

Spektroskopie prvků vzácných zemin

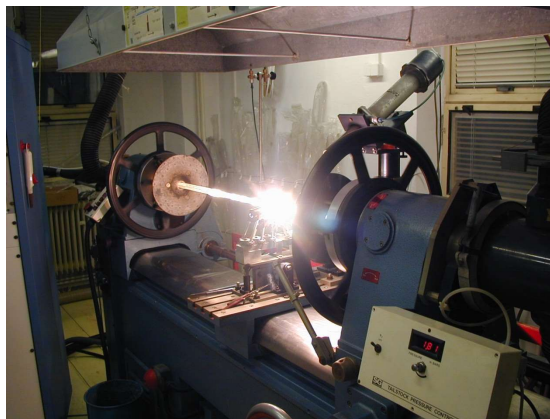
RE (rare-earth) elements



- ◆ metody výroby RE dopovaných vláken
- ◆ elektronová struktura prvků RE ... podslupka 4f, semiempirický Hamiltonián pole atomu a krystalové mřížky
- ◆ zářivé přechody ... účinné průřezy, jejich odhad pomocí Fuchtbaeurovy-Ladenburgovy teorie a McCumberovy teorie, odhad intenzit jednofotonových přechodů Juddovou-Ofeltovou teorií
- ◆ mechanismy rozšíření spekter RE prvků v opt. vláknech ... homogenní a nehomogenní rozšíření šířky čáry
- ◆ nezářivé přechody
- ◆ složitější energetické přechody ... ESA, interakce mezi RE ionty: frekvenční vzestupná konverze, párové zhášení ...
- ◆ příklad: spektroskopie iontu thulia

1

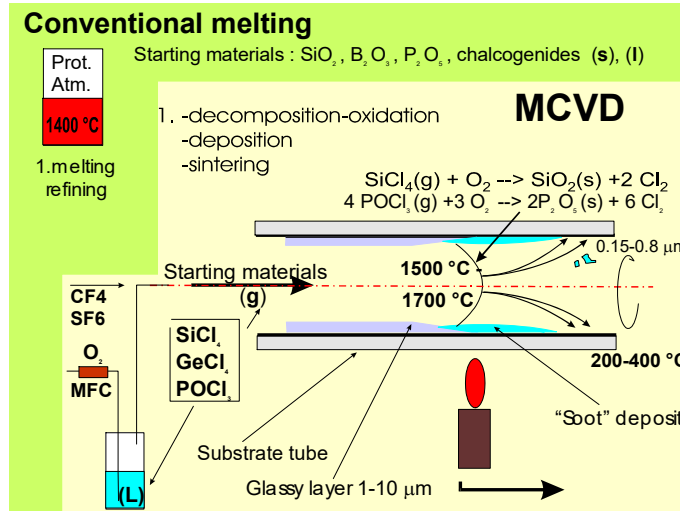
Optická vlákna – příprava preformy



preforma optického vlákna: tyčinka o průměru 1 až 10 cm, délka decimetry až 1.5 m
modifikovaná metoda nanášení z plynné fáze
(MCVD - Modified Chemical Vapour Deposition)

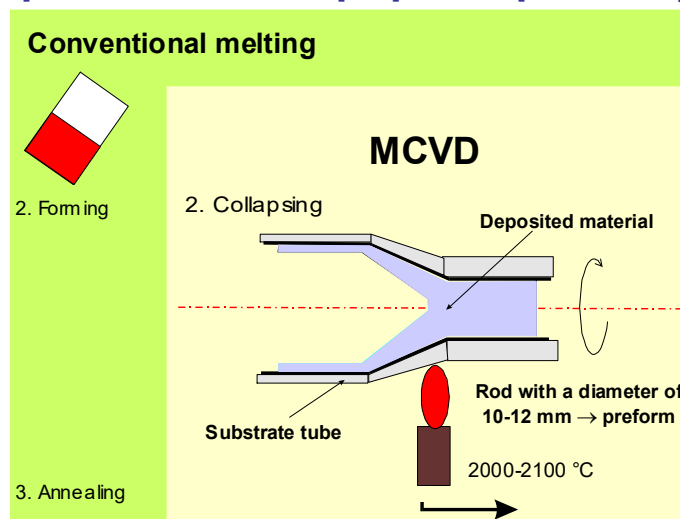
2

Optická vlákna – příprava preformy

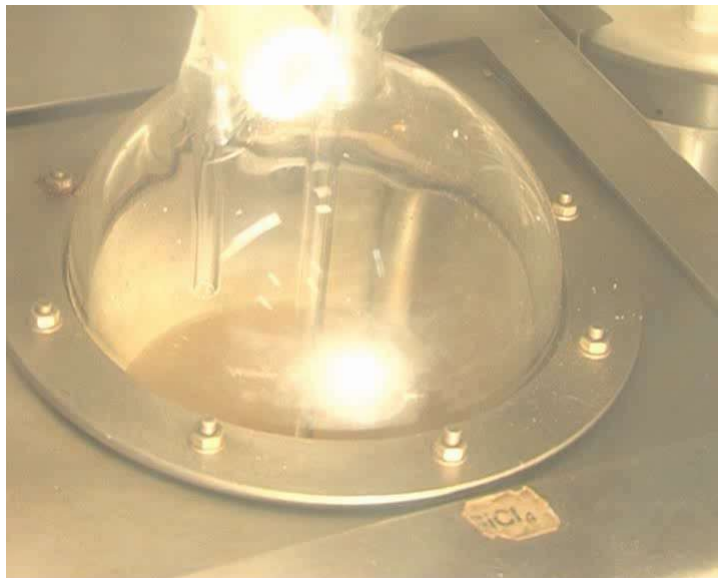


3

Optická vlákna – příprava preformy



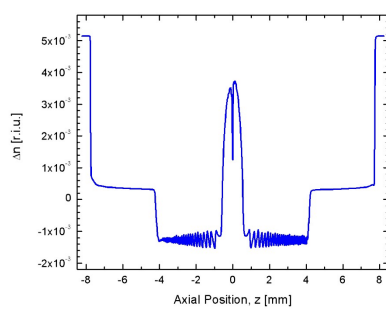
4



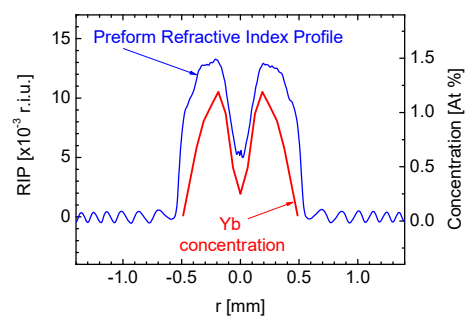
5

Profil výsledné preformy

Příklad profilu indexu lomu preformy
vyrobené metodou MCVD.
Změřeno analyzátozem preforem
Photon Kinetics A2600 v ÚFE Suchdol.



Profil dopování yterbiem kopíruje
profil indexu lomu



6

Přehled metod přípravy preformy

Modified chemical vapour deposition

dopování z roztoku (solution doping)
zahřívání zdroj RE iontů ve výchozí trubce
aerosol RE iontů,
chelate (organické látky udržující RE iont
v rozpustné formě)
sol-gel dip-coating

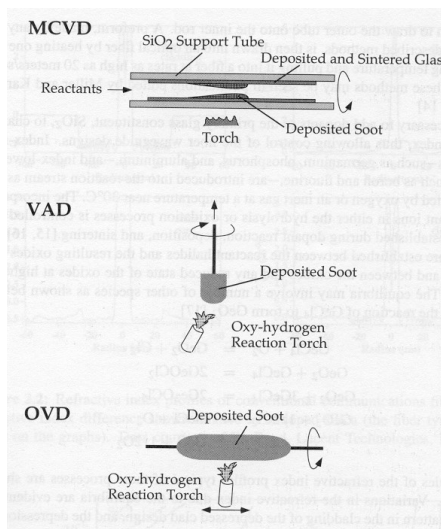
plasma chemical vapour deposition PCVD

Vapor axial deposition (VAD)

Outside vapor deposition (OVD)

OVD&VAD – silné preformy, vysoká výtěžnost

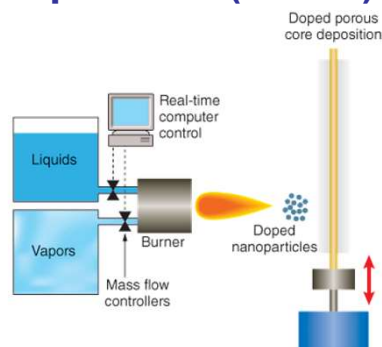
direct nanoparticle deposition



7

DND - Direct nanoparticle deposition (Liekki)

Přímé a současné nanášení nanočástic - jak prvků RE, tak materiálu ze kterého se tvoří vlnovod (oxidy Si, Al, Ge). Výchozí materiály (ať už standardní páry a/nebo kapaliny) jsou vedeny odděleně a kontrolovaně do hořáku, kde dochází k tvorbě nanočástic těchto vstupních látek. Rozměry částic je možné měnit v rozsahu 10-100 nm.



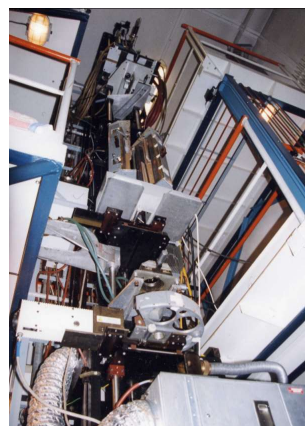
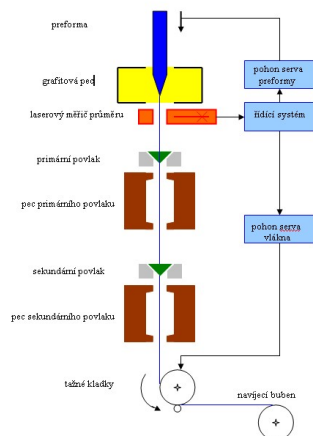
Výhody (převážně v srovnání s MCVD & solution doping):

- vysoká úroveň dopování. Útlum 2000 dB/m @976 a více u Yb vláknů oproti max. 1200 dB/m u solution doping ⇒ možnost použití kratší vláknů ⇒ nižší cena a především potlačení nelineárních jevů
- spolehlivost: menší shlukování (clustering), photodarkening
- výroba preformy v jednom kroku vs. náročný proces MCVD & solution doping
- snadná možnost řídit profil indexu lomu, lze dosáhnout velkého poměru ploch jádra/vnitřního pláště (až 0.5 vs. 0.16 u MCVD), plochý profil bez centrálního dipu ⇒ lepší kvalita výstupního svazku.
- Možnost vytvářet jádra s nekulovým průřezem (čtverec, obdélník)

Ale: Vysoce dopovaná vlákna mají vyšší dvojlom a clustering není zdaleka úplně potlačen.

8

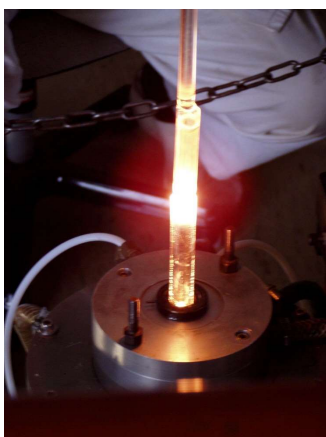
Optická vlákna – tažení vláken z preformy



tažicí věž v ÚŘE: výška 10 m, rychlost tažení až 60 m za minutu
tažičky ve velkovýrobě: výška ~25 m, rychlost tažení až 1 km za minutu

9

Optická vlákna – tažení vláken z preformy



grafitová pec, pohled shora se zasunutou preformou, teplota v peci: 1900-2000 °C



grafitová pec, pohled zdola, odkapávající část preformy

10

Vztah mezi hodnotami koncentrace: mol ppm, mol%, wt ppm, wt%, ions/m³

M [mol ppm] molekuly Er₂O₃ v čistě křemenném vlákně. Pozor, vždy je třeba uvést o jaký typ částic se jedná, zda o molekuly Er₂O₃ nebo ionty Er³⁺.

koncentrace 1 mol ppm znamená, že v 1 molu látky je 10⁻⁶ molu Er₂O₃ a (1-10⁻⁶) molu SiO₂

Relativní molekulové hmotnosti : M_r (Er₂O₃)=2×167.26+3×16=382.52,
M_r(SiO₂)=28.09+2×16=60.1

hmotnost 1 molu dopovaného křemenného skla je:

$$m = (1 - 10^{-6}M) \times 60.1 + M \times 10^{-6} \times 382.6 \approx 60.1 \text{ g}$$

platí, že $m = M_r \cdot (N_A \cdot u)$, $N_A \cdot u = 0,001 \text{ kg/mol}$, N_A ... Avogadrova konst, u ... atomová hmotnostní jednotka, Dalton, 1/12 m(¹²C),

M' [wt ppm] molekuly Er₂O₃ v čistě křemenném vlákně tedy je:

$$M' [\text{wt ppm}] \approx 6.4 \times M [\text{mol ppm Er}_2\text{O}_3]$$

C [ions/m³] koncentrace iontu Er³⁺ v čistě křemenném vlákně ($\rho(\text{SiO}_2) = 2203 \text{ kg/m}^3$):

$$C = \frac{\text{pocet iontu v 1 molu}}{\text{objem 1 molu}} = \frac{2 \times M \times 10^{-6} \times N_A}{m/D} = \frac{2 \times M \times 10^{-6} \times N_A \times D}{m}, \text{ kde } N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}, D = 2203 \text{ kg/m}^3$$

přepočet s použitím hustoty D pro SiO₂: C [ions/m³] = 44.4×10²² M [mol ppm Er₂O₃]

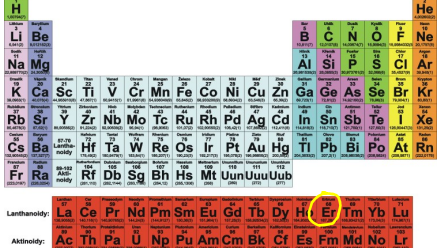
11

Prvky vzácných zemin

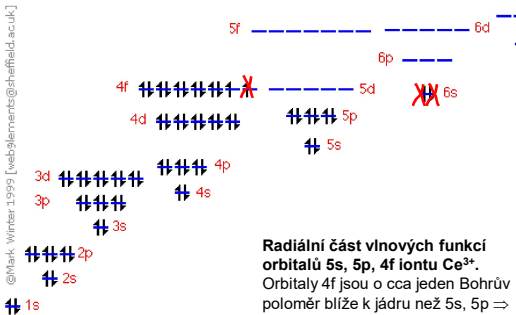
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
H 1.00794																	He 4.002602
Li 6.941	Be 9.012182											B 10.811	C 12.011	N 14.00643	O 15.999	F 18.998403	Ne 20.1797
Na 22.98976928	Mg 24.304											Al 26.9815385	Si 28.08558	P 30.973761508	S 32.06	Cl 35.453	Ar 39.948
K 39.0983	Ca 40.078	Sc 44.955912	Ti 47.88	V 50.9415	Cr 51.9961	Mn 54.938045	Fe 55.845	Co 58.933195	Ni 58.6934	Cu 63.546	Zn 65.38	Ga 69.723	Ge 72.64	As 74.9216	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.80
Rb 85.4678	Sr 87.62	Y 88.90584	Zr 91.224	Nb 92.90638	Mo 95.94	Tc [98]	Ru 101.07	Rh 102.9055	Pd 106.42	Ag 107.8682	Cd 112.411	In 114.818	Sn 118.710	Sb 121.757	Te 127.6	I 126.905	Xe 131.29
Cs 132.90545196	Ba 137.327	Lanthanoidy	Hf 178.49	Ta 180.94788	W 183.84	Re 186.207	Os 190.23	Ir 192.222	Pt 195.083	Au 196.966569	Hg 200.59	Tl 204.3833	Pb 207.2	Bi 208.9804	Po [209]	At [210]	Rn [222]
Fr [223]	Ra [226]		Rf [261]	Db [262]	Sg [266]	Bh [264]	Hs [277]	Mt [268]	Uun [288]	Uuu [289]	Uub [294]						
Lanthanoidy:																	
Aktinoidy:																	

RE prvky: lanthanoidy (řecky skrytý), Z=57..71 (pozn.: ne aktinoidy, ačkoliv Bell Labs je tam řadí)
... nejsou až tak vzácné - nacházejí se na Zemi, Měsíci, některých hvězdách
... jejich výskyt je hojnější než Hg, I
... první byl objeven v roce 1803 (cer), poslední v roce 1945 (Promethium)
... široké využití od klenotnictví, přes jaderný průmysl (G. H. Dieke - diagram energetických hladin), magnety, baterie až po fotoniku

12



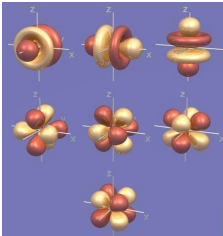
elektronová konfigurace 3-mocného iontu erbia: $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$



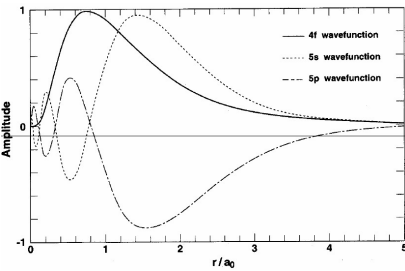
Radiální část vlnových funkcí orbitalů 5s, 5p, 4f iontu Ce^{3+} . Orbitály 4f jsou o cca jeden Bohrov poloměr blíže k jádru než 5s, 5p \Rightarrow odstínění, skrytí (lanthanidy) 4f elektronů od vlivů vnějšího prostředí.

elektronová konfigurace: Erbium

tvary vlnových funkcí elektronů z podslupky 4f



Každý elektron je charakterizován kv. čísly n, l, m, s



13

Hamiltonián iontu vzácné zeminy

Schrödingerova rovnice \Rightarrow
 vlnové funkce a energetické hladiny
 RE iontu s přechody mezi 4f elektrony

$$-i\hbar \frac{d^2\psi}{dt} = H\psi$$

$$H = H_{\text{atomic}} + H_{\text{site}} + H_{\text{EM}} + H_{\text{vibrational}} + H_{\text{ion-ion}}$$

H_{atomic} .. Hamiltonián volného iontu (free ion) \Rightarrow základní štěpení energetických hladin

H_{site} .. vliv prostředí, materiálu (krystal) obklopujícího RE iont \Rightarrow Starkovo rozštěpení

H_{EM} .. interakce iontu s elmg. polem (zářivé přechody)

$H_{\text{vibrational}}$.. popisuje interakce iontu s kmity okolní mřížky - fonony (nezářivé přechody)

$H_{\text{ion-ion}}$.. vzájemná interakce dvou RE iontů (významná jen pokud jsou blízko, tj. při vysokém dopování nebo když se vyskytují ve shlucích - clusters)

14

Štěpení hladin u volného RE iontu

Hamiltonián volného iontu
(free ion) v aproximaci
centrálního pole:

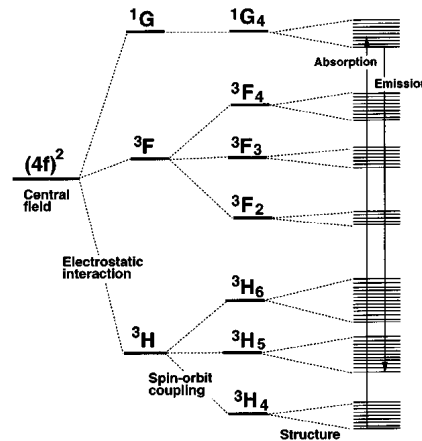
$$H_{atomic} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i + \text{smaller terms}$$

N .. počet 4f elektronů, Z .. efektivní náboj jádra
(zahrnuje náboj uzavřených slupek pod 4f elektrony)
 $\zeta(r_i)$.. funkce popisující spin-orbitální vazbu

kinetická energie a Coulombovská interakce jádra
s 4f elektrony \Rightarrow sféricky symetrické operátory,
neštěpí energetické hladiny podslupky 4f

vzájemné Coulombovské odpuzování 4f elektronů,
spin-orbitální vazba (vzájemné silové působení
orbitálního a spinového mg. dipólového momentu)
 \Rightarrow štěpení hladin řádu až $10\,000\text{ cm}^{-1}$.

Na obrázku energetických hladin Pr^{3+} je naznačeno
i Starkovo rozštěpení hladin vlivem struktury
hostitelského materiálu (toto rozštěpení je cca 100x
slabší)



Energy levels of praseodymium ion with two 4f electrons.

15

Russellovo-Saundersovo značení energ. hladin

Existuje řada způsobů, jak pojmenovat stavy víceelektronového systému. Pro RE ionty je běžná
Russellova-Saundersova (RS) konvence pojmenování energetických hladin:

kde S, L, J získáme jako průmět vektorových součtů:

L ... celkový orbitální moment hybnosti *overall*

angular momentum (celá čísla, označovaná písmeny:

$L=0,1,2,3,4,5,6 \dots$ S, P, D, F, G, H, I, J

S ... celkový spin (násobky $\frac{1}{2}$)

J ... celkový moment hybnosti ($L+S$)

Coulombovské interakce: rozštěpení $2S+1L$

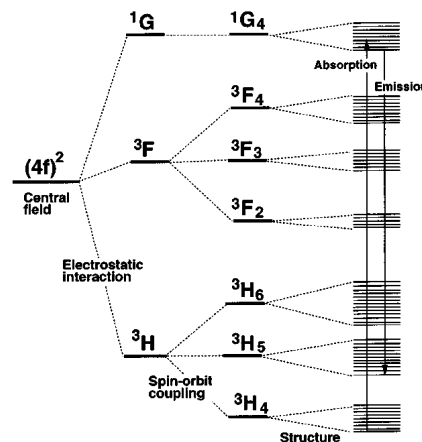
Magnetické interakce: další štěpení $2S+1L_J$

Je řada způsobů, jak získat sadu čísel J, L, S u volného
atomu, kdy štěpení hladin daných centrálním polem,
tj. hlavním kv. číslem n, je jen díky reziduálním
elektrostatickým interakcím mezi elektrony
a magnetickými interakcemi (spin-orbital coupling) \rightarrow
hladiny jsou **degenerovány s multiplicitou**: $2J+1$

příklad: základní hladina Pr^{3+} je degenerována 9x, viz obrázek

Štěpení hladin díky Coulombovskému odpuzování je
zpočátku menší (viz Pr^{3+}) s rostoucím počtem 4f elektronů
se rozdíl zvyšuje (klesá poloměr iontu, snižuje se
vzdálenost elektronů) \Rightarrow jeden vlastní stav systému může
být kombinací několika RS stavů \Rightarrow nejednoznačnost
označení hladin např. u thulia.

Označení většinou podle dominant LS contribution convention, méně podle zero spin orbit convention.



Energy levels of praseodymium ion with two 4f electrons.

16

Energetické hladiny prvků vzácných zemin (G. H. Dieke)

Diagram energetických hladin prvků vzácných zemin v krystalu LaCl_3 .

Hladiny (soubory hladin, multiplety) jsou označeny podle hlavní $2S+1L_J$ komponenty.

Šířka hladiny naznačuje rozsah roztěpení hladiny vlivem pole krystalu.

Protože hostitelský materiál je obvykle jen malá porucha, Diekův diagram lze dosti přesně použít pro popis energetických hladin RE prvků ve sklech a krystalech.

G. H. Dieke, "Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals", John Wiley & Sons, New York, 1968

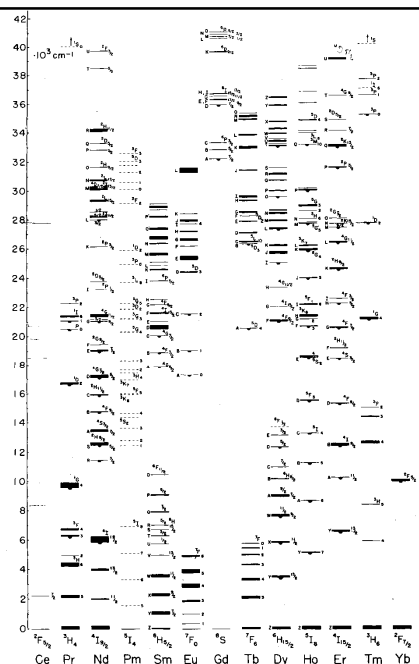
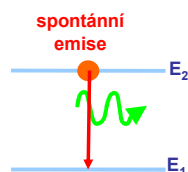


FIGURE 35. Observed energy levels of the rare earth ions. The thickness of each level represents the total crystal field splitting in LaCl_3 . A pendant semicircle indicates that this level fluoresces in the LaCl_3 structure.

17

Účinný průřez



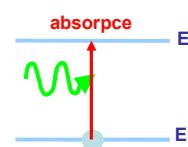
$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}, \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E_2 - E_1}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 = -\frac{N_2}{\tau_{sp}}$$

A_{21} ... Einsteinův A koeficient (radiative decay rate),

τ_{sp} ... doba života hladiny E_2

N_2 ... počet excitovaných iontů v jednotkovém objemu (koncentrace iontů)



dopadající intenzita fotonového toku:

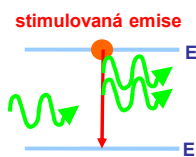
$$\Phi_\nu = \frac{I_\nu}{h\nu} \quad (\text{počet fotonů procházející jednotkovou plochou za jednotkový čas})$$

W_a ... rychlost absorpce

z E_1 do E_2 je úměrná Φ_ν : $\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_a = -W_a N_1 = -\sigma_a(\nu)\Phi_\nu N_1 = -\sigma_a(\nu)\frac{I_\nu}{h\nu} N_1$

konstanta úměrnosti σ_a se nazývá absorpční účinný průřez [m^2]

např. $\sigma_a(1480 \text{ nm}) \approx 3 \times 10^{-25} \text{ m}^2$



W_e ... rychlost stimulované emise

z E_2 do E_1 je úměrná Φ_ν :

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{st.em} = -W_e N_2 = -\sigma_e(\nu)\frac{I_\nu}{h\nu} N_2$$

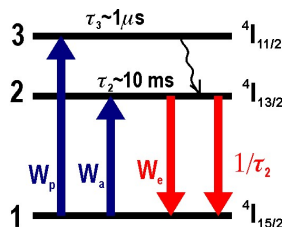
konstanta úměrnosti σ_e je emisní účinný průřez [m^2], pro izolované

atomy s nede degenerovanými hladinami platí $\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) = \sigma(\nu)$

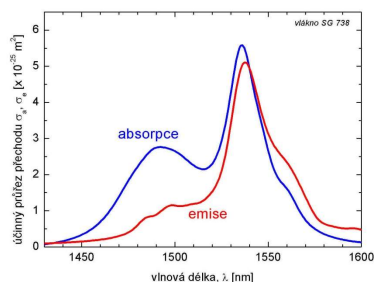
Vztah s Einsteinovými koef. B: $\sigma(\nu) = B_{12} g(\nu) h\nu / c$, $B_{12} = B_{21}$

18

Účinné průřezy erbia



absorpční a emisní spektrum přechodu $^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4I_{13/2}$ u erbiem dopovaného, fosfosilikátového vlákna vyrobeného v ÚFE



Erbiové ionty v křemenné matici mohou být přibližně popsány jako tříhladinový systém. Ale: energetické přechody jsou popsány absorpčním a emisním průřezem, jejichž spektrální průběh se liší.

Ionty erbia v křemenné matici mají energetické hladiny rozštěpeny díky elektrickému poli mřížky hostitelského materiálu (Starkův jev). Mezi Starkovými podhladinami jsou jen malé energetické rozdíly a díky rychlé termalizaci v rámci daného pásu dojde k téměř konstantnímu rozdělení populace Starkových podhladin v rámci pásu. Proto je energetický pás možné považovat za jednu energetickou hladinu. Ovšem energetické přechody z této hladiny jsou popsány rozdílnými emisními a absorpčními průřezy.

19

Účinné průřezy erbia

Absorpční účinný průřez:

měřením absorpce cut-back metodou získáme tvar funkce $\sigma_a(\lambda)$:

$$\frac{P_{out}}{P_{in}} = \exp(-\alpha L) = \exp(-\sigma_a \Gamma N_{tot} L)$$

$$Attenuation[dB] = -10 \log \frac{P_{out}}{P_{in}} = 4.34 \sigma_a \Gamma N_{tot} L$$

Γ ... překrykový faktor (málo závisí na λ),
 N_{tot} ... celková koncentrace Er, L ... délka vlákna

Fuchtbaerovy-Ladenburgovy vztahy

určují vzájemný vztah $\sigma_a(\lambda)$, $\sigma_e(\lambda)$ a τ i pro degenerované hladiny:

$$\frac{1}{\tau_{21}} = A_{21} = \frac{8\pi}{\lambda^2} \frac{g_1}{g_2} \int \sigma_{12}(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{\lambda^2} \int \sigma_{21}(\nu) d\nu$$

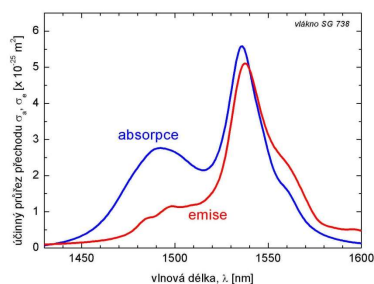
g_1, g_2 ... degenerace hladin. Odvozeno za předpokladu rovnoměrného vybuzení Starkových podhladin a při stejném tvaru absorpčního a emisního spektra. Pro $\sigma_a(\lambda)$ to nesouhlasí s experimentem.

McCumberova teorie popisuje různé obsazení Starkových podhladin v závislosti na teplotě (Miniscalco & Quimby - znovuobjevení pro Er^{3+})

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \exp\left(\frac{(\epsilon - h\nu)}{kT}\right)$$

ϵ ... střední energie přechodu mezi dvěma hladinami. Souhlasí s experimentem (alespoň pro erbiem). Lze používat pro modelování.

absorpční a emisní spektrum přechodu $^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4I_{13/2}$ u erbiem dopovaného, fosfosilikátového vlákna vyrobeného v ÚFE



20

Aplikace Juddovy-Ofeltovy teorie

Síla oscilátoru f (oscillator strength) ... míra pravděpodobnosti laserového přechodu.

Lze ji určit ze změřeného absorpčního účinného průřezu: $f_{meas}^{ij} = \frac{4m_e \epsilon_0 c_0}{e^2} \int \sigma_a^{ij}(\nu) d\nu$

J.-O. teorie umožňuje teoreticky, za řady zjednodušujících předpokladů, vyjádřit síly oscilátoru S_{ed} . Přičemž S_{ed} jsou vyjádřeny pomocí tří koeficientů, závislých pouze na poli vytvářeném materiálem (ligand field).

$$f_{th}^{ij} = \frac{8\pi^2 m_e c_0}{3h(2J+1)\lambda} \left(X_{ed} \frac{S_{ed}^{ij}}{e^2} + X_{md} \frac{S_{md}^{ij}}{e^2} \right)$$

S_{ed}^{ij}/e^2 a S_{md}^{ij}/e^2 jsou síly oscilátoru pro elektrické, resp. magnetické dipólové přechody.

http://en.wikipedia.org/wiki/Electric_dipole_transition

J je celkový moment hybnosti počáteční energetické hladiny (i). Prvky matice U jsou pro daný prvek tabelovány.

Korekční faktory $X_{ed,md}$ zahrnují vliv lokálního ligandového pole a závisí na přechodu $i \rightarrow j$ přes $n(\lambda)$

$$S_{ed}^{ij} = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |U_t^{ij}|^2, \quad S_{md}^{ij} = \left(\frac{eh}{2m_e c_0} \right) e^2$$

$$X_{ed} = \frac{(n(\bar{\lambda})^2 + 2)^2}{9n(\bar{\lambda})}, \quad X_{md} = n(\bar{\lambda})$$

Porovnáním změřené a teoretické síly oscilátoru pro dostatečný počet (jednofotonových) přechodů zjistíme jediné neznámé: J.-O. koeficienty $\Omega_{2,4,6}$. Porovnávání provádíme fitováním metodou nejmenších čtverců.

21

Aplikace Juddovy-Ofeltovy teorie

Jakmile známe J.-O. koeficienty $\Omega_{2,4,6}$ pro daný materiál, můžeme určit rychlost emise (radiative decay rate) mezi dvěma hladinami:

$$A_{ij} = \frac{16\pi^3 n^2}{3h\epsilon_0(2J+1)\lambda^3} (X_{ed} S_{ed}^{ij} + X_{md} S_{md}^{ij})$$

a tím také dobu života jednotlivých hladin: (uvažujeme pouze zářivé přechody)

$$\tau_i = \left(\sum_{j < i} A_{ij} \right)^{-1}$$

a branching ratio, resp. dělicí poměr, s jakým pravděpodobně, že záření bude generováno přechodem z hladiny i na příslušnou nižší hladinu j :

$$\beta_{ij} = \tau_i A_{ij}, \quad \sum_{j < i} \beta_{ij} = 1$$

Určením $\Omega_{2,4,6}$ Určením z měření spektrálního útlumu můžeme odhadnout jak emisní účinné průřezy tak účinné průřezy dalších přechodů, např. ESA a zbylých GSA.

22

Nezářivé přechody

Nezářivé přechody - excitovaný iont ztratí energii např. ve formě tepla předaného mřížce hostitelského materiálu (přechod s pomocí fononů, tj. kmitů mřížky)

Empirický odhad rychlosti nezářivého přechodu $i \rightarrow j$:

$$A_{ij}^{nr} = C[n(T) + 1]^p \exp(-\alpha \Delta E_{ij})$$

C, α ... konstanty charakteristické pro daný hostitelský materiál

ΔE_{ij} ... rozdíl energií mezi hladinami. Ne mezi abs. peaky, ale např. mezi nejbližšími

Starkovými hladinami (v krystalech), nebo na 10% abs. spektra.

p ... počet fononů potřebných k překlenutí ΔE_{ij} , tedy: $p = \Delta E_{ij} / h\nu$

$n(T)$... Bose-Einsteinovo rozdělení energií:

$$n(T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

T ... termodynamická teplota

k_B ... Boltzmannova konstanta

$h\nu$... energie fononu s max. energií v daném materiálu

Dominantní je exponenciální růst A_{ij}^{nr} s přibližujícími se energetickými hladinami

Příklady:

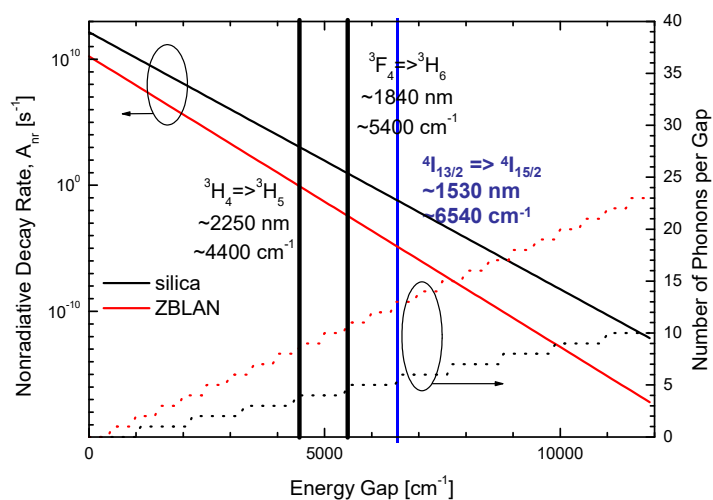
křemenné sklo: $C = 1.4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}$, $h\nu = 1100 \text{ cm}^{-1}$

fluoridové sklo (ZBLA): $C = 1.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}$, $h\nu = 500 \text{ cm}^{-1}$

23

Nezářivé přechody

Multiphonon nonradiative decay rate in silica and ZBLAN glasses



Estimation of the multiphonon nonradiative decay rate in glasses according to Desurvire's EDFA's book, p. 223-224

24

Nezářivé přechody

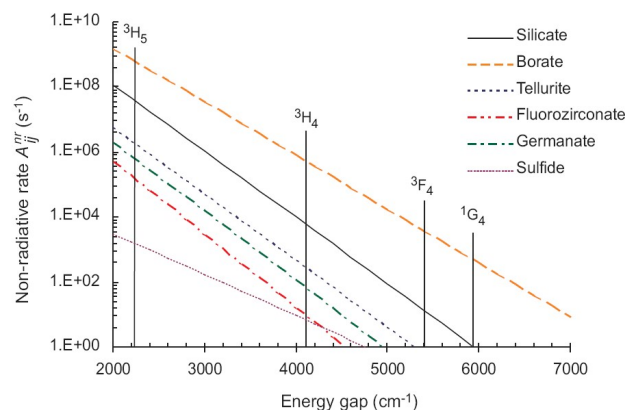


Figure 2.2: Non-radiative decay rate as a function of energy gap for various glass and crystal host materials. The vertical lines indicate the energy gap between the lowest Stark level of the i^{th} excited manifold, to the highest Stark level from the next lowest, j^{th} manifold, for each excited state of Tm^{3+} .

David A. Simpson, "Spectroscopy of thulium doped silica glass",
PhD thesis, Victoria University, Melbourne, Australia, 2007.

25

Odhad kvantové účinnosti přechodu

Experimentální určení A_{ij}^{nr} hladiny i :

$$A_i^{nr} = \frac{1}{\tau_{fluorescence}} - \frac{1}{\tau_{radiative}}$$

$\tau_{fluorescence}$... měřená fluorescenční doba života hladiny i

$\tau_{radiative}$... radiační doba života hladiny odhadnutá Juddovo-Ofeltovou teorií

(Radiální) kvantová účinnost laserového přechodu $i \rightarrow j$:

$$\eta_{ij} = \frac{A_{ij}^r}{\sum_j (A_{ij}^r + A_{ij}^{nr})} = \frac{\beta_{ij} \tau_{flu}}{\tau_r}$$

β_{ij} ... branching ratio

Pozn.: praktický význam má jen A_{ij}^{nr} k nejbližší spodní hladině.

Příklady kvantových účinností některých významných laserových přechodů:

erbium @ 1530 nm: ~100 % i v křemenném skle

thulium @ 2 μm : ~11% v křemenném skle, ~100% ve fluoridových sklech

26

Mechanismy rozšíření energetických hladin

Homogenní rozšíření -
týká se stejně všech RE iontů
v daném materiálu

pro **nehomogenní** může být
mechanismus rozšíření rozdílný

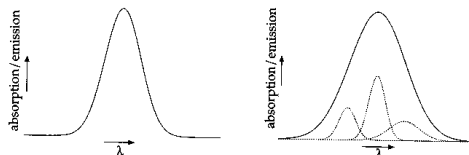


Figure 4.9: Left: a homogeneously broadened line for a collection of ions with identical transition frequencies and lifetimes. Right: inhomogeneously broadened line made up of a collection of homogeneously broadened lines with different center frequencies and linewidths.

Vliv na saturaci zesílení:

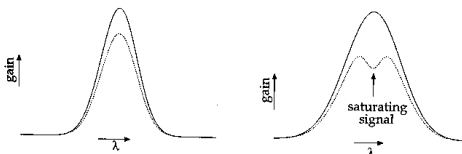


Figure 4.10: Gain saturation for a broadened line (solid line: unsaturated gain; dotted line: saturated gain in the presence of a strong signal). Left: gain saturation for a homogeneously broadened line. Right: gain saturation for an inhomogeneously broadened line (the spectral position of the narrow band strong signal is indicated by the arrow).

nehomogenní rozšíření čáry přechodu - pokud převažuje, fotony na různých λ interagují se specifickou skupinou iontů

a nelze plně využít inverzi populace

homogenní rozšíření - při zanedbatelném nehomogenním rozšíření může zesilovaný signál plně využít dostupnou inverzi populace, ale při vícekanálovém přenosu může ovlivnit zisk jednotlivých kanálů (cross-gain modulation).

27

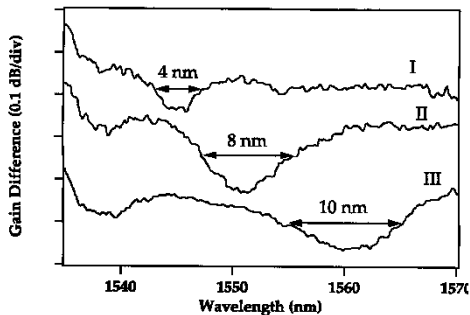
Mechanismy rozšíření energetických hladin

Homogenní rozšíření vlivem konečné doby života jako důsledek Heisenbergova principu neurčitosti ($\Delta E \geq \hbar/2\tau$). Typická doba života excitovaných hladin RE iontů: 10 ms ... 10 ns, \Rightarrow rozšíření čáry řádu $10^{-8} \dots 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (resp. 0,1 ... 100 kHz) \Rightarrow zanedbatelné rozšíření.

Nehomogenní rozšíření vlivem rozdílného lokálního pole v okolí jednotlivých RE iontů. Malé u krystalů (lze rozlišit jednotlivé Starkovy podhladiny), podstatné u skel.

Homogenní rozšíření vlivem rychlé (~ps) termalizace obsazení jednotlivých Starkových podhladin. Pokud jsou Starkovy podhladiny jedné energetické hladiny blízko sebe ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) pak interakcemi s fonony materiálu (obvyčejně jedním) dojde rovnoměrnému rozdělení na těchto S. podhladinách. Obecně čím více Starkových podhladin, tím širší hladina (až 300 cm^{-1} , resp. 9000 GHz).

Dominantní jev v opt. vláknech \Rightarrow při pokojové teplotě je u hladin RE dopovaných vláken dominantní **homogenní rozšíření**.



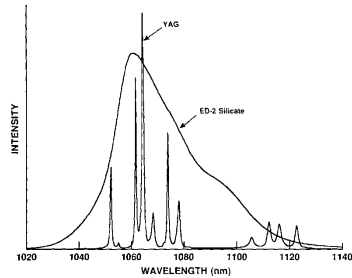
Vypalování spektrálních zářezů (spectral hole burning) vlivem nehomogenního rozšíření u aluminosilikátového EDF silným signálem (oshora) na 1545 nm, 1551 nm, 1562 nm. Má vliv i na blízké WDM signály \Rightarrow nutno zohlednit u dálkových tras s mnoha EDFA.

28

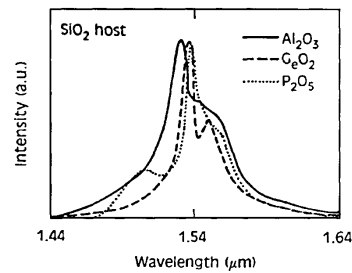
Vliv hostitelského materiálu (krystal × sklo)

nehomogenní a homogenní rozšíření RE-přechodů je typicky mnohem menší v krystalech než ve sklech
Starkovo rozštěpení hladin je jedním z nejdůležitějších mechanismů rozšíření čar RE prvků

v krystalech je dokonce možné rozlišit jednotlivé Starkovy přechody → nejsou vhodné pro širokopásmové zesilování
ve sklech je není možné rozlišit, přispívají k široké, spojité emisní čáře. Další dopanty, jako např. hliník dále rozšiřují emisní čáru



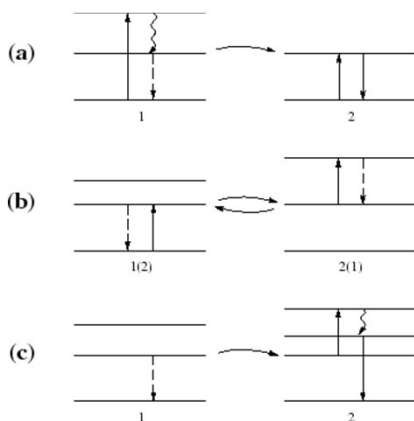
podle: W.J. Miniscalco, "Optical and electronic properties of rare earth ions in glass", in *Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*, M. J. F. Digonnet, ed. (Marcel Dekker 1993)



podle: E. Desurvire, *Erbium doped fiber amplifiers - principles and applications*, John Wiley & Sons, 1994

29

Mechanismy přenosu energie mezi blízkými ionty vzácných zemin



(a) senzitivní luminiscence, (např. Yb → Er)
(b) křížová relaxace - párové zhášení, jde o velmi rychlý proces, prakticky jen jeden iont z páru může být v excitovaném stavu → nesaturovatelná absorpce čerpání
(c) křížová relaxace - kooperativní frekvenční přechod na vyšší hladinu. při silném čerpání oba ionty v páru mohou být v excitovaném stavu
(d) rezonanční přenos (migrace) energie

označení iontů: donor (1), akceptor (2)

30

Kooperativní luminescence v Yb-vlákněch

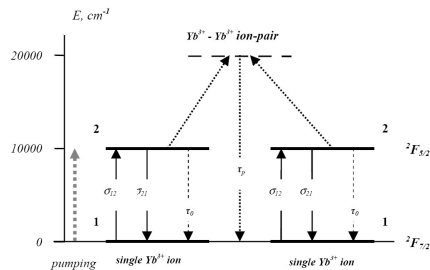


Schéma energetických hladin yterbia a hlavní procesy, ke kterým dochází při čerpání @980 nm.

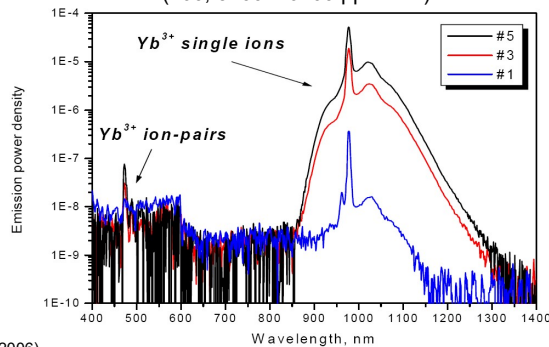
I když je kooperativní luminescence @470 nm o několik řádů menší než ASE @1060 nm, může způsobit nesaturovatelnou absorpci čerpání Yb-vláknem (vlákno nelze "vybělit", učinit zcela transparentním).

A. V. Kir'yanov *et al.*, Optics Express 14, 3981-3992 (2006)

viditelná luminescence @470 nm

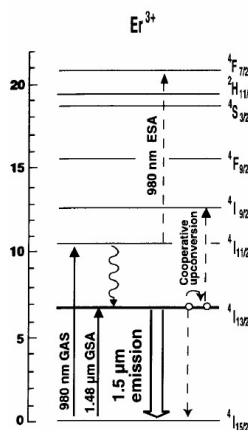


luminescenční spektra různě dopovaných vláken (160, 3200 a 6400 ppm mol)

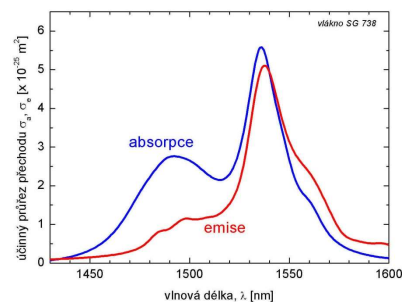


31

Významné hladiny erbia pro EDFA



Energetické hladiny, resp. pásy, významné pro zesilování optického signálu v pásmu 1,5 μm



absorpční a emisní spektrum přechodu $4I_{15/2} \leftrightarrow 4I_{13/2}$ u erbiem dopovaného, fosfosilikátového optického vlákna vyrobeného v ÚRE AV ČR

32

Thulium

erbium 68 Er 167.259(3)	thulium 69 Tm 168.93421(2)	ytterbium 70 Yb 173.04(3)
---	--	---

13-tý prvek vzácných zemin,
[Xe].4f¹³.6s²

iont Tm³⁺ má 12 elektronů
v podslupce 4f

podle: W.J.Miniscalco, "Optical
and electronic properties of rare
earth ions in glass", in *Rare earth
doped fiber lasers and amplifiers*,
M. J. F. Digonnet, ed. (Marcel
Dekker 1993)

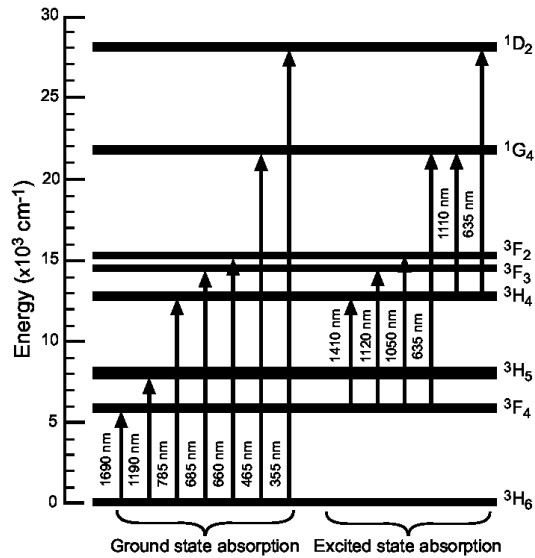
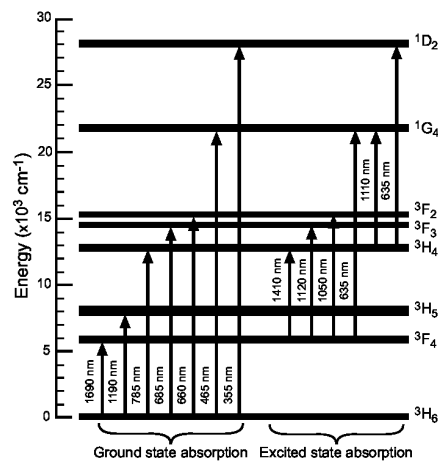
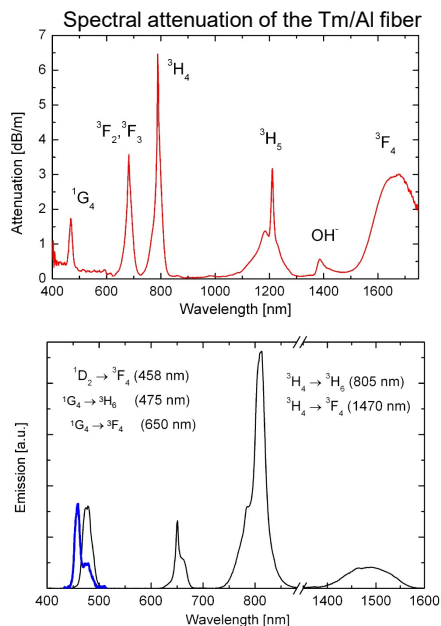


Figure 2.4: Simplified energy level diagram of Tm³⁺ in silica glass, showing the possible ground and excited state absorptions together with the peak central wavelengths [68].

33

Thuliem dopované křemenné vlákno



Blue peak at 458 nm due to $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ transition was observed when excitation source at 1440 nm (300 mW) was added.

34

Hladina 3F_4

1. excitovaná hladina
~6000 cm^{-1} nad základní hladinou
 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ extrémně široká emise
1.6-2.1 μm

křemenné vlákno: $\eta \approx 11\%$
vliv na vyšší práh laseru ale ne
na strmost (slope efficiency)
omezení pro malosignálové
zesilovače pro L+ pásmo

čerpání: ~1600 nm (EDFA),
1050, 1210 nm (YFL, RFL),
800 nm (two for one process):
 $\eta > 100\%$

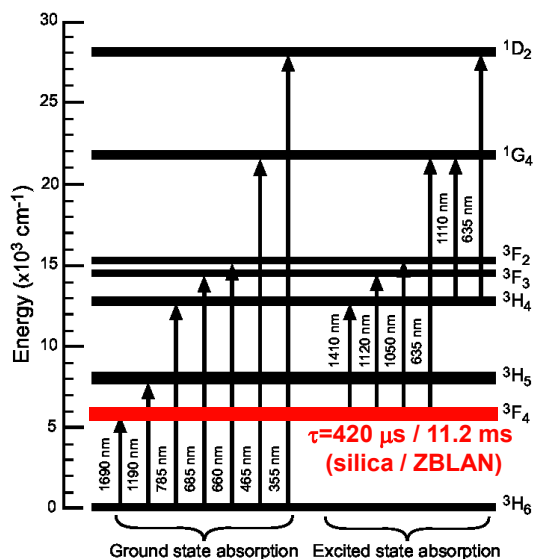


Figure 2.4: Simplified energy level diagram of Tm^{3+} in silica glass, showing the possible ground and excited state absorptions together with the peak central wavelengths [68].

35

Thulium: srovnání křemenného a fluoridového hostitelského materiálu

Manifold	τ_{obs} (μs)	A_{obs} (s^{-1})	τ_{rad} (μs) [69]	A_{rad} (s^{-1})	A_{nr} (s^{-1})
1D_2	6.5 [24]	153 846	26	38 461.5	115 384
1G_4	260 [24]	3 846	428	2 336.4	1 510
3F_2	N/R	N/R	631	1 584.8	1.06×10^{11}
3F_3	N/R	N/R	447	2 237.1	3.78×10^8
3H_4	20 [69]	50 000	697	1 434.7	48 565
3H_5	N/R	N/R	3 896	256.7	3.61×10^7
3F_4	420 [69]	2 381	4 559	219.5	2 161

Table 2.1: Fluorescence lifetimes and multi-phonon decay rates for the energy manifolds of Tm^{3+} doped silica glass. The radiative and observed decay rates were found by taking the reciprocal of the measured radiative and observed lifetimes, respectively, whilst the non-radiative decay rate is given by the difference between the measured and observed decay rate. Note: N/R - not reported (refer to text).

Manifold	τ_{obs} (μs)	A_{obs} (s^{-1})	τ_{rad} (μs) [69]	A_{rad} (s^{-1})	A_{nr} (s^{-1})
1D_2	56.3 [70]	17762	73	13698.6	4.0×10^8
1G_4	817 [70]	1223	908	1101.3	123
3F_2	N/R	N/R	1 234	810.4	9.16×10^8
3F_3	N/R	N/R	693	1443.0	1.81×10^6
3H_4	1 510 [69]	662	1 519	658.3	4.0
3H_5	N/R	N/R	6 863	145.7	1.61×10^6
3F_4	11 200 [69]	89	11 223	89.1	0.2

Table 2.2: Fluorescence lifetimes and multi-phonon decay rates for the energy manifolds of Tm^{3+} doped ZBLAN glass. The radiative and observed decay rates were found by taking the reciprocal of the measured radiative and observed lifetimes, respectively, whilst the non-radiative decay rate is given by the difference between the measured and observed decay rate. Note: N/R - not reported (refer to text).

Tm-fiber emission under upconversion excitation at 1060 nm (500 mW).



David A. Simpson, "Spectroscopy of thulium doped silica glass", PhD thesis, Victoria University, Melbourne, Australia, 2007.

36