

Fyzika laserových generátorů

Fyzika laserů s lanthanoidy

Jan Šulc

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

18. března 2021

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 prnutí – Lamého rovnice
 - ▶ numerické řešení
12. Polovodiče v laserové technice
 - ▶ kvantová jáma
 - ▶ opticky čerpané polovodičové lasery
 - ▶ polovodičový saturevatelný absorber
13. Zajímavé aplikace

Aktivátory pevnolátkových iontových laserů

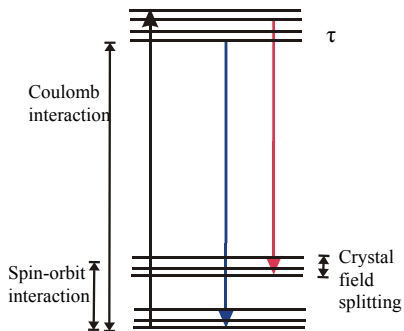
1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	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

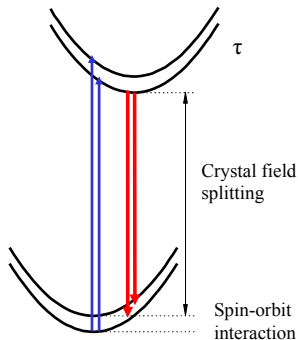
Ionty vzácných zemin

- ▶ 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



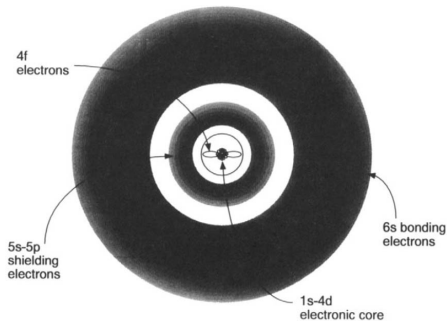
Ionty přechodových prvků

- ▶ 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



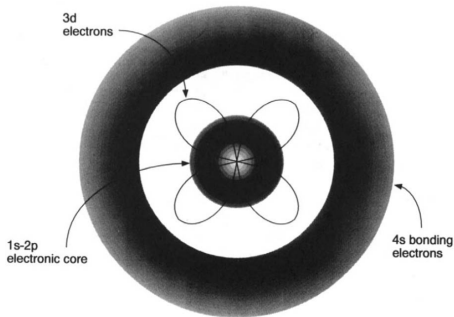
Lonty ve vnějším poli matrice

Lantahnoidy



Lanthanide series atom electronic configuration.

Přechodové kovy



Transition metal electronic configuration.

Yb:YAG

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

$L = 3 \text{ mm}$

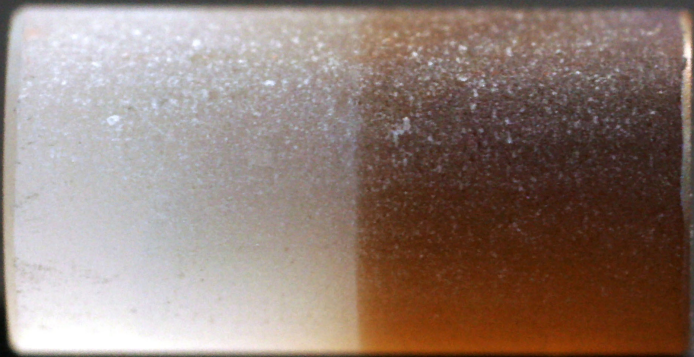
$D = 3 \text{ mm}$

Cr:YAG

$T_o = 75 \%$

$L = 2.8 \text{ mm}$

$D = 3 \text{ mm}$



$Roc = 80 \%$



1 mm

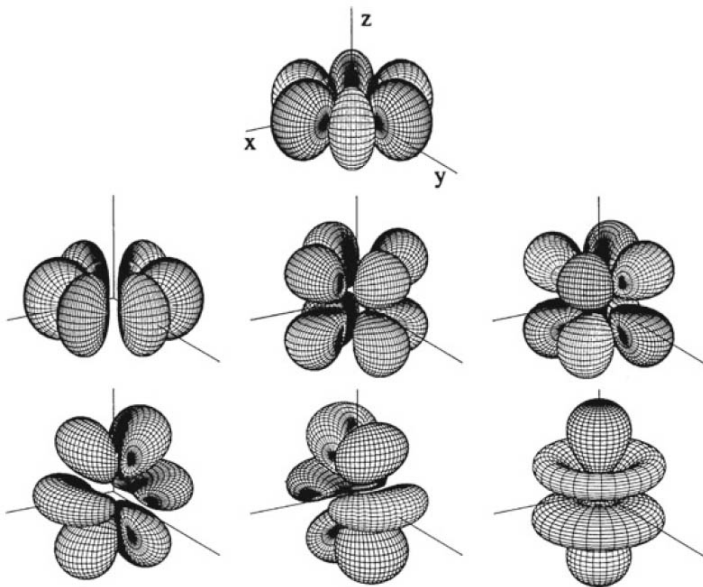
Laserové materiály s lanthanoidy

- ▶ Elektronová konfigurace lanthanoidů doplňující konfiguraci Xe [Ar] $3d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^6$

⁵⁸ Ce $4f^15d^16s^2$	⁵⁹ Pr $4f^35d^06s^2$	⁶⁰ Nd $4f^45d^06s^2$	⁶¹ Pm $4f^55d^06s^2$	⁶² Sm $4f^65d^06s^2$	⁶³ Eu $4f^75d^06s^2$	⁶⁴ Gd $4f^75d^16s^2$
⁶⁵ Tb $4f^95d^06s^2$	⁶⁶ Dy $4f^{10}5d^06s^2$	⁶⁷ Ho $4f^{11}5d^06s^2$	⁶⁸ Er $4f^{12}5d^06s^2$	⁶⁹ Tm $4f^{13}5d^06s^2$	⁷⁰ Yb $4f^{14}5d^06s^2$	⁷¹ Lu $4f^{14}5d^16s^2$

- ▶ Laserového procesu účastní elektrony z podslupky $4f$
- ▶ Jestliže je lanthanoid začleněn do matice, většinou s ní sdílí tři elektrony: jeden z podslupky $4f$ a dva s podslupky $6s$.
 - ▶ Elektrony v prvních třech slupkách a z prvních tří podslupek ($4s$, $4p$ a $4d$) čtvrté slupky představují sféricky symetrický potenciál, který poutá $4f$ elektrony k atomu.
 - ▶ Elektrony z podslupek $5s$ a $5p$ stíní zbývající $4f$ elektrony před polem krystalu, které je proto nemůže příliš ovlivnit a má jen malý vliv na strukturu spekter trojnásobně ionizovaných lanthanoidů.
- ▶ Absorpční a emisní spektra lanthanoidů v laserovém aktivním prostředí je charakteristické čárovou strukturou. Šířka čáry jednotlivých přechodů je řádově 10^{11} Hz (v případě přechodových kovů je to $\sim 10^{14}$ Hz).
- ▶ Protože je vliv pole krystalu na energetické hladiny lanthanoidů slabý, vlnová délka emise je na matici méně závislá, než je tomu u přechodových kovů. Na základě znalosti energetických úrovní určitého lanthanoidu v jednom materiálu je možné odhadnout tyto hladiny pro jakoukoliv jinou matici.

Vlnové funkce 4f-orbitálu



Energetické hladiny lanthanoidů

- ▶ Jak rozmístit 1-13 elektronů mezi 7 pozic 4f-orbitálu při uvážení spinu?

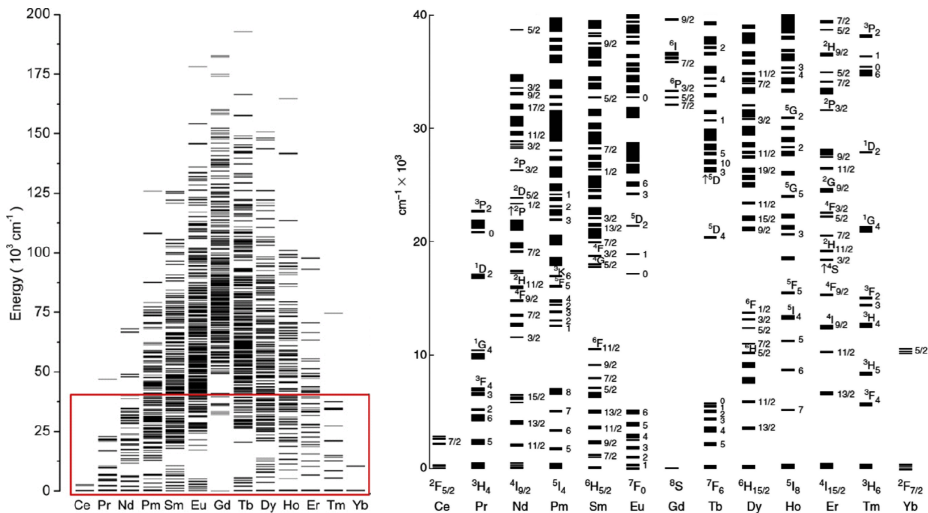
4f ⁿ		4f ⁿ		Počet e ⁻ /e ⁺	Počet hladin		
					SL	SLJ	SLJM
4f ¹	Ce ³⁺ , Pr ⁴⁺	4f ¹³	Yb ³⁺ , Tm ²⁺	1	1	2	14
4f ²	Pr ³⁺	4f ¹²	Tm ³⁺	2	7	13	91
4f ³	Nd ³⁺	4f ¹¹	Er ³⁺	3	17	41	364
4f ⁴	Pm ³⁺	4f ¹⁰	Ho ³⁺ , Dy ²⁺	4	47	107	1001
4f ⁵	Sm ³⁺	4f ⁹	Dy ³⁺	5	73	197	2002
4f ⁶	Eu ³⁺ , Sm ²⁺	4f ⁸	Tb ³⁺ , Dy ⁴⁺	6	119	295	3003
4f ⁷	Gd ³⁺ , Eu ²⁺	—	—	7	119	327	3432

- ▶ Hamiltonián pro valenční 4fⁿ elektrony **volného iontu**:

$$H_{FI} = H_0 + \sum F^k f_k + \zeta_f A_{SO} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum T^i t_i + \sum M^h m_h + \sum P^f p_f$$

- ▶ H_0 – centrální pole, pouze posunuje absolutní hodnoty energie
- ▶ Pro každý následující člen první faktor představuje *radiální* fitovací parametr (určen z experimentu), zatímco následující faktorem je *úhlový* člen (určen z prvních principů).
- ▶ f_k – elektrostatická interakce, A_{SO} – spin-orbitální interakce, $L(L+1)$, $G(G_2)$ a $G(R_7)$ – interakce dvou těles, t_i – interakce tří těles, m_h – kombinace interakce spin-spin a spin-orbit, p_f – elektrostaticky korelovaná spin-orbitální interakce.

Energetické hladiny lanthanoidů – Dickův diagram pro Ln^{3+}



- ▶ Nejjednodušší konfigurace mají ionty s jedním elektronem nebo dírou v 4f slupce (Ce^{3+} , Yb^{3+})
- ▶ Konfigurace $4f^7$ (Gd^{3+}) je stabilní a vyžaduje vysoké energie

- ▶ Přečody v rámci f-orbitalu podle Laportova výběrového pravidla „zakázané“, protože mají stejnou paritu

$$\vec{d}_{12} = e \langle 1 | \vec{r} | 2 \rangle = e \int \psi_1^*(\vec{r}) \vec{r} \psi_2(\vec{r}) dV = \vec{d}_{21}^*.$$

- ▶ Operátor elektrického dipólu (lichý)

$$\hat{\mathbf{P}} = -e \sum_i \mathbf{r}_i$$

- ▶ Operátor magnetického dipólu (sudý) – speciální případy

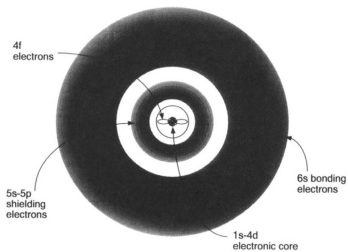
$$\hat{\mathbf{M}} = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_i (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i)$$

- ▶ Operátor elektrického kvadrupólu (sudý) – příliš slabý

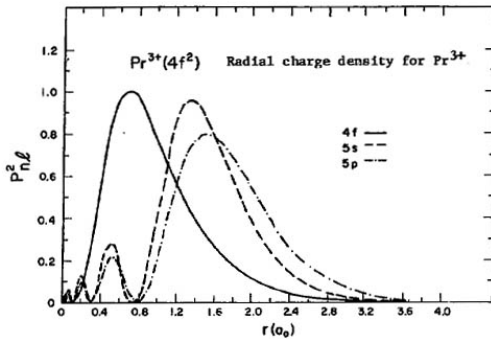
$$\hat{\mathbf{Q}} = -\frac{1}{2} \sum_i (\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i) \times \mathbf{r}_i$$

- ▶ Řešení je v mixování stavů (4f-4f, 4f-5d) v důsledku interakce s okolím (Racach 1949)

Vlnové funkce lanthanoidů a mixování stavů (4f-4f, 4f-5d)



Lanthanide series atom electronic configuration.



- ▶ Výchozí a koncový stav je daný mixováním stavů $4f^N (\varphi_{a,b})$ a $4f^{N-1}5d (\varphi_\beta)$ v důsledku interakce iontu s okolím (\hat{V}). V prvním řádu poruchové teorie:

$$\langle \Psi_a | = \langle \varphi_a | + \sum_{\beta} \frac{\langle \varphi_a | \hat{V} | \varphi_\beta \rangle}{E_a - E_\beta} \langle \varphi_\beta |$$

$$| \Psi_b \rangle = | \varphi_b \rangle + \sum_{\beta} \frac{\langle \varphi_\beta | \hat{V} | \varphi_b \rangle}{E_b - E_\beta} | \varphi_\beta \rangle$$

- ▶ Stavy $| \Psi_{a,b} \rangle$ mají smíšenou paritu
- ▶ Pravděpodobnost přechodu v důsledku elektrické dipólové interakce:

$$\langle \Psi_a | \hat{\mathbf{P}} | \Psi_b \rangle = \sum_{\beta} \left\{ \frac{\langle \varphi_a | \hat{V} | \varphi_\beta \rangle \langle \varphi_\beta | \hat{\mathbf{P}} | \varphi_b \rangle}{E_a - E_\beta} + \frac{\langle \varphi_a | \hat{\mathbf{P}} | \varphi_\beta \rangle \langle \varphi_\beta | \hat{V} | \varphi_b \rangle}{E_b - E_\beta} \right\}$$

- ▶ $\hat{\mathbf{P}}$ je operátor elektrického dipólu. Operátor interakce iontu s okolím:

$$\hat{V} = \sum_i \sum_{qk} A_{qk} r_i^k Y_{kq}(\vartheta_i, \varphi_i)$$

- ▶ Racachův ireducibilní tenzor

$$C_q^{(k)} = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq}$$

► Zjednodušující předpoklady:

1. Stavů $4f^{N-1}5d(\varphi_\beta)$ jsou degenerované v J
2. Platí $E_a - E_\beta = E_b - E_\beta$ (využije se pak relace úplnosti $\sum_\beta |\varphi_\beta\rangle\langle\varphi_\beta| = 1$)
3. Všechny Starkovské podhladiný jsou stejně obsazené
4. Prostřední je opticky isotropní

► Síla oscilátoru

$$f = \frac{8\pi mc}{3\hbar\bar{\lambda}(2J+1)e^2} n \left(\frac{n^2+2}{3n} \right)^2 \underbrace{\sum |\langle \alpha JM | \hat{\mathbf{P}} | \alpha' J' M' \rangle|^2}_{S_{ED}}$$

► Operátory elektrického dipólu $\hat{\mathbf{P}}$ a interakce s krystalem \hat{V} se kombinují do efektivního tenzorového operátoru $U^{(\lambda)}$ a využije se Wignerův-Eckartův teorém:

$$S_{ED} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{(\lambda)} \left| \langle I^N SLJ || U^{(\lambda)} || I^N S' L' J' \rangle \right|^2$$

► Judd-Ofeltovy parametry je možné určit z prvních principů:

$$\Omega_{(\lambda)} = (2\lambda + 1) \sum_p \sum_{t=1,3,5} \frac{|A_{tp}|^2}{2t+1} Y^2(t, \lambda)$$

ale komponenty pole krystalu A_{tp} je velmi obtížné stanovit a tak se parametry $\Omega_{(\lambda)}$ stanoví fitováním na experimentální data

► Redukované maticové prvky tenzorových operátorů $U^{(k)}$ jsou tabelované

- ▶ Síla oscilátoru se dá experimentálně stanovit. Například z absorpčního spektra:

$$S_m = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^2 e^2 \bar{\lambda}} n \left(\frac{3}{n^2+2} \right)^2 \int \sigma(\lambda) d\lambda$$

- ▶ Fitováním na teoretická data se stanoví odhad parametrů $\Omega_{(\lambda)}$
- ▶ S pomocí těchto parametrů a tabelovaných redukovaných maticových prvků tenzorových operátorů $U^{(k)}$ lze spočítat rychlosti libovolného přechodu (Einsteinovy A-koefficienty):

$$A_{J'J} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\bar{\lambda}^3} \left[n \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 S_{ED} + n^2 S_{MD} \right]$$

(S_{MD} jsou taky tabelované, ale tabulky jsou hůř dostupné)

- ▶ Radiativní doba života

$$\frac{1}{\tau_r} = \sum_J A_{J'J}$$

- ▶ Branching ratio

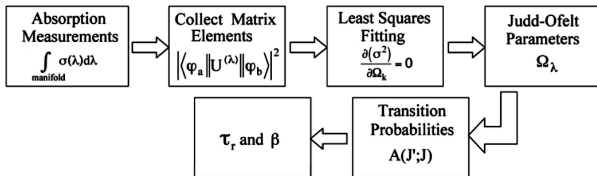
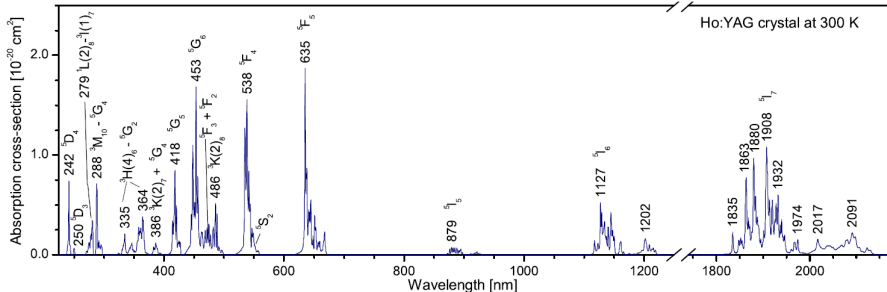
$$\beta_{J'J} = \frac{A_{J'J}}{\sum_J A_{J'J}}$$

Význam a využití parametrů $\Omega_{(\lambda)}$

- ▶ $\Omega_{(2)}$
 - ▶ Roste se vzrůstající asymetrií pozice Ln^{3+}
 - ▶ Roste se vzrůstající kovalencí pozice Ln^{3+}
 - ▶ Roste s nephelauxetickým efektem (vzrůstající vliv pole ligandů vedoucí ke zmenšení repulse)
- ▶ $\Omega_{(4)}$
 - ▶ Závislost na prostředí nejasná a málo studovaná a interpretace je kontroverzní
 - ▶ Snad má vliv hustota elektronů v okolí Ln^{3+}
- ▶ $\Omega_{(6)}$
 - ▶ Citlivý na překryv 4f a 5d orbitalů
 - ▶ Roste s poklesem Coulombovské interakce (s poklesem intenzity krystalového pole, s nárůstem vzdálenosti Ln^{3+} a ligandů)
 - ▶ Klesá s rostoucí kovalencí mezi Ln^{3+} a ligandy
- ▶ Určitý smysl má srovnání více vzorků při použití stejného postupu
- ▶ Smysl má verifikace přes změřené radiativní doby života konkrétních hladin
- ▶ Pro některé přechody může být smysluplný poměr některých J-O parametrů, který je méně citlivý na metodě
- ▶ Výsledky J-O analýzy se dají do jisté míry použít i pro stanovení rychlosti nezářivých přechodů

- ▶ Stanovení parametrů $\Omega_{(\lambda)}$ je silně citlivé na použité metodě výpočtu měřením absorpčního spektra počínaje, přes výběr použitých pásů zahrnutých do výpočtu až po vlastní nelineární fitování
- ▶ Různí autoři používají různé postupy (i třeba různé susceptibility)
- ▶ Některé ionty nemají dostatek vhodných nepřekrývajících se pásů (Yb^{3+} , Pr^{3+})
- ▶ Zahrnout přechody s nenulovým S_{MD} je obtížné
- ▶ Vliv silné-slabé čáry na výsledek může být značný
- ▶ Některé přechody mají velký vliv na výsledek fitu (nenulový je třeba je jeden člen $|\langle I^N SLJ || U^{(\lambda)} || I^N S' L' J' \rangle|^2$)
- ▶ Ačkoliv se běžně používají historické tabulky stanovené pro $\text{Ln}^{3+}:\text{LaF}_3$, nejsou hodnoty $|\langle I^N SLJ || U^{(\lambda)} || I^N S' L' J' \rangle|^2$ ve skutečnosti zcela nezávislé na matici (existují i odchylky o 20 %)
- ▶ Některé ionty (Eu^{3+}) zcela vzdorují J-O analýze

Judd-Ofeltova analýza Ho:YAG



$$\frac{3hc^2}{8\pi^3 e^2} \frac{2J+1}{\bar{\nu}} \frac{n}{\chi_{ED}^{abs}} \int_0^\infty \sigma(\nu) d\nu = S_{abs} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{(\lambda)} \left| \langle I^N S L J || U^{(\lambda)} || I^N S' L' J' \rangle \right|^2$$

Table 3. Input data for J-O analysis of Ho:YAG: barycenter energies determined from the measured absorption cross-section spectra; refractive index of YAG²⁶; set of optimized squared reduced-matrix elements for tensor operators $\mathbf{U}^{(k)}$ and $\mathbf{L} + g\mathbf{S}$; experimental f_{exp} and calculated f_{clc} oscillator strengths.








Transition	Barycenter	Refr.					f_{exp}	f_{clc}
${}^5\text{I}_8 \rightarrow$	[cm ⁻¹]	index	$ \langle \mathbf{U}^{(2)} \rangle ^2$	$ \langle \mathbf{U}^{(4)} \rangle ^2$	$ \langle \mathbf{U}^{(6)} \rangle ^2$	$ \langle \mathbf{L} + g\mathbf{S} \rangle ^2$	[10 ⁻⁶]	[10 ⁻⁶]
${}^5\text{I}_7$	5232	1.802	0.0248	0.1335	1.5120	23.2428	14.0	18.9
${}^5\text{I}_6$	8770	1.813	0.0088	0.0391	0.6969	0	7.9	10.3
${}^5\text{I}_5$	11269	1.819	0	0.0114	0.0879	0	1.7	1.8
${}^5\text{F}_5$	15648	1.829	0	0.4120	0.5698	0	30.0	28.0
${}^5\text{S}_2, {}^5\text{F}_4$	18570	1.837	0	0.2425	0.9207	0	40.8	36.9
${}^3\text{K}(2)_7, {}^5\text{F}_3, {}^5\text{F}_2, {}^5\text{G}_6$	21990	1.849	1.5427	0.8772	0.8775	67.0324	80.1	159.0
${}^5\text{G}_5$	23910	1.856	0	0.5235	0.0002	0	26.7	27.7
${}^3\text{K}(2)_7, {}^5\text{G}_4$	25899	1.865	0.0069	0.0423	0.0694	0.2934	5.3	5.8
${}^3\text{H}(4)_6 - {}^5\text{G}_2$	27923	1.874	0.2351	0.3416	0.3636	0.0216	42.3	42.1
${}^3\text{M}_{10} - {}^5\text{G}_4$	34673	1.913	0	0.2706	0.0528	0	26.7	24.8
${}^1\text{L}(2)_8 - {}^3\text{I}(1)_7$	35871	1.921	0.0194	0.2917	0.0250	7.4147	22.3	38.5
${}^5\text{D}_3$	39965	1.953	0	0	0.0272	0	2.2	1.9
${}^5\text{D}_4$	41389	1.965	0	0.2700	0.0146	0	27.6	28.1

Table 4. Ho:YAG Judd-Ofelt intensity parameters Ω_λ and calculated spontaneous radiative lifetime τ_r for ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$

Ω_2 [10 ⁻²⁰ cm ²]	Ω_4 [10 ⁻²⁰ cm ²]	Ω_6 [10 ⁻²⁰ cm ²]	τ_r [ms]	References
1.2	5.29	1.48	6.75	Kaminskii ³⁰
0.101	2.086	1.724	7.82	Walsh <i>et al.</i> ²¹
0.04	2.67	1.89	6.36	Malinowski <i>et al.</i> ³¹
0.1	2.59	1.48	7.5	Ryabochkina <i>et al.</i> ³²
0.55	1.95	1.42	7.87	this work
0	1.83	1.54	7.53	this work*

*Results, if transitions to levels ${}^3\text{K}(2)_7, {}^5\text{F}_2, {}^5\text{F}_3,$ and ${}^5\text{G}_6$ were incorporated in the J-O analysis.

- ▶ Ionty lanthanoidů (a aktinoidů) (f-prvky) mají částečně stíněnou valenční slupku a jejich elektrony interagují s okolím jen poměrně slabě
 - ▶ Relativně úzké absorpční a emisní pásy
 - ▶ Dickův diagram
 - ▶ Judd-Ofeltova teorie
- ▶ Judd-Ofeltova teorie umožňuje poměrně jednoduše do určité míry zkoumat vliv matrice na spektroskopii iontů lanthanoidů
 - ▶ Síly/intenzity spektrálních čar
 - ▶ Doby života energetických hladin
 - ▶ Poměrně nespolehlivé výsledky

-  RICHARD C. POWELL: *Physics of solid-state laser materials*, Springer-Verlag, 1998
-  Judd, B. R., “Optical absorption intensities of rare-earth ions,” *Physical Review* **127**, 750–761 (1962).
-  Ofelt, G. S., “Intensities of crystal spectra of rare-earth ions,” *The Journal of Chemical Physics* **37**(3), 511–520 (1962).
-  B. M. Walsh, *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, ch. Judd-Ofelt theory: principles and practices, pp. 403–433, Springer Netherlands, Dordrecht, 2006.
-  Hehlen, M. P., Brik, M. G., and Kramer, K. W., “50th anniversary of the Judd-Ofelt theory: An experimentalist’s view of the formalism and its application,” *Journal of Luminescence* **136**, 221–239 (2013).
-  B. Henderson and R. H. Bartram, *Crystal-field engineering of solid-state laser materials*, Cambridge studies in modern optics, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
-  Přednášky: <http://people.fjfi.cvut.cz/sulcjan1/FLT/>