

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

**Studio e fabbricazione di un laser in fibra ottica operante nel
campo visibile basato su vetri fosfati**



**Politecnico
di Torino**

Relatori

Prof. Davide Luca Janner

Dott. Diego Pugliese

Candidato
Ettore Lupica

Marzo 2022

Indice

1. Introduzione	1
2. I vetri	5
2.1. La struttura dei vetri	5
2.2. Le proprietà termodinamiche dei vetri	8
2.2.1. Proprietà termiche dei vetri	10
2.3. Tipologie di vetri per applicazioni fotoniche	11
2.4. Vetri fosfati	15
2.5. Tecniche di caratterizzazione dei vetri	17
2.5.1. DTA	18
2.5.2. Dilatometria	19
2.5.3. Misura di densità	20
3. Le fibre ottiche	23
3.1. Riflessione totale interna	23
3.1.1. Indice di rifrazione	23
3.1.2. Riflessione e rifrazione	24
3.2. La fibra ottica	26
3.2.1. Tipologie di fibre ottiche	29
3.3. Attenuazione e dispersione	32
3.3.1. Attenuazione	32
3.3.2. Dispersione	34
3.4. Tecnologie produttive di fibre ottiche	38
3.4.1. Metodo del doppio crogiolo	39
3.4.2. Metodo di filatura della preforma	40
3.4.2.1. Ottenimento della preforma	40
3.4.2.2. Filatura della preforma	43
3.5. Caratterizzazioni utili allo sviluppo di una fibra ottica	45
3.5.1. Misura dell'indice di rifrazione	45
4. Laser in fibra ottica	47
4.1. Laser	47
4.1.1. Interazione radiazione materia	47
4.1.2. Tasso di emissione stimolata	49
4.2. Funzionamento di un laser	51

4.3. Condizioni per ottenere oscillazione laser	52
4.3.1. Coefficiente di <i>optical gain</i>	52
4.3.2. Modi in un oscillatore laser	54
4.3.3. Caratteristiche della luce laser	55
4.4. Laser a stato solido drogato con ioni di terre rare	56
4.4.1. Proprietà spettroscopiche delle terre rare	58
4.4.2. Transizioni nelle terre rare	61
4.4.2.1. Transizioni radiative	61
4.4.2.2. Transizioni non radiative	63
4.4.2.3. Allargamento degli spettri di emissione e assorbimento	65
4.4.3. Interazioni ione-ione	66
4.4.3.1. Trasferimento di energia in un sistema a due o più ioni	66
4.4.3.2. <i>Cross-relaxation</i>	67
4.4.3.3. <i>Cooperative up-conversion</i>	68
4.4.3.4. <i>Concentration quenching</i> e limite di solubilità	68
4.4.4. Caratteristiche spettroscopiche dei principali ioni di terre rare	69
4.4.4.1. Neodimio (Nd ³⁺)	70
4.4.4.2. Itterbio (Yb ³⁺)	73
4.4.4.3. Samario (Sm ³⁺)	74
4.4.4.4. Terbio (Tb ³⁺)	77
4.4.4.5. Disprosio (Dy ³⁺)	79
4.4.4.6. Osmio (Ho ³⁺)	80
4.4.4.7. Erblio (Er ³⁺)	81
4.4.4.8. Praseodimio (Pr ³⁺)	82
4.5. Cavità ottica	87
4.6. Tecniche di caratterizzazione ottica dei vetri attivi per lo sviluppo di laser in fibra	89
4.6.1. Spettroscopia UV-VIS-NIR	90
4.6.2. Spettroscopia di fluorescenza	92
4.6.3. Spettroscopia di emissione risolta nel tempo	94
5. Vetri attivi	97
5.1. Metodologia sperimentale	97
5.1.1. Produzione vetro attivo	97
5.1.2. Taglio e lucidatura campioni	100
5.1.3. Caratterizzazione vetro attivo: prove termomeccaniche	100

5.1.3.1.	Misura di densità	100
5.1.3.2.	Dilatometria	101
5.1.3.3.	DTA	101
5.1.4.	Caratterizzazione vetro attivo: misure ottiche	102
5.1.4.1.	Misura dell'indice di rifrazione	102
5.1.4.2.	Spettroscopia UV-VIS-NIR	102
5.1.4.3.	Spettroscopia di emissione	102
5.1.4.4.	Spettroscopia di emissione risolta nel tempo	104
5.2.	Risultati e discussione	105
5.2.1.	Produzione vetro attivo e lucidatura campioni	106
5.2.2.	Caratterizzazioni termomeccaniche	107
5.2.2.1.	Misura di densità	107
5.2.2.2.	Analisi dilatometrica	107
5.2.2.3.	DTA	109
5.2.3.	Caratterizzazioni ottiche	110
5.2.3.1.	Misura di indice di rifrazione	110
5.2.3.2.	Spettroscopia UV-VIS-NIR	113
5.2.3.3.	Spettroscopia di emissione	116
5.2.3.4.	Spettroscopia di emissione risolta nel tempo	120
6.	Conclusioni	125
	Bibliografia	129

1. Introduzione

Negli ultimi anni la comunità scientifica ha espresso un crescente interesse riguardo ai laser in fibra. Questi dispositivi sono stati inventati poco dopo la nascita del primo laser [1], ma importanti limiti tecnologici riguardo ai metodi produttivi e ai materiali utilizzati ne hanno limitato lo sviluppo. Questi dispositivi, che possono funzionare sia da laser sia da amplificatori ottici diretti, sono stati inizialmente sviluppati utilizzando vetri di silice drogati con diversi ioni di terre rare, quali erbio (Er^{3+}), itterbio (Yb^{3+}) e neodimio (Nd^{3+}) [2, 3, 4]. Il vetro è necessario per disperdere questi ioni, che possono essere eccitati con una sorgente luminosa e quindi emettere radiazione per fluorescenza. Nei primi anni '60 questi dispositivi sono stati sviluppati per ottenere laser compatti a stato solido. Infatti, combinando le caratteristiche di una guida d'onda con quelle di un laser è possibile ottenere dispositivi compatti in grado di sviluppare alte potenze. Inizialmente, questi laser a stato solido erano pompati nella regione del vicino infrarosso (NIR) ed emettevano radiazione infrarossa (IR). Grande attenzione è stata rivolta ai laser in fibra con emissione attorno a 1550 nm [5] per poter amplificare segnali ottici in maniera diretta nelle telecomunicazioni, a causa della presenza di un minimo di attenuazione del segnale a quella lunghezza d'onda nel vetro di silice. Negli anni 2000, però, la comunità scientifica ha prodotto laser in fibra con emissione anche nel visibile utilizzando diversi ioni di terre rare [4]. La necessità di sviluppare laser nel visibile è dovuta al fatto che un laser con emissione tra i 400 e i 700 nm può essere utilizzato per molteplici applicazioni quali marcatura laser, lavorazione dei materiali, microscopia e applicazioni biomediche [6].

Quando nei primi anni 2000 ci si è spostati verso il visibile e verso potenze maggiori, sono tuttavia insorte numerose problematiche. I vetri utilizzati per la produzione di fibre ottiche (vetri di silice) presentano una bassa solubilità agli ioni di terre rare, dunque, non essendo in grado di disperderli omogeneamente, oltre una certa concentrazione si ha *clustering* degli ioni e quindi le prestazioni del dispositivo in termini di emissione crollano perché gli ioni interagiscono tra di loro [7, 8]. L'utilizzo di altri sistemi vetrosi come i vetri calcogenuri, i telluriti e soprattutto i vetri fosfati ha permesso di migliorare le prestazioni dei dispositivi perché questi sistemi vetrosi hanno un'energia fononica più bassa e soprattutto possono ospitare elevate concentrazioni di ioni di terre rare, evitando l'insorgere di *clustering* [7, 9]. Per energia fononica si intende l'energia associata al fonone di frequenza massima in un dato solido. La frequenza massima si incontra per quei valori di lunghezza d'onda minori della taglia del parametro di cella di un reticolo cristallino. Una bassa energia fononica favorisce le transizioni radiative. Per ottenere emissione nel visibile si possono utilizzare una sorgente di pompa che emetta nel blu oppure tecniche di *frequency upconversion*. Prima dello sviluppo del laser a diodo

in nitruro di gallio (GaN), un dispositivo di basso costo in grado di emettere alle frequenze del blu, la soluzione per ottenere emissione nel visibile era quella di utilizzare tecniche di *frequency upconversion*, anche se recentemente sono stati sviluppati laser a diodo con emissione a 577 nm [10]. Sistemi che si basano su tecnologie di *frequency upconversion* richiedono un perfetto allineamento tra le diverse componenti e sono ingombranti e costosi. In più sono altamente inefficienti dal punto di vista energetico. Per questo motivo, l'avvento dei laser a diodo GaN ha riaperto l'interesse della comunità scientifica nei confronti dei laser in fibra con emissione nel visibile. L'invenzione del laser a diodo GaN è stato un evento talmente importante che il Nobel per la fisica e chimica nel 2014 è stato attribuito all'“invenzione di un diodo efficiente con emissione nel blu” [4].

L'invenzione di laser a basso costo con emissione nel blu ha reso possibile realizzare la pompa ottica diretta con conseguente emissione nel visibile. Le frequenze più “importanti” del visibile per le applicazioni biomediche sono quelle del giallo/arancione. Infatti, queste lunghezze d'onda (565– 590 nm per il giallo e 590 - 625 nm per l'arancione) sono ben assorbite dai tessuti biologici; in particolare, l'emoglobina presente nel sangue (e quindi nei tessuti) è una dei principali responsabili per l'assorbimento [1]. Un laser a stato solido con emissione nel giallo potrebbe quindi essere utilizzato per curare difetti nel tessuto epiteliale o per svolgere interventi oftalmici o odontoiatrici su tessuti molli [1]. Esiste una forte attenzione da parte della comunità medico-scientifica verso i laser con emissione nel giallo. Tra tutte le terre rare studiate per sviluppare laser in fibra, il praseodimio (Pr^{3+}) è molto interessante perché presenta diverse emissioni nello spettro visibile (a 520, 550, 605, 640 e 720 nm), e mostra linee di assorbimento marcate per le lunghezze d'onda del blu [4, 11].

Considerata la necessità di sviluppare un dispositivo laser compatto e potente con emissione nel giallo/arancione per applicazioni biomediche, per questo progetto di ricerca il nostro gruppo di ricerca ha pensato di produrre un vetro fosfato drogato con ioni di Pr^{3+} che nel futuro potrebbe potenzialmente essere utilizzato come nucleo di un laser in fibra ottica ad emissione a circa 600 nm.

Il presente lavoro di tesi si articolerà come riportato qui di seguito: inizialmente verranno discussi i vetri utilizzati come materiali ospitanti gli ioni di terre rare, poi verranno trattate le fibre ottiche e le loro proprietà e a seguire i dispositivi *laser* ed il loro meccanismo di funzionamento. Saranno introdotte le terre rare e le loro proprietà spettroscopiche, e successivamente sarà discussa l'attività sperimentale condotta in laboratorio. Come prima cosa si svilupperà un vetro fosfato di adeguata composizione in grado di ospitare ioni di Pr^{3+} , cioè un vetro attivo. Si valuteranno diverse concentrazioni di ioni di Pr^{3+} in modo da capire quale sia la migliore per le *performances* del dispositivo. Il vetro attivo sarà caratterizzato termo-meccanicamente ed otticamente. Infine, verranno tratte le principali conclusioni dello studio. Durante la trattazione saranno anche discusse le principali

1 – Introduzione

tecniche di caratterizzazione, ottiche, spettroscopiche e termomeccaniche, utilizzate nel corso di questo lavoro di tesi magistrale.

2. I vetri

Il vetro è un materiale utilizzato sin dall'antichità a causa delle sue peculiari caratteristiche fisiche e funzionali: attualmente se ne fa ampio uso in svariati campi quali l'edilizia, il packaging e le telecomunicazioni. I vetri sono molto utilizzati perché presentano una struttura omogenea, sono facilmente processabili (anche sotto forma di fibre) e la loro composizione può essere agevolmente modificata a seconda della necessità e delle richieste funzionali. Questo capitolo affronterà in una prima parte la struttura dei vetri, così come le principali caratteristiche termodinamiche che li caratterizzano. Successivamente l'attenzione sarà rivolta ai vetri fosfati e alle loro caratteristiche, ossia i vetri con cui si intende realizzare nucleo e mantello (*cladding*) del laser in fibra ottica oggetto del presente studio.

2.1. La struttura dei vetri

Un vetro è un materiale che allo stato solido non presenta l'ordine a lungo raggio tipico dei materiali cristallini. I vetri sono infatti materiali *amorfi*. Sono caratterizzati dalla presenza di un network di atomi che manca di periodicità a lungo raggio. Se si effettuasse un'analisi di diffrazione dei raggi X (XRD) su un vetro, non si otterrebbero i picchi caratteristici dei materiali cristallini bensì uno spettro largo e non risolto. Quando un materiale si trova allo stato liquido, se si sopprime la riorganizzazione degli atomi in un reticolo con un rapido raffreddamento, è possibile ottenere un vetro [12]. In linea teorica è possibile ottenere un vetro *congelando* gli atomi di un liquido qualsiasi, impedendone la cristallizzazione. In pratica, questo è fattibile solo se la tendenza del liquido a cristallizzare è molto bassa. I liquidi molto viscosi sono più facilmente vetrificabili perché l'energia richiesta per la cristallizzazione è maggiore: le unità strutturali hanno maggior difficoltà a riorganizzarsi. Va sottolineato come le strutture amorfe non siano stabili termodinamicamente: in caso di condizioni termodinamiche favorevoli, un vetro può cristallizzare [13].

Dunque, molti materiali, se viene impedita loro la cristallizzazione, sono in grado di vetrificare: ceramici, metalli, polimeri e composti organici (come il glucosio) possono tutti formare materiali amorfi. Tra i ceramici più noti si trovano vetri a base di ossidi (di cui fanno parte i *vetri tradizionali*), calcogenuri e fluoruri [14].

In **Figura 1** è riportata la struttura cristallina e amorfa che può essere formata dalla silice SiO_2 .

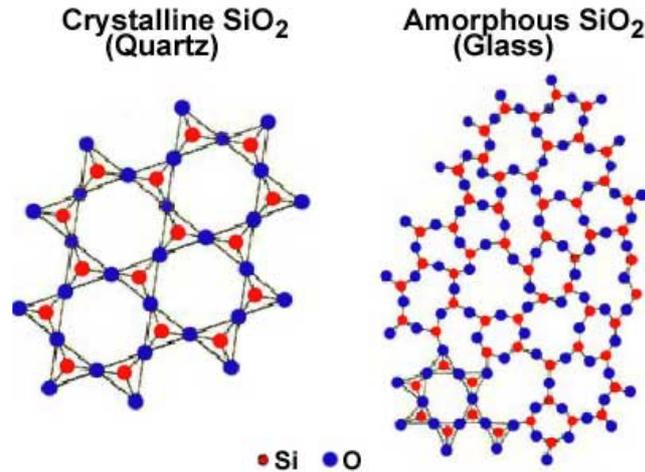


Figura 1 - Struttura cristallina (sinistra) e amorfa (destra) della silice [15].

Per ottenere la struttura amorfa come quella riportata a destra in **Figura 1**, sono quindi necessarie due condizioni:

- 1) La velocità di raffreddamento dallo stato liquido deve essere sufficientemente elevata
- 2) La viscosità del liquido vicino al punto di fusione deve essere sufficientemente elevata

A titolo di esempio, la viscosità della silice a 1720 °C è di 10⁶ Pa·s, mentre quella dell'acqua a 20 °C è di 10⁻³ Pa·s [8]. La silice è facilmente vetrificabile, l'acqua no.

Un vetro è quindi un solido caratterizzato dalla presenza di un network amorfo. Per formare la struttura di un vetro, sono necessarie tre tipi di unità [12]:

- formatori del reticolo vetroso;
- modificatori del reticolo vetroso;
- intermedi.

I formatori sono i composti in grado di formare il reticolo amorfo; nel caso dei vetri a base di ossidi, alcuni esempi di formatori di reticolo sono la silice (SiO₂), la germania (GeO₂), l'ossido di boro (B₂O₃), l'ossido di fosforo (P₂O₅) e l'ossido di tellurio (TeO₂). Questi ossidi sono in grado di formare un network di legami covalenti in cui le singole strutture sono legate da atomi di ossigeno pontanti. I modificatori di reticolo invece “rompono” i legami covalenti tra le unità strutturali nel reticolo amorfo. Sono utilizzati per modificare le proprietà fisiche del vetro. Esempi di modificatori di reticolo sono dati dagli ossidi dei metalli alcalini (Na₂O, Li₂O e K₂O) e alcalino-terrosi (CaO, MgO, ZnO e BaO). I modificatori di reticolo, quando presenti nella struttura amorfa, vanno a rompere i legami che l'ossigeno forma tra i tetraedri. Così, gli ossigeni non legano più due unità strutturali, ma solo una. Si

formano quindi ossigeni detti non pontanti. Gli ioni derivanti dagli ossidi dei metalli alcalini possono facilmente diffondere nel network e sono debolmente legati ad esso. L'incorporazione dei modificatori di reticolo ha l'obiettivo di abbassare le temperature di fusione e di processo nel vetro. Più tetraedri connessi tramite gli O^{2-} formano il reticolo tridimensionale amorfo. Gli angoli di legame tra tetraedri hanno un alto grado di libertà il che, insieme all'ingombro sterico della struttura di SiO_4 , rende la vetrificazione possibile. Quando però si aggiunge un modificatore di reticolo, come Na_2O , i legami Si-O-Si tra i tetraedri di silice si rompono perché avviene la reazione (eq. 1):



Si forma così una coppia di ossigeni non pontanti. In **Figura 2** si illustra l'effetto dell'aggiunta di Na_2O ad un network amorfo di silice.

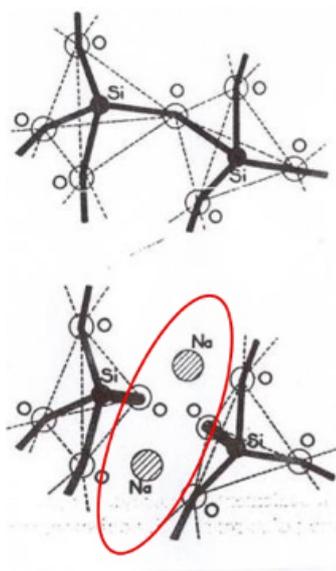


Figura 2 - Rottura di un ponte ossigeno dovuto alla presenza dell'ossido modificatore Na_2O [8].

Infine, ci sono anche gli intermedi. Questi sono quegli ossidi in grado di formare un network amorfo oppure no, a seconda della composizione del vetro. Per esempio, l'allumina (Al_2O_3), da sola non è in grado di formare un reticolo amorfo, ma se è miscelata con SiO_2 può prendere parte al reticolo amorfo. Altri esempi di ossidi intermedi sono la titania (TiO_2) e la zirconia (ZrO_2).

Il vetro può quindi essere prodotto con molte composizioni diverse, a patto che ci sia abbastanza formatore di reticolo nella composizione. Questo permette di avere libertà non solo nella scelta della composizione chimica, ma anche nelle possibili caratteristiche chimico-fisiche del materiale. Inoltre, la flessibilità della composizione chimica fa sì che il drogaggio con ioni attivi sia semplice da realizzare.

I vetri sono quindi *network* amorfi, il che comporta due conseguenze importanti quando si parla di laser in fibra [16]: l'assenza di bordi di grano e l'effetto della struttura irregolare sugli spettri di assorbimento ed emissione degli ioni attivi. L'assenza dei bordi di grano, dovuta alla mancanza di cristallinità, fa sì che lo *scattering* della luce sia minore e quindi la sua propagazione all'interno del materiale sia favorita. L'irregolarità della struttura, invece, causa un allargamento dei picchi di emissione e assorbimento degli ioni incastonati in una matrice vetrosa rispetto a quando sono dispersi in una matrice cristallina. Infatti, l'intorno degli atomi di ogni ione attivo varia localmente, allargando così lo spettro di emissione. I vetri non sono utilizzati solo perché offrono grande flessibilità in termini di composizione chimica, ma anche perché sfruttando questa variabilità è possibile modificare le temperature di processo. Inoltre, i vetri essendo non cristallini, non hanno un punto di fusione definito, bensì un intervallo in cui dallo stato solido progressivamente si passa a quello liquido, il che è particolarmente interessante perché permette la filatura del materiale.

2.2. Le proprietà termodinamiche dei vetri

Le proprietà termodinamiche di un vetro che sono di maggior interesse scientifico sono sostanzialmente due: la temperatura di transizione vetrosa e la viscosità.

Riguardo alla temperatura di transizione vetrosa, è possibile affermare che quando un vetro solidifica non si comporta come un solido cristallino; in **Figura 3** è illustrato l'andamento del volume specifico in funzione della temperatura per un vetro generico e il suo corrispettivo cristallino. Il liquido cristallino quando solidifica, subito sotto la temperatura di fusione, subisce una diminuzione importante del volume specifico e si incontra una discontinuità in corrispondenza della temperatura di fusione. Un vetro, invece, in un intervallo di temperatura centrato attorno alla temperatura di transizione vetrosa T_g , passa da essere fragile a uno stato gommoso. La diminuzione del volume è graduale, non discontinua. Se si osserva il grafico in **Figura 3** si può notare che l'andamento del volume specifico cambia pendenza all'aumentare della temperatura; se si prolungano le tangenti alla curva nei due tratti si può stimare la T_g . Si dice che in corrispondenza della T_g si ha una transizione di fase del secondo ordine.

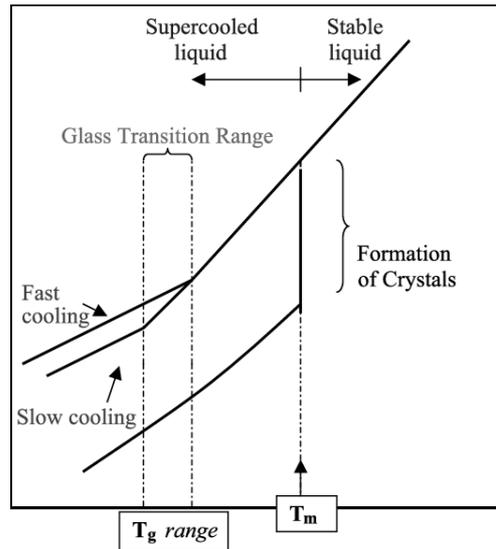


Figura 3 - Volume specifico vs temperatura per un solido cristallino (curva in basso) e per un solido amorfo (curva in alto). Per il solido amorfo sono indicate le curve anche a seconda della velocità di raffreddamento [17].

La temperatura di transizione vetrosa dipende dalla velocità di raffreddamento del fuso. Se il raffreddamento è rapido, la T_g sarà più alta [18]. Un raffreddamento troppo lento darà tempo alle unità strutturali di riorganizzarsi in un reticolo cristallino, causando così la formazione di difetti nel materiale amorfo. La T_g è un'importante proprietà dei solidi amorfi e un'attenta caratterizzazione del materiale deve tenerne conto. Per stimare la T_g si possono effettuare misure dilatometriche, misure di calorimetria a scansione differenziale (*differential scanning calorimetry*, DSC) oppure un'analisi termica differenziale (DTA). La tecnica DTA sarà discussa in maniera più approfondita nei prossimi paragrafi. Un'altra temperatura caratteristica che può essere individuata tramite un'analisi DTA (o DSC) è la temperatura di *onset* della ricristallizzazione T_x , cioè la temperatura a cui inizia la ricristallizzazione del vetro. Osservando un grafico DTA di un vetro qualsiasi è possibile notare un picco endotermico dopo la T_g : il vetro da amorfo può ricristallizzare e la temperatura a cui corrisponde il massimo del picco è invece la T_p . Un parametro per valutare la lavorabilità di un vetro è dato dalla differenza $T_x - T_g$. Più questo intervallo è ampio, meno tendenza alla cristallizzazione si avrà durante la lavorazione del vetro.

Riguardo alla seconda importante proprietà termodinamica di un vetro, cioè la viscosità η , misurata in Poise, si può dire essa mostra una dipendenza dalla temperatura secondo l'equazione di Arrhenius, qui di seguito riportata (**eq. 2**) [19]:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_\eta}{RT}} \quad (2)$$

dove R è la costante dei gas, T la temperatura, E_η l'energia di attivazione per il flusso viscoso e η_0 una costante. Al crescere della temperatura, la viscosità diminuisce. Questa diminuzione graduale della viscosità risulta essere molto importante quando si lavorano i vetri, specialmente nel caso del processo di filatura. Infatti, a seconda della temperatura, si individuano certi intervalli di temperatura nei quali la lavorazione del vetro è facilitata dalle caratteristiche termomeccaniche del materiale. Qui di seguito sono definiti dei valori di viscosità utili per la lavorazione dei vetri:

- **punto di fusione**, $\eta = 10$ Pa·s, in cui il vetro è liquido;
- **punto di lavorazione**, $\eta = 10^4$ Pa·s, in cui il vetro è formabile;
- **punto di rammollimento**, $\eta = 10^{7.65}$ Pa·s, in cui il vetro si deforma sotto il suo stesso peso;
- **punto di ricottura**, $\eta = 10^{13}$ Pa·s, corrisponde alla temperatura massima a cui è possibile eliminare le tensioni interne;
- **punto di tensione**, $\eta = 10^{14.5}$ Pa·s, corrisponde alla più bassa temperatura, del *range* di ricottura, a cui non si verifica flusso viscoso. [13, 16].

La formatura del vetro avviene nell'intervallo di lavorabilità.

2.2.1. Le proprietà termiche dei vetri

Altre proprietà di un vetro che è utile studiare per ottenere un laser in fibra sono il coefficiente di dilatazione termica CTE e la conducibilità termica k . Il CTE si misura in K^{-1} , ed è definito dalle eq. 3 e 4:

$$\beta = \frac{V_2 - V_1}{V_1(T_2 - T_1)} \quad (3)$$

$$CTE = \frac{\beta}{3} \quad (4)$$

dove, in un intervallo di temperatura compreso tra T_1 e T_2 si ha una variazione di volume da V_1 a V_2 . Visto che il laser deve essere generato in una fibra ottica, è importante che il nucleo ed il mantello della fibra ottica abbiano un CTE simile così da evitare l'insorgere di stress meccanici in caso di aumento della temperatura.

Riguardo alla conducibilità termica k , essa è definita nell'equazione di Fourier come il termine di proporzionalità tra un flusso di calore Q , in W/m^2 , e un gradiente spaziale di temperatura ∇T ($[\nabla T] = K/m$) definita nell'eq. (5):

$$Q = k\nabla T \quad (5)$$

I vetri utilizzabili come materiali ospitanti per ioni attivi per sviluppare un laser dovrebbero presentare un'elevata conducibilità termica, in modo tale da evitare di surriscaldarsi.

2.3. Tipologie di vetri per applicazioni fotoniche

Vista la grande variabilità di composizioni chimiche che portano alla formazione di un vetro, è importante classificare i vetri anche in base alla loro composizione. Infatti, non tutti i sistemi vetrosi sono adatti per formare un vetro attivo. Nel presente paragrafo saranno discussi solo i principali sistemi vetrosi per applicazioni fotoniche, tralasciando quindi i vetri per applicazioni puramente ottiche. I principali sistemi vetrosi per applicazioni fotoniche sono:

- vetri silicati;
- vetri fluorurati;
- vetri calcogenuri;
- vetri fosfati.

I vetri a base silice possono essere prodotti con alte percentuali di SiO_2 (vetro di silice, $w_{\%SiO_2} > 95\%$) oppure con l'utilizzo di più alte percentuali di fondenti (vetri silicati). In ogni caso, questi sistemi vetrosi presentano elevate caratteristiche meccaniche rispetto agli altri vetri. Il vetro di silice necessita di alte temperature di lavoro ($T > 2000 \text{ }^\circ C$), per questo motivo molto spesso sono aggiunti dei fondenti. La silice vetrosa è uno dei vetri più refrattari che esistano. I vetri a base silice sono trasparenti nel *range* di lunghezze d'onda del visibile e dell'ultravioletto (UV). Hanno però dei limiti: assorbono le lunghe lunghezze d'onda dell'IR a causa di un'elevata energia fononica e presentano una bassa solubilità degli ioni di terre rare (ioni attivi). Questa, combinata all'assorbimento nell'IR (cioè un'alta energia fononica), fa sì che la loro efficienza come *host* per realizzare laser in fibra sia limitata. Per questi motivi, altri sistemi vetrosi sono stati studiati e sviluppati per applicazioni fotoniche, i cosiddetti “vetri morbidi” [20].

I vetri morbidi, cioè i telluriti, i fluorurati, i calcogenuri ed i vetri fosfati, sono così detti perché, rispetto ai vetri silicati, presentano minori temperature di lavoro e utilizzo, minori proprietà meccaniche e bassa stabilità chimica. A causa delle minori proprietà meccaniche, una certa cura va prestata durante la manipolazione delle fibre di vetro.

Nei vetri fluorurati, il ruolo dell'ossigeno, ossia quello di legare le diverse unità strutturali, è svolto dal fluoro. Infatti, il fluoro, non l'ossigeno, lega le unità strutturali che quindi non sono ossidi ma fluoruri. Questi vetri non sono infatti a base di ossidi, bensì sono composti da solidi ionici non ossidici, i fluoruri. La loro struttura, similmente ai vetri silicati, è sempre costituita da tetraedri MeX_4 , dove Me indica un generico metallo e X un generico non metallo, in questo caso un alogeno: il fluoro. Una grossa differenza tra i vetri fluorurati e quelli silicati consiste nel fatto che i primi sono ionici. Inoltre, fondono a temperature relativamente basse (BeF_2 , temperatura di fusione $T_m = 540\text{ °C}$). Un'altra differenza rispetto agli altri vetri è data dal fatto che il numero di coordinazione dei formatori di reticolo è relativamente alto: in un sistema binario ZrF_4 - BaF_2 , Zr ha numero di coordinazione $m = 7.6$ [12]. Un disegno bidimensionale della struttura di questo sistema è illustrato in **Figura 4**.

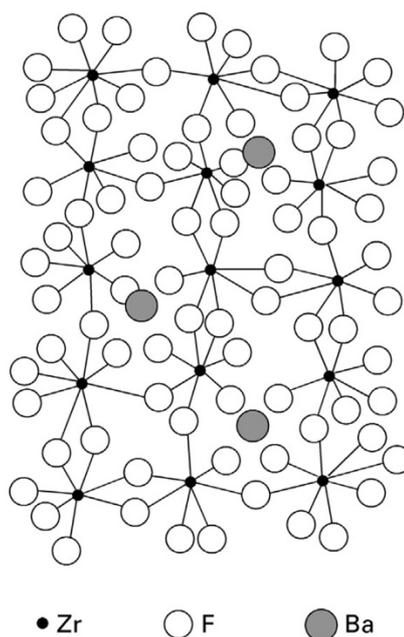


Figura 4 - Disegno bidimensionale della struttura di un vetro binario fluorurato [12].

Questi vetri hanno composizioni variabili: un esempio è dato dal vetro “ZBLA” con composizione $57ZrF_4 \cdot 36BaF_2 \cdot 4LaF_3 \cdot 3AlF_3$ (mol%). Un altro esempio noto di vetri fluorurati è lo ZBLAN ($56ZrF_4 \cdot 15BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 4AlF_3 \cdot 20NaF$), molto usato per la produzione di laser in fibra ottica [21]. Questi vetri presentano un'attenuazione estremamente bassa (10^{-3} dB/km a $3.5\ \mu m$) [12]. Questo significa che il segnale perderebbe circa 6 dB in 6000 km di cammino, cioè circa un quarto del segnale

luminoso in entrata potrebbe continuare ad essere trasmesso. Una così bassa attenuazione fa sì che questi vetri possano essere utilizzati per la produzione di fibre ottiche in grado di trasportare informazione da una parte all'altra dell'oceano. In ogni caso, le materie prime devono possedere gradi di purezza estremamente elevati (99.999%). Questi vetri sono processati in crogioli inerti di platino a 800-1000 °C. Un'atmosfera reattiva è usata per rimuovere ossigeno e tracce di gruppi ossidrilici (OH^-) che porterebbero ad una degradazione delle proprietà ottiche del materiale.

Un altro sistema vetroso non a base di ossidi utilizzato per applicazioni fotoniche è dato dai vetri calcogenuri. Questi si ottengono dalla fusione e successivo rapido raffreddamento di elementi del sedicesimo gruppo (S, Se e Te) con elementi dei gruppi 14 e 15. Il Se è l'elemento pontante tra le unità strutturali.

I vetri calcogenuri sono stati studiati e sviluppati perché presentano buone proprietà di fotoconduzione e trasparenza nell'IR. Se nella formulazione del vetro si usano elementi calcogenuri, allora si parla di vetri calcoalogenuri. La struttura del vetro può essere formata da anelli disordinati, catene, fogli o network di unità strutturali. In ogni caso, i legami sono principalmente covalenti con deboli attrazioni di Van der Waals tra le catene. Il numero di coordinazione medio $\langle m \rangle$, è calcolato come media molare dei numeri di coordinazione dei singoli atomi che costituiscono il vetro.

Se si considera un vetro puro costituito dai soli elementi del sedicesimo gruppo, questo è formato da catene in grado di polimerizzare [12]. A bassa temperatura, il Se si lega in anelli, ma oltre i 115°C, gli anelli si aprono e polimerizzano. L'aggiunta di elementi dei gruppi 14 e 15 fa sì che le catene si interallaccino a formare un network tridimensionale. Questo provoca una diminuzione dei gradi di libertà della struttura. Comunque, questi vetri possono essere formati a partire da svariate composizioni chimiche. La **Figura 5** illustra le composizioni per le quali si ottiene un vetro per i sistemi Ge-Sb-Se, Ge-As-Te e Ge-Se-Te.

2 – I vetri

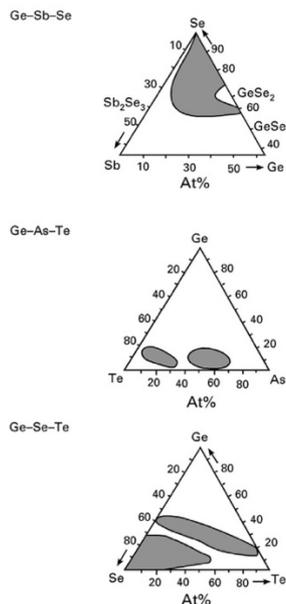


Figura 5 - Range di composizioni per i sistemi Ge-Sb-Se, Ge-As-Te e Ge-Se-Te per cui si ottiene un vetro [12].

Nonostante questi vetri siano opachi nel visibile, la loro finestra di trasparenza è ampia nell'IR. Infatti, non sono usati come *host* per laser in fibra ad emissione nel visibile, però possono essere utilizzati come ospiti per trasportare la lunghezza d'onda di un laser a CO₂ (10.6 μm). Fibre di vetri calcogenuri potrebbero anche essere usate come amplificatori. Come per i vetri fluorurati, anche i vetri calcogenuri necessitano di condizioni di processo che limitino la presenza di O₂⁻ e OH⁻ per non perdere qualità in trasmissione. Le materie prime devono avere gradi di purezza superiori o uguali a 6N. Le materie prime vengono solitamente messe in un crogiolo di silice e poi portate tra gli 800 e i 1000 °C.

Il vetro più utilizzato nel campo della fotonica è il vetro a base di silicati. Questo vetro è di tale rilevanza tecnologica che l'industria delle telecomunicazioni trasmette informazioni a lunghezze d'onda attorno a 1.5 μm proprio perché le fibre ottiche di silice presentano un minimo di assorbimento attorno a quella lunghezza d'onda. Purtroppo, i vetri silicati mostrano due grossi limiti per applicazioni fotoniche più avanzate, come laser o amplificatori ottici: hanno un'alta energia fononica ed inoltre presentano una bassa solubilità degli ioni di terre rare. Questi due problemi, insieme ad un elevato coefficiente termo-ottico, limitano il loro utilizzo come *host* per ioni attivi per produrre un laser compatto ad alta potenza. Per coefficiente termo-ottico si intende un parametro che misura la variazione di indice di rifrazione dovuta ad un aumento di temperatura, per esempio quando un laser si scalda per effetto della radiazione di pompa. In generale, il materiale ospite per i laser deve presentare buon assorbimento della radiazione di pompa, un'alta sezione d'urto di emissione, un'alta solubilità per gli ioni attivi ed un lungo tempo di vita dello stato eccitato. Inoltre, è consigliabile avere

un'alta resistenza allo shock termico (quindi un'alta conducibilità termica e un basso coefficiente di espansione lineare CTE), oltre ad un basso indice di rifrazione non lineare [22]. In **Tabella 1** sono riportati il tempo di vita, la massima lunghezza d'onda di fluorescenza e la larghezza spettrale del fascio emesso (misurata a metà altezza del picco) per vari vetri attivi drogati con ioni Nd^{3+} (1.5 - 3 wt%) [12].

Tabella 1 - Tempo di vita, massima lunghezza d'onda di fluorescenza e larghezza misurata a metà altezza per vari vetri attivi drogati con ioni Nd^{3+} (1.5 - 3 wt%) [12].

Tipo di vetro	Tempo di vita τ (10^{-6} s)	Fluorescenza	
		Massima lunghezza d'onda (nm)	Larghezza di emissione calcolata a metà altezza (nm)
Silicato	300-1000	1060	30-40
Borosilicato	50-400	1058	30
Tellurito	140-240	1060	25-30
Fluorosilicoborato	300	1060	30
Fluorozirconato	430-450	1049	26
Cloruro	180-220	1063	20
Fosfato	100-500	1054	20-30

I vetri fosfati, in quanto oggetto di questa tesi di laurea, saranno discussi nel prossimo paragrafo 2.4 a loro interamente dedicato.

2.4. Vetri fosfati

Tra i vetri morbidi, sicuramente una classe molto studiata negli ultimi anni è stata quella dei vetri fosfati. Questi vetri, caratterizzati da un alto indice di rifrazione e una bassa dispersione, furono inizialmente sviluppati 120 anni fa da Schott *et al.* [16]. A causa della loro bassa resistenza chimica, specialmente all'acqua, la ricerca scemò. Negli anni '40 attirarono nuove ricerche e interesse a causa della loro maggiore trasparenza nell'UV rispetto ai vetri silicati. Negli anni '50 si studiò il possibile utilizzo di vetri fosfati come mezzo per trattare le acque dure. La svolta però, arrivò negli anni '60, con l'invenzione del laser. I laser a stato solido che si produssero usavano i vetri fosfati come *host* per ioni neodimio (Nd^{3+}): si era infatti notato che, per certe composizioni specifiche di vetro fosfato, era possibile ottenere alte sezioni d'urto di emissione (*emission cross-sections*). Successivamente, si scoprì la loro utilità anche per applicazioni biomediche in quanto alcune peculiari composizioni di

vetro fosfato sono risultate essere biocompatibili e biorisorbibili [23]. Questi vetri hanno trovato applicazioni in svariati campi grazie alle peculiari caratteristiche dovute alla loro struttura.

L'unità strutturale dei vetri fosfati è un tetraedro dovuto all'ibridazione sp^3 dell'atomo di fosforo (P). Uno dei cinque elettroni, cioè quello fuori dagli orbitali sp^3 del fosforo, forma un forte legame covalente π con l'ossigeno. Più tetraedri sono uniti insieme tramite un ossigeno pontante (OP). A seconda del numero di OP presenti in un tetraedro, si individuano quattro possibili unità strutturali, denominate Q_i , con i che indica il numero di OP presenti in ogni tetraedro. La **Figura 6** illustra i diversi tetraedri Q_i formati da P e O. Questi vetri presentano network più flessibili rispetto ai silicati o ai borosilicati, per questo motivo è possibile solubilizzare maggiori quantità di terre rare al loro interno, senza avere separazione di fase.

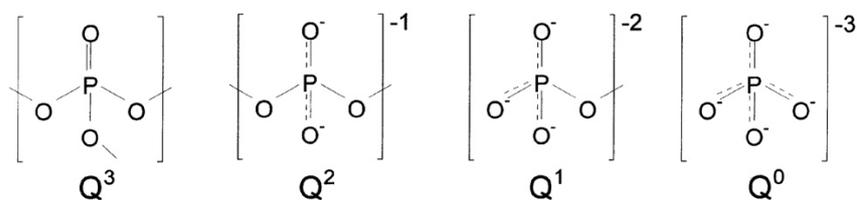


Figura 6 - Possibili tetraedri formati da P e O [16].

I tetraedri uniti insieme formano quindi un network: a seconda del rapporto O/P varierà il numero di legami tra i tetraedri di P, ottenendo dunque strutture diverse di vetro fosfato. La sola descrizione locale non dà però informazioni complete sulla struttura completa dei vetri fosfati: bisogna indagare anche come i tetraedri si legano per formare strutture più grandi. Al variare del rapporto O/P si distinguono diversi network formati dai vetri fosfati:

- ultrafosfati, $2.5 < O/P < 3.0$
- metafosfati, $O/P = 3.0$
- polifosfati, $O/P > 3.0$

Per un rapporto $O/P = 2.5$, cioè quello che si ha per P_2O_5 , nello stato cristallino si hanno diverse strutture allotropiche possibili. In ognuna di queste, un tetraedro è legato a tre altri tetraedri e ad un ossigeno ($P=O$). Quest'ultimo legame è più corto degli altri perché è un legame π . Nel vetro fosfato P_2O_5 ($v\text{-}P_2O_5$), dove P_2O_5 è il formatore di reticolo amorfo, e non nelle sue forme cristalline, i legami tra tetraedri sono più corti e il legame π tra P e O più lungo. Questa struttura è estremamente igroscopica: le polveri precursori dei vetri fosfati vanno preparate in una camera secca (*dry box*) per

limitare l'assorbimento di acqua. L'igroscopia deriva dal fatto che l'acqua idrolizza i legami P-O-P dando luogo a legami P-OH. Per limitare parzialmente il carattere igroscopico, alcuni ossidi di metalli alcalini o alcalino terrosi possono essere aggiunti alla composizione. Infatti, questi ossidi rompono i legami P-O-P: gli OP diventano ossigeni terminali, similmente a quanto accade per i vetri a base di silice [24]. Il contenuto di acqua va tenuto sotto controllo sia perché l'acqua rompe il network ma anche perché il gruppo -OH presenta un forte assorbimento a 3200 cm^{-1} , portando all'aumento del tasso dei fenomeni non radiativi [16]. Per non abbassare troppo i tempi di vita degli stati eccitati degli ioni di terre rare, il contenuto di acqua va minimizzato il più possibile. Per "tempo di vita" si intende il tempo in cui la popolazione di uno stato eccitato passa dal suo valore iniziale a $1/e$ ($\approx 37\%$) del valore di partenza [25].

Il processo più utilizzato per ottenere un vetro fosfato è il seguente: si parte dalle polveri dei precursori, che vanno pesate in una *dry box*, come detto in precedenza. Una volta effettuata la pesatura, le polveri vanno poste in un crogiolo di platino o allumina all'interno di una fornace tra gli 800 e i 1400 °C per portarle a fusione, a seconda della composizione del vetro [12]. Dopo la fusione, il fluido viscoso è colato in uno stampo precedentemente riscaldato. Successivamente, va eseguito uno *step* di ricottura a temperatura leggermente minore della T_g per eliminare le tensioni interne residue. In alternativa, i vetri fosfati possono anche essere ottenuti tramite il processo sol-gel. Purtroppo, questo processo è ancora agli arbori della ricerca per i vetri fosfati ed i risultati sono peggiori rispetto alla classica fusione e colata in stampo.

Le fibre ottiche in vetro sono utilizzate come ospiti per ioni di terre rare perché [16]:

- i vetri fosfati presentano un'elevata solubilità degli ioni attivi, limitando così gli effetti di *concentration quenching*, cioè l'insorgere di fenomeni non radiativi dovuti all'interazione degli ioni attivi;
- le fibre attive presentano hanno un'elevata sezione d'urto di assorbimento in una gamma di lunghezze d'onda;
- l'estesa superficie specifica della fibra fa sì che queste non si surriscaldino;
- hanno migliori proprietà meccaniche rispetto agli altri vetri morbidi;
- i vetri fosfati presentano un'estesa zona di formazione vetrosa;
- i vetri fosfati hanno un basso coefficiente termooptico;
- per i vetri fosfati il limite per il *photodarkening* è più alto che per i vetri di silice.

Per *photodarkening* si intende quel fenomeno ottico che si osserva quando la luce intensa di un laser interagisce con un materiale amorfo come il vetro. Le perdite in potenza ottica aumentano significativamente oltre una certa lunghezza d'onda (solitamente oltre le lunghezze d'onda dell'UV) a causa dell'interazione tra la luce ed il materiale; molto spesso si creano centri di colore che riducono

la trasparenza del vetro. Questo fenomeno è particolarmente importante quando si trattano laser in fibra di vetro [26].

2.5. Tecniche di caratterizzazione dei vetri

Come precedentemente riportato, questo lavoro di tesi si propone l'obiettivo di sintetizzare, formare e caratterizzare quattro vetri attivi drogati con concentrazioni diverse di ioni praseodimio. Questo vetro in futuro potrebbe essere utilizzato come vetro di un nucleo di un laser in fibra ottica. Per questo motivo ora verranno introdotte le principali tecniche di caratterizzazione termomeccanica effettuate in questo studio: DTA e dilatomètria. Sarà inoltre discussa la tecnica che si utilizza per valutare la densità.

2.5.1. DTA

Le due analisi più utilizzate per studiare le temperature caratteristiche di un vetro sono l'analisi termica differenziale (DTA) e la calorimetria a scansione differenziale (DSC). In questo lavoro di tesi si effettueranno solo analisi DTA. Questa tecnica di caratterizzazione fornisce informazioni riguardo alle variazioni endotermiche, esotermiche e di calore specifico in funzione della temperatura e del tempo. Il *set-up* impiegato è fatto da un campione di riferimento oltre al campione su cui effettuare la misura. Durante lo svolgimento della prova si misura la differenza di temperatura tra il campione da misurare e quello di riferimento. Entrambe le analisi sono svolte mentre la temperatura aumenta. Nella DTA la differenza di temperatura è misurata tramite termocoppie e poi tracciata rispetto alla temperatura del campione di misura [27]. La **Figura 7** illustra il *set-up* impiegato per condurre un'analisi DTA.

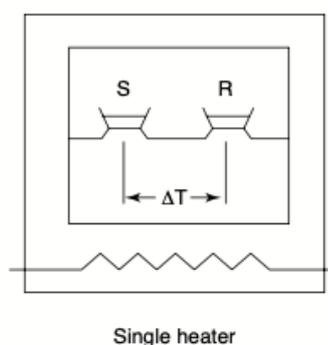


Figura 7 - *Set-up* impiegato per condurre un'analisi DTA [27].

I campioni per un'analisi DTA sono analizzati in piccoli crogioli metallici (molto spesso di platino): è importante avere un'elevata conducibilità termica. Inoltre, è importante evitare reazioni indesiderate tra il campione e il crogiolo [27]. In **Figura 8** si riporta un esempio di grafico DTA per un vetro fosfato.

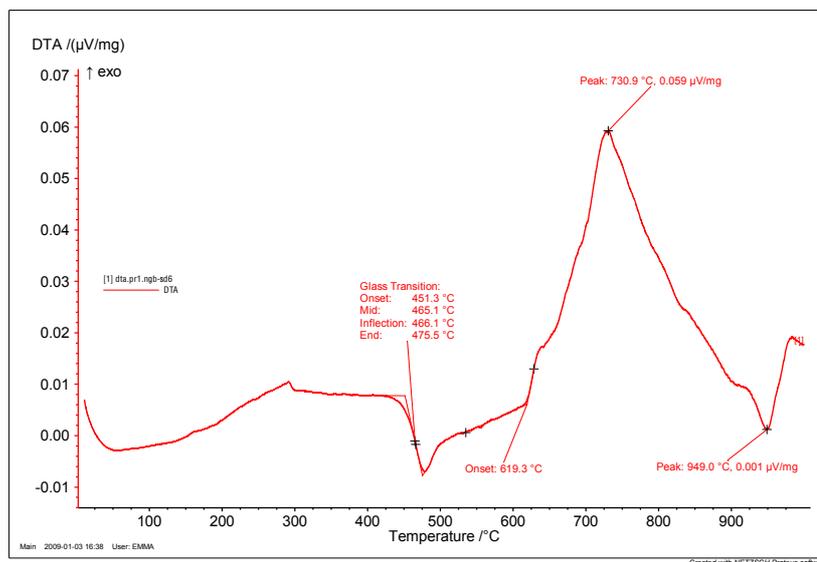


Figura 8 - Esempio di grafico di un'analisi DTA per un vetro fosfato.

Nel grafico DTA **Figura 8** si nota come al riscaldamento si abbia una variazione di pendenza in corrispondenza della T_g . Si ha un'altra variazione di pendenza alla base del picco, lì è il valore della T_x , la temperatura alla quale inizia la ricristallizzazione. Segue poi un picco endotermico in corrispondenza del quale si trova la T_c , cioè la temperatura in corrispondenza della quale si incontra la massima velocità di ricristallizzazione, e poi un picco esotermico quando il vetro fonde a T_m . Oltre alla conoscenza delle temperature caratteristiche di un vetro, fondamentali per la sua ottimale filatura, è essenziale caratterizzare anche il CTE, parametro importante per poter accoppiare nucleo e mantello della fibra ottica, evitando l'insorgere di stress interni. Il CTE può essere stimato con una prova dilatometrica.

2.5.2. Dilatometria

Per produrre una fibra ottica, è fondamentale avere un ottimo accoppiamento termomeccanico tra nucleo e mantello: i CTE del vetro di nucleo e del mantello devono essere simili così da evitare stress interni all'interfaccia tra i due vetri quando la fibra si raffredda dopo il processo produttivo oppure se

si surriscalda a causa dell'azione laser. Per stimare il CTE di un vetro si può svolgere una prova dilatometrica. Un notevole vantaggio del vetro nella produzione di fibre ottiche è che il suo CTE può essere variato opportunamente a seconda delle necessità modificando la composizione del vetro.

La prova di dilatomètria consiste nel misurare la variazione di volume rispetto alla variazione di temperatura. Nella macchina si pone il campione, a contatto del quale si colloca un estensimetro il cui obiettivo sarà quello di valutare istante per istante la variazione di lunghezza del campione. Il sensore è composto da un trasduttore, un capacitore e un comparatore [28]. Il campione è chiuso e riscaldato, spesso per convezione di aria calda. La temperatura si misura utilizzando una termocoppia. La curva che si ottiene come output di una prova dilatometrica riporta la deformazione (dL/L_0), con L_0 lunghezza iniziale del provino, rispetto alla temperatura. Quest'analisi, veloce e semplice, è molto utilizzata per studiare il CTE ma anche la temperatura di rammollimento dei vetri T_s . La **Figura 9** illustra un esempio di curva dilatometrica ottenuta per diversi vetri fosfati dopati con Ag a diverse concentrazioni. Si può osservare che oltre una certa temperatura, la curva, che aveva mantenuto uguale la pendenza fino a quel momento, crolla. Questa caduta si ha in corrispondenza della temperatura di rammollimento e si nota perché il sensore "affonda" nel campione vetroso quando questo perde resistenza meccanica a causa dell'azione della temperatura.

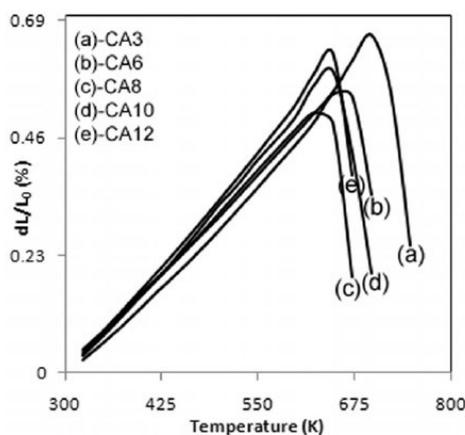


Figura 9 - Curve di dilatomètria per vetri fosfati drogati con Ag a diverse concentrazioni. Si noti la caduta della curva in corrispondenza della T_s [29].

2.5.3. Misura di densità

Per calcolare la concentrazione di ioni attivi è necessario conoscere la densità del vetro attivo. Per farlo si sfrutta il principio di Archimede: la forza di galleggiamento è uguale al peso della quantità di liquido spostata dall'oggetto. Si misura quindi il peso del campione in aria e poi lo si misura una volta immerso: la differenza dei due pesi è proprio il peso del volume di acqua spostato. Si può quindi valutare la densità secondo la formula in **eq. 6**:

$$\rho = \frac{W\rho_l}{(W-W_s)} \quad (6)$$

dove ρ e ρ_l sono la densità del vetro attivo e del liquido (acqua) in cui è immerso il campione. W e W_s sono le masse misurate in aria e in acqua.

Dopo aver trattato la struttura dei vetri e le loro proprietà, e dopo aver menzionato i principali sistemi vetrosi per applicazioni fotoniche con un particolare focus ai vetri fosfati oggetto di questa tesi, vanno ora discusse nel prossimo capitolo le fibre ottiche, mezzo nel quale si sviluppa l'azione laser, che meritano però un capitolo a sé.

3. Le fibre ottiche

Quando si parla di laser con materiali ospitanti vetrosi, molto spesso l'*host* è sotto forma di fibra. Questo perché, sfruttando i principi fisici della riflessione e della rifrazione, è possibile confinare la luce all'interno di un materiale. Le fibre ottiche non nacquero immediatamente come laser *host*, ma furono sviluppate negli anni '50 per applicazioni nel campo delle telecomunicazioni. Infatti, è possibile utilizzare una fibra di vetro per confinare e trasportare la luce (e quindi informazioni) a grandi distanze. La possibilità di trasportare una mole di informazioni decisamente maggiore rispetto alla quantità trasportabile in un cavo di rame spinse la comunità scientifica a condurre ricerche sempre più all'avanguardia in quest'ambito. Infatti, la luce di un laser mandata nell'atmosfera, invece che dentro una fibra ottica, per trasmettere segnali veniva diffratta troppo, per questo motivo si ricercò un mezzo capace di guidare la luce senza che ci fossero considerevoli perdite durante la trasmissione. La propagazione della luce all'interno della fibra avviene grazie al principio della riflessione interna totale (TIR), che sarà discussa nel seguito. Prima di trattare nello specifico le fibre ottiche, vanno definiti i fenomeni fisici alla base del loro funzionamento ed i meccanismi di perdita di potenza al loro interno. Infine, si discuteranno le diverse tipologie di fibre ottiche e le tecnologie produttive [30].

3.1. Riflessione totale interna

3.1.1. Indice di rifrazione

La propagazione del fascio luminoso all'interno della fibra ottica avviene grazie al principio della TIR. Per prima cosa è necessario definire l'indice di rifrazione n per un materiale (eq. 7):

$$n = \frac{c}{v} \quad (7)$$

dove c è la velocità della luce nel vuoto ($c \cong 3 \cdot 10^8$ m/s) e v la velocità della luce nel materiale in questione. n è quindi una misura del rallentamento della luce all'interno di un materiale dovuta all'interazione tra i fotoni ed il materiale stesso. Per l'acqua si ha che $n = 1.33$ e per il vetro di silice $n = 1.5$ [30]. L'indice di rifrazione n dipende dalla lunghezza d'onda λ della luce: infatti lunghezze d'onda diverse interagiscono in maniera diversa con il materiale, generando così indici di rifrazione diversi. È possibile dimostrare che (eq. 8):

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (8)$$

dove ϵ_r è permittività elettrica relativa di un materiale. L'eq. 8 conferma ulteriormente la dipendenza di n dalla lunghezza d'onda, infatti ϵ_r dipende dalla lunghezza d'onda della luce. La dipendenza di n dalla lunghezza d'onda è denominata "dispersione". La dispersione può essere stimata usando il numero di Abbe ν , riportato in eq. 9:

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (9)$$

dove n_D , n_F e n_C sono gli indici di rifrazione del materiale in questione calcolati a diverse lunghezze d'onda. Più precisamente le lunghezze d'onda sono quelle che corrispondono alle linee di emissione d per l'atomo di elio (He) e F e C per l'atomo di idrogeno (H). Se il numero di Abbe è piccolo, la dispersione è grande. Al contrario se ν è grande, c'è poca dispersione [16]. Il grafico della variazione di indice rispetto alla lunghezza d'onda è detta curva di dispersione. Le equazioni di Cauchy (eq. 10) e Sellmeier (eq. 11) sono strumenti utili per interpolare i valori sperimentali misurati per l'indice di rifrazione [8].

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \frac{D}{\lambda^6} \quad (10)$$

$$n(\lambda)^2 = a + \frac{b_1 \lambda^2}{(\lambda^2 - c_1)} + \frac{b_2 \lambda^2}{(\lambda^2 - c_2)} \quad (11)$$

Dove A , B , C e D sono parametri di interpolazione per l'equazione di Cauchy mentre a , b_1 , c_1 , b_2 e c_2 sono parametri di *fitting* per l'equazione di Sellmeier.

3.1.2. Riflessione e rifrazione

Se consideriamo un raggio di luce che viaggia nel mezzo 1 incidente sulla superficie piana e liscia di un mezzo 2, questo raggio sarà riflesso e rifratto. Se il raggio incidente ha un angolo di incidenza ϕ_1 rispetto alla normale alla superficie, parte di questo sarà riflesso con un angolo di inclinazione rispetto alla normale ϕ_r con $\phi_1 = \phi_r$. Un'altra parte sarà invece rifratta all'interno del materiale 2. L'angolo di rifrazione ϕ_2 sarà diverso dall'angolo di incidenza ϕ_1 . Se il materiale 2 ha un indice di rifrazione

più alto del materiale 1 ($n_2 > n_1$), allora il raggio rifratto si avvicinerà alla normale. Al contrario, se $n_1 > n_2$, allora il raggio rifratto si allontanerà dalla normale. Questo concetto è espresso dalla legge di Snell (eq. 12) [31]:

$$n_1 \sin \phi_1 = n_2 \sin \phi_2 \quad (12)$$

nel caso in cui $n_1 > n_2$, se ϕ_1 cresce, il raggio rifratto si allontanerà sempre di più dalla normale fino ad arrivare ad avere $\phi_2 = \frac{\pi}{2}$, condizione per cui tutta la luce sarà riflessa nel materiale, cioè ci sarà la condizione limite di riflessione interna totale TIR. L'angolo ϕ_1 per cui si raggiunge la TIR è detto angolo critico ϕ_c (eq. 13):

$$\phi_1 = \phi_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (13)$$

Se $\phi_1 > \phi_c$, allora si ha TIR, non ci sarà luce rifratta. I fenomeni di riflessione, rifrazione e TIR sono illustrati in **Figura 10**.

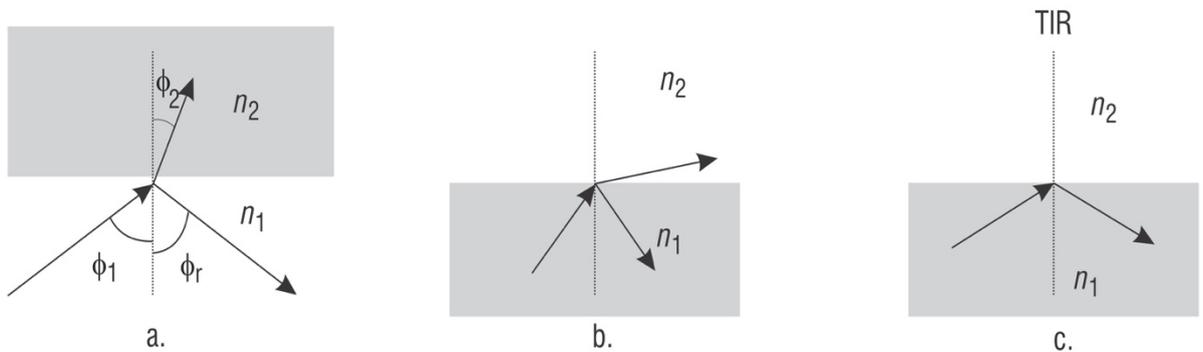


Figura 10 - a) Un raggio incidente su un mezzo otticamente più denso ($n_2 > n_1$). b) Un raggio incidente su un mezzo otticamente meno denso ($n_2 < n_1$). c) Condizione di TIR nel caso in cui l'angolo di incidenza sia superiore all'angolo critico [30].

È interessante sottolineare che la scoperta del fenomeno della TIR si deve a John Tyndall nel 1854: egli dimostrò infatti la possibilità di guidare la luce lungo un percorso curvo di acqua uscente da un foro di una bacinella illuminata [16]. La luce subisce TIR all'interfaccia acqua-aria, propagandosi così lungo il percorso, come illustrato in **Figura 11**.

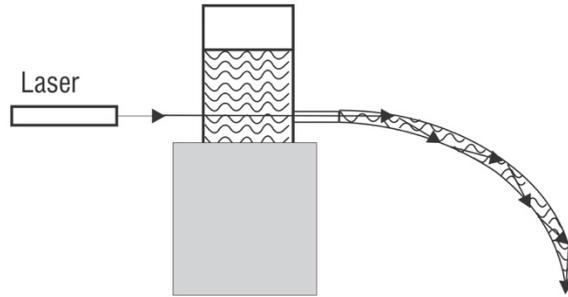


Figura 11 - Illustrazione del concetto dimostrato da Tyndall della propagazione di luce nell'acqua uscente dal foro di un serbatoio [30].

3.2. La fibra ottica

La struttura di una fibra ottica è illustrata in **Figura 12**. La fibra ottica è costituita da due cilindri concentrici, il nucleo ed il mantello, con indice di rifrazione del nucleo (n_1) maggiore di quello del mantello (n_2). Il nucleo ha raggio a .

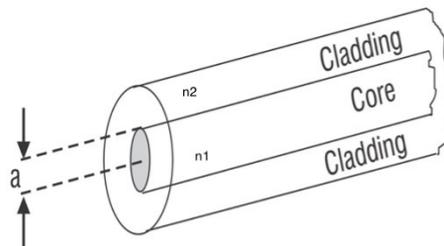


Figura 12 - Schema rappresentativo della struttura di una fibra ottica, composta da *core* (nucleo) e *cladding* (mantello) [30].

È possibile definire il parametro Δ , riportato in **eq. 14**, che stima la differenza degli indici di rifrazione tra nucleo e mantello:

$$\Delta = \frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_2} \quad (14)$$

Una fibra ottica commerciale multimodale con nucleo in vetro di silice drogato con germanio e *mantello* in vetro di silice puro ha $a = 25 \mu\text{m}$, $n_2 = 1.450$ (vetro di silice) e $n_1 = 1.465$. Solitamente l'ossido di germanio è aggiunto per aumentare l'indice di rifrazione [30]. Quando un raggio di luce entra in una fibra ottica, questi dovrà propagarsi tramite TIR. All'interfaccia fibra-aria, cioè nel terminale della fibra dove è puntato il raggio luminoso, ci sarà rifrazione. Il raggio arriva al terminale con un angolo i , l'angolo dopo la diffrazione dovrà essere $\phi_1 > \phi_c$ perché ci siano multiple riflessioni

interne. Questa situazione è ben illustrata in **Figura 13**, in cui si può osservare un raggio di luce che viaggia in aria (con indice n_0) e che viene rifratto all'interfaccia aria-vetro (n_0 e n_1) per poi essere riflettuto molteplici volte all'interfaccia nucleo-mantello (n_1 e n_2) [30]. Il doppio dell'angolo i , che chiameremo $2i_m$, per cui si rispetta la condizione di TIR, è detto cono di accettazione. Se si considera l'angolo limite i_m , è possibile definire un altro rilevante parametro di una fibra ottica, detto apertura numerica (NA), secondo l'eq. 15 [31]:

$$NA = \sin i_m = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (15)$$

L'apertura numerica NA è una misura della capacità della fibra ottica di raccogliere luce.

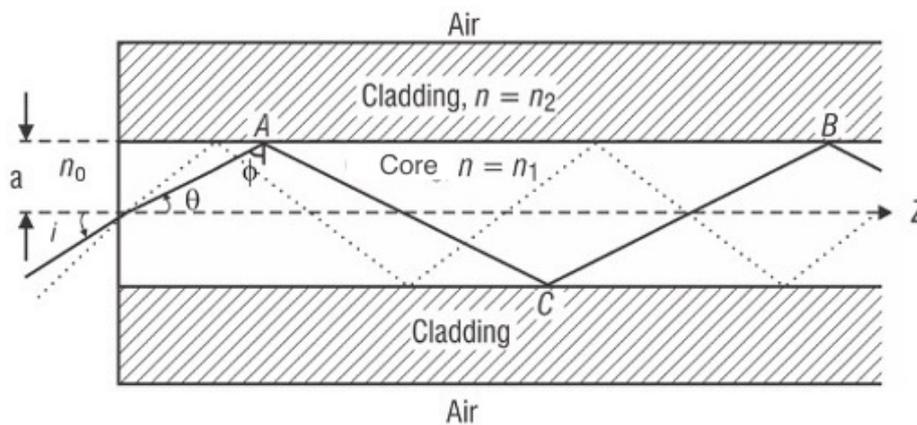


Figura 13 - Quando un raggio luminoso entra dentro una fibra ottica viene rifratto dall'interfaccia aria-nucleo e poi subisce multiple riflessioni all'interfaccia nucleo-mantello, nel caso in cui l'angolo di incidenza del raggio rispetto alla normale all'interfaccia sia maggiore dell'angolo critico [30].

Il ruolo del *mantello* non è solo quello di fare da materiale otticamente meno denso; infatti, anche l'aria stessa potrebbe causare TIR all'interfaccia vetro-aria. Il *mantello* è utile anche per dare supporto meccanico alla fibra ottica, per evitare che distorsioni del nucleo causino ingenti perdite di potenza. È interessante sottolineare come la struttura dei coni e bastoncelli presente negli occhi dei mammiferi sia simile alla struttura di una fibra ottica. Anche lì, coni e bastoncelli hanno una configurazione formata da due cilindri concentrici, di cui il più interno ha un indice di rifrazione leggermente più alto del cilindro esterno. La luce accede a queste strutture e lì rimane confinata; una volta convertita in segnali elettrici potrà arrivare al cervello [30]. Considerare la luce come un raggio non è sufficiente per descrivere completamente il suo comportamento all'interno di una fibra ottica. Una descrizione tramite la cosiddetta "teoria dei modi" va affrontata per comprendere in maniera più approfondita concetti quali interferenza, propagazione di singoli modi e dispersione.

La fibra ottica è una guida d'onda che confina l'energia di un campo elettromagnetico all'interno delle sue superfici. La propagazione della luce può anche essere considerata come la propagazione di un set di onde elettromagnetiche che viaggiano in direzione parallela all'asse della fibra. Queste onde guidate nella fibra sono detti “modi” della guida d'onda. Ogni modo della guida d'onda altro non è che un pattern del campo elettrico. In **Figura 14** sono illustrate le distribuzioni del campo elettrico lungo una sezione assiale della fibra. Sono riportati più modi di propagazione. Si può notare come il campo elettrico non sia completamente confinato all'interno del nucleo ma sono presenti delle code evanescenti nel mantello, lì il campo elettromagnetico decade in maniera esponenziale. Invece, nel nucleo il campo segue una legge armonica [32]. Il numero di modi è discreto. Questo avviene perché la luce, durante la propagazione, deve rimanere in fase. Se non rimanesse in fase, dopo qualche riflessione si annullerebbe. Il fatto che possa esserci interferenza e che solo le componenti con interferenza costruttiva possano propagarsi fa sì che ci sia un numero finito di modi. I modi sono identificati da un numero di modo $M = 0, 1, 2, \dots$; il numero di modo indica il numero di nodi presenti nella distribuzione del campo elettrico. I modi a ordine superiore sono distribuiti più verso la superficie esterna della fibra e sono meno confinati nel nucleo [16]; inoltre, più l'ordine di modo cresce, meno il modo si propagerà in direzione parallela all'asse della fibra. Una porzione di luce inviata nella fibra potrebbe rimanere intrappolata e perdersi nel mantello.

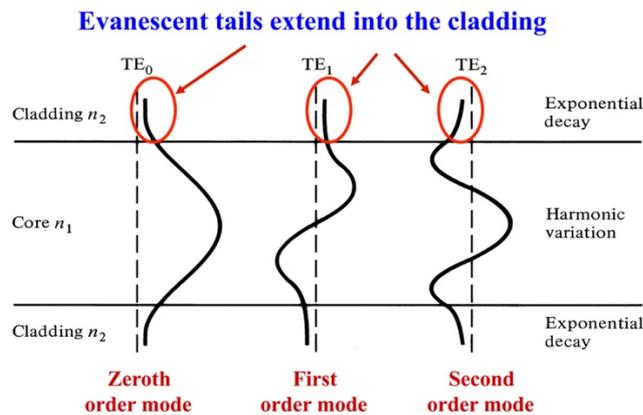


Figura 14 - *Patterns* di campo elettrico dei primi tre modi ($M = 0, 1, 2$) [32].

Un parametro importante da valutare è la frequenza normalizzata V (eq. 16), che indica il numero di modi supportati da una fibra ottica.

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} NA \quad (16)$$

dove λ è la lunghezza d'onda della luce propagata nella fibra, a il raggio del nucleo, NA l'apertura numerica. Perciò per una data lunghezza d'onda λ , la frequenza normalizzata V dipende dalla geometria della fibra (a) e dall'apertura numerica NA , quindi dagli indici di rifrazione di nucleo e mantello. Per ottenere una fibra in cui si propaga un singolo modo (SM) bisogna rispettare la condizione $V < 2.405$. Se $V > 2.405$, più modi possono propagarsi all'interno della fibra, si parla quindi di fibra multimodale (MM). Nel caso in cui ci siano molti modi che si propagano, è possibile stimare il numero di modi M secondo l'**eq. 17** [8]:

$$M \approx \frac{4}{\pi^2} V^2 \quad (17)$$

3.2.1. Tipologie di fibre ottiche

Le fibre ottiche possono essere classificate secondo diversi aspetti [33]:

- struttura: cilindriche, planari oppure striscia;
- numero di modi: singolo modo (SM) oppure multimodali (MM);
- profilo dell'indice di rifrazione: a scalino oppure graduato;

Struttura

i. Fibra ottica cilindrica

Questa fibra consiste di due cilindri concentrici di cui quello esterno ha indice di rifrazione minore di quello interno. Oltre a questi due cilindri è presente un terzo strato di rivestimento per proteggere la fibra da urti e stress meccanici.

ii. Fibra ottica planare

È una struttura planare composta da più strati sovrapposti diversi che fanno da base o substrato, mantello, nucleo e *coating* (rivestimento). Gli indici di rifrazione del rivestimento e del mantello sono più bassi dell'indice del nucleo. **Figura 15** illustra una guida d'onda planare.

3 – Le fibre ottiche

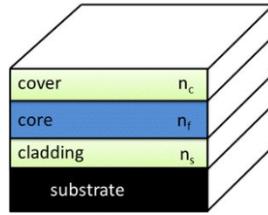


Figura 15 - Rappresentazione schematica di una fibra ottica planare, costituita da substrato, mantello, nucleo e rivestimento [34].

Numero di modi

In **Figura 16** sono illustrate le strutture di una fibra ottica multimodale e di una a singolo modo.

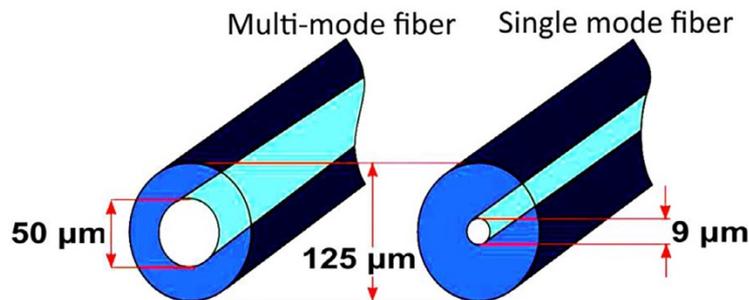


Figura 16 - Struttura di nucleo e mantello di una fibra ottica MM (sinistra) e di una SM (destra) [32].

i. Fibre ottiche a singolo modo

Queste fibre sono molto utilizzate per trasmettere segnali a lunga distanza. Il diametro del nucleo è compreso tra i 5 e i 10 μm . Come già detto, le fibre a singolo modo devono rispettare la condizione $V < 2.405$, con V che dipende in maniera proporzionale dal raggio del nucleo a e dall'apertura numerica NA . Per avere una fibra a singolo modo o si usa un nucleo di raggio piccolo oppure si può diminuire l'apertura numerica NA andando a diminuire la differenza tra gli indici di nucleo e mantello, a scapito però della capacità di raccogliere luce. Queste fibre non soffrono di dispersione intermodale [33].

ii. Fibre ottiche multimodali

Queste fibre sono molto utilizzate nelle telecomunicazioni a corto raggio. Il diametro del nucleo è molto più grande rispetto alle SM, infatti, $a = 50 \div 62.5 \mu\text{m}$. Il largo diametro del nucleo fa sì che i

modi possano compiere cammini ottici differenti, al contrario delle fibre SM in cui il cammino ottico del modo di ordine zero è parallelo all'asse della fibra. Questo è causa di dispersione intermodale, come già detto in precedenza, e limiterà la distanza a cui è possibile mandare un segnale che possa essere risolto [33].

Profilo dell'indice di rifrazione

i. Fibre ottiche con indice a gradino

Queste fibre hanno un nucleo caratterizzato da un preciso indice di rifrazione n_1 e un mantello con indice n_2 ; il cambio di indice seguendo la direzione radiale è brusco e netto. A meno che non siano SM, queste fibre soffrono di un'alta dispersione intermodale perché appunto i modi compiranno cammini ottici diversi, causando un allargamento del picco [33]. L'indice di rifrazione di queste fibre segue l'andamento riportato nell'**eq. 18**:

$$n = n_1 \quad 0 < r < a$$

$$n = n_2 \quad r > a \tag{18}$$

dove r è la coordinata radiale che parte dal centro della fibra ottica.

ii. Fibre ottiche con indice a gradiente

In queste fibre ottiche l'indice di rifrazione non segue un andamento a gradino ma varia gradualmente a partire da un massimo in corrispondenza del centro del nucleo fino a raggiungere un valore costante all'interfaccia nucleo - mantello. L'andamento dell'indice rispetto alla coordinata radiale r è riportato nell'**eq. 19** [30]:

$$n_{(r)}^2 = n_1^2 \left[1 - 2\Delta \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right] \quad 0 < r < a$$

$$n_{(r)}^2 = n_2^2 = n_1^2 (1 - 2\Delta) \quad r > a \tag{19}$$

Visto che l'indice di rifrazione diminuisce allontanandosi dal centro del nucleo, i raggi, per la legge di Snell, sono continuamente piegati verso l'asse della fibra. I raggi che viaggiano più lontani dall'asse della fibra si propagano in un mezzo otticamente meno denso rispetto ai raggi in direzione assiale, compiono un cammino ottico più lungo ma lo fanno ad una velocità più alta rispetto ai raggi che sono più vicini alla direzione assiale, soggetti ad un indice di rifrazione più alto. In questo modo, si riesce a limitare la dispersione [30]. Il fenomeno della dispersione sarà maggiormente approfondito nel prossimo paragrafo.

3.3. Attenuazione e dispersione

Parlando di fibre ottiche, è molto importante citare i fenomeni di attenuazione e dispersione. Con attenuazione si intende una perdita di potenza durante il percorso che la luce compie nella fibra. Con dispersione si intende il seguente fenomeno: si consideri una situazione in cui si mandi un impulso di luce dentro una fibra ottica; questo impulso, inizialmente stretto temporalmente, durante il cammino subirà un allargamento temporale, allargandosi. Di seguito sono descritti questi fenomeni in maniera più approfondita.

3.3.1. Attenuazione

Si consideri una fibra ottica di lunghezza L . Mandando una potenza ottica P_{in} in entrata e misurando una potenza P_{out} dopo il percorso nella fibra, si definisce l'attenuazione α secondo l'eq. 20 [30]:

$$\alpha \left(\frac{dB}{km} \right) = -\frac{10}{L} \log_{10} \left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right) \quad (20)$$

α è quindi una misura della potenza persa durante la propagazione della luce nella fibra. L'attenuazione può essere di natura *intrinseca* oppure *estrinseca*.

i. Attenuazione intrinseca

L'attenuazione intrinseca è dovuta a due fattori: assorbimento e *scattering*. L'assorbimento può essere intrinseco o estrinseco. L'assorbimento intrinseco è dovuto all'assorbimento di luce da parte del vetro che compone la fibra e dipende dal materiale di cui è costituita la guida d'onda. Questo assorbimento dipende dalla risonanza atomica del materiale, e può avvenire nell'IR e nell'UV. Per un vetro di silice, l'assorbimento fondamentale nell'IR, α_{FIR} , è riportato in eq. 21 [35]:

$$\alpha_{FIR} = Ae^{\frac{-B}{\lambda}} \quad (21)$$

dove A e B sono costanti che dipendono dal materiale; per una fibra in vetro di silice si ha $A = 7.81 \cdot 10^{11}$ dB/km e $B = 48.5 \mu\text{m}$ [35].

Nel campo delle telecomunicazioni l'assorbimento nell'IR è particolarmente problematico. L'assorbimento estrinseco, invece, è causato dalla presenza di particelle esterne. L'acqua è particolarmente problematica perché il gruppo OH⁻ presenta picchi di assorbimento per $\lambda = 2.8, 1.4, 0.93$ e $0.7 \mu\text{m}$. Inoltre, il gruppo OH⁻ interagisce assorbendo anche a $\lambda = 1.24 \mu\text{m}$. Oltre all'acqua, anche i dopanti aggiunti possono causare assorbimento. L'altro fattore che causa attenuazione intrinseca è lo *scattering*. L'attenuazione dovuta allo *scattering* di Rayleigh α_R (eq. 22) dipende dal reciproco della lunghezza d'onda alla quarta potenza, per questo motivo questo fenomeno diventa importante a lunghezze d'onda minori (UV):

$$\alpha_R = \frac{C_r}{\lambda^4} \quad (22)$$

C_r è il coefficiente dello *scattering* di Rayleigh ed è solitamente compreso tra 0.8 e 1 [35].

Anche lo *scattering* di Mie può essere una causa di attenuazione nelle fibre ottiche. Questo tipo di *scattering* è dovuto alla presenza di inomogeneità e imperfezioni sulla superficie della fibra, le quali causano perdite di potenza. Lo *scattering* di Mie può essere ridotto molto con un'attenta lavorazione della superficie, in modo da non lasciare difetti esterni [35]. L'attenuazione totale α_{tot} può essere approssimata come riportato nell'eq. 23:

$$\alpha_{tot} = \alpha_R + \alpha_{FIR} \quad (23)$$

In **Figura 17** è illustrata l'attenuazione intrinseca per una fibra di silice.

3 – Le fibre ottiche

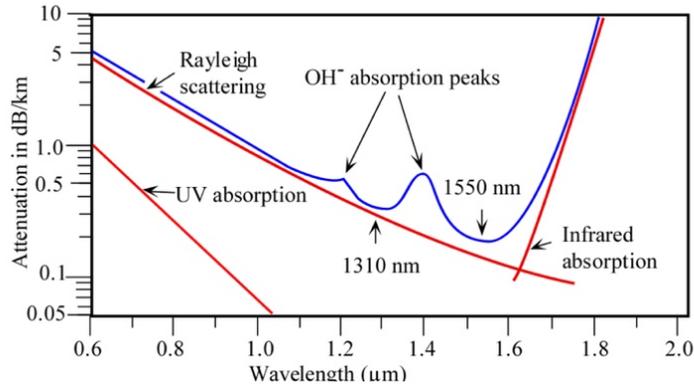


Figura 17 - Attenuazione intrinseca al variare della lunghezza d'onda della luce per una fibra di silice. Si noti come il minimo di attenuazione sia a 1550 nm, frequenza di maggior interesse per le telecomunicazioni ottiche [35].

ii. Attenuazione estrinseca

L'attenuazione estrinseca è dovuta a perdite che si verificano per fenomeni quali piegamento della fibra, a livello sia macroscopico sia microscopico, riflessioni sulle facce trasversali terminali della fibra oppure per scarso allineamento nelle giunzioni. Il fenomeno di perdita dovuto al ripiegamento della fibra è ben illustrato in **Figura 18**.

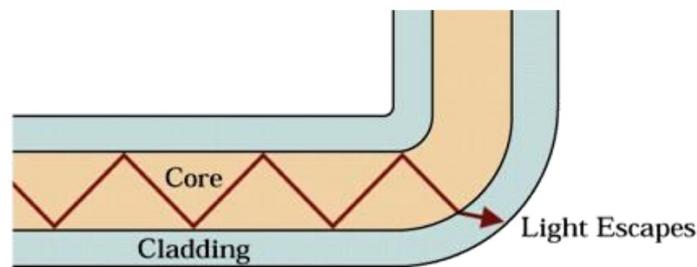


Figura 18 - Perdita di potenza ottica dovuta alla presenza di macro-ripiegamenti. Localmente la luce non segue più la condizione di TIR e lascia la fibra in corrispondenza del ripiegamento. Questo fenomeno è tanto più marcato quanto più il raggio di curvatura è piccolo [35]

3.3.2. Dispersione

Come riportato in precedenza, per dispersione si intende l'allargamento temporale di un impulso durante la sua propagazione all'interno di una fibra ottica. Essa può essere di diversi tipi: dispersione intermodale, dispersione dovuta al materiale e dispersione dovuta alla guida d'onda. Le ultime due sono raggruppate sotto il nome di "dispersione cromatica" [appunti optoelettronica]. La dispersione solitamente si misura in allargamento temporale per distanza percorsa [s/km]. In **Figura 19** è riportata

una rappresentazione grafica della dispersione. Se la dispersione è troppo forte, nel caso di un viaggio prolungato nella fibra, risulta impossibile distinguere i picchi e quindi sono perse informazioni.

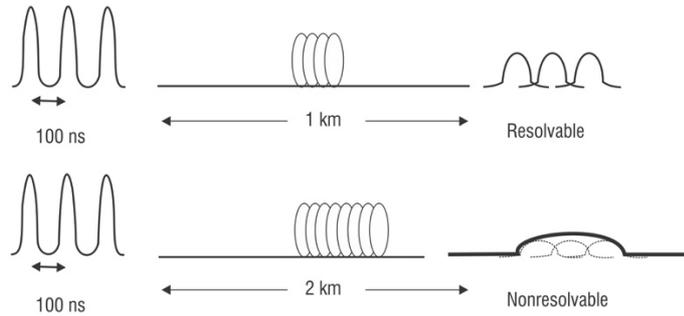


Figura 19 - Rappresentazione degli impulsi dopo 1 km di viaggio (sopra) e dopo 2 km di viaggio (sotto) nella fibra ottica, quando non sono più risolvibili [30].

i. Dispersione intermodale

Come è già stato affermato in precedenza, i modi di ordine diverso non viaggiano nella fibra con lo stesso angolo di inclinazione. I modi di ordine superiore formano un maggiore angolo rispetto all'asse della fibra. Per questo motivo diversi modi compiranno cammini ottici diversi [30]. Considerando un raggio che si propaga nella fibra con un'inclinazione θ rispetto all'asse della fibra, percorrendo una lunghezza L , in un mezzo con indice di rifrazione n_1 , impiegherà un tempo t_L dato dall'eq. 24:

$$t_L = \frac{n_1 L}{c \cos \theta} \quad (24)$$

Sapendo che $0 < \theta < \theta_c$, si avrà un tempo minimo t_{min} e un tempo massimo t_{max} impiegato dai raggi a ordine zero e dai raggi a ordine superiore, secondo le eq. 25 e 26 [30]:

$$t_{min} = \frac{n_1 L}{c} \quad (25)$$

$$t_{max} = \frac{n_1^2 L}{c n_2} \quad (26)$$

Quindi, modi differenti, alla stessa lunghezza d'onda, viaggeranno a velocità di gruppo diverse, impiegando un tempo t per percorrere la stessa distanza compreso tra t_{min} e t_{max} . È possibile dimostrare (combinando le eq. 25 e 26) che $\tau_i = t_{max} - t_{min} \approx \frac{L}{2n_1 c} (NA)^2$. Limitando l'apertura numerica si può quindi diminuire la dispersione intermodale. La dispersione intermodale causa un allargamento

temporale dell'impulso, che se inizialmente era lungo un tempo τ_1 , dopo una lunghezza L percorsa nella fibra, sarà τ_2 , con τ_2 espresso secondo l'eq. 27:

$$\tau_2^2 = \tau_1^2 + \tau_i^2 \quad (27)$$

Questa situazione è ben illustrata in **Figura 20**.

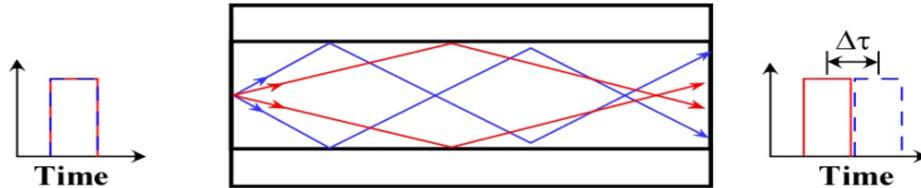


Figura 20 - Rappresentazione della dispersione intermodale. Due modi (rosso a basso ordine, blu a ordine superiore) percorrono cammini ottici differenti, impiegando tempi differenti [35].

In ogni caso, quest'analisi della dispersione vale per le fibre MM con indice a gradino. Non è presente nelle fibre SM, appunto perché lì si propaga un singolo modo. Nelle fibre con indice a gradiente si ha dispersione intermodale, ma $\tau_i = t_{max} - t_{min}$ ha un'espressione diversa e sostanzialmente è più piccolo, proprio perché queste fibre sono progettate per minimizzare la dispersione. In questo caso τ_i è espresso secondo l'eq. 28:

$$\tau_i = \frac{n_1 \Delta^2}{c 20\sqrt{3}} \quad (28)$$

Il fattore moltiplicativo $20\sqrt{3}$ non è fisso ma dipende dalla forma dell'impulso [35].

ii. Dispersione dovuta al materiale

Un'altra causa di dispersione nelle fibre ottiche è dovuta al fatto che l'indice di rifrazione n dipende dalla lunghezza d'onda della luce. Quindi visto che n varia, diverse lunghezze d'onda saranno rifratte con angoli diversi. Un raggio di luce bianca, quando rifratto da un prisma, si disperderebbe nei suoi colori costituenti, come illustrato in **Figura 21**. Come precedentemente detto, un parametro per valutare la dispersione intramodale è dato dal numero di Abbe.

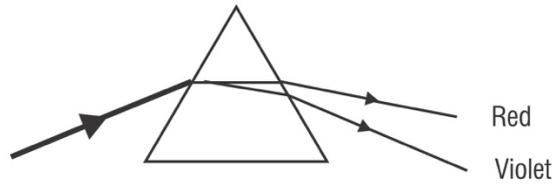


Figura 21 - Dispersione di un raggio di luce bianca quando è rifratto da un prisma. Si notino i diversi angoli di rifrazione per la componente rossa e viola [30].

È possibile definire una velocità di gruppo, v_g , cioè la velocità a cui la componente di ogni impulso si muoverà lungo la fibra (eq. 29)

$$v_g = c/n_g \quad (29)$$

L'indice di rifrazione del gruppo, n_g , nella maggior parte dei casi risulta essere leggermente più alto dell'indice n [30]. In **Tabella 2** è riportata la variazione di n e n_g con la lunghezza d'onda λ per un vetro di silice; si può facilmente notare come entrambi gli indici dipendano dalla lunghezza d'onda della luce.

Tabella 2 - Valori di indice e indice di gruppo al variare della lunghezza d'onda per un vetro di silice [30].

λ (nm)	$n(\lambda)$	$n_g(\lambda)$
700	1.45561	1.44379
750	1.45456	1.47154
800	1.45364	1.46924
850	1.45282	1.46744
900	1.45208	1.46601
950	1.45139	1.46489
1000	1.45075	1.46401
1050	1.45013	1.46332
1100	1.44954	1.46279
1150	1.44896	1.46241
1200	1.44839	1.46214
1250	1.44783	1.46197
1300	1.44726	1.46189
1350	1.44670	1.46189
1400	1.44613	1.46196
1450	1.44556	1.46209
1500	1.44498	1.46229
1550	1.44439	1.46253

1600

1.44379

1.46283

Il problema della dispersione dovuta al materiale è tanto più grande quanto più largo è lo spettro di emissione della sorgente luminosa. Infatti, una fonte di luce bianca come il sole, presenta una larghezza spettrale di 300 nm, un LED (*light emitting diode*) che opera a 1300 nm può avere 25 nm di larghezza spettrale mentre un diodo laser 2 nm o meno [30]. Per le telecomunicazioni si consiglia di utilizzare un laser come sorgente luminosa per limitare la dispersione. Un parametro che si usa per quantificare la dispersione del materiale è detto coefficiente di dispersione del materiale, D_m , e si misura in ps/(km•nm). Se D_m è negativo, allora le lunghezze d'onda maggiori viaggiano più in fretta, se D_m è positivo, le lunghezze d'onda minori viaggeranno più in fretta. È possibile stimare $\tau_m = t_{max} - t_{min}$, con τ_m intervallo di tempo dovuto alla dispersione del materiale, secondo l'eq. 30 [35]:

$$\tau_m = D_m \times L \times \Delta\lambda \quad (30)$$

con $\Delta\lambda$ larghezza spettrale in nm dell'impulso della sorgente calcolata a metà altezza del picco. Si può quindi affermare che $\tau^2 = \tau_i^2 + \tau_m^2$ e definire quindi la massima velocità di bit che una fibra può sostenere affinché gli impulsi possano essere risolti, B_{max} , secondo l'eq. 31:

$$B_{max} = \frac{0.7}{\tau} \quad (31)$$

iii. Dispersione dovuta alla guida d'onda

Questa forma di dispersione è dovuta al fatto che anche la velocità di gruppo di ogni modo dipende dalla lunghezza d'onda. La teoria alla base di questo meccanismo di dispersione è piuttosto complessa e non utile allo scopo di questa tesi, tuttavia, è importante sottolineare due aspetti:

1. La dispersione di guida d'onda è negativa per una fibra SM. La dispersione è più alta se cresce la lunghezza d'onda.
2. Se Δ cresce e il raggio a del nucleo della fibra diminuisce, allora il modulo della dispersione per la guida d'onda cresce.

3.4. Tecnologie produttive delle fibre ottiche

Dopo aver discusso del funzionamento delle fibre ottiche, delle varie tipologie di fibra e anche dei meccanismi di attenuazione e dispersione, è utile concentrarsi sulle tecnologie produttive comunemente impiegate per fabbricare le fibre ottiche. Per produrre una fibra ottica esistono sostanzialmente due metodologie differenti: la filatura diretta della fibra con il metodo del doppio crogiolo oppure la filatura a partire da una preforma [8]. In ogni caso, per ottenere una fibra di alta qualità, è importante che i materiali di partenza abbiano un elevato grado di purezza. Le impurità nei materiali di partenza potrebbero degradare le prestazioni del dispositivo.

3.4.1. Metodo del doppio crogiolo

Il metodo del doppio crogiolo, tecnologia illustrata in maniera schematica in **Figura 22**, si basa sull'impiego di due crogioli concentrici in cui sono posti i vetri del nucleo e del mantello allo stato fuso.

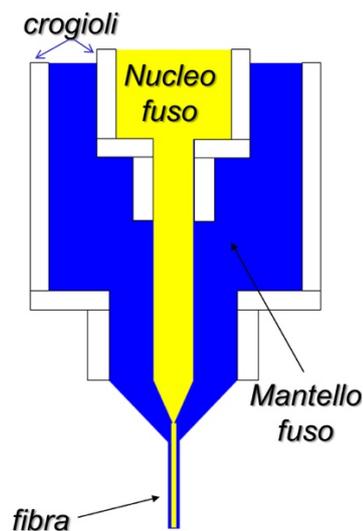


Figura 22 - Metodologia del doppio crogiolo usata per la produzione di fibre ottiche [8].

Il vetro fuso usato per il nucleo è posto nel crogiolo più interno. Il sistema è riscaldato ad una temperatura superiore alla T_m . Il vetro del mantello e del nucleo si incontrano alla base del crogiolo e da lì il fuso è filato per formare la fibra ottica. Questa tecnologia è particolarmente utilizzata nella produzione di fibre di vetri morbidi, in particolare vetri calcogenuri [36]. Questa tecnologia lascia molte impurezze, di conseguenza è utilizzata solo per alcune composizioni in cui l'elevata purezza non è una questione di fondamentale importanza. Un limite di questa tecnologia è la mancanza di flessibilità nella geometria ottenibile: è possibile produrre solo fibre ottiche con indice a gradino [8].

3.4.2. Metodo di filatura della preforma

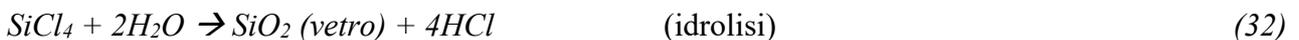
Il metodo di filatura della preforma è una tecnologia utilizzata per produrre la maggior parte delle fibre ottiche. Per preforma si intende una barra di vetro che riproduce in scala ingrandita il profilo di indice di rifrazione della fibra finale. In seguito al processo di filatura, il diametro della preforma sarà diminuito fino ad ottenere la fibra ottica delle dimensioni desiderate. Molto spesso un ulteriore strato protettivo polimerico è applicato sulla superficie esterna della fibra per proteggerla [37].

3.4.2.1. Ottenimento della preforma

Le tecnologie più utilizzate per l'ottenimento della preforma sono basate sulla deposizione chimica in fase vapore (CVD) e sono le seguenti: *modified chemical vapour deposition* (MCVD), *outside vapor deposition* (OVD), *vapor-phase axial deposition* (VAD) e la *plasma chemical vapour deposition* (PCVD). Un'altra interessante tecnologia, comunemente impiegata per i vetri i cui precursori non possono essere ottenuti in fase vapore e che quindi non si basa su processi CVD è la *rod-in-tube* [33]. Nel seguente paragrafo le principali tecnologie di ottenimento della preforma della fibra ottica saranno trattate più in dettaglio.

i. *Modified chemical vapour deposition* (MCVD)

Nella tecnologia produttiva della MCVD si prende un tubo di vetro (solitamente vetro di silice) vuoto e lo si pone in rotazione orizzontalmente. Dentro il tubo si insufflano vapori di alogeni metallici (SiCl_4 , GeCl_4) insieme ad ossigeno. Una fiamma ossidrica è posta fuori dal tubo per scaldarlo. Mentre il tubo ruota, la fiamma trasla lungo la direzione assiale per scaldare il tubo, nel caso di un vetro di silice le temperature raggiungono 1500-1650 °C. All'interno del tubo avvengono reazioni di idrolisi e ossidazione e si formano particelle di vetro che sono depositate sulla superficie interna del tubo e poi sinterizzate grazie all'aiuto delle alte temperature. Per un vetro di silice si ha [12] (eq. 32 e 33):



Variando la composizione della miscela gassosa iniettata si varia la composizione del vetro. In questo modo è possibile ottenere fibre con indice a gradiente.

La reazione di idrolisi lascia un elevato grado di ioni ossidrilici nel vetro, un successivo riscaldamento a 800 °C è condotto sia per eliminare la struttura porosa sia per ridurre il contenuto di OH^- [38]. Il

tubo è “collassato” in una preforma. Con questa tecnica è possibile ottenere fibre senza impurezza d’acqua, abbassando così le perdite per attenuazione estrinseche. In **Figura 23** è illustrato uno schema riassuntivo del processo di fabbricazione di una preforma tramite MCVD [12].

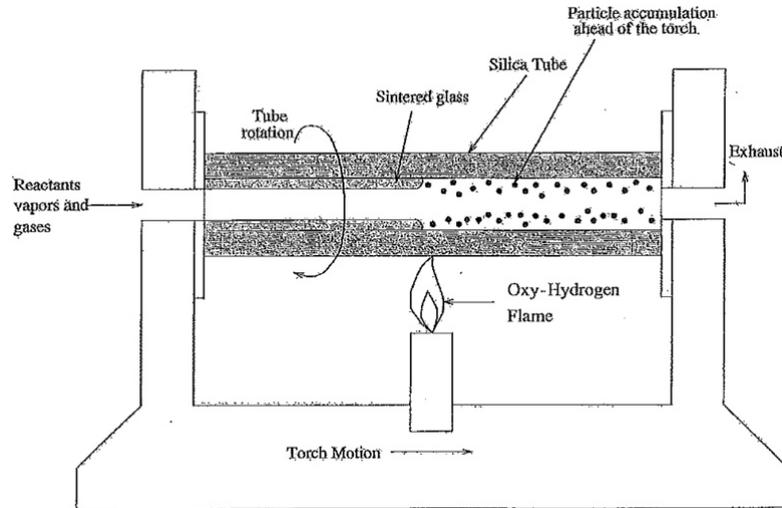


Figura 23 - Diagramma schematico del processo MCVD [12].

ii. *Outside vapour deposition (OVD)*

Per ottenere una preforma tramite la tecnica OVD, una barra, solitamente costituita da un materiale refrattario come allumina Al_2O_3 , grafite o vetro di silice, è posta in un reattore nel quale si insufflano gas reattivi quali tetracloruro di silice (SiCl_4) e ossigeno. Gas combustibili quali idrogeno o metano sono forniti a un bruciatore che si sposta lungo l’asse della barra, mentre questa ruota. I gas reagiscono e si depositano sulla superficie esterna della barra.

Successivamente, dopo la deposizione, la barra andrà rimossa e la preforma posta in forno a temperature superiori ai $500\text{ }^\circ\text{C}$ con insufflaggio di cloro ed elio, per ottenere il collasso della preforma [39], eliminare porosità residue e abbassare ulteriormente il contenuto di ione ossidrilico. [8, 33]

iii. *Vapour phase axial deposition (VAD)*

Una barretta è sospesa in verticale, sostenuta da una sola estremità. La miscela di gas reattivi passa tra la barra ed una sorgente di calore. I prodotti di reazione dei gas precursori, la cui sintesi è favorita dalle alte temperature, si depositano sulla superficie esterna della barretta. Le alte temperature facilitano anche la sinterizzazione del vetro depositato. La fonte di calore, spesso una torcia, è

movimentata verticalmente lungo la direzione assiale. Con questa tecnologia, come anche per le due precedenti MCVD e OVD, è possibile depositare il materiale strato per strato: variando la composizione della miscela gassosa è possibile ottenere un profilo radiale di indice di rifrazione. Una grande differenza rispetto alla MCVD è che nella VAD il profilo di drogaggio dipende sostanzialmente dalla geometria del bruciatore [16]. La VAD permette di ottenere preforme molto lunghe.

iv. *Plasma chemical vapour deposition (PCVD)*

La tecnologia PCVD è una variante della MCVD: si usa sempre un tubo in cui sono insufflati gas reattivi, però non si utilizza più un bruciatore bensì una cavità risonante a microonde. Il principale limite è che la deposizione è lenta, però molto precisa. Un'altra variante di questa tecnologia è la *plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD)*, che opera a pressione atmosferica, limitando così le complicazioni tecnologiche dovute all'introduzione del vuoto nel processo produttivo [40].

v. *Tecnologia Rod-in-tube*

Le tecnologie sopra menzionate permettono di ottenere fibre ottiche con attenuazioni molto basse perché si limitano le contaminazioni ed il contenuto d'acqua è controllato in maniera tale da evitare un pronunciato picco di assorbimento a $1.4 \mu\text{m}$ [16]. Il loro principale limite riguarda la difficoltà che si incontra nell'introdurre ioni di terre rare nella miscela di gas reattivi. Infatti, questi ioni sono poco volatili [38]; per risolvere il problema si cerca di avvicinare la miscela di gas dopanti alla zona di reazione di ossidazione oppure si effettuano drogaggi in soluzione (*solution doping*). Tuttavia, si incontrano numerose problematiche cosicché per ottenere una fibra di vetro attiva, drogata cioè con ioni di terre rare, è consigliato utilizzare la tecnologia “*rod-in-tube*”, illustrata in **Figura 24**.

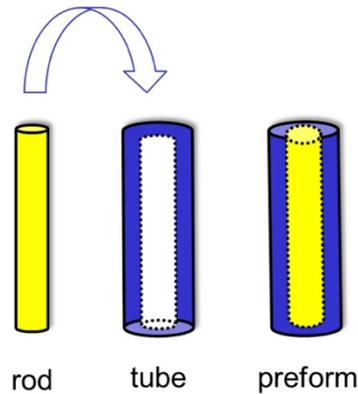


Figura 24 - Schema per ottenere una preforma con la tecnica *rod-in-tube* [16].

Per ottenere la preforma bisogna prima produrre una barra (*rod*) di vetro attivo da utilizzare come nucleo e un tubo (*tube*) di vetro passivo da utilizzare come mantello. Una volta realizzati, la barra è lucidata con qualità ottica mediante dischi abrasivi in carburo di silicio (SiC) con maglie di diversa dimensione ed è successivamente inserita nel tubo, così da ottenere la preforma [41]. La barra si processa tramite colata del vetro fuso in uno stampo cilindrico di alluminio o acciaio. Questo vetro avrà l'indice di rifrazione più alto. Il tubo si ottiene per colata in uno stampo cilindrico (sempre di alluminio o acciaio) in modo da produrre una billetta, che sarà poi estrusa attraverso una filiera per produrre un tubo. Prima di accoppiare tubo e barra, è necessario effettuare uno stretching della barra per ridurre il diametro in modo che possa essere inserita nel tubo. Successivamente, la preforma, come anche le preforme di cui abbiamo discusso in precedenza, sarà filata in una torre di filatura.

La tecnologia *rod-in-tube* è stata utilizzata in questa tesi di laurea magistrale per ottenere un laser in fibra ottica drogata con ioni Pr^{3+} .

3.4.2.2. Filatura della preforma

Dopo aver ottenuto la preforma con una delle tecnologie precedentemente menzionate, è necessario filarla per ottenere una fibra ottica. La filatura della preforma consiste in una riduzione del suo diametro fino ad ottenere le dimensioni desiderate per la fibra. Da una preforma lunga un metro si ottengono centinaia di metri di fibra. La preforma precedentemente ottenuta è già dopata e ha già il profilo di indice di rifrazione desiderato. Il processo di filatura si prefigge seguenti obiettivi [42]:

- ottenere una fibra ad alta resistenza;
- ottenere il corretto diametro della fibra;
- applicare il rivestimento protettivo esterno al mantello.

La conversione da preforma a fibra avviene in un sistema che si sviluppa verticalmente detto “torre di filatura”. La torre di filatura è composta da più sottosistemi, quali:

- supporto rigido verticale;
- sistema di alimentazione della preforma;
- sorgente di calore, come una fornace;
- sistema per il rivestimento;
- sistema per controllo dimensionale;
- un tamburo per tirare e raccogliere la fibra.

Il funzionamento congiunto di questi sistemi permette di controllare la tensione di filatura, la temperatura e la viscosità del vetro [42, 12].

La preforma è inserita nel sistema di alimentazione nella parte superiore della torre di filatura, è riscaldata da una fornace, poi è applicato il rivestimento e quindi la fibra è tirata e raccolta sul tamburo in fondo. La preforma è alimentata nel sistema di alimentazione, facendo attenzione alla velocità e al posizionamento del vetro. La velocità a cui la preforma è alimentata dipende dalla velocità a cui è tirata e dal diametro della fibra. La tensione di filatura è controllata dalla fornace in cui passa il vetro. Questo è un parametro fondamentale per la corretta esecuzione del processo e va mantenuto costante il più possibile. Successivamente la preforma entra in una fornace cilindrica verticale. Un foro di piccolo diametro al fondo della fornace fa sì che la fibra, passandoci attraverso, diminuisca il suo raggio. La fornace è riscaldata usando un’alta differenza di potenziale applicata a un elemento altamente resistivo come la grafite. Per evitare l’ossidazione alle alte temperature della grafite, dentro la fornace si insuffla dell’argon. Uscita dalla fornace, la fibra è costantemente tirata e così si diminuisce ulteriormente il suo diametro. Piccole variazioni nella tensione, temperatura e flusso di argon possono far variare notevolmente il diametro, per questo motivo il diametro della fibra è costantemente misurato con un sistema apposito (come *gauge* per il diametro spesso si usa un sistema laser, preciso al micrometro). Successivamente la fibra passa per il sistema di rivestimento. Il rivestimento ha una funzione sia meccanica, per proteggere la fibra, sia funzionale, come nel caso di fibre ottiche drogate con ioni di terre rare in cui il rivestimento polimerico serve a guidare i modi della luce di pompa [12]. Solitamente i rivestimenti sono reticolati con un processo di fotoreticolazione mediato da raggi UV. Spesso si utilizzano due rivestimenti, uno che aderisce al vetro ed uno esterno, più duro. Per depositare il rivestimento, la fibra passa in un serbatoio di vernice fotosensibile e successivamente è esposta ai raggi UV. Infine, la fibra è raccolta sul tamburo [42].

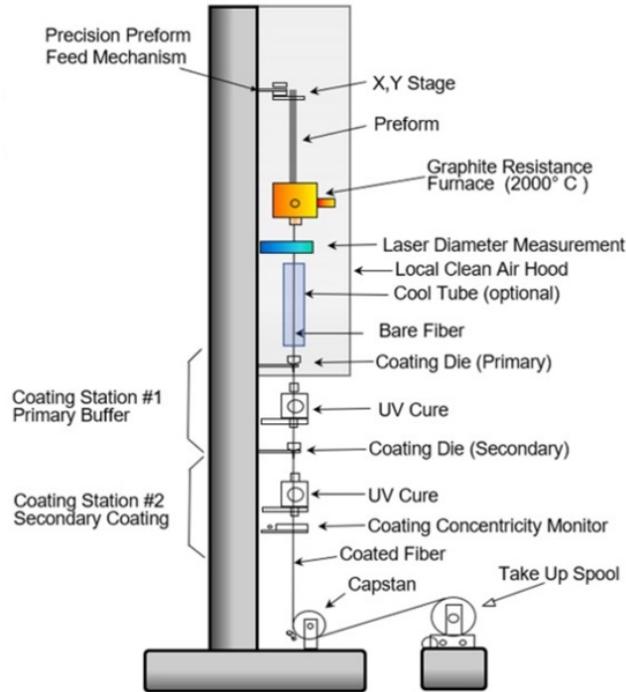


Figura 25 - Schema di una torre di filatura [42].

Nel caso di questa tesi di laurea magistrale, è stato deciso di non applicare il rivestimento all'esterno del mantello. Per controllare la torre di filatura nel laboratorio si utilizza il programma "LabView". Conoscendo la velocità V di immissione della preforma ed il suo diametro D ed essendo noto il diametro d finale, si può trovare la velocità di stiro v adatta usando l'eq. 34:

$$D^2V = d^2v \quad (34)$$

3.5. Caratterizzazioni utili allo sviluppo di una fibra ottica

Nei paragrafi precedenti si è visto come l'indice di rifrazione sia un parametro estremamente importante nello sviluppo di una fibra in grado di guidare la luce. È quindi utile misurarlo. Un'altra quantità che va caratterizzata sono le perdite (in dB/km) della fibra.

3.5.1. Misura dell'indice di rifrazione

Quando un raggio di luce in un materiale 1 con indice di rifrazione n_1 incontra un materiale 2 con indice di rifrazione n_2 allora il raggio è rifratto di un certo angolo che dipende dalla legge di Snell. (eq. 12). Conoscendo θ_1 (angolo di incidenza) e n_1 e misurando θ_2 (angolo di rifrazione), è possibile trovare n_2 . Un rifrattometro si basa su questo principio. Il campione di vetro è posto a contatto con un prisma di indice noto n_p . Un raggio è inviato con un certo angolo di incidenza θ_p contro il prisma ed è quindi rifratto verso il campione di vetro dal quale uscirà per arrivare ad un detector, come riportato in **Figura 26**.

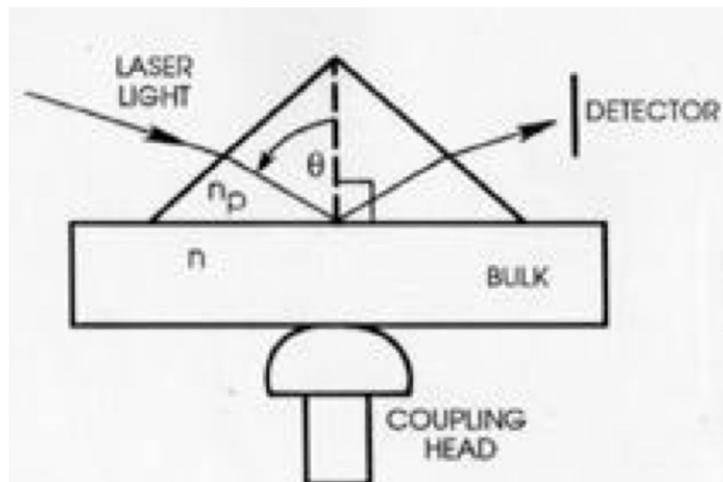


Figura 26 - Set-up schematico per la misura di un indice di rifrazione per un materiale massivo [8].

L'angolo di incidenza del primo raggio viene fatto variare. Oltre un certo angolo critico θ_c si avrà TIR; quindi, il detector misurerà un segnale praticamente nullo. Conoscendo θ_p , θ_c e n_p si può trovare l'indice di rifrazione n del materiale. Alcuni rifrattometri dispongono di più sorgenti per generare raggi a diverse lunghezze d'onda e quindi si può misurare la variazione di indice con la lunghezza d'onda, cioè si può ottenere la curva di dispersion

4. Laser in fibra ottica

Dopo aver discusso delle fibre ottiche, è opportuno parlare dei laser perché l'obiettivo di questa tesi è sviluppare un vetro fosfato drogato con ioni di Pr^{3+} che potenzialmente possa essere utilizzato come vetro di nucleo per una fibra ottica laser. Nella prima parte di questo capitolo si discuterà del laser e dei principi fisici che ne governano il funzionamento. Successivamente ci si concentrerà sui vetri attivi utilizzati per sviluppare fibre laser, per poi concludere con le tecniche di caratterizzazione.

4.1. Laser

Laser è l'acronimo di “*light amplification by stimulated emission of radiation*”. Un laser emette un fascio di luce monocromatico, coerente e ad elevata potenza [43]. Per capirne il funzionamento è necessario introdurre l'interazione tra luce e materia

4.1.1. Interazione radiazione-materia

Si consideri un atomo: un suo elettrone può essere eccitato da un livello energetico E_1 ad un livello ad energia superiore E_2 in seguito all'assorbimento di un fotone di energia $h\nu = E_2 - E_1$. Viceversa, un elettrone in uno stato eccitato E_2 può transire ad uno stato meno energetico E_1 , emettendo un fotone. La transizione può avvenire spontaneamente (emissione spontanea) oppure può essere indotta da un altro fotone (emissione stimolata). In **Figura 27** sono illustrate le situazioni appena descritte di assorbimento, emissione spontanea ed emissione stimolata [44].

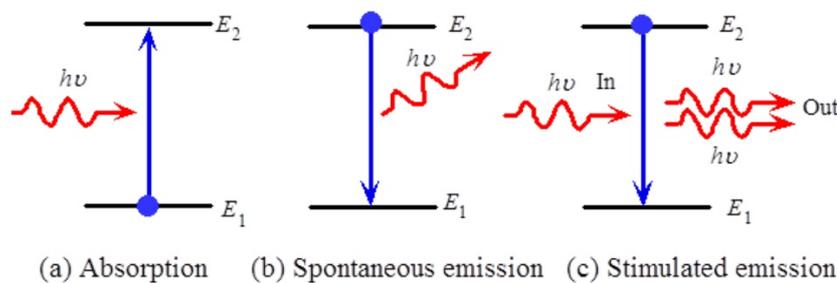


Figura 27 - Diverse meccanismi di interazione tra la radiazione e la materia [16].

Nel caso dell'emissione spontanea, un elettrone transisce dal livello E_2 al livello E_1 emettendo un fotone in direzione casuale. Questa transizione è possibile a patto che il livello E_1 abbia uno stato

libero in cui l'elettrone può transire. Utilizzando una visione di fisica classica, è possibile considerare l'emissione come se l'elettrone, durante la transizione da E_2 a E_1 , oscillasse ad una frequenza ν [44]. Durante l'emissione stimolata, un fotone incidente stimola l'emissione di un fotone da parte di un elettrone che transisce da uno stato eccitato E_2 verso lo stato fondamentale E_1 . Il fotone emesso avrà stessa fase, direzione e polarizzazione del fotone incidente. Questa situazione potrebbe essere spiegata dicendo che il campo elettrico del fotone incidente si accoppia con l'elettrone che quindi oscillerà alla frequenza del fotone incidente.

L'oscillazione forzata dell'elettrone lo porta ad emettere a una frequenza $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$, dove h è la costante di Planck ($h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s), in fase con il fotone incidente. Nonostante in questa trattazione si sia parlato di transizioni elettroniche, sarebbe più corretto discutere dell'assorbimento, emissione spontanea ed emissione stimolata in termini di transizioni energetiche dell'atomo, dove E_1 ed E_2 rappresentano i livelli energetici dell'atomo [44]. In ogni caso, l'emissione stimolata è la chiave per ottenere amplificazione della luce e quindi per ottenere un laser, perché un fotone incidente è convertito in due fotoni con stessa fase e stessa direzione. Va però sottolineato che un fotone incidente potrebbe stimolare l'emissione di un fotone se lo stato E_2 è occupato, ma potrebbe anche essere assorbito ed eccitare l'atomo da uno stato E_1 a E_2 . Emissione stimolata e assorbimento sono quindi due fenomeni in competizione; perché l'emissione stimolata sia favorita è importante che lo stato a più alta energia E_2 sia più popolato dello stato E_1 , cioè che se si considera un insieme di atomi, esistano più atomi nello stato eccitato E_2 rispetto a quelli presenti nello stato E_1 : questa situazione di non equilibrio si chiama "inversione di popolazione". Con un sistema a due livelli, cioè a due stati E_1 ed E_2 , non è possibile ottenere un'inversione di popolazione perché i fotoni incidenti causeranno tanti assorbimenti quante emissioni stimolate. Se però si prendesse in considerazione un sistema a tre livelli, E_1 , E_2 ed E_3 , con $E_3 > E_2 \gg E_1$ si potrebbero eccitare gli atomi in uno stato E_3 , per esempio fornendo loro fotoni con energia $h\nu_{13} = E_3 - E_1$. Quest'operazione è detta "pompaggio ottico". La piccola differenza energetica tra E_3 ed E_2 permetterebbe una rapida transizione non radiativa tra questi due livelli, con emissione di fononi con energia $h\nu_{32} = E_3 - E_2$. E_2 è detto stato metastabile. Una volta arrivato nello stato E_2 l'atomo non potrebbe diseccitarsi immediatamente, vista la grande differenza energetica tra E_2 ed E_1 . Qui gli atomi si accumulano fino all'arrivo di un fotone con energia $h\nu_{21} = E_2 - E_1$, il quale permette all'atomo di decadere allo stato E_1 , emettendo due fotoni con frequenza ν_{21} in fase. Se l'inversione di popolazione continua, i fotoni emessi possono provocare ulteriori emissioni stimolate, dando vita così ad un effetto a valanga [43, 44]. Questa situazione è ben illustrata in **Figura 28**.

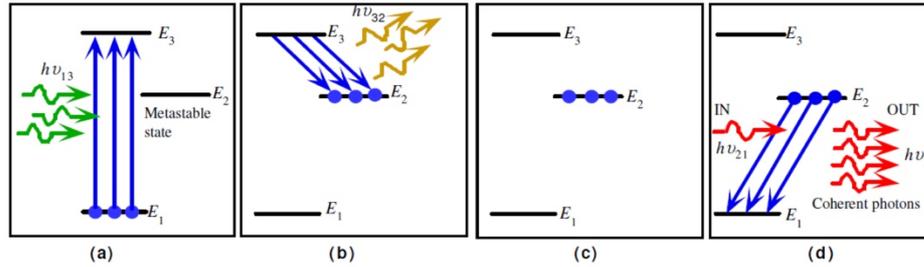


Figura 28 - Principio di funzionamento di un laser. (a) Pompaggio ottico; (b) rapida transizione fononica; (c) accumulazione di popolazione in attesa di fotoni incidenti; (d) emissione stimolata provocata dall'arrivo di un fotone incidente [35].

Il pompaggio può anche non essere effettuato otticamente, ma si possono usare altri metodi per eccitare gli atomi, come una scarica elettrica o una reazione chimica. La coerenza del fascio e la ben definita lunghezza d'onda differenziano un laser da un LED (*light emitting diode*).

4.1.2. Tasso di emissione stimolata

In un laser, le transizioni per emissione stimolata devono essere superiori alle transizioni di assorbimento ed emissione spontanea. L'analisi matematica riportata qui di seguito ha l'obiettivo di identificare i fattori che controllano questi fenomeni [44].

Si consideri un mezzo a due livelli come quello precedentemente riportato in **Figura 27**. Questo mezzo presenta una densità volumica di atomi N_1 con energia E_1 e una densità di atomi N_2 con energia E_2 . La velocità di assorbimento, e quindi di transizioni $E_1 \rightarrow E_2$, denominata con R_{12} , sarà proporzionale alla densità di atomi N_1 e alla densità di energia fotonica, come riportato in **eq. 35**:

$$R_{12} = B_{12}N_1\rho(h\nu) \quad (35)$$

dove B_{12} è un coefficiente di proporzionalità detto coefficiente di Einstein e $\rho(h\nu)$ è la densità di fotoni per unità di volume con energia $h\nu = E_2 - E_1$.

Il tasso di transizioni da E_2 a E_1 , detto R_{21} , dipende sia dall'emissione spontanea che dall'emissione stimolata, inoltre entrambi i contributi saranno proporzionali alla densità di atomi N_2 . Il contributo legato all'emissione stimolata è legato anche alla densità di fotoni per unità di volume $\rho(h\nu)$. R_{21} è quindi uguale a (**eq. 36**):

$$R_{21} = A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(h\nu) \quad (36)$$

dove A_{21} e B_{21} sono i coefficienti di proporzionalità di Einstein per l'emissione spontanea e l'emissione stimolata, rispettivamente. Per trovare B_{12} , A_{21} e B_{21} bisogna considerare gli eventi all'equilibrio termodinamico e quindi che $R_{12} = R_{21}$, oltre alla distribuzione per l'equilibrio termico di Boltzmann, riportata in **eq. 37**:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{(E_2-E_1)}{k_b T}} \quad (37)$$

con k_b costante di Boltzmann ($k_b = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) e T temperatura ($[T] = \text{K}$). Per trovare i coefficienti di Einstein, va anche considerata la densità di fotoni all'equilibrio termico $\rho_{(h\nu)eq}$, diversa da $\rho_{(h\nu)}$, che può essere ottenuta dalla distribuzione di Planck della radiazione del corpo nero, riportata in **eq. 38**:

$$\rho_{(h\nu)eq} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 \left[e^{\frac{h\nu}{k_b T}} - 1 \right]} \quad (38)$$

È quindi possibile dimostrare, utilizzando le **eq. 36, 37 e 38** che $B_{12} = B_{21}$ e che (**eq. 39**):

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (39)$$

Ma il rapporto tra il tasso di emissione stimolata R_{21stim} ed emissione spontanea $R_{21spont}$ è dato dall'**eq. 40**:

$$\frac{R_{21stim}}{R_{21spont}} = \frac{B_{21}N_2\rho(h\nu)}{A_{21}N_2} = \frac{B_{21}\rho(h\nu)}{A_{21}} \quad (40)$$

L'**eq. 40** può quindi essere riscritta come (**eq. 41**):

$$\frac{R_{21stim}}{R_{21spont}} = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} \quad (41)$$

Inoltre, il rapporto tra i tassi di emissione stimolata ed assorbimento può essere scritto come (**eq. 42**):

$$\frac{R_{21stim}}{R_{12abs}} = \frac{N_2}{N_1} \quad (42)$$

Da questo ragionamento matematico [44] si possono trarre due importanti conclusioni: la prima è che per avere più emissione stimolata che emissione spontanea bisogna avere un'inversione di popolazione, cioè una condizione di non equilibrio, perché la distribuzione di Boltzmann richiederebbe una temperatura negativa per far sì che all'equilibrio termico ci sia una maggior densità di atomi N_2 con energia $E_2 > E_1$. La seconda importante conclusione è che il tasso di emissione stimolata dipende proporzionalmente dalla densità di fotoni; per questo motivo il confinamento dei fotoni in una cavità ottica è propedeutico allo sviluppo del laser. In conclusione, le condizioni per ottenere transizioni laser sono: inversione di popolazione, presenza di stati metastabili e confinamento dei fotoni [8, 44].

4.2. Funzionamento di un laser

Per ottenere un oscillatore laser sono necessari i seguenti componenti [35, 43]:

- fonte di energia per pompaggio per ottenere un'inversione di popolazione;
- mezzo attivo, con un adeguato diagramma energetico per generare azione laser;
- cavità ottica per generare *feedback* ottico.

Una rappresentazione schematica dei componenti di un laser è riportata in **Figura 29**.

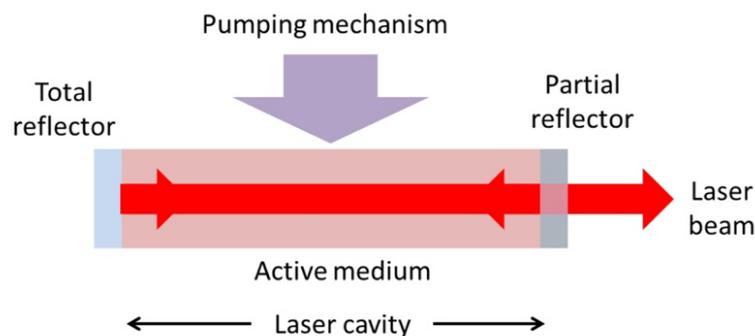


Figura 29 - Rappresentazione di un sistema laser [16].

Esistono diversi tipi di sorgente di energia per effettuare il pompaggio, possiamo dire che ne esistono di diversi tipi: è possibile eccitare gli atomi tramite pompa ottica, elettrica, chimica oppure con una sorgente di calore. Esempi di pompe sono dati da scariche elettriche, *flashlamps*, reazioni chimiche

oppure laser o led. La scelta della pompa è influenzata dal mezzo, per esempio un laser a elio-neon (He-Ne laser) usa una scarica elettrica per portare gli atomi in uno stato più eccitato, mentre i laser a eccimeri sfruttano una reazione chimica. Il laser in fibra di vetro fosfato oggetto di questa tesi sfrutta un laser a diodo con emissione nel blu come pompa.

Riguardo al mezzo attivo necessario per effettuare le transizioni radiative, si possono utilizzare diversi ioni, a seconda del loro diagramma energetico. Particolarmente interessanti sono gli ioni dei lantanidi. Per disperdere gli ioni attivi che andranno a dare transizioni laser si utilizza un ospite: il vetro è uno dei materiali più utilizzati. L'ospite, infatti, deve essere trasparente alla radiazione emessa dagli ioni attivi. Non è sempre richiesto, come nel caso di un laser He-Ne. Ma, per esempio, nel caso di un laser a rubino si usa Al_2O_3 come mezzo passivo e ioni di cromo Cr^{3+} come ioni attivi. Anche nel laser $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ (*yttrium-aluminium-garnet*) si sfruttano gli ioni Nd^{3+} come mezzo attivo e lo YAG come ospite per disperderli [35]. In questa tesi si utilizzerà un vetro fosfato come *host* per ioni di praseodimio Pr^{3+} .

Il mezzo attivo (*lasing medium*) è il responsabile delle transizioni laser. I suoi atomi subiscono un'inversione di popolazione a cui segue l'emissione stimolata. I diagrammi energetici di questi ioni sono spesso sistemi a tre o quattro livelli. Il mezzo attivo è il principale responsabile della lunghezza d'onda della radiazione emessa. I livelli energetici degli ioni attivi dispersi nel *host* sono influenzati dall'ospite stesso, come si approfondirà in seguito.

Infine, per ottenere un laser bisogna confinare i fotoni per ottenere *feedback* ottico: bisogna generare una cavità risonante. Esistono diversi modi per ottenere *feedback* ottico, ma l'idea che li accomuna è utilizzare due specchi diecrici posti ai terminali del sistema laser, come riportato in **Figura 29**. Si crea così una cavità ottica: da un lato è presente uno specchio altamente riflettente, dal lato opposto è presente uno specchio parzialmente riflettente. I due specchi riflettono i fotoni, quello parzialmente riflettente ne trasmette alcuni così da sostenere il fascio laser [43].

Un laser funziona quindi nel seguente modo: una sorgente di pompa trasmette energia agli ioni (o atomi) attivi, questi sono portati prima in uno stato eccitato e poi transiscono non radiativamente verso uno stato metastabile. A quel punto, alcuni di loro transiranno radiativamente tramite emissione spontanea verso lo stato sottostante emettendo fotoni. Nel frattempo, la sorgente continua a pompare. I fotoni emessi stimoleranno l'emissione di altri fotoni da parte di altri atomi che sono in uno stato eccitato metastabile. I fotoni emessi, con stessa fase e direzione, rimbalzando tra i due specchi continueranno a causare ulteriori emissioni stimolate. I fotoni prodotti rimarranno confinati nella cavità ottica e qualcuno riuscirà a uscirne passando per lo specchio parzialmente riflettente. Se il fascio è continuo, il laser è detto *continuous wave (CW) laser*, cioè "laser a onda continua". Se il

laser opera ad intermittenza, con una certa frequenza, e quindi il suo output non è continuo ma pulsato, si parla di *pulsed laser*.

4.3. Condizioni per ottenere oscillazione laser

4.3.1. Coefficiente di *optical gain*

Si consideri un mezzo laser che si sviluppa lungo la direzione x . Se si osserva come varia la potenza lungo l'asse del mezzo laser, questa aumenterà proprio perché il laser è attivo. Analogamente al coefficiente di assorbimento che si utilizza quando la potenza decresce (usando $\exp(-\alpha x)$), la potenza aumenta secondo $\exp(gx)$, dove g è definito come la variazione di intensità luminosa per unità di lunghezza. Il coefficiente di *optical gain* descrive quindi l'aumento di potenza per unità di lunghezza in un mezzo laser causato dall'emissione stimolata. È possibile dimostrare che il coefficiente g di *optical gain*, per un laser che emette attorno alla frequenza ν_0 , è definito dall'**eq. 43**:

$$g(\nu_0) \approx (N_2 - N_1) \frac{B_{21} n h \nu_0}{c \Delta \nu} \quad (43)$$

dove $\Delta \nu$ è l'allargamento spettrale del laser, che nei laser a gas è causato dall'effetto Doppler mentre nel caso di laser a stato solido può essere causato da uno *splitting* (divisione) dei livelli E_2 ed E_1 per l'interazione degli ioni ospite con l'*host*, come si approfondirà nel seguito [44].

Quando si considera una cavità ottica di lunghezza L in cui avviene emissione stimolata, partendo dalla prima emissione stimolata si arriva a raggiungere uno stato stazionario. Un'onda elettromagnetica confinata in questa cavità rimbalzerà avanti e indietro tra gli specchi, e ad ogni riflessione perderà parte della sua potenza dovuta alle riflettanze dei due specchi R_1 e R_2 . Inoltre, l'onda perderà potenza secondo $\exp(-\gamma x)$ a causa della presenza di inhomogeneità, assorbimento da parte dei portatori (effetto rilevante per laser a semiconduttore) oppure da parte di impurità. γ è detto coefficiente di attenuazione. È possibile quindi dedurre [44] che la potenza P_f , misurata in un punto di un laser, dopo due riflessioni e dopo aver percorso una lunghezza pari a $2L$, sarà data dall'**eq. 44**:

$$P_f = P_i R_1 R_2 e^{g(2L)} e^{-\gamma 2L} \quad (44)$$

dove P_i è la potenza iniziale.

Il valore di g per cui si ha che $P_f = P_i$ è detto valore limite del coefficiente di *optical gain* (g_{th}). È possibile dimostrare che (**eq. 45**):

$$g_{th} = \gamma + \frac{1}{2L} \ln \left(\frac{1}{R_1 R_2} \right) \quad (45)$$

Il coefficiente limite di *optical gain* g_{th} è utile per calcolare il livello limite di inversione di popolazione $(N_2 - N_1)_{th}$ necessario per raggiungere una condizione stazionaria nel laser, secondo l'eq. 46:

$$(N_2 - N_1)_{th} \approx g_{th} \frac{c \Delta \nu}{B_{21} n h \nu_0} \quad (46)$$

Quindi per avere un corretto funzionamento del sistema laser, inizialmente deve esserci la condizione $g > g_{th}$ così da permettere il *build up* del laser e raggiungere la condizione di stazionarietà per cui si ha che $g = g_{th}$ e $P_f = P_i$. L'eq. 46 riflette l'importanza della scelta degli specchi di riflettanze R_1 e R_2 , perché g_{th} dipende da R_1 e R_2 . La **Figura 30** rappresenta bene la situazione di inversione di popolazione e potenza in uscita P_0 in funzione del tasso di pompaggio. Si individua un valore limite di tasso di pompa per cui la differenza di popolazione $N_2 - N_1$ rimane stazionaria. Oltre quel valore di tasso di pompa, anche la potenza in uscita P_0 inizia a crescere. Prima che la pompa porti ad avere $N_2 - N_1 = (N_2 - N_1)_{th}$ non si ha radiazione coerente in uscita dal laser e quindi P_0 rimane nullo.

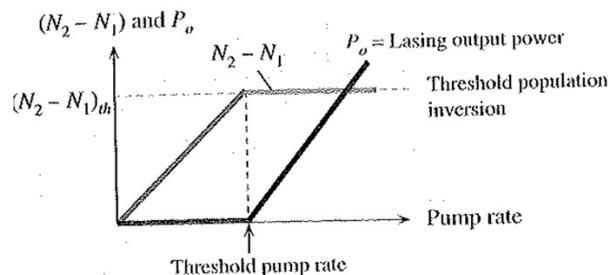


Figura 30 - $(N_2 - N_1)$ e potenza coerente in uscita P_0 in funzione del tasso di pompaggio [44].

Il laser è in pratica un oscillatore ottico coerente. La funzione di un oscillatore ottico è quella di generare un segnale coerente tramite oscillazioni risonanti, senza aggiunta di un segnale di input. Il campo ottico nella cavità ottica deve crescere a partire dalle emissioni spontanee degli ioni attivi, le quali provocheranno emissioni stimolate. Una volta che si raggiunge la condizione stazionaria di oscillazione, il fascio laser nella cavità, in un punto predeterminato, sarà temporalmente costante in fase ed ampiezza [45].

4.3.2. Modi in un oscillatore laser

Se si considera un'onda elettromagnetica E_1 con potenza P_i , dopo un giro completo nella cavità l'onda elettromagnetica E_2 avrà potenza P_f . A meno che tra E_1 ed E_2 non ci sia un cambio di fase $\Delta\phi$ multiplo di 2π , E_2 sarà diversa da E_1 . Questa condizione è descritta dall'eq. 47 [44]:

$$\Delta\phi = 2m\pi \quad (47)$$

dove m è un numero intero. L'eq. 47 assicura la condizione di interferenza costruttiva. Considerando l'indice di rifrazione costante n , e assumendo che le riflessioni ai due specchi non causino cambi di fase, si ottiene la condizione che descrive la propagazione in una cavità di lunghezza L solo dei modi m per cui si ha che (eq. 48):

$$m\lambda = 2nL \quad (48)$$

I modi di propagazione possibili dipendono dalla lunghezza L della cavità, e quindi dalla geometria dell'oscillatore laser; sono detti “modi assiali longitudinali”. Va sottolineato come non tutti gli specchi riflettenti siano paralleli e piatti. Nel caso di specchi concavi, per esempio nel caso di laser He-Ne, esistono più cammini ottici L non paralleli all'asse. I modi in un laser altro non sono che i *patterns* del campo elettrico in grado di ripetersi dopo un giro completo nella cavità ottica. Esistono dunque modi non paralleli all'asse, detti “modi trasversali”, sia del campo elettrico sia di quello magnetico. Questi sono descritti con tre numeri interi, p , q e m . m è già stato descritto, corrisponde al numero di nodi che il pattern del campo elettrico crea con l'asse x longitudinale. I numeri p e q indicano invece il numero di nodi che il campo elettrico fa con gli assi trasversali y e z . I modi trasversali dipendono quindi dalla geometria della cavità ottica. Tra tutti i modi possibili in un laser, il modo TEM₀₀ è quello con la divergenza minore. Inoltre, ha una distribuzione trasversale gaussiana. Molti laser sono ottimizzati per sopprimere i modi a più alto ordine e per avere solo TEM₀₀ [44].

4.3.3. Caratteristiche della luce di un laser

Il fascio di luce proveniente da un laser ha delle caratteristiche peculiari rispetto alla luce prodotta da altre fonti luminose convenzionali quali un LED oppure una lampadina. La luce di un fascio laser è infatti caratterizzata da [16]:

- **monocromaticità**, la luce è monocromatica visto che è generata da una transizione atomica con una lunghezza d'onda definita;
- **coerenza**, le fasi dei fotoni generati per emissione stimolata sono in relazione e quindi il fascio è coerente. La coerenza è sia temporale che spaziale. Coerenza temporale significa che la differenza di

fase per un punto sul fronte d'onda in due istanti di tempo t e $t + dt$, rimane la stessa. Coerenza spaziale significa che se si considerano due punti diversi su due fronti d'onda E_1 e E_2 al tempo $t = 0$, questi avranno una differenza di fase che rimarrà invariata per $t > 0$;

- **direzionalità**, il fascio di luce proveniente da un laser è poco divergente. La divergenza si misura moltiplicando per due l'angolo che il fascio forma con l'asse del fascio stesso. La divergenza è una misura di quanto il fascio si allarga una volta uscito dal dispositivo;
- **luminosità**, questa proprietà dipende sia dalla direzionalità del fascio, che dalla sua coerenza. Quando si parla di laser, per luminosità si intende spesso la radianza, cioè potenza fratto il prodotto di area illuminata per angolo solido. Si misura quindi in $\text{Wsr}^{-1}\text{m}^2$. Il sole ha radianza di $10^6 \text{ Wsr}^{-1}\text{m}^2$, un laser He-Ne di $1.6 \cdot 10^9 \text{ Wsr}^{-1}\text{m}^2$ [46].

Dopo aver illustrato nel dettaglio il funzionamento e della struttura di un oscillatore laser, è bene concentrarsi maggiormente sui laser oggetto di questa tesi di laurea magistrale: i laser in fibra ottica.

4.4. Laser a stato solido drogato con ioni di terre rare

Un laser a stato solido è un laser in cui il *gain medium* è un solido: cristallino, come nel caso del laser $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ oppure amorfo, come nel caso di vetri fosfati drogati con ioni Er^{3+} oppure Yb^{3+} . Un laser a stato solido può essere in forma di fibra oppure di guida d'onda planare. In ogni caso per realizzarlo è necessario disperdere ioni attivi in una matrice, detta *host*. Esempi di *hosts* cristallini sono: YAG, zaffiro e LiLuF_4 . Gli *hosts* cristallini richiedono che lo ione attivo abbia la stessa valenza dello ione che forma il reticolo cristallino e taglia simile, il che limita notevolmente le possibili combinazioni di *hosts* e ione attivo [16]. Un altro fattore che va considerato quando si usa un ospite cristallino sono le più alte temperature di lavorazione che questi *hosts* richiedono rispetto ad un materiale amorfo, causando così un aumento dei costi di produzione. Come *hosts* per ioni attivi per produrre un laser in fibra si potrebbero anche usare i vetri; in particolare, per i motivi precedentemente citati, i vetri fosfati sono degli ottimi candidati. Va sottolineato però che l'*host* per un laser a stato solido deve rispettare alcune caratteristiche, quali avere buona resistenza termomeccanica, alta resistenza allo shock termico, buona conducibilità termica per evitare surriscaldamenti e anche resistenza chimica. I vetri fosfati sono *hosts* consigliati per sviluppare laser in fibra ottica perché presentano un intervallo di viscosità in cui sono lavorabili e quindi filabili, hanno un'alta solubilità degli ioni di terre rare e sono trasparenti alla radiazione elettromagnetica in una finestra compresa dall'UV fino all'IR. Per sviluppare un vetro attivo bisogna effettuare un *doping*: questo avviene miscelando ossidi di terre rare nelle polveri precursori del vetro.

Il primo laser in fibra fu sviluppato da Snitzer *et al.* [47] nel 1964. Anche Payne *et al.* condussero molta ricerca in questo campo nel 1985 [48]. Negli ultimi anni, però, i laser in fibra hanno ricevuto sempre più attenzione dalla comunità scientifica e loro applicazioni sono cresciute significativamente. Ora si producono laser in fibra con emissioni che vanno dall'UV fino alla finestra del NIR [49].

Il grande rapporto area/volume caratteristico di una configurazione in forma di fibra fa sì che questi laser abbiano una buona dissipazione del calore e quindi è stato possibile realizzare laser in fibra a singolo modo con potenza pari a 100 kW [50]. Le alte *performances*, unite alle intrinseche proprietà – come buona dissipazione del calore, compattezza del dispositivo, bassa manutenzione, buona qualità del fascio emesso – hanno fatto sì che queste fibre fossero usate come laser per l'industria per applicazioni come marcatura, taglio di lamiere, saldatura, applicazioni biomediche e militari. Negli ultimi anni le prestazioni sono cresciute in termini di potenza sviluppata, come si può osservare in **Figura 31**.

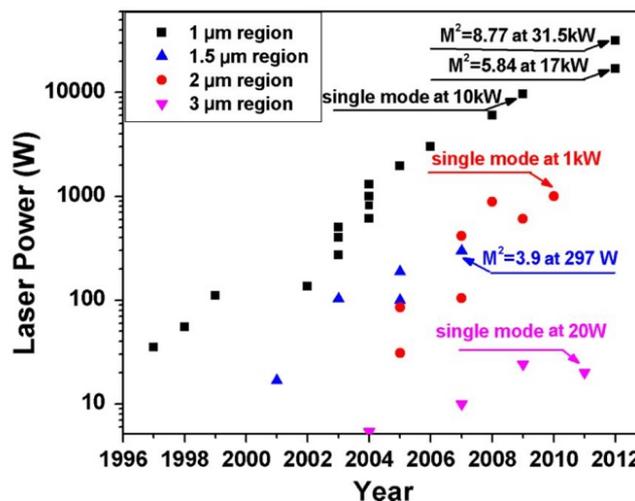


Figura 31 - Potenza sviluppata dai laser in fibra ottica rispetto all'anno di produzione. Si notino le tendenze positive per fibre con emissioni a diverse lunghezze d'onda (nero a 1 μm, blu a 1.5 μm, rosso a 2 μm e rosa a 3 μm) [49].

La potenza in uscita è un ottimo parametro per valutare il campo di applicazione di un laser: infatti, a seconda della potenza sviluppata, il laser potrà avere diverse applicazioni. Le fibre ottiche dopate con ioni di terre rare sono in grado di sviluppare fasci di luce laser ad alta potenza perché presentano le seguenti caratteristiche:

- alto rapporto di superficie/volume che migliora la dissipazione del calore;
- alta lunghezza di azione in cui è possibile ottenere *optical gain*;
- confinamento del fascio laser in una guida d'onda che permette di migliorarne la qualità.

Inoltre, negli ultimi anni i laser a semiconduttore necessari per il pompaggio (spesso nel blu per ottenere emissione nel visibile) hanno migliorato le proprie prestazioni. Il miglioramento dei laser di pompa ha come conseguenza un miglioramento delle prestazioni del laser. Inoltre, lo sviluppo di laser blu a semiconduttore GaN oppure InGaN ha permesso di produrre molti laser in fibra con emissione nel visibile. Una chiara dimostrazione del notevole impatto che questa ricerca scientifica ha avuto su scala mondiale è data dall'attribuzione del Nobel per la fisica nel 2014 ai ricercatori che hanno inventato e sviluppato laser a diodo efficienti nel blu [4]. Molti ioni di terre rare presentano linee di assorbimento nel blu e corrispondenti emissioni nel visibile. Prima dello sviluppo di laser di pompa nel blu, era comunque possibile ottenere laser ad emissione nel visibile. L'unico modo per farlo era utilizzare tecniche di *frequency doubling*, che si basano sull'ottica non lineare, come *second harmonic generation* (SHG) ed *optical parametric oscillation* (OPO) [51]. Queste tecniche necessitano di uno *step* di conversione della frequenza che però riduce molto l'efficienza del laser. Inoltre, uno scarso allineamento tra il fascio del laser e il cristallo necessario per raddoppiare la frequenza fa sì che le prestazioni ottiche crollino rapidamente. Quindi il funzionamento del dispositivo potrebbe essere compromesso a causa di piccole vibrazioni o movimentazioni. Non appena è stato possibile accedere a laser di pompa nel blu efficienti, si è pensato di effettuare conversioni ottiche dirette per sviluppare laser in fibra ad emissione nel visibile. Comprendere le proprietà spettroscopiche delle terre rare è fondamentale per sviluppare un laser in fibra ottica drogata con loro ioni esse.

4.4.1. Proprietà spettroscopiche delle terre rare

Nella tavola periodica degli elementi, le terre rare sono quei 28 elementi che formano il gruppo dei lantanidi e degli attinidi. I più interessanti dal punto di vista ottico sono i lantanidi. Di questi elementi, 13 sono otticamente attivi, cioè presentano transizioni nel visibile. Soltanto Ce^{3+} , Gd^{3+} e Yb^{3+} non transiscono nel visibile. Questo perché tali ioni non hanno l'orbitale 4f che permette le suddette transizioni. L'orbitale 4f è di particolare importanza perché è schermato dalla presenza degli orbitali 5s e 5p, perché i 4f hanno raggio minore dei 5s e 5p. Questo fenomeno è noto come “contrazione dei lantanidi” [40]. A partire dal Nd (che ha numero atomico $Z = 60$) l'orbitale 4f ha raggio minore degli orbitali 5s e 5p. Il raggio minore è dovuto ad uno schermo non perfetto da parte degli elettroni 4f, che causa un aumento della carica nucleare efficace con l'aumentare del numero atomico Z . Quindi gli elettroni 4f sono sempre più legati al nucleo man mano che aumenta il numero atomico Z . Per questo motivo gli elettroni all'interno di un orbitale 4f sono “schermati” dagli elettroni presenti nel 5s e nel 5p e quindi interagiscono poco con l'ospite, lasciando così una struttura energetica a linee ben definite. Le terre rare assorbono ed emettono in intervalli di lunghezze d'onda molto ristretti. Lo stato

di ossidazione più comune è il 3+, che risulta dalla perdita degli elettroni 6s e 5d. Le transizioni degli elettroni dell'orbitale 4f sono dovute a fenomeni di assorbimento ed emissione nel visibile e nell'IR. La contrazione dei lantanidi produce come effetto il fatto che i livelli energetici 4f sono poco sensibili all'ospite e quindi l'ospite induce poco *splitting*. Inoltre, fa sì che ci siano poche transizioni assistite da fononi e che ci sia un basso tasso di emissione non radiativa; presentano quindi alte efficienze quantiche. Inoltre, i tempi di vita degli stati metastabili tendono ad essere alti. Per questi motivi, le terre rare sono utilizzate in molte applicazioni ottiche. Nel caso di un laser, cioè un dispositivo che deve produrre *gain*, è importante che questo presenti basse perdite per *scattering*. Risulta quindi necessario, per un laser a stato solido, disperdere le terre rare o in un monocristallo oppure in un vetro. Gli spettri di assorbimento ed emissione delle terre rare in un vetro risultano più allargati rispetto a quando sono ospitate da un monocristallo. Questo può risultare interessante perché permette l'accesso ad una gamma più ampia di lunghezze d'onda [40, 16].

Considerando uno ione inserito in un materiale, i livelli energetici dello ione subiscono *splitting* a causa dell'ambiente. L'operatore hamiltoniano H è dato dalla somma di più contributi (eq. 49) [40]:

$$H = H_{\text{ione isolato}} + V_{\text{ione-statico reticolo}} + V_{\text{ione-dinamico reticolo}} + V_{EM} + V_{\text{ione-ione}} \quad (49)$$

dove $H_{\text{ione isolato}}$ è l'operatore hamiltoniano corrispondente a tutti i contributi degli n elettroni cinetici e potenziali di uno ione isolato. $V_{\text{ione-statico reticolo}} + V_{\text{ione-dinamico reticolo}}$ descrivono le interazioni statiche e dinamiche con l'ospite. V_{EM} tratta l'interazione dello ione con il campo elettromagnetico mentre $V_{\text{ione-ione}}$ descrive l'interazione dello ione con un altro ione. $H_{\text{ione isolato}}$ e $V_{\text{ione-statico reticolo}}$ sono i responsabili della struttura elettronica osservata, in quanto contributi statici. I contributi dinamici sono i responsabili delle transizioni tra gli stati elettronici. Per trovare $H_{\text{ione isolato}}$ si potrebbe ricorrere all'approssimazione di campo centrale (*central field approximation*). Qui si assume che gli elettroni si muovano in maniera indipendente attorno ad un nucleo centrale che, assieme alla nuvola elettronica, genera un potenziale sferico medio. Le soluzioni per questo problema sono fattorizzabili nel prodotto di una funzione angolare, un'armonica sferica, e di una funzione radiale. Senza dilungarsi nei dettagli, è importante sottolineare che le soluzioni sono ottenute a partire da stati caratteristici dell'atomo di idrogeno. Per questo motivo si possono considerare i due numeri quantici L e S , cioè il momento orbitale totale e il momento angolare totale, definiti come la somma vettoriale dei momenti orbitali e di spin di tutti gli elettroni presenti nel 4f. Ogni elettrone del 4f dà un contributo di +3 a L e +1/2 al momento di spin S . Quindi L può assumere valori pari a 0, 1, 2, 3, 4, 5 ed è rappresentato dalle lettere S, P, D, F, G e H , rispettivamente. Se si considera l'approssimazione di Russell-Saunders, in cui L e S sono sommati vettorialmente per dare

il momento angolare totale J , gli stati elettronici possono essere denominati secondo la nomenclatura $^{2S+1}L_J$ [40]. I momenti L , S e J definiscono la configurazione dei livelli energetici. Una loro combinazione lineare permette di studiare le interazioni elettrostatiche elettrone-elettrone. Le interazioni elettrone-elettrone causano uno *splitting* dei livelli che dipende dai numeri quantici L e S ma non da J . Dopo l'interazione elettrostatica, bisogna considerare l'interazione magnetica più importante che è dovuta all'accoppiamento spin orbita. Questa interazione provoca una suddivisione degli stati degeneri LS in J stati divisi. I contributi elettrostatici e di spin-orbita crescono con l'aumentare del numero atomico Z .

Va poi considerato anche l'effetto dell'ospite sullo *splitting* dei livelli energetici dello ione. Questa situazione è ben illustrata in **Figura 32**. L'ospite ha poca influenza sulla struttura elettronica. Dunque, $V_{ione-statico\ reticolo}$, cioè il contributo statico dell'ospite all'Hamiltoniana dello ione, può essere trattato rimpiazzando l'ospite con un potenziale effettivo a cristallo, secondo l'**eq. 50**:

$$V_{ione-statico\ reticolo} = \sum_{ikq} B_q^k [C_{-q}^{(k)}]_i \quad (50)$$

dove il termine B_q^k indica le componenti del campo a cristallo con $k \leq 6$ per gli elettroni 4f e la sommatoria per i è svolta per tutti gli elettroni 4f. L'effetto dell'ospite suddivide ulteriormente i J livelli per effetto Stark. In pratica, lo ione è considerato come una carica puntuale. La suddivisione dei livelli dovuta ai vari contributi dell'Hamiltoniana dello ione è illustrata in **Figura 32**, dove si notano i contributi allo *splitting* dovuti all'interazione elettrostatica tra elettroni, all'accoppiamento spin-orbita e all'interazione con il reticolo [40]. Infine, considerando nuovamente l'**eq. 49**, va sottolineato che l'effetto dell'ospite influenza $H_{ione\ isolato}$, infatti lo ione, condividendo elettroni con i vicini, ridurrà parzialmente la sua carica efficace causando così un riassetto della struttura energetica. Ospiti covalenti causeranno un *red-shift*, mentre ospiti più ionici provocheranno emissioni a lunghezze d'onda più corte [52].

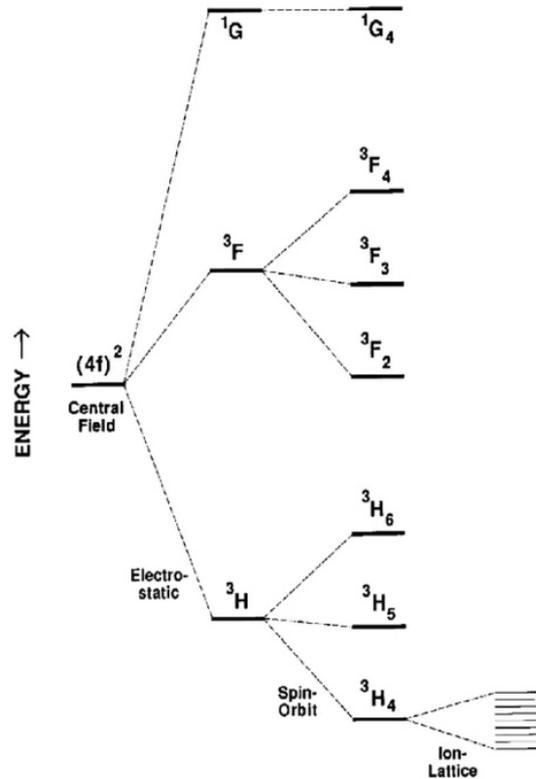


Figura 32 - *Splitting* dei livelli energetici in un orbitale 4f [40].

4.4.2. Transizioni nelle terre rare

4.4.2.1. Transizioni radiative

I termini dinamici in **eq. 49** dipendono dal tempo; quindi, non portano a stati stazionari del sistema, bensì hanno come risultato le transizioni tra stati determinati dalle interazioni statiche [40].

Considerando nuovamente l'**eq. 49**, il termine V_{EM} è il responsabile dell'emissione e dell'assorbimento di fotoni. Questo termine dipende sia dall'interazione della carica dell'elettrone con il campo elettrico sia dall'interazione dello spin con il campo magnetico. Considerando una transizione tra due multipletti J denominati a e b , la forza della transizione $S_{a,b}$ può essere calcolata secondo l'**eq. 51** [40]:

$$S_{a,b} = \sum_{i,j} |\langle b_j | D | a_i \rangle|^2 \quad (51)$$

qui la sommatoria è svolta sulle j e i componenti dei multipletti a e b , D invece è l'operatore di interazione, definito secondo le **eq. 52** e **53**:

$$\text{Dipolo elettrico: } D = \mu_{ed} = \sum_i e r_i \quad (52)$$

$$\text{Dipolo magnetico: } D = \mu_{md} = \sum_i \frac{e}{2m} (l_i + 2s_i) \quad (53)$$

dove l_i , r_i e s_i sono gli operatori di orbitale, posizione e spin per ogni elettrone i dell'orbitale 4f ed e e m sono carica e massa dell'elettrone. La forza della transizione $S_{a,b}$, riportata in **eq. 51**, è una quantità utile per trovare la probabilità di transizione spontanea $A_{a,b}$ tra due livelli a e b , secondo l'**eq. 54**:

$$A_{a,b} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4 n \bar{\nu}^3}{3hc^3} \left(\frac{E_{loc}}{E} \right)^2 \frac{S_{a,b}}{g_a} \quad (54)$$

dove ϵ_0 è la permittività del vuoto, c la velocità della luce, h la costante di Planck, $\bar{\nu}$ la frequenza media del fotone, g_a la degenerazione dello stato iniziale, $g_a = 2J_a + 1$. Infine, il termine $\left(\frac{E_{loc}}{E} \right)^2$ rappresenta l'aumento del campo elettromagnetico locale dovuto alla polarizzabilità del mezzo. Un altro modo per esprimere la forza di una transizione sfrutta una quantità adimensionale detta "forza dell'oscillatore $f_{a,b}$ ", definita secondo l'**eq. 55**:

$$f_{a,b} = 4\pi\epsilon_0 \frac{mc^3}{8\pi^2 ne^2 \bar{\nu}^2 \chi} A_{a,b} \quad (55)$$

dove ϵ_0 è la permittività elettrica nel vuoto, $A_{a,b}$ è il coefficiente di assorbimento di Einstein, $\bar{\nu}^2$ è la frequenza media al quadrato, χ è un termine di correzione che rappresenta l'incremento del campo elettrico nell'intorno di uno ione dovuto alla polarizzabilità del mezzo. Il termine $f_{a,b}$ è circa uguale a 1 per le transizioni elettriche permesse mentre è sette ordini di grandezza più piccolo per le transizioni magnetiche. Considerando quindi uno stato a eccitato che può decadere verso f stati, il tasso di emissione di fotoni è il reciproco del tempo di vita di quello stato, secondo l'**eq. 56**:

$$\frac{1}{\tau_a} = \sum_f A_{a,f} \quad (56)$$

Un'altra quantità utile per descrivere i processi di emissione e assorbimento è data dalla *cross-section* $\sigma_{a,b}$. Infatti, la forza dell'oscillatore $f_{a,b}$ è proporzionale all'integrale spettrale di $\sigma_{a,b}$, secondo l'**eq. 57**:

$$f_{a,b} = 4\pi\epsilon_0 \frac{mcn}{\pi e^2 \chi} \int \sigma_{a,b(\nu)} d\nu \quad (57)$$

La forza dell'oscillatore è una quantità adimensionale che rappresenta la probabilità di emissione o assorbimento di una radiazione elettromagnetica per transizioni tra due livelli a e b in uno ione, in un atomo o in una molecola. Un'alta forza dell'oscillatore in emissione indica che il tasso di decadimento radiativo prevarrà sul decadimento non radiativo. Viceversa, un modesto valore di forza dell'oscillatore f indica un alto tasso di decadimento non radiativo [53].

Per calcolare le *cross-sections* per l'emissione stimolata [40], necessarie per stimare la forza dell'oscillatore in eq. 57, si possono usare le eq. 58 e 59:

$$\frac{\beta_{a,b}}{\tau_a} = A_{a,b} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \nu^2 \sigma_{a,b(\nu)} d\nu = \int I_{(\nu)} d\nu \quad (58)$$

$$\frac{\beta_{a,b}}{\tau_a} = A_{a,b} = 8\pi n^2 c^2 \int \frac{\sigma_{a,b(\nu)} d\nu}{\lambda^4} = \int I_{(\lambda)} d\lambda \quad (59)$$

dove $\beta_{a,b}$ è il *branching ratio*, cioè la frazione dei decadimenti spontanei per una transizione da a a b , $\beta_{a,b} = A_{a,b} \tau_a$. $I_{(\nu)}$ e $I_{(\lambda)}$ sono i tassi di emissione per unità di frequenza ed unità di lunghezza d'onda, rispettivamente. È possibile calcolarli analizzando uno spettro di emissione.

4.4.2.2. Transizioni non radiative

Le possibili transizioni energetiche che uno ione può compiere non comprendono esclusivamente l'assorbimento o l'emissione di fotoni. Uno ione (o un atomo) può interagire con l'ambiente circostante: il reticolo (cristallino o amorfo) può quindi scambiare con esso energia sotto forma di vibrazioni, i fononi. Nel caso in cui gli stati elettronici siano separati da un piccolo divario energetico (dell'ordine di $k_b T$), i fononi possono mediare la transizione. Le transizioni fononiche sono molto rapide. Gli stati più energetici dello stato fondamentale possono quindi essere occupati. Le transizioni tra multipletti J sono caratterizzate da un salto energetico maggiore rispetto a $k_b T$ e quindi si ha principalmente emissione di fononi più che assorbimento di essi. Si parla di *multiphonon relaxation* (MPR), rilassamento multifononico [54]. Uno ione per conservare l'energia transisce verso un livello meno energetico tramite emissione di più fononi in modo tale da sostenere il salto energetico. Se il tasso di decadimento da uno stato eccitato tramite MPR è paragonabile al tasso di decadimento radiativo, allora l'efficienza del processo luminoso diminuisce sensibilmente. L'MPR è un processo che va considerato perché l'interazione elettrone-fonone è molto forte e inoltre i fononi presentano una densità degli stati superiore a quella dei fotoni. Quando si progetta un materiale per applicazioni fotoniche, è bene sapere che il maggior contributo alle transizioni non radiative sarà dato dal fonone

con maggiore energia [40]. In **Tabella 3** sono riportati i valori della massima energia fononica (indicata da $\hbar\omega$).

Tabella 3 -Valori di energia fononica (espressi in cm^{-1}) in ospiti vetrosi (e non, LaF_3) [40].

Ospite (vetro)	Energia fononica $\hbar\omega$ (cm^{-1})
Borato	1400
Fosfato	1200
Silicato	1100
Germanato	900
Tellurito	700
Fluorozirconato	500
Sulfito	350
LaF_3 (cristallo)	350

Più un vetro presenta legami covalenti, più si riscontrano valori elevati di frequenza fononica, rispetto ad un vetro con legami con carattere più ionico. È possibile definire un tasso di emissione non radiativa (w_{nr} , $[w_{nr}] = \text{s}^{-1}$) per gap energetici molto più grandi dell'energia dei fononi coinvolti. w_{nr} può essere espresso secondo l'**eq. 60**:

$$w_{nr} = C [n_{(T)} + 1]^p e^{-\alpha\Delta E} \quad (60)$$

con C e α parametri che dipendono dall'ospite, mentre p è il numero di fononi richiesti per permettere la transizione del gap ΔE . C e α non dipendono dallo ione di terra rara in questione ma solo dall'ospite in cui lo ione è disperso. C rappresenta la frequenza del fonone, mentre α la forza dell'interazione elettrone-fonone. $n_{(T)}$, riportata in **eq. 61**, rappresenta invece la distribuzione di Bose-Einstein per quel modo fononico:

$$n_{(T)} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (61)$$

w_{nr} aumenta con la temperatura perché $n_{(T)}$ è funzione decrescente di T .

La **Figura 33** illustra la dipendenza del tasso di decadimento non radiativo w_{nr} rispetto al gap energetico (in cm^{-1}) per diversi ioni di terre rare in diversi ospiti. Si può notare come per gap bassi

(nella parte sinistra del grafico) si abbiano alti valori di w_{nr} , mentre il tasso di decadimento non radiativo diminuisce se il gap della transizione aumenta.

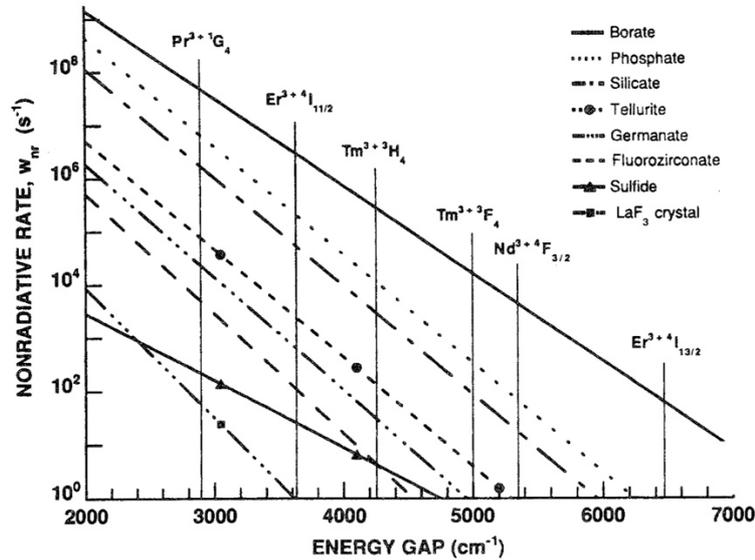


Figura 33 - Tasso di decadimento non radiativo in funzione del *gap* energetico per vari ospiti vetrosi e per il cristallo LaF_3 [40].

In generale w_{nr} è maggiore per i vetri che per i cristalli perché C è più grande nei vetri e α è minore (il che implica un minor accoppiamento elettrone-fonone). I principali responsabili per l'alto tasso di emissione non radiativa sono i modi di vibrazione dell'unità strutturale del vetro.

Dopo aver affrontato nel dettaglio i meccanismi di emissione radiativa e non radiativa, si analizzeranno ora i meccanismi di allargamento dello spettro di emissione e assorbimento.

4.4.2.3. Allargamento degli spettri di emissione e assorbimento

Andando a studiare lo spettro di assorbimento o di emissione del Nd^{3+} in un vetro di silice oppure in un cristallo come lo YAG, si noterebbe che lo spettro di Nd^{3+} :YAG presenta dei picchi, mentre lo spettro di Nd^{3+} :vetro è continuo, più basso e allargato rispetto al precedente. Le *cross-sections* "assolute", cioè le aree sottese ai grafici di intensità vs lunghezza d'onda, in entrambi i casi sono simili, cioè l'area sottesa allo spettro è simile, ma nel caso di un cristallo i picchi sono stretti, definiti e marcati, portando così a valori di *cross-section* molto elevati per uno stretto intervallo di lunghezze d'onda [40]. Una *cross-section* minore per l'emissione stimolata fa sì che la luce emessa sia meno intensa. I meccanismi che causano l'allargamento degli spettri di emissione e assorbimento sono due: allargamento omogeneo e disomogeneo. L'allargamento omogeneo è causato da un allargamento dei tempi di vita nei multipletti J . Tra i multipletti avvengono rapide transizioni fononiche che creano un

allargamento dello spettro di emissione (e assorbimento). Il secondo meccanismo di allargamento dello spettro è dovuto al fatto che l'intorno degli ioni in un vetro cambia localmente, lo ione quindi sperimenta un $V_{ione-statico\ reticolo}$ diverso a seconda della sua posizione nel reticolo amorfo. Questo tipo di allargamento è quasi indipendente dalla temperatura, mentre il primo meccanismo ne dipende in maniera marcata [40, 43].

4.4.3. Interazioni ione-ione

Un aspetto di particolare importanza ingegneristica nel design di fibre ottiche drogate con ioni di terre rare per emissione laser è dato dalle interazioni tra gli ioni, rappresentato da $V_{ione-ione}$ in eq. 49. Infatti, gli ioni dispersi nell'ospite possono interagire tra primi vicini e questo fenomeno può causare una diminuzione o un aumento dell'efficienza di emissione radiativa. Le interazioni rilevanti che saranno esaminate sono: trasferimento di energia in un sistema co-dopato, *cross-relaxation* e *cooperative up-conversion*. Mentre il primo processo può portare ad un incremento dell'efficienza radiativa, gli ultimi due sono trasferimenti di energia tra ioni che provocano effetti indesiderati. Va sottolineato come entrambi i processi siano dipendenti dalla temperatura. Il *concentration quenching* è causato dall'interazione tra ioni che provoca un aumento del tasso di emissione non radiativa [8, 40].

4.4.3.1. Trasferimento di energia in un sistema a due o più ioni

A volte nei laser in fibra si utilizzano sistemi con più terre rare. Un esempio classico è dato dalle fibre Yb-Er. In questo caso l' Yb^{3+} assorbe i fotoni di pompa e una volta eccitato trasferisce l'energia agli ioni Er^{3+} che emettono radiativamente. Lo ione che assorbe l'energia per poi passarla allo ione che emetterà è detto “donatore”, lo ione che riceve l'energia è detto “accettore”. In un laser in fibra co-dopata, solitamente si utilizzano alte concentrazioni di ioni donatori per assorbire gran parte della radiazione di pompa, mentre si impiegano più basse concentrazioni di accettori per evitare l'insorgere di meccanismi di dissipazione dell'energia quali *cooperative up-conversion*, *multiphonon relaxation* e *cross-relaxation*. In uno studio riportato da Boetti *et al.* [55], invece è stato realizzato un laser in fibra ottica di vetro fosfato co-drogata con ioni Yb^{3+}/Er^{3+} impiegando la medesima concentrazione di ioni Yb^{3+} ed Er^{3+} , pari a $2.9 \cdot 10^{20}$ ioni/cm³. In **Figura 34** è illustrato un sistema co-drogato con ioni Yb^{3+}/Er^{3+} : gli ioni di Yb^{3+} assorbono a 980 nm, trasferiscono l'energia agli ioni Er^{3+} che rapidamente transiscono verso uno stato metastabile dal quale poi emetteranno per emissione spontanea e stimolata a 1550 nm [55]. In questo caso si parla di *sensibilizzazione alla fluorescenza* perché il *co-doping* è svolto in maniera da assorbire a lunghezze d'onda diverse dalle bande di assorbimento dell' Er^{3+} .

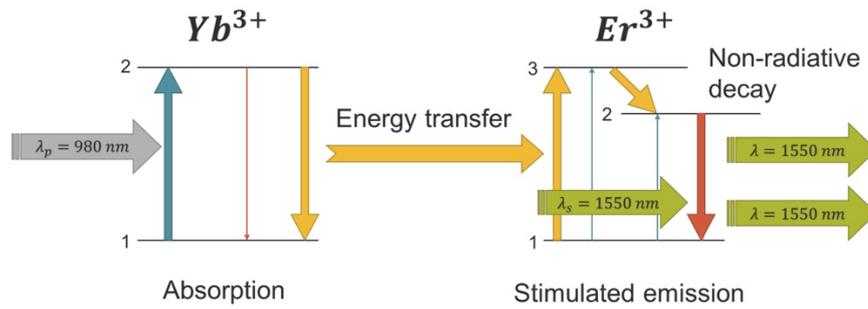


Figura 34 - Schema riassuntivo della *sensibilizzazione alla fluorescenza* in un sistema co-drogato Yb^{3+}/Er^{3+} [8].

4.4.3.2. *Cross relaxation*

Per *cross-relaxation* si intende un meccanismo che porta alla diminuzione dell'efficienza radiativa. Uno ione in uno stato eccitato trasferisce parte della sua energia ad uno ione non eccitato. Il secondo ione è quindi promosso a uno stato intermedio più energetico. I piccoli gap energetici che separano entrambi gli ioni dallo stato fondamentale fanno sì che questi decadano non radiativamente. Il risultato netto di questo processo è la conversione di luce in calore. Sperimentalmente, in prove di luminescenza, è stato verificato che questo meccanismo provoca un decadimento non esponenziale indipendente dalla potenza della pompa [40, 56]. Il meccanismo di *cross-relaxation* è riportato in Figura 35.

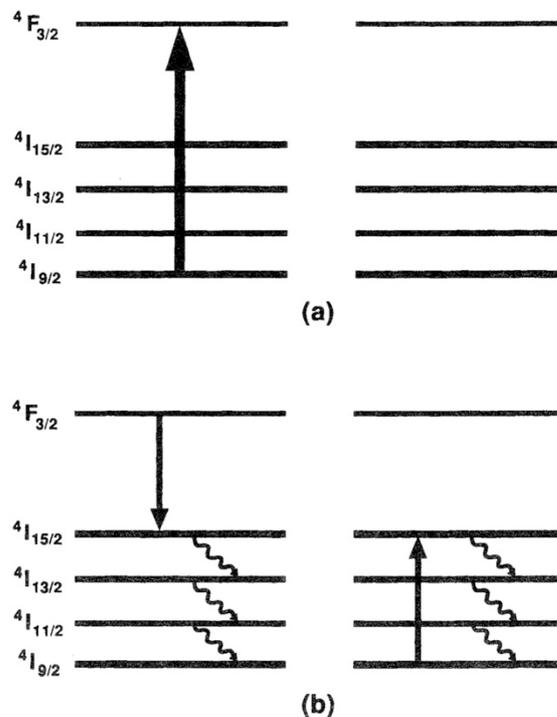


Figura 35 - a) Uno ione è eccitato ad uno stato ${}^4F_{3/2}$. b) Lo ione eccitato trasferisce parte della sua energia al secondo ione, diseccitandosi ad uno stato intermedio ${}^4I_{15/2}$ ed eccitando l'altro ione. Entrambi decadranno poi non radiativamente [40].

4.4.3.3. *Cooperative up conversion*

Nel caso in cui si abbiano due ioni vicini entrambi eccitati ad uno stato più energetico di quello fondamentale, uno dei due ioni può trasferire la sua energia al secondo, eccitandolo così ad un livello ancora più energetico: questo è denominato processo Auger. La presenza di stati poco separati energeticamente aumenta le probabilità che si verifichi questo processo, il quale è illustrato in **Figura 36**.

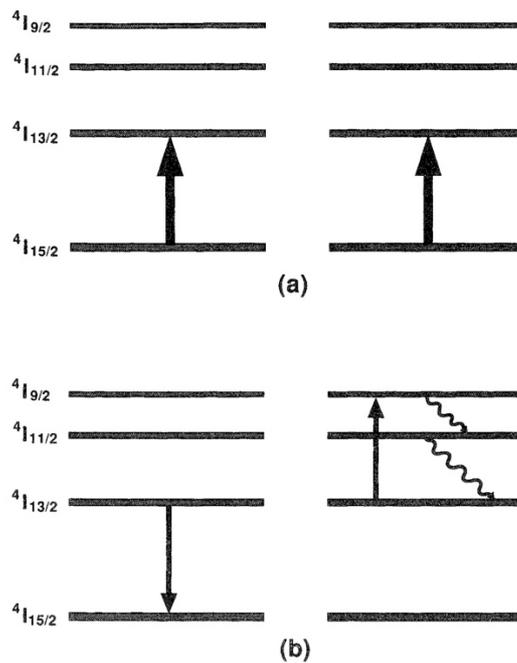


Figura 36 - a) Due ioni sono eccitati ad uno stato intermedio ${}^4I_{15/2}$. b) Uno dei due ioni, diseccitandosi, trasferisce la sua energia al secondo ione che viene promosso ad uno stato più energetico per poi decadere non radiativamente [40].

Visto che questo meccanismo si basa sulla presenza di due ioni nello stato eccitato, è osservabile solo per alti livelli di pompa. Va anche sottolineato che questo processo è spesso indesiderato ma potrebbe essere utile per convertire molti fotoni IR in pochi fotoni nel visibile [40, 57].

4.4.3.4. *Concentration quenching e limite di solubilità*

Nel caso in cui ci siano molti ioni di terre rare dispersi nella matrice ospitante, questi potrebbero interagire tramite i meccanismi precedentemente citati, portando a una diminuzione dell'efficienza quantica degli ioni: il cosiddetto *concentration quenching*. Questo fenomeno è osservabile notando una diminuzione dei tempi di vita. Stokowski *et al.* [58] hanno studiato per quali concentrazioni di ioni Nd^{3+} si avesse la riduzione dei tempi di vita di un fattore 2 per lo stato ${}^4F_{3/2}$ in vari sistemi vetrosi. Questi dati sono riportati in **Tabella 4**.

Tabella 4 - Valori di concentrazione di ioni di Nd^{3+} in diversi sistemi vetrosi che portano alla diminuzione dei tempi di vita dello stato $^4F_{3/2}$ di un fattore 2 [57].

Sistema vetroso	Concentrazione limite (10^{20} cm^{-3})
Silicato	3.9 – 6.0
Fosfato	3.9 – 8.6
Fluorofosfato	3.0 – 4.0
Fluorozirconato	4.2
Fluoroberillato	3.8 – 5.3

È stata identificata una formula [40] che permette di mettere in relazione i tempi di vita osservati (τ_{obs}) con la concentrazione di *quenching*, secondo l'eq. 62:

$$\tau_{obs} = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{N}{Q}\right)^p} \quad (62)$$

dove τ_0 è il tempo di vita limite nel caso in cui non ci sia *concentration quenching*, Q è la concentrazione limite riportata in **Tabella 4**, p è un parametro di *fitting* (per il Nd^{3+} e Pr^{3+} si ha che $p = 2$) e N è la concentrazione di ioni di terre rare. Quest'analisi si basa sull'ipotesi che non si formino agglomerati, il che è vicino alla realtà solo se le concentrazioni sono basse. L'agglomerazione avviene anche per basse concentrazioni nei vetri di silice, mentre i vetri fosfati sono più resistenti al formarsi di agglomerati. Infine, un altro fattore da considerare per limitare il *concentration quenching* è la concentrazione di OH^- . Infatti, un'alta concentrazione di OH^- agirebbe da trappola riducendo così le emissioni radiative ed i tempi di vita.

Per evitare il *concentration quenching* bisogna fare in modo che gli ioni siano ben disciolti nella matrice ospitante. Per una corretta dissoluzione, gli ioni di terre rare necessitano di alti numeri di coordinazione e quindi della presenza di molti ossigeni non pontanti nel network vetroso. Un modo per aumentare la solubilità delle terre rare nei vetri di silice è effettuare un *codoping* con Al, che è in grado di formare un guscio di idratazione attorno agli ioni di terre rare e ne permette la loro dissoluzione.

4.4.4. Caratteristiche spettroscopiche degli ioni di terre rare

Dopo aver preso in esame le caratteristiche spettroscopiche generali degli ioni di terre rare, è importante analizzare più nel dettaglio le proprietà degli ioni tecnologicamente più importanti: Yb^{3+} ,

Nd^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} . Tutti questi ioni presentano emissione nel visibile, quindi sono di interesse per la presente tesi; in particolare però, per tutti – a parte Nd^{3+} e Yb^{3+} – si hanno report di eccitazione diretta con un laser a semiconduttore nel blu. Inizialmente saranno discusse le proprietà spettroscopiche di Nd^{3+} e Yb^{3+} , successivamente saranno analizzati gli ioni che eccitati con una luce blu possono emettere anche nel visibile.

4.4.4.1. Neodimio (Nd^{3+})

Il Neodimio è una terra rara con numero atomico $Z = 60$. È stato uno degli ioni più studiati per lo sviluppo di laser a stato solido, sia in ospiti cristallini (es: $\text{Nd}:\text{YAG}$) sia amorfi; la sua struttura elettronica lo rende adatto per un sistema laser a 4 livelli [59]. Come molte altre terre rare, in soluzione il Nd^{3+} perde tre elettroni e rimane nello stato trivalente (da $4f^45s^2$ a $4f^3$) [Campbell]. Una volta che gli ioni sono eccitati nello stato ${}^4F_{3/2}$, possono transire radiativamente verso tutti i multipletti J del gruppo 4I_J . Con $J = 15/2$ ($\lambda \approx 1.8 \mu\text{m}$), $J = 13/2$ ($\lambda \approx 1.32 \mu\text{m}$), $J = 11/2$ ($\lambda \approx 1.06 \mu\text{m}$) e $J = 9/2$ ($\lambda \approx 0.88 \mu\text{m}$, stato fondamentale) [16]. Queste transizioni sono illustrate in **Figura 37**.

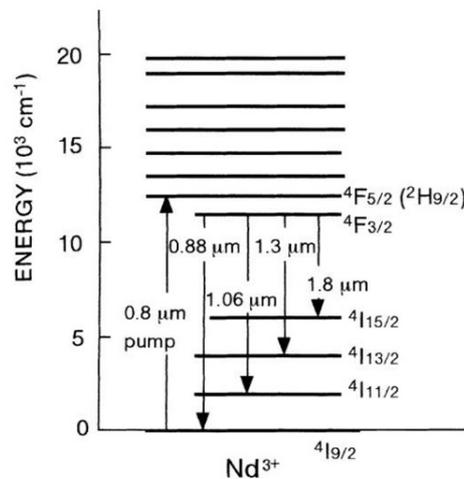


Figura 37 - Transizioni radiative dello ione Nd^{3+} [16].

La transizione però più interessante tecnologicamente è ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, anche se per le ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ sono state dimostrate oscillazioni laser [60]. In **Figura 38** sono illustrate le *cross-sections* di emissione per le transizioni: ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Si noti come il picco sia in corrispondenza della lunghezza d'onda di emissione caratteristica della transizione.

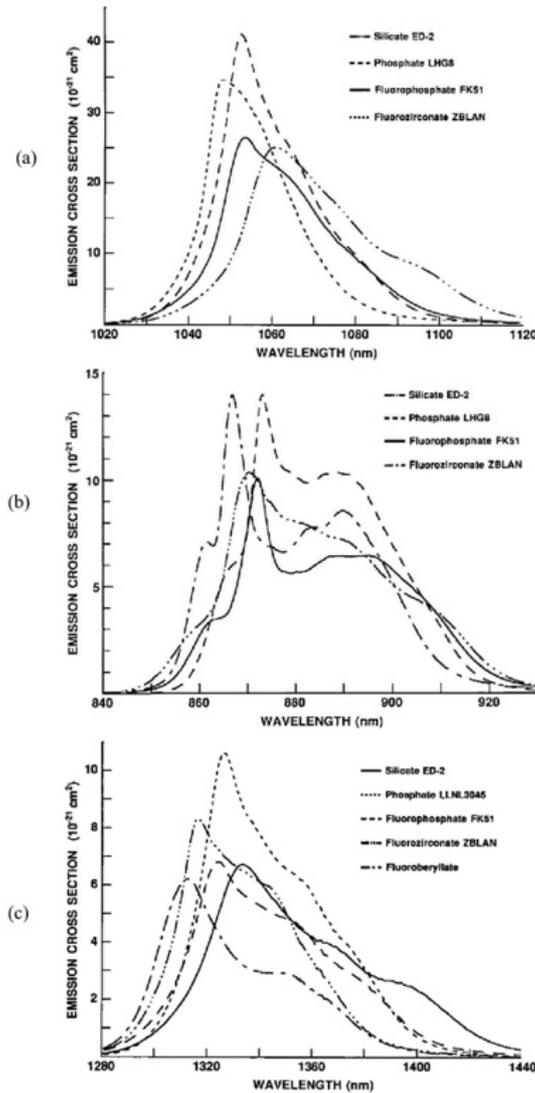


Figura 38 - Cross-sections di emissione per le transizioni laser dello Nd^{3+} in diversi ospiti vetrosi: a) ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$; b) ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$; c) ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ [16].

In emissione si ha allargamento sia omogeneo sia disomogeneo dei picchi, il primo è dovuto ad uno *splitting* dei livelli energetici per effetto Stark, il secondo è dovuto alla struttura irregolare del vetro. Riguardo alla struttura elettronica, si può dire che il contributo più importante è dato dall'Hamiltoniana idrogenata ($H_{H\text{-like}}$), poi seguito dal contributo della repulsione coulombiana tra elettroni (H_{coul}) e poi dall'accoppiamento spin-orbita (H_{SO}) e infine dal termine indicante l'interazione con il cristallo (H_{CF}). Lo *splitting* dovuto a H_{CF} è molto piccolo perché come già detto in precedenza i livelli energetici dello ione sono schermati dagli effetti dell'ospite come conseguenza della contrazione dei lantanidi. Per questo motivo, l'ampiezza (energetica) dello *splitting* dei livelli è dell'ordine di 100 cm^{-1} , quindi vicina al valore di $k_b T = 200 \text{ cm}^{-1}$ [61].

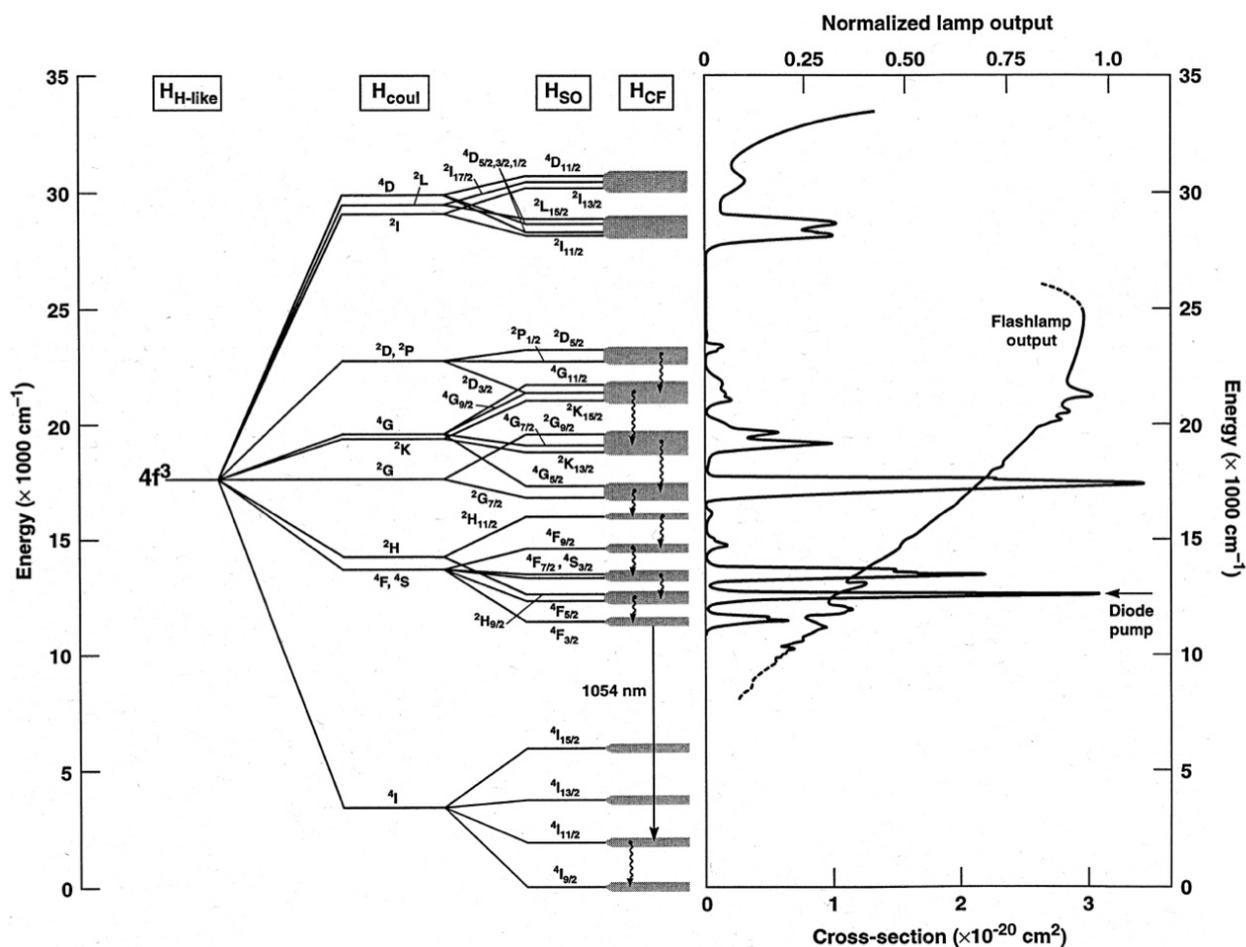


Figura 39 - Schema dei livelli energetici dello ione Nd^{3+} che mostra lo *splitting* dovuto a $H_{H\text{-like}}$, H_{coul} , H_{SO} e H_{CF} . Le frecce ondulate indicano transizioni non radiative, quelle rettilinee rappresentano transizioni radiative. Sulla destra è mostrata la *cross-section* di assorbimento per il Nd^{3+} in un generico vetro fosfato [60].

Riguardo alla costante di accoppiamento spin-orbita, si può affermare che per il Nd^{3+} ha un valore elevato di 884.6 cm^{-1} . Questo implica che lo stato J immediatamente sopra lo stato fondamentale rimanga non popolato. Gli stati sopra il $4F_{3/2}$ sono separati da energie dell'ordine di 1000 cm^{-1} , tuttavia l'energia fononica per una matrice di vetro fosfato si attesta attorno a $1100\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$, quindi gli elettroni eccitati in quei livelli decadono non radiativamente, come si può anche notare in **Figura 39**. Una conseguenza è che gli elettroni eccitati a livelli superiori al $4F_{3/2}$ decadono non radiativamente fino allo stato $4F_{3/2}$; tra gli stati F e quelli I c'è però un notevole divario energetico (5500 cm^{-1}) e quindi gli elettroni rimarranno bloccati a lungo in $4F_{3/2}$. Da quello stato, vista la bassa tendenza ad accoppiarsi con un fonone per l'alto gap, transiranno con un'alta efficienza quantica arrivando agli stati $4I_J$. Nel caso un elettrone arrivi in $4I_{11/2}$, da lì transirà non radiativamente allo stato fondamentale, evitando così un accumulo di elettroni nello stato $4I_{11/2}$, formando quindi un sistema laser a quattro livelli [59]. In ogni caso, l'emissione più forte da parte dello ione Nd^{3+} si ha per $\lambda = 1053 \text{ nm}$. L'efficienza quantica delle transizioni che partono da $4F_{3/2}$ può essere ridotta da decadimenti

non radiativi: il fenomeno si osserva notando una diminuzione dei tempi di vita in seguito a un aumento di concentrazione di ioni attivi nella matrice vetrosa.

Come pompa si possono usare sia una *flashlamp* sia un laser a diodo AlGaAs che lavora a 808 nm. Riguardo al *concentration quenching*, per il Nd^{3+} è dovuto sia alle interazioni tra ioni di Nd^{3+} sia alle interazioni tra questi ultimi ed il gruppo OH⁻. Nel primo caso si osserva diminuzione una diminuzione dei tempi di vita e quindi della fluorescenza perché si ha *cross-relaxation* tra uno ione in ${}^4F_{3/2}$ e uno in ${}^4I_{9/2}$ che porta entrambi al livello intermedio ${}^4I_{15/2}$. La presenza di acqua causa la riduzione dei tempi di vita perché OH⁻ assorbe vicino alle linee di emissione delle transizioni ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1300 nm) e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (900 nm) [16].

4.4.4.2. Itterbio (Yb^{3+})

L'itterbio (Yb) è un elemento chimico appartenente al gruppo delle terre rare con numero atomico $Z = 70$; come altre terre rare, quando è disperso in una matrice ospitante resta nella forma Yb^{3+} . È usato come ione attivo per sviluppare laser a stato solido ad alta potenza, sia cristallini (come per esempio $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ oppure $\text{Yb}^{3+}:\text{YVO}_4$) sia in ospiti vetrosi come vetri fosfati o silicati. L' Yb^{3+} ha il vantaggio di avere una struttura dei livelli energetici molto semplice; infatti, presenta solo un *manifold* di stati eccitati ${}^2F_{5/2}$, raggiungibile dallo stato fondamentale ${}^2F_{7/2}$ con fotoni NIR o visibili. È praticamente un sistema a 3 livelli [62], il che non è molto positivo per lo sviluppo di un laser, perché meno efficiente di un sistema a 4 livelli. Infatti, un sistema a 3 livelli richiede energie di pompa superiori. Un vantaggio è che la sua semplice struttura elettronica rende difficile la *excited state absorption* (ESA), aumentando così l'efficienza del laser. Un aspetto importante da considerare per lo sviluppo di laser è che la radiazione di pompa e quella di emissione non sono così lontane; quindi, nello sviluppo degli specchi riflettenti bisogna tenere conto che uno dei due dovrà trasmettere la radiazione di pompa ma dovrà anche essere altamente riflettente per la radiazione dovuta all'emissione dell' Yb^{3+} . La pompa avviene o a 910 [62] oppure a 975 nm, l'oscillazione laser attorno a 1030 o 1080 nm. Nel caso di emissione a 1080 nm si ha un comportamento più vicino a quello di un laser a 4 livelli. In **Figura 40** sono illustrate le *cross-sections* di assorbimento ed emissione per l' $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ al variare della temperatura [63]. Si noti la presenza di picchi di assorbimento in corrispondenza di $\lambda = 910, 940, 970$ e 1030 nm e di picchi di emissione alle lunghezze d'onda di 970 e 1030 nm (emissione principale). I grafici delle *cross-sections* sarebbero meno risolti se l'ospite fosse un vetro.

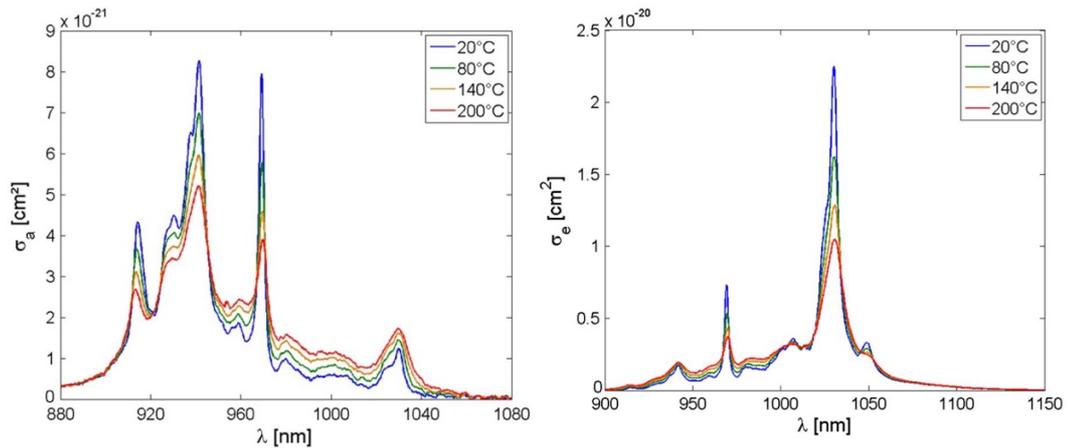


Figura 40 – *Cross-sections* di assorbimento (sinistra) ed emissione (destra) per Yb^{3+} :YAG al variare della temperatura [63].

Riguardo al *quenching* si può evidenziare che questo fenomeno è molto limitato per lo ione Yb^{3+} perché la sua struttura elettronica è molto semplice; quindi, le interazioni come *cross-relaxation* e *cooperative up-conversion* sono meno significative. Quando non è usato da solo, può essere utilizzato per sviluppare fibre co-drogate (per esempio: Yb^{3+} - Er^{3+}). In questo caso si sfruttano le linee di assorbimento dell' Yb^{3+} per assorbire la radiazione di pompa. Gli ioni di Yb^{3+} passeranno poi l'energia agli ioni di Er^{3+} che emetteranno radiativamente. Come già affermato in precedenza, questo processo di *codoping* è detto sensibilizzazione alla fluorescenza.

4.4.4.3. Samario (Sm^{3+})

Il Samario trivalente (Sm^{3+}) mostra picchi di assorbimento nel blu. In particolare, la sua *cross-section* di assorbimento è massima per $\lambda = 400$ nm, lunghezza d'onda accessibile da un laser a diodo blu GaN. Gli altri picchi di assorbimento sono di un ordine di grandezza più bassi perché le transizioni che li generano sono *spin forbidden* [4]. La presenza di transizioni che richiedono un cambio di spin fa sì che i tempi di vita siano più alti. La **Figura 41** illustra lo schema dei livelli energetici dello ione Sm^{3+} .

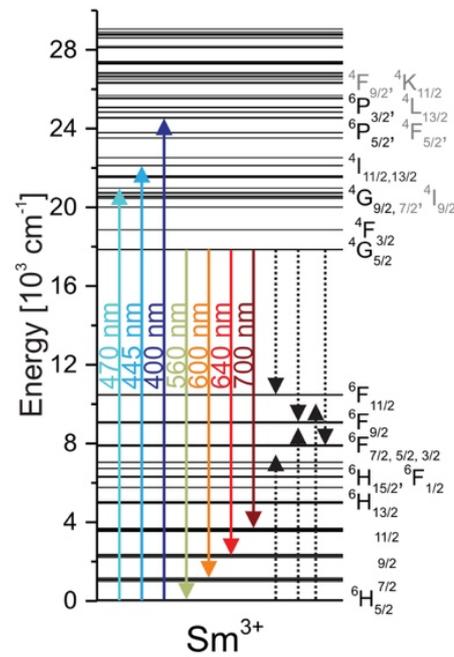


Figura 41 - Schema dei livelli energetici per la configurazione $4f$ dello ione Sm^{3+} . Le linee di assorbimento ed emissione sono evidenziate con il colore della rispettiva lunghezza d'onda [4].

Come si può notare in **Figura 41**, la complessità dello schema dei livelli energetici fa sì che questo ione sia particolarmente soggetto ai fenomeni di *cross-relaxation* e *cooperative upconversion*, in particolare per concentrazioni superiori a $4 \cdot 10^{20}$ atomi/cm³. Le transizioni di emissione del Sm^{3+} che generano picchi nel visibile avvengono tra i multipletti del gruppo $^2G_{5/2}$ verso 6H_J . A seconda di J , in ordine di intensità, si ha emissione a $\lambda = 600 \text{ nm}$ (arancione), 650 nm (rosso), 700 nm (rosso profondo) e 560 nm (verde). L'emissione a 650 nm è stata a lungo oggetto di ricerca [64]. Infine, l'ESA dovrebbe essere limitata rispetto ad altre terre rare come il Pr^{3+} perché i livelli $5d$ sono energeticamente distanti dai livelli $^2G_{5/2}$. Infine, il *gap* energetico sotto $^2G_{5/2}$ è di 6000 cm^{-1} , il che rende il Sm^{3+} meno sensibile all'effetto dell'ospite (sarà meno importante scegliere ospiti con bassa energia fononica) [4]. In **Figura 42** è riportato lo spettro di fluorescenza per un vetro allumino silicato dopato con Sm^{3+} , pompato con un laser ad Ar^+ a 488 nm (linea verde nel grafico).

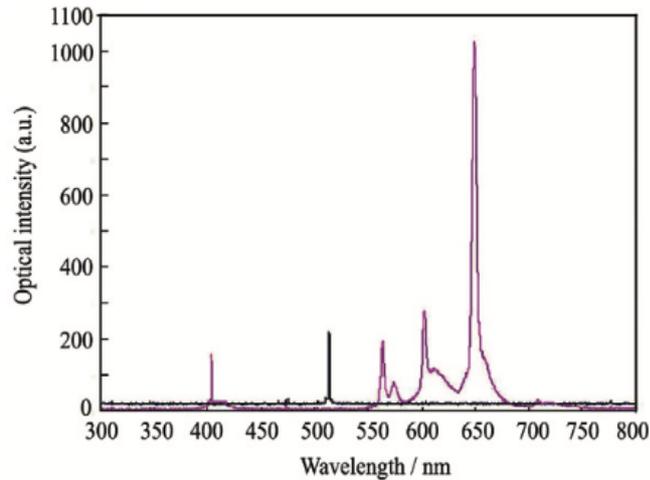


Figura 42 - Spettro di fluorescenza di un vetro alluminosilicato dopato con Sm³⁺ [61].

Dopo aver esaminato le proprietà spettroscopiche del Sm³⁺, si discuterà ora del suo utilizzo per lo sviluppo di laser. In letteratura, la prima realizzazione di un laser a base di Sm³⁺ è stata riportata nel 1979 [65]. Il Sm³⁺ può essere ospitato sia da *host* cristallini (come TbF₃) sia da vetri. Dopo l'introduzione di pompe nel blu (laser a base di ioni Ar⁺ a 488nm), è stato possibile raggiungere 10 mW di potenza in uscita per emissione a 651 nm per un laser Sm³⁺:LiTbF₄. In un ospite cristallino come LiLuF₄ è stato possibile raggiungere livelli di potenza pari a 100 mW oltre ad una pendenza del 15% a 606 nm e del 13% a 648 nm utilizzando come pompa una radiazione a 479.6 nm convertita con tecniche di raddoppiamento della frequenza. Solamente negli ultimi vent'anni sono stati svolti studi riguardo all'eccitazione ottica diretta nel blu di materiali dopati con Sm³⁺. L'eccitazione a 400 nm con diodi GaN potrebbe risolvere i problemi di basso assorbimento della radiazione di pompa, perché quest'eccitazione non comporta un cambio di spin e ha quindi una *cross-section* elevata. Sm³⁺ è stato anche studiato come ione attivo in un ospite di vetro di silice da Farries *et al.* [66]. Questo gruppo di ricerca ha dimostrato che è possibile realizzare un laser in fibra tramite la tecnologia MCVD utilizzando un laser ad Ar⁺ con emissione a 488 nm come sorgente di pompa per ottenere un'emissione laser a 651 nm. L'output del laser rispetto alla potenza di pompa è riportato in **Figura 43**.

4 – Laser in fibra ottica

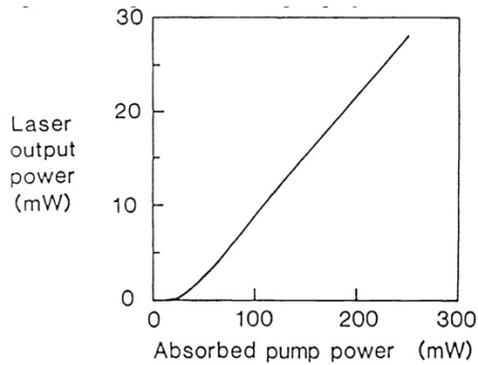


Figura 43 - Potenza in uscita per un laser in fibra drogata con ioni Sm^{3+} rispetto alla potenza di pompa [66].

Il laser in fibra dopata con Sm^{3+} ha mostrato un ridotto allargamento dello spettro di emissione ed è caratterizzata da alti tempi di vita (1.9 ms per la transizione a 600 nm per una concentrazione di Sm^{3+} pari a 1% in peso) [66].

4.4.4.4. Terbio (Tb^{3+})

Figura 44 illustra il diagramma energetico del Tb^{3+} , uno ione di terra rara anch'esso utilizzato per lo sviluppo di laser.

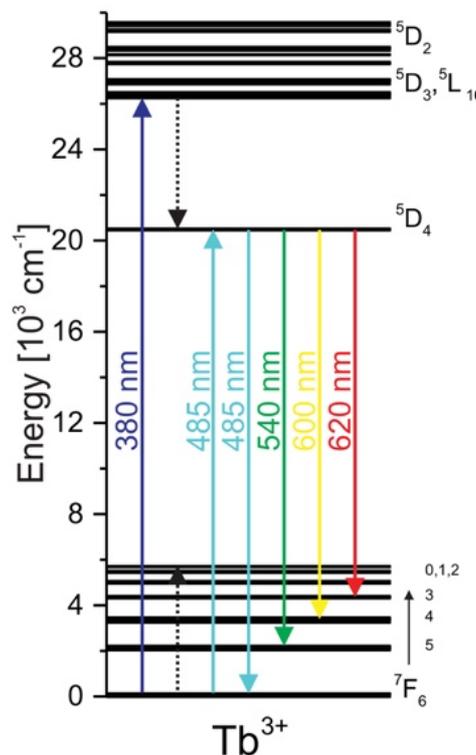


Figura 44 - Schema dei livelli energetici per la configurazione 4f dello ione Tb^{3+} . Le linee di assorbimento ed emissione sono evidenziate con il colore della rispettiva lunghezza d'onda [4].

Le transizioni tra 5D_4 e i multipletti 7F_J danno emissione laser, la grande separazione (5500 cm^{-1}) presente tra questi livelli rende difficili le transizioni fononiche con ordine minore di 4, il tempo di

vita (in ospiti fluorurati) è dell'ordine di 5 ms: questo stato è meno soggetto agli effetti deleteri del *concentration quenching*. Vista la scarsa tendenza alle transizioni non radiative da 5D_4 , lo ione Tb^{3+} potrebbe essere usato in un vetro ospitante a base di ossidi. Osservando però i multipletti 7F_J è facile notare la possibilità di insorgenza di *cross-relaxation* e *cooperative up-conversion*. La radiazione di pompa dovrebbe essere intorno ai 380 nm, quindi accessibile da un diodo laser nel blu. Purtroppo, questo ione, data la vicinanza dei livelli 5d ai multipletti 5D_J , potrebbe soffrire di ESA [4]. La **Figura 45** illustra gli spettri di eccitazione ed emissione nel visibile ottenuti da Zur *et al.* [67] per un vetro attivo a base di ossido di piombo e di germanio.

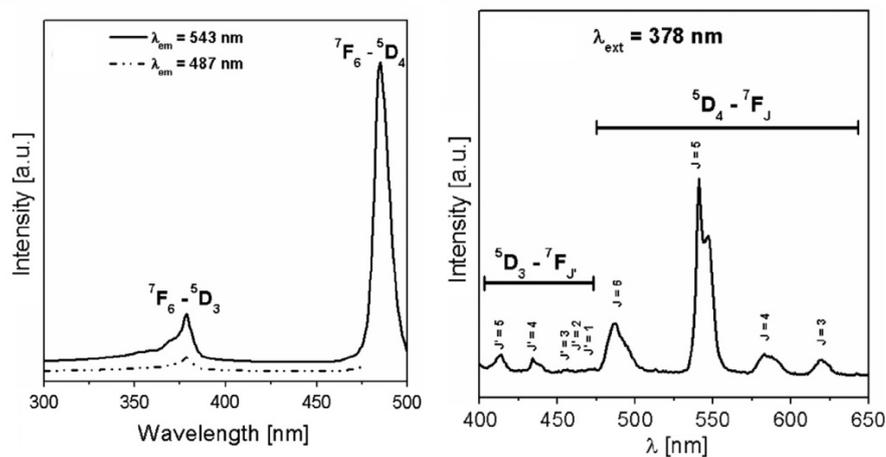


Figura 45 - Spettri di eccitazione (sinistra) ed emissione (destra) per un vetro a base di ossido di piombo e di ossido di germanio drogato con ioni Tb^{3+} [67].

Il Tb^{3+} è principalmente usato come ione attivo in ospiti cristallini; in letteratura si trovano pochissimi studi sul suo impiego come ione attivo per lo sviluppo di laser in fibra, mentre la ricerca si concentra principalmente sullo sviluppo di vetri attivi contenenti Tb^{3+} piuttosto che sullo sviluppo di un laser. Il primo laser al Tb^{3+} fu sviluppato nel 1960, ma vista la bassa *cross-section* e l'alto rischio di ESA, la ricerca incontrò diversi rallentamenti. $LiLuF_4$ e $LiYF_4$ sono i principali ospiti cristallini usati per il Tb^{3+} . Solamente pochi anni fa è stato ottenuto il primo laser in fibra fluorurata agli ioni di Tb^{3+} pompata nel blu (con un laser ad Ar^+) [4] con emissione a 543 nm e una pendenza del 4%. Con l'avvento dei laser a diodo la ricerca sui laser nel visibile di Tb^{3+} ha subito una forte crescita; infatti, è stata dimostrata l'azione laser di Tb^{3+} disperso in svariati ospiti vetrosi fluorurati con emissione nel giallo e nel verde [68].

Gli studi che riguardano i laser in fibra al Tb^{3+} comunque non sono molti e si concentrano principalmente sullo sviluppo di vetri attivi, come nel caso di Dousti *et al.* [69], il cui lavoro risulta essere molto interessante, dato che hanno sviluppato un vetro fosfato dopato con Tb^{3+} e nanoparticelle

di Ag. Il doping con particelle di Ag è necessario per aumentare la luminescenza del dispositivo. Questo vetro, pompato con una radiazione nell'UV, emette nel verde. L'emissione nel verde del Tb^{3+} potrebbe essere sfruttata in varie applicazioni quali display, scintillatori e sonde biologiche [4].

4.4.4.5. Disprosio (Dy^{3+})

In **Figura** è illustrato lo schema dei livelli energetici del Disprosio trivalente (Dy^{3+}).

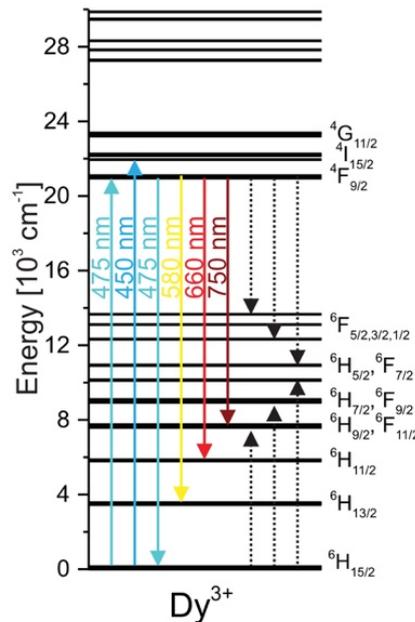


Figura 46 - Schema dei livelli energetici per la configurazione 4f dello ione Dy^{3+} . Le linee di assorbimento ed emissione sono evidenziate con il colore della rispettiva lunghezza d'onda [4].

Le transizioni nel visibile necessitano di un cambio di spin, per cui le corrispondenti *cross-sections* sono molto basse. Come radiazioni di pompa si possono usare sia $\lambda = 475 \text{ nm}$ sia $\lambda = 450 \text{ nm}$, con la seconda che offre i più alti valori di *cross-section*. Anche lo ione Dy^{3+} soffre di *cross-relaxation*, come si può facilmente notare dal diagramma in **Figura 46**, per evitare *concentration quenching* bisogna utilizzare basse concentrazioni di Dy^{3+} (10^{21} cm^{-3}). Anche in emissione le transizioni sono *spin forbidden*: quella con più alta intensità è nel giallo a 580 nm, però si ha emissione anche a 660 [67] e 750 nm, solo con *cross-sections* più basse di 3 o 4 volte. Un limite è dovuto al fatto che per tutte le transizioni che non portano allo stato fondamentale, lo svuotamento avviene tramite lo stato $6H_{13/2}$, lì ci sarà quindi un collo di bottiglia [4]. Per questo motivo, un vetro ad alta energia fononica potrebbe comunque migliorare l'efficienza del laser perché riuscirebbe a permettere più transizioni non radiative tra $6H_{13/2}$ e $6H_{15/2}$, svuotando così lo stato $6H_{13/2}$ in cui decadono gli elettroni. Infine, i livelli superiori agli stati $4G_{11/2}$ nel Dy^{3+} sono molto distanti, il che limita molto la possibilità di ESA. Inoltre, queste transizioni sono *spin forbidden* e quindi ulteriormente sfavorite.

La bassa *cross-section* del Dy^{3+} ha rallentato non poco la ricerca sullo sviluppo di laser con questo ione, molto interessante per via della sua emissione nel giallo. Nonostante ciò, nel 1996 il primo laser agli ioni di Dy^{3+} fu realizzato utilizzando LiNbO_3 come ospite cristallino [70]; in questo caso però l'emissione non era nel giallo bensì a 751 nm. Il primo laser giallo al Dy^{3+} fu realizzato solo nel 2012 usando lo YAG come ospite ed un diodo laser InGaN come pompa [71]. Per migliorare le prestazioni del laser si può effettuare un *co-doping* con Tb^{3+} o Eu^{3+} . Il *co-doping* con questi ioni permette uno svuotamento del livello inferiore del laser. I migliori risultati sono stati una potenza in uscita di 55 mW e una pendenza del 13% per l'emissione a 574 nm [72].

4.4.4.6. Olmio (Ho^{3+})

L'Olmio (Ho) è una terra rara che spesso è stata utilizzata per lo sviluppo di laser con emissione a 1.2 e 2 μm [4; 73]. Essa presenta però anche transizioni nel visibile e può essere eccitata con una sorgente di luce blu. La *cross-section* di assorbimento ha un picco vicino a 450 nm; quindi, è accessibile da un diodo laser InGaN. La pompa potrebbe anche essere effettuata nel verde perché l' Ho^{3+} presenta elevati valori di *cross-section* per quelle lunghezze d'onda. Il suo schema energetico è riportato in **Figura 47**.

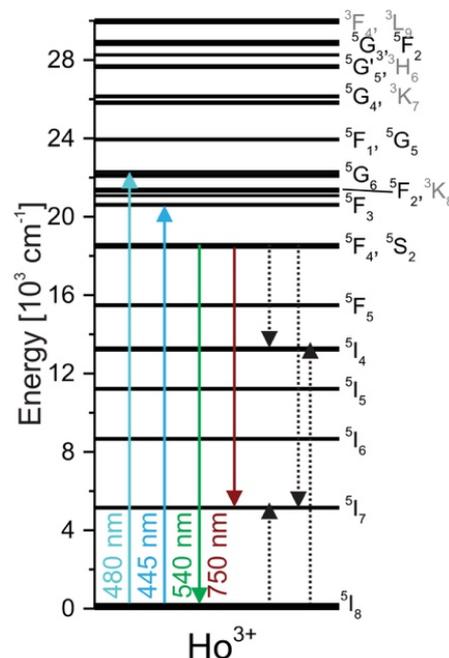


Figura 47 - Schema dei livelli energetici per la configurazione 4f dello ione Ho^{3+} . Le linee di assorbimento ed emissione sono evidenziate con il colore della rispettiva lunghezza d'onda [4].

Osservando il diagramma energetico dello ione Ho^{3+} , si può notare che con un'eccitazione a 480 o 445 nm si porterebbero gli ioni in uno stato eccitato 5G_6 oppure 5F_3 , che poi transirebbero verso 5F_4 ; da lì potrebbero decadere verso 5I_7 per costituire un sistema laser a quattro livelli. Purtroppo, lo stato 5I_7 è usato come livello superiore in un sistema laser con emissione a 2 μm , infatti presenta un tempo di vita molto alto, comportando il rischio che la popolazione rimanga intrappolata in quello stato. Quindi, per ottenere un'azione laser bisogna sfruttare altre transizioni; tra tutte quelle possibili, la migliore è $^5F_4 \rightarrow ^5I_8$, con emissione a 540 nm nel verde. Tuttavia, le *cross-sections* sono comunque basse. Inoltre, anche a temperatura ambiente, questa transizione è spesso assistita da MPR, il che diminuisce i tempi di vita, per questi motivi si consiglia di usare l' Ho^{3+} come ione attivo solo in vetri a bassissima energia fononica. Infine, l'ESA non dovrebbe costituire un problema perché il più basso dei livelli d è molto lontano dai livelli energetici degli orbitali 4f.

L' Ho^{3+} è una terra rara molto interessante per lo sviluppo di laser nel visibile, fino a pochi anni fa però gli unici laser sviluppati a base di ioni di Ho^{3+} erano pompati con *flashlamps*. Solo recentemente sono stati utilizzati laser a diodo come sorgente di pompa. La maggior parte degli studi si concentra su $\text{Ho}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ e $\text{Ho}^{3+}:\text{LaF}_3$ [74]. Ottenere oscillazione laser non è semplice perché i laser *threshold* sono molto alti e il diagramma energetico di Ho^{3+} da molte possibilità di decadimento non radiativo [74]. Tra i due ospiti, i risultati migliori sono stati ottenuti per $\text{Ho}^{3+}:\text{LaF}_3$, LaF_3 infatti presenta una minor energia fononica, con una potenza in uscita di 10 mW ed una pendenza dello 0.4%. L' Ho^{3+} è stato anche usato come ione in un'ospite vetroso (vetro ZBLAN), portando ad una potenza in uscita di 40 mW ed una pendenza del 20%. In questo caso per la pompa è stato utilizzato uno schema di *up-conversion* [75].

4.4.4.7. Erblio (Er^{3+})

L'Erbio (Er) è una terra rara che, sotto forma di ione trivalente, è spesso impiegata per lo sviluppo di laser a stato solido. Conosciuto soprattutto per l'emissione a 1.5 μm e 3 μm , può dare anche transizioni nel visibile. Come sorgenti di pompa si usano o laser nel verde, tramite *up-conversion*, oppure direttamente una sorgente nel blu a 405 nm, 450 nm e 485 nm. Il diagramma energetico dello ione Er^{3+} è riportato in **Figura 48**.

4 – Laser in fibra ottica

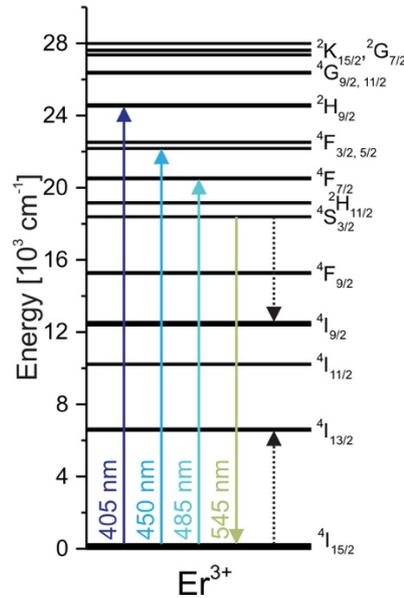


Figura 48 - Schema dei livelli energetici per la configurazione 4f dello ione Er³⁺. Le linee di assorbimento ed emissione sono evidenziate con il colore della rispettiva lunghezza d'onda [4].

L'eccitazione nel blu potrebbe causare ESA, vista la poca distanza energetica tra i livelli più alti del 4f e quelli più bassi del 5d. Osservando la **Figura 48**, si può notare che lo ione Er³⁺ funziona come un sistema a 3 livelli: dopo un'eccitazione nel blu si ha una transizione verso lo stato metastabile ⁴S_{3/2}. Da lì si hanno transizioni radiative con emissione a 545 nm nel verde. Purtroppo, come evidenziato dalle linee tratteggiate in **Figura 48**, si potrebbe avere *cross-relaxation*, il che limita la concentrazione massima di Erblio disperdibile nell'ospite [4]. Comunque, l'Er³⁺, tra le terre rare precedentemente citate, è lo ione che presenta il più alto valore di *cross-section* in emissione. Va anche sottolineato come i tempi di vita dello stato metastabile ⁴S_{3/2} siano decisamente più bassi in ospiti a base di ossidi rispetto a sistemi fluorurati. Questo fenomeno potrebbe essere dovuto al fatto che il termine dell'Hamiltoniana relativo al campo a cristallo (H_{CF}) è maggiore negli ossidi rispetto ai fluoruri; quindi, causa un maggiore *splitting* dei livelli il che potrebbe diminuire la differenza energetica tra gli stati ⁴S_{3/2} e ⁴F_{9/2}, rendendo più facili le transizioni radiative.

L'Er³⁺ è stato molto utilizzato per lo sviluppo di laser in fibra con emissione nell'IR, solo recentemente è stato posto interesse nell'Er³⁺ per lo sviluppo di laser nel visibile, pompati nel blu. Per ottenere laser nel visibile sono stati utilizzati cristalli di LiLuF₄. Sono stati ottenuti una potenza in uscita di 58 mW ed una pendenza del 24% per l'emissione a 552 nm [4].

4.4.4.8. Praseodimio (Pr³⁺)

Il Praseodimio trivalente (Pr³⁺) è uno degli ioni più studiati per lo sviluppo di laser nel visibile. Questo perché possiede elevate *absorption cross-sections* ($\sigma = 10^{-19}$ cm² [4] oppure $\sigma = 10^{-20}$ cm² [76]) a

445, 470 e 485 nm, oltre ad un tempo di vita del livello superiore del laser dell'ordine dei microsecondi. Inoltre, uno dei suoi picchi di assorbimento corrisponde esattamente alla lunghezza d'onda di emissione di un laser InGaN [77]. Il diagramma energetico, riportato in **Figura 49**, non è particolarmente complesso; quindi, si hanno meno possibilità di avere decadimenti non radiativi.

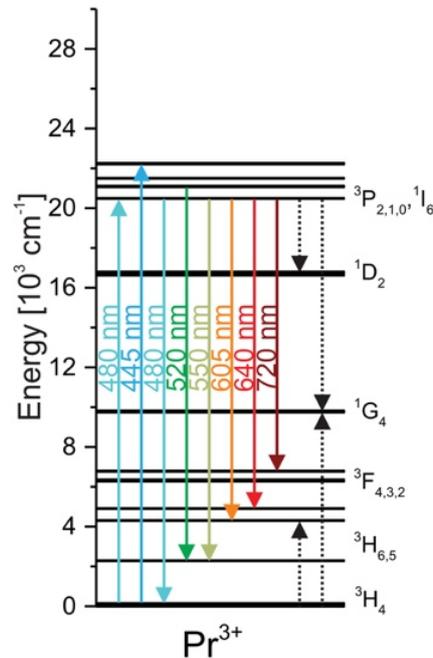


Figura 49 - Schema dei livelli energetici per la configurazione 4f per Pr^{3+} . Le linee di assorbimento ed emissione sono evidenziate con il colore della rispettiva lunghezza d'onda [4].

Osservando la **Figura 49**, è possibile notare le varie linee di emissione nello spettro visibile a 520 nm, 550 nm, 605 nm, 640 nm e 720 nm. Si ha azione laser a 520 nm. I picchi nell'arancione (605 nm) sono molto interessanti, anche se si ha la possibilità di riassorbimento da parte di ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$. Un altro problema è dato dal riassorbimento a lunghezze d'onda superiori ai 600 nm. L'emissione a 640 nm presenta anch'essa un elevato valore di *cross-section* $\sigma = 10^{-19} \text{ cm}^2$ [4]. Un grosso limite dello ione Pr^{3+} è la sua tendenza a dare *cross relaxation* al crescere della concentrazione, che dovrebbe rimanere al di sotto di $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ per ospiti cristallini. Va anche sottolineato che le transizioni dai livelli 3P_J o 1I_6 al multipletto 1D_2 possono essere assistite da fononi. Inoltre, il Pr^{3+} soffre di ESA, visto che i livelli superiori sono vicini agli stati 4f di Pr^{3+} . Questo effetto è particolarmente marcato nel caso di solidi covalenti (ossidi) che presentano alti valori di H_{CF} , che per effetto Stark abbassa ulteriormente la differenza energetica tra i livelli superiori e quelli del 4f. Si consiglia l'utilizzo di *host* fluorurati [4, 78].

Nonostante i limiti appena sottolineati, il Pr^{3+} è uno degli ioni più utilizzati per generare laser nel visibile. Già nel 1963 fu dimostrato il primo laser nel visibile al Pr^{3+} con emissione a 599 nm pompato con una *flashlamp*. Laser $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$, $\text{Pr}^{3+}:\text{GdYF}_4$ e $\text{Pr}^{3+}:\text{KYF}_4$ sono stati ottenuti utilizzando laser ad Ar^+ come pompa nel blu. Altri ospiti cristallini quali LiLuF_4 , KY_3F_{10} , BaY_2F_8 (non ossidici) e YAlO_3 , LaAlO_4 e $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (ossidici) sono stati studiati per realizzare laser al Pr^{3+} nel visibile. Con l'arrivo dei laser InGaN l'efficienza dei laser è cresciuta, fino ad arrivare a risultati quali 1 W di potenza in uscita a 640 nm per 2 W di potenza ottica in entrata. Risultati migliori in termini di potenza in uscita (2.9 W a 640 nm) sono stati ottenuti impiegando 4 diodi laser con potenza di 3.5 W come sorgenti di pompa da due lati opposti del laser. Come pompa sono stati utilizzati anche laser a semiconduttore pompato otticamente (2ω -OPSL) con emissione a 480 nm, come nel caso di $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$, al momento il miglior laser a stato solido al Pr^{3+} . Il Pr^{3+} è stato anche utilizzato come ione attivo in laser in fibra, come riportato da Khamis *et al.* [79], i quali hanno sviluppato una fibra di vetro calcogenuro drogata con ioni Pr^{3+} . Hanno ottenuto oscillazione laser (con una pompa a 2 μm) in un *range* compreso tra i 3.7 μm ed i 4.6 μm , dovuto alle transizioni $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ e $^3H_5 \rightarrow ^3H_4$. Per realizzare la fibra sono stati utilizzate dei reticoli di Bragg. Purtroppo, nel suddetto studio non si è usato il Pr per ottenere emissione nel visibile. Al contrario, Kajikawa *et al.* [80] hanno prodotto una fibra laser di vetro fluorurato con emissione nel visibile a 639 nm pompato con un laser a diodo di GaN. La massima potenza sviluppata è stata di 251.7 mW con una potenza in entrata di 701.1 mW. La pendenza era di 43.4% e il *laser threshold* di 120.6 mW, come riportato in **Figura 50**. La **Figura 51** riporta invece lo spettro di emissione per il suddetto laser.

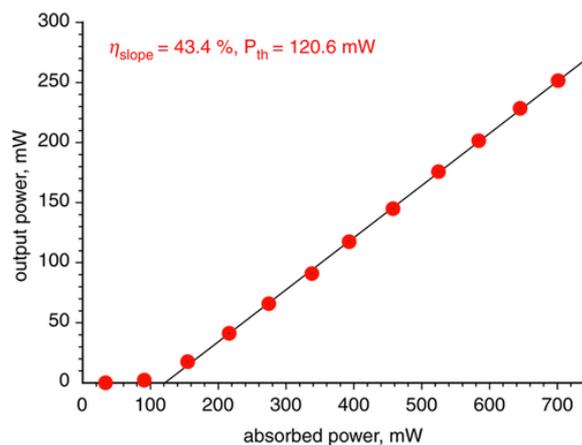


Figura 50 - Grafico della potenza in uscita rispetto alla potenza ottica in entrata per un laser in fibra di vetro fluorurato dopata con ioni di Pr^{3+} [80].

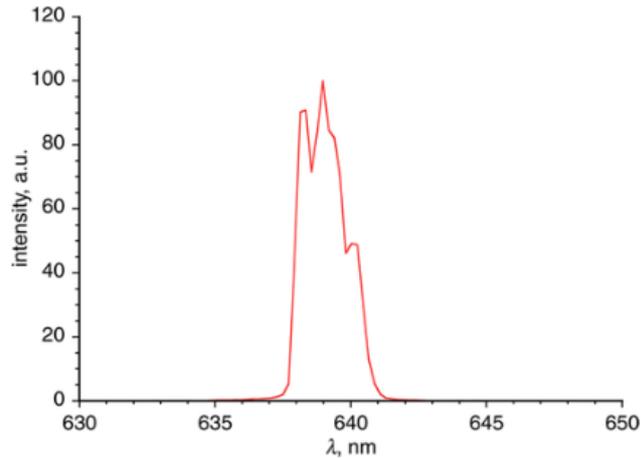


Figura 51 - Spettro di emissione per un laser Pr^{3+} :vetro fluorurato [80].

Altri casi in cui si è usato il Pr^{3+} come ione attivo in una fibra sono riportati da Smart *et al.* [81] e da Richter *et al.* [82], i quali hanno rispettivamente prodotto una fibra Pr^{3+} :ZBLAN pompata con laser a ioni di Ar^+ e con un laser a diodo. I vetri ZBLAN soffrono moltissimo l'umidità: per questo motivo Fujimoto *et al.* [83] hanno sviluppato un laser in fibra di vetro fluoroalluminato a bassissimo contenuto d'acqua drogata con ioni Pr^{3+} (3000 ppm). La scelta del vetro fluoroalluminato è stata dettata dalla sua bassa energia fononica di questo vetro, così da ridurre al minimo la MPR. Il pompaggio è stato condotto mediante un diodo a semiconduttore GaN laser ($\lambda = 442.6 \mu\text{m}$). Le caratteristiche della fibra di vetro sono: $NA = 0.28$, diametro del nucleo $6 \mu\text{m}$ e diametro del mantello $200 \mu\text{m}$. I ricercatori riportano di aver ottenuto oscillazione laser multicolore e una bassissima attenuazione (0.1dB/m). I ricercatori riportano emissione laser a 635, 605, 523 e 488 nm. Le oscillazioni a 635 e a 605 nm hanno portato rispettivamente a pendenze di 18.1 e 10%. Le emissioni a 523 e 488 nm hanno invece prodotto potenze in uscita *instabili*. Gli autori consigliano di scegliere due specchi riflettenti appropriati per sopprimere le frequenze indesiderate nella cavità laser. Infine, gli autori sottolineano ulteriormente l'importanza di avere una bassa riflettività degli specchi per la frequenza di pompa e un'alta riflettività alle frequenze di lavoro. Un altro caso di laser in fibra dopata con ioni di Pr^{3+} per emissione nel visibile è riportato da Smart *et al.* [81], i quali hanno prodotto una fibra di vetro ZBLAN dopata con Pr^{3+} pompata con un laser a ioni di Ar^+ con emissione a 476.5 nm. Hanno dimostrato oscillazione laser a 635, 605, 491 e 520 nm. Di queste lunghezze d'onda, le prime due sono particolarmente efficienti nel convertire radiazione blu in rossa. In **Figura 52** è riportato lo spettro di emissione della fibra in vetro ZBLAN drogata con ioni Pr^{3+} .

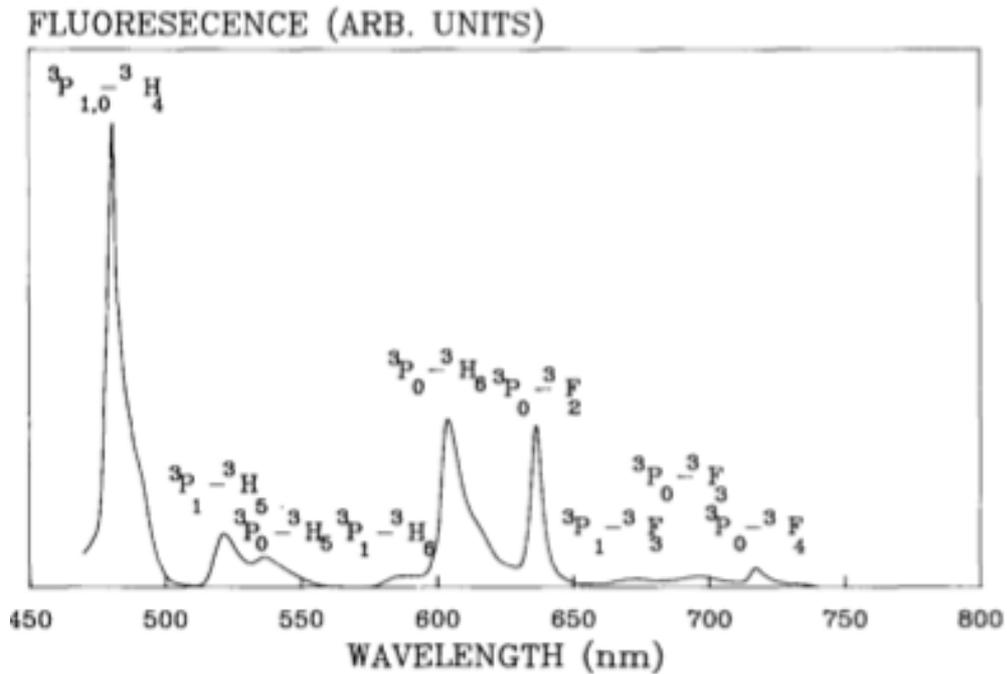


Figura 52 - Spettro di emissione di una fibra di vetro ZBLAN drogata con ioni Pr^{3+} . Si notino i picchi a 491 nm, 520 nm, 605 nm, 635 nm e 720 nm, con le rispettive transizioni [81].

Il Pr^{3+} è stato anche utilizzato come ione attivo in ospiti di vetri fosfati. La ricerca, però, si è concentrata principalmente su ospiti fluorurati e non ossidici, vista la più bassa energia fononica dei primi, per evitare MPR, il meccanismo ritenuto principale responsabile del decadimento non radiativo. Come riportato da Zhang *et al.* [84], il MPR non è l'unico meccanismo che conduce a un aumento del tasso di decadimento non radiativo; infatti, nel loro studio riportano come la fluorescenza del Pr^{3+} in un ospite di vetro fosfato diminuisca in maniera marcata all'aumentare della concentrazione di ioni Pr^{3+} , da 0.1 a 3 mol %. Questo implica che i fenomeni di *cross relaxation* tra gli stati [1D_2 : 1G_4] e [3H_4 : 3F_4] potrebbero essere i responsabili della diminuzione del tempo di vita, da 173 a 6 μs .

Dopo aver esaminato nel dettaglio i laser in fibra ottica e le terre rare utilizzate per il loro sviluppo, si può concludere che:

- I laser a stato solido offrono una serie di vantaggi, tra cui alta efficienza, compattezza, alta densità di potenza sviluppata, stabilità chimica e fisica.
- Il vetro è utilissimo per lo sviluppo di un laser in fibra ottica perché, essendo caratterizzato da un intervallo di temperatura in cui è lavorabile, risulta essere filabile. La forma a fibra è importante perché permette un corretto *management* della temperatura. Nella scelta di un vetro per quest'applicazione è sempre bene tenere conto della solubilità che mostra per gli ioni di terre rare, così come della sua energia fononica, che potrebbero influenzare negativamente le prestazioni del dispositivo.

- I laser in fibra sono stati approfonditamente caratterizzati alle frequenze IR ma si ha meno letteratura riguardo all'emissione nel visibile. Questo fatto è dovuto principalmente all'assenza di sorgenti di pompa nel blu, le quali sono state sviluppate e rese economicamente accessibili solo negli ultimi anni.
- La possibilità di pompare con diodi laser nel blu ha reso possibile lo sviluppo di una serie di laser, in ospiti sia cristallini sia amorfi, con emissioni nel visibile, sfruttando le emissioni a svariate lunghezze d'onda di diversi ioni di terre rare.
- Tra tutti gli ioni di terre rare, il Pr^{3+} risulta essere particolarmente interessante per due motivi: il primo è che in letteratura ci sono pochi studi che trattano di laser in fibra di vetro dopata con Pr^{3+} , il secondo è che presenta svariate emissioni nel visibile, tra cui emissioni nel rosso e nel giallo/arancione. Sviluppare un laser giallo potrebbe essere importante dal punto di vista tecnologico perché potrebbe avere applicazioni biomediche, per trattare difetti o malattie dell'epitelio oppure degli occhi. Le frequenze del giallo sono ben assorbite dall'emoglobina e sono quindi particolarmente utili per lo sviluppo di trattamenti biomedici [85]. Inoltre, è riportato come il giallo stimoli il più importante fotosensibilizzatore naturale, ovvero l'ipericina; per questo si potrebbe impiegare un laser giallo per terapie fotodinamiche [86].
- Il principale vantaggio di sviluppare un laser in fibra nel giallo pompato con un semiconduttore a diodo nel blu consiste nel fatto che questo sistema permette di ottenere luce gialla con un *set-up* semplice e compatto. Un laser giallo, prima dell'arrivo della pompa diretta nel blu, era solo ottenibile attraverso *frequency doubling techniques*, cioè tecniche di raddoppiamento della frequenza (per esempio usando una fibra Nd^{3+} :vetro fosfato con emissione a 976 nm per pompare un laser che può emettere nel giallo). Il problema nell'utilizzare tecniche per raddoppiare la frequenza sta nel fatto che un piccolo disallineamento del *set-up* provocherebbe una grande riduzione della potenza in uscita. Al contrario, un laser in fibra che emette nel giallo ed è pompato nel blu, può dare vita a un dispositivo molto potente, compatto ed efficiente, che non soffre dei limiti precedentemente illustrati [4].

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di sviluppare un laser in fibra di vetro fosfato dopato con ioni Pr^{3+} , pompato con un diodo a semiconduttore nel blu. A tal fine è preliminarmente necessario trovare la concentrazione più performante di Pr^{3+} da solubilizzare nell'ospite; quindi, sono stati studiati 4 vetri fosfati ognuno con una concentrazione diversa di ioni di Pr^{3+} . Una volta trovata la concentrazione che porta ai risultati migliori, la si potrà utilizzare per sviluppare il laser in fibra ottica. Prima di discutere della parte sperimentale, è importante ricordare che per ottenere un laser bisogna utilizzare due specchi in modo da formare la cavità ottica. Il prossimo paragrafo prenderà in esame le possibili tipologie di specchi che si possono impiegare.

4.5. Cavità ottica

Per realizzare un laser, come si è detto in precedenza, occorre avere un ospite, uno ione attivo ed una cavità risonante in cui amplificare il segnale luminoso e permettere il sostentamento dell'oscillazione laser. A tal scopo, il fotone emesso alla prima emissione spontanea dovrà essere riflesso per poter provocare ulteriori emissioni stimolate che, a loro volta, solleciteranno altri fotoni che dovranno essere riflessi per continuare a causare emissioni stimolate. Qualche fotone dovrà poter uscire dalla cavità risonante per generare il fascio laser. Per questo motivo, per creare una cavità ottica si utilizzano due specchi con riflettività R_1 e R_2 , di cui uno è parzialmente riflettente, in modo da consentire l'uscita dalla cavità di qualche fotone. La radiazione di pompa dovrà essere assorbita dagli ioni attivi. Tuttavia, il *coupling* tra la sorgente e la cavità è solitamente effettuato tramite *splicing*, cioè la sorgente (con un terminale a forma di fibra) è saldata ad un terminale della fibra attiva. Tra la sorgente e la fibra attiva è però presente uno specchio, che dovrà trasmettere la radiazione di pompa e che quindi dovrà essere trasparente nel blu e riflettente nel giallo (specchio diecrico). Visto che uno ione di terra rare può portare all'emissione multicolore, per ottenere un laser monocromatico la scelta delle riflettività degli specchi è cruciale. È infatti possibile selezionare specchi altamente riflettenti per una determinata lunghezza d'onda d'interesse e trasmettenti per le altre frequenze.

Esistono vari *set-ups* [16, 40] per realizzare un risonatore ottico, illustrati in **Figura 53**; il più utilizzato è il Fabry-Perot (**Figura 53.a**). Questo si ottiene mettendo due specchi dielettrici direttamente a contatto con la fibra. Per incanalare la radiazione di pompa nella fibra la si focalizza con una lente. In alternativa si possono collocare gli specchi direttamente sui terminali della fibra, il che permette di ridurre la perdita nella giunzione. Come altra soluzione oltre alla cavità Fabry-Perot, si possono utilizzare due anelli di Sagnac (**Figura 53.b**), uno per ogni terminale della fibra. Ogni anello è formato da una fibra attiva dopata e da un *coupler*. L'anello si comporta da riflettore parziale. Un'altra possibile soluzione consiste nell'usare i reticoli di Bragg (**Figura 53.c**). Questi possono essere giuntati direttamente alla fibra oppure accoppiati; nel primo caso si ottengono basse perdite di accoppiamento. Un'altra via consiste nello sviluppare una fibra a forma di anello (*ring fiber*, **Figura 53.d**) con un *coupler*. Sfortunatamente, in questo *set-up* si ha risonanza in due direzioni diverse e quindi l'efficienza che si riesce ad ottenere è solo la metà di quella raggiungibile con una cavità Fabry-Perot convenzionale. Per questo motivo si può introdurre un isolatore che forza la risonanza in una sola direzione, aumentando l'efficienza al costo di ingrandire il laser *threshold*. Infine, esiste anche il risonatore Fox-Smith (**Figura 53.e**), che consiste sempre in una cavità risonante tipo Fabry-Perot, dove però la fibra è accoppiata a un'altra fibra in cui è immessa la radiazione di pompa [40].

4 – Laser in fibra ottica

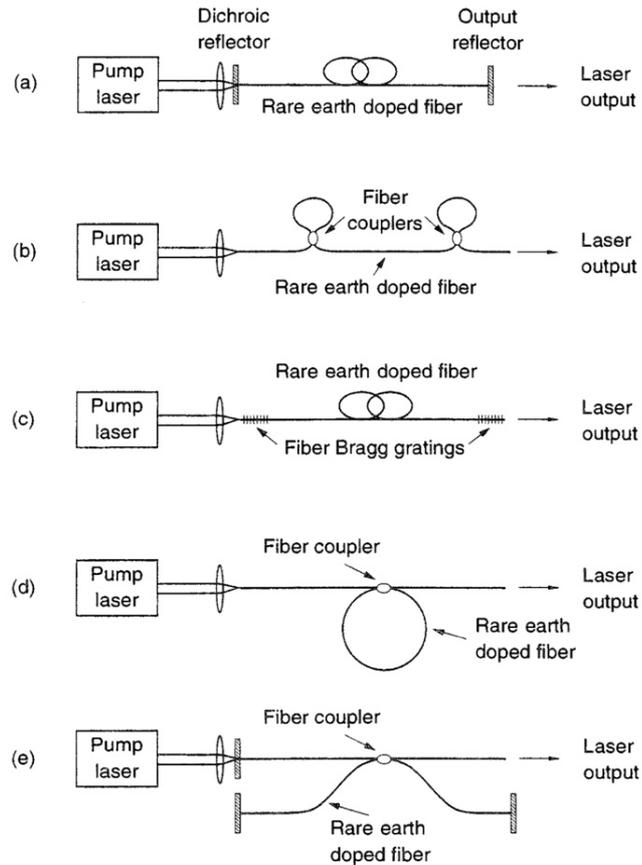


Figura 53 - Schemi di vari risonatori ottici: (a). Fabry-Perot con specchi riflettenti; (b) Fabry-Perot con anelli di fibre; (c) Fabry-Perot con reticoli di Bragg; (d) fibra ad anello; (e) Fox-Smith [40].

Prima di procedere con la descrizione della parte metodologica e sperimentale di questa tesi, oggetto del prossimo capitolo, è opportuno introdurre un ultimo argomento: le principali tecniche di caratterizzazione dei vetri attivi che andranno a costituire il nucleo della fibra ottica, mezzo attivo del laser.

4.6. Tecniche di caratterizzazione ottica dei vetri attivi per lo sviluppo di laser in fibra

Per caratterizzare otticamente un vetro attivo per lo sviluppo di un laser si possono svolgere le seguenti analisi: spettroscopia UV-VIS-NIR, spettroscopia di fluorescenza e spettroscopia di emissione risolta nel tempo. Quando un'onda elettromagnetica incontra la materia interagisce con essa, causando eccitazioni nucleari ed elettroniche a seconda della lunghezza d'onda. Queste eccitazioni possono poi portare il materiale all'emissione. La spettroscopia in assorbimento è condotta per valutare come varia l'assorbimento della luce a seconda della lunghezza d'onda. La spettroscopia di fluorescenza misura quali lunghezze d'onda sono emesse dal campione [87].

4.6.1. Spettroscopia UV-VIS-NIR

La spettroscopia UV-VIS-NIR per determinare quali lunghezze d'onda sono assorbite dal vetro, ed è utile per capire quale sorgente di pompa usare. Le analisi di spettroscopia sono condotte in trasmissione oppure in riflessione (lo spettrometro che sarà usato in questa tesi lavora in trasmissione). Uno spettrometro è composto dai seguenti componenti:

- sorgente UV-VIS-NIR policromatica, per generare tutte le frequenze comprese tra 190 nm e 900 nm. Nella regione tra 190 e 350 nm si utilizzano lampade al deuterio, mentre per arrivare a 900 nm si utilizzano lampade alogene;
- monocromatore, per selezionare un ristretto intervallo di lunghezze d'onda da mandare contro il campione. Si utilizzano griglie (sfruttando la diffrazione di Bragg) che, ruotando, permettono di selezionare una determinata lunghezza d'onda;
- *chopper*, necessario per imporre una frequenza all'impulso luminoso;
- campione e referenza, una referenza è necessaria per misurare la potenza ottica che arriva al campione;
- *detector*, per misurare l'intensità del segnale luminoso trasmesso. Si utilizzano fotodiodi al silicio oppure i più costosi ma più precisi fotomoltiplicatori [87]. Il fotodiodo converte i fotoni della luce in un segnale di tensione, la fotocorrente.

Uno schema del *set-up* di uno spettrometro UV-VIS-NIR è riportato in **Figura 54**.

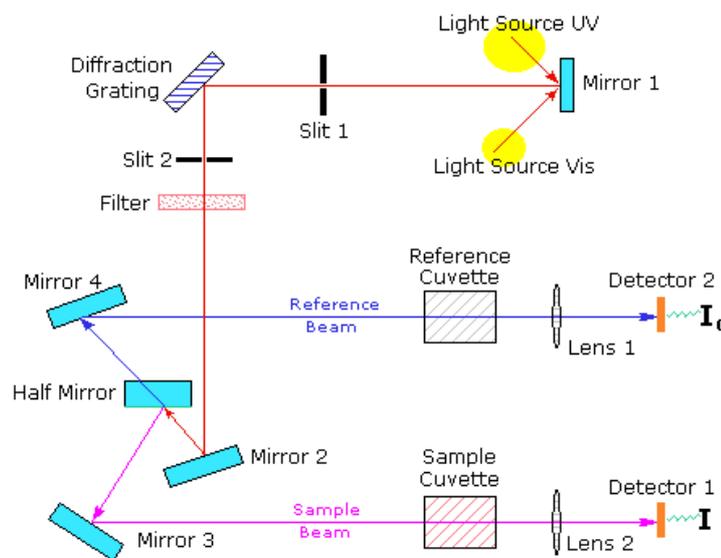


Figura 54 – *Set-up* di uno spettrometro UV-VIS.

Da un'analisi di questo tipo si possono ricavare informazioni interessanti sull'assorbimento [87]. Si ricorda che la luce ha natura particellare e che (eq. 63 e 64):

$$E = h\nu \quad (63)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (64)$$

dove E è l'energia di un fotone con frequenza ν . c è la velocità della luce nel vuoto. Spesso l'eq. 63 è scritta anche in questa forma (eq. 65):

$$E = hc\tilde{\nu} \quad (65)$$

dove $\tilde{\nu} = \frac{1000}{\lambda(\mu m)}$ e $[\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1}$.

La luce può anche essere vista come un'onda elettromagnetica e quindi essere descritta dall'eq. 66 quando si propaga in un mezzo non assorbente:

$$A(\phi) = A_{0(\phi)} e^{i(\omega t - \delta)} \quad (66)$$

dove A è l'ampiezza, ϕ l'angolo di polarizzazione, ω la frequenza angolare, t il tempo e δ l'angolo di fase. ω può essere espressa secondo l'eq. 67:

$$\omega = \frac{c}{\lambda n} \quad (67)$$

Se si considera però un mezzo che assorbe radiazioni, bisogna introdurre un indice complesso n^* (eq. 68):

$$n^* = n + ik \quad (68)$$

con n e k sempre positivi.

Si può quindi definire il coefficiente di assorbimento α , secondo l'eq. 69:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (69)$$

Quindi ora si può esprimere l'intensità della luce I secondo l'eq. 70:

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (70)$$

con L che indica la lunghezza del cammino della luce nel materiale in esame. L'eq. 70 può anche essere riscritta come (eq. 71):

$$\alpha = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (71)$$

Con l'assorbanza A definita secondo (eq. 72):

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{2,303} \quad (72)$$

si può infine trovare la plurinominata sezione d'urto d'assorbimento (*cross-section*), conoscendo la concentrazione N di ioni attivi nel materiale, tramite eq. 73:

$$\sigma_{a(\lambda)} = \frac{\alpha}{N} = \frac{2,303 \cdot A(\lambda)}{NL} \quad [8](73)$$

Svolgendo un'analisi spettroscopica UV-VIS-NIR si può ottenere il valore di assorbanza A al variare della lunghezza d'onda λ ; una volta trovato A e conoscendo la concentrazione di specie attive N e lo spessore del provino L , è possibile stimare la sezione d'urto di assorbimento al variare della lunghezza d'onda [8, 87].

4.6.2. Spettroscopia di fluorescenza

La spettroscopia di fluorescenza valuta le radiazioni emesse dal campione dopo che è stato otticamente eccitato. Le emissioni avvengono perché la sorgente luminosa eccita gli ioni dispersi nel vetro, che quindi decadendo radiativamente emettono luce. Per lo sviluppo di un laser, è molto importante caratterizzare l'emissione del materiale per capire quali transizioni saranno particolarmente favorite. Lo strumento che si utilizza per svolgere quest'analisi è lo spettrofluorometro, costituito da [88]:

- **Sorgente;** per generare la radiazione che dovrà eccitare il materiale, si utilizzano LED, laser oppure lampade allo Xeno oppure al Mercurio. La lunghezza d'onda di eccitazione dipende dal materiale che si sta analizzando. A volte conviene avere una sorgente con emissione in un grande intervallo di

lunghezze d'onda così da poter selezionare la frequenza migliore per l'eccitazione utilizzando un monocromatore. Se si desidera studiare l'emissione nel giallo si dovrà eccitare il materiale nel blu.

- **Due monocromatori**, uno necessario per selezionare la lunghezza d'onda della sorgente e il secondo per selezionare la lunghezza d'onda della luce emessa da campione.
- **Detector**, spesso si utilizzano fotomoltiplicatori. A seconda dell'intervallo di lunghezze d'onda da analizzare, bisogna servirsi di un fotocatodo diverso. Generalmente si adopera un fotocatodo S5 per misurare fino a 650 nm; per lunghezze d'onda maggiori si deve accoppiare un fotocatodo S20 che arriva fino al rosso. La sensibilità del fotocatodo dipende principalmente dalla corrente di buio, cioè dalla corrente che si genera perché gli elettroni sono promossi a livelli eccitati a causa della temperatura. Per ridurre il rumore, si può pensare di raffreddare i fotomoltiplicatori. Nella scelta di un adeguato detector è importante valutare anche la sua risposta spettrale, che ovviamente varierà con la frequenza.
- **Campione**, assorbe la radiazione e viene eccitato per poi emettere luce.
- **Lettore del segnale**, il segnale in arrivo dal detector deve essere amplificato e poi mostrato su un *display*.

Il raggio è inviato dalla sorgente verso il monocromatore che seleziona un intervallo ristretto di lunghezze d'onda, da lì la luce arriva contro il campione che viene otticamente eccitato ed emetterà in tutte le direzioni per fluorescenza. Un *detector* posizionato a 90° rispetto al raggio incidente misurerà l'intensità della luce emessa al variare della lunghezza d'onda, per farlo però c'è bisogno che un monocromatore risolva lo spettro prima che arrivi al detector. Prima del monocromatore va inserito un *chopper* per modulare la luce. Una volta che la luce emessa arriva al fotomoltiplicatore, è convertita in una fotocorrente e amplificata. Conoscendo l'intensità della luce emessa, è possibile valutare la sezione d'urto di emissione. La **Figura 55** illustra uno schema di un *set-up* per svolgere questo tipo di misura [88].

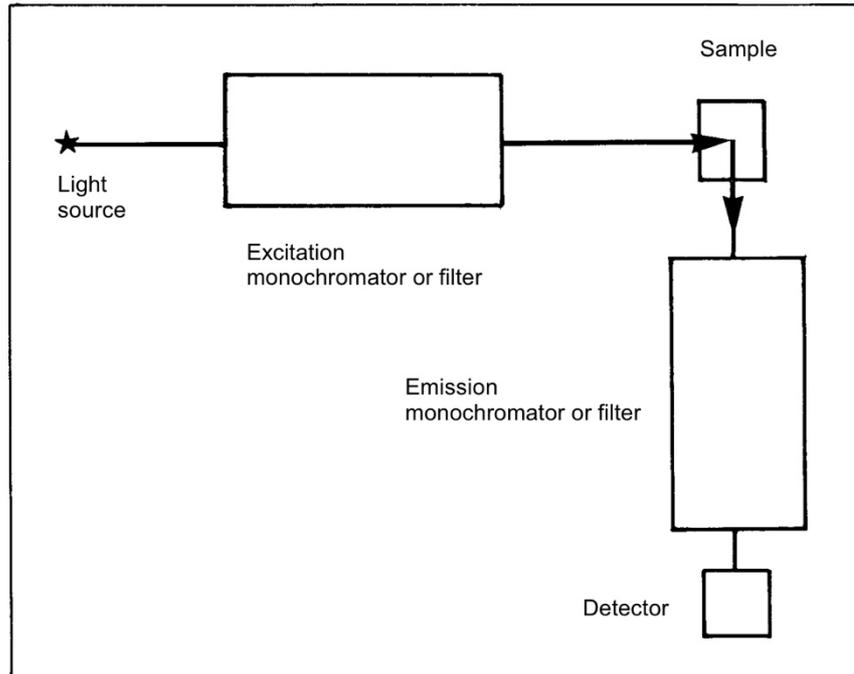


Figura 55 - Set-up per svolgere un'analisi spettroscopica di fluorescenza [88].

4.6.3. Spettroscopia di emissione risolta nel tempo

Per sviluppare un laser, è molto importante conoscere il tempo di vita, cioè il tempo che uno stato energetico metastabile impiega per ridurre la sua popolazione a circa $1/3$. Per valutarlo, occorre effettuare una misura spettroscopica di emissione risolta nel tempo. Quando si effettua una normale analisi spettroscopica di fluorescenza, non si ottengono informazioni sul tempo in cui accade la fluorescenza. Semplicemente si misurano i fotoelettroni generati dalla luce emessa dal campione, ma non si misura in quanto tempo quei fotoelettroni sono stati prodotti. La spettroscopia risolta nel tempo non integra il segnale elettrico nel tempo e quindi permette di ottenere informazioni su [16]:

- rilassamenti radiativi;
- rilassamenti non radiativi;
- interazioni ione-ione.

I suddetti processi influenzano il tempo di vita della popolazione elettronica in uno stato eccitato, e sono quindi valutabili svolgendo un'analisi risolta nel tempo. Nella spettroscopia risolta nel tempo si fa uso di laser per eccitare il campione. Il laser è necessario perché può produrre impulsi luminosi di cortissima durata e quindi è utile per misurare processi con tempi molto ristretti.

L'impulso è inviato contro il campione che assorbe la luce, si ha inversione di popolazione e successiva emissione. È importante che gli impulsi non abbiano una frequenza troppo elevata perché

tra uno e l'altro deve esserci tempo necessario per permettere a tutti gli elettroni di decadere allo stato fondamentale. Il *set-up* per svolgere quest'analisi è riportato in **Figura 56**.

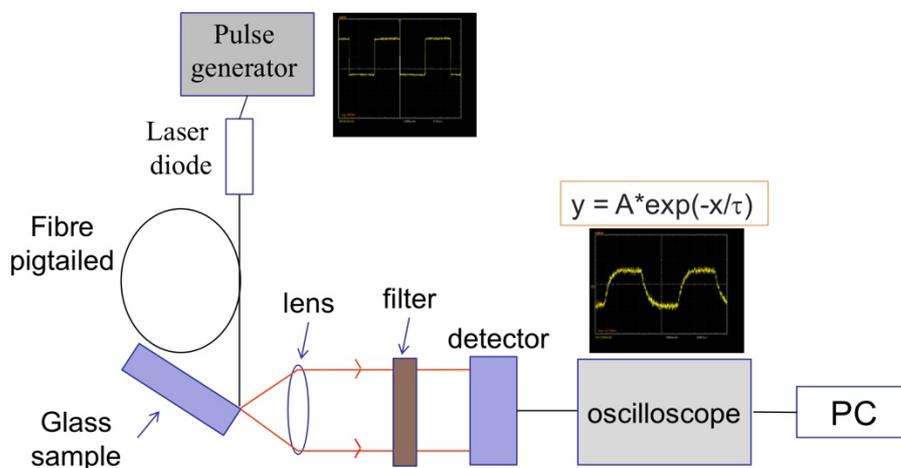


Figura 56 – *Set-up* impiegato per condurre un'analisi spettroscopica di emissione risolta nel tempo [16].

La luce emessa dal campione passa per una lente e poi per un filtro che seleziona solo determinate lunghezze d'onda. Dopo il filtro è posto un *detector* che poi trasmette il segnale ad un oscilloscopio. Il segnale periodico in arrivo dalla sorgente di pompa provocherà emissione periodica. Una volta che la pompa è spenta, si ha un transitorio durante il quale il segnale emesso dal vetro decadrà in maniera esponenziale. Questa situazione è ben illustrata in **Figura 57**. Durante tale misura è importante evitare riassorbimento.

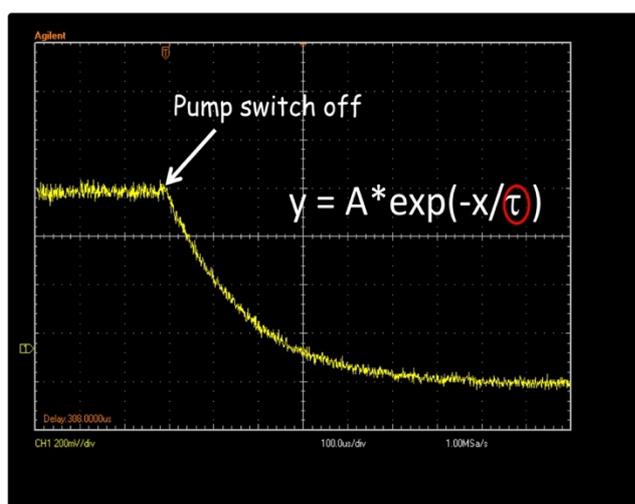


Figura 57 - Decadimento esponenziale della fluorescenza del vetro utilizzato per stimare il tempo di vita [16].

Per determinare il tempo di vita di un certo stato bisogna eseguire un *fitting* esponenziale della curva riportata in **Figura 57**.

5. Vetri attivi

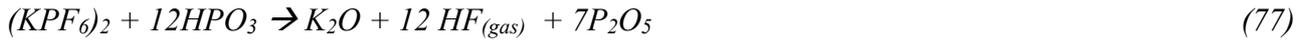
Nei capitoli precedenti è stata condotta un'analisi della letteratura per poter sviluppare laser in fibra ottica. Si è affermato che l'ospite per gli ioni di terre rare deve mostrare un'elevata solubilità degli ioni di terre rare così da evitare l'insorgere del *concentration quenching* e inoltre deve presentare un piccolo termine hamiltoniano di campo a cristallo per limitare l'ESA. In aggiunta, l'ospite deve essere filabile per poter ottenere una fibra ottica, oltre ad avere un certo valore di indice di rifrazione e determinate caratteristiche termomeccaniche. Per questi motivi si è scelto di utilizzare un vetro fosfato come ospite, vista la sua elevata solubilità per le terre rare, oltre alla trasparenza nell'UV. Purtroppo, la P_2O_5 soffre molto l'assorbimento di acqua, deleterio per le prestazioni ottiche del dispositivo. Riguardo alla scelta dello ione attivo, il Pr^{3+} è stato ritenuto essere il candidato ideale per realizzare un laser con emissione nel giallo, vista la sua elevata *cross-section* di emissione a quelle frequenze. L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di produrre e caratterizzare un vetro fosfato attivo drogato con ioni Pr^{3+} ed in seguito di filare una fibra ottica il cui nucleo è composto dal suddetto vetro attivo. Per caratterizzare il vetro termo-meccanicamente saranno svolte prove di dilatomètria, DTA e misure di densità. Per caratterizzarlo dal punto di vista ottico si effettueranno misure del tempo di vita, misure dell'indice di rifrazione, spettroscopia di assorbimento e di emissione, risolta in tempo e frequenza. L'analisi dei dati sarà svolta utilizzando Matlab e Prometheus come *softwares* di ausilio. Nella prima parte di questo capitolo si discuterà della metodologia sperimentale seguita, nella seconda saranno riportati e discussi i risultati.

5.1. Metodologia sperimentale

5.1.1. Produzione del vetro attivo

Il primo *step* volto alla realizzazione del laser in fibra ottica è consistito nello sviluppo di un ospite in vetro fosfato con composizione chimica 60 P_2O_5 - 15.5 K_2O - 9 Al_2O_3 - 11 BaO - 2.5 Gd_2O_3 - 2 ZnO (in mol%), ottenuto miscelando le polveri dei precursori dopo averle pesate su di una bilancia analitica. Il drogaggio del vetro è stato effettuato aggiungendo Pr_6O_{11} da 0.025 a 1 mol% alla miscela di polveri, diminuendo la concentrazione di Gd_2O_3 in modo tale che la somma delle due percentuali molari rimanesse costante e pari a 2.5%. Le polveri di Gd_2O_3 e P_2O_5 sono state pesate e addizionate al contenitore con le altre polveri in una *dry box*, per limitare l'assorbimento d'acqua. K_2O , Al_2O_3 , BaO e P_2O_5 (in gran parte) sono stati ottenuti come prodotti di reazione a partire da precursori fosfati. In questo modo si è riusciti ad avere un'alta concentrazione di P_2O_5 senza doverla aggiungere in

grandi quantità direttamente, così da limitarne l'esposizione diretta all'umidità dell'aria. Le reazioni che hanno consentito di ottenere gli ossidi desiderati a partire dai precursori fosfati sono riportate in eq. 74, 75, 76 e 77:



L'aggiunta di $(\text{KPF}_6)_2$ è utile perché il fluoro reagisce con i gruppi ossidrilici assorbiti dalle polveri e libera HF secondo l'eq. 78 [89]. Si riduce così la presenza di acqua nella miscela. Inoltre, è un precursore di P_2O_5 e K_2O .



In generale in laboratorio l'umidità relativa (HR) dovrebbe essere tenuta la più bassa possibile ($HR < 25\%$). Una volta miscelate tutte le polveri, queste, sempre all'interno dell'atmosfera controllata della *dry box*, sono state inserite in un crogiolo di Al_2O_3 . Il crogiolo è stato quindi chiuso con del *parafilm* per limitare l'assorbimento d'acqua durante il trasferimento dalla *dry box* al forno fusorio. Una volta posizionato il crogiolo nella fornace, è stata adottata la rampa di temperatura riportata in **Figura 58**.

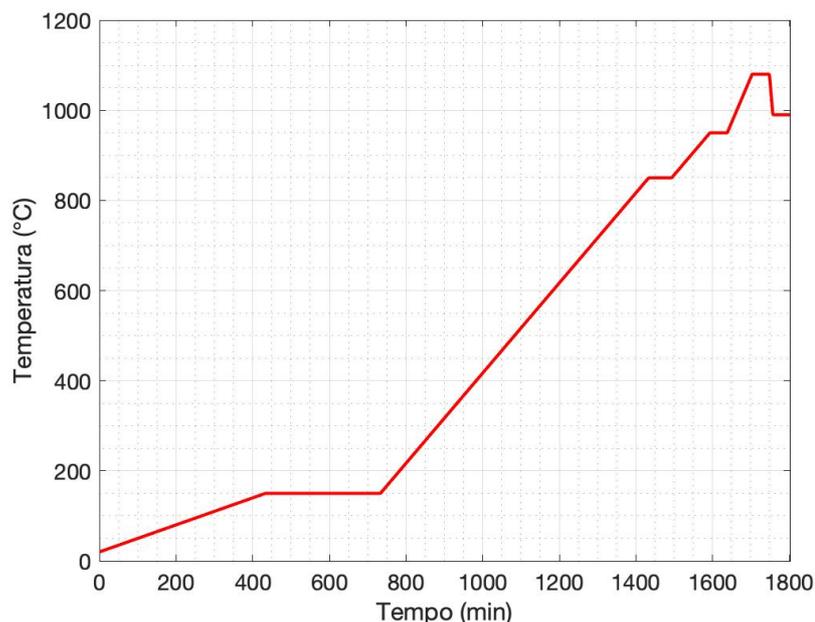


Figura 58 - Rampa di temperatura adottata per produrre i vetri attivi.

Osservando la **Figura 58**, si nota la presenza di uno *step* di riscaldamento a 150 °C per eliminare l'acqua adsorbita dalle polveri. La temperatura del forno è stata poi portata gradualmente fino a 1080 °C ed il vetro è stato colato a 990 °C per ottenere la viscosità ottimale per la formatura.

Azoto e aria essiccata sono stati insufflati nella fornace per limitare ulteriormente l'assorbimento di acqua (10 L/min di N₂ e 10 L/min di aria). Durante l'ultima ora di trattamento termico si è utilizzato un miscelatore di platino per omogeneizzare il fuso. Nel frattempo, uno stampo di acciaio è stato messo in preriscaldamento ad una temperatura di 420 °C. Una volta che il fuso di ossidi e componenti fosfati è arrivato in temperatura (990 °C), si è proceduto alla colata. Lo stampo preriscaldato è stato posto su di un supporto e il fuso è stato colato al suo interno, afferrando il crogiolo con delle pinze. Lo stampo ha permesso di produrre una barretta cilindrica, la colata è stata condotta in verticale. Una volta colato in stampo, il vetro è stato ricotto (*annealing*) a 490 °C per 5 h. La suddetta procedura è stata ripetuta 4 volte, variando la concentrazione di Pr₆O₁₁ nella miscela di polveri. I nomi dei campioni e le diverse concentrazioni di lantanidi al loro interno sono riportati in **Tabella 5**. L'origine riferimento non è stata trovata..

Tabella 5 - Percentuali molari di Gd₂O₃ e Pr₆O₁₁ per i quattro campioni realizzati.

Campione	Gd ₂ O ₃ (mol%)	Pr ₆ O ₁₁ (mol%)
Pr1	2.475	0.025
Pr2	2.4	0.1
Pr3	2.17	0.33
Pr4	1.5	1.0

Gd₂O₃ e Pr₆O₁₁ costituiscono il 2.5 mol% della composizione; dei due, solo il secondo è otticamente attivo nel visibile. Il Gd₂O₃ è stato usato perché, variando la concentrazione di Pr₆O₁₁, potrebbero variare le proprietà meccaniche come il CTE oppure le proprietà ottiche come l'indice di rifrazione. Quindi, quando si aumenta la concentrazione di Pr³⁺, si diminuisce proporzionalmente la concentrazione di Gd₂O₃. In questo modo, si conservano pressoché invariate le proprietà termomeccaniche e l'indice di rifrazione del vetro.

5.1.2. Taglio e lucidatura dei campioni

Una volta prodotta la barra di vetro, è stata tagliata per ottenere dei provini da 1 e 5 mm di spessore usando una sega circolare diamantata. Da ogni barra sono stati ottenuti 3 dischetti, uno per le caratterizzazioni ottiche, uno per la DTA ed uno per la dilatomia (spessore di 5 mm). I dischetti

per le caratterizzazioni ottiche sono stati successivamente lucidati con un sistema semi-automatico utilizzando l'apparecchiatura Logitech PM5. I dischetti sono stati fissati ad un supporto con della cera ed il supporto è stato messo a contatto con un disco rotante: il piatto di lucidatura. Inizialmente è stata versata sul piatto di lucidatura una sospensione di Al_2O_3 da $9\ \mu\text{m}$ in acqua bidistillata. Successivamente si è passati ad una sospensione di Al_2O_3 da $3\ \mu\text{m}$ in acqua, ed infine sono state utilizzate due paste diamantate, prima da 3 e poi da $1\ \mu\text{m}$, fino ad ottenere un grado ottico di lucidatura. Il supporto per il provino è dotato di una scala graduata che permette di leggere lo spessore che viene rimosso. Tra un passaggio e l'altro di lucidatura è importante pulire accuratamente sia i piatti che il dischetto di vetro con acqua e alcol.

5.1.3. Caratterizzazione del vetro attivo: prove termo-meccaniche

Una volta ottenuti i provini di vetro fosfato, sono stati caratterizzati termo-meccanicamente allo scopo di rilevare il CTE, la T_s , la T_g e la T_x . Il CTE e la T_s sono stati misurati con una prova dilatometrica, la T_g e la T_x mediante un'analisi DTA.

5.1.3.1. Misura di densità

La densità dei campioni Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4 è stata valutata mediante il metodo di Archimede utilizzando il *set-up* riportato in **Figura 59**. Come fluido di immersione, è stata impiegata acqua bidistillata.



Figura 59 - *Set-up* utilizzato per la misura di densità.

La struttura metallica che sostiene il portacampioni è a contatto con il piatto della bilancia. Il portacampioni è costituito da due piatti, uno immerso in acqua ed uno no. Ponendo il campione sul piatto superiore si misura la massa che segna la bilancia da cui è facilmente ricavabile il peso in aria (W_s). Il becker non è a contatto con il piatto della bilancia. Se il campione è disposto sul piatto immerso si può valutare il peso in acqua (W) moltiplicando la massa misurata per l'accelerazione di

gravità. Utilizzando $\rho = \frac{W\rho_l}{(W-W_s)}$ (eq. 6), dove ρ_l è la densità dell'acqua, è possibile ricavare la densità del vetro. La densità è utile per stimare la sezione d'urto di assorbimento.

5.1.3.2. Dilatometria

Il CTE dei quattro campioni di vetro è stato misurato con un dilatometro orizzontale di allumina (Netzsch, DIL 402 PC) operante a 5 °C/min da 20 °C fino a 800 °C su provini di 5 mm di spessore. La misura si è interrotta automaticamente quando è stata raggiunta una contrazione del campione superiore allo 0.13% (punto di rammollimento T_s). I valori di CTE sono stati calcolati nell'intervallo di temperatura compreso tra 200 e 400 °C considerando un errore di ± 0.1 °C⁻¹. Per la valutazione della T_g e T_s è stato considerato un errore di ± 3 °C.

5.1.3.3. DTA

L'analisi DTA è stata eseguita sui quattro campioni di vetro utilizzando un analizzatore termico differenziale (Netzsch DTA 404 PC Eos) fino a 1000 °C con una rampa di riscaldamento di 5 °C/min in crogioli di Pt/Rh sigillati. Nella misurazione delle temperature caratteristiche, T_g , T_x , T_p e T_m , è stato considerato un errore di ± 3 °C.

5.1.4. Caratterizzazione del vetro attivo: misure ottiche

Al fine di caratterizzare in maniera completa il vetro attivo, le sue proprietà ottiche sono state valutate nel dettaglio. Sono state eseguite misure di indice di rifrazione, spettroscopia di assorbimento UV-VIS-NIR, spettroscopia di fluorescenza e spettroscopia di emissione risolta in frequenza e nel tempo. Mentre la prima misura è utile per accertare la propagazione della luce nella fibra ottica, le altre risultano essere più interessanti per lo sviluppo di un laser.

5.1.4.1. Misura dell'indice di rifrazione

L'indice di rifrazione è un parametro fondamentale per valutare la propagazione della luce nella fibra ottica; per questo motivo, una volta ottenuti i campioni di vetro attivo, si è proceduto con la misura del loro indice di rifrazione a cinque diverse lunghezze d'onda (633, 825, 1061, 1312 e 1533 nm)

mediante la tecnica di accoppiamento con prisma utilizzando il macchinario Metricon, modello 2010. L'errore stimato della misurazione è pari a 0.001.

5.1.4.2. Spettroscopia UV-VIS-NIR

Gli spettri di assorbimento dei quattro campioni di vetro fosfato attivo sono stati misurati utilizzando lo spettrofotometro Shimadzu UV-2600. Gli spessori dei campioni sono riportati in **Tabella 6**.

Tabella 6 - Spessori dei campioni per le prove di spettroscopia UV-VIS-NIR.

	Pr1	Pr2	Pr3	Pr4
Spessore (mm)	0.95	0.96	0.93	0.96

Questi provini sono stati lucidati con qualità ottica. L'analisi è stata svolta su un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 300 e 900 nm, con uno *step* di lunghezza d'onda $\Delta\lambda = 0.2$ nm. Una volta valutata l'assorbanza e nota la concentrazione degli ioni Pr^{3+} , è stato possibile calcolare la sezione d'urto di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda.

5.1.4.3. Spettroscopia di emissione

I quattro campioni di vetro attivo sono stati sottoposti ad un'analisi spettroscopica di emissione, svolta utilizzando i seguenti componenti:

- diodo laser THORLABS L450P1600MM come pompa, con emissione centrata attorno a 450 nm, potenza massima $P_{max} = 1.6$ W
- sostegno (*mount*) THORLABS LDM56 per il laser
- *Controller* per il diodo laser e per la temperatura THORLABS ITC4005
- spettrometro HORIBA iHR 320
- tre lenti per focalizzare il fascio laser e la luce emessa dal campione
- portacampione
- banco ottico

In **Figura 60** si riporta lo spettro di emissione misurato per il laser a diodo che si intende utilizzare come pompa.

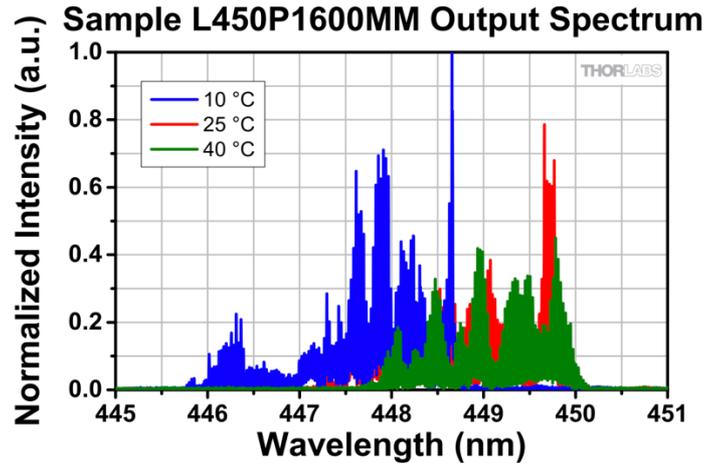


Figura 60 - Spettro di emissione del diodo laser L450P1600MM a 10, 25 e 40 °C.

Per prima cosa è necessario montare il laser nell'apposito sostegno, questo sarà connesso con due cavi al controller THORLABS ITC4005 che serve ad operare il laser e a mantenere la temperatura del diodo costante. Nel diodo, utilizzando il *controller*, è stata fatta passare una corrente di 0.8 A, il che corrisponde, per questo diodo, ad una potenza ottica sviluppata di 1.05 W. Il fascio laser emesso dal diodo è focalizzato verso il campione utilizzando una lente. La superficie del campione ha un'inclinazione di 45° rispetto al fascio laser, la luce emessa dal campione è direzionata verso un sistema di ottiche che la focalizza verso lo spettrometro IHR320. Questo spettrometro è dotato di diversi detector a seconda della frequenza della luce da analizzare. In questo caso si è utilizzato un fotomoltiplicatore Hamamatsu R928P, in grado di misurare da 200 a 900 nm. Il detector serve a convertire la luce emessa dal campione per fluorescenza in una fotocorrente e quindi in un segnale di tensione.

Il *set-up* adoperato per la misura è riportato in **Figura 61**. Per realizzarlo è stato necessario utilizzare un banco ottico.

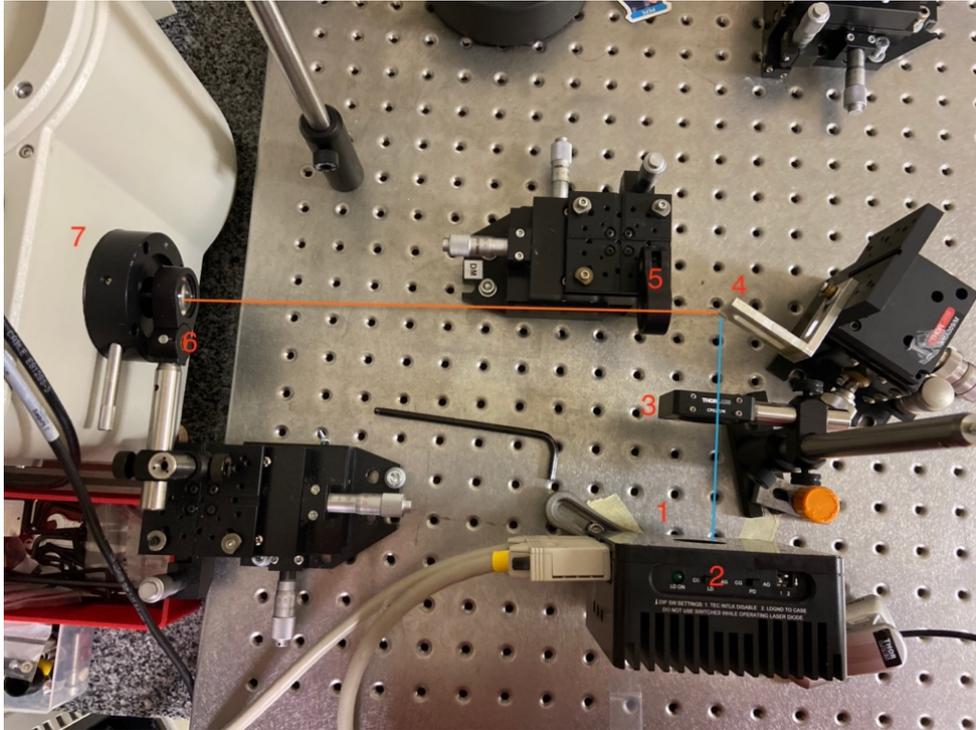


Figura 61 – *Set-up* utilizzato per la misura di spettroscopia in emissione. Il diodo laser (1), montato nel sostegno (2), emette in direzione del campione (4) passando per l’ottica (3). Il controller non è presente in figura, ma si possono notare i cavi che dal sostegno (2) partono verso il controller. La luce del diodo è quindi assorbita dal campione, il quale la emette in direzione dello spettrometro (7). Il fascio è focalizzato utilizzando le lenti 5 e 6. La linea azzurra rappresenta il fascio emesso dal diodo laser, mentre la linea arancione rappresenta la luce emessa per fluorescenza dal campione di vetro.

I campioni sono stati eccitati con una sorgente nel blu a 450 nm. L’emissione è stata valutata in un intervallo di lunghezze d’onda compresa tra 500 e 750 nm. Le prove spettroscopiche vanno svolte in un ambiente buio per non alterare gli spettri di emissione con della luce ambientale. È stato poi controllato che la luce ambientale residua non introducesse artefatti nella misura.

5.1.4.4. Spettroscopia di emissione risolta nel tempo

Come precedentemente sottolineato, il tempo di vita dello stato eccitato è un parametro molto importante per valutare le prestazioni di un mezzo attivo per sviluppare un laser. Per tempo di vita si intende il tempo richiesto perché la popolazione di ioni nello stato eccitato diminuisca fino a $1/e$ del suo valore originale. Per valutare il tempo di vita si è svolta un’analisi spettroscopica di emissione risolta nel tempo. Per svolgere quest’analisi sono necessari i seguenti componenti:

- diodo laser THORLABS L450P1600MM come pompa, con emissione centrata attorno a 450 nm, potenza massima $P_{max} = 1.6$ W
- sostegno (*mount*) THORLABS LDM56 per il laser

- *Controller* per il diodo laser e per la temperatura THORLABS ITC4005
- fotodetector al silicio (sensibile da 400 a 700 nm)
- due lenti per focalizzare il fascio laser e la luce emessa dal campione
- portacampione
- filtro lowpass THORLABS FD05Y a 550 nm
- banco ottico
- oscilloscopio

Il *set-up* utilizzato per svolgere questa misura è molto simile a quello utilizzato per la misura di spettroscopia di emissione; infatti, si utilizza un diodo laser per eccitare il campione. Il diodo è controllato con il *controller*. Il fascio laser è focalizzato tramite una lente verso il campione che emette per fluorescenza in direzione del fotodetector. Il fotodetector è collegato ad un oscilloscopio. Tramite il controller è possibile modulare la potenza fornita al laser con una frequenza di 20 Hz. La corrente fornita al diodo è di 0.8 A il che equivale ad una potenza ottica di 1.05 W. Il *set-up* utilizzato è identico a quello riportato in **Figura 61**, solamente lo spettrometro (7) è stato sostituito da un fotodetector e davanti al fotodetector è stato montato un filtro in modo da eliminare la luce proveniente dal diodo laser e misurare solo l'emissione attorno a 600 nm. L'oscilloscopio legge il segnale di tensione proveniente dal fotodetector. Quando il campione è illuminato emette, il segnale è misurato dal detector. Quando il laser è nella fase di eclissi, il detector continua ad emettere ma man mano lo stato eccitato si svuota e il segnale misurato decade in maniera esponenziale. Eseguendo un fitting con MATLAB è possibile valutare il tempo di vita dello stato eccitato. In questo caso si è misurato il tempo di vita dello stato 1D_2 . Lo ione Pr^{3+} mostra emissioni anche oltre i 600 nm, ma queste sono molto meno intense rispetto all'emissione $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$; quindi, il tempo di vita dello stato eccitato 1D_2 potrebbe essere influenzato dalle transizioni a lunghezze d'onda superiori, però in assenza di un filtro che bloccasse le lunghezze d'onda superiori a 630 nm, si è dovuti procedere in questo modo, consapevoli che le emissioni oltre i 600 nm hanno intensità limitate (tranne che per Pr^{4+}).

5.2. Risultati e discussione

5.2.1. Produzione del vetro attivo e lucidatura dei campioni

Seguendo la metodologia sperimentale riportata nei paragrafi precedenti, è stato possibile ottenere quattro barre di vetro fosfato con diverse concentrazioni di ioni Praseodimio. A titolo di esempio, in **Figura 62** è riportata la barra cilindrica del vetro Pr^{4+} .

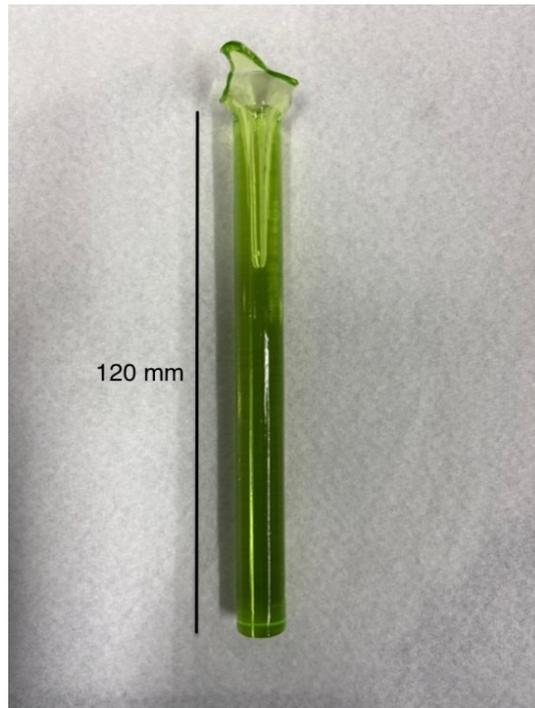


Figura 62 - Barra di vetro fosfato dopato con ioni Pr^{3+} (campione Pr4).

La **Figura 63** riporta invece i 4 campioni di vetro fosfato con diverse concentrazioni di ioni Pr^{3+} lucidati con qualità ottica.



Figura 63 - Campioni di vetro attivo con concentrazioni crescenti (da sinistra verso destra) di ioni Pr^{3+} (Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4).

Le barre di vetro prodotte risultano essere trasparenti ed omogenee. Osservandole ad occhio nudo, non sono state osservate disomogeneità né impurezze. I provini passano da essere trasparenti a colorati di un giallo/verde acceso man mano che la concentrazione di ioni Pr^{3+} cresce (si veda la **Figura 63**). Le barre, inoltre, hanno mostrato una buona resistenza a manipolazioni e lavorazioni meccaniche, come il taglio e la lucidatura dei campioni. Il cambio di colore graduale dal provino Pr1 al provino Pr4 può essere ascritto alla crescente concentrazione di ioni attivi, che causa un maggior assorbimento nelle frequenze visibili. L'ospite, infatti, è stato sviluppato per essere trasparente nella

finestra del visibile, lo ione attivo è stato utilizzato proprio per via dei suoi picchi di assorbimento ed emissione nel visibile.

5.2.2. Caratterizzazioni termo-meccaniche

5.2.2.1. Misura di densità

I valori di densità dei quattro campioni di vetro attivo, misurati a temperatura ambiente con il metodo di Archimede utilizzando acqua bi-distillata come fluido di immersione, sono riportati in **Tabella 7**. L'errore sperimentale stimato è pari a 0.05 g/cm^3 .

Tabella 7 - Valori di densità dei quattro provini di vetro attivo Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4.

Campione	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$
Pr1	2.93 ± 0.05
Pr2	2.92 ± 0.05
Pr3	2.92 ± 0.05
Pr4	2.92 ± 0.05

5.2.2.2. Analisi dilatometrica

Dall'analisi dilatometrica svolta sui quattro campioni di vetro fosfato drogato con ioni Pr^{3+} sono state ricavate le curve riportate in **Figura 64**.

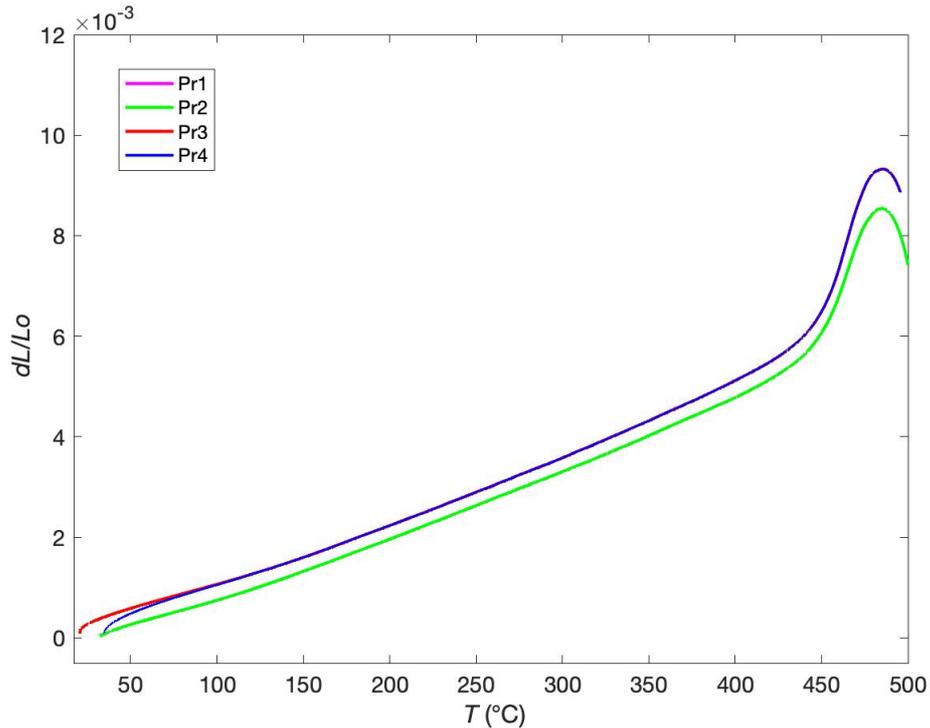


Figura 64 – Curve dilatometriche per i campioni Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4.

Utilizzando il software “Prometheus” per analizzare le curve dilatometriche riportate in **Figura 64**, è stato possibile valutare il CTE, la T_g e la T_s , cioè la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di rammollimento, dei campioni di vetro fosfato, i cui valori sono riportati in **Tabella 8**.

Tabella 8 - Valori di CTE, T_g e T_s ricavati dalle analisi dilatometriche per i 4 campioni Pr1, Pr2 Pr3 e Pr4.

Campione	CTE ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_s ($^\circ\text{C}$)
Pr1	15.0 ± 0.1	450 ± 3	481 ± 3
Pr2	14.1 ± 0.1	449 ± 3	485 ± 3
Pr3	14.4 ± 0.1	448 ± 3	485 ± 3
Pr4	14.4 ± 0.1	450 ± 3	483 ± 3

I valori di CTE sono simili a quelli mostrati da vetri telluriti a base di TeO_2 , MoO_3 e ZnO , che a seconda della percentuale decrescente di ZnO (da 30 a 10 mol%) variano tra $16.56 \cdot 10^{-6}$ e $14.67 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [90]. I vetri di silice per applicazioni ottiche mostrano invece valori di CTE inferiori di un ordine di grandezza [16]. Un vetro fosfato a base di P_2O_5 (68 mol%), Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 e Gd_2O_3 è risultato avere un CTE pari a $8.64 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [91]. Per un altro vetro fosfato a base di P_2O_5 (62 mol%), Al_2O_3 , K_2O , MgO e Nd_2O_3 , si è riscontrato un valore di CTE pari a $13.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [92]. I valori ottenuti durante questa indagine sono simili tra loro; infatti, l’aggiunta di Pr_6O_{11} è stata condotta diminuendo man mano la concentrazione di Gd_2O_3 nella miscela di polveri per mantenere il più possibile inalterate

le proprietà termomeccaniche dei diversi vetri. Il campione con drogaggio minimo Pr1 mostra un CTE leggermente superiore rispetto agli altri. I valori di T_g e T_s sono simili per tutti i campioni, questo conferma ulteriormente che le proprietà termomeccaniche non dipendono dalla concentrazione di ione Pr^{3+} bensì dall'ospite. Uno svantaggio di avere un CTE così alto nell'ottica di sviluppare un laser consiste nell'avere una minore resistenza allo shock termico, un parametro molto importante per le prestazioni di un dispositivo laser in fibra ottica.

5.2.2.3. DTA

Le curve ricavate dall'analisi DTA condotta sui quattro campioni di vetro fosfato drogato con ioni Pr^{3+} sono rappresentate in **Figura 65**.

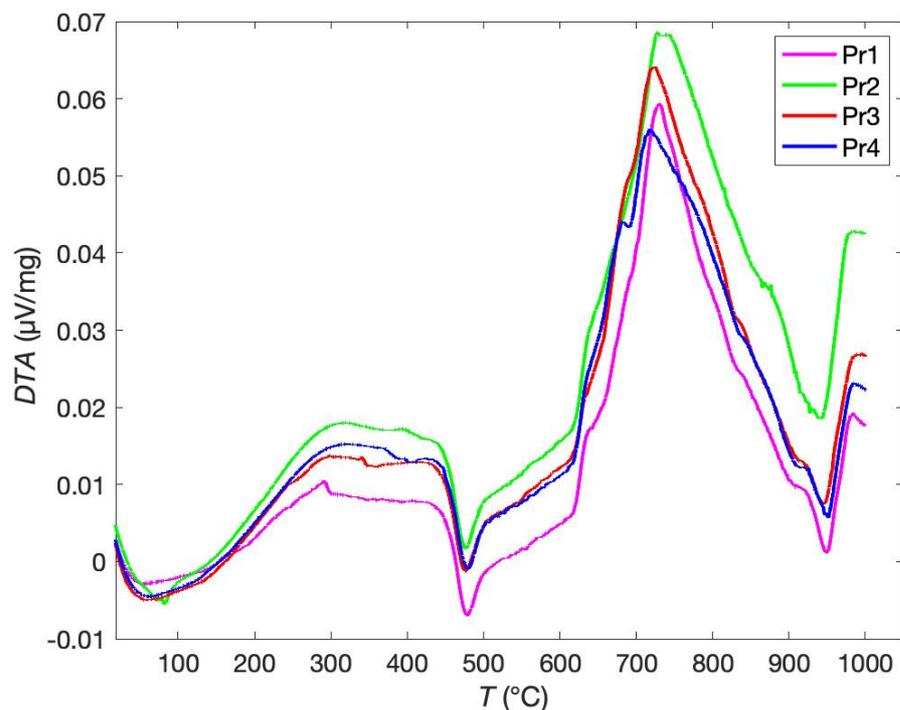


Figura 65 - Analisi DTA per i campioni di vetro fosfato Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4.

Il software di analisi dati “Prometheus” è stato utilizzato per stimare le temperature caratteristiche T_g , T_x , T_p e T_m , cioè la temperatura di transizione vetrosa, la temperatura di inizio cristallizzazione, la temperatura a cui la velocità di cristallizzazione è massima e la temperatura di fusione, i cui valori sono riportati in **Tabella 9**. In **Tabella 9** si riporta anche il parametro di stabilità del vetro $\Delta T = T_x - T_g$, utile a valutare la filabilità del materiale amorfo.

Tabella 9 - Valori di T_g , T_x , T_p e T_m estrapolati dall'analisi DTA effettuata sui campioni Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4.

	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	T_m (°C)	$\Delta T = T_x - T_g$ (°C)
Pr1	451 ± 3	619 ± 3	731 ± 3	949 ± 3	168 ± 6
Pr2	451 ± 3	621 ± 3	728 ± 3	944 ± 3	170 ± 6
Pr3	449 ± 3	619 ± 3	724 ± 3	945 ± 3	170 ± 6
Pr4	449 ± 3	619 ± 3	718 ± 3	951 ± 3	170 ± 6

Osservando i valori delle temperature caratteristiche riportati in **Tabella 9**, si può notare come il valore riscontrato per la T_g misurato tramite analisi DTA è molto simile al valore misurato mediante analisi dilatometrica (**Tabella 8**). Questo fatto è una conferma ulteriore della correttezza dello svolgimento delle analisi. La temperatura dello stampo ($T = 420$ °C) alla quale avviene la colata del vetro è ottimale perché vicina alla T_g ; infatti, dato il basso sottoraffreddamento, le tensioni interne dovrebbero essere limitate. La ricottura effettuata a 490 °C è ottimale perché avviene circa 40 °C al di sopra della T_g , infatti, questa è una prassi che si ritrova in letteratura, per esempio in un lavoro svolto da Elisa *et al.* [93] sono stati realizzati vetri fosfati e la ricottura è stata svolta 25 °C sopra la T_g . Per quanto riguarda la T_m , si può affermare che svolgere la colata a 990 °C è funzionale perché il vetro è allo stato liquido, circa 40 °C al di sopra della T_m . Infine, il valore riscontrato per il parametro di stabilità del vetro è ottimo perché indica che lo stesso mostra una buona filabilità senza incorrere nella cristallizzazione accidentale del materiale. Infatti, come riportano Narayanan *et al.* [94], è possibile filare un vetro fosfato quando il parametro di stabilità alla cristallizzazione ΔT è maggiore di 100 °C; osservando i valori riportati nell'ultima colonna a destra in **Tabella 9** è possibile notare che il ΔT è decisamente superiore a 100 °C.

5.2.3. Caratterizzazioni ottiche

5.2.3.1. Misura di indice di rifrazione

I valori di indice di rifrazione n a cinque diverse lunghezze d'onda λ per le quattro composizioni Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4 sono riportati in **Tabella 10**. L'errore sperimentale stimato è pari a 0.001.

Tabella 10 - Indice di rifrazione n a 5 diverse lunghezze d'onda λ per i quattro campioni di vetro attivo Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4.

λ (nm)	633	825	1061	1312	1533
Pr1	1.533	1.528	1.524	1.521	1.519
Pr2	1.533	1.527	1.524	1.521	1.519

$n \pm$	Pr3	1.533	1.528	1.524	1.522	1.519
0.001	Pr4	1.533	1.528	1.525	1.522	1.520

Nelle **Figure 66, 67, 68 e 69**, rispettivamente, sono riportati i valori di indice di rifrazione per i provini Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4, con i *fitting* di Cauchy (eq. 10) e di Sellmeier (eq. 11).

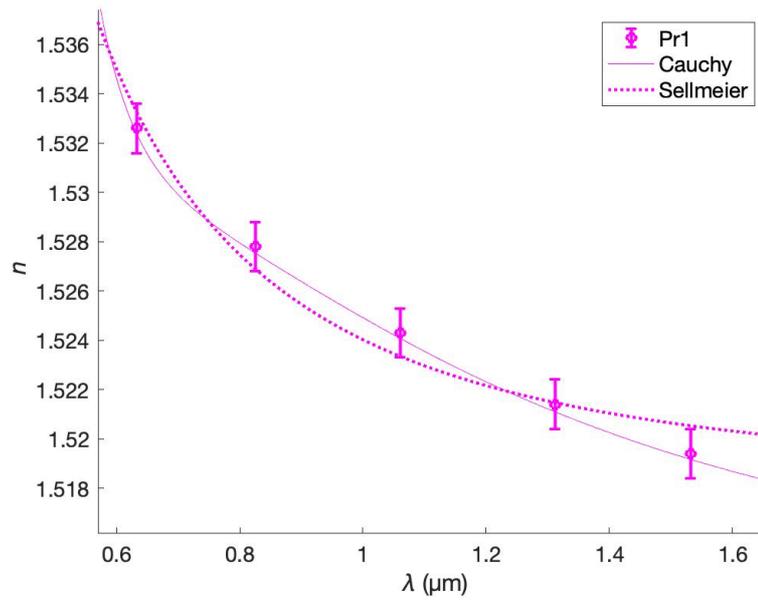


Figura 66 - Valori sperimentali di indice di rifrazione e curva di dispersione ottenuta tramite i *fitting* di Cauchy e Sellmeier per il vetro Pr1.

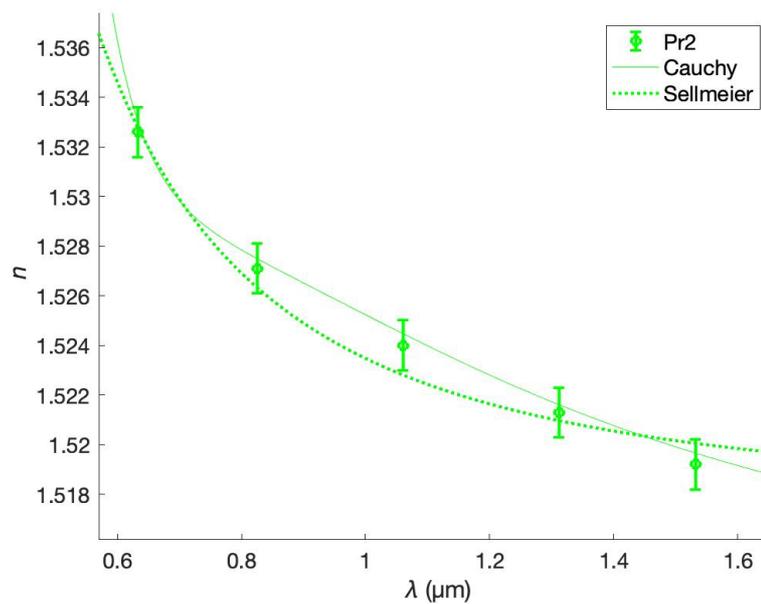


Figura 67 - Valori sperimentali di indice di rifrazione e curva di dispersione ottenuta tramite i *fitting* di Cauchy e Sellmeier per il vetro Pr2.

5 – Vetri attivi

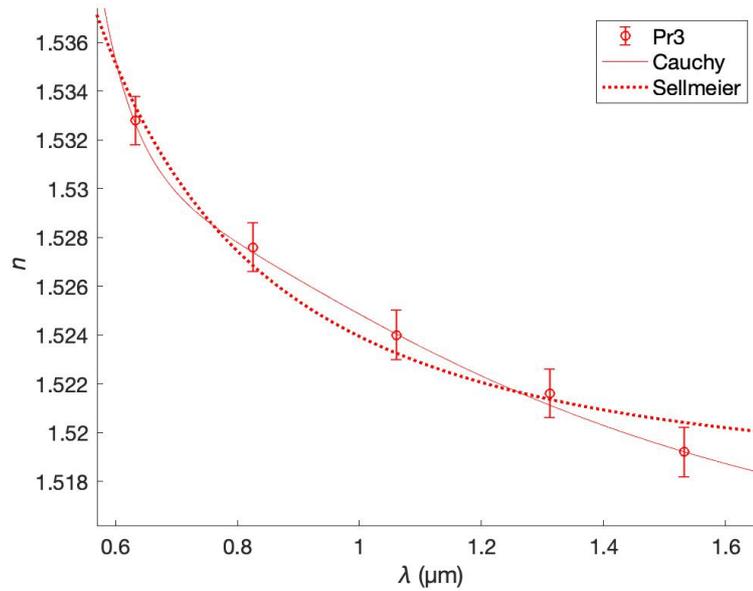


Figura 68 - Valori sperimentali di indice di rifrazione e curva di dispersione ottenuta tramite *fitting* di Cauchy e Sellmeier per il vetro Pr3.

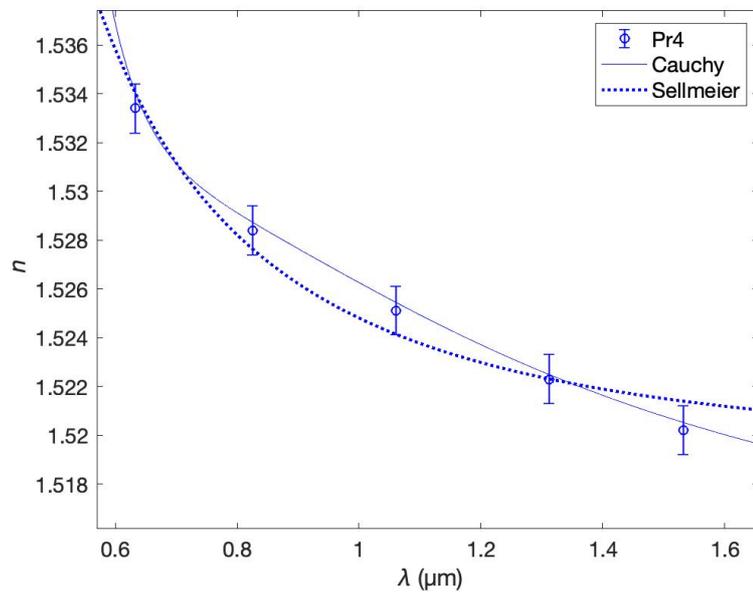


Figura 69 - Valori sperimentali di indice di rifrazione e curva di dispersione ottenuta tramite *fitting* di Cauchy e Sellmeier per il vetro Pr4.

I parametri di *fitting* per Cauchy e Sellmeier per i 4 campioni di vetro, ricavati mediante il software MATLAB, sono riportati in **Tabella 11**.

Tabella 11 - Parametri di *fitting* per Cauchy e Sellmeier.

	Cauchy				Sellmeier				
	<i>A</i>	<i>B</i> (μm^2)	<i>C</i> (μm^4)	<i>D</i> (μm^6)	<i>a</i>	<i>b₁</i>	<i>b₂</i>	<i>c₁</i> (μm^2)	<i>c₂</i> (μm^2)
Pr1	1.512	0.02048	-0.00932	0.001756	0.1022	1.141	1.061	0.008308	0.00831
Pr2	1.512	0.02255	-0.01176	0.002444	-3.702	2.388	3.617	-0.00656	0.009189
Pr3	1.512	0.02079	-0.009885	0.001951	0.9165	0.9233	0.464	0.0132	0.01328
Pr4	1.513	0.02185	-0.01074	0.00215	0.9104	0.8833	0.5134	0.01984	0.00105

Come si può notare dalla **Tabella 10**, l'aggiunta dello ione attivo non modifica in maniera marcata l'indice di rifrazione n del vetro. I campioni più dopati presentano indici leggermente maggiori (nei limiti dell'errore sperimentale) ad alcune lunghezze d'onda, questo potrebbe essere dovuto al fatto che un vetro maggiormente drogato assorbe maggiormente la luce e quindi il suo indice di rifrazione aumenta. Tuttavia, sarebbero necessari studi spettroscopici più approfonditi per inferire sulla correlazione tra l'indice di rifrazione e la composizione. Per lo scopo di questo studio basti notare come l'indice sia più o meno costante al variare della composizione, il che indica che la composizione scelta per l'ospite è adatta ed il suo indice di rifrazione non è influenzato significativamente dalla concentrazione di ioni attivi. Riguardo alla dispersione si noti come l'indice, per tutti i campioni analizzati, diminuisca all'aumentare della lunghezza d'onda: le frequenze più alte saranno più rallentate nel vetro. Il *fitting* di Cauchy è particolarmente adatto per interpolare i dati sperimentali, le curve seguono adeguatamente i punti sperimentali, l'interpolazione di Sellmeier risulta meno precisa per le medio-alte lunghezze d'onda, discostandosi in alcuni casi dal dato sperimentale di un valore superiore all'errore di misura.

5.2.3.2. Spettroscopia UV-VIS-NIR

Gli spettri di assorbimento dei quattro vetri attivi, ricavati mediante analisi spettroscopica UV-VIS-NIR, sono riportati in **Figura 70**.

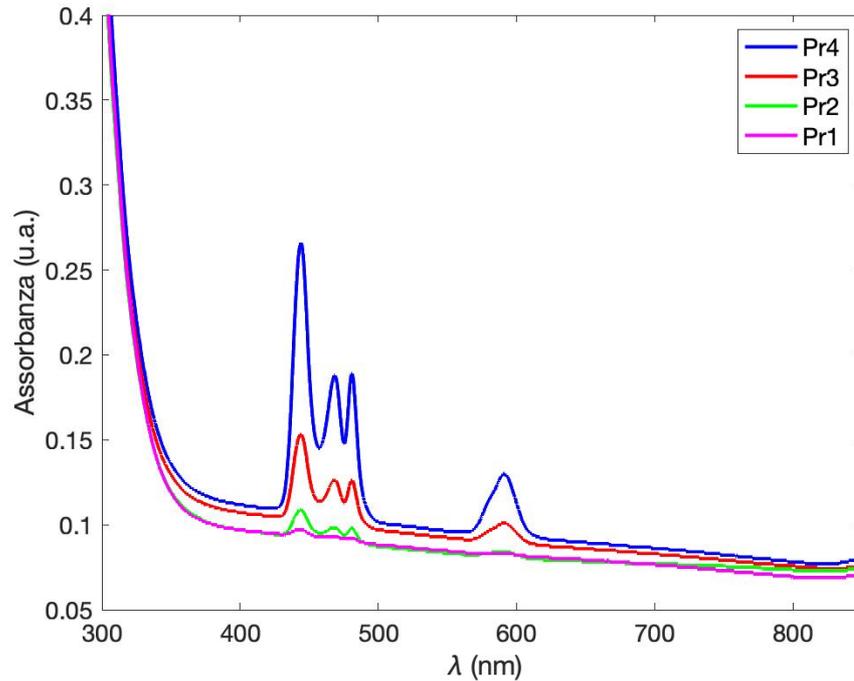


Figura 70 - Spettri di assorbimento dei quattro campioni di vetro attivo prodotti per questo studio.

Si noti come l'intensità dei picchi diminuisca passando dal provino Pr4 al provino Pr1, a causa della decrescente concentrazione dello ione attivo. I picchi di assorbimento sono stati riscontrati alle lunghezze d'onda di 444, 468, 481 e 591 nm. Di questi, il più significativo è quello a 444 nm. Si intende sfruttare questa transizione per ottenere un'inversione di popolazione.

Per ricavare la sezione d'urto di assorbimento, è stata previamente determinata la concentrazione dello ione attivo Pr^{3+} nei diversi campioni di vetro, utilizzando la formula riportata in **eq. 79** [15]:

$$N = \frac{w_{t\%}(\text{Pr}_6\text{O}_{11})}{MM(\text{Pr}_6\text{O}_{11})} 6N_A\rho \quad (79)$$

dove N è la concentrazione dello ione attivo ($[N] = \text{ioni}/\text{cm}^3$), $w_{t\%}(\text{Pr}_6\text{O}_{11})$ la percentuale in peso di Pr_6O_{11} , $MM(\text{Pr}_6\text{O}_{11})$ la massa molare di Pr_6O_{11} , N_A il numero di Avogadro e ρ la densità del vetro attivo. Le concentrazioni N , calcolate utilizzando l'**eq. 79**, per i quattro campioni sono riportate in **Tabella 12**. Queste sono state utilizzate per valutare la sezione d'urto di assorbimento, facendo riferimento all'**eq. 73**, qui di seguito nuovamente riportata:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha}{N} = \frac{2.303 \cdot A(\lambda)}{NL} \quad (73)$$

Tabella 12 - Concentrazioni dello ione attivo per i campioni Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4.

Campione	N (ioni/cm ³)
Pr1	$6.5 \cdot 10^{18}$
Pr2	$2.6 \cdot 10^{19}$
Pr3	$8.6 \cdot 10^{19}$
Pr4	$2.6 \cdot 10^{20}$

La **Figura 71** riporta la sezione d'urto di assorbimento per il provino Pr4, con le relative transizioni considerate partendo dallo stato fondamentale 3H_4 [85, 95].

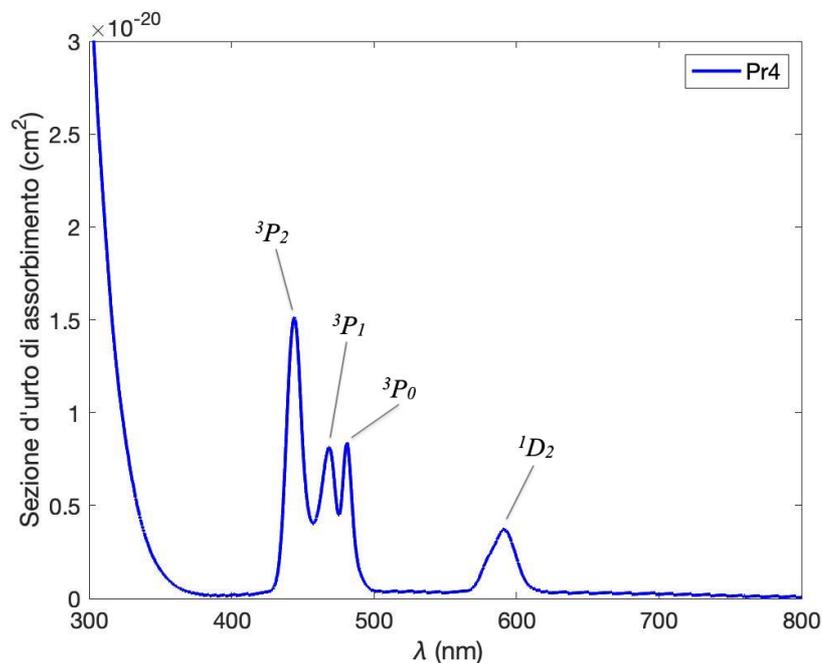


Figura 71 - Sezione d'urto di assorbimento per il provino Pr4. I principali livelli dello ione Pr³⁺ sono stati etichettati, considerando l'assorbimento dallo stato fondamentale 3H_4 [85, 95].

Il picco marcato associato alla transizione dallo stato fondamentale 3H_4 allo stato metastabile 3P_2 indica come sia possibile pompare attorno a 444 nm con un diodo laser GaN nel blu (emissione a 444 nm [85]) oppure con un laser a diodo InGaN a 450 nm. La vicinanza energetica dei livelli 3P_j al livello 1D_2 fa sì che dallo stato metastabile si possa avere decadimento non radiativo per MPR allo stato 1D_2 . In **Tabella 13** sono mostrati i valori di sezione d'urto di assorbimento per i campioni di vetro attivo valutati in corrispondenza dei picchi riscontrati nello spettro di assorbimento riportati in **Figura 70**. La transizione $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, rispetto alle altre riportate in **Tabella 13**, è caratterizzata da una minore sezione d'urto di assorbimento, è quindi consigliabile sfruttare le transizioni a 444, 468 e 481 nm per pompare il vetro. Tra queste, quella a 444 nm è la migliore opzione. I picchi di assorbimento presentano allargamento disomogeneo, dovuto alla struttura amorfa del vetro fosfato. Si noti come il

vetro fosfato inizi ad assorbire lunghezze d'onda minori di 375 nm: al di sotto dei 375 nm si oltrepassa la finestra di trasparenza del vetro fosfato e si raggiunge il limite UV.

Tabella 13 - Valori di sezione d'urto di assorbimento per le transizioni nel visibile dei provini Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4, considerate partendo dallo stato fondamentale 3H_4 , e relative lunghezze d'onda λ .

	<i>Campione</i>	3P_2	3P_1	3P_0	1D_2
$\sigma_{ass} \cdot 10^{-20} (\text{cm}^2)$	Pr1	1.13	-	-	-
	Pr2	0.42	0.12	0.26	0.10
	Pr3	3.75	1.24	1.22	1.15
	Pr4	1.49	0.79	0.82	0.36
λ (nm)		444.0	468.4	481.0	591.2

Per il campione Pr1 è stato possibile valutare la sezione d'urto di assorbimento solo per la transizione $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$. I valori riscontrati per i diversi campioni hanno grande variabilità ma questo può essere spiegato dal fatto che la sezione d'urto di assorbimento dipende sia dall'assorbanza che dalla concentrazione di ione attivo, in maniera inversamente proporzionale. Un campione più drogato assorbirà maggiormente ma avrà anche valori di concentrazione N superiori. Il campione che mostra i risultati migliori in termini di sezione d'urto di assorbimento è il Pr3. Inoltre, per concentrazioni elevate di Pr^{3+} si può avere interazione tra gli ioni il che porta a una diminuzione delle prestazioni spettroscopiche, come si può notare per il campione Pr4 in **Tabella 13**.

5.2.3.3. Spettroscopia di emissione

Per valutare le proprietà di emissione del vetro attivo, i campioni sono stati eccitati con la luce prodotta da un diodo laser ad emissione a 450 nm. In **Figura 72** è riportato il campione Pr2 che, eccitato con la sorgente blu, emette per fluorescenza.

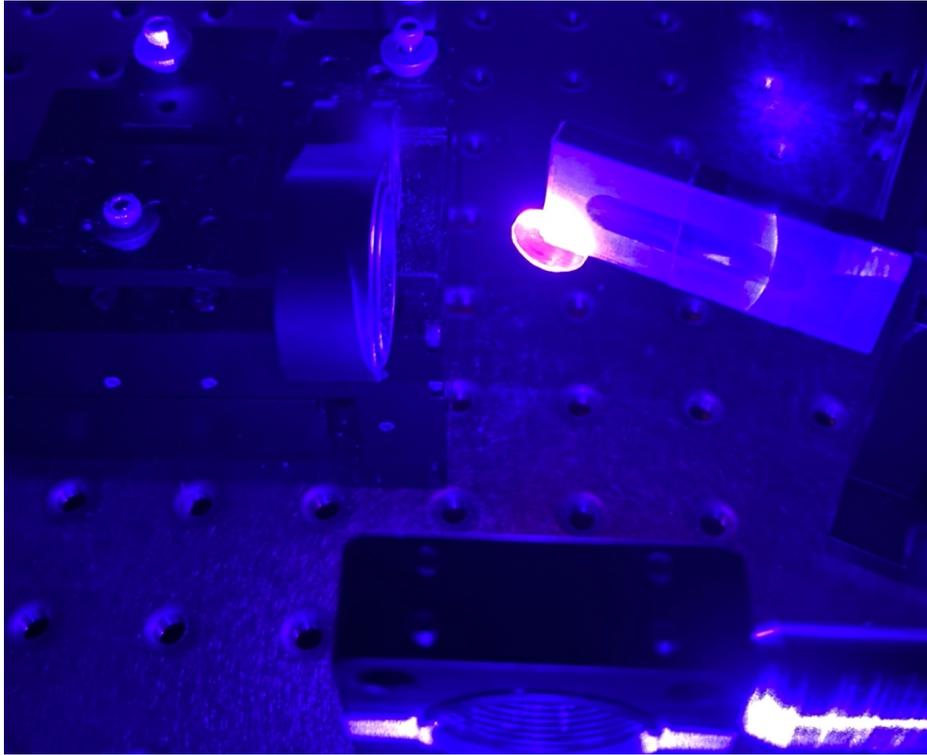


Figura 72 - Campione Pr2 mentre emette per fluorescenza quando eccitato con luce a 450 nm.

In **Figura 73** si riportano gli spettri di emissione normalizzati (480 - 750 nm) ottenuti per i campioni Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4 eccitati con il laser a diodo con emissione a 450 nm.

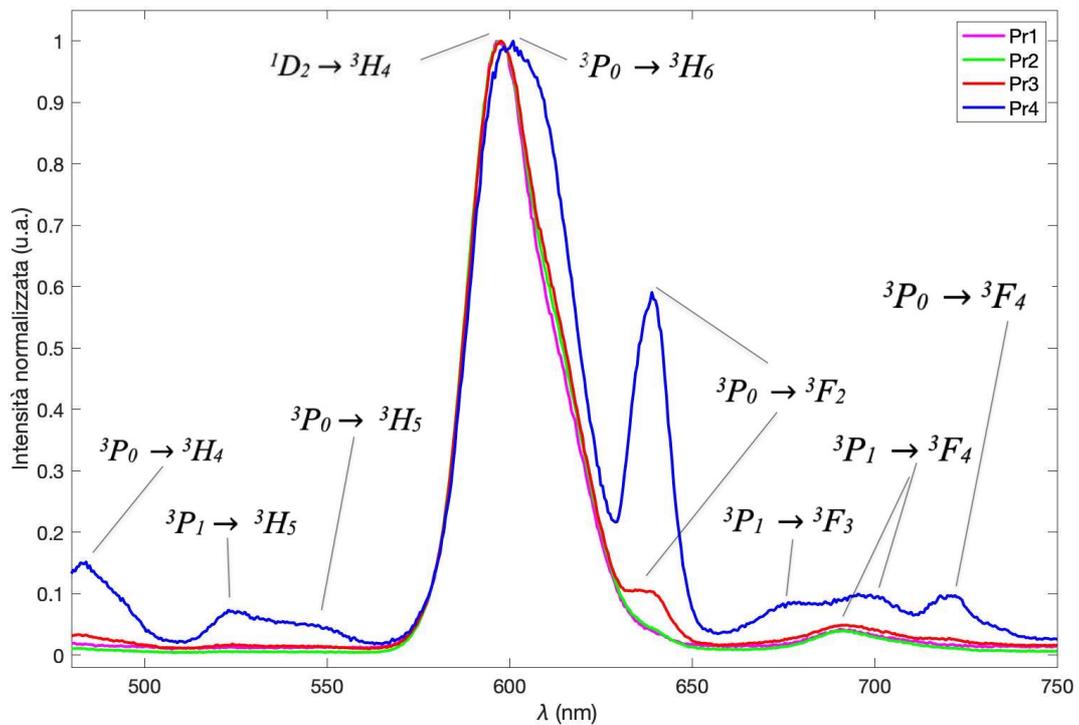


Figura 73 - Spettro di emissione per i campioni di vetro Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4.

In **Tabella 14** si riportano le lunghezze d'onda alle quali avvengono le transizioni osservate in **Figura 73**.

Tabella 14 - Lunghezza d'onda e relative transizioni energetiche riscontrate per la spettroscopia di emissione [4, 84, 96] per i quattro campioni Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4. “x” indica che la transizione è avvenuta, “-” che la transizione non è avvenuta per quel campione.

Transizione	λ (nm)	Pr1	Pr2	Pr3	Pr4
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	483	-	-	x	x
$^3P_1 \rightarrow ^3H_5$	523	-	-	-	x
$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	550	-	-	-	x
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	598	x	x	x	x
$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	602	-	-	-	x
$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	639	-	-	x	x
$^3P_1 \rightarrow ^3F_3$	676	-	-	-	x
$^3P_1 \rightarrow ^3F_4$	698	x	x	x	x
$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$	721	-	-	-	x

La **Figura 74** riporta invece le massime intensità di emissione riscontrate per i campioni di vetro attivo per la transizione a 600 nm, la più significativa.

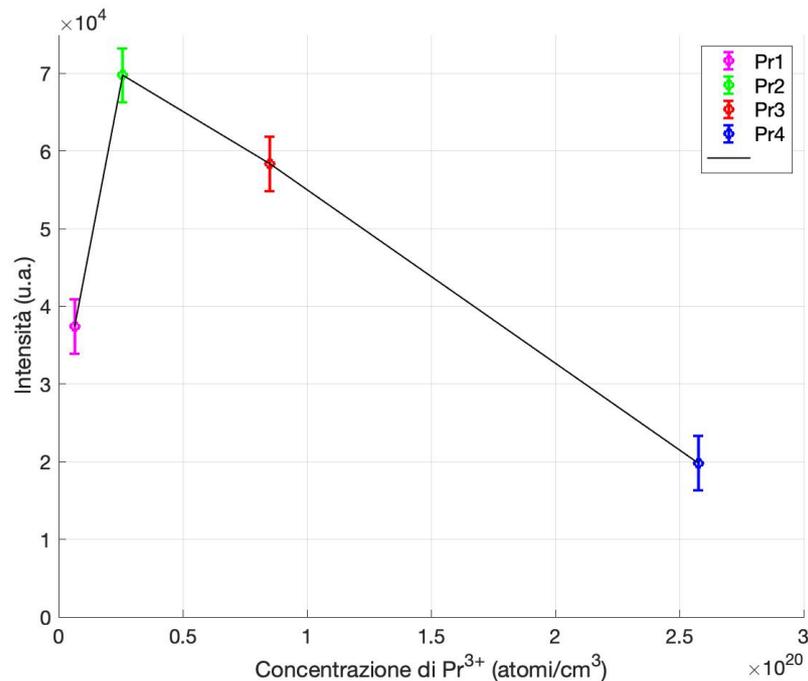


Figura 74 - Massima intensità del picco di emissione per la transizione $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ per le diverse concentrazioni di ioni Pr^{3+} .

Osservando la **Figura 73** è possibile notare la presenza di otto picchi di emissione a cui sono state associate le relative transizioni [4, 84, 97]. Si noti come il picco per la transizione ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ sia nettamente il più intenso per tutti e quattro i campioni, tranne che per Pr4. All'aumentare della concentrazione di ioni Pr^{3+} si manifesta un picco a 639 nm, non visibile per i campioni Pr1 e Pr2 poco drogati, dovuto alla transizione energetica ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$. Il picco a 639 nm è molto netto per il campione più drogato Pr4. A 692 nm si può notare anche un leggero picco di emissione nel rosso che con l'aumentare della concentrazione di Pr^{3+} si sposta verso 698 nm. Osservando la **Figura 74** si noti invece come l'intensità di emissione abbia una tendenza positiva con il crescere della concentrazione fino a 0.1 mol% per poi diminuire per concentrazioni superiori. L'intensità minima è stata riscontrata per una concentrazione pari a 1 mol% (Pr4). In prima analisi si può affermare che lo stato 1D_2 potrebbe essere utilizzato come stato metastabile in un sistema laser perché le transizioni di maggior intensità nel visibile, riscontrate in quest'analisi, partono da esso, tranne che per il provino Pr4. Inoltre, osservando il diagramma energetico per lo ione Pr^{3+} precedentemente riportato in **Figura 49** si può notare che esiste un netto salto energetico tra lo stato 1D_2 e lo stato 1G_4 sottostante. È possibile quindi che il tempo di vita per lo stato 1D_2 sia elevato. Tra lo stato 3P_0 e lo stato 1D_2 sussiste invece un divario energetico superabile tramite un fenomeno di MPR. La diminuzione di intensità in emissione con l'aumento della concentrazione può essere dovuta al *quenching* della fluorescenza dovuto all'interazione degli ioni Pr^{3+} . Per discutere dell'aumento del tasso della transizione ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$, così come della comparsa di ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$, con l'aumento della concentrazione, è utile leggere il lavoro di Zhang *et al.* [84], i quali hanno realizzato vetri fosfati drogati con diverse concentrazioni di ioni Pr^{3+} ; anche essi hanno riscontrato la medesima tendenza per la transizione ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$. È stato infatti notato che l'intensità di ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ diminuisce a scapito dell'aumento del tasso radiativo per la transizione ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ all'aumentare della concentrazione. Secondo Zhang *et al.*, in un altro paper [96], lo *shift* da ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ a ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ potrebbe essere dovuto ad un *quenching* di 1D_2 molto più rapido che per 3P_0 . Inoltre, la transizione ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ diventa osservabile. Secondo Zhang *et al.* [84], il fatto che le intensità delle transizioni a 605 e 639 nm aumenti con il crescere della concentrazione a scapito della transizione a 597 nm, implica che le prime due devono avvenire partendo dal medesimo stato energetico. Inoltre, sottolineano che l'assenza di picchi nel verde (520 e 550 nm, rispettivamente ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$ e ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$) potrebbe indicare che gli ioni sono eccitati allo stato 1D_2 e non agli stati 3P_j . Essi hanno inoltre trovato una tendenza positiva per il *branching ratio* associato alla transizione ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ rispetto al crescere della concentrazione. Inoltre, osservando le transizioni ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$ e ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$, queste si manifestano solamente per il campione con la concentrazione di ioni attivi più alta (anche se ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ è debolmente misurabile per Pr3). Questo fatto conferma ulteriormente

l'ipotesi che per basse concentrazioni di Pr^{3+} la transizione di maggior intensità avvenga partendo dallo stato metastabile 1D_2 e non da 3P_0 . In questo lavoro di tesi sono state riscontrate le stesse tendenze trovate da Zhang *et al.* e quindi l'ipotesi da essi avanzata potrebbe essere valida anche in questo caso. Riguardo alle emissioni del campione Pr4, si può ancora affermare che se drogato in maniera opportuna con ioni Pr^{3+} , un vetro fosfato mostra un'emissione che spazia gran parte dello spettro del visibile.

L'intensità della transizione a 597 nm rispetto alla concentrazione mostra l'andamento riportato in **Figura 74** per il fatto che si ha *concentration quenching* per concentrazioni superiori a 0.1 mol% (Pr2). Infatti, l'interazione tra gli ioni aumenta con la loro concentrazione e quindi diminuisce il tasso di emissione radiativa. In questo lavoro non sono stati riscontrati picchi nel verde, l'ipotesi avanzata da Zhang *et al.* potrebbe essere valida anche in questo caso. Infine, le transizioni osservabili per il campione Pr4 mostrano picchi larghi e di bassa intensità. L'allargamento non omogeneo potrebbe essere dovuto all'interazione degli ioni con il reticolo amorfo del vetro. La bassa intensità per le transizioni $^3P_1 \rightarrow ^3F_3$ e $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ è stata riscontrata da Runowksi *et al.* [97] per concentrazioni di Pr^{3+} pari a 1 mol%. Zhang *et al.* [96] riportano che il *branching ratio* per la transizione $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ è un ordine di grandezza inferiore a quello riscontrato per la transizione $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$. Per ricavare ulteriori informazioni riguardo alla fluorescenza dei vetri fosfati drogati con Pr^{3+} è utile discutere della spettroscopia di emissione risolta nel tempo.

5.2.3.4. Spettroscopia di emissione risolta nel tempo

Sono stati misurati i decadimenti radiativi per i quattro campioni di vetro attivo per la transizione $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$. Purtroppo, essendo la transizione $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ molto vicina a quella misurata, è difficile definire se il decadimento avviene a partire da 1D_2 oppure da 3P_0 , però si può comunque valutare il decadimento radiativo da uno stato eccitato, sapendo che per i campioni Pr1, Pr2 e Pr3 lo stato eccitato sarà 1D_2 , mentre per il campione Pr4 potrebbe essere o 1D_2 oppure 3P_0 . I dati ottenuti dall'analisi erano molto rumorosi, per questo utilizzando il software MATLAB è stata svolta un'operazione di *smoothing* sui dati. L'operazione di *smoothing* altro non fa che mediare il segnale e ridurre il rumore, in modo che sia più facilmente interpolabile. In **Figura 75** sono riportate le curve di decadimento radiativo per i campioni di vetro attivo Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4, interpolate da una funzione esponenziale ($y = a * e^{-\frac{t}{\tau}} + c$, eq. 80), per stimare il tempo di vita; a e c sono parametri di *fitting*, t è il tempo e τ è il tempo di vita che si ottiene interpolando la tensione (y) e il tempo t .

5 – Vetri attivi

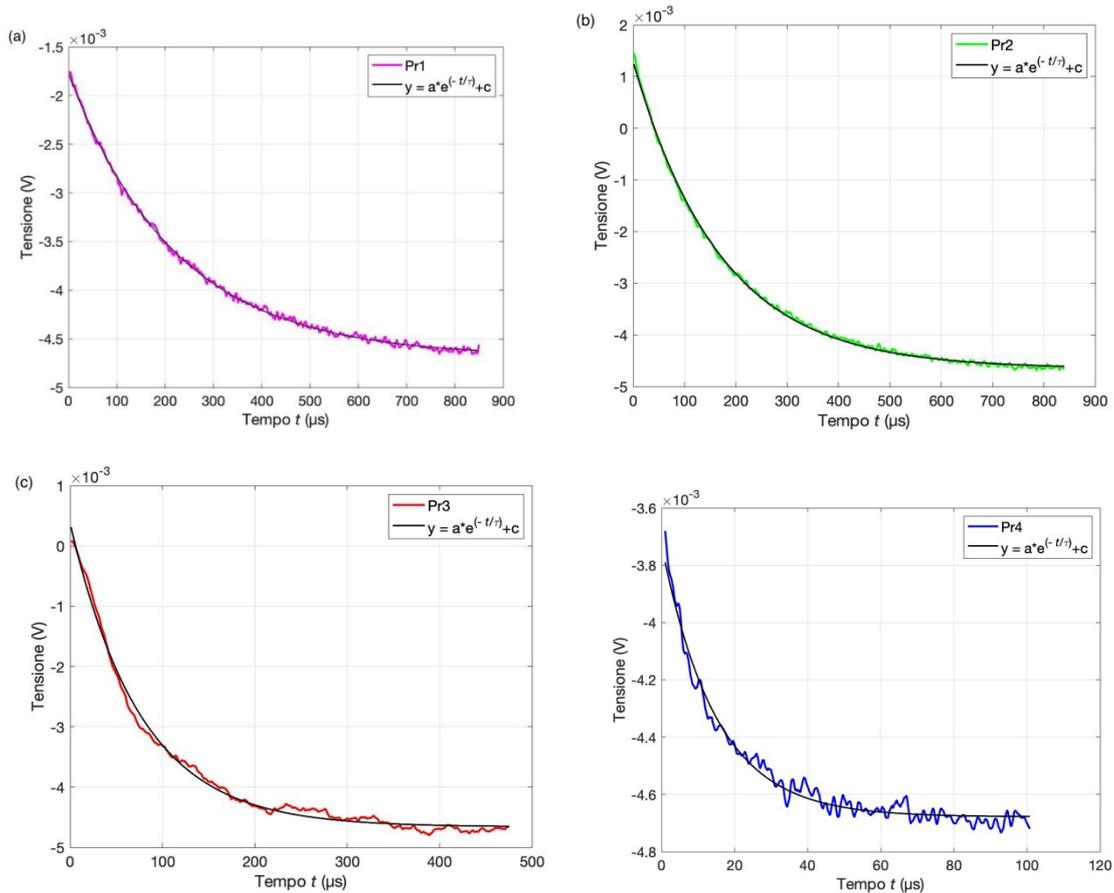


Figura 75 - Curve di decadimento radiativo per i campioni Pr1 (a), Pr2 (b), Pr3 (c) e Pr4 (d). Si notino le diverse scale temporali in cui avvengono i decadimenti. Le curve sono state interpolate con una funzione esponenziale.

In **Figura 76** si riportano invece le curve di decadimento dei campioni Pr1, Pr2 e Pr3 in scala semilogaritmica. Si osservi la pendenza piú negativa della curva di Pr3 rispetto a Pr1. La

Figura 76 permette di osservare facilmente le diverse scale temporali in cui avvengono i decadimenti per i diversi campioni di vetro attivo.

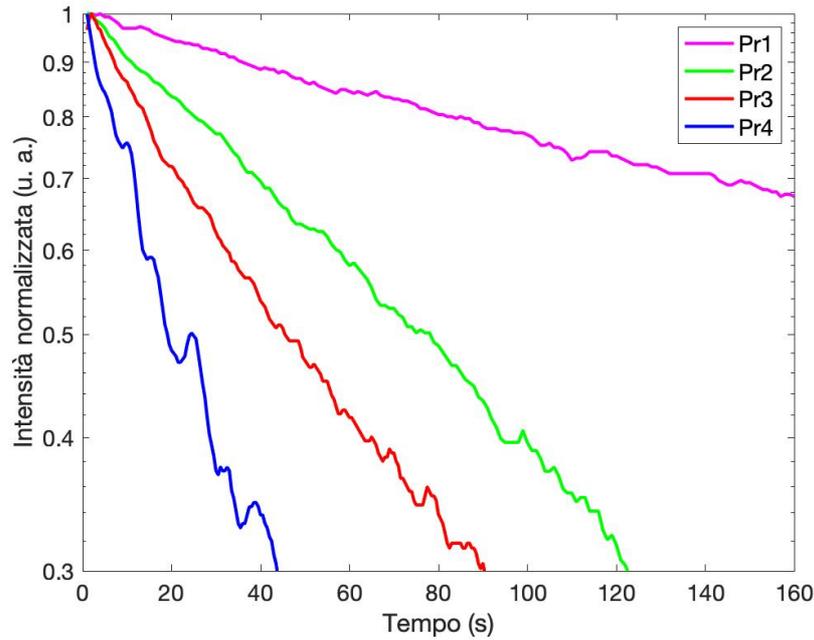


Figura 76 - Curve di decadimento per lo stato $\text{Pr}^{3+}:^1D_2$ in scala semilogaritmica.

In **Tabella 15** si riportano i tempi di vita per lo stato 1D_2 , misurati con un errore sperimentale di ± 5 μs .

Tabella 15 – Tempo di vita per lo stato 1D_2 e concentrazione degli ioni Pr^{3+} .

Campione	Concentrazione Pr^{3+} (ioni/ cm^3)	Tempo di vita τ 1D_2 (μs)
Pr1	$6.5 \cdot 10^{18}$	221 ± 5
Pr2	$2.6 \cdot 10^{19}$	170 ± 5
Pr3	$8.6 \cdot 10^{19}$	73 ± 5
Pr4	$2.6 \cdot 10^{20}$	15 ± 5

Osservando la **Figura 75** si noti come le scale temporali dei decadimenti per i quattro campioni siano differenti. Il segnale misurato per Pr4 decade molto più rapidamente rispetto a quello riscontrato per Pr1. Questa tendenza è confermata anche dai risultati riportati in **Tabella 15**. Infatti, il tempo di vita diminuisce con l'aumentare della concentrazione. Questo fatto è osservabile in **Figura 77**, dove si riporta il tempo di vita rispetto alla concentrazione di ioni Pr^{3+} . I valori misurati per i tempi di vita sono in accordo con quelli trovati in letteratura, infatti anche Zhang *et al.* [96] hanno trovato che il tempo di vita dello stato 1D_2 passa da 173 a 6 μs (per concentrazioni di Pr^{3+} che vanno da 0.05 a 3

mol%). In **Figura 77** si riporta anche la curva ottenuta eseguendo un *fitting* secondo l'eq. 62 ($\tau_{obs} = \frac{\tau_0}{1 + (\frac{N}{Q})^2}$), precedentemente riportata ed esplicitata.

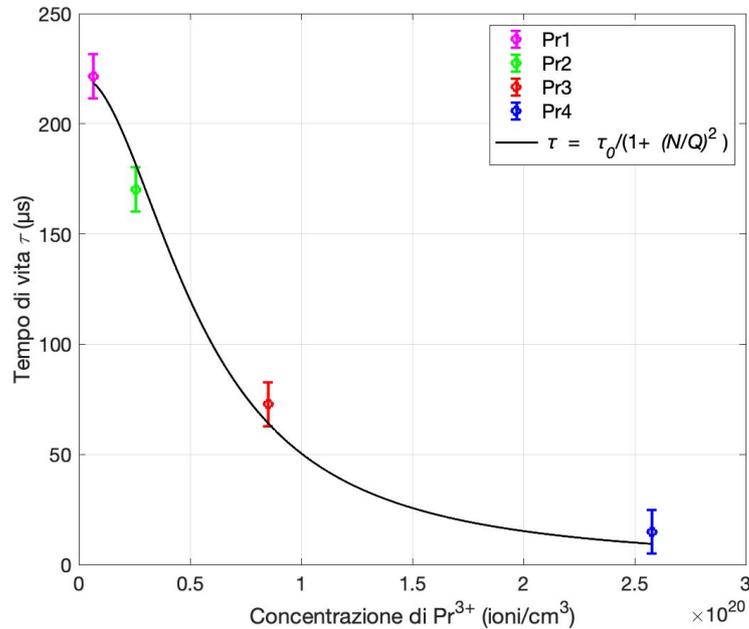


Figura 77 - Tempo di vita per lo stato 1D_2 rispetto alla concentrazione N di Pr^{3+} .

Eseguendo il *fitting* è stato trovato che il tempo di vita nel limite di concentrazione nulla τ_0 ha un valore pari a 222 μs . Il valore della concentrazione di *quenching* Q è stato stimato essere pari a $5.4 \cdot 10^{19}$ ioni/cm³. Per valori di concentrazione superiori alla concentrazione di *quenching* l'efficienza in emissione diminuisce e si ha quindi un decadimento delle emissioni radiative perché gli ioni Pr^{3+} interagiscono e tramite fenomeni di *cross-relaxation* gli ioni nei livelli 3P_0 possono transire verso 1G_4 e passare parte della loro energia agli ioni in 3H_4 che quindi transiranno verso 1G_4 . Il tempo di vita elevato mostrato dal campione Pr2 ($\tau = 170 \mu s$) indica che lo stato 1D_2 potrebbe agire da stato metastabile. Infatti, la sorgente blu eccita gli ioni da 3H_4 verso 3P_2 , da 3P_2 gli ioni decadono rapidamente verso 1D_2 emettendo fononi, lì, grazie all'elevato tempo di vita di questo stato, permangono per poi decadere verso 3H_4 . In un sistema dove si ha confinamento ottico, se arrivasse un fotone con energia pari al gap presente tra gli stati 1D_2 e 3H_4 , provocherebbe l'emissione stimolata da parte degli ioni presenti nello stato 1D_2 . Si potrebbe così ottenere un sistema laser a tre livelli.

6. Conclusioni

La comunità scientifica ha espresso la necessità di sviluppare un laser con emissione nel giallo/arancione a basso costo, compatto, e con elevate prestazioni. La soluzione a questa risposta potrebbe essere data da un laser in fibra ottica in vetro fosfato drogato con ioni Pr^{3+} . Per questo motivo in questo lavoro di tesi magistrale l'obiettivo è stato quello di progettare e sintetizzare un vetro capace di ospitare ioni Pr^{3+} , che fosse filabile ed in grado di emettere per fluorescenza se eccitato con un diodo laser ad emissione a 450 nm (blu). Sono stati prodotti quattro vetri fosfati drogati con diverse concentrazioni di Pr^{3+} . Questi sono stati successivamente caratterizzati dal punto di vista termomeccanico e ottico. I campioni sono risultati essere omogenei e resistenti a sforzi meccanici dovuti ad operazioni di taglio e lucidatura. Sono state valutate le temperature caratteristiche tramite analisi DTA e di dilatometria. I campioni, nonostante le diverse concentrazioni di Pr^{3+} , mostrano temperature caratteristiche simili, questo implica che la scelta di diminuire la concentrazione di Gd_2O_3 man mano che si aumentava la concentrazione di Pr_6O_{11} è stata corretta. Il vetro fosfato mostra temperature caratteristiche ($T_g = 450\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 949\text{ }^\circ\text{C}$) più basse di un vetro di silice ed è quindi più facilmente lavorabile. Inoltre, è stabile alla cristallizzazione ($\Delta T = T_x - T_g = 170\text{ }^\circ\text{C}$), il che aiuta a migliorarne la lavorabilità. Dall'analisi dilatometrica è stato trovato un CTE medio di $14.47 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Per sviluppare una fibra ottica in futuro è importante che il vetro del mantello abbia un CTE simile a quello trovato in questo lavoro di tesi, così che non insorgano stress meccanici dovuti ad un gradiente di dilatazione termica. L'analisi termomeccanica è stata svolta per ottenere una caratterizzazione completa delle proprietà termiche del vetro fosfato, le informazioni trovate saranno utili in futuro per il lavoro del gruppo di ricerca per migliorare il trattamento termico, sia di sintesi che di ricottura, nonché per migliorare il processo di filatura della fibra. Il vetro è stato anche caratterizzato otticamente, valutando indice di rifrazione, spettro di assorbimento, spettro di emissione e tempo di vita dello stato eccitato. Dalla caratterizzazione dell'indice di rifrazione sono state ottenute le curve di dispersione per i quattro campioni Pr1, Pr2, Pr3 e Pr4. La curva di dispersione dell'indice di rifrazione è utile per la progettazione di un laser in fibra ottica per valutare la dispersione della luce nella fibra. I *fittings* effettuati sulle curve di dispersione hanno mostrato come l'approssimazione di Cauchy sia efficace nell'interpolare la curva di dispersione, mentre l'equazione di Sellmeier è decisamente meno precisa nel descrivere il comportamento dell'indice di rifrazione rispetto alla lunghezza d'onda, specialmente alle alte lunghezze d'onda. La caratterizzazione dell'indice di rifrazione ($n = 1.533$ a 633 nm) non è solo utile per valutare la dispersione ma anche per valutare l'apertura numerica della fibra ottica, nonché la possibilità di avere TIR oppure no. Infatti, conoscendo l'indice di rifrazione di nucleo e mantello è possibile stimare la capacità di *light gathering*

di una fibra ottica. I risultati trovati in questa tesi saranno utili per lo sviluppo di laser in fibra di vetro fosfato nel futuro. Riguardo allo spettro di assorbimento si è notata una tendenza positiva dell'intensità di assorbimento rispetto all'aumentare della concentrazione, come ci si aspettava. Lo spettro di assorbimento è stato risolto. La risoluzione dello spettro ha mostrato come il picco principale di assorbimento fosse dovuto alla transizione ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ a 445 nm. La sezione d'urto di assorbimento per il campione Pr2 in corrispondenza di questa transizione è di $0.42 \cdot 10^{-20}$ cm². Dopo aver determinato quale fosse la lunghezza d'onda migliore (445 nm) per eccitare gli ioni di Pr³⁺, si è utilizzato un diodo a laser con emissione a 450 nm per eccitare il Pr³⁺. In seguito all'eccitazione, gli ioni hanno emesso per fluorescenza. L'emissione più significativa è stata riscontrata attorno ai 600 nm, decisamente la più intensa tra tutte le transizioni nel visibile. Il Pr³⁺ mostra comunque altre emissioni nel visibile a 639 e 698, oltre a quelle a 483, 523, 550, 676, e 721 nm misurate per concentrazioni pari a 1 mol% di Pr³⁺. Un vetro fosfato drogato con ioni Pr³⁺ potrebbe quindi essere utilizzato per sviluppare un laser in fibra con emissione nel giallo/arancione. L'emissione del Pr³⁺ è policromatica e quindi, per sviluppare un laser utilizzando questo vetro, la scelta degli specchi diecrici sarà cruciale. Ci sarà infatti la necessità che questi siano riflettenti solamente attorno ai 600 nm. L'analisi dello spettro di emissione ha evidenziato come i risultati migliori in termini di intensità di emissione a 600 nm si ottenessero per i campioni Pr2 e Pr3, cioè per concentrazioni di Pr³⁺ pari a 2.6 e $8.6 \cdot 10^{19}$ ioni/cm³. L'analisi spettroscopica di emissione risolta nel tempo ha mostrato una tendenza dei tempi di vita a diminuire rispetto alla crescita della concentrazione di ioni attivi (da 221 a 15 μ s per lo stato 1D_2). Interpolando il tempo di vita rispetto alla concentrazione di Pr³⁺ è stato possibile stimare la concentrazione di *quenching* Q ($5.4 \cdot 10^{19}$ ioni/cm³) e il tempo di vita τ_0 (221 μ s) nel limite della concentrazione tendente a 0. Incrociando i dati ottenuti dalla spettroscopia di emissione e dalla spettroscopia di emissione risolta nel tempo è stato possibile affermare che il campione Pr2 mostra i risultati migliori in termini di emissione a 600 nm e durata del tempo di vita dello stato eccitato. Infatti, il tempo di vita per lo stato 1D_2 per il campione Pr2 è di 170 μ s, un valore elevato che permette di sfruttare lo stato 1D_2 come stato metastabile in un sistema laser. Questo vetro, se accoppiato con un mantello adeguato, potrebbe essere utilizzato come nucleo di una fibra ottica. La fibra ottica potrebbe essere eccitata utilizzando un laser a diodo con emissione a 450 nm per ottenere emissione per fluorescenza da parte degli ioni Pr³⁺ a 600 nm. Ponendo due specifici specchi ai terminali della fibra si potrebbe ottenere oscillazione laser. Infatti, se il tempo di vita è abbastanza elevato, è possibile stimolare l'emissione di fotoni a 600 nm. Il sistema laser funzionerebbe a tre livelli. Gli sviluppi futuri di questo progetto saranno ottenere un laser in fibra di vetro fosfato drogato con ioni Pr³⁺ con emissione a 600 nm. In questo lavoro di tesi non c'è stato il tempo per arrivare allo sviluppo del

6 – Conclusioni

dispositivo, ma il campione di vetro Pr2 è sicuramente un ottimo candidato come vetro per il nucleo del laser in fibra.

6 – Conclusioni

Bibliografia

- [1] R. Riversa et al., “Cenni di storia del laser e introduzione alle attuali applicazioni in odontoiatria”.
- [2] Zhu, Xiushan, et al. “Nonsilica Oxide Glass Fiber Laser sources: Part I”, *IntechOpen*, 2018, pp. 176-179.
- [3] Pugliese, Diego, et al. “High concentration Yb-Er co-doped multi-component phosphate glasses for compact eye-safe optical amplifiers”, *22nd International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, 2020, pp. 1-4.
- [4] Kränkel, Christian, et al. “Out of the Blue: Semiconductor Laser Pumped Visible Rare-Earth Doped Lasers.” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 10, no. 4, 2016, pp. 548–56.
- [5] Kotov, L. V., et al. “Record-Peak-Power All-Fiber Single-Frequency 1550 Nm Laser.” *Laser Physics Letters*, vol. 11, no. 9, 2014, p. 95102.
- [6] Fujimoto, Yasushi, et al. “Visible Fiber Lasers Excited by GaN Laser Diodes.” *Progress in Quantum Electronics*, vol. 37, no. 4, 2013, pp. 185–214.
- [7] Seshadri, M., et al. “Study of Optical Absorption, Visible Emission and NIR–Vis Luminescence Spectra of Tm^{3+}/Yb^{3+} , Ho^{3+}/Yb^{3+} and $Tm^{3+}/Ho^{3+}/Yb^{3+}$ Doped Tellurite Glasses.” *Journal of Luminescence*, vol. 166, 2015, pp. 8–16.
- [8] Pavese, Matteo, Janner, Davide, Pugliese, Diego. Appunti del corso “*Scienza e tecnologia dei materiali funzionali*”, Politecnico di Torino, 2019/2020.
- [9] Zhang, Liaolin, et al. “Comparative Investigation on the Spectroscopic Properties of Pr^{3+} -Doped Boro-Phosphate, Boro-Germo-Silicate and Tellurite Glasses.” *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 93, 2012, pp. 223–227.
- [10] Mohammed, Essam-Elden M, et al. “The 577-Nm pro-Yellow Diode Laser as a Reliable and Effective Tool for Facial Telangiectasia.” *Journal of Cosmetic Dermatology*, vol. 19, no. 9, 2020, pp. 2313–2316.
- [11] Kifle E. et al. “Watt-Level Visible Laser in Double-Clad Pr^{3+} -Doped Fluoride Fiber Pumped by a GaN Diode.” *Optics Letters*, vol. 46, no. 1, 2021, pp. 74–77. “Watt-Level Visible Laser in Double-Clad Pr^{3+} -Doped Fluoride Fiber Pumped by a GaN Diode.” *Optics Letters*, vol. 46, no. 1, 2021, pp. 74–77.
- [12] Varshneya, Arun K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. 2nd ed., Society of Glass Technology, 2006.
- [13] Smith, William F., Javad Hashemi. *Scienza e Tecnologia Dei Materiali*. 3rd ed., McGraw-Hill, 2008.

-
- [14] <https://www.britannica.com/topic/glass-properties-composition-and-industrial-production-234890/Glass-formation>
- [15] <https://physicsopenlab.org/2018/02/13/crystalline-and-amorphous-solids/>
- [16] Boetti, Nadia Giovanna. *Nd³⁺ Doped Phosphate Glass Optical Fibre Lasers*. 2014. Politecnico di Torino, tesi di dottorato.
- [17] Wnek, Gary. *Encyclopedia of biomaterials and Biomedical Engineering. Polymers*. Informa Helathcare, 2008.
- [18] Salvo, Milena, Smeacetto, Federico. Appunti del “corso di ceramici avanzati”, Politecnico di Torino, 2019/2020
- [19] Haj-Kacem, R.B, et al. “Contribution to Modeling the Viscosity Arrhenius-Type Equation for Some Solvents by Statistical Correlations Analysis.” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 383, 2014, pp. 11–20.
- [20] Lucas, J, et al. “Non-Oxide Glasses for Optical Waveguide Applications.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 203, 1996, pp. 127–134.
- [21] Amin, Md Ziaul, et al. GaN “Laser Diode Pumped Dysprosium Doped ZBLAN Fibre Laser for Yellow Emission”, vol. 11200, 2019, pp. 1120017–1120017-2.
- [22] Gan, Fuxi, and Lei Xu. *Photonic Glasses*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2006.
- [23] Brow, Richard K. “Review: The Structure of Simple Phosphate Glasses.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 263, 2000, pp. 1–28.
- [24] Fernandes, Hugo R, et al. “Bioactive Glasses and Glass-Ceramics for Healthcare Applications in Bone Regeneration and Tissue Engineering.” *Materials (Basel, Switzerland)* vol. 11,12 2530. 12. 2018.
- [25] https://www.rp-photonics.com/upper_state_lifetime.html
- [26] <https://www.rp-photonics.com/photodarkening.html>
- [27] Clas, Sophie-Dorothee, et al. “Differential Scanning Calorimetry: Applications in Drug Development.” *Pharmaceutical Science & Technology Today*, vol. 2, no. 8, 1999, pp. 311–320
- [28] Zhao, J. C. “Methods for Phase Diagram Determination”. *Elsevier*, 2007.
- [29] Aravindan, Samickannian, et al. “Influence of Ag₂O on Crystallisation and Structural Modifications of Phosphate Glasses.” *Phase Transitions*, vol. 85, no. 7, 2012, pp. 630–649.
- [30] Ghatak, Ajoy, K., Thyagarajan, K. “Optical waveguides and fibers.” *Fundamentals of photonics*, 2008, pp 249-285.
- [31] Ter-Mikirtychev. *Fundamentals of Fiber Lasers and Fiber Amplifiers*. Springer International Publishing, 2019.

-
- [32] Keiser, Gerd, et al. “Review of Diverse Optical Fibers Used in Biomedical Research and Clinical Practice.” *Journal of Biomedical Optics*, vol. 19, no. 8, 2014, p. 080902.
- [33] Addanki, Satish, et al. “Review of Optical Fibers-Introduction and Applications in Fiber Lasers.” *Results in Physics*, vol. 10, 2018, pp. 743–750.
- [34] Prajzler, V, et al. “Properties of Multimode Optical Epoxy Polymer Waveguides Deposited on Silicon and TOPAS Substrate.” *Radioengineering*, vol. 26, no. 1, 2017, pp. 10–15.
- [35] Pereira L, Appunti del corso “Optoelectronica”, Faculdade de Ciencias e Tecnologias, Lisboa, 2020/2021.
- [36] Sanghera, J.S, Aggarwal, I.D. “Active and Passive Chalcogenide Glass Optical Fibers for IR Applications: a Review.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 256, 1999, pp. 6–16.
- [37] Chen, Chunming, and Yogesh Jaluria. “Effects of Doping on the Optical Fiber Drawing Process.” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 52, no. 21, 2009, pp. 4812–4822.
- [38] Becker, Philippe M, et al. *Erbium-Doped Fiber Amplifiers*. Elsevier Science & Technology, 1999.
- [39] Wójcik, J, et al. “Development of Silica Glass Microstructured Optical Fibers Technology in Poland.” *Proceedings of SPIE*, vol. 6608, no. 1, 2007, pp. 660803–6608013.
- [40] Digonnet, Michel J. F. *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. 2nd ed., Dekker, 2001.
- [41] Lopez-Iscoa P. et al. "Fabrication and Characterization of New Phosphate Glasses and Glass-Ceramics Suitable for Drawing Optical and Biophotonic Fibers," *2019 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC)*, 2019, pp. 1-1.
- [42] <https://focenter.com/optical-fiber-draw-towers-procedures-for-drawing-specialty-fibers/>
02/03/2022
- [43] Svelto, Orazio. *Principles of Lasers*. Springer, 2013.
- [44] Kasap, Safa O. *Optoelectronics and Photonics Principles and Practices*. Prentice-Hall, 2001.
- [45] Liu, Jia-Ming. *Principles of Photonics*. Cambridge University Press, 2016.
- [46] <https://www.worldoflasers.com/laserproperties.htm>
- [47] Koester C. J, Snitzer, E. “Amplification in a fiber laser,” *Appl. Opt.*, vol. 3, 1964, pp. 1182–1186.
- [48] Poole, S. B, Payne, D. N, Fermann M. E, “Fabrication of low loss optical fibres containing rare-earth ions,” *Electron. Lett.*, vol. 21, 1985, pp. 737–738.
- [49] Shi, Wei, et al. “Fiber Lasers and Their Applications.” *Applied Optics. Optical Technology and Biomedical Optics*, vol. 53, no. 28, 2014, p. 6554.
- [50] <https://www.ipgphotonics.com/en/products/lasers/high-power-cw-fiber-lasers>

-
- [51] Fujimoto, Yasushi, et al. "575 Nm Laser Oscillation in Dy." *Proceedings of SPIE*, vol. 7912, no. 1, 2011, pp. 79120J–79120J-7.
- [52] Jørgensen, C. "Orbitals in Atoms and Molecules." *Academic Press*, 1962.
- [53] Demtroder, W. "Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation, Second Enlarged Edition." *Optical Engineering*, vol. 35, no. 11, 1996, p. 3361.
- [54] Kiel, A. "Multi-phonon spontaneous emission in paramagnetic crystals." *Third International Conference on Quantum Electronics*, vol 1. Columbia University Press, New York, 1964, 1963, pp 765-772.
- [55] Boetti, Nadia Giovanna, et al. "High Concentration Yb-Er Co-Doped Phosphate Glass for Optical Fiber Amplification." *Journal of Optics*, 2010, vol. 17, no. 6, 2015, p. 65705.
- [56] Wyatt, Richard. "Spectroscopy Of Rare Earth Doped Fibres." vol. 1171, 1990, pp. 54–64.
- [57] Ti Chuang, and Verdun, H.R. "Energy Transfer up-Conversion and Excited State Absorption of Laser Radiation in Nd:YLF Laser Crystals." *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 32, no. 1, 1996, pp. 79–91.
- [58] Stokowski, S E, Saroyan, R A, and Weber, M J. *Nd-Doped Laser Glass Spectroscopic and Physical Properties*. Lawrence Livermore National Library, 1981.
- [59] Ceci-Ginistrelli, Edoardo, et al. "Nd-Doped Phosphate Glass Cane Laser: from Materials Fabrication to Power Scaling Tests." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 722, 2017, pp. 599–605.
- [60] Furthner, J., Penzkofer, A. "Emission spectra and cross-section spectra of neodymium laser glasses." *Opt Quant Electron* 24, 1992, pp. 591–601.
- [61] Campbell, J.H, and Suratwala, T.I. "Nd-Doped Phosphate Glasses for High-Energy/High-Peak-Power Lasers." *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 263, 2000, pp. 318–341.
- [62] Chen, Maoni, et al. "Demonstration of Kilowatt Monolithic Yb-Doped Fiber Laser Operation near 980 Nm." *Optics Letters*, vol. 46, no. 21, 2021, pp. 5340–5343.
- [63] Koerner, Joerg, et al. "Measurement of Temperature-Dependent Absorption and Emission Spectra of Yb:YAG, Yb:LuAG, and Yb:CaF₂ between 20 °C and 200 °C and Predictions on Their Influence on Laser Performance." *Journal of the Optical Society of America. B, Optical Physics*, vol. 29, no. 9, 2012, p. 2493.
- [64] Cheng, Yu. "Research on Photodarkening in Rare Earth Doped Fibers." *Journal of Rare Earths*, vol. 30, no. 11, 2012, pp. 1102–1105.
- [65] Kazakov B. N, et al. *Opt. Spectrosc.* Vol. 47, 1979, 676–677.
- [66] Farries, M. C, et al. "The Properties Of The Samarium Fibre Laser." Vol. 1171, 1990, pp. 271–279.

-
- [67] Žur, Lidia. “Structural and Luminescence Properties of Eu^{3+} , Dy^{3+} and Tb^{3+} Ions in Lead Germanate Glasses Obtained by Conventional High-Temperature Melt-Quenching Technique.” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1041, 2013, pp. 50–54.
- [68] Metz, P.W, Krankel, C, and Huber G, EPS-QEOD *Europhoton Conference*, Neuchatel, Switzerland, talk FrB-T1-O-07, 2014.
- [69] Dousti, Mohammad Reza, and Raja Junaid Amjad. “Enhanced Green Emission of Terbium-Ions-Doped Phosphate Glass Embedding Metallic Nanoparticles.” *Journal of Nanophotonics*, vol. 9, no. 1, 2015, p. 093068.
- [70] Malinowski, M. et al. “Spectroscopic and laser properties of $\text{LiNbO}_3:\text{Dy}^{3+}$ crystals”, *Acta Physica Polonia*, vol. 90, no. 1, 1996, pp. 181-189.
- [71] Bowman, S. R, et al. “Diode Pumped Yellow Dysprosium Lasers.” *Optics Express*, vol. 20, no. 12, 2012, pp. 12906–12911.
- [72] Bolognesi, Giacomo, et al. “Yellow Laser Performance of Dy^{3+} in Co-Doped Dy, Tb:LiLuF.” *Optics Letters*, vol. 39, no. 23, 2014, pp. 6628–6631.
- [73] Zhu, Xiushan, et al. “Watt-Level Short-Length Holmium-Doped ZBLAN Fiber Lasers at 1.2 μm .” *Optics Letters*, vol. 39, no. 6, 2014, pp. 1533–1536.
- [74] Reichert, F, et al. “Prospects of Holmium-Doped Fluorides as Gain Media for Visible Solid State Lasers.” *Optical Materials Express*, vol. 5, no. 1, 2015, p. 88.
- [75] Funk, D.S, and J.G Eden. “Laser Diode-Pumped Holmium-Doped Fluorozirconate Glass Fiber Laser in the Green (λ : 544-549 Nm): Power Conversion Efficiency, Pump Acceptance Bandwidth, and Excited-State Kinetics.” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 37, no. 8, 2001, pp. 980–992.
- [76] Esrom, K, et al. “Watt-Level Visible Laser in Double-Clad Pr^{3+} -Doped Fluoride Fiber Pumped by a GaN Diode.” *Optics Letters*, vol. 46, no. 1, 2021, pp. 74–77.
- [77] Nakamura, Shuji, et al. “Blue InGaN-Based Laser Diodes with an Emission Wavelength of 450 Nm.” *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 1, 2000, pp. 22–24.
- [78] Dorenbos, P. “The 5d Level Positions of the Trivalent Lanthanides in Inorganic Compounds.” *Journal of Luminescence*, vol. 91, no. 3, 2000, pp. 155–176.
- [79] Khamis, M. A, and Ennsner, K. “Design of Highly Efficient Pr^{3+} -Doped Chalcogenide Fiber Laser.” *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 29, no. 18, 2017, pp. 1580–1583.
- [80] Kajikawa, S, et al. “Single-Mode Visible Laser Oscillation in Pr-Doped Double-Clad Structured Waterproof Fluoro-Aluminate Glass Fibre.” *Electronics Letters*, vol. 52, no. 10, 2016, pp. 861–863.

-
- [81] Smart, R.G, et al. “CW Room Temperature Operation of Praseodymium-Doped Fluorozirconate Glass Fibre Lasers in the Blue-Green, Green and Red Spectral Regions.” *Optics Communications*, vol. 86, no. 3, 1991, pp. 333–340.
- [82] Richter, A, et al. “Semiconductor Laser Pumping of Continuous-Wave Pr³⁺-Doped ZBLAN Fibre Laser.” *Electronics Letters*, vol. 41, no. 14, 2005, p. 1.
- [83] Fujimoto, Y, et al. “Multi-Colour Laser Oscillation in Pr³⁺-Doped Fluoro-Aluminate Glass Fibre Pumped by 442.6 Nm GaN-Semiconductor Laser.” *Electronics Letters*, vol. 45, no. 25, 2009, p. 1.
- [84] Zhang, Liaolin, et al. “Concentration Dependence of Visible Luminescence from Pr³⁺-Doped Phosphate Glasses.” *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 206, 2019, pp. 454–459.
- [85] Cornacchia, F, et al. “Efficient Visible Laser Emission of GaN Laser Diode Pumped Pr-Doped Fluoride Scheelite Crystals.” *Optics Express*, vol. 16, no. 20, 2008, pp. 15932–15941.
- [86] <http://medifera.com/the-yellow-laser-in-medical-lasertherapy-worldwide-innovation/>
- [87] Gauglitz, Günter, and Moore, David S. *Handbook of Spectroscopy*. Wiley-VCH Verlag, 2014.
- [88] Rhys-Williams, A.T. *An Introduction to Fluorescence Spectroscopy*, Perkin-Elmer, 1981.
- [89] Chen, Fangze, et al. “Investigation of Mid-Infrared Emission Characteristics and Energy Transfer Dynamics in Er³⁺ Doped Oxyfluoride Tellurite Glass.” *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, 2015, p. 10676.
- [90] Linganna, K, et al. Thermal and Mechanical Properties of Tellurite Glasses for Mid-IR Molded Glass Lens Applications, *The International Society for Optics Engineering*, vol. 10742, 2018, pp. 107421-6.
- [91] Li, Haijian, et al. “Structures, Thermal Expansion, Chemical Stability and Crystallization Behavior of Phosphate-Based Glasses by Influence of Rare Earth.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 522, 2019, p. 119602.
- [92] Campbell, John H, et al. “High-Power Solid-State Lasers: a Laser Glass Perspective.” *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 2, no. 1, 2011, pp. 3–29.
- [93] Elisa, M. et al. “Thermal properties of ecological phosphate and silicate glasses.” *Glass Physics and Chemistry*, vol 35. 2009, pp. 596-601.
- [94] Narayanan, Manoj Kumar, and Shashikala, H.D. “Thermal and Optical Properties of BaO–CaF₂–P₂O₅ Glasses.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 422, 2015, pp. 6–11.
- [95] Schimmel, RC., “Towards more efficient praseodymium doped fibre amplifiers for the O-band”, 2006, pp. 1-240.
- [96] Zhang, Feng, et al. “Luminescence and Judd–Ofelt Analysis of the Pr³⁺ Doped Fluorotellurite Glass.” *Journal of Luminescence*, vol. 160, 2015, pp. 85–89.

[97] Runowski, Marcin, et al. "Praseodymium Doped YF:Pr³⁺ Nanoparticles as Optical Thermometer Based on Luminescence Intensity Ratio (LIR) – Studies in Visible and NIR Range." *Journal of Luminescence*, vol. 214, 2019, p. 116571.