Zeitschrift:	Helvetica Physica Acta
Band:	41 (1968)
Heft:	6-7
Artikel:	Selbstabsorption der R-Linien des Rubins
Autor:	Heber, J. / Hellwege, K.H. / Köbler, U.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-113943

# Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. <u>Mehr erfahren</u>

## **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. <u>En savoir plus</u>

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. <u>Find out more</u>

# Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

# Selbstabsorption der R-Linien des Rubins

von J. Heber, K. H. Hellwege und U. Köbler

Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

#### (17. V. 68)

Zusammenfassung. Es wird ein Modell zur Behandlung der Selbstabsorption in Festkörpern vorgeschlagen und auf Messungen der Fluoreszenzabklingzeit des Rubins bis zu Konzentrationen von 0,03 Gew. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Temperaturen zwischen 4,2 °K und 300 °K angewendet. Die aus der Analyse gewonnene Lebensdauer der <sup>2</sup>E-Niveaus und ihres Quantenwirkungsgrades für die R-Linien-Emission stimmen gut mit den Werten von NELSON und STURGE [1] überein.

Abstract. A model for analysing the selfabsorption of light in solids is proposed. It is used to discuss the fluorescence lifetime measurements of ruby with  $Cr_2O_3$ -concentrations up to 0,03 weight % and at temperatures between 4,2 °K and 300 °K. The quantum efficiency for the R-line emission and the lifetime of the <sup>2</sup>E-levels derived by the theory are in good agreement with data of NELSON and STURGE [1].

## Einleitung

Die Fluoreszenzabklingzeit von Kristallen kann durch Reabsorption des Fluoreszenzlichts gegenüber der Lebensdauer des fluoreszierenden Zustands der emittierenden Ionen verlängert sein. Im allgemeinsten Fall ist dann das Abklinggesetz der Fluoreszenz keine Exponentialfunktion mehr und ist auch für verschiedene Bereiche des Kristalls verschieden [2]. In den meisten Fällen sind jedoch die Abweichungen von der Exponentialfunktion sehr gering, insbesondere wenn man bei der Messung über die Fluoreszenz des gesamten Kristalls integriert und die Anregung weitgehend gleichförmig über den Kristall erfolgte.

Die Verlängerung der Fluoreszenzabklingzeit hängt sowohl von den mikrophysikalischen Eigenschaften der optisch aktiven Ionen als auch von den makrophysikalischen Eigenschaften der Kristallprobe ab. Zu den ersten zählen die Überlappung von Emissions- und Anregungsspektrum sowie die Linienbreite und der Quantenwirkungsgrad der Resonanzübergänge, zu den zweiten die Grösse, die Form und die Oberflächenbeschaffenheit des Kristalls sowie die Ionenkonzentration. Um die eigentlich interessierenden physikalischen Grössen, die Lebensdauer der fluoreszierenden Zustände und den Quantenwirkungsgrad messen zu können, muss man den Einfluss der Reabsorption unterdrücken. Dazu wird es notwendig, die Grösse und die Dotierung der Kristalle oft so weit herabzusetzen, bis man an die durch die Nachweisempfindlichkeit der Apparatur gegebene Grenze gelangt [1]. Es erhebt sich nun die Frage, ob es nicht möglich ist, den Einfluss der Reabsorption theoretisch zu eliminieren und an Kristallen endlicher Grösse und Konzentration zu messen. Obwohl die Selbstabsorption von Resonanzfluoreszenzlicht eine verbreitete Erscheinung ist, gibt es für Festkörper bisher nur Ansätze einer theoretischen Behandlung [2, 3]. Für den Fall verdünnter Gase, deren Emissionslinien erlaubten Übergängen mit grossem Absorptionsquerschnitt entsprechen, sind Näherungswerte für die Verlängerung der Fluoreszenz-

H. P. A.

abklingzeit durch Selbstabsorption abgeleitet worden [4], die eine Fluoreszenzausbeute  $\eta = 1$  voraussetzen und Verlängerungsfaktoren von 10<sup>2</sup> bis 10<sup>3</sup> liefern. Sie können nicht auf die Verhältnisse beim Festkörper übertragen werden, wo andere Randbedingungen vorliegen, stets  $\eta < 1$  gilt und Verlängerungsfaktoren von nur 2 bis 3 beobachtet werden.

Die R-Linien des Rubins (Cr<sup>3+</sup> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), deren Selbstabsorption vor einigen Jahren erstmals beobachtet wurde [5, 6], stellen ein geeignetes System für die Untersuchung dieses Problems im Festkörper dar. Sie entsprechen den Übergängen von den beiden um 29 cm<sup>-1</sup> getrennten Kristallfeldtermen des <sup>2</sup>E-Zustandes zum Grundzustand <sup>4</sup>A<sub>2</sub> [7]. Infolge der Aufspaltung des Grundzustandes von 0,38 cm<sup>-1</sup> bestehen beide R-Linien wiederum aus zwei Komponenten [7]. Eine Stokes-Verschiebung tritt nicht auf [1, 8], so dass die R-Linien in Emission und Absorption miteinander vollständig in Resonanz stehen. Die Linienbreite je Komponente der R<sub>1</sub>-Linie ist eingehend untersucht worden: sie variiert von nur 0,1 cm<sup>-1</sup> Restbreite bei 4,2 °K bis zu etwa 10 cm<sup>-1</sup> bei Zimmertemperatur [9, 10].

# **Theoretische Behandlung**

Der physikalische Vorgang, der zur Verlängerung der Abklingzeit führt, ist im Prinzip einfach: ein von einem angeregten Ion ausgestrahltes Photon wird von einem anderen Ion absorbiert und mit einer zeitlichen Verzögerung, die im Mittel gleich der Lebensdauer  $\tau_0$  des fluoreszierenden Zustandes ist, entweder wieder reemittiert oder durch einen strahlungslosen Prozess vernichtet. Durch solche Prozesse wird die beobachtete Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_F$  gegenüber  $\tau_0$  vergrössert und die Fluoreszenzintensität der Resonanzlinien geschwächt.

Die mathematische Beschreibung des resultierenden Fluoreszenzvorgangs führt im allgemeinen Fall zu erheblichen Komplikationen (vgl. z. B. [2, 4]). Um diesen auszuweichen und um auswertbare experimentelle Ergebnisse zu bekommen, muss man physikalisch möglichst einfache Bedingungen schaffen. Es wird daher im folgenden vorausgesetzt, dass eine räumlich homogene Anregungsdichte im Kristall realisiert werden kann. Es zeigt sich, dass es in diesem Fall genügt, mit Bilanzgleichungen für den Gesamtkristall zu rechnen.

Zur Erzielung einer räumlich homogenen Anfangsanregung ist es erforderlich, dass die Kristalle die Form einer ebenen Platte besitzen und gleichmässig vom Licht der anregenden Strahlung ausgeleuchtet werden. Für die Dicke d dieser Platte muss gelten  $k_{max} \cdot d < 1$ , wobei  $k_{max}$  den maximalen Absorptionskoeffizienten der Anregungsbanden bedeutet. Die homogene Anregungsdichte muss auch während des gesamten Fluoreszenzabklingvorgangs erhalten bleiben. Dieses ist beim Rubin mit guter Näherung der Fall, da infolge des hohen Brechungsindexes von n = 1,76 die Wahrscheinlichkeit<sup>1</sup>) für Totalreflexion an der Kristallberandung 83% beträgt, so dass die Kristalloberflächen für die Fluoreszenzstrahlung nur teildurchlässige Wände darstellen. Zur räumlichen Homogenisierung der Anregungsdichte trägt im Rubin ausserdem die strahlungslose Energiewanderung zwischen den Cr<sup>3+</sup>-Ionen bei [11, 12]. Wie Förster [13] zeigte, führt diese strahlungslose Energiewanderung zwischen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Gegeben durch  $1/n\sqrt{n^2-1}$ . Hier und im folgenden wird die optische Anisotropie des Rubins vernachlässigt.

äquivalenten Leuchtionen im Gegensatz zur Reabsorption zu keiner Änderung von  $\tau_F$  gegenüber  $\tau_0$ . Der Grund dazu liegt darin, dass die strahlungslose Energiewanderung einen *Parallelprozess* zum Emissionsakt darstellt, während die strahlende Energiewanderung durch Reabsorption aus *Folgeprozessen* mehrerer Emissionen und Absorptionen des gleichen Lichtquants besteht.

Unter den genannten Bedingungen kann man zwei gekoppelte Bilanzgleichungen für die Zahl  $N_{Ph}(t)$  der Fluoreszenzlichtquanten im Kristall und die Zahl n(t) der angeregten Ionen aufstellen. Dazu werden die folgenden Bezeichnungen eingeführt:

- $n_{Ph}(v, t)$  Zahl der Fluoreszenzquanten im Kristall im Frequenzintervall zwischen vund v + dv.
- $A = \tau_0^{-1}$  Desaktivierungswahrscheinlichkeit des fluoreszierenden Niveaus durch Strahlung und strahlungslose Prozesse.
- $\eta$  Quantenwirkungsgrad des Resonanzfluoreszenzübergangs.
- $g(\mathbf{v})$  Normierte Linienformfunktion der Resonanzemission.

$$\int_{0}^{\infty} g(\mathbf{v}) \ d\mathbf{v} = 1$$

 $g(\mathbf{v})$  entspricht der Energieverteilung der angeregten Ionen vor dem Emissionsakt.

- Mittlere Austrittswahrscheinlichkeit eines Lichtquants aus dem Kristall.
   Sie hängt von der Grösse, der Form und der mittleren Transmissionswahrscheinlichkeit der Oberfläche des Kristalls ab.
- N Anzahl der optisch aktiven Ionen im Kristall.
- $\rho(v)$  Normierte Linienformfunktion der Resonanzabsorption.

$$\int_{0}^{\infty} \varrho(\mathbf{v}) \ d\mathbf{v} = 1$$

Sie stellt die Energieverteilung der angeregten Ionen direkt nach dem Absorptionsakt dar. Ohne Stokes-Verschiebung gilt:  $\varrho(v) = g(v)$ .

- V Kristallvolumen.
- $B_{\nu}$  Einsteinscher Absorptionskoeffizient für die Frequenz  $\nu$ .

Alle hier aufgeführten Grössen sind ohne den Einfluss der Selbstabsorption definiert.

Zunächst lässt sich für  $n_{Ph}(v, t)$  nach abgeschalteter Anregung die folgende Differentialgleichung bei kleinen Anregungsdichten  $(n(t) \leq N)$  aufstellen:

$$\dot{n}_{Ph}(v, t) = A \eta g(v) n(t) - F n_{Ph}(v, t) - N \varrho(v) \frac{h v n_{Ph}(v, t)}{V} B_{v}.$$
(1a)

\_

Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die Erzeugung der Fluoreszenzquanten durch spontane Emission, der zweite Term den Verlust durch Austritt des Fluoreszenzlichts aus dem Kristall und der dritte Term die Reabsorption.

Die Zeitkonstante  $\tau_{Ph}(v)$ , mit der sich eine Störung im Photonensystem  $n_{Ph}(v, t)$ ausgleicht, ist nach Gleichung (1a) gegeben durch

$$\tau_{Ph}(\nu) = \frac{1}{F + N \, \varrho(\nu) \cdot \frac{h \, \nu}{V} \cdot B_{\nu}} < \frac{1}{F}.$$

56

 $F^{-1}$  ist von der Grössenordnung der Laufzeit eines Lichtquants durch den Kristall, also etwa 10<sup>-10</sup> sec. Damit ist die innere Zeitkonstante des Photonensystems  $\tau_{Ph}(v)$  um mehrere Grössenordnungen kleiner als die Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_F$ , die im Rubin bei  $\tau_F \simeq 10^{-3}$  sec liegt. Während des Fluoreszenzvorgangs befindet sich also das System der Photonen mit der Frequenz v im quasistationären Gleichgewicht mit dem System der angeregten Ionen, die als langsam veränderliche Störung wirken. Da diese Aussage für alle Photonenfrequenzen v gilt, kann die Frequenzverteilung der Photonen während des Abklingens der Fluoreszenz als zeitlich konstant angesehen werden, d.h. es gilt:

$$n_{Ph}(v, t) = N_{Ph}(t) \cdot f(v)$$
.

Dabei ist die Frequenzverteilungsfunktion f(v) auf 1 normiert:

$$\int_{0}^{\infty} f(\nu) \ d\nu = 1 \ .$$

Von der früher defini**e**rten Funktion g(v) unterscheidet sich f(v) durch den Einfluss der Reabsorption.

Integriert man die Gleichung (1a) für kleine Linienbreiten über die Frequenz  $\nu$ , wobei man  $B_{\nu}h\nu$  als langsam veränderliche Funktion  $Bh\nu$  vor das Integral zieht, so erhält man die erste Bilanzgleichung:

$$N_{Ph}(t) = A \cdot \eta \cdot n(t) - F N_{Ph}(t) - B \varepsilon c N_{Ph}(t)$$
(1)

mit c = N/V als Leuchtionendichte und

$$\varepsilon = h \nu \int_{0}^{\infty} \varrho(\nu) \cdot f(\nu) \, d\nu = h \nu \int_{0}^{\infty} g(\nu) \, f(\nu) \, d\nu$$

für den vorliegenden Fall ohne Stokes-Verschiebung.

Die zweite Bilanzgleichung beschreibt analog die zeitliche Änderung der Zahl der angeregten Ionen:  $\dot{r}(t) = -4 rt(t) + R c c N r(t)$  (2)

$$\hat{n}(t) = -A \ n(t) + B \ \varepsilon \ c \cdot N_{Ph}(t) \ . \tag{2}$$

Die Lösungen der beiden Gleichungen sind Exponentialfunktionen. Löst man z.B. nach n(t) auf, so erhält man:

$$\ddot{n}(t) + \dot{n}(t) \cdot [A + F + B \varepsilon c] + n(t) [A F + A B \varepsilon c (1 - \eta)] = 0.$$

Die gleiche Differentialgleichung zweiter Ordnung ergibt sich auch für  $N_{Ph}(t)$ . Die charakteristische Gleichung ergibt die beiden Zeitkonstanten:

$$\tau_{Ph(+)}^{-1} = \frac{1}{2} \left( A + F + B \varepsilon c \pm \sqrt{(F + B \varepsilon c - A)^2 + 4 B \varepsilon c \eta A} \right)$$

Die kleinere Zeitkonstante  $\tau_{Ph}$  entspricht der schon diskutierten inneren Zeitkonstanten des Photonensystems, die grössere Zeitkonstante  $\tau_F$  ist die gesuchte Fluoreszenzabklingzeit des Kristalls. F ist von der Grössenordnung 10<sup>10</sup> sec<sup>-1</sup>. Für  $B \varepsilon c$  ergibt sich die gleiche Grössenordnung, wenn man für c etwa 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> einsetzt,  $\varepsilon$  zu  $h \nu / \Delta \nu$ abschätzt (vgl. unten) und für die Halbwertsbreite  $\Delta \nu$  der R-Linien und den Einsteinkoeffizienten B Literaturwerte [1, 9, 10] benutzt. Dagegen liegt die reziproke Lebensdauer A der <sup>2</sup>E-Niveaus im Rubin nur in der Grössenordnung von 10<sup>3</sup> sec<sup>-1</sup>. Damit ergibt sich bei der Entwicklung der Wurzel bis zu Gliedern erster Ordnung in A:

$$\tau_F = \tau_0 \frac{1 + B \varepsilon \cdot \frac{c}{F}}{1 + (1 - \eta) B \varepsilon \cdot \frac{c}{F}} = \frac{\tau_0}{1 - \eta \beta} \quad \text{mit } \beta = \frac{B \varepsilon c}{F + B \varepsilon c}.$$
 (3)

Die hier eingeführte dimensionslose Grösse  $\beta$  ist das Verhältnis der Absorptionswahrscheinlichkeit  $B \varepsilon c$  zur Summe der Wahrscheinlichkeiten F für Austritt aus dem Kristall und  $B \varepsilon c$  für Absorption, somit die Reabsorptionswahrscheinlichkeit für ein resonantes Fluoreszenzquant.



Das Verhältnis  $\tau_F / \tau_0$  der Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_F$  zur Lebensdauer  $\tau_0$  des Fluoreszenzterms als Funktion von  $B \varepsilon c/F$ ;  $\eta = 70\%$ .

 $B \varepsilon c$ : Absorptionswahrscheinlichkeit des Lichtquants im Kristall. F: Austrittswahrscheinlichkeit des Lichtquants aus dem Kristall.  $\eta$ : Quantenwirkungsgrad des Resonanzübergangs.

In Figur 1 ist das Verhältnis  $\tau_F/\tau_0$  als Funktion des Arguments  $B \varepsilon c/F$  für einen Quantenwirkungsgrad des Resonanzübergangs von  $\eta = 70\%$  aufgetragen. Die Kurve nähert sich für grosse Argumente asymptotisch dem durch  $\beta \rightarrow 1$ , d.h.  $F \rightarrow 0$  bestimmten Wert  $(1 - \eta)^{-1}$ . Für  $c \rightarrow 0$  ergibt sich  $\beta \rightarrow 0$  und daraus  $\tau_F \rightarrow \tau_0$ . Die gesuchten Werte  $\tau_0$  und  $\eta$  werden somit durch die Grenzwerte von  $\tau_F$  für  $c \rightarrow 0$  und  $F \rightarrow 0$  bestimmt. Bei diesen Grenzübergängen handelt es sich nicht um eine empirische Extrapolation, da die Funktion zur Extrapolation bekannt ist<sup>2</sup>).

Die Intensität dJ(t) des vom Kristall im Zeitintervall zwischen t und t + dt emittierten Resonanzfluoreszenzlichts ergibt sich zu:

$$dJ(t) = \eta A (1-\beta) n (t=0) \cdot e^{-t/\tau_F} dt$$
.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Hierin besteht der eigentliche Fortschritt unserer Methode.

Die integrale Fluoreszenzintensität beträgt:

$$\int_{0}^{\infty} dJ(t) dt = J_{ges} = \eta n(0) \frac{1-\beta}{1-\eta \beta}.$$

Die Resonanzfluoreszenzausbeute des Kristalls ist demnach um den Faktor  $(1 - \beta) (1 - \eta \beta)^{-1}$  durch das Auftreten der Selbstabsorption verringert.

Über die in Gleichung (1) eingeführte Linienform f(v) des vom Kristall emittierten Fluoreszenzlichts lässt sich im Rahmen der hier aufgestellten Bilanzgleichungen keine Aussage machen. Für den Fall optisch dünner Kristalle kann man jedoch annehmen, dass  $f(v) \simeq g(v)$  ist. Die Grösse  $\varepsilon$  ist dann umgekehrt proportional der Linienbreite  $\Delta v$ des Übergangs:

$$\varepsilon \simeq h v \int_{0}^{\infty} g^2(v) dv \sim \frac{h v}{\Delta v}$$

# **Experimentelle Ergebnisse**

Die Gleichung (3) wurde auf den Fall der R-Linien des Rubins angewendet, um aus der Konzentrationsabhängigkeit von  $\tau_F$  die Grössen  $\tau_0$  und  $\eta$  zu bestimmen. Dabei werden  $\tau_0$ ,  $\eta$  und  $B \varepsilon/F$  als Parameter aufgefasst und an die experimentell gefundene Konzentrationsabhängigkeit von  $\tau_F$  angepasst. Experimentell müssen dazu folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Cr<sup>3+</sup>-Ionendichte *c* muss so gering bleiben, dass  $\eta$  noch unabhängig von *c* ist, d. h., es darf noch keine Konzentrationslöschung durch Cr<sup>3+</sup>-Ionenpaare auftreten [11]. Die Bedingung verlangt Cr<sup>3+</sup>-Ionendichten  $c < 1.6 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> ( $c_G < 0.051$  Gew.-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

2. Die Messungen sind an Kristallen unterschiedlicher  $Cr^{3+}$ -Ionendichte, aber gleicher Form und Oberflächenbeschaffenheit vorzunehmen, da nur dann F ein konstanter Parameter ist.

3. Der Parameter  $B \varepsilon/F$  ist nur im Rahmen eines Einionmodells für die Cr<sup>3+</sup>-Ionen konzentrationsunabhängig. Mit zunehmender Konzentration können sowohl  $\varepsilon \sim h\nu/\Delta\nu$ als auch *B* durch Ion-Ion-Wechselwirkung konzentrationsabhängig werden. Für  $c < 1.6 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> ist diese Konzentrationsabhängigkeit vernachlässigbar gering (für  $\varepsilon$  kleiner als 10%).

Die Fluoreszenzabklingzeiten wurden an Rubin-Proben<sup>3</sup>) mit den Abmessungen  $2,5 \times 2,5 \times 0,25$  mm<sup>3</sup> und den Cr<sup>3+</sup>-Ionendichten von  $c = 2,9 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>,  $6,3 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> und  $9,5 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> ( $c_G = 0,009, 0,02$  und 0,03 Gew.-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in der gleichen geometrisch-optischen Anordnung gemessen. Die Fluoreszenz wurde periodisch von einer Funkenlampe mit einer Entladezeit von ca.  $1/3 \,\mu$ sec [14] durch Einstrahlen in die Absorptionsbanden bei 18000 cm<sup>-1</sup> und 26000 cm<sup>-1</sup> angeregt. Um über die Probe eine möglichst homogene Anregungsdichte zu erhalten, bildeten wir nicht die Licht-quelle selbst, sondern die erste Kondensorlinse auf die Kristallplättchen ab. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde über ca.  $2 \cdot 10^4$  Fluoreszenzabklingkurven mit einem Vielkanalspeicher (Nuclear Data ND 800) gemittelt.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Hersteller: H. Djevahirdjian S.A., Monthey, Schweiz.

Vol. 41, 1968

Die Figur 2 zeigt die Fluoreszenzabklingzeiten  $\tau_F$  der R-Linien als Funktion der  $\operatorname{Cr}_2O_3$ -Gewichtskonzentration  $c_G$  und der Temperatur T. Die daraus ermittelten Lebensdauern  $\tau_0$  der <sup>2</sup>E-Niveaus sind in der Figur 3 als Funktion der Temperatur dargestellt. Sie stehen in guter Übereinstimmung mit den Werten von NELSON und Sturge [1].



Die Fluoreszenzabklingzeit  $\tau_F$  der R-Linien von Kristallen der Form  $2,5 \times 2,5 \times 0,25$  mm<sup>3</sup>. Die Temperaturabhängigkeit der Kurven folgt hauptsächlich aus der thermischen Verbreiterung der R-Linien.

Da  $\eta$  den asymptotischen Wert der Funktion  $\tau_F/\tau_0$  (Fig. 1) für grosse Werte von  $B \varepsilon c/F$  festlegt, kann man  $\eta$  nur dann mit ausreichender Genauigkeit bestimmen, wenn man Messwerte bis zu hinreichend grossen Argumenten besitzt. Mit steigender Temperatur nimmt jedoch die Linienbreite  $\Delta \nu$  zu [9, 10] und mit ihr das Überlappungsintegral  $\varepsilon \sim h \nu/\Delta \nu$  stark ab. Da eine Vergrösserung des Arguments durch eine Steigerung von c wegen der einsetzenden Konzentrationslöschung nicht möglich ist, kann man die Verringerung von  $\varepsilon$  nur durch ein entsprechend kleineres F, d. h. durch eine grössere Probe, wettmachen. Zur Bestimmung von  $\eta$  bei Zimmertemperatur wurden deshalb Proben der Grösse  $10 \times 10 \times 11 \text{ mm}^3$  verwendet.

In der Tabelle sind die aus der Verlängerung der Fluoreszenzabklingzeit durch Reabsorption ermittelten Werte für den Quantenwirkungsgrad  $\eta$  der R-Linien zusammengestellt. In der Figur 4 sind sie zusammen mit den in der Arbeit [1] bestimmten

Der Quantenwirkungsgrad  $\eta$  der R-Linien aus der Verlängerung der Fluoreszenzabklingzeit durch Reabsorption.

T	4,2°K	77 °K	120°K	295°K
η	0,66 ± 0,04	0, <b>7</b> 2 ± 0,04	0,72 ± 0,04	0,61 ± 0,1

Werten  $\eta^*$  aufgetragen.  $\eta^*$  ist definiert als das Verhältnis der R-Linien-Fluoreszenz zur gesamten Fluoreszenz in den R-Linien und Schwingungsnebenlinien. Wie man sieht, ist im Rahmen der Messgenauigkeit  $\eta^* = \eta$ ; das bedeutet, dass unterhalb von 300°K die <sup>2</sup>E-Niveaus des Rubins nur durch Strahlung entvölkert werden und strahlungslose Parallelprozesse keine Rolle spielen. Zum gleichen Ergebnis kamen auch NELSON und STURGE [1] auf andere Weise, indem sie die Lebensdauer der <sup>2</sup>E-Niveaus mit den gemessenen Oszillatorenstärken verglichen. Das vorgeschlagene einfache Modell zur Behandlung der Selbstabsorption liefert also auch für den Quantenwirkungsgrad  $\eta$  des Resonanzüberganges gute Werte. Es führt die Bestimmung von  $\eta$  auf eine Zeitmessung zurück, die genauer und einfacher durchzuführen ist als die bisher üblichen Methoden zur Bestimmung von Quantenwirkungsgraden,



Die Lebensdauer  $\tau_0$  der <sup>2</sup>E-Terme des Rubins.  $\Box$  Werte von NELSON und STURGE [1];  $\bigcirc$  Eigene Messungen, Fehler ca. 1%.

die alle auf der Messung und dem Vergleich von Strahlungsleistungen bei unterschiedlichen Wellenlängen beruhen.



Quantenwirkungsgrad  $\eta$  für Emission in den R-Linien und das Verhältnis  $\eta^*$  [1] der R-Linienfluoreszenz zur Gesamtfluoreszenz des Rubins als Funktion der Temperatur.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ihre Unterstützung mit Mitteln und Geräten.

#### Literaturverzeichnis

- [1] D. F. Nelson, M. D. Sturge, Phys. Rev. 137, 1117 (1965).
- [2] A. P. IVANOV, Opt. i. Spektr. 2, 800 (1957, UdSSR).
- [3] F. SAITO, J. Phys. Soc. Japan 19, 759 (1964).
- [4] T. HOLSTEIN, Phys. Rev. 72, 1212 (1947); 83, 1159 (1959).
- [5] F. VARSANYI, D. L. WOOD, A. L. SCHAWLOW, Phys. Rev. Lett. 3, 544 (1959).
- [6] N. A. TOLSTOI, LIU SHUN'FU, M. E. LAPIDUS, Opt. a. Spektr. 13, 133 (1962).
- [7] Y. TANABE, S. SUGANO, J. Phys. Soc. Japan 13, 880, 899 (1958).
- [8] J. W. BRAULT, P. J. WARTER JR., R. U. MARTINELLI, Bull. Am. Phys. Soc. 9, 281 (1964).
- [9] A. L. SCHAWLOW, Adv. in Quantum Electr., ed. by R. SINGER (Col. Univer. Press 1961), Seite 50.
- [10] D. E. MCCUMBER, M. D. STURGE, J. appl. Phys. 34, 1682 (1963).
- [11] G. F. IMBUSCH, Phys. Rev. 153, 326 (1967).
- [12] H. BOERSCH, H. EICHLER, Z. angew. Phys. 22, 378 (1967).
- [13] TH. FÖRSTER, Ann. Phys. 2, 55 (1948).
- [14] J. HEBER, K. H. HELLWEGE, D. MANGELSDORF, W. ZIEG, Phys. kondens. Mat. 5, 89 (1966).