



Fotoluminescenza

Principio fisico

- La luminescenza si verifica per la **ricombinazione radiativa** di un elettrone eccitato. In un certo senso è il processo inverso dell'assorbimento ottico.
- Processo di enorme **interesse tecnologico** (laser allo stato solido, display, ...) e importante strumento di **caratterizzazione di materiali e dispositivi semiconduttori**.
- A seconda della fonte di eccitazione si può parlare di termo-, catodo-, foto- o elettroluminescenza. Eventualmente si può anche eccitare il sistema con raggi X o ioni.

Posso usare la luminescenza per caratterizzare la struttura elettronica dei materiali

Principio fisico, caso molecolare

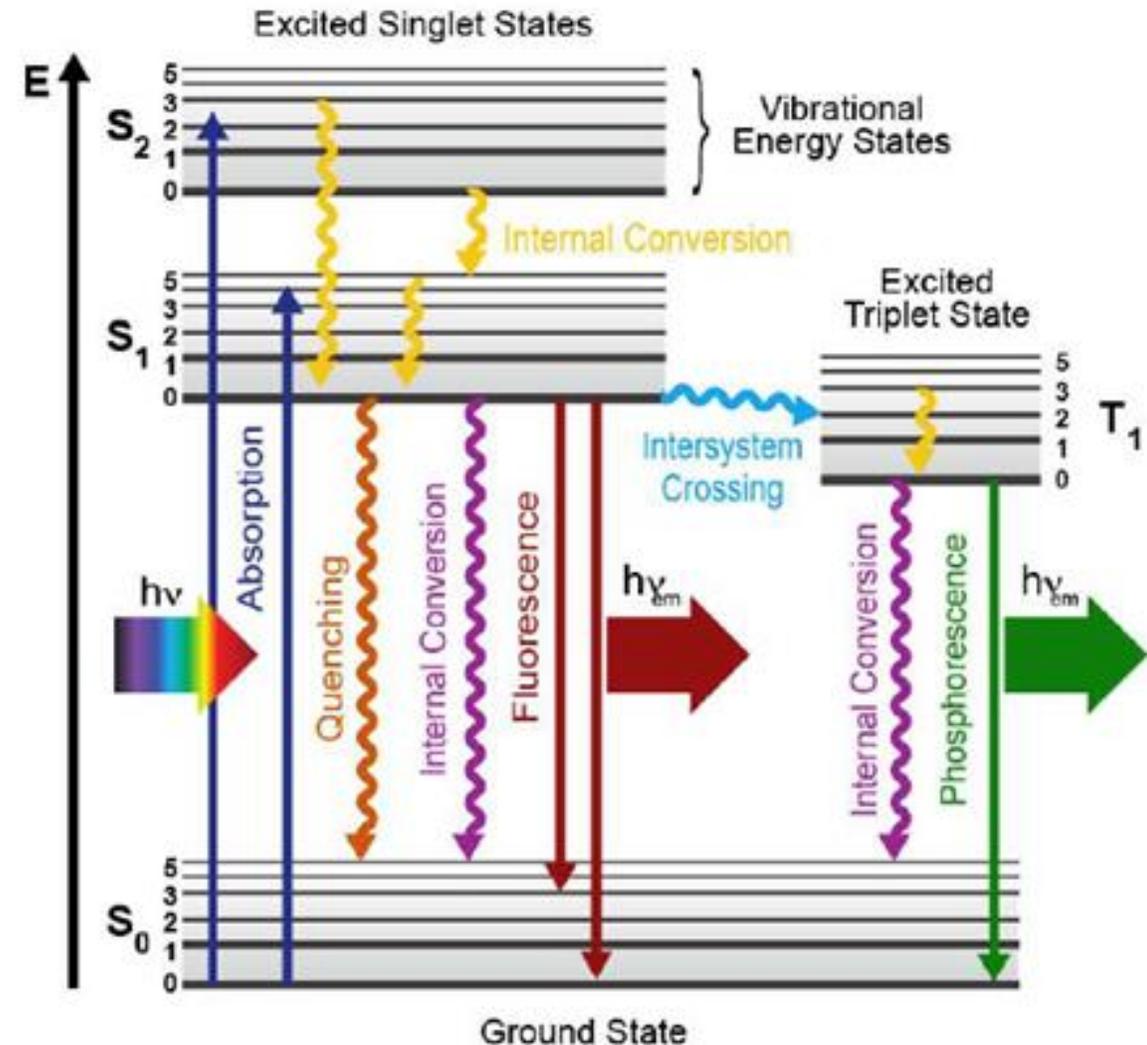
Se stimolo il campione con energia sufficiente ($> E_{\text{gap}}$) promuovo un elettrone in uno stato eccitato ($\tau_{\text{abs}} \sim \text{fs}$)

L'elettrone si rilassa via conversione interna (non radiativa, $\tau_{\text{nr}} \sim 10 \text{ fs} - 10 \text{ ps}$) fino a raggiungere il livello di energia minima (regola di Kasha)

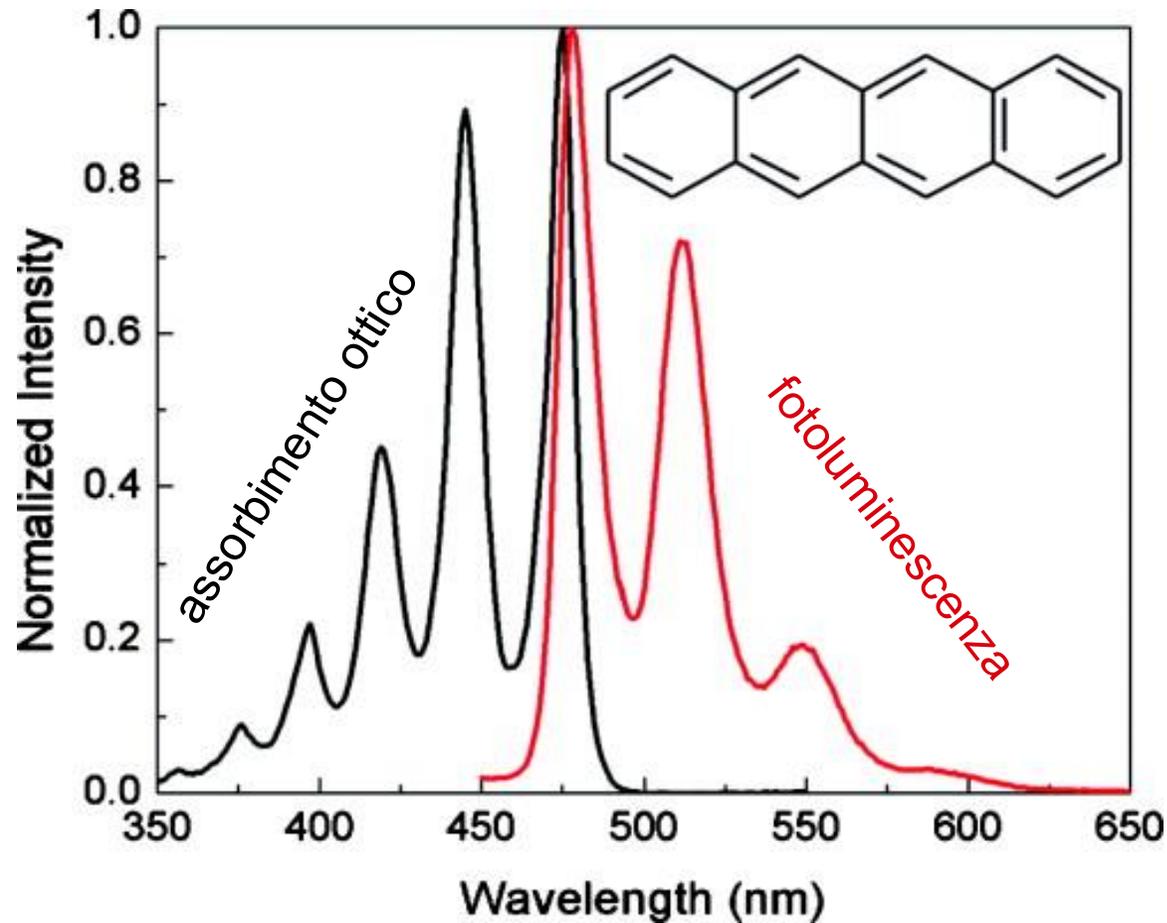
Da qui l'elettrone può:

1. Continuare il rilassamento per via non radiativa (energia persa come calore)
2. Tornare allo stato fondamentale emettendo un fotone (**luminescenza**)
3. Passare ad uno stato eccitato di tripletto per *inter-system crossing* (ISC)

Diagramma di Jablonski



Spettro di fotoluminescenza



Molecola di tetracene in soluzione

I fotoni emessi per luminescenza hanno generalmente energia minore dei fotoni assorbiti, poiché gli elettroni tendono a rilassarsi non radiativamente allo stato eccitato di minore energia: **Stokes shift**.

$$E = hc/\lambda$$
$$E[\text{eV}] \sim 1240/\lambda[\text{nm}]$$

Elementi di un sistema sperimentale

Generatore di segnale – perturbazione

- Fotoni: laser

Campione – emissione del segnale

- Luminescenza, ricombinazione radiativa

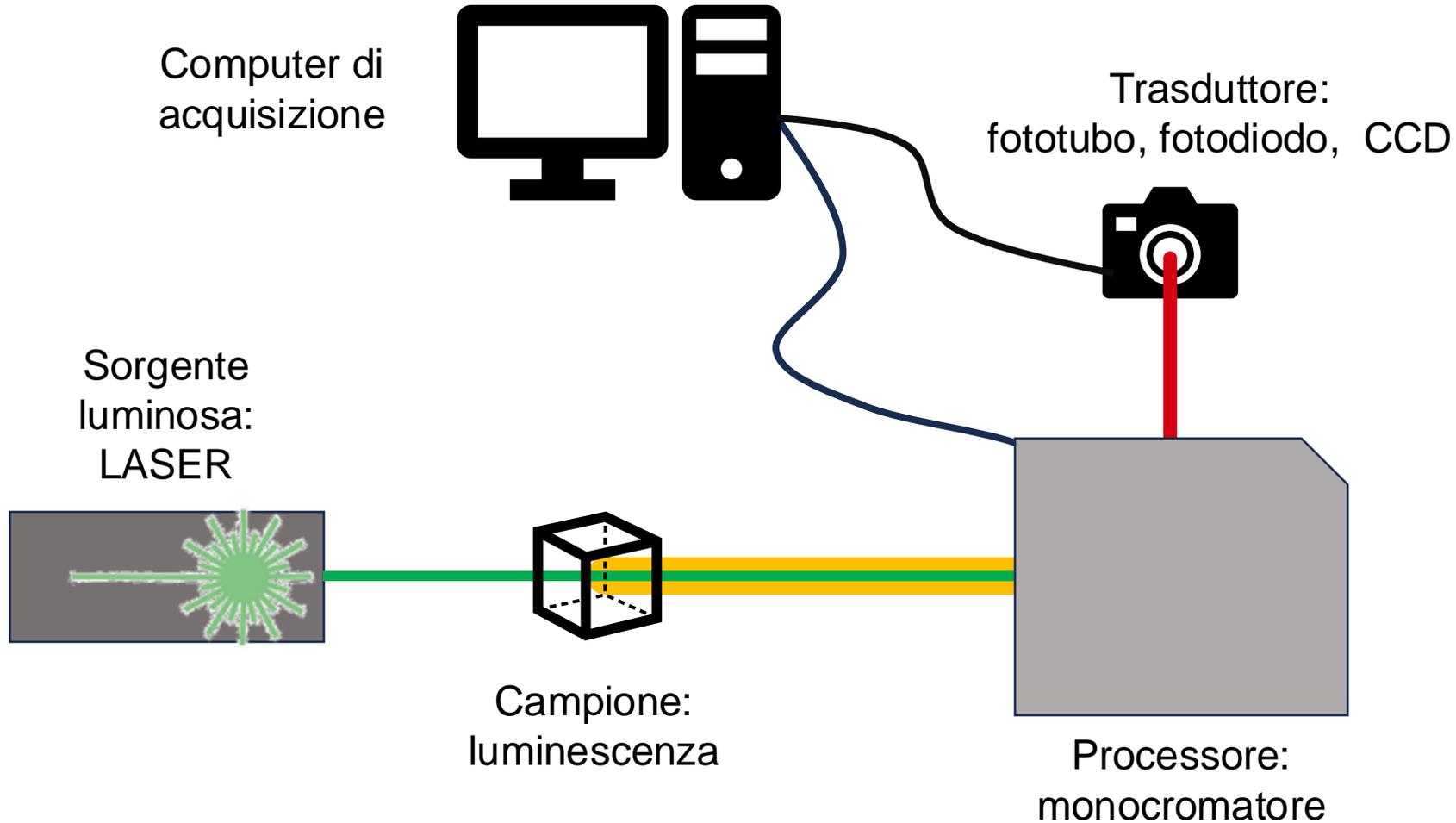
Trasduttore + processore di segnali

- Lo spettro di emissione va monocromatizzato per analisi quantitativa

Dispositivo di lettura (trasduttore di uscita)

- I fotoni emessi e monocromatizzati vengono convertiti in segnali elettrici tramite fototubi, fotodiodi o sensori CCD

Apparato per fotoluminescenza (base)



Aggiunte utili:

- Lenti di focalizzazione
- Filtri (interferenziale, passa-basso,...)
- Amplificatore

Laser

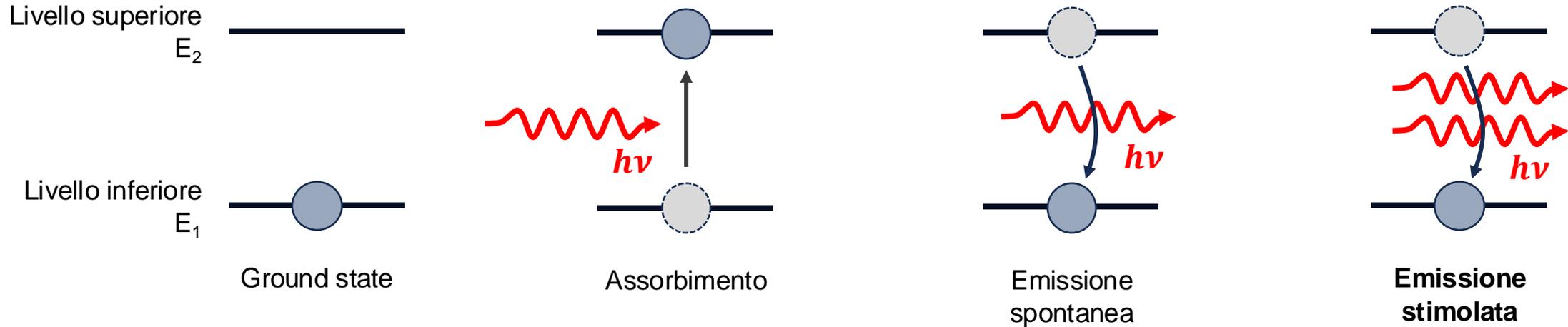
Perché ci serve un laser?

- Monocromaticità
- Intensità
- Coerenza
- Luce collimata



Laser: emissione stimolata

Teoria di Einstein, 1916



$$h\nu = E_2 - E_1$$

$$\frac{\partial N_2(t)}{\partial t} = -\frac{\partial N_1(t)}{\partial t}$$

$$\frac{\partial N_2(t)}{\partial t} = B_{12}\rho(\nu)N_1(t)$$

$$\frac{\partial N_2(t)}{\partial t} = -A_{21}N_2(t)$$

$$\frac{\partial N_2(t)}{\partial t} = -B_{21}\rho(\nu)N_2(t)$$

Si può dimostrare che $B_{12} = B_{21}$

Il rate netto di emissione:

$$-\frac{\partial N_2(t)}{\partial t} = A_{21}N_2(t) + B_{21}\rho(\nu)(N_2(t) - N_1(t))$$

Per avere un laser: $N_2 > N_1$ – **Inversione di popolazione!**

N_i numero di atomi nel livello i

A_{ij}, B_{ij} costanti di proporzionalità

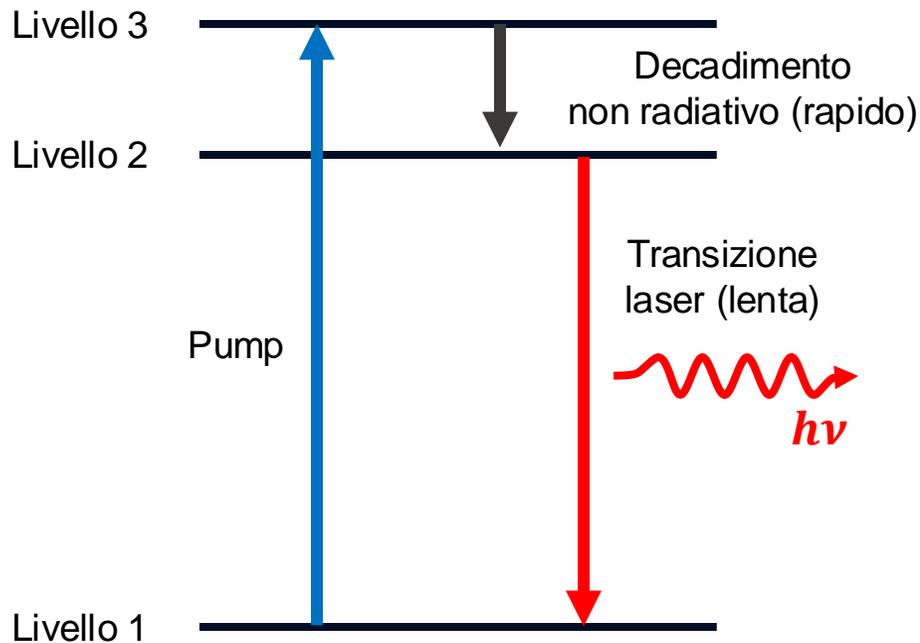
$\rho(\nu)$ densità di radiazione alla frequenza ν

Inversione di popolazione

L'inversione di popolazione è fondamentale perché ci sia laseraggio.

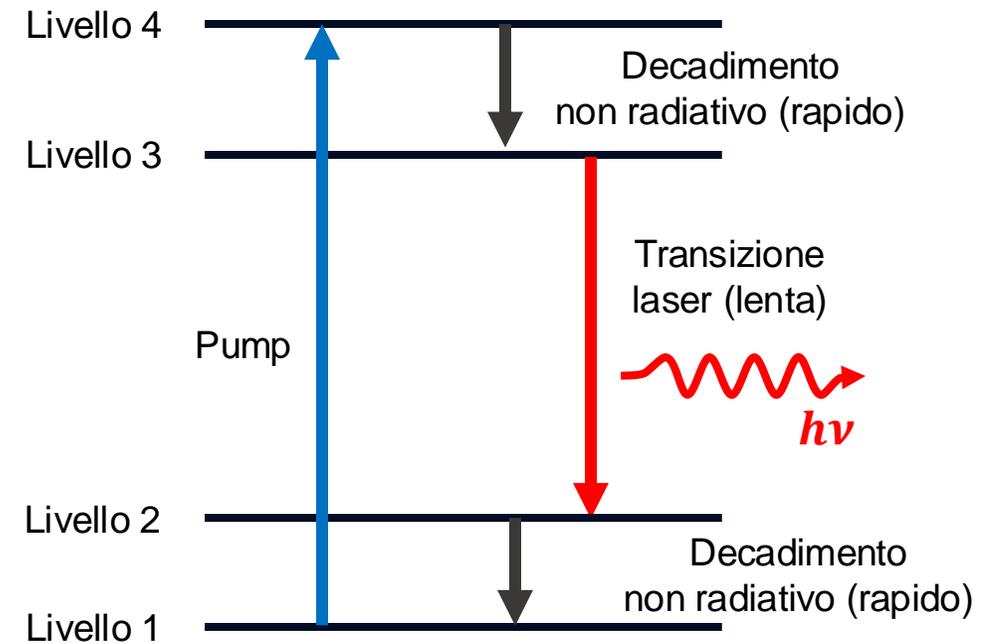
Due livelli non sono sufficienti: al massimo $N_1 = N_2$, ovvero trasparenza ma nessun guadagno.

Sistema a tre livelli



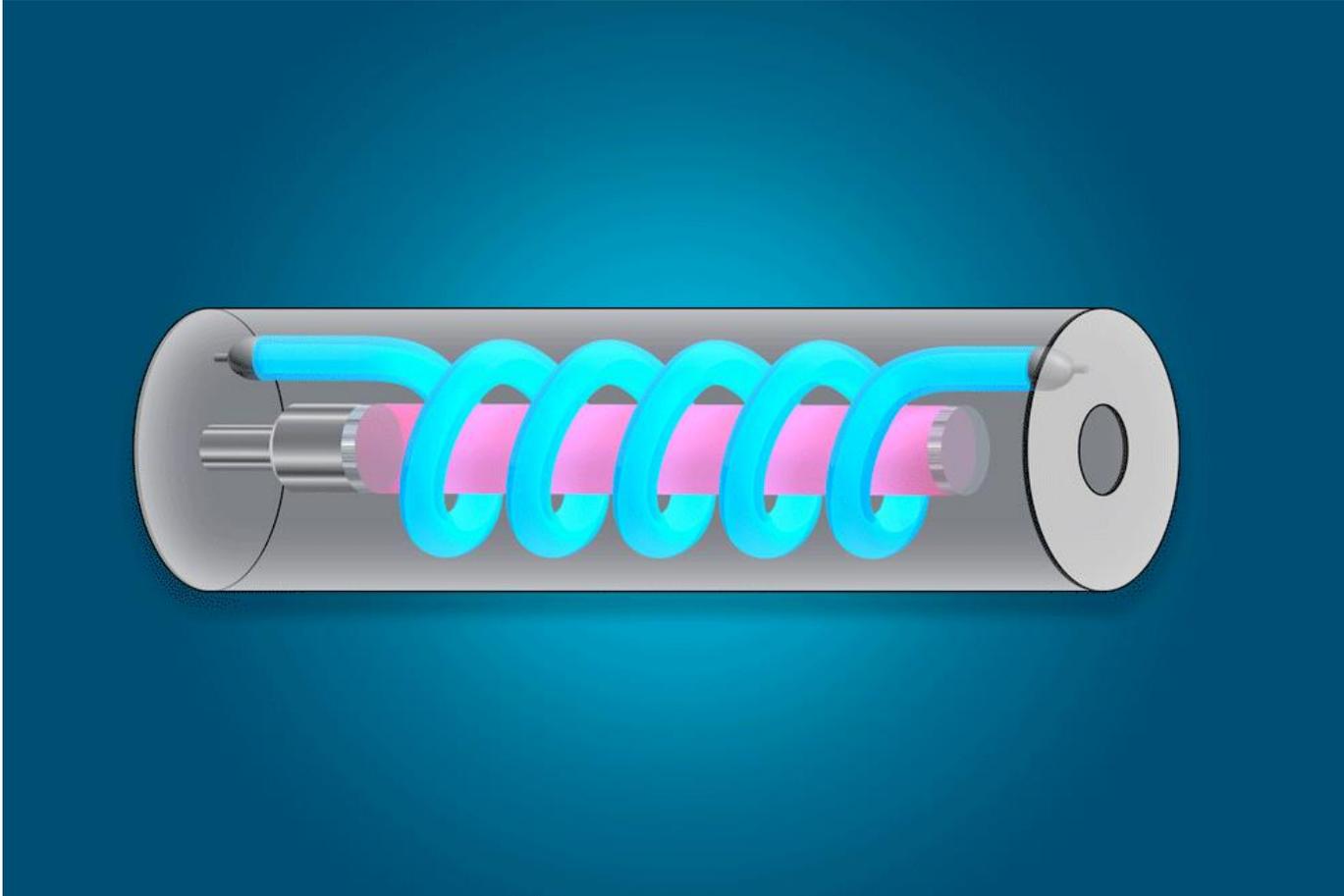
Almeno metà degli atomi deve essere nel livello 2: $N_2 > N_1$
Inefficiente, ma è stato il primo laser (rubino).

Sistema a quattro livelli



Level 3 is quickly populated, and level 2 is quickly depleted:
easier to achieve $N_3 > N_2$, more efficient!

Ingredienti per un laser



Mezzo di guadagno

Il materiale che viene eccitato ed in cui viene immagazzinata l'energia.

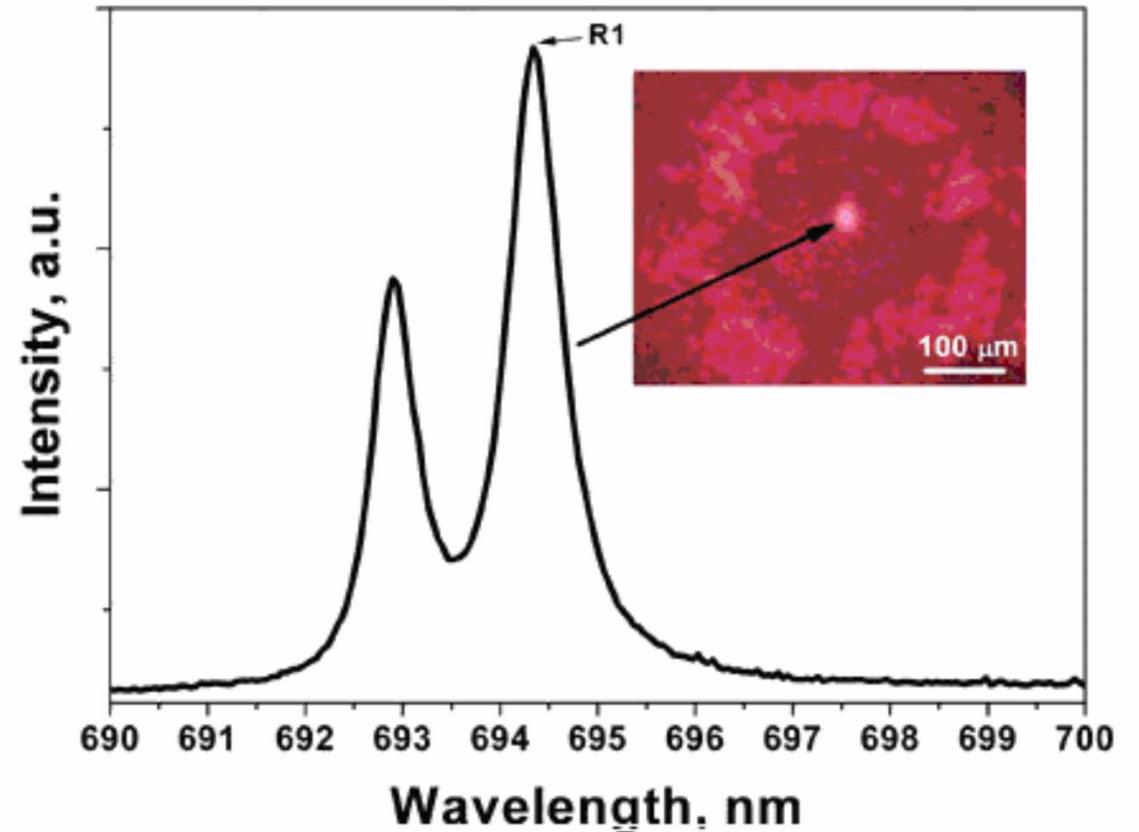
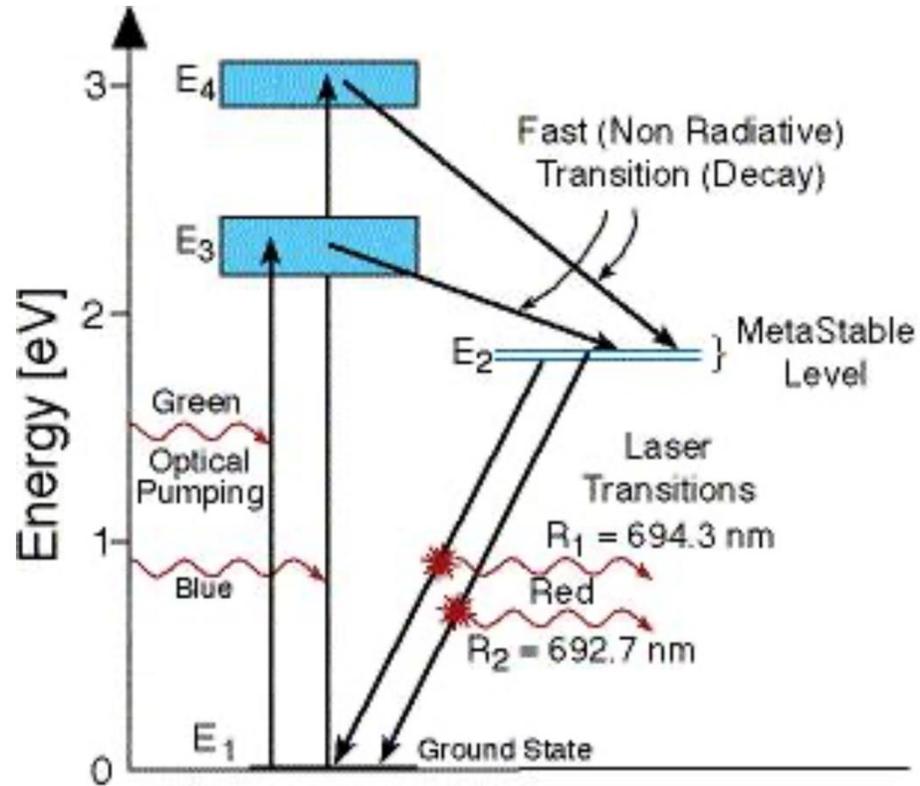
Fonte di energia

La pompa utilizzata per creare l'inversione di popolazione. Può essere ottica, elettrica, etc.

Cavità risonante

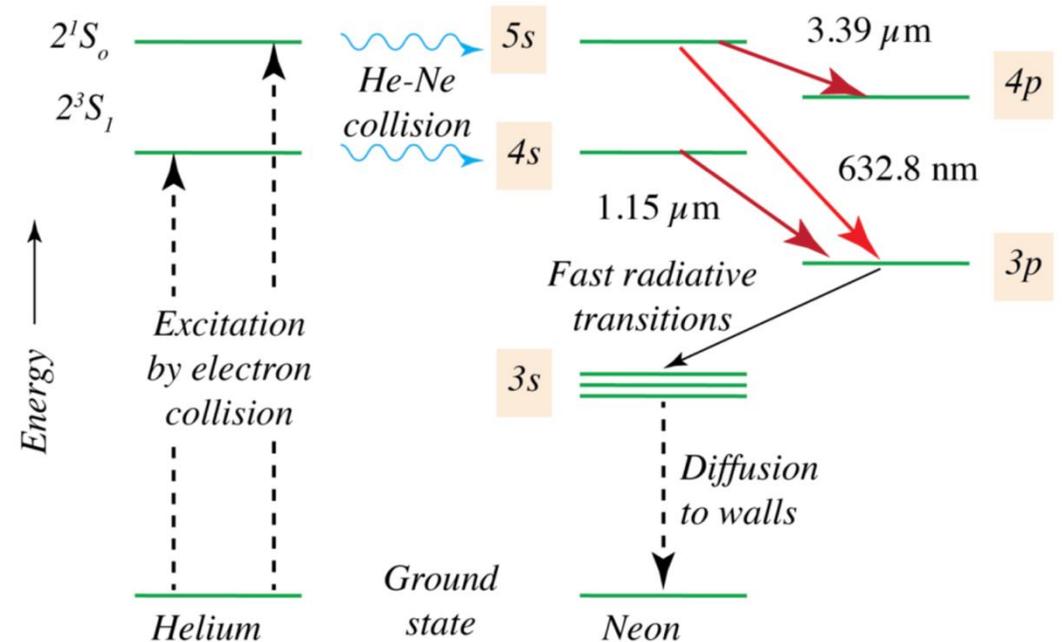
Il mezzo di guadagno è posto fra due specchi paralleli, di cui uno parzialmente trasparente. Quando il guadagno è superiore alla perdita si ha emissione laser.

Laser di rubino

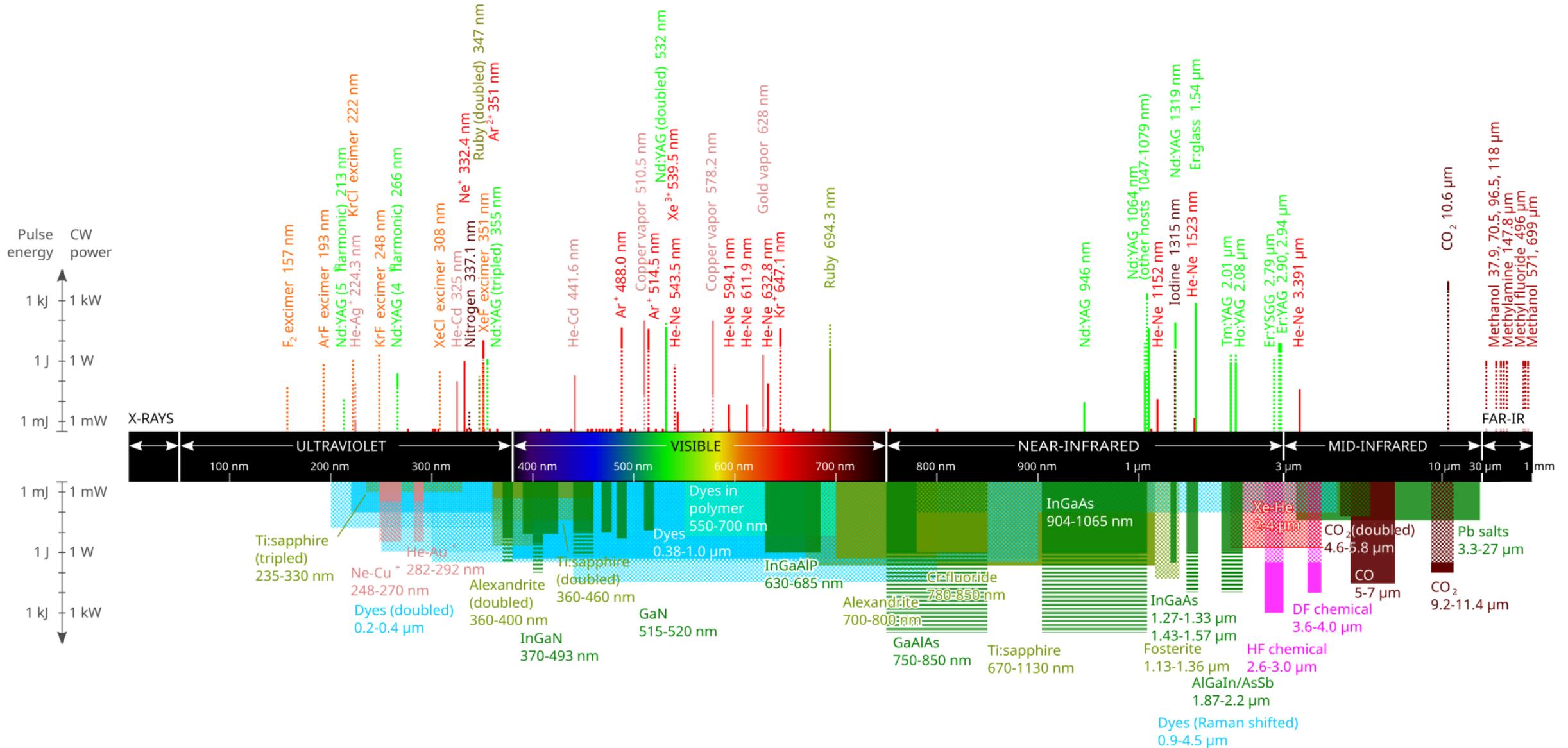


Laser elio-neon

- La **scarica elettrica** nel gas eccita gli atomi di He per bombardamento elettronico. Gli stati eccitati decadono nei livelli 2^1S_0 e 2^3S_1 - con vita media molto lunga.
- Per coincidenza, il Ne ha i livelli eccitati 5s e 4s che entro pochi meV hanno la stessa energia dei livelli metastabili dell'He. Per urto quindi l'He può diseccitarsi eccitando il Ne nei livelli 5s e 4s, mentre i livelli 4p e 3p rimangono vuoti.
- **Inversione di popolazione tra i livelli 5s e 4s e i livelli 4p e 3p.**
- Amplificazione per emissione stimolata tra un livello del primo e uno del secondo gruppo se la cavità risonante del laser è accordata su questa transizione.
- La transizione usata nel laser del laboratorio per ottenere radiazione coerente è a 632.8 nm.



Altri tipi di laser



Laser impulsati

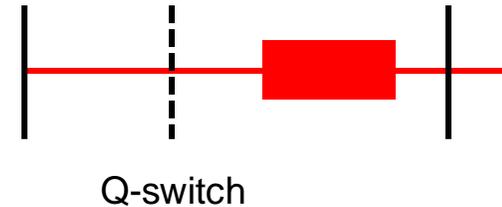
Invece di laser in continua (CW), potrebbero essere necessari laser impulsati (es. per misure risolte in tempo)

Q-switching

L'energia è immagazzinata nella cavità mantenendo il mezzo nello stato eccitato, quando si arriva a saturazione il Q-switch si apre, e l'energia viene rilasciata velocemente in un impulso gigante.

Alta intensità di picco, bassa frequenza di ripetizione (10 Hz – few kHz), durata >1 ns.

Usati per rimozione tatuaggi, tagli laser, processi industriali.



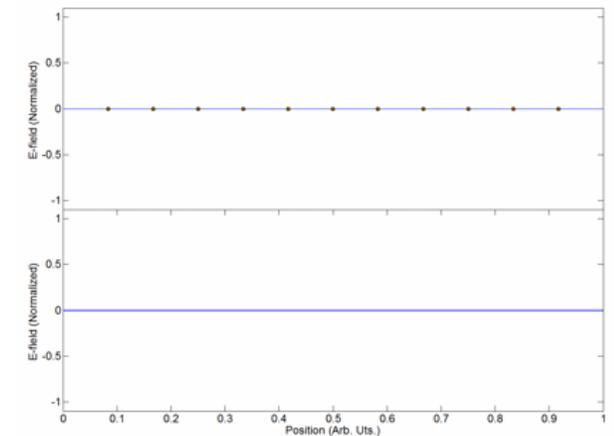
Mode locking

La luce che rimbalza all'interno della cavità può andare incontro a processi di interferenza, costruttiva e distruttiva. Se la cavità è accordata per sincronizzare le fasi di diversi modi longitudinali, questi possono interagire costruttivamente ad intervalli regolari.

I modi permessi saranno quelli per cui $L = q \lambda/2$

Treni di impulsi ad intervalli regolari ($\Delta t = 2L/c$) e brevi durate.

Alta intensità di picco, alta repetition rate (svariati MHz), durata fino a pochi fs.



Laser impulsati

Mode locking: Quanti modi sono supportati?

Consideriamo una cavità di 30 cm, e calcoliamo la distanza in frequenza fra modi consecutivi:

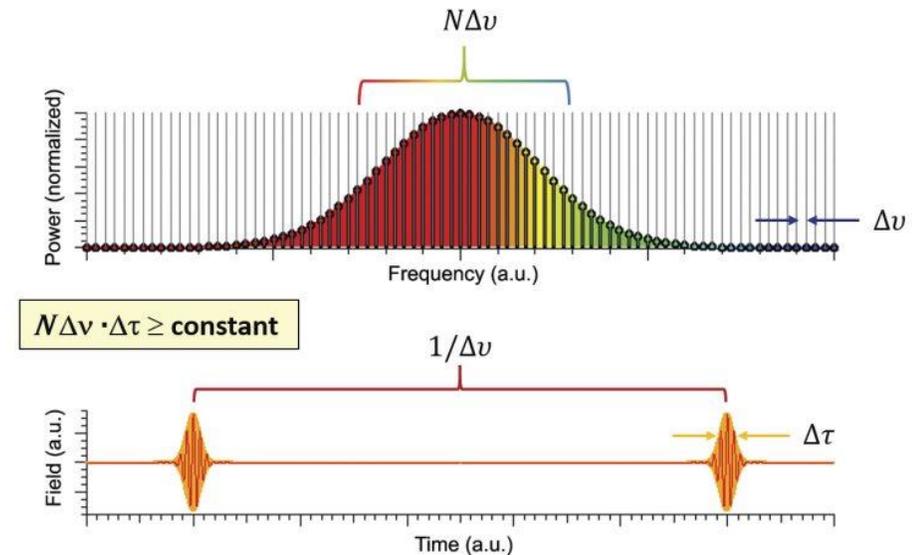
$$L = q \frac{\lambda}{2} = q \frac{c}{2\nu}, \quad \nu = q \frac{c}{2L}, \quad \nu' = (q + 1) \frac{c}{2L}, \quad \Delta\nu = \frac{c}{2L} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m/s}}{2 \times 0.3 \text{ m}} = 0.5 \text{ GHz}$$

Il numero di modi supportati dipende dalla larghezza di banda del mezzo laser:

HeNe: 633 nm di lunghezza d'onda con 0.002 nm di banda
⇒ 1.5 GHz ⇒ 3 modi supportati

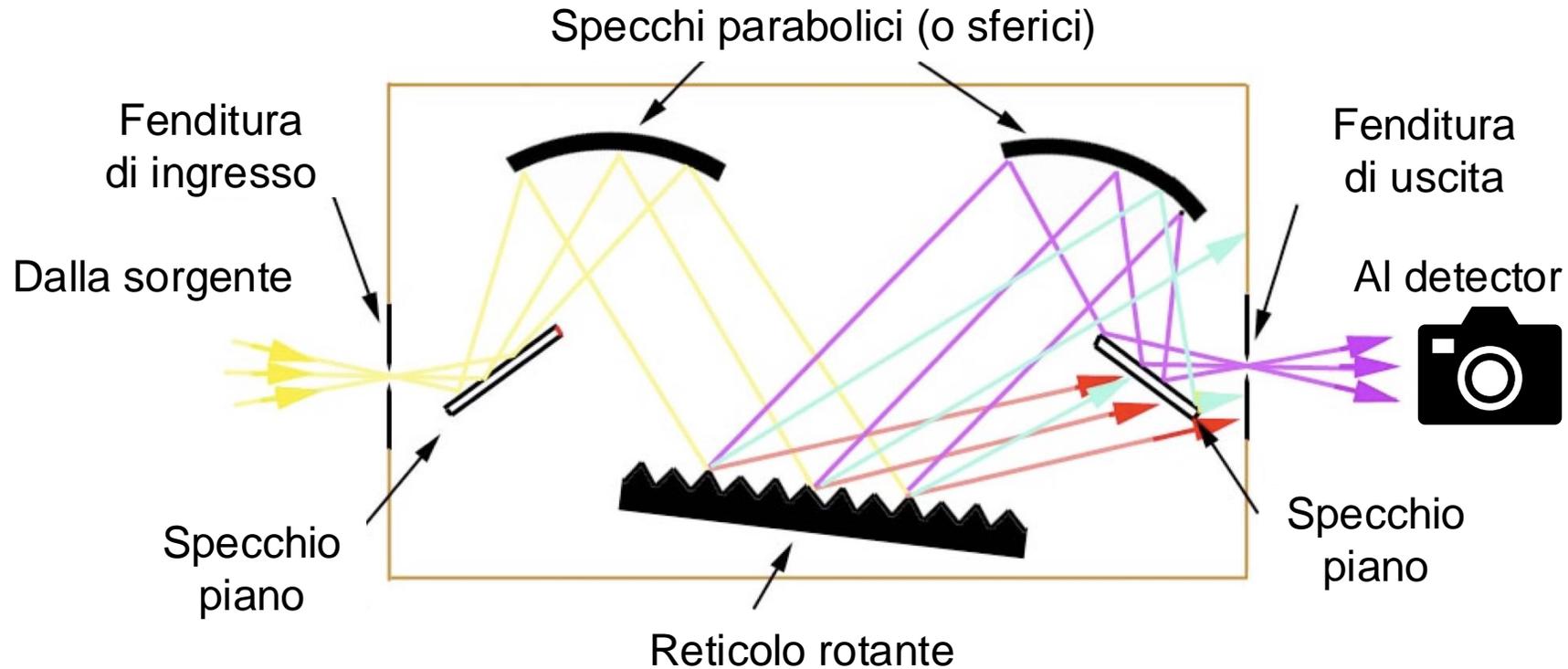
Ti:zaffiro: 800 nm di lunghezza d'onda con 300 nm di banda
⇒ 128 THz ⇒ 250,000 modi supportati!

Ti:zaffiro produrrà impulsi più corti!



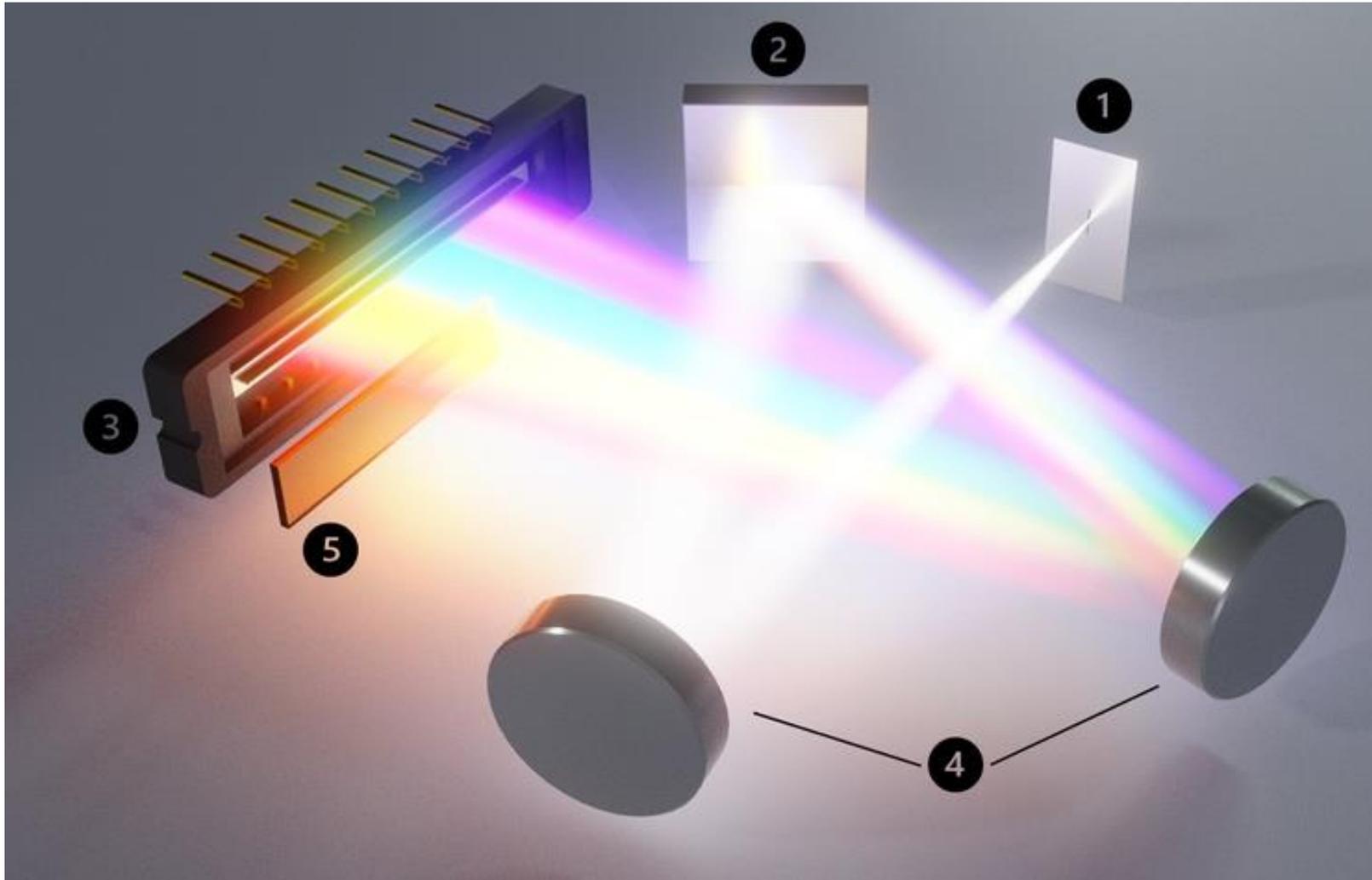
Monocromatore

Dobbiamo essere in grado di selezionare dal nostro spettro di emissione i fotoni in un intervallo fra λ e $\lambda + \Delta\lambda$



La luce emessa dal campione va focalizzata sulle fenditure di ingresso: sorgente puntiforme

Monocromatore



1. Fenditura di ingresso
2. Reticolo di diffrazione
3. Detector (CCD o altro)
4. Ottiche di focalizzazione
5. Filtro per ordini superiori

Rivelatore: fotomoltiplicatore

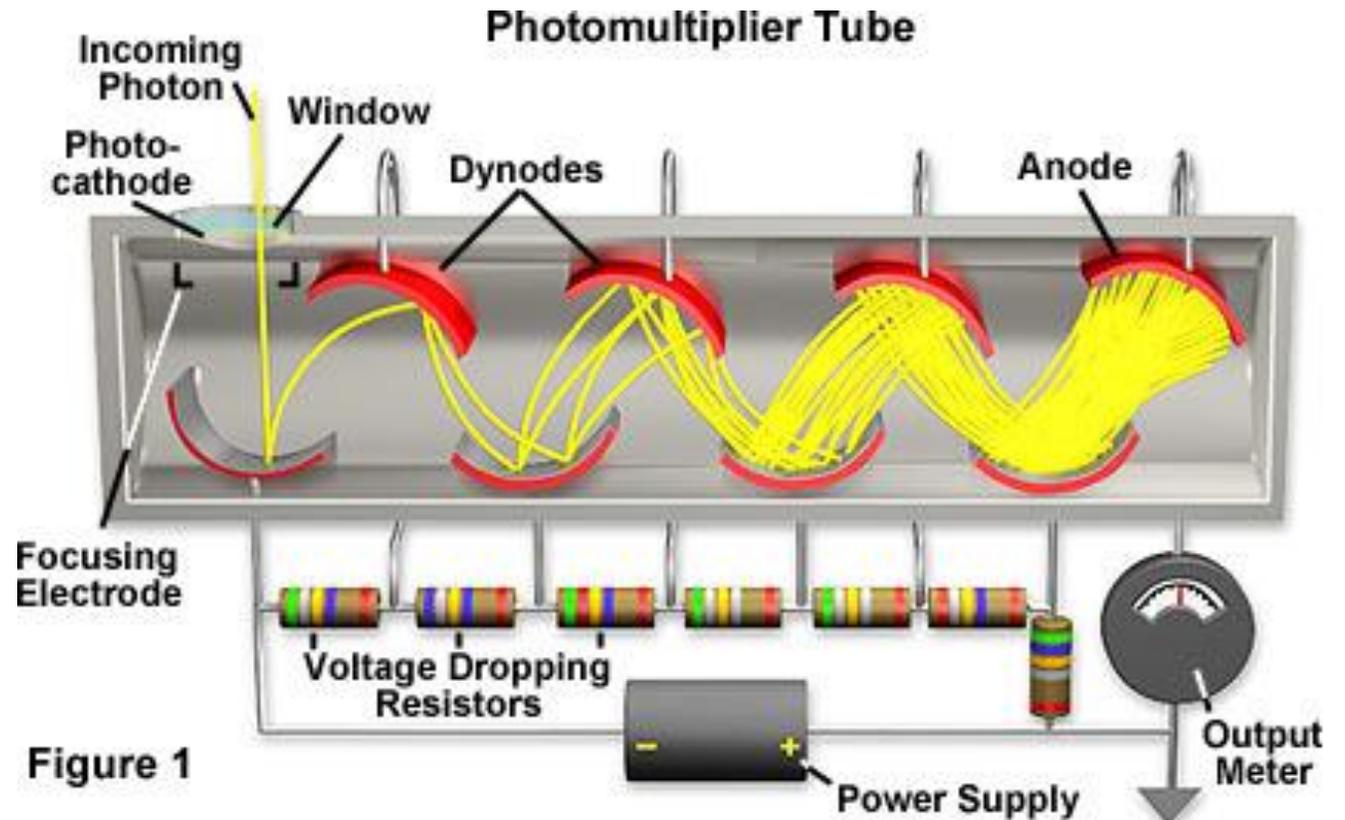
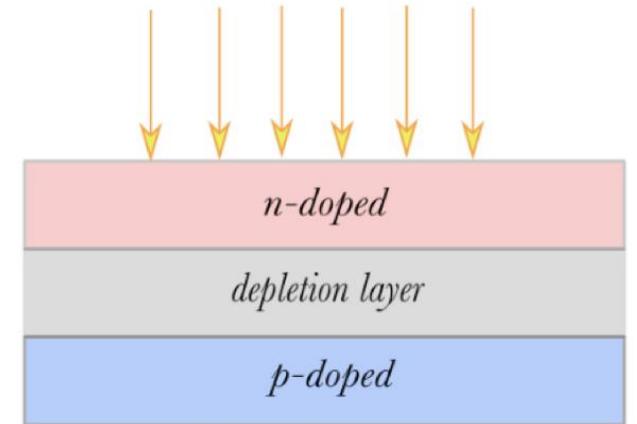
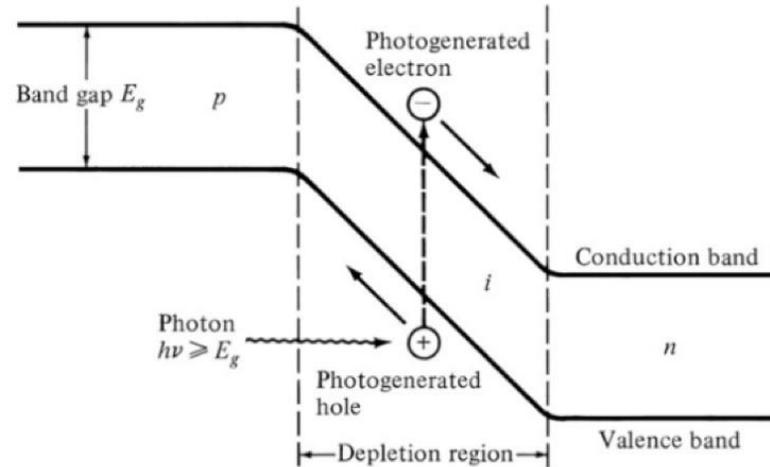


Figure 1

I fotoni che incidono sul materiale fotosensibile all'interno del fototubo causano emissione di elettroni, che vengono accelerati su dei dinodi e moltiplicati a cascata: ottengo una corrente misurabile sull'anodo

Rivelatore: fotodiodo



In una giunzione $p-n$ quando incide una radiazione di energia superiore alla gap si genera un eccitone, che viene separato in elettrone e lacuna per la differenza di potenziale presente attraverso la giunzione generando quindi una corrente misurabile

Rivelatore: CCD

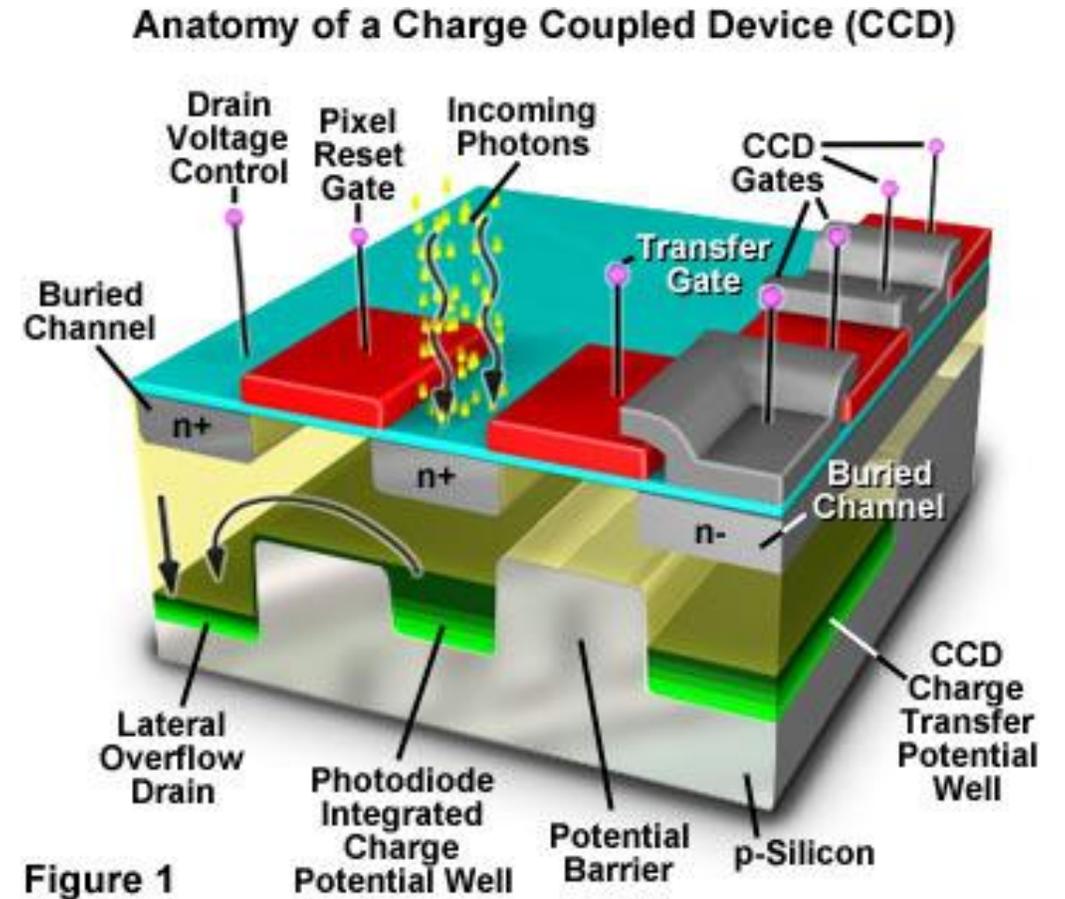


Figure 1

L'assorbimento di un fotone nella regione sensibile della CCD produce un accumulo di carica. Al termine di un periodo di integrazione, le cariche accumulate vengono trasferite ad un elettrodo tramite la modulazione dei voltaggi applicati ai *gate*.

Caratterizzazione dello spettrometro

Esperienza #1

- Misura della risoluzione in funzione dell'apertura della fenditura (con sorgente luminosa il più monocromatica possibile: LASER)
- Misura dello spettro di sorgenti note (corpo nero, lampade a scarica,...) per verificare la calibrazione e la riproducibilità delle misure
- Determinare la funzione di trasmissione dello spettrometro (monocromatore + detector)