

# Fyzika laserových generátorů

## Systémy s přenosem energie

Jan Šulc

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

15. dubna 2021

- ▶ Koncentrace dopantů v maticích pevnolátkových laserů se pohybuje mezi  $\sim 0$  a 100 % (stoichiometrické laserové materiály)
- ▶ Od určité koncentrace už nemohou být ionty příměsi považovány za nezávislá a izolovaná opticky aktivní centra, ale musí být uvážena jejich vzájemná interakce
  - ▶ Jsou pozorovány jevy jako koncentrační zhašení fluorescence (u  $\text{Nd}^{3+}$  a  $\text{Er}^{3+}$  pro koncentrace na úrovni 1 %, pro  $\text{Yb}^{3+}$  od cca 10 %)
  - ▶ U některých materiálů jsou jevy spojené s iont-iontovou interakcí patrné od velmi malých koncentrací ( $\text{Tm}:\text{CaF}_2$  – dochází k párování iontů)
  - ▶ Kombinace vysoké koncentrace aktivního iontů ( $\text{Yb}^{3+}$ ) a stopové koncentrace nečistot ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ) se projeví zhašením fluorescence
- ▶ Síla interakce záleží na vzdálenosti interagující iontů
- ▶ Velikost koncentrace, která se projeví iont-iontovou interakcí záleží na tom, jestli ionty jsou
  - ▶ statisticky náhodně rozložené
  - ▶ jestli existuje tendence ke korelované distribuci (tvorba párů, klastrů, linní...)

- ▶ Existují tři typy interakce, které se liší dosahem
  1. Při silné vazbě vznikne nové optické centrum, které se liší svými vlastnostmi od původních iontů (páry  $\text{Yb}^{3+}$  a jejich kooperativní emise v zelené oblasti)
  2. Při slabé vazbě si ionty zachovají své původní vlastnosti, ale přenos energie nastává prostřednictvím nezářivých procesů (multipólová interakce)
  3. Ionty nejsou přímo vázané a energii si vyměňují zářivě (reabsorbce fluorescence)
- ▶ Se vzrůstající koncentrací se efekty často kombinují

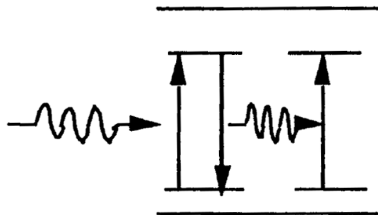
## Iont-iontová interakce – silná vazba

- ▶ Opticky aktivní ionty jsou vzájemně silně Coulombovsky vázané.
- ▶ Ionty nelze popisovat jako nezávislé – vlnové funkce a energie vázaných iontů se silně liší.
- ▶ Orbitaly interagujících iontů se částečně překrývají
- ▶ Pro nalezení příslušných vlnových funkcí a energií je třeba diagonalizovat nový hamiltonián soustavy

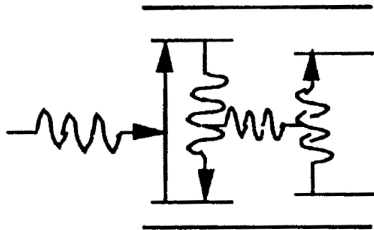
$$\hat{H}_{\text{pár}} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{\text{int}}^{i-i} \quad \text{kde} \quad \hat{H}_{\text{int}}^{i-i} = -\frac{K}{\hbar^2} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

kde  $\hat{S}_i$  jsou operátory spinu a  $K$  je vazební konstanta

- ▶ V prvním přiblížení vede k dalšímu štěpení hladin. Velikost štěpení úměrná  $K$  (může být kladné i záporné).
- ▶ Štěpení může ovlivnit jen některé hladiny (závisí na iontovém poloměru dané konfigurace)
- ▶ Počet párů roste s kvadrátem koncentrace iontů  $\Rightarrow$  spektroskopické vlastnosti (např. intenzita přechodů) závisí na kvadrátu koncentrace



- ▶ Zářivý přenos energie nevyžaduje speciální fyzikální postupy
- ▶ Nastává v mnoha systémech a může významně ovlivnit spektroskopické vlastnosti (tvar emisních spekter, doby doznívání fluorescence)
- ▶ Nastává mezi různými ionty – důležitý je překryv emisních a absorpčních spekter
- ▶ Prodlužování doby doznívání fluorescence v důsledku záchytu fotonů (*radiative trapping*)



- ▶ Vazba neovlivňuje konfigurace a energetické hladiny zúčastněných iontů
- ▶ Má vliv na obsazení hladin
- ▶ Přenos energie na principu rezonance, který lze popsat jak emisi a absorpci nějaké virtuální částice (fonon, foton, exciton, Frenkelův exciton – silně vázaný pár elektron-díra, Wannierův exciton – slabě vázaný pár elektron-díra umožňující větší delokalizaci)
- ▶ Zásadní může být vliv teploty (účast fononů)
- ▶ Může probíhat v jednom nebo ve více krocích
- ▶ Elektrická dipólová interakce má dosah desítky Å
- ▶ Elektrická multipólová interakce má dosah jednotky Å

## Iont-iontová interakce – nezářivý přenos energie

- ▶ Přenos v jednom kroku Senzitizer (Donor) → Aktivátor (Akceptor) (Forster-Dexter process)
- ▶ Elektromagnetická interakce – multipólový rozvoj

$$\hat{H}_{int}^{EM} = \hat{H}_{int}^{EDD} + \hat{H}_{int}^{EDQ} + \hat{H}_{int}^{EQD} + \hat{H}_{int}^{EQQ} + \dots + \hat{H}_{int}^{MDD} + \dots$$

- ▶ Rychlost přenosu energie S → A při dipól-dipólové interakci

$$W_{sa}^{EDD} \approx \frac{1}{\tau_s^0} \left( \frac{R_0}{R_{sa}} \right)^6$$

kde  $R_{as}$  je vzdálenost A-S,  $R_0$  je kritická interakční vzdálenost a  $C_0 = (4/3\pi R_0^3)^{-1}$  je kritická koncentrace

- ▶ při dipól-kvadrupólové interakci:

$$W_{sa}^{EDQ} = W_{sa}^{EQD} \approx \frac{f_Q}{f_D} \left( \frac{\lambda}{R_{sa}} \right)^2 W_{sa}^{EDD}$$

- ▶ při kvadrupól-kvadrupólové interakci:

$$W_{sa}^{EQQ} \approx \left( \frac{f_Q}{f_D} \right)^2 \left( \frac{\lambda}{R_{sa}} \right)^4 W_{sa}^{EDD}$$

kde  $\lambda$  průměrná vlnová délka přechodů a  $f_{D,Q}$  jsou síly oscilátorů v dipólové a kvadrupólové aproximaci

- ▶ Pro lanthanoidy se dá využít výsledků Judd-Ofeltovy teorie:

$$W_{sa}^{EDD} = \frac{1}{(2J_s + 1)(2J_a + 1)} \frac{2}{3} \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e^2}{R_{sa}^3} \right)^2 \int g_s(\nu) g_a(\nu) d\nu \\ \times \left( \sum_{\lambda} \Omega_{(\lambda s)} |\langle J_s \| U^{(\lambda)} \| J'_s \rangle|^2 \right) \left( \sum_{\lambda} \Omega_{(\lambda a)} |\langle J_a \| U^{(\lambda)} \| J'_a \rangle|^2 \right)$$

kde  $\Omega_{(\lambda s, a)}$  jsou příslušné J-O koeficienty,  $\langle J_{a, s} \| U^{(\lambda)} \| J'_{a, s} \rangle$  jsou maticové elementy redukovaných unitárních operátorů pro zúčastněné hladiny a  $g_{s, a}(\nu)$  jsou tvary spektrálních čar příslušných přechodů

- ▶ Ve skutečnosti je  $R_{sa}$  náhodná veličina a je třeba stanovit *efektivní* rychlost přenosu energie, která závisí na tom, jak moc náhodné rozložení iontů v aktivním prostředí je
- ▶ V případě náhodného rozmístění s hustotou  $N_a$  po vybuzení v čase  $t = 0$ :

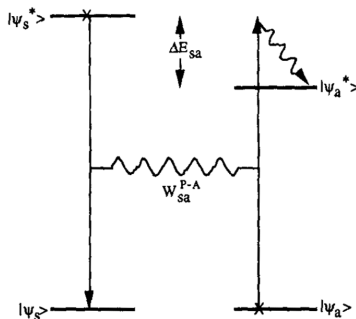
$$W^{EDD} = \frac{2\pi^{3/2}}{3} \frac{R_0^3 N_a}{\sqrt{\tau_s^0 t}}$$

- ▶ Testování je možné provádět měřením průběhu fluorescence a srovnáním s řešením rychlostní rovnice



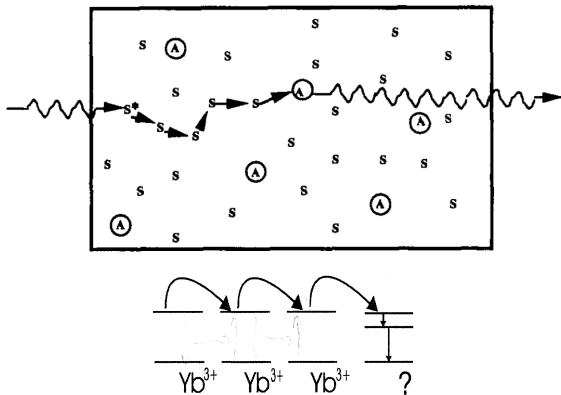
# Iont-iontová interakce – nezáživý přenos energie za účasti fononů

- ▶ Pokud nejsou energetické hladiny sensitizéru a aktivátoru v rezonanci, může chybějící/přebytečnou energii doplnit/odnést fonon
- ▶ Tvary spektrálních čar v překryvovém integrálu mohou být rozšířeny fononově asistovanou emisí/absorcí  $\Rightarrow$  přenos energie silně závislý na teplotě
- ▶ Interakční hamiltonián se doplní o elektron/ion-fononový interakční člen



- ▶ Při interakci je důležitý i vztah mezi vzdáleností interagujících iontů a vlnovou délkou zúčastněného fononu (tedy rozdílem energie  $\Delta E_{sa}$ )
- ▶ Pokud je  $k_{ph} \cdot R_{sa} > 1$ , interakce prakticky nezávisí na separaci S-A, pokud je  $k_{ph} \cdot R_{sa} \ll 1$ , interakce zprostředkovaná fonony je „koherentní“ a hrozí, že fonon bude modulovat oba ionty – pravděpodobnost přenosu energie roste s  $R_{sa}^2$
- ▶ Přenosu energie se může účastnit víc než jeden fonon – rychlost přenosu energie je pak ale silně (exponenciálně) závislá na teplotě (ochlazení může přenos omezit)

## Iont-iontová interakce – migrace energie

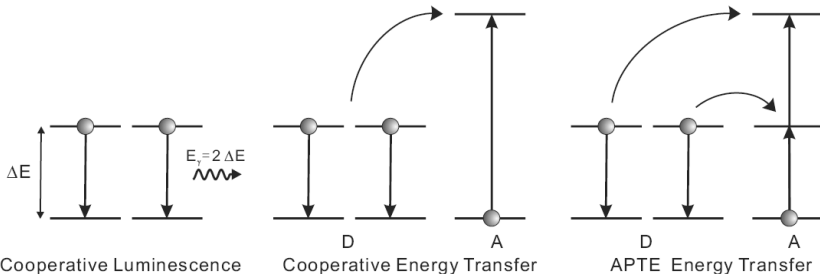


- ▶ Migrace energie (migrace Frenkelova excitonu)
- ▶ Přenos energie = migrace + záchyt
- ▶ Difúze, náhodná procházka, simulace Monte-Carlo. . .

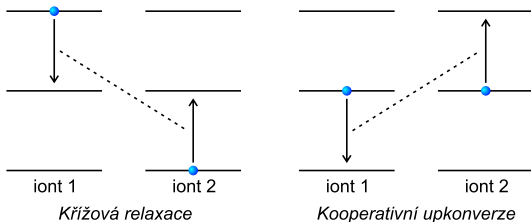
$$W_{sa}^D \approx 4\pi DR_T C_a$$

kde  $D$  je difúzní koeficient,  $R_T$  je efektivní vzdálenost pro záchyt a  $C_a$  je koncentrace pastí (aktivátorů)

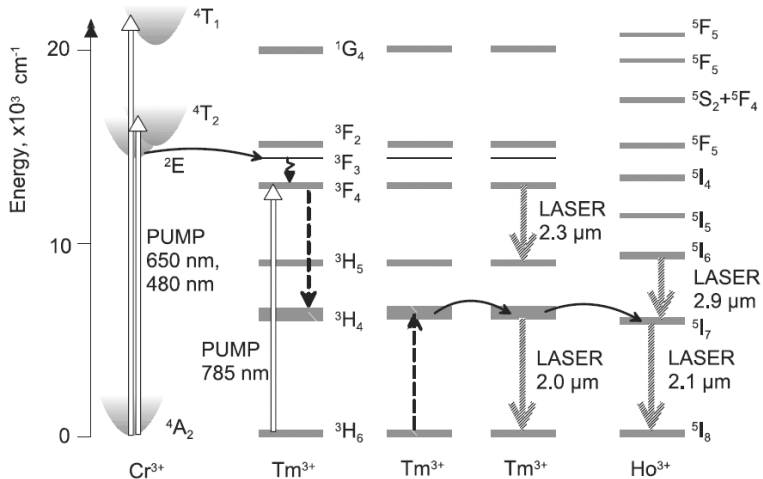
# Iont-iontová interakce – „upkonverze“



- ▶ Kooperativní fluorescence
- ▶ Kooperativní upkonverze
- ▶ Upkonverze v důsledku křížové relaxace



# Iont-iontová interakce – kodopace



- Buzení procesem Senzitizer → Aktivator (CTH:YAG)

# Spektroskopické vlastnosti aktivního prostředí ve vztahu k činnosti laseru

- ▶ Čtyřhladinové aktivní prostředí – rychlostní rovnice:

$$\frac{dn}{dt} = F^{\text{pump}} \sigma_{\text{GSA}} (N_t - n) - F^{\text{las}} \sigma_{\text{em}} n - \frac{n}{\tau} - \alpha n^2,$$

čerpání, stimulovaná a spontánní emise, up-konverze s *makroparimetrem*  $\alpha$ .

$$\frac{dF^{\text{las}}}{dt} = \frac{c}{l} F^{\text{las}} \sigma_{\text{em}} n l_a - \frac{F^{\text{las}}}{\tau_c} - \frac{c}{l} F^{\text{las}} \sigma_{\text{ESA}}^{\text{las}} n l_a$$

stimulovaná emise, ztráty, ESA.

- ▶ CW řešení:

$$n_{\text{th}} = \frac{T + L}{l_a (\sigma_{\text{em}} - \sigma_{\text{ESA}}^{\text{las}})}$$

$$P_{\text{th}}^{\text{abs}} = (T + L) \frac{h\nu^{\text{las}}}{\sigma_{\text{em}} \tau} \frac{\lambda^{\text{las}}}{\lambda^{\text{pump}}} A^{\text{pump}} (1 + \alpha n_{\text{th}} \tau) \left(1 - \frac{\sigma_{\text{ESA}}^{\text{las}}}{\sigma_{\text{em}}}\right)^{-1} \left(1 + \frac{\sigma_{\text{ESA}}^{\text{pump}} n_{\text{th}}}{\sigma_{\text{GSA}} (N_t - n_{\text{th}})}\right)$$

$$\eta_{\text{slope}} = \frac{T}{T + L} \frac{\lambda^{\text{pump}}}{\lambda^{\text{las}}} \left(1 - \frac{\sigma_{\text{ESA}}^{\text{las}}}{\sigma_{\text{em}}}\right) \left(1 + \frac{\sigma_{\text{ESA}}^{\text{pump}} n_{\text{th}}}{\sigma_{\text{GSA}} (N_t - n_{\text{th}})}\right)^{-1}$$

# Spektroskopické vlastnosti aktivního prostředí ve vztahu k činnosti laseru

- ▶ Up-konverze a redukce doby života aktivního iontu s teplotou sice vede ke zvýšení prahu generace, ale nemá vliv na diferenciální účinnost laseru
- ▶ Aby bylo možné snížit ztráty způsobené up-konverzí na minimum ( $\alpha n_{th} \tau \ll 1$ ), je potřeba co možná nejvíce snížit celkové ztráty  $T + L$ , aby došlo ke snížení prahové inverze populace hladin
- ▶ Ztráty  $L$  a ESA mají vliv jak na práh generace, tak na diferenciální účinnost laseru. Nicméně, ESA na vlnové délce čerpacího záření má v případě čtyřúrovňového aktivního prostředí pouze zanedbatelný vliv, neboť  $n_{th} < N_t$  a její vliv může být dále snížen snížením ztrát, respektive prahu generace
- ▶ Vliv reabsorpce na vlastnosti generace laseru je nejednoznačný
  - ▶ Příмым důsledkem reabsorpce je prodloužení doby života a to v první aproximaci vede k efektivnímu snížení prahu činnosti laseru.
  - ▶ Reabsorpce zvyšuje pravděpodobnost přenosu energie, a to zvláště v případě up-konverze. V laserových systémech, kde up-konverze představuje ztrátový mechanismus pak reabsorpce představuje ztráty.
  - ▶ V laserových systémech, které využijí up-konverzní čerpání (například Er-lasery pracující na vlnové délce  $3 \mu\text{m}$ ), reabsorpce ve svém důsledku vede k zlepšení účinnosti.

- ▶ Naměřená luminiscenční doba života  $\tau$  sestává z čistě zářivých, ale i nezářivých, složek:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nr}}}$$

- ▶ Zářivá doba života (doba života za kterou nesou odpovědnost zářivé přechody širokopásmového přechodu:

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = A = 8cn^2 \int \frac{\sigma_{\text{em}}(\lambda)d\lambda}{\lambda^4} \approx 8cn^2 \sigma_{\text{em}}(\lambda_0) \frac{1}{\lambda_0^3} \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}$$

tj. obecně je doba života nepřímo úměrná šířce emisní čáry.




- ▶ Prahová *absorbovaná* čerpací intenzita:

$$I_{\text{th}} \propto \frac{\alpha_{\text{loss}}}{\alpha_{\text{abs}}} \frac{h\nu}{\sigma(\nu)\tau} = \frac{1}{FOM} \frac{1}{\eta_{\text{QE}}} \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \frac{n^2}{\lambda_0^4} \quad \text{kde} \quad \eta_{\text{QE}} = \frac{\tau}{\tau_{\text{rad}}} \quad \text{a} \quad FOM = \frac{\sigma_a(\nu^{\text{pump}})}{\sigma_a(\nu^{\text{las}})}$$

- ▶ Faktor  $\lambda^4$  v jmenovateli efektivně se snižuje práh generace pro přechody s delší vlnovou délkou
- ▶ Kvalitní materiál  $\Leftrightarrow FOM > 100$

- ▶ Procesy ion-iontové interakce
  - ▶ probíhají v širokém rozsahu koncentrací na různé vzdálenosti
  - ▶ probíhají za účasti různých reálných a virtuálních částic
  - ▶ Silná interakce vede obecně ke vzniku nových energetických hladin
  - ▶ Slabá interakce modifikuje obsazení hladin (doby života)
  - ▶ Zářivý přenos energie funguje na velké vzdálenosti
  - ▶ Obecně mohou být teplotně závislé
  - ▶ Obecně se kombinují různé procesy současně
  - ▶ Pokud je jejich působení nežádoucí, je třeba snížit koncentrací dopantů a nečistot (pastí) a populaci hladin (práh laseru)
  - ▶ Jejich efekt je často i žádoucí (přenos energie z prvků s širokými absorpčními pásy s velkou absorpcí, depopulace vybraných energetických hladin)



-  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
-  Přednášky: <http://people.fjfi.cvut.cz/sulcjan1/FLT/>