

Fyzika laserových generátorů

Elektron-fononová interakce

Jan Šulc

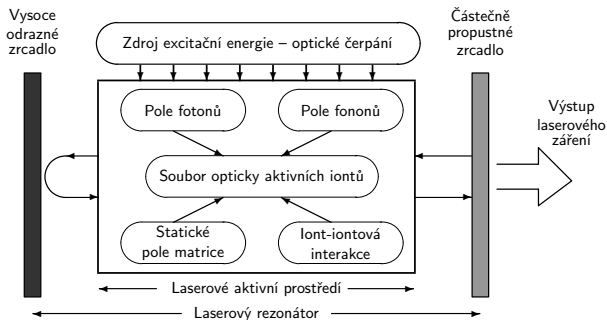
Katedra fyzikální elektroniky
České vysoké učení technické
jan.sulc@fjfi.cvut.cz

19. července 2022

1. Elektron-fononová interakce
 - ▶ komplexy a model konfiguračních souřadnic
 - ▶ štěpení hladin v poli krystalu
 - ▶ nezářivé přechody a matrice s nízkou energií fononů
2. Kvantová soustava s vibračně rozšířenými hladinami
 - ▶ emisní a absorpční spektrum
 - ▶ zobecněné Einsteinovy relace
 - ▶ prahová podmínka a pracovní vlnová délka laseru
3. Fyzika laserů s přechodovými kovy
 - ▶ přechodové kovy
 - ▶ Tanabe-Sugano diagram
 - ▶ Jahn-Tellerův efekt: $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$
4. Fyzika laserů s lanthanoidy
 - ▶ lanthanoidy
 - ▶ Dickův diagram
 - ▶ Judd-Ofeltova analýza
5. Kvazi-3-hladinový model aktivního prostředí
 - ▶ rychlostní rovnice
 - ▶ řešení pro stacionární stav - CW laser
 - ▶ podélné čerpání a optimální délka laserové tyče
6. Systémy s přenosem energie
 - ▶ iont-iontová interakce
 - ▶ kodopace, up-konverze, křížová relaxace
 - ▶ spektroskopické vlastnosti aktivního prostředí ve vztahu k činnosti laseru

7. Saturevatelné absorbery
 - ▶ rychlý a pomalý absorber
 - ▶ Frantz-Nodvikova rovnice I.
 - ▶ ESA, FOM a anizotropie ESA
8. Optimalizace Q-spínání
 - ▶ aktivně spínaný laser
 - ▶ pasivně spínaný laser
 - ▶ vliv ztrát a ESA
9. Laserový zesilovač
 - ▶ Frantz-Nodvikova rovnice II.
 - ▶ single-pass, multi-pass
 - ▶ regenerativní zesilovač
10. Nelineární konverze v laserovém rezonátoru
 - ▶ Raman
 - ▶ SHG
 - ▶ OPO
11. Vznik, vliv a odvod tepla v pevnolátkovém laseru
 - ▶ rovnice vedení tepla
 - ▶ rovnice pro tepelné pnutí – Lamého rovnice
 - ▶ numerické řešení
12. Polovodiče v laserové technice
 - ▶ kvantová jáma
 - ▶ opticky čerpané polovodičové lasery
 - ▶ polovodičový saturevatelný absorber
13. Zajímavé aplikace

Procesy v aktivním prostředí pevnolátkového laseru

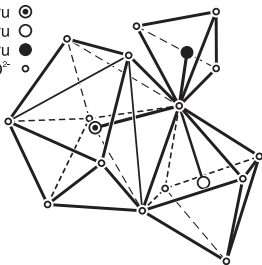


- ▶ Pevnolátkové aktivní prostředí = souboru opticky aktivních iontů (aktivátorů) rozptýlených v pevnolátkové matici
- ▶ Primární interakce je absorpce a spontánní a stimulovaná emise fotonů
- ▶ Energetické hladiny aktivátoru = energetické hladiny volného iontu + vliv elektrostatického pole matrice
- ▶ Dynamika matrice = tepelné kmity mřížky = pole fononů
- ▶ Interakce fononů s aktivátory → pravděpodobnost zářivých a nezářivých přechodů
- ▶ Možná i vzájemná interakce mezi samotnými aktivátory (např. přenos energie)

Ionty v krystalu

- ▶ Ionty aktivátoru jsou zabudovány v krystalové mříži matrice v substituční poloze, kde mají stálou, orientovanou polohu
- ▶ Všechny aktivátory proto v prvním přiblížení přispívají ke spektroskopickým vlastnostem aktivního prostředí stejným způsobem (výjimky – mixované granáty, různá centra fluoridů v důsledku kompenzace náboje, . . .)
- ▶ Možnost substituce stavebního iontu matrice v určité pozici krystalické mříže matrice iontem aktivátoru závisí na rozměrech a symetrii příslušného koordinačního mnohostěnu tvořeného nejbližšími ionty opačného znaménka

Pozice dodekaedru ○
Pozice oktaedru ○
Pozice tetraedru ●
Kyslíkový aniont O²⁻ ○



Pozice dodekaedru

Pr³⁺ (laser)
Nd³⁺ (laser)
Ho³⁺ (laser)
Er³⁺ (laser)
Tm³⁺ (laser)
Yb³⁺ (laser)

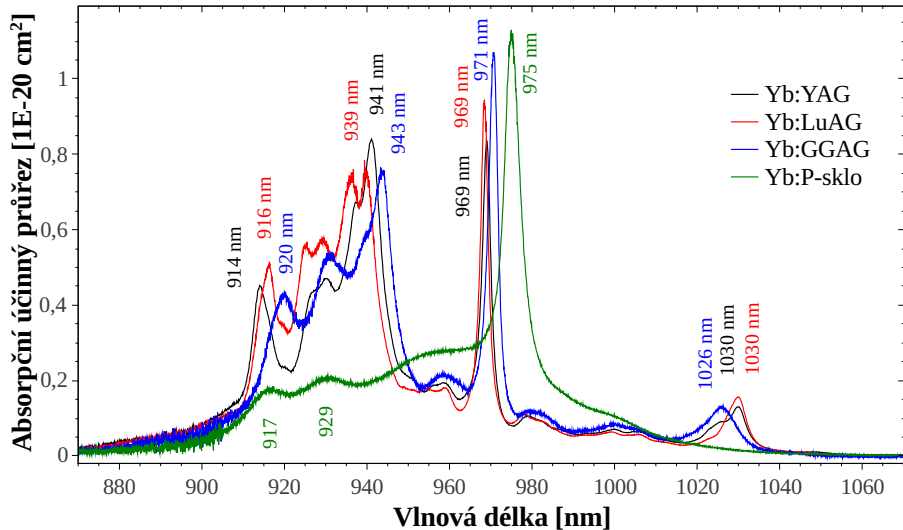
Pozice oktaedru

Cr³⁺
Ti³⁺
V³⁺ (Q-spínač)

Pozice tetraedru

Cr⁴⁺ (laser/Q-spínač)
(Mg²⁺ - kompenzace náboje)

Příklad spekter iontu Yb^{3+}



Štěpení hladin ve statickém poli krystalu

- ▶ Ligandy a aktivátory na sebe vzájemně působí prostřednictvím elektrostatické Coulombovské interakce – *teorie krystalového pole, teorie pole ligandů*
- ▶ Teorie grup → **kvalitativní** předpověď štěpení energetických hladin volného iontu v důsledku specifické symetrie pole krystalu.
- ▶ Empirický model bodových nábojů → Starkův efekt pole ligandů se specifickou symetrií. Parametry krystalu — fitováním teorie na experimentální data.
- ▶ Hamiltonián iontu v poli krystalu:

$$\hat{H}_{\text{ion}} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i}}_{\hat{H}_0 - \text{pohyb } e^- \text{ centrálním poli}} + \underbrace{\sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\hat{H}_e - \text{repulze } e^-} + \underbrace{\sum_i \xi_i \vec{L} \cdot \vec{S}}_{\hat{H}_{SO}} + \underbrace{\sum_i eV_c(r_i, \theta_i, \varphi_i)}_{\hat{H}_c - \text{krystal}}$$

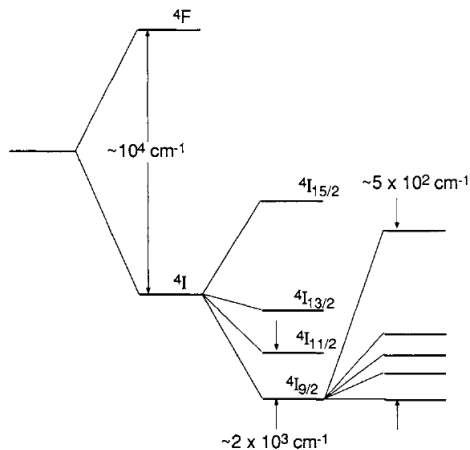
Slabé krystalové pole $\hat{H}_c < \hat{H}_{SO}, \hat{H}_e$ Pole krystalu představuje poruchu, která způsobuje v důsledku Starkova jevu štěpení multipletů volného iontu (ionty vzácných zemin).

Střední krystalové pole $\hat{H}_{SO} < \hat{H}_c < \hat{H}_e$ Pole krystalu představuje poruchu štěpící termy volného iontu (ionty z prvního řádku přechodových kovů)

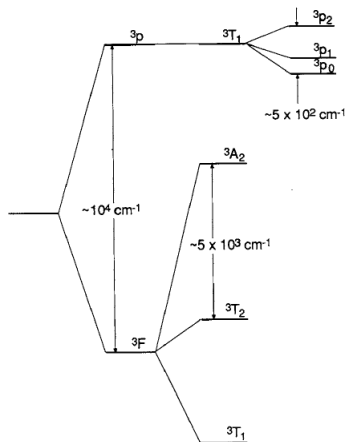
Silné krystalové pole $\hat{H}_{SO}, \hat{H}_c < \hat{H}_e$ Pole krystalu rozštěpí jednoelektronové stavy, pak se teprve započte \hat{H}_e (ionty z druhého a třetího řádku přechodových kovů)

Štěpení hladin v poli krystalu

Slabé krystalové pole



Střední krystalové pole



Central
Potential

Mutual
Repulsion

Spin
Orbit

Crystal
Field

Central
Potential

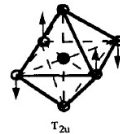
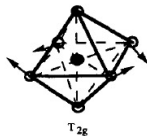
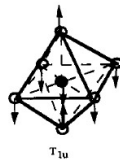
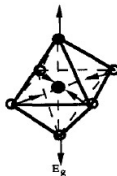
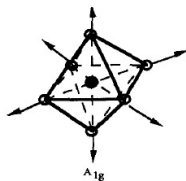
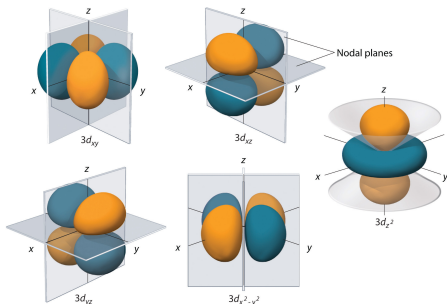
Mutual
Repulsion

Crystal
Field

Spin
Orbit

Iont příměsi v pevné látce

- ▶ Molekulární komplex = iont příměši + jeho ligandy
- ▶ Hmotnost a náboj ligandů (O^{2-} , F^{-})
- ▶ Symetrie iontu v dané konfiguraci
- ▶ Symetrie pole ligandů
- ▶ Intenzita pole ligandů
- ▶ Vliv na energetické hladiny příměši



Interakce mezi elektrony a fonony

- ▶ Ionty v krystalu či ve skle nejsou nikdy úplně v klidu. Tepelné vibrace těchto iontů moduluje lokální pole krystalu v místě opticky aktivního bodného defektu, což ovlivňuje jeho elektronové stavy.
- ▶ Elektron-fononová interakce:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ion}} + \hat{H}_{\text{lattice}} + \hat{H}_i^{ep}$$

- ▶ Velikost efektu závisí na následujících parametrech:
 - ▶ Teplota a tepelná vodivost materiálu.
 - ▶ Síla vazby mezi elektrony z optického aktivního iontu a lokálního krystalového pole
 - ▶ Frekvenční rozdělení a hustota obsazení stavů vibračních módů matrice
- ▶ Tepelné efekty mohou:
 - ▶ zlepšit výkon laseru díky procesům, jako je zlepšení optického čerpání, díky účinné depopulaci terminální úrovně laserového přechodu a v důsledku vzniku širokých emisních pásů laditelných laserů.
 - ▶ být na újmu pro výkon laseru v důsledku takových procesů, jako je pokles kvantové účinnosti laserového přechodu, pokles zisku v důsledku zmenšení účinného průřezu rozšiřující se spektrální čáry a také vzhledem k tepelné populaci terminální úrovně laserového přechodu.

- ▶ Operátor energie mřížky při uvážení pouze kvadratické závislosti potenciální a kinetické energie mřížky na výchylce iontů – harmonické přiblížení:

$$\hat{H}_{\text{lattice}} = \frac{1}{2} \sum_{q,\lambda} \left(\hat{P}_q^{\lambda\dagger} \hat{P}_q^\lambda + \omega_{q\lambda}^2 \hat{Q}_q^{\lambda\dagger} \hat{Q}_q^\lambda \right)$$

kde P_q^λ je zobecněná hybnost a Q_q^λ normálové souřadnice. Po zavedení fononových kreačních a anihilačních operátorů (\hat{b}^λ a $\hat{b}^{\lambda\dagger}$):

$$\hat{H}_{\text{lattice}} = \sum_{q,\lambda}^{3N} \hbar\omega_{q\lambda} \left(\hat{b}_q^{\lambda\dagger} \hat{b}_q^\lambda + \frac{1}{2} \right)$$

- ▶ Tepelné vibrace iontů v pevné látce = kvantované harmonické oscilátory = pole fononů
- ▶ Důsledky harmonického přiblížení:
 - ▶ neexistuje tepelná roztažnost
 - ▶ adiabatické a izotermické konstanty jsou stejné
 - ▶ elastické konstanty jsou nezávislé na tlaku a teplotě
 - ▶ měrné teplo je při vysokých teplotách konstantní
 - ▶ mřížkové vlny navzájem neinteragují a nemění s časem svůj tvar
- ▶ Ve skutečných krystalech neplatí přesně žádný s těchto důsledků. Odchylyk můžeme přisoudit zanedbatelným *anharmonickým* členům, které obsahují vyšší než druhé mocniny atomárních výchylek.

- ▶ Interakce mezi fonony a elektrony se uvažuje prostřednictvím změny pole uvnitř krystalu V_c v důsledku změny relativní pozice aktivních iontů vzhledem k iontům, které je obklopují.
- ▶ Změna pole je funkcí lokálního napětí (tenzor). Operátor průměrného napětí $\hat{\varepsilon}$:

$$\hat{\varepsilon} = i \sum_q \sqrt{\frac{\hbar\omega_q}{2Mv^2}} (\hat{b}_q - \hat{b}_{-q}^\dagger) \quad (M - \text{hmotnost mřížky, } v - \text{rychlost fononů})$$

- ▶ Pole krystalu se rozvede do Taylorovy řady podle $\hat{\varepsilon}$:

$$\hat{V}_c = \underbrace{\hat{V}_0}_{\text{statické pole}} + \underbrace{\hat{V}_1\hat{\varepsilon} + \hat{V}_2\hat{\varepsilon}^2 + \dots}_{\text{elektron-fononová interakce}}$$

- ▶ Lineární a kvadratický člen hamiltoniánu elektron-fononové interakce:

$$\hat{H}_i^{ep} \cong \hat{H}_1^{ep} + \hat{H}_2^{ep} = \hat{V}_1\hat{\varepsilon} + \hat{V}_2\hat{\varepsilon}^2$$

- ▶ Vazební členy \hat{V}_i závisí na konfiguraci iontu příměsi.
- ▶ Operátor \hat{H}_i^{ep} musí být invariantní vzhledem k operacím bodové grupy komplexu \Rightarrow stanovení výběrových pravidel pro přechody zahrnující elektron-fononovou interakci

Slabá vazba elektron-fononové interakce se účastní relativně málo fononů (jeden lokální mód)

- ▶ Jenofononová interakce + lineární člen \hat{H}_i^{ep} = standardní teorie tlumení (rozšiřování a posun elektronové čáry v důsledku tlumení)
- ▶ Ostré čáry v absorpčním a emisním spektru iontů v pevných látkách – *nul-fononová linie*
- ▶ Postranní pásma se slabou intenzitou, které mají odlišnou frekvenční strukturu – *vibrační postranní pásy*.
- ▶ Nezářivý přechod za účasti jednoho fononu

Silná vazba interakce se účastní velké množství fononů (módy mřížky)

- ▶ Vznikají široké pásy se silnými teplotními závislostmi hustot a dob dosvitu optického spektra iontů v pevných látkách.
- ▶ Teorie tlumení N -tého řádu – postupná konvoluce jednofononových přechodů – pouze kvalitativní předpovědi.
- ▶ Huang-Rhysova teorie silné vazby
- ▶ Model konfiguračního diagramu

Předpoklady:

- ▶ Born-Oppenheimerova aproximace ($m_i \gg m_e$, pohyb elektronů je mnohem rychlejší než pohyb atomových jader, řešení Schrödingerovy rovnice pro soubor elektronů v poli klidných iontů zanedbáním kinetické energie iontů v hamiltoniánu)
- ▶ Vlnové funkce vyjádřeny jako součin elektronové $|\phi_i(r, Q)\rangle$ a vibrační $|\theta_{iv}(Q)\rangle$ složky

$$|\psi_{iv}(r, Q)\rangle = |\phi_i(r, Q)\rangle |\theta_{iv}(Q)\rangle,$$

kde r je souřadnice opticky aktivního elektronu, Q je koordinační souřadnice.

- ▶ Elektron-fononové interakce účastní pouze jeden dominantní fononový mód, který má stále stejnou frekvenci, ale různé normálové souřadnice v počátečním a koncovém stavu elektronového přechodu \Leftrightarrow lineární vazba v harmonické aproximaci. Hamiltonián má výše diskutovaný tvar:

$$\hat{H}_i^{ep}(r, Q) = - \sum_s \hat{V}_s(r) Q_s,$$

kde \hat{V}_s je elektron-fononový vazební parametr pro s -tý vibrační mód.

- ▶ Schrödingerovy rovnice pro elektronovou a vibrační vlnovou funkci systému budou mít tvar

$$[\hat{H}_{\text{ion}}(r) + \hat{H}_i^{\text{ep}}(r, Q)]|\phi_i(r, Q)\rangle = W_i(Q)|\phi_i(r, Q)\rangle \quad (1)$$

$$[\hat{H}_{\text{lattice}}(Q) + W_i(Q)]|\theta_{iv}(Q)\rangle = E_{iv}|\theta_{iv}(Q)\rangle \quad (2)$$

- ▶ Řešením rovnice (1) stacionární poruchovou metodou získáme vlnové funkce odpovídajících elektronových úrovní pro pevnou polohu okolních iontů:

$$|\phi_i(r, Q)\rangle = |\phi_i^{(0)}(r)\rangle + \sum_{s, j \neq i} \frac{V_{sj} Q_s}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |\phi_j^{(0)}(r)\rangle$$

kde $V_{sj} = \langle \phi_j^{(0)}(r) | \hat{V}_s(r) | \phi_i^{(0)}(r) \rangle$ a $E_i^{(0)}$ jsou neporušené vlastní energie iontu.

- ▶ Příslušné vlastní energie $W_i(Q)$:

$$W_i(Q) = E_i^{(0)} + \sum_s V_{sii} Q_s + \sum_{s, s' j \neq i} \frac{V_{sj} V_{s'ji} Q_s Q_{s'}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

jsou použity jako efektivní potenciál v rovnici pro vibrace mřížky (2)

- ▶ Efektivní adiabatický potenciál (hladina) elektron-fononové interakce i -tého stavu:

$$\begin{aligned}
 U_i(Q) &= \hat{H}_{\text{lattice}}^{PE}(Q) + W_i(Q) = \frac{M}{2} \sum \omega_s^2 Q_s^2 + W_i(Q) = \\
 &= \underbrace{E_i^{(0)} + \frac{M}{2} \sum_s \omega_s^2 Q_s^2}_{\text{neporušená rovnovážná energie ion + fonony}} + \underbrace{\sum_s V_{sii} Q_s + \sum_{s,s'j \neq i} \frac{V_{sij} V_{s'ji} Q_s Q_{s'}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}}_{\text{vliv elektron-fononové interakce}}
 \end{aligned}$$

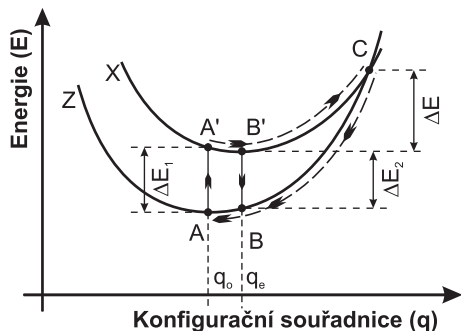
- ▶ Vyšší řády poruchy způsobují posuv rovnovážné pozice potenciálu a závisí na specifické konfiguraci iontu:

$$U_i(Q) = E_i + \frac{M}{2} \sum_s \omega_s^2 [Q_s - Q_s(i)]^2$$

kde

$$E_i \equiv E_i^{(0)} - \frac{M}{2} \sum_s \frac{V_{sii}^2}{4\omega_s^2}, \quad Q_s(i) \equiv -\frac{V_{sii}}{4\omega_s^2}$$

Model konfiguračních souřadnic

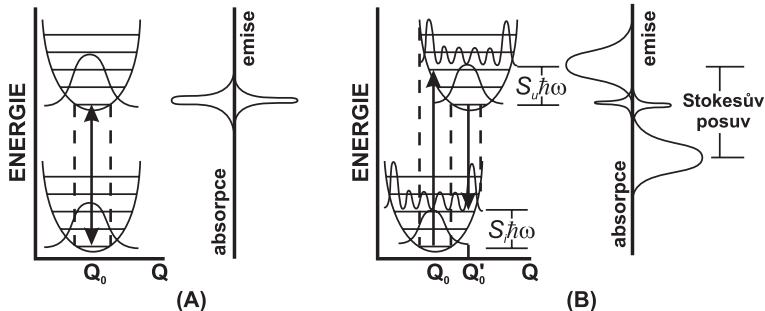


- ▶ Z — základní stav
- ▶ X — excitovaný stav
- ▶ absorpce $A \rightarrow A'$
- ▶ emise $B' \rightarrow B$
- ▶ nezářivý přechod do základního stavu $B' \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$.
- ▶ Pravděpodobnost $B' \rightarrow C$:

$$p \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

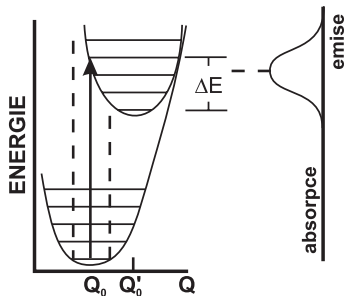
- ▶ Energie luminiscenčního centra jako funkce zobecněné *koordinační* souřadnice (např. průměrná vzdálenost od ligandů)
- ▶ Různé stavy nemusí mít obecně minimum energie pro stejnou *k* koordinační souřadnici
- ▶ Franck-Condonův princip – energetický přechod je tak rychlý, že se během něho koordinační souřadnice nezmění (vibrační pohyb iontů je mnohem pomalejší než pohyb elektronů)

Model konfiguračních souřadnic

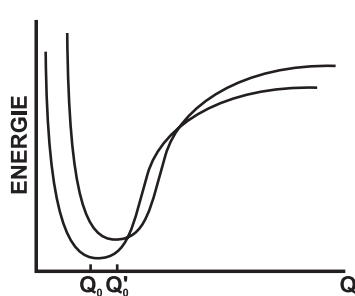


- (A) Příklad nulového posuvu mezi potenciální jámou excitovaného a základního stavu vede v absorpčním a emisním spektru k ostré čáře – přechod bez účasti fononů
- (B) Střední posuv mezi potenciály excitovaného a základního stavu dává ostré čáry přechodu bez účasti fononů a široká postranní vibrační pásma (Stokesův posuv)

Model konfiguračních souřadnic



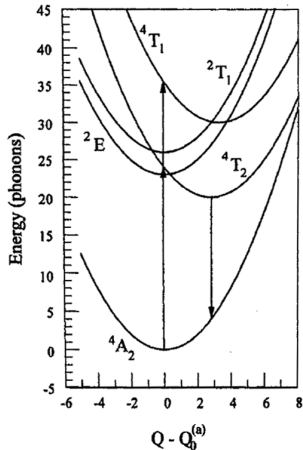
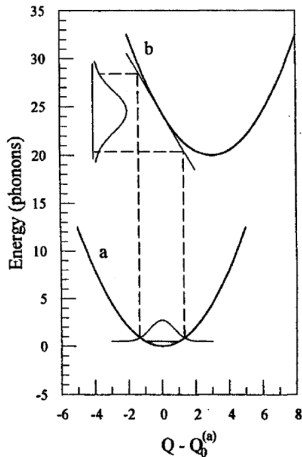
(C)



(D)

- (C) Velká odchylka potenciálních jam vede k překřížení mezi základním a excitovaným elektronovým stavem \Rightarrow široký absorpční pás, ale v důsledku nezářivého zhášení není pozorována emise
- (D) Anharmonické potenciály zvětší Frank-Condonovy faktory překrytí, což vede k zvětšení nezářivého zhášení

Model konfiguračních souřadnic



Tvar spektrální čáry vzhledem k bezfononové energii ($\hbar\omega_0 \gg kT$):

$$G(\Delta\Omega) \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi S_0\omega_0^2}} \exp \left[-\frac{(\Delta\Omega - S_0\omega_0)^2}{2S_0\omega_0^2} \right]$$

S_0 – Huang-Rhys faktor (\sim počet zapojených fononů), $\hbar\omega_0$ – efektivní energie fononů

Nezářivé přechody a jejich vliv na dobu života

- ▶ Přechody mezi elektronovými stavy atomu, které jsou doprovázené emisí nebo absorpcí fononu bez účasti fotonů, jsou nazývané nezářivé přechody.
- ▶ Rychlost relaxace energetické hladiny W je daná kombinací rychlosti zářivých W_R a nezářivých W_{NR} procesů:

$$W = W_R + W_{NR}$$

- ▶ Doba života na hladině odpovídá převrácené rychlosti přechodu $\tau = 1/W$. Pro případ dvouhladinové aproximace:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}$$

- ▶ Za předpokladu slabé fonon-elektronové vazby lze odvodit vztah pro rychlost nezářivých procesů:

$$W_{NR}^p(T) = W_{nr}^p(0)[n(\omega_{eff}) + 1]^p = W_{NR}^p(0) \left[\frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega_{eff}/k_B T}} \right]^p$$

kde $p = \Delta E / \hbar\omega_{eff}$ je zhruba počet zúčastněných fononů, $\hbar\omega_{eff}$ je nejvyšší vibrační energie, $n(\omega)$ je relativní populace fononových hladin podle Bose-Einsteinova rozdělení

- ▶ $W_{NR}^p(0)$ lze odvodit přibližně z teorie, ale je to vlastně fitovací parametr (stejně jako p a ω_{eff}).

Efektivní energie fononu

- ▶ Frekvence vibrační mřížky

$$\bar{\omega} = \sqrt{\frac{k}{M}}$$

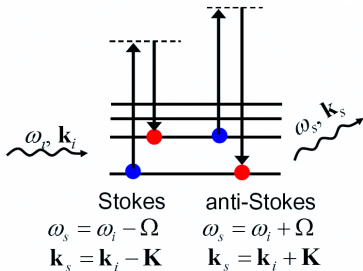
k – efektivní tuhost

M – efektivní hmotnost

- ▶ energii fononů reflektuje Ramanovské spektrum nebo IČ absorpční spektrum, ale spektra jsou ovlivněna jinými výběrovými pravidly

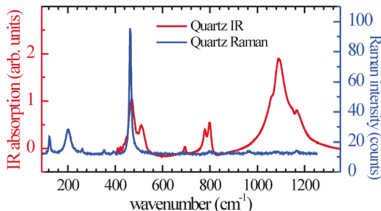
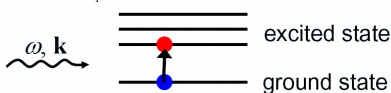
Raman scattering

inelastic light scattering from phonons



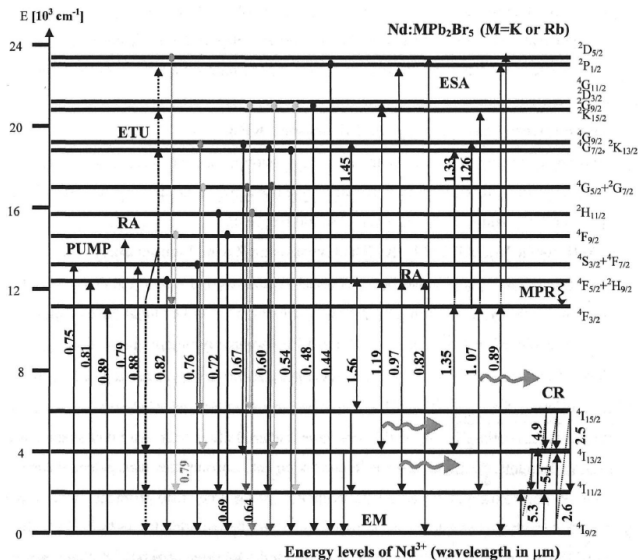
Infrared absorption:

$$\hbar \omega_{\text{photon}} = E_{ES}^{(\text{phonon})} - E_{GS}^{(\text{phonon})}$$



Matrice s nízkou energií fononů

Matrice	$\hbar\omega_{ph}$ [cm ⁻¹]
YVO ₄	880, 943
Al ₂ O ₃	870
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	700
Lu ₂ O ₃	620
YAIO ₃	550-600
Y ₂ O ₃	430-550
YLiF ₄	400, 560
BaY ₂ F ₈	390
CaF ₂	375
SrF ₂	350, 380
PbGa ₂ S ₄	330, 370
ZnS	350
LaF ₃	305, 350
LaCl ₃	290
ZnSe	250
KLuS ₂	220
CdSe	210
ZnTe	207
PbCl ₃	200
KPb ₂ Cl ₅	200
LaBr ₃	175
CdTe	170
Cs ₂ Er ₂ I ₉	160
KPb ₂ Br ₅	140



Nízká energie fononu matrice ⇒ možnost laserové emise jak v infra $\lambda > 3 \mu\text{m}$, tak ve VIZ

- ▶ Interakce matrice vs aktivátor
 - ▶ Symetrie ligandů a konfigurace aktivátoru
 - ▶ Síla statického pole matrice v místě opticky aktivních orbitalů
- ▶ Dynamika matrice – vibrace mřížky – fonony
 - ▶ Deformace mřížky = změna pole
 - ▶ Silná a slabá vazba
- ▶ Huang-Rhysova teorie silné vazby
 - ▶ Parabolická potenciální jáma
 - ▶ Konfigurační diagram
 - ▶ Franck-Condonův princip
 - ▶ Emisní a absorpční spektrum
- ▶ Rychlost nezářivých přechodů
 - ▶ Energie fononu vs Ramanovské spektrum
 - ▶ Nízkofononové matrice

-  RICHARD C. POWELL: *Physics of solid-state laser materials*, Springer-Verlag, 1998
-  BRIAN HENDERSON AND RALPH H. BARTRAM: *Crystal-field engineering of solid-state laser materials*, Cambridge University Press, 2000
-  KATJA RADEMAKER: *Rare Earth-Doped Alkali-Lead-Halide Laser Crystals of Low-Phonon Energy*, Cuvillier Verlag, Gottingen, 2005
-  Přednášky: <http://people.fjfi.cvut.cz/sulcjan1/FLT/>