

Spektroskopie und Lasereperimente an Nd^{3+} -, Ho^{3+} - und Tm^{3+} -dotierten Sesquioxiden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Patrick von Brunn

Hamburg
2018

Gutachter der Dissertation:	Dr. habil. Christian Kränkel Prof. Dr. Günter Huber
Gutachter der Disputation:	Dr. habil. Christian Kränkel Prof. Dr. Günter Huber Prof. Dr. Roman Schnabel Prof. Dr. Alexander Lichtenstein Prof. Dr. Henning Moritz
Datum der Disputation:	10.09.2018
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Prof. Dr. Roman Schnabel
Mitglied des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. Roman Schnabel
Dekan der MIN-Fakultät:	Prof. Dr. Heinrich Graener

Kurzfassung

P. von Brunn: Spektroskopie und Lasereperimente an Nd³⁺-, Ho³⁺- und Tm³⁺-dotierten Sesquioxiden

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung seltenerdotierter Sesquioxide auf ihre Eignung als aktive Medien für Laser im nahen und mittleren infraroten Spektralbereich.

Es wurden Tm₂O₃- und Nd³⁺:Lu₂O₃-Kristalle mit der Cooling Down Methode und der Wärmeaustausch Methode (HEM) gezüchtet. Untersucht wurden auch Ho³⁺-dotiertes Lu₂O₃, Sc₂O₃ und Y₂O₃ sowie Tm³⁺-dotiertes Lu₂O₃ und Sc₂O₃, die aus vorherigen Züchtungen zur Verfügung standen.

Alle Materialien wurden spektroskopisch charakterisiert. In Nd³⁺:Lu₂O₃ konnten die Emissionswirkungsquerschnitte durchgängig in einem Wellenlängenbereich von 850 nm bis 2200 nm berechnet werden. Bei Ho³⁺-dotierten Sesquioxiden wurden die Emissionswirkungsquerschnitte im Wellenlängenbereich von 2500 nm bis 3200 nm erstmalig bestimmt. Die Lebensdauer des Multipletts ⁵I₆ konnte zu ~600 µs und die des Multipletts ⁵I₇ zu ~10 ms ermittelt werden. In Tm³⁺-dotierten Sesquioxiden konnte die Lage bestimmt und eine erste Abschätzung der Höhe der Emissionswirkungsquerschnitte im Wellenlängenbereich zwischen 2300 nm und 2900 nm gegeben werden. Auch in den Tm³⁺-dotierten Sesquioxiden ergaben die Messungen der Lebensdauer des Multipletts ³H₄ mit ~300 µs deutlich kürzere Zeiten als die Lebensdauer des Multipletts ³H₅ mit ~2 ms.

Sowohl in Ho³⁺- als auch in Tm³⁺-dotierten Sesquioxiden konnte keine Lasertätigkeit erzielt werden. Dies kann vermutlich den erhöhten Laserschwelen, bedingt durch die lange Lebensdauer der unteren Laserniveaus, zugeschrieben werden. Bei Laserexperimenten mit Nd³⁺:Lu₂O₃ konnten auf insgesamt zehn unterschiedlichen Wellenlängen in einem Bereich von 917 nm bis 1463 nm Laser realisiert werden. Dabei lag bei Lasern der Wellenlänge 1076 nm und 1080 nm der maximal erreichte differentielle Wirkungsgrad mit 70 % nahe der Stokes-Effizienz von 76%, was das Potential dieses Verstärkermediums zeigt. Zudem stellen die realisierten Laserwellenlängen mit 917 nm und 1463 nm die kürzeste bzw. längste bisher erzielte Wellenlänge mit einem Laser basierend auf Nd³⁺:Lu₂O₃ dar.

Abstract

P. von Brunn: Spectroscopy and Laser Experiments with Nd³⁺-, Ho³⁺-, and Tm³⁺-doped Sesquioxides

The topic of this work is the investigation of rare-earth-doped sesquioxides regarding their suitability as active materials for lasers in the near- and mid-infrared spectral range.

Tm₂O₃- and Nd³⁺:Lu₂O₃-crystals were grown using the cooling down method and the heat-exchanger method (HEM). The investigations also included Ho³⁺-doped Lu₂O₃, Sc₂O₃, and Y₂O₃ as well as Tm³⁺-doped Lu₂O₃ and Sc₂O₃, which were grown prior to the experiments conducted in the framework of this thesis.

All materials were spectroscopically characterized in the near- and mid-infrared spectral range. The emission cross-sections of Nd³⁺:Lu₂O₃ were calculated over a continuous wavelength range from 850 nm to 2200 nm. For Ho³⁺-doped sesquioxides the emission cross-sections in the wavelength range from 2500 nm to 3200 nm were determined for the first time. The lifetime of the multiplet ⁵I₆ was measured to ~600 μs and of the multiplet ⁵I₇ to ~10 ms. Regarding Tm³⁺-doped sesquioxides, the position was defined and the height of the peaks was estimated for the emission cross-sections in the wavelength range from 2300 nm to 2900 nm. The lifetime measurements of the multiplet ³H₄ in Tm³⁺-doped Lu₂O₃ and Sc₂O₃ resulted in lifetimes of ~300 μs. Thus, they also were much shorter than the lifetimes of the multiplet ³H₅ with ~2 ms.

No lasing action was obtained in Ho³⁺-doped and Tm³⁺-doped sesquioxides. This can be most likely attributed to the higher laser threshold, due to the long lifetime of the lower laser levels ⁵I₇ and ³H₅, respectively. In laser experiments with Nd³⁺:Lu₂O₃, lasing was realized on ten different wavelengths in the range from 917 nm to 1463 nm. With the lasers operating on 1076 nm and 1080 nm, slope efficiencies of 70 % were achieved. This is very close to the theoretically attainable Stokes-efficiency of 76 %, highlighting the capabilities of this gain material. Furthermore, the realized wavelengths of 917 nm and 1463 nm represent the shortest and longest wavelength, respectively, ever obtained with a Nd³⁺:Lu₂O₃ laser.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	ii
Bildverzeichnis.....	vii
Tabellenverzeichnis.....	xi
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen	5
2.1 Energiezustände der Seltenerd-Ionen	5
2.1.1 Das freie Ion.....	6
2.1.2 Ligandenfeldaufspaltung	8
2.1.3 Auswahlregeln.....	10
2.2 Wechselwirkung von Strahlung und Materie	10
2.2.1 Intraionische Prozesse.....	11
2.2.2 Interionische Prozesse	14
2.3 Nichtstrahlende Übergänge.....	16
2.4 Grundlagen der Laserphysik	18
2.4.1 Lasermodelle	19
2.4.2 Ratengleichungen.....	21
2.4.3 Laserschwelle.....	23
3 Wirtsmaterialien und Dotierionen.....	27
3.1 Sesquioxide als Wirtsmaterialien	27

3.1.1	Kristallographische Eigenschaften	28
3.1.2	Optische Eigenschaften	29
3.1.3	Thermische Eigenschaften.....	30
3.2	Dotierionen.....	34
3.2.1	Das trivalente Neodym-Ion.....	34
3.2.2	Das trivalente Holmium-Ion	35
3.2.3	Das trivalente Thulium-Ion	38
4	Kristallzüchtung	41
4.1	Das Czochralski-Verfahren.....	42
4.2	Die Cooling Down Methode	44
4.2.1	Die Heraeus-Züchtungsanlage.....	45
4.2.2	Der Züchtungsverlauf bei der Cooling Down Methode.....	48
4.2.3	Züchtungsergebnisse des Tm_2O_3	50
4.3	Die Wärmeaustausch Methode (HEM).....	50
4.3.1	Die Crystalox-Züchtungsanlage	53
4.3.2	Der Züchtungsverlauf bei der HEM.....	54
4.3.3	Züchtungsergebnisse mit der HEM	55
5	Spektroskopische Untersuchungen.....	57
5.1	Messtechniken	57
5.1.1	Grundzustandsabsorption	57
5.1.2	Fluoreszenzcharakterisierung	58
5.1.3	Fluoreszenzdynamik.....	62
5.2	Holmium-dotierte Sesquioxide	65
5.2.1	Absorptionsspektrum	65
5.2.2	Emissionsspektrum.....	68
5.2.3	Fluoreszenzlebensdauer	71
5.3	Thulium-dotierte Sesquioxide	73
5.3.1	Absorptionsspektrum	74
5.3.2	Emissionsspektrum.....	75
5.3.3	Fluoreszenzlebensdauer	78

5.4 Neodym-dotiertes Lutetiumoxid	81
5.4.1 Absorptionsspektrum	81
5.4.2 Emissionsspektrum.....	82
6 Laserexperimente.....	87
6.1 Ho ³⁺ - und Tm ³⁺ -dotierte Sesquioxide	88
6.2 Nd ³⁺ -dotiertes Lu ₂ O ₃	89
6.2.1 Grundzustandslaser in das Niveau ⁴ I _{9/2}	90
6.2.2 Laser in das Niveau ⁴ I _{11/2}	93
6.2.3 Laser in das Niveau ⁴ I _{13/2}	97
6.2.4 Zusammenfassung der Laserergebnisse	99
7 Zusammenfassung und Ausblick.....	103
A Sellmeierkoeffizienten von Lu₂O₃, Sc₂O₃ und Y₂O₃.....	109
B Quellen für die in Tabelle 3.1 aufgeführten Werte.....	111
C Energieniveauschema der optisch aktiven Seltenerd-Ionen in Y₂O₃.....	113
Literaturverzeichnis	115
Publikationsliste	133
Danksagung	135

Bildverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der intraionischen Prozesse.....	11
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung von interionische Prozessen	14
Abbildung 2.3: Schema eines Vier-, Drei- und Quasi-Drei-Niveau-Lasers.	20
Abbildung 3.1: Brechungsindizes von Lutetium-, Scandium- und Yttriumoxid bei Raumtemperatur.	30
Abbildung 3.2: Wärmeleitfähigkeit von $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ im Vergleich zu $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$	31
Abbildung 3.3: Energieniveauschema von $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$	35
Abbildung 3.4: Energieniveauschema von $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$	36
Abbildung 3.5: Energieniveauschema von $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$	38
Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Czochralski-Züchtungsanlage.	43
Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Cooling Down-Züchtungsanlage.	45
Abbildung 4.3: Bruchstücke des Tm_2O_3 -Kristalls.	50
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der HEM-Züchtungsanlage.	51
Abbildung 4.5: Gezüchteter $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Kristall.	56
Abbildung 4.6: Polierte Ho^{3+} - und Tm^{3+} -dotierte Sesquioxide.	56
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Bestimmung der Fluoreszenz.	60
Abbildung 5.2: Absorptionswirkungsquerschnitte von Ho^{3+} -dotiertem Lu_2O_3 , Sc_2O_3 und Y_2O_3	65
Abbildung 5.3: Absorptionswirkungsquerschnitte von $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Ho}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ und $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1000 nm.....	67
Abbildung 5.4: Fluoreszenzspektrum von $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$	68

Abbildung 5.5: Emissionswirkungsquerschnitte von Ho^{3+} -dotiertem Lu_2O_3 , Sc_2O_3 und Y_2O_3 .	69
Abbildung 5.6: Emissionswirkungsquerschnitte von $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Ho}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ und $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ im Wellenlängenbereich von 2500 nm bis 3200 nm.	70
Abbildung 5.7: Messung der Fluoreszenzlebensdauer des Niveaus $^5\text{I}_6$.	72
Abbildung 5.8: Messung der Fluoreszenzlebensdauer des Niveaus $^5\text{I}_7$.	73
Abbildung 5.9: Absorptionswirkungsquerschnitte von $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ und Tm_2O_3 .	74
Abbildung 5.10: Absorptionswirkungsquerschnitte von $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ und Tm_2O_3 im Wellenlängenbereich von 730 nm bis 840 nm.	75
Abbildung 5.11: Fluoreszenzspektren von $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ im Wellenlängenbereich von 2180 nm bis 2900 nm.	76
Abbildung 5.12: Emissionswirkungsquerschnitte von $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$.	78
Abbildung 5.13: Messung der Fluoreszenzlebensdauer des Niveaus $^3\text{H}_4$.	79
Abbildung 5.14: Messung der Fluoreszenzlebensdauer des Niveaus $^3\text{H}_5$.	80
Abbildung 5.15: Absorptionswirkungsquerschnitte von $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$.	81
Abbildung 5.16: Absorptionswirkungsquerschnitte von $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und YAG.	82
Abbildung 5.17: Emissionswirkungsquerschnitte von Nd^{3+} -dotiertem Lu_2O_3 .	83
Abbildung 6.1: Energieniveauschemata von $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$.	87
Abbildung 6.2: Aufbau des hemisphärischen Resonators.	88
Abbildung 6.3: Aufbau des nahezu konzentrischen Resonators.	90
Abbildung 6.4: Energieniveauschema von $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ mit strahlenden Übergängen in das Grundniveau $^4\text{I}_{9/2}$.	91
Abbildung 6.5: Laserkenndaten bei den Wellenlängen 917 nm und 951 nm in $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$.	92
Abbildung 6.6: Emissionsspektren der Laser bei den Wellenlängen 916,7 nm und 951,5 nm.	93
Abbildung 6.7: Energieniveauschema von $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ mit strahlenden Übergängen in das Niveau $^4\text{I}_{11/2}$.	93
Abbildung 6.8: Laserkenndaten bei den Wellenlängen 1052 nm und 1108 nm sowie 1076 nm in $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$.	95

Abbildung 6.9: Laseremissionsspektren bei den Wellenlängen 1051,8 nm und 1055,6 nm, 1076,1 nm und 1080,1 nm sowie 1107,6 nm.	97
Abbildung 6.10: Energieniveauschema von Nd ³⁺ :Lu ₂ O ₃ mit strahlenden Übergängen in das Niveau ⁴ I _{13/2}	97
Abbildung 6.11: Laserkenndaten bei den Wellenlängen 1359 nm, 1453 nm und 1463 nm in Nd ³⁺ :Lu ₂ O ₃	98
Abbildung 6.12: Laseremissionsspektren bei den Wellenlängen 1359,0 nm, 1452,9 nm und 1462,7 nm.	99
Abbildung 6.13: Übersicht der differentiellen Wirkungsgrade aller Laserexperimente in Nd ³⁺ :Lu ₂ O ₃	102
Abbildung C.1: Dicke-Diagramm aller optisch aktiven Seltenerd-Ionen in Y ₂ O ₃	113

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Liste der relevanten Parameter und Eigenschaften	33
Tabelle 3.2: Verschiedene Laserwellenlängen in Ho ³⁺ -dotierten Fluoriden.	37
Tabelle 5.1: Vergleich der Absorptionswirkungsquerschnitte von Nd ³⁺ :Lu ₂ O ₃ , Nd ³⁺ :YAG und Nd ³⁺ :YLF	82
Tabelle 5.2: Vergleich der Emissionswirkungsquerschnitte von Nd ³⁺ :Lu ₂ O ₃ , Nd ³⁺ :YAG und Nd ³⁺ :YLF	85
Tabelle 6.1: Laserparameter aller realisierten Nd ³⁺ :Lu ₂ O ₃ Laser.	100
Tabelle A.1: Sellmeierkoeffizienten der Sesquioxide Lu ₂ O ₃ , Sc ₂ O ₃ und Y ₂ O ₃	109

1 Einleitung

Laser besitzen ein breites Anwendungsspektrum, beispielsweise in der Materialbearbeitung, der Unterhaltungstechnik oder der Telekommunikations- und Messtechnik. Weitere Einsatzgebiete sind unter anderem in der Astronomie, Spektroskopie und der Medizintechnik gegeben.

Mit dieser Vielzahl an bestehenden und zukünftigen Verwendungsmöglichkeiten geht eine beträchtliche Anzahl benötigter Wellenlängen einher, um beispielsweise mit einem Laser exakt Absorptionslinien eines Materials pikometergenau treffen zu können. Dafür müssen neue Lasermaterialien entwickelt werden, die den sich ständig ändernden Ansprüchen gerecht werden und die Lücken der realisierbaren Laserwellenlängen sukzessive schließen.

Laser mit einer Wellenlänge von ~ 2000 nm sind im medizinischen Sektor weit verbreitet, da sie sich durch eine hohe Absorption im Wasser auszeichnen [Hal73], die es somit ermöglicht, die Laser als Skalpellersatz nutzen zu können [TK07]. Da menschliches Gewebe hauptsächlich aus Wasser besteht, besitzen Laser dieser Wellenlänge eine Eindringtiefe von nur einigen hundert Mikrometern. Bei einer ausreichend hohen Intensität wird ausschließlich das bestrahlte Gewebe verdampft. Mit dieser Operationstechnik kann das Gewebe sehr genau geschnitten und der Wärmeeintrag in umliegende Bereiche minimiert werden, sodass unbeteiligtes (gesundes) Gewebe wenig Schädigung erfährt. Ebenso werden Blutungen beim Durchtrennen von Gefäßen während einer Operation direkt gestillt, da die induzierte Leistung des Lasers zu einer Kauterisierung der Gefäße und Koagulation des Blutes führt [Zei06].

Bei einer Wellenlänge von ~ 3000 nm besitzt Wasser allerdings noch eine um zwei Größenordnungen höhere Absorption [Hal73]. Deshalb können mit Lasern in diesem

1 Einleitung

Wellenlängenbereich noch präzisere chirurgische Eingriffe erfolgen, da die eingebrachte Laserleistung von der obersten Zellschicht nahezu vollständig absorbiert werden kann. Die Eindringtiefe ist dabei so gering, dass beim Fokussieren des Lasers zellgenau eine Verdampfung innerhalb einer Zelle verursacht werden kann, die die einzelne Zelle zerstört [Kri94]. Der Vorteil der Kauterisierung unmittelbar an der Schnittstelle ist hierbei zwar nicht gegeben, allerdings ermöglicht die Verwendung von Lasern mit der Wellenlänge von ~ 3000 nm exakt Bereiche zu operieren, ohne das angrenzende Gewebe in Mitleidenschaft zu ziehen. Das kann beispielsweise bei der Resektion von Hirntumoren genutzt werden, indem ausschließlich malignes Gewebe herausgeschnitten wird und die empfindlichen umliegenden gesunden Hirnzellen nicht beschädigt werden [OL03, Ser10, Ser15]. Weitere Beispiele finden sich in der Zahnmedizin bei der Zahnsteinentfernung [Aok04] oder Kariesbehandlung [Kel97] und in der Chirurgie beim Schneiden von Knochen [Stü10].

Eine weitere Verwendung von Lasern der Wellenlänge ~ 3000 nm, aber auch im Wellenlängenbereich zwischen 1400 nm und 1500 nm ist bei Messungen der Atmosphärenzusammensetzung gegeben [PM08, Ame07]. Dabei wird ein gasspezifisches charakteristisches Absorptionsspektrum mittels des sog. DIAL-Verfahrens (engl. Differential Absorption LIDAR) gemessen. Hierbei wird ein zu einer Absorptionslinie des zu untersuchenden Gases resonanter Laserpuls und anschließend, leicht versetzt zu dieser Wellenlänge, ein nicht-resonanter Laserpuls ausgesendet [Kie11]. Aus dem Quotienten der beiden reflektierten Signale kann die Konzentration des Gases bestimmt werden [Ban10]. Dies kann beispielsweise für die Detektion von Kohlenstoffdioxidemissionen bei Fahrzeugen genutzt werden [Mul07] oder auch, um vom Weltraum aus über die gesamte Distanz zwischen Satellit und Erdoberfläche die Methankonzentration zu messen [Pie16].

Als Laser für diese Wellenlängenbereiche bieten sich unter anderem Festkörperlaser an. Sie besitzen eine exzellente Strahlqualität und können dank ihrer möglichen robusten und kompakten Bauweise auch in einer erschütterungsreichen Umgebung eingesetzt werden. Geeignete Dotierungen für aktive Medien bei Festkörperlasern mit einer Wellenlängen von ~ 3000 nm sind neben dem bereits erfolgreich eingesetzten trivalenten Erbiumion [Li12b, Heu18] das trivalente Holmium- und das trivalente Thuliumion. Lasertätigkeit im Wellenlängenbereich von 1400 nm bis 1500 nm kann unter anderem

sowohl mit vierwertigem Chrom [PM08] als auch mit trivalentem Neodym [Bru16] erzielt werden.

Mit den Sesquioxiden als Wirtskristall steht ein Material zur Verfügung, das geringe Phononenenergien besitzt und zudem auch bei Dotierung mit Seltenerd-Ionen hervorragende thermo-mechanische Eigenschaften aufweist [For99b, For99c, Pet08, Kam13]. Folglich zeigen auch hohe Dotierungskonzentrationen nur geringfügige Nachteile und Laser mit beispielsweise Erbium-basierten Kristallen können hohe Ausgangsleistungen und differentielle Wirkungsgrade erzielen [Li12b]. Insgesamt konnten somit in der Vergangenheit bereits herausragende Ergebnisse mit vielen Seltenerd-dotierten Sesquioxiden erzielt werden [Bud00, Koo11a, Pet11, Krä15]. Dabei stellt die Züchtung der Sesquioxide aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes bei rund 2500 °C eine Herausforderung dar.

Die vorliegende Arbeit befasst sich daher zunächst mit der Herstellung seltenerddotierter Sesquioxide. Anschließend wird mit der spektroskopischen Untersuchung von Nd^{3+} -, Ho^{3+} - und Tm^{3+} -dotierten Sesquioxiden hinsichtlich ihrer Nutzbarkeit als Verstärkermedium für Laser im nahen und mittleren Infrarotbereich ein Einblick in ihre spektroskopischen Eigenschaften gegeben. Ergänzend werden für einen $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Kristall die ermittelten Laserkenndaten beschrieben.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der durchgeführten Spektroskopie- und Laserexperimente vorgestellt. Zunächst werden die energetische Struktur der Seltenerd-Ionen und der Einfluss des Kristallfeldes dargelegt. Im zweiten Teil folgt eine Darstellung von inter- und intraionischen Wechselwirkungen von Strahlung mit Materie. Abschließend wird die Funktionsweise eines Lasers erläutert. Da dieses Kapitel eine zusammenfassende Übersicht über die Grundlagen darstellt, sei für detaillierte Beschreibungen auf spezialisierte Lehrbücher für optische Spektroskopie oder Laserphysik [Sve10, Hen06] verwiesen.

2.1 Energiezustände der Seltenerd-Ionen

Im Periodensystem der Elemente gehören zur Gruppe der Lanthanide die Elemente beginnend bei Lanthan (Ordnungszahl $Z = 57$) bis einschließlich Lutetium (Ordnungszahl $Z = 71$). Aufgrund ihrer vergleichbaren chemischen Eigenschaften kann die Gruppe um die beiden Elemente Scandium und Yttrium erweitert werden und wird damit als die Gruppe der Seltenen Erden bezeichnet. Die Elektronenkonfiguration für Lanthan, Cer, Gadolinium und Lutetium lautet $[\text{Xe}](4f)^n(5d)^1(6s)^2$ und für die weiteren Lanthanide $[\text{Xe}](4f)^{n+1}(6s)^2$, mit $[\text{Xe}] \cong 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ für die Elektronenkonfiguration von Xenon und mit $n \in [0, 14]$ von Lanthan ($n = 0$) bis Lutetium ($n = 14$). In einer Kristallmatrix ionisch gebundener Kristalle liegen die Seltenen Erden meist als dreifach positiv geladene Ionen vor. Hierbei bilden die beiden $6s$ Elektronen und entweder das $5d$ -Elektron oder ein $4f$ -Elektron die Ionenverbindung. Manche Seltenen Erden können auch in einem zwei- oder vierwertigen Zustand auftreten.

Die wesentlichen spektroskopischen Eigenschaften der Lanthanide resultieren aus Übergängen der Elektronen des $4f$ -Orbitals. Weil die vollbesetzten $5s$ - und $5p$ -Orbitale weiter außen liegen, wird das $4f^n$ -Orbital vor äußeren Einflüssen weitgehend abgeschirmt und es ergeben sich relativ schmale Linienbreiten für optische Übergänge innerhalb der $4f$ -Schale [Ray63, Bur62, Ste68]. Daher liegen die entsprechenden Energieniveaus in unterschiedlichen Wirtskristallen auf einer vergleichbaren Höhe. Die Ionen können somit als freie Ionen betrachtet werden. Für die Berechnung der exakten Lage der Niveaus kann mit dieser Näherung anschließend die Ergänzung des Kristallfeldes als Störung hinzugefügt werden.

2.1.1 Das freie Ion

Um die energetischen Verhältnisse des Ions zu beschreiben, müssen die Energie-Eigenwerte E des Eigenzustands Ψ eines Ions mit N Elektronen errechnet werden, indem die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

gelöst wird. Der Hamilton-Operator \hat{H} kann als

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2 r_i^3} \vec{l}_i \vec{s}_i \right) + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.2)$$

beschrieben werden, wobei \vec{p} , \vec{l} und \vec{s} Impuls-, Bahndrehimpuls- und Spinoperatoren sind, m_e und e stehen für die Masse und die Ladung eines Elektrons, r_i entspricht der Distanz des i 'ten Elektrons zum Kern und r_{ij} ist der Abstand zwischen dem i 'ten und j 'ten Elektron. Die Konstanten ϵ_0 und c sind die Dielektrizitätskonstante bzw. die Lichtgeschwindigkeit. Die einzelnen Terme des Hamilton-Operators \hat{H} stehen für die kinetische Energie, die potentielle Energie im Zentralfeld des Kerns, die Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen und die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen (von links nach rechts). Gleichung (2.1) stellt ein sogenanntes Vielkörperproblem dar

und kann nicht analytisch gelöst werden. Einen Lösungsansatz stellt die Zentralfeldnäherung dar, bei der ein kugelsymmetrisches effektives Zentralpotential $\vec{V}(r_i)$ eingeführt wird, das die elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Elektronen beschreibt. Zudem kann die Spin-Bahn-Kopplung zunächst vernachlässigt werden, da sie zur Lösung vergleichsweise kleine Beiträge leistet. Gleichung (2.2) ergibt sich somit zu

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} + \vec{V}(r_i) \right). \quad (2.3)$$

Die Form des Potentials $\vec{V}(r_i)$ wird erreicht, indem die Ionenschale sukzessive mit Elektronen aufgefüllt wird. Das Resultat dient als Startpunkt für die nächste Iteration. Dies wird solange wiederholt, bis die Reihe konvergiert. Die erhaltene Lösung Ψ_0 des zugehörigen Hamilton-Operators \hat{H}_0 kann als das Produkt der Wellenfunktionen Ψ_i der einzelnen Elektronen geschrieben werden

$$\Psi_0 = \prod_{i=1}^N \Psi_i = \prod_{i=1}^N |n_i l_i m_l m_s\rangle. \quad (2.4)$$

Hierbei steht n_i für die Hauptquantenzahl, l_i für die Bahndrehimpulsquantenzahl, m_l für die magnetische Quantenzahl und m_s für die Spinquantenzahl. Die Energie-Eigenwerte der Wellenfunktion $|n_i l_i m_l m_s\rangle$ sind wegen des kugelsymmetrischen Potentials bezüglich der Quantenzahlen m_l und m_s entartet. Damit das Pauli-Prinzip erfüllt ist, muss die Gesamtwellenfunktion Ψ_0 vollständig antisymmetrisch sein, da die Elektronen Fermionen sind. Dies kann über die Verwendung der Slater-Determinante, eine Konstruktion für antisymmetrische Produktzustände, anstelle des einfachen Produktansatzes erreicht werden.

Die bisher vernachlässigten Teile des Hamilton-Operators \hat{H} , die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander

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

2 Grundlagen

und die Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$\hat{H}_{\text{SB}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2 r_i^3} \vec{l}_i \vec{s}_i, \quad (2.6)$$

können nun als Störterme eingeführt werden. Es ergibt sich somit für den Hamilton-Operator des freien Ions

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

Um die Energie-Eigenwerte zu berechnen, muss bekannt sein, welcher Störterm dominiert. Bei leichten Elementen ($Z \leq 30$) ist die Coulomb-Wechselwirkung \hat{H}_{EE} dominant und es kommt zur sogenannten **LS-** oder Russell-Saunders-Kopplung [Rus25]. Hierbei koppeln zunächst die Bahndrehimpulse und Spinimpulse zum Gesamtbahndrehimpuls $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ bzw. zum Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$. Der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} ergibt sich zu $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

Bei schweren Elementen liegt eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung \hat{H}_{SB} vor, bei der zunächst die Spin- und Bahndrehimpulse eines Elektrons miteinander zu den Drehimpulsen $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$ koppeln. Der Gesamtdrehimpuls ergibt sich dann zu $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i$. In diesem Fall wird von einer **jj**-Kopplung gesprochen.

Für die Lanthanide, die mit ihren Atommassen im mittleren Gewichtsbereich angesiedelt sind, liegt keine signifikante Dominanz eines Störterms vor, sodass von einer intermediären Kopplung gesprochen wird. In diesem Fall sind die Energieeigenzustände Linearkombinationen von **LS**-Zuständen mit gleicher Quantenzahl J , deren Nomenklatur $^{2S+1}L_J$ gemäß der Russel-Saunders-Kopplung übernommen wird.

2.1.2 Ligandenfeldaufspaltung

Befindet sich das Ion dagegen in einer Kristallmatrix, muss die Wechselwirkung der Elektronen mit dem elektromagnetischen Feld der umgebenden Ionen, den sogenannten

Liganden, betrachtet werden. Der Hamilton-Operator \hat{H} muss folglich um einen weiteren Störterm für das Ligandenfeld

$$\hat{H}_{\text{LF}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{m=1}^M \frac{Z_m e^2}{|\vec{R}_m - \vec{r}_i|} \quad (2.8)$$

ergänzt werden. Z_m bezeichnet die Anzahl der Elektronen in der $4f$ -Schale des m 'ten Liganden und \vec{R}_m gibt seine Position im Verhältnis zum Kern an. Aufgrund der Abschirmung der $4f$ -Schale durch die äußeren Elektronen der $5s$ - und $5p$ -Schalen ist der Einfluss des Ligandenfeldes im Vergleich zu der Coulomb- und der Spin-Bahn-Wechselwirkung zwar um etwa eine Größenordnung kleiner, darf aber trotzdem nicht vernachlässigt werden. Aufgrund des antisymmetrischen Charakters von \hat{H}_{LF} ist die Entartung bezüglich der Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses m_j teilweise aufgehoben. Bei Ionen mit gerader Anzahl an Elektronen spalten sich die $^{2S+1}L_J$ -Zustände in $2J+1$ Stark-Niveaus auf, bei ungerader Anzahl in $J+1/2$ Stark-Niveaus. Dieses Verhalten ist als das Kramers Theorem bekannt [Kra30].

Innerhalb einer gegebenen Elektronenkonfiguration sind alle Zustände Energieeigenzustände des Inversionsoperators und besitzen daher die gleiche Parität. Die elektrischen Dipolübergänge zwischen Zuständen gleicher Parität sind Laporte-verboden [Lap25]. Dennoch kann innerhalb eines Kristallgitters eine Vermischung von Zuständen unterschiedlicher Parität beobachtet werden. Nach dem Judd-Ofelt-Theorem vermischen sich die $5d^1$ -Zustände teils mit den $4f^{n-1}$ -Zuständen von Ionen auf dem Nicht-Inversions-symmetrieplatz des Kristallgitters [Jud62, Ofe62].

Der endgültige Hamilton-Operator, der alle vorher genannten Wechselwirkungen berücksichtigt, ergibt sich schließlich zu

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{EE}} + \hat{H}_{\text{SB}} + \hat{H}_{\text{LF}} . \quad (2.9)$$

2.1.3 Auswahlregeln

Übergänge innerhalb eines $4f$ -Zustandes sind streng paritätsverboten und sollten daher nicht beobachtbar sein. Allerdings führt ein nicht-inversionssymmetrischer Platz im Kristallgitter zu einer geringen Beimischung von $5d$ -Zuständen, sodass diese Übergänge schwach erlaubt werden. Aus der Judd-Ofelt-Theorie [Jud62, Ofe62] ergeben sich folgende Auswahlregeln für Übergänge innerhalb der $4f$ -Zustände [Kam13]:

- $\Delta l_i = \pm 1$
- $|\Delta S| = 0$
- $|\Delta L| \leq 2l$
- $|\Delta J| \leq 2l$.

Werden nur die $4f$ - $4f$ -Übergänge in den Seltenen Erden betrachtet, kann die Regel weiter präzisiert werden, da die Bahndrehimpulsquantenzahl der $4f$ -Schale $l \leq 3$ ist. Zudem gilt bei Ionen mit gerader Anzahl an Elektronen zusätzlich:

- $J = 0 \rightarrow J' = 0$: verboten
- $J = 0 \rightarrow J' = 1, 3, 5$: schwach erlaubt
- $J = 0 \rightarrow J' = 2, 4, 6$: stark erlaubt.

Paritäts- und Drehimpuls-verbotene $4f$ - $4f$ -Übergänge lassen Wirkungsquerschnitte in der Größenordnung von 10^{-21} cm^2 bis 10^{-19} cm^2 erwarten. Sind diese Übergänge zusätzlich Spin-verboten und ein Spin-Flip ist beteiligt, sind die Wirkungsquerschnitte typischerweise um eine Größenordnung verringert. Erlaubte Übergänge, wie zum Beispiel bei einem $4f^n$ - $4f^{n-1}5d$ -Übergang, haben meist um Größenordnungen höhere Wirkungsquerschnitte.

2.2 Wechselwirkung von Strahlung und Materie

Das eigentliche Laserprinzip basiert auf der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie, wobei zwischen zwei Prozessarten unterschieden wird: Bei intraionischen Prozessen ist

lediglich ein Ion beteiligt, während bei interionischen Prozessen eine Wechselwirkung zwischen mehreren Ionen stattfindet.

2.2.1 Intraionische Prozesse

Die intraionischen Prozesse teilen sich auf in die stimulierte Absorption und die spontane sowie die stimulierte Emission. Eine schematische Darstellung der Prozesse ist in Abbildung 2.1 gegeben.

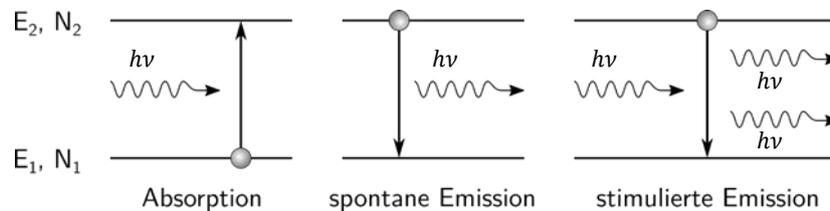


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der intraionischen Prozesse.

Stimulierte Absorption

Entspricht die Energie eines eingestrahnten Photons dem Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und einem energetisch höher gelegenen Energieniveau, ist die stimulierte Absorption des Photons möglich. Das Ion geht dabei in einen angeregten Zustand über. Für ein Ion mit zwei Energieniveaus E_1 und E_2 seien N_1 und N_2 die entsprechenden Besetzungsdichten. Absorbiert ein Ion, das sich im Grundzustand E_1 befindet, ein Photon mit der Energie $E = h\nu = E_2 - E_1$, erreicht es den angeregten Zustand E_2 . Die zeitliche Änderung der Besetzungsdichte N_1 des Grundzustandes E_1 kann demnach durch

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{\text{abs}} = -W_{12}N_1 \quad (2.10)$$

beschrieben werden. Die Übergangswahrscheinlichkeit W_{12} ist dabei das Produkt aus dem Absorptionswirkungsquerschnitt σ_{12} und dem Photonenfluss F :

$$W_{12} = \sigma_{12}F . \quad (2.11)$$

Absorption aus angeregten Zuständen

Die Absorption eines Photons ist allerdings nicht auf ein Ion, das sich im Grundzustand befindet, beschränkt. Ist ein Ion in einem angeregten Zustand und gelangt durch Absorption eines Photons in einen energetisch noch höheren Zustand, so wird dieser Prozess als Absorption aus angeregten Zuständen bezeichnet (ESA, engl. excited-state absorption). Dieser Prozess kann sowohl vorteilhaft als auch nachteilig für die Laseroszillation sein. Wird als Startniveau eines Lasers ein über dem Pumpniveau befindliches Energieniveau gewünscht, kann das mithilfe von ESA angeregt werden und den Laserprozess ermöglichen. Allerdings kann ESA auch zu einer Entvölkerung des Startniveaus führen, was einen Laserübergang erschweren oder sogar vollständig verhindern kann.

Spontane Emission

Ein angeregtes Ion im Energieniveau E_2 ist bestrebt, in einen energetisch niedrigeren Zustand E_1 zu relaxieren. Diese Differenz der beiden Energieniveaus kann mithilfe eines spontan ausgesendeten Photons mit der Wellenlänge

$$\lambda_{12} = \frac{hc}{E_2 - E_1} \quad (2.12)$$

überbrückt werden. Weder die Richtung noch die Phase des spontan ausgesendeten Photons ist dabei vorbestimmt. Dieser Prozess wird daher als spontane Emission bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der spontanen Emission kann beschrieben werden, als dass die Zerfallsrate der Besetzung des angeregten Zustands proportional zur eigenen Besetzung des angeregten Zustands an sich ist:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{\text{sp}} = -A_{21}N_2 \quad (2.13)$$

mit $A_{21} = \tau_{\text{sp}}^{-1}$ als Einstein-Koeffizient oder Rate der spontanen Emission.

Stimulierte Emission

Bei der stimulierten Emission induziert ein eingestrahktes Photon mit der Energie $E = E_2 - E_1$ durch Wechselwirkung mit einem sich im angeregten Zustand E_2 befindlichen Ion die Emission eines weiteren Photons aus diesem Zustand. Dieses Photon ist in Ausbreitungsrichtung, Frequenz, Phase und Polarisierung identisch zu dem eingestrahkten; es ist kohärent zum eingestrahkten. Die Ratengleichung für die stimulierte Emission ergibt sich analog zu der Ratengleichung der Absorption zu

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{\text{st}} = -W_{21}N_2, \quad (2.14)$$

wobei

$$W_{21} = \sigma_{21}F \quad (2.15)$$

gilt.

Einstein hat nachgewiesen, dass der stimulierte Emissionswirkungsquerschnitt und der Absorptionswirkungsquerschnitt sowie die entsprechenden Übergangsraten zwischen zwei nichtentarteten Niveaus gleich sind [Ein17], d.h.

$$W_{21} = W_{12} \quad \text{und} \quad \sigma_{21} = \sigma_{12}. \quad (2.16)$$

2.2.2 Interionische Prozesse

In einem dotierten Festkörper, beispielsweise einem Laserkristall als Verstärkermedium, liegt hingegen nicht nur ein einzelnes Ion vor, sondern eine Vielzahl an Ionen. Bei interionischen Prozessen findet ein Energietransfer von einem angeregten Donatorion auf ein Akzeptorion statt. Dabei können Donatorion und Akzeptorion desselben oder auch unterschiedlichen Typs sein. In Abbildung 2.2 sind vier interionische Prozesse schematisch dargestellt. Bis auf die Reabsorption sind sie alle nichtstrahlende Übergänge.

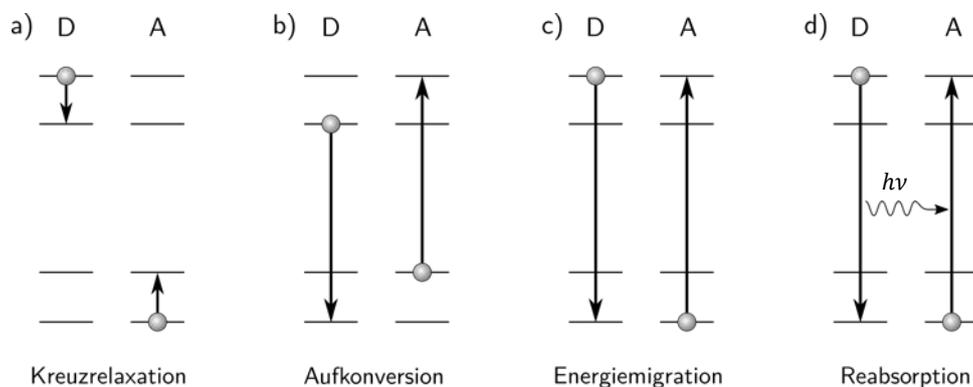


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung von interionischen Prozessen mit Donatorion D und Akzeptorion A.

Diese Prozesse sind allerdings nicht nur von der Dotierkonzentration abhängig, sondern ebenso von der Anregungsdichte. Das führt wiederum dazu, dass nicht nur die Lebensdauern der Energieniveaus verkürzt werden, sondern auch das einfach-exponentielle Verhalten der Abregung abweicht. Damit kann die effektive Lebensdauer τ_f , auch Fluoreszenzlebensdauer genannt, beschrieben werden als

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\tau_s} + W_{DA} . \quad (2.17)$$

Dabei steht τ_s für die strahlende Lebensdauer und W_{DA} für die Übergangswahrscheinlichkeit oder Wechselwirkungsrate zwischen Donator- und Akzeptorion, die sich wiederum nach [För48, Dex53] ergibt zu:

$$W_{\text{DA}} = \frac{3hc^4 Q_A}{8\pi^2 n^4 \tau_s} \frac{1}{R_{\text{dist}}^6} \int \frac{f_{\text{D}}(E) f_{\text{A}}(E)}{E^4} dE . \quad (2.18)$$

Q_A repräsentiert den integrierten Absorptionswirkungsquerschnitt des Akzeptorions, n den Brechungsindex des Materials, R_{dist} den Abstand zwischen den beiden reagierenden Ionen und f_{D} bzw. f_{A} die normalisierten Verteilungsfunktionen der Emissions- und Absorptionsübergänge des Donator- bzw. Akzeptorions.

Kreuzrelaxation

Bei der Kreuzrelaxation (vgl. Abbildung 2.2 a) gibt das angeregte Donatorion einen Teil seiner Energie an ein Akzeptorion ab, wodurch dieses in einen energetisch höheren Zustand versetzt wird. Die Energie des Akzeptorions ist dabei nach dem Energieübertrag geringer als die Energie des Donatorions vor der Relaxation. Dieser Prozess hängt sehr stark von der Höhe der Dotierkonzentration ab und ist reziprok proportional zur sechsten Potenz des Abstands der Dotierionen R_{dist} [Sch96]. Dieser Prozess kann zu großen Energieverlusten führen, wenn dabei das obere Laserniveau entvölkert wird. In besonderen Fällen hingegen kann die Kreuzrelaxation auch zum effektiven Pumpen von Ionen verwendet werden, wenn dadurch das obere Laserniveau bevölkert wird. Beispielsweise entsteht so bei einem Thuliumlaser im 2 μm Wellenlängenbereich ein Zwei-für-Eins-Pumpschema, bei dem aus einem absorbierten Anregungsphoton zwei Ionen im angeregten Zustand gewonnen werden, die beide über stimulierte Emission abregt werden können. Das kann zu einem differentiellen Wirkungsgrad oberhalb der Stokes-Effizienz führen [Koo12].

Aufkonversion

Wenn der energetische Zustand des Akzeptorions nach der Wechselwirkung höher als der Ausgangszustand des Donatorions vor dem Transfer ist, wird von der Aufkonversion (engl. upconversion) gesprochen (s. Abbildung 2.2 b). Dieser Prozess lässt sich bei sogenannten Upconversionlasern nutzen. Hier kann eine Besetzung von Energieniveaus erreicht werden, die energetisch über der Energie der PumpPhotonen liegen [Sil87, Heu06]. Allerdings kann dieser Prozess den Laserbetrieb ebenfalls negativ beeinflussen, da bei einer anschließenden Relaxation in die tiefer liegenden Energieniveaus ein

Energieverlust, meist in Form von Wärme, einhergeht und die strahlende Übergangsrate des Donatorions deutlich gesenkt wird.

Energiemigration

Der Energietransfer zwischen zwei Ionen wird als Energiemigration bezeichnet. Das Donatorion gibt seine Energie vollständig an das Akzeptorion, das sich im Grundzustand befindet, weiter (s. Abbildung 2.2 c). Anschließend kann das Akzeptorion als Donatorion für eine weitere Energiemigration angesehen werden, denn hierbei geht zunächst keine Anregungsenergie verloren. Dieser Prozess bewirkt eine Verteilung der Anregungsenergie in die Umgebung des ursprünglich angeregten Ions. Hierdurch steigt allerdings auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein angeregtes Ion mit einer Störstelle, wie z. B. eine Verunreinigung oder Gitterfehlstelle, im Kristall wechselwirkt, sodass die eingebrachte Energie über nichtstrahlende Relaxationen abgebaut wird.

Reabsorption

Die Reabsorption verhält sich ähnlich wie die Energiemigration, nur dass die Energie des Donatorions über ein spontan oder stimuliert emittiertes Photon abgegeben wird und von einem Ion innerhalb des Kristall absorbiert wird (s. Abbildung 2.2 d). Dieser Effekt führt zu einer Verlängerung der gemessenen Lebensdauer im Vergleich zur tatsächlichen strahlenden Lebensdauer. Auch kann die Reabsorption das aufgenommene Fluoreszenzspektrum eines angeregten Kristalls beeinflussen, da Energie vom Emissionsbereich, der mit einem Absorptionsbereich überlappt, verschoben wird zu einem Emissionsbereich, bei dem keine Reabsorption auftritt. Hierdurch wird die Intensität kürzerer Wellenlängen bei Fluoreszenzmessungen eines Übergangs gemindert.

2.3 Nichtstrahlende Übergänge

Neben den zuvor genannten strahlenden Relaxationen kann die Energie eines angeregten Zustands auch in nichtstrahlender Form abgegeben werden. Dabei relaxiert das Ion unter Anregung von Gitterschwingungen in einen energetisch niedrigeren Zustand.

Meistens treten diese Multiphononenübergänge auf, wenn zwei Zustände einen relativ kleinen energetischen Abstand aufweisen und durch Multiphononenrelaxation die Energiedifferenz $\Delta E = E_2 - E_1$ zwischen den beiden Niveaus auf das Kristallgitter übertragen wird

$$\Delta E = E_2 - E_1 = p \cdot h\nu_{\text{phon}} , \quad (2.19)$$

mit der Anzahl der benötigten Phononen p und deren Frequenz ν_{phon} . Bei tiefen Temperaturen ergibt sich in einem Modell schwacher Elektron-Phonon-Kopplung die nichtstrahlende Übergangsrate W_{ns} , die durch Multiphononenzerfälle induziert wird, zu

$$W_{\text{ns}} = W_0 \cdot e^{-\alpha(E_2-E_1)} , \quad (2.20)$$

wobei α eine materialspezifische Konstante und W_0 die Übergangsrate bei Tieftemperatur zweier energetisch getrennter Niveaus mit dem Abstand ΔE ist. Mit zunehmender Temperatur steigt die gemittelte Phononenenergie aufgrund der Boltzmann-Verteilung. Nach Moos [Moo70] ergibt sich für einen p -Phononen-Prozess bei der maximalen Phononenenergie des Wirtskristalls $h\nu_{\text{phon,max}}$ die temperaturabhängige Übergangsrate zu

$$W_{\text{ns}}(T) = W_0 \cdot e^{-\alpha(E_2-E_1)} \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{phon,max}}}{k_{\text{B}}T}} \right)^{-p} . \quad (2.21)$$

Aus Gleichung (2.21) folgt, dass die Zeitskala der Thermalisierung sehr stark von den energetischen Positionen der beteiligten Niveaus abhängt. Für $p > 4$ spielt die Multiphononenrelaxation im Allgemeinen gegenüber den strahlenden Übergängen eine untergeordnete Rolle. Diese Regel gilt für viele Wirtskristalle, aber schon Moos registrierte leichte Abweichungen bei Untersuchungen von Y_2O_3 [Moo70]. Es besitzt eine noch geringere nichtstrahlende Übergangsrate. Daher ist der in Gleichung (2.21) beschriebene Zusammenhang als Ansatzpunkt zu sehen und bei Grenzfällen sollten noch

2 Grundlagen

weitere Eigenschaften des Wirtskristalls beachtet werden. Mit Messungen der Infrarot-Absorption oder aus Raman-Messungen können die Energien der optischen Phononen bestimmt werden, wobei die maximale Energie die Mindestanzahl der benötigten Phononen für einen nicht-strahlenden Zerfall aufzeigt.

Die effektive Lebensdauer τ_f (s. Gleichung (2.17)), die sich aus der strahlenden Lebensdauer τ_s und der nichtstrahlenden Übergangsrate $W_{ns} = \tau_{ns}^{-1}$ zusammensetzt, berechnet sich aus

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\tau_s} + W_{ns} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_{ns}} . \quad (2.22)$$

2.4 Grundlagen der Laserphysik

Ein Laser (engl. Akronym für Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) beruht auf dem Prinzip der rückgekoppelten Verstärkung eines Photonenflusses durch stimulierte Emission. Er besteht aus einem aktiven Verstärkermedium, einem optischen Resonator und einer Pumpquelle.

In einem Festkörperlaser wird von der Pumpquelle die Anregungsenergie, normalerweise in Form von Pumpphotonen mit der Wellenlänge λ_p , zur Verfügung gestellt. Diese werden vom aktiven Medium absorbiert und in Form von spontaner Emission wieder abgegeben. Befindet sich das aktive Medium zwischen zwei hochreflektierenden Spiegeln, können die emittierten Photonen, die sich senkrecht zur Spiegeloberfläche bewegen, innerhalb des durch die Spiegel begrenzten Resonators verstärkt werden. Die örtliche Änderung des Photonenflusses F im Resonator lässt sich mit

$$\frac{dF}{dz} = \sigma_{\text{gain}}(\lambda) F (N_2 - N_1) \quad (2.23)$$

beschreiben. Mit der Dichte der optisch aktiven Ionen N_t ist der Verstärkungswirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{gain}}(\lambda)$ über

$$\sigma_{\text{gain}}(\lambda) = \frac{N_2}{N_t} \sigma_{\text{em}}(\lambda) - \frac{N_1}{N_t} \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \quad (2.24)$$

definiert. Hierbei ist $\sigma_{\text{abs}} = \sigma_{12}$ der Absorptionswirkungsquerschnitt und $\sigma_{\text{em}} = \sigma_{21}$ der Emissionswirkungsquerschnitt. Eine Verstärkung des Photonenflusses kann dann erzielt werden, wenn $\frac{dF}{dz} > 0$ vorliegt und damit $\sigma_{\text{gain}}(\lambda) > 0$ ist, also eine Besetzungsinversion vorliegt mit

$$N = N_2 - \frac{\sigma_{\text{abs}}}{\sigma_{\text{em}}} N_1 . \quad (2.25)$$

2.4.1 Lasermodelle

Die Verstärkung ist jedoch in einem einfachen Zwei-Niveau-System ohne Entartung nicht möglich, da sich sowohl die Absorption als auch die stimulierte Emission aufgrund der in Gleichung (2.16) beschriebenen Gesetzmäßigkeit bei gleicher Besetzung aufheben. Daher müssen sich mindestens drei unterschiedliche Energieniveaus an dem Prozess beteiligen, um eine Inversion zu erreichen. Je nach Lage und Anzahl der beteiligten Niveaus wird von einem Vier-Niveau-, Drei-Niveau- oder Quasi-Drei-Niveau-Laser gesprochen (vgl. Abbildung 2.3).

2 Grundlagen

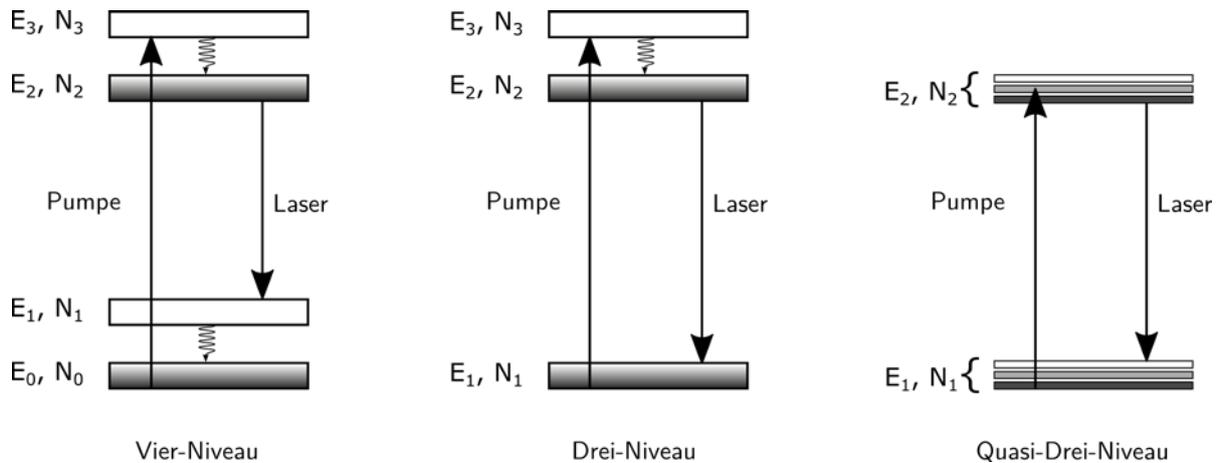


Abbildung 2.3: Schema eines Vier-, Drei- und Quasi-Drei-Niveau-Lasers. Die geschwungenen Pfeile stehen für die nichtstrahlenden Zerfälle, die geraden Pfeile für strahlende Übergänge. Die dunklen Bereiche innerhalb eines Niveaus haben dabei eine höhere Besetzungsdichte als die helleren, gleiches gilt für die einzelnen Niveaus beim Quasi-Drei-Niveau.

Bei dem Vier-Niveau-Modell werden Ionen aus dem Grundzustand E_0 durch Absorption von Pumpstrahlung der Wellenlänge λ_p in das Niveau E_3 angeregt. Von diesem aus zerfällt die Anregungsenergie schnell nichtstrahlend in das obere Laserniveau E_2 . Der Übergang in das Niveau E_1 kann über stimulierte Emission erfolgen, von dem die restliche Energie schnell wieder nichtstrahlend in das Grundniveau E_0 zerfällt. Bei diesem Modell herrscht somit sofort eine Besetzungsinversion, sobald ein Ion das Niveau E_2 erreicht. Denn aufgrund der geringen Lebensdauer kann das Niveau E_1 , wie auch das Niveau E_3 , stets als leer angesehen werden. Somit lassen sich Laser mit geringer Laserschwelle realisieren.

Das Drei-Niveau-Modell funktioniert nach einem vergleichbaren Prinzip, nur dass das untere Laserniveau nicht durch nichtstrahlende Prozesse entvölkert wird, sondern direkt dem Grundniveau E_1 entspricht. Zwar ist bei diesem Modell eine höhere Laserschwelle zu erwarten, da sich eine Besetzungsinversion zwischen dem oberen Laserniveau E_2 und dem Grundniveau E_1 einstellen muss, aber bedingt durch die Tatsache, dass nur ein nichtstrahlender Zerfall am Laserprozess beteiligt ist, gilt es bei der Betrachtung von Übergängen im ähnlichen Wellenlängenbereich als effizienter. Sobald die Pumpschwelle

überschritten wird, geht weniger Energie über die nichtstrahlenden Prozesse in Form von Wärme an das aktive Medium verloren.

Des Weiteren existiert das Quasi-Drei-Niveau-Modell (bisweilen auch Quasi-Vier-Niveau- oder Quasi-Zwei-Niveau-Modell genannt), bei dem nur zwei Niveaus vorhanden sind, die allerdings jeweils aus mehreren Unterniveaus, den sog. Stark-Niveaus, bestehen, die wiederum aufgrund ihrer geringen Energielücken Phononen-gekoppelt sind [Fan87]. Gemäß dem Boltzmann-Gesetz sind im thermischen Gleichgewicht tiefer liegende Energieniveaus stärker besetzt als die höher liegenden. Wegen des sehr geringen Energieunterschieds unter den Stark-Niveaus ist auch der Energieverlust über nichtstrahlende Zerfälle sehr gering, sodass bei einer hohen Laserschwelle hohe Lasereffizienzen möglich sind.

2.4.2 Ratengleichungen

Die zeitabhängigen Besetzungsdynamiken der verschiedenen Energieniveaus können bei einem Dauerstrichlaser (engl. continuous wave laser), kurz CW-Laser, mithilfe der ortsunabhängigen Ratengleichungen eines Quasi-Drei-Niveau-Lasers dargestellt werden.

Aus dem Zusammenhang nach [Ein16] kann mit Gleichung (2.11) und (2.15) die Gleichung

$$dF = (\sigma_{21}FN_2)dz - (\sigma_{12}FN_1)dz = \sigma F(N_2 - N_1)dz \quad (2.26)$$

aufgestellt werden. Analog dazu lautet die Rate, mit der die Pump photons vom aktiven Medium absorbiert werden,

$$W_p = (f_{1,p}N_1 - f_{2,p}N_2)\sigma_p \frac{E_{p,\text{eff}}}{h\nu_p}. \quad (2.27)$$

Dabei stehen $f_{1,p}$ und $f_{2,p}$ für die relative Besetzung der am Pumpprozess beteiligten Stark-Niveaus der beiden Multipletts und $E_{p,\text{eff}}$ für die effektive Pumpleistungsdichte.

2 Grundlagen

Da die Absorptionsrate des oberen Pumpniveaus aus der thermischen Besetzung durch Absorption aus dem unteren Pumpniveau (vgl. Reabsorption) und der Emission aus dem oberen bestimmt wird, werden effektive Wirkungsquerschnitte eingeführt, die die relative Besetzung der entsprechenden Multipletts berücksichtigen. Beide Prozesse besitzen denselben atomaren Wirkungsquerschnitt σ_p , sodass mit den effektiven Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitten auf der Pumpwellenlänge

$$\sigma_{\text{abs,p}} = f_{1,p}\sigma_p \quad \text{und} \quad \sigma_{\text{em,p}} = f_{2,p}\sigma_p \quad (2.28)$$

Gleichung (2.27) umgeschrieben werden kann zu

$$W_p = (\sigma_{\text{abs,p}}N_1 - \sigma_{\text{em,p}}N_2) \frac{E_{p,\text{eff}}}{h\nu_p} . \quad (2.29)$$

Analog ergibt sich die Rate der Photonen, die emittiert werden, zu

$$W_1 = (\sigma_{\text{em,l}}N_2 - \sigma_{\text{abs,l}}N_1) \frac{E_{r,\text{eff}}}{h\nu_1} , \quad (2.30)$$

wobei $E_{r,\text{eff}}$ die effektive resonatorinterne Leistungsdichte ist. Da für die Dotierionendichte gilt

$$N_t = N_1 + N_2 , \quad (2.31)$$

genügt es, die Ratengleichung für ein Multiplett aufzustellen. Wenn zusätzlich noch die spontane Emission aus dem oberen Laserniveau in Verbindung mit der Fluoreszenzlebensdauer τ_f berücksichtigt wird, ergibt sich nach [Sve10] als Ratengleichung für das obere Multiplett

$$\begin{aligned} \frac{dN_2}{dt} = & \frac{E_{p,\text{eff}}}{h\nu_p} \left((N_t - N_2)\sigma_{\text{abs,p}} - N_2\sigma_{\text{em,p}} \right) \\ & - \frac{E_{r,\text{eff}}}{h\nu_l} \left(N_2\sigma_{\text{em,l}} - (N_{\text{dot}} - N_2)\sigma_{\text{abs,l}} \right) - \frac{N_2}{\tau_f}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Bei einem Vier-Niveau-Modell wird angenommen, dass das obere Pump- und das untere Laserniveau wegen der sehr kurzen Lebensdauern unbesetzt sind. Damit verschwinden die Absorptionswirkungsquerschnitte der Laserwellenlänge $\sigma_{\text{abs,l}}$ sowie die Emissionswirkungsquerschnitte der Pumpwellenlänge $\sigma_{\text{em,p}}$ und nur die davon unabhängigen Terme bilden die Ratengleichung.

Im Fall des Drei-Niveau-Modells wird wieder ein schneller Zerfall des oberen Pumpniveaus in das obere Laserniveau angenommen, sodass auch hier die Emissionswirkungsquerschnitte der Pumpwellenlänge $\sigma_{\text{em,p}}$ gegen null konvergieren. Zusätzlich gilt $\sigma_{\text{abs,l}} = \sigma_{\text{em,l}}$, wenn der Laserübergang zwischen zwei nichtentarteten Niveaus stattfindet.

Die Gesamtzahl aller Laserphotonen in einem linearen Resonator q hängt von dem Emissionswirkungsquerschnitt des Lasers $\sigma_{\text{em,l}}$, dem Absorptionswirkungsquerschnitt des Pumplasers $\sigma_{\text{abs,p}}$ und den Resonatorumlaufverluste γ ab [Sve10]:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{qcl}{l'_R} (N_2\sigma_{\text{em,l}} - (N_{\text{dot}} - N_2)\sigma_{\text{abs,p}}) - \frac{\gamma cq}{l'_R}, \quad (2.33)$$

wobei l'_R die effektive Resonatorlänge ist und l die Länge des Verstärkermediums.

2.4.3 Laserschwelle

Sobald durch Verstärkung des Photonenflusses die resonatorinternen Verluste γ_i ausgeglichen werden, setzt der Laserbetrieb ein. Dieser Punkt wird als Laserschwelle bezeichnet und die dafür nötige Pumpleistung als Schwellpumpleistung. Bei einem Resonatorumlauf addieren sich die Verluste durch die Transmission T_m an m Spiegeln

2 Grundlagen

$$\gamma_{\text{ak}_m} = -\ln(1 - T_m) \quad (2.34)$$

und die sonstigen internen Verluste L_i , wie beispielsweise an den Spiegeln durch Absorption und/oder Streuung oder im aktiven Medium,

$$\gamma_i = -\ln(1 - L_i) \quad (2.35)$$

zu den Resonatorumlaufverlusten

$$\gamma = \gamma_i + \frac{1}{2} \sum_m \gamma_{\text{ak}_m} . \quad (2.36)$$

Wenn die zeitliche Änderung der Photonenzahl $\frac{dq}{dt} = 0$ ist, gleichen sich die Verstärkung der Photonen und die Verluste im Resonator gerade aus und das System befindet sich an der Laserschwelle. Aus Gleichung (2.33) ergibt sich daher die Besetzungsdichte

$$N_2 = \frac{\frac{\gamma}{l} + N_{\text{dot}} \sigma_{\text{abs},l}}{\sigma_{\text{em},l} + \sigma_{\text{abs},l}} . \quad (2.37)$$

Zusammen mit der Ratengleichung für das obere Multiplett (s. Gleichung (2.32)) kann über die Bedingung, dass $\frac{dN_2}{dt} = 0$ gilt, die absorbierte Schwellpumpleistung

$$P_{\text{sp}} = \frac{(\gamma + N_{\text{dot}} \sigma_{\text{abs},l} l) h\nu_p A_p}{(\sigma_{\text{em},l} + \sigma_{\text{abs},l}) \tau_f} \quad (2.38)$$

berechnet werden. Dabei ist A_p die Querschnittsfläche des gepumpten Kristallvolumens.

Mit der Gleichung (2.36) können die Resonatorumlaufverluste γ in Gleichung (2.33) aufgeteilt werden in die resonatorinternen Verluste γ_i und die Verluste durch die

Transmission an m Spiegeln $\frac{1}{2}\gamma_{\text{ak}_m}$. Damit kann die Laserausgangsleistung P_{aus} als Produkt aus der Rate der Photonen, die durch Auskopplung an den Spiegeln dem System verloren gehen, und der Photonenenergie dargestellt werden zu:

$$P_{\text{aus}} = \frac{\gamma_{\text{ak}_m} c}{2l'_R} q h \nu_1 . \quad (2.39)$$

Gleichung (2.32) kann für den Gleichgewichtszustand umgeschrieben werden zu

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{P_{\text{abs}}}{h\nu_p A_p l} - \frac{c\gamma}{l'_R A_1 l} q - \frac{N_2}{\tau_f} = 0 , \quad (2.40)$$

mit A_1 als Querschnittsfläche des Lasers und P_{abs} als absorbierte Pumpleistung.

Werden die Gleichungen (2.38) bis (2.40) zusammengefasst, ergibt sich die Laserausgangsleistung zu

$$P_{\text{aus}} = (P_{\text{abs}} - P_{\text{sp}}) \frac{\gamma_{\text{ak}_m}}{2\gamma} \frac{\nu_1}{\nu_p} \frac{A_1}{A_p} = (P_{\text{abs}} - P_{\text{sp}}) \eta_{\text{diff}} . \quad (2.41)$$

Hierbei ist η_{diff} der differentielle Wirkungsgrad, der sich ebenso als das Produkt der Auskoppelleffizienz η_{ak} mit der Stokes-Effizienz η_{st} und der Überlappeneffizienz zwischen Pump- und Lasermode η_p darstellen lässt:

$$\eta_{\text{diff}} = \frac{\gamma_{\text{ak}_m}}{2\gamma} \frac{\nu_1}{\nu_p} \frac{A_1}{A_p} = \eta_{\text{ak}} \eta_{\text{st}} \eta_p . \quad (2.42)$$

In der Praxis verhält sich das aktive Medium allerdings nicht wie ein idealer Absorber, da es zu Streuverlusten am und im Kristall kommen kann. Zudem hängt die Absorption von der Dotierkonzentration ab, sodass der Ausdruck für den differentielle Wirkungsgrad noch um den Faktor für den Absorptionswirkungsgrad $\eta_{\text{abs}} = P_{\text{abs}}/P_{\text{in}}$ ergänzt werden kann.

2 Grundlagen

3 Wirtsmaterialien und Dotierionen

Dieses Kapitel gibt eine Einführung in die Wirtsmaterialien und die Dotierionen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden. Im ersten Teil werden die Eigenschaften der drei verwendeten kubischen Sesquioxide Lutetiumoxid (Lu_2O_3), Scandiumoxid (Sc_2O_3) und Yttriumoxid (Y_2O_3) erläutert. Im zweiten Kapitel werden die trivalenten Seltenerd-Ionen Holmium (Ho^{3+}), Thulium (Tm^{3+}) und Neodym (Nd^{3+}) vorgestellt.

3.1 Sesquioxide als Wirtsmaterialien

Der Name Sesquioxid entstammt dem lateinischen Wort „sesqui“, mit der Bedeutung eineinhalb, und bezeichnet das Verhältnis von Sauerstoff zu den Metallionen in Höhe von 1,5:1 bzw. 3:2. Viele Kristalle weisen dieses Verhältnis auf, beispielsweise auch eines der bekanntesten Materialien, Saphir (Al_2O_3), aber nur einige davon besitzen eine kubische Struktur, wie die drei im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wirtsmaterialien Lu_2O_3 , Sc_2O_3 und Y_2O_3 . Im Jahr 1964 konnte erstmals Lasertätigkeit in einem Sesquioxid-Kristall, nämlich $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, nachgewiesen werden [Hos64]. Für den ersten Sesquioxid-Dauerstrichlaser bei Raumtemperatur wurde ebenfalls $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ verwendet [Sto78]. Im nahen Infrarotbereich wurden 1999 am Institut für Laser-Physik der Universität Hamburg die weltweit ersten Laser aus Sesquioxiden dotiert mit Ytterbium (Yb^{3+}) entwickelt. Durch weitere Forschungsarbeiten konnten später sowohl differentielle Wirkungsgrade bei Dauerstrichlasern von über 85 % – und damit nahe der Stokes-Grenze – entwickelt werden [Pet11] als auch der bis heute effizienteste modengekoppelte Laseroszillator mit einer optisch-optischen Effizienz von 67 % [Heu16]. In einem

Spektralbereich von 2 μm zeigten bereits Ho^{3+} - und Tm^{3+} -dotierte Sesquioxide Leistungen von fast 20 W bzw. 50 W bei Effizienzen von 76 % bzw. 59 % [Koo11a, Koo11b, Koo12], sodass sie auch für Laser im mittleren Infrarotbereich in Frage kommen, die beispielsweise mit Er^{3+} -dotierten Sesquioxiden bereits erfolgreich realisiert wurden [Li12b, Fan16, Heu18].

Die Verwendung der Sesquioxide als Wirtsmaterial gründet sich auf die besonderen kristallographischen, optischen und thermischen Eigenschaften, die im Folgenden beschrieben werden. Abschließend werden in der Tabelle 3.1 alle wichtigen Eigenschaften der verwendeten Sesquioxide zusammengefasst und mit denen der bekannten Materialien YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) und YLF (LiYF_4) verglichen.

3.1.1 Kristallographische Eigenschaften

Die Lanthanidenreihe von La_2O_3 bis Tb_2O_3 bildet bei Raumtemperatur eine monokline Struktur aus, während sie von Dy_2O_3 bis Lu_2O_3 zusammen mit Sc_2O_3 und Y_2O_3 eine kubische Bixbyit-Struktur, auch kubische C-Struktur genannt, ausbildet [Pau30]. Diese gehört zu der Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$ in der Hermann-Mauguin-Schreibweise [Her28, Mau31] bzw. T_H^7 in der Schönflies-Notation [Sch91] und besitzt eine Gitterkonstante von $\sim 10 \text{ \AA}$. Die Einheitszelle enthält 16 Formeleinheiten, entsprechend 32 Kationen und 48 Anionen. Die Kationen können weiterhin in 24 Kationen, die sich in einer C_2 -Symmetrie befinden, und in die restlichen 8 Kationen, in einer C_{3i} -Symmetrie, unterteilt werden. Die C_{3i} -Symmetrie ist eine dreizählige Symmetrie mit zusätzlicher Inversionssymmetrie und ist parallel zur $[111]$ -Richtung. Sie besitzt nur schwache magnetische Dipolübergänge. Durch die Inversionssymmetrie sind elektrische Dipolübergänge innerhalb der $4f$ -Schale verboten und somit deutlich unwahrscheinlicher als für Ionen auf einem Platz mit C_2 -Symmetrie, bei der nur eine zweizählige Symmetrie (parallel zur $[100]$ -Richtung) vorliegt.

Da die Übergangsraten um mehrere Größenordnungen auseinanderliegen, überwiegen die optischen Eigenschaften der Ionen auf den C_2 -Symmetrieplätzen die optischen Eigenschaften bei den kubischen Sesquioxiden. Damit ist die Aufteilung auf die unterschiedlichen Symmetrieplätze bedeutend. Bei einem theoretischen Ansatz zur Bestimmung der Verteilung auf die Symmetrieplätze zeigte sich nach [Sta07], dass sich die Kationen

gemäß dem Verhältnis der Symmetrieplatzanzahl aufteilen. Das gilt aber nur bei gleichem Radius von Dotierkation und Gitterion sowie bei Raumtemperatur. Schon bei einer Temperatur von 1300 K verschiebt sich das Verhältnis immer mehr zu einer zufälligen Aufteilung. Daher liefern auch unterschiedliche experimentelle Messungen der Aufteilung unterschiedliche Ergebnisse. Sowohl von einer bevorzugten Besetzung der C_2 -Symmetrie [Mit97, Con05] als auch einer zufälligen [Hin88, Con03] oder sogar von einer Bevorzugung der C_3 -Symmetrie [Kre07] wurde berichtet. Zurückzuführen sind diese differierenden Resultate darauf, dass die verwendeten Kristalle alle mit verschiedenen Verfahren bei unterschiedlich hohen Temperaturen hergestellt wurden.

Da die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und benutzten Kristalle alle bei deutlich höheren Temperaturen als 1300 K gezüchtet wurden (s. Kapitel 4), kann, trotz einer Variation der Ionenradien, von einer Zufallsverteilung der Dotierionen ausgegangen werden.

3.1.2 Optische Eigenschaften

Die kubischen Sesquioxide besitzen ein großes Transparenzfenster vom ultravioletten Spektralbereich bei ~ 220 nm [Mix99] bis in den mittleren Infrarotbereich bei ~ 8 μm [Nig68, Hei73]. Der Brechungsindex n bei Raumtemperatur der drei verwendeten Sesquioxide kann mithilfe der Sellmeier-Gleichung [Sel71] vereinfacht mit

$$n^2 = A + \frac{(B + CF)\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{E\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \quad (3.1)$$

berechnet werden. Hierbei sind A bis E zusammen mit λ_1 und λ_2 die Sellmeierkoeffizienten für die entsprechenden Sesquioxide. Die entsprechenden Werte für Lu_2O_3 , Sc_2O_3 und Y_2O_3 wurden von [Zel13] bestimmt und sind im Anhang A in Tabelle A.1 aufgelistet.

Abbildung 3.1 zeigt den berechneten Verlauf der Brechungsindizes bei Raumtemperatur für die in dieser Arbeit untersuchten Kristalle im Vergleich zu YAG und YLF.

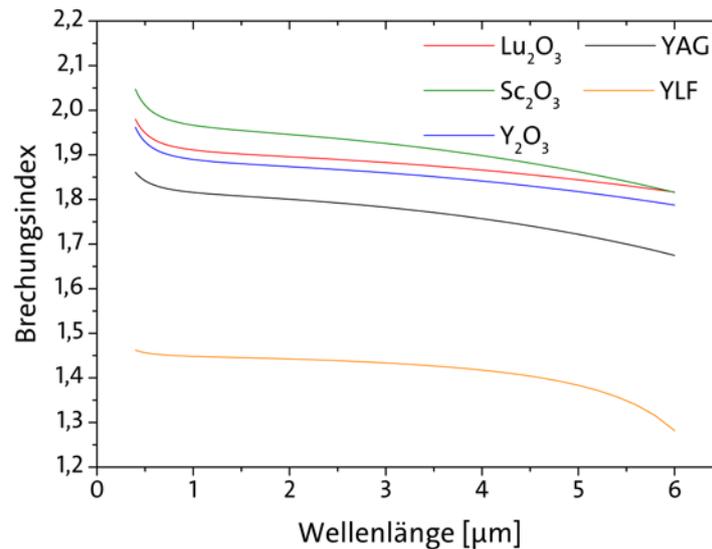


Abbildung 3.1: Brechungsindizes von Lutetium-, Scandium- und Yttriumoxid bei Raumtemperatur.

3.1.3 Thermische Eigenschaften

Die thermooptischen und thermomechanischen Eigenschaften sind die Hauptgründe für das große Interesse an Sesquioxiden als Wirtsmaterial bei Laserkristallen. Die Wärmeleitfähigkeit ist dabei ein entscheidender Faktor. Die undotierten Sesquioxide bieten eine im Vergleich zum stärker verbreiteten Wirtskristall YAG eine um 20 % (Lu_2O_3) bzw. 80 % (Sc_2O_3) höhere Wärmeleitfähigkeit und sind folglich als Wirtskristall für Hochleistungslaser besser geeignet.

Besonders Lutetiumoxid bietet einen weiteren Vorteil bei einer Dotierung mit schweren Seltenerd-Ionen. Da Lutetium selbst ein schweres Seltenerd-Ion ist, sind die Massenunterschiede zu den Dotierionen deutlich geringer als bei den Granaten wie YAG, bei dem sich die Dotierionen auf den Yttriumplatz setzen. Die Massenunterschiede können zu Phononenstreuung an Punktstörungen führen, wodurch die Ausbreitung der Phononen im Kristallgitter beeinträchtigt wird. Wenn Lu_2O_3 beispielsweise mit Tm^{3+} -dotiert wird (Massenunterschied 3,5 %), bleibt die Wärmeleitfähigkeit des undotierten Kristalls ($12,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) nahezu konstant oder nimmt bei hohen Konzentrationen nur geringfügig ab ($\text{Tm}^{3+}(5 \text{ at.}\%):\text{Lu}_2\text{O}_3$: $11,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), während sie bei YAG von $10,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei einer vergleichbaren Dotierionendichte von 10 at.% auf

6,0 W m⁻¹ K⁻¹ abfällt [Koo12]. In Abbildung 3.2 sind die Werte der Wärmeleitfähigkeit von Tm³⁺-dotiertem Lu₂O₃ und YAG bei unterschiedlichen Tm³⁺-Konzentrationen aus [Koo12] angegeben. Dabei ist die Konzentration bezüglich ihrer Kationendichte (vgl. Tabelle 3.1) bereinigt. Ähnlich verhält es sich bei Holmium-dotiertem Lu₂O₃.

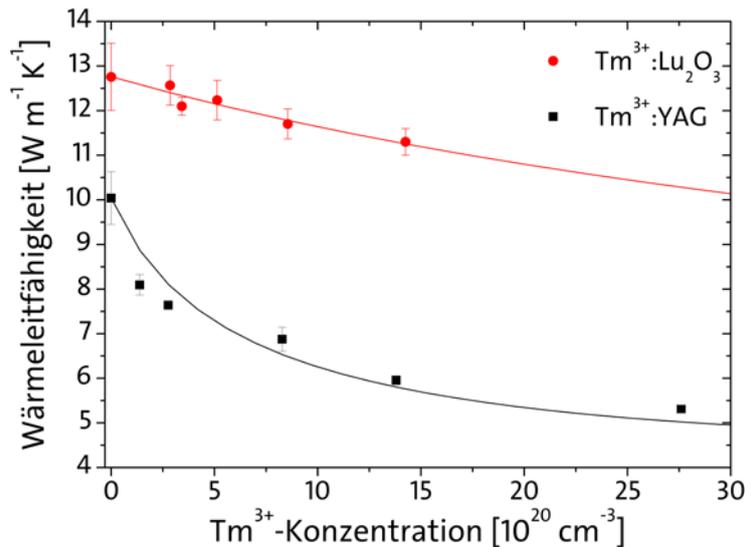


Abbildung 3.2: Wärmeleitfähigkeit von Tm³⁺:Lu₂O₃ im Vergleich zu Tm³⁺:YAG aus [Koo12]. Die Dotierkonzentration ist in 10²⁰ cm⁻³ angegeben.

Selbst bei der verwendeten Dotierung mit 0,6 at.% Neodym besitzt Lu₂O₃, trotz eines Massenunterschiedes von 17,5 %, eine hohe Wärmeleitfähigkeit (~12 W m⁻¹ K⁻¹ [For99a, Pet02, Did08]) und damit immer noch eine um ca. 20 % bessere Wärmeleitfähigkeit als Nd³⁺:YAG bei entsprechender Dotierung von 1 at.% [Agg05].

Bei Verwendung von Sc₂O₃ oder Y₂O₃ als Wirtsmaterial fällt die Wärmeleitfähigkeit der undotierten Kristalle (18 W m⁻¹ K⁻¹ bzw. 13,4 W m⁻¹ K⁻¹ [Pet09]) mit steigender Dotierkonzentration aufgrund der größeren Massenunterschiede zwar deutlich schneller ab, aber sie ist im Rahmen der verwendeten Dotierungskonzentrationen dennoch weiterhin höher als die bei dotiertem YAG.

Die höhere Wärmeleitfähigkeit ist besonders relevant bei Experimenten mit Laserübergängen mit geringer Stokes-Effizienz. Beispielsweise kann bei einer Dotierung mit Holmium das aktive Medium bei einer Wellenlänge von ~900 nm angeregt und der optische Übergang bei der Wellenlänge von ~2800 nm realisiert werden. Damit beträgt

3 Wirtsmaterialien und Dotierionen

die Stokes-Effizienz ungefähr 30 %, was bedeutet, dass 70 % der absorbierten Leistung abgeführt werden müssen, damit im Kristall weder thermische Linsen, strukturelle Schäden noch sonstige ungewollte thermische Effekte auftreten.

Des Weiteren sind die Phononenenergien des Wirtsmaterials von entscheidender Bedeutung, vor allem bei Übergängen im mittleren Infrarotbereich. Bei diesen Übergängen liegt die Energielücke zwischen den zwei beteiligten Laserniveaus im Bereich von 3000 cm^{-1} und kann daher von weniger Phononen überbrückt werden als bei Übergängen in kurzwelligeren Bereichen. Hohe Phononenenergien begünstigen große nichtstrahlende Zerfallsraten, die die Lebensdauer des oberen Laserniveaus und die Quanteneffizienz des Laserübergangs reduzieren oder strahlende Zerfallsraten sogar vollständig unterbinden können (s. Kapitel 2.3).

YLF beispielsweise besitzt eine vergleichsweise kleine maximale Phononenenergie, weshalb es auch erfolgreich bei Lasern im mittleren Infrarotbereich zum Einsatz kommt. YAG hingegen hat eine deutlich höhere maximale Phononenenergie und kann daher nur für Laser im Wellenlängenbereich bis ungefähr 2000 nm als Wirtsmaterial genutzt werden. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit von YLF ist seine Verwendung bei Lasern mit hoher Leistung allerdings problematisch und nur mit einer aufwändigen Kühlung zu realisieren. Laser mit Sesquioxiden als aktives Medium vereinen die jeweiligen Vorteile; die Sesquioxide besitzen jedoch einen hohen Schmelzpunkt von über 2400 °C . Damit bestehen bei ihrer Herstellung deutlich höhere Anforderungen als z. B. bei YAG und YLF (s. Kapitel 4).

Eine Übersicht der relevanten Parameter und Stoffeigenschaften der Sesquioxide im Vergleich zu YAG und YLF gibt Tabelle 3.1.

3.1 Sesquioxide als Wirtsmaterialien

	Lu ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	LiYF ₄
Symmetrie	kubisch	kubisch	kubisch	kubisch	tetragonal
Raumgruppe	Ia $\bar{3}$	Ia $\bar{3}$	Ia $\bar{3}$	Ia3d	I4 ₁ /a
Platzsymmetrie	C ₂ /C _{3i}	C ₂ /C _{3i}	C ₂ /C _{3i}	D ₂	S ₄
Kationendichte [10 ²⁰ cm ⁻³]	285,8	339,0	268,1	138,9	139,1
Koordinationszahl	6	6	6	8	8
Kationenradius [Å]	0,86	0,75	0,90	1,02	1,16
Gitterkonstante [Å]	10,391	9,857	10,602	12,00	5,16 a 10,85 c
Dichte [g cm ⁻³]	9,42	3,85	5,03	4,56	3,97
Mohs Härte	6 1/2	6 1/2	6 1/2	8 1/2	4-5
Schmelzpunkt [° C]	2450	2430	2430	1940	819
Wärmeleitfähigkeit [W m ⁻¹ K ⁻¹]	12,6	18,0	13,4	10,0	5,3 a 7,2 c
thermoopt. Koeffizient $\frac{dn}{dT}$ [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	5,8	8,9	8,5	9	-4,6 a -6,6 c
therm. Ausdehnungskoeffizient [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	5,8	9,6	8,5	7	14,31 a 10,05 c
Max. Phononenenergie [cm ⁻¹]	618	672	597	857	500

Tabelle 3.1: Liste der relevanten Parameter und Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Wirtskristalle im Vergleich zu YAG und YLF. Bei verschiedenen Werten entlang der unterschiedlichen kristallographischen Achsen in YLF sind sie entsprechend ihrer parallelen Richtung angegeben. Die Werte der Wärmeleitfähigkeit, des thermooptischen Koeffizienten und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind bei Raumtemperatur gemessen. Die Referenzen zu den hier aufgeführten Werten können im Anhang B eingesehen werden.

3.2 Dotierionen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Lutetiumoxid mit den trivalenten Lanthaniden Neodym, Holmium und Thulium dotiert, Scandiumoxid dagegen mit Holmium und Thulium. Zudem wurden ein Holmium-dotierter Yttriumoxid-Kristall und ein reiner Thuliumoxid-Kristall für spektroskopische Experimente verwendet.

Eine Übersicht der Lage der Energieniveaus aller optisch-aktiven Seltenerd-Ionen aus [Cha82, Pet98, For99a, Lea82, Koo12, Mix99] befindet sich im Anhang C.

3.2.1 Das trivalente Neodym-Ion

Neodym ist das vierte Element der Lanthanidenreihe und besitzt die Ordnungszahl 60. Als trivalentes Ion sind die beiden Elektronen der 6s-Schale und eines der 4f-Schale entnommen, sodass die 4f-Schale mit drei Elektronen besetzt ist, die 182 Stark-Niveaus belegen können. Die Elektronenkonfiguration lautet entsprechend $[\text{Xe}]4f^3$.

Laser, die auf dem trivalenten Neodym-Ion Nd^{3+} basieren, werden schon seit über 50 Jahren erforscht. Sie sind die am häufigsten verwendeten Dotierionen bei Festkörperlaser im nahen Infrarotbereich. Neben YAG [Geu64] und kubischen Sesquioxiden [Hos64] wurde Nd^{3+} in einer großen Vielfalt an unterschiedlichen Wirtsmaterialien [Kam07, Kam13] erfolgreich als Dotierion eingesetzt. Aber erst 1999 wurde erstmals ein Dauerstrichlaser mit Nd^{3+} -dotiertem Lu_2O_3 [For99a] entwickelt und in den Folgejahren seine Leistungsdaten durch die Weiterentwicklung der Herstellungsverfahren mit neuen Kristallen deutlich gesteigert [Hao11].

Angeregt wird das Nd^{3+} -Ion über Absorption bei einer Wellenlänge von 800 nm (Abbildung 3.3, blauer Pfeil) in das Niveau $^4\text{F}_{5/2}$, von dem es aufgrund des kurzen Energieabstandes von ca. 700 cm^{-1} schnell in das Niveau $^4\text{F}_{3/2}$ relaxiert. Von dort kann es strahlend alle darunter liegenden Niveaus erreichen, die jeweils die Energie nichtstrahlend bis zum Grundniveau abgeben. Wird Nd^{3+} zur Dotierung von Sesquioxiden verwendet, ergeben sich durch das starke Kristallfeld ungewöhnliche Wellenlängen, mit denen ebenso ein effizienter Laserbetrieb möglich ist. Beispielsweise

wird der Hauptübergang in YAG bei der Wellenlänge von 1064 nm in Lu_2O_3 auf 1076 nm verschoben und die längste Wellenlänge bei einem Übergang in das Niveau $^4\text{I}_{13/2}$ von 1444 nm auf 1463 nm. Damit reichen diese Laser in den Nutzungsbereich von LIDAR-Experimenten [Wal02, PM08] bzw. sind ebenso geeignet für effizientes direktes Pumpen in das Laserstartniveau eines Er^{3+} -dotierten YAG-Kristalls [Whi07, Kud10].

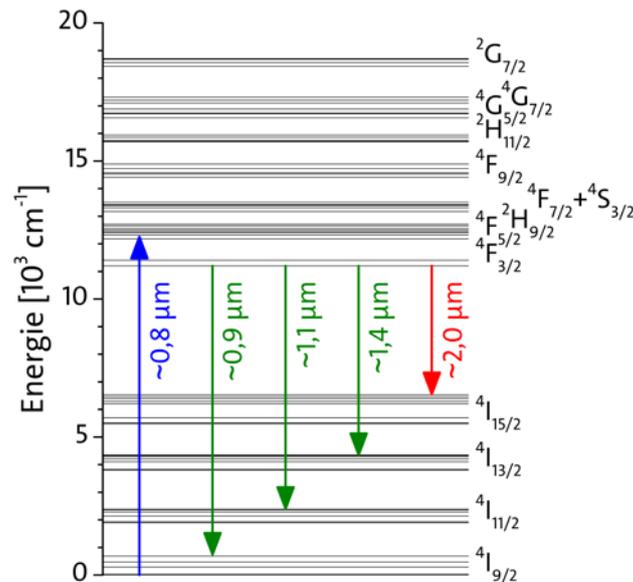


Abbildung 3.3: Energieniveauschema von $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$. Der blaue Pfeil deutet den Übergang in das obere Pumpniveau mit der Wellenlänge von ~ 800 nm an, der rote Pfeil die Emission im Spektralbereich von $2,0$ μm . Die grünen Pfeile zeigen die in unterschiedliche Niveaus realisierten Laser.

3.2.2 Das trivalente Holmium-Ion

Das Element mit der Ordnungszahl 67, Holmium, ist das elfte Element der Lanthanidenreihe. Als trivalentes Ion besitzt es die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{10}$ und hat 107 Multipletts mit dem Grundniveau $^4\text{I}_8$. Das trivalente Holmium ist zusammen mit dem trivalenten Thulium derzeit eines der bekanntesten Ionen für die Erzeugung von Festkörperlaser im Spektralbereich von 2 μm .

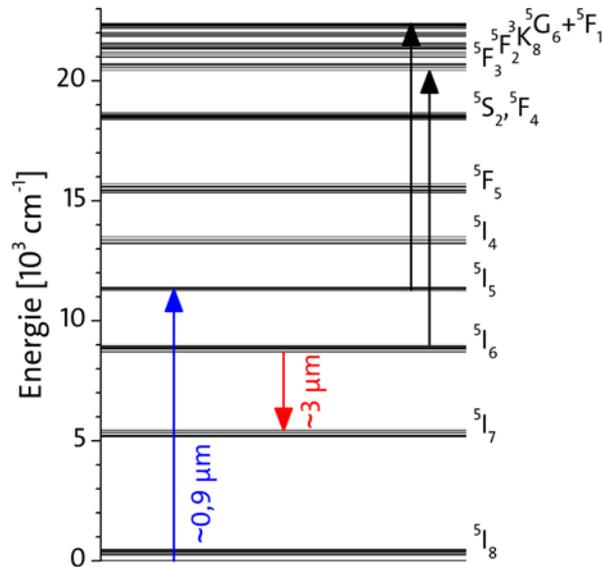


Abbildung 3.4: Energieniveauschema von $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$. Der blaue Pfeil deutet den Übergang in das obere Pumpniveau mit der Wellenlänge von ~ 900 nm an, der rote Pfeil die Emission im Spektralbereich von $3 \mu\text{m}$. Ergänzend sind mögliche ESA-Übergänge schwarz dargestellt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde hingegen der Übergang im Wellenlängenbereich von $3 \mu\text{m}$ untersucht. Abbildung 3.4 zeigt die dafür relevanten Multipletts. Vom oberen Laserniveau ${}^5\text{I}_6$ gibt es zwei mögliche strahlende Übergänge: ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ bei der Wellenlänge von ~ 1200 nm und ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ bei ~ 3000 nm. Um das Niveau ${}^5\text{I}_6$ zu bevölkern, können die Ho^{3+} -Ionen entweder direkt in das Niveau ${}^5\text{I}_6$ mit einem Laser der Wellenlänge 1100 nm gepumpt werden oder es wird in eines der nächsten, energetisch höher gelegenen Niveaus angeregt. Deren energetischer Abstand zueinander liegt jeweils unter 2000 cm^{-1} , sodass ein schneller nichtstrahlender Zerfall und damit eine Bevölkung des Niveaus ${}^5\text{I}_6$ angenommen wird. Der blaue Pfeil markiert die Absorption bei einer Wellenlänge von ~ 900 nm, die für die Spektroskopie und Laserexperimente genutzt wurde. Allerdings begünstigt die große Anzahl an Multipletts bei höheren Energien (vgl. [Die63, Pei05]) eine Vielzahl an möglichen Endzuständen für ESA, sowohl für das Pumpniveau als auch für das obere Laserniveau. Auch die lange Lebensdauer des unteren Laserniveaus beim Übergang in das Niveau ${}^5\text{I}_7$ stellt eine Herausforderung beim Entwickeln eines Lasers im mittleren Infrarotbereich dar, da die Bevölkungsinversion nur schwerlich aufrechtzuerhalten ist. Realisiert werden konnten

diese Laser bisher nur in Fluorid-Wirtskristallen, da bei ihnen die Phononenenergie mit beispielsweise 500 cm^{-1} in YLF und KY_3F_{10} [Mil70, Sil05], 470 cm^{-1} in CaF_2 [Ric64], 350 cm^{-1} in BaY_2F_8 [Sve88] oder sogar nur 330 cm^{-1} in LiLuF_4 [Nic01] noch geringer ist als bei Sesquioxiden und daher die Anzahl der schnellen (in der Größenordnung von Nanosekunden), nichtstrahlenden Übergänge (Thermalisierungen) verringert ist.

Übergang	Wellenlänge	Material	Effizienz	Leistung	Quelle
${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_6$	3,9 μm	ZBLAN	(2 %)	11 mW	[Sch97]
${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$	2,9 μm	ZBLAN	4 %	12 mW	[Wet90]
${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_5$	2,4 μm	BaY_2F_8	-	-	[Joh74]
${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$	2,1 μm	ZBLAN	-	-	[Bri88]
${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_7$	1,7 μm	YLF	-	(90 μJ)	[Est79]
${}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_5$	1,4 μm	ZBLAN	0,28 %	-	[Bri88]
${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$	1,2 μm	ZBLAN	(4 %)	10 mW	[Zhu12]
${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_7$	750 nm	LaF_4	0,4 %	7,7 mW	[Rei13]
${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$	550 nm	ZBLAN	6,2 %	10 mW	[All90]

Tabelle 3.2: Verschiedene Laserwellenlängen in Ho^{3+} -dotierten Fluoriden.

Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht der Effizienz und Leistung für realisierte Laserwellenlängen bei Ho^{3+} -dotierten Fluoridkristallen bzw. -fasern. Die Effizienzen in Klammern sind aus den Graphen selbst abgeleitete Werte. Die Leistungen sind bis auf den Übergang bei der Wellenlänge von 1,7 μm im Dauerstrichbetrieb angegeben. Johnson *et al.* konnten bei einer Schwellpumpleistung von $>70\text{ J}$ nur nachweisen, dass es Laseremission bei 2,4 μm gab, die Laserleistung allerdings nicht messen [Joh74]. Der Übergang mit der Wellenlänge 1,7 μm wurde erstmalig 1979 mit einer Anregung eines Kurzpulslasers erreicht [Est79]. Im Rahmen der Experimente wurde zudem Laseroszillation bei 3,9 μm demonstriert [Est79], aber erst 1997 konnte mit einer Kühlung aus flüssigem Stickstoff ein Dauerstrichbetrieb in einer ZBLAN-Faser ($\text{ZrF}_4\text{BaF}_2\text{LaF}_3\text{AlF}_3\text{NaF}$) nachgewiesen werden [Sch97].

3.2.3 Das trivalente Thulium-Ion

Benannt wurde Thulium von seinem Entdecker Per Theodore Cleve nach dem alten Namen für Skandinavien [Cle79]. Die Elektronenkonfiguration des dreiwertigen Thuliums lautet $[\text{Xe}]4f^{12}$. Aufgrund der hohen Ordnungszahl ($Z = 69$) liegen die Elektronen der $5s$ - und $5p$ -Schale so nahe am Kern, dass die Abschirmung des $4f$ -Orbitals nur noch unvollständig erfolgt, da die Lanthanidenkontraktion besonders ausgeprägt ist. Folglich ist die Linienbreite der Übergänge innerhalb des $4f$ -Orbitals um annähernd eine Größenordnung höher als bei den Lanthaniden mit niedrigerer Ordnungszahl. Durch diese breitere Aufspaltung der Niveaus (Vergleich Abbildung 3.5 mit Abbildung 3.4) variieren die spektroskopischen Eigenschaften, wie beispielsweise die stimulierte Absorption oder Emission, noch mehr – je nachdem in welches Wirtsmaterial Tm^{3+} dotiert wird.

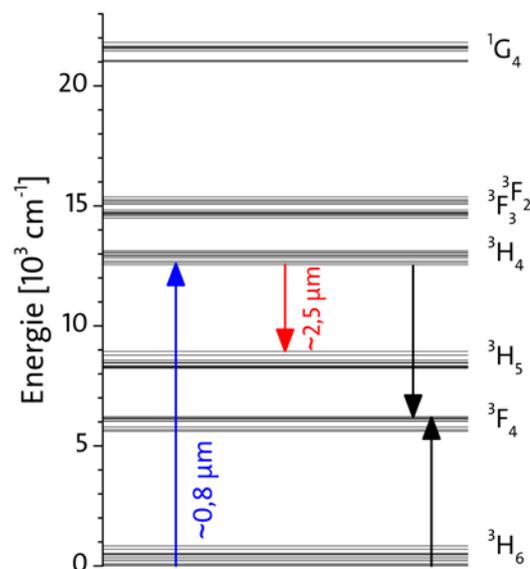


Abbildung 3.5: Energieniveauschema von $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$. Der blaue Pfeil zeigt den Übergang in das Pumpniveau bei einer Wellenlänge von ~ 800 nm, der rote Pfeil die Emission im Spektralbereich von $2,5$ μm . Ergänzend ist die Kreuzrelaxation ${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$ schwarz dargestellt.

Tm^{3+} -Ionen können bei einer Wellenlänge von ~ 800 nm in das Niveau ${}^3\text{H}_4$ angeregt werden. Von dort gibt es wiederum drei mögliche strahlende Zerfallskanäle: entweder in

den Grundzustand 3H_6 bei einer Wellenlänge von ~ 900 nm, in das Niveau 3F_4 bei ~ 1500 nm oder in das Niveau 3H_5 bei ~ 2500 nm. Aber aufgrund der Lage der einzelnen Niveaus kann auch ein in das Niveau 3H_4 angeregtes Tm^{3+} -Ion eine Kreuzrelaxation mit einem weiteren, sich in der Nähe befindlichen Tm^{3+} -Ion durchführen. Dadurch sind beide Ionen anschließend in das Niveau 3F_4 angeregt. Das wird beispielsweise für effiziente Laser im Wellenlängenbereich von $2 \mu m$ ausgenutzt, da durch die Absorption von einem Pumpphoton zwei Laserphotonen emittiert werden können [Koo12]. Für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Übergang $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ bei einer Wellenlänge von ~ 2500 nm ist dieser Vorgang allerdings nachteilig, da hier das obere Laserniveau entvölkert wird und nur wenige Ionen für den gewünschten Übergang zur Verfügung stehen. Daher sollten nur geringe Dotierkonzentrationen verwendet werden.

Auch mit Thulium wurden in der Vergangenheit eine Reihe an Lasern unterschiedlicher Wellenlänge von 460 nm bis 2350 nm mit Fluoridkristallen und -fasern realisiert [All89, Thr94, Pas97, Can17]. In Tm^{3+} -dotierten Lu_2O_3 -Keramiken konnte bereits Lasertätigkeit auf den Wellenlängen 1968 nm und 2068 nm erzielt werden [Bay18]. Der Übergang bei $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ ist hingegen bei Tm^{3+} -dotierten Sesquioxidkristallen bisher noch nicht untersucht worden und wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals analysiert.

4 Kristallzüchtung

Die Verwendung eines Kristalls als aktives Medium stellt hohe Anforderungen an das Material, da es sowohl mechanisch als auch thermisch stabil sein muss. Zudem muss es höchste optische Qualitätsanforderungen erfüllen. In der Kristallzüchtung sind diverse Herstellungsverfahren bekannt und etabliert, von denen sich allerdings nur wenige für die Züchtung von Sesquioxidkristallen eignen. In diesem Kapitel werden neben dem Czochralski-Verfahren diejenigen Kristallzüchtungsmethoden vorgestellt und diskutiert, die im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden.

Der Schmelzpunkt der Ausgangsmaterialien von Sesquioxidkristallen liegt bei über 2400 °C, sodass eine Kristallzüchtung mit hohen technologischen Anforderungen verbunden ist. So ist zunächst die erforderliche Heizleistung aufzubringen; daneben müssen die Tiegel- und Isolierungsmaterialien eine hohe thermische und chemische Stabilität aufweisen, um in diesen Temperaturbereichen eingesetzt werden zu können.

Um einen Teil dieser Schwierigkeiten zu umgehen, wurde in der Vergangenheit viel mit tiegellosen Verfahren experimentiert, bei denen der direkte Kontakt von Komponenten der Züchtungsanlage mit der Schmelze vermieden wird. Jedoch sind bei den tiegellosen Züchtungsmethoden, wie der Verneuil-Methode [Lev13, Bár58], der Floating-Zone-Technik [Gas70] oder der Laser-Heated-Pedestal-Growth Technik [Tis91], ebenso wie bei der Micro-Pulling-Down-Technik [Mun07] die Durchmesser der entstehenden Kristalle stark limitiert. Auch besitzen sie in der Regel aufgrund prozessbedingter Einschlüsse und starker Verspannungen eine unbefriedigende Qualität [Hub88].

Um Kristalle mit größeren Durchmessern herzustellen, die unter anderem bei der Entwicklung eines Scheibenlasers benötigt werden [Gie94], sind nach heutigem Stand der Technik letztendlich tiegelbasierende Methoden nahezu unabdingbar. Das Tiegelmateri-

4 Kristallzuchtung

muss dabei eine effektive Einkopplung des Magnetfeldes erlauben, um den Tiegel induktiv über das hochfrequente Wechselfeld einer Spule zu erhitzen. Auch muss der Tiegel bei Temperaturen bis zum Schmelzpunkt der Ausgangsmaterialien und darüber hinaus mechanisch und chemisch stabil bleiben. Er ist während einer Züchtung nicht nur den Bestandteilen der Schmelze ausgesetzt, sondern auch deren Abdampfungen, ebenso wie der Züchtungsatmosphäre bzw. den Ausgasungen der Isolierung. Um all diese Anforderungen zu erfüllen, kommen Rheniumtiegel zum Einsatz, deren Schmelzpunkt bei 3186 °C [Kuc99] liegt und die chemisch stabil gegenüber der Schmelze sind. Wegen der reaktiven Eigenschaft des Rheniums muss jedoch besonders auf die Züchtungsatmosphäre geachtet werden (vgl. Kapitel 4.2.1).

4.1 Das Czochralski-Verfahren

Das Czochralski-Verfahren (s. Abbildung 4.1), benannt nach dem polnischen Wissenschaftler Jan Czochralski, ist ein weit verbreitetes Kristallzüchtungsverfahren. Hierbei wird zunächst das Ausgangsmaterial, meist in Form von Pulvern, in einem induktiv geheizten Tiegel geschmolzen. Um ein gleichmäßiges Temperaturprofil und eine thermische Isolierung zu erhalten, ist der Tiegel sowohl mit Zirkonoxidgranulat umgeben und mit Zirkonoxidfilzmatten umschlossen als auch mit einem Deckelring aus Aluminiumoxidkeramik bedeckt.

Nach vollständiger Verflüssigung wird ein dünner Ziehdraht oder Impfkristall (Impfling), der an einer Ziehstange befestigt ist, in die Schmelzoberfläche getaucht. Aufgrund des Temperaturunterschieds zwischen Ziehdraht oder Impfkristall und der Schmelze beginnt sie sofort an der Kontaktstelle zu kristallisieren. Wird die rotierende Ziehstange nun sehr langsam angehoben, kristallisiert zunehmend Schmelze an der Kontaktfläche. Die Rotation der Ziehstange ist nötig, um eventuell auftretende Inhomogenitäten im radialsymmetrischen Temperaturprofil zu minimieren.

4.1 Das Czochralski-Verfahren

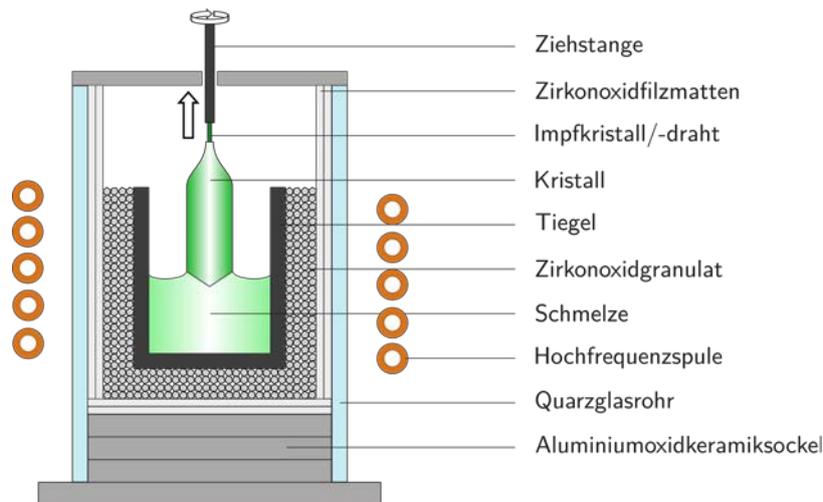


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Czochralski-Züchtungsanlage.

Um das anfängliche polykristalline Wachstum mit unterschiedlicher Wachstumsrichtung bei Benutzung eines Ziehdrahtes zu unterdrücken, wird die Temperatur nach dem Animpfen erhöht, sodass sich ein Flaschenhals bildet. Dabei konkurrieren die unterschiedlichen Wachstumsrichtungen zunächst miteinander, bis sich letztlich nur eine durchsetzt. Anschließend wird die Temperatur wieder gesenkt und damit der Durchmesser des Kristalls erhöht. Durch diese Verfahrensweise wird ein monokristallines Wachstum bei Züchtung eines großen Kristalls gefördert. Der Durchmesser des Kristalls wird über die Steuerung der Heizleistung – und damit der Temperatur der Schmelze – und die Zugeschwindigkeit kontrolliert.

Für jeden Kristall können die Wachstumsparameter (Tiegel, Ziehdraht oder Impfkristall, Heizleistung, Ziehgeschwindigkeit) variiert werden, sodass eine Vielzahl an unterschiedlichen Kristallen mit diesem Verfahren gezüchtet werden kann. Jedoch ist bekannt, dass beim Einsatz dieses Verfahrens für die Züchtung von hochschmelzenden Sesquioxiden deutliche Dimensionseinschränkungen herrschen. So konnten nur Proben mit einem Durchmesser von maximal 15 mm und einer Länge von wenigen Millimetern gezüchtet werden [For99a]. Zurückzuführen ist das auf die thermische Strahlung der Schmelze und der Tiegelwände, wodurch die Kristallbildung der Schmelze verhindert wird oder bereits kristallisiertes Material wieder abschmilzt. Wird beispielsweise Y_2O_3 als Wirtskristall verwendet, beträgt der Emissionsgrad bei 2400 °C ungefähr 0,8 [McM68]. Damit verhält es sich nahezu identisch zu einem Schwarzkörper, der einen Emissionsgrad

4 Kristallzüchtung

von 1 besitzt, und absorbiert fast die komplette thermische Strahlung, die in seine Richtung zielt. Folglich ist das Czochralski-Verfahren für die Züchtung der Sesquioxide, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, nicht zum Einsatz gekommen.

4.2 Die Cooling Down Methode

Die Cooling Down Methode stellt verfahrenstechnisch eine einfache Möglichkeit dar, einen Kristall zu züchten, da hierbei die Ausgangsmaterialien lediglich eingeschmolzen und anschließend langsam abgekühlt werden. Allerdings herrscht bei der Cooling Down Methode im Gegensatz zur Czochralski-Methode beim Kristallwachstum nur eine Vorzugsrichtung entlang des Temperaturgradienten vor, da es keinen definierten Startpunkt in Form eines Impfkristalls oder Ziehdrahtes gibt. Dafür kann der Tiegel vollständig, also auch oberhalb, mit Zirkonoxidfilzmatten umschlossen und zusätzlich mit einem Rheniumdeckel abgeschlossen werden (s. Abbildung 4.2). Der Deckel sorgt dafür, dass der Temperaturgradient innerhalb des Tiegels gesenkt wird. Dank dieser vollumschließenden Wärmeisolierung können sehr hohe Temperaturen durch das induktive Heizen des Rheniumtiegels erreicht werden und so auch hochschmelzende Materialien, wie beispielsweise Sesquioxide, für eine Kristallzüchtung verwendet werden. Der Tiegel hängt dabei an Haltedrähten aus Rhenium, die an Befestigungspunkten in einer Aluminiumoxidkeramik eingehängt werden.

Nachdem das Ausgangsmaterial vollständig verflüssigt ist, wird die Temperatur schrittweise bis unter den Schmelzpunkt abgesenkt. Dadurch beginnt die Kristallisation und erste Kristallite bilden sich am kältesten Punkt, an der Oberfläche der Schmelze. Die Tiegelwände bleiben durch die Induktion stets der heißeste Bereich, weshalb dort die Schmelze zunächst flüssig bleibt. Bei der Kristallisation an der Oberfläche der Schmelze gibt es keinen ausgezeichneten niedrigsten Temperaturpunkt, was dazu führt, dass sie an mehreren Punkten gleichzeitig startet. Dadurch bilden sich viele konkurrierende Wachstumsrichtungen aus, die nicht wie beim Czochralski-Verfahren durch

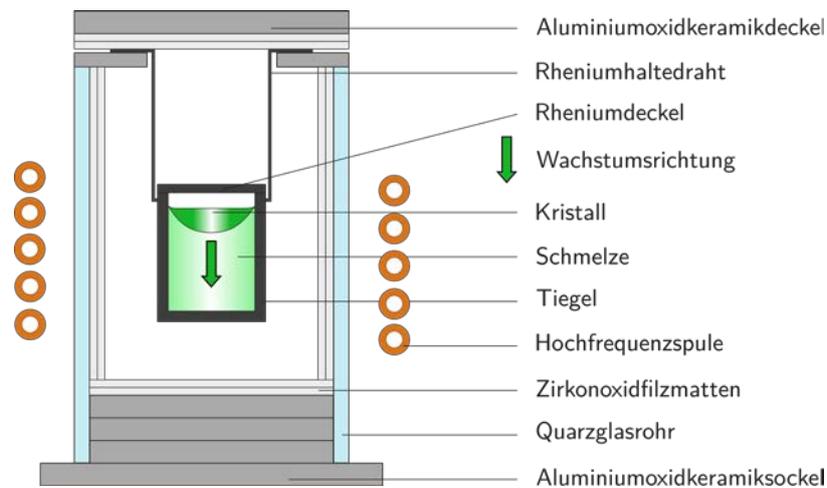


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Cooling Down-Züchtungsanlage.

ein Eingreifen von außen auf eine dominierende beschränkt werden können, da mit der globalen Temperaturänderung der Startpunkt der Kristallisation nicht vorgegeben werden kann. Nach der vollständigen Erstarrung der Schmelze kann daher der Kristall aus einer Reihe an kristallinen Bruchstücken bestehen. Anschließend wird der erstarrte Kristall langsam weiter abgekühlt, um Spannungen innerhalb des Kristalls und damit weitere Zerteilungen zu vermeiden.

Zwar ist eine Kristallzüchtung nach der Cooling Down Methode im Vergleich zu anderen Verfahren schnell und einfach aufzubauen, aber sie bedarf dennoch vieler Detailkenntnisse, um damit auch Sesquioxide schmelzen und daraus Kristalle in hoher Qualität züchten zu können. Wenn auch regelmäßig Züchtungen von hervorragenden Kristallen mit der Cooling Down Methode gelingen [Heu18], kann jedoch nie eine vergleichbare Kontrolle über den eigentlichen Züchtungsprozess erlangt werden, wie zum Beispiel beim Czochralski-Verfahren.

4.2.1 Die Heraeus-Züchtungsanlage

Die Züchtungsanlage *EKZ 150/200* der Firma *Heraeus-Leybold* kann sowohl für Züchtungen nach der Cooling Down Methode als auch dem Czochralski-Verfahren verwendet werden. Sie besitzt eine wassergekühlte Induktionsspule mit fünf Windungen bei einer Höhe von 37 mm. Die Spule mit einem Innendurchmesser von 45 mm wird von

4 Kristallzüchtung

einem Generator der Firma *Hüttinger GmbH* mit einer Frequenz von 200 kHz bei einer Maximalleistung von 36 kW betrieben. Die gesamte Technik ist in einer Druckkammer integriert, die eine gezielte Zusammensetzung der Züchtungsatmosphäre gestattet.

Die Tiegel

Die nutzbaren Tiegel haben eine Höhe von 27 mm sowie einen äußeren und inneren Durchmesser von 22 mm bzw. 17 mm. Das maximale innere Volumen der Tiegel beträgt 5 cm³. Sie bestehen – wie alle im Rahmen dieser Arbeit genutzten Deckel, Rheniumhaltedrähte, Gestelle und Abstandshalter – aus reinem Rhenium, das einen Schmelzpunkt von 3186 °C besitzt. Daneben hätten nur noch Wolfram (3422 °C), Osmium (3033 °C), Tantal (3020 °C) und Kohlenstoff (4000 °C) ausreichend hohe Schmelzpunkte für eine Hochtemperaturzüchtung [Kit89]. Das toxische Osmium und das sehr reaktive Tantal scheiden aus Handhabungsgründen aus. Kohlenstofftiegel erwiesen sich in vorangegangenen Versuchen ebenso als ungeeignet, da sie bei Kontakt mit der oxidischen Schmelze stark angegriffen werden [Mix99, For99a]. Die Reaktivität des Wolframs mit der Schmelze führte durch Einlagerung des Wolframs zu irreversiblen, dunkelgrünen Verfärbungen in den Kristallen, die gleichermaßen ein Ausschlusskriterium darstellen.

Ausschließlich die Rheniumtiegel erwiesen sich als hinreichend geeignet. Allerdings ist bei ihrem Einsatz besonderes Augenmerk auf den freiwerdenden Sauerstoff aus dem Ausgangsmaterial und der Zirkonoxidisolierung zu richten. Denn bei den zu erwartenden Züchtungstemperaturen ist Rhenium nicht inert bezüglich des freien Sauerstoffs, sodass eine bestimmte Züchtungsatmosphäre herrschen muss, damit sowohl der freiwerdende Sauerstoff gebunden und ausgespült wird als auch die verwendeten Ausgangsmaterialien und das Rhenium nicht miteinander reagieren. Hergestellt wurden die Rheniumtiegel mithilfe eines galvanischen Abscheideverfahrens von der Firma *Plasma Processes, LLC*.

Die Wärmeisolierung

Die Wärmeisolierung besteht aus mehreren, ca. 2,5 mm dicken Zirkonoxidfilzmatten der Firma *Zircar Zirconia, Inc.*, die den Tiegel umgeben. Sie bestehen aus Fasern mit einer Länge von 6 µm und besitzen daher vergleichbare gesundheitsschädliche Auswirkungen

wie Asbest, weshalb sie mit besonderer Vorsicht gehandhabt werden müssen. Bis zu einer Temperatur von ungefähr 1800 °C sind sie zertifiziert und weisen ein vorhersagbares Verhalten bezüglich ihrer Formstabilität und Festigkeit auf. Wenn die Zirkonoxidfilzmatten beim Aufschmelzen in Kontakt mit dem Tiegel kommen, schmelzen sie sofort an der Berührungsstelle. Dadurch ergeben sich Löcher in der Isolierung, was zu einem willkürlichen Temperaturgradienten führt und meistens in einer parasitären Kristallisation der Schmelze an der Tiegelwand endet. Des Weiteren reagieren die Rheniumtiegel mit dem geschmolzenen Zirkonoxid. Sie werden dadurch zwar nicht sofort unbrauchbar, aber je öfter sie mit Zirkonoxid in Kontakt kommen, desto stärker wird die Oberfläche des Tiegels angegriffen, bis die gesamte Formbeständigkeit des Tiegels beeinträchtigt wird.

Der Tiegel selbst kann bei der Cooling Down Methode mit einem Rheniumdeckel als ergänzende Isolierung verschlossen werden, damit beim Schmelzen des Ausgangsmaterials bei der Züchtung von Sesquioxidkristallen der Generator nicht ständig auf Höchstleistung betrieben werden muss. Als weitere Maßnahme gegen den vertikalen Temperaturgradienten wurden bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Kristallzüchtungen zusätzliche Zirkonoxidfilzmatten sowie eine Aluminiumoxidkeramikscheibe als oberste Isolierung verwendet. Somit wird der Bildung von Kristallfragmenten entgegengewirkt.

Die Züchtungsatmosphäre

Wie bereits erwähnt, reagiert das Rhenium mit gasförmigem Sauerstoff. Folglich muss die Züchtung unter einer reduzierenden Atmosphäre stattfinden, in der beispielsweise Wasserstoff den freiwerdenden Sauerstoff binden kann.

Dennoch sind während einer kompletten Züchtung zeitlich aufeinanderfolgend zwei unterschiedliche Atmosphären einzustellen. Beim Aufschmelzen und bis zur vollständigen Kristallisation der Schmelze ist eine möglichst sauerstoffarme Atmosphäre vonnöten, damit das Rhenium nicht mit dem Sauerstoff reagieren kann [Pet09]. In dieser Phase wird ein Gasgemisch aus 5 % Wasserstoff und 95 % Stickstoff verwendet. Jedoch führt im fertigen Kristall das Fehlen von Sauerstoff in der Züchtungsatmosphäre zu Sauerstofffehlstellen bzw. Farbzentren [Mil65]. Deshalb wird im Anschluss an die

4 Kristallzuchtung

Kristallisation die Atmosphäre in der Züchtungskammer gewechselt. Dem vorherigen Gasgemisch werden zusätzlich 300 ppm Sauerstoff beigemischt und bis zum Ende der Züchtung beibehalten. Alternativ müsste der Kristall – abhängig von seiner Dicke – über Wochen getempert werden [Ber68], da Temperöfen in der Regel vergleichsweise niedrige Temperaturen aufweisen und der Einbaukoeffizient des Sauerstoffs exponentiell von der Temperatur abhängt. Mit dieser Technik des Wechselns der Atmosphäre während einer Züchtung können sowohl die Rheniumeinschlüsse minimiert als auch die Sauerstofffehlstellen besetzt werden.

4.2.2 Der Züchtungsverlauf bei der Cooling Down Methode

Zu Beginn einer neuen Kristallzuchtung wird der Tiegel mit dem Ausgangsmaterial gefüllt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit der Cooling Down Methode ein kleinvolumiger Kristall aus reinem Tm_2O_3 für ausschließlich spektroskopische Untersuchungen gezüchtet. Das Tm_2O_3 hatte eine 5N Reinheit, was einer Reinheit von 99,999 % entspricht.

Da die Ausgangsmaterialien in Pulverform vorliegen, gibt es einen großen Dichteunterschied zwischen dem Ausgangsvolumen und der Schmelze bzw. dem Kristall. So ist ein vor dem Aufschmelzen voller Tiegel nachher nur zu ca. 20 % gefüllt, weshalb der Tiegel zwischenzeitlich wieder mit neuem Material befüllt werden muss. Je nach gewünschter Kristallgröße sind in der Regel drei bis sechs Aufschmelzvorgänge nötig.

Die Isolierung besteht aus zwei Zirkonoxidfilzmatten an den Innenwänden der Quarzglasröhre und mehreren Matten auf dem Aluminiumoxidkeramiksockel unterhalb des hängenden Tiegels. Oberhalb wird der Tiegel in eine Aluminiumoxidkeramikscheibe eingehängt und noch einmal mit Zirkonoxidfilzmatten und einer weiteren Aluminiumoxidkeramikscheibe isoliert.

Bei jedem Aufschmelzvorgang muss die Züchtungskammer bis zu einem Absolutdruck von ca. 1 mbar evakuiert werden. Anschließend wird sie mit einem Gemisch aus 20 % Wasserstoff und 80 % Stickstoff gefüllt, um die freien Sauerstoffatome zu binden. Diese Prozedur wird mindestens dreimal wiederholt, bis sich ein Sauerstoffpartialdruck von

4.2 Die Cooling Down Methode

unter 1×10^{-22} mbar einstellt. Nach diesem Spülen der Atmosphäre wird die Kammer mit der Züchtungsatmosphäre von 5 % Wasserstoff und 95 % Stickstoff gefüllt, damit der beim Aufheizen aus dem Ausgangsmaterial sowie der Zirkonoxidisolierung stetig austretende Sauerstoff gebunden und ausgespült wird. Dafür werden über einen Gasregler stets 330 ml/min der Züchtungsatmosphäre der Kammer zugeführt und über ein Ventil abgelassen.

Ein Aufschmelzvorgang dauert ungefähr einen Tag, inklusive Aufheizen und Abkühlen. Ausreichende Aufheiz- und Abkühlphasen sind geboten, um unnötige Spannungen im Tiegel oder sonstigen Materialien zu vermeiden. Ebenso neigen die Zirkonoxidfilzmatten wie zuvor beschrieben dazu, bei großer Hitze zu schrumpfen. Experimente haben gezeigt, dass die Matten durch Sintern eine gewisse Steifigkeit erlangen. Daher wird die Generatorspannung über eine Stunde auf 40 % der Schmelzspannung hochgefahren und dort für eine weitere Stunde gehalten. Anschließend wird über eine Stunde die Spannung auf 80 % erhöht und für acht Stunden gehalten. Zum Abschluss des Aufheizvorganges wird die Spannung innerhalb einer Stunde auf 100 % gefahren. Damit dauert der komplette Aufheizvorgang bis zum Schmelzpunkt zwölf Stunden. Um sicherzustellen, dass das gesamte Ausgangsmaterial geschmolzen ist, wird die Schmelzspannung für eine Stunde gehalten, bis sie schließlich über einen Zeitraum von weiteren acht Stunden wieder vollständig heruntergefahren wird.

Die eigentliche Kristallzüchtung nach dem letztmaligen Einfüllen des Ausgangsmaterials in den Tiegel unterscheidet sich bei der Cooling Down Methode nur beim Abkühlprozess von dem wiederholten Aufschmelzvorgang. Um die Sauerstofffehlstellen wieder zu besetzen, wird zunächst die Generatorspannung innerhalb von drei Stunden auf ca. 75 % der Schmelzspannung heruntergefahren, sodass sich der Kristall vollständig bildet. Anschließend wird die Züchtungsatmosphäre auf das Gemisch mit zusätzlichen 300 ppm Sauerstoff umgestellt und das gesamte System so für bis zu zwei Tage gehalten. Anschließend wird der Generator über einen Zeitraum von zwölf Stunden vollständig heruntergefahren. Die abschließende Separation von Tiegel und Kristall erfolgt mittels Ausbohren oder manueller Erschütterung.

4.2.3 Züchtungsergebnisse des Tm_2O_3

Mit der Cooling Down Methode ist es gelungen, diverse Kristallbruchstücke von augenscheinlich exzellenter Qualität und ohne jegliche Streuzentren mit einer Dicke von einigen Millimetern zu züchten (vgl. Abbildung 4.3). Das in Kapitel 5.3.1 näher beschriebene Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung hat diesen ersten Eindruck bestätigt.

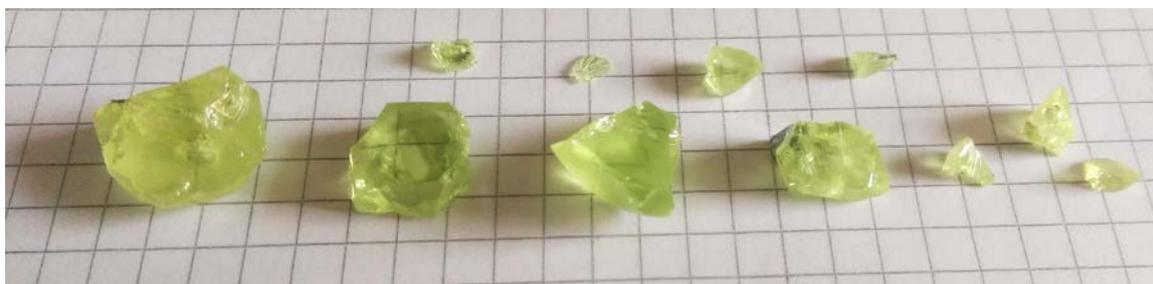


Abbildung 4.3: Bruchstücke des Tm_2O_3 -Kristalls. Die Gitterkantenlänge beträgt jeweils 5 mm.

4.3 Die Wärmeaustausch Methode (HEM)

Ein weiteres Züchtungsverfahren ist die Wärmeaustausch Methode, kurz HEM (engl. Heat-Exchanger Method) genannt, mit der alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten großvolumigen Sesquioxidkristalle hergestellt wurden.

Entwickelt wurde dieses Verfahren, damals noch unter dem Namen Gradientenofen Technik (engl. gradient furnace technique), bereits 1970 von Schmid et al. [Sch70]. Dabei wird die Kristallisation von einem Punkt aus gestartet und ermöglicht so ein im Idealfall vollständig monokristallines Wachstum. Um einen kleinen Ausgangspunkt für die Kristallisation zu erhalten, ist der Tiegelboden zu einer Art Flaschenhals geformt und der gesamte Aufbau entsprechend erweitert (s. Abbildung 4.4) [Pet08].

4.3 Die Wärmeaustausch Methode (HEM)

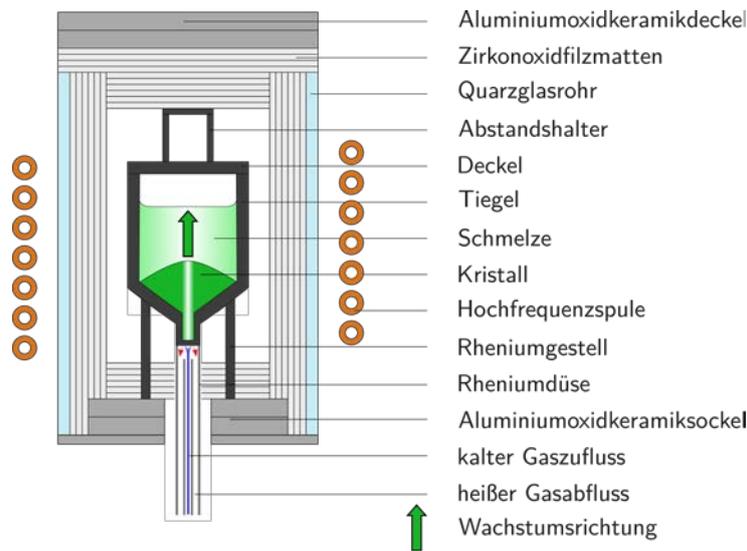


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der HEM-Züchtungsanlage.

Für einen stabilen Stand und um ein Heranführen der Rheniumdüse bis an den Flaschenhals zu ermöglichen, steht der Tiegel auf einem Rheniumgestell. Zudem wird bei einer Züchtung nach der HEM eine sehr gute Isolierung oberhalb des Tiegels benötigt, da sich sonst eventuell parasitäre Kristallisationskeime an der Schmelzoberfläche bilden. Folglich werden weitere Zirkonoxidfilzmatten mit einem Abstandshalter möglichst nah an den Rhenium-Tiegeldeckel platziert und sorgen so zusammen mit den seitlichen und unteren Zirkonoxidfilzmatten für eine gleichmäßige thermische Isolierung in alle Raumrichtungen.

Der Tiegelboden ist konisch zulaufend ausgeführt und besitzt einen flaschenhalsartigen Fortsatz. An diesem kann passgenau eine Rheniumdüse platziert werden, die ein gezieltes Abkühlen des Tiegelbodens ermöglicht. Hierfür wird Züchtungsatmosphäre abgepumpt und mittels eines Wärmetauschers abgekühlt. Anschließend wird über die Rheniumdüse das gekühlte Gas an den Boden des Flaschenhalses geführt, der daraufhin abkühlt. Bei entsprechend hoher Fließrate des Kühlgases wird der Kristallisationsprozess dort eingeleitet. Das hierbei aufgeheizte Gas wird abgeleitet und wieder an die Züchtungskammer zurückgegeben. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich unterschiedliche Orientierungsrichtungen beim wachsenden Kristall ausbilden, ist durch die Verengung am Tiegelboden gering, sodass am konisch zulaufenden Boden des Tiegels nur noch eine Vorzugsrichtung vorliegt und ein großer Einkristall entstehen kann.

4 Kristallzuchtung

Nachdem der Tiegelinhalt vollständig aufgeschmolzen ist, wird der Gasstrom langsam verstärkt, was zu einem Wachstum des Kristalls in die Schmelze hinein führt. Dabei kommen die Kristallaußenflächen zunächst nicht in Kontakt mit den weiterhin induktiv geheizten Tiegelwänden. Erst bei Erreichen des maximalen Gasflusses und gleichzeitiger langsamer Verringerung der Generatorleistung und damit einer geringeren induzierten Hitze erfolgt eine komplette Auskristallisation der Schmelze. Der späte Kontakt mit den Tiegelwänden zieht ein weitestgehend spannungsfreies Kristallinneres nach sich, sodass ein großes nutzbares Kristallvolumen zur Verfügung steht.

Ein weiterer Vorteil der HEM liegt darin, dass der ganze Inhalt des Tiegels verwendet wird (im Gegensatz zum Czochralski-Verfahren) und nur die Maße des Tiegels die Kristallgröße beschränken. Industriell konnten nach diesem Verfahren bereits qualitativ hochwertige Saphirkristalle mit einem Gewicht von bis zu 35 kg und einem Durchmesser von 35 cm hergestellt werden [Kha01].

Ein Nachteil bei der HEM ist das Fehlen jeglicher optischer und sensorischer Kontrollen. Im Gegensatz zu der Czochralski-Methode kann durch die benötigte Isolierung kein Bild vom Inhalt des Tiegels während einer Züchtung bereitgestellt werden. Ebenso ist es nicht möglich, eine Temperatursonde in der Nähe des Tiegels zu platzieren, da die Löcher in den Isolierungsschichten für die Leitungen zur Sonde zu einer ungleichmäßigen Isolierung führen würden. Damit käme es in diesen Bereichen zu einer parasitären Kristallisation der Schmelze an den Tiegelwänden.

Dennoch konnten durch die über Jahre gesammelten Erfahrungen und Experimente am Institut für Laser-Physik der Universität Hamburg die relevanten Parameter ermittelt werden, mit denen neue Kristallzuchtungen nach der HEM durch gezielte Parameteranpassungen erfolgreich realisiert werden konnten. Zum Beispiel wurde das Sintern der Zirkonoxidfilzmatten zum ersten Mal gezielt während des Aufschmelzvorganges durch das stufenweise Erhöhen der Generatorspannung genutzt, um eine gleichbleibende Isolierung zu ermöglichen. Ebenso konnte mit dem Wechsel der Züchtungsatmosphäre die Herstellungszeit der Kristalle deutlich verkürzt werden. Mit all diesen Optimierungen war das Institut für Laser-Physik weltweit als einziges in der Lage, Sesquioxide in dieser hohen optischen Qualität und Größe zu züchten.

4.3.1 Die Crystalox-Züchtungsanlage

Diese Anlage wurde von der Firma *Crystalox crystal growth systems* gefertigt. Die wassergekühlte Induktionsspule besitzt sieben Windungen mit einem Innendurchmesser von 110 mm bei einer Gesamthöhe von 100 mm. Die Induktionsspule wird von einem *Hüttlinger* Generator mit einer Arbeitsfrequenz von 400 kHz und einer Maximalleistung von 36 kW bei 10 kV betrieben.

Die Crystalox-Anlage kann für alle drei vorgestellten Züchtungsverfahren eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde sie jedoch ausschließlich für Züchtungen nach der HEM verwendet.

Die Tiegel

In dieser Anlage werden Tiegel mit einem Außendurchmesser von 50 mm, einer Wandstärke von 5 mm und einer Höhe von 80 mm nach dem in Abbildung 4.4 beschriebenen Aufbau eingesetzt. Auch sie bestehen aufgrund der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Voraussetzungen aus Rhenium.

Die Isolierung

Zur Isolierung werden ebenfalls Zirkonoxidfilzmatten und Aluminiumoxidkeramikscheiben verwendet. Um auch den freien Raum oberhalb des Tiegels zur Isolierung zu nutzen, wird dieser zusätzlich mit Zirkonoxidfilzmatten aufgefüllt. Damit sie nicht in direktem Kontakt zu dem Tiegeldeckel stehen, wird auf dem Deckel ein Abstandshalter aus Rhenium platziert, der bereits oberhalb der Spule steht und so nicht mehr induktiv geheizt wird.

Die Züchtungsatmosphäre

Die Züchtungsatmosphäre bei der Wärmeaustausch Methode ist identisch zu der Atmosphäre bei der Cooling Down Methode.

4.3.2 Der Züchtungsverlauf bei der HEM

Eine Züchtung beginnt mit dem Vermischen der benötigten Ausgangsmaterialien, die alle in Pulverform vorliegen, entsprechend der gewünschten Dotierkonzentration. Die Reinheit der Wirtskristalle Lu_2O_3 und Y_2O_3 betrug 6N und die des Sc_2O_3 Pulvers 5N5 (entspricht 99,9995 %). Die Dotierionen Ho_2O_3 und Tm_2O_3 besaßen eine Reinheit von 5N; Nd_2O_3 dagegen von 4N. Vergleichbar zu der Cooling Down Methode werden fünf bis sechs Aufschmelzvorgänge benötigt, um das gesamte Pulver aufzuschmelzen und Kristalle in der angestrebten Größe zu erhalten.

Für die seitliche Isolierung werden, je nach herstellerbedingter schwankender Dicke von $2,5 \text{ mm} \pm 0,7 \text{ mm}$, fünf bis sechs Lagen Zirkonoxidfilzmatten verwendet. Nach unten wird mit sechs Lagen Zirkonoxidfilzmatten und zwei Aluminiumoxidkeramikscheiben isoliert. Für den freien Raum oberhalb des Tiegels werden bis zu 15 Matten verwendet, auf denen weitere bis zu acht Matten und zwei Aluminiumoxidkeramikscheiben den Abschluss bilden.

Die Aufschmelzvorgänge laufen analog zum Aufschmelzen bei der Cooling Down Methode ab, nur dass ein absoluter Kammerdruck von 1300 mbar mit der Züchtungsatmosphäre eingestellt wird, um ein Eindringen der Raumluft und damit von Sauerstoff zu verhindern. Ermöglicht wird das exakte Einstellen und Halten des Kammerdrucks inkl. des Spülens mit neuer Züchtungsatmosphäre bei einer Durchflussrate in Höhe von 300 ml/min durch den Einsatz einer vollständig neu entworfenen Steuerung des Atmosphärendrucks sowie neuer digitaler Massendurchflussregler und Magnetventile [Heu18]. Dies gestattet, die Atmosphäre reproduzierbar sehr genau einzustellen.

Nach dem letzten Aufschmelzen wird die Tiegeltemperatur für zwei Stunden bei Aufschmelztemperatur gehalten, um ein vollkommenes Schmelzen des Ausgangsmaterials sicherzustellen. Zusätzlich wird bereits nach einer Stunde der Durchfluss des Kühlgases gestartet und über einen Zeitraum von 16 Stunden gleichmäßig bis zu einem Maximalwert von 60 l/min gesteigert. Währenddessen beginnt der Kristall vom Flaschenhals an zu wachsen. Damit auch der Rest der Schmelze bis zu den Tiegelwänden möglichst spannungsfrei kristallisiert, wird nach 18 Stunden der Generator langsam mit einer Spannungsrampe von 0,01 V/h in mehreren Tagen auf 75 % Prozent

der Schmelzleistung gesenkt. Ab diesem Zeitpunkt wird – wie bei der Cooling Down Methode – die Züchtungsatmosphäre auf das Gemisch mit zusätzlichen 300 ppm Sauerstoff umgestellt und das Tempern für zwei bis drei Tage ermöglicht. Zum Abschluss werden der Generator und der Durchfluss des Kühlgases über einen Zeitraum von zwei Tagen gleichmäßig heruntergefahren und damit die Züchtung beendet.

4.3.3 Züchtungsergebnisse mit der HEM

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein großvolumiger Nd^{3+} -dotierter Lutetiumoxidkristall gezüchtet. Außerdem standen verschiedene Ho^{3+} - und Tm^{3+} -dotierte Sesquioxide aus früheren Züchtungen für die in Kapitel 5 beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen zur Verfügung [Koo12].

$\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$

Die ersten Laser mit Nd^{3+} -dotierten Sesquioxiden gehen auf das Jahr 1964 zurück [Hos64]. Aber erst 1999 konnte ein nach der Bridgman-Methode [Bri23] gezüchteter $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Kristall als Dauerstrichlaser realisiert werden [For99a]. In den folgenden Jahren wurden hauptsächlich Keramiken aus $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ hergestellt und erst im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmals ein $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Kristall in ausgezeichneter optischer Qualität nach der HEM gezüchtet. Aus einem der in Abbildung 4.5 a) gezeigten Bruchstücke wurde ein Quader mit den Kantenlängen $7,7 \text{ mm} \times 6,9 \text{ mm} \times 3,3 \text{ mm}$ gesägt und für spektroskopische Messungen und Laserexperimente bis zu einer maximalen Korngröße von $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ poliert (Abbildung 4.5 b).

4 Kristallzuchtung

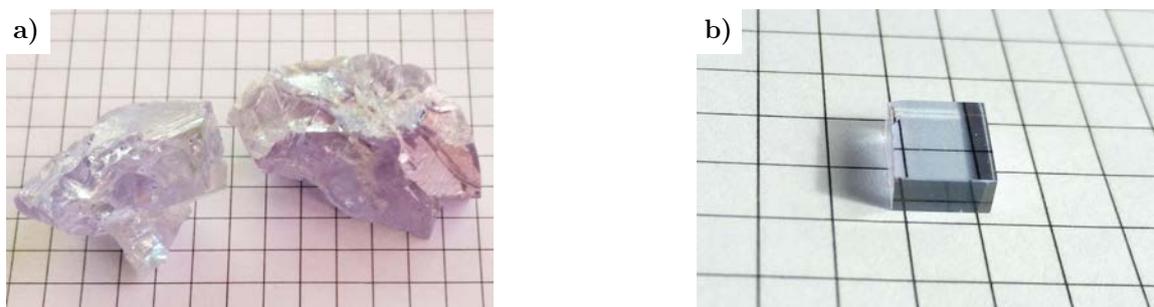


Abbildung 4.5: Gezüchteter $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Kristall. a) Große Kristallbruchstücke. b) An vier Seiten polierter Kristall. Die Gitterkantenlänge beträgt jeweils 5 mm.

Ho^{3+} - und Tm^{3+} -dotierte Sesquioxide

Effizienter Laserbetrieb bei Wellenlängen um die 2 μm konnte bereits sowohl in Ho^{3+} - als auch in Tm^{3+} -dotiertem Lu_2O_3 realisiert werden [Koo11a, Koo11b]. Um die Eignung als Material für Laser im Wellenlängenbereich um die 3 μm zu überprüfen, wurden die vorhandenen Kristalle $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Ho}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ und $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, sowie $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ (s. Abbildung 4.6, von links nach rechts) mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen verwendet.

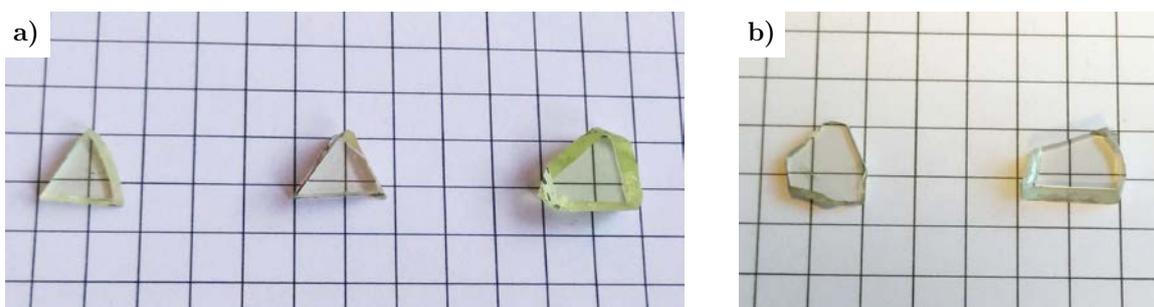


Abbildung 4.6: Polierte Ho^{3+} - und Tm^{3+} -dotierte Sesquioxide. Nach der HEM gezüchtetes $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Ho}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ und $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (a) sowie $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ (b). Die Gitterkantenlänge beträgt jeweils 5 mm.

5 Spektroskopische Untersuchungen

Die spektroskopischen Eigenschaften eines Kristalls sind entscheidend für seine Verwendbarkeit als Laserkristall.

Im Folgenden werden zunächst die wichtigsten spektroskopischen Messmethoden beschrieben und abschließend die Ergebnisse der Kristalluntersuchungen vorgestellt und diskutiert.

5.1 Messtechniken

Um ein Material spektroskopisch zu charakterisieren, wird zunächst die Absorption bestimmt. Mit den daraus gewonnenen Informationen kann anschließend die stimulierte Emission gemessen bzw. errechnet werden. Ebenso geben die Fluoreszenzlebensdauer und die Absorption aus angeregten Zuständen weitere Hinweise auf die Eigenschaften eines aktiven Mediums.

5.1.1 Grundzustandsabsorption

Wenn Licht der Wellenlänge λ mit einer eingestrahnten Intensität $I_0(\lambda)$ durch eine Kristallprobe der Länge l geleitet wird, nimmt die Intensität hinter der Probe $I(\lambda, l)$ nach dem Lambert-Beer-Gesetz

$$I(\lambda, l) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda)l} \quad (5.1)$$

ab. Der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ ergibt sich zu

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{l} \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda, l)} \right). \quad (5.2)$$

Damit lassen sich aus dem Transmissionsspektrum der Probe und der Dotierkonzentration N_{dot} die Absorptionswirkungsquerschnitte berechnen:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\alpha(\lambda)}{N_{\text{dot}}}. \quad (5.3)$$

Die Bestimmung des Transmissionsspektrums des Tm_2O_3 und $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ erfolgte mit einem Zweistrahl-Spektrophotometer Cary 5000 UV-Vis-NIR der Firma *Varian Inc*, im Folgenden kurz Cary genannt. Zur Messung der Transmissionscharakteristika der Ho^{3+} - und Tm^{3+} -dotierten Kristalle stand das modernere Gerät Lambda 1050 UV/Vis/NIR Spektrophotometer der Firma *PerkinElmer, Inc.* im Rahmen einer Kollaboration mit dem *Leibniz-Institut für Kristallzüchtung* in Berlin zur Verfügung.

5.1.2 Fluoreszenzcharakterisierung

Die Emissionswirkungsquerschnitte können auf zwei Arten ermittelt werden. Entweder werden mit der Reziprozitätsmethode, auch McCumber Theorie [McC64] genannt, die Emissionswirkungsquerschnitte aus den Absorptionswirkungsquerschnitten berechnet oder sie werden mit einem gemessenen Fluoreszenzspektrum über die Füchtbauer-Ladenburg Gleichung errechnet.

Reziprozitätsmethode

Bei der Reziprozitätsmethode wird ausgenutzt, dass die atomaren Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte σ_{at} für einen bestimmten Übergang zwischen zwei Niveaus identisch sind (s. Gleichung (2.16)) [Ein16]. Bei Übergängen zwischen Stark-

Multipletts unterscheiden sich die Wirkungsquerschnitte nur durch die unterschiedliche thermische Besetzung (Boltzmann-Verteilung) der beteiligten Stark-Niveaus:

$$\sigma_{\text{abs}} = f_{\text{u}} \cdot \sigma_{\text{at}} \quad \text{und} \quad (5.4)$$

$$\sigma_{\text{em}} = f_{\text{o}} \cdot \sigma_{\text{at}} . \quad (5.5)$$

Die Besetzung der Stark-Niveaus ist durch

$$f_i = \frac{g_i}{Z_i} \cdot e^{-\frac{E_i - E_0}{k_{\text{B}} T}} , \quad (5.6)$$

mit der Entartung g_i , der Energie des entsprechenden Stark-Niveaus E_i , der Energie des niedrigsten Stark-Niveaus E_0 , der Boltzmann-Konstanten k_{B} und der Temperatur T gegeben. Z_i steht für die Zustandssumme

$$Z_i = \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{E_i - E_0}{k_{\text{B}} T}} . \quad (5.7)$$

Mit den Gleichungen (5.4) – (5.7) können schließlich die Emissionswirkungsquerschnitte σ_{em} aus den Absorptionswirkungsquerschnitten berechnet werden:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_{\text{u}}}{Z_{\text{o}}} \cdot e^{\frac{E_{\text{NL}} - hc}{k_{\text{B}} T \lambda}} . \quad (5.8)$$

Hierbei ist Z_{u} die Zustandssumme des unteren bzw. Z_{o} die des oberen Multipletts und E_{NL} die Energie der Nullphononenlinie (Abstand der untersten Stark-Niveaus der beiden beteiligten Multipletts).

Zu beachten ist bei der Reziprozitätsmethode, dass sie nur in Bereichen mit signifikanter Absorption angewendet werden kann, da sie direkt abhängig von den Absorptionswirkungsquerschnitten ist. Außerdem wird im langwelligen Teil eines Übergangs bei dieser Methode das Signalrauschen verstärkt, da der Exponentialteil in Gleichung (5.8)

durch den zunehmenden energetischen Abstand zur Nullphononenlinie sehr groß wird. Daher wird zur Ermittlung der Emissionswirkungsquerschnitte meist eine Kombination aus Reziprozitätsmethode und der Füchtbauer-Ladenburg Gleichung verwendet.

Füchtbauer-Ladenburg-Methode

Bei der Füchtbauer-Ladenburg-Methode erfolgt die Berechnung der Emissionswirkungsquerschnitte auf Basis eines gemessenen Fluoreszenzspektrums. Der Aufbau zur Bestimmung des Fluoreszenzspektrums ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Aufgenommen wurde das Spektrum mit einem 1 m langen Einzelstrahlmonochromator der Firma *HORIBA Jobin Yvon GmbH*. Durch den einfachen Wechsel der verschiedenen Blaze-Gitter und der Möglichkeit, unterschiedliche Detektoren zu verwenden, konnte ein großer Spektralbereich abgedeckt werden. Mithilfe einer PC-Steuerung kann nach einer Eichung die Rotation des Blaze-Gitters in eine Wellenlänge übersetzt werden. Manuelles stufenloses Einstellen des Eingangs- und Ausgangsschlitzes in einem Bereich zwischen 0 mm und 3 mm ließ eine Variation der Spaltöffnung mit einer Genauigkeit von bis zu 5 μm zu.

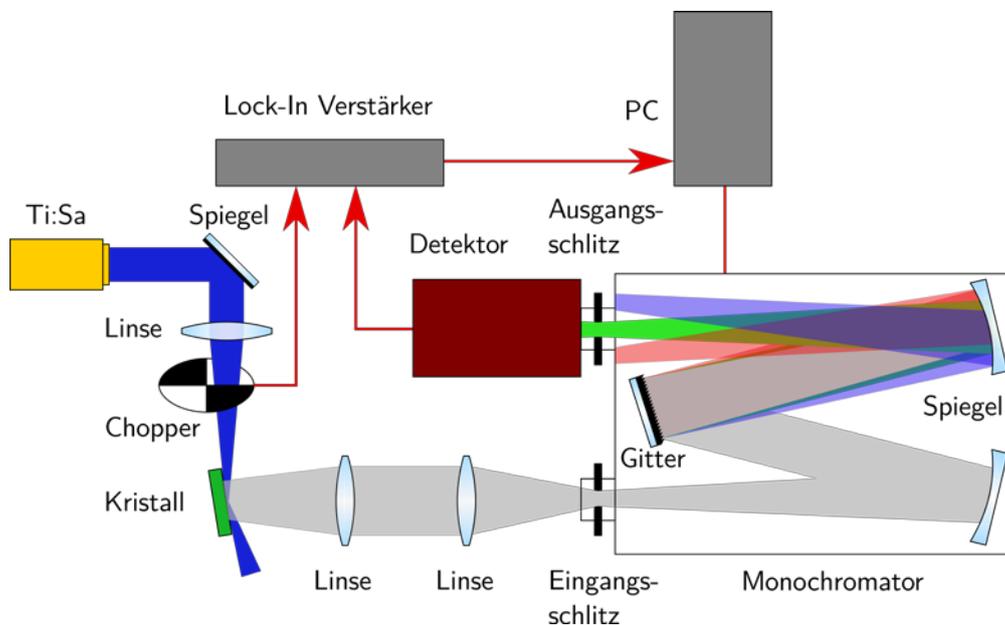


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Bestimmung der Fluoreszenz.

Angeregt wird die Probe mit einem durchstimmbaren Titan-Saphir-Laser (Ti:Sa) der Firma *Spectra Physics*. Die erzeugte Fluoreszenz wird über Linsen durch den Eingangsschlitz in den Monochromator geleitet. Die Probe selbst muss so platziert werden, dass sie unter streifendem Einfall vom Pumplaser angeregt wird, um die Anregung auf die Oberfläche zu begrenzen. Wenn die Probe vom Pumplaser durchdrungen wird und so Ionen weiter innen im Kristallvolumen angeregt werden, kann die Fluoreszenz durch Reabsorption geschwächt werden (vgl. Kapitel 2.2.2) und das gemessene Signal nimmt ab. Um das am Detektor gemessene Signal aus dem Hintergrundrauschen herauszufiltern, wird ein Lock-In Verstärker zwischen Detektor und PC verwendet.

Als Detektor wurde im nahen und mittleren infraroten Bereich ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Indiumantimonid (InSb) Detektor, Modell DSS-IS020L der Firma *HORIBA Jobin Yvon GmbH*, verwendet. Er besitzt einen Wellenlängenmessbereich von 2 μm bis 5,5 μm mit einer maximalen Detektivität von $1,2 \times 10^{11} \frac{\text{cm}\sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}}$ bei der Wellenlänge 4,8 μm . Das entspricht einem um zwei Größenordnungen schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu einem siliziumbasierten Detektor, der für den sichtbaren und nahinfraroten Bereich bis 1,1 μm zum Einsatz kam. Für den Spektralbereich von 1,1 μm bis 2,5 μm wurde ein Detektor auf Indiumgalliumarsenid (InGaAs)-Basis benutzt.

Mit diesen Detektoren wurde die Fluoreszenzintensität I_{Mess} gemessen, die allerdings noch mit der spektralen Empfindlichkeit $k(\lambda)$ des kompletten Systems behaftet ist. Daher muss ergänzend eine Kalibrationsmessung durchgeführt werden. Dafür wird an der Position der Probe eine Schwarzlichtquelle aufgestellt und eine Messung über denselben Spektralbereich durchgeführt. Das erhaltene Spektrum kann anschließend mit dem theoretischen Schwarzkörperspektrum bei 1900 K verglichen werden, da das spektrale Profil der verwendeten Quelle SLS202L der Firma *Thorlabs GmbH* durch einen Schwarzkörperstrahler bei 1900 K ausreichend genau beschrieben wird. Mit diesem Vergleich wird der Faktor $k(\lambda)$ bestimmt, um den anschließend die gemessene Intensität I_{Mess} korrigiert wird, sodass die berichtigte gemessene Fluoreszenzintensität aus

$$I_f = \frac{I_{\text{Mess}}(\lambda)}{k(\lambda)} \quad (5.9)$$

resultiert.

Für isotrope Kristalle ergibt die korrigierte gemessene Fluoreszenzintensität I_f zusammen mit der strahlenden Lebensdauer τ_s in der Füchtbauer-Ladenburg Gleichung [Füc23, Lad21, Mou86, Wal98] die Emissionswirkungsquerschnitte

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^5 I_f(\lambda) \beta}{8\pi n(\lambda)^2 c \tau_s \int \lambda I_f(\lambda) d\lambda} . \quad (5.10)$$

Dabei ist $n(\lambda)$ der Brechungsindex des Kristalls (vgl. Kapitel 3.1.2) bei der entsprechenden Wellenlänge und β das Verzweigungsverhältnis der Übergänge aus dem oberen Energieniveau.

5.1.3 Fluoreszenzdynamik

Die Fluoreszenzlebensdauern der beim Laserprozess involvierten Niveaus haben zusammen mit den Emissionswirkungsquerschnitten einen großen Einfluss auf die Laserschwellen. Erst bei Erreichen einer Bevölkerungsinversion kann ein Laserprozess starten.

Lebensdauermessungen benötigen eine Anregungsquelle, die Pulse mit einer Länge unterhalb der Lebensdauer des Multipletts erzeugt. Hierfür wurde in der Vergangenheit die sogenannte Pinhole-Methode verwendet [Sum94, Küh07]. Dabei wird die Reabsorption minimiert, indem der Kristall hinter einer Lochblende (engl. pinhole) stehend von einem Optisch-Parametrischen-Oszillator mit Pulsdauern von etwa 10 ns angeregt wird. Das emittierte Licht wird kollimiert und auf den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert. Die Zerfallsmessung wird mit ständig kleiner werdenden Blendenlochdurchmessern so lange wiederholt, bis das Rauschen im Verhältnis zum Signal zu groß wird. Über die erhaltenen Zerfallskurven werden schließlich die

Lebensdauern in Abhängigkeit der Blendenlochdurchmesser bestimmt. Werden nun die Lebensdauern gegen die entsprechenden Durchmesser linear aufgetragen, zeigt der Schnittpunkt der Interpolation mit der y-Achse die Lebensdauer bei einem Blendenlochdurchmesser von 0 mm, die damit einer komplett reabsorptionsfreien Lebensdauer entspricht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Fluoreszenzlebensdauer jedoch mit der Lock-In Methode nach Edmondson *et al.* bestimmt [Edm96]. Verwendet wurde dafür der Fluoreszenzmessaufbau aus Abbildung 5.1, da die Anregung dabei ebenso mit einem Chopper moduliert war. Der für den Detektor benötigte Lock-In Verstärker integriert über eine Zeitkonstante, um ein – zunächst durch Rauschen überlagertes – Signal auswertbar messen zu können. In der Praxis zeigte sich, dass Integrationszeiten von mind. 300 ms erforderlich waren, um ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Somit konnten die Lebensdauerermessungen nicht direkt erfolgen. Um wie bei der Pinhole-Methode eine Abklingkurve nach einer Anregung ausreichend genau messen zu können, werden mind. 1000 Datenpunkte benötigt. Dafür müsste bei einer erwarteten Lebensdauer von 1 ms der Lock-In Verstärker jedoch im MHz-Bereich integrieren, was Integrationszeiten von unter einer Mikrosekunde bedeuten würde und daher nicht umsetzbar war.

Edmondson *et al.* zeigten aber, dass die Fluoreszenzlebensdauer τ_f auch mit dem verstärkten Signal des Lock-In Verstärkers V_{aus} zusammenhängt und bei einfach-exponentiellen Zerfällen gleichwertige Ergebnisse wie die Pinhole-Methode liefert [Heu18]. Der Verstärker empfängt ein mit der Periode T_M moduliertes Signal $I(t)$ vom Detektor. Von dem modulierenden Element (Chopper) erhält er das Referenzsignal, das er mit $I(t)$ multipliziert und über eine gewisse Zeit integriert. Dadurch werden alle Rauschanteile und Signale herausgefiltert, die nicht dieselbe Frequenz wie die Referenzfrequenz besitzen. Ein Lock-In Verstärker braucht somit immer einen Unterschied beim modulierten Signal zwischen der Hell- und der Dunkelphase, um eine Spannung ausgeben zu können.

Wenn der Verstärker ein mit der Periode T_M moduliertes Signal $I(t)$ vom Detektor empfängt, vergleicht er die Intensitäten der beiden Phasen. Gilt zudem $\tau_f \ll T_M/2$, dann

5 Spektroskopische Untersuchungen

ist im Intervall $0 \leq t \leq T_M/2$ die empfangene Intensität $I(t) = I_0$ und im Intervall von $T_M/2 \leq t \leq T_M$ ist sie $I(t) = 0$. Damit ist die Differenz der beiden Signale von der Hell- und Dunkelphase mit $\Delta I = I_0 - 0$ am größten und der Verstärker gibt eine maximale Verstärkerspannung V_{aus} aus. Wird die Periode T_M kleiner, gilt die Beziehung $\tau_f \ll T_M/2$ immer weniger und ein immer größer werdender Teil der Fluoreszenz strahlt bis in die Dunkelphasen hinein. Damit wächst der Fluoreszenzanteil in der Dunkelphase und es gilt $I(t) \neq 0$, sodass die Differenz zwischen den beiden Phasen immer geringer und damit die Differenzintensität ΔI stetig kleiner als die Startintensität I_0 wird. Über ein Steuergerät am Chopper kann die Modulationsperiode T_M eingestellt werden. Sie wird so lange verringert, bis die Differenzintensität nicht mehr messbar ist und damit die Intensitäten in den beiden Phasen nahezu identisch sind. Die vom Lock-In Verstärker ausgegebene Spannung ist demnach $V_{\text{aus}} = 0$. Dieser Zusammenhang kann in folgender Gleichung beschrieben werden [Edm96]:

$$V_{\text{aus}}(I_0, f, \tau_f) = 2I_0 \left(F^2(f, \tau_f) + \left(\frac{1}{\pi} + 2\pi f \tau_f F(f, \tau_f) \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.11)$$

mit

$$F(f, \tau_f) = f \tau_f \frac{e^{-\frac{1}{f \tau_f}} - e^{-\frac{1}{2} f \tau_f} - 2}{1 + 4\pi^2 f^2 \tau_f^2}. \quad (5.12)$$

Damit zeigt sich, dass das verstärkte Signal V_{aus} nur von der frei wählbaren Ausgangsintensität I_0 , der Modulationsfrequenz des Eingangssignals f und der Fluoreszenzlebensdauer τ_f des oberen Multipletts abhängig ist.

Für Messungen wird das Signal des Lock-In Verstärkers bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen aufgenommen und die normalisierte Amplitude gegen die Frequenz aufgetragen. Gleichung (5.11) wird an diese Daten mit den freien Variablen I_0 und τ_f angepasst. Als Startwerte haben sich $I_0 = 1$ und $\tau_f = 0,001$ s etabliert. Die Lebensdauer τ_f wird so nach mehreren Iterationsschritten ermittelt. Es zeigte sich, dass die mittels der vorgestellten Methode erzielten Ergebnisse sehr gut mit denen aus (Kontroll-) Messungen nach der Pinhole-Methode übereinstimmen.

5.2 Holmium-dotierte Sesquioxide

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden bei Holmium-dotierten Sesquioxiden sowohl Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte berechnet als auch die Fluoreszenzlebensdauern bestimmt.

5.2.1 Absorptionsspektrum

Das Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur wurde in einem Wellenlängenbereich von 250 nm bis 2200 nm mit einer Auflösung von 0,25 nm für $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Ho}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ und $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ aufgenommen. Mit den Gleichungen (5.1) bis (5.3) wurden die Absorptionswirkungsquerschnitte berechnet; das Ergebnis ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

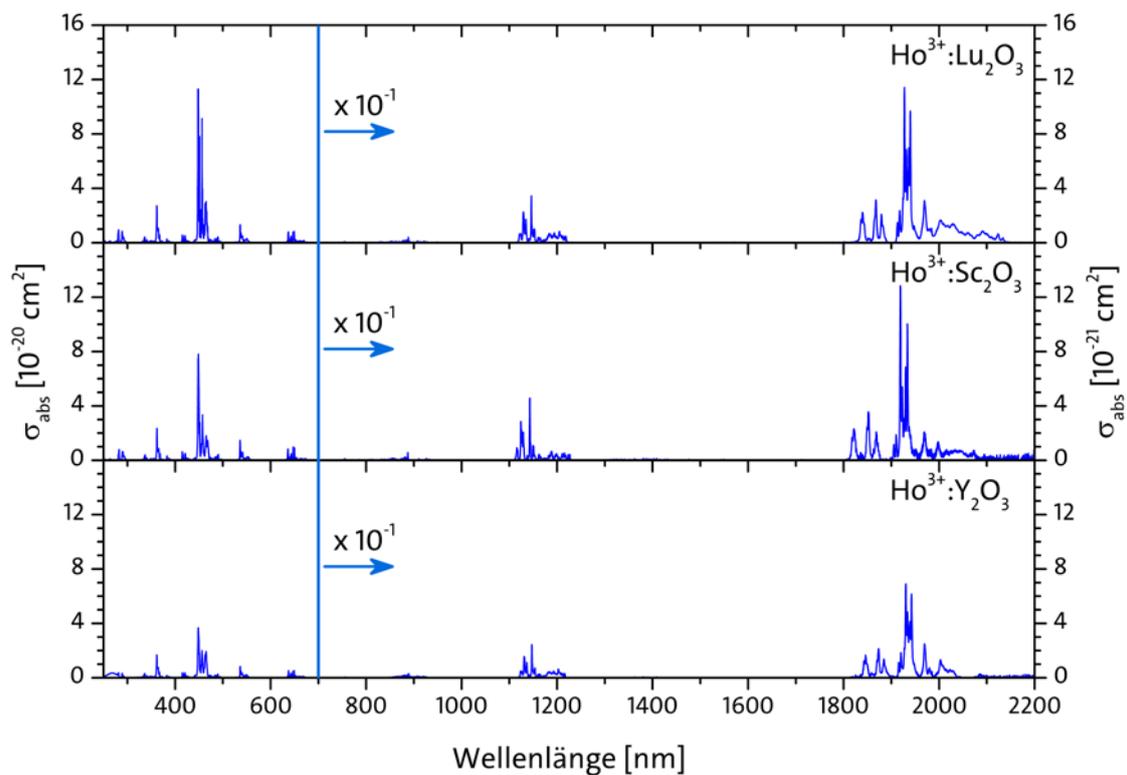


Abbildung 5.2: Absorptionswirkungsquerschnitte von Ho^{3+} -dotiertem Lu_2O_3 , Sc_2O_3 und Y_2O_3 . Zur besseren Übersicht ist der Wellenlängenbereich ab 700 nm der rechten Ordinate mit einer um eine Größenordnung niedrigeren Skala zugeordnet.

5 Spektroskopische Untersuchungen

Im sichtbaren Bereich sind die Absorptionswirkungsquerschnitte mit bis zu $1,1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ bei einer Wellenlänge von 448 nm in $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ am größten. Aus Übersichtsgründen ist der Graph daher bei der Wellenlänge 700 nm getrennt und die Wirkungsquerschnitte des langwelligen Bereichs sind der rechten Ordinate mit einer um eine Größenordnung niedrigeren Skala zugeordnet. Im Wellenlängenbereich um 900 nm wurden die Daten mit einer Auflösung von 0,2 nm ermittelt, was die detaillierte Darstellung (s. Abbildung 5.3) der Peaks, die im Rahmen dieser Arbeit für die Anregung bei Emissionsmessungen und für Laserexperimente genutzt wurden, ermöglichte.

Eine Anregung im sichtbaren Spektralbereich wurde für die Messungen nicht genutzt, da bei Anregung in das Niveau ${}^5\text{S}_2, {}^5\text{F}_4$ oder in darüberliegende Niveaus mit anschließendem strahlungsfreien Zerfall in das Niveau ${}^5\text{S}_2, {}^5\text{F}_4$ ein Übergang mit einer Kreuzrelaxation in das Niveau ${}^5\text{I}_6$ ermöglicht wird. Die dabei freiwerdende Energie kann an zwei Akzeptorionen weitergegeben werden, die dadurch jeweils einen ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ Übergang durchführen [Gom96]. Mit dieser Kreuzrelaxation wird zwar das Niveau ${}^5\text{I}_6$ angeregt, aber da zwei weitere Ionen dafür in das Niveau ${}^5\text{I}_7$ angeregt werden, ist das für einen Laserübergang ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ mit einer Wellenlänge von $\sim 3 \mu\text{m}$ hinderlich. Daher wurden Kristalle mit niedrigen Dotierkonzentrationen für die Laserexperimente benutzt. Des Weiteren müsste bei einer Nutzung einer Anregungsquelle im blauen Spektralbereich die vom Material absorbierte Energie bis zum Erreichen des oberen Laserniveaus ${}^5\text{I}_6$ über nichtstrahlende Zerfälle an das Kristallgitter abgegeben werden, um schließlich dort für den Laserübergang zur Verfügung zu stehen. Dies würde im Vergleich zu einer Anregung in das Niveau ${}^5\text{I}_5$ mit einer Pumpquelle bei einer Wellenlänge von $\sim 900 \text{ nm}$ eine ungefähr viermal so hohe Belastung für den Kristall darstellen.

Ergänzend sei erwähnt, dass Messungen von Peijzel *et al.* darauf hindeuten, dass es zu ESA sowohl aus dem Zielniveau des Anregungslasers (Pump-ESA) als auch aus dem Start- und Zielniveau des Lasers (Laser-ESA) kommen kann [Pei05].

Der Übergang vom Grundniveau ${}^5\text{I}_8$ in das obere Laserniveau ${}^5\text{I}_6$ bei einer Wellenlänge von $\sim 1145 \text{ nm}$ scheint offensichtlich geeignet für einen Drei-Niveau-Laser, konnte aber aufgrund fehlender Pumpquellen nicht näher untersucht werden.

Eine Größenordnung kleiner sind die Absorptionseffizienzen bei dem Übergang $^5I_8 \rightarrow ^5I_5$. Diese Wellenlängenregion dagegen konnte mit dem Ti:Sa als Anregungslaser erreicht werden. Damit war es möglich, die Peaks bei einer Wellenlänge von ~ 889 nm (Lu_2O_3 und Y_2O_3) und 887 nm (Sc_2O_3) mit jeweils einer Halbwertsbreite von $1,07$ nm zu nutzen.

Insgesamt zeigen sich die Peaks des Spektrums bei $\text{Ho}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ am weitesten verteilt, gefolgt von $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und am wenigsten bei $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. Zudem weist $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ in einem Wellenlängenbereich von 850 nm – 930 nm ein breitbandiges Absorptionsspektrum auf. Die größten Absorptionseffizienzen sind in $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ bei $888,6$ nm mit $4,0 \times 10^{-22}$ cm², in $\text{Ho}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ bei $887,4$ nm mit $5,8 \times 10^{-22}$ cm² und in $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ bei $889,2$ nm mit $3,1 \times 10^{-22}$ cm² zu finden.

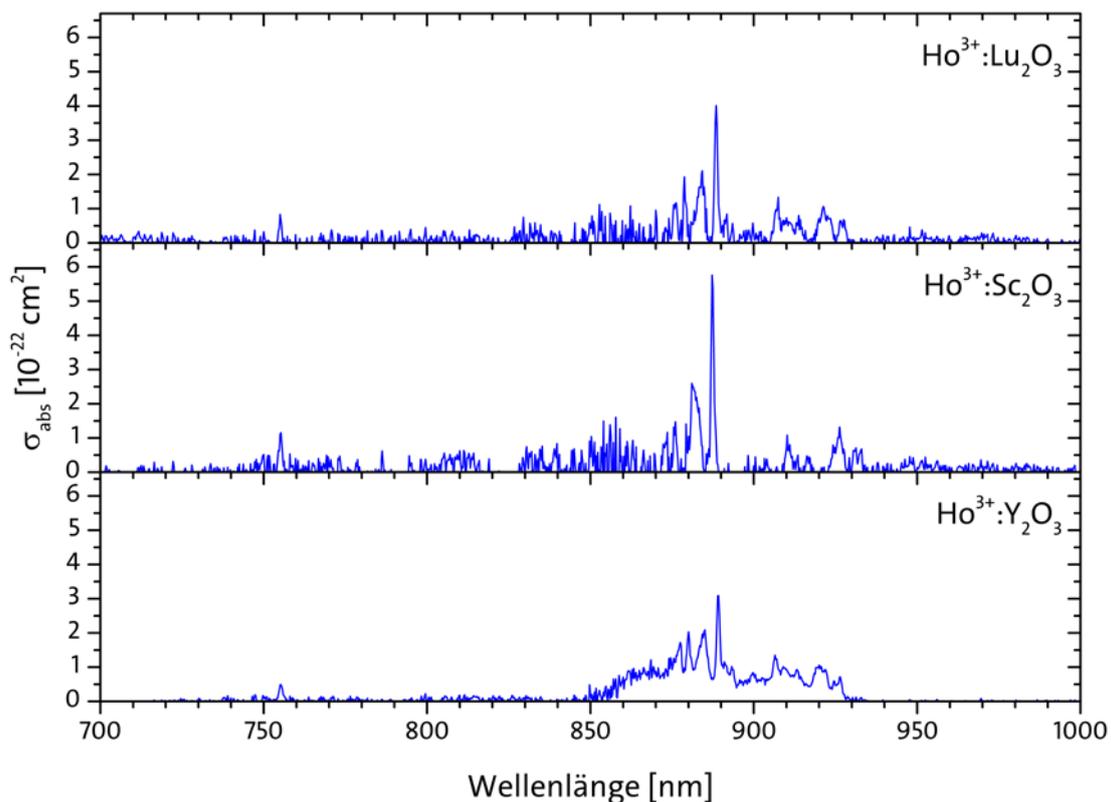


Abbildung 5.3: Absorptionseffizienzen von $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Ho}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ und $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1000 nm.

5.2.2 Emissionsspektrum

Um Emissionswirkungsquerschnitte über die Füchtbauer-Ladenburg Gleichung zu berechnen, muss das Fluoreszenzspektrum bekannt sein. Dafür wurde der in Kapitel 5.1.2 beschriebene Aufbau verwendet. Das gemessene Spektrum (in Abbildung 5.4 grün dargestellt) wurde ab einer Wellenlänge von 1950 nm im Überlapp an das Spektrum aus früheren Messungen (Abbildung 5.4 schwarz) [Koo12] angeglichen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals ein durchgängiges Spektrum in einem Wellenlängenbereich von 1100 nm bis 3200 nm bei Holmium-dotierten Sesquioxiden dargestellt werden.

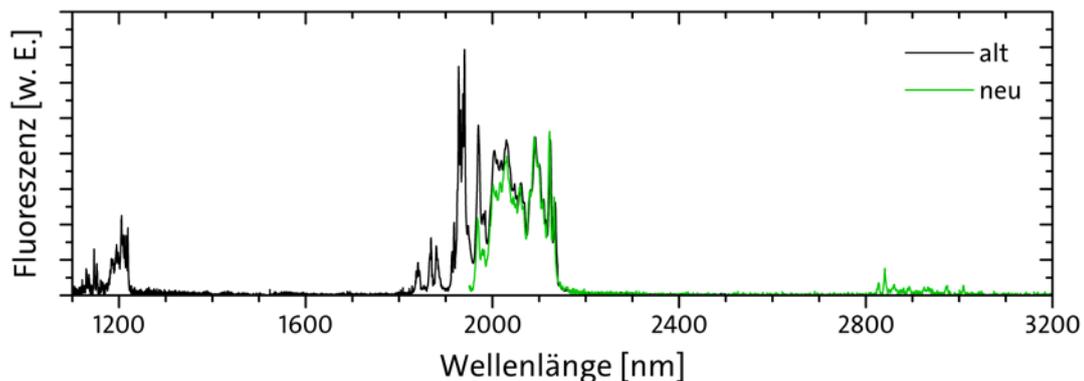


Abbildung 5.4: Fluoreszenzspektrum von $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$. Daten aus früheren Messungen bei Wellenlängen von 1100 nm bis 2500 nm (schwarz), neue Daten von 1950 nm bis 3200 nm (grün).

Für die Berechnung der Emissionswirkungsquerschnitte mit der Gleichung nach Füchtbauer-Ladenburg werden allerdings zudem noch die strahlende Lebensdauer τ_s und das Verzweigungsverhältnis β benötigt. Die Lebensdauer konnte über den Übergang bei einer Wellenlänge von 3 μm gemessen werden (s. Kapitel 5.2.3). Das Verzweigungsverhältnis vom oberen Laser-Niveau setzt sich aus den Übergängen bei Wellenlängen von $\sim 3 \mu\text{m}$ und $\sim 1,2 \mu\text{m}$ zusammen. Die Emissionswirkungsquerschnitte für den kürzeren Wellenlängenbereich konnten mit der McCumber-Gleichung (5.8) in Kombination mit der Füchtbauer-Ladenburg-Gleichung (5.10) berechnet werden. Darüber wird der Faktor $\frac{\beta}{\tau_s}$ der Füchtbauer-Ladenburg-Gleichung bestimmt, der die Angleichung ermöglichte. Mit der bekannten strahlenden Lebensdauer kann damit das Verzweigungsverhältnis β für den Übergang von ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ mit einer Wellenlänge von

$\sim 1,2 \mu\text{m}$ berechnet werden und ergibt sich zu $\beta(^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8) = 0,95$. Daraus lässt sich sofort das Verzweigungsverhältnis für den Übergang von Niveau $^5\text{I}_6$ in das Zielniveau des Lasers $^5\text{I}_7$ mit $\beta(^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7) = 1 - \beta(^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8) = 0,05$ berechnen. Im Vergleich zu $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ ($\beta = 0,09$ [Zha11]) ist dies ein nur etwas niedrigerer Wert. Da die strahlende Lebensdauer $\tau_s = 600 \mu\text{s}$ und das Verzweigungsverhältnis $\beta(^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7)$ damit bekannt sind, konnten, wie in Abbildung 5.5 dargestellt, auch die Emissionswirkungsquerschnitte für den vollständigen Wellenlängenbereich von 1100 nm bis 3200 nm erstmalig bei Ho^{3+} -dotierten Sesquioxiden berechnet werden.

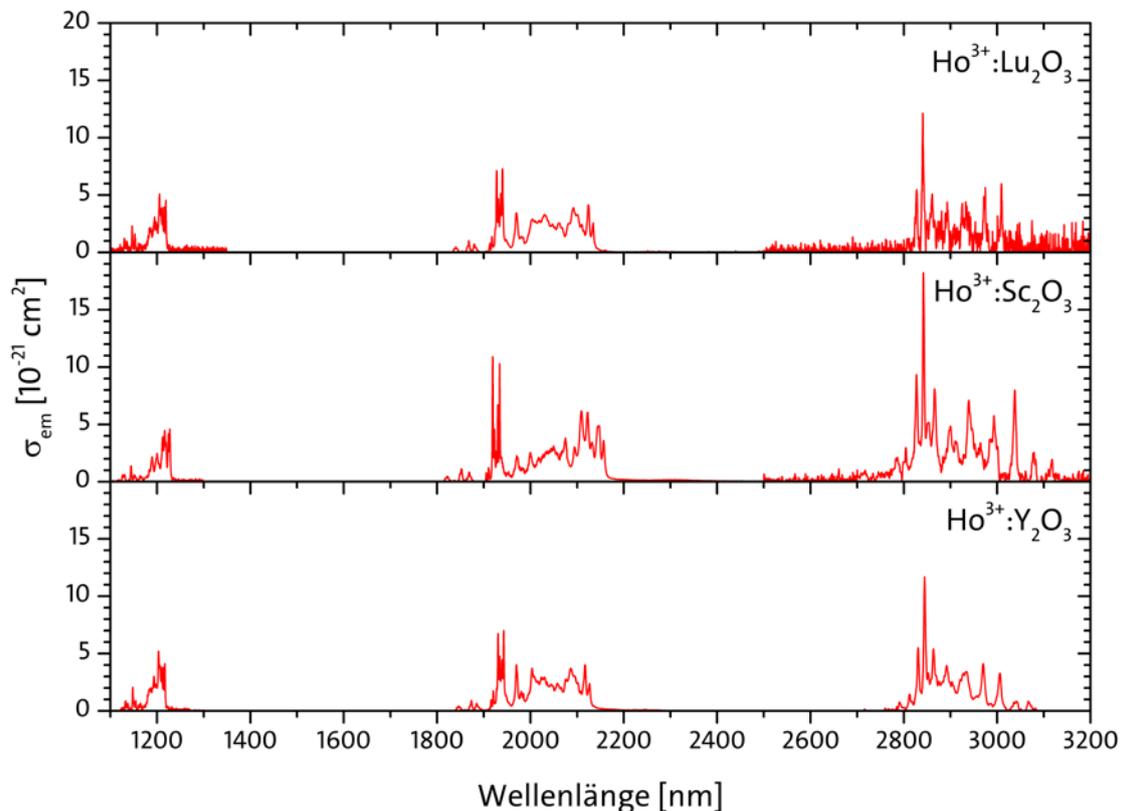


Abbildung 5.5: Emissionswirkungsquerschnitte von Ho^{3+} -dotiertem Lu_2O_3 , Sc_2O_3 und Y_2O_3 .

Auffällig hierbei sind die hohen Wirkungsquerschnitte im mittleren Infrarotbereich im Vergleich zu den Wirkungsquerschnitten im nahen Infrarotbereich. Der Grund liegt darin, dass die Wellenlänge mit der fünften Potenz in die Berechnung eingeht und so der vergleichsweise kleine Fluoreszenzanteil deutlich stärker gewichtet wird. Ebenso wird allerdings das Rauschen der Messung verstärkt und ist deutlich bei $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und $\text{Ho}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ im vergrößerten Ausschnitt des mittleren Infrarotbereichs von Abbildung 5.6

5 Spektroskopische Untersuchungen

zu erkennen. Das Rauschen, vorwiegend aus der Wasserdampfabsorption entstanden, konnte trotz einer Kalibrationsmessung nicht herausgerechnet werden. Zurückzuführen ist das auf die sich ändernde Luftfeuchtigkeit durch äußere Wettereinflüsse oder eventuell auch nur durch unterschiedliche Personenzahlen im Labor. Da jede Messung mehrere Stunden andauerte, konnte eine gleichbleibende Umgebung nicht garantiert werden und erklärt, dass die sich zeitlich verändernde Wasserabsorption nicht herausgerechnet werden konnte.

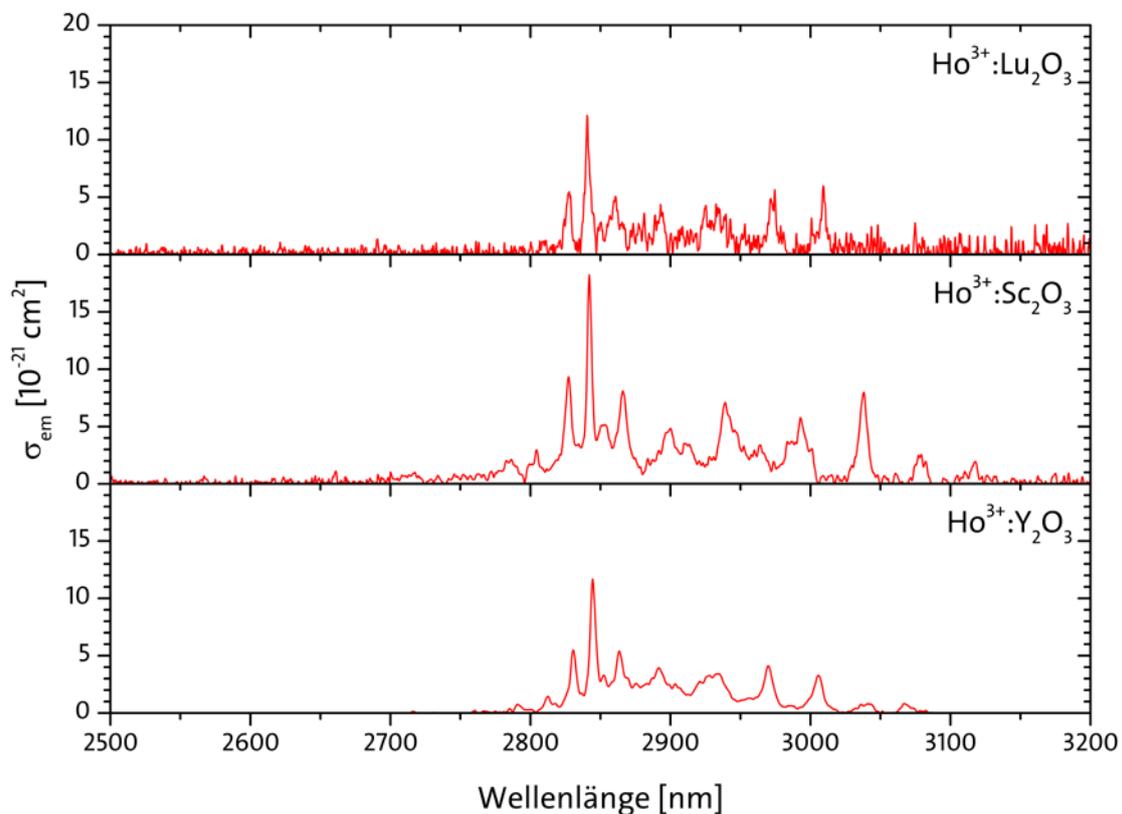


Abbildung 5.6: Emissionswirkungsquerschnitte von $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Ho}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ und $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ im Wellenlängenbereich von 2500 nm bis 3200 nm.

Bei einer konstanten, niedrigen Luftfeuchtigkeit hebt sich die Absorption des Wasserdampfes bei Kalibrations- und Experimentmessungen nahezu vollständig auf und konnte daher sehr gut herausgerechnet werden (s. Abbildung 5.6, $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$). Die maximalen Werte liegen in einem Bereich von $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ bis $2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ bei Wellenlängen zwischen 2840 nm und 2845 nm. Damit sind sie in einer vergleichbaren

Größenordnung, wie beispielsweise Ho^{3+} -dotiertes Bleifluorid (PbF_2) ($1,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [Zha15] oder Gallium-Lanthan-Sulfid-Glas (GLS-Glas) ($2,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [Sch99].

5.2.3 Fluoreszenzlebensdauer

Die Lebensdauern der am Laserprozess beteiligten Niveaus $^5\text{I}_6$ und $^5\text{I}_7$ der Ho^{3+} -dotierten Lu_2O_3 -, Sc_2O_3 - und Y_2O_3 -Kristalle wurde mit der in Kapitel 5.1.3 vorgestellten Lock-In Methode bestimmt. Hierfür wurden die Ho^{3+} -Ionen bei einer Wellenlänge von rund 900 nm in das Niveau $^5\text{I}_5$ angeregt und die Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von $\sim 3 \mu\text{m}$ bzw. bei $\sim 2 \mu\text{m}$ detektiert.

Zunächst wurde bei unterschiedlichen Frequenzen des Choppers das Signal aufgezeichnet. Daraus konnten die normalisierten Amplituden in Abhängigkeit der entsprechenden Frequenzen ermittelt und gegeneinander aufgetragen werden. Mithilfe der Gleichung (5.11) wurde eine Anpassungskurve über die Daten gelegt und die Fluoreszenzlebensdauer des oberen Laserniveaus $^5\text{I}_6$ (s. Abbildung 5.7) und des unteren Laserniveaus $^5\text{I}_7$ (s. Abbildung 5.8) ermittelt.

Die Lebensdauern des Niveaus $^5\text{I}_6$ berechneten sich in $\text{Ho}^{3+}(0,3 \text{ at.}\%):\text{Lu}_2\text{O}_3$ zu $600 \mu\text{s}$, in $\text{Ho}^{3+}(0,12 \text{ at.}\%):\text{Sc}_2\text{O}_3$ zu $567 \mu\text{s}$ und in $\text{Ho}^{3+}(0,4 \text{ at.}\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ zu $594 \mu\text{s}$. Die Standardabweichung betrug in allen Fällen ca. 2 %. Damit stimmt der Wert der Fluoreszenzlebensdauer des $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ sehr gut überein mit dem Wert der Lebensdauer von $590 \mu\text{s}$ aus vorherigen Messungen [Koo12] und verifiziert die hier verwendete Messmethode.

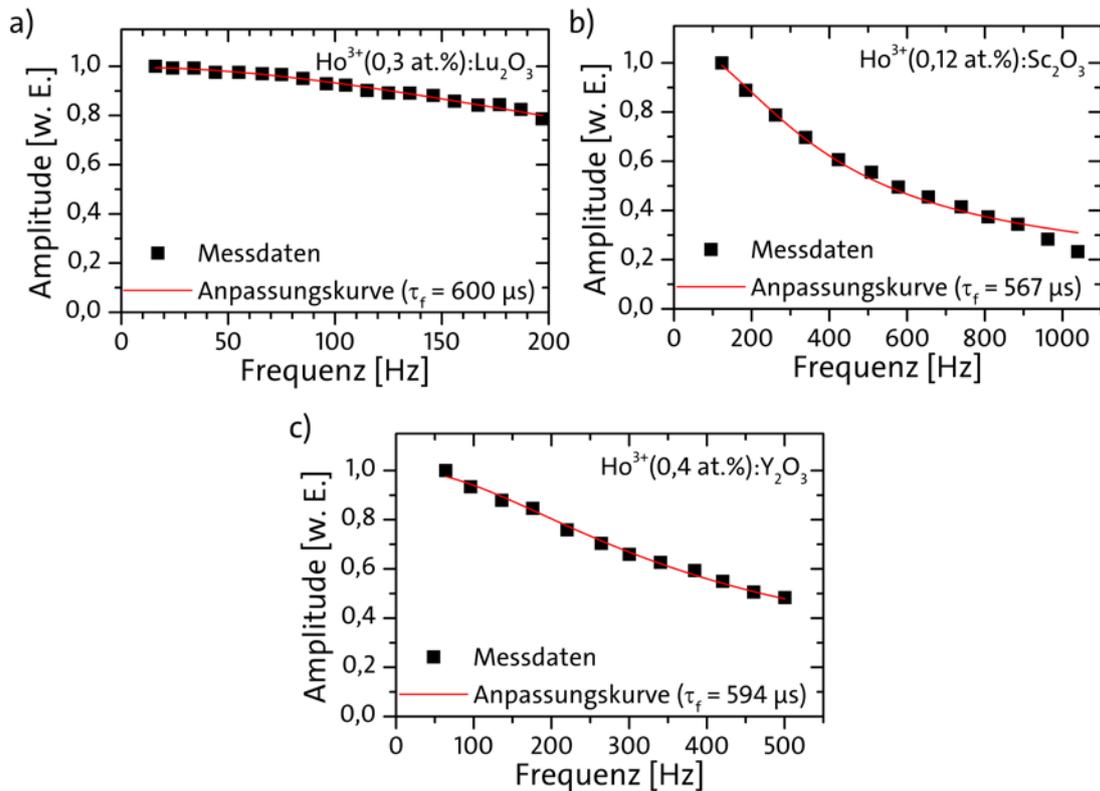


Abbildung 5.7: Messung der Fluoreszenzlebensdauer des Niveaus 5I_6 von $\text{Ho}^{3+}(0,3 \text{ at.}\%):\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Ho}^{3+}(0,12 \text{ at.}\%):\text{Sc}_2\text{O}_3$ und $\text{Ho}^{3+}(0,4 \text{ at.}\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ mit der Lock-In Methode. Die Lebensdauern wurden zu $600 \mu\text{s}$, $567 \mu\text{s}$ bzw. $594 \mu\text{s}$ bestimmt.

Bei den Messungen des Niveaus 5I_7 berechneten sich die Lebensdauern zu $9,5 \text{ ms}$, $8,5 \text{ ms}$ und $11,4 \text{ ms}$ in $\text{Ho}^{3+}(0,3 \text{ at.}\%):\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Ho}^{3+}(0,12 \text{ at.}\%):\text{Sc}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{Ho}^{3+}(0,4 \text{ at.}\%):\text{Y}_2\text{O}_3$. Mit einem Energieniveauabstand von $\sim 4700 \text{ cm}^{-1}$ ist die Lücke zwischen den Niveaus 5I_7 und 5I_8 ausreichend groß, sodass die Rate der nichtstrahlenden Zerfälle als gering angenommen werden kann, was von der Länge der Lebensdauer bestätigt wird.

Ergebnisse der Pinhole-Methode zeigten ebenfalls bei allen drei gemessenen Ho^{3+} -dotierten Wirtskristallen Fluoreszenzlebensdauern in Höhe von $\sim 10 \text{ ms}$ [Koo12].

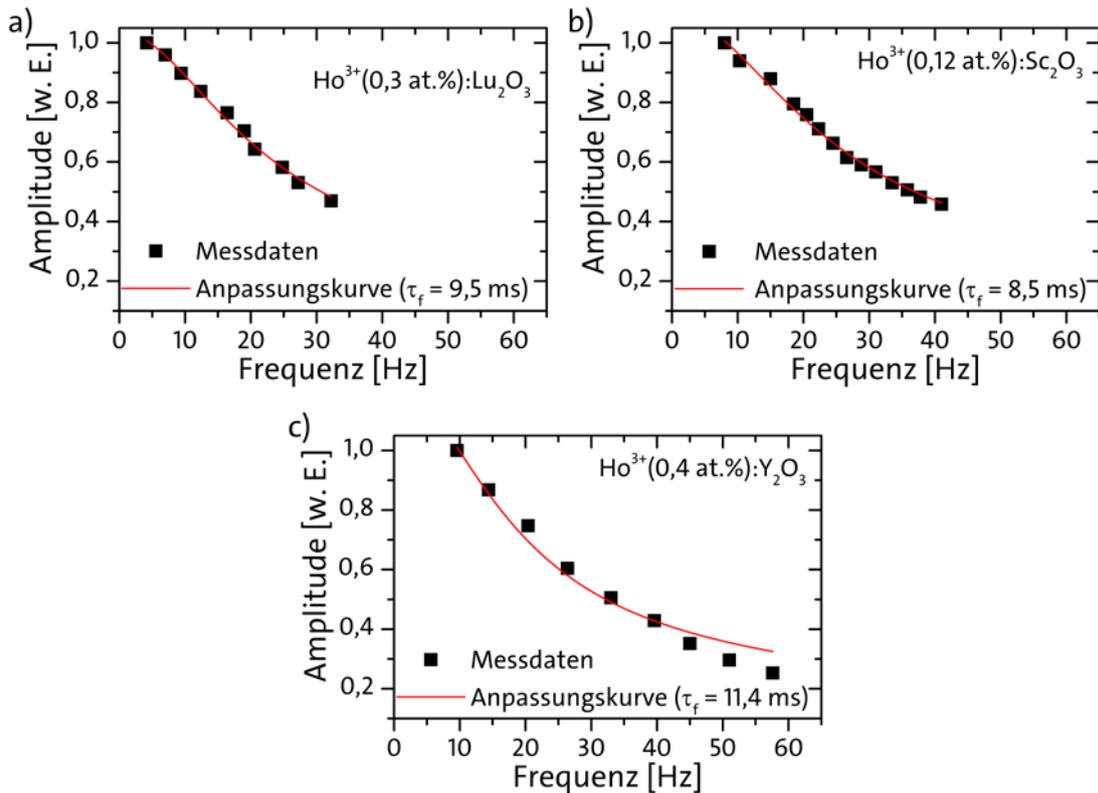


Abbildung 5.8: Messung der Fluoreszenzlebensdauer des Niveaus ⁵I₇ von Ho³⁺(0,3 at.):Lu₂O₃, Ho³⁺(0,12 at.):Sc₂O₃ und Ho³⁺(0,4 at.):Y₂O₃ mit der Lock-In Methode. Die Lebensdauern wurden zu 9,5 ms, 8,5 ms bzw. 11,4 ms bestimmt.

5.3 Thulium-dotierte Sesquioxide

Die Thulium-dotierten Kristalle werden zunächst hinsichtlich ihres Absorptionsspektrums beschrieben. Anschließend wird über eine Fluoreszenzmessung im Wellenlängenbereich um 2400 nm eine erste Abschätzung der Emissionswirkungsquerschnitte gegeben. Abschließend werden die Ergebnisse der Fluoreszenzlebensdauerermittlung des oberen und unteren Laserniveaus vorgestellt.

5.3.1 Absorptionsspektrum

Bei den Tm^{3+} -dotierten Lu_2O_3 - und Sc_2O_3 -Kristallen wurde das Transmissionsspektrum bei Raumtemperatur in einem Wellenlängenbereich von 250 nm bis 2200 nm mit einer Auflösung von 0,25 nm aufgenommen und daraus die Absorptionseffizienzen berechnet (vgl. Abbildung 5.9). Mit $1,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ist der Absorptionseffizienzwert in $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ bei der Wellenlänge 683,8 nm am größten.

Zusätzlich wurden die Absorptionseigenschaften eines reinen Tm_2O_3 -Kristalls untersucht. Hierbei betrug die Auflösung bei Wellenlängen unterhalb von 900 nm ebenfalls 0,25 nm, oberhalb messbedingt 0,5 nm. Bei Tm_2O_3 ist deutlich ein verbreitertes Absorptionsspektrum bei Wellenlängen oberhalb von 1000 nm zu erkennen. Begründet ist dies durch die schlechtere Auflösung und damit einhergehend die größere Schrittweite, die ein Darstellen der einzelnen Peaks nicht mehr ermöglichte.

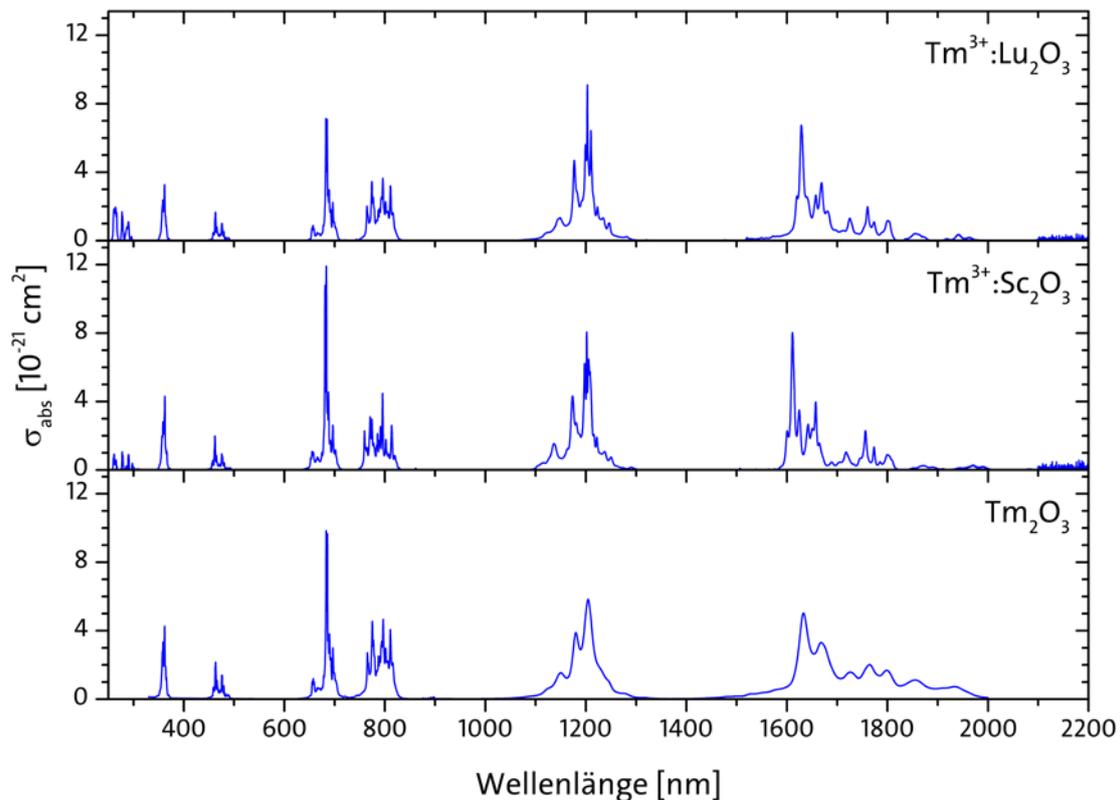


Abbildung 5.9: Absorptionseffizienzen von $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ und Tm_2O_3 .

Der für Emissionsmessungen und Laserexperimente genutzte Übergang ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ in das obere Laserniveau in dem Wellenlängenbereich von 730 nm bis 840 nm ist in Abbildung 5.10 vergrößert dargestellt. Der maximale Absorptionswirkungsquerschnitt liegt bei $3,6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ($\lambda = 796,0 \text{ nm}$) in $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und bei $4,5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ($\lambda = 795,7 \text{ nm}$) in $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$, während er in Tm_2O_3 $4,7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ($\lambda = 796,6 \text{ nm}$) beträgt. Zudem zeigt sich, dass der Absorptionsbereich bei $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ aufgrund der größeren Stark-Niveaufspaltung breiter als bei $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ ist.

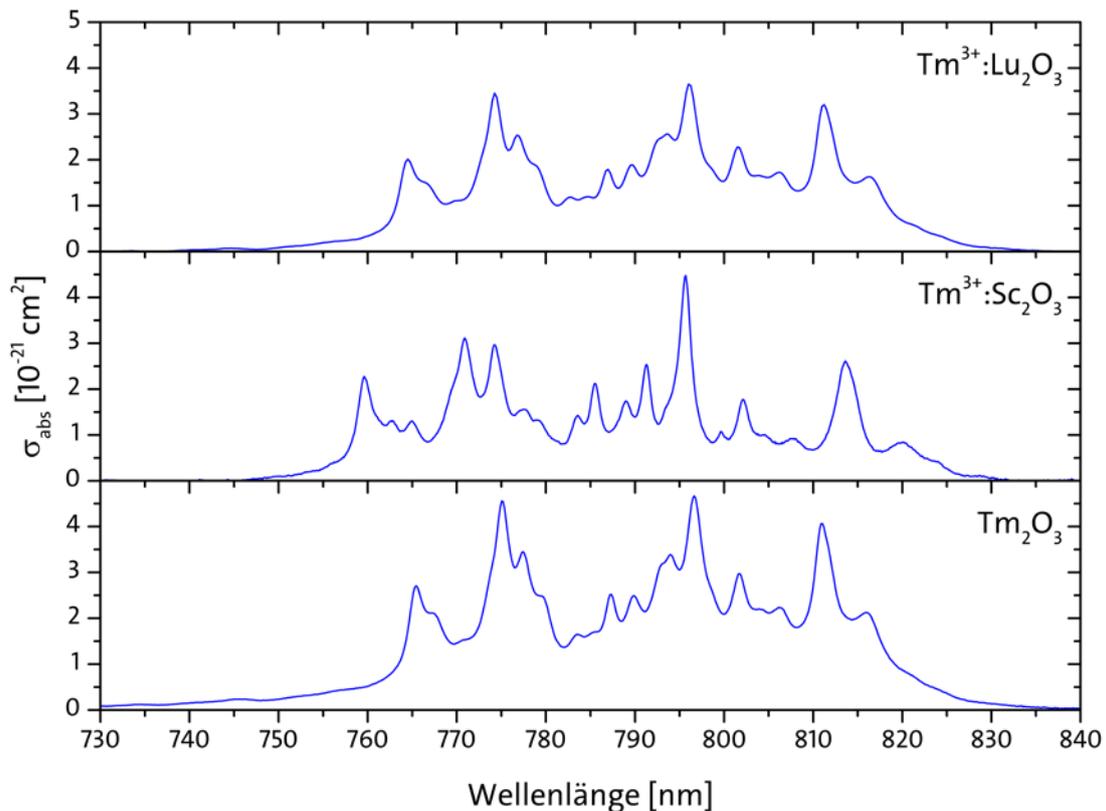


Abbildung 5.10: Absorptionswirkungsquerschnitte von $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ und Tm_2O_3 im Wellenlängenbereich von 730 nm bis 840 nm.

5.3.2 Emissionsspektrum

Die Fluoreszenzmessungen gestalteten sich sowohl bei $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ als auch bei $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ aufgrund des sehr geringen Messsignals trotz Dotierungen von bis zu 5 at.% bzw. 1,2 at.% als kompliziert. Daher musste die Spaltbreite des Monochromators weiter

5 Spektroskopische Untersuchungen

geöffnet werden, um genug Lichteinfall auf den Detektor zu ermöglichen. Die Auflösung lag nunmehr bei 3 nm.

Wie in Abbildung 5.11 dargestellt, besitzen $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ beim Übergang vom Niveau $^3\text{H}_4$ in das Niveau $^3\text{H}_5$ eine maximale Fluoreszenz bei den Wellenlängen ~ 2349 nm bzw. ~ 2373 nm. Diese Wellenlängen entsprechen einem Übergang vom Niveau $^3\text{H}_4$ in eines der unteren Stark-Niveaus des Niveaus $^3\text{H}_5$. Zudem besitzt $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_3\text{O}_3$ eine leichte Fluoreszenz bei der Wellenlänge ~ 2650 nm. Bei $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ hingegen ist dieser Peak stärker ausgeprägt und leicht zur Wellenlänge ~ 2640 nm verschoben. Des Weiteren lässt sich die Fluoreszenz in das energetisch höchstgelegene Stark-Niveau des Niveaus $^3\text{H}_5$ bei der Wellenlänge ~ 2860 nm beobachten. Durch die stärkere Aufspaltung der Energieniveaus (vgl. Kapitel 3.2.3) befindet sich das höchste Stark-Niveau in $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ über 100 cm^{-1} niedriger als in $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$. Die entsprechende Wellenlänge für den Übergang in dieses Stark-Niveau liegt bei ~ 2760 nm. Im Fluoreszenzspektrum kann bestenfalls eine leichte Erhöhung der Fluoreszenz in diesem Bereich festgestellt werden.

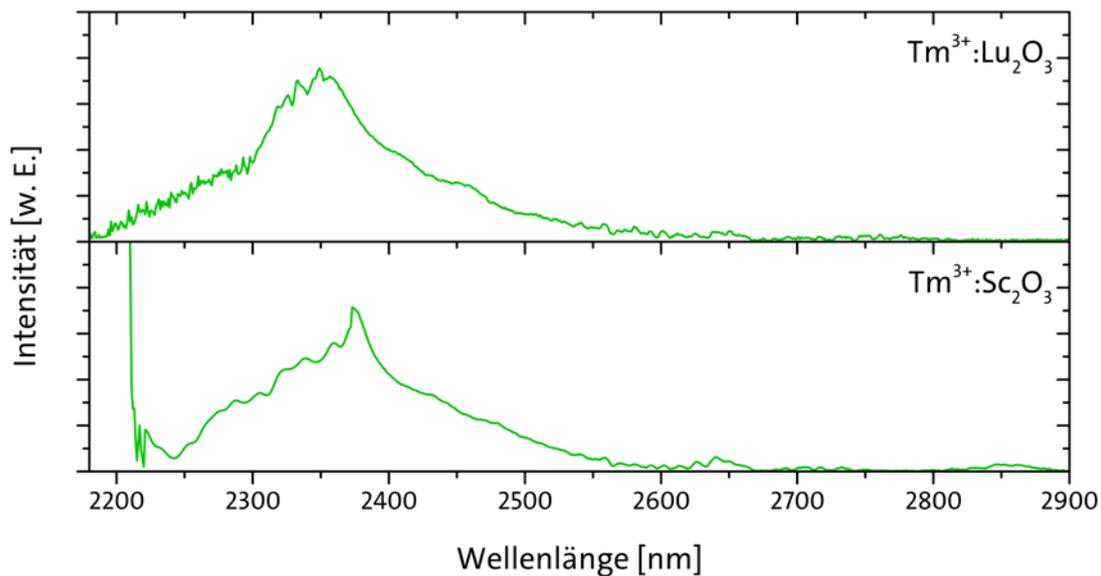


Abbildung 5.11: Fluoreszenzspektren von $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ im Wellenlängenbereich von 2180 nm bis 2900 nm des Übergangs $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$. Die steile Flanke bei $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ bei der Wellenlänge von ~ 2210 nm ist die abfallende Fluoreszenz des Übergangs $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$.

Mit der Fluoreszenzlebensdauer $\tau_f = 288 \mu\text{s}$ des Niveaus $^3\text{H}_4$ fehlt somit bei $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ nur das Verzweigungsverhältnis $\beta(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5)$, um mit dem Fluoreszenzspektrum die Emissionswirkungsquerschnitte berechnen zu können. Für dotierte Sesquioxide ist dieses Verzweigungsverhältnis allerdings unbekannt. Bei weiteren Tm^{3+} -dotierten Kristallen konnte das Verzweigungsverhältnis $\beta(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5)$ zu der bisher schon bekannten unteren Grenze $\beta(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5) = 0,011$ in Tm^{3+} -dotiertem Gadolinium-Scandium-Gallium-Granat ($\text{Tm}^{3+}:\text{GSGG}$) [Sel94] und zu der oberen Grenze $\beta(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5) = 0,04$ in Tm^{3+} -dotierten Yttrium-, Gadolinium- und Lutetium-Vanadaten ($\text{Tm}^{3+}:\text{YVO}_4$, $\text{Tm}^{3+}:\text{GdVO}_4$ und $\text{Tm}^{3+}:\text{LuVO}_4$) [Lis06] bestimmt werden. Da ebenso das Verzweigungsverhältnis $\beta(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5) = 0,027$ in $\text{Tm}^{3+}:\text{YLF}$ [Wal98] bekannt ist, werden, unter der Annahme, dass sich die Verzweigungsverhältnisse in Tm^{3+} -dotierten Sesquioxiden vermutlich ebenfalls im Rahmen dieser Werte befinden, die Emissionswirkungsquerschnitte jeweils mit den beiden Grenzwerten bestimmt. Zusätzlich wurde bei $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ dieselbe Fluoreszenzlebensdauer wie bei $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ angenommen, da die Fluoreszenzlebensdauerermessungen stark von einer Kreuzrelaxation beeinflusst waren (s. Kapitel 5.3.3). Da beide Wirtskristalle kubische Sesquioxide sind, weisen sie vergleichbare Eigenschaften auf und lassen damit ebenfalls eine Abschätzung für $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ zu.

Die in Abbildung 5.12 dargestellten Ergebnisse lassen in $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ eine Abschätzung der Höhe der Emissionswirkungsquerschnitte für die Wellenlänge 2349 nm in einem Bereich von $2,8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ bis $10,2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ zu. Die Wirkungsquerschnitte für den Übergang $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ im Bereich der längsten möglichen Wellenlänge ~ 2765 nm liegen zwischen $0,3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ und $1,0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$. Bei $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ befindet sich der höchste Peak der Emissionswirkungsquerschnitte zwischen $3,0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ und $10,9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ bei der Wellenlänge 2373 nm. Der kürzeste Übergang vom Niveau $^3\text{H}_4$ in das Niveau $^5\text{H}_5$ bei der Wellenlänge 2862 nm besitzt bei beiden Verzweigungsverhältnissen Emissionswirkungsquerschnitte zwischen $0,3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ und $1,2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$.

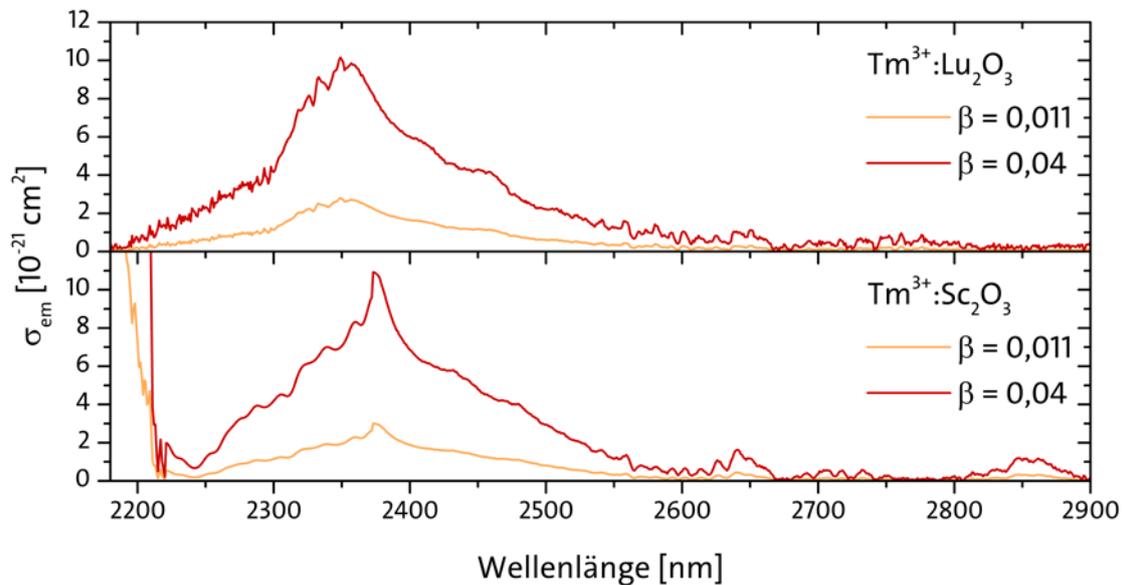


Abbildung 5.12: Emissionswirkungsquerschnitte von $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ in dem Wellenlängenbereich von 2180 nm bis 2900 nm.

Damit liegt der Wert des höchsten abgeschätzten Emissionswirkungsquerschnitts in $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ bei der Wellenlänge 2349 nm nahe dem höchsten Wert des Übergangs ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ in Höhe von $11,0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ bei der Wellenlänge 1943 nm [Koo12]. Ebenso beträgt bei $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ sowohl beim Übergang ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ als auch beim Übergang ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ der maximale Wert der Emissionswirkungsquerschnitte $\sim 11 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ bei den Wellenlängen 2373 nm bzw. 1972 nm [Koo12]. Daher lassen in beiden Wirtskristallen die Emissionswirkungsquerschnitte die Möglichkeit zu, einen Lasers bei einer Wellenlänge von $\sim 2360 \text{ nm}$ zu realisieren.

5.3.3 Fluoreszenzlebensdauer

In früheren Messungen konnte bereits eine sehr starke Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer des Niveaus ${}^3\text{H}_4$ von unterschiedlichen Dotierkonzentrationen nachgewiesen werden [Koo12]. Je höher der Wirtskristall mit Tm^{3+} dotiert wird, umso stärker sinkt der mittlere Abstand der Tm^{3+} -Ionen zueinander, sodass sich die Rate der Kreuzrelaxationen ${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$ erhöht und das Niveau ${}^3\text{H}_4$ nichtstrahlend entvölkert wird. Da es sich hierbei um das obere Laserniveau des Übergangs ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ bei einer

Wellenlänge von 2700 nm handelt, sind dort eine hohe Bevölkerungsdichte und eine lange Lebensdauer gewünscht. Aus diesem Grund wurden Kristalle mit der niedrigsten verfügbaren Tm^{3+} -Konzentration von 0,2 at.% und 1,0 at.% in Lu_2O_3 bzw. Sc_2O_3 verwendet.

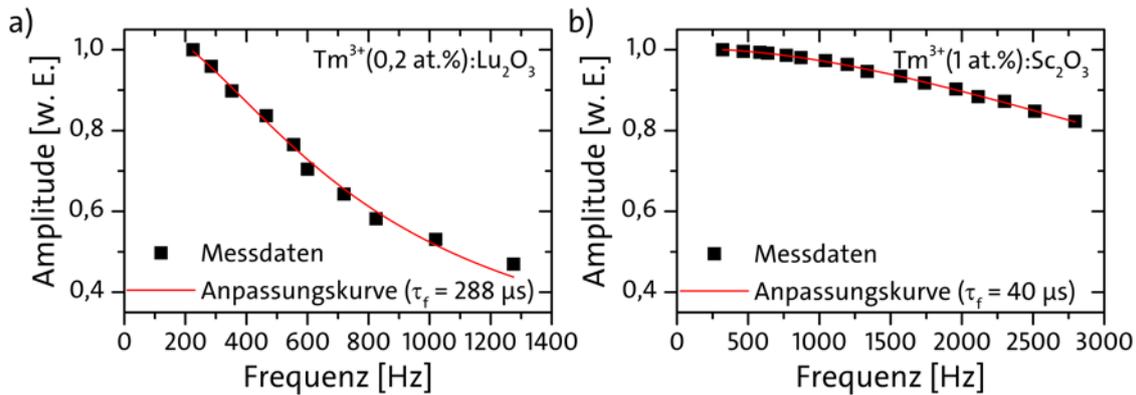


Abbildung 5.13: Messung der Fluoreszenzlebensdauer des Niveaus $^3\text{H}_4$ von $\text{Tm}^{3+}(0,2 \text{ at.}\%):\text{Lu}_2\text{O}_3$ und $\text{Tm}^{3+}(1 \text{ at.}\%):\text{Sc}_2\text{O}_3$. Die Lebensdauern wurden zu 288 μs und 40 μs bestimmt.

Für die Lebensdaueremessungen des Niveaus $^3\text{H}_4$ wurden mit dem Ti:Sa die Tm^{3+} -Kristalle bei einer Wellenlänge von 790 nm angeregt. Die bei steigender Chopper-Frequenz fallenden Signalwerte wurden mit der Lock-In Methode analysiert und die Lebensdauer τ_f zu 288 μs in $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und zu 40 μs in $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ berechnet (s. Abbildung 5.13). Auffällig ist hierbei die deutlich kürzere Lebensdauer des dotierten Sc_2O_3 , die darin begründet ist, dass bereits bei einer Tm^{3+} -Konzentration von 1 at.% die Kreuzrelaxation sehr effizient abläuft.

Die Messungen des Niveaus $^3\text{H}_5$ erfolgten unter resonantem Pumpen dieses Niveaus, indem ein $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ Laser aufgebaut wurde, der bei der Wellenlänge 1108 nm oszillierte (vgl. Kapitel 6.2.2) und somit eine Anregung ermöglichte. Da eine erhöhte nichtstrahlende Rate in das energetisch nahegelegene Niveau $^3\text{F}_4$ vermutet wurde, wäre ebenfalls eine kurze Lebensdauer des Niveaus $^3\text{H}_5$ mit diesem Aufbau messbar. Im Experiment konnte diese Annahme jedoch nicht bestätigt werden; die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern waren mit 2,2 ms in $\text{Tm}^{3+}(0,2 \text{ at.}\%):\text{Lu}_2\text{O}_3$ und 2,4 ms in $\text{Tm}^{3+}(1 \text{ at.}\%):\text{Sc}_2\text{O}_3$ deutlich länger (s. Abbildung 5.14). Die Energielücke zwischen den beiden Niveaus $^3\text{H}_5$ und $^3\text{F}_4$ beträgt über 2000 cm^{-1} und ist folglich mit mindestens vier

5 Spektroskopische Untersuchungen

Phononen zu überbrücken. Damit befindet sich die Anzahl genau an der Grenze zu der in Kapitel 2.3 beschriebenen Regel nach Moos [Moo70]. Da Lu_2O_3 und Sc_2O_3 ebenfalls wie Y_2O_3 kubische Sesquioxide sind, könnte die bereits von Moos bemerkte Abweichung von der Regel bei Y_2O_3 auch auf die beiden anderen Sesquioxide zutreffen. Daher scheint trotz der kleinen Energielücke zwischen den beiden Niveaus eine geringere nichtstrahlende Rate vorzuliegen. Die lange Lebensdauer wurde auch bei Messungen mit der Pinhole-Methode bereits 1999 festgestellt [For99a], aber seitdem, vermutlich aufgrund der sehr schwer detektierbaren Fluoreszenz, nicht weiter diskutiert.

Allerdings ergibt sich durch die lange Lebensdauer des Niveaus $^3\text{H}_5$ eine neue Möglichkeit für einen Laser bei dem Übergang $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_4$ in einem Wellenlängenbereich zwischen 3810 nm und 4960 nm. Mit einem Pumplaser bei einer Wellenlänge von ~ 1200 nm könnte direkt das Niveau $^3\text{H}_5$ angeregt und ein Drei-Niveau-Laser realisiert werden. Ebenso wird bei einer solchen Anregungswellenlänge die effiziente Kreuzrelaxation $^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{F}_4$ umgangen und damit wären höhere Dotierkonzentrationen für eine erhöhte Absorptionseffizienz denkbar.

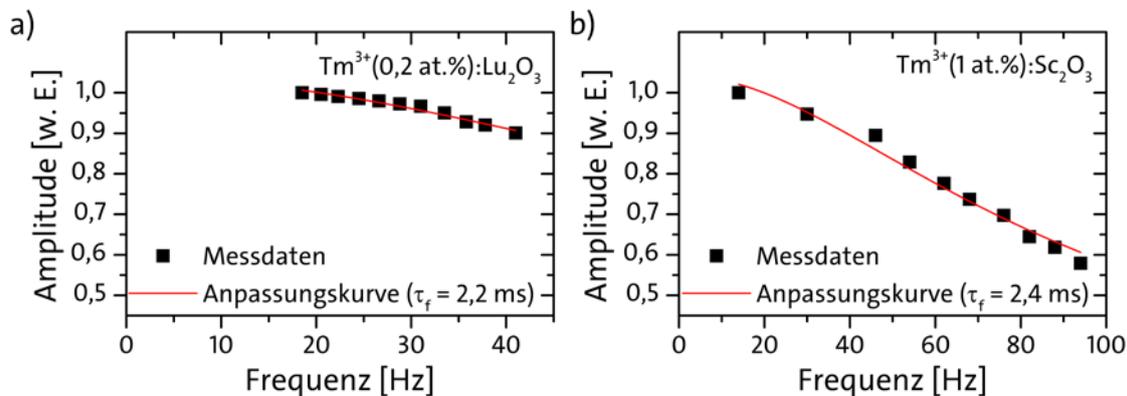


Abbildung 5.14: Messung der Fluoreszenzlebensdauer des Niveaus $^3\text{H}_5$ von $\text{Tm}^{3+}(0,2 \text{ at.}\%):\text{Lu}_2\text{O}_3$ und $\text{Tm}^{3+}(1 \text{ at.}\%):\text{Sc}_2\text{O}_3$. Die Lebensdauern wurden zu 2,2 ms und 2,4 ms bestimmt.

5.4 Neodym-dotiertes Lutetiumoxid

Neben den spektroskopischen Untersuchungen im mittleren Infrarotbereich wurden zudem bei $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ im nahen Infrarotbereich die Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte bestimmt. Mit den Ergebnissen aus der ESA-Messung wurden abschließend mögliche Laserwellenlängen identifiziert.

5.4.1 Absorptionsspektrum

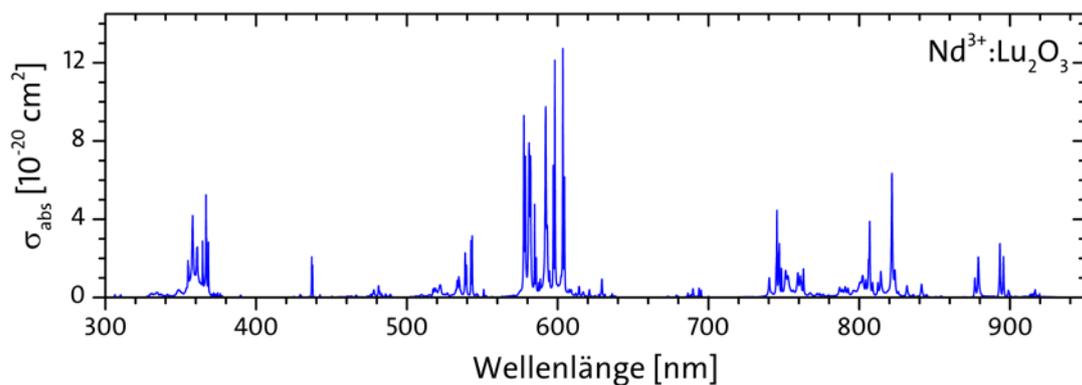


Abbildung 5.15: Absorptionswirkungsquerschnitte von $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 900 nm.

Die Messung des Transmissionsspektrums von Nd^{3+} -dotiertem Lu_2O_3 erfolgte im Cary mit einer Auflösung von 0,15 nm in einem Wellenlängenbereich von 300 nm bis 950 nm. Die berechneten Absorptionswirkungsquerschnitte sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Die höchsten Peaks mit bis zu $12,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ sind bei einer Wellenlänge von ungefähr 600 nm bei einem Übergang in das Niveau ${}^4\text{G}_{5/2}$ zu beobachten. Im Wellenlängenbereich der gängigen Pumpaserdioden von 700 nm bis 900 nm besitzt $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ ein Maximum von $6,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ bei einer Wellenlänge von 821,5 nm. Damit ist es im Vergleich (s. Abbildung 5.16) zum etablierten $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ leicht ins Langwelligere verschoben und die Absorptionswirkungsquerschnitte sind nur um ~20 % niedriger (vgl. $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$: $7,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ bei der Wellenlänge 808 nm [Cze02]). Ebenso eignet sich $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ für das resonante Pumpen in das obere Laserniveau ${}^4\text{F}_{3/2}$ mit der Wellenlänge 893 nm, da es hier sogar höhere Absorptionswirkungsquerschnitte

5 Spektroskopische Untersuchungen

($2,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) besitzt als Nd³⁺:YAG mit $1,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ bei der Wellenlänge 885 nm, mit dem bereits erfolgreich Quasi-Drei-Niveau Laser realisiert werden konnten [Lup02]. In Tabelle 5.1 sind die häufig genutzten Übergänge von Nd³⁺-dotiertem Lu₂O₃ im Vergleich zu YAG und YLF zusammengefasst.

Übergang	Nd ³⁺ :Lu ₂ O ₃		Nd ³⁺ :YAG		Nd ³⁺ :YLF	
	λ [nm]	σ_{abs} [10 ⁻²⁰ cm ²]	λ [nm]	σ_{abs} [10 ⁻²⁰ cm ²]	λ [nm]	σ_{abs} [10 ⁻²⁰ cm ²]
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{5/2}	806,9	3,9	808,6	7,9	792,0	14
	821,5	6,4	822,0	2,1	824,1	0,5
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{3/2}	893,3	2,8	885,3	1,3	862,5	6

Tabelle 5.1: Vergleich der Absorptionswirkungsquerschnitte von Nd³⁺:Lu₂O₃, Nd³⁺:YAG und Nd³⁺:YLF. Die Vergleichswerte von Nd³⁺:YAG und Nd³⁺:YLF sind aus [Cze02].

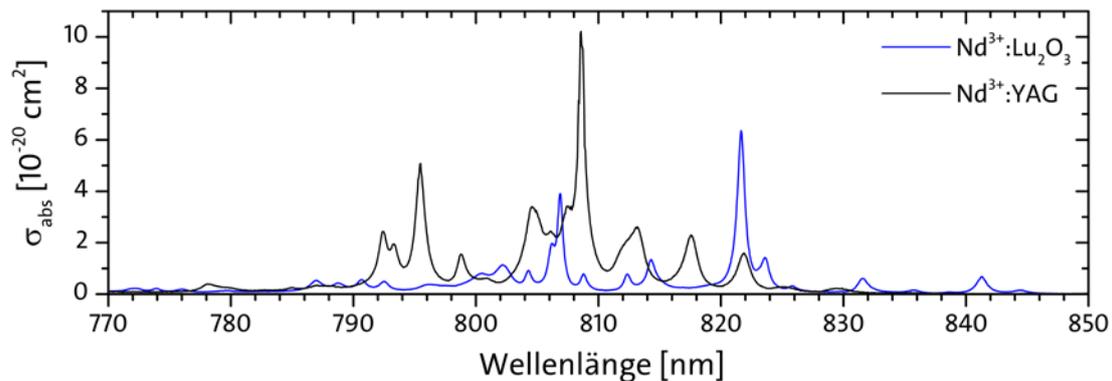


Abbildung 5.16: Absorptionswirkungsquerschnitte von Nd³⁺:Lu₂O₃ und YAG im Wellenlängenbereich von 770 nm bis 850 nm.

5.4.2 Emissionsspektrum

Die Emissionswirkungsquerschnitte wurden mit der Füchtbauer-Ladenburg Gleichung (5.10) ermittelt. Sowohl das Verzweigungsverhältnis β für alle vier möglichen Übergänge vom Niveau ⁴F_{3/2} in die Niveaus ⁴I_{9/2} ($\beta \approx 0,46$), ⁴I_{11/2} ($\beta \approx 0,42$), ⁴I_{13/2} ($\beta \approx 0,12$) und ⁴I_{15/2} ($\beta \approx 0,004$) als auch die strahlende Lebensdauer $\tau_s = 309 \mu\text{s}$ waren aus [For99a] bekannt.

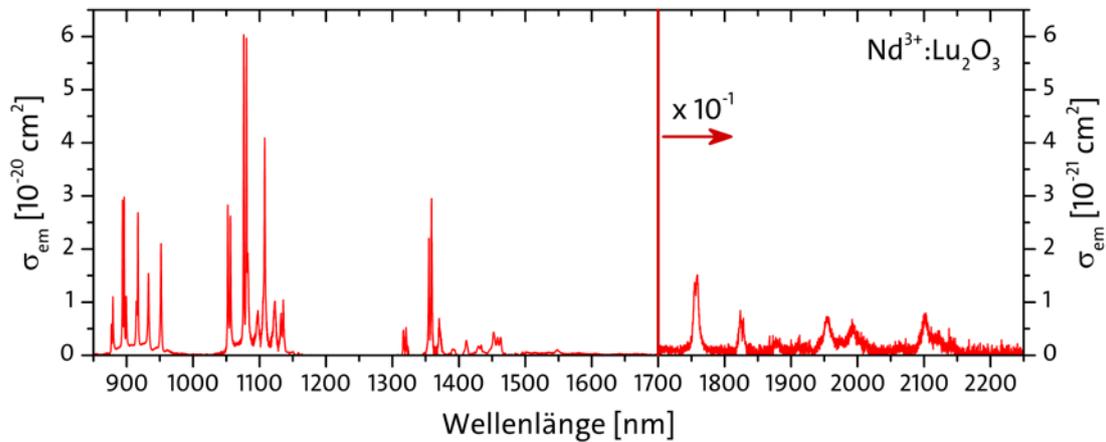


Abbildung 5.17: Emissionswirkungsquerschnitte von Nd^{3+} -dotiertem Lu_2O_3 . Zur besseren Übersicht ist der Wellenlängenbereich ab 1700 nm der rechten Ordinate mit einer um eine Größenordnung kleineren Skala zugeordnet.

Die maximalen Werte der Emissionswirkungsquerschnitte von $6,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ bzw. $5,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ lagen bei den Wellenlängen 1076 nm und 1080 nm (vgl. Abbildung 5.17). Damit sind sie rund eine Größenordnung niedriger als beim Peak der höchsten Emissionswirkungsquerschnitte bei einer Wellenlänge von 1064 nm in $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ [Cze02].

Bei Laserexperimenten auf Wellenlängen abseits des Übergangs mit den höchsten Emissionswirkungsquerschnitten ist dies allerdings von Vorteil, da die Peakhöhen der Emissionswirkungsquerschnitte sich nicht so sehr voneinander unterscheiden, wie es bei $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ der Fall ist. Damit kann die Emission bei einer Wellenlänge von 1076 nm einfacher unterdrückt werden und stattdessen ein Laser bei den Übergängen ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ mit der Wellenlänge von $\sim 900 \text{ nm}$ bzw. ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ mit der Wellenlänge von $\sim 1400 \text{ nm}$ oszillieren.

Die Peaks der Emissionswirkungsquerschnitte des Übergangs in den Grundzustand liegen in einem Wellenlängenbereich zwischen 880 nm und 952 nm bei Werten zwischen $1,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ und $3,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Bei dem Übergang in das Niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ ist der höchste Peak mit $3,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ bei der Wellenlänge 1359 nm und selbst die langwelligsten Übergänge bei Wellenlängen von über 1450 nm liegen in einem Bereich zwischen $0,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ und $0,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Die Fluoreszenz und schließlich auch die

5 Spektroskopische Untersuchungen

Emissionswirkungsquerschnitte des Übergangs ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ konnten nach bestem Wissen des Autors erstmalig im Rahmen der vorliegenden Arbeit für $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ bestimmt werden. Eine zehnfach vergrößerte Darstellung der Emissionswirkungsquerschnitte zeigt die rechte Seite der Abbildung 5.17. Der gesamte Wellenlängenbereich des Übergangs ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ erstreckt sich von 1750 nm bis zu 2120 nm, mit einem höchsten Peak von $1,5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ bei der Wellenlänge 1755 nm.

In der Tabelle 5.2 sind im oberen Teil die Emissionswirkungsquerschnitte bei den Wellenlängen angegeben, die in darauffolgenden Experimenten als Laser in die Niveaus ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ und ${}^4I_{13/2}$ realisiert werden konnten. Die entsprechenden Peaks der Übergänge in die gleichen Stark-Niveaus bei den Vergleichswirtskristallen YAG und YLF sind [Cze02] entnommen. Ergänzend enthält die untere Tabellenhälfte für $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ die Werte der höchsten Emissionswirkungsquerschnitte bei den entsprechenden Wellenlängen für den Übergang ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Während für $\text{Nd}^{3+}:\text{YLF}$ keine Werte bekannt sind, konnten bei $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ zumindest die Wellenlängen der Emissionspeaks aus einer Intensitätsmessung in [Xu16a] ermittelt werden.

Übergang	Nd ³⁺ :Lu ₂ O ₃		Nd ³⁺ :YAG		Nd ³⁺ :YLF	
	λ [nm]	σ_{em} [10 ⁻²⁰ cm ²]	λ [nm]	σ_{em} [10 ⁻²⁰ cm ²]	λ [nm]	σ_{em} [10 ⁻²⁰ cm ²]
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	917,0	1,9	900,5	1,1	873,2	2,1
	951,8	1,5	946,5	3,8	904,3	1,2
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	1052,2	2,3	1052,7	8,9	1043,1	5,9
	1056,2	2,2	1054,5	0,5	1047,5	22,2
	1076,3	5,0	1062,0	17,4	1053,2	2,7
	1080,5	4,9	1064,2	29,3	1057,4	4,0
	1107,7	3,4	1112,9	4,0	1072,5	3,9
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	1358,9	3,1	1338,2	7,4	1321,6	2,3
	1452,9	0,45	1414,2	2,4	1354,4	0,3
	1463,0	0,35	1444,4	2,5	1370,6	0,6
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	1758,9	0,15	1737,6	-	-	-
	1823,6	0,08	1834,3	-	-	-
	1954,3	0,72	2030,0	-	-	-
	1991,8	0,68	2063,4	-	-	-
	2102,7	0,79	2136,3	-	-	-

Tabelle 5.2: Vergleich der Emissionswirkungsquerschnitte von Nd³⁺:Lu₂O₃, Nd³⁺:YAG und Nd³⁺:YLF bei den Übergängen ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2}, ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} und ⁴F_{3/2} → ⁴I_{13/2} (Nd³⁺:YAG und Nd³⁺:YLF aus [Cze02]). Ergänzend sind im unteren Teil die Peaks der Wirkungsquerschnitte des Übergangs ⁴F_{3/2} → ⁴I_{15/2} in Nd³⁺:Lu₂O₃ im Vergleich zu den entsprechenden Wellenlängen in Nd³⁺:YAG [Xu16a] dargestellt.

6 Laserexperimente

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Laserexperimente beschrieben, die auf Basis der vorherigen spektroskopischen Untersuchungen unternommen wurden.

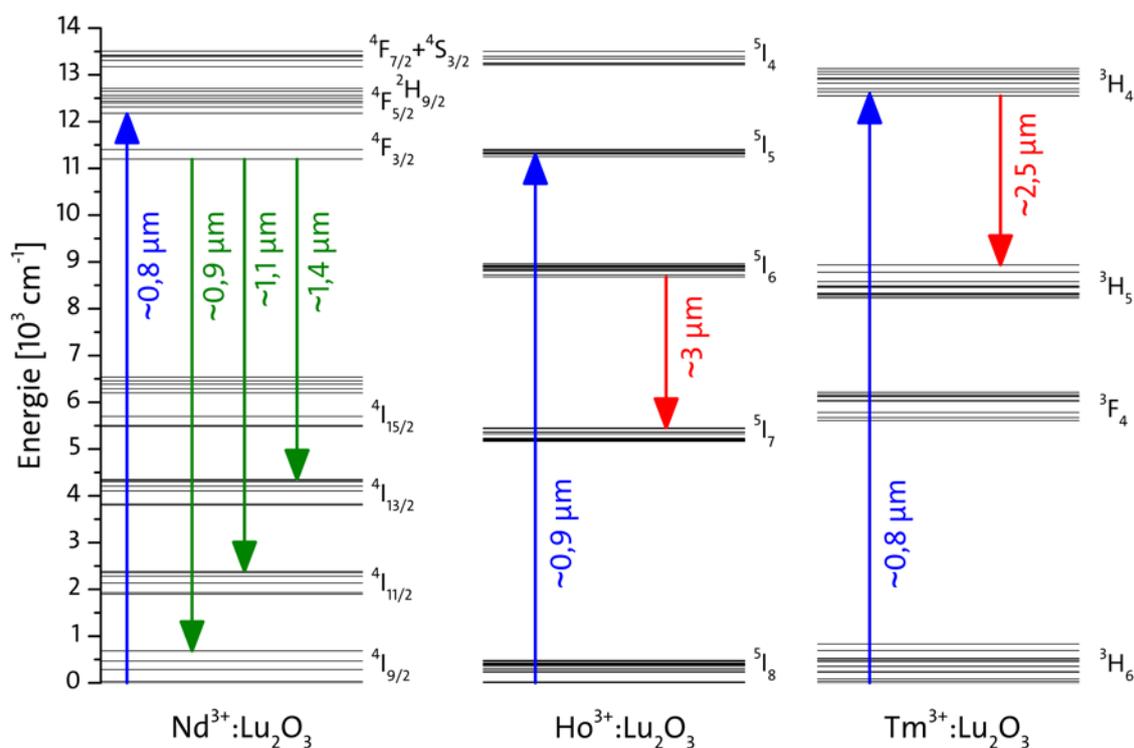


Abbildung 6.1: Energieniveauschemata von Nd³⁺:Lu₂O₃, Ho³⁺:Lu₂O₃ und Tm³⁺:Lu₂O₃, inkl. der genutzten Pumpübergänge (blau), Emissionsübergänge (rot) und realisierten Laserübergänge (grün).

Zunächst werden die Versuche erläutert, einen Laser auf dem Übergang $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ in Ho³⁺-dotierten Sesquioxiden bzw. auf dem Übergang $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ in Tm³⁺-dotierten Sesquioxiden zu realisieren. Anschließend erfolgt die Darstellung der Laserexperimente mit Nd³⁺:Lu₂O₃ bei unterschiedlichen Wellenlängen mit verschiedenen Auskoppelgraden.

Zur Übersicht sind in Abbildung 6.1 alle untersuchten strahlenden Übergänge sowie die jeweiligen Pumpübergänge eingezeichnet.

6.1 Ho^{3+} - und Tm^{3+} -dotierte Sesquioxide

Für alle Versuche im mittleren Infrarotbereich wurde ein hemisphärischer Resonator verwendet (s. Abbildung 6.2). Damit konnte für die Grundlagenexperimente die Resonatorlänge einfach variiert und vor allem bei Experimenten im Wellenlängenbereich der höchsten Wasserdampfabsorption auch bei unterschiedlichen Kristalllängen sehr kurz gehalten werden.

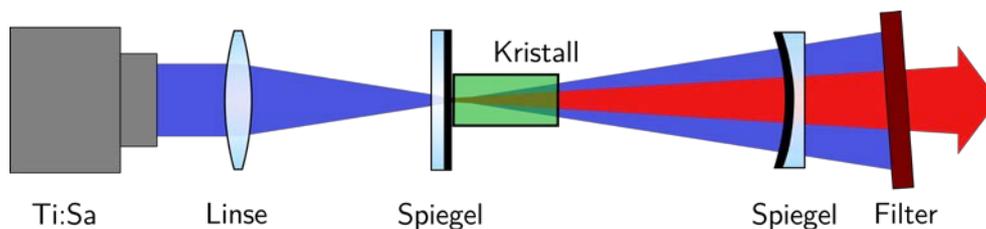


Abbildung 6.2: Aufbau des hemisphärischen Resonators für Laserexperimente im mittleren Infrarotbereich.

Als Pumpquelle wurde der Ti:Sa genutzt, der auf die Wellenlänge der Absorptionsmaxima der jeweiligen Ho^{3+} - und Tm^{3+} -dotierten Kristalle gestimmt werden konnte. Über eine Linse mit der Fokusslänge $f_1 = 100$ mm wurde der Pumpstrahl in das aktive Medium fokussiert. Die Kristalle waren auf einem wassergekühlten Kupferblock angebracht. Begrenzt wurde der Resonator mit einem Einkoppel- und einem Auskoppelspiegel. Der planparallele Einkoppelspiegel ist antireflektierend für die Pumpwellenlänge und hochreflektierend für die Laserwellenlängen beschichtet. Der Auskoppelspiegel, mit einem Krümmungsradius von 100 mm, ist ebenfalls antireflektierend für die Pumpwellenlänge beschichtet und besitzt eine Reflektivität von >99 % bei den untersuchten Wellenlängen. Im Anschluss an den Resonator wurde der Pumpstrahl herausgefiltert, um die Leistung der Laser im Wellenlängenbereich zwischen $2,3 \mu\text{m}$ und $3,1 \mu\text{m}$ zu messen.

Trotz Variation verschiedener Resonatorparameter konnte keine Lasertätigkeit auf den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wellenlängen erzielt werden.

Bei den Ho³⁺-dotierten Sesquioxiden konnte die Laserschwelle wahrscheinlich aufgrund der geringen Absorptionswirkungsquerschnitte von maximal $0,6 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ (s. Kapitel 5.2.1) nicht erreicht werden. Bei einer Ho³⁺-Konzentration von 0,4 at.% beträgt die Absorptionslänge $\sim 45 \text{ cm}$. Da die Kristalllängen mit $< 1 \text{ cm}$ alle deutlich darunter lagen, konnten auch nur $\sim 2 \%$ der eingestrahnten Pumpleistung absorbiert werden. Die maximal absorbierte Pumpleistung betrug daher nur ungefähr 50 mW. Zudem ist das Verhältnis der Lebensdauern der am Laserprozess beteiligten Niveaus ⁵I₆ und ⁵I₇ ungünstig, da das obere Laserniveau ⁵I₆ mit $\sim 600 \text{ }\mu\text{s}$ deutlich kürzer ist als das untere Laserniveau ⁵I₇ mit 10 ms (vgl. Kapitel 5.2.3). Damit wird das Erreichen einer Besetzungsinversion zusätzlich erschwert.

Hingegen konnte bei einer Ho³⁺-dotierten Fluoridfaser bereits ein Kaskadenlaser bei den Wellenlängen 3 μm und 2,1 μm realisiert werden, um das untere Laserniveau zu entvölkern. Mit einem gütegeschalteten Laserbetrieb wurden bei Pulsdauern von $\sim 1 \text{ }\mu\text{s}$ über 800 mW Ausgangsleistung und eine Pulsenergie von 7,47 μJ bei der Wellenlänge 3 μm und 255 mW Ausgangsleistung und eine Pulsenergie von 2,17 μJ bei der Wellenlänge 2,1 μm erzielt [Li15].

Bei den Versuchen mit Tm³⁺-dotiertem Sc₂O₃ fand vermutlich schon bei der kleinsten verfügbaren Dotierkonzentration von 1 at.% eine so effektive Kreuzrelaxation ³H₄,³H₆ \rightarrow ³F₄,³F₄ statt, dass das obere Laserniveau ³H₄ nicht ausreichend bevölkert werden konnte. Zusammen mit der unerwartet langen Lebensdauer des unteren Laserniveaus ³H₅, sowohl in Tm³⁺:Sc₂O₃ als auch in Tm³⁺:Lu₂O₃, war es nicht möglich, Laseroszillation auf dem Übergang ³H₄ \rightarrow ³H₅ nachzuweisen.

6.2 Nd³⁺-dotiertes Lu₂O₃

Die Laserexperimente mit Nd³⁺:Lu₂O₃ erfolgten alle an einem konzentrischen Resonator (vgl. Abbildung 6.3). Zusammen mit dem Ti:Sa als Pumpquelle ermöglichte dieser

Aufbau durch das Fokussieren mit einer Linse der Fokuslänge $f_1 = 100$ mm einen Pumpfokussdurchmesser von ~ 50 μm inmitten des Kristalls. Der $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Kristall war 6,9 mm lang, 0,6 at.% Neodym-dotiert und wurde passiv über einen Kristallhalter aus Kupfer gekühlt. Mit einer Absorptionslänge von $\sim 0,7$ mm konnten damit theoretisch über 99 % der eingestrahlten Leistung absorbiert werden. Eine experimentelle Überprüfung der absorbierten Leistung ergab bei allen Experimenten an der Laserschwelle eine Absorptionseffizienz zwischen 91 % und 95 %. Ein Grund für die niedrigere Effizienz war vermutlich das Ausbleichen des Kristalls im Pumpkanal. Der Einkoppelspiegel M1, mit einem Krümmungsradius von 100 mm, ist antireflektierend für die Pumpwellenlänge von 821,5 nm und hochreflektierend auf den erwarteten Laserwellenlängen zwischen 900 nm und 1500 nm beschichtet. Alle Auskoppelspiegel M2 sind ebenfalls antireflektierend auf der Pumpwellenlänge, haben einen Krümmungsradius von 100 mm und besitzen unterschiedliche Transmissionen von 0,1 % bis 15 % auf den jeweiligen Laserwellenlängen. Für die Leistungsmessungen der Nd^{3+} -Laser wurde hinter dem Spiegel M2 der Pumplaser herausgefiltert. Die Nd^{3+} -Laser wurden auf höchste Ausgangsleistung und nicht explizit auf ihre Strahlqualität hin optimiert. Zudem befand sich im Resonator kein polarisierendes Element, weshalb sie wahrscheinlich nur die fundamentale Transversalmode TEM_{00} besaßen und zufällig polarisiert waren.

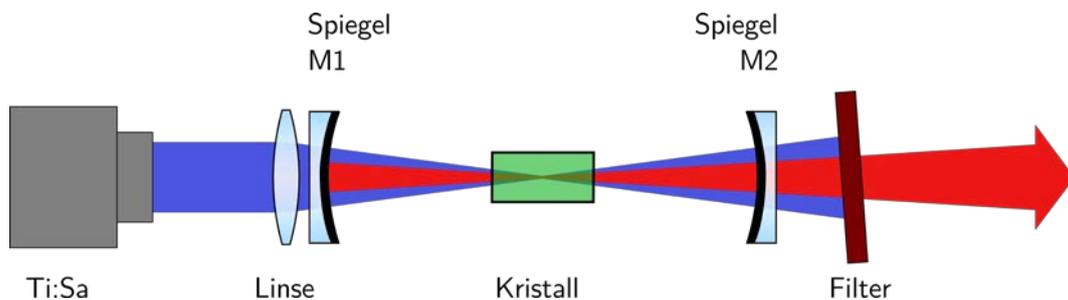


Abbildung 6.3: Aufbau des nahezu konzentrischen Resonators für Laserexperimente mit $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$.

6.2.1 Grundzustandslaser in das Niveau $^4\text{I}_{9/2}$

Für die Drei-Niveau-Laser in das Niveau $^4\text{I}_{9/2}$ (vgl. Abbildung 6.4) mit den Wellenlängen 917 nm und 951 nm wurde ein Spiegel M1 mit einer Transmission von 99 % bei der Pumpwellenlänge 821,5 nm und einer hochreflektierenden Beschichtung bei Wellen-

längen zwischen 890 nm und 1040 nm verwendet. Als Spiegel M2 stand für die jeweiligen Wellenlängen jeweils nur ein Spiegel zur Verfügung, der eine hohe Reflektivität auf der gesuchten Wellenlänge besitzt und zusätzlich die Oszillation auf den beiden Wellenlängen mit den höchsten Emissionswirkungsquerschnitten bei 1076 nm und 1080 nm (s. Kapitel 5.4.2) unterdrückt.

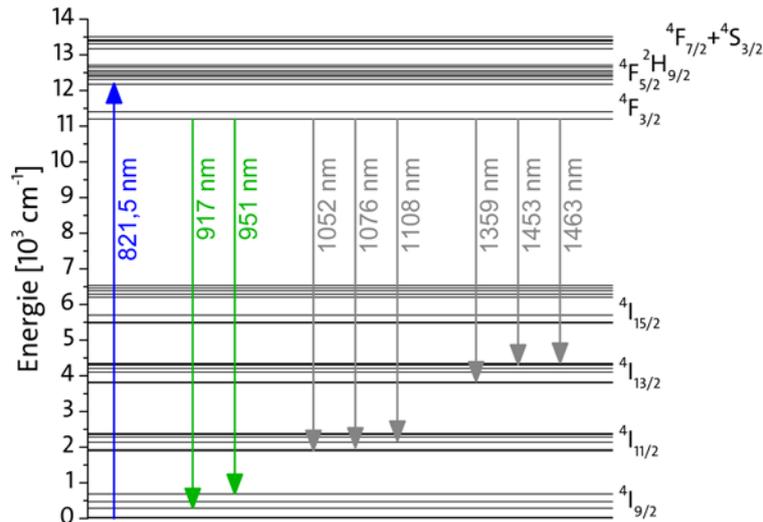


Abbildung 6.4: Energieniveauschema von Nd³⁺:Lu₂O₃ mit strahlenden Übergängen in das Grundniveau ⁴I_{9/2} (grün) und dem Pump laserübergang bei der Wellenlänge 821,5 nm (blau).

Bei einer Wellenlänge von 917 nm und einem Auskoppelgrad $T_{AK} = 6,8 \%$ konnte die Laserschwelle bei einer absorbierten Leistung in Höhe von 360 mW erreicht werden. Es wurde eine maximale Ausgangsleistung von 0,65 W mit einem differentiellen Wirkungsgrad von 33 % erzielt (s. Abbildung 6.5, a). Die höchste optisch-optische Effizienz lag hier bei 28 % (s. Abbildung 6.5, b). Die Laserwellenlänge von 917 nm stellt nach bestem Wissen des Autors die kürzeste Laserwellenlänge dar, die bei einem Nd³⁺- Sesquioxid jemals erreicht werden konnte.

Durch Austausch des Spiegels M2 konnte in dieser Konfiguration auch ein Laser bei der Wellenlänge 951 nm realisiert werden. Bei einem Auskoppelgrad von $T_{AK} = 0,4 \%$ sank die Laserschwelle auf 312 mW. Der differentielle Wirkungsgrad mit 24 % und die maximale Ausgangsleistung $P_{aus,max} = 0,41 \text{ W}$ (s. Abbildung 6.5, a) waren im Vergleich zum Laser bei der Wellenlänge 917 nm ebenso niedriger. Ein Grund dafür ist der sehr geringe Auskoppelgrad bei der Laserwellenlänge, also ein ungünstiges Verhältnis

6 Lasereperimente

zwischen resonatorinterner und ausgekoppelter Leistung. Der bisher erreichte differentielle Wirkungsgrad sowie die Ausgangsleistung für einen Grundzustandslaser der Wellenlänge 951 nm [For99a] konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit gesteigert werden. Untersuchungen mit $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_{1,82}\text{Sc}_{0,18}\text{O}_3$ [Rei12] zeigten, dass differentielle Wirkungsgrade von $\sim 50\%$ und Laserschwellen von ~ 200 mW mit Nd^{3+} -dotierten Sesquioxiden in diesem Wellenlängenbereich möglich sind.

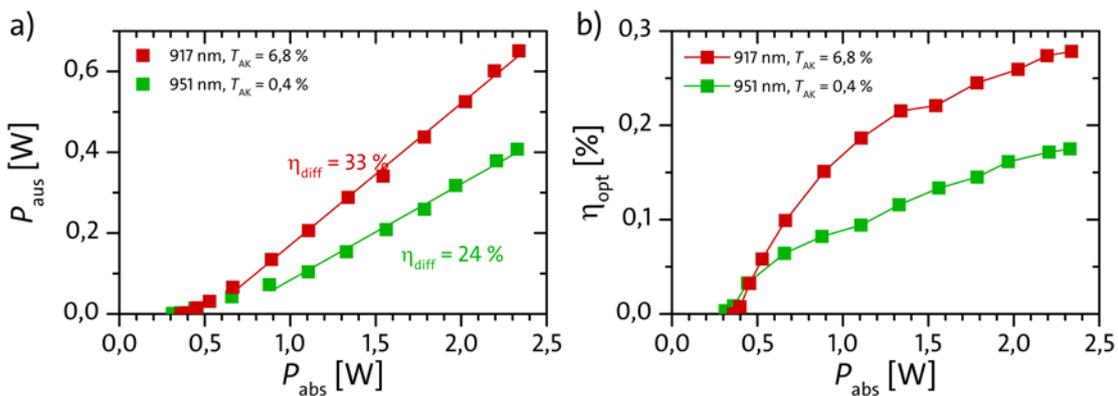


Abbildung 6.5: Laserdaten bei den Wellenlängen 917 nm und 951 nm in $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$. Die Eingangs-Ausgangs-Leistungen sind in a) und die zugehörigen optisch-optischen Effizienzen in b) dargestellt.

Beim Einsatz von $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ wären weitere Verbesserungen auf beiden Wellenlängen mit kleineren Kristalllängen realisierbar. Der in allen Lasereperimenten verwendete Kristall war mit 6,9 mm für diese Grundzustandslaser sehr lang, was zu Reabsorption führte, die wiederum eine deutlich höhere Laserschwelle nach sich zog.

In Abbildung 6.6 ist das jeweilige Emissionsspektrum der Laser dargestellt, das mithilfe eines optischen Spektrumanalysators aufgenommen wurde. Der Übergang in das höchste Stark-Niveau des Grundniveaus $^4\text{I}_{9/2}$ (vgl. Abbildung 6.4) entspricht der Wellenlänge 951,5 nm (Abbildung 6.6, blau) und in das dritte Stark-Niveau der Wellenlänge 916,7 nm (Abbildung 6.6, violett).

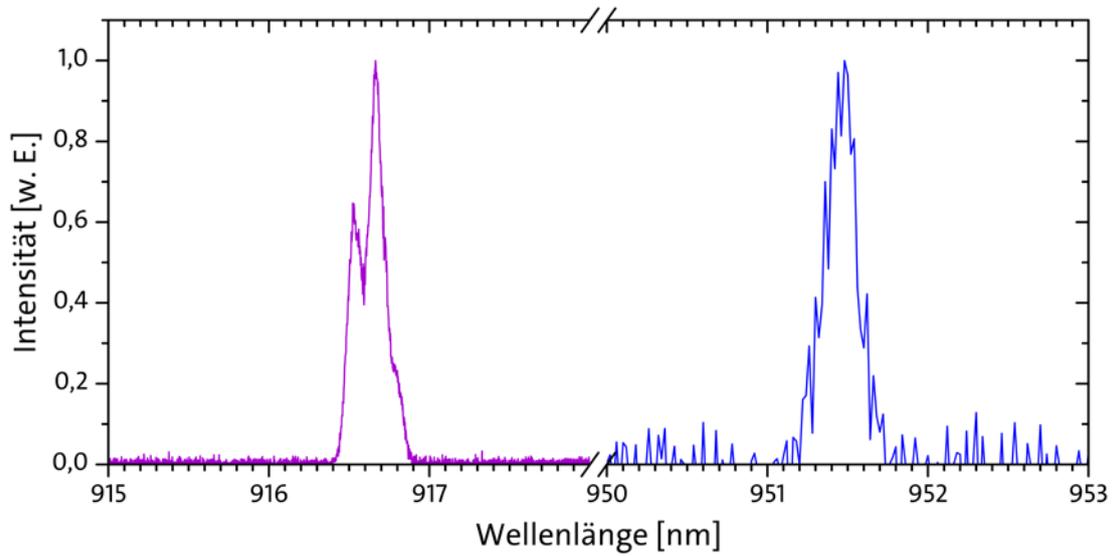


Abbildung 6.6: Emissionsspektren der Laser bei den Wellenlängen 916,7 nm und 951,5 nm

6.2.2 Laser in das Niveau ⁴I_{11/2}

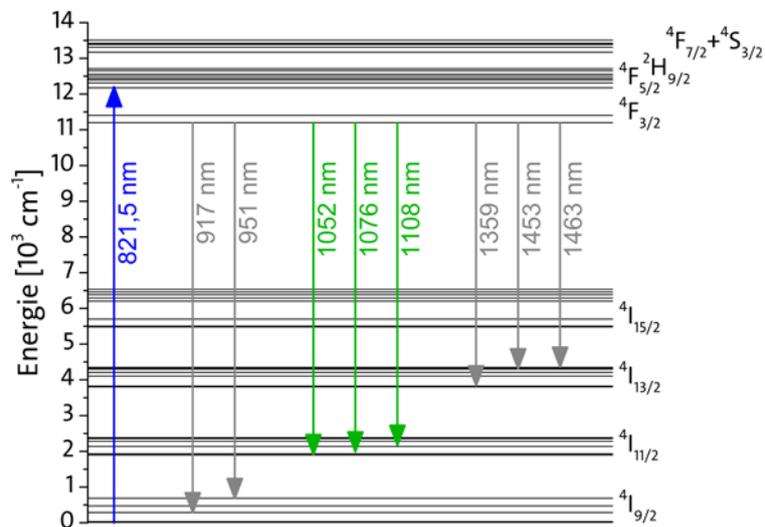


Abbildung 6.7: Energieniveauschema von Nd³⁺:Lu₂O₃ mit strahlenden Übergängen in das Niveau ⁴I_{11/2} (grün) und dem Pumplaserübergang bei der Wellenlänge 821,5 nm (blau).

6 Lasereperimente

Für alle folgenden Laserexperimente wurde ein weiterer Spiegel M1 verwendet, der eine Reflektivität von mind. 99,9 % in dem Wellenbereich zwischen 1050 nm und 1500 nm besaß. Damit konnten alle strahlenden Übergänge vom Niveau ${}^4F_{3/2}$ sowohl in das Niveau ${}^4I_{11/2}$ als auch in das Niveau ${}^4I_{13/2}$ untersucht werden (vgl. Abbildung 6.7). Die Transmission des Einkoppelspiegels bei der Pumpwellenlänge sank dagegen, sodass mit 2,7 W ungefähr 86 % der Pumpleistung zur Verfügung standen. Für transmissionsabhängige Messungen standen bei den Wellenlängen 1052 nm, 1076 nm und 1108 nm ein, vier bzw. drei Spiegel M2 zur Verfügung (vgl. Abbildung 6.8).

Der Übergang mit den höchsten Emissionswirkungsquerschnitten liegt bei den Wellenlängen 1076 nm und 1080 nm (vgl. Abbildung 5.17). Da beide Peaks nahezu identische Höhen aufweisen, oszillierte der Laser stets auf beiden Wellenlängen. Dabei variierte das Verhältnis der Intensitäten der beiden Laserwellenlängen mit dem Transmissionsgrad des Spiegels M2 und der Pumpleistung. Abbildung 6.8 c) zeigt, dass der höchste differentielle Wirkungsgrad $\eta_{\text{diff}} = 70\%$ bei einem Auskoppelgrad von 10,1 % erreicht wurde. Ebenso wurde bei dieser Transmission die maximale ausgekoppelte Leistung mit $P_{\text{aus,max}} = 1,4\text{ W}$ gemessen. Der differentielle Wirkungsgrad repräsentiert nach bestem Wissen des Autors die höchste Effizienz, die jemals in einem Nd³⁺-dotierten Sesquioxid erreicht wurde und entspricht $\sim 92\%$ der Stokes-Effizienz, die sich zu 76 % berechnet. Die benötigte Schwellpumpleistung lag bei 61 mW. Mit einem Spiegel der Transmissivität 1,2 % dagegen lag die Laserschwelle bei einer Pumpleistung von nur 8 mW. Die optisch-optische Effizienz lag bei allen Transmissionsgraden bis zum Erreichen der maximal möglichen Pumpleistungen über 50 % und konvergierte auf einen stabilen Wert. Das heißt, bei den durchgeführten Laserexperimenten kam es nicht zu einem thermischen Überrollen. Bei der Transmission von 10,1 % stieg die optisch-optische Effizienz η_{opt} sogar noch weiter an und besaß einen Maximalwert von 65 % in Bezug auf die absorbierte (s. Abbildung 6.8 d) und 57 % auf die eingestrahlte Leistung.

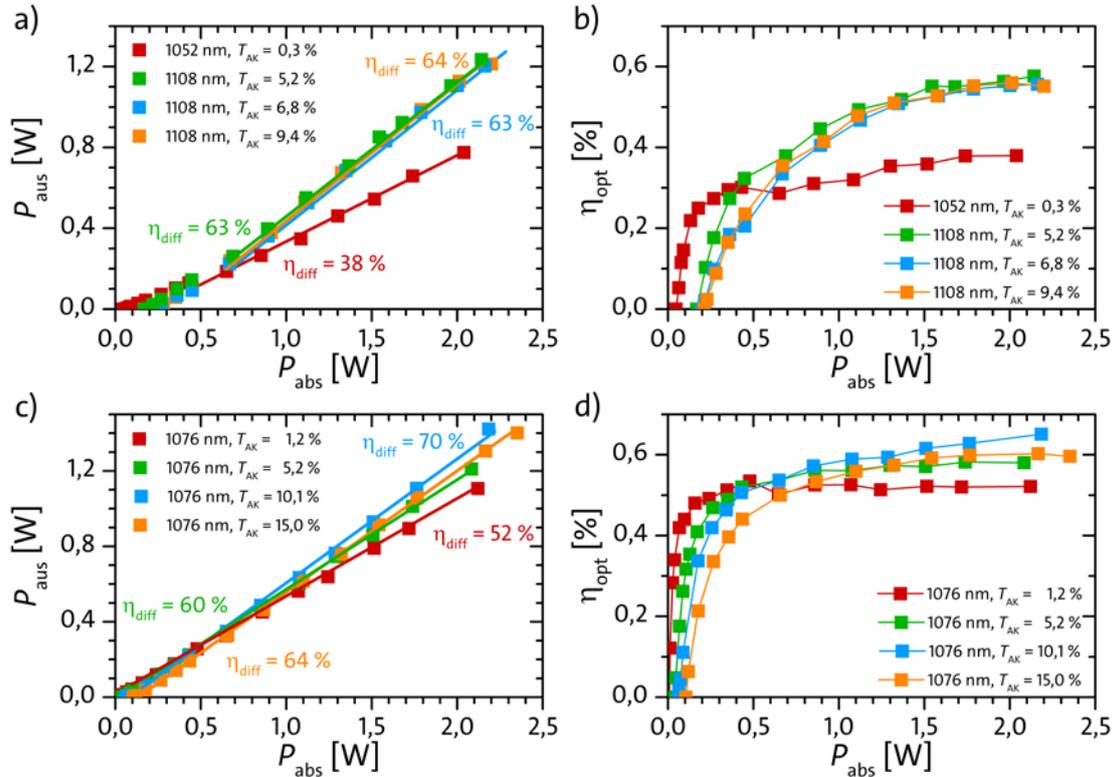


Abbildung 6.8: Laserkennlinien bei den Wellenlängen 1052 nm und 1108 nm sowie 1076 nm in Nd³⁺:Lu₂O₃. Die Eingangs-Ausgangs-Leistungen sind in a) für die Wellenlängen 1052 nm & 1056 nm und 1108 nm und in c) für die Wellenlänge 1076 nm & 1080 nm dargestellt. Die zugehörigen optisch-optischen Effizienzen sind in b) bzw. d) angegeben.

Die Emissionsspektren in Abbildung 6.9 zeigen exakt die Wellenlängen aller realisierten Laser in das Niveau ⁴I_{11/2}. Aufgenommen wurden alle Spektren mit den Auskoppelgraden, bei denen die Laser ihren besten differentiellen Wirkungsgrad besaßen. Bei der Wellenlänge 1076,1 nm ist gleichzeitig der Laser bei der Wellenlänge 1080,1 nm zu erkennen (grün). Der Laser der längsten Wellenlänge in dieses Niveau oszillierte bei einer Wellenlänge 1107,6 nm (orange). Auch bei der Wellenlänge 1051,8 nm stellte sich ein zusätzlicher Laser bei einer Wellenlänge von 1055,6 nm ein (hellblau).

Aufgrund der nah beieinander liegenden Wellenlängen 1052 nm und 1076 nm gelang es nur mit einem Spiegel M2, Laser der Wellenlänge 1076 nm zu unterdrücken und einen Laser der Wellenlänge 1052 nm zu realisieren. Mit den niedrigeren Emissionswirkungsquerschnitten bei dieser Wellenlänge stieg die Laserschwelle auf 47 mW bei einem

6 Lasereperimente

Auskopplungsgrad von nur 0,3 %. Somit konnte ein differentieller Wirkungsgrad von 38 % und eine optisch-optische Effizienz von ebenfalls 38 % erzielt werden (vgl. Abbildung 6.8 b). Auch dieser Laserübergang konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nach bestem Wissen des Autors zum ersten Mal realisiert werden.

Des Weiteren wurde erstmalig mit einem Nd^{3+} -dotierten Sesquioxid ein Laser bei der Wellenlänge 1108 nm entwickelt. Hierbei gelang der Übergang in das dritthöchste Stark-Niveau deutlich einfacher als bei Nd^{3+} :YAG, da das Verhältnis der Emissionswirkungsquerschnitte bei den Wellenlängen 1076 nm und 1108 nm 3:2 beträgt, während in Nd^{3+} :YAG bei den entsprechenden Wellenlängen 1064 nm und 1112 nm das Verhältnis 7:1 ist. Somit konnte der Übergang bei der Wellenlänge 1076 nm einfacher unterbunden und Leistungskurven eines Lasers bei der Wellenlänge 1108 nm aufgenommen werden. Zudem konnte dieser Laser, wie in Kapitel 5.3.3 erwähnt, für die Anregung von Tm^{3+} -dotierten Kristallen genutzt werden. Mit allen verfügbaren Spiegeln M2 der Auskoppelgrade 5,2 %, 6,8 % und 9,4 % zeigten sich vergleichbare differentielle Wirkungsgrade, maximale Ausgangleistungen und optisch-optische Effizienzen (s. Abbildung 6.8, a). Die differentiellen Wirkungsgrade blieben nahezu konstant bei über 60 % und besaßen maximale optisch-optische Effizienzen von >55 %. Die höchsten Auskoppelleistungen wurden in allen drei Fällen zu mehr als 1,2 W bestimmt. Bei höheren Auskoppelgraden erhöhte sich die Laserschwelle entsprechend von 169 mW auf 210 mW.

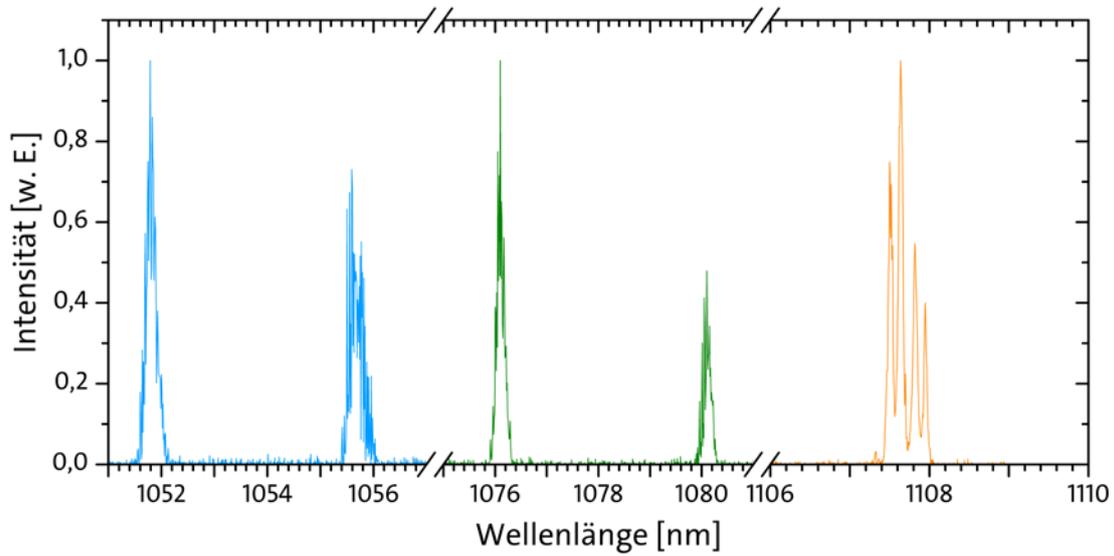


Abbildung 6.9: Laseremissionsspektren bei den Wellenlängen 1051,8 nm und 1055,6 nm, 1076,1 nm und 1080,1 nm sowie 1107,6 nm.

6.2.3 Laser in das Niveau $^4I_{13/2}$

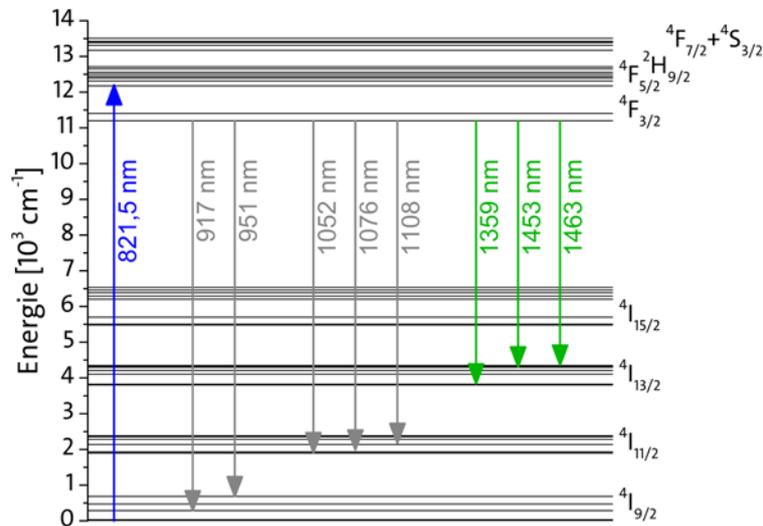


Abbildung 6.10: Energieniveauschema von Nd³⁺:Lu₂O₃ mit strahlenden Übergängen in das Niveau $^4I_{13/2}$ (grün) und dem Pumplaserübergang bei der Wellenlänge 821,5 nm (blau)

Insgesamt konnten in das Niveau $^4I_{13/2}$ Laser auf drei unterschiedlichen Wellenlängen realisiert werden (s. Abbildung 6.10). Die kürzeste Wellenlänge war dabei der Übergang

6 Lasereperimente

in das dritte Stark-Niveau bei 1359 nm. Bei den Auskoppelgraden 5,3 % und 12,5 % waren sowohl die Laserschwellen von ~ 100 mW als auch die maximalen Ausgangsleistungen nahezu identisch (s. Abbildung 6.11, a). Die differentiellen Wirkungsgrade übertrafen mit 36 % und 37 % die von [Li12a] erzielten Wirkungsgrade um ~ 15 Prozentpunkte und stellen damit nach bestem Wissen des Autors die höchsten differentiellen Wirkungsgrade für einen Laser bei der Wellenlänge 1353 nm in $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ dar.

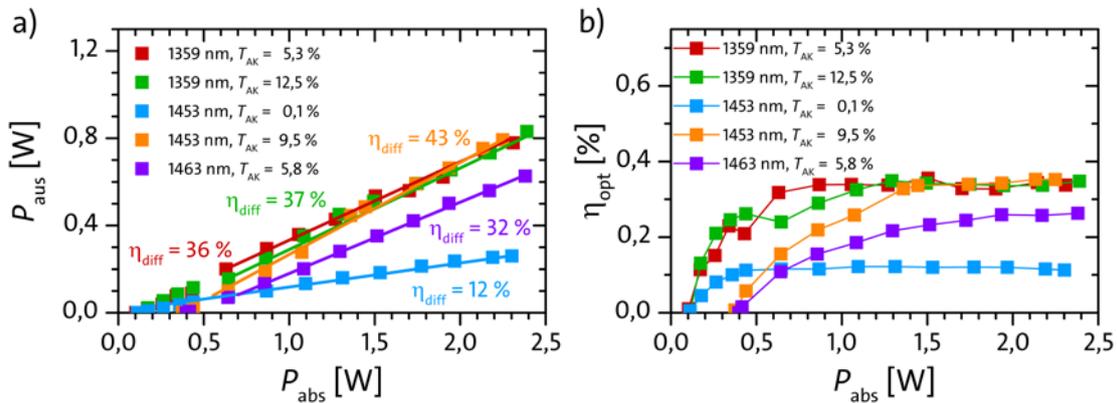


Abbildung 6.11: Laserdaten bei den Wellenlängen 1359 nm, 1453 nm und 1463 nm in $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$. Die Eingangs-Ausgangs-Leistungen sind in a) und die zugehörigen optisch-optischen Effizienzen in b) dargestellt.

Des Weiteren konnten zwei Laser auf Wellenlängen realisiert werden, die oberhalb der längsten in $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ möglichen Wellenlänge des Niveaus ${}^4\text{I}_{13/2}$ in Höhe von 1444 nm liegen.

Bei einer Wellenlänge von 1453 nm konnte bei einem Auskoppelgrad von 9,5 % ein differentieller Wirkungsgrad von 43 % und eine Maximalleistung von $\sim 0,8$ W erreicht werden. Dabei lag die Laserschwelle bei 111 mW und die maximale optisch-optische Effizienz bei über 35 %. Da es bisher nur initiale Experimente bei dieser Wellenlänge gab [For99a], konnten die Laserleistungswerte in allen Bereichen verbessert werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte in $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ zudem ein Laser mit der nach bestem Wissen des Autors höchsten Wellenlänge von 1463 nm erstmalig realisiert werden. Hierfür wurde ein Spiegel M2 verwendet, der eine Oszillation ausschließlich auf der Wellenlänge 1463 nm ermöglichte. Der Spiegel besaß einen Transmissionsgrad von

5,8 % auf der gewünschten Laserwellenlänge. Mit fast 400 mW war die Laserschwelle zwar die höchste in allen Experimenten, allerdings konnte eine Ausgangsleistung von über 0,6 W bei einem differentiellen Wirkungsgrad von 32 % erreicht werden.

In Abbildung 6.12 sind die Emissionsspektren der drei realisierten Laser auf den Wellenlängen 1359,0 nm, 1452,9 nm und 1462,7 nm dargestellt. Die Aufteilung in mehrere Peaks bei den Wellenlängen ~ 1453 nm und ~ 1463 nm resultiert vermutlich aus Etalons innerhalb des Resonators.

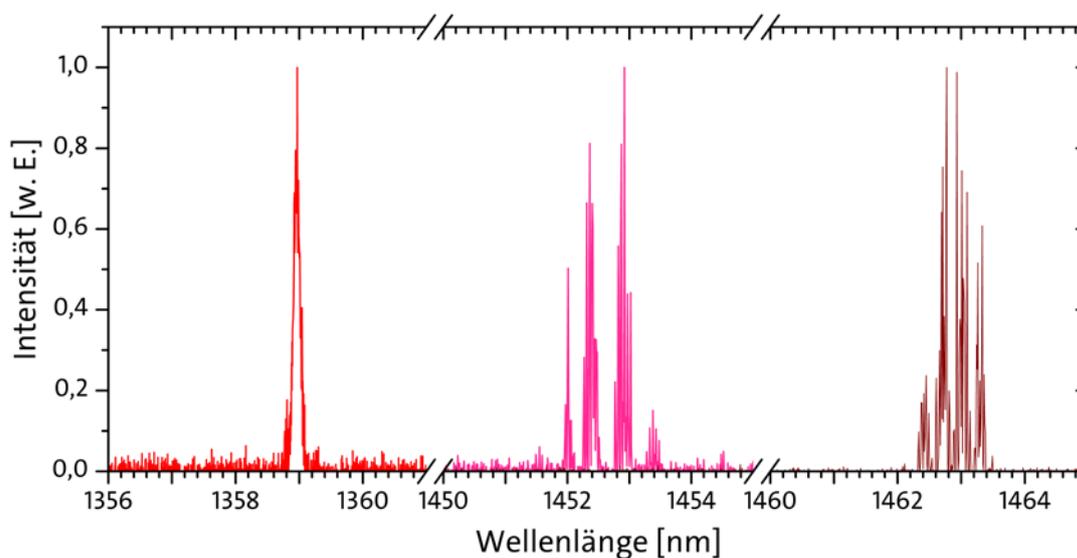


Abbildung 6.12: Laseremissionsspektren bei den Wellenlängen 1359,0 nm, 1452,9 nm und 1462,7 nm.

6.2.4 Zusammenfassung der Laserergebnisse

In der Tabelle 6.1 sind alle realisierten Laserwellenlängen mit ihren entsprechenden Parametern aufgelistet. Sie lassen eine Abschätzung der Verluste mithilfe der differentiellen Wirkungsgrade und der optisch-optischen Effizienzen sowie der Auskoppelgrade zu und zeigen eventuell realisierbare Verbesserungsmöglichkeiten bei den Lasern in die verschiedenen Niveaus auf.

6 Lasereperimente

Übergang	λ_1	T_{AK}	P_{sp}	$P_{aus,max}$	η_{diff}	η_{opt}
${}^4F_{3/2} \rightarrow$	[nm]	[%]	[mW]	[mW]	[%]	[%]
${}^4I_{9/2}$	917,0	6,8	360	651	33	28
	951,8	0,4	312	408	24	18
${}^4I_{11/2}$	1052,2 + 1055,7	0,3	47	774	38	38
	1076,3 + 1080,1	1,2	8	1106	52	52
	1076,3 + 1080,1	5,2	41	1209	60	58
	1076,3 + 1080,1	10,1	61	1422	70	65
	1076,3 + 1080,1	15,0	105	1401	64	60
	1107,6	5,2	169	1235	63	58
	1107,6	6,8	197	1202	63	56
	1107,6	9,4	210	1213	64	56
${}^4I_{13/2}$	1358,9	5,3	103	779	36	36
	1358,9	12,5	112	831	37	35
	1452,9	0,1	111	260	12	12
	1452,9	9,5	375	793	43	35
	1463,0	5,8	398	627	32	26

Tabelle 6.1: Laserparameter aller realisierten $Nd^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ Laser. Bei den Wellenlängen 1052,2 nm und 1076,3 nm gab es zusätzlich jeweils einen parasitären Laser bei 1055,7 nm bzw. 1080,1 nm.

Wenn die Sellmeier-Gleichung (vgl. Gleichung (3.1)), verbunden mit der Annahme, dass hauptsächlich Rayleigh-Streuung [Boy03] Verluste im Kristall nach sich zieht, betrachtet wird, ergeben sich 6,6 mal höhere Verluste bei einer Wellenlänge 917 nm im Vergleich zu den Verlusten bei der Wellenlänge 1463 nm. Die resonatorinternen Verluste können durch Umformen der Gleichung (2.43) für den kleinsten verfügbaren Auskoppelgrad mit $L_i = \left(\frac{\eta_{St}}{\eta_{diff}} - 1\right)T_{AK}$ nach oben hin abgeschätzt werden. Die geringsten Verluste mit $L_i = 0,3$ % traten demnach bei der Wellenlänge 1052 nm auf und stehen für die maximalen Verluste im Kristall. Die etwas höheren Verluste bei anderen Wellenlängen und Auskoppelgraden in das Niveau ${}^4I_{11/2}$ resultieren vermutlich aus zusätzlichen Verlusten, wie beispielsweise fehlerhaften Spiegelbeschichtungen oder einem unvollständigen Überlapp von Pump- und Lasermode. Damit war die Leistungsfähigkeit der Laser in das Niveau ${}^4I_{11/2}$ nahezu ausschließlich durch die Stokes-Effizienz und der

Resonatoreffizienz beschränkt. Bei den Lasern in das Niveau ${}^4I_{13/2}$ liegen die Verluste L_1 mit 0,36 % ebenfalls nahe dem berechneten Wert aus der Rayleigh-Streuung in Höhe von 0,1 %. Dagegen sollten bereits die theoretischen Verluste aufgrund der Rayleigh-Streuung bei einem Laser mit der Wellenlänge 917 nm fast doppelt so hoch sein wie die Verluste bei der Wellenlänge 1052 nm, was ebenfalls eine Erklärung für die schlechteren Ergebnisse darstellt. Daher scheint es möglich, durch eine Kürzung der Kristalllänge die Rayleigh-Streuung zu verringern und eine Effizienzsteigerung von ca. 50 % zu erreichen.

Eine abschließende Übersicht der besten Ergebnisse jeder untersuchten Wellenlänge zeigt Abbildung 6.13. Dabei markieren die farbigen Peaks entsprechend ihrer vorherigen Farbwahl in den Abbildungen der Laseremissionsspektren die Wellenlängen der erfolgreichen Laserexperimente. Die Höhe dieser Emissionsspektren entspricht dem maximalen differentiellen Wirkungsgrad des Lasers der jeweiligen Wellenlänge. Die gestrichelte Kurve stellt die Stokes-Effizienz und damit den theoretisch maximal erreichbaren differentiellen Wirkungsgrad bei einer Pumpwellenlänge von 821,5 nm dar. Zusätzlich sind für einen Vergleich die Emissionswirkungsquerschnitte grau abgebildet.

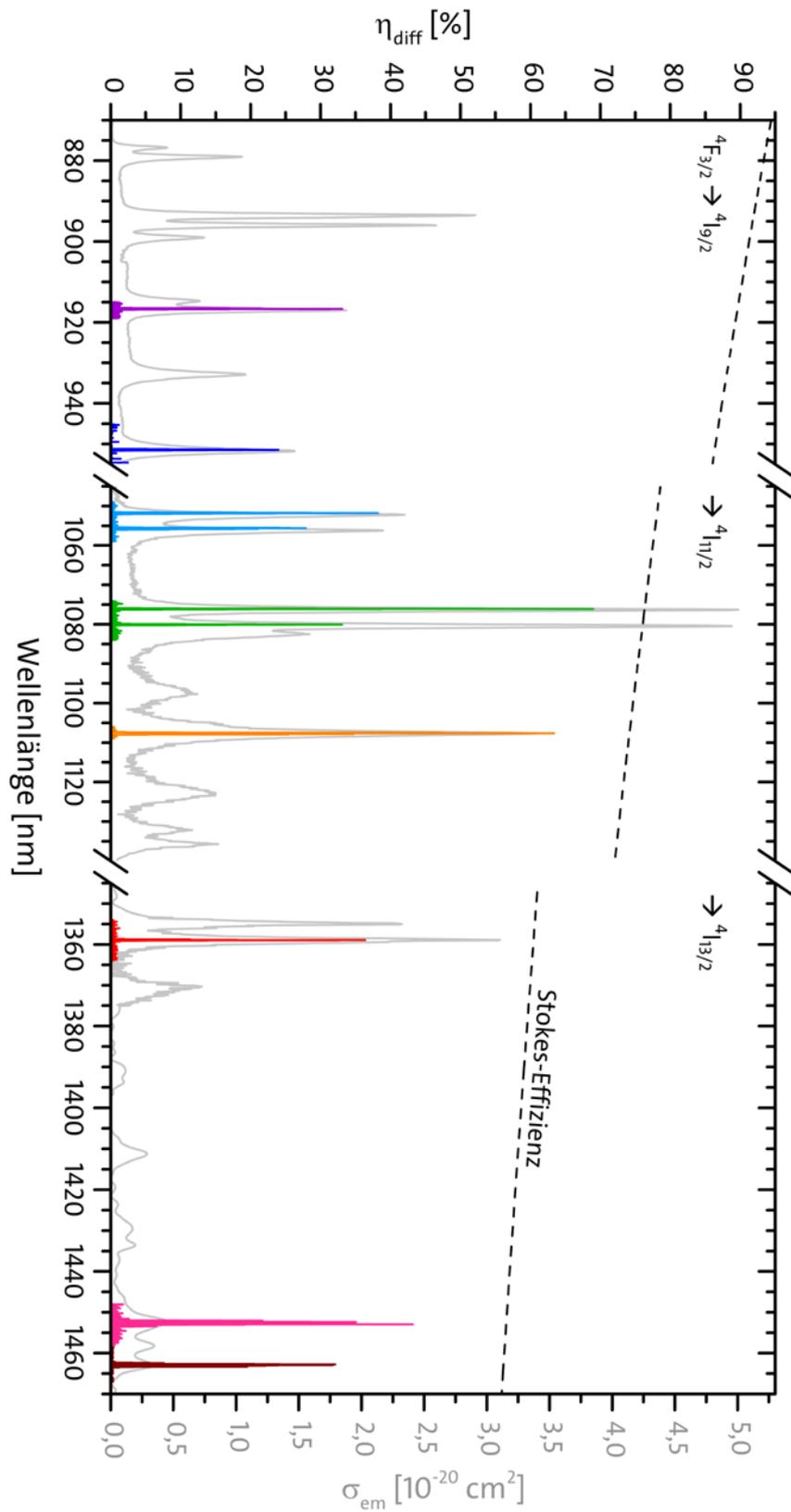


Abbildung 6.13: Übersicht der differentiellen Wirkungsgrade aller Lasereperimente in $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$.

Die farbigen Peaks sind die gemessenen Emissionsspektren der jeweiligen Lasereperimente. Die jeweilige Höhe der farbigen Peaks entspricht dem maximalen differentiellen Wirkungsgrad (linke Ordinate) der Laser bei den entsprechenden Wellenlängen. Die Emissionswirkungsquerschnitte (grau) sind der rechten Ordinate zugeordnet. Zusätzlich ist die Stokes-Effizienz bei einer Pumpwellenlänge von 821,5 nm als gestrichelte Kurve eingezeichnet.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Nd^{3+} -, Ho^{3+} - und Tm^{3+} -dotierte Sesquioxide teilweise neu gezüchtet und spektroskopisch auf ihren Einsatz als aktive Medien für Festkörperlaser im nahen und mittleren Infrarotbereich hin untersucht. Dabei wurden die Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte sowie die Lebensdauern der beteiligten Niveaus oder die Absorption aus angeregten Zuständen für alle verfügbaren Kristalle bestimmt. Erste Laserexperimente wurden im mittleren Infrarotbereich bei Wellenlängen von ~ 3000 nm mit Ho^{3+} - und Tm^{3+} -dotierten Sesquioxiden durchgeführt; im nahen Infrarotbereich wurden mit $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ verschiedene Laser im Wellenlängenbereich zwischen 917 nm und 1463 nm realisiert.

Kristallzüchtung

Mit der Cooling Down Methode konnte ein Tm_2O_3 -Kristall hervorragender optischer Qualität gezüchtet werden. Dafür wurde die Isolierung des Tiegels sowie die Züchtungsatmosphäre dahingehend optimiert, dass wiederholt Kristalle hoher Güte hergestellt werden konnten.

Zudem wurde mittels der Wärmeaustausch Methode (HEM) unter Nutzung einer neuentwickelten Steuerung mit neuen Ventilen und Reglern ein $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Kristall von exzellenter optischer Qualität gezüchtet. Mit der neuen Technik und einer optimierten Wärmeisolierung konnten die Umgebungsparameter, wie z. B. die Züchtungsatmosphäre und Temperatur, gezielt eingestellt und somit ein gleichmäßiges Aufschmelzen und Kristallisieren gewährleistet werden.

Ergänzend standen aus früheren Züchtungen die Ho^{3+} -dotierten Sesquioxide Lu_2O_3 , Sc_2O_3 und Y_2O_3 sowie die Tm^{3+} -dotierten Sesquioxide Lu_2O_3 und Sc_2O_3 zur Verfügung.

Spektroskopie

Mit den Spektroskopieuntersuchungen von Ho^{3+} -dotiertem Lu_2O_3 , Sc_2O_3 und Y_2O_3 konnten nach bestem Wissen des Autors erstmals die Emissionswirkungsquerschnitte des Übergangs ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ in kubischen Sesquioxiden bestimmt werden. Dafür wurde das bisher unbekannte Verzweigungsverhältnis β in das Zielniveau mithilfe der bekannten Emissionswirkungsquerschnitte des Grundzustandübergangs zu 0,05 berechnet. Die maximalen Werte der Emissionswirkungsquerschnitte liegen zwischen $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ und $2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ in einem Wellenlängenbereich zwischen 2840 nm und 2845 nm. Insgesamt erstreckt sich der Wellenlängenbereich möglicher Emissionen in $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ von 2800 nm bis 3050 nm, in $\text{Ho}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ von 2700 nm bis 3150 nm und in $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ von 2790 nm bis 3080 nm. Die Fluoreszenzlebensdauer des oberen Laserniveaus ${}^5\text{I}_6$ konnte zu $\sim 600 \mu\text{s}$ in allen Wirtsmaterialien bestimmt werden. Die Fluoreszenzlebensdauer des Laserziel-niveaus ${}^5\text{I}_7$ hingegen wurde zu $\sim 10 \text{ ms}$ berechnet.

Für Tm^{3+} -dotiertes Lu_2O_3 und Sc_2O_3 konnte eine erste Abschätzung der Emissionswirkungsquerschnitte des Übergangs ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ vorgenommen werden. Demnach befindet sich der größte Emissionswirkungsquerschnitt in einem Bereich zwischen $\sim 3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ und $\sim 11 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ in $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ bei der Wellenlänge 2349 nm und in $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ bei 2373 nm. Der Übergang vom Niveau ${}^3\text{H}_4$ in das höchste Stark-Niveau des unteren Laserniveaus ${}^3\text{H}_5$ erfolgt in $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ bei einer Wellenlänge von $\sim 2860 \text{ nm}$. Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer des Niveaus ${}^3\text{H}_4$ ergab einen Wert von 288 μs in $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ und 40 μs in $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$. Die deutlich kürzere Lebensdauer von $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ ist wahrscheinlich der starken Kreuzrelaxation ${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$ zuzuordnen, die schon bei der vorliegenden Tm^{3+} -Dotierkonzentration von 1 at.% sehr ausgeprägt war. Die Fluoreszenzlebensdauer des Niveaus ${}^3\text{H}_5$ konnte zu $\sim 2 \text{ ms}$ bestimmt werden. Die Ursache der unerwartet langen Lebensdauer geht vermutlich auf eine geringe nichtstrahlende Rate zurück.

In $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ konnten nach bestem Wissen des Autors erstmals die Emissionswirkungsquerschnitte aller Übergänge vom Niveau ${}^4\text{F}_{3/2}$ in die darunter liegenden Niveaus ${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ und ${}^4\text{I}_{9/2}$ bestimmt werden. Dabei erstreckte sich der Wellenlängenbereich der Emissionswirkungsquerschnitte des Übergangs ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$

von 1750 nm bis 2120 nm, mit einem höchsten Peak von $1,5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ der Emissionswirkungsquerschnitte bei der Wellenlänge 1755 nm.

Lasereperimente

Bei Lasereperimenten mit Ho^{3+} -dotierten Sesquioxiden erschwerten die Lebensdauern der beiden beteiligten Niveaus maßgeblich die Bildung einer Besetzungsinversion und damit die Realisierung eines Lasers bei einer Wellenlänge um 3000 nm. Zusammen mit den niedrigen Absorptionswirkungsquerschnitten auf den verfügbaren, jeweiligen Pumpwellenlängen und damit einer absorbierten Pumpleistung von maximal 50 mW war es nicht möglich, einen Laser auf dem Übergang $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ zu realisieren.

Die lange Lebensdauer des unteren Laserniveaus könnte ebenfalls die nicht erfolgreichen Lasereperimente im mittleren Infrarotbereich mit Tm^{3+} -dotierten Sesquioxiden begründen.

In $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ konnten im Rahmen dieser Arbeit Laser auf insgesamt zehn unterschiedlichen Wellenlängen realisiert werden. Dabei war bei den Grundzustandslasern die Wellenlänge 917 nm nach bestem Wissen des Autors die kürzeste jemals erreichte Wellenlänge mit einem $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Kristall. Zusätzlich konnte ein Laser der Wellenlänge 951 nm ebenso in das Niveau $^4\text{I}_{9/2}$ realisiert werden. Beim Übergang in die Stark-Niveaus mit den größten Emissionswirkungsquerschnitten wurde bei den Wellenlängen 1076 nm und 1080 nm ein differentieller Wirkungsgrad von 70 % erreicht. Des Weiteren konnten beim Übergang in das Niveau $^4\text{I}_{11/2}$ erstmals Laser bei den Wellenlängen 1052 nm und 1108 nm realisiert werden, die zudem eine Effizienz von bis zu 64 % aufwiesen. Damit waren die Laser beim Übergang in dieses Niveau fast ausschließlich durch die geringen Kristallverluste limitiert und lagen nahe der Stokes-Effizienz. In das Niveau $^4\text{I}_{13/2}$ konnten weitere drei Laser bei den Wellenlängen 1359 nm, 1453 nm und 1463 nm realisiert werden, wobei die Wellenlänge 1463 nm nach bestem Wissen des Autors der höchsten jemals in $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ erzielten Wellenlänge entspricht.

Ausblick

Bei der Züchtung der Kristalle sollten künftig auch weitere Herstellungsverfahren bedacht werden. Vor allem ist hierbei die Erzeugung von Sesquioxidkeramiken zu nennen, da sie bei deutlich niedrigeren Temperaturen herzustellen sind und in den letzten Jahren eine deutlich zunehmende Qualität aufwiesen, sodass sie gegenwärtig bereits ähnliche Materialeigenschaften wie Sesquioxidkristalle zeigen [San13]. Laser- Ausgangsleistungen von bis zu 4 W mit einem differentiellen Wirkungsgrad von 20 % [Toc15] sowie ein differentieller Wirkungsgrad von 38 % bei einer Laserausgangsleistung von 1,3 W [Xu16b] konnten bei der Wellenlänge 1076 nm mit Nd³⁺-dotierten Sesquioxidkeramiken erzielt werden. Bei der Wellenlänge 1360 nm konnte ebenfalls bereits Lasertätigkeit mit einer Ausgangsleistung von 200 mW und einem differentiellen Wirkungsgrad von 8 % erreicht werden [Xu16b]. Ebenso zeigt die hohe Ausgangsleistung von 24,6 W mit einem differentiellen Wirkungsgrad von 41 % bei einer Ho³⁺:Y₂O₃-Keramik [Zha18] das große Potential, das neben den hier untersuchten seltenerd-dotierten Sesquioxidkristallen auch seltenerd-dotierte Sesquioxidkeramiken besitzen.

Bei künftigen Laserversuchen im mittleren Infrarotbereich sollte sowohl bei Ho³⁺- als auch bei Tm³⁺-dotierten Sesquioxiden mit einem zusätzlichen Laser bei ~2 µm bzw. ~1,4 µm die Besetzung des unteren Laserniveaus verringert werden können. Diese Kaskadenlaser können für eine schnellere Entvölkerung sorgen und zu einer niedrigeren Schwellpumpleistung bei dem gewünschten Laser führen, was beispielsweise in einer Ho³⁺-Fluoridfaser bereits realisiert wurde [Li15]. Ein weiterer Ansatz wäre eine Kodotierung, beispielsweise mit Praseodym, die es ermöglicht, das untere Laserniveau des Holmiums mit einem Energietransfer an das Praseodym zu entvölkern, das im Anschluss eine hohe Rate an nicht strahlenden Übergängen zur Abregung nutzt. Diese Kodotierung konnte kürzlich in Lithium-Lutetium-Fluorid (LiLuF₄) mit einem differentiellen Wirkungsgrad von 16 % erfolgreich eingesetzt werden [Nie18].

Zudem kann bei Ho³⁺-dotierten Sesquioxiden eine Pumpquelle mit einer Emissionswellenlänge von 1145 nm zu einer verbesserten Anregung des Laserstartniveaus ⁵I₆ führen, da bei dieser Wellenlänge die Absorptionswirkungsquerschnitte annähernd 50 mal so groß sind wie bei einer Wellenlänge von ~900 nm.

In Tm³⁺-dotierten Sesquioxiden scheint der Übergang $^3H_5 \rightarrow ^3F_4$, bedingt durch die ähnlichen Lebensdauern der beteiligten Niveaus von jeweils ungefähr 3 ms, eine Möglichkeit zu bieten, Lasertätigkeit im Wellenlängenbereich zwischen 3810 nm und 4960 nm erzielen zu können.

In Nd³⁺:Lu₂O₃ kann künftig die Leistungsfähigkeit bei Grundzustandslasern noch gesteigert werden, indem die Reabsorption mit kürzeren Kristallen vermindert wird. Allerdings muss hierbei für eine ausreichend hohe Absorption auch die entsprechende Absorptionslänge beachtet werden. Ebenso können mit optimierten Beschichtungen der Spiegel noch weitere Laserübergänge realisiert werden, die bisher durch Oszillationen auf Wellenlängen mit höheren Emissionswirkungsquerschnitten verhindert wurden. Außerdem ermöglichen es die hohen Absorptionswirkungsquerschnitte im Wellenlängenbereich von ~900 nm, direkt das Laserstartniveau $^4F_{3/2}$ anzuregen. Somit kann eine weitere Leistungsverbesserung erzielt werden, da sich mit der längeren Pumpwellenlänge eine höhere Stokes-Effizienz ergibt und die eingestrahelte Leistung direkt für strahlende Übergänge genutzt werden kann.

Zudem konnten bereits Laser in das Niveau $^4I_{15/2}$ bei einer Wellenlänge von 1834 nm in Nd³⁺:YAG mit einem differentiellen Wirkungsgrad von 11 % erreicht werden [Xu16a]. In Nd³⁺-dotierten Sesquioxiden lassen die Emissionswirkungsquerschnitte ebenfalls Laser in das Niveau $^4I_{15/2}$ bei Wellenlängen von ~2 µm möglich erscheinen und könnten daher Gegenstand künftiger Untersuchungen sein.

A Sellmeierkoeffizienten von Lu_2O_3 , Sc_2O_3 und Y_2O_3

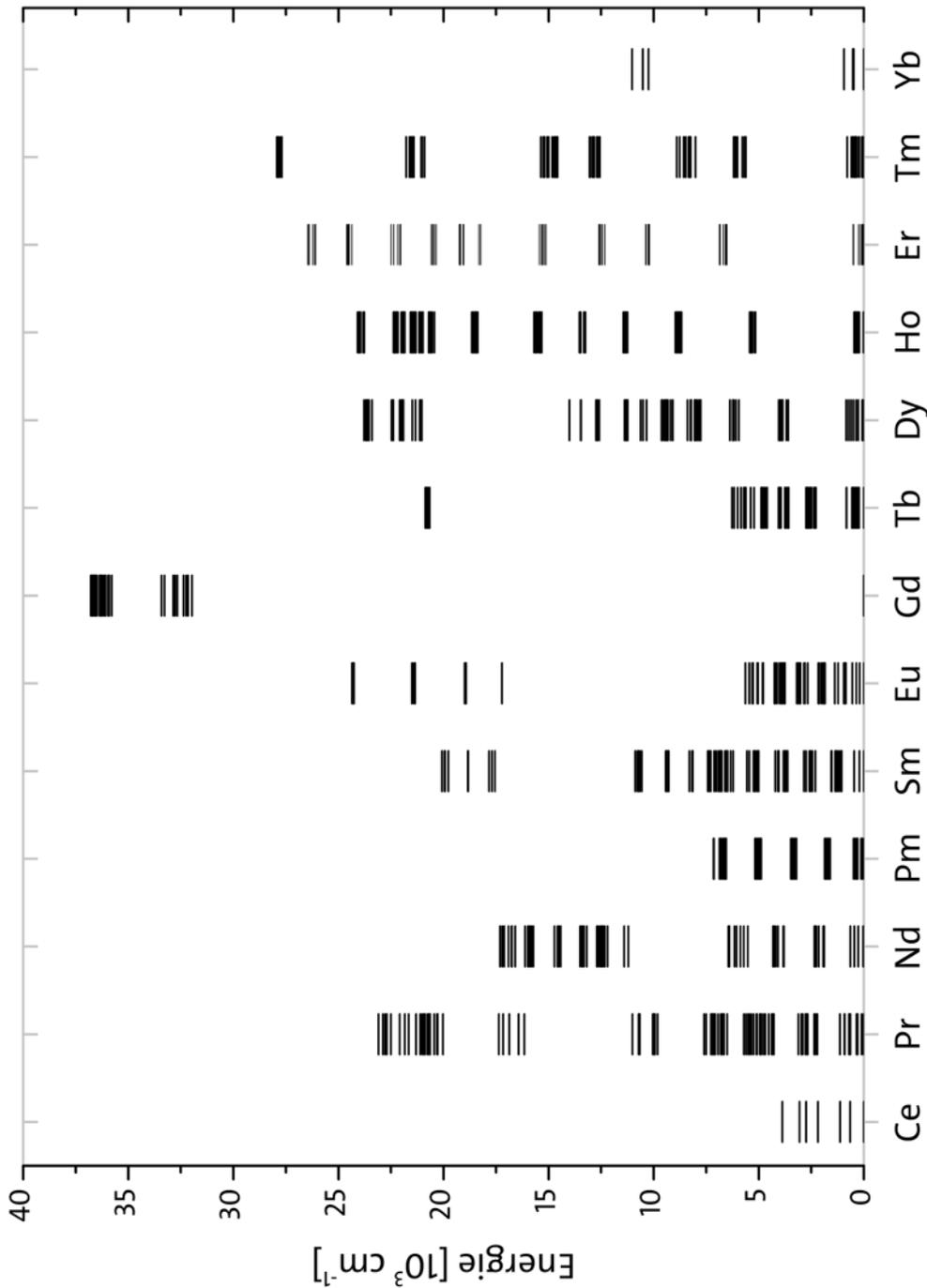
Material	A	B	C	D	E	λ_1	λ_2
Lu_2O_3	1,83439	1,78370	4,6942E-8	1,8381E-9	8,07129	0,15242	30,76181
Sc_2O_3	1,70242	2,12751	4,2466E-8	4,4756E-9	8,12837	0,15252	24,17302
Y_2O_3	1,90529	1,63174	3,8972E-8	5,2520E-9	7,88959	0,16029	29,40642

Tabelle A.1: Sellmeierkoeffizienten der Sesquioxide Lu_2O_3 , Sc_2O_3 und Y_2O_3 [Zel13].

B Quellen für die in Tabelle 3.1 aufgeführten Werte

	Lu ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	LiYF ₄
Symmetrie	[Pau30]	[Pau30]	[Pau30]	[Dob04]	[Web03]
Raumgruppe	[Pau30]	[Pau30]	[Pau30]	[Dob04]	[Web03]
Platzsymmetrie	[Pau30]	[Pau30]	[Pau30]	[Kam13]	[Eic94]
Kationendichte [10 ²⁰ cm ⁻³]	[Guz14]	[Gel67]	[Fau80]	[Dob04]	[Bas95]
Koordinationszahl	[Kam13]	[Kam13]	[Kam13]	[Kam13]	[Web03]
Kationenradius [Å]	[Kam13]	[Kam13]	[Kam13]	[Kam13]	[Gar93]
Gitterkonstante [Å]	[Guz14]	[Gel67]	[Fau80]	[Dob04]	[Bas95]
Dichte [g cm ⁻³]	[Gme74]	[Gme74]	[Gme74]	[Sat06]	[Bas95]
Mohs Härte	[Gme74]	[Gme74]	[Gme74]	[Kam13]	[Kam93]
Schmelzpunkt [° C]	[For99a]	[For99a]	[For99a]	[Cas80]	[Web03]
Wärmeleitfähigkeit [W m ⁻¹ K ⁻¹]	[Pet11]	[Pet11]	[Pet11]	[Pet11]	[Agg05]
thermoopt. Koeffizient $\frac{dn}{dT}$ [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	[Loi15]	[Pet09]	[Pet09]	[Wyn99]	[Agg05]
therm. Ausdehnungskoeffizient [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	[Loi15]	[Gme74]	[Gme74]	[Wyn99]	[Agg05]
Max. Phononenenergie [cm ⁻¹]	[Mix99]	[Mix99]	[Mix99]	[Hur68]	[Mil70]

C Energieniveauschema der optisch aktiven Seltenerd-Ionen in Y_2O_3



Energieniveauschema aller optisch aktiven Seltenerd-Ionen nach Dieke [Die63], hier allerdings dotiert im Wirtskristall Y_2O_3 . Dabei stammen die Daten für Cer, Samarium, Gadolinium und Dysprosium aus [Cha82], für Praseodym und Erbium aus [Pet98], für Neodym und Thulium aus [For99a], für Promethium, Europium und Terbium aus [Lea82], für Holmium und Thulium aus [Koo12] und Ytterbium aus [Mix99].

Abbildung C.1: Dieke-Diagramm aller optisch aktiven Seltenerd-Ionen in Y_2O_3 .

Literaturverzeichnis

- [Agg05] R. L. Aggarwal, D. J. Ripin, J. R. Ochoa und T. Y. Fan. *Measurement of thermo-optic properties of $Y_3Al_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$, $LiYF_4$, $LiLuF_4$, BaY_2F_8 , $KGd(WO_4)_2$, and $KY(WO_4)_2$ laser crystals in the 80-300K temperature range.* J. Appl. Phys. **98** (10), 103514 (2005).
- [All89] J. Allain, M. Monerie und H. Poignant. *Tunable CW lasing around 0.82, 1.48, 1.88 and 2.35 μm in thulium-doped fluorozirconate fibre.* Electronics Letters **25** (24), 1660 (1989).
- [All90] J. Allain, M. Monerie und H. Poignant. *Room temperature CW tunable green upconversion holmium fibre laser.* Electronics Letters **26** (4), 261 (1990).
- [Ame07] A. Amediek. *Messung von CO_2 -Säulengehalten in der Atmosphäre mit Lidar-Methoden.* Dissertation, Ludwig-Maximilian-Universität München (2007).
- [Aok04] A. Aoki, K. M. Sasaki, H. Watanabe und I. Ishikawa. *Lasers in nonsurgical periodontal therapy.* Periodontology 2000 **36**, 59 (2004).
- [Ban10] T. Bank. *Charakterisierung von Erbium-dotierten Mischgranaten als Lasermaterial für Methan-DIAL bei 1,645 μm .* Diplomarbeit, Universität Hamburg (2010).
- [Bár58] C. Bárta, F. Petru und B. Hajek. *Über die Darstellung des Einkristalls von Scandiumoxyd.* Naturwissenschaften **45** (2), 36 (1958).
- [Bas95] M. Bass und Optical Society of America. *Handbook of Optics.* Nummer Bd. 1-2 in Handbook of Optics (McGraw-Hill, 1995).

Literaturverzeichnis

- [Bay18] I. Baylam, F. Canbaz und A. Sennaroglu. *Dual-Wavelength Temporal Dynamics of a Gain-Switched 2- μ m Tm³⁺:Lu₂O₃ Ceramic Laser*. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **24** (5), 1 (2018).
- [Ber68] M. F. Berard, C. D. Wirkus und D. R. Wilder. *Diffusion of Oxygen in Selected Monocrystalline Rare Earth Oxides*. J. Am. Ceram. Soc. **51** (11), 643 (1968).
- [Boy03] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics* (New York: Academic, 2003), 2te Auflage.
- [Bri23] P. W. Bridgman. *The compressibility of thirty metals as a function of pressure and temperature*. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **58**, 165 (1923).
- [Bri88] M. Brierley, P. France und C. Millar. *Lasing at 2.08 μ m and 1.38 μ m in a holmium doped fluoro-zirconate fibre laser*. Electronics Letters **24** (9), 539 (1988).
- [Bru16] P. von Brunn, A. M. Heuer, L. Fornasiero, G. Huber und C. Kränkel. *Efficient laser operation of Nd³⁺:Lu₂O₃ at various wavelengths between 917 nm and 1463 nm*. Laser Phys. **26** (8), 084003 (2016).
- [Bud00] P. A. Budni, L. A. Pomeranz, M. L. Lemons, C. A. Miller, J. R. Mosto und E. P. Chicklis. *Efficient mid-infrared laser using 1.9- μ m-pumped Ho:YAG and ZnGeP₂ optical parametric oscillators*. Journal of the Optical Society of America B **17** (5), 723 (2000).
- [Bur62] G. Burns. *Crystal Fields at Rare-Earth Ions*. J. Chem. Phys. **42**, 377 (1962).
- [Can17] F. Canbaz, I. Yorulmaz und A. Sennaroglu. *Kerr-lens mode-locked 2.3- μ m Tm³⁺:YLF laser as a source of femtosecond pulses in the mid-infrared*. Optics Letters **42** (19), 3964 (2017).
- [Cas80] J. L. Caslavsky und D. J. Viechnicki. *Melting behaviour and metastability of yttrium aluminium garnet (YAG) and YAlO₃ determined by optical differential thermal analysis*. J. Mater. Sci. **15** (7), 1709 (1980).

- [Cha82] N. C. Chang, J. B. Gruber, R. P. Leavitt und C. A. Morrison. *Optical spectra, energy levels, and crystal-field analysis of tripositive rare earth ions in Y₂O₃. I. Kramers ions in C₂ sites*. The Journal of Chemical Physics **76** (8), 3877 (1982).
- [Cle79] P. T. Cleve. *Sur deux nouveaux éléments dans L'erbine*. Comptes rendus de l'Académie des sciences **89**, 478 (1879).
- [Con03] G. Concas, G. Spano, M. Bettinelli und A. Speghini. *Investigation of Eu³⁺ Site Occupancy in Cubic Y₂O₃ and Lu₂O₃ Nanocrystals*. Zeitschrift für Naturforschung **58b**, 551 (2003).
- [Con05] G. Concas, G. Spano, E. Zych und J. Trojan-Piegza. *Nano- and microcrystalline Lu₂O₃:Eu phosphors: variations in occupancy of C₂ and S₆ sites by Eu³⁺ ions*. Journal of Physics: Condensed Matter **17**, 2597 (2005).
- [Cze02] C. Czeranowsky. *Resonatorinterne Frequenzverdopplung von diodengepumpten Neodym-Lasern mit hohen Ausgangsleistungen im blauen Spektralbereich*. Dissertation, Universität Hamburg (2002).
- [Dex53] D. L. Dexter. *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*. J. Chem. Phys. **21** (5), 836 (1953).
- [Did08] J. Didierjean, E. Herault, F. Balembois und P. Georges. *Thermal conductivity measurements of laser crystals by infrared thermography. Application to Nd:doped crystals*. Optics Express **16**, 8995 (2008).
- [Die63] G. H. Dieke und H. M. Crosswhite. *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. Appl. Opt. **2** (7), 675 (1963).
- [Dob04] L. Dobrzycki, E. Bulska, D. A. Pawlak, Z. Frukacz und K. Wozniak. *Structure of YAG Crystals Doped/Substituted with Erbium and Ytterbium*. Inorg. Chem. **43** (24), 7656 (2004).
- [Edm96] K. Edmondson, S. Agoston und R. Ranganathan. *Impurity level lifetime measurements using a lock-in amplifier*. Am. J. Phys **64** (6), 787 (1996).

Literaturverzeichnis

- [Eic94] H. J. Eichler, B. Liu, P. Meindl und A. A. Kaminskii. *Generation of short pulses by a $Pr^{3+}:LiYF_4$ crystal with an efficient laser transition at 639.5 nm.* Opt. Mater. **3**, 163 (1994).
- [Ein16] A. Einstein. *Strahlungs-Emission und -Absorption nach der Quantentheorie.* Verh. Deutsch. Physik. Ges. **18** (1916).
- [Ein17] A. Einstein. *Zur Quantentheorie der Strahlung.* Phys. Z. **18** (1917).
- [Est79] L. Esterowitz, R. C. Eckardt und R. E. Allen. *Long-wavelength stimulated emission via cascade laser action in $Ho:YLF$.* Applied Physics Letters **35** (3), 236 (1979).
- [Fan87] T. Fan und R. Byer. *Modeling and CW operation of a quasi-three-level 946 nm $Nd:YAG$ laser.* IEEE J. Quantum Elect. **23** (5), 605 (1987).
- [Fan16] M. Fan, T. Li, S. Zhao, G. Li, H. Ma, X. Gao, C. Kränkel und G. Huber. *Watt-level passively Q-switched $Er:Lu_2O_3$ laser at 2.84 μm using MoS_2 .* Opt. Lett. **41** (3), 540 (2016).
- [Fau80] M. Faucher und J. Pannetier. *Refinement of the Y_2O_3 structure at 77 K.* Acta Crystallogr. B **36** (12), 3209 (1980).
- [För48] T. Förster. *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz.* Ann. Phys. **437** (1-2), 55 (1948).
- [For99a] L. Fornasiero. *Nd^{3+} - und Tm^{3+} -dotierte Sesquioxide.* Dissertation, Universität Hamburg (1999).
- [For99b] L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Petermann und G. Huber. *Czochralski growth and laser parameters of RE^{3+} -doped Y_2O_3 and Sc_2O_3 .* Ceram. Int. **26** (6), 589 (1999).
- [For99c] L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Petermann und G. Huber. *New Oxide Crystals for Solid State Lasers.* Cryst. Res. Technol. **34** (2), 255 (1999).

- [Füc23] C. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker. *Über Intensität, Verbreiterung und Druckverschiebung vor Spektrallinien, insbesondere der Absorptionslinie 2537 des Quecksilbers*. Ann. Phys. **376**, 204 (1923).
- [Gar93] E. Garcia und R. R. Ryan. *Structure of the laser host material LiYF₄*. Acta Cryst. C **49** (12), 2053 (1993).
- [Gas70] D. B. Gasson und B. Cockayne. *Oxide crystal growth using gas lasers*. J. Mater. Sci. **5** (2), 100 (1970).
- [Gel67] S. Geller, P. Romo und J. P. Remeika. *Refinement of the structure of scandium sesquioxide*. Z. Kristallogr. **124**, 136 (1967).
- [Geu64] J. E. Geusic, H. M. Marcos und L. G. V. Uitert. *Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminium, yttrium gallium, and gadolinium garnets*. Applied Physic Letters **4**, 182 (1964).
- [Gie94] A. Giesen, H. Hügel, A. Voss, K. Wittig, U. Brauch und H. Opower. *Scalable concept for diode-pumped high-power solid-state lasers*. Applied Physics B **58** (5), 365 (1994).
- [Gme74] L. Gmelin. *Seltene Erden: Sc, Y, La-Lu: Hydride, Oxide*. Nummer C1 in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (Verlag Chemie, 1974).
- [Gom96] L. Gomes, L. C. Courrol, L. V. G. Tarelho und I. M. Ranieri. *Cross-relaxation process between +3 rare-earth ions in LiYF₄ crystals*. Physical Review B **54**, 3825 (1996).
- [Guz14] M. Guzik, J. Pejchal, A. Yoshikawa, A. Ito, T. Goto, M. Siczek, T. Lis und G. Boulon. *Structural Investigations of Lu₂O₃ as Single Crystal and Polycrystalline Transparent Ceramic*. Cryst. Growth Des. **14** (7), 3327 (2014).
- [Hal73] G. M. Hale und M. R. Querry. *Optical Constants of Water in the 200-nm to 200- μ m Wavelength Region*. Applied Optics **12** (3), 555 (1973).

Literaturverzeichnis

- [Hao11] L. Hao, K. Wu, H. Cong, H. Yu, H. Zhang, Z. Wang und J. Wang. *Spectroscopy and laser performance of Nd:Lu₂O₃ crystal*. Optics Express **19** (18), 17774 (2011).
- [Hei73] W. Heitmann. *Reactively Evaporated Films of Scandia and Yttria*. Appl. Opt. **12** (2), 394 (1973).
- [Hen06] B. Henderson und G.F. Imbusch. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials (Clarendon Press, 2006).
- [Her28] C. Hermann. *XVI. Zur systematischen Strukturtheorie*. Z. Kristallogr. Cryst. Mater. **68** (1-6) (1928).
- [Heu06] E. Heumann, S. Bär, K. Rademaker, G. Huber, S. Butterworth, A. Dening und W. Seelert. *Semiconductor-laser-pumped high-power upconversion laser*. Appl. Phys. Lett. **88** (6), 061108 (2006).
- [Heu16] A. M. Heuer, C. J. Saraceno, K. Beil, G. Huber und C. Kränkel. *Efficient OPSSL-pumped mode-locked Yb:Lu₂O₃ laser with 67% optical-to-optical efficiency*. Sci. Rep. **6**, 19090 EP (2016). Article.
- [Heu18] A. Heuer. *Rare-Earth-Doped Sesquioxides for Lasers in the Mid-Infrared Spectral Range*. Dissertation, Universität Hamburg (2018).
- [Hin88] H. Hintzen und H. van Noort. *Investigation of luminescent Eu-doped sesquioxides Ln₂O₃ (Ln = In, Sc, Y, La, Gd, Lu) and some mixed oxides by ¹⁵¹Eu Mössbauer spectroscopy*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **49** (8), 873 (1988).
- [Hos64] R. H. Hoskins und B. H. Soffer. *Stimulated Emission from Y₂O₃:Nd³⁺*. Appl. Phys. Lett. **4** (1), 22 (1964).
- [Hub88] G. Huber, S. A. Payne, L. L. Chase und W. F. Krupke. *Optical spectroscopy of Cr³⁺ in ScF₃ and Sc₂O₃*. Journal of Luminescence **39** (5), 259 (1988).

- [Hur68] J. P. Hurrell, S. P. S. Porto, I. F. Chang, S. S. Mitra und R. P. Bauman. *Optical Phonons of Yttrium Aluminum Garnet*. Phys. Rev. **173**, 851 (1968).
- [Joh74] L. Johnson und H. Guggenheim. *Electronic- and phonon-terminated laser emission from Ho^{3+} in BaY_2F_8* . IEEE Journal of Quantum Electronics **10** (4), 442 (1974).
- [Jud62] B. R. Judd. *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
- [Kam93] A. A. Kaminskii, H. J. Eichler, B. Liu und P. Meindl. *$\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ laser at 639.5 nm with 30 J flashlamp pumping and 87 mJ output energy*. Phys. Status Solidi A **138** (1), K45 (1993).
- [Kam07] A. A. Kaminskii. *Laser crystals and ceramics: recent advances*. Laser Photon. Rev. **1**, 93 (2007).
- [Kam13] A. A. Kaminskii. *Laser Crystals: Their Physics and Properties*. Springer Series in Optical Sciences (Springer Berlin Heidelberg, 2013).
- [Kel97] U. Keller und R. Hibst. *Effects of Er:YAG Laser in Caries Treatment: A Clinical Pilot Study*. Lasers in Surgery and Medicine **20**, 32 (1997).
- [Kha01] C. P. Khattak und F. Schmid. *Growth of the world's largest sapphire crystals*. J. Cryst. Growth **225** (2), 572 (2001). Proceedings of the 12th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy.
- [Kie11] C. Kiemle, M. Quatrevalet, G. Ehret, A. Amediek, A. Fix und M. Wirth. *Sensitivity studies for a space-based methane lidar mission*. Atmos. Meas. Tech. **4** (10), 2195 (2011).
- [Kit89] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik* (R. Oldenburg Verlag, München, Wien, 1989), 8. Auflage.
- [Koo11a] P. Koopmann, S. Lamrini, K. Scholle, P. Fuhrberg, K. Petermann und G. Huber. *Efficient diode-pumped laser operation of $\text{Tm}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ around 2 μm* . Opt. Lett. **36** (6), 948 (2011).

Literaturverzeichnis

- [Koo11b] P. Koopmann, S. Lamrini, K. Scholle, M. Schäfer, P. Fuhrberg und G. Huber. *Multi-watt laser operation and laser parameters of Ho-doped Lu₂O₃ at 2.12 μ m*. Opt. Mater. Express **1** (8), 1447 (2011).
- [Koo12] P. Koopmann. *Thulium- and Holmium-Doped Sesquioxides for 2 μ m Lasers*. Dissertation, Universität Hamburg (2012).
- [Kra30] H. A. Kramers. *General theory of paramagnetic rotation in crystals*. In: *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, Band 33, 959 (1930).
- [Krä15] C. Kränkel. *Rare-Earth-Doped Sesquioxides for Diode-Pumped High-Power Lasers in the 1-, 2-, and 3- μ m Spectral Range*. IEEE J. Sel. Top. Quant. **21** (1), 250 (2015).
- [Kre07] A. Kremenovic, J. Blanus, B. Antic, P. Colomban, V. Kahlenberg, C. Jovalekic und J. Dukic. *A Y₂O₃:Yb nanoscale magnet obtained by HEBM: C_{3i}/C₂ site occupancies, size/strain analysis and crystal field levels of Yb³⁺ ions*. Nanotechnology **18**, 145616 (2007).
- [Kri94] S. Krishnamurthy und S. K. Powers. *Lasers in Neurosurgery*. Lasers in Surgery and Medicine **15**, 126 (1994).
- [Kuc99] H. Kuchling. *Taschenbuch der Physik* (Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 1999).
- [Kud10] I. Kudryashov und A. Katsnelson. *1645-nm Q-switched Er:YAG laser with in-band diode pumping*. In: *Laser Technology for Defense and Security VI*, Herausgeber M. Dubinskii und S. G. Post, Band 7686 von *Proceedings SPIE* (2010).
- [Küh07] H. Kühn, S. T. Fredrich-Thornton, C. Kränkel, R. Peters und K. Petermann. *Model for the calculation of radiation trapping and description of the pinhole method*. Opt. Lett. **32** (13), 1908 (2007).
- [Lad21] R. Ladenburg. *Die quantentheoretische Deutung der Zahl der Dispersionselektronen*. Z. Phys. **4**, 451 (1921).

- [Lap25] O. Laporte und W. F. Meggers. *Some Rules of Spectral Structure*. J. Opt. Soc. Am. **11** (5), 459 (1925).
- [Lea82] R. P. Leavitt, J. B. Gruber, N. C. Chang und C. A. Morrison. *Optical spectra, energy levels, and crystal-field analysis of tripositive rare-earth ions in Y_2O_3 . II. Non-Kramers ions in C_2 sites*. The Journal of Chemical Physics **76** (10), 4775 (1982).
- [Lev13] I. H. Levin. *Synthesis of Precious Stones..* Ind. Eng. Chem. Res. **5** (6), 495 (1913).
- [Li12a] J. H. Li, X. H. Liu, J. B. Wu, X. Zhang und Y.L. Li. *High-power diode-pumped Nd:Lu₂O₃ crystal continuous-wave thin-disk laser at 1359 nm*. Laser Physics Letters **9** (3), 195 (2012).
- [Li12b] T. Li, K. Beil, C. Kränkel und G. Huber. *Efficient high-power continuous wave Er:Lu₂O₃ laser at 2.85 μ m*. Opt. Lett. **37** (13), 2568 (2012).
- [Li15] J. Li, H. Luo, L. Wang, Y. Liu, Z. Yan, K. Zhou, L. Zhang und S. K. Turistsyn. *Mid-infrared passively switched pulsed dual wavelength Ho³⁺-doped fluoride fiber laser at 3 μ m and 2 μ m*. Scientific Reports **5** (10770) (2015).
- [Lis06] R. Lisiecki, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik und W. Ryba-Romanowski. *Comparative optical study of thulium-doped YVO₄, GdVO₄, and LuVO₄ single crystals*. Physical Review B **74** (3), 035103 (2006).
- [Loi15] P. A. Loiko, K. V. Yumashev, R. Schödel, M. Peltz, C. Liebald, X. Mateos, B. Deppe und C. Kränkel. *Thermo-optic properties of Yb:Lu₂O₃ single crystals*. Appl. Phys. B **120** (4), 601 (2015).
- [Lup02] V. Lupei, N. Pavel und T. Taira. *Highly efficient continuous-wave 946-nm Nd:YAG laser emission under direct 885-nm pumping*. Applied Physics Letters **81**, 2677 (2002).
- [Mau31] C. Mauguin. *Sur le symbolisme des groupes de repetition on de symetrie des assemblages cristallins*. Z. Kristallogr. Cryst. Mater. **76** (1-6) (1931).

- [McC64] D. E. McCumber. *Einstein Relations Connecting Broadband Emission and Absorption Spectra*. Phys. Rev. **136**, A954 (1964).
- [McM68] W. R. McMahon und D. R. Wilder. *Hemispherical Spectral Emittance of Selected Rare Earth Oxides*. J. Am. Ceram. Soc. **51** (4), 186 (1968).
- [Mil65] A.E. Miller und A.H. Daane. *Preparation of a new type of nonstoichiometric rare-earth oxide*. J. Inorg. Nucl. Chem. **27** (9), 1955 (1965).
- [Mil70] S. A. Miller, H. E. Rast und H. H. Caspers. *Lattice Vibrations of $LiYF_4$* . J. Chem. Phys. **52** (8), 4172 (1970).
- [Mit97] M. Mitric, B. Antric, M. Balanda, D. Rodic und M. L. Napijalo. *An x-ray diffraction and magnetic susceptibility study of $Yb_xY_{2-x}O_3$* . Journal of Physics: Condensed Matter **9**, 4103 (1997).
- [Mix99] E. Mix. *Kristallzüchtung, Spektroskopie und Lasereigenschaften Yb-dotierter Sesquioxide*. Dissertation, Universität Hamburg (1999).
- [Moo70] H. Warren Moos. *Spectroscopic relaxation processes of rare earth ions in crystals*. J. Lumin. **1**, 106 (1970).
- [Mou86] P. F. Moulton. *Spectroscopic and laser characteristics of $Ti:Al_2O_3$* . J. Opt. Soc. Am. B **3** (1), 125 (1986).
- [Mul07] J. Mulrooney, J. Clifford, C. Fitzpatrick und E. Lewis. *Detection of carbon dioxide emissions from a diesel engine using a mid-infrared optical fibre based sensor*. Sens. Actuators A **136** (1), 104 (2007). 25th Anniversary of Sensors and Actuators A: Physical.
- [Mun07] J. H. Mun, A. Jouini, A. Novoselov, Y. Guyot, A. Yoshikawa, H. Ohta, H. Shibata, Y. Waseda, G. Boulon und T. Fukuda. *Growth and characterization of Tm-doped Y_2O_3 single crystals*. Opt. Mater. **29** (11), 1390 (2007).

- [Nic01] S. Nicolas, E. Descoix, Y. Guyot, M.-F. Joubert, R. Y. Abdulsabirov, S. L. Korableva, A. K. Naumov und V. V. Semashko. *4f² to 4f4d excited state absorption in Pr³⁺-doped crystals*. Optical Materials **16**, 233 (2001).
- [Nie18] H. Nie, P. Zhang, B. Zhang, M. Xu, K. Yang, X. Sun, L. Zhang, Y. Hang und J. He. *Watt-Level Continuous-Wave and Black Phosphorus Passive Q-Switching Operation of Ho³⁺,Pr³⁺:LiLuF₄ Bulk Laser at 2.95 μm*. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **24** (5), 1600205 (2018).
- [Nig68] Y. Nigara. *Measurement of the Optical Constants of Yttrium Oxide*. Jpn. J. Appl. Phys. **7** (4), 404 (1968).
- [Ofe62] G. S. Ofelt. *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. J. Chem. Phys. **37** (3), 511 (1962).
- [OL03] J. Ovelmen-Levitt, K. D. Straub, S. Hauger, E. Szarmes, J. Madey, R. D. Pearlstein und B. S. Nashold Jr. *Brain Ablation in the Rat Cerebral Cortex Using a Tunable-Free Electron Laser*. Lasers in Surgery and Medicine **33**, 81 (2003).
- [Pas97] R. Paschotta, N. Moore, W. Clarkson, A. Tropper, D. Hanna und G. Maze. *230 mW of blue light from a thulium-doped upconversion fiber laser*. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **3** (4), 1100 (1997).
- [Pau30] L. Pauling und M. D. Shappell. *8. The Crystal Structure of Bixbyite and the C-Modification of the Sesquioxides*. Z. Kristallogr. Cryst. Mater. **75** (1), 128 (1930).
- [Pei05] P. S. Peijzel, A. Meijerink, R. T. Wegh, M. F. Reid und G. W. Burdick. *A complete 4fⁿ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions*. J. Solid State Chem. **178** (2), 448 (2005). F-element Spectroscopy and Coordination Chemistry.
- [Pet98] V. Peters. *Spektroskopie und Lasereigenschaften erbium- und praseodymdotierter hochschmelzender Oxide*. Diploma thesis, Universität Hamburg (1998).

- [Pet02] V. Peters, A. Bolz, K. Petermann und G. Huber. *Growth of high-melting sesquioxides by the heat exchanger method*. Journal of Crystal Growth **237-9**, 879 (2002).
- [Pet08] R. Peters, C. Kränkel, K. Petermann und G. Huber. *Crystal growth by the heat exchanger method, spectroscopic characterization and laser operation of high-purity Yb:Lu₂O₃*. J. Cryst. Growth **310** (7-9), 1934 (2008).
- [Pet09] R. Peters. *Ytterbium-dotierte Sesquioxide als hocheffiziente Lasermaterialien*. Dissertation, Universität Hamburg (2009).
- [Pet11] R. Peters, C. Kränkel, S. T. Fredrich-Thornton, K. Beil, K. Petermann, G. Huber, O. H. Heckl, C. R. E. Baer, C. J. Saraceno, T. Südmeyer und U. Keller. *Thermal analysis and efficient high power continuous-wave and mode-locked thin disk laser operation of Yb-doped sesquioxides*. Appl. Phys. B **102** (3), 509 (2011).
- [Pie16] C. Pierangelo, B. Millet, F. Esteve, M. Alpers, G. Ehret, P. Flamant, S. Berthier, F. Gibert, O. Chomette, D. Edouart, C. Deniel, P. Bousquet und F. Chevallier. *MERLIN (Methane Remote Sensing Lidar Mission): an Overview*. EPJ Web of Conferences **119**, 26001 (2016).
- [PM08] A. Petrova-Mayor, V. Wulfmeyer und P. Weibring. *Development of an eye-safe solid-state tunable laser transmitter in the 1.4-1.5 μm wavelength region based on Cr⁴⁺:YAG crystal for lidar applications*. Applied Optics **47** (10), 1522 (2008).
- [Ray63] D. K. Ray. *Investigations into the Origin of the Crystalline Electric Field Effects on Rare Earth Ions: II. Contributions from the Rare Earth Orbitals*. Proc. Phys. Soc. **82** (1), 47 (1963).
- [Rei12] F. Reichert, M. Fechner, P. Koopmann, C. Brandt, K. Petermann und G. Huber. *Spectroscopy and Laser Operation of Nd-Doped Mixed Sesquioxides (Lu_{1-x}Sc_x)₂O₃*. Applied Physics B (2012).

- [Rei13] F. Reichert. *Praseodymium- and Holmium-Doped Crystals for Lasers Emitting in the Visible Spectral Region*. Dissertation, Universität Hamburg (2013).
- [Ric64] I. Richman. *Longitudinal Optical Phonons in CaF₂, SrF₂, and BaF₂*. Journal of Chemical Physics **41**, 2836 (1964).
- [Rus25] H. N. Russell und F. A. Saunders. *New Regularities in the Spectra of the Alkaline Earths*. Astrophys. J. **61**, 38 (1925).
- [San13] J. Sanghera, W. Kim, G. Villalobos, B. Shaw, C. Baker, J. Frantz, B. Sadowski und I. Aggarwal. *Ceramic laser materials: Past and present*. Opt. Mater. **35** (4), 693 (2013). 7th LCS.
- [Sat06] Y. Sato und T. Taira. *The studies of thermal conductivity in GdVO₄, YVO₄, and Y₃Al₅O₁₂ measured by quasi-one-dimensional flash method*. Opt. Express **14** (22), 10528 (2006).
- [Sch91] A. Schoenflies. *Krystallsysteme und Krystallstruktur* (Druck und Verlag von B. G. Teubner, 1891).
- [Sch70] F. Schmid und D. Viechnicki. *Growth of Sapphire Disks from the Melt by a Gradient Furnace Technique*. J. Am. Ceram. Soc. **53** (9), 528 (1970).
- [Sch96] R. Scheps. *Upconversion laser processes*. Prog. Quantum Electron. **20**, 271 (1996).
- [Sch97] J. Schneider, C. Carbonnier und U. B. Unrau. *Characterization of Ho³⁺-doped fluoride fiber laser with a 3.9- μ m emission wavelength*. Applied Physics B **36** (33), 8595 (1997).
- [Sch99] T. Schweizer, B. N. Samson, J. R. Hector, W. S. Brocklesby, D. W. Hewak und D. N. Payne. *Infrared emission from holmium doped gallium lanthanum sulphide glass*. Infrared Phys. Techn. **40** (4), 329 (1999).
- [Sel71] W. von Sellmeier. *Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen*. Ann. Phys. **219** (6), 272 (1871).

Literaturverzeichnis

- [Sel94] M. D. Seltzer, J. B. Gruber, G. H. Rosenblatt, C. A. Morrison und E. D. Filer. *Optical spectra, energy levels, and emission intensity calculations of trivalent thulium ions in gadolinium scandium gallium garnet*. Journal of Applied Physics **75** (1), 280 (1994).
- [Ser10] V. S. Serebryakov, E. V. Boiko, N. N. Petrishchev und A. V. Yan. *Medical applications of mid-IR lasers. Problems and prospects*. Journal of Optical Technology **77** (1), 6 (2010).
- [Ser15] V. S. Serebryakov, E. V. Boiko, A. G. Kalintsev, A. F. Kornev, A. S. Narivonchik und A. L. Pavlova. *Mid-IR for high-precision surgery*. Journal of Optical Technology **82** (12), 781 (2015).
- [Sil87] A. J. Silversmith, W. Lenth und R. M. Macfarlane. *Green infrared-pumped erbium upconversion laser*. Appl. Phys. Lett. **51** (24), 1977 (1987).
- [Sil05] E. N. Silva, A. P. Ayala, J.-Y. Gesland und R. L. Moreira. *Vibrational spectrum and lattice dynamics of KY_3F_{10} single crystals*. Vibrational Spectroscopy **37**, 21 (2005).
- [Sta07] C. R. Stanek, K. J. McClellan, B. P. Uberuaga, K. E. Sickafus, M. R. Levy und R. W. Grimes. *Determining the site preference of trivalent dopants in bixbyite sesquioxides by atomic-scale simulations*. Phys. Rev. B **75**, 134101 (2007).
- [Ste68] R. M. Sternheimer, M. Blume und R. F. Peierls. *Shielding of Crystal Fields at Rare-Earth Ions*. Phys. Rev. **173**, 376 (1968).
- [Sto78] J. Stone und C. A. Burrus. *$Nd:Y_2O_3$ single crystal fiber laser: Room-temperature cw operation at 1.07- and 1.35- μ m wavelength*. J. Appl. Phys. **49** (4), 2281 (1978).
- [Stü10] S. Stübinger. *Advances in bone surgery: the Er:YAG laser in oral surgery and implant dentistry*. Clin. Cosmet. Investig. Dent. **2**, 47 (2010).

- [Sum94] D. S. Sumida und T. Y. Fan. *Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurements in solid-state laser media*. Optics Letters **19** (17), 1343 (1994).
- [Sve88] E. B. Sveshnikova, A. A. Stroganov und N. T. Timofeev. *Role of quasilocalizible vibrations in the deactivation of rare-earth ions in fluoride bases*. Optics and Spectroscopy **64**, 73 (1988).
- [Sve10] O. Svelto. *Principles of Lasers* (Springer US, 2010).
- [Thr94] R. J. Thrash und L. F. Johnson. *Upconversion laser emission from Yb³⁺-sensitized Tm³⁺ in BaY₂F₈*. Journal of the Optical Society of America **11** (5), 881 (1994).
- [Tis91] B. M. Tissue, L. Lu, L. Ma, W. Jia, M. L. Norton und W. M. Yen. *Laser-heated pedestal growth of laser and IR-upconverting materials*. J. Cryst. Growth **109** (1), 318 (1991).
- [TK07] D. Theisen-Kunde, V. Ott, R. Brinkmann und R. Keller. *Potential of a new cw 2 μm laser scalpel for laparoscopic surgery*. Medical Laser Application **22**, 139 (2007).
- [Toc15] G. Toci, M. Vannini, M. Ciofini, A. Lapucci, A. Pirri, A. Ito, T. Goto, A. Yoshikawa, A. Ikesue, G. Alombert-Goget, Y. Guyot und G. Boulon. *Nd³⁺-doped Lu₂O₃ transparent sesquioxide ceramics elaborated by the spark plasma sintering (SPS) method. Part 2: first laser output results and comparison with Nd³⁺-doped Lu₂O₃ and Nd³⁺-Y₂O₃ ceramics elaborated by a conventional method*. Optical Materials **41**, 12 (2015).
- [Wal98] B. M. Walsh, N. P. Barnes und B. Di Bartolo. *Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: Application to Tm³⁺ and Ho³⁺ ions in LiYF₄*. J. Appl. Phys. **83** (5), 2772 (1998).
- [Wal02] B. M. Walsh, J. M. McMahon, W. C. Edwards, N. P. Barnes, R. W. Equall und R. L. Hutcheson. *Spectroscopic characterization of Nd:Y₂O₃: application*

- toward a differential absorption lidar system for remote sensing of ozone. *Journal of the Optical Society of America B* **19** (12), 2893 (2002).
- [Web03] M. J. Weber. *Handbook of Optical Materials*. Laser & Optical Science & Technology (Taylor & Francis, 2003).
- [Wet90] L. Wetenkamp. *Efficient CW operation of a 2.9 μ m Ho³⁺-doped fluorozirconate fibre laser pumped at 640 nm*. *Electronics Letters* **26** (13), 883 (1990).
- [Whi07] J. O. White, M. Dubinskii, L. D. Merkle, I. Kudryashov und D. Garbuzov. *Resonant pumping and upconversion in 1.6 μ m Er³⁺ lasers*. *Journal of the Optical Society of America B* **24** (9), 2454 (2007).
- [Wyn99] R. Wynne, J. L. Daneu und T. Yee Fan. *Thermal coefficients of the expansion and refractive index in YAG*. *Appl. Opt.* **38** (15), 3282 (1999).
- [Xu16a] B. Xu, Y. Wang, X. Huang, J. Lan, Z. Lin, Z. Luo, H. Xu, Z. Cai und R. Moncorgé. *Watt-level narrow-linewidth Nd:YAG laser operating on $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition at 1834 nm*. *Optics Express* **24** (4), 3601 (2016).
- [Xu16b] C. Xu, C. Yang, H. Zhang, Y. Duan, H. Zhu, D. Tang, H. Huang und J. Zhang. *Efficient laser operation based on transparent Nd:Lu₂O₃ ceramic fabricated by Spark Plasma Sintering*. *Optics Express* **24** (18), 20571 (2016).
- [Zei06] S. M. Zeitels, J. A. Burns, L. M. Akst, R. E. Hillman, M. S. Broadhurst und R. Rox Anderson. *Office-Based and Microlaryngeal Applications of a Fiber-Based Thulium Laser*. *Ann. Otol. Rhinol. Laryngol.* **115** (12), 891 (2006). PMID: 17214262.
- [Zel13] D. E. Zelmon, J. M. Northridge, N. D. Haynes, D. Perlov und K. Petermann. *Temperature-dependent Sellmeier equations for rare-earth sesquioxides*. *Appl. Opt.* **52** (16), 3824 (2013).

- [Zha11] C. Zhao, Y. Hang, L. Zhang, J. Yin, P. Hu und E. Mac. *Polarized spectroscopic properties of Ho³⁺-doped LuLiF₄ single crystal for 2 μm and 2.9 μm lasers*. *Optical Materials* **33**, 1610 (2011).
- [Zha15] P. Zhang, B. Zhang, J. Hong, L. Zhang, J. He und Y. Hang. *Enhanced emission of 2.86 μm from diode-pumped Ho³⁺/Yb³⁺-codoped PbF₂ crystal*. *Optics Express* **23** (4), 3920 (2015).
- [Zha18] Y. Zhao, J. Wang, W. Yao, Z. Shao, C. Shen, D. Yin, Y. Wang, P. Liu, W. Zhou, D. Tang und D. Shen. *High-Power Ho-Doped Sesquioxide Ceramic Laser In-Band Pumped by a Tm-Doped All-Fiber MOPA*. *IEEE Photonics Journal* **10** (2), 1 (2018).
- [Zhu12] X. Zhu, J. Zong, A. Miller, K. Wiersma, R. A. Norwood, N. S. Prasad, A. Chavez-Pirson und N. Peyghambarian. *Single-frequency Ho(3+)-doped ZBLAN fiber laser at 1200 nm*. *Optics Letters* **37** (20), 4185 (2012).

Publikationsliste

Wissenschaftliche Zeitungen

- P. von Brunn. *Analysis of a diode-pumped $Pr^{3+}:LiYF_4$ crystal in a linear resonator*. Student Conference Medical Engineering Science 2013 (GRIN Verlag, München) (2013)
- P. von Brunn, A. M. Heuer, L. Fornasiero, G. Huber und C. Kränkel. *Efficient laser operation of $Nd^{3+}:Lu_2O_3$ at various wavelengths between 917 nm and 1463 nm*. Laser Physics **26** (8), 084003 (2016)

Internationale Konferenzen

- P. von Brunn, A. M. Heuer und C. Kränkel. *Rare-earth doped sesquioxides for lasers in the mid-infrared spectral range*. The European Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/Europe-EQEC) 2015, München, Deutschland, Poster CE-P.22
- P. von Brunn, A. M. Heuer, C. Kränkel. *Efficient laser operation of $Nd^{3+}:Lu_2O_3$ at 8 different laser wavelengths between 917 nm and 1463 nm*. 7th EPS-QEOD Europhoton Conference 2016, Wien, Österreich, Vortrag 30.4
- A. M. Heuer, P. von Brunn, C. Kränkel. *Spectroscopy of Er^{3+} -, Dy^{3+} -, Pr^{3+} -, and Ho^{3+} -doped sesquioxides in the mid-infrared spectral region*. 7th EPS-QEOD Europhoton Conference 2016, Wien, Österreich, Poster 33.22
- A. M. Heuer, P. von Brunn, C. Kränkel. *HEM-growth of $Dy:Lu_2O_3$ and other Sesquioxide Laser Crystals*. 5th French-German Workshop on Oxide, Dielectrics and Laser Crystals 2016, Berlin, Deutschland

Publikationsliste

- C. Kränkel, E. Castellano-Hernández, A. Uvarova, P. von Brunn, C. Paradis, N. Modsching, V. J. Wittwer, T. Südmeyer, A. M. Heuer. *Advanced materials for multi-wavelength, high power and short pulse solid state lasers*. OPTIQUE Toulouse 2018, Frankreich, Eingeladener Vortrag
- M. Heuer, P. von Brunn, G. Huber, C. Kränkel. *Growth and mid-infrared continuous wave laser action of $Er^{3+}:Sc_2O_3$* . 8th EPS-QEOD Europhoton Conference 2018, Barcelona, Spanien, Poster 24.22

Nationale Konferenzen

- P. von Brunn. *Analysis of a diode-pumped $Pr^{3+}:LiYF_4$ crystal in a linear resonator*. Studierendentagung 2013, Lübeck, Vortrag 12
- P. von Brunn, A. M. Heuer, C. Kränkel. *Lasertätigkeit von $Nd:Lu_2O_3$ auf den Übergängen ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$ und ${}^4I_{9/2}$ im nahen infraroten Spektralbereich*. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2016, Hannover, Vortrag 28.1
- A. M. Heuer, P. von Brunn, C. Kränkel. *$Dy^{3+}:Lu_2O_3$ as a promising gain material for mid-infrared lasers*. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2017, Mainz, Vortrag 35.4
- P. von Brunn, A. M. Heuer, C. Kränkel. *Spektroskopie von Nd^{3+} -, Ho^{3+} - und Tm^{3+} -dotierten Sesquioxiden im mittleren infraroten Spektralbereich*. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2017, Mainz, Poster Q 31.77

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2014 bis Juni 2018 am Institut für Laser-Physik der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe Festkörperlaser angefertigt.

Daher gilt mein ausdrücklicher Dank Herrn Prof. Dr. Günter Huber und Dr. habil. Christian Kränkel, die mir die Chance gegeben haben, nach meinem Studium in Lübeck weiter in meinem wissenschaftlichen Interessensgebiet forschen zu können.

Herrn Prof. Dr. Günter Huber danke ich besonders für die fachliche Betreuung sowie für zahlreiche konstruktive Diskussionen und Ratschläge. Bedanken möchte ich mich zudem für das entgegengebrachte Vertrauen, meine Forschungsarbeiten mit dem größtmöglichen wissenschaftlichen Freiraum gestalten zu dürfen.

Danken möchte ich auch Herrn Dr. habil. Christian Kränkel für die großartige fortwährende Unterstützung bei der Beantwortung aller aufgetretenen theoretischen und praktischen Fragen. Der enge, freundschaftliche Kontakt blieb auch nach seinem Wechsel an das Leibniz-Institut für Kristallzüchtung in Berlin unverändert bestehen. Selbst zu „ärztlichen“ Themen konnten wir uns regelmäßig austauschen.

Des Weiteren danke ich Alexander Heuer, meinem ersten und letzten verbliebenen Arbeitskollegen unserer Forschungsgruppe. Schon vom ersten Tag an begleitete er meine Zeit am Institut als Kollege und Freund. Stormtrooper, es war mir ein Fest.

Ebenfalls gilt mein Dank meinen ehemaligen Kollegen, Dr. Daniel-Timo Marzahl und Dr. Thomas Calmano, die mir im Labor, im Büro, beim Korrekturlesen oder bei sonstigen alltäglichen Fragen zur Seite standen.

Danksagung

Ich danke auch Carolin Höld für die vielen Gespräche, die immer eine willkommene Abwechslung brachten. Weiterhin danke ich unserem Katalog-Katalogisierer Robert Fischer, der zu allem noch einen Bauplan fand und im Zweifel auch Generatoren mit Wasser flutete. Elena Castellano-Hernandez, die nie müde wurde, mir meine Spiegel zu entführen, danke ich für die tolle Zeit in Berlin.

Zudem möchte ich mich bei den zahlreichen ehemaligen Gruppenmitgliedern bedanken, die für ein wunderbares Arbeitsklima gesorgt haben: Dr. Nils-Owe Hansen, Dr. Philip Metz, Dr. Sven Waesermann, Kore Hasse, Dominik Brüske, Thorsten Howind, Steffen Klindworth und Mathies Frener.

Ferner bedanke ich mich bei Jan Pavlita und Peer Fink, die zusammen mit mir das Studium in Lübeck gemeistert haben und dabei meine besten Freunde wurden, immer für mich da waren, sind und hoffentlich auch immer für mich da sein werden.

Ein liebes Dankeschön gilt auch meiner Freundin Mia und meiner Familie, die mich auch auf meinem Weg zur Promotion stets unterstützt haben.