Thornton, C. Kränkel, R. Peters und K. Petermann
Model for the calculation of radiation trapping and description of the pinhole method
Optics Letters **32** (13), 1908-1910 (2007).
- A. Kahn, H. Kühn, S. Heinrich, K. Petermann, J. D. B. Bradley, K. Wörhoff, M. Pollnau, Y. Kuzminykh und G. Huber
Amplification in epitaxially grown $Er:(Gd,Lu)_2O_3$ waveguides for active integrated optical devices
Journal of the Optical Society of America B **25**, 1850-1853 (2008).
- A. Kahn, S. Heinrich, H. Kühn, K. Petermann, J. D. B. Bradley, K. Wörhoff, M. Pollnau und G. Huber
Low threshold monocrystalline $Nd:(Gd,Lu)_2O_3$ channel waveguide laser
Optics Express **17** (6), 4412-4418 (2009).
- H. Kühn, M. Fechner, A. Kahn, H. Scheife und G. Huber
Energy transfer in crystalline $Er^{3+}, Yb^{3+}:Sc_2O_3$
Optical Materials **31**, 1636-1639 (2009).
- H. Kühn, S. Heinrich, A. Kahn, K. Petermann, J. D. B. Bradley, K. Wörhoff, M. Pollnau und G. Huber
Monocrystalline $Yb^{3+}:(Gd,Lu)_2O_3$ channel waveguide laser at 976.8 nm
Optics Letters **34** (18), 2718-2720 (2009).
- H. Kühn, K. Petermann und G. Huber
Correction of reabsorption artifacts in fluorescence spectra by the pinhole method
eingereicht bei Optics Letters (2010).

Beiträge zu internationalen Konferenzen

Vorträge

- A. Kahn, T. Gün, B. Ileri, H. Kühn, K. Petermann, J. D. B. Bradley, F. Ay, K. Wörhoff, M. Pollnau, Y. Luo, P. Hoffmann und G. Huber
Mono-crystalline Rare Earth Doped (Gd, Lu)₂O₃ Waveguiding Films Produced by Pulsed Laser Deposition and Structured by Reactive Ion Etching
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO2008), San Jose, USA, Beitrag CTuS1 (2008).
- A. Kahn, H. Kühn, S. Heinrich, T. Gün, F. Tellkamp, K. Petermann, J. D. B. Bradley, F. Ay, K. Wörhoff, M. Pollnau, Y. Kuzminykh, Y. Luo, P. Hoffmann und G. Huber
In-band Pumping of Epitaxially Grown Er:(Gd, Lu)₂O₃ Waveguides for Active Integrated Optical Devices
Europhoton 2008, Paris, Frankreich, Beitrag THoD.2 (2008).
- H. Kühn, A. Kahn, S. Heinrich, K. Petermann und G. Huber
Crystalline Sesquioxide Channel Waveguide Lasers Produced by Pulsed Laser Deposition
Russian-French-German Laser Symposium (RFGLS2009), Nizhny Novgorod, Russland, invited talk (2009).
- A. Kahn, H. Kühn, S. Heinrich, K. Petermann, G. Huber, J. D. B. Bradley, K. Wörhoff und M. Pollnau
Low Threshold Channel Waveguide Laser in a Monocrystalline Nd:(Gd, Lu)₂O₃ Film
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO2009), Baltimore, USA, Beitrag CTuP7 (2009).
- H. Kühn, K. Petermann und G. Huber
Determination of Reabsorption-Free Emission Cross Sections of Ionic Transitions by the Pinhole Method
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO2009), Baltimore, USA, Beitrag CTu-EE6 (2009).
- C. Hirt, M. Eichhorn, H. Kühn, K. Petermann und G. Huber
Inband-pumped Er:Lu₂O₃ laser near 1.6 μm
European Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO Europe 2009), München, Deutschland, Beitrag CA6.2 (2009).

Poster

- C. Kränkel, H. Kühn, S. T. Fredrich-Thornton, C. Hirt, R. Peters, K. Petermann und G. Huber
Determination of Fluorescence Lifetimes of Yb^{3+} in different Borate and Vanadate Hosts using the Pinhole Method
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO2008), San Jose, USA, Beitrag JTUA4 (2008).
- H. Kühn, S. T. Fredrich-Thornton, C. Kränkel, R. Peters, K. Petermann und G. Huber
The pinhole method: lifetime measurements without radiation trapping
International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'08), Lyon, Frankreich, Beitrag WE-P-084 (2008).
- H. Kühn, M. Fechner, A. Kahn, H. Scheife und G. Huber
Energy transfer processes in crystalline $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$
European Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO Europe 2009), München, Deutschland, Beitrag CE.P.14 (2009).

Beiträge zu nationalen Konferenzen

Vorträge

- H. Kühn, S. T. Fredrich-Thornton, K. Petermann und G. Huber
Eine neue zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern in hochdotierten Kristallen
DPG-Frühjahrstagung, Düsseldorf, Beitrag Q68.7 (2007).
- A. Kahn, M. Fechner, N.-O. Hansen, H. Kühn, Y. Kuzminykh, H. Scheife und G. Huber
Spektroskopische Charakterisierung von Er^{3+} - und $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ -dotierten Sesquioxidschichten für Laseranwendungen
DPG-Frühjahrstagung, Düsseldorf, Beitrag Q8.1 (2007).
- H. Kühn, M. Fechner, A. Kahn, H. Scheife und G. Huber
Untersuchung von Energietransferprozessen in $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$
DPG-Frühjahrstagung, Hamburg, Beitrag Q8.1 (2009).
- S. Heinrich, A. Kahn, H. Kühn, K. Petermann und G. Huber
Optische Verstärkung in einkristallinen $\text{Er}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$ Rippenwellenleitern
DPG-Frühjahrstagung, Hamburg, Beitrag Q8.5 (2009).

Veröffentlichungen

Poster

- N.-O. Hansen, M. Fechner, H. Kühn, A. Kahn, Y. Kuzminykh, H. Scheife und G. Huber
Kristalline Er- und Er,Yb-dotierte PLD-Sesquioxidschichten
16. Norddeutscher Lasertag, Hamburg (2006).
- H. Kühn, S. T. Fredrich-Thornton, C. Kränkel, R. Peters, K. Petermann und G. Huber
Measurement of reabsorption-free fluorescence lifetimes
17. Norddeutscher Lasertag, Hannover (2008).
- S. Heinrich, A. Kahn, H. Kühn, K. Petermann und G. Huber
Verstärkungsmessung in einkristallinen Er:(Gd,Lu)₂O₃ Streifenwellenleitern
17. Norddeutscher Lasertag, Hannover (2008).

Vorträge im Rahmen von Gruppenseminaren

- H. Kühn
Rauschen in Theorie und Praxis
Seminar über Festkörperlaser, Universität Hamburg (2006).
- H. Kühn
Reabsorption-free spectroscopy in optical materials
Laser Science Forum (LAS-F), Lintrup, Dänemark (2009).

Danksagung

Diese Arbeit entstand in den Jahren 2005 bis 2009 in der Arbeitsgruppe Festkörperlaser am Institut für Laser-Physik der Universität Hamburg. Ich möchte mich bei denjenigen Personen bedanken, die diese Arbeit möglich gemacht und mich dabei unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Günter Huber für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Vergabe eines interessanten und spannenden Themas sowie die umfangreichen fachlichen Freiheiten. Von seinen Kenntnissen und seiner großen Hilfsbereitschaft konnte ich während meiner gesamten Promotionszeit profitieren.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Valery Baev und Herrn Prof. Dr. Klaus Sengstock danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Klaus Petermann möchte ich für zahlreiche interessante Diskussionen, viele hilfreiche Ratschläge und den spannenden Rückflug von der LAS-F-Konferenz danken. Ein großer Dank geht an Dr. Hanno Scheife für die hervorragende Betreuung in der ersten Hälfte meiner Doktorarbeit. Ich möchte Herrn Prof. Dr. Ernst Heumann für seine Hilfe und Anregungen bei der Realisierung des Wellenleiterlasers danken. Für die Einführung in die Pulsed Laser Deposition sowie wissenschaftliche Vorarbeit bin ich Dr. Yury Kuzminykh sehr dankbar.

Ganz besonders danke ich Andreas Kahn für die langjährige Zusammenarbeit im Projekt PI-OXIDE sowie für viele gemeinsame freundschaftliche Unternehmungen. Für letzteres möchte ich ebenso Teoman Gün danken. Ein großer Dank geht auch an Matthias Fechner, Nils-Owe Hansen und Sebastian Heinrich für hilfreiche Diskussionen und Unterstützung bei verschiedensten Messungen und Experimenten. Ich danke meinen derzeitigen und ehemaligen Büromitbewohnern Nils-Owe Hansen, Dr. Lutz Rabisch, Dr. André Richter und Jörg Siebenmorgen für eine tolle Arbeitsatmosphäre. Friedjof Tellkamp möchte ich für die ständige technische Weiterentwicklung der PLD-Anlage sowie stetige Hilfsbereitschaft in allen technischen Dingen danken. Grazie mille a Francesca Moglia per le numerose lezioni d'Italiano. Den in diesem Abschnitt genannten Personen und auch Christian Brandt, Susanne T. Fredrich-Thornton und Ulrike Wolters danke ich für viele hilfreiche Gespräche, die mich weitergebracht haben, wenn irgendetwas einmal nicht so lief, wie ich es mir vorgestellt hatte.

Ein großer Dank geht an Matthias Fechner, Susanne T. Fredrich-Thornton, Teoman Gün, Sebastian Heinrich, Andreas Kahn, Sylvia Mettke, Dr. Klaus Petermann, Dr. Rigo Peters, Jörg Siebenmorgen und Ulrike Wolters für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ich möchte mich weiterhin bei Frau Silke Frömmig für Hilfe in organisatorischen Dingen sowie bei Robert Fischer und Stephan Garbers für technische Unterstützung bedanken.

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die zahlreichen Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen in dieser Form nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund geht ein herzlicher Dank an:

... Dr. Jonathan D. B. Bradley, Dr. Kerstin Wörhoff, Herrn Meidert Dijkstra und Herrn Prof. Dr. Markus Pollnau vom MESA+ Institute for Nanotechnology, Universität Twente, Niederlande, die durch die Strukturierung der PLD-Schichten entscheidend zum Gelingen des Wellenleiterlasers beigetragen haben,

... Dr. Yury Kuzminykh, Dr. Yun Luo und Herrn Dr. Patrik Hoffmann vom Advanced Photonics Laboratory, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Schweiz, für die Zusammenarbeit bei der Politur der Wellenleiterendflächen,

... Dieter Barlösius für die Beschichtung der Wellenleiterendflächen mittels EBV,

... Christian Krug, Michael Pfeifers und Herrn Prof. Dr. Christoph Platte von der Fachhochschule Wedel für die Gelegenheit, zahlreiche XRD-Messungen durchzuführen sowie für schnelle technische Hilfe,

... Dr. Gregory Stryganyuk und Herrn Prof. Dr. Georg Zimmerer vom SuperLumi-Messplatz, HASYLAB (DESY), Hamburg, für die Möglichkeit, Messungen unter Anregung mit UV/VUV-Strahlung durchzuführen,

... die Firma Phoenix BV, Niederlande, für die Bereitstellung des Programms FieldDesigner zur Simulation der Intensitätsverteilungen in Wellenleitern.

Ich danke der Europäischen Union für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Specific Targeted Research Project (STREP) „Photonic Integrated Devices in Activated Amorphous and Crystalline Oxides“ (PI-OXIDE) unter der Projektnummer 017 501.

Der größte Dank aber geht an meine Schwester und meine Eltern, ohne deren großartige Unterstützung viele Dinge unmöglich gewesen wären!

Stichwortverzeichnis

A

Ablation	17
Ablationsschwelle	19
Absorption	8
Absorptionswirkungsquerschnitte	9
$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$	43
$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$	39
$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	40
$\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	43
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$	46
$\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$	41
$\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	41, 46
Bestimmung	31
Argon-Ionenätzen	67
Ausbleichen	10
Auswahlregeln	5

B

Besetzungsinversion	10
Besetzungsverhältnis	9
Braggbedingung	23
Brechungsindex	16
effektiver	65
Bremsstrahlung	
inverse	18

C

Computer	
optischer	2

D

Dämpfungparameter	89
Datenübertragung	
elektronische	1
optische	1

Deckschicht	63, 67
Depositionsparameter	19
Diffusion	112
Dipolübergang	5
Droplets	18

E

effektives Volumen	
Kristall	90, 100
Schicht	91
Einkoppeleffizienz	70
Einkoppelverluste	77
Electron Beam Evaporation	83
Emission	
spontane	8
stimulierte	8
Emissionswirkungsquerschnitte	9
$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$	43
$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$	39
$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	40
$\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	43
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3$	46
$\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$	41
$\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	41, 46
Bestimmung	28
Energietransfer	49
Entartungsgrad	8
Erbium	15
Excimerlaser	19
Excited State Absorption	60
Extrapolation	
lineare	90, 92, 103

F

Füchtbauer-Ladenburg-Gleichung	29
Flugzeitspektrometer	107

Stichwortverzeichnis

Fluoreszenzlebensdauern	27	Yb ³⁺ :Sc ₂ O ₃	50
Verlängerung durch Reabsorption	87	Yb ³⁺ :Y ₂ O ₃	50
Fluoreszenzspektrum	29	Bestimmung	27
Verfälschung durch Reabsorption	100	Verlängerung durch Reabsorption	87
Fouriertransformation	109	LIDAR	15
Frank-van-der-Merwe-Wachstum	18	Linienverbreiterung	
Frequenzstabilität	2	homogene	10
G		inhomogene	10
Gadolinium-Lutetiumoxid	13	Lutetiumoxid	12
Gadoliniumoxid	12	M	
Gitteranpassung	20	Materialeigenschaften	12
Gitterfehlpassung	18, 21	Maxwellgleichungen	64
Gravitationswellendetektor	1	Meteorologie	15
H		Monolagenwachstum	18
Hartree-Fock-Verfahren	6	Multiphotonenabsorption	17
Heat Exchanger Method	20	Multiplett	8
Hundsche Regeln	7	N	
I		Numerische Apertur	70, 80
Inselwachstum	18	O	
Inversion	10	Optik	
K		integrierte	66
Kationendichte	16	Optisch Parametrischer Oszillator	27
Kleinsignalverstärkung	74	P	
Korund	14	Phononenenergie	13
Kristallfeld	7	Pinhole	87
L		Pinholemethode	87
Lambert-Beersches Gesetz	9	Pinholeradius	87
Lanthanide	5	Plasmakeule	18
Laserablation	17	Politur der Wellenleiterendflächen	70
Laserheizung	19	Pulsed Laser Deposition	17
Lasermode	86	Q	
Laserschwelle	12	Quantenfeldtheorie	
Lebensdauern	27	nichtrelativistische	115
Er ³⁺ , Yb ³⁺ :(Gd,Lu) ₂ O ₃	43	Quarz	14
Er ³⁺ , Yb ³⁺ :Y ₂ O ₃	37 f	Quasidreinevelaser	10
Er ³⁺ :Sc ₂ O ₃	50	Quasidreineveausystem	8
Er ³⁺ :Y ₂ O ₃	50	R	
Yb ³⁺ :(Gd,Lu) ₂ O ₃	46	Röntgendiffraktometrie	23

ω -Scan.....	25	U	
θ -2 θ -Scan.....	24	Upconversion.....	49, 54
Rasterkraftmikroskopie.....	26	V	
Kontaktmodus.....	26	Vakuumkammer.....	19
Nichtkontaktmodus.....	26	Vegardsches Gesetz.....	22
Zwischenkontaktmodus.....	26	Verluste	
Rayleighstreuung.....	71	ESA.....	62
Reabsorption.....	87	im Wellenleiter.....	69
wellenlängenabhängige.....	94	nichtlineare.....	80
Reflektometer.....	19	resonatorinterne.....	11
Resonator.....	11	Verlustkoeffizient.....	69
Reziprozitätsmethode.....	30	Verstärkungsmessung.....	68
RHEED.....	19	Verstärkungswirkungsquerschnitt.....	69
Ringlaser.....	1	Volmer-Weber-Wachstum.....	18
Rippenwellenleiter.....	63	W	
S		Wärmeleitfähigkeit.....	13
Sättigungsintensität.....	10	Wellengleichung.....	64
Saphir.....	14	Wellenleiter.....	63
Scandiumoxid.....	12	Kanal.....	66
Scherrergleichung.....	24	Mode.....	67
Schichtwachstum.....	17	planarer.....	63
Schrödingergleichung.....	5	Wellenleiterlaser.....	82
Schwellpumpleistung.....	12	Wellenleiterverluste.....	69
Seltene Erden.....	5	Messung.....	80
Sesquioxide.....	12	Wellenvektor.....	65
Slaterdeterminante.....	6	Wirkungsgrad	
Stark-Effekt.....	8	differentieller.....	12
Starkniveau.....	8	Y	
Stranski-Krastanov-Wachstum.....	18	Ytterbium.....	14
Strukturierung.....	67	Yttriumoxid.....	12
Substrat.....	19	Z	
Präparation.....	20	Zeitentwicklung	
Temperatur.....	19	Anregungsdichte.....	89
T		Zerfall	
Target.....	19	nichtstrahlender.....	93
Präparation.....	20	Zustandssumme.....	9
Tieftemperaturspektroskopie.....	31		
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_3$	45		
$\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	45		
Totalreflexion.....	63		
Transfereffizienz.....	52		