

1 Allgemeine Eigenschaften der Fluoridgläser und Wellenleiterlaser

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Verlustmechanismen in Gläsern im Allgemeinen vorgestellt und die besonderen Eigenschaften von Fluoridglas im Vergleich mit anderen Gläsern erläutert, um dann auf das Funktionsprinzip von Lichtwellenleitern und Wellenleiterlasern einzugehen und abschließend das Energieniveausystem von Er:ZBLAN eingehend zu behandeln.

1.1 Fluoridgläser

Festkörper können in Metalle, Halbleiter und Isolatoren eingeteilt werden. Elektronisch besteht der Unterschied zwischen Metallen einerseits und Halbleitern und Isolatoren andererseits darin, dass Metalle keine nennenswerte Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband aufweisen. Somit besitzen Metalle eine hohe Dichte an freien Elektronen, welche in ein Kontinuum von Zuständen angeregt werden können und daher über einen großen Frequenzbereich mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung treten [6, Kap. 1]. Metalle sind daher nicht transparent. Im Gegensatz dazu besitzen Halbleiter und Isolatoren eine Bandlücke. Die Unterschiede zwischen Halbleitern und Isolatoren sind nicht scharf abgegrenzt, sondern durch die Größe der Bandlücke festgelegt. Die Anwesenheit einer Bandlücke erlaubt ihnen, in einem gewissen Frequenzbereich Licht zu transmittieren. Dieser Frequenzbereich ist bei hohen Frequenzen durch die Energie der Bandlücke und bei niedrigen Frequenzen durch Absorption der Strahlung durch Gitterschwingungen des Materials begrenzt. Fluoridgläser gehören zu den Isolatoren, da sie eine große Bandlücke besitzen. Ihre Transparenz endet erst im ultravioletten (UV) Spektralbereich. Fluoridgläser gelten allgemein als hochtransparent im sichtbaren und NIR-Bereich. Die hohe Transparenz entspricht geringen intrinsischen Verlusten, welche sich wie folgt zusammensetzen [Bendow in 7]:

Im ultravioletten (UV) Bereich des elektromagnetischen Spektrums dominiert die Absorption der Strahlung durch elektronische Übergänge. Die energiereichen Photonen regen gebundene Elektronen des Materials ab einer Wellenlänge λ_{Kante} an.

$$\lambda_{\text{Kante}} = h \cdot c / E_g \quad (1.1)$$

Dabei sind h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und E_g die Bandlücke. Dieser Übergang ist allerdings nicht scharf, sondern läuft exponentiell in Richtung längerer Wellenlängen aus. Dieser Ausläufer wird als Urbach-Kante [8] bezeichnet und resultiert aus der Anregung von Exzitonen kurz unterhalb des Leitungsbandes. Die Exzitonenniveaus sind durch die ungeordnete Glasstruktur und die damit verbundenen lokalen Felder verbreitert [9] und verbreitern somit die UV-Absorption. Die spektrale Dämpfung an der UV-Kante α kann folgendermaßen beschrieben werden.

$$\alpha \propto \exp(C_1/\lambda) \quad (1.2)$$

Dabei ist C_1 eine materialabhängige Konstante.

Im Sichtbaren wird die Transparenz fast ausschließlich durch Rayleigh-Streuung [10] begrenzt, da andere intrinsische Dämpfungsmechanismen in diesem Wellenlängenbereich nur eine untergeordnete Rolle spielen. Als Rayleigh-Streuung wird die Streuung von Strahlung an Teilchen bezeichnet, deren Durchmesser klein ist im Vergleich zur Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Diese „Teilchen“ können Orte mit geringfügig unterschiedlichem Brechungsindex sein, hervorgerufen durch Dichteschwankungen im Material. Bei der Rayleigh-Streuung findet keine Anregung statt, sondern es wird ausschließlich die Ausbreitungsrichtung der einfallenden Strahlung verändert. Der Wirkungsquerschnitt dieser Wechselwirkung hängt vom Material und von der kinetischen Energie des Lichtes und damit seiner Wellenlänge ab. Er wird mit größerer Wellenlänge kleiner und somit nehmen auch die Verluste durch Rayleigh-Streuung mit größerer Wellenlänge schnell ab

$$\alpha \propto \lambda^{-4}. \quad (1.3)$$

Betrachtet man nun die Transparenz bei noch größeren Wellenlängen, also im infraroten (IR) Bereich des elektromagnetischen Spektrums, gelangt man ans langwellige Ende des optischen Fensters. Hier findet Absorption durch molekulare Anregung von Schwingungszuständen (Phononen) des Materials statt. In Kristallen befindet sich diese Kante meistens beim ersten Oberton der Fundamentalschwingung. Im Gegensatz dazu findet man z. B. bei Chalcogenidgläsern und Fluoridgläsern einen exponentiellen Anstieg zwischen den Bereichen hoher Transparenz und IR-Absorption. Der Proportionalitätsfaktor C_2 setzt sich aus materialabhängigen Größen zusammen.

$$\alpha \propto \exp(-C_2/\lambda) \quad (1.4)$$

Hier findet Multiphononenabsorption statt, eine Wechselwirkung zwischen der NIR-Strahlung und einem stark angeregten Schwingungszustand, welcher in mehrere Phononen zerfällt.

In Bild 1.1 ist das optische Fenster schematisch dargestellt. Zu den intrinsischen Verlusten, welche die maximal mögliche Transparenz eines idealen Glases darstellen, addieren sich allerdings auch extrinsische Verluste [Mimura und Nakai in 7]. Diese werden durch Absorption an Fremdatomen und

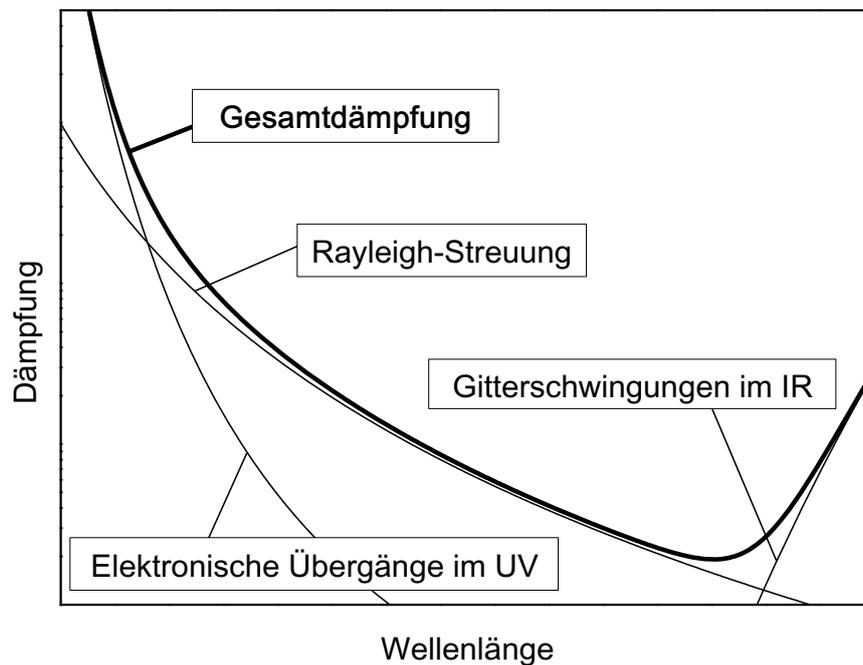


Bild 1.1: Schematische Darstellung eines optischen Fensters. Die intrinsische Transparenz wird bei kleinen Wellenlängen durch elektronische Übergänge und die Urbach-Kante und bei großen Wellenlängen durch Multiphononenabsorption begrenzt.

durch Streuung an Kristallen verursacht. Typische Verunreinigungen sind Übergangsmetallkationen (Fe, Cu, Co, Ni, etc.), Seltenerdmetallkationen (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, etc.), einige Anionen (Oxide, Hydroxide, etc.) sowie Partikel z. B. aus dem Schmelztiegelmaterial (Pt, C, etc.), welche beim Herstellungsprozess entstehen können. Diese extrinsischen Verluste lassen sich bei realen Gläsern nicht vollständig eliminieren und das theoretische Dämpfungsminimum von 0,01 – 0,001 dB/km [Mimura und Nakai in 7] bleibt praktisch unerreicht, stattdessen wurden bisher nur 0,7 dB/km bei 2,6 μm erzielt [11].

Nachdem auf die Verlustmechanismen in Gläsern eingegangen wurde, soll nun speziell das Fluoridglas ZBLAN betrachtet werden. Der Name ZBLAN ist ein Akronym für die beinhalteten Komponenten, welche in Tabelle 1.1 aufgelistet sind. Das Transmissionsfenster von ZBLAN beginnt im UV bei etwa 250 nm und endet im IR bei 7 μm (siehe Bild 1.2). Der exponentielle Ausläufer der Multiphononenabsorption ist im IR deutlich zu erkennen, während im UV einige extrinsische Absorptionsbanden auftauchen, die metallischen Verunreinigungen zuzuordnen sind und die Urbach-Kante überlagern. Im Vergleich zu Quarzglas, welches bereits ab 1 μm starke Absorptionsbanden aufweist, besitzt ZBLAN ein sehr großes optisches Fenster, das überdies bis ins IR reicht. Diese erweiterte IR-Transparenz wird durch die schwachen Bindungen der Glas-

	ZrF ₄	BaF ₂	LaF ₃	AlF ₃	NaF	InF ₃	PbF ₂	ErF ₃
ZBLAN	53	20	3,875	3	20	0,125	–	–
ZBLANP	53	20	3,875	3	17,5	0,125	2,5	–
Er:ZBLAN	53	20	0,875	3	20	0,125	–	3

Alle Werte in Mol-%

Tabelle 1.1: Zusammensetzung von Standard-ZBLAN-Gläsern.

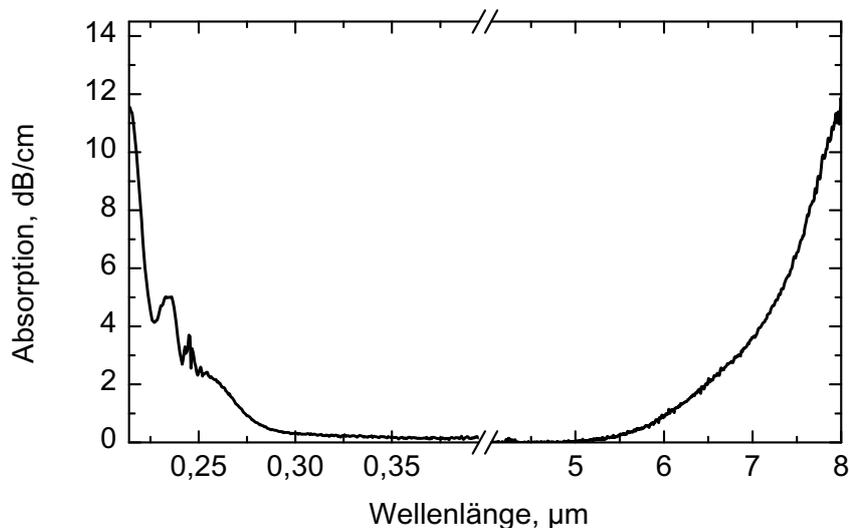


Bild 1.2: UV- und IR-Kante von ZBLAN-Glas.

matrix verursacht. Die Glasstruktur von ZBLAN wird durch ein dreidimensionales, ungeordnetes Netzwerk von überwiegend ZrF₇- und ZrF₈-Polyedern gebildet, welche über Ecken oder Kanten verbrückt sind. Dazwischen liegen zufällig verteilte Ba- und Na-Ionen, die ionisch an endständige F-Atome koordinieren und dadurch die Kristallbildung von ZrF₄ verhindern. ZrF₄ wird deshalb als Netzwerkbildner und BaF₂ und NaF werden als Netzwerkwandler bezeichnet. LaF₃ und AlF₃ vergrößern den Bereich der Glasbildung im Phasendiagramm und bewirken eine geringere kritische Abkühlgeschwindigkeit [12]. Auch InF₃ vermindert die Neigung zum Entglasen [13] und verhindert überdies die Reduktion von ZrF₄ zu ZrF₂ [Takahashi and Iwasaki in 7]. Im Mittel ergibt sich also im Gegensatz zum rein kovalent gebundenen Quarzglas, welches aus verbrückten SiO₄-Tetraedern besteht, ein gewisser ionischer Anteil in den Bindungen von ZBLAN-Glas, welcher zum einen für die IR-Transparenz verantwortlich ist, zum anderen aber auch Nachteile mit sich bringt.

Ein Nachteil ist die verminderte mechanische Stabilität von Fluoridgläsern, welche sich insbe-

Glasübergangstemperatur	256 °C	s. Abschnitt 4.1
Kristallisationstemperatur	356 °C	s. Abschnitt 4.1
Schmelztemperatur	450 °C	s. Abschnitt 4.1
Wärmeausdehnung	$20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	s. Abschnitt 4.1
Dichte	$4,33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
Kritische Abkühlgeschwindigkeit	$0,7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	[Sanghera <i>et al.</i> in 14]
Wärmeleitfähigkeit	$0,628 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	[Sanghera und Aggarwal in 14]
Brechungsindex (589 nm)	1,497	s. Abschnitt 4.2

Tabelle 1.2: Einige physikalische Daten von ZBLAN.

sondere bei der Herstellung und Verwendung von Fluoridglasfasern zeigt. Fluoridfasern gelten als vergleichsweise brüchig, was aber weniger an ihrer inhärenten Stabilität liegt als an Defekten auf der Faseroberfläche und der Grenzfläche zwischen Kern- und Mantelglas. Ein weiterer Nachteil ist die Wasserempfindlichkeit, die bei längerem Kontakt mit Feuchtigkeit bereits bei Raumtemperatur zur Bildung von Oxid- und Hydroxidverbindungen, Hydraten und Kristallen auf der Oberfläche führt. Die Kristalle stammen von gelösten Metallkationen aus der Glasmatrix [Simmons and Simmons in 7].

Ebenfalls mit den schwachen Bindungen in der Glasmatrix verknüpft sind die niedrigen Phasenumwandlungstemperaturen. Wird ZBLAN erwärmt, nimmt seine Viskosität ab und erreicht bereits bei 256 °C einen so niedrigen Wert, dass der Glasübergang einsetzt. Ab 356 °C beginnen sich Kristalle zu bilden, und ab 450 °C schmilzt der verbleibende Glasanteil. Auf die Phasenumwandlungen wird im Detail in Abschnitt 4.1 ab Seite 55 eingegangen. Einige physikalische Daten von ZBLAN sind in Tabelle 1.2 aufgelistet.

Eine weitere und hier besonders wichtige Eigenschaft von ZBLAN ist, dass es die großen Seltenerd-kationen als Netzwerkbildner in die Matrix einbaut [15, 16] und es daher sehr hoch dotiert werden kann. Es wurden bereits ZrF_4 -basierte Gläser mit bis zu 18 Mol-% Er untersucht [17–19], während in Quarzglas hohe Konzentrationen nicht ohne weiteres erreicht werden und es bei Dotierungen größer 0,1 Mol-% zum Konzentrationsquenching (siehe Abschnitt 1.3.3) kommt [20].

1.2 Wellenleiterlaser

Ein Laser braucht immer ein verstärkendes Lasermedium, eine Pumpquelle sowie eine Resonatoranordnung. Als Lasermedium wurde hier erbiumdotiertes ZBLAN (Er:ZBLAN, Zusammensetzung

in Tabelle 1.1) gewählt. Verwendet man Festkörper als Lasermedium, kann der Laser sehr kompakt gebaut werden. Verwendet man darüberhinaus Wellenleiter als Lasermedium, kann die Resonatoranordnung auch sehr robust konstruiert werden, da die Strahlung den Wellenleiter nur dort verlässt, wo sich die Spiegel befinden. Somit ist keine Fokussierung und keine weitere Justierung notwendig, nachdem die Komponenten erst einmal zusammengefügt wurden.

1.2.1 Wellenleiter

Die am einfachsten zu beschreibenden Lichtwellenleiter sind Fasern. Lichtleitende Glasfasern bestehen im einfachsten Fall aus Mantel- und Kernglas mit unterschiedlichen Brechungsindices. Licht, welches in die Faser eingekoppelt wurde, wird durch Totalreflexion an der Grenzfläche geführt und breitet sich so mit Lichtgeschwindigkeit entlang der Faser aus. Der minimale Winkel (senkrecht zur Grenzfläche), mit dem das Licht auf die Grenzfläche treffen muss, um noch reflektiert zu werden, ist der Grenzwinkel der Totalreflexion α_G .

$$\alpha_G = \arcsin(n_2/n_1) \quad (1.5)$$

Dabei bezeichnen n_1 und n_2 das optisch dünnere und dichtere Medium. Gleichung 1.5 ergibt sich aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz (Gleichung 1.6) mit $\alpha_1 = \alpha_G$ und $\alpha_2 = 90^\circ$, welches die Richtung eines an optisch unterschiedlich dichten Medien gebrochenen Lichtstrahls vorhersagt:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1.6)$$

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich auch, dass das Kernglas einer Faser einen höheren Brechungsindex als der Mantel aufweisen muss. Im Fall von ZBLAN wird dies durch eine Glaszusammensetzung mit z. B. 2,5 Mol-% PbF_2 gewährleistet (siehe Tabelle 1.1, ZBLANP), die einen geringfügig höheren Brechungsindex als ZBLAN besitzt. Der Winkel, mit dem Licht in die Faser eingekoppelt werden muss, um geführt zu werden, setzt sich aus den Grenzwinkeln der Totalreflexion zwischen Luft und Faser sowie zwischen Faserkern und Fasermantel zusammen und wird als Akzeptanzwinkel θ_A bezeichnet. θ_A hängt mit der numerischen Apertur NA wie folgt zusammen:

$$\text{NA} = \sin \theta_A = \sqrt{n_2^2 - n_1^2} \quad (1.7)$$

Ein großer Brechungsindexunterschied hat also den Vorteil, dass Licht selbst bei großen Einfallswinkeln leicht in die Faser eingekoppelt werden kann. Der große Nachteil dabei ist allerdings, dass das Licht am Faserausgang eine sehr große Divergenz zeigt und dadurch Leistung verloren gehen kann. Dieses einfache, strahlenoptische Modell reicht zunächst aus, um die Bedeutung von Brechungsindices und Akzeptanzwinkel zur Lichtführung im mehrmodigen Wellenleiter zu verstehen.