

75109

$\text{La}_3\text{Lu}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}:\text{Nd}^{3+}$ LAZER KRİSTALİNDE SICAKLIĞIN

$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ ENERJİ TRANSFERİNE ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Müh. Güleşan Yıldırım

75109

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 19 Ocak 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Şubat 1998

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Gönül Özen

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Önder Pekcan

Doç. Dr. Alphan Sennaroğlu

Gönül Özen
Önder Pekcan
Alphan Sennaroğlu

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KUR.
TOKÜMANTASYON MERKEZİ
ŞUBAT 1998

ÖNSÖZ

Dört senedir birlikte çalıştığım değerli hocam Doç. Dr. Gönül Özen'e bilgi ve tecrübelerini benimle paylaştığı ve her zaman yanımda bulunarak cesaret ve moral desteği sağladığı için teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında sağladığı fırsatlar ve yardımlarından dolayı değerli hocam Doç. Dr. Alphan Sennaroğlu'na teşekkür ederim. Tezimi inceleyen ve laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan Prof. Dr. Önder Pekcan'a teşekkür ederim.

Bu çalışmada yer alan deneysel verilerin bir kısmı Boston College Spektroskopi Laboratuvarı kullanılarak alınmıştır, Prof. B. Di Bartola'ya yardımları için teşekkür ederim.

Ayrıca yardım ve hoşgörleriyle her zaman yanımda olan arkadaşlarım Müh. Serdar Başaran'a, Müh. Banu Süzen'e ve aileme teşekkür ederim.

Güleşan Yıldırım

Şubat 1998

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	ii
SEMBOL LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. AKTİVE EDİLMİŞ KRİSTALLERİN SPEKTRAL VE LAZER ÖZELLİKLERİ	5
2.1. Işığın Soğurma ve Emisyon Teorilerinin Temel Kavramları	5
2.2. Aktive Edilmiş Kristallerin Spektroskopik Özellikleri	11
2.3. Lazer Kristali Olarak Garnetler	16
2.3.1. Cr iyonunun Optik Özellikleri	18
2.3.2. Nd iyonunun Optik Özellikleri	21
BÖLÜM 3 ENERJİ TRANSFERİ	27
3.1. Işımalı Enerji Transferi	27
3.2. Işımasız Enerji Transferi	30
3.2.1. Rezonant Enerji Transferi	31
3.2.2. Fonon Destekli Enerji Transferi	36

BÖLÜM 4	DENEYSEL DÜZENEK	41
4.1.	Soğurma Ölçümleri	41
4.2.	Lüminesans Ölçümleri	41
4.2.1.	Uyarma Sistemi	42
4.2.2.	Analiz Sistemi	42
4.2.3.	Gözlemlleme ve Güçlendirme Sistemi	42
4.2.4.	Kayıt Sistemi	43
4.2.5.	Sıcaklık Kontrol Sistemi	43
4.3.	Uyarma (Eksitasyon) Spektrumlarının Ölçülmesi	43
4.4.	Yaşam Sürelerinin Ölçülmesi	43
BÖLÜM 5	SONUÇLAR VE YORUMLAR	47
5.1.	LLGG:Cr ³⁺ Kristalinde Elde Edilen Sonuçlar	47
5.2.	LLGG:Nd ³⁺ Kristalinde Elde Edilen Sonuçlar	48
5.3.	LLGG:Cr ³⁺ : Nd ³⁺ Kristalinde Elde Edilen Sonuçlar	49
KAYNAKLAR		69
ÖZGEÇMİŞ		73

SEMBOL LİSTESİ

LLGG: Lantanyum Lutesyum Galyum Garnet

ν : Frekans

τ : Yaşam süresi

N: Aktivatör sayısı

λ : Dalgaboyu

T: Sıcaklık

k: Boltzmann Sabiti

E: Enerji

c: Boşluktaki ışık hızı

n: Ortamın kırılma indisi

σ_e : Kesit alanı

k_v : Soğurma katsayısı

H: Hamiltonyen

Ψ : Dalga fonksiyonu

W_{TR} : Enerji transferinin hızı

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No:</u>
Şekil 2.1 İki enerji seviyeli kuantum sistemi	25
Şekil 2.2 Lüminesans şiddetinin zamanla değişimi	25
Şekil 2.3 Garnet yapısının şekli	26
Şekil 3.1 Basitleştirilmiş iki atomlu sistem	40
Şekil 3.2 Fonon destekli enerji transferinin şematik gösterimi	40
Şekil 4.1 İncelenen kristallerin lüminesans özelliklerini araştırmak için kullanılan sistem	45
Şekil 4.2 7102 RCA fotomultiplierin hassasiyet eğrisi	46
Şekil 5.1 Cr ve Nd iyonlarının enerji seviyeleri	52
Şekil 5.2 LLGG:Cr ³⁺ kristalinin optik bölgedeki soğurma spektrumu	53
Şekil 5.3 LLGG: Cr ³⁺ kristalinin a)77 ⁰ K b)300 ⁰ K sıcaklığında ölçülen ışıma spektrumu	54
Şekil 5.4 LLGG: Cr ³⁺ kristalinde Cr iyonunun 77 ⁰ K sıcaklığında ışıma şiddetinin zamana göre değişimi	55
Şekil 5.5 LLGG: Cr ³⁺ kristalinde Cr iyonunun 310 ⁰ K sıcaklığında ışıma şiddetinin zamana göre değişimi	56

Sayfa No:

Şekil 5.6	LLGG: Cr ³⁺ kristalinin 780nm’de merkezlenen ışıma yaşam süresinin sıcaklıkla değişimi.	57
Şekil 5.7	LLGG:Nd ³⁺ kristalinin optik bölgedeki soğurma spektrumu	58
Şekil 5.8	LLGG:Nd ³⁺ kristalinin 100 ⁰ K sıcaklığında ölçülen ışıma spektrumu	59
Şekil 5.9	LLGG: Nd ³⁺ kristalinde 1.06µm’de merkezlenen ışımaya ait uyarma spektrumu	60
Şekil 5.10	LLGG: Nd ³⁺ kristalinde 1.06µm’de merkezlenen ışıma şiddetinin zamana göre değişimi	61
Şekil 5.11	LLGG:Cr ³⁺ :Nd ³⁺ kristalinin optik bölgedeki soğurma spektrumu	62
Şekil 5.12	LLGG:Cr ³⁺ :Nd ³⁺ kristalinde Nd iyonunun 77 ⁰ K sıcaklığında 1.06µm’de merkezlenen ışıma şiddetinin zamana göre değişimi	63
Şekil 5.13	LLGG:Cr ³⁺ :Nd ³⁺ kristalinde Nd iyonunun 310 ⁰ K sıcaklığında 1.06µm’de merkezlenen ışıma şiddetinin zamana göre değişimi	63
Şekil 5.14	LLGG:Cr ³⁺ :Nd ³⁺ kristalinde sadece Nd iyonları uyarıldığında elde edilen ışıma yaşam sürelerinin sıcaklığa göre değişimi	64
Şekil 5.15	LLGG:Cr ³⁺ :Nd ³⁺ kristalinde ışıma yaşam süresinin kristal sıcaklığı ile değişmesi	65
Şekil 5.16	LLGG:Cr ³⁺ :Nd ³⁺ kristalinde Cr iyonundan Nd iyonuna transfer hızının zama değişimi	68

TABLO LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 5.1 LLGG:Cr ³⁺ kristalinin 780nm’de merkezlenen ışıma yaşam süresinin sıcaklıkla değişimi	56
Tablo 5.2 LLGG:Cr ³⁺ :Nd ³⁺ kristalinde sadece Nd iyonları uyarıldığında elde edilen ışıma yaşam sürelerinin sıcaklığa göre değişimi	66
Tablo 5.3 LLGG:Cr ³⁺ :Nd ³⁺ kristalinde Cr iyonundan Nd iyonuna transfer hızının zamanla değişimi	67



ÖZET

Son yıllarda katıhal lazer malzemeleri üzerine yapılan araştırmalar büyük bir artış göstermiştir. Bu katıhal lazer malzemelerinden en iyi bilinenlerden biri de YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) kristalidir. Bu kristal Nd^{3+} ile katkıldığında $1,06\mu\text{m}$ 'de ışıma yapar, bu ışıma $^4\text{F}_{3/2}$ metastable seviyesinden $^4\text{I}_{11/2}$ alt seviyesine geçişe karşılık gelmektedir.

YAG kristali katıhal lazer kristali olarak yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen lazer diyot uyarmalı yeni katıhal lazerleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bunlarda aranılan özellikler; daha uzun ışıma süresi, daha geniş soğurma bandı, daha yüksek soğurma katsayısıdır. Biz çalışmamızda LLGG($\text{La}_3\text{Lu}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$) katıhal lazer kristalini kullandık. LLGG garnet yapısındadır, garnet yapısındaki kristaller lazer host için istenen özelliklere sahiptir. Bu özellikler; kimyasal olarak dengede, mekaniksel olarak sert, optiksel olarak izotropik olmaları, nadir toprak ve demir gruplarının optiksel olarak aktif iyonlarını kabul edebilmeleridir. Buna ek olarak yüksek optiksel kalitede ve düşük optiksel kayıpla geniş boyutlara büyütülebilirler.

LLGG ilk olarak Kokta ve Grasso tarafından hazırlanmıştır. Nd^{3+} ile katkılanmış ve $[\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x](\text{Lu}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ bileşiminde olan LLGG Alilik ve arkadaşları tarafından patansiyel lazer diyot ile uyarılmış ve katıhal malzemesi olarak incelenmiştir. LLGG kristali Nd^{3+} ve Cr^{3+} ile katkıldığında Cr^{3+} La iyonu ile, Nd^{3+} Lu iyonu ile yer değiştirmektedir.

Bu çalışmada Cr^{3+} ve Nd^{3+} arasında oluşan enerji transferi prosesinin yapısını araştırmak amacıyla optik bölgede soğurma, lüminesans, yaşam süresi ve uyarma spektrumlarının ölçümleri 77^0K ile 300^0K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Oda sıcaklığında $0.015\mu\text{s}^{-1}$ olarak bulunan enerji transferi hızının bu sıcaklık aralığında yaklaşık olarak sabit olduğu gözlenmiştir.

SUMMARY

TEMPERATURE EFFECT ON ENERGY TRANSFER IN LLGG:Cr³⁺:Nd³⁺ LASER CRYSTAL

As is well known, the word “laser” is an acronym for the most significant feature of laser action; light amplification by stimulated emission of radiation. Many different kinds of lasers have been developed since it was first developed in 1960. This was a solid state laser based on the single crystal of ruby (crystalline aluminum oxide activated by trivalent chromium ions). Some of them are gas, semiconductor, liquids, organic dye lasers. All of these lasers share a crucial element: each contains materials capable of amplifying radiation called gain medium.

The study of the spectroscopic characteristics of laser emission by activated compounds furnishes an important supplement to conventional luminescence and absorption techniques. These spectroscopic investigations are very important for quantum electronics and solid state physics. As a result of these developments in quantum electronics, a new method of experimental investigation has been established: Laser spectroscopy (stimulated emission spectroscopy). From the viewpoint of quantum electronics, the gain medium such as an activated glass or crystal is an entity with definite properties. In contrast, stimulated emission spectroscopy penetrates the interior of the crystal to investigate the relationship between the intrinsic (structural and other) properties of the crystal and the parameters that determine the operating characteristics of a laser.

New materials with high laser efficiency are the main topic of the current solid state laser research.

It has been found that crystal with garnet structure has many properties which are desirable in a laser host since it is chemically stable, mechanically hard and has good thermal and optical properties. The most promising candidates are Y₃Al₅O₁₂ (YAG), Gd₃Ga₅O₁₂ (GGG), Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂ (GSGG), La₃Lu₂Ga₃O₁₂ (LLGG), Y₃Sc₂Ga₃O₁₃

Sensitizers have been used to enhance the overall laser efficiency by increasing the pumping efficiency. A “sensitizer” is a second ion that both is better coupled to the

excitation source and also is able to transfer the excitation energy efficiently to Nd^{3+} ions, populating the $^4\text{F}_{3/2}$ or higher energy level. The use of Cr^{3+} ion as a sensitizer is desirable because the ion has two broad absorption bands in the red and blue-green wavelength regions, resulting from vibronic transitions to the $^4\text{T}_2$ and $^4\text{T}_1$ energy levels. The broad, strong absorption bands of Cr^{3+} ions in the visible range overlap well with the emission spectra of lamps. Moreover, the Cr^{3+} emissions are in the red and near infrared regions and overlap strongly with the absorption of rare earth ions.

Cr^{3+} doped materials can exhibit a broad band 3-level system, if a relatively weak crystal field strength at the Cr site yields a reduced $^4\text{T}_2$ - $^4\text{A}_2$ splitting due to the thermal population of the $^4\text{T}_2$ level and the high transition probability of the spin-allowed $^4\text{T}_2$ - $^4\text{A}_2$ transition, most of the fluorescence can be channeled into the broad band $^4\text{T}_2$ - $^4\text{A}_2$ transition. The relative intensity of the ^2E - $^4\text{A}_2$ transitions (R-lines) and broad band $^4\text{T}_2$ - $^4\text{A}_2$ transition depends on the energy gap $\Delta\text{E}=\text{E}(^4\text{T}_2)-\text{E}(^2\text{E})$. For instance, ΔE is nearly zero in GSGG (50 cm^{-1}), and negative in LLGG (-1000 cm^{-1}). As an example, Fig.1 shows the emission spectra of different garnet crystals.

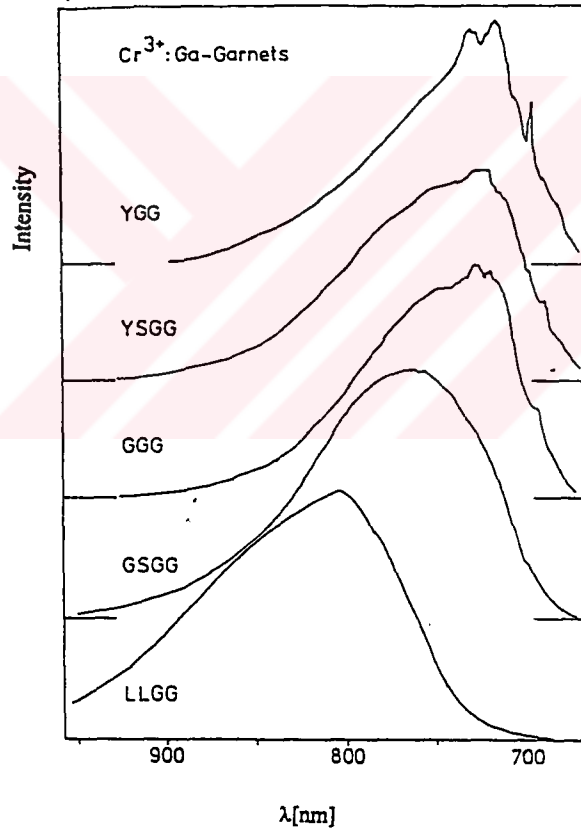


Fig.1. Emission Spectra of Cr^{3+} in various Ga-garnets. From top to the bottom crystal field strength is decreasing.

From the top to the bottom, the lattice constant increases with a corresponding decreasing crystal field strength. Thus, the relative intensity of the R-lines near 700 nm decreases and the broad band fluorescence is shifting to longer wavelengths. Following this approach, such behavior has been realized in many host lattices for Cr^{3+} . If the energy gap ΔE is very small, both levels ${}^2\text{E}$ and ${}^4\text{T}_2$ are mixed through spin-orbit coupling. The typical laser wavelengths of tunable Cr^{3+} systems are located between 750 nm and 1000 nm depending on the actual crystal field of the host crystal at the Cr- site.

Energy transfer processes are very important in quantum electronic laser devices, because they can provide the enhancement of the fluorescence emission and the consequent reduction of the laser threshold. This is usually achieved by the introduction in a crystal of an additional ion called sensitizer which strongly absorbs the pumping energy and transfers it as excitation energy to the ion(activator) responsible for the main fluorescence for the main fluorescence emission.

Neodymium is one of the most important activators in solid state laser systems. It has an ideal four level system lasing at 1.06 μm . from the upper metastable state ${}^4\text{F}_{3/2}$ to the lower state ${}^4\text{I}_{11/2}$. However, because the trivalent neodymium ions exhibit partly forbidden electric dipole transitions between the $4f^3$ electronic states, their absorption and emission spectrum consists of rather weak and narrow sharp lines because the incompletely filled 4f shell is an inner one and the 4f electrons, which are responsible for the optical transitions are shielded by the outer filled $5s^25p^6$ shells from external influences. The narrow absorption lines of Nd^{3+} overlap poorly with the radiation spectra of commercially available high power lamps. This leads to a waste of a large part of the pump energy. The sensitization of the Neodymium laser emission by codoping Neodymium and Chromium is an efficient way to increase the laser efficiency. Especially in rare earth gallium garnets this coactivation was found to be successful.. Doping with Chromium causes broad absorption bands which couple well to the flash lamp spectra. It has also been shown that the codoping of $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ with Cr and Nd increases the overall efficiency of the Nd emission due to the spin allowed nature of the Cr transition and the good overlap between the Cr emission and the Nd absorption. The conditions for such an overlap have been established by exploiting the effect of the crystal field strength on the spectral position of the emitting level of a transition metal ion.(Cr^{3+}) If such an ion acts as sensitizer, a proper host may provide a crystal field that positions the broad band emission of Cr^{3+} as to create a better spectral coincidence between it and the sharp absorption levels of the rare earth activator ion Nd^{3+} . An energy transfer from Cr^{3+} to Nd^{3+} increases the quantum efficiency Nd^{3+} emission.

In its simplest form energy transfer involve the transfer of energy from one ion to another in glasses, crystals and molecules imbedded in solid state lattices.

Energy transfer can be analyzed in two groups;

1) Radiative Energy Transfer:

This process can be divided into two steps, first sensitizer ion decays from the excited level to the ground level by emitting radiation then activator ion absorbs the radiation emitted by the sensitizer ion and decays from the ground level to the excited level. In radiative transfer interaction between the sensitizer ion and the activator ion is not necessary.

2) Non-Radiative Transfer:

The effects that affect the efficient of this transfer process are; spectral overlap between the luminescence of the sensitizer and the absorption spectrum of the activator ion, life time measurements of the sensitizer ion and absorption coefficient of the activator ion.

All transitions between states (e.g., $S^* A$, $S A^*$) due to weak perturbations can be formulated in terms of a “Golden Rule”:

$$\text{Probability}(S^* A \rightarrow S A^*) \rightarrow 2\pi/\hbar(\rho) \langle \Psi_i | H | \Psi_f \rangle^2$$

where Ψ_i is the wave function of the initial state, Ψ_f is the wave function of the final state, ρ is density of initial and final steps capable of interaction, and H is the specific interaction capable of coupling Ψ_i and Ψ_f . For the electron energy transfer $S^* + A \rightarrow S + A^*$, Ψ_i corresponds to $\Psi(S^*)\Psi(A)$ and Ψ_f corresponds to $\Psi(S)\Psi(A^*)$. Since there are two electronic mechanisms by which Ψ_i can undergo transition to Ψ_f we can break H up into two types of interaction i.e., H_e the exchange interaction and H_c the Coulombic interaction.

The phenomenon of energy transfer in solid state materials has been known for most of the twentieth century; it was best modeled and described in the pioneering work of Förster, Dexter, Inokuti and Hirayama.

For explaining the energy transfer if we model the ions involved in energy transfer each as an electron and a nucleus, with charge $-e$ and $+e$ respectively, in a harmonic oscillator potential. Assuming that one has simple one dimensional harmonic oscillators each with Hamiltonians H_i of the form

$$H_i = \frac{1}{2m} P_i^2 + \frac{1}{2} C x_i^2 \quad (1)$$

for the i^{th} oscillator where p is the momentum, x_i is the one-dimensional displacement of the i^{th} electron, m is the mass of an electron and C is the coupling constant. The ions themselves are coupled through the Coulombic interaction whose Hamiltonian is

$$H_c = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + x_1 - x_2} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R - x_2} \quad (2)$$

R is the distance between nuclei. The first term represents the nucleus-nucleus interaction, the second is the electron-electron interaction, and the third and fourth term are the electron-nucleus interaction between the electron of the first/second ion and the nucleus of the second/first ion, respectively. By expanding for small x_1 and x_2 relative to R , this Hamiltonian can be approximated as

$$H_c \approx \frac{-2e^2 x_1 x_2}{R^3} \quad (3)$$

When the Hamiltonian shown in Eqs.(1) and (3) are coupled together the new frequencies of oscillation can be calculated; the overall change in energy for the system is proportional to series of terms, the first of which is proportional to $1/R^6$. This is the origin of the R^{-6} dependence for the dipole-dipole interaction for energy transfer. The Coulombic interaction causes the energy to slosh between the electron and nucleus; the greater the interaction, the faster the energy transfer. The overall energy of the system is preserved.

There are three basic mechanisms which may produce energy transfer between rare earth ions:

- 1) If photons are emitted by an ion S and absorbed by an ion A, the transfer of energy is said to take place by a cascade type of mechanism. Ion S must be by itself a good emitter of fluorescence in a region in which the ion A absorbs strongly. In this case the fluorescence lifetime of the ion A absorbs strongly. In this case the fluorescence lifetime of the ion S is not affected by the presence of the ion A, and the emission of fluorescence by S is decreased only at those wavelengths at which A absorbs.
- 2) Energy process may also take place through a mechanism of the resonant type which produces the so called sensitized fluorescence. The fluorescent ion is called the activator and the additional dopant ion is called the sensitizer, and it produces an enhancement of the absorption features of the compound. The sensitizer may not present strong fluorescence, and the activator may not present strong absorption in the fluorescence region of the sensitizer. If it can be measured, the lifetime of the

sensitizer is found to decrease in the presence of the activator; also all the fluorescence lines of the sensitizer originating in the state participating in the energy exchange are quenched in the presence of the activator.

- 3) Another possible mechanism for energy transfer is of the phonon assisted type. The intervention of phonons is determined by the requirement of the conservation of energy and is to be found in systems where there is no overlap between the energy levels of the sensitizer and those of the activator.

Absorption measurements provide basic information about the position of the energy levels and the pumping capability of an ion. Fluorescence measurements give information about the frequency and shape of the fluorescence lines. Excitation experiments, in which one emission frequency is monitored while the frequency of the exciting light is varied, provide information about the pumping bands responsible for populating of the metastable level.

Thermal vibrations play an important role in fluorescent systems; they strongly affect the kinetics of the excitation of the metastable state by providing fast radiationless processes between the absorption bands and these states. They may also affect through the modulation of the crystalline field the width and position of the sharp fluorescence lines which in several cases are feasible to produce laser oscillations. Finally they may affect the lifetime of the metastable level by either depleting the population of this level through radiationless processes or by producing phonon assisted emission which appears in the form of sidebands to the main no-phonon lines.

Activated Crystals, however, best revealed their properties after Johnson and Nassau developed a $\text{CaWO}_4\text{-Nd}^{3+}$ laser emitting near $1\mu\text{m}$ at room temperature with an extremely low excitation threshold. This behavior was attributed to the fact that the terminal level for an induced transition in the Nd^{3+} ion lies about 2000cm^{-1} above the ground level and is practically unpopulated at operating temperatures. Currently the Nd^{3+} ions is the most widely used laser crystal activator.

In solid state lasers, stimulated emission is attributed to transitions between electronic levels of activator ions. In recent years, scientists have searched for new laser crystals and for ways of improving their efficiency. Thus in order to improve the generation characteristics, the principle of sensitization was employed.

During the emergence of quantum electronics, spectroscopic studies of activated crystals suggested their possible use in laser systems. Later, experience accumulated in studies of stimulated emission parameters allowed, in many cases, a much deeper and more complete analysis of the characteristics of these materials, and helped uncover their properties, adding to the information from such conventional spectroscopic methods as luminescence and absorption analyses. Thus, a new trend of spectroscopy originated at

the junction of quantum electronics and classical spectroscopy, namely, the stimulated emission spectroscopy of activated crystals which is currently being rapidly developed.

In Cr:Nd:YAG the Nd^{3+} fluorescence decay time is shorter than the transfer time from Cr^{3+} to Nd^{3+} . Thus a poor energy transfer efficiency results in the pulsed mode. In Cr:Nd:GGG and Cr:Nd:GSGG the transfer rate is much higher because the transfer occurs from the $^4\text{T}_2$ state of Cr^{3+} and not from the ^2E state as in YAG. In these crystals the energy gap between $^2\text{T}_4$ and $^4\text{T}_2$ is smaller than in YAG due to a lower crystal field strength. Therefore the $^4\text{T}_2$ is thermalized with the ^2E state, which causes a broad band luminescence. This chromium emission, which has a good overlap with Nd^{3+} absorption bands, and the short transfer time from Cr^{3+} to Nd^{3+} enable a high energy transfer efficiency. Pruss and coworkers reported a transfer efficiency of 0.86 in Cr:Nd:GSGG.

G. Armağan et al. reported that the temperature dependence of the energy transfer process from Cr to Nd in GSGG:Cr:Nd is due to the thermal variation of the radiative decay probability of Cr.

Lundth and Weidner found that Cr^{3+} to Nd^{3+} energy transfer in Cr:Nd:GGG and GSGG:Cr:Nd occurs with the same efficiency. In both materials this transfer leads to an increase in laser efficiency compared to Nd:YAG.

In this study, the effect of sample temperature on the energy transfer efficiency was investigated. Here Cr^{3+} was chosen as sensitizer ion and Nd^{3+} as activator ion in LLGG. The energy transfer from Cr^{3+} to Nd^{3+} enhances the emission intensity of Nd^{3+} emission centered at $1.06\mu\text{m}$. And the transfer rate was found to be $0.015\mu\text{s}^{-1}$ at room temperature.

BÖLÜM 1.

GİRİŞ

Lazerin 1960 yılında ilk defa geliştirilmesinden bugüne pek çok değişik lazer çeşidi geliştirilmiştir. Yüksek lazer verimine sahip yeni malzemeler günümüz katıhal lazer araştırmalarının başlıca konusudur. [1]

Garnet yapısındaki kristaller lazer hostlar için istenilen özelliklere sahiptir, bu özellikler; kimyasal olarak dengede, mekaniksel olarak sert, iyi ısısal ve optik özellikleri olmalarıdır. Garnet kristallerin en önemlileri $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) [2-7], $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) [7-11], $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (GSGG) [12-14], $La_3Lu_2Ga_3O_{12}$ (LLGG) [15-17], $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$ 'dir.[18-20]

Verici iyonlar pompalama verimini artırarak lazerin verimini yükseltmek amacıyla kullanılırlar. Bir verici iyon, uyarma kaynağıyla iyi uyum sağlayan ve aynı zamanda uyarma enerjisini verimli olarak alıcı iyonla transfer edebilen iyondur. [21]. Cr^{3+} , 4T_2 ve 4T_1 enerji düzeylerine titreşimsel geçişler sonucu kırmızı ve mavi yeşil dalgaboyu bölgelerinde iki tane geniş soğurma bandına sahip olduğu için verici iyon olarak kullanılması uygundur.

Cr^{3+} 'nin görünür bölgedeki geniş ve güçlü soğurma bantları uyarma kaynaklarının emisyon spektralleriyle, kırmızı ve yakın kızılötesi bölgede nadir toprak iyonlarının soğurma spektrumlarıyla güçlü bir şekilde üst üste binerler.

Enerji transfer prosesleri kuantum elektronik lazer aletlerinde çok önemlidir çünkü bu aletler floresans emisyonunda artış sağlarlar ve lazer eşliğini düşürürler. Bu,

genellikle pompalama enerjisini kuvvetli bir şekilde soğuran ve bu enerjiyi alıcı iyon uyarma enerjisi olarak transfer eden, verici iyon olarak adlandırılan ek bir iyonun kristale katılanmasıyla yapılır.

Neodmiyum katıhal lazer sistemlerindeki en önemli alıcı iyonlardan biridir. Nd^{3+} $^4\text{F}_{3/2}$ üst seviyesinden $^4\text{I}_{11/2}$ alt seviyesine geçerken $1.06\mu\text{m}$ 'de lazer ışığı veren dört seviyeli bir sisteme sahiptir. [24,25] Bununla birlikte Nd^{3+} $4f^3$ elektronik seviyeleri arasında kısmen yasaklanmış elektrik-dipol geçişleri gösterdiği için soğurma ve emisyon spektrumları dar ve keskin çizgilerden oluşur. Nd^{3+} 'nın dar soğurma çizgileri yüksek güçlü lambaların radyasyon spektrallarıyla çok zayıf bir şekilde üst üste biner, bu durum pompalama enerjisinin büyük bir kısmının kullanılamamasına yol açar. Bu nedenle lazer hostları Cr^{3+} ve Nd^{3+} ile birlikte katılamak lazer verimini artırmak için etkili bir yoldur.

Özellikle nadir toprak galyum garnetlerinde bu yöntemin başarılı olduğu bulunmuştur. [26] $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ Cr ve Nd ile katılandığında Cr ile iyonunun emisyon bantlarıyla Nd iyonunun soğurma bantları kuvvetli bir şekilde üst üste bindiği için Nd emisyonunun veriminin arttığı gözlenmiştir. [27]

Enerji transferi en basit tanımıyla camlarda, kristallerde ve katıhal örgülerindeki moleküllerde bir iyondan diğerine enerji aktarımıdır. [28] Enerji transferi en iyi biçimde Förster[29,30] , Dexter[31] Inokuti ve Hirayama [32] tarafından tanımlanmış ve modellenmiştir. [33]

Enerji transferi iki grupta incelenebilir.

1) Işımalı enerji transferi

Bu proses iki adıma ayrılabilir, ilk olarak verici iyon uyarılmış bir seviyeden temel seviyeye radyasyon yayınlarak geçebilir sonra alıcı iyon verici iyon tarafından yayınlanan enerjiyi soğurarak temel seviyeden uyarılmış seviyeye geçer. Işımalı transferde alıcı ve verici iyonlar arasında etkileşme olması gerekli değildir.

2) Işımasız Enerji Transferi

Bu transferin verimini etkileyen üç önemli faktörü, verici iyonun lüminesansı ile alıcı iyonun soğurma spektrumları arasındaki spektral üst üste binme, verici iyonun yaşam süresi ve alıcı iyonun soğurma katsayısı olarak sıralayabiliriz.

Johnson ve Nassau'nun oda sıcaklığında son derece düşük uyarma eşiği ile yaklaşık 1mm'de ışıma yapan $\text{CaWO}_4:\text{Nd}$ lazerini geliştirdikten sonra aktive edilmiş kristallerin özellikleri açığa çıkmıştır. [34] Bu davranışın nedeni Nd^{3+} iyonunun indüklenmiş geçişi için son seviyenin, temel seviyenin yaklaşık 2000cm^{-1} üzerinde olmasıdır. Nd^{3+} son yıllarda en çok kullanılan lazer kristal aktivatörüdür.

Katıhal lazerlerinde aktivatör iyonların elektronik seviyeleri arasındaki geçişler uyarılmış emisyon yoluyla olur. Son yıllarda bilimadamları yeni lazer kristalleri ve bu kristallerin verimini artıracak yöntemler üzerinde çalışmalar yapmaktadır.[35]

Katı hal lazer sistemlerinde enerji transfer prosesleri çok önemlidir, çünkü bu prosesler lazer ışıma verimini arttırdıkları gibi lazerin threshold'unda düşmeye sebep olurlar. [36], teorik olarak [29,30], [31] ve [32] tarafından modellenerek tanımlanmıştır. Basit olarak, cam, kristal ve katı yapı içerisine katılanmış molekül yapılarda enerjinin bir iyonndan diğer iyona aktarımıdır. Burada enerji veren iyon verici, alan iyon da alıcı olarak isimlendirilir. Förster ve Dexter çalışmalarında vericilerin flaş lamba ile uyarılması sonunda oluşan denge durumunda uyarılmış enerji seviyelerinde bulunan alıcı ve verici iyon konsantrasyonlarını belirlemiştir.

Son on beş yıl içinde Nd - Cr katkılı garnet kristallerdeki enerji transfer prosesleri ayrı bir önem kazanmıştır. [37-39] Bu garnet kristaller katı-hal lazerlerin yükseltici ortamı olarak kullanıldığında Cr^{+3} 'dan (verici iyon) Nd^{3+} (alıcı) iyona olan enerji transfer olayı resonant ışımasız transferdir, ve bu transferin verimi alıcı ve verici iyonlar arasındaki mesafeye bağlıdır. Enerji transferi bu nedenle aralarında farklı uzaklık bulunan alıcı-verici iyon çifti arasında istatistiksel olarak gerçekleşir ve uyarılmış seviyedeki verici iyon sayısının zaman içindeki değişimi [32]

$$N_D(t) = N_D(0) \exp\left(-\left(t / \tau_0^D\right) - At^{1/2}\right)$$

ifadesi ile verilir. Burada τ_0^D vericinin alıcı iyonun bulunmadığı ortamda ölçülen yaşam süresi ve A ise enerji transfer prosesinin tipine bağlı ve transfer hızını belirleyen sabittir.

Değişik kristal yapılarda Nd^{3+} iyonunun $1.06 \mu\text{m.}$ ' de merkezlenmiş olan lazer ışıma verimini etkileyen transfer prosesleri ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Örneğin Cr,Nd:GSGG 'de transfer hızı $0.18\mu\text{s}^{-1}$ olarak G. Armağan ve B. Di Bartolo tarafından ölçülmüştür. [51]

Nd^{3+} ve Cr^{3+} katkılı, Lantanyum Lutesyum Galyum Garnet kristalleri ilk olarak Thomas H.Allik ve arkadaşları tarafından 1988 yılında Czochralski kristal büyütme tekniği kullanılarak üretilmiştir [15]

Nd^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarının bu kristal içindeki ve bazı optik özellikleri T. Allik ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Ancak $1.06\mu\text{m.}$ ' deki lazer ışıma şiddetine kristal sıcaklığının etkisinin bugüne kadar araştırılmamış olduğu anlaşılmıştır. Kristal sıcaklığı lazer verimini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Bu nedenle bu tez çalışmasında sıcaklığın ışığın şiddetine dolayısıyla da $\text{Cr} \rightarrow \text{Nd}$ enerji transfer hızının sıcaklık ile değişimi üzerine etkisi ayrıntılı olarak araştırılmıştır.

BÖLÜM 2.

AKTİVE EDİLMİŞ KRİSTALLERİN SPEKTRAL VE LAZER ÖZELLİKLERİ;

2.1. IŞIĞIN SOĞURMA VE EMİSYON TEORİLERİNİN TEMEL KAVRAMLARI

Işığın madde ile etkileşiminin temel kanunları, Şekil.2.1'de görüldüğü gibi üst enerji seviyesi E_2 , alt enerji seviyesi E_1 olan iki enerji seviyeli basit bir kuantum sistemi düşünülmüş olarak çıkartılabilir. Böyle bir sistem termal denge halindeyken aşağıdaki eşitliğe sahiptir;[40]

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte N_1 , E_1 enerji aktivatörlerinin sayısını, N_2 , E_2 enerjili aktivatörlerinin sayısını, T sıcaklığı $k = 1,38.10^{16}$ erg.K⁻¹ Boltzmann sabiti, g_1 , g_2 ise dejenerelikler veya seviyelerin istatistiksel ağırlıklarını yani aynı enerji seviyesindeki bağımsız kuantum durumlarını göstermektedir.

Bu sistem ν_{21} frekanslı bir ışıkla uyarıldığında olasılığı $B_{12}U(\nu_{21})$ olan 1→2 geçişi ile termodinamik dengesi bozulur. Kolaylık açısından $g_1 = g_2$ alacağız. Sistemin başlangıç dengesine geri dönmesi yani 2→1 geçişi iki proses ile olabilir. Bu nedenle bu olayın olasılığı ; $A_{21} + B_{21}U(\nu_{21})$ ile verilir.

Sistemin denge koşulu ise;

$$B_{12}U(\nu_{21}) N_1 = A_{21}N_2 + B_{21}U(\nu_{21})N_2 \quad (2.2)$$

veya

$$U(\nu_{21}) (B_{12} N_1 - B_{21} N_2) = A_{21} N_2 \quad (2.3)$$

ile verilir (2.1)denklemini kullanarak (2.3) denklemini

$$U(\nu_{21}) [B_{12} \exp(h\nu_{21} / kT) - B_{21}] = A_{21}$$

haline getirebiliriz. Böylece spektral akı yoğunluğu (flux density) ve Einstein katsayıları arasında basit bir bağıntı elde edilir.

$$U(\nu_{21}) = \frac{A_{21}}{B_{12} \exp(h\nu_{21} / kT) - B_{21}} \quad (2.4)$$

Kapalı bir kavite içindeki denge akı yoğunluğu için klasik Planck formülü;

$$U(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu / kT) - 1} \quad (2.5)$$

Bu formülü (2.4) formülü ile karşılaştırsak Einstein katsayıları arasındaki ortamın boşluk olmadığı durumlarda geçerli olan bağıntıları elde edebiliriz.

$$B_{12} = B_{21} \quad (2.6)$$

$$B_{21} = \frac{c^3}{8\pi h \nu_{21}^3 n^3} A_{21} \quad (2.7)$$

Bu bağıntıları genel olarak yazarsak;

$$B_{ij} g_i = B_{ji} g_j \quad (2.8)$$

$$B_{ji} = \frac{c^3}{8\pi h \nu_{ji}^3 n^3} A_{ji} \quad (2.9)$$

Bu bağıntılarda yer alan c boşluktaki ışık hızını, n ise ortamın kırılma indisini göstermektedir.

$\frac{c^3}{8\pi h \nu_{21}^3 n^3}$ faktörü tek frekans (single) aralığı üzerinden yayılma yapan, birim hacimdeki ışımalı osilatörlerin sayısını (osilasyon modlarını) verir. (2.8) ve (2.9) da enerji seviyeleri üzerinden parçacık dağılımı fonksiyonları ya da dış alan özelliklerini tanımlayan bir parametre yoktur ve bu denklemler sıcaklığa bağlı değildir. Katsayılar arasındaki bu ilişki sadece etkileşen E_i ve E_j seviyeleri arasındaki enerji aralığına ve bu seviyelerin istatistiksel ağırlıklarına bağlıdır. Eğer (2.8) ve (2.9) eşitlikleri geçersiz ise bu (2.2) koşuluna zıt bir durumdur ve manyetik ısıma ile madde arasında termodinamik dengeye ulaşılır.

Dengede olan sistem için gerekli olan koşullara dönersek, (2.2) denkleminin sol tarafı soğurmaya belirtmektedir. Fiziksel olarak farklı iki terim içeren sağ tarafı ise emisyonu göstermektedir. Kendiliğinden emisyon dış alana bağlı değildir ve rastgele fazlı olan bir merkezler topluluğu tarafından üretilmektedir. Emisyonun özellikleri yalnızca aktive olmuş ortamın özellikleri ile saptanır. Saf olmayan ortam durumunda bu proses lüminesans olarak açığa çıkar.

(2.2) denkleminin sağ kısmının ikinci terimi yani $B_{21}U(\nu_{21})N_2$ terimi ise bizim için çok önemli olan laser ışımasını gösteren indüklenmiş emisyonu tanımlamaktadır. Laser ışıması lüminesansının tersine coherenttir (uyumludur), frekansı ve fazı indükleyici elektromanyetik alan tarafından sağlanır.

Genel lazer özelliklerini düşünürken indüklenmiş ışımalı geçişleri kesit alanı σ_e ile göstermek olasılıkla göstermekten daha uygundur.

Olasılıktan σ_e 'ye geçebilmek için, birim zamanda ortamın yüzeyinin 1cm^2 'sinden geçen toplam foton sayısını veren radyasyon şiddeti $J(\nu)$ 'yü tanımlamamız gerekir.

$$B_{ji} U(\nu_{ij}) = \sigma_e J(\nu_{ij}) \quad (2.10)$$

veya

$$\sigma_e = B_{ji} U(\nu_{ij}) / J(\nu_{ij})$$

şeklinde yazılabilir.

Emisyon spektrumu, $g(\nu)$ şekil faktörüne sahip tek bir dar çizgiden oluşuyorsa σ_e parametresi çeşitli şekiller alabilir. Eğer ;

$$\sigma_e = B_{ji} \frac{h\nu_{ij}n}{c} g(\nu) = A_{ji} \frac{c^2}{8\pi\nu_{ij}^2 n^2} g(\nu) \quad (2.11)$$

olarak kullanılırsa ;

$$J(\nu_{ij}) = U(\nu_{ij}) \frac{c}{h\nu_{ij}n} \frac{1}{g(\nu)} \quad (2.12)$$

olur. $\Delta\nu_{lum}$ genişlikli Lorentz lüminesans çizgisi için (2.1.11) ifadesi

$$\sigma_e = A_{ji} \frac{c^2}{4\pi^2 \nu_{ij}^2 n^2 \Delta\nu_{lum}} = A_{ji} \frac{\lambda_{ij}^2}{4\pi^2 n^2 \Delta\nu_{lum}} \quad (2.13)$$

Gausyen lüminesans çizgisi için ise;

$$\sigma_e = A_{ji} = \frac{\lambda_{ij}^2}{8\pi n^2 \Delta\nu_{lum}} \quad (2.14)$$

halini alır. Burada λ_{ij} emisyon dalgaboyudur. (2.13) eşitliği Füchtbauer-Ladenburg formülünün çeşitli formlarından bir tanesidir.

Bir kuantum sistemi tarafından termodinamik dengenin kaybını karakterize eden negatif sıcaklık kavramını düşünerek (2.1) denklemini şu şekilde yazabiliriz;

$$T = - \frac{E_2 - E_1}{k \ln(N_2/N_1)} \quad (2.15)$$

Paydada yer alan seviye popülasyonunun oranının doğal logaritması denge koşulları altında $N_2 > N_1$ olması nedeniyle negatiftir. Sonuç olarak termodinamik dengede, sıcaklık pozitiftir. Sadece $N_2 > N_1$ şartı sağlandığı zaman ışımalı indüklenmiş geçişler mümkündür. (2.15) denklemine göre, böyle bir sistem negatif sıcaklık ile karakterize edilir. Bir sistemin böyle bir durumunu elde edebilmek ve bu durumu belirli bir zaman sürecinde koruyabilmek, lazer üretimini sağlayabilmek için çözülmesi gereken problemlerden biridir. $N_2 > N_1$ şartını sağlayan bir sistemden dengeye geçiş sadece indüklenmiş geçişle olmaz, optiksel bölgede, kendiliğinden emisyon üst seviyenin decay kanalının ağırlığı geçiş frekansının kübüyle doğru orantılı olarak arttığı için indüklenmiş emisyonlardan daha baskındır. Bu nedenle lazer tasarımcıları indüklenmiş geçişleri kendiliğinden emisyonlardan daha baskın yapmaya çalışırlar. Kuantum geçişlerinin temel özellikleri göz önüne alınarak saf olmayan bir malzemede lazer emisyonu ya da uyarılmış emisyon meydana getirebilmek için gerekli koşulları inceleyelim, J_0 şiddetli, ν_{21} frekanslı paralel, monokromatik bir ışık demetinin negatif sıcaklığı olan ve l uzunluklu aktive edilmiş bir ortama geldiğini düşünersek madde ile üzerine gelen zayıf ışığın etkileşimi

$$J = J_0 \exp(-k_\nu l) \quad (2.16)$$

veya

$$J/J_0 = \exp(-k_\nu l)$$

ifadeleri ile tanımlanabilir. Burada J iletilen şiddettir.

$$k_\nu = (k_1 + k_2) + \rho \quad (2.17)$$

(2.17) denklemi ortamın birim uzunluğundaki toplam soğurma katsayısını verir. Bu ifadedeki k_1 katsayısı σ_e ve N_1 ile orantılıdır ve $1 \rightarrow 2$ geçişini temsil eder. k_1 her zaman pozitifdir çünkü bu işlem alandan(field) maddeye enerji akışını kapsar. k_2 katsayısı $2 \rightarrow 1$ geçişinin şiddetini karakterize eder, bu durumda enerji akışı ters yönde olduğu için bu katsayı negatiftir, σ_e ve N_2 ile orantılıdır. ρ katsayısı ise ortam içindeki kuantum sisteminin kendisi dışında olan kayıplarını gösterir. Bunlar yabancı parçacıklar tarafından saçılma nedeniyle ortaya çıkabilir. $\rho=0$ olduğu durumda toplam soğurma katsayısı;

$$k_v = \sigma_e N_1 - \sigma_e N_2 = \sigma_e (N_1 - N_2) = -\sigma_e (N_2 - N_1) = -\sigma_e \Delta N \quad (2.18)$$

Sıcaklığı negatif olan bir sistemde, $\Delta N > 0$ böylece $k_v < 0$ olur, bu da gelen radyasyonun şiddetinde bir artış olduğunu gösterir. Eğer (2.18) denklemi (2.16) denklemine yerine konulursa J/J_0 oranının 1'i aşacağı açıktır. ΔN 'nin değeri aktif parçacıkların sayısı olarak bilinir ve bir kuantum sistemindeki seviye geçişlerinin inversiyon derecesini karakterize eder. $\sigma_e \Delta N = \alpha_v$, kazanç katsayısı olarak tanımlanabilir. (2.16) denklemini bu tanımları kullanarak tekrar yazarsak;

$$J/J_0 = \exp [(\alpha - \rho)l]_v = \exp [(\sigma_e \Delta N - \rho)l]_v \quad (2.19)$$

eşitliği elde ederiz.

Gerçek bir ortamda $\rho \neq 0$ 'dır. (2.19) denklemine göre bir sistemde ΔN 'yi veya l 'yi artırarak yüksek kazanç sağlanabilir. Diğer yöntem ise bir ışık demetinin aktif ortamdan bir çok kere geçmesidir ve bu yöntem en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde bir tanesi %100 yansıtmalı, diğeri ise kısmen yansıtmalı iki düzlem ayna kullanılır. Yeterli fazlalıkta ΔN 'de tam yansıtmalı aynadan bir kez yükseltilmiş akıdan daha yüksek bir değere ulaşmak için tekrar yükseltilebilir. Eğer bu akı kısmen yansıtmalı aynadan tekrar ortama dönerse yükseltici bir üreteç haline gelir, çünkü artık yaptığı işlem dışarıdan gelen ışığa bağlı değildir.

Böyle bir üretici uyarmanın koşulu, demetin ortamdan ve kısmen yansıtmalı aynadan geçişindeki kayıpları hesaba katarak;

$$J/J_0 = R \exp [2 (\sigma_e \Delta N - \rho) L]_\nu = 1 \quad (2.20)$$

olmasıdır.

Saf olmayan ortama dayanan gerçek lazer sistemlerinde genellikle uyarılmış emisyon, dışarıdan bir ışık gönderilmesi yerine aktivatör merkezlerinin kendiliğinden emisyonu ile başlatılır.

2.2. AKTİVE EDİLMİŞ KRİSTALLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ;

ν_{21} frekanslı, J_0 yoğunluğuna sahip olan bir paralel, tek renkli lazer demetinin, l uzunluklu, pozitif sıcaklıklı, iki seviyeli izotropik bir ortama geldiğini düşünelim. (2.12) denklemi gözönüne alınırsa, denge koşulu (2.2) aşağıdaki hale gelir,

$$A_{21} N_2 = J_0 \frac{h \nu_{21} n}{c} (B_{12} N_1 - B_{21} N_2) g(\nu) \quad (2.21)$$

İndüklenmiş emisyonun tersine, kendiliğinden emisyon çok yönlüdür ve bu, l boyunca yayılan akı için bir kayıp ispatı olabilir. Yayılma yönündeki lüminesansı gözardı ederek, iki seviyeli bir ortamda akıdaki düşme (2.22) denkleminde görüldüğü şekilde gösterilebilir.

$$-\frac{1}{J_0} \frac{dJ}{dl} = \frac{h \nu_{21} n}{c} B_{12} N_1 \left(1 - \frac{N_2}{N_1} \right) g(\nu) \quad (2.22)$$

(2.22) denklemini tüm uzunluk üzerinden integre edersek;

$$J = J_0 \exp(-k_\nu l) = J_0 \exp(-D) \quad (2.23)$$

sonucunu elde ederiz. Bu sonuç (2.16) denklemi ile aynıdır.

(2.23) denklemindeki k ;

$$k = \frac{D}{l} = \frac{h\nu_{21}n}{c} B_{12} N_1 \left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right) g(\nu) \quad (2.24)$$

veya (2.19) denklemini gözönüne alarak

$$k_\nu = \frac{\lambda_{21}^2 A_{21} N_1}{8\pi n^2} \left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right) g(\nu) \quad (2.25)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade genellikle deneysel olarak ölçülen indirgenmiş soğurma katsayısını gösterir. $N_1 \gg N_2$ durumu pratikte daha sık görüldüğü için indüklenmiş emisyon ihmal edilebilir. (2.25) denklemini tüm çizgi boyunca integre edersek;

$$\int k(\nu) d\nu = \frac{\lambda_{21}^2}{8\pi n^2} A_{21} N_1 \quad (2.26)$$

sonucuna ulaşırız. (2.26) ifadesi integre edilmiş soğurma katsayısını gösterir ve soğurma spektroskopisinin temel formüllerinden biridir. (2.23) denkleminde yer alan $D=k_\nu l$ parametresi soğurmayı tanımlamada kullanılır ve optiksel kalınlık ya da optiksel yoğunluk olarak tanımlanır. (2.24) ve (2.11) ifadelerini karşılaştırsak soğurma katsayısının alt seviyelerin popülasyonu ve geçiş kesit alanı ile doğru orantılı olduğunu görürüz ve (2.27) denklemleriyle ifade edebiliriz;

$$k_\nu = \sigma_a(\nu) N_I \quad (2.27)$$

veya

$$\sigma_a = k_\nu / N_I$$

Böylece, alt seviyedeki parçacık sayısını bilinirse (seviyeler arasında geniş bir enerji aralığı olduğu durumda N_1 , alıcı iyonların toplam konsantrasyonu C 'ye eşittir.) soğurma katsayısı ölçülerek, geçiş kesit alanı bulunabilir.

Geçiş kesit alanı, kendiliğinden emisyonun veya soğurmanın spektral özelliklerinden yararlanarak iki bağımsız yöntemle bulunabilir. (2.13) ve (2.27) denklemlerini kullanarak,

$$\sigma_e(\nu_{21}) = \frac{\lambda_{21}^2 A_{21}}{4\pi^2 n^2 \Delta\nu_{lum}} = \frac{k_\nu}{N_1} = \sigma_a(\nu_{12}) \quad (2.28)$$

denklemleri elde edilir. (2.9) denklemi ile ilgili olan A_{21} ve B_{21} katsayıları elektrik ya da manyetik moment geçişi terimleriyle yazılabilir. Mevcut lazer ortamlarında kullanılan saf olmayan iyonlar için daha çok elektrik dipol geçişleri kullanılır. Kendiliğinden emisyonun olasılığı

$$A_{21} = \frac{64\pi^4 \nu_{21}^3}{3hc^3} P_0^2 \quad (2.29)$$

denklemleri ile verilir. Bu denklemde P_0 ; dipol momentini göstermektedir.

A_{21} , integre edilmiş soğurma katsayısı kullanılarak şu şekilde ifade edilebilir;

$$A_{21} = \frac{1}{N_1} \frac{8\pi\nu_{21}^2}{c^2} \int k_\nu d\nu \quad (2.30)$$

Sonuç olarak soğurma katsayısı k_ν yi frekansın fonksiyonu olarak bir adet soğurma çizgisine göre hesaplanırsa kendiliğinden geçiş olasılığı saptanabilir. A_{21} , biliniyorsa indüklenmiş geçiş olasılığı için Einstein katsayısı hesaplanabilir.

Kendiliğinden geçiş olasılığı, en önemli spektroskopik parametrelerden biri olan uyarılmış seviyenin yaşam süresi ile ilişkilidir. Yaşam süresi uyarılma bittikten sonraki lüminesans şiddetinin zaman içinde değişme hızını karakterize eder. Lazer fiziğinde, yaşam süresi çok önemlidir; çünkü verilen lüminesans ortamının çeşitli laser tiplerine uygun olup olmadığına karar verilmesini sağlar.

İki seviyeli modelimiz çerçevesinde lüminesans nedeni ile uyarılmış parçacık sayısındaki azalmayı inceleyelim ve uyarılmış 2 seviyesinin lüminesans yaşam süresinin (τ_{lum}) diğer kuantum parametreleriyle ilişkisini düşünelim. $t=0$ anında sistemin uyarılması kesildiğinde, uyarılmış seviyenin popülasyonu N_2^0 olsun; t ile $t+dt$ zaman aralığında parçacıkların bir kısmı kendiliğinden emisyon yoluyla 2 seviyesinden 1 seviyesine geçer bu parçacıkların sayısı;

$$-dN_2 = M dt = A_{21} N_2 dt \quad (2.31)$$

Birim zamanda yayınlanan foton sayısı M , N_2 ve A_{21} çarpımına eşit olduğundan; N_2 , t anında uyarılmış seviyenin popülasyonuna bağlıdır.

Denklem (2.31)'den aşağıdaki sonucu elde ederiz:

$$A_{21} = -\frac{1}{N_2} \frac{dN_2}{dt} \quad (2.32)$$

Genel olarak uyarılmış seviyeden gelen birden fazla lüminesans kanalı varsa (2.31) eşitliğini aşağıdaki şekilde yazmak gerekir;

$$-dN_j = \sum_i A_{ji} N_j dt \quad (2.33)$$

Bu denklemden,

$$\sum_i A_{ji} = -\frac{1}{N_j} \frac{dN_{ji}}{dt} \quad (2.34)$$

olduğu görülür.

Bu diferansiyel denklemin çözümü ise,

$$N_j = N_j^0 \exp(-\sum_i A_{ji} t) \quad (2.35)$$

denklemleri ile verilir.

Bu denklemlere göre birden fazla kendiliğinden emisyon kanalı olan durumlarda uyarılmış seviyenin popülasyonu zamanla eksponansiyel olarak azalır.

Düşündüğümüz kuantum sistemi modeline göre lüminesans şiddeti uyarılmış parçacıkların sayısı ile doğru orantılıdır. Lüminesans şiddetinin zamanla değişimi Şekil.2.2'de verilmiştir. Düşündüğümüz kuantum sistemi modeline göre lüminesans şiddeti uyarılmış parçacıkların sayısı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle;

$$\frac{I_{lum}}{I_{lum}^0} = \frac{N_j}{N_j^0} = \exp(-\sum_i A_{ji} t) \quad (2.36)$$

denklemleri ile verildiğinden

$$t = \frac{1}{\sum_i A_{ji}} \text{ anında}$$

$$\frac{I_{lum}}{I_{lum}^0} = \frac{1}{e} \quad (2.37)$$

olur,

$$\frac{1}{\sum_i A_{ji}} \text{ , j seviyesindeki parçacığın ortalama yaşam süresini karakterize eder}$$

ve

uyarılmış seviyenin yaşam süresi olarak adlandırılır.

$$\frac{1}{\sum_i A_{ji}} = \tau_{rad} \quad (2.38)$$

τ_{rad} değerini düşürme eğilimi olan geçişler ışımasız geçişlerdir. (2.33) denkleminde göre uyarılmış seviye j seviyesinden I seviyesine geçen parçacık sayısı,

$$-dN_j = \sum_i (A_{ji} + d_{ji}) N_j dt \quad (2.39)$$

Bu ifadeden; iki decay kanalı nedeniyle N nin değişimi şu şekilde bulunabilir,

$$N_j = N_j^0 \exp \left[- \sum_i (A_{ji} + d_{ji}) t \right] \quad (2.40)$$

Burada yaşam süresi (2.41) denklemi ile verilir.

$$\tau_{lum} = \frac{1}{\sum_i (A_{ji} + d_{ji})} \quad (2.41)$$

2.3 LASER KRİSTALİ OLARAK GARNETLER

Garnet yapılı kristaller mekaniksel olarak sert, optiksel olarak izotropik, kimyasal olarak dengededirler, nadir toprak ve demir gruplarının optiksel olarak aktif iyonlarıyla katkılanabilirler. Bu özellikler bir lazer host için istenilen özelliklerdir. Buna ek olarak garnet kristaller geniş ebatlarda, düşük optiksel kayıplarla ve yüksek optiksel kalitede büyütülebilirler. Son yıllarda lazer hostu olarak kullanılan garnetler arasında $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (GSGG), $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG), $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (YSGG), $Ca_3(GaNb)_2Ga_3O_{12}$ (GNGG), ve $La_3Lu_2Ga_3O_{12}$ (LLGG)' yi sayabiliriz.

Garnetler karmaşık bir yapıya sahiptir, kristal kübiktir. Garnetler için uzay grubu, kübik grup $O_h^{10} - Ia3d'$ dir. Garnetlerin kimyasal formülü yukarıda verilen örneklerden de anlaşılacağı üzere $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$ şeklindedir. Burada O, oksijen iyonunu, A, B ve C ise 3 farklı katyonu göstermektedir, A dodekahedral, B oktahedral, C ise tetrahedral sitededir.

Karışık(mixed) garnet kristaller üzerinde yapılan çalışmalar 1960'ların sonunda başlamıştır. Karışık garnetlerde $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$ garnet kristaline ek katkılar yapılır ve bu işlem, çoklu iyonların kristalografik noktalarda yer almasını sağlar.

Garnet kristaller içinde günümüze kadar üzerinde en çok çalışma yapılan $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)'dır. $Y_3Al_5O_{12}$, %100 Nd^{3+} iyonlarıyla katkılanmak için ideal bir garnet yapısı değildir, Nd^{3+} 'ın iyonik çapı çok büyük olduğundan Al^{3+} 'nin latisteki pozisyonları ile eşlenebilecek polihedra yapısını veremez. Bu uyumsuzluk $Y_3Al_5O_{12}$ ile $Nd_3Al_5O_{12}$ 'nin katı solüsyonlarını elde etmede zorluklar çıkartır. Buna ek olarak alüminyum garnetlerdeki katyon latis pozisyonları arasındaki mesafeler, Nd^{3+} floresansının doymuş olduğu konsantrasyonlar üretmek için yeterince güçlü iyon iyon etkileşimlerine izin verecek kadar küçüktür.

Diğer yandan neodmiyum galyum temelli garnet sistemlerinde tamamen yer alabilir. Galyum garnet grubundaki büyük latis parametreleri, lantanyumun dodekahedral pozisyonlarda yer almasıyla oluşan garnetlerde görülebilir. Bu tip garnetlerde dodekahedral siteler içine galyumdan daha büyük iyonların konulması yoluyla yapı genişletilmelidir. LLGG için bu gerçekleştirildiğinde bileşiklerin $\{La_3\}[Lu_2](Ga_3)O_{12}$ şeklinde tanımlanan basit bir sitokiyometriye sahip olmadığı, oktahedral ve tetrahedral katkılarının iki kristalografik nokta arasında $\{La_{1-x}Lu_x\}_3[Lu_{1-y}Ga_y]_2(Ga_3)O_{12}$ formülüne uygun şekilde dağıldığı bulunmuştur. [41] LLGG kristali, Nd^{3+} ve Cr^{3+} iyonları ile katkıldığında, Cr^{3+} iyonu La iyonu ile, Nd^{3+} iyonu ise Lu iyonu ile yer değiştirmektedir.[42] Lu iyonunu oktahedral kristalografik noktalardadır ve oktahedron oluşturmak üzere 6 Oksijen iyonu tarafından çevrelenmiştir. La iyonu dodekahedral kristalografik noktalarda bulunur ve üçgen dodekahedron oluşturmak üzere etrafında 8 Oksijen iyonu bulunur. Ga iyonu tetrahedral kristalografik noktalarda bulunur ve tetrahedron oluşturmak üzere etrafında 4 Oksijen iyonu bulunur. Şekil 2.3'te LLGG'nin garnet yapısının şekli görülmektedir.

Garnet kristallerdeki optiksel olarak aktif iyonların spektroskopik özellikleri kristal yapıyla çok yakından ilişkilidir. Menser[43] tarafından garnet yapısının kübik

olduğu ve $1a3d$ uzay grubuna ait olduğu saptanmıştır. Tüm katyonlar serbestlik derecesi olmaksızın özel pozisyonlardadır, oksijen atomları ise genel pozisyonlardadır. Her oksijen atomu 4 polihedranın paylaşılmış köşelerinde yer alır.

2.3.1. Cr^{3+} İyonunun Optik Özellikleri

Cr^{3+} bir geçiş metal iyonudur, elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ şeklindedir. Buradan tüm iç kabukların dolu olduğunu, en dış kabuk olan ($3d^3$) kabuğunun kısmen dolu olduğunu görebiliriz çünkü tam dolu olabilmesi için 10 elektrona ihtiyacı vardır. Tam dolu olmayan bu kabuk optik geçişlerin meydana gelebildiği alt enerji seviyelerine sahiptir. Bu nedenle geçiş metalleri optiksel olarak aktiftir. Geçiş metali, kristal içine katkılандığında en dış kabuğun optiksel olarak aktif 3d elektronları latis çevresine maruz kalır, bu durum kristallerdeki iyonların enerji seviyelerinin çevreden neden çok fazla etkilendiğini ve geniş spektral bantlar verdiğini açıklar.

Cr^{3+} lazer hostlarda verici iyon olarak kullanılır. Verici iyonların kullanışlılığı ve önemi, etkileşen iyonların kombinasyonuna ve iyonlar ile host arasındaki kombinasyona bağlıdır. Cr^{3+} 'nin lüminesans kuantum verimi sıcaklıktan bağımsızdır fakat emisyon yaşam süresi artan sıcaklıkla çok fazla düşer, bunun nedeni Cr^{3+} iyonlarının 4T_2 ve 2E seviyeleri arasındaki termal popülasyonunun yeniden dağılımıdır. [4] Verici iyonlar pompalama kaynağından ek enerji soğurabilmek ve aktif iyon üzerinden ışımasız transfer eksitasyonu sağlamak için lazer kristale eklenebilir. Verici iyon kristalde geniş soğurma bantları veriyorsa pompalama veriminde ve buna bağlı olan lazer veriminde artış sağlanır. Cr^{3+} verici iyon olarak kullanılabilir çünkü kırmızı ve mavi-yeşil dalgaboyu bölgesinde 4T_2 ve 4T_1 enerji seviyeleri arasındaki titreşimsel geçişler sonucu oluşan iki geniş soğurma bandına sahiptir[18]ve titreşimsel olarak genişlemiş $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ emisyonu nedeniyle Cr^{3+} iyonları güçsüz kristallerde kullanılarak geniş tuningli bir lazer yapılabilmesini sağlayabilir. [7]

Yalıtkan bir kristal içinde katkı geçiş metal iyonunun dış 3d elektronlarının enerji seviyeleri, kristal alan hipotezine dayanarak açıklanabilir. Bu hipoteze göre komşu atomların 3d elektronları üzerindeki etkileri safsızlık geçiş metal iyonunun tamamen dışındaki bir kristal alanını ile hesaba katılabilir ve bir kristal örgüdeki 3dⁿ iyonlarının hamiltonyeni

$$H = H_{FI} + H_C \quad (2.42)$$

ile verilir. Burada H_{FI} serbest iyonun hamiltonyenini, H_C ise iyonun kristal alanı ile etkileşmesini temsil eder.

Burada $H_{FI} + H_C$ 'nin özdeğerlerini ve özfonksiyonlarını bulmalıyız. Enerji seviyelerini hesaplamak için statik bir kristal düşünelim. Kristal alanının zamanla değişen kısmının optiksel geçişlerin şekil ve şiddetlerinin incelenmesinde önemi büyüktür. Serbest iyon (3dⁿ)'un hamiltonyeni H_{FI} 'nın tam hali,

$$H_{FI} = H^0 + H^1 + H^2 \quad (2.43)$$

denklemleri ile verilir. Burada,

$$H^0 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{r_i} \right) \quad (2.44)$$

$$H^1 = \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.45)$$

$$H^2 = \sum_{i=1}^n \xi(r_i) I_i s_i \text{ 'dir.} \quad (2.46)$$

Burada H^0 , 3d elektronlarının kinetik enerjisini ve çekirdek ile tamamen dolu kabuklardaki 18 elektronun oluşturduğu merkez alandaki 3d elektronlarının

potansiyel enerjilerini gösterir. H^1 , 3d elektronları arasındaki elektrostatik Kulomb etkileşmelerini; H^2 ise spin-yörünge çiftlenimini ifade eder. Elektrostatik kristal alanı enerjisi H_C 'nin ifadesi ise [44]

$$H_c = \sum_{i=1}^n \sum_j \frac{Z_j e^2}{|R_j - r_{ij}|} \quad \text{ile verilir.} \quad (2.47)$$

Bu denklemdeki R_j 'ler $Z_j e$ yüküne sahip komşu iyonların yer vektörleridir. Kristal alanın simetrisi biliniyorsa enerji seviyelerinin yarılmalarını tahmin edebiliriz.

Kristal yarılmalarının gerçek hesabı pertürbe olmamış belirli özfonksiyonlardan başlayarak yapılır. Zayıf, orta ve güçlü olmak üzere 3 farklı alan olabilir. Zayıf, orta ve güçlü terimleri, kristal alanının gücünü gösterir. Oktahedral simetrideki bir geçiş metal iyonu için çoğu çalışmacı güçlü alanı kullanmıştır. Güçlü alan kullanılırsa ilk olarak 3d elektronlarının üzerindeki bireysel kristal alan etkisi, ikinci olarak elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşme H^1 , son olarak ise spin-yörünge çiftlenimi H^2 gözönüne alınmalıdır.

Cr^{3+} iyonu oktahedral sitededir. Güçlü alan yaklaşımında ilk olarak 3d elektronları arasındaki Kulomb etkileşmeleri ve spin-yörünge etkileşmeleri ihmal edilir. Kristal alanı bir tane 5 katlı 3d elektron seviyesinin 3 katlı dejenere seviyeye (t) ve daha yüksek enerjili dejenere seviyeye yarılmaya sebep olur.

İki seviye arasındaki enerji farkı $10 Dq$ 'dur. Dq oktahedral alanın gücünün ölçüsüdür. Bir elektronik konfigürasyon her tek elektronun orbitalinin t veya e orbitali olduğu durumda 3 tek elektron orbitalinin çarpımı olarak verilir. Kristal orbitalleri üzerinde (t ve e) 3 tane 3d elektronunun 4 çeşit dağılımı mümkündür; t^3 , t^2e , te^2 ve e^3 , bunların içinde en düşük enerjiye sahip olanı t^3 'tür. Bu dağılımlar "kristal konfigürasyonları" olarak isimlendirilirler. Eğer 3d elektronları arasındaki Kulomb etkileşmeleri (H^1) gözönüne alınırsa, değişik kristal konfigürasyonları aşağıdaki gösterimlere yol açar.

$$t^3 : {}^4A_2, {}^2E, {}^2T_1, {}^2T_2$$

$$t^2e : {}^4T_1, {}^4T_2$$

$${}^2A_1, {}^2A_2, {}^2E, {}^2T_1, {}^2T_1, {}^2T_2, {}^2T_2$$

$$te^2 : {}^4T_1, {}^2T_1, {}^2T_1, {}^2T_2, {}^2T_2$$

$$e^3 : {}^2E$$

Bu gösterimlerdeki A_2 , E , T_1 , T_2 oktahedral kristal alanındaki orbital dalga fonksiyonlarının simetrisiyle ilişkili olan teorik grup isimleridir.

LLGG kristali Cr^{3+} ile katkıldığında Cr^{3+} iyonu La iyonu ile yer değiştirmektedir. La iyonu oktahedral sitede yer alır ve oktahedron oluşturmak üzere 6 Oksijen atomu tarafından çevrelenmiştir. [15]

Cr^{3+} 'nin optiksel özellikleri 4T_2 ve 2E uyarılmış elektronik seviyeleri arasındaki enerji aralığına bağlı olarak kolayca gözlenebilir. Eğer $\Delta E \ll 0$ ise $\Delta E = -1000 \text{ cm}^{-1}$ olduğu Cr^{3+} ile katkılanmış LLGG kristali için Cr^{3+} iyonu düşük bir kristal alana konulmuştur diyebiliriz.

Cr^{3+} host malzemenin oktahedral sitesine konulduğunda, soğurma ve emisyon spektrumlarında istenilen özellikler gösterir. Bu nedenle yeni katıhal lazer malzemeleri içinde büyük ilgi uyandırmıştır. Cr^{3+} 'nin görünür bölgedeki geniş ve güçlü soğurma bandları uyarma kaynaklarının emisyonlarıyla iyi bir şekilde üst üste biner, emisyonları ise kırmızı ve yakın kızılötesi bölgededir ve nadir toprak iyonlarının soğurmalarıyla kuvvetli bir şekilde üstüste biner. Bu nedenle Cr^{3+} iyi bir vericidir ve lazer verimini artırmak amacıyla pek çok hostta kullanılmaktadır.

2.3.2. Nd^{3+} İyonunun Optik Özellikleri

Nadir toprak iyonlarının hepsi kısmen dolu 4f seviyesine sahiptir. 4f kabuğu alt sıralarda yer alan enerji seviyelerine sahip olabilir. Optiksel aktivite 4f seviyeleri arasındaki geçişlerden kaynaklanır. İç kabuklarda yer alan 4f seviyesi $5s^2 5p^6$ kabukları tarafından dış etkilere karşı korunur. 4f elektronları üzerindeki çevre

etkileri o kadar küçüktür ki serbest nadir toprak iyonlarının enerji seviyeleri sadece iyon kristal içine koyulduğunda çok az pertürbe olur. Bu kristal içindeki nadir toprak iyonlarının enerji seviyelerinin neden keskin olduğunu ve bir hosttan diğerine çok farklılık göstermediğini açıklar.

Bir kristaldeki nadir toprak iyonunun ($4f^n$) enerji seviyeleri şöyle hesaplanır; bir önceki bölümde incelenen kristal alanı hipotezini kullanalım, bir nadir toprak iyonunun hamiltonyeni $H_{FI} + H_C$ ile verilir. Güçsüz olan sınırında iyonların kristal alanı ile etkileşmesi, 4f elektronları arasındaki Kulombik etkileşme ve spin yörünge çiftlemine oranla çok güçsüz olduğu için öncelikle serbest nadir toprak iyonunun enerji seviyeleri ve özdeğerleri hesaplanır, daha sonra pertürbasyon teorisi kullanılarak kristal alanının serbest iyon üzerindeki etkisi hesaplanır.

Serbest nadir toprak iyonunun ($4f^n$) hamiltonyeni $H_{FI} = H^0 + H^1 + H^2$ ile verilir. Serbest nadir toprak iyonlarının enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonları, öncelikle $4f^n$ elektronları arasındaki etkileşmeleri (H^1) ve spin-yörünge çiftlemine (H^2) ihmal ederek, daha sonra iyon çekirdeğinin merkez alanındaki her 4f elektron seviyesi için (H^0) ve geri kalan dolu kabuklardaki 54 elektron için çözerek bulunur. H^0 içerisindeki her 4f elektronunun durumu $n=4$ $l=3$, l_z ve s_z kuantum sayılarıyla karakterize edilir.

4f elektronları arasındaki elektrostatik kulombik etkileşme (H^1) hesaba katıldığında elektronların durumu L , S , L_z , S_z sayılarıyla karakterize edilir ve durum ^{2S+1}L sembolü ile gösterilir. Buradaki L toplam yörüngesel açısal momentuma, S toplam spine bağlıdır. Her seviye (^{2S+1}L), $(2L+1)(2S+1)$ - kat dejeneredir. Enerjiler ve dalga fonksiyonları 4f elektronları arasındaki Kulombik etkileşmeleri tanımlayan Slater integralleri veya Racoh parametreleri ile ifade edilebilir. [45] Nd^{3+} 'nin tam dolu olmayan 4f kabuğunda 3 tane e^- vardır. Spin-yörünge çiftlenimi ihmal edildiğinde üç 4f elektronu bir ^{2S+1}L durumu grubu oluşturmak için biraraya gelebilirler. Bunlar 4I , 4F , 4S , 2H dır. Hund kuralına göre 4I en düşük enerjiye sahiptir. Tüm seviyeler $(2L+1)(2S+1)$ - kat dejeneredir. Örnek olarak 4I seviyesi için $L=6$, $S=3/2$ dir ve bu seviye $(2.6+1)(2.3/2+1) = 52$ kat dejeneredir.

Nadir toprak iyonlarında spin-yörünge etkileşmesi için H^2 'nin de hesaba katılması gereklidir, çünkü 4f elektronları arasındaki Kulomb etkileşmesiyle karşılaştırıldığında ihmal edilebilir değildir. İyon LS çiftlenimini sağlarsa H^2 terimi $A [J (J+1) - L (L+1) - S (S+1)]$ düzeltmesini verir. Burada $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ 'e eşittir ve toplam açısal momentumu gösterir. Bu durumda dalga fonksiyonları L, S, J, J_z 'in özfonksiyonlarıdır. Spin yörünge çiftlenim terimleri ^{2S+1}L seviyesinin $(2L+1)$ veya $(2S+1)$ alt seviyelerine yazılmasına sebep olur. Yarıлма $\cong 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Enerji seviyesi $^{2S+1}L_J$ ile gösterilir. Örnek olarak 4I seviyesi spin-yörünge etkileşmeleriyle (H^2), $^4I_{9/2}, ^4I_{11/2}, ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2}$ seviyelerine ayrılır. Her $^{2S+1}L_J$ seviyesi örneğin ($^4I_{13/2}$) $(2J+1)$ kat dejeneredir.

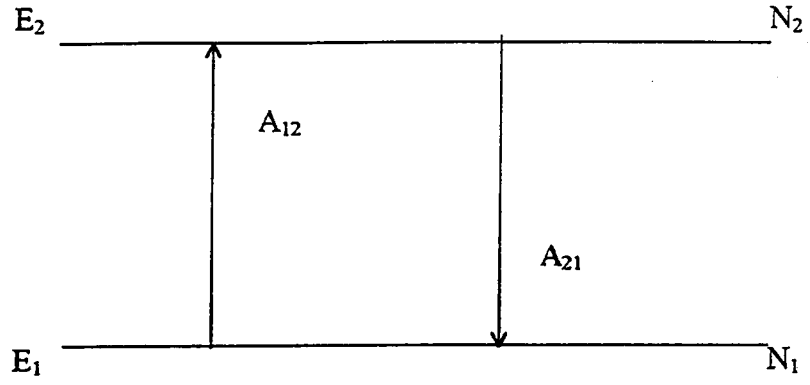
Nadir toprak iyonları kristal içine katıldığında 4f kabuğu, dolu $5s^2 5p^6$ kabuklarının içinde yer aldığından, 4f elektronları ile kristal alanının etkileşmesi çok zayıftır sadece $^{2S+1}L_J$ serbest iyon enerji seviyelerinin ince Stark yarıłmasına sebep olur. Kristal Stark yarıłması $\cong 100 \text{ cm}^{-1}$ 'dir ki bu spin-yörünge yarıłmasından 1 derece daha düşüktür ($\cong 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Zayıf alanlardaki Stark yarıłmaları düşünülürse, serbest iyon özfonksiyonları $|L, S, J, J_z\rangle$ sıfır-derece yaklaşımının temeli olarak kullanılabilir.

Belirli bir J 'ye sahip bir serbest iyon seviyesinin $(2J+1)$ dejenereliği kristal alanı tarafından yok edilir, çünkü bu her zaman için küresel simetriden daha düşüktür. Yarıлма bileşenlerinin sayısı nadir toprak iyonunun bulunduğu yerdeki kristal alanının simetrisine bağlıdır. Eğer serbest iyon kübik olmayan simetrik bir kristal alanındaysa, özel simetriye bağlı olarak $(J+1/2)$ 'li serbest iyonun enerji seviyesini çift dejenere Stark seviyelerine, $(2J+1)$ 'li serbest iyon enerji seviyesi $(2J+1)$ dejenere olmayan veya $(J+1/2)$ çift dejenere Stark seviyelerine yarıılır.

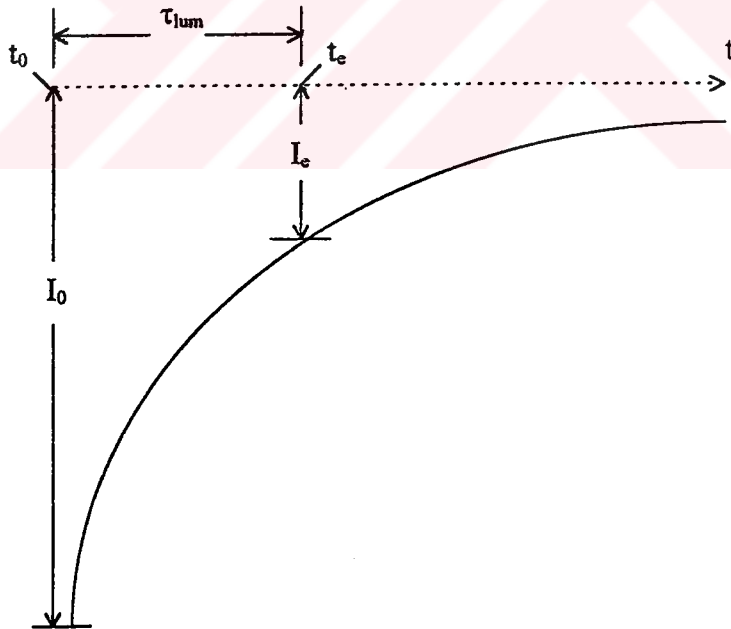
Nd^{3+} laser uygulamalarında en çok kullanılan nadir toprak iyonudur, daha önce yapılan çalışmalarda pek çok değişik host içine katılanmış olup $0.9\mu\text{m}, 1.06\mu\text{m}$ ve $1.35 \mu\text{m}$ ' de ışıma verdiği gözlenmiştir. Bu iyonun elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^3 5s^2 5p^6$ şeklindedir.

Nd^{3+} iyonlarının $4f^3$ elektronik seviyeleri arasında kısmen yasaklanmış elektrik-dipol geçişleri nedeniyle soğurma spektrumları dar, keskin ve güçsüz çizgilerden oluşur. LLGG'de Nd^{3+} iyonları Lu iyonları ile yer değıştirmektedir. Lu iyonu oktahedral kristalografik noktalardadır.

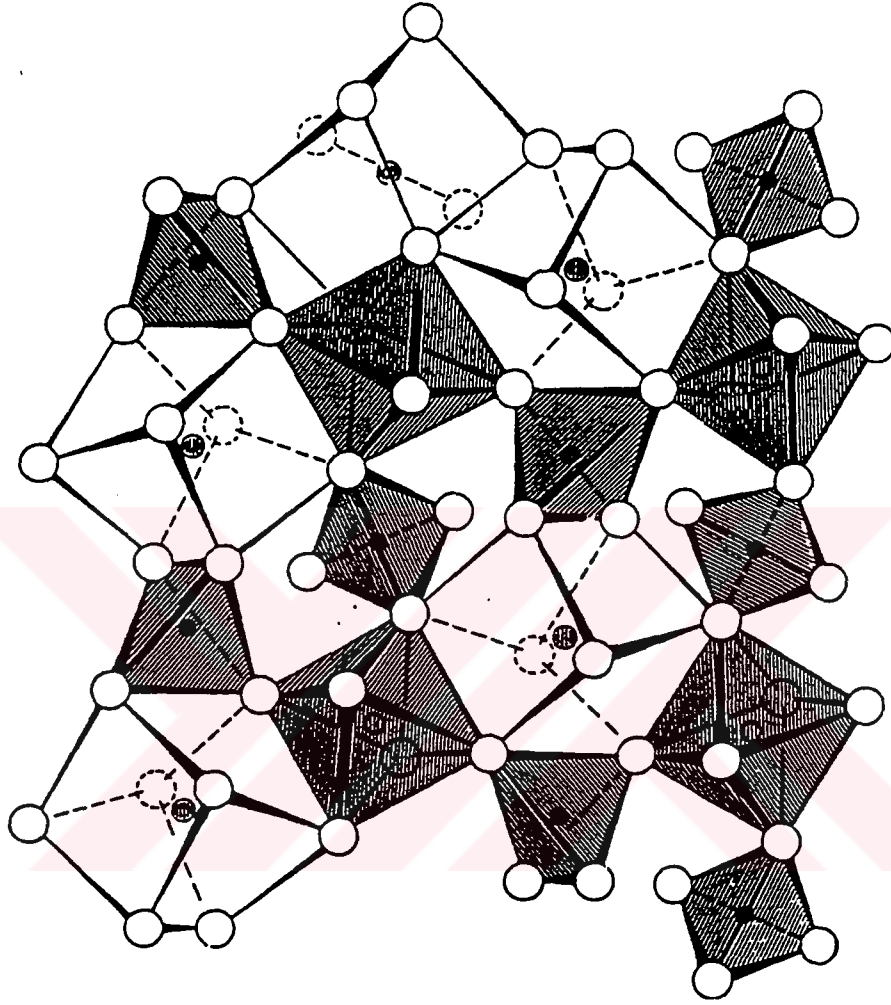




Şekil 2.1. İki enerji seviyeli kuantum sistemi



Şekil 2.2. Lüminesans şiddetinin zamanla değişimi



- Oksijen Noktaları
- {A}, dodekahedral noktalar, La
- [B], oktahedral noktalar, Lu
- (C), tetrahedral noktalar, Ga

Şekil 2-3 Garnet Yapısının Şekli

BÖLÜM 3

ENERJİ TRANSFERİ

Enerji transferi en basit tanımıyla camlarda, kristallerde ve moleküllerde bir iyondan diğerine enerji aktarımıdır. Enerji transferini genel olarak ışımalı enerji transferi ve ışımasız enerji transferi olmak üzere iki bölümde inceleyebiliriz.

3.1. IŞIMALI ENERJİ TRANSFERİ:

Işımalı enerji transferi prosesinde verici iyon tarafından yayınlanan fotonlar alıcı iyon tarafından tekrar soğurulur.

İki seviye arasındaki ışımalı geçişin hızı Fermi 'nin Golden kuralı ile

$$\langle f | \hat{H} | i \rangle \quad (3.1)$$

şeklindeki matris elemanının karesi olarak verilir. [46]

Bu denklemde i başlangıç durumunun dalga fonksiyonu, f bitiş durumunun dalga fonksiyonu, $\hat{H}$ ise geçişten sorumlu operatörleri göstermektedir. Bu operatörler elektrik dipol, manyetik dipol, elektrik kuadropol ve benzerleridir. Elektrik dipol operatörü ($e.r$) manyetik dipol operatörü ($e.l / 2m.c$)'nin yaklaşık olarak 10^6 katı, elektrik kuadropolün yaklaşık olarak 10^8 katıdır ve optiksel olarak aktif merkezlerin spektral özelliklerinin büyük bir kısmında baskın olarak etkilidir.

Kristal alanı Nd gibi nadir toprak iyonlarının statik özellikleri üzerinde çok az etkili olmasına rağmen $4f$ alt kabukları içindeki ışımalı geçişlerde farkedilir bir etkisi vardır. Bir soğurma çizgisinin gücü σ çizginin osilatör gücünü kullanarak tanımlanabilir;

$$P = n[8\pi^2 m v / h] | \langle i | D_q^1 | f \rangle |^2 \quad (3.2)$$

(3.2) denkleminde n hostun kırılma indisi, m elektronun kütlesi, v geçişin frekansı, D_q^1 elektrik dipol operatörüdür. Kristal alanını ihmal edersek, $|i\rangle$ ve $|f\rangle$ $i(l^n, \psi, J, M)$ ve $f(l^n, \psi', J', M')$ kuantum sayıları ile tanımlanabilir. Burada M, J 'nin özel bir eksen üzerine izdüşümünü, ψ ise durumu ifade etmek için kullanılan ek kuantum sayılarını göstermektedir. İlk ve son durumların 4f alt seviyelerinde olduğunu varsayarak, iki durum da (-1) ile verilen aynı pariteye sahiptir ve D_q^1 bir tek sayılı operatör olduğu için (3.2) denklemindeki matris elemanı yok olur. Bunun sonucunda bu yaklaşımda elektrik dipol geçişleri kesinlikle yasaklanmıştır ve değişik durumları birleştirmek için manyetik dipol veya daha yüksek dereceli multipol operatörleri kullanılır. Bununla birlikte sadece manyetik dipol ve yüksek dereceli geçişleri gözönüne aldığımızda, bu geçişlerin gözlenen gücüne ulaşamamıştır, bu nedenle kristal alanının etkisi hesaba katılmalıdır.

Kristal alanı hesaba katıldığında atomik durumlar "saf" değildir, başka durumlarla karışmıştır. Yeni durumlar, 1.seviyeden, zamandan bağımsız pertürbasyon teorisini kullanarak, pertürbe olmamış eski durumlar cinsinden şu şekilde yazılabilir;

$$|I\rangle = |i\rangle + \sum_a (E_a - E_i)^{-1} \langle a | H_{kristal} | i \rangle |a\rangle ; \quad (3.3)$$

$$|F\rangle = |f\rangle + \sum_a (E_a - E_i)^{-1} \langle a | H_{kristal} | f \rangle |a\rangle , \quad (3.4)$$

Bu ifadede $\sum_a$ tüm $|a\rangle$ durumları üzerinden olacaktır ve paritesi $|i\rangle$ ile $|f\rangle$ 'in paritesi ile zıt ve kristal alanının sadece tek sayılı bileşenlerini içermesi yeterlidir. Diğer bütün durumlar için matris elemanı $\langle F | D_q^1 | I \rangle$ yok olur. $(E_a - E_i)^{-1}$ faktörü nedeniyle, pertürbasyona ana katkı enerji bakımından $|i\rangle$ ve $|f\rangle$ 'yi içeren konfigürasyona yakın olan uyarılmış konfigürasyondan gelir. Trivalent lanthanidlerde, $4f^{n-1}5d$ konfigürasyon $4f^n$ temel durum konfigürasyonuna en yakın enerjide yer alır ve $\sum_a$ uyarılmış konfigürasyondaki tüm durumlar üzerinden bir toplamı ifade eder. Nd^{3+} 'ü gözönüne aldığımızda yeni matris elementini şu şekilde yazabiliriz.

$$\begin{aligned}
& \langle I | D_q^1 | F \rangle = \sum_a \langle i(4f^n, \Psi, J, M) | D_q^1 | a(4f^{n-1}5d, \Psi'', J'', M'') \rangle \\
& * \langle a(4f^{n-1}5d, \Psi'', J'', M'') | H_{tek} | f(4f^n, \Psi', J', M') \rangle (E_f - E_a)^{-1} \\
& + \sum_a \langle f(4f^n, \Psi', J', M') | D_q^1 | a(4f^{n-1}5d, \Psi'', J'', M'') \rangle \\
& * \langle a(4f^{n-1}5d, \Psi'', J'', M'') | H_{tek} | i(4f^n, \Psi, J, M) \rangle (E_i - E_a)^{-1} \quad (3.5)
\end{aligned}$$

Burada H_{tek} kristal alanı operatörünün tek pariteli bileşenlerini temsil eder.

Σ_a uyarılmış konfigürasyondaki her seviyeyi belirleyen tüm kuantum sayıları üzerinden bir toplamdır. Bu durumların tüm özelliklerinin bilinmesi genellikle mümkün değildir; bu nedenle bazı basitleştirmeler yapılmalıdır. Σ_a 'nın ve "lü parametrelerin hesaba katılmamasıyla toplam içindeki tüm terimler 4f-5d durumlarını belirleyen kuantum sayılarından bağımsız olur.

Özel bir kuantum sayısı üzerinden toplam alınması bu kuantum sayısının durumları arasındaki enerji farkının iki konfigürasyon arasındaki enerji farkından çok daha düşük olması demektir. J'' üzerinden bir toplam spin-yörünge yarılmalarının konfigürasyonlar arası enerjiden çok daha düşük olduğunu farzeder. J' nin z eksenine boyunca izdüşümü, manyetik alanın olmadığı bir durumun enerjisine katkıda bulunması, M'' üzerinden bir toplam her J'' seviyesi için yapılabilir.

E_a 'nın ψ'' den bağımsız olduğunu varsayarak da bir basitleştirme yapılabilir. Bu uyarılmış $(4f^{n-1}5d)$ konfigürasyonunun tamamen dejenere olduğunu söylemeye eşittir. Bu kolaylaştırma ile elde edilen matematiksel kazancı ise H_{tek} ve D_q^1 tek bir tensör operatöründe $U^{(\lambda)}$ toplanabileceği için büyüktür. Bu basitleştirmeleri (3.5) denkleminde kullanarak ve bunu (3.2) denkleminde yerine koyarak ve M ile M' üzerinden toplam alıp tüm açısal bağımlılıkları eleyerek (3.2) denklemini aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$P = \sum_{\lambda} T_{\lambda} |\langle 1^n \Psi, J || U^{(\lambda)} || 1^n \Psi', J' \rangle|^2 \quad (3.6)$$

İyonun sitesindeki simetri bilinirse $U^{(\lambda)}$ için bir ifade elde edilebilir ve standart operatör tekniklerini kullanarak indirgenmiş matris elemanı hesaplanabilir. Bu hesaplama için serbest iyonun öz durumlarının tam olarak bilinmesi gerekir ve bu noktada serbest iyonun spin-yörünge çiftlenimi olduğu varsayılmalıdır. Başka yöntemler kullanılsa da RS çiftlenimi ele almak daha doğrudur. $U^{(\lambda)}$ 'nın indirgenmiş matris elementi, iki S durumunda $\lambda > 6$ için yok olduğundan Σ_{λ} , $\Sigma_{\lambda=2,4,6}$ 'ya indirgenebilir ve tüm tek sayılı λ 'lar için hemen hemen yok olabilir, T_2 , T_4 ve T_6 parametreleri deneysel olarak saptanabilir

Bu hesaplama yöntemi 1962'de Judd [15] ve Ofelt [27] tarafından birbirinden bağımsız olarak ve trivalent nadir toprak iyonlarının absorpsiyon şiddetlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Ofelt tarafından PrCl_3 ve EuCl_3 'ün floresans spektrasında uygulanmıştır. Ayrıca bu yöntem başka sistemlerde de uygulanmış ve başarılı olmuştur.

(2.6) formülündeki T_{λ} parametresi, setlerinin NdCl_3 ve ErCl_3 'ün sulu solüsyonları üzerindeki deneysel verilerle uyum sağlayacak şekilde seçilebileceği Judd tarafından gösterilmiştir. Nadir toprak iyonlarının ilk hidrasyon katmanının simetriye sahip olmamasına dayanan bir modele dayalı hesaplama T_{λ} 'nın Nd^{3+} 'daki gözlenmiş değer için iki faktör Er^{3+} 'i için sekiz faktör daha küçük olmasına yol açar. Bunun sebepleri [15]'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

İşılmalı transferin ışımasız transferden farkını 2 madde ile özetleyebiliriz

- 1) İşılmalı transfer kristalin şekline ve ebatlarına bağlıdır.
- 2) İşılmalı transfer Verici iyon S'nin emisyonunun ve alıcı iyon A'nın soğurmasının üstüste binmesinin detaylarına bağlıdır.

3.2. IŞIMASIZ ENERJİ TRANSFERİ

İyon enerjisini, işılmalı olarak daha alt seviyelere geçişlerin dışında bir veya daha fazla ışımasız prosesle de verebilir. Bu mekanizmalardan bazıları;

- a) Rezonant enerji transferi

b) Fonon yardımcı enerji transferi

3.2.1. REZONANT ENERJİ TRANSFERİ

Rezonant enerji transferi prosesi 5 basamakla incelenebilir;

- 1) E_0 enerjili bir fotonun verici iyon tarafından soğurulması,
- 2) Verici iyonu çevreleyen ve mümkün olan elektronik enerjiyi $E_1 < E_0$ haline düşüren latis relaksasyonu,
- 3) E_1 enerjisinin alıcı iyon transferi,
- 4) Hem alıcı hem verici iyonu çevreleyen latisin relaksasyonu,
- 5) $E_2 \leq E_1$ enerjisinin alıcı iyon tarafından emisyonu,

Katkının trivalent nadir toprak iyonu olduğu durumda (2) ve (4) basamakları etkisi çok küçüktür.

Zamana bağlı pertürbasyon teorisine göre birim zamandaki geçiş olasılığı (3.7) denkleminde görüldüğü gibi Fermi'nin Golden kuralı ile verilir,

$$P_{S \rightarrow A} = (4\pi^2 / h) \rho(E) \left| \int \Psi_I^* H_1 \Psi_F d\tau \right|^2 \quad (3.7)$$

Bu denklemden; ρ etkileşme yapabilen ve son durumların yoğunluğu, H_1 ise ψ_I ve ψ_F 'yi birleştirebilen özel bir etkileşmedir.

Başlangıç durumu ψ_I , verici iyonun uyarılmış durumda olacağı şekilde (ψ_S^e) seçilmiştir. Alıcı iyon ise ψ_A da yani temel durumdadır. Sistemin son durumu ψ_F de ise verici iyon temel durumunda (ψ_S), alıcı iyon ise uyarılmış durumdadır (ψ_A^e). İki elektronlu bir sistem düşünürsek başlangıç ve son dalga fonksiyonları;

$$\Psi_I = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) [\Psi_S^e(r_1) \Psi_A(r_2) - \Psi_S^e(r_2) \Psi_A(r_1)] \quad (3.8)$$

$$\Psi_F = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) [\Psi_S(r_1) \Psi_A^e(r_2) - \Psi_S(r_2) \Psi_A^e(r_1)] \quad (3.9)$$

Burada r_1 ve r_2 olaydaki elektronların koordinatlarıdır. Bu dalga fonksiyonları normalize edilmemiştir, fakat normalize edilirse $\int |\Psi_I|^2 d\tau$ 'nin hesabı ;

$$\int \Psi_S^{e*}(r_1) \Psi_A(r_1) d\tau_1 \int \Psi_A^*(r_2) - \Psi_S^e(r_2) d\tau_2 \quad (3.10)$$

gibi terimlere yol açar. Bu terimler uyarılmış verici ve uyarılmamış alıcı iyonlarının üstüste binme integrallerinin çarpımıdır ve ihmal edilebilir, bu nedenle (3.8) ve (3.9) denklemleri ile verilen dalga fonksiyonları normalizedir.

Enerji transferinin meydana gelebilmesi için verici ve alıcı iyonlar arasında bir etkileşme olmalıdır. Bu etkileşmenin Hamiltonyeni H_1 ile gösterilir ve bu hamiltonyen verici ve alıcı iyonun çekirdekleri ile dış elektronlar arasındaki tüm Kulombik etkileşmeleri içerir.

$$H_i = -Z_S Z_A / R + \sum_S e^2 Z_A / (R + r_A) - 1/2 \sum_S \sum_A e^2 / (R + r_S + r_A) \quad (3.11)$$

Burada Z_A alıcı iyonun çekirdeğinin efektif yükü, Z_S verici iyonun çekirdeğinin efektif yükünü göstermektedir. Şekil 3.1 iki tek elektronlu atomdan oluşan basit bir sistem için bu etkileşmeleri göstermektedir. Bir basitleştirme yaparak transferde sadece iki elektronun görev aldığı varsayacağız.

(3.11) denkleminin son terimi küresel harmonikler cinsinden seriye açılırsa,

$$e^2 / (R + r_S + r_A) = e^2 / kR^3 [r_S r_A - 3(r_S \cdot R)(r_A \cdot R) / R^2] \\ + \text{daha yüksek dereceli terimler} \quad (3.12)$$

elde edilir. Bu terim genellikle dipol terimi olarak tanımlanır ve (3.7) denkleminde yerine koyulduğunda,

$$P_{S \rightarrow A} = 8\pi^2 / h \sum_I \sum_F (e^4 / \kappa^2 R^6) (g_S g_A)^{-1} \rho(E)$$

$$x|<r_s><r_A>-3(<r_s>.R)(<r_A>.R)^2 \quad (3.13)$$

sonucuna ulaşılır. Bu denklemde,

$$<r_s>= \int \Psi'_s(r_s) r_s \Psi_s(r_s) dr_s \quad (3.14)$$

$$<r_A>= \int \Psi_A(r_A) r_A \Psi'_A(r_A) dr_A \quad (3.15)$$

g_s uyarılmış verici iyonun dejenereliğini, g_A uyarılmamış alıcı iyonun dejenereliğini gösterir. Yüksek dereceli multipollerin ihmal edilmesine ek olarak transfer sonucunda verici iyon üzerindeki elektronun alıcı iyon üzerine, alıcı iyon üzerindeki elektronun verici iyon üzerine lokalize olduğu,

$$-e^2 \int \Psi'_s(r_s) \Psi'_A(r_A) (1/r_{sA}) \Psi_s(r_s) \Psi_A(r_A) d\tau_s d\tau_A \quad (3.16)$$

değiş-tokuş etkileşmelerini de ihmal edebiliriz.

(3.13) denklemindeki $\langle r_A \rangle$ ve $\langle r_s \rangle$ matris elemanlarının hesaplanması için S ve A'nın dalga fonksiyonlarının tamamen bilinmesi gereklidir ve bu lüminesansın en önemli problemlerinden biridir. Bu zorluğu aşmak için Einstein'ın A katsayısını kullanarak, kristal çevresindeki bir atomun kendiliğinden ışımalı geçişi;

$$A(i, f) = \frac{4e^2 E^3 (2\pi)^4}{3h^4 c^3} \left(\frac{E_c}{E} \right)^2 n^3 |<f|r|i>|^2 \quad (3.17)$$

formülü ile verilir. Burada c ışığın hızı, n kırılma indisi, E geçişin enerjisi, ve (E_c/E) kristaldeki elektrik alanının serbest atomdaki elektrik alanına oranıdır. $\int A(E) dE$ incelenen seviyenin ışımalı yaşam süresinin tersidir. $f(E)$ fonksiyonunu $A(E)$ ile aynı şekle sahip ve $\int f(E) dE = 1$ eşitliğini sağlayan bir fonksiyon olarak tanımlayarak ;

$$|< i|r|f >|^2 = \frac{3h^4 c^3}{4(2\pi)^4 n^3 e^2 E^3} \left(\frac{E}{E_c} \right)^2 \frac{1}{\tau_{rad}} f(E) \quad (3.18)$$

denklemini yazabiliriz. (3.18) denklemini verici iyon için yazarsak $f(E)$ ' nin şeklinin S' nin emisyon bandının şeklinde verilmesi gerekir. $f(E)$ ve τ_{rad} deneysel olarak saptanır.

İndüklenmiş geçişler için Einstein B katsayısı, kristal çevresini hesaba katarak,

$$B(E) = \frac{(2\pi)^3 e^2}{3h^2} \left(\frac{E}{E_c} \right)^2 |< f|r|i >|^2 \quad (3.19)$$

şeklinde verilir. Bu katsayı soğurma kesit alanı ile ilişkilidir ve bu ilişki,

$$\sigma(E)dE = BhEn / c \quad (3.20)$$

(3.20) denklemi ile verilir. Eğer yeni bir $F(E)$ şekil fonksiyonunu $Q F(E) = \sigma(E)$ olacak şekilde tanımlar ve $\int F(E)dE = 1$ olacak şekilde normalize edersek, Q absorpsiyon bandının altında kalan alanı gösterir. Uygun düzenlemelerden sonra şu sonuç elde edilir;

$$|< f|f|i >|^2 = \frac{3hc}{8\pi^3 e^2 nE} \left(\frac{E}{E_c} \right)^2 Q_A F(E) \quad (3.21)$$

Burada Q_A bu denklemin alıcı iyonla uygulanacağını göstermektedir.

(3.13) denkleminde verici iyonun matris elemanın yerine (3.18) denklemini, alıcı iyonun matris elemanının yerine (3.21) denklemini koyarak verici iyondan alıcı iyonla $(E, E+dE)$ enerji aralığında enerji transferi olasılığının (3.22) denklemiyle hesaplanabileceği sonucuna ulaşılır.

$$P_{S \rightarrow A}(dd, E, E + dE) = \frac{3h^4 c^4 Q_A}{\kappa^2 2(2\pi)^5 R^6 n^4 \tau_{s,rad}} \left(\frac{E}{E_c} \right)^4 \frac{f(E)F(E)}{E^4} dE \quad (3.22)$$

(3.22) denklemi enerji üzerinden integre edilirse, dipol-dipol transfer olasılığını veren (3.23) denklemi elde edilir.

$$P_{S \rightarrow A}(dd) = \frac{3h^4 c^4 Q_A}{\kappa^2 2(2\pi)^5 R^6 n^4 \tau_{s,rad}} \left(\frac{E}{E_c} \right)^4 \int \frac{f_s(E)F_A(E)}{E^4} dE \quad (3.23)$$

(2.23) denkleminde aşağıdaki sonuçlar çıkartılabilir;

- 1) Transfer olasılığı verici iyonun emisyon bandı ile alıcı iyonun soğurma bandının üstüste binme integrali ile orantılıdır.
- 2) Soğurma bandının gücü ve emisyon bandının gücü, sırasıyla Q_A ve $1/\tau_{s,rad}$ terimleri ile enerji transfer prosesine katılır. $\tau_{s,rad}$ küçük olduğunda transfer olasılığı artar fakat ışımalı transfer hızında artışa sebep olması nedeniyle transfer hızı üzerinde negatif bir etki yaratabilir.

Uyarılmış bir verici iyondan uyarılmamış bir alıcı iyona ışımasız enerji transferi W_{TR} hızı ile sağlanan bir olasılıksal proses olarak görülebilir. Dipol-dipol etkileşmesi için

$$W_{TR}(dd) = \left(\frac{1}{\tau_D} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{-6} \quad (3.24)$$

Burada τ_D verici iyonun kendiliğinden (spontaneous) zaman sabiti, R alıcı iyon ile verici iyon arasındaki mesafe, R_0 kritik transfer mesafesidir. R_0 teorik olarak (3.25) denklemiyle verilir.

$$R_0^6 = \frac{3h^4 c^4 Q_A}{4\pi n^4} \eta_D \int \frac{f_d(E)F_a(E)}{E^4} dE \quad (3.25)$$

Bu denklemde c , ışık hızı, $\hbar$, 2π ile bölünmüş Plank sabitini, n ortamın kırılma indisini, E uyarma enerjisini $F_s(E)$ alıcı iyonların normalize edilmiş emisyon bandını, $f_s(E)$ verici iyonların normalize edilmiş emisyon bandını, η_d alıcı iyonun yokluğunda

verici iyonun kuantum verimini göstermektedir. Q_A alıcı iyonun soğurma gücünü temsil etmektedir ve alıcı iyonun soğurma bandının altında kalan alana eşittir. İntegral $F_a(E)$ ve $f_d(E)$ nin sıfır olmadığı enerjiler üzerinden alınmıştır.

Eğer verici iyonlar alıcı iyonların rastgele dağılım gösterdiği bir kristale koyulursa Förster denklemi elde edilir, [32]

$$N_D(t) = N_D(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - \sqrt{\pi} \left(\frac{C}{C_0} \right) \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{1/2} \right] \quad (3.26)$$

Bu denklemde $N_D(t)$, t anındaki, $N_D(0)$, sıfır anındaki uyarılmış verici iyon sayısını, C alıcı iyonların konsantrasyonunu, C_0 ise alıcı iyonların kritik konsantrasyonunu göstermektedir

$$C_0 = \frac{3}{4\pi R_0^3} \quad (3.27)$$

Bu teori Robbins [47] tarafından 100^0K 'den 200^0K 'e kadar olan sıcaklıkta Ce:YAG üzerinde incelemeler yapılarak deneysel verilerle uyum sağlamadığı gerekçesiyle reddedilmiş, daha sonra G. E. Eizenberg ve S. R. Rotman yine Ce:YAG üzerinde yaptıkları çalışma sonucunda bu teorinin kullanabileceği sonucuna varmışlardır. [2]

3.2.2.Fonon Destekli Enerji Transferi :

Geçen bölümde görüldüğü gibi enerji transferi olasılığı alıcı iyonun soğurma bantlarıyla verici iyonun emisyon bantlarının üst üste binme intergraliyle orantılıdır. Soğurma ve emisyon spektrumlarındaki çizgilerin şekilleri Lorentzyen olduğunda üstüste binme integrali hesaplanabilir; fakat çizgiler keskin ve birbirinden iyi bir şekilde ayrılmış olduğunda gausyen şekle sahip olma eğilimindedirler, üstüste binme integrali ve bunun sonucu olarak enerji transferi olasılığı ihmal edilebilir hale gelir. Bu durumda enerji transferi bir fononun soğurulması veya emisyonu yardımıyla desteklenebilir. Bu yöntem ilk olarak Orbach [48] tarafından formülize edilmiş ve

deneysel olarak pek çok çalışmacı tarafından doğrulanmıştır. Holstein ve arkadaşlarının [49] çalışması buna örnek olarak gösterilebilir. Hesaplamaları basitleştirmek için sadece bir tane fonon destekli transfer durumunu inceleyelim. Şekil 3.2 böyle bir prosesin şematik gösterimidir. Sistemin başlangıç ve bitiş durumları sırasıyla;

$$|i\rangle = |S^*, A, n_{s,q}\rangle \quad (3.28)$$

$$|f\rangle = |S, A^*, n_{s,q} \pm 1\rangle$$

denklemleri ile gösterilir. Bu denklemlerde S verici iyonu, A alıcı iyonu, * iyonların uyarılmış durumda olduğunu, $n_{s,q}$; s polarizasyonuna, q dalga vektörüne sahip fononların yer işgal etme numaralarını göstermektedir. + (-) işareti s polarizasyonlu q dalga vektörlü fononun yaratılması (yokedilmesi) 'nı belirtir. Farklı fonon işgal etme numarasına sahip durumları birleştirmek için kullanılan iyon fonon etkileşmesi hamiltonyeni $H_{ph}(j)$ aşağıdaki matris elemanlarıyla gösterilir.

$$\langle j, n_{s,q} \pm 1 | H_{ph}(j) | j, n_{s,q} \rangle = f(j) \langle n_{s,q} \pm 1 | \epsilon | n_{s,q} \rangle \exp[\pm (1/i) q \cdot r_j] \quad (3.29)$$

$$\langle j^*, n_{s,q} \pm 1 | H_{ph}(j) | j^*, n_{s,q} \rangle = g(j) \langle n_{s,q} \pm 1 | \epsilon | n_{s,q} \rangle \exp[\pm (1/i) q \cdot r_j]$$

Burada j, S veya A'yı gösterebilir, g temel ve uyarılmış durumların çiftlenim sabitleridir. ϵ gerilme operatörüdür ve tensör olarak ;

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sum_{s,q} \left[(\hbar / 8\pi m N \omega_{s,q})^{1/2} (a_{s,q}^+ + a_{s,q}) (e_{s,\alpha} q_\beta + e_{s,\beta} q_\alpha) \right] \quad (3.30)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemde m iyonun kütlesi, N latis sitelerinin sayısı, $\omega_{s,q}$ fononun açısal frekansı, $a_{s,q}^+$ fonon yaratma, $a_{s,q}$ fonon yoketme operatörü, $e_{s,\alpha}$; s polarizasyon indisi için polarizasyon vektörünün α . bileşenidir. İyon - iyon ve iyon - fonon etkileşmelerini eşit sayarak, pertürbasyon hamiltonyeni şu şekilde yazılabilir;

$$H = H_{S-A} + H_{p-h}(S) + H_{p-h}(A)$$

Fonon destekli transferin birim zamandaki geçiş olasılığı "golden kuralı" ile bulunur ve $\langle f |$ ile $| i \rangle$ arasındaki matris elemanı H 'nin karesi ile orantılıdır. Bu durumda birinci dereceden matris elemanları yok olur ve ikinci dereceden matris elemanları aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$t_{f \leftarrow i} = \sum_{j=S,A} \frac{\langle S, A^*, n_{p,q} \pm 1 | H_{S-A} | S^*, A, n_{p,q} \pm 1 \rangle}{E_S - (E_S - \hbar \nu_{p,q})} \quad (3.31)$$

$$\times \langle S, A^*, n_{p,q} \pm 1 | H_{ph}(j) | S^*, A, n_{p,q} \rangle$$

$$+ \sum_{j=S,A} \frac{\langle S, A^*, n_{p,q} \pm 1 | H_{ph}(j) | S, A^*, n_{p,q} \rangle}{E_S - E_A}$$

$$\times \langle S, A^*, n_{p,q} | H_{S-A} | S^*, A, n_{p,q} \rangle$$

Burada $| S, A, n_{p,q} \pm 1 \rangle$ orta(intermediate) durumları göstermektedir. Buradaki toplam, fononun yaratıldığı veya yok edildiği pozisyonlar üzerinden alınabilir. Enerjinin korunumu için S ve A 'nın uyarılmış uyarılmış durumları arasındaki enerji uyumsuzluğunun geçişte yer alan fononun enerjisine eşit olması gereklidir, bu ise (3.31) denklemindeki paydaların değerlerinin büyüklük olarak eşit fakat zıt işaretli olması demektir. (3.29) ve (3.31) denklemlerini kullanarak,

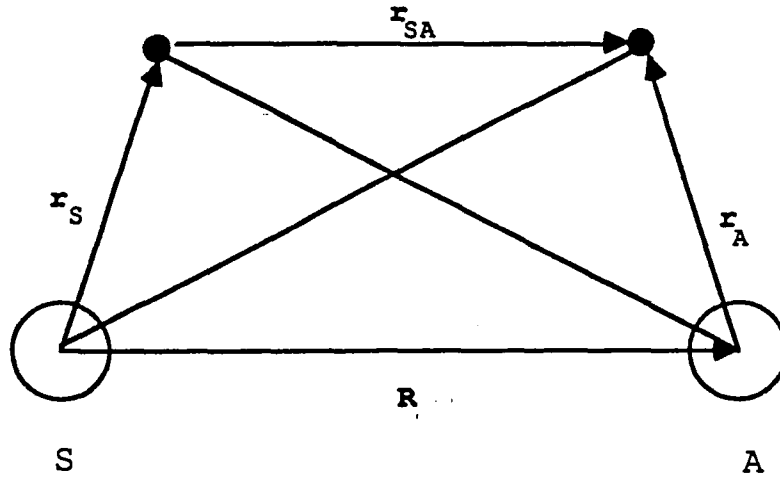
$$t_{f \leftarrow i} = \frac{J \langle n_{p,q} \pm 1 | \epsilon | n_{p,q} \rangle}{E_S - E_A} \exp \left[\pm \frac{1}{i} q \cdot r_2 \right] \quad (3.32)$$

$$\times \left\{ [f(1) - g(1)] \exp[\pm i q \cdot r] - [f(2) - g(2)] \right\}$$

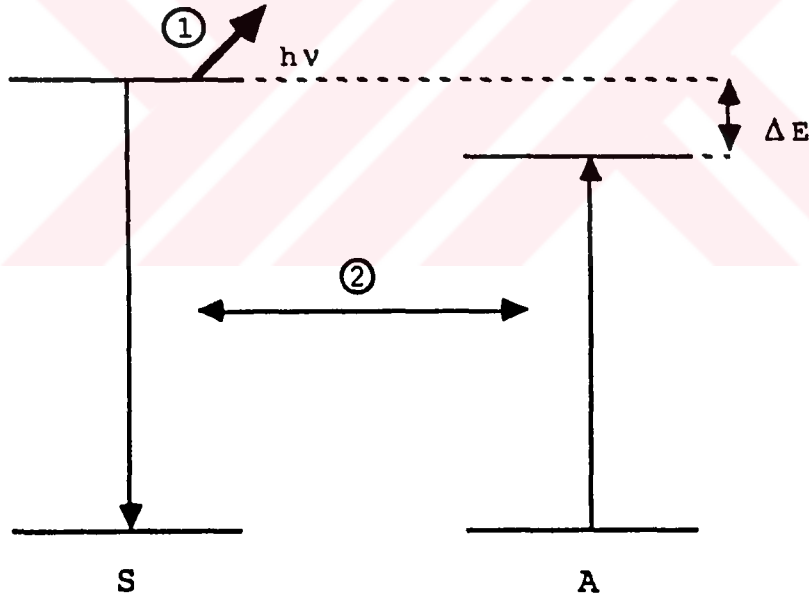
denklemini yazabiliriz. Burada $J = \langle S, A^* | H_{S-A} | S^*, A \rangle$ ve $r = r_A - r_S$ 'dir. Birim zamanda fonon destekli enerji transferi olasılığı her sitenin temel ve uyarılmış durumları arasındaki fonon çiftlenim sabitlerine bağlıdır. Bu nedenle fononlar uyarılmış durumun enerjisini daha verimli olarak modüle ettikçe transfer de daha verimli olacaktır. Bunlara ek olarak, bir girişim olayı olabilir ve girişim olayı transfer olasılığını azaltır. Benzer iyonlar arasındaki enerji transferini ele alalım; bu durumda iyonlar aynı çiftlenim sabitine sahip olur. Eğer $q.r$ küçükse, $\exp[i.q.r] = 1$ olur ve (3.31) denklemi sıfıra yaklaşır. Bu girişimin fiziksel açıklaması şöyledir; verilen bir r için q küçük ise $q.r$ de küçüktür ve fonon dalga boyu $\lambda = 2\pi / q$, iyonlar arası mesafeden çok daha büyüktür. Bu durumda her sitenin modülasyonu hemen hemen aynıdır. İki iyonun modülasyon enerjileri arasındaki fark küçük ise $E_S - E_A$ arasındaki enerji uyumsuzluğunu yokedemeyebilir

Fonon destekli proses için aşağıdaki gözlemler yapılabilir;

- 1) Eğer enerji uyumsuzluğu büyük ise, fononun dalga boyu iyon - iyon mesafesinden kısa olabilir. Bu durumda iyonlar aynı fonon çiftlenim sabitlerine sahip olsalar bile transfer meydana gelebilir.
- 2) Enerji uyumsuzluğu küçük ise, fonon dalga boyu $\lambda = h v_p / \Delta E_{S-A}$ ile verilir. Bu denklemden v_p p. polarizasyonun sesinin hızıdır. Dalga boyu efektif iyon - iyon etkileşmesi mesafesinden çok daha büyüktür, bu nedenle $q.r \ll 1$ olur. Bu durumda sadece, sitelerin enerjileri, farklı fonon çiftlenim sabitleri ile eşitlendiğinde transfer mümkün olur.
- 3) Benzer iyonlar arasındaki küçük enerji uyumsuzluğu durumunda tek fonon destekli transferin hızı düşükse iki fononlu proses meydana gelebilir. Bu süreçte bir iyon $h v_1$ enerjili bir fonon yayabilir(soğurabilir) ve $h v_2$ enerjili bir fonon soğurabilir(yayabilir) ve $\Delta E = h(v_2 - v_1)$ olur.



Şekil.3.1. Basitleştirilmiş iki atomlu sistem



Şekil.3.2. Fonon destekli enerji transferinin şematik gösterimi. 1 basamağında S, $h\nu = \Delta E$ enerjili bir foton yayar ve enerji transferi prosesi olan 2 basamağı olur. Şekilden de görüldüğü gibi A tarafından bir fononun soğurulması da 2 basamağının meydana gelmesini sağlar.

BÖLÜM 4

DENEYSEL DÜZENEK

LLGG lazer kristalinde Cr^{3+} iyonundan Nd^{3+} iyonuna enerji transferi prosesinin araştırılmasında aşağıdaki üç kristal kullanılmıştır.

- 1) LLGG: Cr^{3+}
- 2) LLGG: Nd^{3+}
- 3) LLGG: $\text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$

Yapılan ölçümler ve deney düzeneklerini dört ana grupta toplamak mümkündür;

4.1) SOĞURMA ÖLÇÜMLERİ:

Her kristalin optik bölgedeki soğurma spektrumları oda sıcaklığında Shimadzu marka UV-3101 PC model soğurma spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. Bu spektrofotometrenin rezolüsyonu 0.1nm'dir ve 190nm (mor ötesi) ile 3200nm (yakın kızıl ötesi) dalgaboyu aralığında ölçüm yapabilmektedir. Detektörü morötesi ve görünür bölgede R-928 fotomultiplier, yakın kızılötesi bölgede algılayıcı kısmı PbS elementinden yapılmış olan detektördür. Işık kaynağı olarak 50W halojen lamba ve döteryum lambadır, ışık kaynağı ölçüm yapılan dalgaboyuna göre spektrofotometre tarafından otomatik olarak seçilir. Spektrofotometrenin dalgaboyu hassaslığı mor ötesi/görünür bölgede 0.2 nm yarık genişliğinde ± 0.3 nm, yakın kızıl ötesi bölgede ± 0.4 nm'dir.

4.2) LÜMİNESANS ÖLÇÜMLERİ:

İncelenen kristallerin lüminesans özelliklerini incelemek için kullanılan düzenek Şekil 4.1 de gösterilmiştir. Bu düzenek üç alt sisteme ayrılarak incelenebilir.

4.2.1) Uyarma Sistemi:

650 W DVY Tungsten halojen lamba, uygun filtre ve mercekler kullanıldı.

650 W DVY Tungsten lambanın gücü kullanılan bir varyak ile değiştirilmiştir.

4.2.2) Analiz Sistemi:

Kristalin, uyarma sonunda yayınladığı ışık uyarma ışığının kristal üzerine gelme doğrultusu ile 90^0 açı yapacak şekilde gözlenmiştir. Böylece uyarma ışığından gelebilecek girişim ve gürültü mümkün olan minimum seviyeye indirilmiştir. Kristalin yayınladığı ışık 1 m McPherson Model 251 monokromatör kullanılarak analiz edilmiştir. Bu monokromatörün ayırma gücü 0.2 nm dir. Lüminesans monokromatöre girmeden önce 250 Hz'de titreşen ışık haline dönüştürülmüştür.

4.2.3) Gözlemlene ve Güçlendirme Sistemi

Lüminesansı gözlemleyebilmek için, monokromatörün çıkış aralığında fotomultiplier kullanılır, fotomultiplierdan gelen sinyal lock-in kuvvetlendirici ile kuvvetlendirilir.

Uygun bir soketi (Hamamatsu E2183) ve devreleri olan özel olarak tasarlanmış aparata monte edilen RCA 7102 fotomultiplier tüp kullanılır ve bu tüp termal gürültüyü azaltmak ve sinyalin gürültüye oranını artırmak amacıyla buz yardımıyla 190K'e kadar soğutulmuştur. Tüp yüksek negatif voltajlarda (-1200V) çalıştırılır. 7102 RCA fotomultiplierın hassasiyet eğrisi Şekil 4.2'te verilmiştir.

Monokromatörün giriş aralığına lüminesansı 250 Hz'e modüle etmek amacıyla bir ayar çubuğu ve sürücüsü olan mekanik bir ışık bölücü yerleştirilir. Sürücü PAR 122 model lock-in kuvvetlendiricinin referans kanalına 250 Hz kare dalga sağlar. Bu lock-in kuvvetlendirici fotomultiplierden gelen sinyallerden sadece referans sinyali olan 250 Hz ile aynı frekansta olanları kuvvetlendirir. Faz hassasiyetli deteksiyon büyük miktardaki geriplan gürültüsünü azaltır ve dolayısıyla sinyalin gürültüye

oranının daha iyi değeri almasını sağlar. Lock-in kuvvetlendiricinin 1ms ile 30s arasında değişen farklı zaman sabitleri ve buna bağlı olarak gürültü bant genişlikleri vardır. Genellikle 3s. lik zaman sabiti kullanılmıştır.

4.2.4) Kayıt Sistemi

Lock-in'in çıkışı Cole-Parmer kayıt cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. Kayıt işleminin zaman sabiti lock-in'in çıkış devresinin zaman sabitidir.

4.2.5) Sıcaklık Kontrol Sistemi

77-300 K sıcaklık aralığındaki ölçümler için kristal Janis ST-4 model sıvı nitrojen cryostatın soğuk kısmına yerleştirildi. Sıvı nitrojen kullanıldı. Kristal bakır bir tutucuya yerleştirildi ve bir süperyalıtkan içinden sıvı nitrojen gönderildi. 77 K'nin üzerindeki sıcaklıklar kristal tutucudaki ısıtıcıya uygun elektrik akımları gönderilerek elde edildi. Kristalin sıcaklığı Lake Shore DT-470-CU-13 model silikon diyot algılayıcı kullanılarak ölçüldü ve gerekli olan sıcaklıkları elde edebilmek için kristal tutucusundaki ısıtıcıya gelen akımı kontrol eden Lake Shore 805 model sıcaklık kontrol edici kullanıldı.

4.3) UYARMA (EKSİTASYON) SPEKTRUMLARININ ÖLÇÜLMESİ:

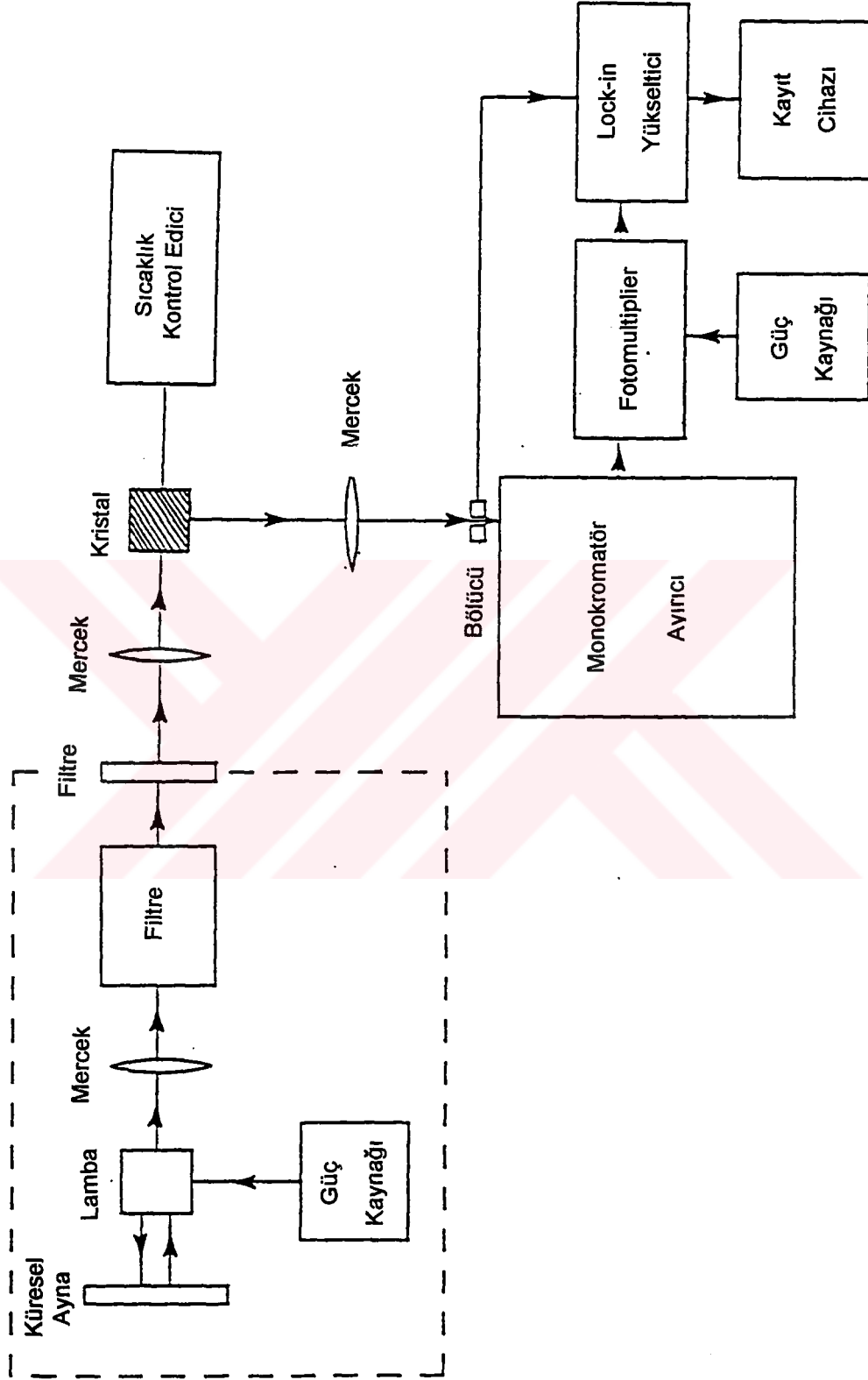
Nd^{3+} iyonunun, $1.06\mu\text{m}$ 'de merkezlenmiş lazer ışımasını elde edebilmek için incelediğimiz kristal örneklerinin hangi dalga boyunda uyarılması gerektiğini belirlemek amacıyla uyarma spektrumları alınmıştır. Bu ölçümlerde kullanılan düzeneğin lüminesans ölçüm düzeneğinden tek farkı monokromatörün kristal ile uyarma kaynağı arasına yerleştirilerek uyarma enerjisinin dalga boyunun seçilebilir duruma getirilmesidir.

4.4) YAŞAM SÜRELERİNİN ÖLÇÜLMESİ

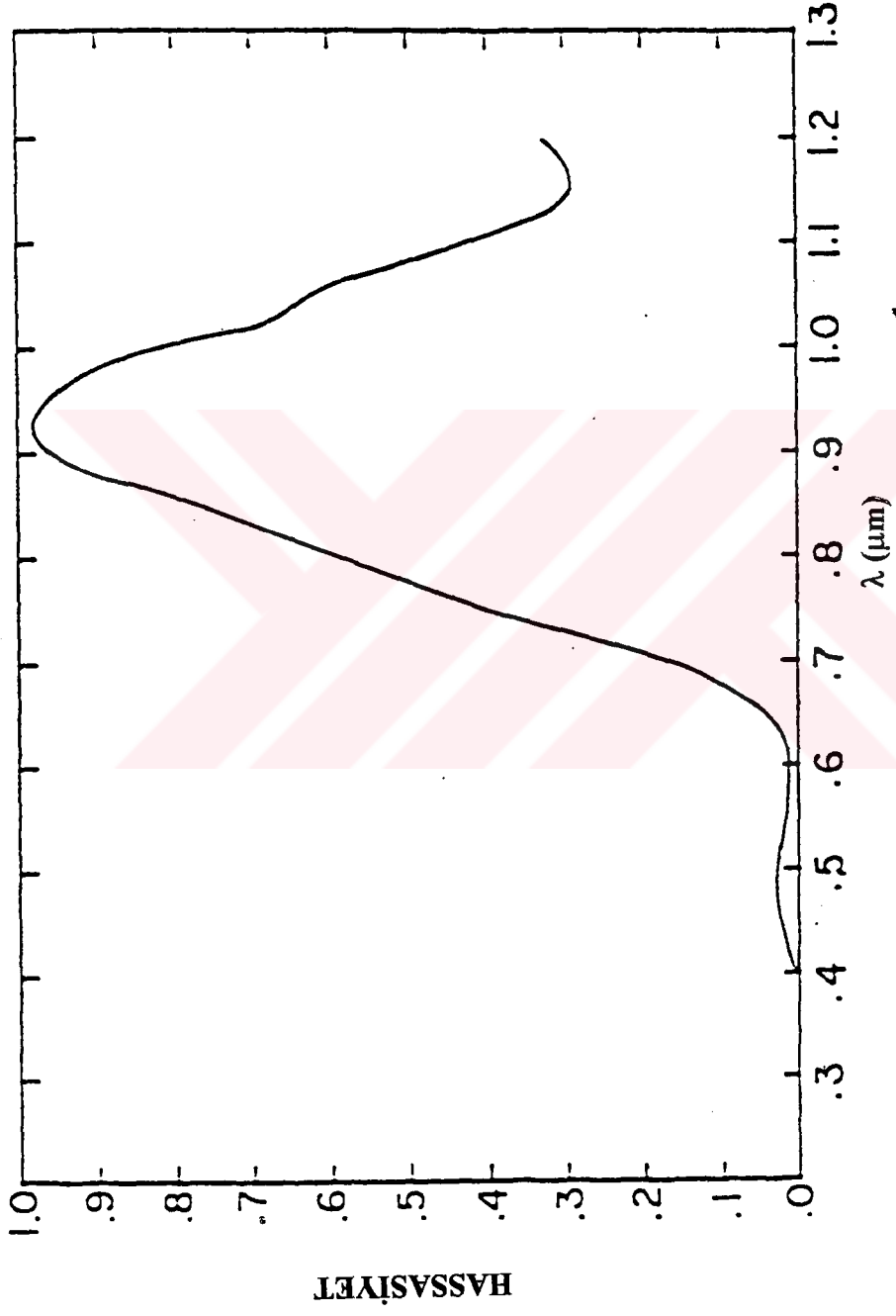
Yaşam sürelerinin ölçümünde , lüminesans ölçümlerinde kullanılan düzenekten farklı olarak uyarma kaynağı olarak tungsten lamba yerine puls lazerinin kullanılmasıdır.

Gözlemleme sisteminde fotomultiplier t p çıkışında elde edilen sinyal osiloskop ile gözlenerek fotoğrafi çekilmiştir.





Şekil 4.1. İncelenen kristallerin lüminesans özelliklerini araştırmak için kullanılan sistem



Şekil 4.2. 7102 RCA fotomultiplierin hassasiyet eğrisi

BÖLÜM.5

SONUÇLAR VE YORUM

Şekil.5.1. Cr ve Nd iyonlarının enerji seviyelerini göstermektedir. Bu şekle göre Cr iyonunun 2E , 4T_2 ve 4T_1 seviyelerine sahiptir. Nd^{3+} ise temel seviyesi olan $^4I_{9/2}$ 'nin dışında toplam 9 farklı enerji değerinde metastable elektronik seviyelere sahiptir.[50]

5.1) LLGG:Cr³⁺

Soğurma Spektrumu oda sıcaklığında elde edilmiştir. Şekil 5.2'de görüldüğü gibi 487.50nm ve 696nm'de merkezlenmiş iki bandı vardır. Bu bantların yarı şiddetteki bant genişlikleri sırasıyla 123nm ve 65nm olarak ölçülmüştür.

Soğurma spektrumuna göre maksimum soğurma katsayısı 487.50 nm'de 0.8958 ve 696 nm'de 2.1273 olarak bulunmuştur.

Lüminesans spektrumu 77-300K sıcaklık aralığında alınmıştır. Bu spektruma göre LLGG:Cr³⁺ yarı şiddette bant genişliği 110nm olan ve 780nm de merkezlenen lüminesans spektrumuna sahiptir. Bu ışıma $^2E \rightarrow ^4A_2$ geçişine karşılık gelmektedir. Şekil.5.3(a) ve 5.3.(b) 77K ve 300K'de elde edilen ışıma spektrumlarını göstermektedir. Bu spektruma göre $\lambda=780nm$ 'deki maksimum ışıma şiddetinin %33.4 oranında azaldığı gözlenmiştir.

Uyarılmış seviyedeki Cr³⁺ iyon sayısının zamanla değişiminin eksponansiyel olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla uyarılmış seviyenin yaşam süresi bu seviyedeki

iyon sayısının başlangıç değerinin $\frac{1}{e}$ 'sine düşmesi için geçen süre olarak geçen süre olarak tanımlanır. Herhangi bir t anında uyarılmış seviyedeki iyon sayısı N , $t=0$ anındaki iyon sayısı N_0 ile gösterilirse uyarılmış seviyedeki iyon sayısı, genel olarak (2.35) denkleminde verildiği gibidir. Uyarılmış Cr^{3+} temel seviyeye tek geçişle dönebildiği için (2.35) denklemi

$$N=N_0e^{-t/\tau} \quad (5.1)$$

şeklini alır. Bu denklemde τ söz konusu elektronik seviyenin yaşam süresidir. Bu eşitlik

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\frac{t}{\tau} \quad (5.2)$$

şeklinde yeniden düzenlenirse eşitliğin sol tarafındaki değer (bu değer ışıma şiddetine eşittir) zamana göre değişim grafiğinin eğiminin tersi yaşam süresini verir.

$^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ geçişine karşılık gelen ışıma şiddetinin zamana bağımlılığı 77-310K sıcaklık aralığında ölçülmüş olup 77K ve 310K için elde edilen eğriler sırasıyla Şekil.5.4 ve Şekil.5.5'te verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen yaşam süresinin sıcaklıkla değişimi Şekil.5.6 ve Tablo.5.1'de verilmiştir. Buna göre Cr^{3+} 'ın LLGG'de yaşam süresi 77K sıcaklıkta 112.2 μs ve 310K'de 74.9 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak kristal sıcaklığı 77K'den 310K'e çıkartıldığında Cr^{3+} 'nin bu kristaldeki floresans yaşam süresinin %33.3 oranında kısaldığı gözlenmiştir.

5.2) LLGG: Nd^{3+}

Şekil.5.6 LLGG: Nd^{3+} kristalinin soğurma spektrumunu göstermektedir.

Bu kristalin lüminesans spektrumu lazer ışımasına karşılık gelen $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ geçişi için 77-310K aralığında ölçülmüştür. Şekil.5.8, 100K'de elde edilen lüminesans spektrumunu vermektedir.

İncelenen bandın ışıma iddetinin 77K ile 310K sıcaklık aralığında sıcaklıktan bağımsız olduğu gözlenmiştir.

1.06 μ m'de merkezlenen ışıma uyarıma ait uyarma spektrumu oda sıcaklığında elde edilmiştir. Şekil.5.9'da bu spektrum görülmektedir.

1.06 μ m'de merkezlenen ışıma şiddetinin zaman ile değişimi Şekil.5.10'da görüldüğü gibidir.

5.3) LLGG:Cr³⁺:Nd³⁺

Bu kristalin oda sıcaklığında ölçülen soğurma spektrumu Şekil.5.11'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu spektrumda LLGG:Cr³⁺ ve LLGG:Nd³⁺,nin soğurma spektrumlarının üst üste bindiği gözlenmiştir. Bu sonuç Cr ve Nd arasında kuvvetli bir etkileşme olmadığını göstermektedir.

Nd ve Cr katkılı kristalde (LLGG:Cr:Nd) katkı iyonları arasında oluşan enerji transfer olayını daha iyi araştırabilmek amacıyla :

- i. Nd iyonunun 1.06 μ m'deki ışıma şiddetinin zamana bağımlılığı sadece Nd iyonları uyarılarak ve sadece Cr iyonları uyarıldığında gözlenen Cr→Nd enerji transfer prosesi yoluyla olmak üzere iki farklı uyarma koşulu için ölçülmüştür.
- ii. Cr→Nd enerji transfer hızını ölçmek amacıyla Cr iyonunun 780 nm'de merkezlenmiş olan ışıma şiddetinin zamanla değişimi ölçülmüştür.

Bütün ölçümler 77K -300K sıcaklık aralığında yapılmış olup elde edilen sonuçlar Tablo.5.2. ve Şekil 5.12 - 5.14'te gösterilmiştir. Sadece Nd iyonları uyarıldığında ve

Cr iyonları uyarıldığında ölçülen lazer ışıma şiddeti zaman içinde exponensiyel olarak azalmakta olup her bir sıcaklıkta ölçülen Nd ışıma yaşam süreleri aynidir. Bu gözlem Nd iyonunda Cr iyonuna geri enerji transferi olmadığını göstermektedir.

Bu kristalde ölçüm yapılan herbir sıcaklıktaki Cr iyonunun 780 nm' de merkezlenmiş ışıma yaşam süresinin aynı kristal sadece Cr iyonu ile katkılандığı durumda ölçülen değerinden hem daha kısa hem de iki exponensiyel değişimin olduğu gözlenmiştir. Nd iyonunun varlığı Cr iyonun ışıma yaşam süresini etkilemiş olması Cr→Nd enerji transfer olayının gerçekleştiğinin kanıtıdır. İki farklı eksponensiyel değişim ise kristalde Cr ve Nd iyonları arasında iki farklı kuvvette etkileşme olduğunun işaretidir. Zayıf Cr-Nd etkileşmesine bağlı olarak ölçülen Cr^{3+} yaşam süresinin kristalin sıcaklığı ile değişimi Şekil.5.15'de gösterilmiştir. Transfer hızı verici olan Cr iyonun Nd iyonunun varlığında ve yokluğunda ölçülen yaşam süresine bağlı olarak belirlenebilir. Çünkü iki iyonla katkılanmış kristalde uyarılmış seviyede bulunan Cr iyon sayısının zaman içindeki doğal değişim prosesine Nd iyonuna aktarılan enerji nedeniyle yeni bir kanal açılmış bulunmaktadır. Bu da Cr iyonunun iki iyonla katkılı kristaldeki yaşam süresinin kısalması olarak gözlenmiştir. Bölüm 2 de (2.38) eşitliği ile genel olarak tanımlanan eşitliğine göre transfer hızı

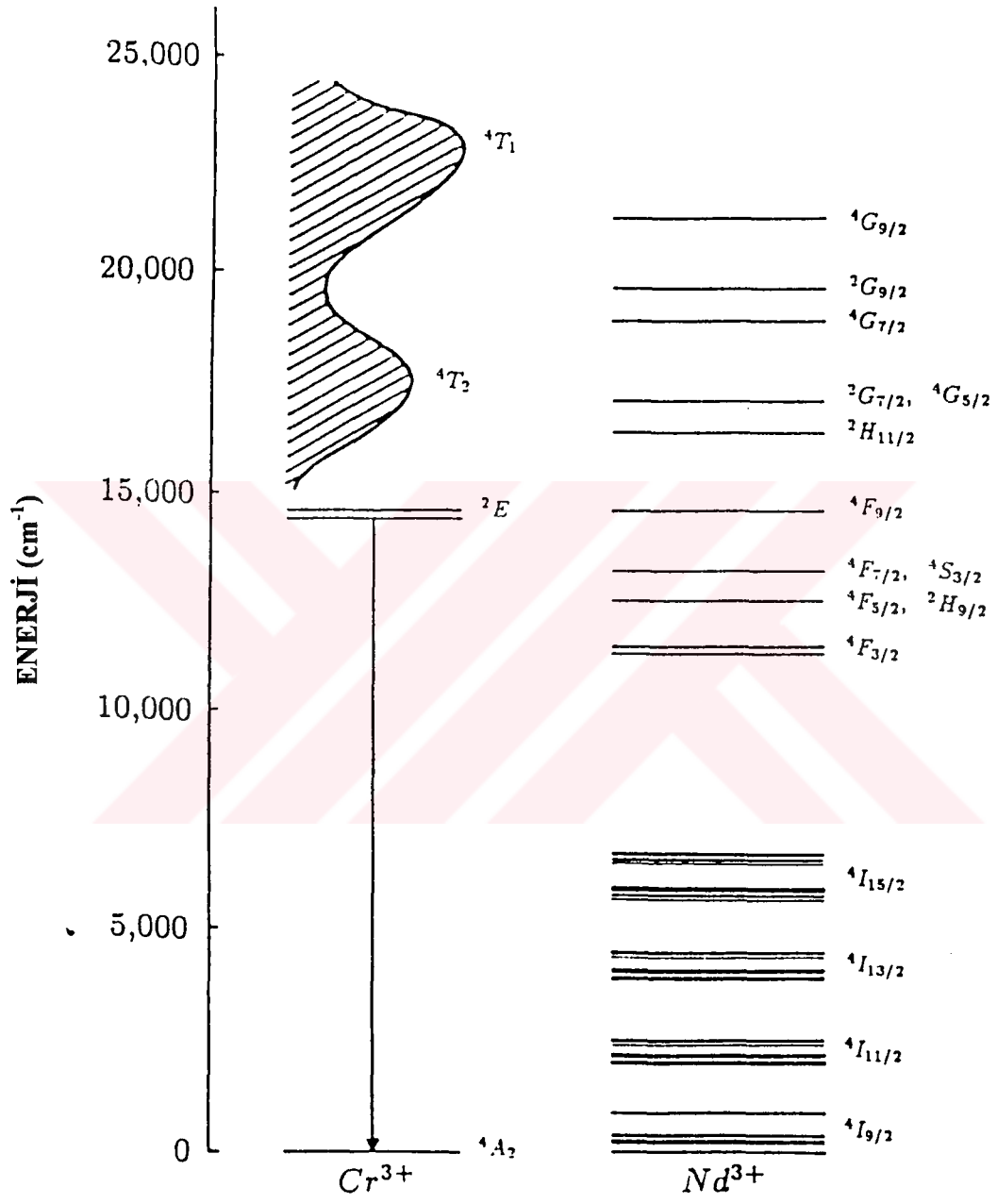
$$W_{TR} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0}$$

eşitliğinden hesaplanarak 77K -300K sıcaklık aralığında elde edilen değerler Tablo 5.3. ve Şekil 5.16.'da gösterilmiştir. Yukarıdaki eşitliğe göre Cr→Nd enerji transfer hızının sıcaklık ile azaldığı gözlenmiştir. Bu sonucu pratik olarak oda sıcaklığında çalışabilen bir katıhal lazeri için arzu edilmeyen bir durum olduğu söylenebilir. Literatürde aynı iyon çifti ile katkılanmış olan GSGG kristalinde transfer hızının sıcaklık ile arttığı belirtilmiştir [51]. GSGG kristali LLGG kristali gibi garnet yapıya sahip olmasına rağmen fonon kesim frekansı daha yüksektir. Bu da kristal sıcaklığı arttığında latis titreşimleri ile katkı iyonları arasındaki etkileşme sonucu kristal latisine verilerek kaybedilen enerji miktarını düşürmektedir. Sonuç olarak LLGG

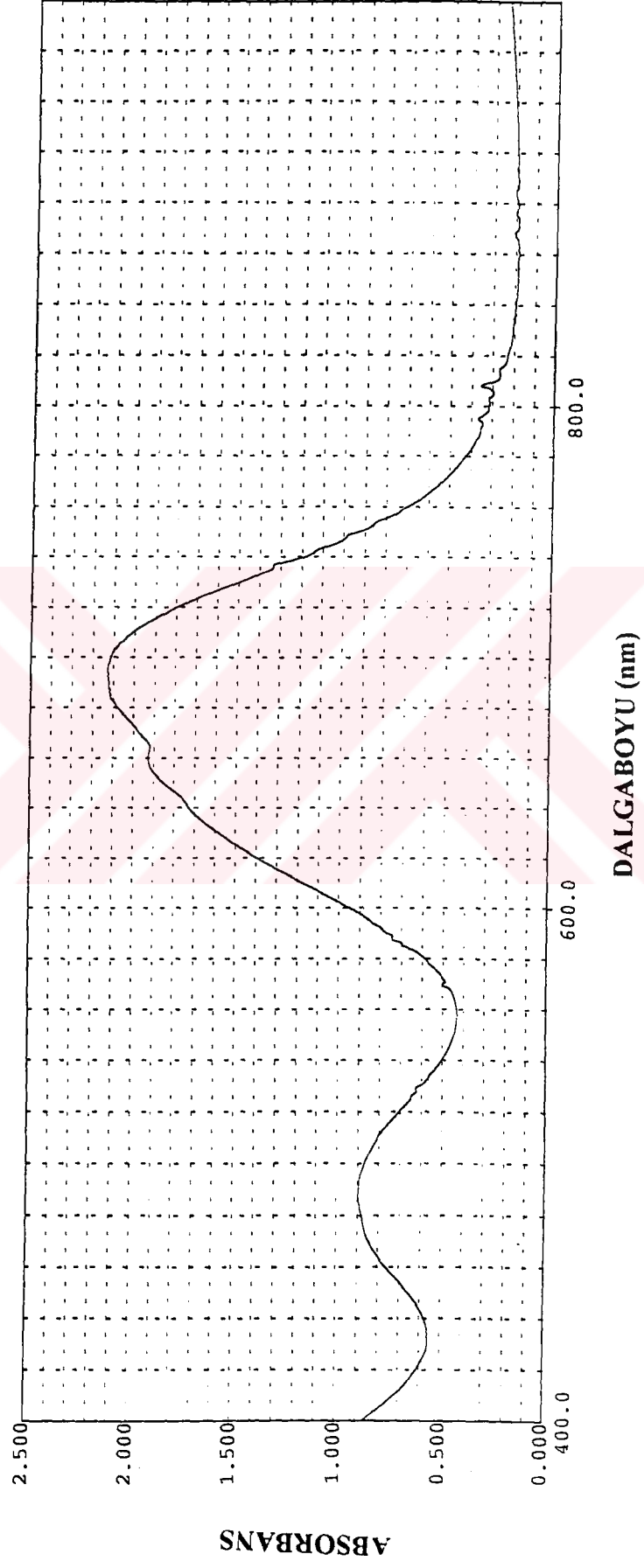
kristalinde $\text{Cr} \rightarrow \text{Nd}$ enerji transfer hızında latis titreşimleri söndürücü etki yapmaktadır.

Bu sonuçlardan aşağıdaki gözlemler yapılmıştır:

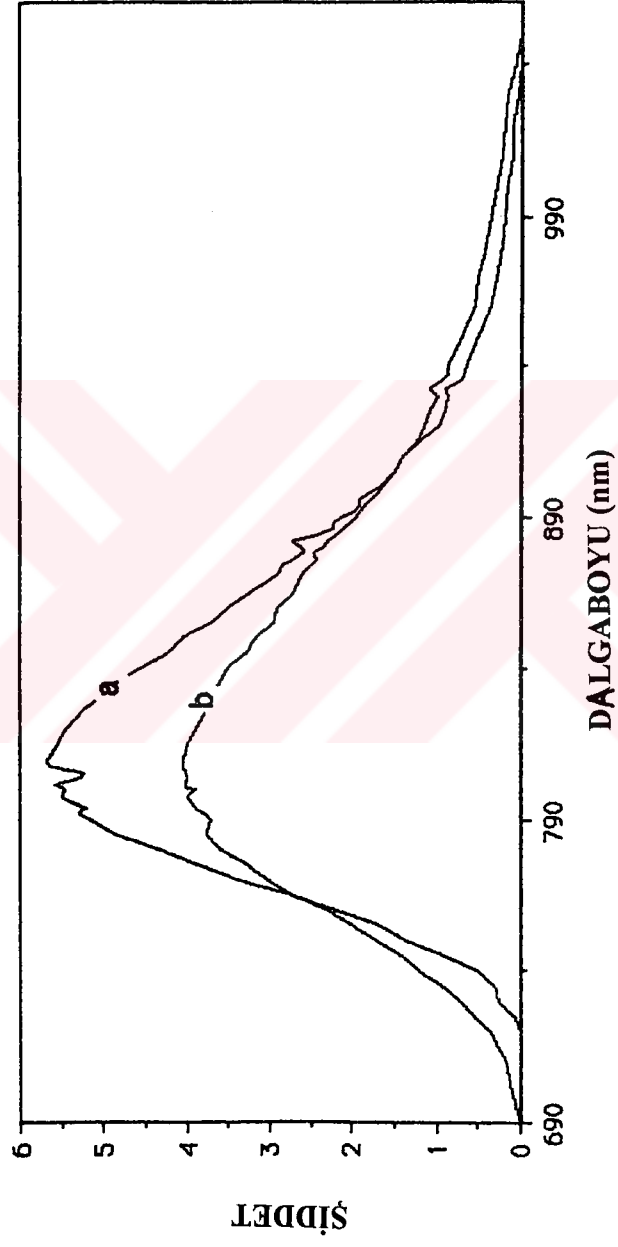
1. ${}^4\text{F}_{3/2} \text{Nd}^{3+}$ seviyesinin yaşam süresi $200\mu\text{s}$ 'dir ve bu değer LLGG kristalinde Nd^{3+} 'nın ışıma yaşam süresinde ölçülebilecek en düşük değeridir.
2. $\text{Cr} \rightarrow \text{Nd}$ enerji transferi iki farklı hızda oluşmaktadır. Bunun nedeni kuvvetli ve daha az kuvvetli etkileşen Cr-Nd çiftlerinin kristal içinde var olmasıdır.
3. Kuvvetli etkileşen Cr-Nd çiftleri arasında hızlı enerji transferi söz konusudur.
4. Aralarında daha zayıf etkileşme olan Cr-Nd çiftleri arasındaki enerji transferi bu etkileşmedeki Cr iyonun yaşam süresinde kuvvetli etkileşen çiftteki Cr iyonunun yaşam süresine nazaran daha az kısaltmaya neden olmaktadır.
5. Aralarında zayıf etkileşme olan Cr-Nd çiftinde Cr'dan Nd'ye oluşan transfer hızı oda sıcaklığında $0.015\mu\text{s}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.



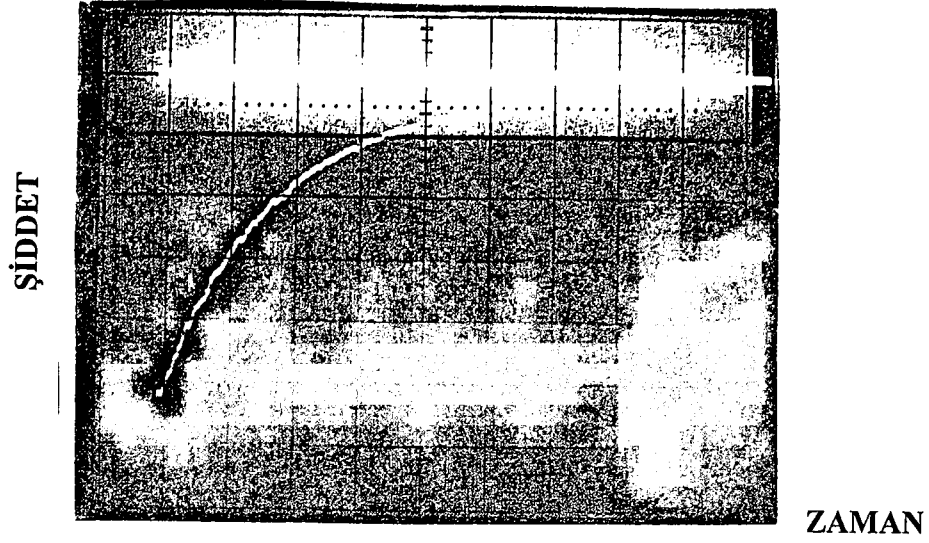
Şekil 5.1. Cr ve Nd iyonlarının enerji seviyeleri



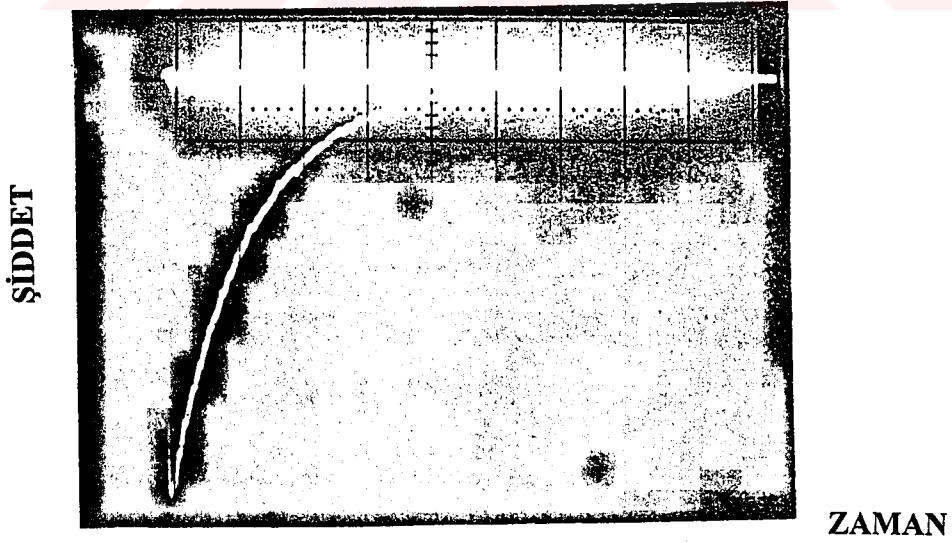
Şekil 5.2. LLGG:Cr³⁺ kristalinin optik bölgedeki soğurma spektrumu



Şekil 5.3. LLGG: Cr³⁺ kristalinin a) 77⁰K b) 300⁰K sıcaklığında ölçülen ışıma spektrumu



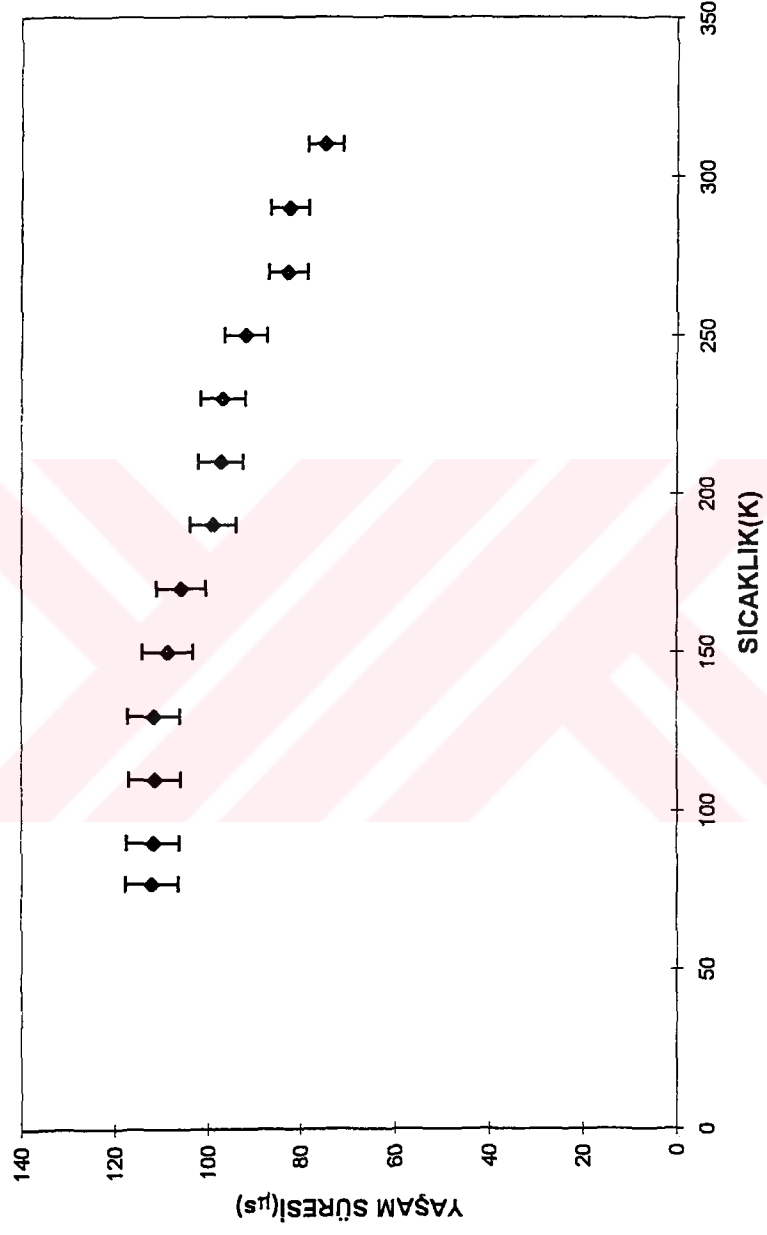
Şekil.5.4. LLGG:Cr³⁺ kristalinde Cr iyonunun 77 ⁰K sıcaklığında (50µs/cm zaman ölçekli olarak) ışıma şiddetinin zamana göre değişimi.



Şekil.5.5. LLGG:Cr³⁺ kristalinde Cr iyonunun 310 ⁰K sıcaklığında (50µs /cm zaman ölçekli olarak) ışıma şiddetinin zamana göre değişimi.

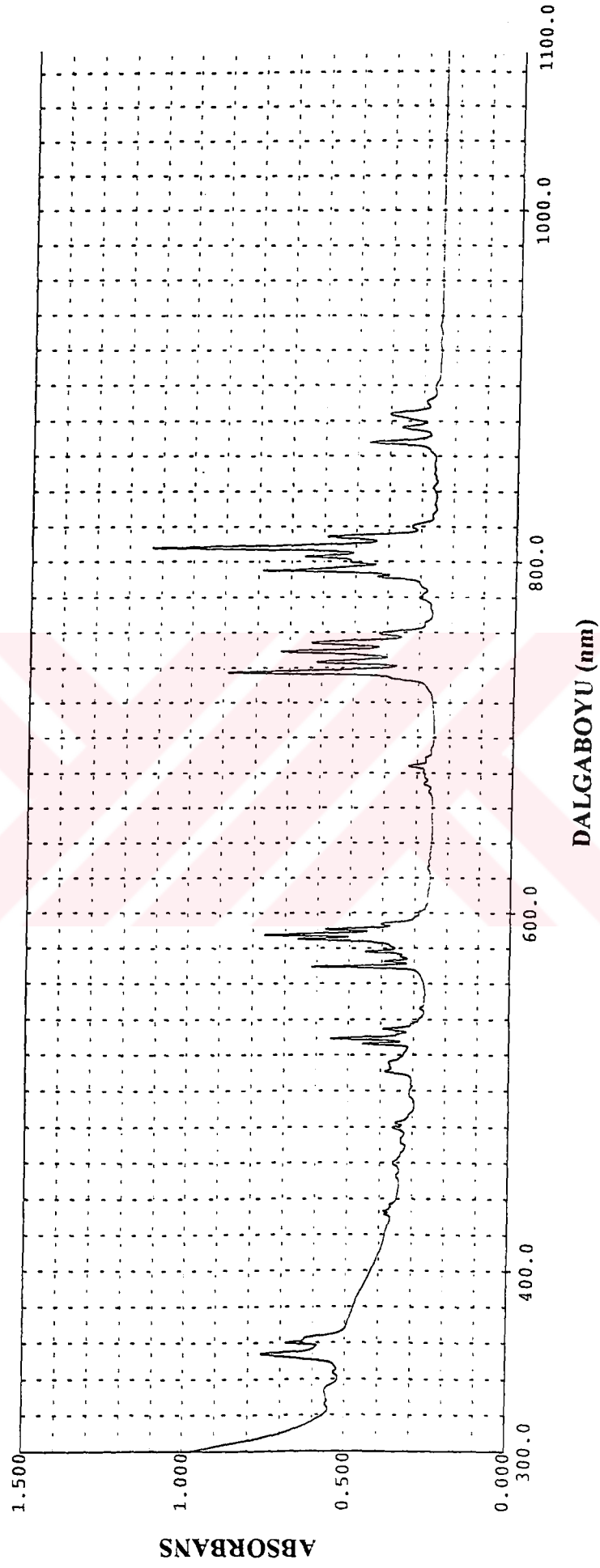
Tablo.5.1. LLGG:Cr³⁺ kristalinin 780 nm’de merkezlenen ışıma yaşam süresinin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (K)	Yaşam Süresi (μs)
77	112.2
90	111.78
110	111.5
130	111.6
150	108.86
170	105.8
190	99
210	97.4
230	96.9
250	92
270	82.7
290	82.3
310	74.9

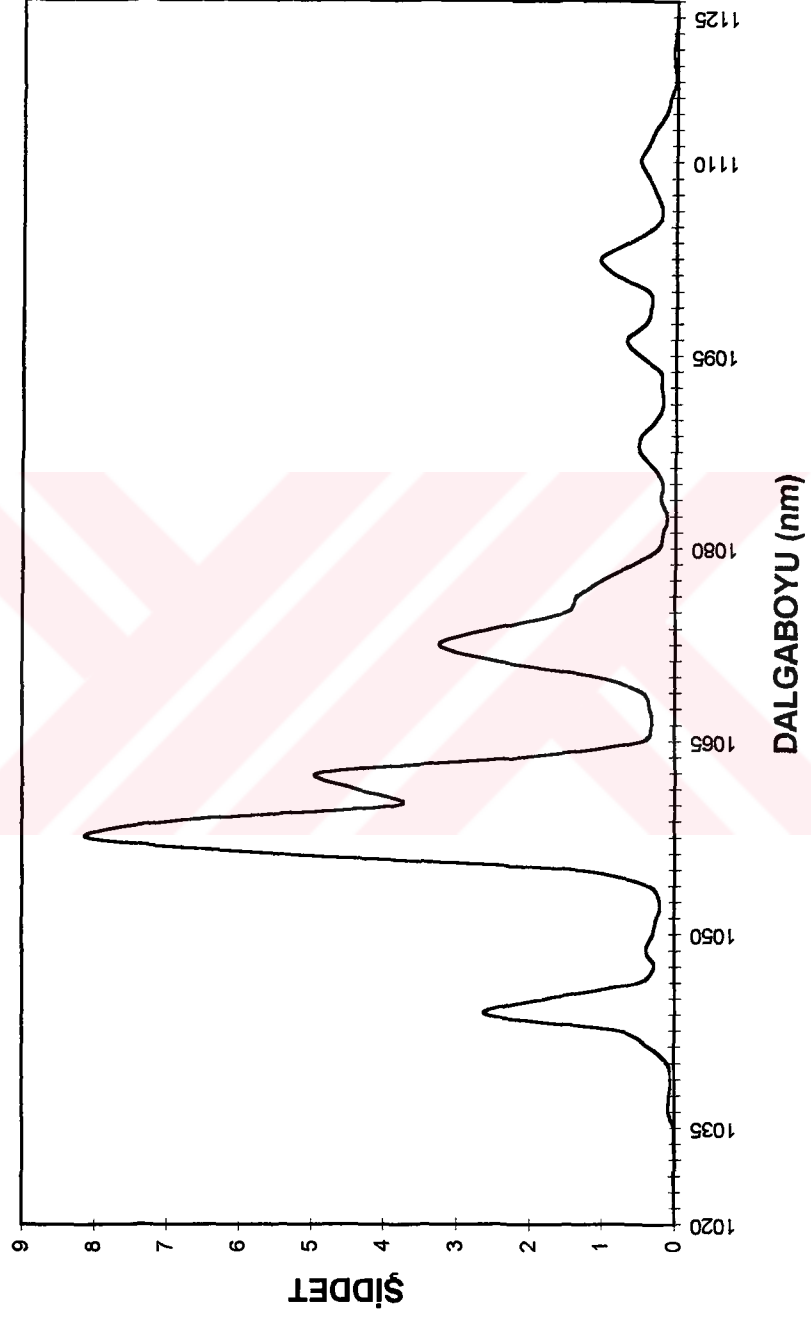


Şekil 5.6 LLGG: Cr^{3+} kristalinin 780nm’de merkezlenen ışıma yaşam süresinin sıcaklıkla değişimi.

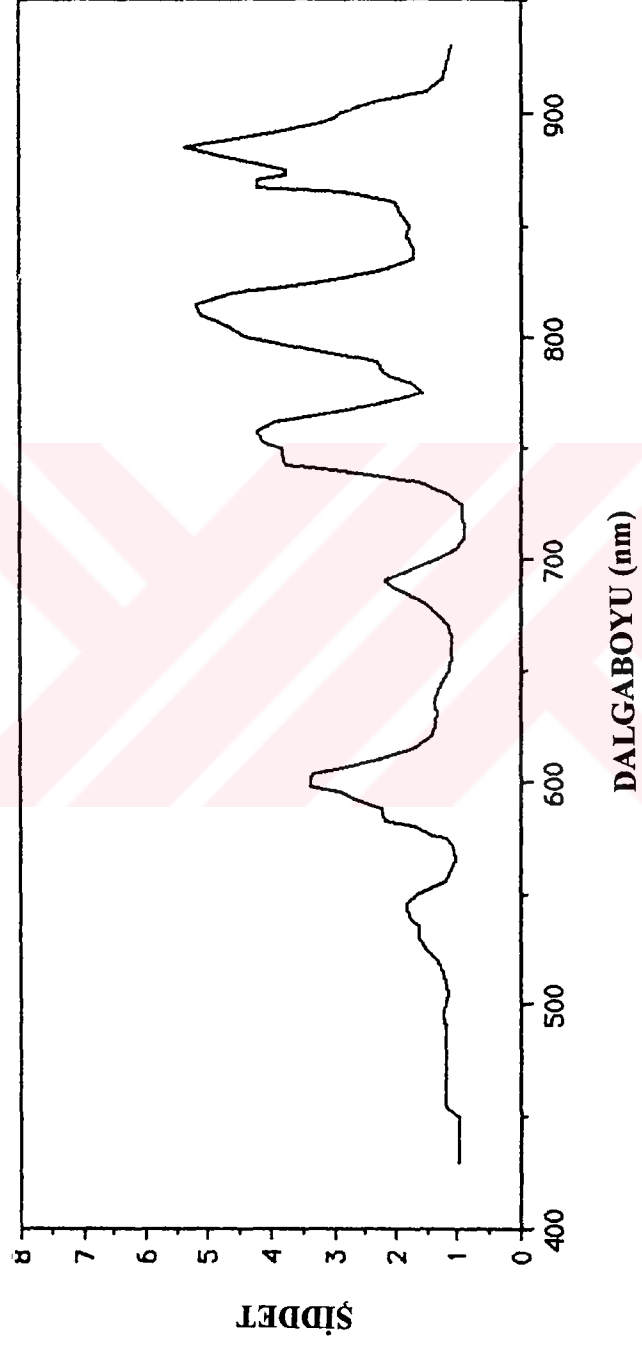
(Grafikteki hata $16\mu\text{s}/\text{cm}$ ’dir.)



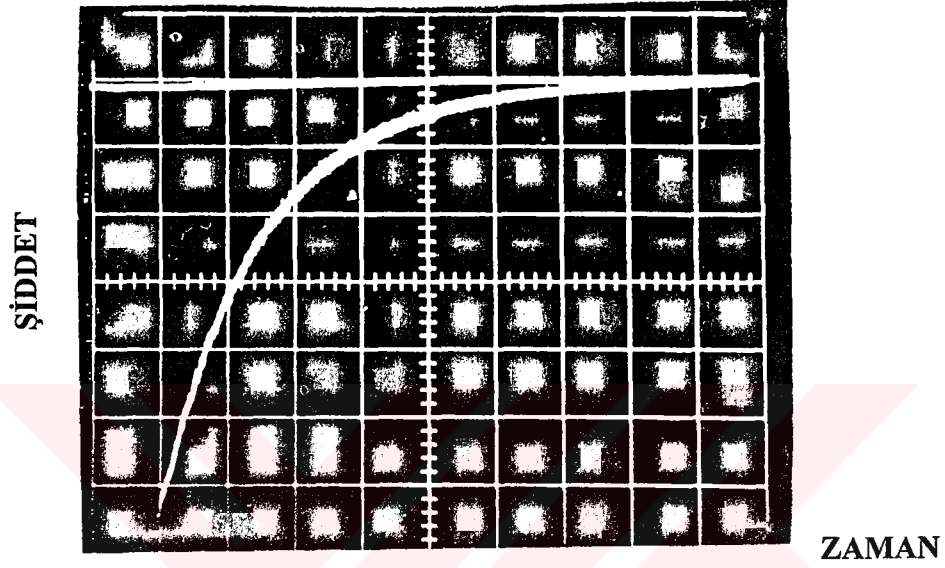
Şekil 5.7. LLGG:Nd³⁺ kristalinin optik bölgedeki soğurma spektrumu



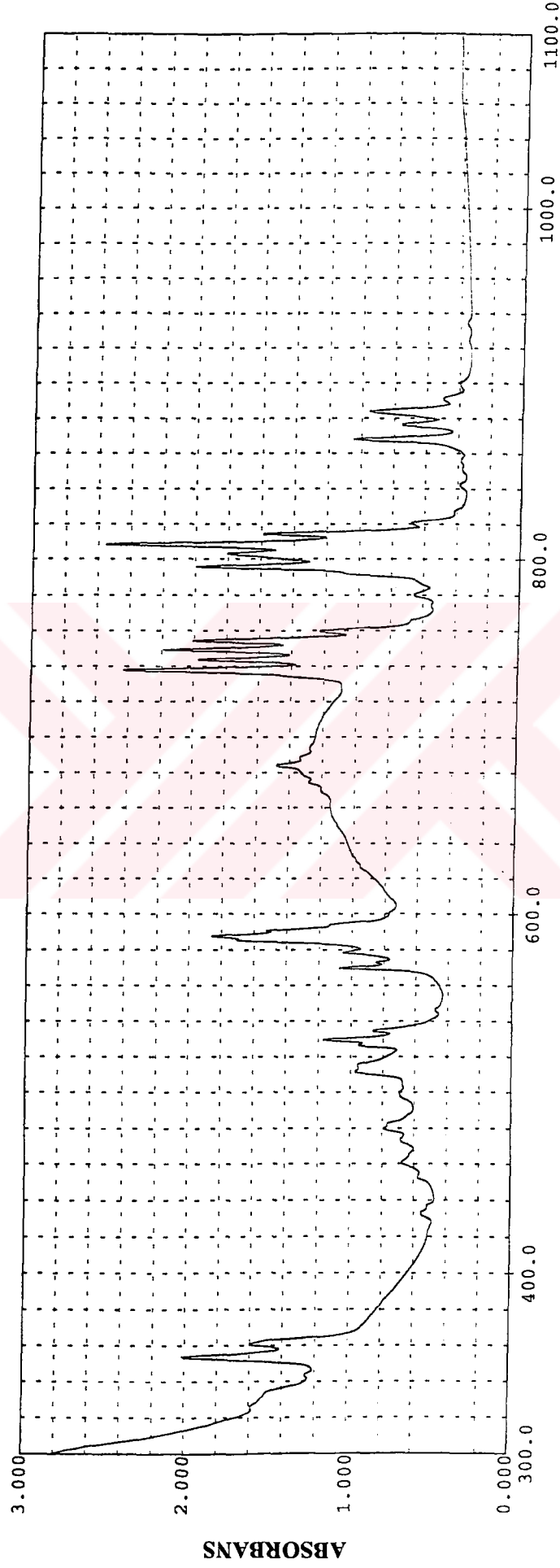
Şekil 5.8. LLGG:Nd³⁺ kristalinin 100⁰K sıcaklığında ölçülen ışıma spektrumu



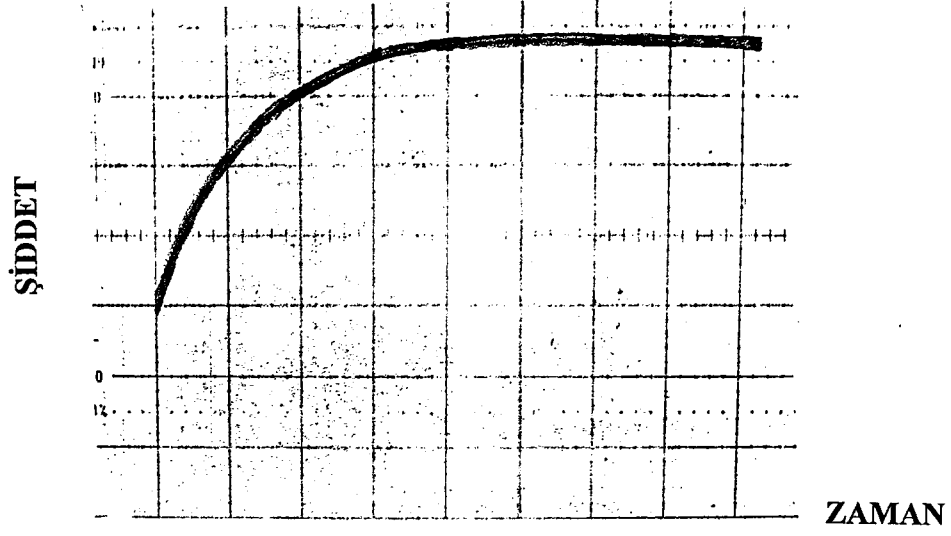
Şekil 5.9. LLGG: Nd³⁺ kristalinde 1.06µm’de merkezlenen ışımaya ait uyarma spektrumu



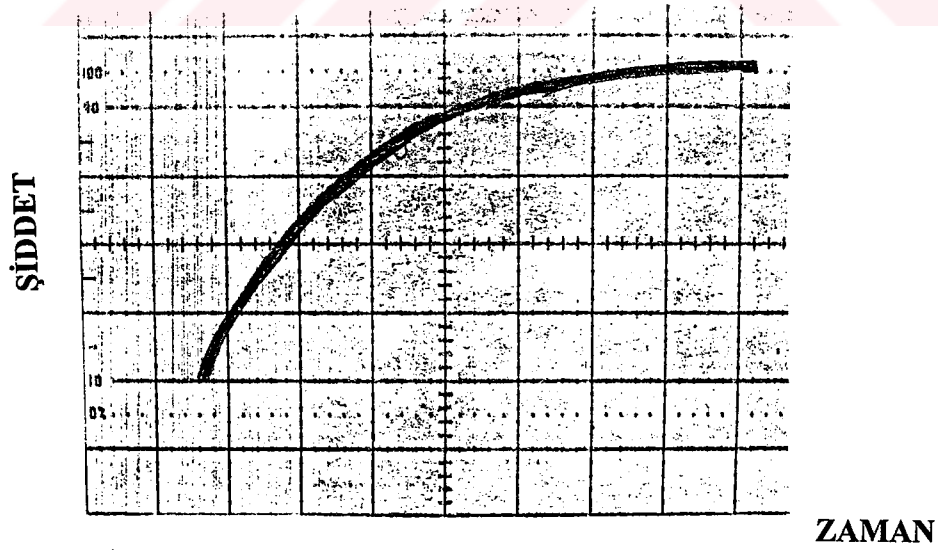
Şekil.5.10. LLGG:Nd³⁺ kristalinde Nd iyonunun 310 °K sıcaklığında (200µs/cm zaman ölçekli olarak) 1.06µm’de merkezlenen ışıma şiddetinin zamana göre değişimi



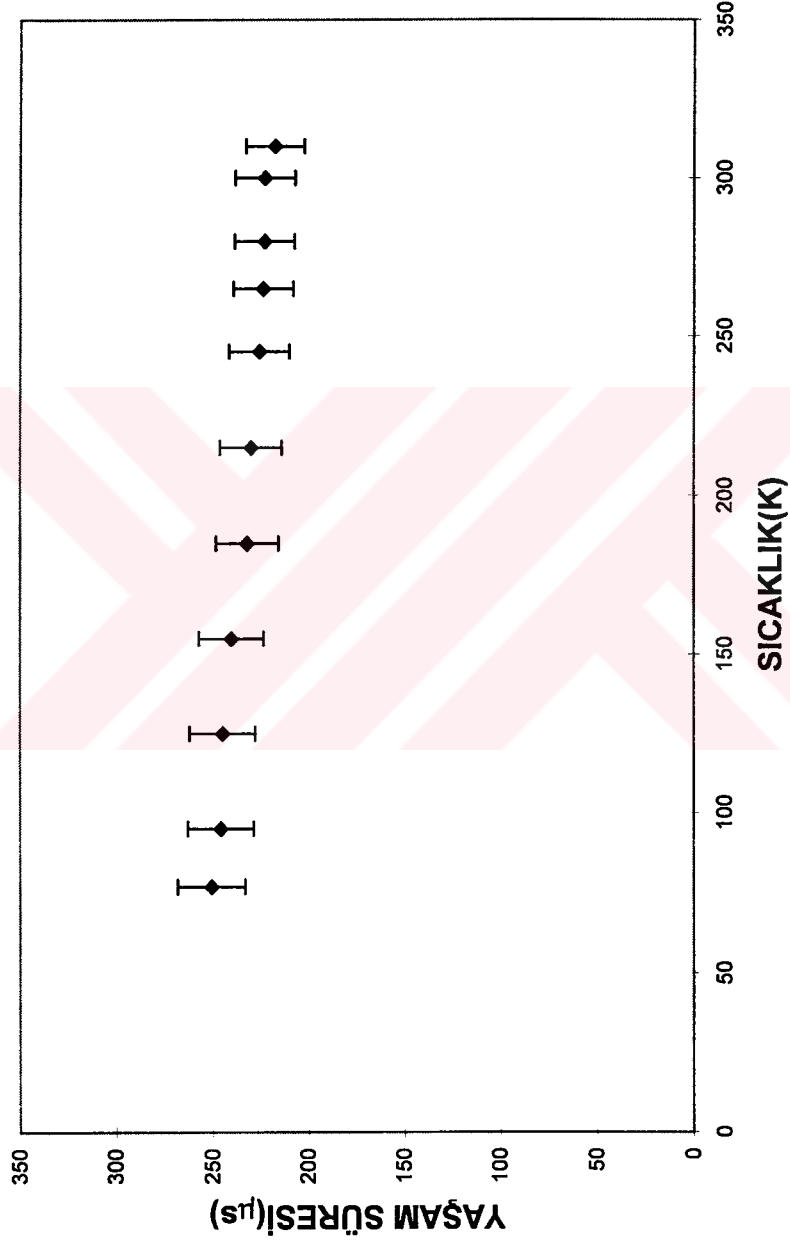
Şekil 5.11. LLGG:Cr³⁺:Nd³⁺ kristalinin optik bölgedeki soğurma spektrumu



Şekil.5.12. LLGG:Cr³⁺:Nd³⁺ kristalinde Nd iyonunun 77 °K sıcaklığında (200µs/cm zaman ölçekli olarak) 1.06µm’de merkezlenen ışıma şiddetinin zamana göre değişimi.

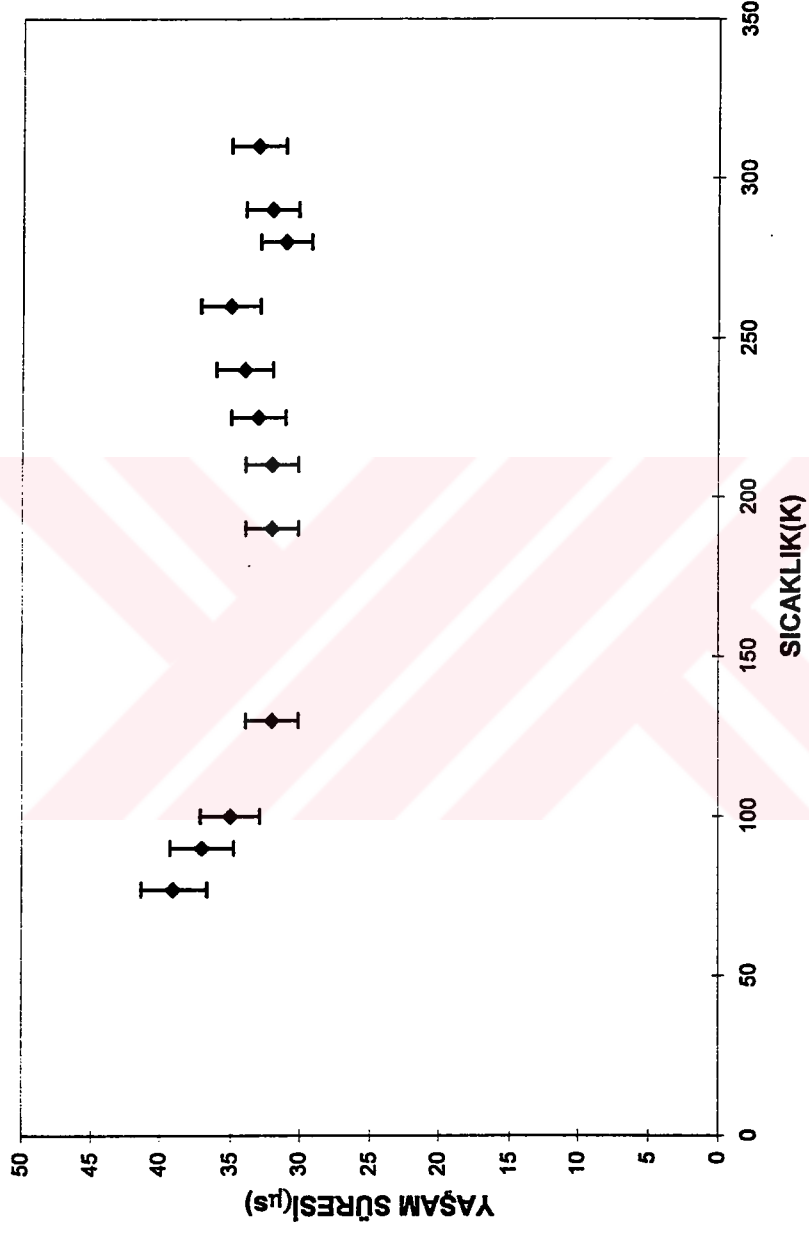


Şekil.5.13. LLGG:Cr³⁺:Nd³⁺ kristalinde Nd iyonunun 310K sıcaklığında (100µs/cm zaman ölçekli olarak) 1.06µm’de merkezlenen ışıma şiddetinin zamana göre değişimi.



Şekil 5.14 LLGG:Cr³⁺:Nd³⁺ kristalinde sadece Nd iyonları uyarıldığında elde edilen ışıma yaşam sürelerinin sıcaklığa göre değişimi

(Grafikteki hata 38μs/cm'dir.)



Şekil 5.15 LLGG:Cr³⁺:Nd³⁺ kristalinde ısıma yaşam süresinin kristal sıcaklığı ile değişmesi

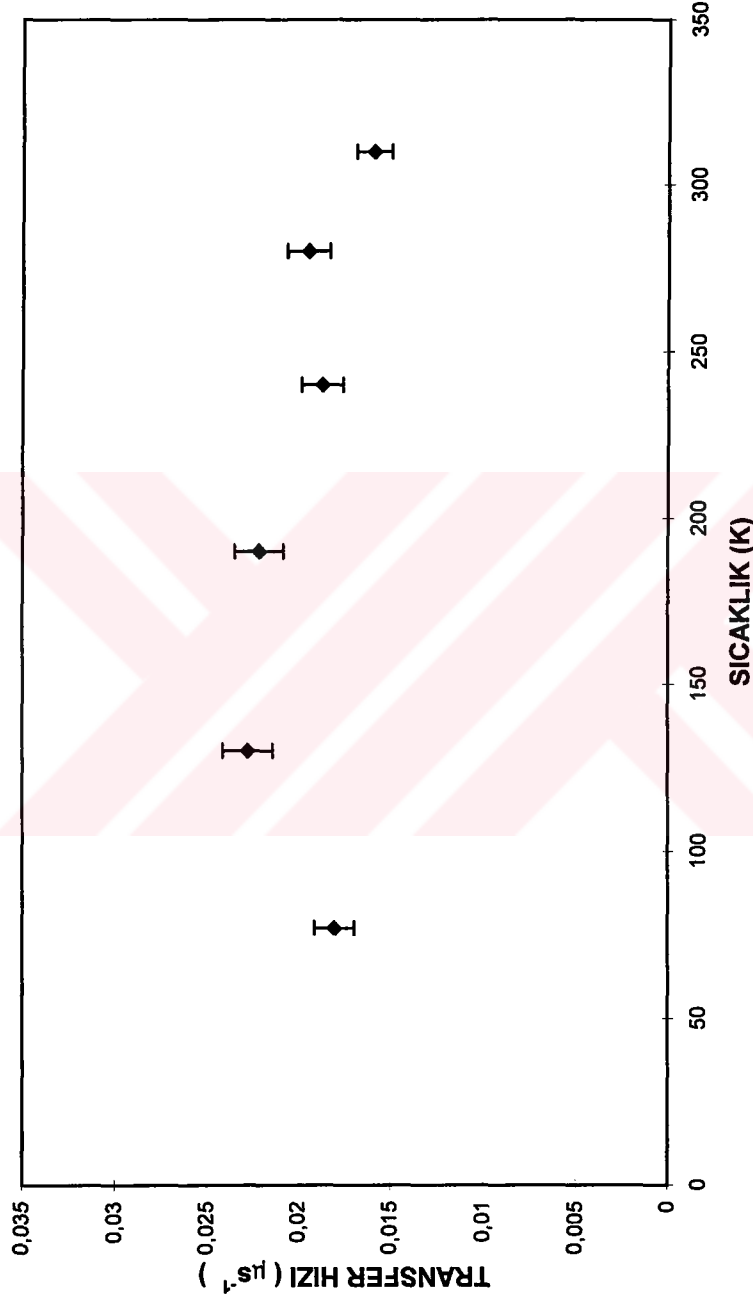
(Grafikteki hata 5.5μs/cm'dir.)

Tablo 5.2 LLGG:Cr³⁺:Nd³⁺ kristalinde sadece Nd iyonları uyarıldığında elde edilen ışıma yaşam sürelerinin sıcaklığa göre değişimi

Sıcaklık (K)	Yaşam Süresi (μs)
77	250.6
95	245.8
125	244.8
155	240.4
185	232
215	230.1
245	225.8
265	223.7
280	223
300	222.7
310	217.4

Tablo 5.3 LLGG:Cr³⁺:Nd³⁺ kristalinde Cr iyonundan Nd iyonuna transfer hızının zamanla değişimi

SICAKLIK (K)	Transfer Hızı(μs^{-1})
77	0,018
130	0,022
190	0,022
240	0,018
280	0,019
310	0,015



Şekil 5.16 LLGG:Cr³⁺:Nd³⁺ kristalinde Cr iyonundan Nd iyonuna transfer hızının zama değişimi
(Grafikteki hata 0.0041 $\mu\text{s}^{-1}/\text{cm}^{\circ}\text{dir.}$)

KAYNAKLAR

- 1) **KAMINSKII, A.** Laser crystals their physics and properties pp 1-55.
- 2) **AIZENBERG G.E., ROTMAN, S.R.** A Non-Radiative Energy Transfer Model for Cerium - Doped Yttrium Aluminum Garnet (Ce:YAG), *Physica Status Solidi (a)* 126, 273, pp.263-273, March (1991).
- 3) **BAI, X., ZENG, L.** Anisotropic broadening of the linewidth in the EPR spectra of Cr^{3+} ions in various doped yttrium aluminium garnet single crystals, *Physical Review B*, Volume 39, Number 1, pp.10-14, January (1989).
- 4) **HONG, P., ZHANG, X. X., STRUCK, C.W., DI BARTOLO, B.** Luminescence of Cr^{3+} and energy transfer between Cr^{3+} and Nd^{3+} ions in yttrium aluminium garnet, *Journal Of Applied Physics*, 78, (7), pp.4659-4667, October (1995).
- 5) **ROTMAN, S.R.** Energy Transfer in iron-doped yttrium aluminium garnet, *Physica Status Solidi (a)* 119, K87, pp.87-89, March (1990).
- 6) **LUPEI V., LUPEI, A., GEORGESCU, S., URSU, I.** Effects of nearest-neighbour pairs on the energy transfer in Nd:YAG, *Applied Physics Lett.*, 59 (8), pp.905-907, August (1991).
- 7) **CAIRD, J.A., SHINN, M.D., KIRCHOFF, T.A., SMITH, L.K., WILDER, R.E.**, Measurements of losses and lasing efficiency in GSGG:Cr,Nd and YAG:Nd laser rods, *Appl. Optics* 25, 4294 (1986).
- 8) **LUNDTH, H., WEIDNER, H.** A Comparison of The Cr^{3+} to Nd^{3+} Energy Transfer Efficiency in Cr:Nd:GGG and Cr:Nd:GSGG, North-Holland Physics Publishing, *Optics Communications*, Vol.75, No. 5,6, pp.430-434, October (1989).
- 9) **BRENIER, A., BOULON, G., PEDRINI, C., MADEJ, C.** Effects of $\text{Ca}^{2+}\text{Zr}^{4+}$ ion pairs on spectroscopic properties of Cr^{3+} doped $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ garnets, *Journal Of Applied Physics* 71 (12), June (1992)
- 10) **LUNDTH, H., WEIDNER, H.** Photoluminescence properties of Cr:Er:GGG, North-Holland Physics Publishing, *Optics Communications*, Volume 82, Number 5,6, pp.484-487, May (1991)

- 11) **ZHARIKOV, E. V., ILICHEV, N. N., LAPTEV, V. V., MALYNTIN, A. A., OSTROUMOV, V. G., PHASHININ, P. P., SHCHERBAKOV, I. A.** Sensitization of Neodymium Ion Luminescence By Chromium Ions In A $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ Crystal, Sov. J. Quantum Electron. 12, 228 (1982)
- 12) **PRUSS, D., HUBER, G., BEIMOWSKI, A., LAPTEV, V. V., SHCHERBAKOV, I. A., ZHARIKOV, Y. V.** Efficient Cr^{3+} Sensitized $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScGa}$ -Garnet Laser at 1.06 μm ., Appl. Phys. B 28, 355, (1982)
- 13) **KIM, K. H., VENABLE, D. D., BROWN, L. A.**, Thermal effects on cavity stability of chromium and neodymium doped gadolinium scandium gallium garnet laser under solar-simulator pumping, Journal Of Applied Physics 69 (5), pp. 2841-2848, March (1991)
- 14) **SUMIDA D. S., ROCKWELL, D.A., MANGIR, M.S.** Energy storage and heating measurements in Flashlamp-Pumped Cr:Nd:GSGG and Nd:YAG , IEEE. Journal Of Quantum Electronics, Volume 24, Number 6, pp.985- 994, June (1988)
- 15) **ALLIK, T.H., STEWART, S.A., SARDAR, D.K., QUARLES, G.J., POWELL, R.C.** Preparation, Structure and Spectroscopic Properties of $\text{Nd}^{3+}:\{\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\}_3[\text{Lu}_{1-y}\text{Ga}_y]_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ Crystals, Physical Review B, Volume 37, Number 16, pp.9129-9139, June (1988)
- 16) **PARISE, J. B., HARLOW, R.L., SHANNON, R. D., KWEI, G. H., ALLIK, T. H., ARMSTRONG, J. T.**, Crystal Structure and Electron Microprobe analyses of a lanthanum lutetium gallium garnet, Journal of Applied Physics 72 (6) (1992)
- 17) **LEWIS, W. B.**, Single crystal EPR Spectrum of Cr^{3+} in Lanthanum Lutetium Gallium Garnet, Applied Physics A 54, 31-34 (1992)
- 18) **MOULTON, P.F., MANNI, J.G., RINES, G.A.** Spectroscopic and laser characteristics of Er,Cr:YSGG , IEEE. Journal Of Quantum Electronics, Vol. 24, No. 6, pp.960-973, June (1988)
- 19) **NOGINOV, M.A., CAULFIELD, H.J., VENKATESWARLU, P., MAHDI, M.** Study of migration in Cr:Er:YSGG using an upconversion light induced grating Technique, , Optical Materials 5, pp.97-103, July (1996)
- 20) **SELTZER, M. D., GRUBER, J. B., HILLS, M. E., QUARLES, G. J., MORRISON, C. A.** Multistate optical spectra and energy levels of trivalent thulium ions in yttrium scandium gallium garnet, Journal Of Applied Physics 74 (4), pp.2821-2829, August (1993)
- 21) **MERKLE, L. D., SPAIN, I. L., POWELL, R. C.** Effects of pressure on the spectra and lifetimes of $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ and ruby, Journal Of Physics, C:Solid State Physics 14, pp.2027-2038, December (1980)

- 22) **INGUSCIO, M. WALLENSTEIN, R.** Solid State Lasers New Developments and Applications, pp1-55
- 23) **SMIRNOV, V.A., SHCHERBAKOV, I. A.,** IEEE J. Quantum Electron. 24, 949 (1988)
- 24) **SVELTO, O.,** Principles of Laser (Plenum, New York, 1976)
- 25) **GEUSIC, J. E., MARCOS, H.M., UITERT VAN L.G.,** Applied Physics Lett. 4, 182 (1964)
- 26) **PRUSS, D., HUBER, G., BEIMOVSKI, A., LAPTEV, V.V., SCHERBAKOV, I. A., ZHARIKOV Y. V.,** Efficient Cr^{3+} sensitized $\text{Nd}^{3+}:\text{GdScGa}$ -garnet laser at 1.06 μm , Applied Physics B 28, 355 (1982)
- 27) **ÖZEN, G. ARMAĞAN, G., BOUNCRISTIANI, A. M., DI BARTOLO, B.,** Bulletin of the American Physical Society Vol34, N.7(1989)
- 28) **ROTMAN, S.R., LURIA, D.E., YITZHAKI, N., EYAL, A.** Practical models for energy transfer between ions in solids, Optical Materials, 5, pp.1-33, January (1996)
- 29) **FÖRSTER, T. NATURFORSCH, Z.** Teil.4a (1949) 321
- 30) **FÖRSTER, T.** Ann. Physic 2 (1953)
- 31) **DEXTER, D. L.** Journal of Chem. Phys. 21 (1953) 836.
- 32) **INOKUTI, M., HIRAYAMA, F.** Journal of Chem. Phys. 43 (1965) 1978.
- 33) **KITTEL, C.** Introduction to Solid State (Wiley, New York, 1976) pp. 78-79.
- 34) **JOHNSON, L.F, NASSAU, K.** Infrared fluorescence and stimulated emission of Nd^{3+} in CaWO_4 Proc. IRE 49, 1704-1706 (1961)
- 35) **LUNDTH, H., WEIDNER, H., FUSSTETTER, H., HUBER, R., IFFLANDER,** High laser efficiency due to Cr^{3+} sensitization in Cr:Nd:GGG
- 36) **CARLO, G., FRANCK, Z.,** Z. Phys. 17 (1923) 202
- 37) **OSTROUMOV, V.G., PRIVIS, Yu S., SMIRNOV, V.A., SCHERBAKOV, I.A.** J. Opt. Soc. Am. B3 (1986) 8L.
- 38) **KRUPKE, W.F., SHINN, M.D., MARION, J.E., CAIRD, J.A., STOKOWSKI, S.E.** J. Opt. Soc. Am. B3 (1986) 101

- 39) **ZHARIKOV, E. V., ILICHEV, N. N., LAPTEV, V. V., MALYNTIN, A. A., OSTROUMOV, V. G., PHASHININ, P. P., PIMENOV, A.S., SMIRNOV, V.A., SHCHERBAKOV, I. A.** Sov. J. Quantum Electron. 14 (1984) 1056
- 40) **ZHARIKOV, E. V., LAPTEV, V. V., OSTROUMOV, V. G., SMIRNOV, V.A., SHCHERBAKOV, I. A.** Sov. J. Quantum Electron. 14 (1984) 1056
- 41) **ALLIK, T.H., KOKTA, M., GRASSA, M. J.** Solid State Chem. 8, 357 (1973).
- 42) **GELLER, S.** Crystal Chemistry Of Garnets 125 (1967).
- 43) **ALLIK, T.H., MENSER, G. Z.** Kristallogr. 63, 157 (1926).
- 44) **IMBUSCH, G.F.** "Electronic States Of Transition Metal Ions In Solids", In Spectroscopy Of Solid State Laser Type Materials, ed. B. Di Bartolo And G.Armağan, Plenum Press, New York, 1956
- 45) **DIEKE, G.H.** Spectra And Energy Levels Of Rare Earth Ions In Crystals, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- 46) **BIRKS, J.** Photophysics of aromatic molecules pp 297-359
- 47) **ROBBINS, D. J.,** J. Electrochem Soc. 126, 1550 (1979)
- 48) **ORBACH, R.,** Optical Properties of Ions in Crystals, H. W. Moos (Eds.) , Interscience, New York, (1967)
- 49) **HOLSTEIN, T., LYE, S.K., ORBACH, R.** In Laser Spectroscopy Of Solids, eds. W.M. Yen And P.M: Selzer, Springer-Verlag, Berlin, 1981, p.39
- 50) **XUESHENG, C.** Thermal Effects On Sharp Spectral Lines Of Nd Ions In Laser Crystals (1991).
- 51) **ARMAĞAN, G., DI BARTOLO, B.** Mechanism For Thermal Dependence Pf The Cr to Nd Energy Transfer. IEEE Journal of Quantum Electronics Vol.24 No:6 (1988)

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Eskişehir’de doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Gölcük’te tamamladı. 1990 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümünü kazandı. Bu bölümden 1994 yılında mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Yabancı Diller Yüksek Okulunda İngilizce hazırlık programına başladı ve 1995’te bu programı bitirdi, İ.T.Ü Fizik Mühendisliği Yüksek Lisans programına başladı. 1997 yılında Koç Üniversitesi’nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı, halen bu göreve devam etmektedir.



İNCELEME
KURULU
1997