

Fyzika laserových generátorů

Fyzika laserů s přechodovými kovy

Jan Šulc

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

11. března 2021

Aktivátory pevnolátkových iontových laserů

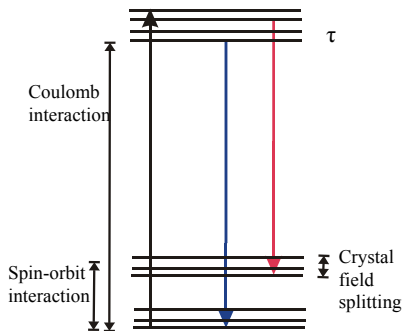
1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	La-	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	Ac-	104	105	106	107	108	109									
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Ionty ve vnějším poli matrice

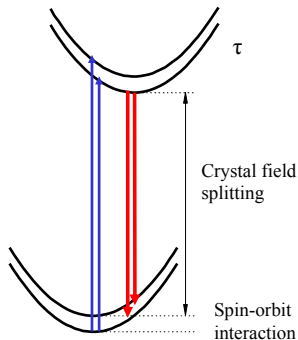
Ionty vzácných zemin

- ▶ Valenční $4f$ elektrony stíní elektrony z podslupek $5s$ a $5p$, které mají menší energii, ale větší poloměr
- ▶ Slabá interakce s vnějším polem \Rightarrow úzké emisní a absorpční čáry



Ionty přechodových prvků

- ▶ Valenční elektrony v podslupce $3d$ na vnějším okraji elektronového obalu jsou v přímé interakci s okolím
- ▶ Silná interakce s fonony – široké absorpční a emisní čáry



Yb:YAG

$c = 10 \% \text{ Yb/Y}$

$L = 3 \text{ mm}$

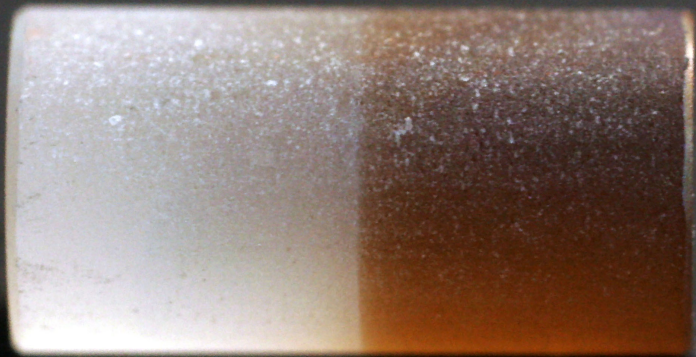
$D = 3 \text{ mm}$

Cr:YAG

$T_o = 75 \%$

$L = 2.8 \text{ mm}$

$D = 3 \text{ mm}$



$Roc = 80 \%$



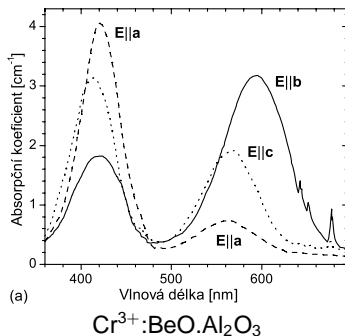
1 mm

Laserové materiály s přechodovými kovy

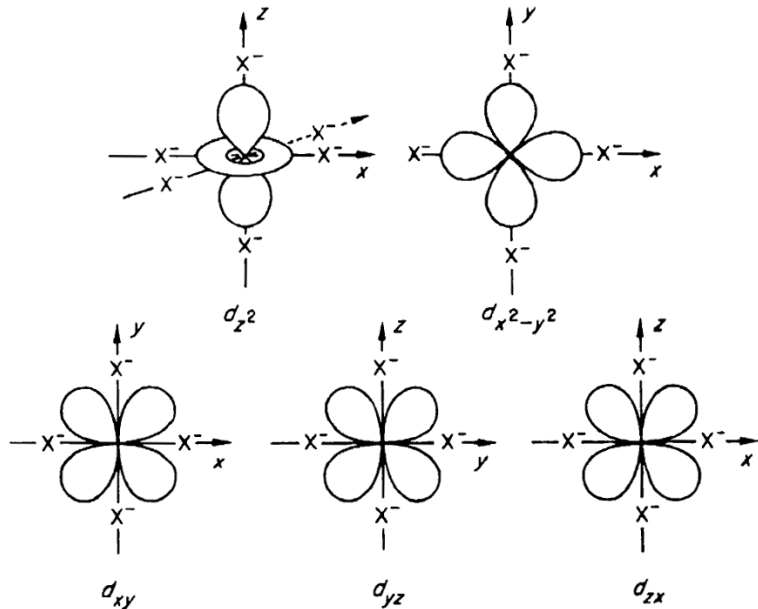
- ▶ Absorpční a emisní spektra přechodových kovů ($[Xe] 3d^{(1-8)} 4s^{(1,2)}$) jsou charakteristická svou pásovou strukturou, na které mohou být superponovány také relativně úzké čáry.

^{22}Ti $3d^2 4s^2$	^{23}V $3d^3 4s^2$	^{24}Cr $3d^5 4s^1$	^{25}Mn $3d^5 4s^2$	^{26}Fe $3d^6 4s^2$	^{27}Co $3d^7 4s^2$	^{28}Ni $3d^8 4s^2$
	$\text{V}^{2+}:\text{MgF}_3$ (1,2 μm)	$\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ (2–3 μm)		$\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ (4–6 μm)	$\text{Co}^{2+}:\text{MgF}_3$ (1,6–2,5 μm)	$\text{Ni}^{2+}:\text{MgF}_3$ (1,3–1,9 μm)
$\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,7–1,1 μm)	$\text{V}^{3+}:\text{YAG}$ (Q-sw)	$\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,7–0,9 μm)				
		$\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ (1,2–1,6 μm)				
			Mn^{5+} (1,2 μm)			

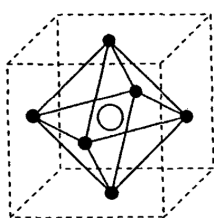
- ▶ Po odtržení 2 až 5 valenčních elektronů jsou zbývající **opticky aktivní 3d elektrony** vystaveny poli ligandů
- ▶ Vliv matrice
 - ▶ symetrie (pole)
 - ▶ síla pole
 - ▶ spektrum fononů



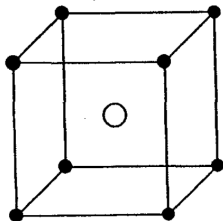
Fyzika aktivního prostředí laserů s přechodovými kovy – d-orbitaly



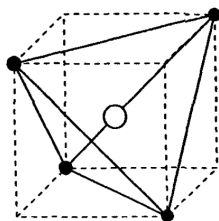
- ▶ Efektivní potenciál jádra $>$ odpuzování valenčních elektronů $>$ **krystalové pole** $>$ spin-orbitální interakce
- ▶ Teorie Tanabe-Sugano [3]
 - ▶ pro komplexní molekulu aktivního iontu obklopeného šesti ligandy tvořícími osmistěn – symetrie oktaedru (např. Cr:YAG)



osmistěn



krychle



čtyřstěn

- ▶ ligandy = bodové náboje
 - ▶ řešení energetických stavů tohoto systému při uvážení vzájemné interakce orbitalu aktivního iontu a ligandů, nalezení matice energie a její diagonalizaci.
 - ▶ odchylka od symetrie oktaedru se bere jako další porucha (např. Cr:Al₂O₃)
- ▶ Další opravy – Jahn-Tellerův efekt

- ▶ Hladiny 3d elektronů se rozdělí na dva sety:

$$\begin{array}{c} 3d\varepsilon \\ -4Dq \\ 3\times \text{degenerovaný} \end{array}$$

$$x = -iR(r) \left[Y_{21}(\theta, \phi) - Y_{2-1}(\theta, \phi) \right] / 2^{1/2}$$

$$y = -R(r) \left[Y_{21}(\theta, \phi) + Y_{2-1}(\theta, \phi) \right] / 2^{1/2}$$

$$z = iR(r) \left[Y_{22}(\theta, \phi) - Y_{2-2}(\theta, \phi) \right] / 2^{1/2}$$

maxima mezi pozice ligandů

$$\begin{array}{c} 3d\Gamma \\ +6Dq \\ 2\times \text{degenerovaný} \end{array}$$

$$u = R(r) Y_{20}(\theta, \phi)$$

$$v = R(r) \left[Y_{22}(\theta, \phi) - Y_{2-2}(\theta, \phi) \right] / 2^{1/2}$$

maxima ve směru ligandů

- ▶ Dq je parametr síly pole krystalu (míru překrytí 3d orbitalu s orbity ligandů)
- ▶ $R(r)$ – normovaná radiální vlnová funkce, $Y_{mn}(\theta, \phi)$ – normované kulové funkce
- ▶ Energie komplexu může být vyjádřena pomocí Racahových parametrů A , B a C (Slaterovy integrály)
 - ▶ Člen A je aditivní a na rozdíl energie nemá tedy vliv
 - ▶ Členy B a C vystupují v nediagonálních prvcích
 - ▶ Tanabe a Sugano zjistili, že poměr $\gamma = C/B$ je konstanta z intervalu od 4 do 5
 - ▶ Rozdíly energie mezi různými hladinami byly spočteny pro všechny kombinace elektronů v oktaedrálním poli – **Tanabe-Suganovými diagramy**. Jsou normalizované vzhledem k B (iont) a k parametru pole krystalu Dq

Spinového výběrové pravidlo přechod může nastat jen mezi hladinami, které obsahují stejný počet nespárovaných elektronů. V případě, že se přechod týká jen jediného elektronu, musí mít stejný spin na počátku i na konci přechodu.

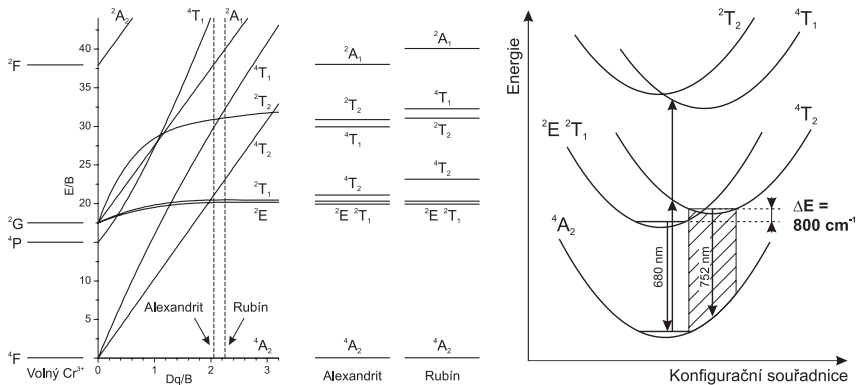
Laportovo výběrového pravidlo přechod je zakázaný, jestliže jde pouze o přerozdělení elektronů majících podobný orbital uvnitř jediné kvantové slupky (výchozí a konečný stav má stejnou paritu).

- ▶ Pro 3d elektrony jsou všechny přechody mezi různými hladinami zakázané, protože všechny hladiny mají stejnou paritu.
- ▶ Je třeba uvažovat další tři interakce, které mohou vést k povolení kvantového přechodu:
 1. elektrická dipólová interakce za účasti vibrací mřížky
 2. elektrická kvadrupólová interakce
 3. magnetická dipólová interakce

Příklad – rubín vs alexandrit

Rubín Cr^{3+} (0,05 %): Al_2O_3 , široké absorpční pásy, první laser (1960), úzké emisní spektrum laseru 694,3 nm, s klesající teplotou práh klesá

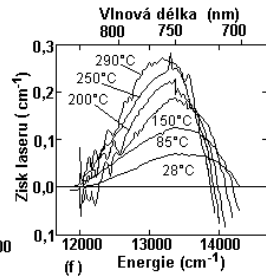
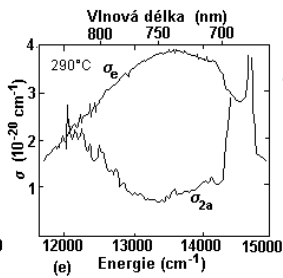
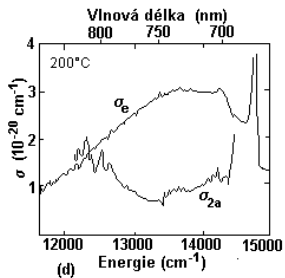
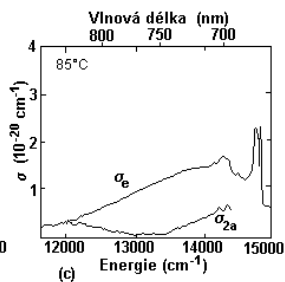
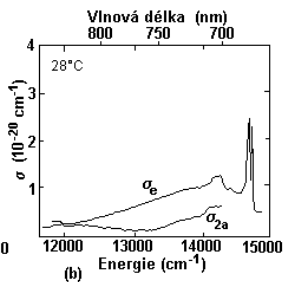
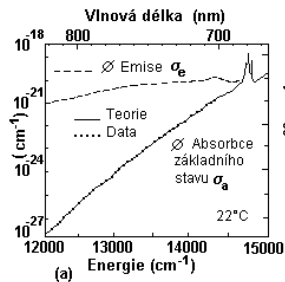
Alexandrit Cr^{3+} (0,10 %): $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, široké absorpční pásy, první „vibrační“ laser za pokojové teploty (1975), přeladitelné emisní spektrum laseru od 710 do 820 nm, s rostoucí teplotou práh klesá



alexandrit ($Dq/B \approx 2,05$, $\Delta E \cong 800 \text{ cm}^{-1}$)

rubín ($Dq/B \approx 2,25$, $\Delta E \cong 2300 \text{ cm}^{-1}$)

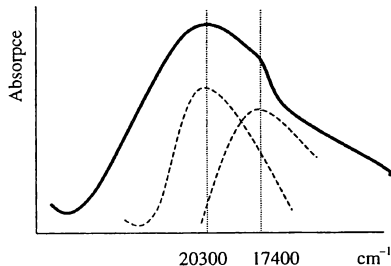
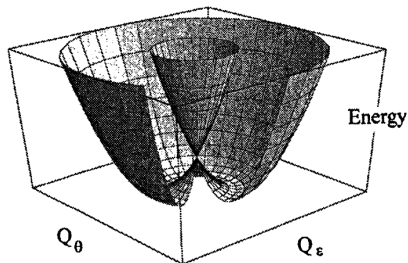
Příklad – alexandrit



Jahn-Tellerův efekt

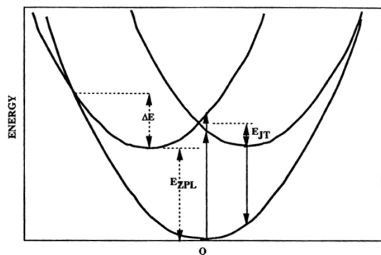
Systémy se spinově a orbitálně degenerovanými stavy mají tendenci spontánně deformovat své okolí a sejmut tak tuto degeneraci.

- ▶ Rozštěpení degenerovaných energetických hladin za cenu mírné deformace okolí (snížení jeho symetrie) je energeticky výhodné.
- ▶ Pro ionty z prvního řádku přechodových kovů, vyznačující se silnou vibrační vazbu a slabou spin-orbitální vazbou, může být Jahn-Tellerovo štěpení větší než spin-orbitální štěpení.
- ▶ Teorie nad rámec Born-Oppenheimerovy aproximace – iont příměsi ovlivňuje symetrii ligandů
- ▶ Potenciál typu „mexický klobouk“ \Rightarrow „raménko“ v absorpčním a emisním spektru

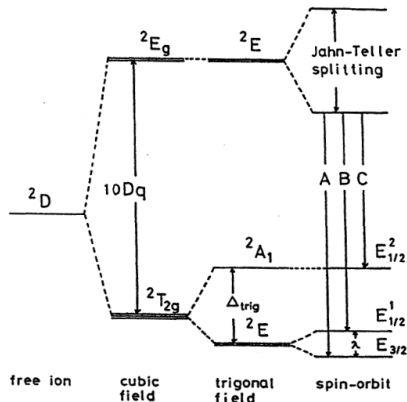
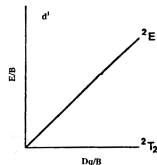


Příklad – Ti:Al₂O₃

- ▶ Ti³⁺ – [Xe] 3d¹ 4s⁰
- ▶ Jen dvě hladiny, vzájemně posunuté těžiště ⇒ široké absorpční a emisní pásy bez ESA
- ▶ J-T štěpení ²E ⇒ Al₂O₃ symetrie kubická se deformuje na trigonální a „raménko“ dále rozšiřuje absorpční a emisní pásy



- ▶ Laditelnost laseru 670 – 1070 nm
- ▶ Délka ML impulsu ~ 15 fs
- ▶ Doba života na horní hladině ~ 3,5 μs
- ▶ Ti³⁺ ⇌ páry Ti²⁺-Ti⁴⁺



- ▶ Ionty prvního řádků přechodových prvků (d-prvky) mají odkrytou valenční slupku a jejich elektrony silně interagují s okolím
 - ▶ Široké absorpční a emisní pásy
 - ▶ Teorie Tanabe-Sugano (diagramy)
 - ▶ Jahn-Tellerův efekt
- ▶ Cr:Al₂O₃, Cr:BeO.Al₂O₃, Ti:Al₂O₃

-  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
-  YUKITO TANABE AND SATORU SUGANO: *On the absorption spectra of complex ions I., II.*, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 9, No. 5, 753–779, 1954
-  Přednášky: <http://people.fjfi.cvut.cz/sulcjan1/FLT/>