

Interkonfigurale Übergänge Lanthanid-dotierter Kristalle

Präparation und spektroskopische Charakterisierung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Markus Henke

aus Jever

Hamburg

2001

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. G. Huber

Prof. Dr. G. Zimmerer

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. G. Huber

Prof. Dr. W. Neuhauser

Datum der Disputation:

02.10.2001

Dekan des Fachbereichs Physik und
Vorsitzender des Promotionsausschusses:

Prof. Dr. F.-W. Büßer

Inhalt

M. Henke: *Interkonfigurale Übergänge Lanthanid-dotierter Kristalle.
Präparation und spektroskopische Charakterisierung*

Die Motivation dieser Arbeit ist die Suche nach einem neuen Lasermaterial für den durchstimmbaren Betrieb im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Die interkonfiguralen Übergänge zweiwertiger Lanthanide lassen die dazu erforderlichen spektroskopischen Eigenschaften erwarten. Diese Übergänge zwischen unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen sind spektral breitbandig und ermöglichen die Durchstimbarkeit der Emission im Laserbetrieb. Die Übergänge können elektrisch-Dipol- und Spin-erlaubt sein, so daß hohe Wirkungsquerschnitte erreicht werden können.

Die Züchtung der Kristalle erfolgte mit dem Czochralski-Verfahren. Die spektroskopischen und präparativen Anforderungen grenzen die zu untersuchenden zweiwertigen Lanthanide auf Samarium (Sm), Europium (Eu), Thulium (Tm) und Ytterbium (Yb) ein, die in oxidischen und fluoridischen Kristallen hergestellt wurden. Aufgrund guter spektroskopischer Eigenschaften konzentriert sich die präparative Arbeit auf die Züchtung Yb-dotierter fluoridischer Einkristalle. Erstmals wurde Yb^{2+} in LiBaF_3 , LiCaAlF_6 und LiSrAlF_6 in guter optischer Qualität hergestellt.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die spektroskopische Charakterisierung der Lanthanid-dotierten Kristalle mit besonderem Augenmerk auf die Yb^{2+} -dotierten Fluoride. Im zweiwertigen Zustand besitzt Ytterbium die Grundzustandskonfiguration $4f^{14}$, so daß die 4f-Schale optisch inaktiv ist. Der angeregte Zustand hat die Konfiguration $4f^{13}5d$ bzw. $4f^{13}6s$. Die Absorptionswirkungsquerschnitte liegen in der Größenordnung 10^{-18} cm^2 , hingegen die Emissionswirkungsquerschnitte bei etwa 10^{-21} cm^2 . Die Messung der temperaturabhängigen Lebensdauer sowie der spektralen Verteilung der Emission wurden am Beispiel von $\text{Yb}^{2+}:\text{MgF}_2$ analysiert. Die Interpretation über die Identität der an der Emission beteiligten Niveaus wird an Hand des Konfigurationskoordinaten-Modells präsentiert.

Im Hinblick auf die Anwendung als Lasermaterial wurde an einigen Systemen die Messung der Absorption aus angeregten Zuständen (ESA) vorgenommen. Es wurden starke ESA-Übergänge ins Leitungsband des Wirtskristalls beobachtet, so daß Laseraktivität nicht erzielt werden konnte.

Das angeregte 5d- bzw. 6s-Niveau ist, im Gegensatz zum 4f-Grundzustand, gegenüber dem Ligandenfeld nicht abgeschirmt, was zu einer ausgeprägten Aufspaltung des angeregten Niveaus führt und eine starke Kopplung der Gitterschwingungen bewirkt. Mit Hilfe der Lumineszenzspektroskopie mit Synchrotronstrahlung ist erstmals die Messung der Anregungsübergänge Yb^{2+} -dotierter Fluoride bis zu einem energetischen Bereich von $170\,000 \text{ cm}^{-1}$ (58 nm) realisiert worden. Die beobachteten Anregungsübergänge lassen sich in den meisten Fällen eindeutig dem $4f^{13}5d$ -Zustand des Yb^{2+} zuordnen. Die Symmetrie der koordinierenden Liganden bestimmt die Anzahl der aufgespaltenen Energieniveaus, während die Stärke des Ligandenfeldes das energetische Maß der Aufspaltung festlegt. Zur Interpretation der beobachteten Anregungsniveaus wurden Energieniveauschemata entwickelt und mit den experimentellen Befunden verglichen.

Abstract

M. Henke: *Interconfigurational transitions of lanthanide-doped crystals.
Preparation and spectroscopic characterization*

The motivation of this work is the search for a new laser material for tunable laser emission in the visible and ultraviolet spectral range. The required spectroscopic characteristics can be anticipated in the interconfigurational transitions of divalent lanthanides. These transitions between different electronic configurations are spectrally broad, leading to a high degree of tunability of the laser emission. The transitions can be electric dipole and spin allowed, so large cross sections can be achieved.

The crystals were grown by the Czochralski method. The spectroscopic and preparational requirements limit the range of promising lanthanides to Samarium (Sm), Europium (Eu), Thulium (Tm), and Ytterbium (Yb), which are incorporated in oxide and fluoride crystals. For the first time Yb²⁺ doped LiBaF₃, LiCaAlF₆, and LiSrAlF₆ are produced in good optical quality.

The main topic of this work is the spectroscopic characterization of lanthanide-doped crystals with particular attention on Yb²⁺-doped fluorides. The ground-state configuration of divalent Ytterbium is 4f¹⁴, thus the 4f shell is optically inactive. The excited state has the configuration 4f¹³5d or 4f¹³6s. Absorption cross sections are of the order 10⁻¹⁸ cm², emission cross sections of the order 10⁻²¹ cm². The variation of lifetime with temperature and the spectral distribution of the emission will be analyzed with respect to Yb²⁺:MgF₂. The interpretation of the identified levels will be presented by means of the configurational coordinate model.

With regard to the application as a laser material, several crystals were investigated for excited-state absorption (ESA). Strong ESA transitions into the conduction band are observed, so that laser activity could not be achieved.

In contrast to the 4f ground state, the excited 5d level is not shielded from the ligand field, giving rise to a marked splitting of the excited level and a strong coupling to lattice vibrations. Supported by luminescence spectroscopy by means of synchrotron radiation, excitation spectra of Yb²⁺-doped fluorides up to 170 000 cm⁻¹ (58 nm) was realized for the first time. In most cases the observed bands can be assigned to the 4f¹³5d state of Yb²⁺. The symmetry of coordinating ligands determines the number of the split levels, whereas the ligand field strength defines the degree of splitting. For the interpretation of the observed excited levels, energy-level schemes were developed and compared with experimental results.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Zielsetzung | 1 |
| 1 Theoretischer Überblick | 3 |
| 1.1 Der Einfluß der Platzsymmetrie | 3 |
| 1.2 Der Einfluß des Ligandenfeldes | 5 |
| 1.2.1 Stärke des Ligandenfeldes | 5 |
| 1.2.2 d ¹ -Elektron im Ligandenfeld der Symmetrie O _h | 7 |
| 1.3 Der Einfluß quantenmechanischer Wechselwirkung | 8 |
| 1.3.1 Molekülzustände der oktaedrischen Konfiguration | 9 |
| 1.3.2 Charge-Transfer-Übergänge | 10 |
| 1.4 Der Einfluß der Phononen | 12 |
| 1.4.1 Konfigurationskoordinaten-Modell | 12 |
| 1.4.2 Intra- und interkonfigurale Übergänge | 14 |
| 1.5 Auswahlregeln | 17 |
| 2 Präparation | 19 |
| 2.1 Czochralski-Züchtungsverfahren | 19 |
| 2.1.1 Oxide | 19 |
| 2.1.2 Fluoride | 20 |
| 2.2 Dotierung mit zweiwertigen Lanthaniden | 23 |
| 2.3 Wirtsmaterialien | 27 |
| 2.3.1 Auswahlkriterien | 27 |
| 2.3.2 Eigenschaften | 28 |
| 2.3.3 Züchtungsergebnisse | 30 |
| 2.3.4 Züchtung weiterer Kristalle | 34 |
| 3 Spektroskopische Meßverfahren | 35 |
| 3.1 Absorption aus dem Grundzustand | 35 |
| 3.2 Absorption aus angeregten Zuständen | 36 |
| 3.3 Fluoreszenz und Anregung | 39 |
| 3.3.1 Messungen am <i>Fluorolog</i> | 39 |
| 3.3.2 Messungen am <i>SUPERLUMI</i> | 40 |
| 3.4 Lebensdauer angeregter Zustände | 41 |
| 3.4.1 Auswertung des Meßsignals | 42 |
| 3.4.2 Zerfall thermisch gekoppelter Energieniveaus | 43 |
| 3.5 Bestimmung von Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitt | 44 |

| | | |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4 | Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion | 45 |
| 4.1 | Samarium | 46 |
| 4.2 | Europium | 48 |
| 4.3 | Thulium | 52 |
| 4.4 | Ytterbium | 55 |
| 4.4.1 | 6-fach koordinierter Kationplatz: LiCAF, LiSAF, MgF ₂ | 56 |
| 4.4.2 | 8-fach koordinierter Kationplatz: YAG, YLF, CaF ₂ | 59 |
| 4.4.3 | 12-fach koordinierter Kationplatz: YAlO ₃ , LiBaF ₃ , KMgF ₃ | 61 |
| 4.5 | Yb ²⁺ -Emission in MgF ₂ | 66 |
| 4.6 | Intrinsische Emission | 70 |
| 4.7 | Laserversuche und Absorption aus angeregten Zuständen | 74 |
| 4.8 | Energieniveauschemata des Ytterbiums | 77 |
| 4.9 | Zusammenfassung spektroskopischer Ergebnisse Yb-dotierter Kristalle | 86 |
| | Zusammenfassung | 89 |
| | Literaturverzeichnis | 91 |
| | Geräteverzeichnis | 99 |
| | Publikationen | 101 |
| | Danksagung | 103 |

Zielsetzung

Lumineszierende Festkörper sind Gegenstand eines breit gefächertes Anwendungsgebietes, das sich von Leuchtstoffen über Szintillatoren bis hin zu Lasermaterialien erstreckt. Durchstimmbare Festkörper-Laser haben sich seit ihrer Realisierung im Jahr 1963 durch Johnson [Joh63] bis heute zu einer wichtigen Technologie auf dem Gebiet der Meßtechnik, Medizin, Telekommunikation und wissenschaftlichen Forschung entwickelt. Wichtiger Vertreter ist der im infraroten Spektralbereich oszillierende Ti:Saphir-Laser auf der Basis eines 3d-3d-Überganges im Übergangsmetall-Ion. Eine umfangreiche Übersicht über durchstimmbare Laser und ihre spektroskopischen Eigenschaften findet sich bei [Küc01]. Der 5d-4f-Übergang ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2F$ sorgt beim Ce^{3+} :LiCAF für einen durchstimmbaren Laserbetrieb von 281 nm bis 316 nm [McG99]. Dieser interkonfigurale Übergang ist elektrisch-Dipol- und Spin-erlaubt, so daß hohe Wirkungsquerschnitte erreicht werden.

Aufgrund kurzer Lebensdauern lassen sich diese Materialien als Szintillator verwenden. Am Beispiel von Ce^{3+} wurde diese Anwendung in verschiedenen Wirtskristallen demonstriert [Bar91, Mos94, Gek95]. Ein weiteres Gebiet ist die Erschließung neuer Leuchtstoffe im sichtbaren Spektralbereich für die Lampen- und Bildschirmentwicklung. Ein auf diesem Gebiet erfolgreich eingesetztes Lanthanid ist Eu^{2+} , dessen Fluoreszenz auf der Basis interkonfiguraler Übergänge zur Anwendung gebracht wird [Bla94].

Die Motivation dieser Arbeit besteht in der Suche nach einem neuen Lasermaterial für den durchstimmbaren Betrieb im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich. Der zu beschreitende Weg ist die Nutzbarmachung interkonfiguraler Übergänge zweiwertiger Lanthanide. Diese Übergänge zwischen unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen sind spektral breitbandig und ermöglichen die Durchstimbarkeit der Emission im Laserbetrieb. In Anlehnung an den erwähnten Ce^{3+} -Laser werden hohe Übergangsraten erwartet. Die zweiwertige Oxidationsstufe bewirkt die Absenkung des 5d-Niveaus, so daß die kurzwellige Emission im sichtbaren Spektralbereich erfolgen kann. Bei allen Kandidaten durchstimmbarer Lasermaterialien besteht generell die erhöhte Wahrscheinlichkeit nichtstrahlender Übergänge sowie die Gefahr von Absorption aus angeregten Zuständen (*Excited State Absorption*, kurz ESA). Diese dem Laserbetrieb abträglichen Prozesse können die Laseroszillation verhindern oder zumindest erschweren. So blieb bislang der Sm^{2+} :CaF₂ bei tiefen Temperaturen das einzige Beispiel für den Laserbetrieb auf Grundlage des 4f-5d-Überganges eines zweiwertigen Lanthanids [Sor61].

In Kapitel 1 wird der theoretische Hintergrund beleuchtet, auf dem die Eigenschaften interkonfiguraler Übergänge diskutiert werden. Mit Hilfe der Gruppen Theorie und der Ligandenfeldtheorie lassen sich die Energieaufspaltung des angeregten Niveaus entwickeln.

Die spektrale Verteilung dieser Übergänge ist durch die Ankopplung der Phononen geprägt und wird durch das Konfigurationskoordinaten-Modell veranschaulicht. Kapitel 2 befaßt sich mit der Präparation der untersuchten Materialien. Als Herstellungsmethode dient das Czochralski-Züchtungsverfahren. Anhand präparativer sowie spektroskopischer Anforderungen werden die Materialien ausgewählt und ihre optischen, mechanischen und kristallographischen Eigenschaften vorgestellt. Die spektroskopischen Meßverfahren werden in Kapitel 3 vorgestellt. In Kapitel 4 folgt die Darstellung der Spektren sowie deren Diskussion. Dabei richtet sich das Augenmerk zum einen auf die Frage nach der Eignung als Lasermaterial und zum anderen auf die Interpretation der beobachteten Lumineszenzbanden. Aufgrund präparativer und spektroskopischer Vorzüge bilden die Yb^{2+} -dotierten Fluoride den Schwerpunkt dieser Arbeit. Anhand dieser Kristalle werden Energieschemata diskutiert, die die Interpretation der Anregungs- und Emissionseigenschaften erlauben.

1 Theoretischer Überblick

Gegenstand dieses Kapitels ist die Betrachtung interkonfiguraler Übergänge eines optisch aktiven Ions in der Umgebung einer Kristallmatrix. Im Unterschied zu den intrakonfiguralen Übergängen, wie z.B. den 4f-4f-Übergängen vieler Festkörper-Laser, werden die spektroskopischen Eigenschaften der interkonfiguralen Übergänge vom Ligandenfeld geprägt. Mit Hilfe der Gruppentheorie wird in Abschnitt 1.1 gezeigt, daß die Aufspaltung der Energieniveaus durch die Symmetrie der koordinierenden Liganden gegeben ist. Die Stärke dieser Aufspaltung ist abhängig von der Stärke des Ligandenfeldes, das durch die Ligandenfeldtheorie in Abschnitt 1.2 dargestellt wird. Die Eigenschaften der Energieniveaufspaltung lassen sich in gleicher Weise von der Molekülorbitaltheorie (Abschnitt 1.3) erklären, die darüber hinaus in der Lage ist, Elektronenübergänge zwischen Zentralion und Liganden zu erklären.

Die durch die Phononen des Kristallgitters verursachte Bewegung der Liganden hat eine homogene Verbreiterung der Emissions- und Anregungslinien zur Folge. Die Verbreiterung ist umso größer, je stärker der Einfluß des Ligandenfeldes ist. Dieser Mechanismus wird mit Hilfe des Konfigurationskoordinaten-Modells in Abschnitt 1.4 dargelegt. Das Kapitel schließt im Abschnitt 1.5 mit der Angabe der Auswahlregeln und der Hundschen Regeln.

1.1 Der Einfluß der Platzsymmetrie

Die Liganden umgeben das Zentralion in einer bestimmten Anordnung und verleihen dem Komplexion eine definierte geometrische Struktur. Allein die Kenntnis der Symmetrie genügt, um mit Hilfe der Gruppentheorie [Hen89] zahlreiche physikalische Eigenschaften, insbesondere die Anzahl der durch die Kristallfeldaufspaltung erhaltenen Energieniveaus, qualitativ zu verstehen.

Der Hamilton-Operator des freien Ions vertauscht mit dem Bahndrehimpuls-Operator \mathcal{L} und dem Spin-Operator \mathcal{S} , was zur Klassifikation der Eigenzustände nach den Quantenzahlen L und S führt. Wenn sich das Ion im Ligandenfeld befindet, beschränkt sich der Satz von Operationen, die den Hamilton-Operator \mathcal{H} invariant lassen, auf die sogenannte *Symmetriegruppe des Hamilton-Operators*. Da der Operator der kinetischen Energie invariant gegenüber sämtlichen Koordinatentransformationen ist, wird die Symmetriegruppe des Hamilton-Operators durch den Operator der potentiellen Energie festgelegt. Daher läßt sich die Symmetriegruppe des Hamilton-Operators aus der Geometrie des durch \mathcal{H} beschriebenen Systems ablesen.

1 Theoretischer Überblick

Es gibt 32 Punktgruppen, die die Platzsymmetrie der Umgebung eines Ions charakterisieren können. Die wichtigste Punktgruppe ist die des sogenannten *holoedrischen Oktaeders* O_h (Abbildung 1.1). Diese Symmetriegruppe umfaßt die ordentlichen Elemente

- E : Identische Operation,
- $8C_3$: dreizählige Drehachsen um die vier Würfeldiagonalen,
- $3C_2$: zweizählige Drehachsen um die Koordinatenachsen,
- $6C_4$: vierzählige Drehachsen um die Koordinatenachsen,
- $6C_2'$: zweizählige Drehachsen um die sechs Verbindungslinien der Mitten gegenüberliegender Oktaederkanten.

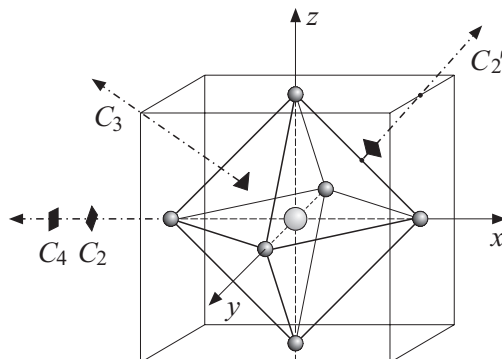


Abbildung 1.1: Reguläres Oktaeder der Symmetrie O_h . $\blacklozenge, \blacktriangle, \blacksquare$ sind Symbole für zwei-, drei- und vierzählige Drehachsen.

Kombiniert man diese ordentlichen Elemente der reinen Drehung mit der Inversion, erhält man 48 Elemente. Die Symmetriegruppe O_h hat demnach die Ordnung 48. Die Matrizen, die die Symmetrietransformationen einer Gruppe beschreiben, bilden die *Darstellung* der Symmetriegruppe. Eine Symmetriegruppe kann unterschiedliche Darstellungen gleicher Dimension haben. Die jeweilige Darstellung wird durch die dazugehörige Basis induziert. Als Basis zur Darstellung der Symmetriegruppe des Hamilton-Operators eignen sich die Einelektronenzustandsfunktionen

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi). \quad (1.1)$$

ψ_{n,l,m_l} ist bezüglich des Bahndrehimpulses $2l+1$ -fach entartet. Im Falle eines d -Elektrons besteht eine fünffache Bahnentartung. Die durch die Basis von d -Funktionen $\psi_{n,2,m_l}$ induzierte Darstellung der Symmetriegruppe O_h ist reduzibel, d.h. die Dimension der Untermatrizen läßt sich reduzieren. Die Antwort auf die Frage nach der durch das Ligandenfeld verursachten Aufspaltung des Energieniveaus liefern die irreduziblen Bestandteile der Darstellung. Die durch $\psi_{n,2,m_l}$ induzierte Darstellung der Gruppe O_h enthält die irreduziblen Darstellungen E_g und T_{2g} (Mullikensche Nomenklatur). Somit spaltet der d -Zustand unter der Wirkung des Ligandenfeldes der Symmetrie O_h in den zweifach entarteten E_g und den dreifach entarteten T_{2g} -Zustand auf. In Abbildung 1.4 sind die winkelabhängigen Amplitudenfunktionen der d -Orbitale dargestellt. Es zeigt sich, daß die E_g -Orbitale auf den Koordinatenachsen liegen, während die T_{2g} -Orbitale zwischen den Achsen angeordnet sind. Die Konsequenzen auf die energetische Reihenfolge wird im Abschnitt 1.3 diskutiert.

Abweichungen von der Oktaedersymmetrie haben eine Symmetrierniedrigung zur Folge. Am Beispiel der Symmetriegruppe des seitlich gestauchten Oktaeders D_{2h} läßt sich zeigen, daß durch die Symmetrierniedrigung $O_h \rightarrow D_{2h}$ die Oktaederdarstellung T_{2g} in die irreduziblen D_{2h} -Darstellungen B_{1g} , A_{2g} und B_{2g} zerfällt [Kos63]. Daher ist die Symmetrierniedrigung häufig mit der Aufhebung der Entartung und infolgedessen mit der Aufspaltung der Energieniveaus verbunden.

1.2 Der Einfluß des Ligandenfeldes

Das Coulomb-Feld der umgebenden Liganden zerstört die sphärische Symmetrie des freien Ions und verursacht die Aufspaltung der Energieniveaus. Die Ligandenfeldtheorie [Bal62, Sch67, Sch73] beschreibt die Bewegungszustände der Elektronen, die sich in nicht abgeschlossenen Schalen des Zentralions befinden. Dabei wird angenommen, daß sich die Elektronen im Potential des Zentralionenrumpfes und im elektrostatischen Potential der Liganden bewegen. Die quantenmechanische Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Zentralions und den Elektronen der Liganden werden dabei vernachlässigt. Der Hamilton-Operator eines solchen Systems hat die Form

$$\mathcal{H} = \underbrace{\mathcal{H}_{\text{kin}} + \mathcal{H}_{\text{pot}}}_{\mathcal{H}_0} + \underbrace{\mathcal{H}_{\text{Coul}} + \mathcal{H}_{\text{SB}} + \mathcal{H}_{\text{Kr}}}_{\mathcal{H}_1}. \quad (1.2)$$

Folgende Wechselwirkungen werden berücksichtigt:

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\mathcal{H}_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\Delta_i$ | kinetische Energie des Elektronensystems, |
| $\mathcal{H}_{\text{pot}} = \sum_{i=1}^N -\frac{Z_{\text{eff}}}{r_i}$ | potentielle Energie des Elektronensystems im Feld des Atomkerns mit effektiver Kernladungszahl Z_{eff} , |
| $\mathcal{H}_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$ | Energie der Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen im Abstand r_{ij} , |
| $\mathcal{H}_{\text{SB}} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \vec{s}_i$ | Spin-Bahn-Kopplungsenergie des Elektronensystems mit den Drehimpulsen \vec{l} und \vec{s} und Kopplung $\xi(r)$, |
| $\mathcal{H}_{\text{Kr}} = \sum_{i=1}^N V_{\text{Lig}}(\vec{r}_i, \vec{R})$ | Energie der Coulomb-Wechselwirkung des Elektronensystems mit dem elektrischen Feld sämtlicher Liganden (siehe Gleichung 1.3). |

\mathcal{H}_0 repräsentiert die Energie des ungestörten Systems von N Elektronen, die sich unabhängig voneinander im effektiven Potential des Zentralionenrumpfes bewegen. Die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung $\mathcal{H}_{\text{Coul}}$, die Spin-Bahn-Wechselwirkung \mathcal{H}_{SB} sowie das Ligandenfeld \mathcal{H}_{Kr} werden als Störung betrachtet.

1.2.1 Stärke des Ligandenfeldes

Es ist sinnvoll, Näherungslösungen von Gleichung 1.2 zu gewinnen, indem man die Terme des Störoperators \mathcal{H}_1 ihrer energetischen Größe nach ordnet. Im Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit werden zwei Fälle diskutiert.

Schwaches Ligandenfeld: $\mathcal{H}_{\text{Coul}}, \mathcal{H}_{\text{SB}} > \mathcal{H}_{\text{Kr}}$

Dieser Fall ist charakteristisch für Verbindungen der Seltenen Erden mit nicht abgeschlossener 4f-Unterschale, da die 4f-Elektronen durch volle 5s- und 5p-Schalen gegenüber dem Ligandenfeld abgeschirmt werden. Sowohl Eigen- als auch Bahndrehimpuls besitzen ein magnetisches Moment, das zu einer magnetischen Wechselwirkung Anlaß gibt. Das *jj*-Kopplungsschema wird verwendet, wenn diese Wechselwirkung zu einer größeren Aufspaltung führt als die Coulomb-Wechselwirkung ($\mathcal{H}_{\text{SB}} > \mathcal{H}_{\text{Coul}}$). Dominiert hingegen die Coulomb-Wechselwirkung ($\mathcal{H}_{\text{Coul}} > \mathcal{H}_{\text{SB}}$), läßt sich das *LS*-Kopplungsschema (*Russell-Saunders-Kopplung*) verwenden, bei dem die Elektronenzustände näherungsweise Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren \mathcal{L} und \mathcal{S} sind. Durch vektorielle Addition koppeln die Drehimpulse zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Eine Mischung von unterschiedlichen *LS*-Zuständen mit gleicher Quantenzahl J ist bei annähernd gleicher Größenordnung von Coulomb-Wechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung ausgeprägt. Diese *intermediäre Kopplung* [Con70] läßt sich als Linearkombinationen aus unterschiedlichen *LS*-Zuständen mit gleichem J darstellen.

Die durch Coulomb-Wechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung herbeigeführte Aufspaltung der Energieniveaus liegt bei 4f-Elektronen dreiwertiger Seltener Erden in der Größenordnung $10\,000\text{ cm}^{-1}$ (Coulomb) und $1\,000\text{ cm}^{-1}$ (Spin-Bahn). Die Ligandenfeldaufspaltung eines gegebenen $^{2S+1}L_J$ -Zustands des freien Ions beträgt etwa 100 cm^{-1} [Sch67].

Starkes Ligandenfeld: $\mathcal{H}_{\text{Kr}} > \mathcal{H}_{\text{Coul}}, \mathcal{H}_{\text{SB}}$

Dieser Fall trifft auf die außen liegenden Orbitale, wie z.B. die 3d-Schale der Übergangsmetalle zu. Aber auch die Interkonfigurationsübergänge der Seltenen Erden 4f→5d sind stark vom Einfluß des Ligandenfeldes geprägt [Loh73], da die 5d-Schale außerhalb der abschirmenden 5s- und 5p-Orbitale liegt. Die Stärke der Energieaufspaltung sowie die Anzahl der durch die Aufspaltung erhaltenen Energieniveaus sind durch Symmetrie und Feldstärke der Liganden gegeben.

Das Potential des Ligandenfeldes $V_{\text{Lig}}(\vec{r})$ am Ort des Elektrons \vec{r} wird durch die Ladungsdichte $\rho(\vec{R})$ erzeugt und berechnet sich aus dem Volumenintegral über den gesamten Raum gemäß

$$V_{\text{Lig}}(\vec{r}, \vec{R}) = \int \frac{\rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}|} d\Omega. \quad (1.3)$$

\vec{R} ist der Ortsvektor vom Kern des Zentralions zur Ladungsdichte der Liganden. Entwickelt man $1/|\vec{R} - \vec{r}|$ nach Kugelflächenfunktionen $Y_{\lambda,\mu}(\vartheta, \varphi)$, zerfällt das Potential $V_{\text{Lig}}(\vec{r}, \vec{R})$ in eine unendliche Reihe [Nol93]. Durch die Einschränkung auf das Raumgebiet des betrachteten Elektronensystems sowie durch die Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften der Ladungsverteilung läßt sich die Reihe auf wenige Glieder beschränken.

Im folgenden wird am Beispiel des oktaedrisch koordinierten d^1 -Elektron die zu erwartende Aufspaltung der Energieniveaus dargestellt.

1.2.2 d¹-Elektron im Ligandenfeld der Symmetrie O_h

Der allgemeine Hamilton-Operator (Gleichung 1.2) hat im Falle $N=1$ unter dem Einfluß des starken Ligandenfeldes bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung folgende Form:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_{\text{eff}}}{r} - V_{\text{Lig}}^{\text{Okt}}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (1.4)$$

Das Ligandenfeld $V_{\text{Lig}}^{\text{Okt}}(\vec{r}, \vec{R})$ muß invariant gegenüber sämtlichen Symmetrieeoperationen der Symmetriegruppe O_h sein, was die Anzahl der zu berücksichtigenden Glieder der unendlichen Reihe reduziert. Für generelle Betrachtungen reicht es aus, die Ladungsverteilung der Liganden als Punktladungen aufzufassen. Das wirksame Potential für ein d¹-Elektron in oktaedrischer Umgebung lautet

$$V_{\text{Lig}}^{\text{Okt}}(r, R) = -\frac{3q}{R} - \frac{7\sqrt{\pi}qr^4}{3R^5} \left[Y_{4,0} + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{4,4}(\vartheta, \varphi) + Y_{4,-4}(\vartheta, \varphi)) \right]. \quad (1.5)$$

Mit Hilfe der Störungsrechnung läßt sich aus der Säkulardeterminante die durch die Störung \mathcal{H}_1 (Gleichung 1.2) verursachte Verschiebung der Energieeigenwerte $\Delta\varepsilon$ berechnen (vgl. [Sch67]). Für den zweifach entarteten E_g-Zustand und den dreifach entarteten T_{2g}-Zustand folgt

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{\text{Okt}}(\text{E}_g) &= \varepsilon_{0,\text{Okt}} + 6Dq_{\text{Okt}} & \text{und} \\ \Delta\varepsilon_{\text{Okt}}(\text{T}_{2g}) &= \varepsilon_{0,\text{Okt}} - 4Dq_{\text{Okt}}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

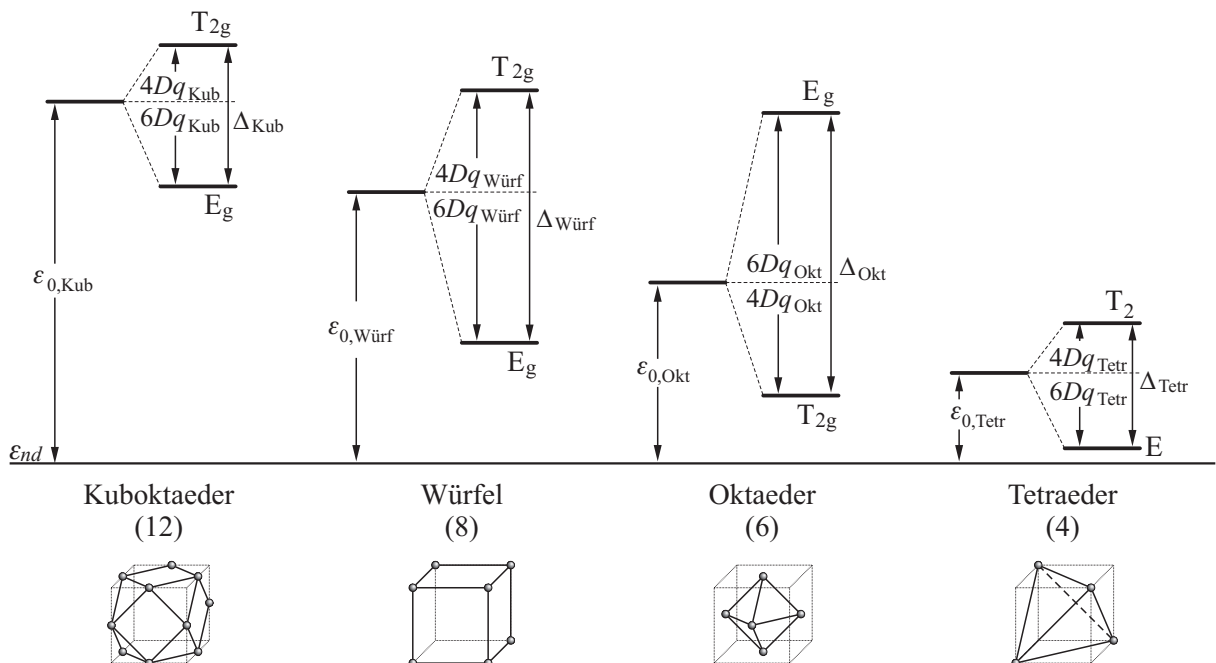


Abbildung 1.2: Vergleich der Termschemata für d¹-Systeme mit Punktladungsliganden unterschiedlicher Symmetrie bei gleichen Werten für Ladung q und Ligandenabstand R . Die Daten sind aus [Sch67] und [Sch73] entnommen.

1 Theoretischer Überblick

Der winkelunabhängige und damit kugelsymmetrische Anteil des Ligandenpotentials $V_{\text{Lig}}^{\text{Okt}}$ verschiebt die Folgeterme E_g und T_{2g} um ε_0 . Die winkelabhängigen Folgeglieder heben den E_g -Zustand um $6 Dq$ an bzw. senken den T_{2g} -Zustand um $4 Dq$ ab. Die energetische Aufspaltung Δ im oktaedrischen Ligandenfeld beträgt somit $10 Dq_{\text{Okt}}$, wobei der T_{2g} -Term den Grundzustand repräsentiert. Der Feldstärkeparameter Dq_{Okt} für oktaedrisch angeordnete Punktladungsliganden lautet [Sch73]

$$Dq_{\text{Okt}} = \frac{q \langle r^4 \rangle}{6 R^5}, \quad (1.7)$$

wobei $\langle r \rangle$ die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons darstellt. Vergleicht man die Aufspaltungen für Kuboktaeder, Oktaeder, Würfel und Tetraeder bei gleichen Größen für Ladung q und Ligandenabstand R , findet man das Zahlenverhältnis

$$2 \Delta_{\text{Kuboktaeder}} = \frac{9}{8} \Delta_{\text{Würfel}} = -\Delta_{\text{Oktaeder}} = \frac{9}{4} \Delta_{\text{Tetraeder}}. \quad (1.8)$$

In Abbildung 1.2 ist ein Vergleich der durch die Symmetrie des Ligandenfeldes erreichten Anhebung ε_0 und Aufspaltung der Energieniveaus Δ dargestellt. Alle d-Elektronenniveaus werden durch die Wirkung des elektrostatischen Ligandenfeldes destabilisiert, d.h sie werden im Mittel um den Betrag ε_0 angehoben. Sämtliche Koordinationsmöglichkeiten mit kubischer Symmetrie weisen denselben Aufspaltungstyp auf wie beim Oktaeder; allerdings sind die Aufspaltungen geringer und besitzen entgegengesetztes Vorzeichen. Die geringere Aufspaltung ist beim Tetraeder auf die geringe Ladungsanzahl zurückzuführen, während beim zwölfmal koordinierten Kuboktaeder der kugelsymmetrische Anteil der Ligandenanordnung dominiert.

Im Hinblick auf die zu erwartende Wellenlänge im Falle eines strahlenden Übergangs aus dem untersten d-Niveau läßt sich aus Gleichung 1.5 sowie aus Abbildung 1.2 entnehmen, daß bei zunehmender Feldstärke Dq die Ligandenfeldaufspaltung größer wird. Aufgrund der geringeren energetischen Distanz zum Grundzustand nimmt die Emissionswellenlänge zu. Dieser Effekt führt beim Sm^{2+} dazu, daß der 4f-5d-Laser-Übergang in CaF_2 ermöglicht wird [Sor61, Kai61] (vgl. Abbildung 2.5).

1.3 Der Einfluß quantenmechanischer Wechselwirkung

Die Ligandenfeldtheorie begründet die Aufspaltung der Energieniveaus allein als eine Folge elektrostatischer Wechselwirkung. Das setzt voraus, daß die Bindung zwischen Zentralatom (Metall) und Liganden rein ionisch und ohne jeden kovalenten Charakter ist. Das an der Bindung beteiligte Elektron ist demzufolge vollständig bei einem der beiden Bindungspartner lokalisiert. Ein Maß für die Stärke eines Atoms, in einem Molekül Elektronen an sich zu ziehen [Pau76], ist die *Elektronegativität*, die sich wiederum aus zwei komplementären Größen zusammensetzt: der *Ionisierungsenergie*, die benötigt wird, das Elektron von einem Ion abzutrennen und der *Elektronenaffinität*, die ein Maß für

die Aufnahmebereitschaft negativer Ladungen darstellt. Die in dieser Arbeit betrachteten Komplexe bestehen aus Verbindungen der Elemente der 1. bis 3. Hauptgruppe (Elektronegativitätswerte¹ zwischen 1,0 und 1,2) mit Sauerstoff (3,5) oder Fluor (4,1). Der große Unterschied in den Elektronegativitäten rechtfertigt daher die Annahme der überwiegend ionischen Bindung. Ein Hinweis auf eine quantenmechanische Wechselwirkung stellt der *nephelauxetischer Effekt* (Nephelauxetic: griech. Wolkenausbreitung) dar. Geht man vom freien Ion zum Komplexion über, beobachtet man die Erniedrigung des Spin-Bahn-Kopplungsparameters ξ_{nd} . Die geringere Elektron-Elektron-Wechselwirkung läßt sich durch die Ausdehnung der Wellenfunktion erklären, die von der Überlappung von Metall- und Ligandenorbitalen verursacht wird.

Der Molekülorbitaltheorie (*Molecular Orbital Theory*, kurz: MOT) [Huh95] zufolge gehen die gemeinsamen Elektronenzustände der Bindungspartner aus der Überlappung geeigneter Orbitale hervor. Die damit verbundene Berücksichtigung der elektronischen Struktur der Liganden gestattet zum einen die Interpretation der Energieaufspaltung in Komplexen und zum anderen das Verständnis von Elektronenübergangsprozessen zwischen Metall und Liganden, sogenannten *Charge-Transfer-Übergängen* (CT).

1.3.1 Molekülzustände der oktaedrischen Konfiguration

Im Rahmen der MOT werden Moleküleigenfunktionen durch geeignete Linearkombinationen von Atomfunktionen zusammengesetzt. Geeignet sind Atomfunktionen der äußeren Elektronenschalen, die für eine hinreichende Überlappung gleiche Symmetrieeigenschaften besitzen. Darüberhinaus müssen die Energien der betreffenden Atomzustände von gleicher Größenordnung sein. Die Mischung, oder auch *Hybridisierung*, dieser ausgewählten Zustände ermöglicht die Bindungen des Komplexions. Die Überlappung zweier Hybride mit gleichem Vorzeichen führt zu einem bindenden Zustand mit Orbitalen entlang den Kernverbindungsachsen. Die Überlappung zweier Hybride mit verschiedenem Vorzeichen führt zu einem antibindenden Zustand mit Knotenflächen auf den Kernverbindungsachsen.

Da die Molekülorbitale Linearkombinationen von Metall- und Ligandenorbitalen der gleichen Symmetrie sein müssen, werden zunächst Hybride (*Ligandengruppenorbitale*, kurz: LGO) ermittelt, die in Richtung der oktaedrischen Bindungsachsen mit dem Metallatom überlappen (siehe Abbildung 1.3). Dazu werden die LGOs nach irreduziblen Darstellungen der Gruppe O_h klassifiziert. Es stellt sich heraus, daß die für die σ -Bindung eines oktaedrischen Kom-

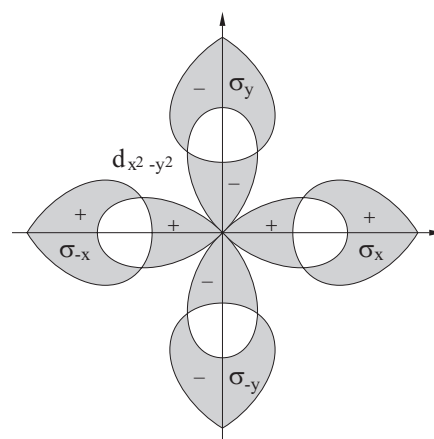


Abbildung 1.3: Überlapp von Ligandenorbitalen in der xy -Ebene mit dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Zentralions

¹ Elektronegativität nach Allred und Rochow aus [Huh95]. Die Skala ist von Pauling willkürlich so gewählt, daß Wasserstoff etwa den Wert 2 und das elektronegativste Element Fluor den Wert 4 besitzt.

1 Theoretischer Überblick

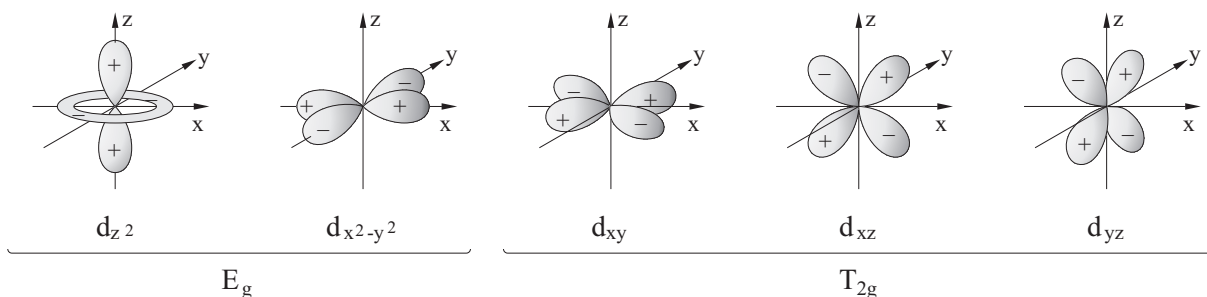


Abbildung 1.4: d-Orbitale des Zentralions und ihre Zuordnung zu den Symmetrierassen

plexes mit sechs Liganden in Frage kommenden sechs LGOs A_{1g} -, E_g - und T_{1u} -Symmetrie besitzen. Diese können nun den LGOs des Zentralions (siehe Abbildung 1.4) zugeordnet werden. Im Falle des in Abbildung 1.5 dargestellten Lanthanids kommen das 6s und das 5d-Orbital in Betracht, während der Beitrag des abgeschirmten 4f-Orbitals zur Bindung vernachlässigt wird. Damit stehen die Zentralion-LGOs mit der Symmetrie A_{1g} , E_g und T_{2g} für die Bindung zur Verfügung. Auch wenn die energetische Reihenfolge der resultierenden Molekülzustände nicht bekannt ist, läßt sich festhalten, daß die T_{2g} -Zustände des Zentralions mangels LGOs passender Symmetrie unbeeinflusst durch σ -Bindungen und demzufolge nicht-bindend sind. Die E_g -Zustände des Zentralions kombinieren mit den Ligandenzuständen, wobei neben einem bindenden E_g -Zustand ein antibindender E_g^* -Zustand entsteht. Die von den Liganden beigesteuerten Elektronen besetzen die bindenden Zustände A_{1g} und E_g , während die T_{1u} -Zustände aus Symmetriegründen unberücksichtigt bleiben. Die d-Elektronen des Zentralions besetzen T_{2g} und E_g^* mit dem energetischen Abstand von $\Delta = 10 Dq$, was gemäß Gleichung 1.6 dem durch die Ligandenfeldrechnung erhaltenen Wert entspricht. Der ionische Anteil der Bindung wird in Abbildung 1.5 durch die unterschiedliche Schwerpunktsenergie von Zentralion und Ligand dargestellt. Dieser Unterschied entsteht durch die Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Bindungspartnern.

Die senkrecht zu den oktaedrischen Bindungsachsen liegenden LGOs, die sogenannten π -Bahnfunktionen tragen ebenfalls zur Bindung bei. Diese erzeugen aber einen geringeren Überlapp und werden im Rahmen dieser Betrachtung vernachlässigt. Bezieht man aber alle zur Bindung beitragenden Terme ein, erhält man zur Beschreibung der Komplexverbindungen ein vollständigeres Bild der Situation als dies mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie möglich ist. Die Stärke der Ligandenfeldtheorie liegt vielmehr in der Übersichtlichkeit und Anschaulichkeit.

1.3.2 Charge-Transfer-Übergänge

Charge-Transfer-Übergänge [Lev68] (CT-Übergänge) bezeichnen Elektronenübergänge von einem Zustand, der den Liganden zugeordnet ist, zu einem am Zentralion (Metall) lokalisierten Zustand und umgekehrt. Man spricht daher von *Ligand-Metall-Charge-Transfer* (LMCT) bzw. *Metall-Ligand-Charge-Transfer* (MLCT). CT-Prozesse sind mit einer Umladung des Zentralions verbunden, was zu einer Veränderung seines Energieniveauschemas

1.3 Der Einfluß quantenmechanischer Wechselwirkung

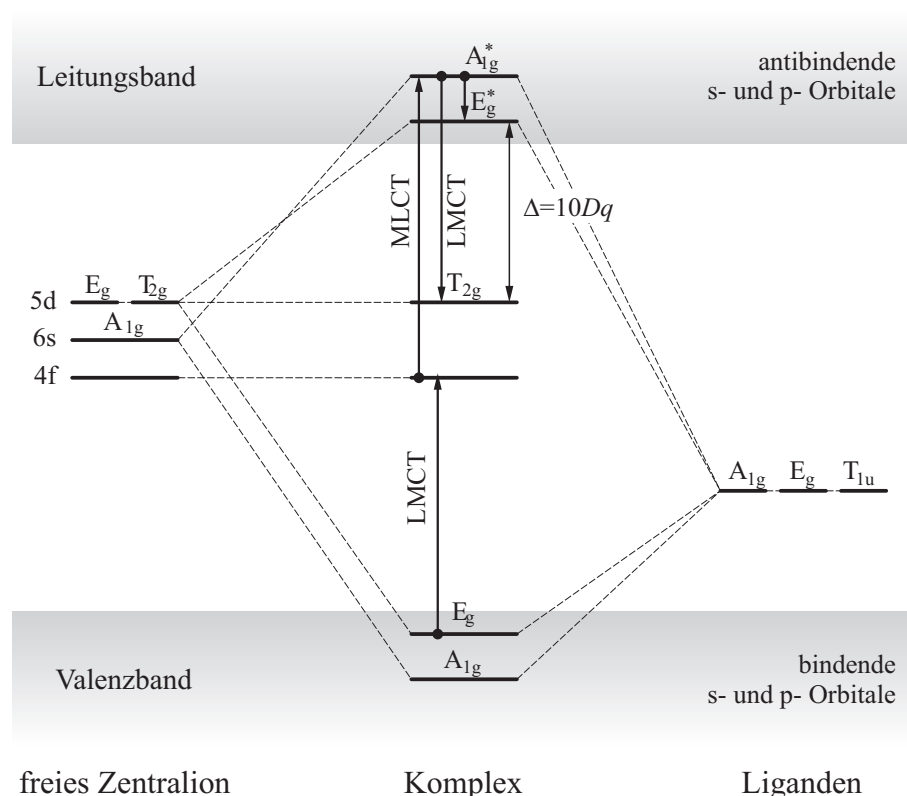


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Energieniveaus des oktaedrischen Komplexes. Es werden nur σ -Bindungen berücksichtigt. Die mit CT bezeichneten Übergänge stellen mögliche Charge-Transfer-Übergänge dar.

führt. Ein LMCT-Übergang führt zu einer Reduktion, ein MLCT-Übergang zu einer Oxidation des Zentralions. Die Wahrscheinlichkeit eines CT-Prozesses hängt daher neben der zu überwindenden Energiedifferenz auch von der Reduzier- bzw. Oxidierbarkeit des betroffenen Ions ab.

In Abbildung 1.5 sind mögliche CT-Prozesse schematisch dargestellt. Als CT-Absorption ist z.B. die MLCT-Anregung vom 4f-Grundzustand des Zentralions in den A_{1g}^* -Zustand der Liganden möglich. Denkbar ist auch der LMCT-Übergang aus dem bindenden E_g -Zustand in den 4f-Zustand oder bei hinreichender Energie in höhere Zustände des Zentralions. Eine CT-Emission stellt der LMCT-Prozeß vom Leitungsband in den E_g^* - bzw. T_{2g} -Zustand dar. Die große Anzahl gleicher Atome im Kristall führt bei den Liganden zur Ausbildung von Energiebändern, so daß die Energieniveaus des Zentralions zwischen Valenz- und Leitungsband angeordnet sind bzw. im höherenergetischen Bereich das Leitungsband überdecken. MLCT-Prozesse in das Leitungsband führen daher zu einer Delokalisierung des betroffenen Elektrons vom Zentralion. Charakteristisch für CT-Übergänge sind Banden mit einer spektralen Breite im Bereich von 5000 cm^{-1} bis 10000 cm^{-1} und einem Stokes Shift zwischen 6000 cm^{-1} und 8000 cm^{-1} [Pie00].

Pieterseon et al. ergänzt zur Erklärung des CT-Übergangs die Ansicht, daß bei einem CT-Übergang nicht notwendigerweise ein Elektronentransfer stattfinden müsse. Vielmehr sei mit einem CT-Prozeß eine beträchtliche Ausdehnung der Ladungsverteilung des Zentral-

ions verbunden [Pie00]. Auf diese Weise läßt sich auch der große Stokes Shift im Rahmen des Konfigurationskoordinaten-Modells erklären, auf das im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

1.4 Der Einfluß der Phononen

Die Übergänge des optischen Zentrums werden von der Vibrationsbewegung des Wirtsgitters beeinflusst. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen den elektronischen Zuständen des aktiven Ions und den Eigenschwingungen des Gitters (Phononen) ist durch die Elektron-Phonon-Kopplung gegeben. Der Hamilton-Operator eines solchen Systems hat die Form der Gleichung 1.2, wobei der Energieanteil des Wirtskristalls \mathcal{H}_{Kr} um je einen Term für die interionische potentielle Energie $V_{\text{pot}}(\vec{R}_l)$ und die kinetische Energie der Liganden $V_{\text{kin}}(\vec{P}_l)$ ergänzt wird:

$$\mathcal{H}_{\text{Kr}} = \sum_{i,l=1}^{N,L} V_{\text{Lig}}(\vec{r}_i, \vec{R}_l) + \sum_{l=1}^L \left(V_{\text{pot}}(\vec{R}_l) + V_{\text{kin}}(\vec{P}_l) \right) \quad (1.9)$$

\vec{P}_l und \vec{R}_l stellen den Impuls und Ort des l -ten Ions dar, das um seine Gleichgewichtsposition $\vec{R}_l(0)$ oszilliert:

$$\vec{R}_l = \vec{R}_l(0) + q_l. \quad (1.10)$$

Dabei bezeichnet q_l die Verschiebung des Ions von seiner Gleichgewichtsposition .

1.4.1 Konfigurationskoordinaten-Modell

Zur Lösung des gekoppelten Elektron-Phonon-Systems ist es sinnvoll, einige Annahmen zu machen, die neben der Veranschaulichung des Problems die Grundlage des *Konfigurationskoordinaten-Modells* (Single Configurational Coordinate Model, kurz: SCCM) [Hen89] darstellen:

Born-Oppenheimer-Näherung: Der Term $V_{\text{Lig}}(\vec{r}_i, \vec{R}_l)$ koppelt die Elektronenbewegung mit der Vibration der Gitterionen. Die Variablen \vec{r}_i und \vec{R}_l können aber durch die Born-Oppenheimer-Näherung [Bor27] entkoppelt werden. Dabei wird angenommen, daß sich der elektronische Zustand adiabatisch auf die langsame Bewegung der Gitterionen einstellt. Das erlaubt den Produktansatz (Born-Oppenheimer-Zustände) zur Beschreibung der Elektron-Phonon-Eigenzustände

$$\phi(\vec{r}_i, \vec{R}_l) = \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_l(0))\chi(\vec{R}_l). \quad (1.11)$$

Der elektronische Anteil $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_l(0))$ beschreibt die Eigenzustände des Hamilton-Operators für den Fall des statischen Gitters gemäß Gleichung 1.2, während $\chi(\vec{R}_l)$ ausschließlich von \vec{R}_l abhängt und damit die Gitterdynamik darstellt.

Harmonische Eigenschwingungen: Das interionische Potential $V_{\text{pot}}(\vec{R}_l)$ wird im allgemeinen durch das Morse-Potential beschrieben, kann aber für kleine Verschiebungen q_l durch einen harmonischen Potentialverlauf ersetzt werden. Dadurch lassen sich die Phononen durch das Produkt linear unabhängiger harmonischer Oszillatorfunktionen $|n_k\rangle$ darstellen, wobei jede Oszillatorfunktion eine Gittermode k repräsentiert:

$$\chi = \prod_k |n_k\rangle \quad (1.12)$$

Atmungsmode: Sämtliche Moden, die sich im Gitter ausbreiten können, werden durch eine einzige normierte Mode repräsentiert, die sogenannte Atmungsmode (siehe Abbildung 1.6). Diese hat die Eigenschaft, die Symmetrie zu erhalten, mit der die Liganden um das aktive Ion angeordnet sind. Der mittlere Abstand des zentralen aktiven Ions zu den direkt benachbarten Liganden wird als *Konfigurationskoordinate* Q bezeichnet. Im Fall der Atmungsmode oszilliert diese um ihren Mittelwert Q_0 .

Im Rahmen des SCCM werden die Energieeigenwerte des gekoppelten Elektron-Phonon-Systems durch

$$E^{(a)}(Q) = E_0^{(a)} + V_{\text{pot}}^{(a)}(Q) \quad (1.13)$$

beschrieben, wobei (a) das elektronische Niveau mit Energieeigenwert $E_0^{(a)}$ bezeichnet, an dem die Zustände des harmonischen Oszillators $|n\rangle^{(a)}$ ankoppeln. In Abbildung 1.8 ist das Konfigurationskoordinaten-Diagramm am Beispiel eines Selten-Erd-Ions dargestellt. Die gezeigten Zustände setzen sich aus elektronischen und vibronischen Zuständen zusammen und werden daher *vibronisch* genannt. Folgende Eigenschaften vibronischer Zustände lassen sich aus dem Modell ableiten:

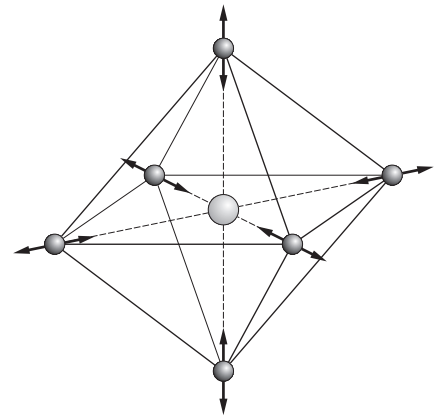


Abbildung 1.6: Atmungsmode oktaedrisch koordinierender Liganden

Jede Konfigurationen des aktiven Ions hat aufgrund unterschiedlicher radialer Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons einen bestimmten Raumbedarf im Kristall und verursacht einen mittleren Gleichgewichtsabstand Q_0 , der für die jeweilige Konfiguration charakteristisch ist. In Abbildung 1.7 ist die radiale Ladungsverteilung $(r \cdot R(r))^2$ einiger elektronischer Niveaus veranschaulicht. Dabei wurde der Radialanteil $R(r)$ der Einelektronenzustandsfunktion für ein Wasserstoff-ähnliches Atom berechnet. Im Falle des 4f- und 5d-Zustands eines Selten-Erd-Ions wird angenommen, daß der Grundzustand $|4fn\rangle$ mit einem kleineren Q_0 verknüpft ist als der angeregte Zustand $|5dm\rangle$.

Die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung kann für jede Konfiguration unterschiedlich sein. Im Fall der 4f- und 5d-Konfiguration des Selten-Erd-Ions wird die 4f-Schale durch gefüllte 5s- und 5p-Schalen von den Phononen der Liganden abgeschirmt, so daß

$$V_{\text{pot}}^{(4f)}(Q) < V_{\text{pot}}^{(5d)}(Q). \quad (1.14)$$

1 Theoretischer Überblick

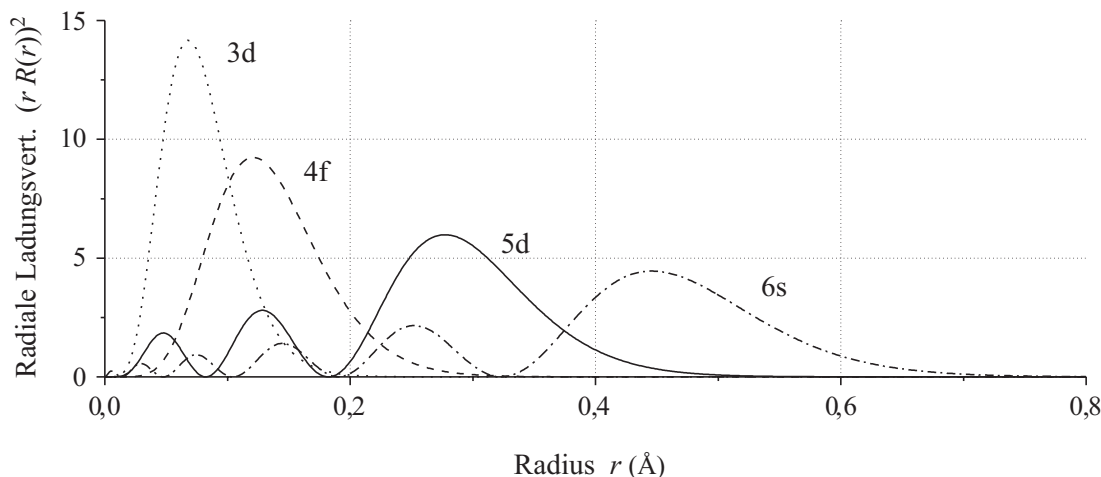


Abbildung 1.7: Radiale Ladungsverteilung eines Wasserstoff-ähnlichen Atoms in Abhängigkeit des elektronischen Zustands. Für Rechnungen einiger Lanthanid-Ionen nach dem Hartree-Fock-Verfahren sei auf [Fre62] verwiesen.

Die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung wird im Konfigurationskoordinaten-Diagramm mit der Öffnung der Konfigurationsparabel symbolisiert: je größer die Parabelöffnung, desto geringer die Elektron-Phonon-Kopplung. Die an den 4f-Zustand koppelnden Phononen liegen daher energetisch dichter als beim 5d-Zustand, da die Gitterschwingungen durch die Schirmung gedämpft werden.

1.4.2 Intra- und interkonfigurale Übergänge

Auf der Grundlage des SCCM lassen sich wesentliche Eigenschaften strahlender und nicht-strahlender Übergänge diskutieren. Dazu gehört die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beteiligten Born-Oppenheimer-Zuständen sowie die Bandenform der zu erwartenden Spektren.

Übergangswahrscheinlichkeit

Die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{an \rightarrow bm}$ zwischen den vibronischen Zuständen $|an\rangle$ und $|bm\rangle$ lautet

$$W_{an \rightarrow bm} = |\langle bm | \mathcal{D} | an \rangle|^2. \quad (1.15)$$

Der Dipol-Operator \mathcal{D} ist unabhängig von den Vibrationszuständen $|n\rangle$ und $|m\rangle$. Zur Vereinfachung des Matrixelements $\langle bm | \mathcal{D} | an \rangle$ dient das aus der Behandlung zweiatomiger Moleküle bekannte Franck-Condon-Prinzip [Con28]. Angewandt auf die vibronischen Zustände besagt es, daß die elektronischen Übergänge auf der Zeitskala der Gittervibration instantan stattfinden. Kennt man die rein elektronische Übergangswahrscheinlichkeit $P_{a \rightarrow b}$, lautet die vibronische Übergangswahrscheinlichkeit

$$W_{an \rightarrow bm} = P_{a \rightarrow b} |\langle m | n \rangle|^2. \quad (1.16)$$

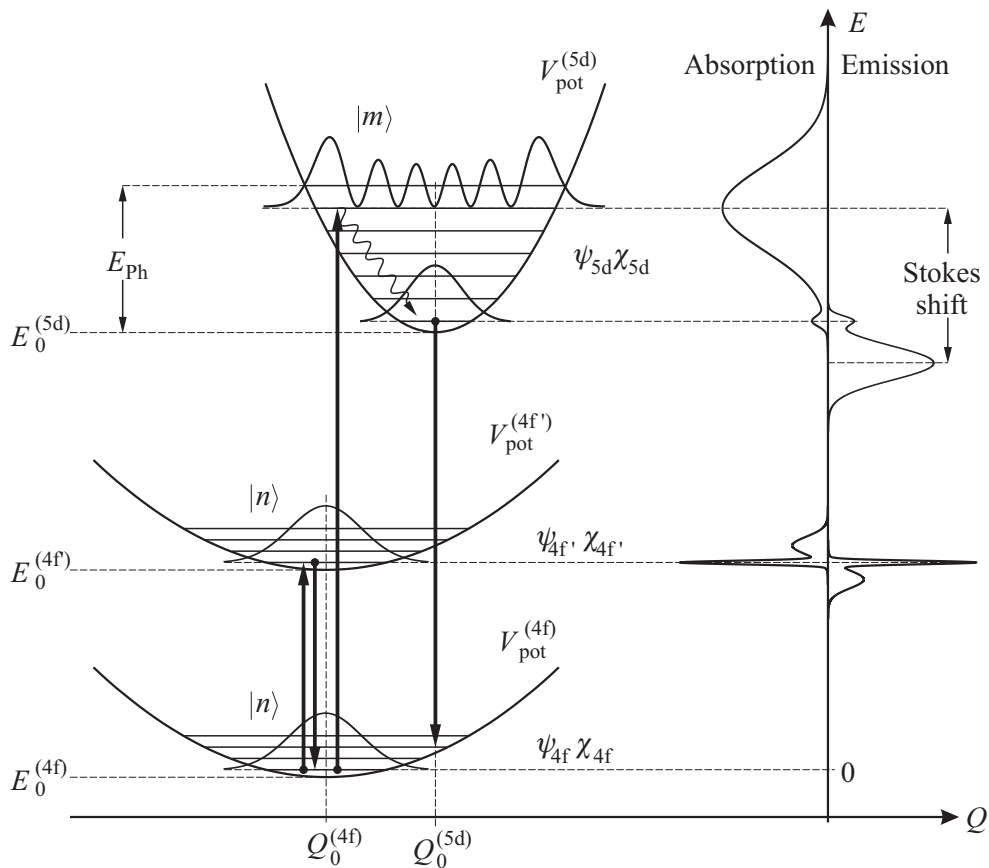


Abbildung 1.8: Konfigurationskoordinaten-Diagramm in harmonischer Näherung am Beispiel des Grundzustands 4f und zwei angeregten Zuständen 4f' und 5d unterschiedlicher Konfiguration mit der jeweils zu erwartenden Breite der Absorptionsbanden

Im Konfigurationskoordinaten-Diagramm (Abbildung 1.8) werden die strahlenden Übergänge daher als senkrechte Linien dargestellt.

Bandenbreite

Die Breite der Strahlungsbanden hängt neben der thermischen Besetzung der Phononen entscheidend vom Unterschied der Gleichgewichtsabstände $Q_0^{(a)}$ und $Q_0^{(b)}$ ab.

Bei *interkonfiguralen Übergängen*, z.B. 4f→5d, sind die Parabeln gegeneinander verschoben. Die Absorption aus den thermisch besetzten Zuständen $|n\rangle$ trifft in die Parabelflanke des vibronischen Zustands $|bm\rangle$. Dort werden die Oszillatorzustände $|m\rangle$ besetzt, die dann innerhalb der Parabel nichtstrahlend relaxieren (vgl. Abbildung 1.8). Da die Anregung in höhere Vibrationsniveaus am wahrscheinlichsten ist, tragen Seitenbanden zur homogenen Verbreiterung bei. Je mehr relaxierende Phononen m mit der Energie $\hbar\omega$ an dem Prozeß beteiligt sind, desto größer ist der Energiebeitrag der Phononen E_{Ph} und desto ausgeprägter ist die Verbreiterung. Ein Maß für die Anzahl der am Übergang beteiligter

1 Theoretischer Überblick

Phononen und damit auch für die laterale Verschiebung der Parabeln ist der Huang-Rhys-Parameter

$$S = \frac{E_{\text{Ph}}}{\hbar\omega} = \frac{(m + \frac{1}{2})}{\hbar\omega}. \quad (1.17)$$

Intrakonfigurale Übergänge, z.B. $4f \rightarrow 4f$, weisen im Vergleich dazu schmale Absorptions- und Emissionsbanden auf, da die Gleichgewichtsabstände Q_0 identisch sind. Übergänge zwischen den Niveaus $|a n=0\rangle$ und $|b m=0\rangle$ sind am wahrscheinlichsten und führen bei kleinen Werten von S zu einer starken sogenannten *Null-Phonon-Linie*.

Die Ankopplung der Phononen an die elektronischen Zustände führt zur energetischen Verschiebung zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum, dem sogenannten *Stokes Shift*. Bei identischer Parabelöffnung sind Absorptions- und Emissionsbanden spiegelbildlich bezüglich der Null-Phonon-Linie und der Stokes Shift beträgt $(2S-1)\hbar\omega$. Interkonfigurale Übergänge besitzen im Vergleich zu intrakonfiguralen Übergängen wegen der Parabelverschiebung einen großen Stokes Shift.

Bandenform

Die laterale Verschiebung der Parabeln bestimmt außerdem die Form der Übergangsbanden. In erster Näherung eignet sich die Betrachtung bei Temperatur $T = 0$, bei der nur der Oszillatorzustand $|n=0\rangle$ besetzt ist.

Für große Werte $Q_0^{(b)} - Q_0^{(a)}$ und damit große Werte von S schneidet die vertikale Übergangslinie die Parabelflanke des angeregten Zustands. Approximiert man diese Region der Parabel durch eine Gerade, dominiert die Gauß-verteilte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Zustands $|n=0\rangle$ die Verteilung der angeregten Phononen.

Für kleine Werte $Q_0^{(b)} - Q_0^{(a)}$ hingegen wird die Parabel in einem Abschnitt starker Krümmung geschnitten. Die dadurch bewirkte Asymmetrie der Übergangsbände kann durch die Pekar-Verteilung [Hen89] beschrieben werden.

Nichtstrahlende Übergänge

Bei Temperaturen $T > 0$ werden die Oszillatorzustände $|n\rangle$ und $|m\rangle$ thermisch besetzt. Neben der zu erwartenden Verbreiterung der Übergangsbanden (hohe S -Werte) steigt auch die Wahrscheinlichkeit nichtstrahlender Übergänge zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand. Die Zunahme nichtstrahlender Zerfallskanäle äußert sich experimentell in der Abnahme des Photonenflusses, ein Effekt, der *thermisches Quenching* genannt wird. Für den Fall sich schneidender Konfigurationsparabeln läßt sich die Wahrscheinlichkeit nichtstrahlender Übergänge über das *Aktivierungsenergie-Modell* [Mot38] abschätzen, während Struck und Fonger [Str75] Tunnelprozesse mit einbeziehen. Ein Überblick über nichtstrahlende Prozesse auf der Grundlage des SCCM ist in [Küc01] zu finden. Generell läßt sich aber festhalten, daß bei großer Energiedifferenz zwischen den Konfigurationen die Wahrscheinlichkeit nichtstrahlender Prozesse abnimmt.

1.5 Auswahlregeln

Strahlende Übergänge zwischen den Zuständen $|SLJ\rangle$ und $|S'L'J'\rangle$ werden in halbklassischer Näherung durch das Übergangsmatrixelement

$$\langle S'L'J'|\mathcal{D}|SLJ\rangle \quad (1.18)$$

beschrieben. Der Operator des elektrischen Dipolmoments \mathcal{D} wechselt unter Anwendung der Paritätsoperation sein Vorzeichen, sofern man sich auf elektrische Dipolübergänge beschränkt. Da die Atomzustände bei vorliegender Inversionssymmetrie selbst Eigenzustände des Paritätsoperators \mathcal{P} sind, sind nur Matrixelemente zweier Zustände unterschiedlicher Parität von Null verschieden. Dieses als Laporte-Verbot bekannte und weitere Übergangsregeln sind im folgenden kurz genannt:

- Parität $\Delta P = 1$
- Gesamtdrehimpuls $\Delta J = 0, \pm 1$, wobei $J = 0 \rightarrow J = 0$ verboten
- Bahndrehimpuls $\Delta L = \pm 1$
- Spin $\Delta S = 0$

Für erlaubte elektrische Dipolübergänge, wie z.B. der 4f-5d-Übergang beim Ce^{3+} liegen die Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte in der Größenordnung von 10^{-17} cm^2 bis 10^{-18} cm^2 [Mar94]. Paritäts- und Drehimpuls-verbotene 4f-4f-Übergänge lassen Wirkungsquerschnitte in der Größenordnung 10^{-20} cm^2 erwarten [Sve98].

Für die energetische Anordnung der Elektronen innerhalb der Unterschalen lassen sich zusätzlich zum Pauli-Prinzip die Hundschen Regeln anwenden. Sie gelten bei leichten Atomen mit LS-Kopplung:

- Volle Schalen und Unterschalen tragen zum Bahndrehimpuls L und Spin S nichts bei.
- Äquivalente Elektronen (gleiches l) werden im Grundzustand so eingebaut, daß der Gesamtspin S maximal wird. Zustände mit der höchsten Multiplizität haben auf Grund paralleler Spins eine symmetrische winkelabhängige Wellenfunktion. Als Folge des Pauli-Prinzips muß die zugehörige Ortsfunktion antisymmetrisch sein, was zu höherer Bindungsenergie führt.
- Bei der Realisierung des maximalen Gesamtspins werden äquivalente Elektronen so auf die Unterzustände m_l verteilt, daß L maximal wird. Bei gleicher Multiplizität liegen die Zustände energetisch tiefer, je größer L ist.

1 *Theoretischer Überblick*

2 Präparation

In diesem Kapitel werden Herstellung und Eigenschaften der Materialien vorgestellt, die die Untersuchung hochenergetischer Übergänge im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich ermöglichen. Alle untersuchten Kristalle sind am Institut für Laser-Physik nach dem im folgenden Abschnitt skizzierten Czochralski-Verfahren [Wil88, Ell98] hergestellt worden, ein für hochwertige Kristalle häufig verwendetes Kristallzuchtungsverfahren aus Tiegeln. Die angestrebten spektroskopischen Eigenschaften der dotierten Kristalle stellen die Kriterien dar, nach denen die Materialien ausgewählt werden. Die Auswahl der Dotierung wird in Abschnitt 2.2, die Anforderungen an die Wirtsmaterialien werden in Abschnitt 2.3 dargelegt. Aufgrund der spektroskopischen Ergebnisse (Kapitel 4) konzentriert sich die präparative Arbeit auf die Herstellung einkristalliner Yb-dotierter Fluoride.

2.1 Czochralski-Züchtungsverfahren

Die hochreinen Ausgangsmaterialien liegen in Pulverform oder als polykristallines Material vor und befinden sich in einem Schmelztiegel. Je nach Substanz kommen unterschiedliche Tiegelmaterialien, z.B. Iridium, Platin, Rhenium oder Kohlenstoff zum Einsatz. Alle Materialien müssen die Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit besitzen. Über das hochfrequente Wechselfeld einer Spule werden Ströme im Tiegelmaterial induziert, die den Tiegel zum Aufschmelzen der Ausgangsmaterialien aufheizen. Der gesamte Aufbau befindet sich in einer gasdichten Kammer, um die je nach Wachstumsbedingungen gewünschte Züchtungsatmosphäre bereitzustellen. Bei geeigneter Temperatur der Schmelze wird ein an der wassergekühlten Ziehstange befestigter Impfkristall oder Impfdraht in die Schmelze eingetaucht. Die Wärmeabfuhr durch die Ziehstange und durch den wachsenden Kristall bewirkt die Kristallisation der in der Schmelze befindlichen Materialien am Interface des Kristalls. Unter Rotation wird der Kristall mit definierter Geschwindigkeit aus der Schmelze gehoben. Der Durchmesser des Kristalls wird durch den radialen Temperaturgradienten in der Schmelze bestimmt, der über die Heizleistung des Hochfrequenz-Generators eingestellt werden kann.

2.1.1 Oxide

Für die Züchtung der oxidischen Kristalle wurde die Züchtungsanlage der Firma *Leybold-Heraeus* verwendet. Der Generator stellt bei einer Arbeitsfrequenz von 200 kHz eine Lei-

2 Präparation

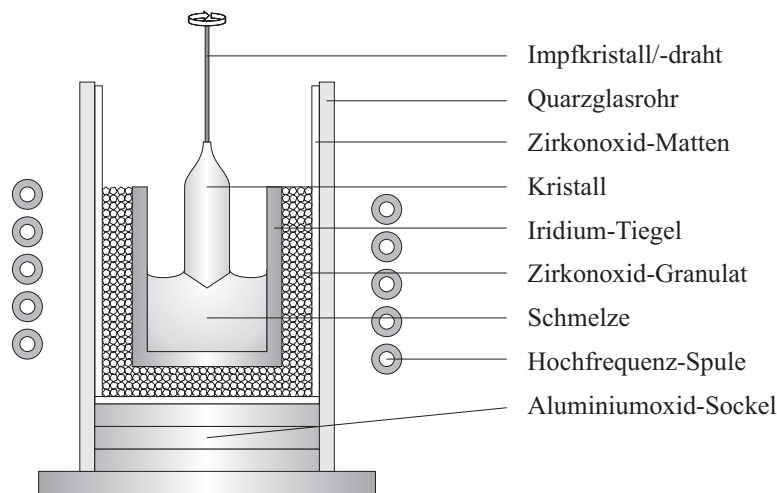


Abbildung 2.1: Aufbau zur Züchtung oxidischer Kristalle

stung von bis zu 35 kW zur Verfügung. Der Durchmesser der wassergekühlten Induktionsspule von 45 mm erlaubt bei gegebenem Aufbau (Abbildung 2.1) einen Kristalldurchmesser bis zu 12 mm. Die Schmelztemperaturen von etwa 1900 °C erfordern die thermische Isolation des Iridium-Tiegels, um den Wärmeverlust durch elektromagnetische Strahlung gering zu halten. Dazu wird der Tiegel in Zirkonoxid-Granulat eingebettet, das durch Zirkonoxid-Matten und einem Quarzglasrohr stabilisiert wird. Bei einer Rotation von 10 U/min und einer Translationsgeschwindigkeit von 3 mm/h wurden oxidische Kristalle guter optischer Qualität gezüchtet.

2.1.2 Fluoride

Die Züchtung der fluoridischen Kristalle wurde an der Züchtungsanlage der Firma *Crystallox* realisiert. Die wassergekühlte Induktionsspule mit einem Durchmesser von 140 mm gestattet die Züchtung großer Kristalle. Die Arbeitsfrequenz des Generators beträgt 400 kHz bei einer maximalen Leistung von 35 kW. Die relativ geringen Schmelztemperaturen fluoridischer Materialien machen keinen aufwendigen Isolationsaufbau des Tiegels nötig (Abbildung 2.2). Der äußere Glaskohle-Tiegel sorgt für die effektive Einkopplung des Hochfrequenzfeldes in das Tiegelmateriale. Der auf diese Weise induktiv beheizte äußere Tiegel überträgt die Wärme über das Glaskohle-Granulat auf den inneren Tiegel, in dem sich die Ausgangsmaterialien befinden. Inhomogenitäten in der Wärmeverteilung werden auf diese Weise ausgeglichen, und die Verwendung kleinerer Tiegel wird ermöglicht. Bei einer Rotation von 9 U/min konnten Fluoride mit einem Durchmesser bis zu 16 mm gezüchtet werden.

Der Vorteil der *Crystallox*-Anlage besteht in der Computer-gesteuerten Durchmesserkontrolle des wachsenden Kristalls durch Wägung des gesamten Aufbaus während der Zucht. Das Programm berechnet aus der Abnahme des Waagensignals die Zunahme des Kristallgewichts und vergleicht diesen Wert mit einem zuvor festgelegten Sollwert. Je nach

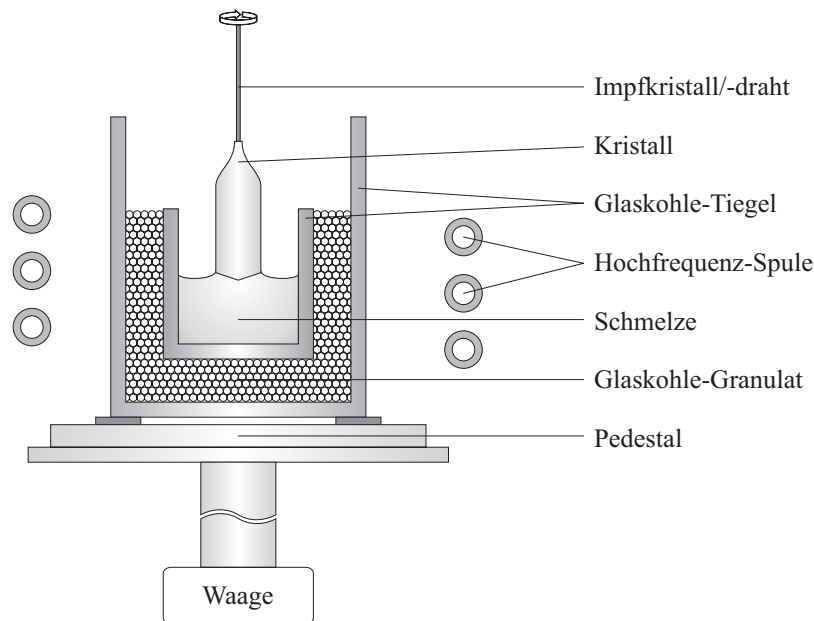


Abbildung 2.2: Aufbau zur Züchtung fluoridischer Kristalle

Abweichung wird über eine PID-Regelung¹ ein Regelsignal berechnet, mit dem die Heizleistung des Generators und damit der Durchmesser des Kristalls variiert wird. Durch diese Regelung wird den langsamen Wachstumsgeschwindigkeiten fluoridischer Kristalle Rechnung getragen, so daß bei einer Translationsgeschwindigkeit von 1 mm/h die Züchtung 50 mm langer Kristalle realisiert wurde. Die hohe Viskosität fluoridischer Schmelzen sowie die Neigung zu Einschlüssen machen die geringen Wachstumsraten erforderlich. Die geringe Wärmeleitfähigkeit der Fluoride hat eine schwache Wärmeabfuhr durch den Kristall während der Züchtung zur Folge und führt zur Ausbildung eines flachen konvexen Interface.

Die Züchtung einkristalliner Fluoride kann nur bei sorgfältiger Vermeidung von Sauerstoff erfolgen. In Form von Oxyfluoriden würde dieser zu Einschlüssen im Kristall führen und damit zu erheblichen Qualitätseinbußen beitragen. Der Sauerstoffeintrag geschieht entweder durch verunreinigte Ausgangsmaterialien oder durch die Atmosphäre während der Zucht. Daher werden die pulverförmigen Ausgangsmaterialien, die meist stark hygro-

¹ Das Ziel der PID-Regelung [Opp60] besteht darin, den Istwert des Gewichts möglichst nahe an den vorgegebenen Sollwert zu halten. In Abhängigkeit von der Differenz x zwischen Ist- und Sollwert wird eine Stellgröße y berechnet, um die der aktuelle Wert der Heizleistung verändert werden soll:

$$y = R \cdot \left(x + \frac{1}{T_I} \cdot \int_0^t x dt' + T_D \frac{dx}{dt} \right).$$

Zur Optimierung der Regelung wird mit den Parametern R , T_I und T_D der Einfluß der drei Terme Proportional-, Integral- und Differenzialanteil, aufeinander abgestimmt. Die Regelverstärkung R bestimmt die Gesamtempfindlichkeit. Die Regelzeiten T_I und T_D sollten sich im Verhältnis 4:1 zueinander befinden und in der Größenordnung der zur Änderung des Kristallgewichts benötigten Zeit liegen. Diese Regelzeiten sind im wesentlichen durch die thermische Trägheit des gesamten Aufbaus gegeben. Für die Züchtung der Fluoride wurden gute Ergebnisse mit der Einstellung folgender Werte erzielt: $R=0,2-0,3$, $T_I=400$ s, $T_D=100$ s.

2 Präparation

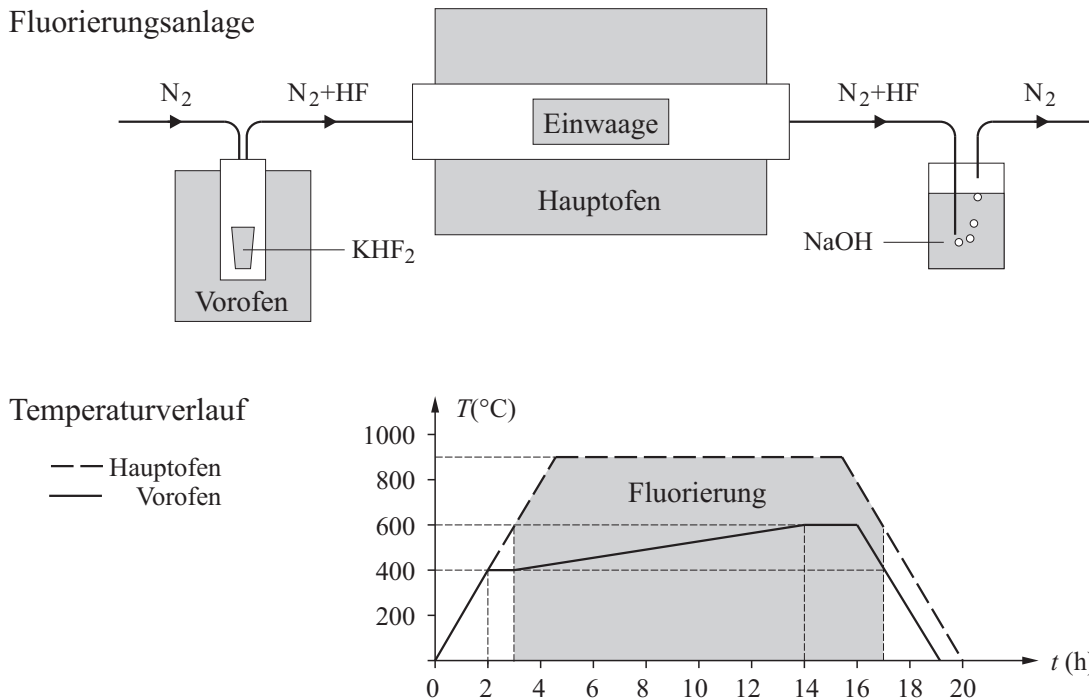
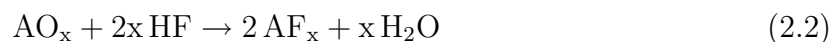


Abbildung 2.3: Oben: Anlage zur Vorschmelzung und Fluorierung der Ausgangsmaterialien. Unten: Zeitlicher Verlauf der Temperatur in Vor- und Hauptofen.

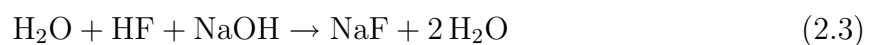
skopisch sind, unter einer Atmosphäre aus Fluorwasserstoff (HF) und Stickstoff (N_2) vorgeschmolzen. Die Reduzierung der Oberfläche der Materialien unterdrückt die Aufnahme von Wasser, während HF den an den Substanzen gebundenen Sauerstoff durch Fluor ersetzt. Für die Vorschmelzung wurde ein Ofen verwendet, dessen Aufbau in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt ist. Das HF wird in einem Vorofen durch folgende Reaktion bereitgestellt:



Diese Reaktion startet im Vorofen, sobald der Dissoziationspunkt des KHF_2 von etwa 400°C erreicht ist, der in Folge der KF-Anreicherung auf 500°C ansteigt. Das so erzeugte HF wird mit dem Trägergas N_2 in den Hauptofen geleitet, in dem ab einer Temperatur von etwa 600°C die Fluorierung der Ausgangssubstanz AO_x stattfindet:



Nach Maßgabe der genannten Reaktionsbedingungen wird mit einem Programm die Temperatur in Vor- und Hauptofen gemäß dem in Abbildung 2.3 dargestellten Schema eingestellt. Das abgeschiedene H_2O und das überschüssige HF werden durch Natronlauge geleitet, wo mit Hilfe der Reaktion



die Neutralisation des HF erfolgt.

2.2 Dotierung mit zweiwertigen Lanthaniden

Die optische Aktivierung der Materialien wird durch geeignete Dotierung mit Lanthaniden erreicht. Die Lanthanide umfassen die 14 auf Lanthan folgenden Elemente mit der Ordnungszahl $Z = 58$ (Cer) bis $Z = 71$ (Lutetium) und werden auch Seltene Erden genannt (*Rare Earth*, kurz: RE). In Folge der Zunahme der Kernladungszahl ohne die Besetzung einer neuen Elektronenschale kommt es zur Abnahme der Ionenradien, der sogenannten *Lanthaniden-Kontraktion*. Während Cer bei achtfacher Fluoridkoordinierung einen Ionenradius von $1,28 \text{ \AA}$ besitzt, ist dieser bei Lutetium auf $1,11 \text{ \AA}$ reduziert [Kam90].

Die große Ähnlichkeit ihres chemischen Verhaltens ist in der Elektronenkonfiguration (siehe Abbildung 2.4) begründet. Während das äußere 6s-Orbital mit zwei Elektronen gefüllt ist, wird das tiefer liegende 4f-Orbital mit zunehmender Ordnungszahl aufgefüllt. Für die chemisch bevorzugte dreiwertige Bindung werden die zwei 6s-Elektronen sowie ein 4f-Elektron benötigt. Das optisch aktive 4f-Orbital ist gegen das Ligandenpotential durch gefüllte 5s- und 5p-Orbitale abgeschirmt und ermöglicht intrakonfigurale 4f-4f-Übergänge mit schmalbandigen Anregungs- und Emissionslinien im sichtbaren und infraroten Spektralbereich.

Energetisch höhere Lumineszenzen lassen sich mit interkonfiguralen 4f-5d-Übergängen erreichen, die zudem aufgrund höherer Ankopplung an das Ligandenfeld breite Banden aufweisen. Am Beispiel von Ce^{3+} wurde dieser Übergang bereits in verschiedenen Materialien für Scintillator- [Bar91, Mos94, Gek95] und Laseranwendung [Ehr79, Kam90, Mar94] zugänglich gemacht. Eine Übersicht über bereits untersuchte 4f \rightarrow 5d-Übergänge dreiwertiger Seltener Erden in Halogeniden und Chalkogeniden findet sich in [Dor00]. Der energetische Abstand zwischen dem untersten 5d-Zustand und dem 4f-Grundzustand des Ce^{3+} beträgt in achtfacher Koordinierung der YLiF_4 -Matrix ca. 30.000 cm^{-1} , während die 5d-Emission bei $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ einem Abstand von etwa 57.000 cm^{-1} entspricht [Bla94]. Die Emission aus einem 5d-Niveau ist nur bei solchen Lanthaniden möglich, die die 5d-Anregungsenergie nicht auf das 4f-Multiplett desselben Ions übertragen können. Aus dem Dieke-Diagramm in Abbildung 2.6 läßt sich abschätzen, daß die energetisch dichte Abfolge der 4f-Niveaus der meisten Lanthanide eine 5d-Emission verhindern würde.

| n | Lanthanide | | | |
|-----|------------|---|----|--------------------------------|
| 1 | 2 | | | |
| 2 | 2 | 6 | | |
| 3 | 2 | 6 | 10 | |
| 4 | 2 | 6 | 10 | N |
| 5 | 2 | 6 | | $\leftarrow 4f \rightarrow 5d$ |
| 6 | 2 | | | |
| l | s | p | d | f |

Abbildung 2.4: Elektronenkonfiguration der Lanthanide: $[\text{Xe}]4f^N 6s^2$

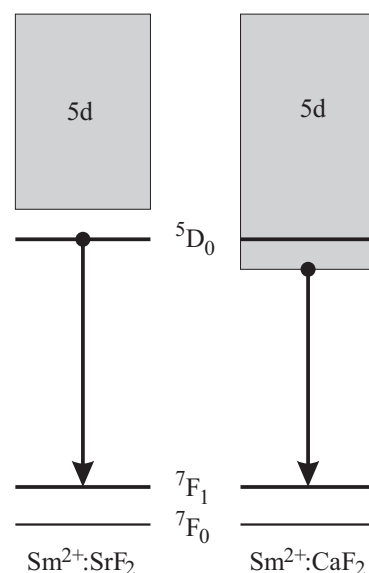


Abbildung 2.5: Laserübergänge im $\text{Sm}^{2+}:\text{SrF}_2$ [Kai61] und $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$ [Sor61]

2 Präparation

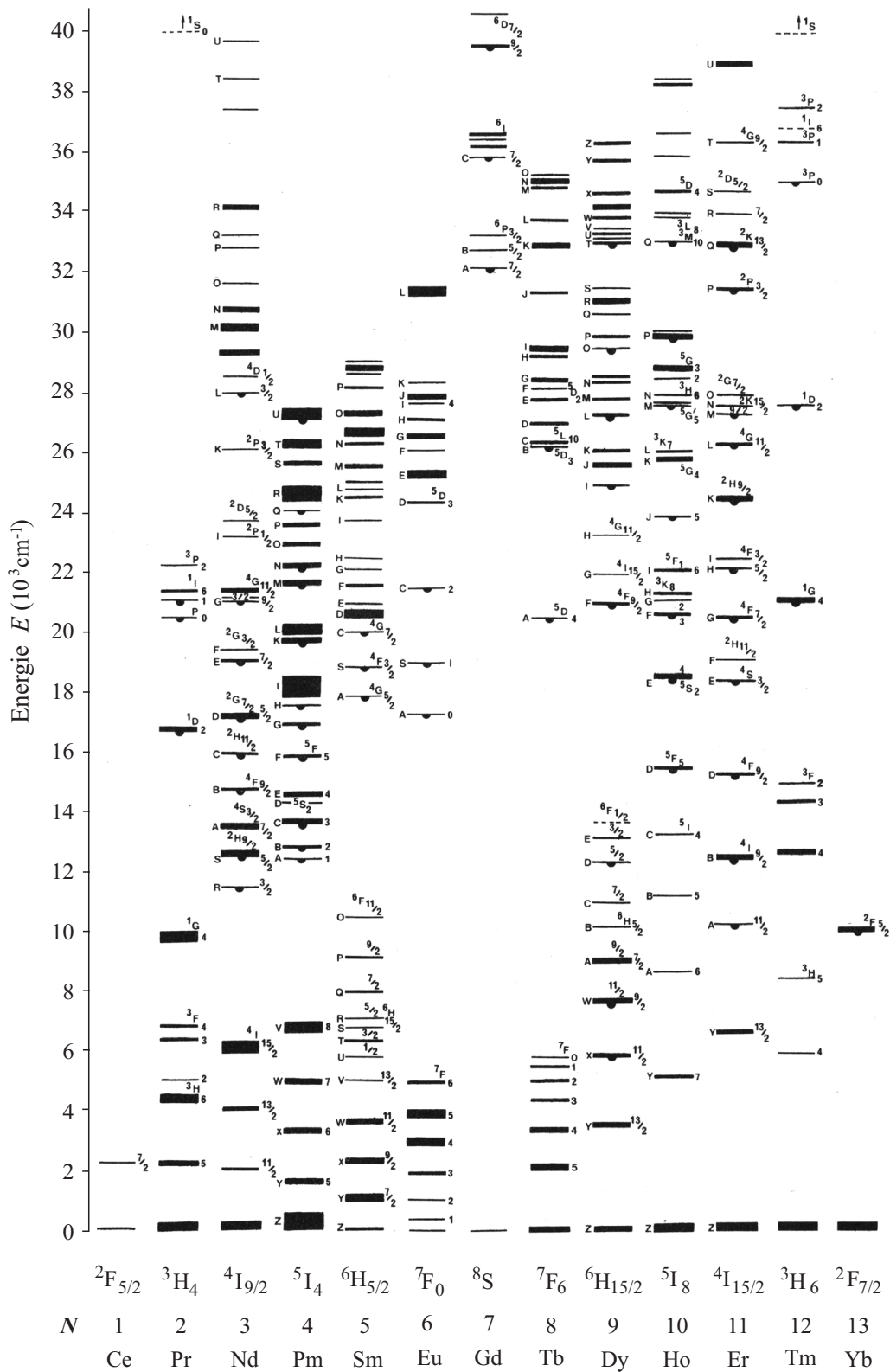


Abbildung 2.6: Dieke-Diagramm [Die68]: Lage der Energieniveaus dreiwertiger Seltener Erden in LaCl_3 . Fluoreszierende Niveaus sind mit einem Halbkreis gekennzeichnet. N bezeichnet die Anzahl der Elektronen im $4f$ -Orbital. Dargestellte Version aus [Hen89].

Das Konzept dieser Arbeit verfolgt die Untersuchung interkonfiguraler Übergänge zweiwertiger Lanthanide. Der zweiwertige Einbau hat im Hinblick auf die Spektroskopie folgende Konsequenz: Das zusätzliche Elektron im 4f-Orbital vergrößert die Abschirmung gegen das anziehende Kernpotential, so daß das 5d-Niveau energetisch tiefer liegt als beim dreiwertig eingebauten Lanthanid. Die Wahrscheinlichkeit einer direkten 5d-Emission erhöht sich, wenn sich das unterste 5d-Niveau in einem energetisch freien Bereich des $4f^N$ -Multipletts befindet. Am Beispiel von Sm^{2+} wurde gezeigt [Sor61, Kai61], daß der 4f-5d-Laserübergang erst bei genügend großer Ligandenfeldaufspaltung ermöglicht wird (vgl. Abbildung 2.5). Die durch das zusätzliche Elektron veränderte Niveaufolge der 4f-Elektronen läßt sich aus dem Dieke-Diagramm ablesen: das zweiwertige Lanthanid verhält sich spektroskopisch wie der rechte Nachbar in dritter Oxidationsstufe. Z.B. gleicht die Abfolge der 4f-Niveaus von Sm^{2+} der des Eu^{3+} [Mei95], wobei die energetischen Abstände zwischen den Niveaus geringer sind.

Aus spektroskopischer Sicht kommen vier Lanthanide für die Untersuchung der 4f-5d-Übergänge in Frage, nämlich Sm, Eu, Tm und Yb. Die relativ großen Energielücken in den $4f^N$ -Multipletts lassen vermuten, daß bei hinreichend großem Ligandenfeld die Emission aus dem 5d-Niveau zu beobachten ist. Die Wahl dieser Lanthanide wird außerdem durch eine präperative Betrachtung gestützt. Die Neigung zum zweiwertigen Einbau läßt sich anhand des $\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{RE}^{2+}$ -Reduktionspotentials beurteilen, das für einige Lanthanide in Tabelle 2.1 aufgelistet ist. Daraus ist abzulesen, daß sich Sm, Eu und Yb vergleichsweise leicht reduzieren lassen, gefolgt von Tm an vierter Stelle. Präperativ wird die zweite Oxidationsstufe durch die Bereitstellung eines zweiwertigen Gitterplatzes bzw. durch geeignete Kodotierung zur Ladungskompensation realisiert. Unterstützt wird die Reduktion des dreiwertigen RE-Ions durch die Züchtung unter reduzierender Atmosphäre mit 5 % H_2 : 95 % N_2 , sofern die Züchtungsbedingungen des Wirtskristalls dies zulassen.

| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb |
|----|------|------|----|-------------|-------------|----|----|------|------|------|-------------|-------------|
| — | 2,95 | 2,75 | — | 1,56 | 0,35 | — | — | 2,60 | 2,80 | 2,85 | 2,35 | 1,15 |

Tabelle 2.1: $\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{RE}^{2+}$ -Reduktionspotential dreiwertiger Lanthanide. Alle Angaben in V [Wic99]. Für die mit '—' gekennzeichneten Felder sind keine Werte bekannt.

Die Lumineszenzeigenschaften der genannten zweiwertigen Selten-Erd-Ionen wurden bereits in verschiedenen, zum Teil pulverförmigen Materialien untersucht (vgl. Tabelle 2.2). Vor allem Sm und Eu sind in älteren Arbeiten umfassend bearbeitet worden, so daß diese Dotierungen im Rahmen dieser Arbeit in den Oxiden YAG und YAlO_3 und Eu außerdem in LiBaF_3 untersucht wurden. Die geringe Präsenz von zweiwertigem Tm in der Literatur spiegelt die präperativen Schwierigkeiten aufgrund des $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{2+}$ -Reduktionspotentials wider. Zweiwertiges Yb bietet aus spektroskopischer Sicht den Vorteil der vollen 4f-Schale. Damit existieren keine 4f-4f-Übergänge, die die Beobachtung und Interpretation der interkonfiguralen 4f-5d- bzw. 4f-6s-Übergänge stören könnte. Daher erfolgt die thematische Konzentration dieser Arbeit auf das Yb, das in zahlreichen Wirtskristallen spektroskopiert wird. Im Hinblick auf die mögliche Anwendung als Lasermaterial besteht der präperative Aspekt dieser Arbeit darin, Einkristalle guter optischer Qualität herzustellen.

2 Präparation

| RE | Wirtsmaterial | Quelle |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Sm²⁺ | NaCl, NaBr, NaJ, KJ, RbJ, RbBr | [Guz73] |
| | SrZnCl ₄ , BaZnCl ₄ | [Wic00] |
| | BaB ₈ O ₁₃ , SrB ₄ O ₇ , SrB ₆ O ₁₀ | [Zen99a, Zen99b] |
| | CaF ₂ , SrF ₂ , BaF ₂ | [Woo62, Feo62] |
| | SrAlF ₅ | [Hen74] |
| | Sr ₂ B ₅ O ₉ R (R=Cl, Br) | [Dot98] |
| | LiBaF ₃ | [Mei95] |
| Eu²⁺ | MeAl ₂ O ₄ , MeAl ₁₂ O ₁₉ (Me=Ca, Sr, Ba) | [Bla68] |
| | SrZnCl ₄ , BaZnCl ₄ | [Wic00] |
| | BaClF, BaBrF | [Tak84] |
| | CaF ₂ | [Kap62, Loh69, Moi94] |
| | SrF ₂ , BaF ₂ | [Kap62, Moi94] |
| | Ca _{1-x} Sr _x F ₂ | [Reu76] |
| | KCaF ₃ , RbCaF ₃ | [Gar88] |
| | LiBaF ₃ | [Mei93] |
| | MgF ₂ | [Liz95a] |
| | KMgF ₃ | [Ell94] |
| | BaMgF ₄ | [Rey98b] |
| | Ba ₂ Mg ₃ F ₁₀ | [Rey98a] |
| Tm²⁺ | SrZnCl ₄ , BaZnCl ₄ | [Wic00] |
| | SrB ₄ O ₇ | [Sch94] |
| Yb²⁺ | NaCl | [Tsu81, Tsu93] |
| | SrCl ₂ | [Pip67, Loh73, Kap76] |
| | BaB ₈ O ₁₃ | [Zen99b] |
| | CaSO ₄ , SrSO ₄ , BaSO ₄ | [Liz95a, Liz94] |
| | Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , YAlO ₃ | [Hen00]* |
| | KJ, NaJ, KBr, NaBr, KCl, NaCl, KF | [Bla85] |
| | CaF ₂ | [Kap62, Loh69, Ere70, Sat87, Moi89, Moi91] |
| | SrF ₂ , BaF ₂ | [Kap62, Ere70, Moi89, Moi91] |
| | SrAlF ₅ | [Hen74] |
| | Ca _{1-x} Sr _x F ₂ | [Reu76] |
| | LiBaF ₃ | [Hen00]* |
| | MgF ₂ | [Liz95b], [Küc00]* |
| | KMgF ₃ | [Liz95a], [Küc00]* |
| | NaMgF ₃ | [Liz95a] |
| | LiCaAlF ₆ , LiSrAlF ₆ | [Küc00]* |

Tabelle 2.2: Quellenangaben für Lumineszenzeigenschaften zweiwertiger Lanthanide. *) Veröffentlichung der Ergebnisse dieser Arbeit.

| Koordinations- zahl | Lanthanide | | | | Kodotierung | | | |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Sm ²⁺ | Eu ²⁺ | Tm ²⁺ | Yb ²⁺ | Si ⁴⁺ | Zr ⁴⁺ | Mg ²⁺ | Li ¹⁺ |
| [6] | — | 1,31 | 1,17 | 1,16 | 0,40 | 0,72 | 0,86 | 0,88 |
| [8] | 1,41 | 1,39 | — | 1,28 | — | 0,84 | 1,03 | — |

Tabelle 2.3: Ionenradien zweiwertiger Lanthanide [Sha76] und der verwendeten Kodotierungen [Kam90] in Abhängigkeit ihrer fluoridischen bzw. oxidischen (Si, Zr) Koordination. Für die mit '—' gekennzeichneten Felder sind keine Werte bekannt.

Auf der Basis eines 4f-5d-Übergangs zweiwertiger Lanthanide ist als bisher einziges Lasersystem ein Blitzlampen-gepumpter Sm²⁺:CaF₂-Laser realisiert worden, der ohne Wellenlängen-selektives Element bei 4,2 K eine Emissionswellenlänge von 697 nm besitzt [Sor61]. In der Ruby-Laser-gepumpten Version läuft der Laser auf drei Wellenlängen, 708, 720 und 729 nm [Kon66], die den Übergängen aus dem 5d-Zustand in die ⁷F_J-Niveaus entsprechen. Die maximale Arbeitstemperatur beträgt 210 K [Vag69]. Als Ursache für die Temperaturabhängigkeit werden ESA-Übergänge ins Leitungsband vermutet, die den effektiven Emissionswirkungsquerschnitt auf 35 % reduzieren [Law91].

2.3 Wirtsmaterialien

2.3.1 Auswahlkriterien

Die Auswahl der Wirtsmaterialien erfolgt unter größtmöglicher Erfüllung folgender Auswahlkriterien:

Czochralski-Züchtung unter reduzierender Atmosphäre: Die Kristalle sollten unter reduzierender Atmosphäre mit dem Czochralski-Verfahren zu züchten sein, um den zweiwertigen Einbau der Lanthanide zu unterstützen. Da Oxide typischerweise unter oxidierender Atmosphäre hergestellt werden, wurden überwiegend fluoridische Materialien ausgewählt, die schon allein zur Sauerstoffvermeidung unter reduzierender Atmosphäre gezüchtet werden.

Zweiwertiger Gitterplatz: Das aus dem Kristallgitter zu ersetzende Kation sollte zweiwertig sein. Ist das wie bei Y₃Al₅O₁₂ (YAG), YAlO₃, LiYF₄ (YLF) und KMgF₃ nicht der Fall, sorgt eine geeignete Kodotierung für die Ladungskompensation im Kristall (vgl. Tabelle 2.6).

Passender Ionenradius: Der Ionenradius des zu ersetzenden Kations (vgl. Tabelle 2.5) sollte dem Ionenradius des Lanthanidions (Tabelle 2.3) entsprechen. Bei zu großer Differenz ist mit kleinem Verteilungskoeffizienten

$$k = \frac{C_{\text{Dot}}^{\text{K}}}{C_{\text{Dot}}^{\text{S}}} \quad (2.4)$$

zu rechnen, wobei $C_{\text{Dot}}^{\text{K}}$ bzw. $C_{\text{Dot}}^{\text{S}}$ die Dotierungskonzentration im Kristall bzw in der Schmelze bezeichnet. Andererseits führt ein zu kleiner Ionenradius bzw. Ligan-

2 Präparation

denabstand R gemäß Gleichung 1.5 zu einem größeren Ligandenfeld und damit zu einer größeren Aufspaltung des 5d-Niveaus, ein Umstand, der aus spektroskopischer Sicht durchaus erwünscht sein kann.

Große Bandlücke: Der Grundzustand des Lanthanids befindet sich vorwiegend in der Bandlücke E_g des Wirtskristalls. Damit hocheenergetische Niveaus des aktiven Ions nicht zu sehr mit dem Leitungsband überlappen, ist eine große Bandlücke erforderlich. Der große energetische Abstand mindert darüberhinaus die Wahrscheinlichkeit für ESA-Übergänge ins Leitungsband. Aus Tabelle 2.4 wird ersichtlich, daß Fluoride relativ große Bandlücken besitzen.

2.3.2 Eigenschaften

Beim Vergleich der in Tabelle 2.4 aufgeführten optischen und mechanischen Eigenschaften sind signifikante Unterschiede zwischen Oxiden und Fluoriden festzustellen. Im Gegensatz zu den Fluoriden sind oxidische Materialien durch ihre große Wärmeleitfähigkeit κ_T und Härte sowie durch einen hohen Schmelzpunkt T_m charakterisiert. Diese tendenziellen Unterschiede lassen sich auf die Wertigkeit der koordinierenden Ionen zurückführen. Der zweiwertige Sauerstoff ist mit zwei Ladungen an der überwiegend ionischen Bindung beteiligt und bestimmt aufgrund größerer Bindungskraft die mechanischen Eigenschaften Härte und Schmelzpunkt. Die stärkere Bindung führt zu einer größeren Phononenenergie (YAG maximal 857 cm^{-1} [Mix99b], YLF maximal 450 cm^{-1} [Rog97]) und prägt die Eigenschaften, die von der Gitterdynamik beeinflusst werden, z.B. die Wärmeleitfähigkeit oder die geringere spektrale Breite der Übergangsbänder. Die kleinen Phononenenergien fluoridischer Kristalle führen zu einer geringen Rate nichtstrahlender Zerfälle und tragen damit zu relativ langen Lebensdauern bei.

| | n | Transp. (μm) | E_g (eV (nm)) | κ_T (W/mK) | Härte (Mohs) | ρ (g/cm ³) | T_m (°C) |
|------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------|----------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|
| Y ₃ Al ₅ O ₁₂ | 1,82 (1 μm) | 0,24 – 6 | 6,6 (185) | 11 | 8,5 | 4,55 | 1930 |
| YAlO ₃ | 1,93 (1 μm) | 0,24 – 5 | 8,5 (144) | 11 | 8,5 – 9 | 5,35 | 1875 |
| LiCaAlF ₆ | 1,39 (850 nm) | 0,16 – | >10,6 (116) | 4,8 | — | 2,981 | 825 |
| LiSrAlF ₆ | 1,41 (850 nm) | 0,12 – | >10,9 (112) | 3,1 | — | 3,447 | 750 |
| MgF ₂ | 1,39 (500 nm) | 0,11 – 7,5 | >10,6 (115) | 0,3 – 25 | 6 | 3,177 | 1261 |
| LiYF ₄ | 1,45 (1 μm) | 0,12 – 8 | >10,2 (120) | 6 | 4 – 5 | 3,99 | 840 |
| CaF ₂ | 1,44 (500 nm) | 0,13 – 12 | >9,4 (130) | 9,7 | 4 | 3,18 | 1423 |
| LiBaF ₃ | 1,54 (589 nm) | — | 8,7 (141) | 4,0 | — | 5,24 | 857 |
| KMgF ₃ | 1,4 (589 nm) | — | 10,8 (113) | — | 5 | 3,171 | 1070 |

Tabelle 2.4: Optische und mechanische Eigenschaften der untersuchten Wirtskristalle [Don73, Opt78, Mür81, Win81, Lid92, Mar94, Rog97, Mix99b, Kor00, Fuj00, Shi00, Kli00]. Die Bandlücke vieler Materialien sind aus dem Transparenzbereich abgeschätzt und als untere Grenze ('>') zu sehen. Für die mit '—' gekennzeichneten Felder sind keine Werte bekannt.

Fluoridische Materialien besitzen in der Regel eine große Bandlücke. Ursache dafür ist die unterschiedliche Elektronegativität von Sauerstoff (3,5) und Fluor (4,1) [Huh95]. Bei einer Fluorverbindungen ist die Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Bindungspartnern größer und führt zu einer größeren Energieaufspaltung bei der Überlappung der Orbitale. Die daraus hervorgehenden bindenden und nichtbindenden Zustände verschmieren beim Festkörper zu Valenz- und Leitungsband, deren energetischer Abstand von der Energieaufspaltung abhängt.

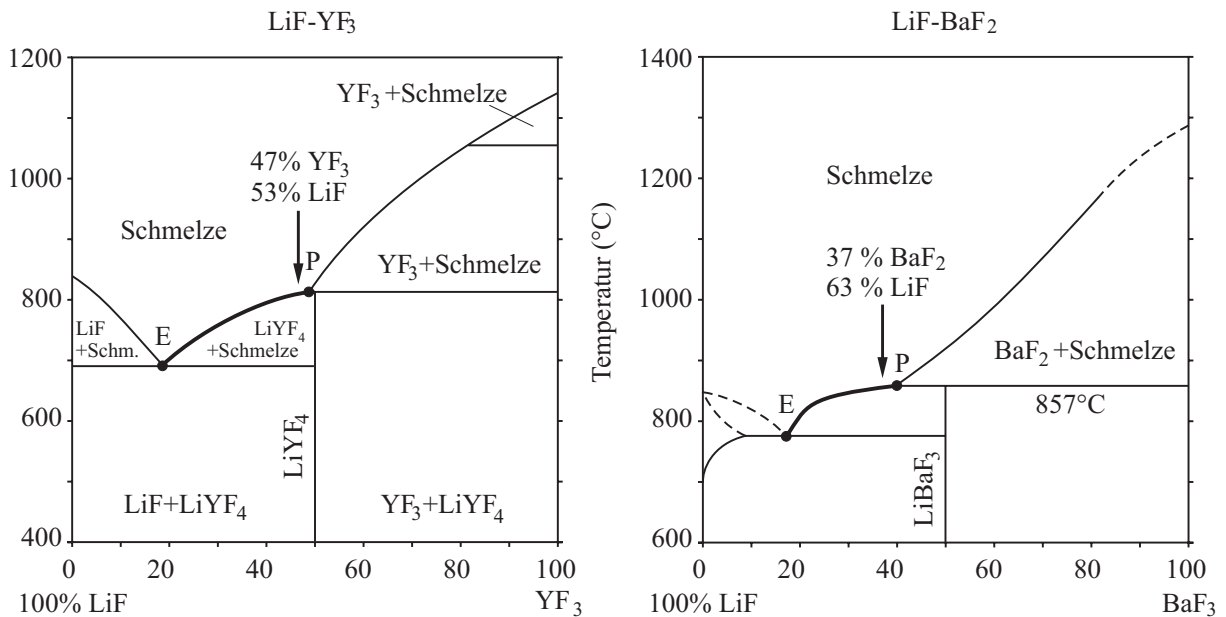


Abbildung 2.7: Phasendiagramme der Schmelzzusammensetzung zur Züchtung von YLF und LiBaF₃. Abbildungen 1477 und 7490 aus [Lev64].

Mit Ausnahme von YLF und LiBaF₃ sind alle Kristalle gemäß ihrer Stöchiometrie eingewogen worden. Die Phasendiagramme dieser beiden Fluoride sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Bei YLF befindet sich der peritektische Punkt (P) bei einer Zusammensetzung von 49 mol% YF₃ : 51 mol% LiF. Unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors wurden die Ausgangsmaterialien mit einer Zusammensetzung von 47 mol% YF₃ : 53 mol% LiF eingewogen. Der Peritektische Punkt (P) ist bei LiBaF₃ noch weiter von der Stöchiometrie entfernt, nämlich 40 mol% YF₃ : 60 mol% LiF. Auch hier wurde aus Gründen der Sicherheit ein Einwaageverhältnis von 37 mol% YF₃ : 63 mol% LiF gewählt. Da die Kristallisation gemäß der Stöchiometrie erfolgt, verändert sich die Schmelzzusammensetzung entlang der Liquiduslinie (P→E). Im Verlauf der Züchtung nimmt der Anteil an LiF zu, so daß die Übersättigung der Schmelzphase durch Temperatursenkung gewährleistet werden muß. Die Kristallausbeute aus der inkongruenten Schmelzzusammensetzung ist durch den Eutektischen Punkt (E) begrenzt.

Die kristallographischen Eigenschaften der gezüchteten Wirtskristalle sind in Tabelle 2.5 aufgeführt. Bei YAG und YAlO₃ wurden die Seltenen Erden auf den Y-Platz und die Kodotierung auf den jeweiligen Al-Platz eingewogen, um den unterschiedlichen Ionen-Größen Rechnung zu tragen. Auch bei YLF bietet sich für den relativ kleinen Li-Platz die Kodotierung mit Mg an. Erwähnenswert ist KMgF₃, bei dem sich das Yb aufgrund

2 Präparation

| | Ionenradius [Koord.-Zahl] (Å) | Raumgruppe | | | | Punktgruppe | | |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------|-----|----------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| | | Bravais-Gitter | Nr. | Hermann-Mauguin | Schönflies | Multipl. Wy.-let. | Hermann-Mauguin | Schönflies |
| LiCaAlF ₆ | Ca ²⁺ [6] 1,14 | trigonal | 163 | P $\bar{3}$ 1 | D _{3d} ² | 2 b | $\bar{3}$.. | C _{3i} |
| LiSrAlF ₆ | Sr ²⁺ [6] 1,27 | | | | | | | |
| MgF ₂ | Mg ²⁺ [6] 0,86 | tetragonal | 136 | P4 ₂ /mmm | D _{4h} ¹⁴ | 2 a | m.mm | D _{2h} |
| Y ₃ Al ₅ O ₁₂ | Y ³⁺ [8] 1,02 | kubisch | 230 | Ia $\bar{3}$ d | O _h ¹⁰ | 24 c | 2.22 | D ₂ |
| | Al ³⁺ [6] 0,53 | | | | | 16 a | $\bar{3}$.. | C _{3i} |
| | Al ³⁺ [4] 0,39 | | | | | 24 d | $\bar{4}$.. | S ₄ |
| LiYF ₄ | Y ³⁺ [8] 1,02 Li ¹⁺ [4] 0,73 | tetragonal | 88 | I4 ₁ /a | C _{4h} ⁶ | 4 b 4 a | $\bar{4}$.. | S ₄ |
| CaF ₂ | Ca ²⁺ [8] 1,26 | kubisch | 225 | Fm $\bar{3}$ m | O _h ⁵ | 4 a | m $\bar{3}$ m | O _h |
| YAlO ₃ | Y ³⁺ [12] 1,30 | orthoromb. | 62 | Pnma | D _{2h} ¹⁶ | 4 c | .m. | C _s |
| | Al ³⁺ [6] 0,53 | | | | | 4 b | $\bar{1}$ | C _i |
| LiBaF ₃ | Ba ²⁺ [12] 1,74 | kubisch | 221 | Pm $\bar{3}$ m | O _h ¹ | 1 b | m $\bar{3}$ m | O _h |
| KMgF ₃ | K ¹⁺ [12] 1,74 | kubisch | 221 | Pm $\bar{3}$ m | O _h ¹ | 1 a | m $\bar{3}$ m | O _h |
| | Mg ²⁺ [6] 0,86 | | | | | 1 b | | |

Tabelle 2.5: Kristallographische Eigenschaften der untersuchten Wirtskristalle. Die zu ersetzenden Kationenplätze mit der Koordinationszahl sind fett markiert. Werte für Ionenradien aus [Kam90], Daten der Raumgruppe aus [Hah95] sowie der Punktgruppe aus [Kos63, Wyc65, Hah95, Ber95].

des Ionenradius sogar auf den einwertigen K-Platz einbaut und die Ladungskompensation durch Li auf dem Mg-Platz erfolgt.

Die Punktsymmetrie des zu ersetzenden Kationenplatzes ist je nach Nomenklatur in den letzten Spalten von Tabelle 2.5 angegeben. In Abbildung 2.8 und 2.9 sind mit Ausnahme von YLF die Koordinationspolyeder der Fluoride dargestellt. Die Symmetrie und die Anzahl koordinierender Liganden ist bei der Interpretation interkonfiguraler Übergänge von tragender Bedeutung und liefert den Ansatz für die Energieniveauschemata in Abschnitt 4.8.

2.3.3 Züchtungsergebnisse

Das einkristalline Wachstum der oxidischen Kristalle YAG und YAlO₃ ist unter den gegebenen Bedingungen problematisch. Die reduzierende Atmosphäre bei der YAG-Zucht sowie die Kodotierung durch Si oder Zr verursacht Einschlüsse und polykristallines Wachstum. Der Dotierungskonzentration im Kristall $C_{\text{Dot}}^{\text{K}}$ wurde am Mineralogisch-Petrogra-

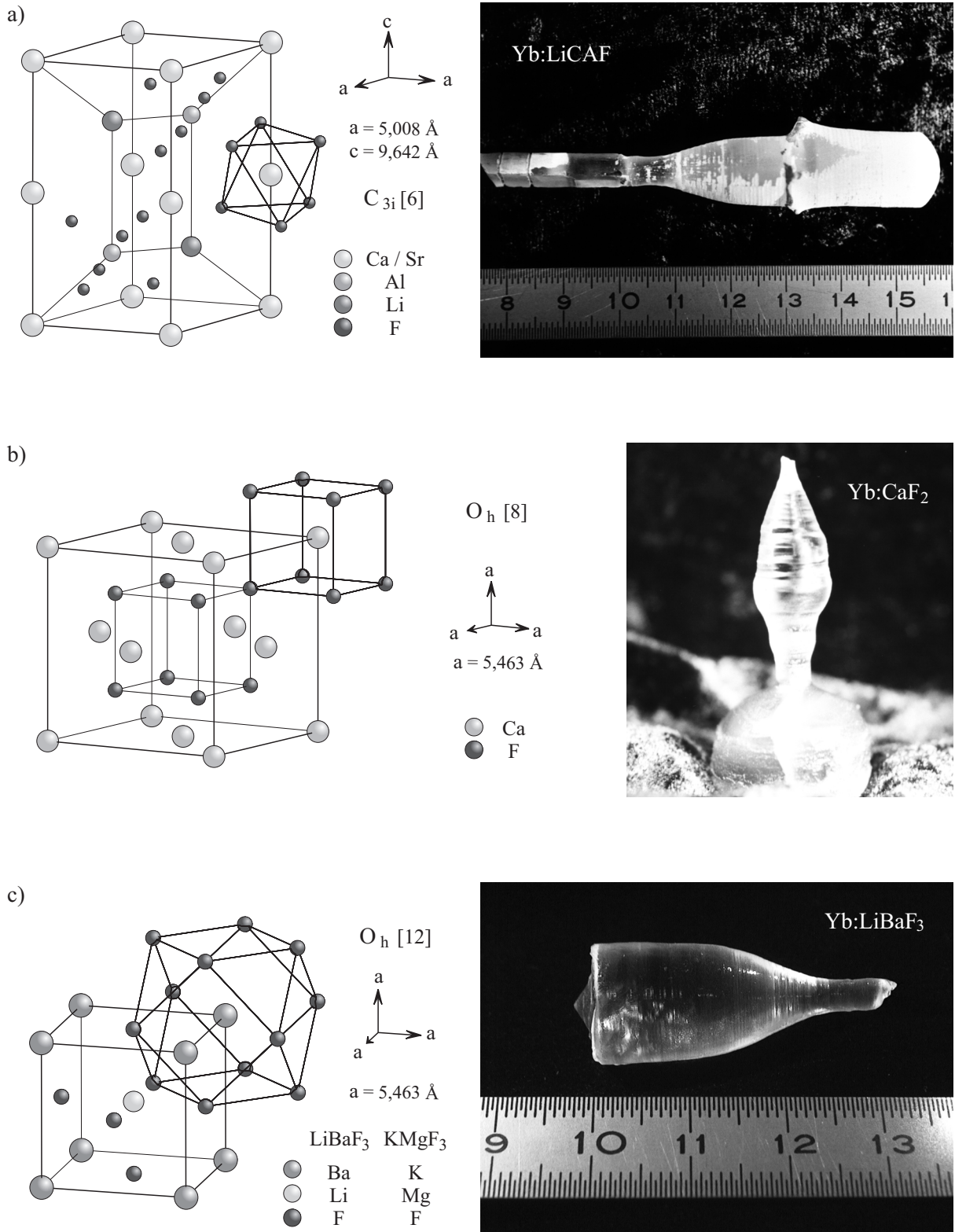


Abbildung 2.8: Darstellung der Elementarzelle mit Koordinationspolyeder des zu ersetzenden Kationplatzes von LiCAF (a), CaF₂ (b) und LiBaF₃ (c)

2 Präparation

| | Dotierung in der Einwaage | k (Gl. 2.4) | $C_{\text{Dot}}^{\text{K}}$ (10^{18} cm^{-3}) |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ | Sm(0,2%) Zr(1%) | 0,74 | $6,78 \pm 1,52$ |
| | Eu(0,5%) Zr(1%) | 0,32 | $7,39 \pm 1,25$ |
| | Tm(1%) Si(1%) | 1,00 | $46,16 \pm 0,78$ |
| | Yb(1%) Si(1%) | 1,00 | $46,16 \pm 1,02$ |
| YAlO_3 | Sm(0,2%) Zr(1%) | 1,00 | $39,32 \pm 5,90$ |
| | Eu(0,2%) Zr(1%) | 0,25 | $9,83 \pm 1,97$ |
| | Tm(0,2%) Zr(1%) | 1,00 | $39,32 \pm 2,36$ |
| | Yb(0,2%) Zr(1%) | 1,00 | $39,32 \pm 3,15$ |
| | Yb(0,5%) Zr(0,5%) | 0,68 | $66,84 \pm 1,97$ |
| LiCaAlF_6 | Yb(1%) (oben) | <0,005 | <0,57 |
| | Yb(1%) (unten) | — | $8,59 \pm 0,95$ |
| LiSrAlF_6 | Yb(1%) (oben) | 0,030 | $2,64 \pm 2,64$ |
| | Yb(1%) (unten) | — | $7,93 \pm 0,44$ |
| MgF_2 | Yb(1%) | 0,006 | $1,84 \pm 1,48$ |
| | Yb(5%) (oben) | 0,012 | $1,84 \pm 1,48$ |
| | Yb(5%) (unten) | — | $5,53 \pm 2,15$ |
| LiYF_4 | Yb(0,5%) Mg(0,5%) | — | — |
| CaF_2 | Yb(1%) | 0,798 | $195,70 \pm 1,72$ |
| LiBaF_3 | Eu(1%) | 0,08 | $12,54 \pm 1,57$ |
| | Tm(1%) | <0,005 | <0,78 |
| | Yb(1%) | 0,01 | $1,57 \pm 1,57$ |
| | Yb(4,3%) | 0,002 | $1,57 \pm 1,57$ |
| KMgF_3 | Yb(1%) Li(1%) | 0,010 | $1,59 \pm 1,59$ |
| | Yb(5%) Li(5%) | 0,012 | $9,52 \pm 1,59$ |

Tabelle 2.6: Die aus der Mikrosondenuntersuchung ermittelten Verteilungskoeffizienten k und Dotierungskonzentrationen $C_{\text{Dot}}^{\text{K}}$. Der Verteilungskoeffizient wurde durch Auswertung einer Kristallscheibe im oberen Kristallbereich ermittelt. Für die Bestimmung der Dotierungskonzentration bei YLF stand die Mikrosonde nicht mehr zur Verfügung. Daten für Yb,Si:YAG von [Mix99a].

phischen Institut der Universität Hamburg durch die Mikrosondenanalyse² nachgewiesen. Dabei stellt sich heraus, daß die Konzentration der Kodotierung unterhalb der Nachweisgrenze dieser Methode von 100 - 1000 ppm liegt. Somit ist der Effekt der Ladungskompensation durch die Kodotierung sehr gering, was überwiegend den dreiwertigen Einbau der

² Bei diesem Verfahren wird ein Elektronenstrahl auf die zu untersuchende Stelle der Probenoberfläche fokussiert. Die Atome der Probe emittieren ein für sie charakteristisches Röntgenspektrum, das auf die Zusammensetzung der Probe schließen läßt [Röm95]. Allerdings befindet sich vor dem Detektor ein Berylliumfenster, das die Röntgenstrahlung der im Vergleich zu Beryllium leichteren Elemente absorbiert. Aus diesem Grund konnte Lithium nicht nachgewiesen werden und wurde bei den betroffenen Kristallen rechnerisch ergänzt.

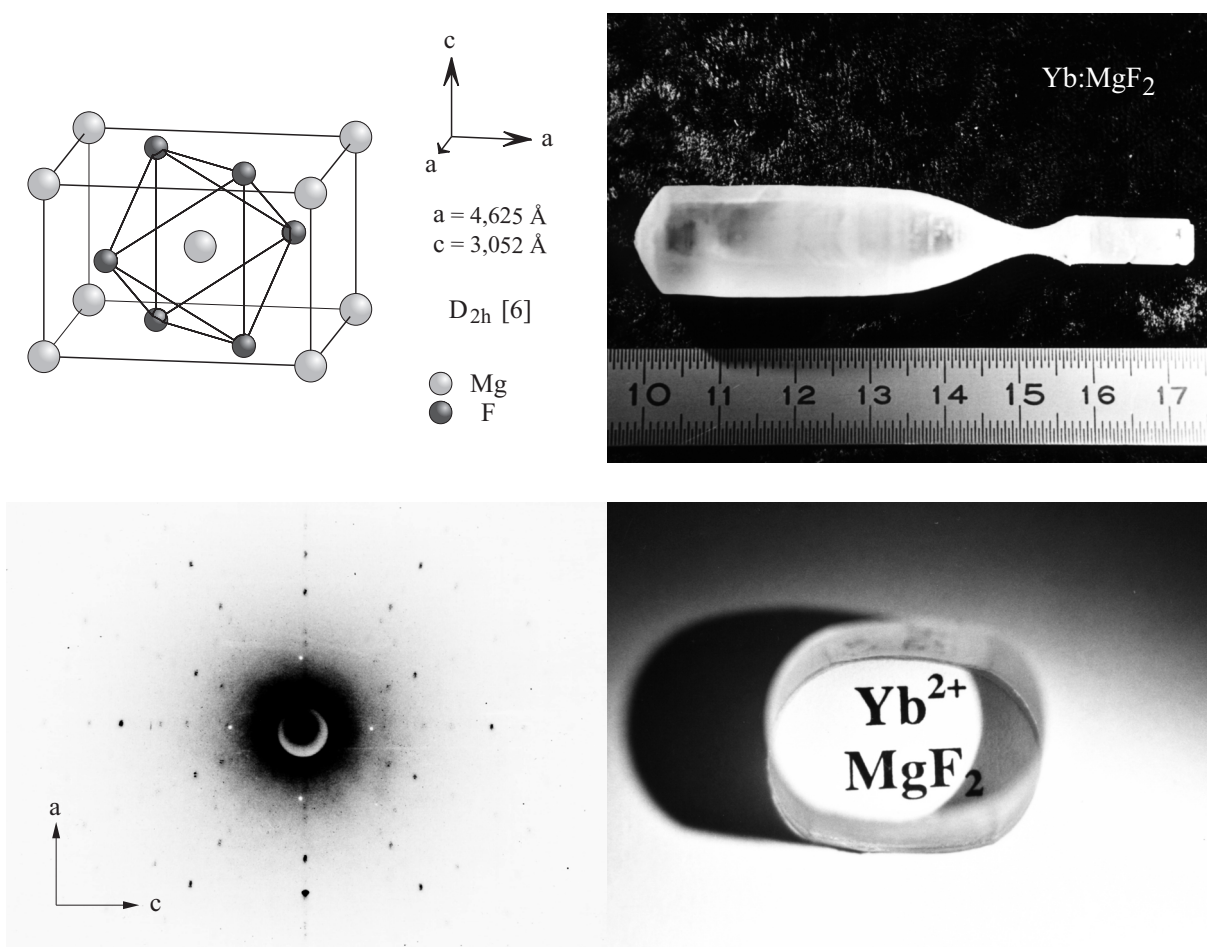


Abbildung 2.9: Oben: Darstellung der Elementarzelle mit Koordinationspolyeder des zu ersetzenden Kationplatzes von MgF_2 . Unten: Laue-Aufnahme zur Bestimmung der Kristallorientierung. Die Blickrichtung entlang der a -Achse entspricht der Wachstumsrichtung.

Seltenen Erden zur Folge hat. Die in Tabelle 2.6 aufgeführten Werte für den Verteilungskoeffizient k und die Dotierungskonzentration $C_{\text{dot}}^{\text{K}}$ sind daher bei den Oxiden unter dem Vorbehalt zu sehen, daß die Mikrosondenuntersuchung die zwei- und dreiwertig eingebauten Seltenen Erden nicht voneinander zu unterscheiden vermag.

Die fluoridischen Kristalle sind überwiegend einkristallin, farblos und weitestgehend frei von Einschlüssen (Abbildung 2.8 und 2.9). Die uniaxialen Kristalle LiCaAlF_6 (LiCAF), LiSrAlF_6 (LiSAF), MgF_2 und YLF sind jeweils mit Impfkristall gezüchtet worden, so daß die Wachstumsrichtung entlang einer a -Achse verläuft. LiCAF zeigt bei fortgeschrittener Züchtung zunehmend Einschlüsse. Als mögliche Ursache wird von Klimm et. al. eine Abweichung des Peritektikums von der Stöchiometrie diskutiert, die auf ein Verhältnis von 52 mol% LiAlF_4 : 48 mol% CaF_2 bestimmt wurde [Kli00]. Auch LiBaF_3 zeigt bei der Herstellung langer Kristalle im unteren Teil polykristallines Wachstum, das auf die Lithium-lastige Schmelzzusammensetzung bei fortgeschrittener Züchtung zurückzuführen ist. Die Fluoride bilden ein flaches Interface aus, das bei LiBaF_3 zum Teil eine konvexe Form ausbilden kann.

2 Präparation

Der überwiegende Anteil der Kationplätze ist mit Ausnahme von YLF zwei- und einwertig, was den chemisch bevorzugten dreiwertigen Einbau der Lanthanide unterdrückt. Die Zahlenwerte für den Verteilungskoeffizienten sowie die Konzentration spiegeln somit die tatsächlich zweiwertig eingebauten Lanthanide wider, die in Folge der notwendigen Reduktionsreaktion sehr gering sind. Die zum Teil großen Fehler sind durch die Nachweisgrenze der Mikrosonde von 100 ppm bedingt. Die geringen Verteilungskoeffizienten führen in der Schmelze zur Anreicherung der Dotierung. Vergleicht man die Konzentration einer Kristallscheibe aus dem oberen Bereich mit der aus dem unteren Bereich, so ist bei LiCAF, LiSAF und MgF₂ eine Zunahme der Konzentration festzustellen.

2.3.4 Züchtung weiterer Kristalle

An dieser Stelle sei erwähnt, daß weitere Yb-dotierte Kristalle gezüchtet wurden, die im folgenden nicht weiter behandelt werden.

LiF

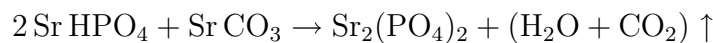
Dieser Kristall besitzt einen 6-fach koordinierten O_h-Platz und ist damit eine Ergänzung zu LiCAF, LiSAF und MgF₂. Die Yb-Konzentration liegt aber unterhalb der Nachweisgrenze der Mikrosonde, so daß die beobachtete Lumineszenz bei 400 nm nicht eindeutig dem Ytterbium zugeordnet werden kann.

KCaF₃ und CsCaF₃

Die Züchtung dieser Kristalle ist mit erheblichem K- bzw. Cs-Abdampf verbunden. Die dadurch veränderte Schmelzzusammensetzung hat stark polykristallines Wachstum zur Folge, so daß die Herstellung nicht weiter verfolgt wurde.

Sr₅(PO₄)₃F

Die Ausgangsmaterialien dieses Apatits sind SrF₂ und Sr₂(PO₄)₂, von denen letzteres mittels der Vorreaktion



bereitgestellt werden kann [Pay94, Cap97]. Diese Reaktion wurde in der Fluorierungsanlage (Abbildung 2.3) unter HF-Atmosphäre bei etwa 1000 °C realisiert. Die Züchtung des Kristalls wurde bei einer Schmelztemperatur von 1770 °C unter inerter Atmosphäre in der *Leybold-Heraeus*-Anlage vorgenommen. Die Stärke der Lumineszenz ist aber bei der geringen Dotierungskonzentration von $0,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für spektroskopische Untersuchungen unzureichend.

3 Spektroskopische Meßverfahren

Im folgenden werden die spektroskopischen Meßverfahren im einzelnen vorgestellt. Diese umfassen die Messung der Absorption aus dem Grundzustand und aus angeregten Zuständen sowie die Aufnahme der Fluoreszenz und Anregungsspektren (Abschnitte 3.1 bis 3.3). Die Messung der Lebensdauer strahlender Niveaus und die Bestimmung der Wirkungsquerschnitte für Grundzustandsabsorption und Emission werden in den Abschnitten 3.4 und 3.5 dargelegt.

Der Nachweis des zu detektierenden Lichts erfolgt mit einem Photomultiplier oder einer Photodiode. Die Zahl der eintreffenden Photonen N besitzt eine räumliche, zeitliche und spektrale Verteilung. In der Praxis wird daher monochromatisches Licht der Energie $E = h\nu$ über einen Zeitraum T durch die lichtsensitive Fläche A des Nachweisgerätes räumlich integriert. Der spektrale Photonenfluß ist gegeben als [Sal91]

$$\Phi_\nu = \frac{N_\nu}{T} = \frac{P_\nu}{h\nu}, \quad (3.1)$$

wobei die spektrale Leistung P_ν als Flächenintegral über die ortsabhängige Intensitätsverteilung definiert ist:

$$P_\nu(t) = \int_A I_\nu(\vec{r}) dA. \quad (3.2)$$

Meßtechnisch zugänglich ist also der spektrale Photonenfluß Φ_ν . Die spektrale Intensität I_ν ist über die Energie der Photonen definiert als

$$I_\nu(\vec{r}) = \Phi_\nu \cdot h\nu. \quad (3.3)$$

3.1 Absorption aus dem Grundzustand

Für die Messung der Kleinsignal-Absorption aus dem Grundzustand wurde das Zweistrahlenspektrometer Cary [1] verwendet. Die Kristalle wurden in dem Spektralbereich von 190 nm bis 1200 nm vermessen. Dabei nahm die Auflösung im Bereich von 1200 nm bis 800 nm von etwa 0,7 nm auf 1,6 nm zu, während von 800 nm bis 190 nm ein Wert von 0,5 nm erreicht wurde.

Licht bekannter spektraler Zusammensetzung mit der Intensität I_0 durchläuft ein absorbierendes Medium der Dicke d . Im Transmissionsspektrum zeigt sich die Abnahme der Intensität I bei der Wellenlänge λ gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda)d}. \quad (3.4)$$

3 Spektroskopische Meßverfahren

Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ berechnet sich aus

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = \frac{1}{d \log e} \underbrace{\log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right)}_{OD}, \quad (3.5)$$

wobei die optische Dichte OD , die in der Literatur auch als Extinktion bzw. Absorbance bezeichnet wird, vom Gerät ausgegeben wird.

3.2 Absorption aus angeregten Zuständen

Die Messung der Absorption aus angeregten Zuständen (*Excited State Absorption*, kurz: ESA) wird mit einem Pump-and-Probe-Verfahren durchgeführt. Als Testlicht dient eine breitbandige Xenon-Blitzlampe, deren Licht nach Transmission durch den Kristall spektral detektiert wird. Die Intensität I_u des transmittierten Lichts wird gemäß Gleichung 3.4 durch

$$I_u(\lambda) = I_0 \exp \{ -N_{\text{ges}} \cdot \sigma_{\text{GSA}}(\lambda) \cdot d \} \quad (3.6)$$

beschrieben. Kennt man das ausgeleuchtete Volumen, ist die Gesamtbesetzung aller Niveaus N_{ges} durch die Ionenkonzentration im Kristall $C_{\text{Dot}}^{\text{K}}$ gegeben. Wird der Kristall mit einer geeigneten Anregungsquelle gepumpt, werden höhere Zustände i mit der Anregungsdichte $N_e = \sum_i N_i$ besetzt.

Die Besetzungsänderung beeinflusst die transmittierte Intensität I_p des Teststrahls in dreierlei Hinsicht. Der Grundzustand wird durch das Pumplicht gemäß $(N_{\text{ges}} - N_e) \sigma_{\text{GSA}}$ entleert. Durch dieses Ausbleichen (*Bleaching*) nimmt die transmittierte Intensität zu. Weiterhin nimmt die Intensität I_p durch stimulierte Emission aus angeregten Zuständen gemäß $N_i \sigma_{\text{SE},i}$ zu. Zur Abnahme der Intensität hingegen führt die Absorption aus angeregten Zuständen, die sich proportional zu $N_i \sigma_{\text{ESA},i}$ verhält. Zur Beschreibung der Transmission des gepumpten Kristalls muß das Lambert-Beersche Gesetz um die drei erwähnten Prozesse erweitert werden:

$$I_p(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - (N_{\text{ges}} - N_e) \sigma_{\text{GSA}}(\lambda) \cdot d + \sum_i N_i (\sigma_{\text{SE},i}(\lambda) - \sigma_{\text{ESA},i}(\lambda)) \cdot d \right\}. \quad (3.7)$$

Quotientenbildung und Logarithmieren der Gleichungen 3.6 und 3.7 liefert ein Maß für die Bilanz der beteiligten Wirkungsquerschnitte:

$$\ln \frac{I_u(\lambda)}{I_p(\lambda)} = \left\{ -N_e \sigma_{\text{GSA}}(\lambda) + \sum_i N_i (\sigma_{\text{ESA}}(\lambda) - \sigma_{\text{SE}}(\lambda)) \right\} \cdot d. \quad (3.8)$$

Unter der Annahme, daß bei einem interkonfiguralen Übergang nur ein angeregtes Niveau existiert ($i=1$), vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$\ln \frac{I_u(\lambda)}{I_p(\lambda)} = N_e \cdot \left\{ \sigma_{\text{ESA}}(\lambda) - \sigma_{\text{GSA}}(\lambda) - \sigma_{\text{SE}}(\lambda) \right\} \cdot d, \quad (3.9)$$

Die Anregungsdichte N_e läßt sich bei Kenntnis des Wirkungsquerschnitts $\sigma_{\text{GSA}}(\lambda)$ aus dem Ausbleichen des Grundzustands abschätzen, sofern im betreffenden Spektralbereich keine ESA oder stimulierte Emission auftritt.

Die Messung des Signals $\ln(I_u/I_p)$ ist der Zweck des in Abbildung 3.1 gezeigten experimentellen Aufbaus. Der ursprünglich von Stange [Sta91] entwickelte und von Danger [Dan94] verbesserte Meßplatz wurde durch die Installation des Pumplasers [2] mit einer Wellenlänge von 355 nm modifiziert, um die notwendige Anregungsenergie bereitzustellen.

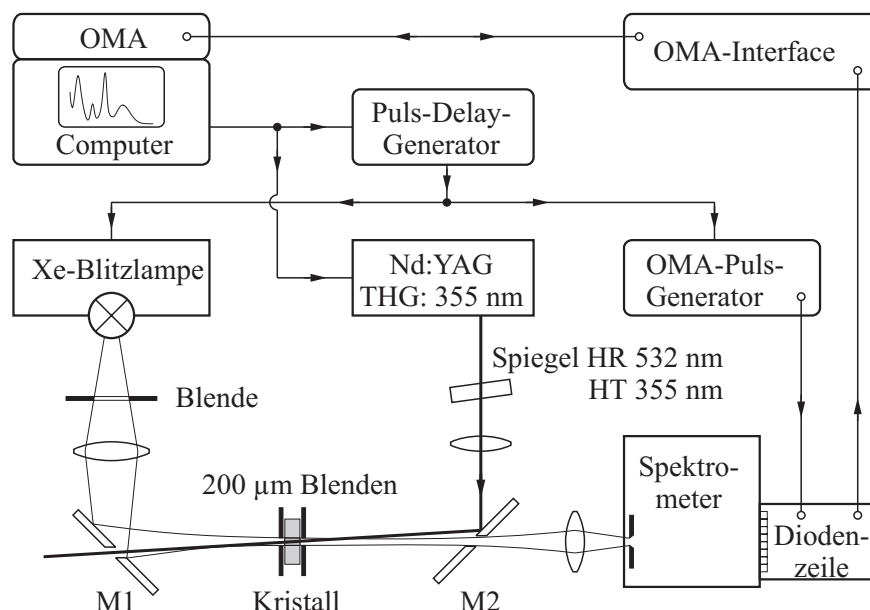


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau zur Messung der Absorption aus angeregten Zuständen (ESA)

Test- und Pumpstrahl werden über die Spiegel M1 und M2 gegenläufig im Kristall zur Deckung gebracht. Das transmittierte Licht des Teststrahls wird durch die Bohrung im Spiegel M2 hindurch auf den Eingangsspalt des Gitterspektrometers [3] abgebildet, das mit einem 147-Strich-Gitter ausgestattet ist. Das transmittierte Pumplicht verläßt den optischen Aufbau durch ein Loch des Spiegels M1, um Einflüsse auf das Teststrahlspektrum zu vermeiden.

Die Aufnahme der Spektren geschieht mit dem Datenaufnahmesystem des optischen Vielkanalanalysators (*Optical Multichannel Analyser*, kurz OMA). Am Ausgang des Spektrometers wird das Spektrum von der Si-Diodenzelle [4] gemessen. Während einer Aufnahme wird in jeder Diode eine Ladungsmenge proportional zum einfallenden Lichtfluß gesammelt. Die Spannungswerte werden über das OMA-Interface [5] ausgelesen und dem OMA [6] übergeben, der mit Hilfe des Computers die Datenverarbeitung ermöglicht.

Die reziproke lineare Dispersion des Spektrometers $\Delta\lambda/\Delta x = 26,64$ nm pro mm Spaltbreite und der Diodenabstand $25\ \mu\text{m}$ ordnen jeder Diode das Wellenlängenintervall $0,67$ nm zu. Durch die Wahl der Spaltbreite von $50\ \mu\text{m}$ wird der aufgelöste Spektralbereich gemäß $\Delta\lambda = 1,33$ nm von zwei Datenpunkten erfaßt.

3 Spektroskopische Meßverfahren

Um den Kontrast zwischen I_u und I_p zu maximieren, sollte das gepumpte und das getestete Kristallvolumen möglichst identisch sein. Dazu wird der Kristall zwischen zwei 200 μm -Lochblenden gebracht, die den notwendigen Überlapp zwischen Test- und Pumpstrahl gewährleisten. Die zeitliche Koordination zwischen Pumpimpuls, Testimpuls und Detektionsfenster bei der Messung von I_p ist in Abbildung 3.2 dokumentiert. Das Ziel besteht

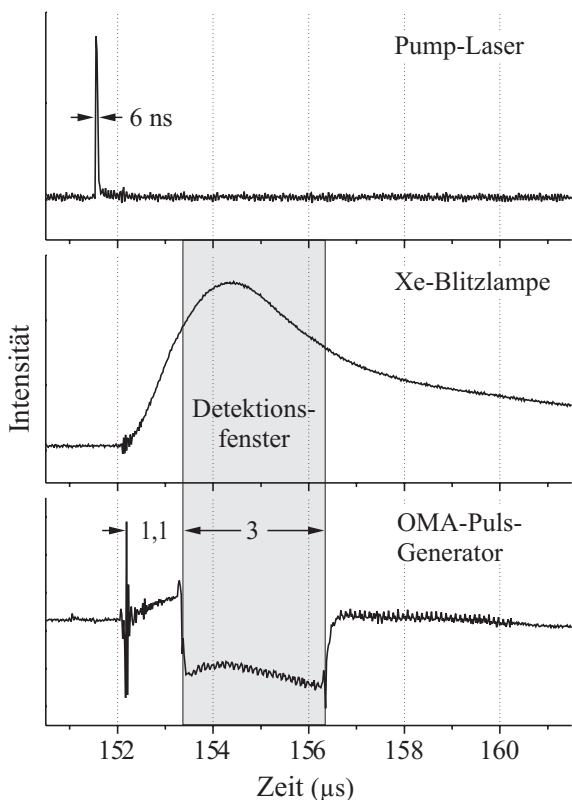


Abbildung 3.2: Zeitlicher Ablauf von Pumpimpuls des Nd:YAG-Lasers, Testimpuls der Blitzlampe und Detektionsfenster des OMA

darin, zunächst das angeregte Niveau mit dem Pumpimpuls zu besetzen und dann das Absorptionsverhalten mit Testimpuls und Detektionsfenster innerhalb der Zeitspanne der Lebensdauer des angeregten Niveaus abzufragen.

Die Aufnahme beginnt mit dem Computergesteuerten Triggerimpuls, der etwa 150 μs später zur Emission des Pumpimpulses führt. Die Zündung des Blitzlampenpulses sowie die Intensivierung der Diodenzeile muß daher um diese Zeitspanne vom OMA-Delay-Generator [7] verzögert werden. Während die Blitzlampe zündet, intensiviert der OMA-Puls-Generator [8] die Diodenzeile mittels eines Hochspannungspulses. Zeitpunkt und Länge der Intensivierung definieren das Detektionsfenster, das nach einer weiteren Verzögerung von 1,1 μs und einer Länge von 2-3 μs im Maximum des Blitzlampenpulses liegt. Die zeitliche Verzögerung zwischen Pumpimpuls und Detektion läßt sich auf 0,1 μs genau variieren, so daß die zeitaufgelöste Aufnahme der Spektren möglich ist.

Ein Meßzyklus besteht aus der alternierenden Aufnahme von vier Spektren: das Teststrahlenspektrum mit und ohne Pumpstrahl ($b(\lambda)$ bzw. $t(\lambda)$), die Fluoreszenz $p(\lambda)$ nach Anregung mit dem Pumpstrahl und schließlich das Dunkelspektrum $n(\lambda)$ zur Messung des Raumlichts und des Dunkelstroms des Detektors. Das Signal-Rausch-Verhältnis wird durch Aufsummieren zahlreicher Spektren verbessert. Die Bilanz der beteiligten Wirkungsquerschnitte berechnet sich aus

$$\ln \frac{I_u(\lambda)}{I_p(\lambda)} = \ln \frac{t(\lambda) - n(\lambda)}{b(\lambda) - p(\lambda)}. \quad (3.10)$$

3.3 Fluoreszenz und Anregung

Für die Durchführung der Fluoreszenz- und Anregungsmessung standen zwei Meßplätze zur Verfügung: das Fluoreszenzspektrometer *Fluorolog* [9] für Anregungswellenlängen von 250 nm bis 600 nm und der Meßplatz *SUPERLUMI* ergänzend für Anregungen im Bereich von 58 nm bis 330 nm.

3.3.1 Messungen am *Fluorolog*

Das Licht der Xenon-Hochdrucklampe wird auf den Eingangsspalt des Anregungsmonochromators [10] fokussiert (siehe Abbildung 3.3). Die spektrale Zerlegung durch den Doppelmonochromator erfolgt mit der reziproken linearen Dispersion $\Delta\lambda/\Delta x = 2,18$ nm pro mm Spaltbreite. Das monochromatische Licht gelangt in die Probenkammer, in der sich der Kristall befindet. Der Nachweis des Fluoreszenzsignals geschieht im rechten Winkel zur Anregungsrichtung mit dem Nachweismonochromator [11] und dem Photomultiplier [12]. Die Auflösung des Fluoreszenzsignals ist auf $\Delta\lambda/\Delta x = 4,35$ nm pro mm Spaltbreite begrenzt. Je nach Anforderung werden Bandkantenfilter in den Strahlengang positioniert, um beispielsweise den Nachweis des Emissionslichts vom Anregungslicht spektral zu trennen. Für die Durchführung temperaturabhängiger Messungen wird der Probenkopf des Kryostaten [13] in die Probenkammer eingebracht, der Temperaturen bis 10 K erreicht.

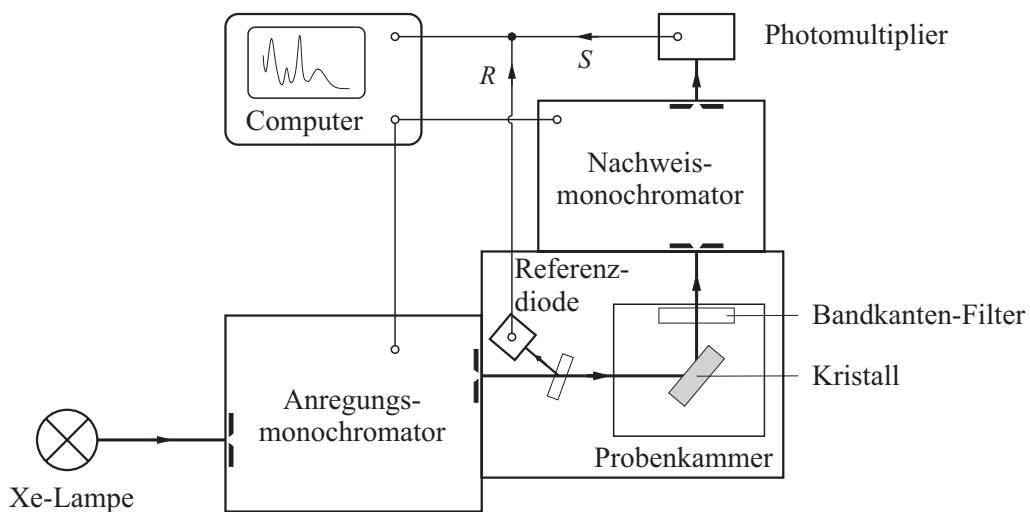


Abbildung 3.3: Aufbau des *Fluorolog*-Meßplatzes

Bei einer Anregungsmessung wird der spektrale Photonenfluß einer Emissionsbande in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge gemessen. Das Fluoreszenzsignal S wird um die spektrale Transmission des Anregungsgitters sowie des Lampenspektrums korrigiert. Dazu wird mit der Si-Referenzdiode in der Probenkammer der Photonenfluß der Anregung R gemessen. Das korrigierte Signal S_{korrr} berechnet sich gemäß $S_{\text{korrr}} = S/R$.

Die Fluoreszenzmessung erfolgt bei konstanter Anregungswellenlänge, während das Fluoreszenzlicht mit dem Nachweismonochromator und dem Photomultiplier Wellenlängen-

3 Spektroskopische Meßverfahren

selektiv aufgenommen wird. Das Fluoreszenzsignal S wird um die spektrale Transmission des Nachweisgitters sowie die spektrale Empfindlichkeit des Photomultipliers korrigiert. Die Datenaufnahme und -verarbeitung erfolgt durch einen Computer.

3.3.2 Messungen am *SUPERLUMI*

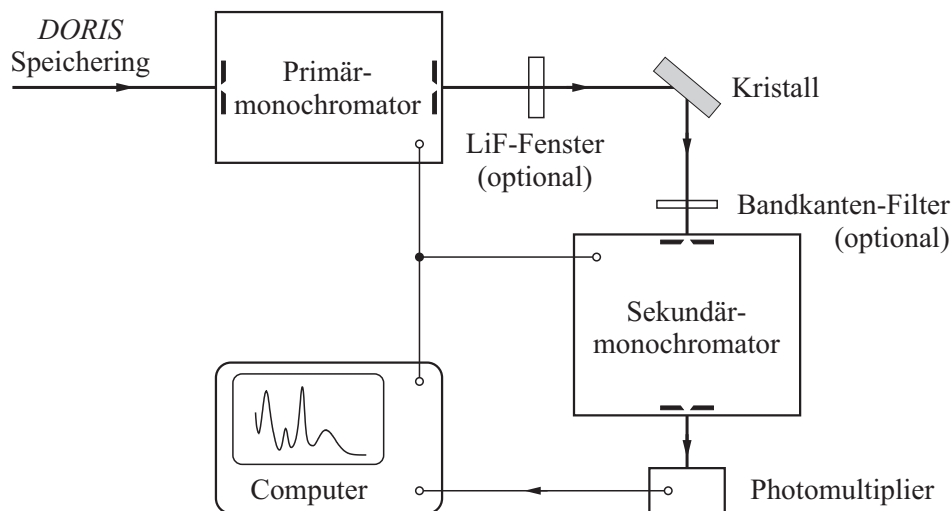


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der verwendeten Komponenten des *SUPERLUMI*-Meßplatzes

Die Apparatur *SUPERLUMI* ist für Lumineszenzuntersuchungen im Vakuum-Ultravioletten Spektralbereich (VUV) ausgelegt. Als Lichtquelle dient die Synchrotronstrahlung, die vom Elektron-Positron Speichering *DORIS* am *DESY* bereitgestellt wird. Der Spektralbereich dieser stark kollimierten Strahlung reicht kontinuierlich vom Infrarot- bis in den harten Röntgenbereich. Um die Transmittivität entlang des Strahlweges zu gewährleisten, befinden sich alle strahlführenden Elemente unter Ultrahochvakuum bei 10^{-9} bis 10^{-10} mbar.

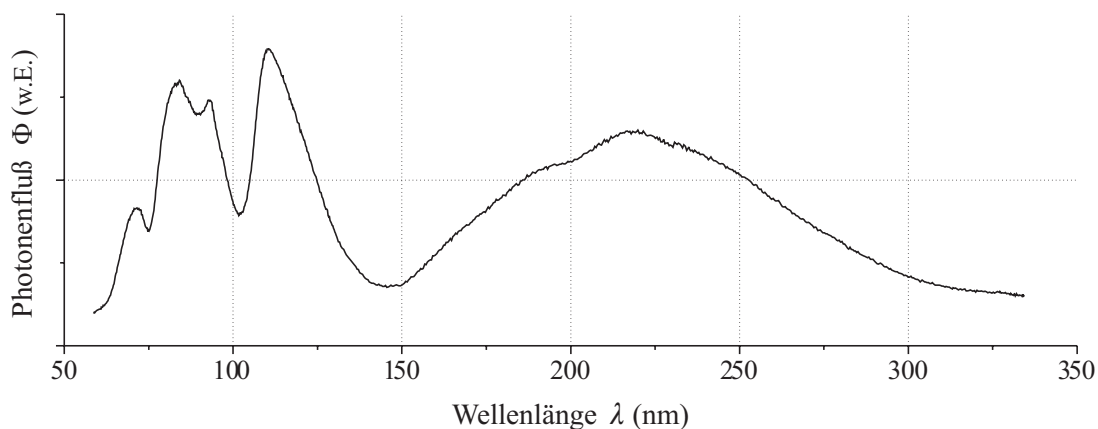


Abbildung 3.5: Spektrum des Anregungslichts am *SUPERLUMI*-Meßplatz nach dem Primärmonochromator.

Der Meßplatz ist seit seiner Installation durch immer neue Erweiterungen zu einer komplexen Maschine gewachsen mit einer Vielzahl an Möglichkeiten. Detaillierte Beschreibungen mit unterschiedlichen Schwerpunkten finden sich in zahlreichen Arbeiten, u.a. [Gür83, Möl86, Kam89, Klo89, Var94]. In Abbildung 3.4 ist schematisch die Anordnung der für die Messungen benötigten Komponenten der *SUPERLUMI*-Apparatur dargestellt. Die Synchrotron-Strahlung wird auf den Eintrittsspalt des Primärmonochromators [14] gelenkt, der das Licht mit einem Aluminium- und MgF_2 -bedampften Gitter spektral zerlegt. Die verwendete Auflösung wurde auf 0,35 nm bei einer Spaltbreite von 500 μm bestimmt. Das Spektrum des verfügbaren Anregungslichts (Abbildung 3.5) reicht von 58 nm bis 330 nm. Das seitlich abgestrahlte Fluoreszenzlicht der angeregten Probe wird in den Sekundärmonochromator [15] gelenkt und mit einem Photomultiplier detektiert. Die lineare Dispersion beträgt 6,33 nm pro mm Spaltbreite.

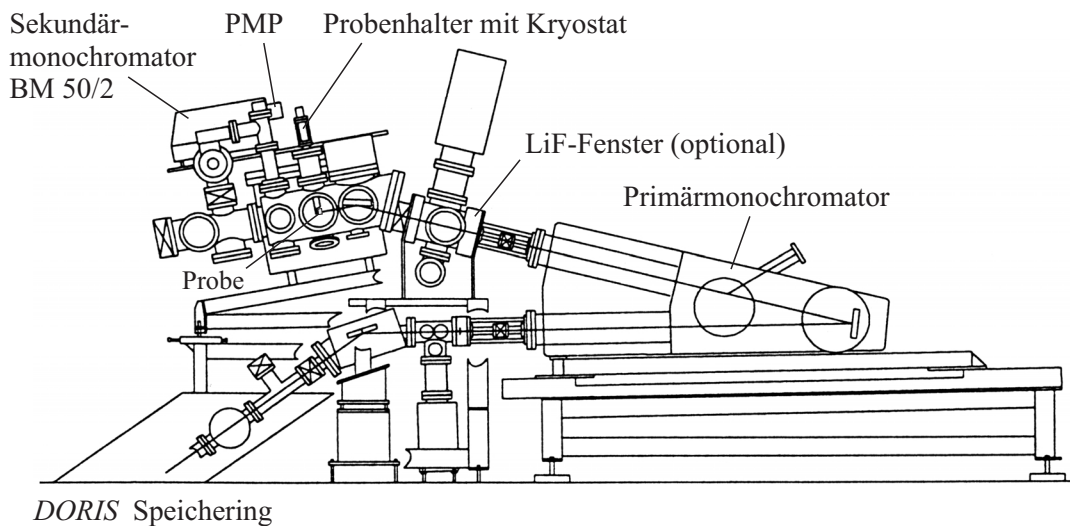


Abbildung 3.6: Seitenansicht der *SUPERLUMI*-Apparatur. Aus [Var94].

Die Aufnahme der Anregungsspektren wurden in zwei spektrale Bereiche unterteilt. Für die Messung von 120 nm bis 330 nm wurde das LiF-Fenster in den Strahlengang gebracht, dessen Transparenzbereich bei etwa 120 nm beginnt. Dadurch wird der Einfluß der zweiten Gitterordnung bei Wellenlängen unterhalb 120 nm unterdrückt. Im zweiten Schritt wird der Bereich unterhalb 120 nm ohne LiF-Fenster ergänzt. Der Probenhalter kann mit flüssigem Helium durchspült werden, was eine Temperatursenkung auf 10 K ermöglicht.

3.4 Lebensdauer angeregter Zustände

Als Anregungslicht dient die Signalwelle eines OPOs [16] (*Optical Parametric Oscillator*), der mit dem frequenzverdreifachten, gütegeschalteten Nd:YAG-Laser bei 355 nm gepumpt wird. Dadurch steht ein spektraler Bereich von 400 nm bis 650 nm mit einer Pulsdauer von 6 ns zur Verfügung. Für höherenergetische Anregungsenergien wird nur der Nd:YAG-Laser verwendet, bei dem die erste und zweite Harmonische mit einem geeigneten Spiegel her-

3 Spektroskopische Meßverfahren

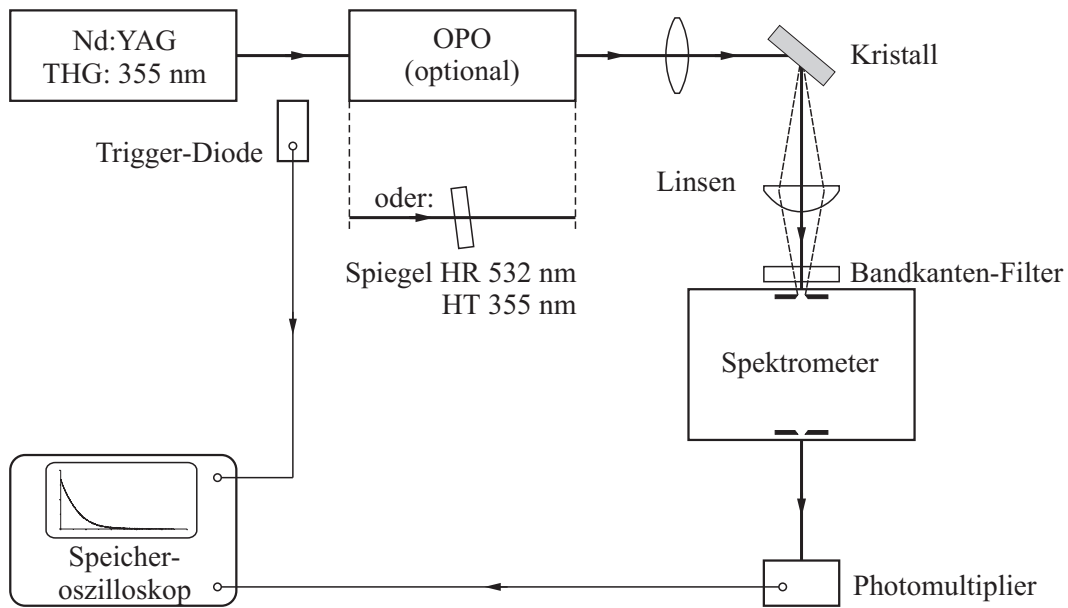


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau zur Messung der Lebensdauer

ausgefiltert wurde. Die Fluoreszenz des Kristalls wird über eine kurzbrennweitige Linse auf den Eingangsspalt des Spektrometers [17] abgebildet. Gestreutes Anregungslicht wird mit einem Bandkantenfilter geblockt. Das Fluoreszenzlicht wird mit dem Photomultiplier [18] detektiert, dessen Meßsignal vom Speicheroszilloskop [19] über einige 100 Meßzyklen gemittelt wird. Der bereits erwähnte Kryostat ermöglicht temperaturabhängige Messungen.

3.4.1 Auswertung des Meßsignals

Lebensdauern der Größenordnung μs oder länger lassen sich durch Anpassung an die exponentiell abfallende Funktion $A \exp(-t/\tau)$ bestimmen. Dabei wird vorausgesetzt, das die Anregung instantan durch den Laserpuls erfolgt. Bei der Bestimmung von kurzen Lebensdauern, die sich auf der Zeitskala des Anregungspulses (ns) befinden, muß die zeitliche Entwicklung des Anregungspulses in die Auswertung mit einbezogen werden. Dazu läßt sich der Faltungssatz der Laplace-Transformation [Bro91] heranziehen:

$$\mathcal{L}\{f_1(t)\} \cdot \mathcal{L}\{f_2(t)\} = \mathcal{L}\left\{\int_0^t f_1(t-t')f_2(t')dt'\right\}. \quad (3.11)$$

Das Faltungsprodukt der Funktionen f_1 und f_2 entspricht dem Meßsignal S_{Mess} , das sich aus dem zeitlichen Verlauf des Anregungspulses $S_{\text{Anr}}(t)$ und dem exponentiellen Zerfall $S_{\text{Anr}}(t)$ des angeregten Niveaus zusammensetzt:

$$S_{\text{Mess}} = \int_0^t \underbrace{\exp\left[-\frac{t-t'}{\tau}\right]}_{S_{\text{Zerf}}} \cdot \underbrace{\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t'-t_0)^2}{2\sigma^2}\right]}_{S_{\text{Anr}}} dt'. \quad (3.12)$$

Das Ziel ist die Bestimmung der Lebensdauer τ aus der Messung von S_{Anr} und S_{Mess} . Dabei wird eine gaußförmige zeitliche Entwicklung des Anregungspulses mit der Breite σ

und der Verschiebung vom Nullpunkt t_0 angenommen. Die analytische Berechnung von Gleichung 3.12 liefert

$$S_{\text{Mess}} = \frac{1}{2} \exp \left[\frac{1}{\tau} \left(\frac{\sigma^2}{2\tau} - t + t_0 \right) \right] \cdot \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \left(-\frac{\sigma^2}{\tau} + t - t_0 \right) \right] + \operatorname{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \left(-\frac{\sigma^2}{\tau} - t_0 \right) \right] \right\}, \quad (3.13)$$

wobei die Fehlerfunktion durch

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (3.14)$$

gegeben ist. Durch Anpassung der Funktion 3.13 an die Meßkurve läßt sich die Lebensdauer τ bestimmen.

3.4.2 Zerfall thermisch gekoppelter Energieniveaus

Sind mehrere strahlende Energieniveaus thermisch gekoppelt, setzt sich die gemessene Rate emittierter Photonen W_{rad} aus den Einzelzerfallsraten w_i der Niveaus i zusammen. Der Grad der Kopplung hängt vom energetischen Abstand ΔE_{1i} zwischen dem untersten Niveau 1 und dem i -ten Niveau ab. Die thermische Besetzung gemäß Boltzmann ist

$$\frac{N_i}{N_1} = e^{\Delta E_{1i}/kT}. \quad (3.15)$$

Für die gesamte Besetzung N_{ges} gilt mit der Zustandssumme Z

$$N_{\text{ges}} = \sum N_i = N_1 \underbrace{\sum e^{\Delta E_{1i}/kT}}_Z. \quad (3.16)$$

Daraus folgt für die gemessene Rate W_{rad}

$$\begin{aligned} W_{\text{rad}} &= \sum W_i \\ &= \sum w_i \frac{N_i}{N_{\text{ges}}} \\ &= \frac{1}{Z} \sum w_i e^{\Delta E_{1i}/kT}, \end{aligned} \quad (3.17)$$

wobei die Lebensdauer τ_i über die Zerfallsrate der Einzelniveaus durch $w_i = 1/\tau_i$ gegeben ist. Trägt man die gemessene Zerfallsrate bzw. Lebensdauer gegen die Temperatur auf, läßt sich durch Anpassung der Funktion 3.17 die Lebensdauern der beteiligten Niveaus bestimmen.

3.5 Bestimmung von Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitt

Bei Materialien mit nur einer Klasse substituierter Gitterplätze berechnet sich der Absorptionswirkungsquerschnitt der Grundzustandsabsorption (GSA) aus:

$$\sigma_{\text{GSA}} = \frac{\alpha}{C_{\text{Dot}}^{\text{K}}}, \quad (3.18)$$

wobei $C_{\text{Dot}}^{\text{K}}$ die Ionenkonzentration im Kristall und α der Absorptionskoeffizient gemäß Gleichung 3.5 ist.

Die Beziehung zwischen dem Einstein-Koeffizienten A und dem Emissionswirkungsquerschnitt σ_{Em} breitbandiger Emissionen wurde von McCumber dargelegt [McC64]. Für Gauß-verteilte Emissionsbanden berechnet sich der Emissionswirkungsquerschnitt gemäß

$$\sigma_{\text{Em}} = \eta \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{A}{4\pi cn^2} \frac{\lambda_0^4}{\Delta\lambda}, \quad (3.19)$$

wobei n der Brechungsindex, λ_0 die Emissionswellenlänge im Maximum und $\Delta\lambda$ die Breite (FWHM) der spektralen Verteilung darstellt. Die Quanteneffizienz η ist als Quotient aus strahlender Rate W_{rad} zur Gesamtrate W_{ges} definiert:

$$\eta = \frac{W_{\text{rad}}}{W_{\text{ges}}} \quad (3.20)$$

4 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden werden die spektroskopischen Ergebnisse der zweiwertigen Selten-Erd-Ionen Sm, Eu, Tm und Yb in unterschiedlichen Wirtsmaterialien vorgestellt. Eine grundlegende Aufgabe bei der Diskussion der Spektren ist die Beurteilung, ob die beobachteten Übergangsbänder der jeweiligen Dotierung zugeordnet werden können. Dazu ist es sinnvoll, sich zunächst mögliche Übergänge zu vergegenwärtigen. In Abbildung 4.1 sind die erwarteten Anregungs- und Fluoreszenzübergänge der ausgewählten Selten-Erd-Ionen schematisch dargestellt.

Bei Sm^{2+} liegt das $^5\text{D}_0$ -Niveau bei einer Energie von etwa $16\,000\text{ cm}^{-1}$ (625 nm). In dieses 4f-Niveau als auch in den 5d-Zustand kann eine Anregung aus dem ^7F -Grundzustand erfolgen. Die Emission aus dem 5d-Zustand wird nur dann zu beobachten sein, wenn sich bei hinreichend großer Ligandenfeldstärke das strahlende 5d-Niveau energetisch unter dem $^5\text{D}_0$ -Niveau befindet. Diese Emission in die $^7\text{F}_J$ -Zustände läßt eine spektral breite Emissionsbande bei Energien kleiner $16\,000\text{ cm}^{-1}$ (625 nm) erwarten. Liegt das 5d-Niveau über dem $^5\text{D}_0$ -Zustand, erfolgen aus diesem schmalbandige Übergänge in die $^7\text{F}_J$ -Niveaus.

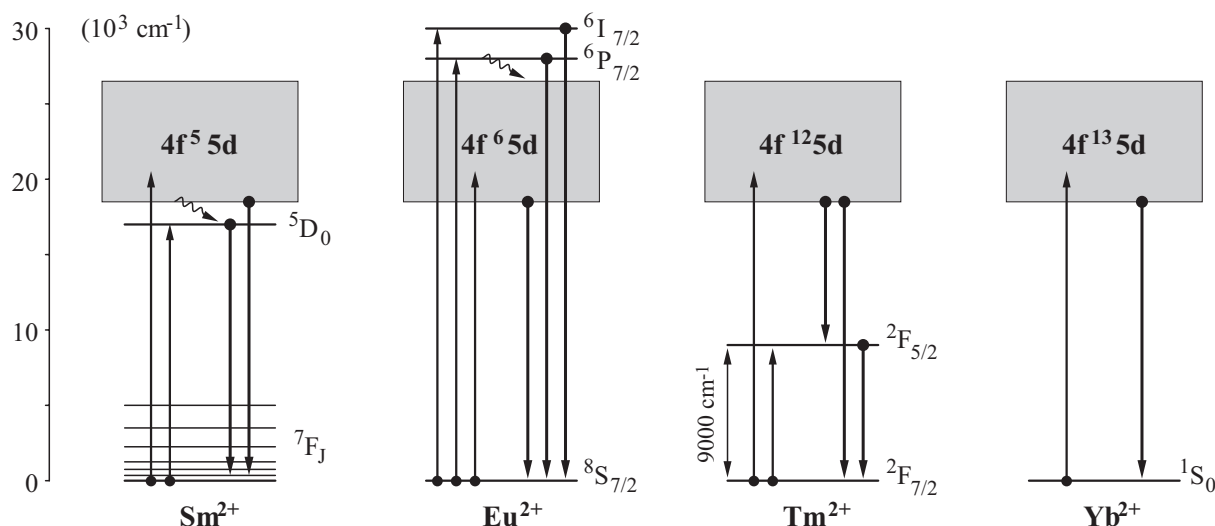


Abbildung 4.1: Zu erwartende Anregungs- und Fluoreszenzübergänge bei den ausgewählten Selten-Erd-Ionen Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} und Yb^{2+} . Die energetische Lage des 5d-Niveaus hängt von der Aufspaltung durch das Ligandenfeld ab und ist in dieser Skizze willkürlich gesetzt.

Eu^{2+} besitzt die 4f-Niveaus ${}^6\text{P}_{7/2}$ bei etwa $27\,800\text{ cm}^{-1}$ (360 nm) und ${}^6\text{P}_{7/2}$ bei $30\,000\text{ cm}^{-1}$ (333 nm), so daß die energetische Lage des 5d-Niveaus in den meisten Fällen unterhalb der 4f-Niveaus anzusiedeln ist. Die Anregung in die 4f-Zustände als auch in den 5d-Zustand kann aufgrund thermischer Kopplung zur Emission aus dem 5d-Niveau in den ${}^8\text{S}_{7/2}$ -Grundzustand des Eu^{2+} führen. Je nach energetischer Lage des 5d-Niveaus ist aber auch die Emission aus ${}^6\text{P}_{7/2}$ -Niveau [Mei93] und aus dem darüberliegenden ${}^6\text{I}_{7/2}$ -Niveau [Ell94] beobachtet worden, obwohl die Übergänge in den Grundzustand elektrisch-Dipol-verboden sind.

Bei Tm^{2+} befindet sich der ${}^2\text{F}_{5/2}$ -Zustand bei einer Energie von etwa $9\,000\text{ cm}^{-1}$ (1,1 μm), ein Wert, der aus dem entsprechenden Yb^{3+} -Schema abgeschätzt werden kann. Die Anregung in den darüberliegenden 5d-Zustand führt entsprechend zu zwei Emissionsbanden mit einem energetischen Abstand von $9\,000\text{ cm}^{-1}$.

Yb^{2+} hat ein einfaches Niveau-Schema, bestehend aus dem ${}^1\text{S}_0$ -Grundzustand und angeregten 5d-Zuständen. Wie sich im Laufe der Untersuchung herausgestellt hat, sind die 6s-Zustände ebenfalls von Bedeutung. Anregung und Fluoreszenz sind von 4f-4f-Übergängen unbeeinflusst, so daß ausschließlich breitbandige Übergänge erwarten werden.

Sm^{2+} und Eu^{2+} sind bereits in vielen Kristallen untersucht worden und werden in dieser Arbeit in YAG und YAlO_3 behandelt, Eu und Tm außerdem in LiBaF_3 . Tm besitzt zudem die präparativ nachteilige Eigenschaft, in sehr geringer Dotierungskonzentration vorzuliegen, was die Zuordnung der Fluoreszenzbanden beeinträchtigt. Es erfolgt der Überblick über die Spektroskopie der Sm-, Eu- und Tm-dotierten Kristalle in den Abschnitten 4.1 bis 4.3.

Aufgrund guter präparativer und spektroskopischer Eigenschaften bildet die Spektroskopie Yb-dotierter Kristalle den Schwerpunkt dieser Arbeit. Die Elektronenkonfiguration des Ytterbiums in zweiter Oxidationsstufe führt zu voller und damit optisch inaktiver 4f-Schale. Die zu erwartenden Banden sind damit interkonfiguralen Übergängen zuzuordnen. Die Spektren dieser interkonfiguralen Übergänge werden in Abschnitt 4.4 vorgestellt. Die Interpretation der beobachteten Yb^{2+} -Emission sowie der intrinsischen Emission wird in den Abschnitten 4.5 und 4.6 dargelegt. In Abschnitt 4.7 werden die ESA-Spektren einiger Yb-dotierter Kristalle vorgestellt, die deutlich machen, warum die Laserversuche bislang erfolglos geblieben sind. Die Aufspaltung der Anregungsbanden werden an Hand von Energieniveauschemata in Abschnitt 4.8 diskutiert. Die spektroskopischen Daten der Yb-dotierten Kristalle sind in Abschnitt 4.9 zusammengefaßt.

4.1 Samarium

Die Absorptionsspektren Sm-dotierter Kristalle sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Auf die Angabe der Absorptionswirkungsquerschnitte wird in diesen Fällen verzichtet, weil das $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ -Verhältnis der Dotierungskonzentration nicht bestimmt werden konnte. Bei Sm,Zr:YAG sind breite Banden im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich zu beobachten, die den 4f-5d-Übergängen zugeordnet werden können. Bei Anregung in diese Banden ist aber im sichtbaren Spektralbereich keine Fluoreszenz zu beobachten.

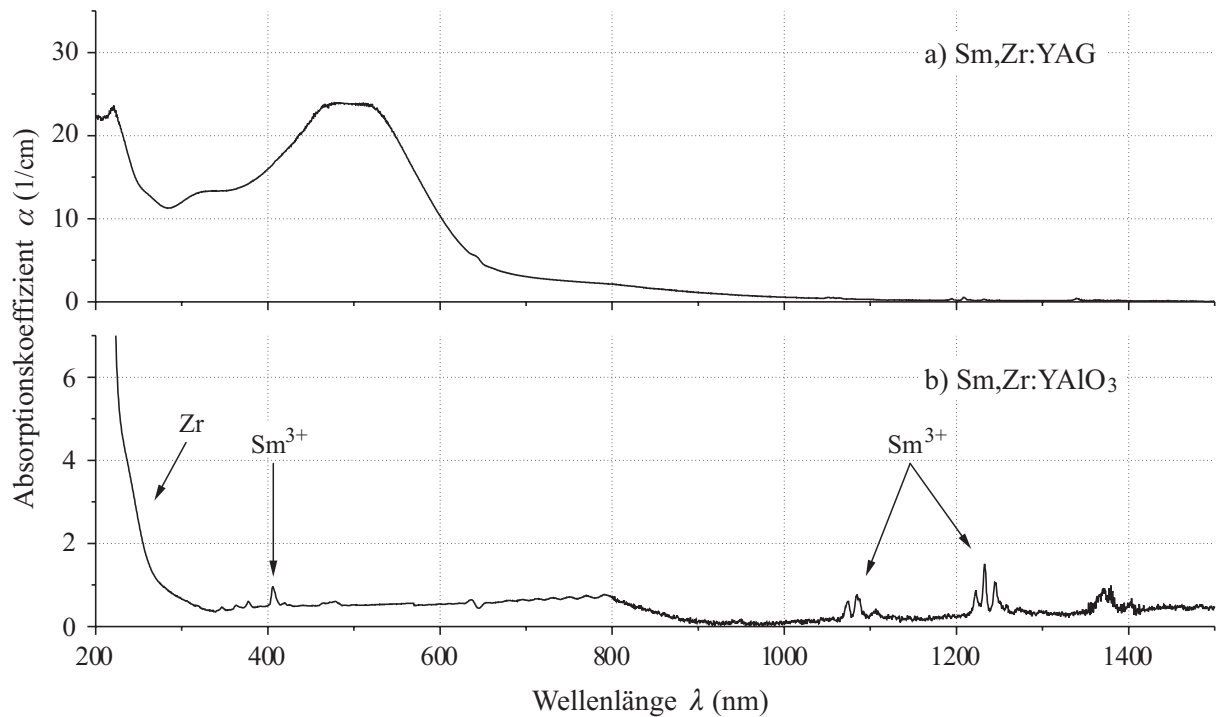


Abbildung 4.2: Absorption von Sm,Zr:YAG (a) und Sm,Zr:YAlO₃ (b) bei Raumtemperatur

Sm, Zr : YAlO₃

Der starke Anstieg der Absorption bei 200 nm läßt auf die Flanke einer Bande oder auf den Beginn des YAlO₃-Leitungsbandes schließen, das sich dem Meßbereich des Cary entzieht. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum eines Zr-dotierten YAlO₃ (Abbildung 4.3) bestätigt, daß dieser Anstieg nicht mit dem Samarium korreliert ist. Die schmalen Banden im Bereich um 400 nm, 1090 nm und 1230 nm sind auf 4f-4f-Übergänge des Sm³⁺ zurückzuführen. Nach Anregung bei 250 nm läßt sich die spektral breite Fluoreszenz bei 410 nm beobachten (Abbildung 4.4). Die schmalbandigen Absorptionen im Emissionsspektrum sind auf die Übergänge bei 400 nm zurückzuführen. Die Anregung in diese Banden führt zur schmalbandigen Fluoreszenz im langwelligen Bereich des Sm-Emission. Diese Banden können ebenfalls den 4f-4f-Übergängen des Sm³⁺ zugeschrieben werden. Damit stellt sich die Frage, ob sich die breitbandige Fluoreszenz auf das zweiwertige Samarium bezieht. Sofern Samarium zweiwertig in YAlO₃ vorliegt, wird die Fluoreszenz aus einem interkonfiguralen Übergang im Bereich von 600 nm erwartet (vgl. Abbildung 4.1). Befindet sich aber das 5d-Niveau energetisch über dem ⁵D₀-Zustand des Sm²⁺,

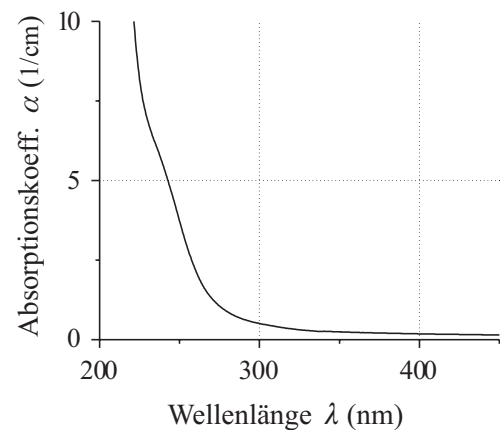


Abbildung 4.3: Absorption von Zr:YAlO₃ bei Raumtemperatur

4 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

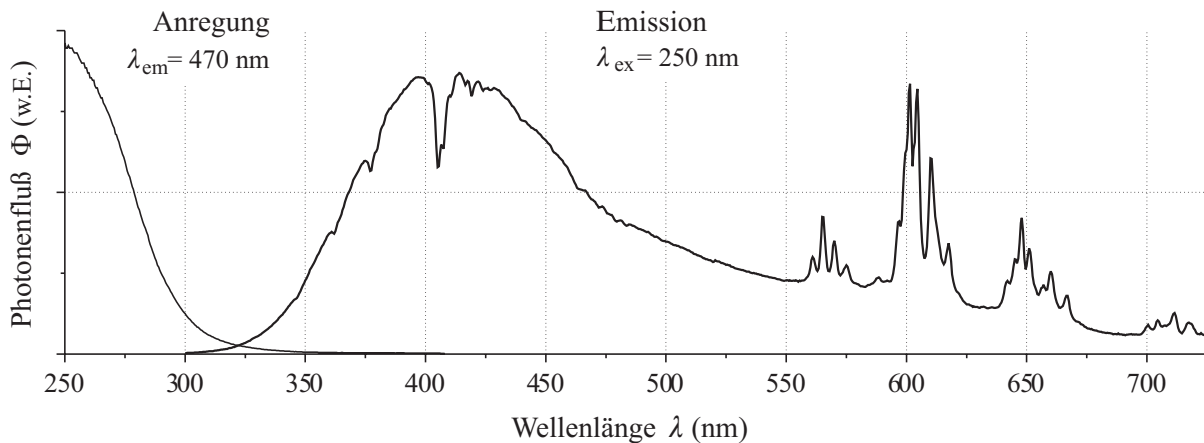


Abbildung 4.4: Anregung und Emission von Sm,Zr:YAlO₃ bei Raumtemperatur

sollte ab 600 nm die Absorptionen in die 5D_J -Niveaus und die entsprechenden Emissionen zu beobachten sein. Die schmalbandigen Emissionsbanden liegen zwar im erwarteten Spektralbereich, lassen sich aber nicht von den Sm^{3+} -Übergängen unterscheiden. Daher läßt sich nicht klären, ob die beobachteten Übergangsbanden dem Sm^{2+} zugeordnet werden können.

4.2 Europium

Die Absorptionsspektren der Eu-dotierten Kristalle (Abbildung 4.5) zeigen im gemessenen Bereich ausschließlich breite Banden mit hohen Wirkungsquerschnitten bis zu $13 \cdot 10^{18} \text{ cm}^2$ (Eu:LiBaF₃). Dank des geringen Reduktionspotentials von 0,35 V (vgl. Tabelle 2.1) liegt Europium überwiegend in zweiter Oxidationsstufe vor, so daß keine Eu^{3+} -Absorptionen zu erkennen sind. Am Beispiel dieser Kristalle läßt sich der Einfluß des Ligandenfeldes in Abhängigkeit der Anzahl koordinierender Liganden veranschaulichen. Der achtfach koordinierte Y-Platz in YAG führt zu einer größeren Aufspaltung, als der zwölffach koordinierte Y- bzw. Ba-Platz in YAlO₃ bzw. LiBaF₃, deren Absorptionsbanden trotz erheblicher Unterschiede in den Ionenradien (vgl. Tabelle 2.5) bei vergleichbaren Energiebereichen von etwa $25\,000 \text{ cm}^{-1}$ (YAlO₃) bis $28\,000 \text{ cm}^{-1}$ (LiBaF₃) beginnen.

Eu, Zr : YAG

Die Absorptionsbanden reichen bis in den nahen Infrarotbereich und unterdrücken strahlende Übergänge im sichtbaren Spektralbereich. Im Absorptionsminimum bei 470 nm ist eine schwache breitbandige Emission nachzuweisen, die mit 290 nm angeregt werden kann (Abbildung 4.6). Diese Anregungsbande ist jedoch nicht mit der beobachteten Absorption korreliert. Auf der langwelligen Seite sind schmale Eu^{3+} -Emission aus dem 5D_0 -Niveau in das 7F_J -Multipllett zu erkennen. Angesichts der hohen Ligandenfeldstärke von YAG ist eine Eu^{2+} -Emission im längerwelligen Bereich zu erwarten, so daß die beobachtete Emission nicht dem Eu zugeschrieben werden kann.

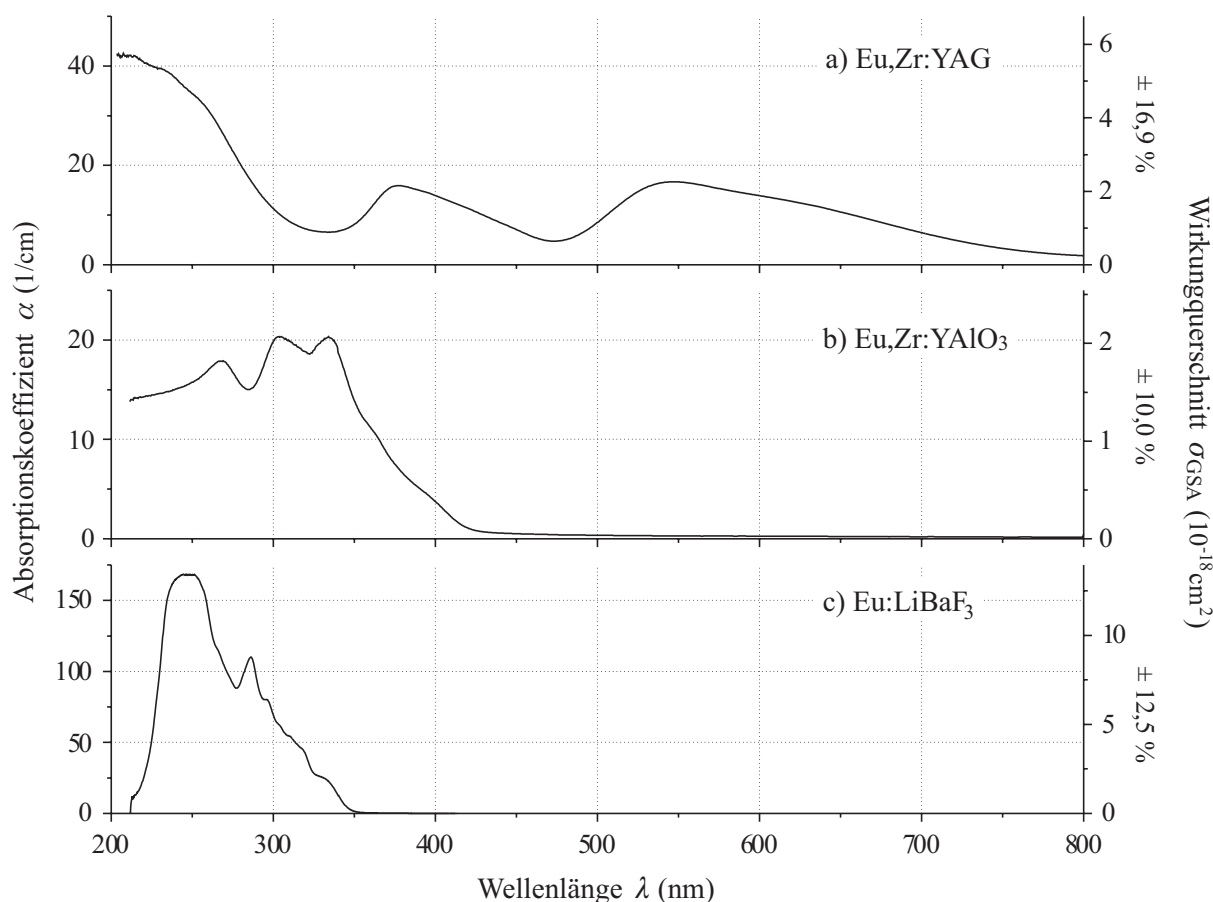


Abbildung 4.5: Absorption bei Raumtemperatur von Eu,Zr:YAG (a), Eu,Zr:YAlO₃ (b) und Eu:LiBaF₃ (c)

Eu, Zr : YAlO₃

Dieser Kristall hat eine breite Fluoreszenzbande bei 460 nm. Die in Abbildung 4.8 dargestellten temperaturabhängigen Messungen zeigen, daß der maximale Photonenfluß bei Raumtemperatur etwa 1% des Photonenflusses bei 10 K beträgt. Damit relaxiert das Niveau bei Raumtemperatur zum größten Teil nichtstrahlend. Dieses starke thermische Quenching wird durch die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer (Abbildung 4.7) gestützt, die mit der Intensitätsabnahme der Emission einhergeht. Die Lebensdauer liegt bei tiefen Temperaturen bis 150 K bei etwa 400 ns und fällt bei zunehmender Temperatur bis auf 2 ns ab. Bei tiefen Temperaturen ist die zunehmende spektrale Strukturierung des Anregungsspektrums zu beobachten, was darauf schließen läßt, daß mehrere Anregungsbanden existieren, die spektral überlappen.

Eu : LiBaF₃

Bei 410 nm befindet sich eine breitbandige 5d-4f-Fluoreszenz, bei 360 nm die schmalbandigen 4f-4f-Übergänge. Diese wurden von Meijerink als den magnetischen Dipolübergang ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ des Eu^{2+} identifiziert. Die Null-Phonon-Linie befindet sich bei 358,8 nm mit vibronischen Seitenbanden auf der langwelligen Seite [Mei93]. Auffällig ist das in

4 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

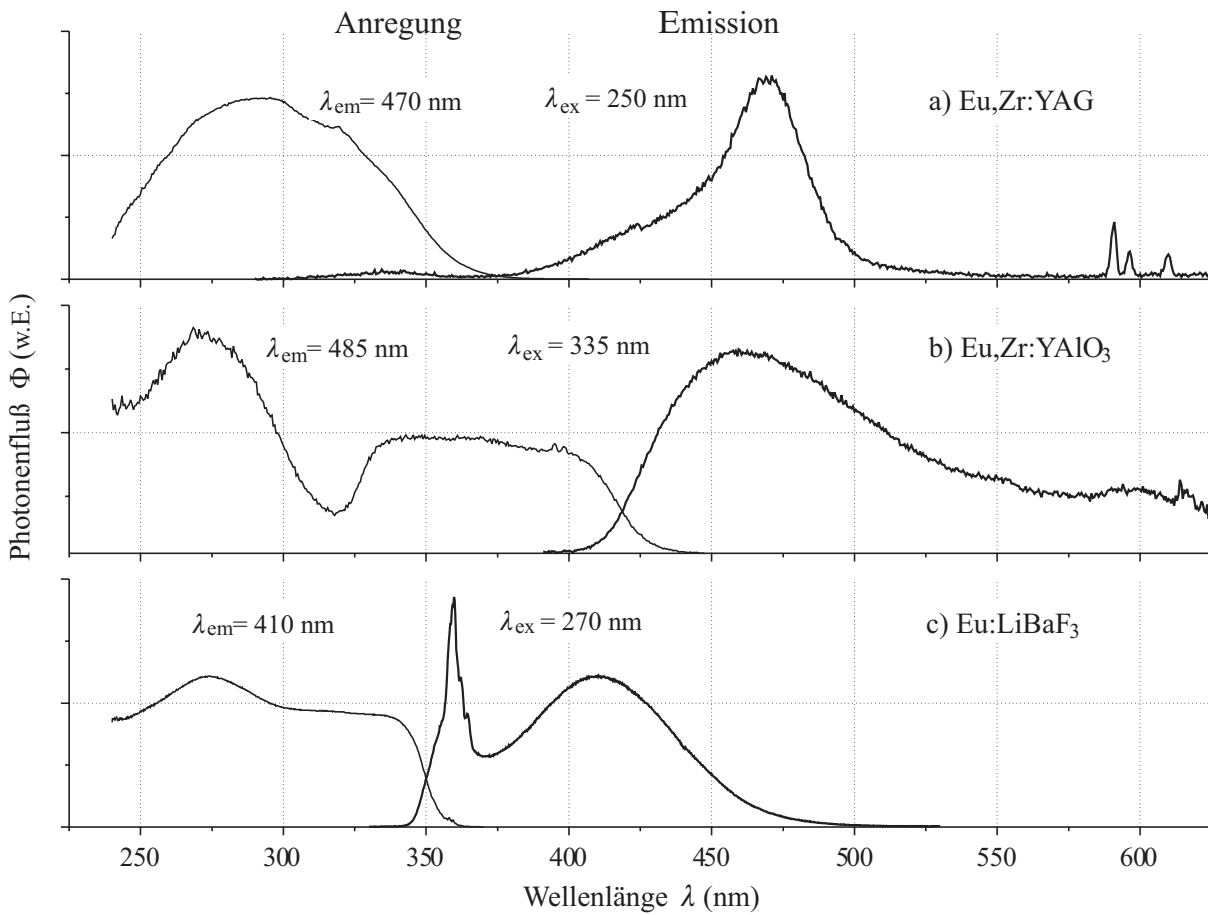


Abbildung 4.6: Anregung und Emission bei Raumtemperatur von Eu,Zr:YAG (a), Eu,Zr:YAlO₃ (b) und Eu:LiBaF₃ (c)

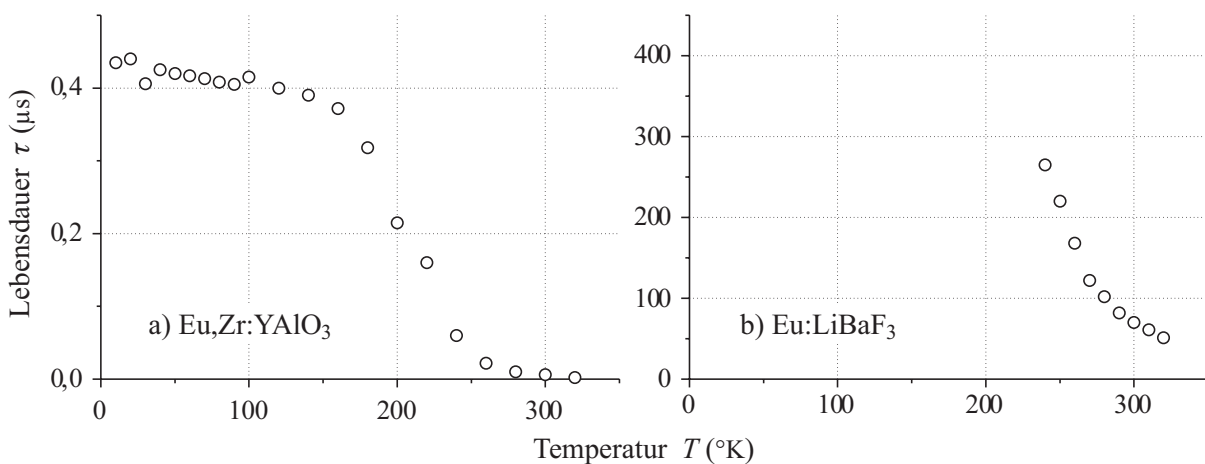


Abbildung 4.7: Lebensdauer der strahlenden Niveaus von Eu,Zr:YAlO₃ bei 460 nm (a) und von Eu:LiBaF₃ bei 410 nm (b). Anregung bei 355 nm.

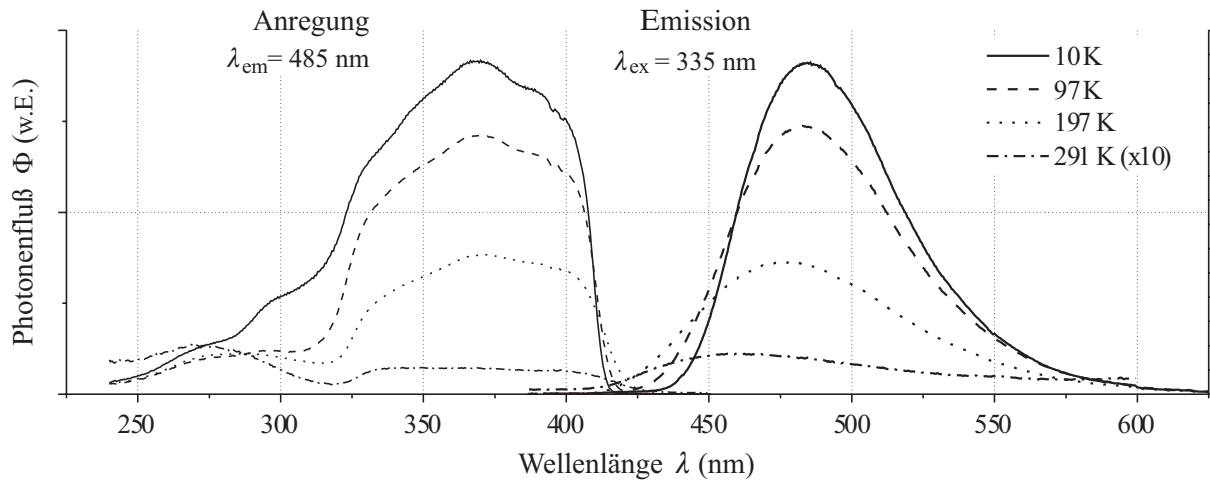


Abbildung 4.8: Anregung und Fluoreszenz von Eu,Zr:YAlO_3 in Abhängigkeit der Temperatur

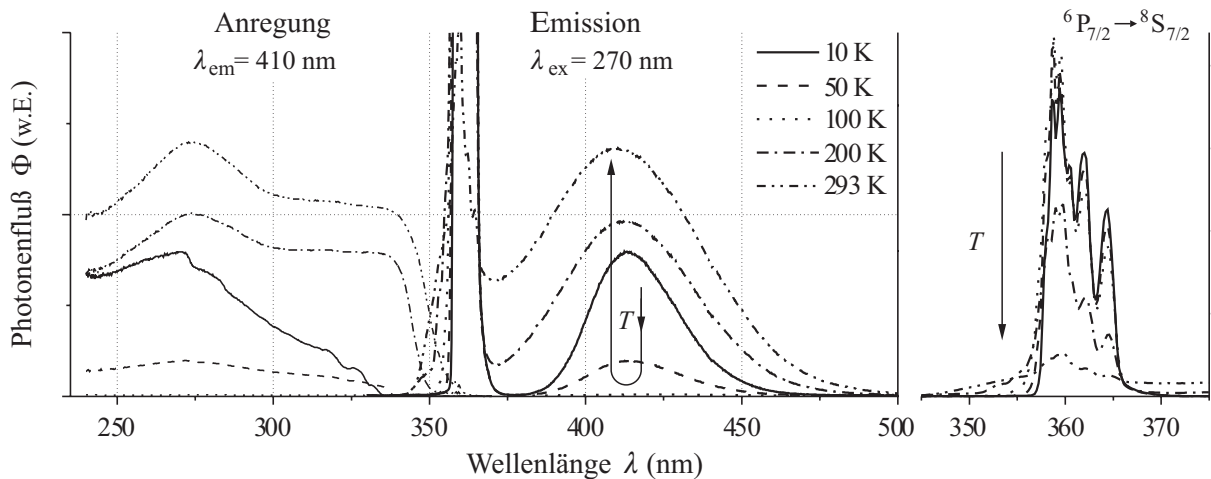


Abbildung 4.9: Anregung und Emission von Eu:LiBaF_3 in Abhängigkeit der Temperatur. Rechts: Emission aus dem ${}^6\text{P}_{7/2}$ -Niveau.

Abbildung 4.9 dargestellte Temperaturverhalten der Emissions- und der dazugehörigen Anregungsbanden. Ausgehend von 10 K kommt es bei steigender Temperatur bis 100 K zur Abnahme des Photonenflusses aus dem $4f^65d$ -Niveau, während die Emission aus dem ${}^6\text{P}_{7/2}$ konstant bleibt. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die $4f^65d$ -Emission wieder zu, während der Photonenfluß des $4f$ - $4f$ -Übergangs abnimmt. Anhand des Konfigurationskoordinaten-Modells (Abbildung 4.10) läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Emission verdeutlichen.

Das Konfigurationsparabel des ${}^6\text{P}_{7/2}$ -Niveaus liegt im energetischen Abstand ΔE_{fd} unterhalb der des $5d$ -Niveaus. Bei tiefen Temperaturen sind beide Niveaus thermisch voneinander entkoppelt. Die Anregung in den $5d$ -Zustand relaxiert nichtstrahlend innerhalb der $5d$ -Konfiguration. Da sich die Parabeln schneiden, gibt es zwei Zerfallskanäle, nämlich die Emission aus beiden Zuständen. Dabei ist die im Vergleich zur $4f$ -Emission geringe Rate der erlaubten $5d$ -Emission zu beobachten. Die nichtstrahlende Transfer-Rate W_{trans} vom

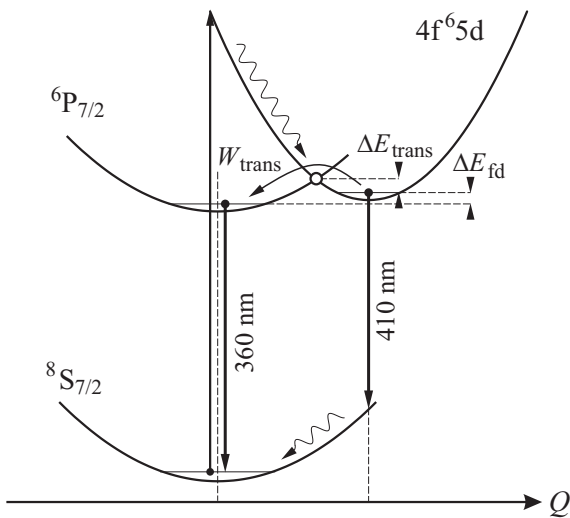


Abbildung 4.10: Konfigurationskoordinaten-Diagramm zur Darstellung der temperaturabhängigen Emission von Eu:LiBaF₃

5d-Niveau in das 4f-Niveau führt zur stärkeren Besetzung des 4f-Zustands. W_{trans} ist von der Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Energiebarriere ΔE_{trans} abhängig und zunächst gilt $kT < \Delta E_{\text{trans}}$. Mit steigender Temperatur wird ΔE_{trans} durch die Besetzung höherer Oszillatorzustände überwunden ($kT > \Delta E_{\text{trans}}$), so daß die Besetzung aus dem 5d-Zustand zugunsten der 4f-Emission entleert wird. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden die beiden Niveaus thermisch gekoppelt. In Abhängigkeit der Energiedifferenz zwischen 4f- und 5d-Zustand ΔE_{fd} wird das 5d-Niveau gemäß der Boltzmann-Verteilung besetzt. Die strahlende Zerfallsrate des 5d-Zustands nimmt wieder zu, steht aber weiterhin in Konkurrenz zur Transfer-Rate W_{trans} .

Der steigende Anteil des Photonenflusses aus den 5d-Niveau sowie die zunehmende Rate nichtstrahlender Prozesse verkürzen die Lebensdauer von 265 μs bei 240 K auf 51 μs bei Raumtemperatur (Abbildung 4.7). Die Messung der Lebensdauer bei tieferen Temperaturen war nicht möglich.

4.3 Thulium

Die Absorptionsspektren der Tm-dotierten Kristalle (Abbildung 4.11) zeigen jeweils bei etwa 200 nm die Flanke eines breitbandigen Überganges. Der hohe Anteil an dreiwertigem Thulium in YAG und YAlO₃ führt zu schmalbandigen Absorptionen durch Übergänge in die 4f-Niveaus des Tm³⁺, als da sind ¹D₂ (360 nm), ¹G₄ (464 nm), ³F₂ bzw. ³F₃ (685 nm), ³F₄ (785 nm) und ³H₅ (1170 nm). Bei LiBaF₃ hingegen sind erwartungsgemäß keine schmalbandigen Übergänge zu beobachten, da der zweiwertige Ba-Platz den Einbau dreiwertigen Thuliums verhindert. Auch die Flanke des breitbandigen Überganges bei 200 nm kann nicht der Dotierung zugeordnet werden. Die Vergleichsmessung eines undotierten Kristalls (Abbildung 4.11 d) zeigt ebenfalls den Anstieg der Absorption bei 200 nm. Zudem liegt die Dotierungskonzentration unterhalb der Nachweisempfindlichkeit der Mikrosonde (vgl. Tabelle 2.6). Da das Tm²⁺/Tm³⁺-Verhältnis der Dotierungskonzentration nicht bestimmt werden kann bzw. bei LiBaF₃ die Tm-Konzentration nicht nachgewiesen werden kann, wurden die Absorptionswirkungsquerschnitte nicht angegeben. Die Anregungs- und Emissionsspektren in den Abbildungen 4.12 bis 4.14 dokumentieren die optische Aktivität dieser Materialien, die aber nicht die erwartete Tm²⁺-Signifikanz aufweisen.

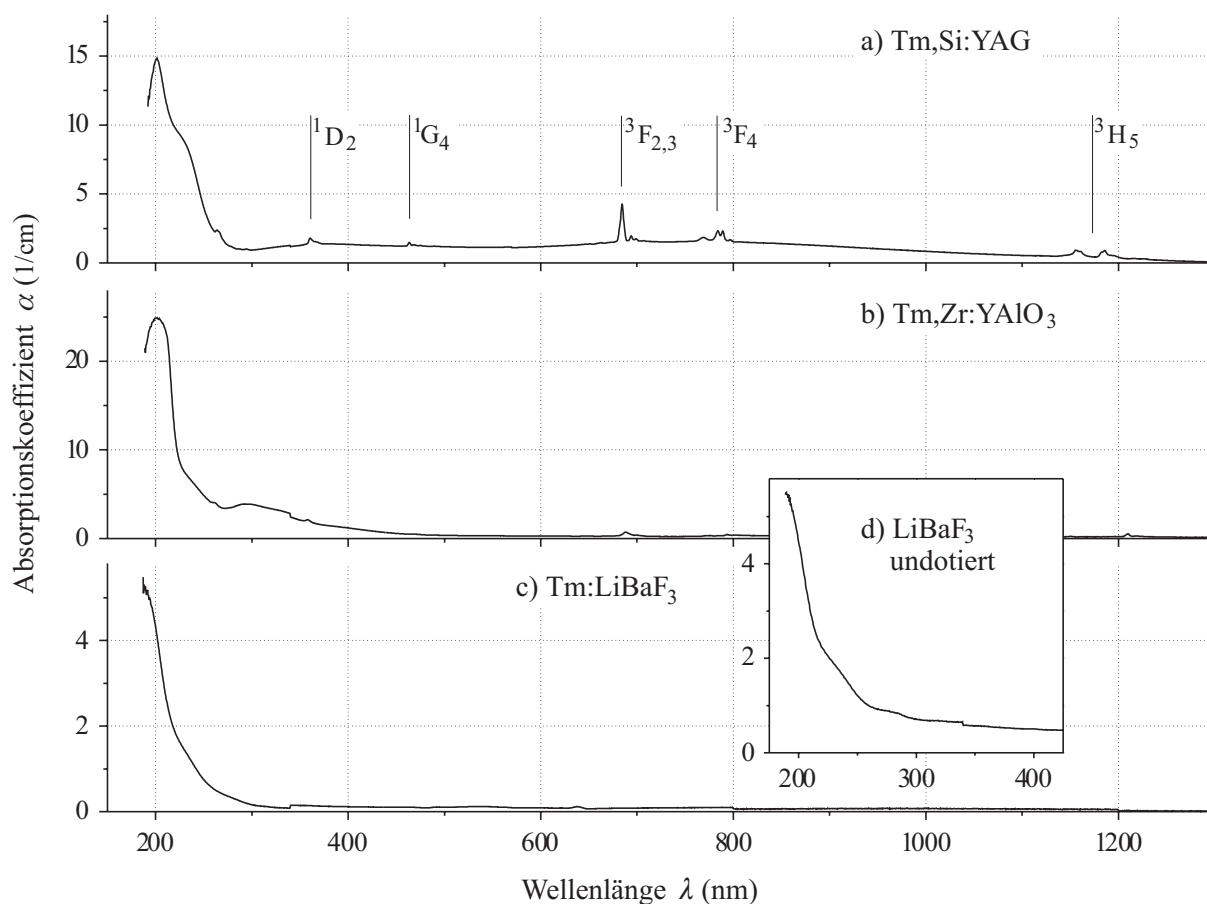


Abbildung 4.11: Absorption bei Raumtemperatur von Tm,Si:YAG (a), Tm,Zr:YAlO₃ (b), Tm:LiBaF₃ (c) und undotiertem LiBaF₃ (d). Markiert sind Übergänge aus dem Grundzustand in 4f-Niveaus des Tm³⁺.

Tm, Si : YAG

Die breitbandige Emission hat ihr Maximum bei 352 nm. Dieser sind schmalbandige Emissionen aus dem ¹D₂-Niveau (365 nm) und dem ¹G₄-Niveau (450-500 nm) des dreiwertigen Thuliums in den ³H₆-Grundzustand überlagert. Eine zweite Emissionsbande, die für das zweiwertige Thulium im energetischen Abstand von etwa 9 000 cm⁻¹ erwartet wird, ist nicht zu beobachten.

Tm, Zr : YAlO₃

Die 4f-4f-Übergänge des Tm³⁺ sind bei Tm,Zr:YAlO₃ ebenfalls zu erkennen. Im Anregungsspektrum verursacht das ¹D₂-Niveau eine Absorptionskerbe, während die breitbandige Emission bei 497 nm mit der Emission aus dem ¹G₄-Niveau überlagert ist. Mit abnehmender Temperatur läßt sich die Zunahme der zweiten breitbandigen Emission bei 587 nm beobachten (Abbildung 4.13). Der energetische Abstand zwischen den breitbandigen Emissionen beträgt etwa 3 200 cm⁻¹. Dieser Wert steht aber in Kontrast zu den 9 000 cm⁻¹, die bei einer Emission in den ²F_{5/2}- und ²F_{7/2}-Zustand erwartet werden (vgl. Abbildung 4.1).

4 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

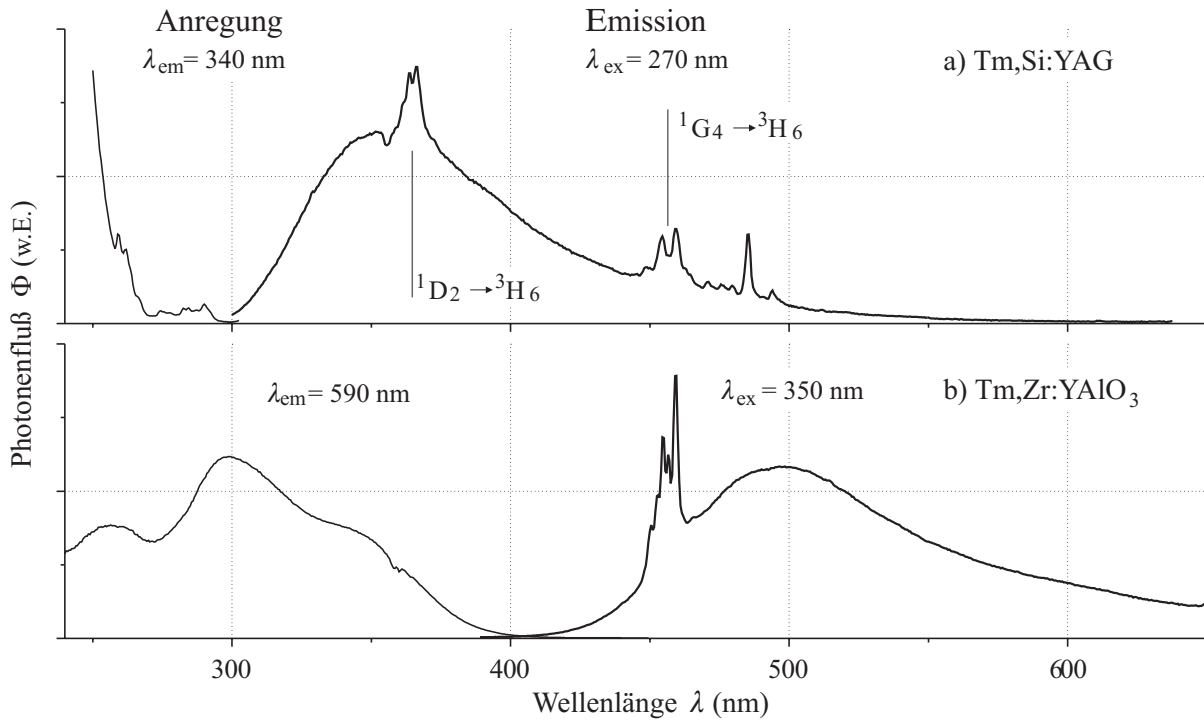


Abbildung 4.12: Anregung und Fluoreszenz bei Raumtemperatur von Tm, Si:YAG (a) und Tm, Zr:YAlO₃ (b)

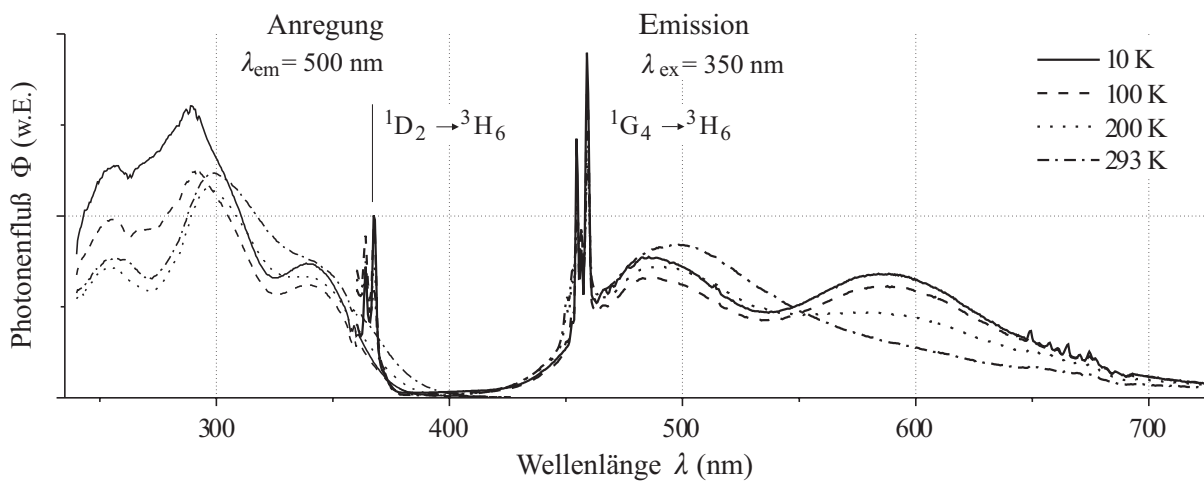


Abbildung 4.13: Anregung und Fluoreszenz von Tm, Zr:YAlO₃ in Abhängigkeit der Temperatur. Die bezeichneten schmalbandigen Emissionen gehören zu 4f-Übergängen des dreiwertigen Thuliums.

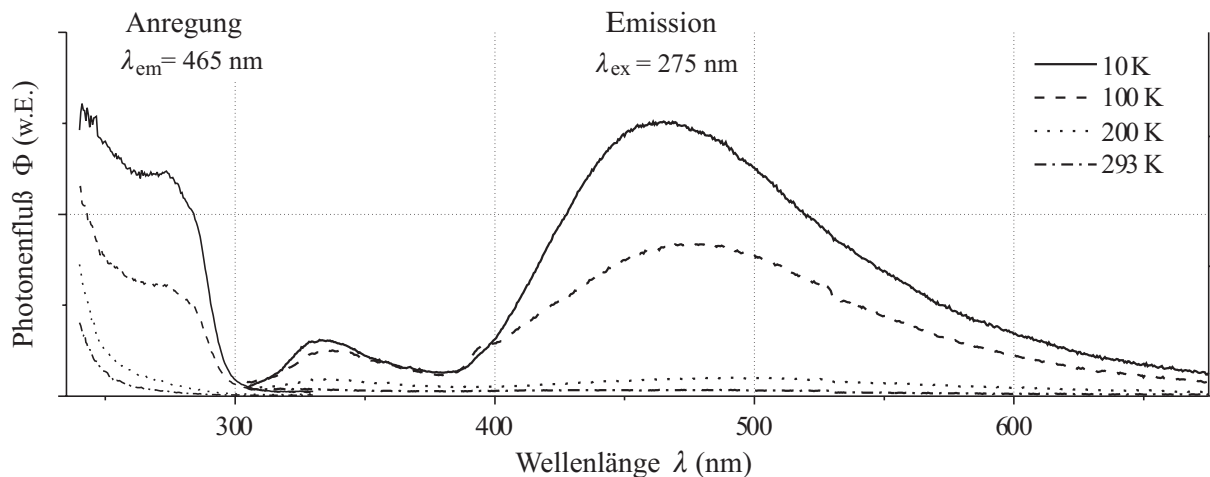


Abbildung 4.14: Anregung und Fluoreszenz von Tm:LiBaF₃ in Abhängigkeit der Temperatur

Tm : LiBaF₃

Tm:LiBaF₃ zeigt erst bei niedrigen Temperaturen eine breitbandige Fluoreszenz mit einem Hauptmaximum bei 465 nm und einer schwächeren Emission bei 333 nm (Abbildung 4.14). Beide Banden können mit 270 nm angeregt werden. Der in Abschnitt 4.4.3 vorgestellte Yb:LiBaF₃ zeigt eine vergleichbare Emission nach Anregung mit 270 nm. Daher scheint die beobachtete Lumineszenz unabhängig von der Dotierung zu sein. Mögliche Ursache ist die Bildung excitonischer Niveaus.

Die Tm-dotierten Kristalle zeigen keine Lumineszenz, die dem zweiwertigen Thulium zugeordnet werden können. Das legt den Schluß nahe, daß Thulium nicht zweiwertig in den Wirtskristallen vorliegt. Das hohe Reduktionspotential verhindert bei YAG und YAlO₃ die notwendige Reduzierung des Tm³⁺. Liegt, wie bei LiBaF₃, ein zweiwertiger Kationplatz vor, wird das Thulium offensichtlich nicht in den Kristall eingebaut.

4.4 Ytterbium

Für die Messung der Anregungsspektren der Yb-dotierten Kristalle wurden die am *Fluorolog* gemessenen Spektren durch die Anregungsmessungen am *SUPERLUMI*-Meßplatz ergänzt. Mit der kleinstmöglichen Wellenlänge von 58 nm ($170\,000\text{ cm}^{-1}$ bzw. 21 eV) werden Energien erreicht, die etwa dem Doppelten der Energielücke E_g der untersuchten Kristalle entsprechen (vgl. Tabelle 2.4). Die spektroskopischen Resultate enthalten daher Informationen des lokalen, optisch aktiven Ions und seiner Wechselwirkung mit dem Energieband des Wirtskristalls. Es zeigt sich, daß mit zunehmender Anregungsenergie intrinsische Emissionen des Wirtskristalls zu der Fluoreszenz des Ytterbiums beitragen.

4.4.1 6-fach koordinierter Kationplatz: LiCAF, LiSAF, MgF₂

Der Ca- und Sr-Platz in LiCAF und LiSAF besitzen C_{3i}-Symmetrie, der Mg-Platz in MgF₂ D_{3i}-Symmetrie. Die Symmetrieverwandtschaft zwischen LiCAF und LiSAF führt zu gleicher Aufspaltung der Energieniveaus durch das Ligandenfeld, was zu vergleichbarer Abfolge der Übergangsbanden in den Absorptionsspektren führt, die in Abbildung 4.15 dargestellt sind. Alle Kristalle sind uniaxial, was zu der leichten Polarisationsabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten führt. Die Absorptionsbanden korrelieren gut mit den Anregungsspektren, die zusammen mit der dazugehörigen Fluoreszenz in Abbildung 4.16 gezeigt werden.

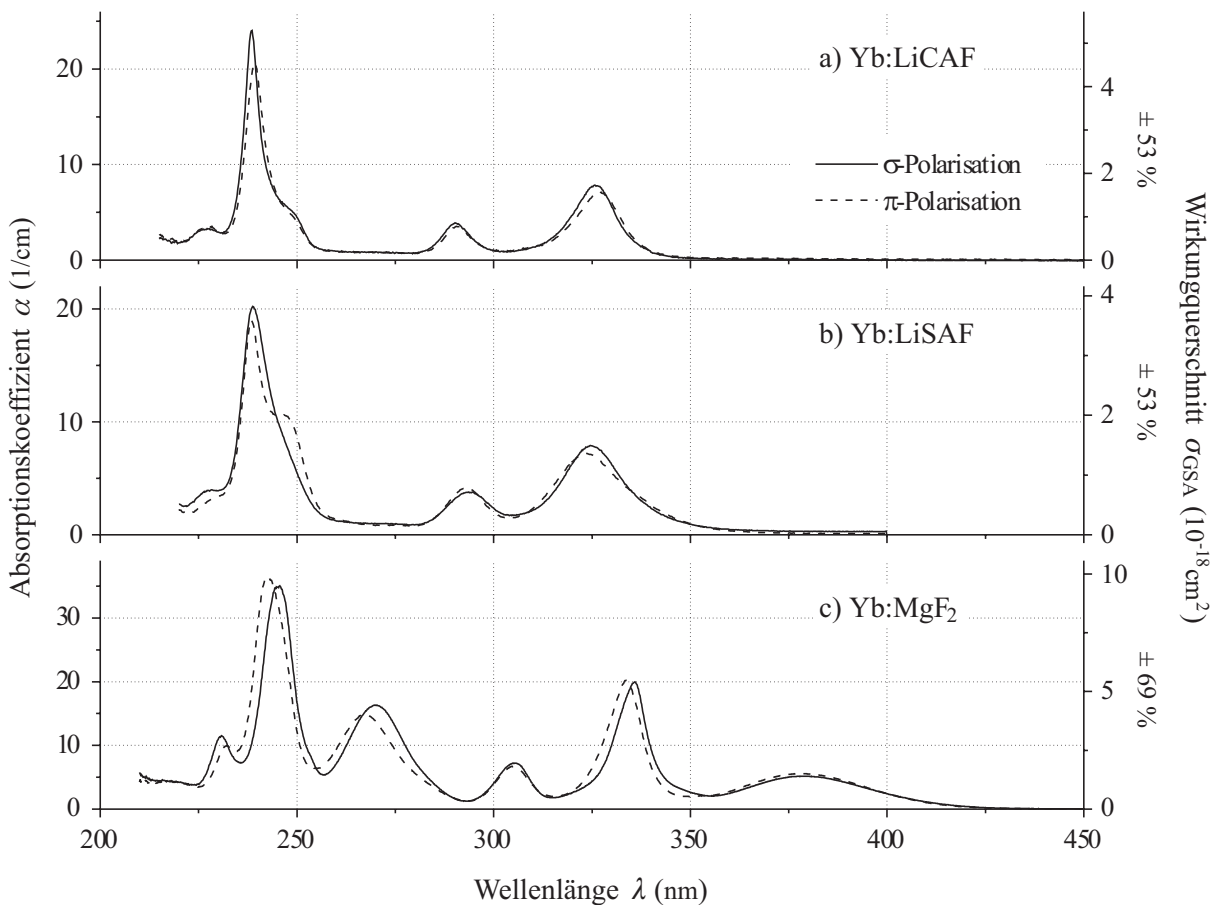


Abbildung 4.15: Absorption bei Raumtemperatur von Yb(1%):LiCAF (a), Yb(1%):LiSAF (b) und Yb(5%):MgF₂ (c) in Abhängigkeit der Polarisation des eingestrahlt Lichts

Yb : LiCAF und Yb : LiSAF

Das stärkste Absorptionsmaximum liegt bei 239 nm mit einer Schulter bei 248 nm. Weitere Absorptionsbanden liegen bei 227 nm, 290 nm und 324 nm. Die Anregung in diese und zwei weitere Banden bei 168 nm und 200 nm führt bei LiCAF zur Emission mit maximaler Intensität bei 392 nm und spektraler Breite von 3257 cm⁻¹. Die Yb:LiSAF-Emission liegt

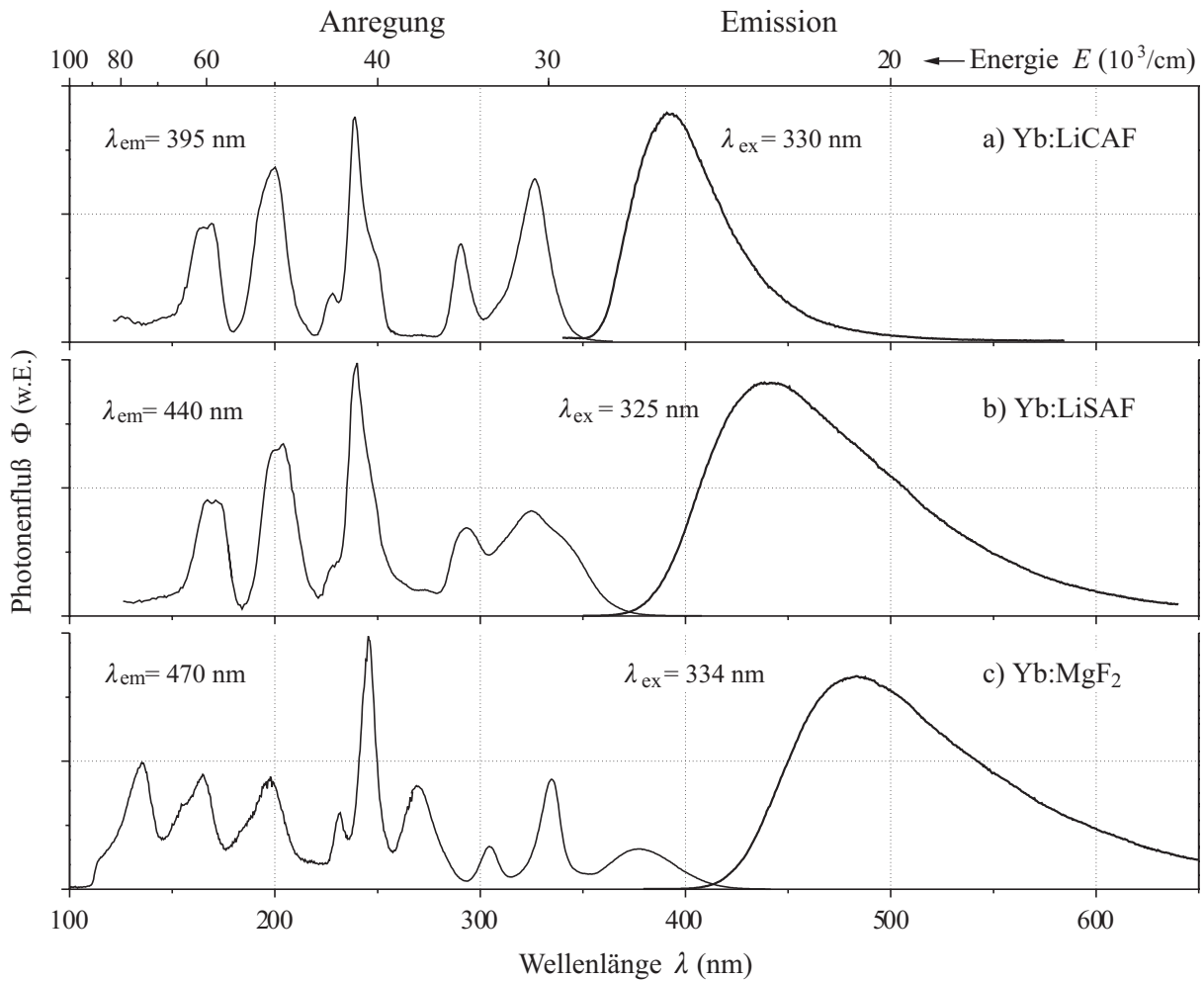


Abbildung 4.16: Anregung und Fluoreszenz bei Raumtemperatur von Yb(1%):LiCAF (a), Yb(1%):LiSAF (b) und Yb(1%):MgF₂ (c)

bei 440 nm mit einer spektralen Breite von 5198 cm^{-1} . Die Lebensdauern dieser strahlenden Niveaus betragen bei Raumtemperatur $5,4 \mu\text{s}$ für LiCAF und $9,9 \mu\text{s}$ für LiSAF. Die Emission ist bei Raumtemperatur durch starkes thermisches Quenching geprägt, wie die temperaturabhängigen Anregungs- und Emissionsmessungen in Abbildung 4.17 und 4.18 zeigen. Der integrale Photonfluß der Emission bei energetischer Auftragung nimmt bei Raumtemperatur bei Yb:LiCAF auf 3 % und bei Yb:LiSAF auf 17 %, des Wertes bei 10 K ab. Zur Abschätzung der Quanteneffizienz η werden diese Werte als obere Grenze angenommen. Die Emissionswirkungsquerschnitte nach McCumber (Gleichung 3.19) betragen somit maximal $1,7 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ (LiCAF) und $3,8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ (LiSAF). Diese Werte liegen um drei Größenordnungen niedriger als die der Absorptionswirkungsquerschnitte. Darüberhinaus ist bei steigender Temperatur die Verschiebung des Emissionspeaks zu längeren Wellenlängen zu beobachten, die mit der zunehmenden Asymmetrie der spektralen Verteilung einhergeht. Das ist Grund zu der Annahme, daß bei hohen Temperaturen die Emission aus mehreren Niveaus erfolgt, die thermisch miteinander gekoppelt sind. Die Wirkungsquerschnitte deuten darauf hin, daß die Anregungsübergänge erlaubt, hingegen die Emissionsübergänge verboten sind.

4 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

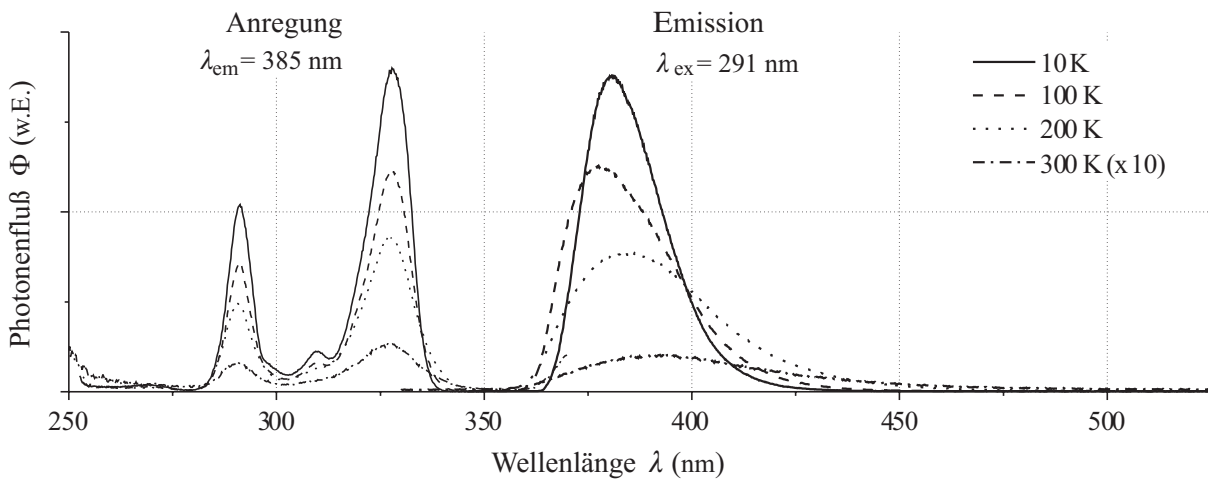


Abbildung 4.17: Anregung und Fluoreszenz von Yb(1%):LiCAF in Abhängigkeit der Temperatur

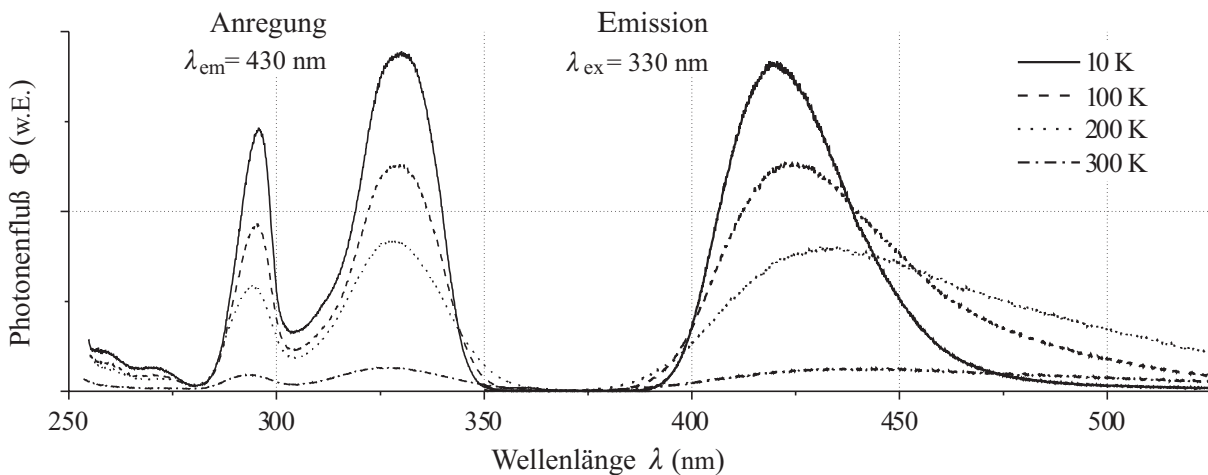


Abbildung 4.18: Anregung und Fluoreszenz von Yb(1%):LiSAF in Abhängigkeit der Temperatur

Yb : MgF₂

Die breitbandigen Absorptionen lassen sich im Hinblick auf die noch zu leistende Interpretation in zwei Dreiergruppen einteilen: Gruppe I mit den Maxima bei 231 nm, 245 nm und 269 nm und Gruppe II bestehend aus den Übergängen bei 305 nm, 335 nm und 380 nm. Diese Banden finden sich ebenfalls in den Anregungsspektren wieder und werden durch drei weitere Banden bei 135 nm, 165 nm und 197 nm ergänzt. Die dazugehörige Emission ist bei 484 nm und besitzt eine spektrale Breite von 4509 cm^{-1} .

Die temperaturabhängigen Emissions- und Anregungsspektren sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Der integrale Photonfluss der Emission bei Raumtemperatur beträgt 78 % des Wertes bei 10 K, so daß nur schwaches thermisches Quenching vorliegt. Mit zunehmender Temperatur läßt sich die spektrale Verbreiterung der Emission von 2140 cm^{-1} bei 10 K auf 4509 cm^{-1} bei 300 K beobachten. Betrachtet man das Emissionsspektrum

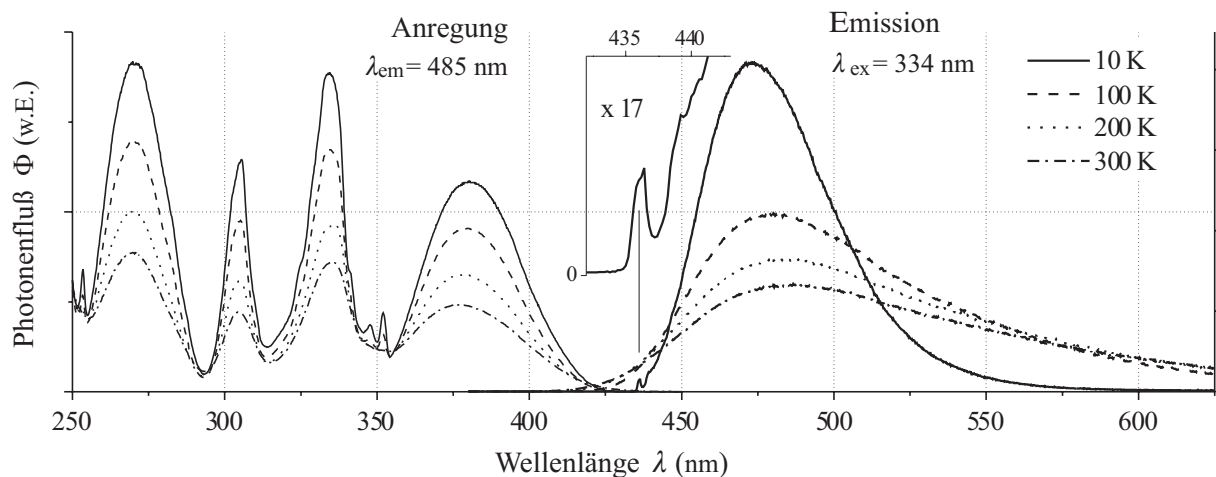


Abbildung 4.19: Anregung und Fluoreszenz von Yb(5%):MgF₂ in Abhängigkeit der Temperatur. Die schmalbandige Emission bei 436,2 nm ist vergrößert dargestellt.

bei 10 K, ist bei 436,2 nm eine spektral schmale Bande zu erkennen, gefolgt von einer Schulter bei 439,2 nm. Diese Linie konnte aber bislang nicht zugeordnet werden. Handelt es sich um die Null-Phonon-Linie der beobachteten Emission, so fehlt die dazu passende Null-Phonon-Linie auf der Anregungsseite.

Eine Hypothese, die von Lizzo diskutiert wird, besteht in der Vermutung eines energetisch höheren Niveaus, das thermisch mit dem strahlenden Niveau gekoppelt ist [Liz95a]. Diese Idee von mehreren thermisch miteinander gekoppelten Niveaus wird grundsätzlich durch die Betrachtung der Lebensdauer gestützt. Bei Raumtemperatur beträgt diese 51 μ s und nimmt mit abnehmender Temperatur auf 6,0 ms bei 14 K zu. Diese Werte werden durch Messungen von Lizzo ergänzt, der die Lebensdauer bei 1,5 K auf den Wert von 23 ms bestimmte [Liz95a]. Damit nimmt die Lebensdauer über drei Größenordnungen zu, ein Effekt, der mit nichtstrahlenden Prozessen nicht zu erklären ist. Diese würden sich in gleichem Ausmaß in der Abnahme der gemessenen Emission auswirken, was in diesem Fall nicht festzustellen ist. Angesichts der langen Lebensdauern der strahlenden Niveaus liegt die Vermutung nahe, daß es sich um verbotene Übergänge handelt. Auch der Emissionswirkungsquerschnitt von $4,9 \cdot 10^{-21}$ cm² liegt im Vergleich zum Absorptionswirkungsquerschnitt um etwa drei Größenordnungen niedriger. Die Fluoreszenz von Yb:MgF₂ wird in Abschnitt 4.5 eingehend diskutiert.

4.4.2 8-fach koordinierter Kationplatz: YAG, YLF, CaF₂

Die Absorptionsspektren von Yb-dotierten YAG, YLF und CaF₂ sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Bei Yb,Si:YAG sind im gemessenen Spektralbereich drei breite Übergangsbänder bei 270 nm, 390 nm und 660 nm zu erkennen. Leider führt die Anregung in diese Zustände zu keiner Fluoreszenzerscheinungen im sichtbaren Spektralbereich, so daß dieser Kristall nicht weiter untersucht wurde.

4 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

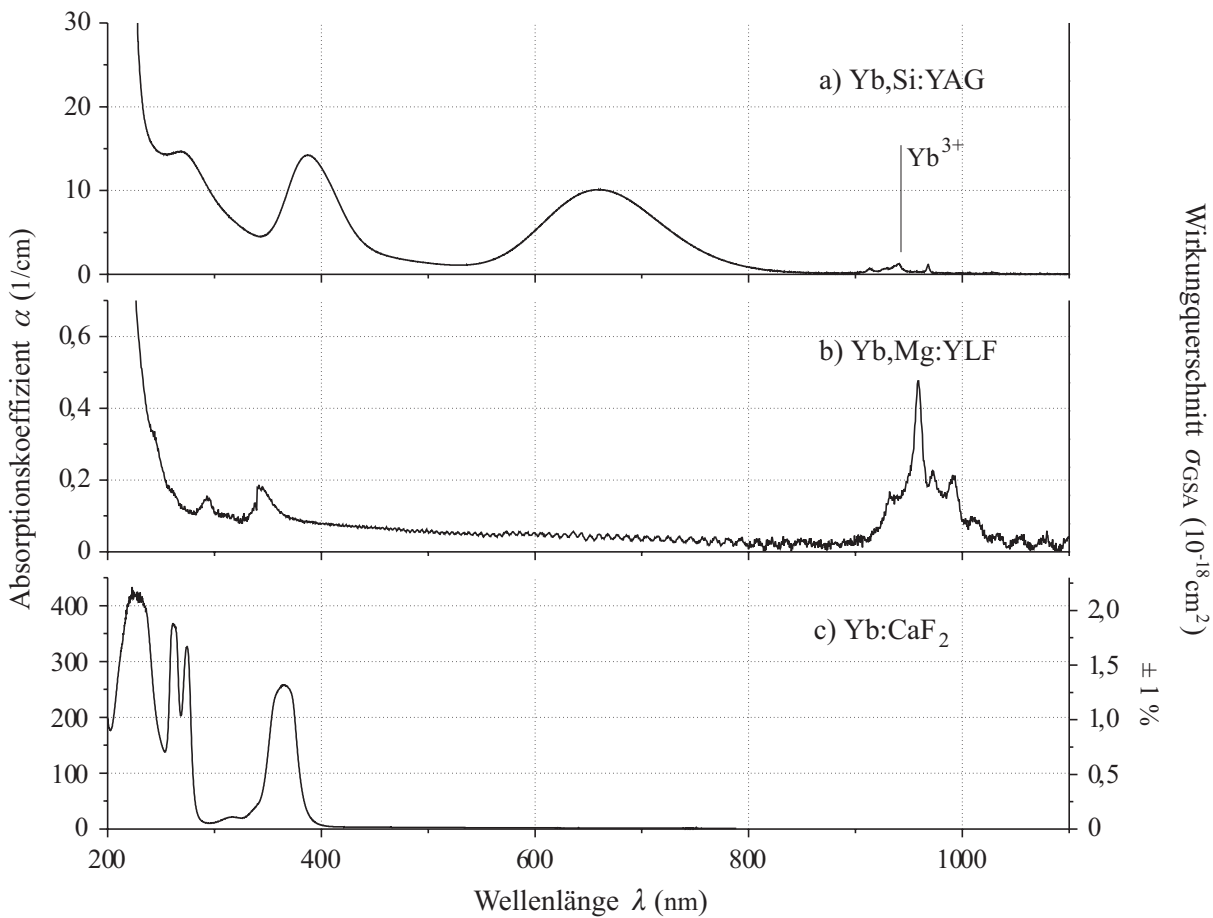


Abbildung 4.20: Absorption bei Raumtemperatur von Yb(1%),Si(1%):YAG (a), Yb(0,5%),Mg(0,5%):YLF (b) und Yb(1%):CaF₂ (c)

Yb, Mg : YLF

Yb,Mg:YLF besitzt zwei Banden bei 293 nm und 345 nm. Die vergleichsweise starken Absorptionen bei 959 nm sind Übergänge in die $^2F_{5/2}$ -Zustände des Yb^{3+} . Das Vorhandensein dieser Banden weist auf den geringen Anteil an Yb^{2+} hin. Die erwähnenswerte breitbandige Fluoreszenz bei 435 nm läßt sich durch Anregung im Spektralbereich von 150 nm bis 220 nm erreichen (Abbildung 4.21). Dabei ist eine Korrelation der Anregungsbanden mit denen der Absorption nicht zu erkennen. Der Photonenfluß der Emission nimmt mit steigender Temperatur zu. Es ist aber nicht auszuschließen, daß dieser ungewöhnliche Effekt meßtechnische Ursachen haben kann. Deshalb wurden die Spektren auf gleiche Höhe normiert. Dennoch bleibt festzuhalten, daß die spektrale Verteilung von Anregung und Emission von der Temperatur unabhängig ist.

Yb : CaF₂

Bei Yb:CaF₂ befinden sich breite Absorptionsbanden bei 227 nm, 262 nm, 274 nm und 365 nm. Die hohen Absorptionskoeffizienten von bis zu 400 cm^{-1} sind auf die hohe Yb-Konzentration zurückzuführen. Die Wirkungsquerschnitte sind in der Größenordnung 10^{-18} cm^2 und liegen damit in der für interkonfigurale Übergänge erwarteten Größenord-

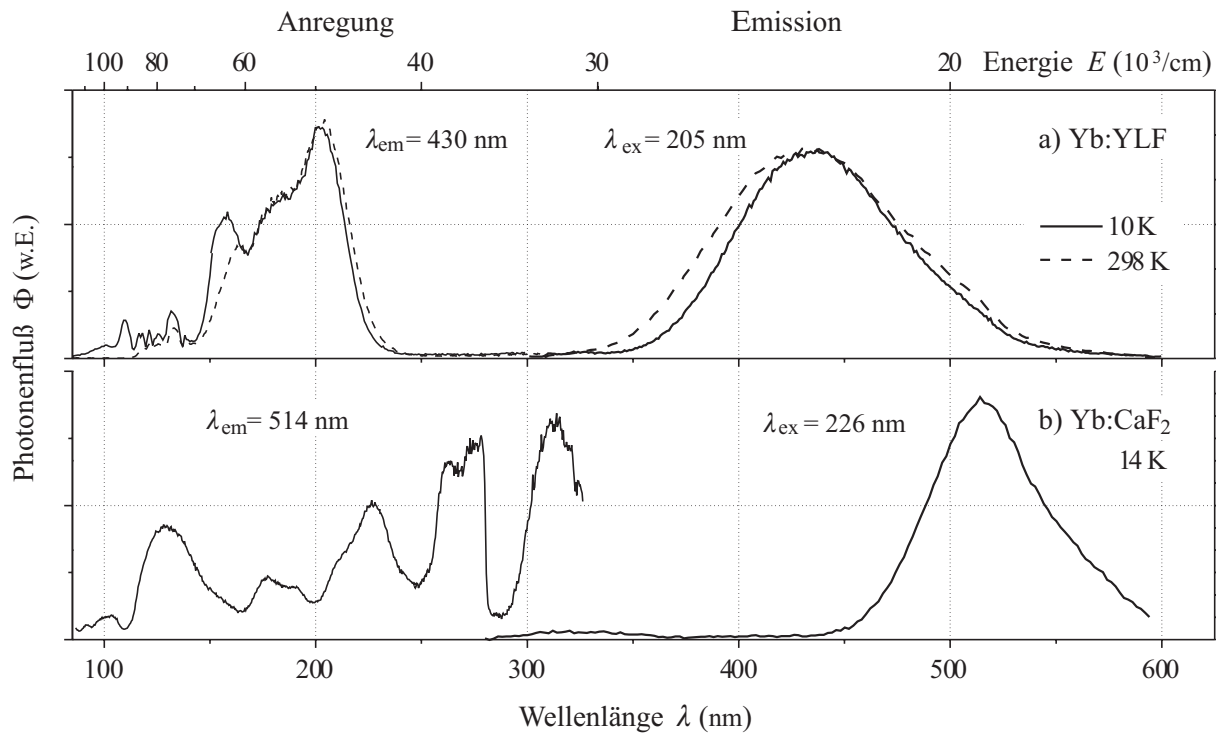


Abbildung 4.21: Anregung und Fluoreszenz in Abhängigkeit der Temperatur von Yb(0,5%),Mg(0,5%):YLF (a) und bei Raumtemperatur Yb(1%):CaF₂ (b)

nung. Jedoch ist bei Raumtemperatur keine Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich nachzuweisen. Die breitbandige Fluoreszenz bei 514 nm ist erst bei tiefen Temperaturen zu detektieren. Die dazugehörigen Anregungsbanden liegen im Bereich von 115 nm bis 325 nm.

Es ist keine Systematik in der Abfolge der Anregungsbanden zwischen den beiden lumineszierenden Kristallen Yb,Mg:YLF und Yb:CaF₂ zu erkennen, so daß keine weiterführende Interpretation vorgenommen wird.

4.4.3 12-fach koordinierter Kationplatz: YAlO₃, LiBaF₃, KMgF₃

Die Spektren der Grundzustandsabsorption sind in Abbildung 4.22 dargestellt, die Anregungs- und Emissionsspektren bei Raumtemperatur in Abbildung 4.23. Im folgenden werden die untersuchten Systeme vorgestellt.

Yb, Zr : YAlO₃

Im dargestellten Spektralbereich sind drei breite Absorptionsbanden bei 267 nm, 322 nm und 378 nm zu erkennen. Allerdings sind diese Banden nicht mit den Übergängen der gemessenen Anregungsbanden korreliert, die zu der spektral breiten Emission von 470 nm bis 650 nm führt. Vielmehr fallen die Absorptionsmaxima mit den Anregungsminima zusammen (Abbildung 4.24). Das legt den Schluß nahe, daß Absorption und Anregung unter-

4 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

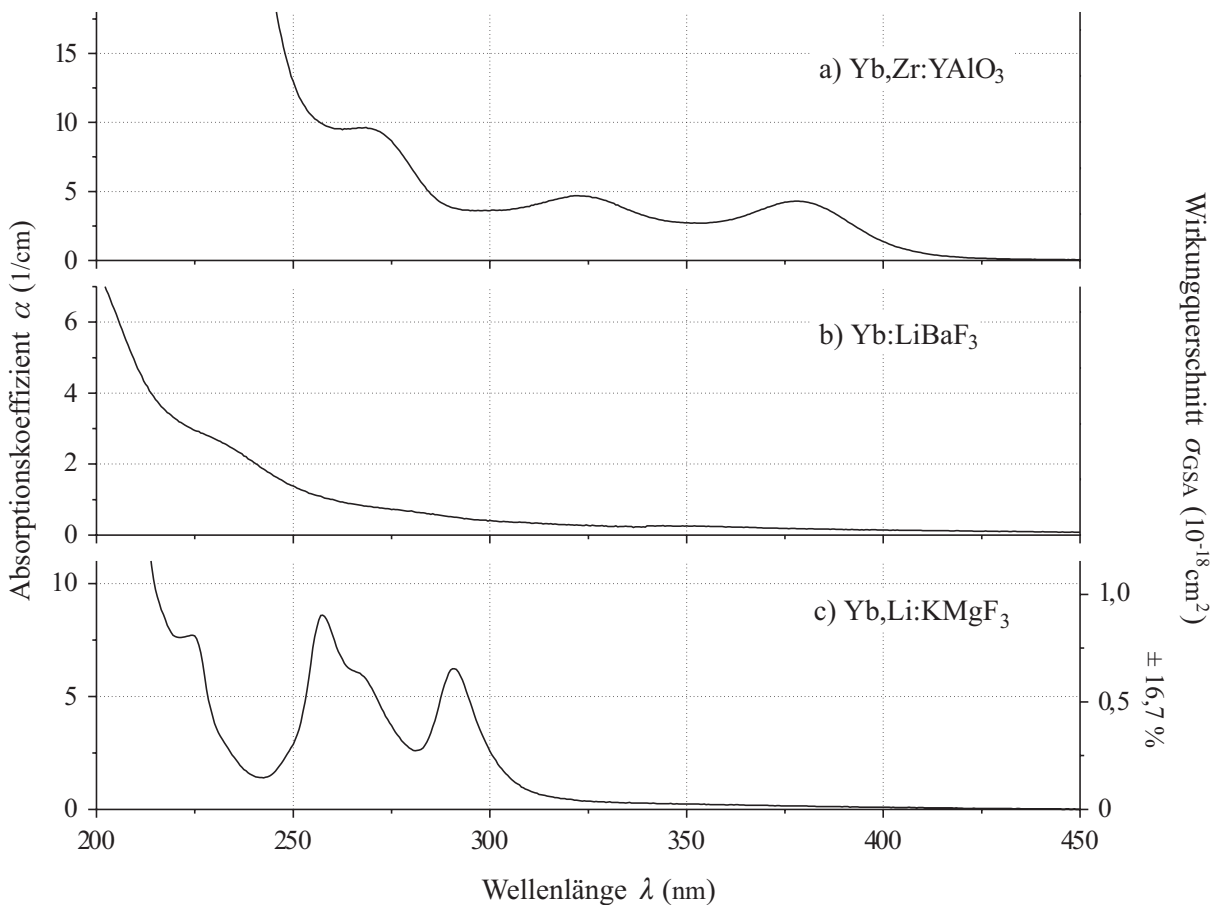


Abbildung 4.22: Absorption bei Raumtemperatur von Yb(0,5%),Zr(0,5%):YAlO₃ (a), Yb(4,3%):LiBaF₃ (b) und Yb(5%),Li(5%):KMgF₃ (c)

schiedlichen Zentren zugeordnet werden können. Die Kodotierung Zirkon kann als nicht-strahlendes Zentrum ausgeschlossen werden. Das Absorptionsspektrum des ausschließlich Zr-dotierten YAlO₃ (Abbildung 4.3) zeigt keine vergleichbaren Absorptionsbanden.

Die Spektren bei tiefen Temperaturen machen deutlich, daß sich die Emission aus mindestens drei Banden zusammensetzt, die unterschiedlichen Zentren zugeordnet werden können (Abbildung 4.25). Das in Abbildung 4.26 dargestellte Schema der Anregungs- und Emissionsmechanismen ist eine Kombination aus intraionischen Übergängen des zweiwertigen und dreiwertigen Ytterbiums sowie aus Charge-Transfer-Übergängen ins Leitungsband des Wirtskristalls. Die Anregung aus dem $4f^{14}$ -Grundzustands des Yb²⁺ erfolgt über die genannten Anregungsbanden in die 5d-Multipletts, die sich energetisch teilweise im Leitungsband befinden. Nach nichtstrahlender Relaxation innerhalb des 5d-Multipletts erfolgt der strahlende Zerfall bei 575 nm (Zentrum I). Ein Teil der angeregten Elektronen delokalisieren vom Yb über Charge-Transfer-Übergänge zum Leitungsband. Die Rekombination des delokalisierten Elektrons mit einem Yb³⁺ führt zur Emissionsbande bei 500 nm (Zentrum II). Die Lebensdauern dieser Zentren konnte nach Anregung mit 355 nm

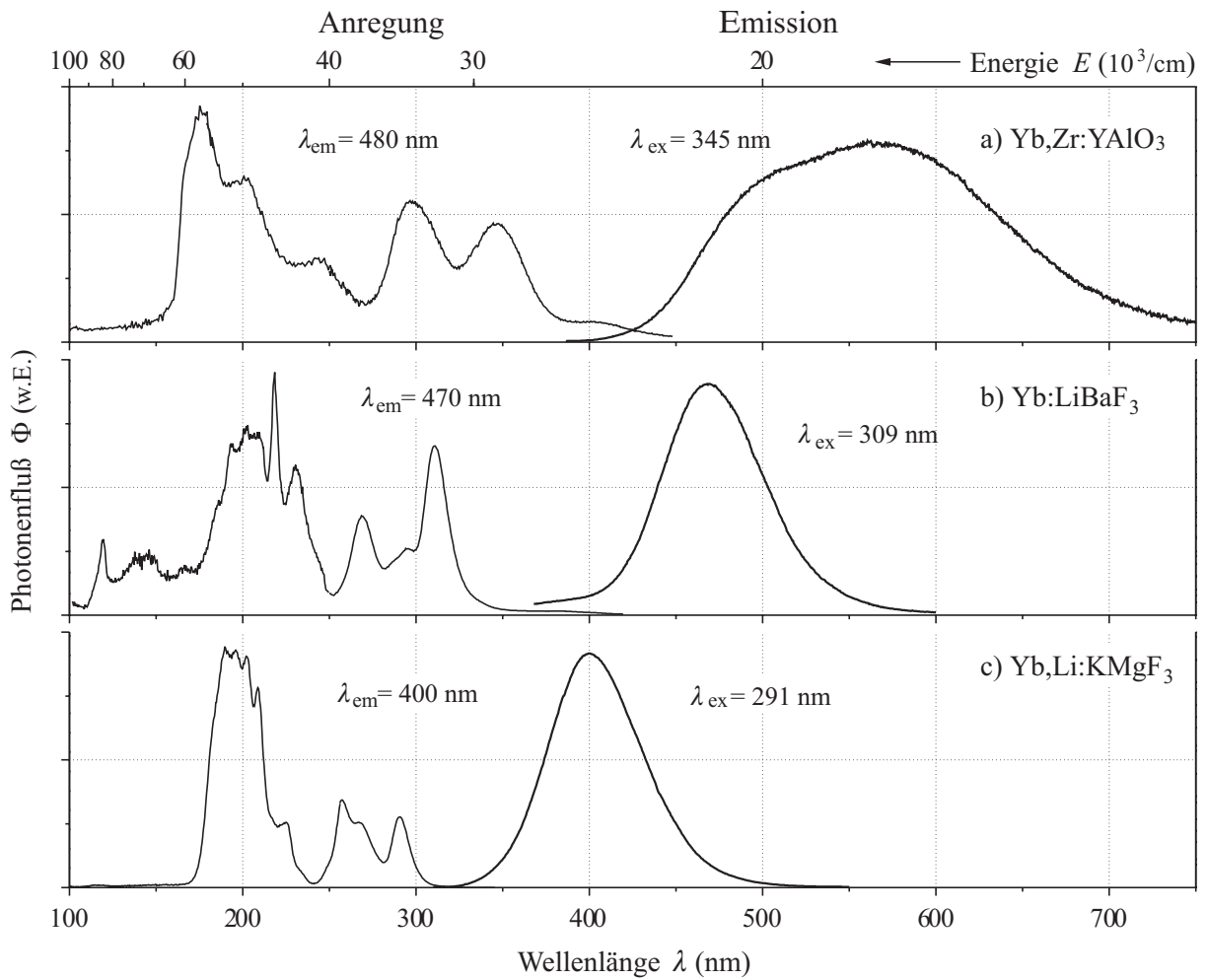


Abbildung 4.23: Anregung und Fluoreszenz bei Raumtemperatur von Yb(0,2%),Zr(1%):YAlO₃ (a), Yb(4,3%):LiBaF₃ (b) und Yb(1%),Li(1%):KMgF₃ (c)

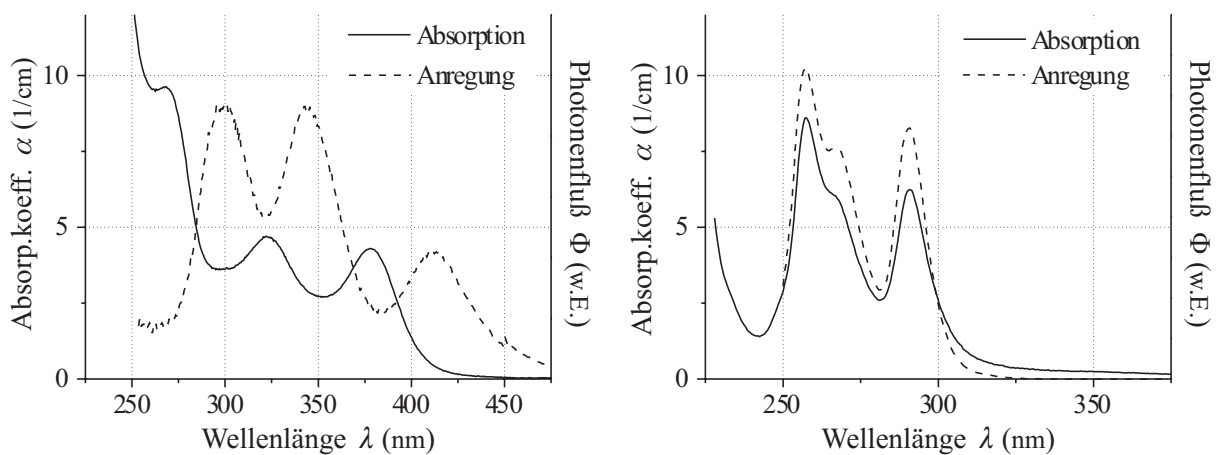
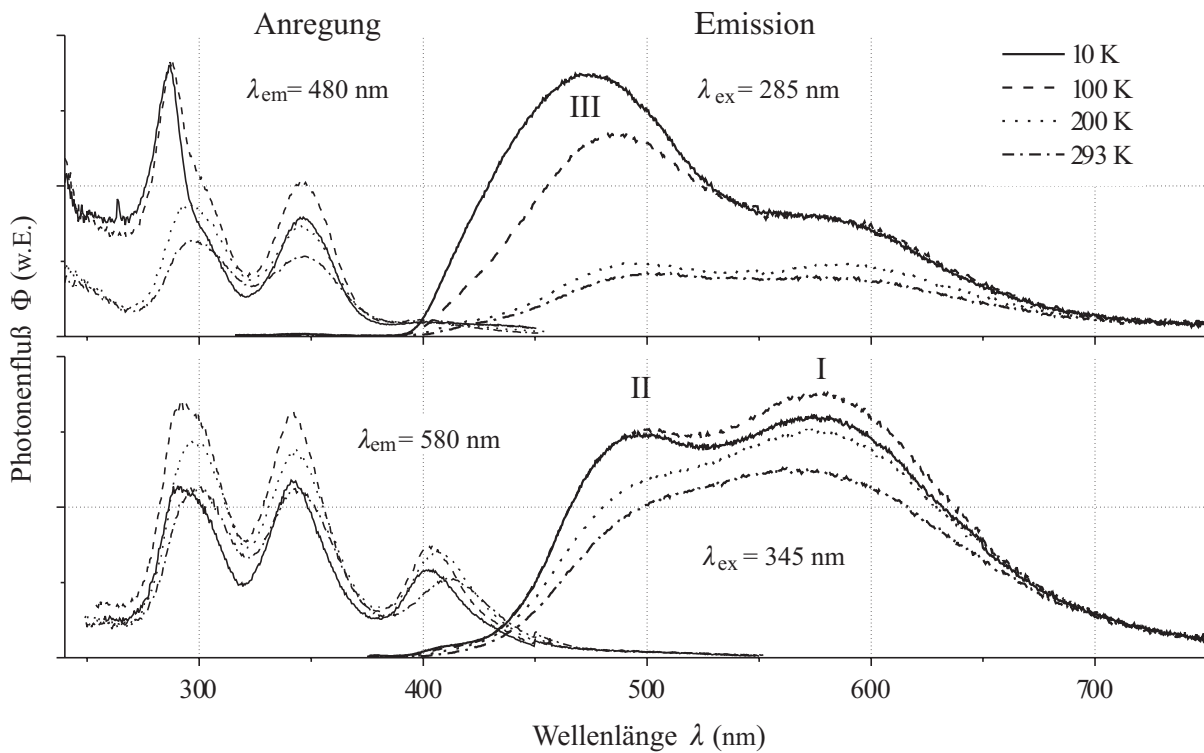


Abbildung 4.24: Vergleich zwischen Absorption und Anregung bei Raumtemperatur von Yb,Zr:YAlO₃ (links) und Yb,Li:KMgF₃ (rechts)

4 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion



| | Emission | Lebensdauer | Anregungsbanden |
|-------------|----------|-------------|------------------------|
| Zentrum I | 575 nm | 30 ns | 300 nm, 345 nm, 410 nm |
| Zentrum II | 500 nm | 18 ns | 300 nm, 345 nm |
| Zentrum III | 480 nm | – | 287 nm |

Abbildung 4.25: Anregung und Fluoreszenz von Yb(0,2%),Zr(1%):YAlO₃ in Abhängigkeit der Temperatur. In der Tabelle sind die Emissionszentren mit den dazugehörigen Anregungsbanden aufgeführt.

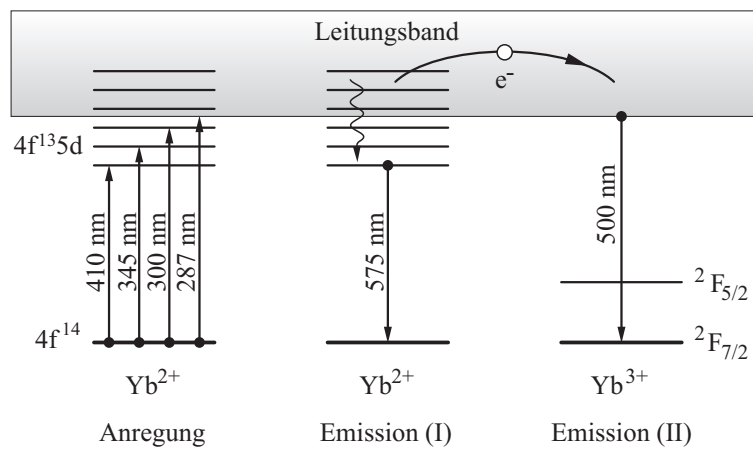


Abbildung 4.26: Schematische Darstellung der Anregungs- und Emissionsprozesse bei Yb,Zr:YAlO₃

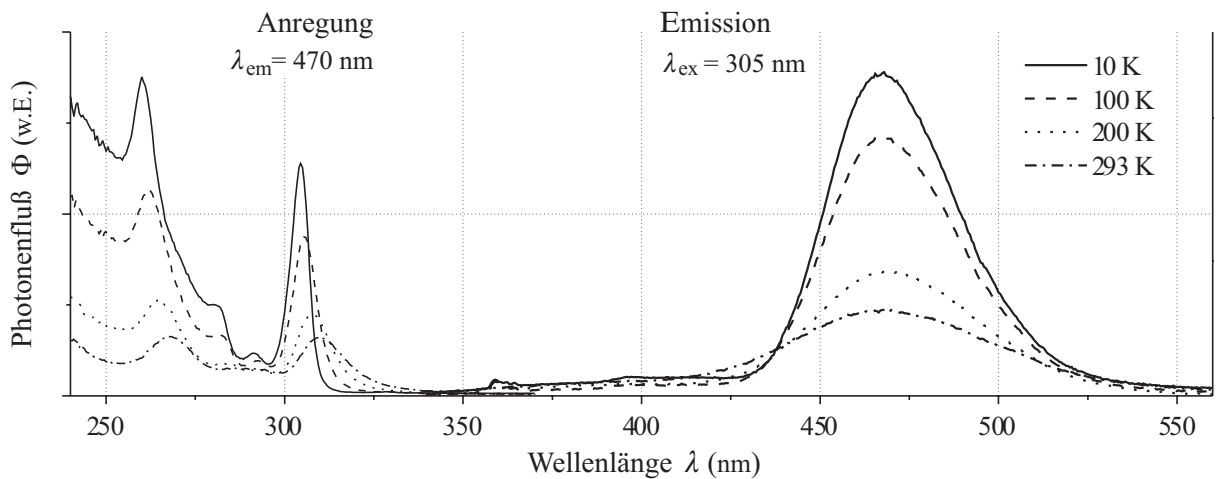


Abbildung 4.27: Anregung und Fluoreszenz von Yb(1%):LiBaF₃ in Abhängigkeit der Temperatur

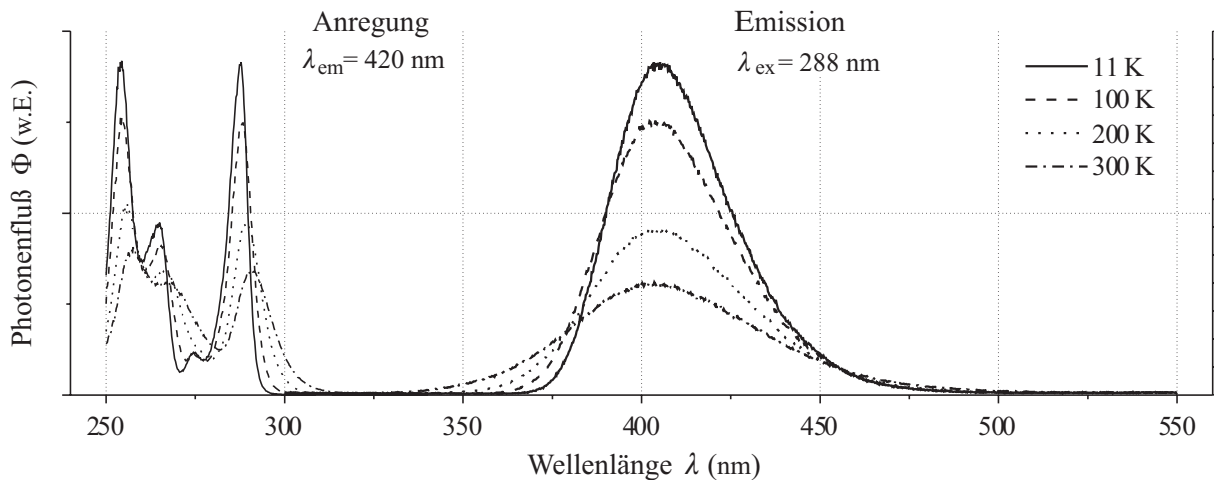


Abbildung 4.28: Anregung und Fluoreszenz von Yb(1%),Li(1%):KMgF₃ in Abhängigkeit der Temperatur

auf 30 ns (Zentrum I) und 18 ns (Zentrum II) bestimmt werden. Die Emissionsbande bei 480 nm (Zentrum III) zeigt im Vergleich zu den anderen beiden Zentren thermisches Quenching. Die genauere Bestimmung dieses Zentrums konnte jedoch nicht erfolgen.

Yb : LiBaF₃

Das Absorptionsspektrum des Yb:LiBaF₃ zeigt keine signifikanten Banden, die dem Yb zugeordnet werden können; die Absorptionsflanke bei 230 nm ist bereits beim undotierten Kristall nachgewiesen worden (Abbildung 4.11 d). Dennoch gibt es eine breitbandige Fluoreszenz bei 468 nm die mit 309 nm angeregt werden kann. Die temperaturabhängigen Messungen belegen das moderate thermische Quenching, das den Photonfluss bei Raumtemperatur auf etwa 25 % des Wertes bei 10 K reduziert.

Yb, Li : KMgF₃

Absorption und Anregung stimmen beim Yb,Li:KMgF₃ gut überein (Abbildung 4.24). Die breitbandige Fluoreszenz bei 400 nm kann durch Übergänge im ultravioletten Spektralbereich angeregt werden. Die stärkste Bande liegt bei 200 nm. Die Lebensdauer beträgt 10,6 ms bei 10 K und nimmt auf 80 μ s bei Raumtemperatur ab [Liz95a]. Diese Werte für die Lebensdauer sind für erlaubte 4f-5d-Übergänge unerwartet hoch. Schließlich liegen die Lebensdauern Ce³⁺-dotierter Fluoride im ns-Bereich [Maz99, Spi99]. Für die Diskussion dieser Problematik sei auf Abschnitt 4.4.1 verwiesen, wo am Beispiel von Yb:MgF₂ die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer eingehend diskutiert wird.

Im Vergleich zu Yb:LiBaF₃ ist die vergleichbare Abfolge der Anregungsniveaus bei gleicher Temperaturabhängigkeit zu erwähnen (Abbildung 4.28). Beide Kristalle haben den zwölfach koordinierten Kationplatz in O_h-Symmetrie, ein Indiz für den dominierenden Einfluß der Platzsymmetrie auf die Energieaufspaltung. Der Unterschied im energetischen Abstand der Niveaus ist auf die unterschiedliche Feldstärke des Ligandenfeldes zurückzuführen. Bei den beobachteten Übergängen handelt es sich daher um interkonfigurale Übergänge des Yb²⁺. Bei beiden Kristallen ist ein beachtlicher Stokes Shift von 11 317 cm⁻¹ (LiBaF₃) und 10 066 cm⁻¹ (KMgF₃) festzustellen, ein Indiz für die große laterale Verschiebung der Konfigurationsparabeln.

4.5 Yb²⁺-Emission in MgF₂

Angesichts der langen Lebensdauern und der geringen Emissionswirkungsquerschnitte vieler Yb-dotierter Kristalle liegt die Vermutung nahe, daß die Übergänge zwischen den strahlenden Niveaus und dem 4f¹⁴-Grundzustand verboten sind. Am Beispiel von Yb:MgF₂ läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer, die in Abbildung 4.29 dargestellt ist, hinsichtlich der emittierenden Niveaus interpretieren. Geht man davon aus, daß es sich um den Zerfall thermisch gekoppelter Niveaus handelt, setzt sich die gemessene Zerfallsrate W_{rad} aus den Zerfallsraten w_i der beteiligten Niveaus gemäß Gleichung 3.17 zusammen:

$$W_{\text{rad}} = \frac{1}{Z} \sum w_i e^{\Delta E_{1i}/kT}. \quad (4.1)$$

Werden drei emittierende Niveaus berücksichtigt, wie es in Abbildung 4.29 skizziert ist, läßt sich Gleichung 4.1 an die Meßwerte anpassen und man erhält die Lebensdauern $\tau_i = 1/w_i$ und energetischen Abstände ΔE_{1i} der emittierenden Niveaus. Für das Niveau 1 beträgt die Lebensdauer $\tau_1 = 23,4$ ms, für Niveau 2 im energetischen Abstand $\Delta E_{12} = 6,2$ cm⁻¹ ist $\tau_2 = 2,6$ ms und Niveau 3 mit $\tau_3 = 13$ μ s, das aufgrund des relativ großen energetischen Abstandes zum Niveau 1 ($\Delta E_{13} = 343$ cm⁻¹) am schwächsten thermisch gekoppelt ist. Diese Werte wurden auch von Lizzo ermittelt [Liz95a]. Nach Gleichung 4.1 wird die Verkürzung der Lebensdauer zu hohen Temperaturen allein durch die thermische Ankopplung strahlender Niveaus erklärt. Der Anteil nichtstrahlender Zerfälle bleibt unberücksichtigt.

Damit stellt sich die Frage nach der Art des Übergangsverbots bzw. der Identität der beteiligten Zustände. Der paritäts- und Bahndrehimpuls-erlaubte 5d-4f-Übergang würde

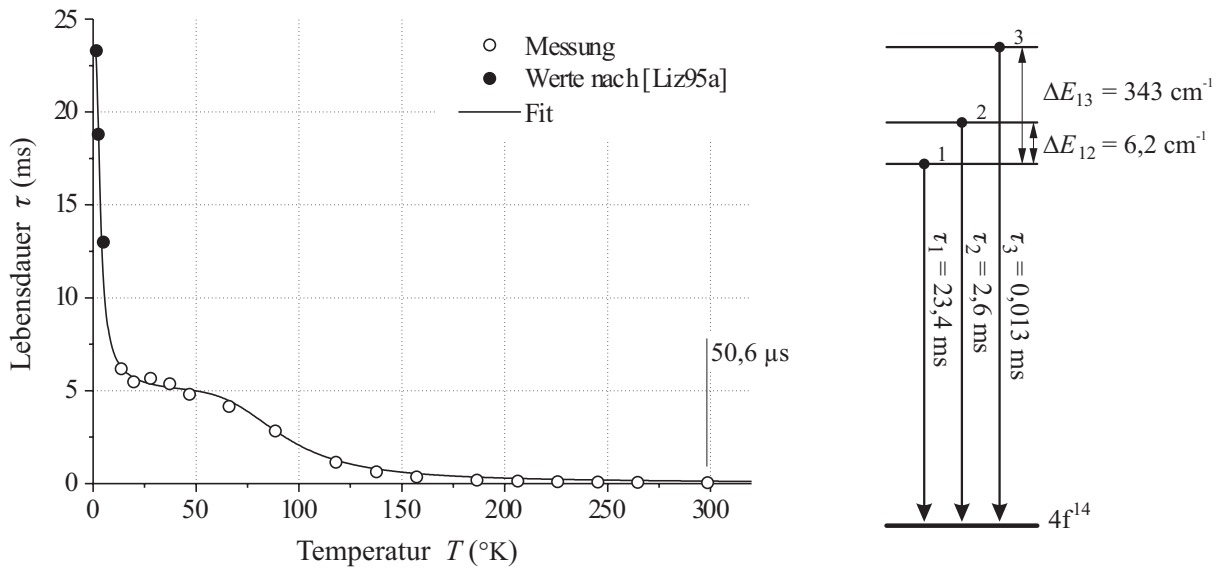


Abbildung 4.29: Links: Lebensdauer der strahlenden Niveaus von $\text{Yb}(5\%):\text{MgF}_2$ in Abhängigkeit der Temperatur. Die Werte bei Temperaturen $<10 \text{ K}$ wurden aus [Liz95a] ergänzt und in den Fit mit einbezogen. Angeregt wurde mit 355 nm . Rechts: Interpretation durch drei strahlende Niveaus.

nicht zu den langen Lebensdauern führen. Daher ist der $6s$ -Zustand in die Betrachtung mit einzubeziehen, eine Annahme, die bereits von Kaplyanskii und Feofilov am Beispiel von $\text{Yb}^{2+}:\text{CaF}_2$ vorgeschlagen wurde [Kap62]. Der Übergang in den $4f$ -Grundzustand ist mit $\Delta L = 3$ Bahndrehimpuls-verboten. In Abbildung 4.30 ist die Schwerpunktsenergie elektronischer Niveaus freier Lanthanid-Ionen in zweiter Oxidationsstufe dargestellt. Für Ytterbium läßt sich ablesen, daß sich das $6s$ -Niveau energetisch unterhalb des $5d$ -Niveaus befindet. Bei dieser Betrachtung ist allerdings zu bedenken, daß der Einfluß des Ligandenfeldes einen erheblichen Einfluß auf die außen liegenden Orbitale hat, was die energetische Reihenfolge der strahlenden Niveaus verändern kann.

Der Spin des angeregten $5d$ - oder $6s$ -Elektrons kann sich parallel oder antiparallel zum Spin des $4f^{13}$ -Kerns ausrichten. In Analogie zur Hundschen Regel liegt der Triplett-Zustand ($S = 1$) zwecks Maximierung des Gesamtspins energetisch tiefer. Die Emission aus dem Triplett- in den Singulett-Zustand 1S_0 ist Spin-verboten und trägt zu langen Lebensdauern bei.

Damit ergibt sich folgende Interpretation für die Abfolge der emittierenden Niveaus. Niveau 1 ist der Triplett-Zustand $4f^{13}6s$, gefolgt vom gleichnamigen Singulett-Zustand (Niveau 2). Die thermische Kopplung zwischen diesen beiden Niveaus ist infolge des geringen energetischen Abstandes $\Delta E_{12} = 6,2 \text{ cm}^{-1}$ sehr hoch. Das Niveau 3 ist der Triplett-Zustand $4f^{13}5d$, der sich im Abstand $\Delta E_{13} = 343 \text{ cm}^{-1}$ vom Niveau 1 befindet. Als Niveau 4 folgt schließlich der Singulett-Zustand $4f^{13}5d$, der aber durch die Messung der Lebensdauer nicht von Niveau 3 zu trennen ist. Die Anregung der Niveaus 1 bis 4 erfolgt über erlaubte Übergänge zwischen dem 1S_0 -Grundzustand in den Singulett- $5d$ -Zuständen, während die Emission nach Relaxation in die $6s$ -Parabel aus dem tiefer liegenden Triplett- $6s$ -Zustand

4 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

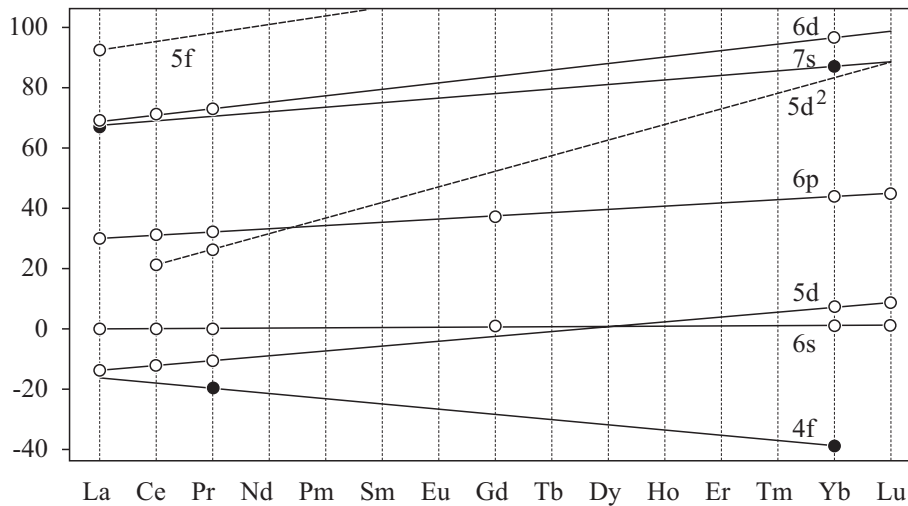


Abbildung 4.30: Energieniveaus freier Lanthanid-Ionen in zweiter Oxidationsstufe. Aus [Die68]

stattfinden muß. Auf diese Weise ist der große Unterschied zwischen den Wirkungsquerschnitten für Absorption (10^{-18} cm^2) und Emission (10^{-21} cm^2) zu erklären.

Betrachtet man das energetisch aufgetragene Emissionsspektrum (Abbildung 4.31), ist die ausgeprägte spektrale Verbreiterung der Bande zu erkennen, deren spektraler Schwerpunkt sich mit zunehmender Temperatur zu kleineren Energien verschiebt. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Emission von Yb:LiSAF, deren Breite von 1927 cm^{-1} bei 10 K auf 5198 cm^{-1} bei 300 K ansteigt. Angesichts dieser Zunahme läßt sich die Existenz eines weiteren Emissionsniveaus vermuten, das aufgrund zunehmender thermischer Kopplung zur Emission beiträgt. Bei tiefen Temperaturen dominiert bei etwa 21000 cm^{-1} der Photonenfluß Φ_{6s} aus den 6s-Niveaus. Bei zunehmender Temperatur werden die 5d-Zustände thermisch besetzt und tragen bei etwa 19000 cm^{-1} mit Φ_{5d} zur Emission bei. Φ ist proportional zur strahlenden Rate W_{rad} und es gilt

$$\frac{\Phi_{5d}}{\Phi_{6s}} = \frac{W_{\text{rad},5d}}{W_{\text{rad},6s}} = \frac{\tau_{6s}}{\tau_{5d}} \cdot e^{-\Delta E_{fd}/kT}. \quad (4.2)$$

Die Lebensdauern τ_{6s} bzw. τ_{5d} werden in dieser Betrachtung als Mittelwerte der Lebensdauern τ_1 und τ_2 bzw. τ_3 und τ_4 der Niveaus 1–4 betrachtet, während ΔE_{fd} der energetische Abstand zwischen den 6s- und 5d-Niveaus darstellt.

Das Einsetzen entsprechender Zahlenwerte¹ in Gleichung 4.2 liefert bei 300 K einen Wertebereich für Φ_{5d}/Φ_{6s} von etwa 7 bis 24. Dieses Photonenflußverhältnis wird experimentell jedoch nicht bestätigt. Die Auswertung der Flächen unter der energetisch aufgetragenen Emission ergibt ein Φ_{5d}/Φ_{6s} -Verhältnis von etwa 2 (vgl. Abbildung 4.31). Auch die Auswertung der Emission bei sehr hohen Temperaturen (bis etwa 600 K) führt zu keiner dramatischen Veränderung der spektralen Verteilung. Ein möglicher Grund für diese Diskrepanz liegt in der Vernachlässigung von nichtstrahlenden Prozessen. Die Lebensdauerverkürzung bei zunehmender Temperatur wird im genannten Modell allein durch die Ankopplung strahlender Niveaus begründet, insbesondere durch das Niveau 3.

¹ Lebensdauer Verhältnis $\tau_{6s}/\tau_{5d} \simeq 50$ bis 100, energetischer Abstand $\Delta E \simeq 200 \text{ cm}^{-1}$ bis 300 cm^{-1}

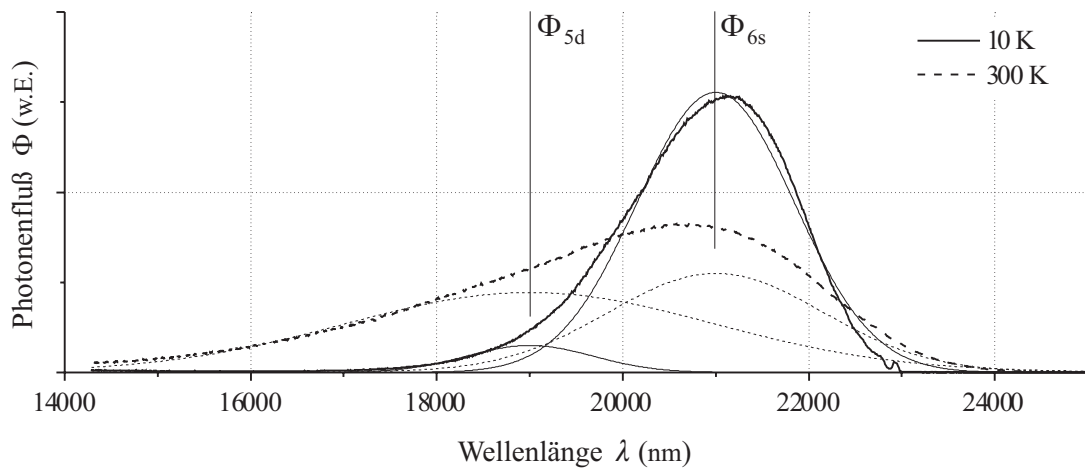


Abbildung 4.31: Fluoreszenz bei 10 K und 300 K von Yb:MgF_2 in flächennormierter energetischer Auftragung. Es wurden jeweils zwei Gaußkurven angepaßt.

Mit Hilfe des Konfigurationskoordinaten-Diagramms in Abbildung 4.32 lassen sich die energetischen Verhältnisse verdeutlichen. In Rahmen dieses Modells wird die thermische Kopplung zwischen den Energieniveaus allein durch den vertikalen Abstand der Parabeln realisiert, während die Energie der Anregung bzw. Emission vom lateralen Abstand der Parabeln bestimmt wird. Dabei ist zu klären, warum die Emissionsbande auf der energiereichen Flanke verbreitert, obwohl die ankoppelnden 5d-Niveaus sich energetisch über den strahlenden 6s-Niveaus befinden. Aus diesem Grund wird angenommen, daß der Gleichgewichtsabstand Q_0 der 6s-Konfiguration kleiner ist als der Gleichgewichtsabstand der 5d-Konfiguration. Das entspricht nicht der Erwartung, nach der sich das jeweilige Q_0 auf den radialen Raumbedarf des dazugehörigen Orbitals einstellt (vgl. Abbildung 1.7). Auf diese Weise ist aber die spektrale Verbreiterung der Emissionsbande auf der energiearmen Flanke zu erklären. Die Parabelkrümmung des 4f-Grundzustands bedingt, daß die 5d-Emission im Vergleich zur 6s-Emission energieärmer ist, was den Anteil längerwelligeren Lichts erhöht.

Die Abschätzung des Gleichgewichtsabstands beruht allein auf die Betrachtung des Radialanteils $R(r)$ der das Elektron beschreibenden Wellenfunktion. Der winkelabhängige Anteil $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$ eines s-Zustands führt auf eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung, der d-Zustand besitzt gerichtete Orbitale (siehe Abbildung 1.4). Daher besteht die Möglichkeit, daß der Raumbedarf des Ions unter Berücksichtigung beider Anteile von der oben genannten Abschätzung abweicht.

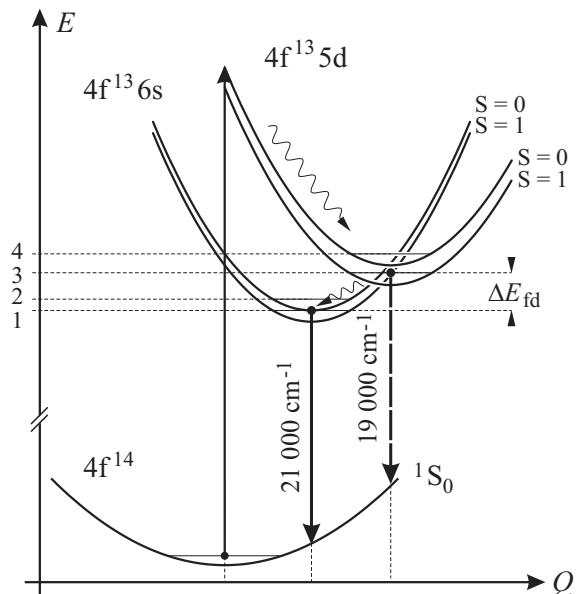


Abbildung 4.32: Konfigurationskoordinaten-Diagramm zur Veranschaulichung der Emission bei Yb:MgF_2

4.6 Intrinsische Emission

Bei vielen Yb-dotierten Kristallen läßt sich beobachten, daß sich die spektrale Verteilung der Emission ändert, wenn man bei tiefen Temperaturen zu kurzen Anregungswellenlängen geht. Die Wirtsmaterialien können in unterschiedlicher Weise zu dieser intrinsischen Emission beitragen. Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit die Ursache nicht eingehender untersucht wurde, haben die Bandlücke und die vorliegende Oxidationsstufe der Dotierung einen erheblichen Einfluß auf die beteiligten Übergänge. Im folgenden werden zwei Prozesse genannt, die für die beobachtete intrinsische Emission verantwortlich sein können.

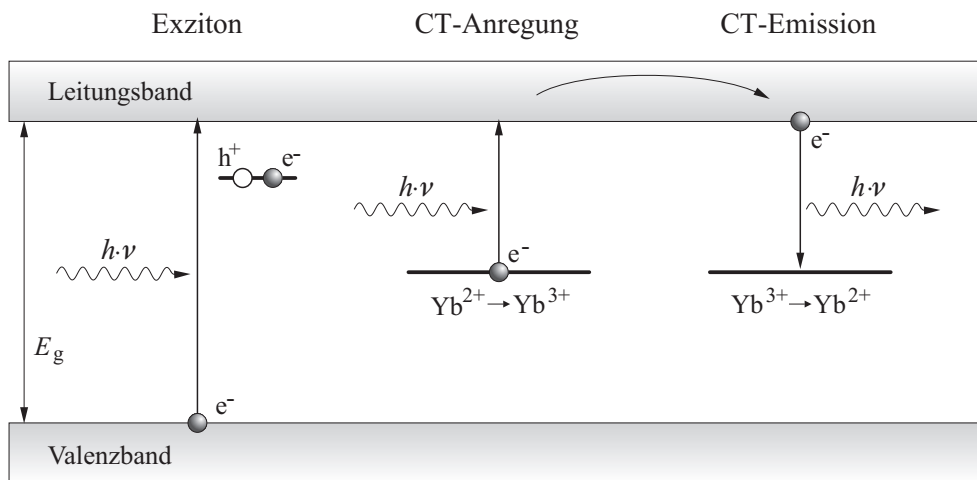


Abbildung 4.33: Schematische Darstellung möglicher intrinsischer Übergänge. Links: Bildung eines Exzitons, Mitte: MLCT-Anregung in das Leitungsband, Rechts: LMCT-Emission aus dem Leitungsband

Bei einer Anregungsenergie in der Größenordnung der Bandlücke E_g wird ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben (Abbildung 4.33). Das daraus entstandene Elektron-Loch-Paar (Exziton) kann einen gebundenen Zustand einnehmen, der sich energetisch unterhalb des Leitungsbandes befindet. Die in ionischen Kristallen hohe Bindungsenergie des Elektron-Loch-Paares führt zu einer geringen räumlichen Ausdehnung in atomarer Größenordnung (Frenkel-Exziton). Der Zerfall des Exzitons kann strahlend erfolgen. Die experimentellen Befunde lassen eine starke Temperaturempfindlichkeit der Exzitonbildung erkennen, so daß die Beobachtung nur bei tiefen Temperaturen erfolgen konnte.

Ein weiterer Prozeß ist der CT-Übergang eines Elektrons vom Ytterbium in das Leitungsband des Wirtsgitters und umgekehrt. Dieser Anregungs- und Emissionsprozeß ist in Abbildung 4.33 schematisch dargestellt. Eine wichtige Bedingung für einen CT-Übergang ist die Möglichkeit zur Umladung des Yb-Ions. Bei der Anregung ist die Existenz eines Yb^{2+} notwendig das in ein Yb^{3+} umgeladen wird. Die Emission hingegen benötigt ein Yb^{3+} , das entweder aus einer zuvor stattgefundenen Umladung hervorgeht, oder aus präparativen Gründen bereits im Kristall vorliegt. Je geringer die zu überwindende Energiedifferenz zum Leitungsband, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit eines CT-Prozesses.

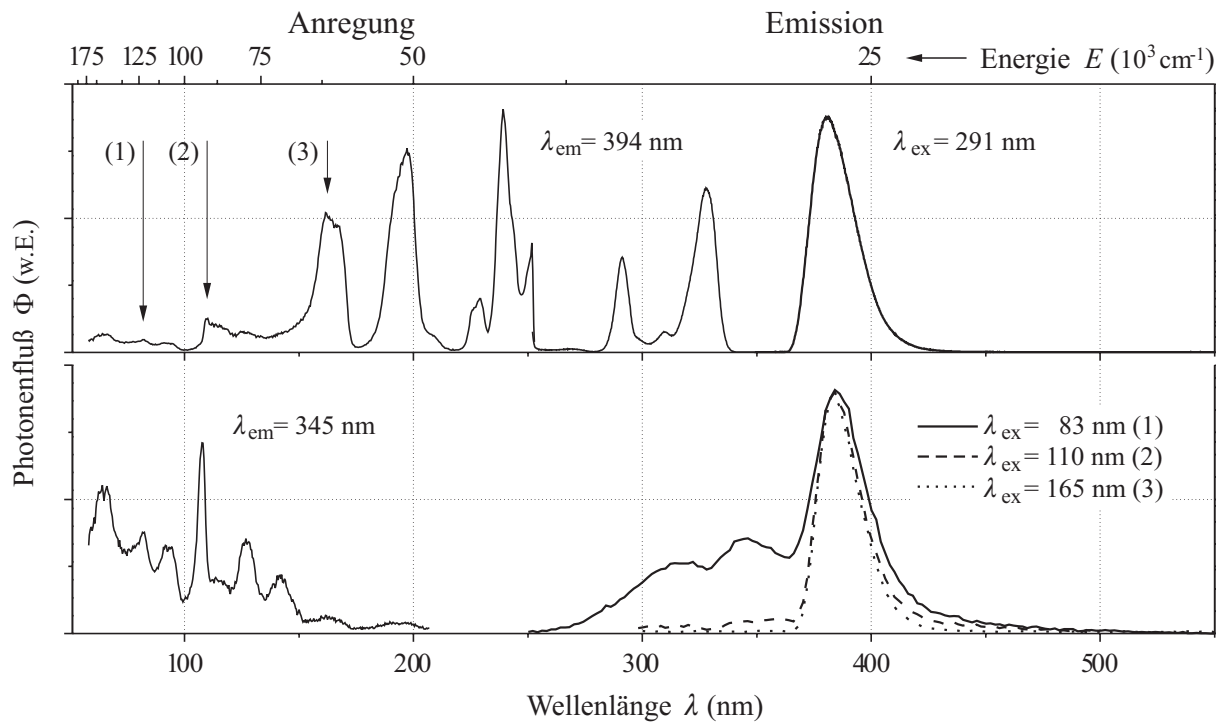


Abbildung 4.34: Oben: Anregung und Fluoreszenz bei 10 K von Yb(1%):LiCAF. Unten: Intrinsische Emission und Yb²⁺-Emission in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge

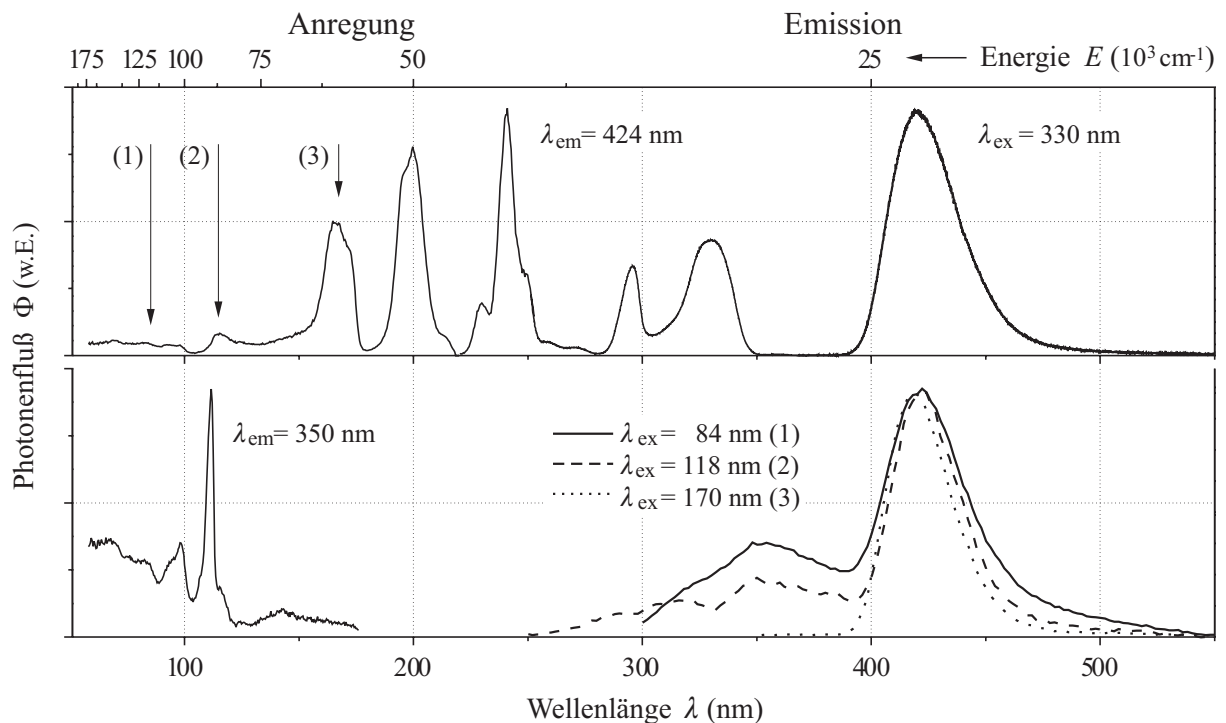


Abbildung 4.35: Oben: Anregung und Fluoreszenz bei 10 K von Yb(1%):LiSAF. Unten: Intrinsische Emission Yb²⁺-Emission in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge

4 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

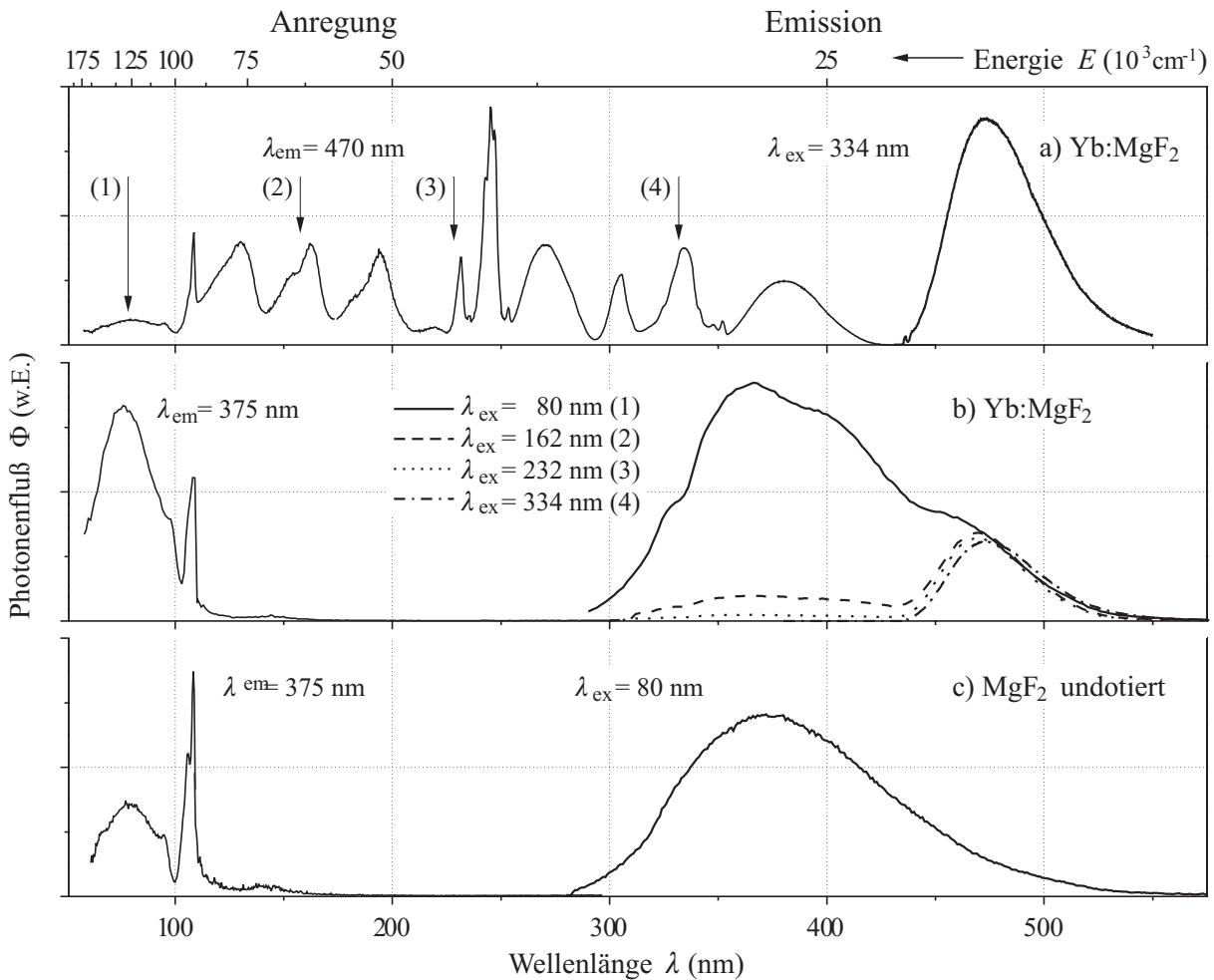


Abbildung 4.36: Anregung und Fluoreszenz von Yb:MgF₂ bei 10 K (a), Emission Yb:MgF₂ zu unterschiedlichen Anregungswellenlängen (b) und intrinsische Emission des undotierten MgF₂ (c).

Yb : LiCAF und Yb : LiSAF

In Abbildung 4.34 und 4.35 sind die Anregungs- und Fluoreszenzspektren für Yb:LiCAF und Yb:LiSAF bei tiefen Temperaturen dargestellt. Die Anregungsbanden werden spektral schmäler und strukturierter. Geht man zu Anregungswellenlängen kleiner 120 nm, wird neben der Yb-Fluoreszenz eine zweite Bandenstruktur im Bereich um 350 nm sichtbar. Die spektrale Breite dieser Banden beträgt etwa 8000 bis 9000 cm⁻¹. Das dazugehörige Anregungsspektrum besitzt einen scharfen Peak bei 107,6 nm (LiCAF) und 111,6 nm (LiSAF). Diese Werte skalieren mit der Bandlücke des Wirtskristalls, so daß ein Band-Band-Übergang vermutet werden kann, der mit der Bildung eines Exzitons einhergeht. Die spektralen Banden oberhalb 120 nm sind hingegen dem Yb²⁺ zuzurechnen und werden in Abschnitt 4.8 in die Interpretation der Energieniveauschemata einbezogen.

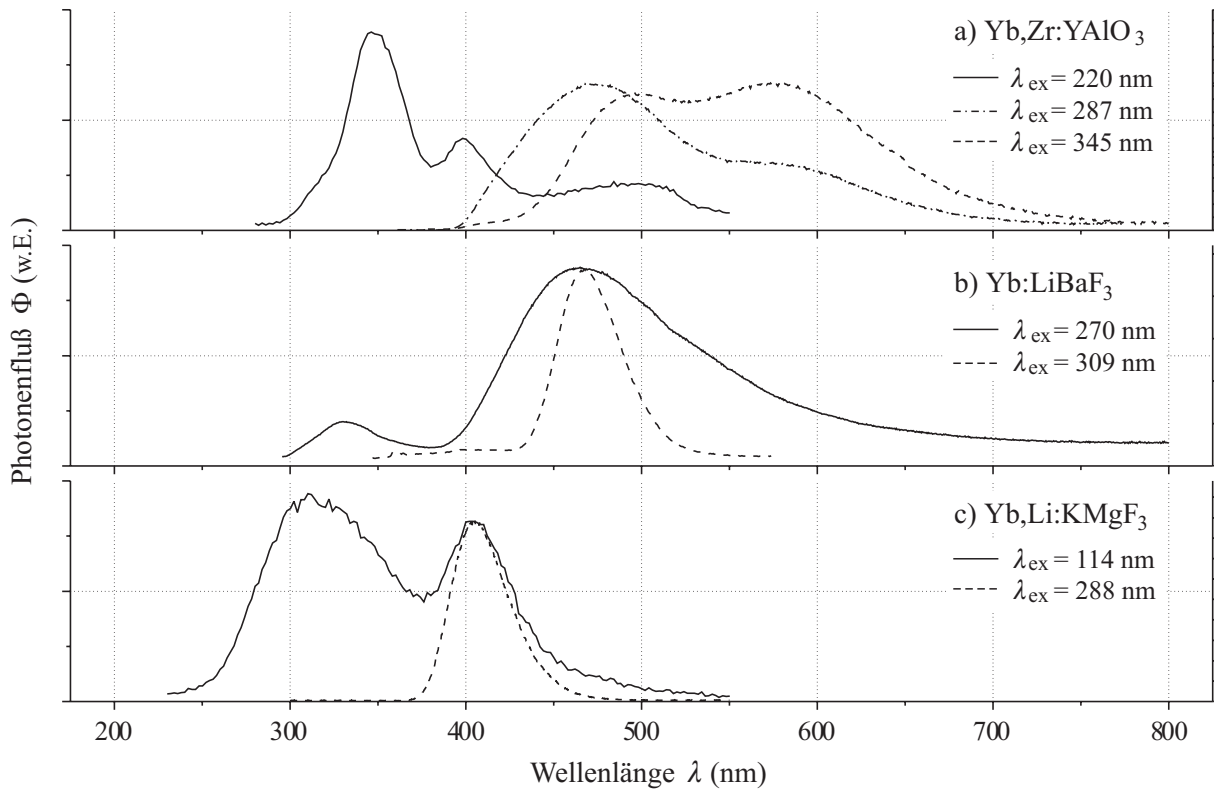


Abbildung 4.37: Fluoreszenz bei 10 K von Yb,Zr:YAlO₃ (a), Yb:LiBaF₃ (b) und Yb,Li:KMgF₃ (c) in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge

Yb : MgF₂

Die Anregungs- und Fluoreszenzspektren bei 10 K von Yb:MgF₂ sind in Abbildung 4.36 dargestellt. Bei 108,6 nm kommt bei tiefen Temperaturen ein schmalbandiger Peak hinzu, begleitet von einer breiten Bande bei 80 nm. Betrachtet man die Fluoreszenz zu kürzeren Anregungswellenlängen, wird ab einer Anregung bei 163 nm eine breite Emission bei 375 nm erkennbar, deren Photonenzahl bei Anregung mit 80 nm maximal wird. Die spektrale Breite beträgt etwa 8000 cm^{-1} und liegt in der Größenordnung der intrinsischen Emission bei Yb:LiCAF und Yb:LiSAF. Die dazugehörige Anregung besteht aus den bereits erwähnten Banden bei 80 nm und 108 nm. Auch bei MgF₂ ist ein Band-Band-Übergang die wahrscheinlichste Erklärung für diese Lumineszenzerscheinung. Zur Klärung wurde ein undotierter MgF₂ auf seine Emissionseigenschaften hin untersucht (Abbildung 4.36 c) und es konnte die gute Übereinstimmung der in Frage kommenden Anregungs- und Emissionsbanden beobachtet werden. Die Anregungsbanden von 120 nm bis 400 nm können daher dem Yb²⁺ zugeordnet werden. Die spektrale Modulation der intrinsischen Emission des Yb-dotierten MgF₂ resultiert aus Absorptionen durch die Anregungsbanden des Yb²⁺.

Yb : YAlO₃

Zu der in Abschnitt 4.4.3 bereits diskutierten Emission werden weitere Emissionsbanden bei 350 nm und 400 nm beobachtet, wenn man mit 220 nm anregt (Abbildung 4.37 a). Die relativ kleine Bandlücke von YAlO₃ führt bei Anregungswellenlängen unterhalb 300 nm zu einer spektralen Veränderung der Emission. Der geringe energetische Abstand zum Leitungsband ermöglicht CT-Übergänge und Band-Band-Übergänge. Die CT-Emission wird zudem durch das vorhandene Yb³⁺ begünstigt, das bei YAlO₃ wegen des dreiwertigen Y-Platzes mit hoher Wahrscheinlichkeit vorliegt.

Yb : LiBaF₃

Bei Yb:LiBaF₃ (Abbildung 4.37 b) ändert sich die Emissionsbande, wenn die Anregung mit 270 nm erfolgt. Bei tiefen Temperaturen zeigt sich die Verbreiterung der Fluoreszenz bei 470 nm und eine weitere Bande bei 332 nm. Diese Emission ist ebenfalls beim Tm:LiBaF₃ nachzuweisen (Abbildung 4.14) und bestärkt die Vermutung, daß diese Emissionsbanden unabhängig von der Dotierung sind. Die geringe Bandlücke erleichtert CT-Anregungen ins Leitungsband und die Bildung von Exzitonen. Die CT-Emission ist im Vergleich zu YAlO₃ unterdrückt, da das Ytterbium vorwiegend im zweiten Oxidationsstadium im Kristall vorliegt. Die Unabhängigkeit der Emission von der Dotierung ist ein Hinweis auf einen Band-Band-Übergang mit der Bildung eines Exzitons.

Yb : KMgF₃

Yb,Li:KMgF₃ (Abbildung 4.37 c) hingegen behält über einen weiten Energiebereich der Anregung seine Fluoreszenz bei 400 nm. Erst bei der Anregungswellenlänge von 114 nm wird die bestehende Emission um eine zweite Bande etwa gleicher Intensität bei 312 nm ergänzt. Bei KMgF₃ liegt die Vermutung nahe, daß die Anregung mit 114 nm dem Übergang vom Valenzband ins Leitungsband entspricht und zur Bildung eines Exzitons führt, das dann unter Emission bei 312 nm zerfällt. Die CT-Übergänge können wegen des einwertigen K-Platzes ausgeschlossen werden, der die Umladung des Ytterbiums nicht zuläßt.

4.7 Laserversuche und Absorption aus angeregten Zuständen

Es wurden einige Systeme auf die Eignung als Lasermaterial untersucht. Als Pumpquelle stand für diese Experimente der gütegeschaltete Nd:YAG-Laser zur Verfügung, der im frequenzverdreifachten Betrieb eine Wellenlänge von 355 nm bereitstellt. Mit dieser Anregungswellenlänge wurden Eu:LiBaF₃, Yb,Zr:YAlO₃, Yb:LiSAF und Yb:MgF₂ auf mögliche Lasertätigkeit überprüft. Die Kristalle wurden auf der optischen Achse eines konfokalen Resonators justiert und longitudinal gepumpt. Die verwendeten Spiegel waren hochreflektierend in einem Wellenlängenbereich von 430 nm bis 510 nm und etwa 90 % transmittierend für die Pumpwellenlänge. Jedoch waren diese Versuche bei keinem System erfolgreich. Eu:LiBaF₃ zeigt nach Bestrahlung mit dem gepulsten Pumplicht Farbzentren, so daß LiBaF₃ als Lasermaterial unter kurzweiliger Anregung nicht geeignet ist. Bei allen

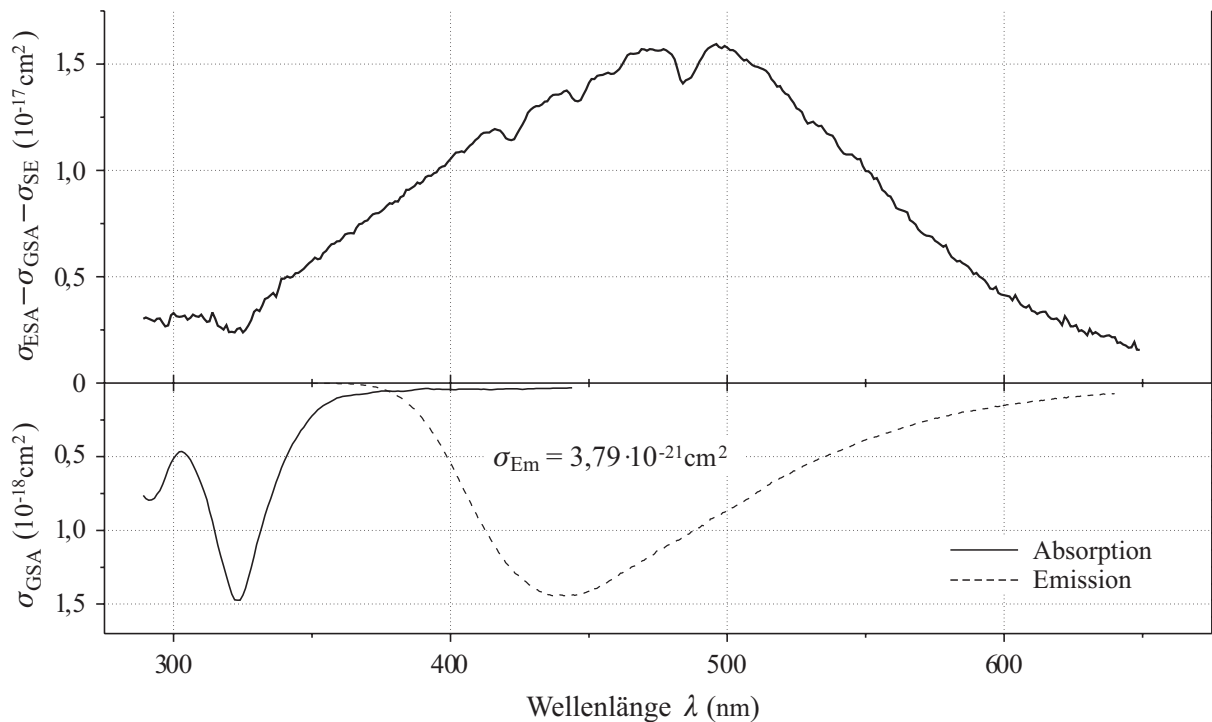


Abbildung 4.38: Absorption aus angeregten Zuständen (ESA) von Yb:LiSAF. Oben: Bilanz der Wirkungsquerschnitte $\sigma_{ESA} - \sigma_{GSA} - \sigma_{SE}$. Unten: Grundzustandsabsorption σ_{GSA} (mit gleichem Aufbau gemessen) und Fluoreszenz. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der Ordinaten.

untersuchten Systemen ließ sich die Verringerung der Fluoreszenzintensität beobachten, je kleiner der Pumpfokus im Kristall bei gleicher Pumpenergie gewählt wurde. Dieses Verhalten läßt auf die Existenz von Absorptionsübergängen aus angeregten Niveaus schließen. Daher wurden diese ESA-Übergänge an Yb:LiSAF und Yb:MgF₂ mit der in Abschnitt 3.2 vorgestellten Methode untersucht. Bei Yb,Zr:YAlO₃ war aufgrund der kurzen Lebensdauer kein Kontrast zwischen der Besetzung im gepumpten und der im ungepumpten Fall nachzuweisen.

Die ESA-Spektren sind in den Abbildungen 4.38 und 4.39 dargestellt. Bei beiden Kristallen wird eine breite ESA-Bande beobachtet, die die spektralen Bereiche der jeweiligen Absorption und Fluoreszenz abdeckt. Die Größenordnung der gemessenen Wirkungsquerschnitte $\sigma_{ESA} - \sigma_{GSA} - \sigma_{SE}$ wurde durch Auswertung der Bleaching-Mulde im ESA-Spektrum abgeschätzt. Unter der Voraussetzung maximaler Anregungsdichte N_e wurden die Bleaching-Mulden auf die zuvor bestimmten Absorptionswirkungsquerschnitte normiert. Auf diese Weise wurde die untere Grenze des ESA-Wirkungsquerschnitts auf 10^{-17} cm^2 abgeschätzt. Diese Werte liegen um eine Größenordnung über den Absorptionswirkungsquerschnitten und um vier Größenordnungen über den Emissionswirkungsquerschnitten ($\sigma_{ESA} \approx 10^1 \sigma_{GSA} \approx 10^4 \sigma_{Em}$). In der Bilanz läßt sich der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission σ_{SE} daher vernachlässigen. Die ESA-Spektren zeigen, daß der ESA-Übergang 1000mal wahrscheinlicher ist als der Laserübergang. Damit scheint die Anwendung dieser Systeme als Lasermaterial nicht zu realisieren sein.

4 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

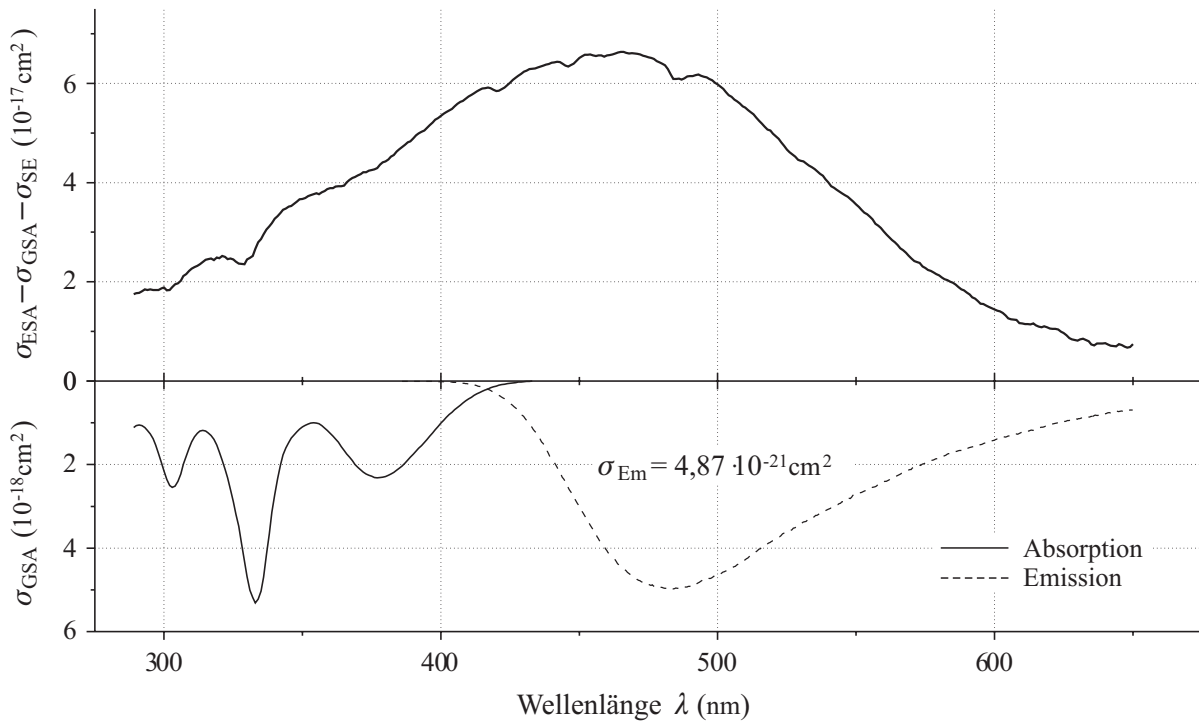


Abbildung 4.39: Absorption aus angeregten Zuständen (ESA) von Yb:MgF₂. Oben: Bilanz der Wirkungsquerschnitte $\sigma_{\text{ESA}} - \sigma_{\text{GSA}} - \sigma_{\text{SE}}$. Unten: Grundzustandsabsorption σ_{GSA} (mit gleichem Aufbau gemessen) und Fluoreszenz. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der Ordinaten.

Bei energetischer Betrachtung ist festzustellen, daß die ESA-Bande bei Yb:LiSAF mit der Peak-Wellenlänge von 485 nm einer Energie von etwa $20\,600\text{ cm}^{-1}$ entspricht. Die spektrale Breite beträgt etwa $9\,000\text{ cm}^{-1}$. Bei MgF₂ entspricht die ESA-Bande bei 460 nm einer Energie von etwa $21\,700\text{ cm}^{-1}$ mit einer spektralen Breite von $11\,300\text{ cm}^{-1}$. Die schmalbandigen Strukturen bei 422 nm, 446 nm und 485 nm sind auf die Emissionscharakteristik der Xe-Blitzlampe zurückzuführen, die sich nicht hinreichend korrigieren läßt. Unter der Annahme, daß der Grundzustand energetisch in der Mitte der Bandlücke lokalisiert ist, überbrücken die genannten Energien die Differenz zwischen den ersten angeregten Niveaus und dem Leitungsband. Die Hypothese des ESA-Übergangs in das Leitungsband wird durch die erhebliche Bandbreite gestützt. Dieser Prozeß führt bereits beim Sm²⁺:CaF₂ dazu, daß dieser Laser nur bei tiefen Temperaturen zu betreiben ist [Sor61, Kon66, Vag69]. Die große Effizienz dieses ESA-Übergangs liegt darin begründet, daß das Leitungsband fluoridischer und oxidischer Kristalle aus s- und p-Zuständen besteht. Übergänge vom 4f-Grundzustand ins Leitungsband sind verboten, während der Übergang vom angeregten 5d-Zustand ins Leitungsband erlaubt ist und damit für die Dissipation der eingebrachten Energie sorgt. Im folgenden Abschnitt werden Energieniveauschemata (Abbildung 4.41 und 4.42) präsentiert, an denen sich auch die energetischen Verhältnisse der ESA-Spektren veranschaulichen lassen.

4.8 Energieniveauschemata des Ytterbiums

In diesem Abschnitt wird die Abfolge der Anregungsbanden in Form von Energieniveauschemata interpretiert. Bei den vorgestellten Systemen LiBaF_3 , KMgF_3 , LiCAF , LiSAF und MgF_2 wird davon ausgegangen, daß die beobachteten Anregungsbanden mit den erlaubten Übergängen vom Grundzustand in die Singulett-5d-Zustände des Yb^{2+} zu identifizieren sind. Der Grundzustand wird durch die $4f^{14}$ -Konfiguration repräsentiert, der angeregte Zustand durch $4f^{13}5d$. Die beobachteten Anregungsniveaus gehen aus einer Reihe von Aufspaltungen des $4f^{13}5d$ -Zustands hervor. Aus der Kombination der f-Zustände mit den d-Zuständen, ergeben sich die Triplett- und Singulett-Zustände $^{1,3}(P,D,F,G,H)_J$. In Tabelle 4.1 wird aufgezeigt, daß es sich um 35 Singulett-Zustände und 105 Triplett-Zustände handelt. Der Gesamtentartungsgrad beträgt somit 140.

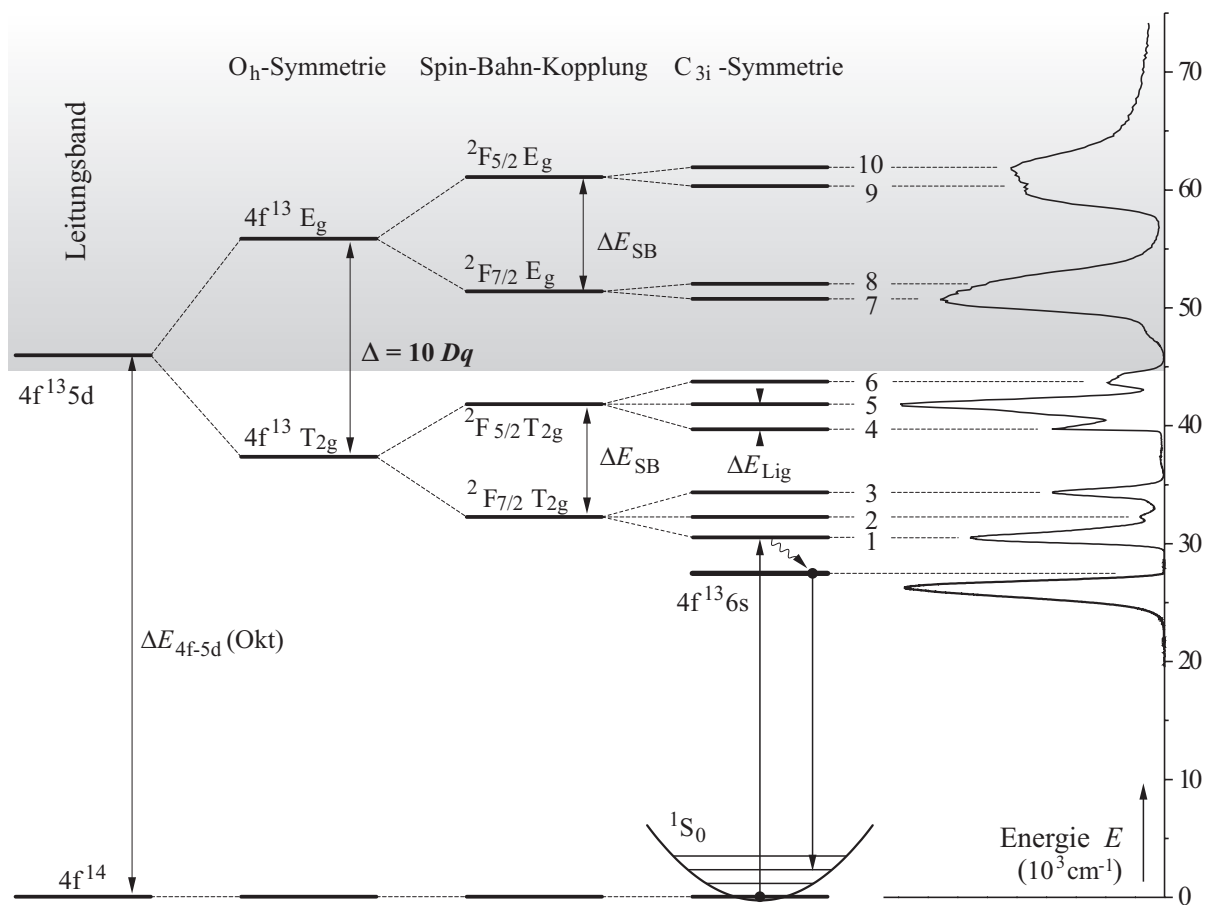
| L | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Σ |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| Singulett-Zustände | 1P_1 | 1D_2 | 1F_3 | 1G_4 | 1H_5 | |
| J-Entartung (2J+1) | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 35 |
| Triplett-Zustände | $^3P_{0,1,2}$ | $^3D_{1,2,3}$ | $^3F_{2,3,4}$ | $^3G_{3,4,5}$ | $^3H_{4,5,6}$ | |
| J-Entartung (2J+1) | 9 | 15 | 21 | 27 | 33 | 105 |

Tabelle 4.1: Energieentartung des $4f^{13}5d$ -Zustands

Der $4f^{14}$ -Grundzustand ist der Singulett-Zustand 1S_0 und transformiert im Ligandenfeld gemäß der irreduziblen Darstellung 1A_1 . Übergänge in angeregte Zustände sind aufgrund des Spin-Verbots in die 35 Singulett-Zustände erlaubt. Von diesen 35 möglichen Zuständen werden nur diejenigen spektroskopisch erfaßt, deren Entartung aufgehoben wird. In Anlehnung an die Kristallfeldrechnungen von Piper et al. [Pip67] und Eremin [Ere70] werden für die Betrachtung des angeregten Zustandes zunächst zwei Wechselwirkungen berücksichtigt: das elektrische Feld der Liganden sowie die Spin-Bahn-Kopplung. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen angeregtem 5d-Elektron und $4f^{13}$ -Rumpf werden zunächst vernachlässigt, eine Annahme, die von Loh als *Strong-Field Assignment* bezeichnet wird [Loh73]. Dieser Ansatz erlaubt die getrennte Betrachtung der beteiligten Konfigurationen und ihrer Energieaufspaltung.

Die $4f^{13}$ -Konfiguration unterliegt denselben Wechselwirkungen wie die Elektronenkonfiguration des Yb^{3+} . Bei abgeschirmtem Ligandenfeld führt die Spin-Bahn-Kopplung zur Aufspaltung des F-Zustands in die Zustände $^2F_{5/2}$ und $^2F_{7/2}$ mit einem energetischen Abstand ΔE_{SB} von etwa $10\,000\text{ cm}^{-1}$. Für die Interpretation der Niveaufolge ergibt sich als Konsequenz, daß zu jedem 5d-Niveau zwei $4f^{13}$ -Niveaus im Abstand von etwa $10\,000\text{ cm}^{-1}$ existieren. Die Aufhebung der Entartung bezüglich J spaltet den $^2F_{5/2}$ -Zustand in drei, den $^2F_{7/2}$ -Zustand in vier Stark-Niveaus auf. Bei der zu erwartenden Energiedifferenz von einigen 100 cm^{-1} wird diese Aufspaltung angesichts der spektralen Verbreiterung durch die Ankopplung durch Phononen spektroskopisch nicht zu erfassen sein und wird für die Betrachtung der Energieniveauschemata nicht berücksichtigt.

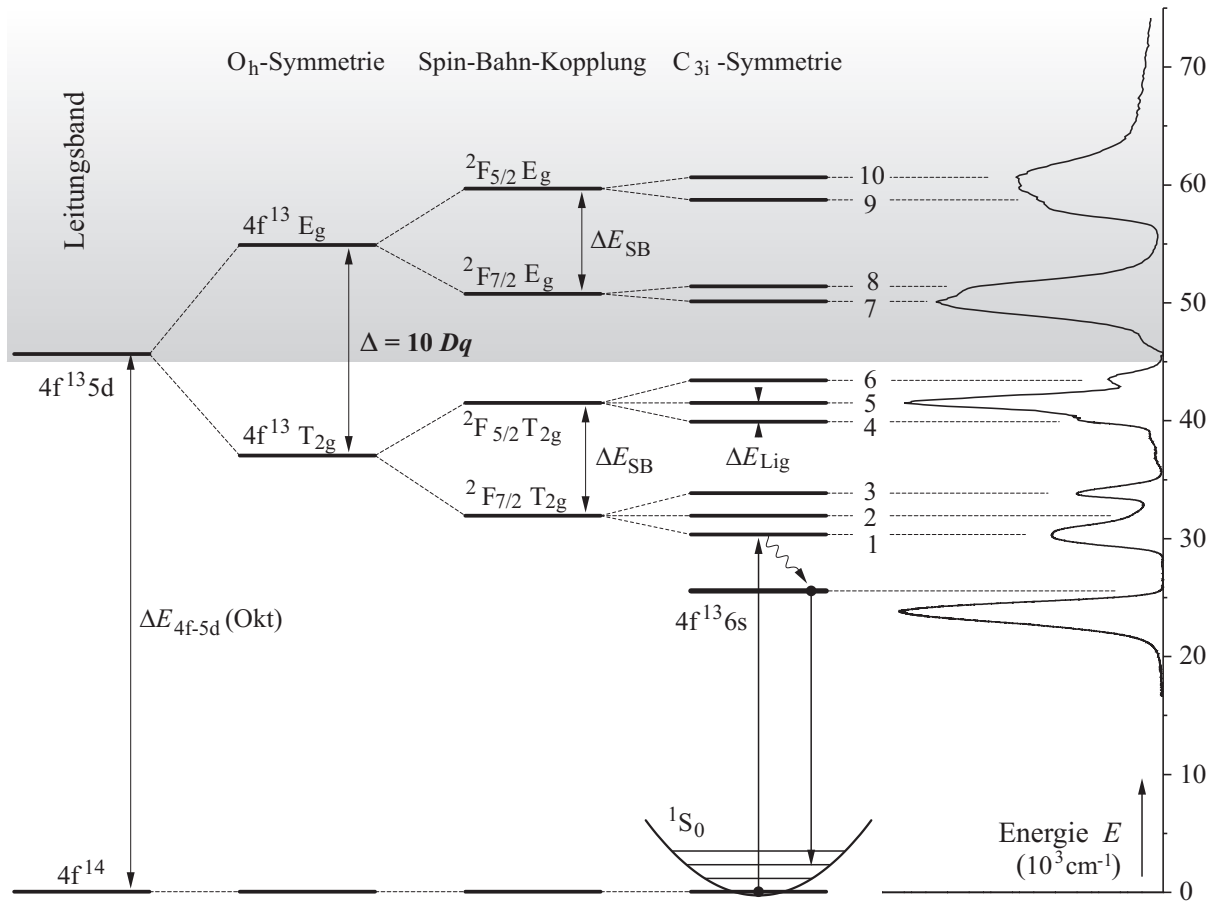
Yb²⁺ : LiCAF



| $\Delta E_{4f-5d}(\text{Okt})$ | Δ | E_{Schwerp} | ΔE_{SB} | E_{Schwerp} | ΔE_{Lig} | E_{exp} | Niveau Nr. |
|--------------------------------|----------|----------------------|------------------------|----------------------|-------------------------|------------------|------------|
| 46 599 | 19 002 | 56 100 (E_g) | 9 747 | 60 973 | 1 484 | 61 715 | 10 |
| | | | | 60 231 | | 60 231 | 9 |
| | | | | 51 226 | 1 052 | 51 752 | 8 |
| | | | | 50 700 | | 50 700 | 7 |
| | | 43 893 | | 43 893 | 6 | | |
| | | 41 789 | 2 129 | 41 764 | 5 | | |
| | | 39 709 | 2 055 | 39 709 | 4 | | |
| | | 34 341 | | 34 341 | 3 | | |
| | | 32 337 | 2 004 | 32 337 | 2 | | |
| | | 30 544 | 1 793 | 30 544 | 1 | | |

Abbildung 4.40: Energieniveauschema von Yb²⁺ auf sechsfach koordinierten C_{3i}-Platz in LiCAF und Bestimmung der Energieaufspaltungen

Yb²⁺ : LiSAF



| $\Delta E_{4f-5d}(\text{Okt})$ | Δ | E_{Schwerp} | ΔE_{SB} | E_{Schwerp} | ΔE_{Lig} | E_{exp} | Niveau Nr. | |
|--------------------------------|----------|----------------------|------------------------|----------------------|-------------------------|------------------|------------|---|
| 45 956 | 18 227 | 55 070 (E_g) | 8 930 | 59 535 | 2 268 | 60 669 | 10 | |
| | | | | | | 58 401 | 9 | |
| | | | | | | 51 117 | 8 | |
| | | | | | | 50 093 | 7 | |
| | | | | 43 511 | 6 | | | |
| | | | | 41 676 | 2 022 | 41 489 | 5 | |
| | | | | 36 843 (T_{2g}) | 9 666 | 1 462 | 40 027 | 4 |
| | | | | | | 1 879 | 33 807 | 3 |
| | | | | | | 32 010 | 31 928 | 2 |
| | | | | | | 1 634 | 30 294 | 1 |

Abbildung 4.41: Energieniveauschema von Yb²⁺ auf sechsfach koordinierten C_{3i}-Platz in LiSAF und Bestimmung der Energieaufspaltungen

| | Koord. | Punktsymmetrie | Termaufspaltung |
|----------------------------------------------|--------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| LiCaAlF ₆ LiSrAlF ₆ | [6] | O _h → C _{3i} | E _g → E _{2g} (Γ ₂ ⁺ , Γ ₃ ⁺) T _{2g} → A _{1g} (Γ ₁ ⁺), E _{2g} (Γ ₂ ⁺ , Γ ₃ ⁺) |
| MgF ₂ | [6] | O _h → D _{2h} | E _g → A _{1g} (Γ ₁ ⁺), A _{1g} (Γ ₁ ⁺) T _{2g} → B _{1g} (Γ ₂ ⁺), A _{2g} (Γ ₃ ⁺), B _{2g} (Γ ₄ ⁺) |
| LiBaF ₃ KMgF ₃ | [12] | O _h | T _{2g} (Γ ₅ ⁺) E _g (Γ ₃ ⁺) |

Tabelle 4.2: Termaufspaltung des E_g- und T_{2g}-Zustands bei Erniedrigung der O_h-Symmetrie. Daten aus Kompatibilitätstabellen von [Kos63]. Termbezeichnung gemäß der Mulliken-Notation, in Klammern Bethe-Notation.

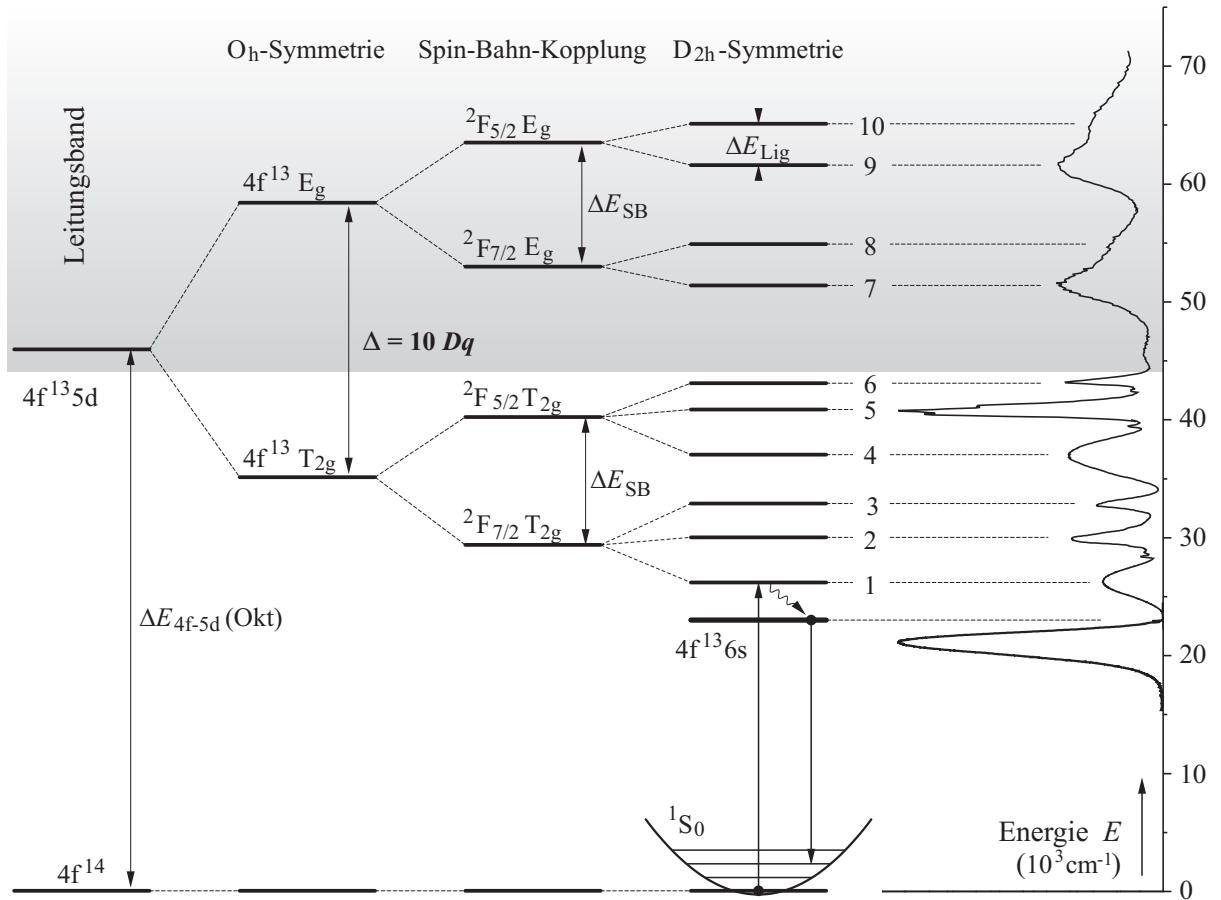
Für das 5d-Elektron wird angenommen, daß der Einfluß des Ligandenfeldes die Energieaufspaltung dominiert. In O_h-Symmetrie spaltet der 5d-Zustand in einen zweifach entarteten E_g-Zustand und in einen dreifach entarteten T_{2g}-Zustand auf. Der energetisch Abstand zwischen diesen beiden Zuständen beträgt $\Delta = 10 Dq$. In Abschnitt 1.2 wurde gezeigt, daß Reihenfolge und Abstand der Niveaus von der Koordinierung des Ionenplatzes abhängt. Die Aufhebung der Entartung der E_g- und T_{2g}-Zustände erfolgt durch Erniedrigung der Symmetrie. In Tabelle 4.2 ist die Termaufspaltung der beiden Niveaus in Abhängigkeit der Symmetrie der betrachteten Systeme angeführt. Die Kationenplätze in LiBaF₃ und KMgF₃ besitzen O_h-Symmetrie, so daß keine weitere Aufspaltung erwartet wird. Bei LiCAF und LiSAF wird die Energieentartung durch die C_{3i}-Symmetrie teilweise aufgehoben, während die D_{2h}-Symmetrie des MgF₂ zur vollständigen Aufhebung der Entartung führt.

In den Abbildungen 4.40 bis 4.44 sind die Emissions- und Anregungsspektren energetisch aufgetragen. Den Anregungsbanden werden Niveaus zugeordnet, die aus den diskutierten Energieaufspaltungen hervorgehen. Dabei wird die ursprüngliche Trennung von Ligandenfeldaufspaltung und Spin-Bahn-Aufspaltung aufgehoben. Die kombinierten Niveaus tragen daher Bezeichnungen, die sich aus dieser Kombination ergeben. Aus den experimentell ermittelten Werten der Niveaus werden die Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SB} und die E_g-T_{2g}-Aufspaltung Δ bestimmt. Sofern vorhanden, wird die Ligandenfeldaufspaltung bezüglich der Symmetrierniedrigung ΔE_{Lig} berechnet und tabellarisch angegeben. Das Leitungsband ist unter der Voraussetzung skizziert, daß sich der Grundzustand energetisch in der Mitte der Bandlücke befindet.

C_{3i}-Symmetrie: LiCAF und LiSAF

Yb:LiCAF und Yb:LiSAF (Abbildung 4.40 und 4.41) zeigen ein sehr ähnliches spektroskopisches Verhalten. Bei diesen Kristallen erfolgt durch das C_{3i}-Ligandenfeld die Aufspaltung in drei Niveaus, so daß zusammen mit der Spin-Bahn-Aufspaltung sechs Niveaus erwartet werden. Es werden jedoch 10 Niveaus beobachtet, die sich in Gruppen sortieren lassen und der Spin-Bahn-Aufspaltung zugeordnet werden. Die Aufspaltungsenergien ΔE_{SB} von 8 900 cm⁻¹ bis 9 700 cm⁻¹ sind in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Die Aufspaltung Δ bei sechsfacher Koordinierung im O_h-Ligandenfeld beträgt

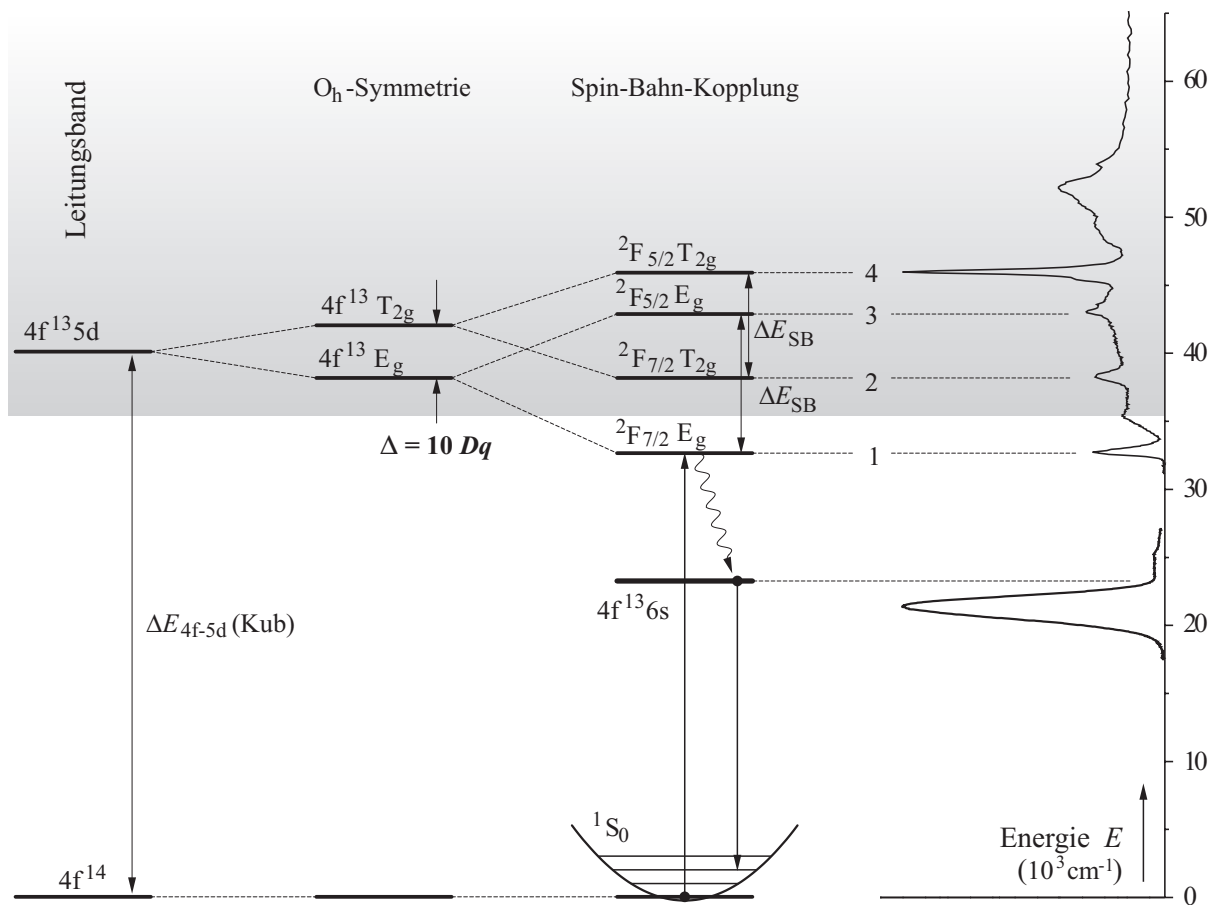
Yb²⁺ : MgF₂



| $\Delta E_{4f-5d}(\text{Okt})$ | Δ | E_{Schwerp} | ΔE_{SB} | E_{Schwerp} | ΔE_{Lig} | E_{exp} | Niveau Nr. | |
|--------------------------------|----------|----------------------|------------------------|----------------------|-------------------------|------------------|------------|---|
| 46 749 | 23 520 | 58 509 (E_g) | 10 659 | 63 839 | 4 397 | 66 037 | 10 | |
| | | | | | | 61 640 | 9 | |
| | | | | | | 54 876 | 8 | |
| | | | | | | 51 483 | 7 | |
| | | | | | | 43 210 | 6 | |
| | | | | 40 329 | 5 | | | |
| | | | | 34 989 (T_{2g}) | 10 680 | 3 814 | 36 982 | 4 |
| | | | | | | 2 843 | 32 765 | 3 |
| | | | | | | 29 649 | 29 922 | 2 |
| | | | | | | 3 662 | 26 260 | 1 |

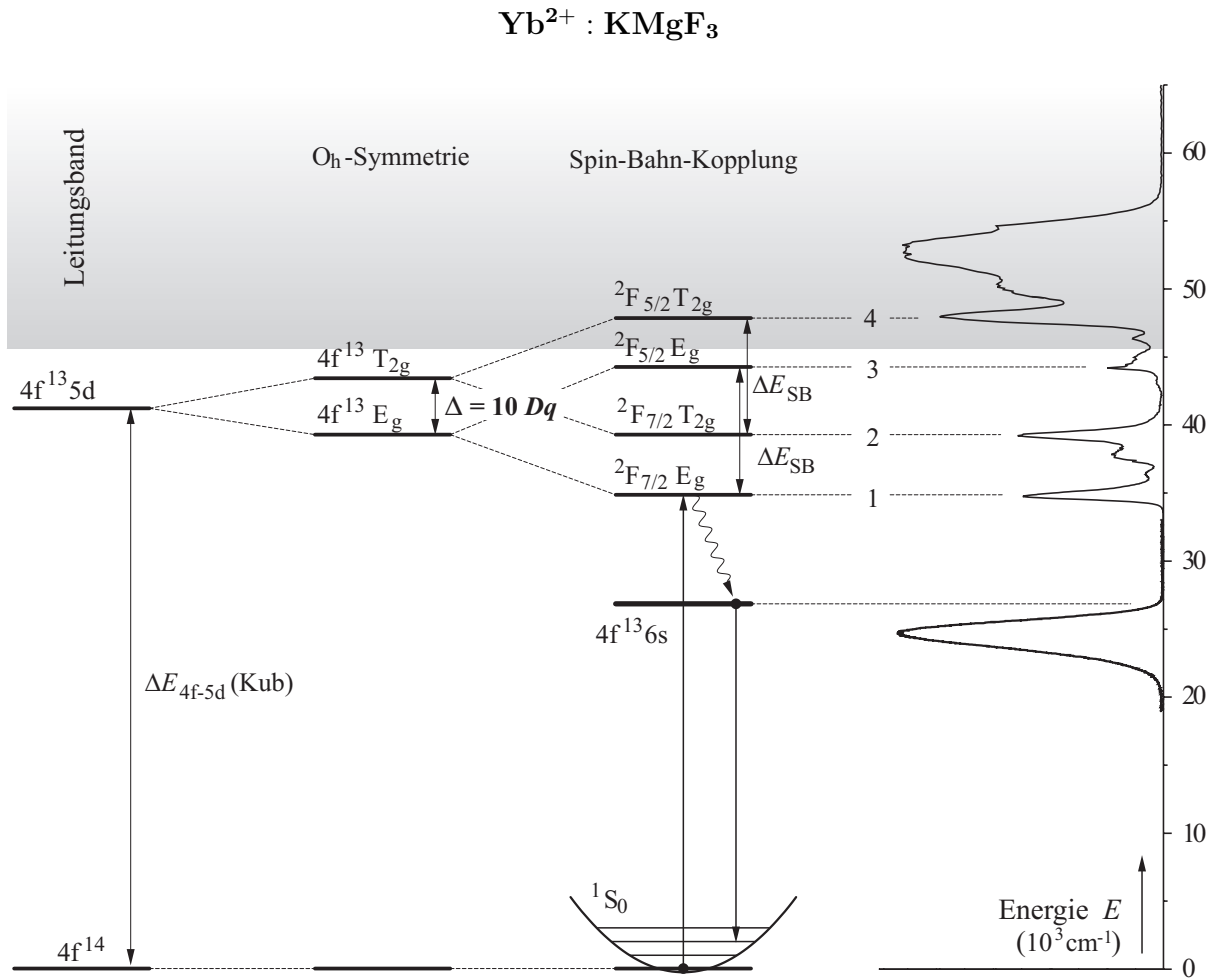
Abbildung 4.42: Energieniveauschema von Yb²⁺ auf sechsfach koordinierten D_{2h}-Platz in MgF₂ und Bestimmung der Energieaufspaltungen

Yb²⁺ : LiBaF₃



| $\Delta E_{4f-5d}(\text{Kub})$ | Δ | E_{Schwerp} | ΔE_{SB} | E_{exp} | Niveau Nr. |
|--------------------------------|----------|----------------------|------------------------|------------------|------------|
| 40 006 | 4 222 | 42 177 (T_{2g}) | 7 733 | 45 983 | 4 |
| | | 37 859 (E_g) | 10 330 | 43 060 | 3 |
| | | | | 38 250 | 2 |
| | | | | 32 730 | 1 |

Abbildung 4.43: Energieniveauschema Yb²⁺ auf zwölfwach koordinierten O_h-Platz in LiBaF₃ und Bestimmung der Energieaufspaltungen



| $\Delta E_{4f-5d}(\text{Kub})$ | Δ | E_{Schwerp} | ΔE_{SB} | E_{exp} | Niveau Nr. |
|--------------------------------|----------|---------------------------|------------------------|------------------|------------|
| 41 523 | 4 097 | 43 572 (T _{2g}) | 8 721 | 47 932 | 4 |
| | | | 9 457 | 44 203 | 3 |
| | | 39 475 (E _g) | | 39 211 | 2 |
| | | | | 34 746 | 1 |

Abbildung 4.44: Energieniveauschema Yb²⁺ auf zwölfwach koordinierten O_h-Platz in KMgF₃ und Bestimmung der Energieaufspaltungen

4 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

etwa $19\,000\text{ cm}^{-1}$ (LiCAF) und $18\,200\text{ cm}^{-1}$ (LiSAF). Das Leitungsband beginnt etwa $45\,000\text{ cm}^{-1}$ über dem Grundzustand und ist für die spektral breiten Strukturen oberhalb dieser Energie verantwortlich.

D_{2h}-Symmetrie: MgF₂

Bei Yb:MgF₂ werden aus der Ligandenfeldaufspaltung durch die D_{2h}-Symmetrie fünf Niveaus erwartet, die unter dem Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung in 10 Niveaus aufspalten. Diese werden auch beobachtet und sind in Abbildung 4.42 markiert. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SB} beträgt etwa $10\,700\text{ cm}^{-1}$, die Aufspaltung Δ bei sechsfacher Koordinierung im etwa $23\,500\text{ cm}^{-1}$. Die Niveaus 1 bis 6 befinden sich unterhalb des Leitungsbandes, während die Niveaus 7 bis 10 durch das Mischen mit Leitungsbandzuständen spektral verbreitert werden.

O_h-Symmetrie: LiBaF₃ und KMgF₃

Yb:LiBaF₃ (Abbildung 4.43) besitzt vier Anregungsniveaus, von denen sich jeweils zwei zu Spin-Bahn-Kopplungs-Paaren zusammenfassen lassen. Die Aufspaltungsenergie von etwa $7\,700\text{ cm}^{-1}$ und $10\,300\text{ cm}^{-1}$ liegt in dem zu erwartenden Energiebereich. Auch bei Yb:KMgF₃ (Abbildung 4.44) lassen sich die Niveaus in gleicher Weise zuordnen, so daß die Spin-Bahn-Aufspaltung etwa $8\,700\text{ cm}^{-1}$ und $9\,500\text{ cm}^{-1}$ beträgt. Die Aufspaltung Δ im kuboktaedrischen Ligandenfeld mit O_h-Symmetrie beträgt etwa $4\,200\text{ cm}^{-1}$ (LiBaF₃) und $4\,100\text{ cm}^{-1}$ (KMgF₃). Diejenigen Niveaus, die sich im Leitungsband befinden, mischen mit den Zuständen des Leitungsbandes, was bei LiBaF₃ zu einem Anregungsuntergrund beiträgt, der die Zuordnung der Banden erschwert. Bei KMgF₃ beginnt das Leitungsband etwa bei $45\,000\text{ cm}^{-1}$ und trägt durch die breite Anregungsbande bei $53\,000\text{ cm}^{-1}$ zur Fluoreszenz bei. Zwischen den Zuständen 1 und 2 sowie zwischen 3 und 4 befinden sich weitere Niveaus, die sich aber nicht mit den genannten Aufspaltungsmechanismen erklären lassen. Daß diese Niveaus bei LiBaF₃ nicht zu beobachten ist, läßt sich durch den Einfluß des Leitungsbandes erklären, dessen Anregungsuntergrund die Niveaus überdeckt.

Diskussion

Folgende Eigenschaften der betrachteten Yb-dotierten Kristalle lassen sich anhand der Energieniveauschemata diskutieren:

Aufspaltung der Energieniveaus

Bei den Systemen mit sechsfach koordiniertem Kationplatz (LiCAF, LiSAF und MgF₂) können jeweils zehn Niveaus identifiziert werden. Bedenkt man die dreifache Entartung des ${}^2\text{F}_{5/2}$ -Zustands und die vierfache Entartung des ${}^2\text{F}_{7/2}$ -Zustands bezüglich J, erhält man aus den zehn beobachteten Niveaus 35 Stark-Niveaus, die den erwarteten Singulett-Zuständen entsprechen.

Bei LiCAF, LiSAF und KMgF₃ werden mehr Niveaus beobachtet, als nach Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung und der Ligandenfeldaufspaltung erwartet werden. Folgende Erklärungen kommen für die zusätzlichen Niveaus in Betracht:

- Es handelt sich um Triplett-5d-Zustände.
- Durch die Symmetrieverzerrung am Ort des Ions wird die Entartung der 5d-Zustände aufgehoben, was die weitere Energieaufspaltung zur Folge hat.
- Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen $4f^{13}$ -Rumpf und 5d-Elektron führt zur Aufhebung der Energieentartung. Im Fall von LiCAF und LiSAF kommt es zur Aufspaltung des entarteten E_{2g} -Zustands. Bei $KMgF_3$ sind der T_{2g} - und der E_g -Zustand betroffen.

Stokes Shift

Alle Kristalle besitzen einen ausgeprägten Stokes Shift zwischen Emissionsbande und erster Anregungsbande. Die größten Werte sind bei den Kristallen mit zwölfmal koordiniertem Kationplatz zu verzeichnen, nämlich $11\,317\text{ cm}^{-1}$ ($LiBaF_3$) und $10\,066\text{ cm}^{-1}$ ($KMgF_3$). In Abbildung 4.32 läßt sich anhand des Konfigurationskoordinaten-Diagramms ersehen, daß die Anregung über das 6s-Niveau hinaus in die Singulett-5d-Zustände erfolgt, während die Emission aus dem Triplett-6s-Niveau stattfindet. Ein großer Teil der eingebrachten Energie dissipiert durch nichtstrahlende Zerfälle. Dieser Anteil ist umso größer, je stärker die Parabeln lateral gegeneinander verschoben sind. Die geringere Feldstärke durch die zwölfmalige Koordinierung führt bei $LiBaF_3$ und $KMgF_3$ zur größeren Ausdehnung der Orbitale und damit zur stärkeren lateralen Verschiebung der Konfigurationsparabeln.

Aufspaltungsenergie Δ

Bei der Betrachtung der Werte für die O_h -Aufspaltung Δ wird deutlich, daß das Ausmaß der Aufspaltung Δ beim zwölfmal koordinierten Platz ($LiBaF_3$, $KMgF_3$) um den Faktor fünf kleiner ist als beim sechsmal koordinierten Platz ($LiCAF$, $LiSAF$). Daß das gemäß Gleichung 1.8 erwartete Verhältnis $2\Delta_{Kub} = -\Delta_{Okt}$ nicht beobachtet wird, liegt an den unterschiedlichen Werten für den Feldstärkeparameter Dq , der vom Ligandenabstand R

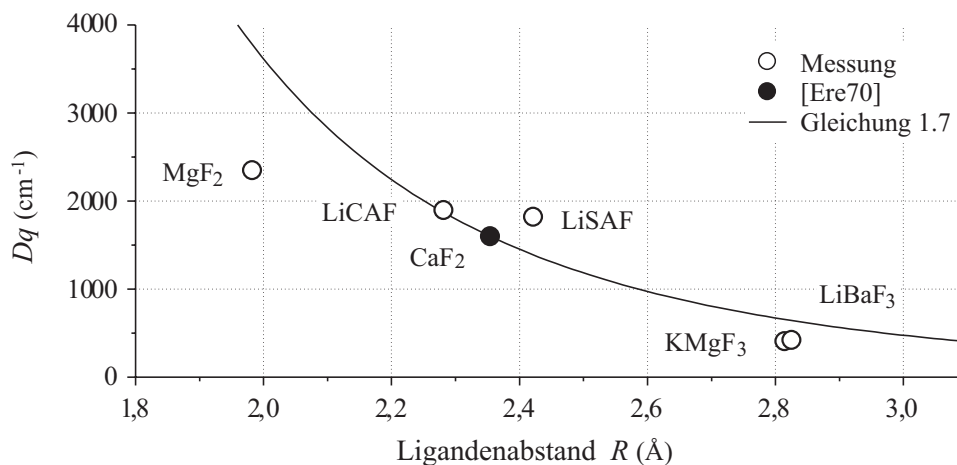


Abbildung 4.45: Experimentell ermittelte Werte für den Feldstärkeparameter Dq und nach Gleichung 1.7 erwarteter Kurvenverlauf

abhängt (Gleichung 1.7). In Abbildung 4.45 sind die experimentell ermittelten Dq -Werte gegen den Ligandenabstand R aufgetragen. Der nach Gleichung 1.7 erwartete Kurvenverlauf wurde auf den von Eremin [Ere70] für CaF_2 durch Kristallfeldrechnungen ermittelten Dq -Wert von 1600 cm^{-1} normiert. Auch wenn die erwartete Tendenz mit den experimentellen Befunden übereinstimmt, ist eine große Abweichung bei MgF_2 zu verzeichnen. Bei diesem Vergleich wurde die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons $\langle r \rangle$ als konstant angesehen. Zudem wurde ein starres Gitter vorausgesetzt, was den Raumbedarf des Yb-Ions nicht berücksichtigt. Daher ist bei MgF_2 mit dem kleinsten Ligandenabstand die Abweichung am größten.

4.9 Zusammenfassung spektroskopischer Ergebnisse Yb-dotierter Kristalle

In Tabelle 4.3 sind die spektroskopischen Daten der beobachteten Emissionsbanden (Abbildung 4.46) der Yb-dotierten Kristalle zusammengefaßt. Für die interkonfiguralen Übergänge werden bei Raumtemperatur Emissionsbanden mit einer Peak-Wellenlänge von 392 nm (Yb:LiCAF) bis 575 nm (Yb:YAlO₃) beobachtet.

Die Emissionswirkungsquerschnitte σ_{Em} liegen in der Größenordnung 10^{-21} cm^2 und damit um drei Größenordnungen unter den Absorptionswirkungsquerschnitten σ_{GSA} . Die Lebensdauern bei Raumtemperatur liegen im μs -Bereich und erreichen bei KMgF_3 und

| Ytterbium | | $\lambda_{0,\text{Em}}$ (nm) | $\Delta\lambda$ (nm (cm^{-1})) | η | σ_{Em} (10^{-21} cm^2) | τ (μs) | $\sigma_{\text{Em}} \cdot \tau$ ($10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ s}$) |
|------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------|-----------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| LiCaAlF ₆ | 300 K | 392 | 51 (3257) | 0,03 | 1,66 | 5,4 | 0,09 |
| | 10 K | 381 | 22,2 (1511) | 1 | – | – | – |
| LiSrAlF ₆ | 300 K | 440 | 108 (5198) | 0,17 | 3,79 | 9,9 | 0,38 |
| | 10 K | 420 | 34,4 (1927) | 1 | – | – | – |
| MgF ₂ | 300 K | 484 | 112 (4509) | 0,78 | 4,87 | 50,6 | 2,47 |
| | 10 K | 473 | 48,8 (2140) | 1 | 0,10 | 6 900 | 6,62 |
| Y ₃ Al ₅ O ₁₂ | | keine Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich | | | | | |
| LiYF ₄ | 300 K | 435 | 110 (5908) | – | – | – | – |
| CaF ₂ | 14 K | 514 | 62 (2328) | – | – | – | – |
| YAlO ₃ | 300 K | 575 | 163 (4716) | 0,6 | 4486,5 | 0,03 | 1,35 |
| | 10 K | 595 | 182 (5002) | 1 | – | – | – |
| LiBaF ₃ | 300 K | 468 | 69,5 (3140) | 1 | – | – | – |
| | 10 K | 467 | 43,5 (1967) | 0,54 | – | – | – |
| KMgF ₃ | 300 K | 400 | 63,5 (3920) | 0,56 | 1,79 | 80,0* | 1,44 |
| | 10 K | 405 | 38,2 (2299) | 1 | 0,04 | 10 600* | 4,48 |

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse Yb-dotierter Kristalle. Die Werte für die Quanteneffizienz η sind bei 10 K auf $\eta = 1$ gesetzt. Die Werte bei Raumtemperatur sind daher als obere Grenze zu verstehen. *) aus [Liz95a].

MgF₂ bei tiefen Temperaturen 10,6 ms (Yb:KMgF₃) und 6,9 ms (Yb:MgF₂). Die Werte für die Emissionswirkungsquerschnitte und die Lebensdauern widersprechen den Erwartungen für erlaubte interkonfigurale Übergänge. Am Beispiel von Yb:MgF₂ wurde die Möglichkeit diskutiert, daß die Absorption in die Singulett-5d-Zustände stattfindet und zu hohen Übergangsraten führt. Die Emission hingegen erfolgt aus dem energetisch tiefer liegenden Triplett-6s-Niveau. Der Übergang in den ¹S₀-Grundzustand ist Spin- und Bahndrehimpuls-verboden, was die geringen Emissionsraten mit sich bringt. Bei höheren Temperaturen trägt die thermische Ankopplung weiterer Niveaus sowie die Zunahme nichtstrahlender Prozesse zur Lebensdauerverkürzung bei. Beim Vergleich der abgeschätzten Quanteneffizienz η läßt sich ablesen, daß bei Raumtemperatur der Anteil nichtstrahlender Prozesse bei Yb:LiCAF ($\eta = 0,03$) und Yb:LiSAF ($\eta = 0,17$) relativ hoch ist und somit einen erheblichen Einfluß auf die Lebensdauer hat.

Der oxidische Kristall Yb:YAlO₃ bildet beim Vergleich der Yb-dotierten Systeme aufgrund seiner kurzen Lebensdauern im ns-Bereich eine Ausnahme. Durch die vergleichsweise geringe Bandlücke hat der Einfluß des Leitungsbandes eine lebensdauerverkürzende Wirkung auf die Besetzung angeregter Zustände. Die Emission setzt sich aus mehreren Banden zusammen, die sowohl dem Yb²⁺ zugeordnet werden können als auch CT-Übergängen.

Der spektrale Verteilung der Emissionsbanden bei Yb:MgF₂ und Yb:LiSAF besitzt auf der langwelligen Seite einen ausgeprägten Ausläufer, der eine starke Temperaturabhängigkeit besitzt. Am Beispiel von Yb:MgF₂ wurde die Ankopplung der 5d-Niveaus erörtert, die wegen der lateralen Verschiebung der Konfigurationsparabeln die spektrale Verteilung der Emission verändert.

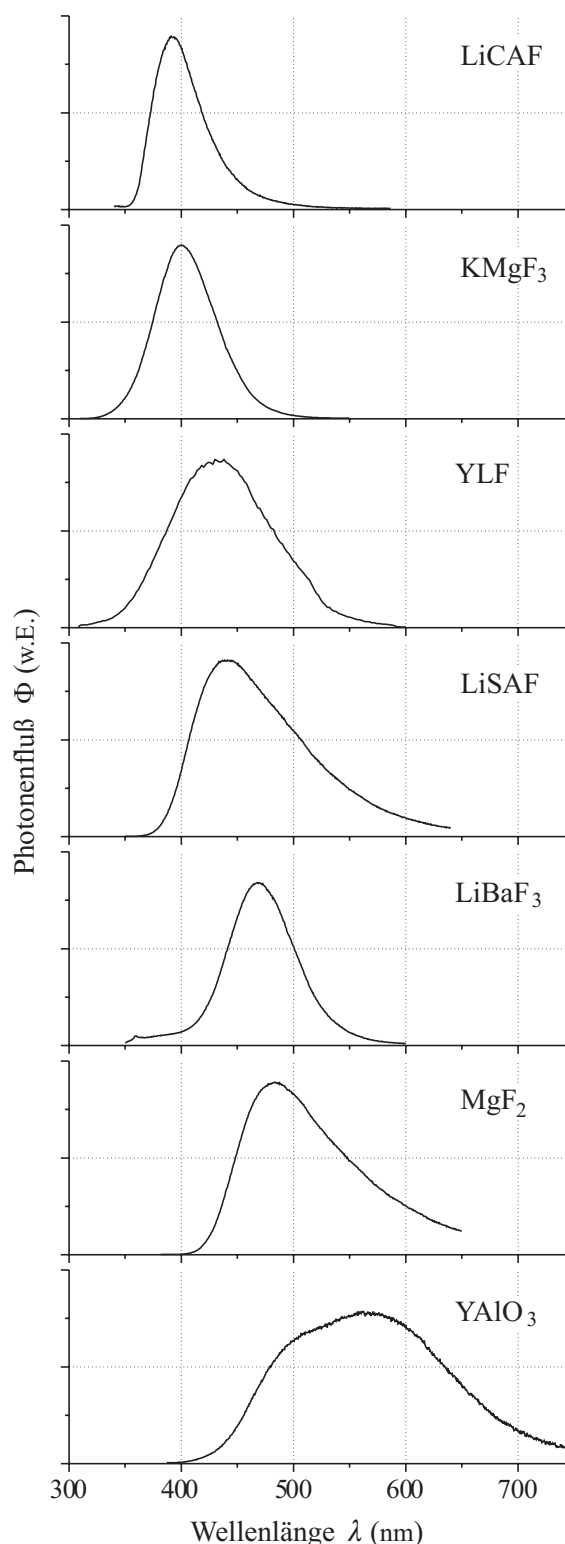


Abbildung 4.46: Überblick über die beobachteten Fluoreszenzbanden bei Raumtemperatur der Yb²⁺-dotierten Kristalle

4 *Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion*

Zusammenfassung

Motiviert durch die Suche nach einem neuen Lasermaterial für den durchstimmbaren Betrieb im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich wurden interkonfigurale Übergänge zweiwertiger Lanthanide in der Umgebung einer Kristallmatrix spektroskopisch charakterisiert.

Kristallzüchtung: Mit dem Czochralski-Verfahren wurden oxidische und fluoridische Kristalle gezüchtet, die mit den zweiwertigen Lanthaniden Samarium (Sm), Europium (Eu), Thulium (Tm) und Ytterbium (Yb) dotiert wurden. Der Schwerpunkt der präparativen Arbeit bestand in der Züchtung Ytterbium-dotierter Fluoride. Zur Vermeidung von Sauerstoff wurden die hygroskopischen Ausgangsmaterialien unter HF/N₂-Atmosphäre vorgeschmolzen und nachfluoriert, während die Kristallzüchtung unter H₂/N₂-Atmosphäre erfolgte. Diese reduzierende Atmosphäre war darüberhinaus für den zweiwertigen Einbau der Lanthanid-Ionen während der Züchtung notwendig. Es konnte Yb²⁺ erstmals in LiBaF₃, LiCaAlF₆ und LiSrAlF₆ in guter optischer Qualität hergestellt werden. Mit Ausnahme von CaF₂ liegen die Verteilungskoeffizienten der Yb-dotierten Fluoride bei $k \simeq 10^{-3}$, was zu Dotierkonzentrationen von etwa $C_{\text{Dot}}^{\text{K}} \simeq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ führt.

Spektroskopische Charakterisierung: Der Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der spektroskopischen Charakterisierung der Kristalle. Es zeigt sich, daß die Lumineszenzerscheinung der Sm- und Tm- dotierten Kristalle nicht eindeutig der zweiwertigen Dotierung zugeordnet werden können. Das hohe RE³⁺ → RE²⁺-Reduktionspotential von Sm und Tm unterdrückt den zweiwertigen Einbau in den Wirtskristall. Von den Eu-dotierten Systemen besitzt Eu:LiBaF₃ breitbandige Lumineszenzbanden, die eindeutig der Dotierung zugeordnet werden können. Jedoch steht die Emission aus dem angeregten 5d-Zustand in Konkurrenz zur elektrisch-Dipolverbotenen Emission aus dem ⁶P_{7/2}-Niveau. Ytterbium besitzt im zweiwertigen Zustand die Grundzustandskonfiguration 4f¹⁴. Der angeregte Zustand hat die Konfiguration 4f¹³5d bzw. 4f¹³6s. Aufgrund der optisch inaktiven 4f-Schale sind Anregung und Fluoreszenz von 4f-4f-Übergängen unbeeinflusst. Es werden ausschließlich breitbandige Übergänge im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich beobachtet, die den interkonfiguralen Übergängen des Yb²⁺ zugeordnet werden können. Die Absorptionswirkungsquerschnitte liegen in der Größenordnung $\sigma_{\text{GSA}} \simeq 10^{-18} \text{ cm}^2$, was für elektrisch-Dipol-erlaubte Übergänge erwartet wird. Die Emissionswirkungsquerschnitte liegen jedoch in der Größenordnung $\sigma_{\text{Em}} \simeq 10^{-21} \text{ cm}^2$, was auf ein bestehendes Übergangsverbot hinweist.

Yb²⁺-Emission: Am Beispiel von Yb:MgF₂ wurde die Yb²⁺-Emission eingehend untersucht. Die Lebensdauer bei Raumtemperatur beträgt 50,6 μ s, steigt aber bei tiefen Temperaturen bis in den ms-Bereich an (6,9 ms bei 10 K). Die Analyse dieser Temperaturabhängigkeit ergab, daß sich die Emission aus dem Zerfall mehrerer thermisch miteinander gekoppelter Niveaus zusammensetzt. Das unterste Niveau kann mit dem Triplett-4f¹³6s-Zustand identifiziert werden, gefolgt vom Singulett-4f¹³6s-Zustand im energetischen Abstand von 6,2 cm⁻¹. Bei tiefen Temperaturen dominiert die Emission aus diesen 6s-Niveaus. Der Übergang vom untersten Niveau in den ¹S₀-Grundzustand ist Bahndrehimpuls- und Spin-verboden. Bei steigender Temperatur koppelt der Triplett-4f¹³5d sowie auch der gleichnamige Singulett-Zustand an das bestehende System an, was die Verkürzung der Lebensdauer zur Folge hat. Die Ankopplung der 5d-Zustände ist darüberhinaus mit der spektralen Veränderung der Emissionsbande verknüpft. Die Zunahme des Photonennflusses auf der langwelligen Emissionsflanke läßt sich dem Beitrag der 5d-Zustände zuordnen, während der kurzwellige Anteil von den 6s-Zuständen beigetragen wird.

Absorption aus angeregten Zuständen (ESA): An Yb:LiSrAlF₆ und Yb:LiCAF₆ wurden ESA-Messungen vorgenommen. Es werden ESA-Banden mit einer spektralen Breite von etwa 11 300 cm⁻¹ (LiSrAlF₆) und 9 000 cm⁻¹ (MgF₂) beobachtet, die die jeweilige Yb²⁺-Emission spektral überdeckt. Die ESA-Banden können mit erlaubten Übergängen in das Leitungsband identifiziert werden. Die Wirkungsquerschnitte wurden auf etwa $\sigma_{\text{ESA}} \simeq 10^{-17}$ cm² bestimmt, was die Anwendung dieser Kristalle als Lasermaterial nach derzeitigem Kenntnisstand ausschließt. Ein Ausweg bleibt in der Suche nach einem Wirtskristall, dessen Ligandenfeld die 5d-Niveaus stärker absenkt als die 6s-Niveaus. Druck-Experimente, bei denen der Kristall einer isotropen und damit Symmetrie-erhaltenden Kompression ausgesetzt wird, können diesen Effekt hervorrufen. Mit Yb:MgF₂ wurden bereits Druck-Experimente begonnen, die aber aus technischen Gründen nicht weitergeführt werden konnten.

Energieniveauschemata: An den Yb-dotierten Kristallen wurde die Messung der Anregungsbanden mit Hilfe von Synchrotronstrahlung bis zu einem energetischen Bereich von 170 000 cm⁻¹ (58 nm) ermöglicht. Die beobachteten Übergänge können den elektrisch-Dipol-erlaubten 4f-5d-Übergängen zugeordnet werden. Anhand dieser Spektren wurden Energieniveauschemata entwickelt, die die Systematik der Aufspaltungsmechanismen widerspiegeln. Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung des 4f¹³-Kerns sowie der Ligandenfeldaufspaltung des 5d-Elektrons bei vorliegender Platzsymmetrie ermöglicht die Zuordnung der beobachteten Niveaus und die experimentelle Bestimmung des Feldstärkeparameters Dq .

Literaturverzeichnis

- [Bal62] C. J. Ballhausen. *Ligand Field Theorie* (McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962).
- [Bar91] V. G. Baryshevsky et. al. *YAlO₃:Ce-fast-acting scintillators for detection of ionizing radiation*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B **B58** (2), 291 (1991).
- [Ber95] M. Bernd. *ICSD Database / Retrieve 2.0* (Gmelin Institute / FIZ Karlsruhe, 1995).
- [Bla68] G. Blasse und A. Bril. *Fluorescence of Eu²⁺- activated alkaline-earth aluminates*. Philips Research Reports **23**, 201 (1968).
- [Bla85] S. W. Bland und M. J. A. Smith. *4f¹⁴ → 5d optical transitions of divalent ytterbium in the potassium and sodium halides*. Journal of Physics C: Solid State Physics **18**, 1525 (1985).
- [Bla94] G. Blasse und B. C. Grabmaier. *Luminescent Materials* (Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1994).
- [Bor27] M. Born und J. R. Oppenheimer. Annalen der Physik **84**, 457 (1927).
- [Bro91] I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik* (Verlag Nauka, Moskau, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leipzig, Verlag Harry Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 1991), 25. Auflage.
- [Cap97] A. Caprez, P. Mikhail, C. Schwecke und J. Hulliger. *Czochralski growth of Yb³⁺ and Pr³⁺ doped Ca-fluoroapatite*. Journal of Material Research **12** (12), 3210 (1997).
- [Con28] E. U. Condon. *Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules*. Physical Review **32**, 858 (1928).
- [Con70] E. U. Condon und G. H. Shortley. *The Theory of Atomic Spectra* (University Press, Cambridge, 1970).
- [Dan94] T. Danger. *Absorption aus angeregten Zuständen und stimulierte Emission in Laserkristallen für den sichtbaren Spektralbereich*. Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg (1994).

- [Die68] G. H. Dieke. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience Publishers/John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1968).
- [Don73] J. D. H. Donnay und H. M. Ondik. *Crystal Data. Determinative Tables*, Band 2 (US Dep. of Commerce Nat. Bureau of Standards, 1973), 3 Auflage.
- [Dor00] P. Dorenbos. *The $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and calcogenides*. Journal of Luminescence **91**, 91 (2000).
- [Dot98] V. P. Dotsenko, V. N. Radionov und A. S. Voloshinovskii. *Luminescence of Sm^{2+} in strontium haloborates*. Materials Chemistry and Physics **57**, 134 (1998).
- [Ehr79] D. J. Ehrlich, P. F. Moulton und J. R. M. Osgood. *Ultraviolet solid-state Ce:YLF laser at 325 nm*. Optics Letters **4** (6), 184 (1979).
- [Ell94] A. Ellens, A. Meijerink und G. Blasse. *6I emission and vibronic transitions of Eu^{2+} in $KMgF_3$* . Journal of Luminescence **59**, 293 (1994).
- [Ell98] S. R. Elliott. *The Physics and Chemistry of Solids* (John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapur, Toronto, 1998).
- [Ere70] M. V. Eremin. *$4f^{n-1}5d$ configurations of ions in crystals*. Optics and Spectroscopy **29**, 53 (1970).
- [Feo62] P. P. Feofilov und A. A. Kaplyanskii. *Spectra of divalent rare earth ions in crystals of alkaline earth fluorides*. Optics and Spektroskopie **12**, 272 (1962).
- [Fre62] A. J. Freeman und R. E. Watson. *Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare earth ions*. Physical Review **127** (6), 2058 (1962).
- [Fuj00] T. Fujita, K. Shimamura, H. Sato, A. Bensalah und T. Fukuda. *Growth and optical properties of $KMgF_3$ single crystals as new optical material in the UV-range*. Conference Photonic Materials for the 21st Century, Lyon (2000).
- [Gar88] J. Garcia, W. A. Sybley und C. A. Hunt. *Optical properties of Eu^{2+} , Eu^{3+} and Mn^{2+} in cubic perovskite crystals*. Journal of Luminescence **42**, 35 (1988).
- [Gek95] A. Gektin, V. Koma, V. Shlyahurov und N. Shiran. *Pure and Ce-doped $KMgF_3$ scintillators*. IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Record **2**, 781 (1995).
- [Gür83] P. Gürtler, E. Roick, G. Zimmerer und M. Poey. *Superlumi: A high flux VUV spectroscopic device for luminescence measurement*. Nuclear Instruments and Methods **208**, 835 (1983).
- [Guz73] M. Guzzi und G. Baldini. *Luminescence and energy levels of Sm^{2+} in alkali halides*. Journal of Luminescence **6** (4), 270 (1973).

- [Hah95] T. Hahn. *International Tables for Crystallography*, Band A (Kluwer Academic Publishers, 1995), 4. Auflage.
- [Hen74] E. W. Hendersen und J. P. Meehan. *Optical properties of divalent rare earth ions in SrAlF₅*. Journal of Luminescence **8**, 415 (1974).
- [Hen89] B. Henderson und G. F. Imbusch. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1989).
- [Hen00] M. Henke, J. Perßon und S. Kück. *Preparation and spectroscopy of Yb²⁺-doped Y₃Al₅O₁₂, YAlO₃ and LiBaF₃*. Journal of Luminescence **87-89**, 1049 (2000).
- [Huh95] J. E. Huheey, E. A. Keiter und R. L. Keiter. *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität* (Walter de Gruyter Berlin, New York, 1995), 2. Auflage.
- [Joh63] L. F. Johnson, R. Dietz und H. J. Guggenheim. *Optical maser oscillation from Ni²⁺ in MgF₂ involving simultaneous emission of photons*. Physical Review Letters **11**, 318 (1963).
- [Kai61] W. Kaiser. *Fluorescence and optical maser effects in CaF₂:Sm²⁺*. Physical Review **123** (3), 766 (1961).
- [Kam89] S. Kampf. *Bildung und Zerfall der heteronuklearen Edelgasexzimer KrAr, KrNe, XeKr und XeAr*. Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg (1989).
- [Kam90] A. A. Kaminskii. *Laser Crystals. Their Physics and Properties* (Springer Verlag, Berlin-Heidelberg New York, 1990), 2. Auflage.
- [Kap62] A. A. Kaplyanskii und P. P. Feofilov. *The spectra of divalent rare earth ions in crystals of alkaline earth fluorides*. Optics and Spectroscopy **13**, 129 (1962).
- [Kap76] A. A. Kaplyanskii und P. L. Smolanskii. *Effect of applied fields on optical spectra of SrCl₂-Yb²⁺*. Optics and Spectroscopy **40** (3), 301 (1976).
- [Kli00] D. Klimm und P. R. G. Lacayo. *Growth of Cr:LiCaAlF₆ and Cr:LiSrAlF₆ by the Czochralski method*. Journal of Crystal Growth **210**, 683 (2000).
- [Klo89] T. Kloiber. *Erosion fester Edelgase durch photonenstimulierte Desorption neutraler Edelgasatome und -moleküle*. Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg (1989).
- [Kon66] V. K. Koniukhov, V. M. Marchenko und A. M. Prokhorov. *CaF₂:Sm²⁺ laser with ruby laser excitation*. IEEE Journal of Quantum Electronics **QE-2** (9), 541 (1966).
- [Kor00] Korth Kristalle GmbH (2000).

Literaturverzeichnis

- [Kos63] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler und H. Statz. *Properties of the Thirty-Two Point Groups* (M.I.T. Press, 1963).
- [Küc00] S. Kück, M. Henke und K. Rademaker. *Crystal growth and spectroscopic investigation of Yb²⁺-doped fluoride crystals*. *Laser Physics* **11** (1), 116 (2000).
- [Küc01] S. Kück. *Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers*. *Applied Physics B* **72**, 515 (2001). Habilitationsschrift, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg.
- [Law91] J. K. Lawson und S. Payne. *Excited-state absorption spectra and gain measurements of CaF₂:Sm²⁺*. *Journal of the Optical Society of America B* **8** (7), 1404 (1991).
- [Lev64] E. M. Levin, C. R. Robins und H. F. McMurdie. *Phase Diagrams for Ceramists* (The American Ceramic Society, 1964), 3. Auflage.
- [Lev68] A. B. P. Lever. *Inorganic electronic Spectroscopy* (Elsevier, Amsterdam, 1968).
- [Lid92] D. R. Lide (Herausgeber). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, 1991-1992), 72. Auflage.
- [Liz94] S. Lizzo, A. Meijerink und G. Blasse. *Luminescence of divalent ytterbium in alkaline earth sulphates*. *Journal of Luminescence* **59**, 185 (1994).
- [Liz95a] S. Lizzo. *Luminescence of Yb²⁺, Eu²⁺ and Cu⁺ in Solids*. Dissertation, Universität Utrecht, Fakultät Scheikunde (1995).
- [Liz95b] S. Lizzo, A. Meijerink, G. J. Dirksen und G. Blasse. *Luminescence of divalent ytterbium in magnesium fluoride crystals*. *Journal of Luminescence* **63**, 223 (1995).
- [Loh69] E. Loh. *Ultraviolet-absorption spectra of europium and ytterbium in alkaline earth fluorides*. *Physical Review* **184** (2), 184 (1969).
- [Loh73] E. Loh. *Strong-field assignment on 4f¹³5d levels of Yb²⁺ in SrCl₂*. *Physical Review B* **7** (5), 1846 (1973).
- [Mar94] C. D. Marshall, J. A. Speth, S. A. Payne, W. F. Krupke und B. H. T. Chai. *Ultraviolet laser emission properties of Ce³⁺-doped LiSrAlF₆ and LiCaAlF₆*. *Journal of the Optical Society of America* **11** (10), 2054 (1994).
- [Maz99] Z. Mazurak, A. Ratuszna und P. Daniel. *Luminescence properties of Pr³⁺ and Ce³⁺ in KCaF₃ single crystals*. *Journal of Luminescence* **82**, 163 (1999).
- [McC64] D. E. McCumber. *Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra*. *Physical Review* **136** (4A), A954 (1964).
- [McG99] A. J. S. McGonigle, D. W. Coutts und C. E. Web. *Multi kHz PRF cerium lasers pumped by frequency doubled copper vapour lasers*. in: *OSA Trends in Optics and Photonics*, Optical Society of America, Washington, DC **26**, 123 (1999).

- [Mei93] A. Meijerink. *Spectroscopy and vibronic transitions of divalent europium in LiBaF_3* . Journal of Luminescence **55**, 125 (1993).
- [Mei95] A. Meijerink und G. J. Dirksen. *Spectroscopy of divalent samarium in LiBaF_3* . Journal of Luminescence **63**, 189 (1995).
- [Mix99a] E. Mix (1999). Persönliche Mitteilung.
- [Mix99b] E. Mix. *Kristallzüchtung, Spektroskopie und Lasereigenschaften Yb-dotierter Sesquioxide*. Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (1999).
- [Moi89] B. Moine, B. Courtois und C. Pedrini. *Luminescence and photoionization processes of Yb^{2+} in CaF_2 , SrF_2 and BaF_2* . J. Phys. France **50**, 2105 (1989).
- [Moi91] B. Moine, B. Courtois und C. Pedrini. *Photoconductivity and fluorescence properties of divalent ytterbium ions in fluoride crystals*. Journal of Luminescence **48&49**, 501 (1991).
- [Moi94] B. Moine, C. Dujardin und C. Pedrini. *Excited-state absorption of Eu^{2+} ions in pure fluoride crystals*. Journal of Luminescence **58**, 339 (1994).
- [Möl86] T. Möller, P. Gürtler, E. Roick und G. Zimmerer. *The experimental station superlumi: A unique setup for time- and spectrally resolved luminescence under state selective excitation with synchrotron radiation*. Nuclear Instruments and Methods **A246**, 461 (1986).
- [Mos94] M. Moszynski, T. Ludziejewski, D. Wolski und W. Klamra. *Properties of the YAG:Ce scintillator*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A **345** (3), 461 (1994).
- [Mot38] N. F. Mott. *On the absorption of light by crystals*. Proceedings of the Royal Society of London **A167**, 384 (1938).
- [Mür81] V. V. Mürk, A. I. Kuznetsov und B. R. Namozov. *Kinetics of intrinsic luminescence and energy transfer in third group metal oxides*. Physica Status Solidi (a) **63**, K131 (1981).
- [Nol93] W. Nolting. *Grundkurs: Theoretische Physik.*, Band 3. Elektrodynamik (Verlag Zimmermann-Neufang, 1993), 3. Auflage.
- [Opp60] W. Oppelt. *Kleines Handbuch Technischer Regelvorgänge* (Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstraße, 1960), 2. Auflage.
- [Opt78] Optical Society of America, W. G. Driscoll und W. Vaughan (Herausgeber). *Handbook of Optics* (McGraw-Hill Book Company, 1978).
- [Pau76] L. Pauling. *Die Natur der chemischen Bindung* (VCH Weinheim, 1976).

- [Pay94] S. A. Payne, L. D. DeLoach, L. K. Smith, W. L. Kway, J. B. Tassano, W. F. Krupke, B. H. T. Chai und G. Loutts. *Ytterbium-doped apatite-structure crystals: A new class of laser materials*. Journal of Applied Physics **76** (1), 497 (1994).
- [Pie00] L. van Pieterse, M. Heeroma, E. de Heer und A. Meijerink. *Charge transfer luminescence of Yb^{3+}* . Journal of Luminescence **91**, 177 (2000).
- [Pip67] T. S. Piper, J. P. Brown und D. S. McClure. *fd and $f^{13}d$ configurations in a crystal field, and the spectrum of Yb^{2+} in cubic crystals*. The Journal of Chemical Physics **46** (4), 1353 (1967).
- [Reu76] E. G. Reut. *Luminescence of divalent Eu and Yb ions in fluorite-type crystals*. Optics and Spectroscopy **40**, 99 (1976).
- [Rey98a] J. M. Rey, H. Bill, D. Lovy und H. Hagemann. *EPR and optical investigation of europium doped $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$* . Journal of Alloys and Compounds **274**, 164 (1998).
- [Rey98b] J. M. Rey, H. Bill, D. Lovy und H. Hagemann. *Europium doped BaMgF_4 , an EPR and optical investigation*. Journal of Alloys and Compounds **268**, 60 (1998).
- [Rog97] P. Rogin. *Crystal Growth and Epitaxy of LiYF_4* . Dissertation, Philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Bern (1997).
- [Röm95] Römp. *CD Chemie Lexikon*. Version 1.0 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1995).
- [Sal91] B. E. A. Saleh und M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics* (John Wiley & Sons, New York u.a., 1991).
- [Sat87] Y. Sato, A. Koyanagi, H. Matsumoto und R. Nakano. *Luminescence of $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{2+}$ crystals*. Research Reports of the Faculty of Engineering, Meiji University (53), 31 (1987).
- [Sch67] H. L. Schläfer und G. Gliemann. *Einführung in die Ligandenfeldtheorie* (Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main, 1967).
- [Sch73] P. Schuster. *Ligandenfeldtheorie* (Verlag Chemie, Weinheim, 1973).
- [Sch94] W. J. Schipper, A. Meijerink und G. Blasse. *The luminescence of Tm^{2+} in strontium tetraborat*. Journal of Luminescence **62**, 55 (1994).
- [Sha76] R. D. Shannon. Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976). Aus [Huh95].
- [Shi00] K. Shimamura, S. L. Baldochi, N. Mujilatu, K. Nakano, Z. Liu, N. Sarukura und T. Fukuda. *Growth of Ce-doped LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 single crystals by the Czochralski technique under CF_4 atmosphere*. Journal of Crystal Growth **211**, 302 (2000).

- [Sor61] P. P. Sorokin und M. J. Stevenson. *Solid-state optical maser using divalent samarium in calcium fluoride*. IBM Journal of Research and Development **5**, 56 (1961). (siehe auch P. P. Sorokin et. al. Physical Review **127** (2), 503 (1962)).
- [Spi99] J. C. van't Spijker, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, J. E. M. Jacobs, H. W. den Hartog und N. Korelev. *Luminescence and scintillation properties of $BaY_2F_8 : Ce^{3+}$, $BaLu_2F_8$ and $BaLu_2F_8 : Ce^{3+}$* . Journal of Luminescence **85**, 11 (1999).
- [Sta91] H. Stange. *Absorption aus angeregten Zuständen in Übergangsmetall-dotierten Laserkristallen*. Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg (1991).
- [Str75] C. W. Struck und W. Fonger. *Unified model of the temperature quenching of narrow-line and broad-band emission*. Journal of Luminescence **10**, 1 (1975).
- [Sve98] O. Svelto. *Principles of Lasers* (Plenum Press, New York and London, 1998), 4 Auflage.
- [Tak84] K. Takahashi, K. Kohda und J. Mihahara. *Mechanism of photostimulated luminescence in $BaFX^{2+}$ ($X=Cl, Br$)*. Journal of Luminescence **31&32**, 266 (1984).
- [Tsu81] T. Tsuboi, H. Witzke und D. S. McClure. *The $4f^{14}$ to $4f^{13}5d$ transitions of Yb^{2+} ion in NaCl crystals*. Journal of Luminescence **24-25**, 305 (1981).
- [Tsu93] T. Tsuboi. *Luminescence kinetics of Yb^{2+} in NaCl*. Physical Review B **48**, 62 (1993).
- [Vag69] Y. S. Vagin, V. M. Marchenko und A. M. Prokhorov. *Spectrum of laser based on electron-vibrational transitions in a $CaF_2 : Sm^{2+}$ crystal*. Soviet Physics JETP **28**, 902 (1969).
- [Var94] D. Varding. *Luminiszenzspektroskopische Untersuchung dynamischer Eigenschaften freier Exzitonen in festen Edelgasen Krypton und Xenon*. Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg (1994).
- [Wic99] C. Wickleder. *Spektroskopie an zweiwertigen Lanthaniden in chloridischen Wirtsgittern*. Vortrag am Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg (1999).
- [Wic00] C. Wickleder. *Spectroscopic properties of $SrZnCl_4 : M^{2+}$ and $BaZnCl_4 : M^{2+}$ ($M=Eu, Sm, Tm$)*. Journal of Alloys and Compounds **300-301**, 193 (2000).
- [Wil88] K. T. Wilke. *Kristallzüchtung* (Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main, 1988), 2. Auflage.
- [Win81] G. Winkler. *Magnetic Garnets* (F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1981), 1. Auflage.

Literaturverzeichnis

- [Woo62] D. L. Wood und W. Kaiser. *Absorption and fluorescence of Sm^{2+} in CaF_2 , SrF_2 and BaF_2* . Physical Review **126** (6), 2079 (1962).
- [Wyc65] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*, Band 3 (John Wiley & Sons, 1965), 2. Auflage.
- [Zen99a] Q. Zeng, Z. Pei, S. Wang, Q. Su und S. Huang. *Luminescence and its temperature effects on Sm^{2+} in alkaline earth borates*. Physica Status Solidi B **212**, 207 (1999).
- [Zen99b] Q. Zeng, Z. Pei, S. Wang, Q. Su und S. Lu. *Luminescence of RE^{2+} ($RE=Sm, Yb$) in barium octoborate*. Materials Research Bulletin **34** (12/13), 1837 (1999).

Geräteverzeichnis

- [1] Spektralphotometer Cary 2400 UV-VIS-IR, Varian. (Seite 35)
- [2] Gütegeschalteter Nd:YAG Laser Quanta-Ray GCR-130, Spectra-Physics, Pulsbreite 6 ns (@355 nm). (Seite 37)
- [3] Monochromator Digikröm 240, CVI Laser Corporation. Fokallänge 240 mm, Gitter mit 147 Str/mm bzw. 1200 nm und Blaze-Winkel für 500 nm. (Seite 37)
- [4] Gatable Solid State Detektor, Model 1420, EG&G Princeton Applied Research. Die Diodenzeile besteht aus 1024 Elementen im Abstand von je 25 μm , von denen ca. 700 Elemente durch die Hochspannung von -700 V intensiviert werden können. Zur Minderung des Dunkelstroms läßt sich der Detektor mit einem Peltier-Element auf -10°C kühlen. (Seite 37)
- [5] Detektor Interface Model 1461, EG&G Princeton Applied Research. (Seite 37)
- [6] Optical Multichannel Analyser, Model 1460, EG&G Princeton Applied Research. (Seite 37)
- [7] Digital Delay Generator, Model 7010, Berkley Nucleonics Corporation (Seite 38)
- [8] High Voltage Pulse Generator, Model 1211, EG&G Princeton Applied Research. Eingestellte Puls-Amplitude: etwa -700 V. (Seite 38)
- [9] Modulares Fluoreszenz-Spektrometersystem Yobin Yvon FL 321 Fluorolog-3. (Seite 39)
- [10] Doppelmonochromator mit zwei Gittern mit jeweils 1200 Str/mm und einem Blaze-Winkel für maximale Transmission bei 250 nm. Die Fokallänge beträgt 180 mm. (Seite 39)
- [11] Monochromator, Gitter mit 1200 Str/mm und einem Blaze-Winkel für maximale Transmission bei 500 nm. Die Fokallänge beträgt 180 mm. (Seite 39)
- [12] Photomultiplier Hamamatsu R928P, spektral empfindlich von 185 nm bis 900 nm. Hochspannung 950 V. (Seite 39)
- [13] Kühlkryostat Leybold ROK 10-300. In einem geschlossenen Kreislauf wird He-Gas in einem Kompressor verdichtet und im Probenkopf adiabatisch expandiert. (Seite 39)

Geräteverzeichnis

- [14] Primärmonochromator in Normal-Incidence-Bauweise (15°) mit fokussierendem Aluminium-bedampften Gitter und einer Fokallänge von 2 m, GCA/McPherson. (Seite 41)
- [15] Doppelmonochromator in Czerny-Turner-Montierung, BM 50/2, wird aber als Einzelmonochromator betrieben. Gitter mit 300 Str/mm und einem Blaze-Winkel für maximale Transmission bei 400 nm. Die Fokallänge beträgt 500 mm. (Seite 41)
- [16] GWU OPO Series (Seite 41)
- [17] Monochromator Spex Minimate, Model 1670. Es wurde ein Gitter mit 1200 Str/mm mit einem Blaze-Winkel für 500 nm verwendet. Bei der Fokallänge von 220 mm beträgt die reziproke lineare Dispersion $\Delta\lambda/\Delta x = 3,56$ nm pro mm Spaltbreite. (Seite 42)
- [18] Photomultiplier mit S 13-Charakteristik. (Seite 42)
- [19] Speicheroszilloskop LeCroy 9360 Dual 600 MHz Oscilloscope 5 Gs/s. (Seite 42)

Publikationen

Zeitschriften

1. M. Henke, J. Perßon und S. Kück. *Preparation and spectroscopy of Yb²⁺-doped Y₃Al₅O₁₂, YAlO₃ and LiBaF₃*. Journal of Luminescence **87-89**, 1049-1051 (2000).
2. S. Kück, M. Henke und K. Rademaker. *Crystal growth and spectroscopic investigation of Yb²⁺-doped fluoride crystals*. Laser Physics **11** (1), 116-119 (2001).

Tagungsbeiträge

1. M. Henke, J. Hünkemeier, V.M. Baev und P.E. Toschek. *Nd³⁺-dotierter Glasscheiben-Laser für die Absorptionsspektroskopie im Resonator*. Verhandlungen zur Frühjahrstagung der DPG, Konstanz, Vortrag Q 17.1, 186 (1998).
2. B.-M. Dicks, M. Henke, A. Diening, E. Heumann und G. Huber. *Characterizing the mechanism of a single-mode Tm:YAG microlaser with external feedback*. 9. Norddeutscher Lasertag, Universität Hannover, Poster (1998).
3. J. Perßon, M. Henke, K. Petermann, G. Huber und S. Kück. *Präparation und spektroskopische Charakterisierung von zweiwertigen Selten-Erd-Ionen in Kristallen*. Verhandlungen zur Frühjahrstagung der DPG, Heidelberg, Vortrag Q 31.5, 407 (1999).
4. M. Henke, J. Perßon und S. Kück. *Preparation and spectroscopy of Yb²⁺-doped Y₃Al₅O₁₂, YAlO₃ and LiBaF₃*. International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Osaka, Japan, Poster PC2-5, Collected Abstracts, 157 (1999).
5. M. Henke, J. Perßon, K. Rademaker und S. Kück. *Präparation und Spektroskopie Yb²⁺-dotierter Kristalle*. 10. Norddeutscher Lasertag, Universität Hamburg, Poster (1999).
6. M. Henke, K. Rademaker und S. Kück. *Präparation und Spektroskopie von Yb²⁺ in fluoridischen Kristallen*. Verhandlungen zur Frühjahrstagung der DPG, Bonn, Vortrag Q 35.3, 1085 (2000).

Publikationen

7. S. Kück, M. Henke und K. Rademaker. *Crystal growth and spectroscopic investigation of Yb²⁺-doped fluoride crystals*. 9th International Laser Physics Workshop LPhys 2000, Bordeaux, France, Vortrag (2000).
8. M. Henke, K. Rademaker und S. Kück. *Preparation and spectroscopy of Yb²⁺ in Fluorides*. European Conference on Lasers and Electrooptics (CLEO/Europe-IQEC), Nizza, France, Vortrag Technical Digest CFH7 (2000).
9. S. Kück, I. Sokólska und M. Henke. *Investigation of green and red up-converted luminescence in Ho³⁺ doped LiYF₄*. European Conference on Lasers and Electrooptics (CLEO/Europe-IQEC), Nizza, France, Poster Technical Digest CTuK59 (2000).
10. M. Henke, K. Rademaker und S. Kück. *Spektroskopische Untersuchungen an Yb²⁺-dotierten KMgF₃, MgF₂, LiCAF und LiSAF*. 11. Norddeutscher Lasertag, Universität Hannover, Poster (2000).

Danksagung

Diese Arbeit entstand in den Jahren 1998 bis 2001 im Arbeitsbereich Festkörperlaser am Institut für Laser-Physik der Universität Hamburg.

Mein Dank gilt insbesondere Prof. Dr. G. Huber für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die sehr interessante Aufgabenstellung.

Für die ausgezeichnete Betreuung und die konstruktive Zusammenarbeit bedanke ich mich bei Dr. Stefan Kück. Die zahlreichen Diskussionen vertieften mein Verständnis in der Sache, und sein regelmäßiges Interesse am experimentellen Fortschritt motivierte meinen Tatendrang. Katja Rademaker und Jörg Perßon danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit und die Bereicherung des Themas mit ihren Diplomarbeiten.

Herrn Prof. Dr. G. Zimmerer und Dr. Marco Kirm danke ich für die Möglichkeit, einen wichtigen Teil der Lumineszenzmessungen am *SUPERLUMI*-Meßplatz durchführen zu können.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. K. Petermann für die stets hilfreichen Informationen in Fragen der Kristallzüchtung sowie Dr. Peter Rogin für die sorgfältige Einführung in die Welt der Fluoridkristalle. Bei Herrn Prof. Dr. G. Heumann bedanke ich mich für seine beharrliche Optimierung der Laserspiegel.

Für das humorvolle und sympathische Arbeitsklima bedanke ich mich bei meinen Zim-
mergenossen Christoph Czeranowsky, Dr. Andreas Diening und Sebastian Bär, der mir,
mit kompetenter Unterstützung von Kai Lünstedt, bei L^AT_EX-Fragen hilfreich zur Seite
saß. Allen derzeitigen und ehemaligen Gruppenmitgliedern möchte ich für das sehr gute
und hilfsbereite Arbeitsklima danken.

Für die zuverlässige Unterstützung bei technischen Angelegenheiten bedanke ich mich bei
Herrn G. Roschewski und Robert Fischer. Die Erleichterung des Büroalltags verdanke ich
Frau S. Frömmig und Frau R. Seifert.

Frau B. Cornelisen vom Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg
danke ich für die Durchführung zahlreicher Mikrosondenanalysen.

Bei Dr. Herwig Döllefeld möchte ich mich für die illuminierenden Gespräche über die
Molekülorbitaltheorie bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, Jutta, Jannik und Jasper, die diese Zeit
mit Geduld und liebevoller Unterstützung begleitet haben.