



Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2411A

ANNO: 2019

A P P U N T I

STUDENTE: Montagna Jessica

MATERIA: Fisica e Materiali per Tecnologie Avanzate
Prof. Angelini, Giorgis, Frascella

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

06/03/2018 FHTA

Durante questo corso ragioneremo con modelli classici (OSCILLATORI ARMONICI), che sebbene siano molto semplificativi ci consentono di fissare opportunamente i vari concetti

Andremo a valutare principalmente processi di tipo elastico

INTERAZIONE ONDE E-M e DIPOLI

Partiamo dalle eq. di Maxwell in forma locale

$$\begin{array}{l}
 \text{I} \left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho / \epsilon_0 \rightarrow \text{legano il campo alle sorgenti statiche} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \rightarrow \text{non monopoli magnetici} \end{array} \right. \quad (\text{A}) \\
 \text{III} \left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla} \times \vec{E} = - \partial \vec{B} / \partial t \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \partial \vec{E} / \partial t \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \text{legano E e B alle sorgenti dinamiche:} \\ \text{cariche in movimento} \\ \text{E indotto da B variabile nel tempo e viceversa} \end{array} \right.
 \end{array}$$

Nel vuoto e in assenza di sorgenti $\rightarrow \rho = 0, j = 0$
 le eq. di Maxwell combinate portano alla equazione delle onde di D'Alembert:

$$3 + 4 \rightarrow \nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad \text{le un soluzioni sono le onde piane}$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \text{Re} \left\{ \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right\} \quad \text{dove} \quad c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$$

Siamo di fronte ad una propagazione di tipo perturbativo, come quella della luce:


$$\nu \rightarrow \text{frequenza} \quad (\approx 4.5 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \div 7 \cdot 10^{14} \text{ Hz})$$

$$\lambda \rightarrow \text{lungh. d'onda} \quad (\approx 400 \text{ nm} \div 850 \text{ nm} \rightarrow \text{visibile})$$

$$c = \nu \lambda \rightarrow \text{velocità della luce nel vuoto} \quad (\approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s})$$

$$2\pi\nu = \omega \rightarrow \text{frequenza angolare / pulsazione}$$

$$2\pi/\lambda = k \rightarrow \text{vettore d'onda}$$

 E e B si propagano nella direzione di propagazione in modo \perp l'uno all'altro

Partendo dalle (A) vogliamo capire come si modificano in presenza di un mezzo denso, cioè di un materiale

Andiamo a definire le relazioni costitutive in presenza di materiali

Campo elettrico

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$$

$$\vec{P} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \vec{E}$$

Campo magnetico

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 \mu_r \vec{H}$$

$$\vec{M} = (\mu_r - 1) \vec{H}$$

Nel tempo q scompare (f. gradino) generando un impulso em., che si traduce in una

$$\vec{J} \text{ che e' sorgente di un } \begin{matrix} \rightarrow B \rightarrow \vec{S} \\ \rightarrow E \rightarrow \vec{S} \end{matrix}$$

Pesando i contributi delle funzioni armoniche ottengo delle informazioni sul sistema:

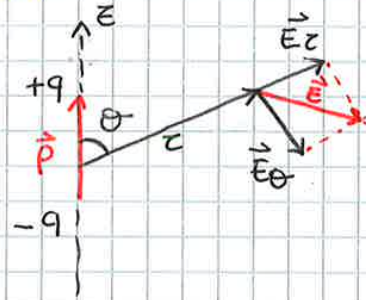
carica accelerata in moto armonico \rightarrow dipolo oscillante a meno di una costante

Per scrivere l'espressione del campo generato dal dipolo considero il dipolo punti forme ($r \gg a$) e distinguo 2 zone

NEAR FIELD: ($a \ll r \ll \lambda$)

Il campo E segue istantaneamente le variazioni della distribuzione di cariche del dipolo \rightarrow il campo e' il campo generato da un dipolo statico

\rightarrow sento il campo statico



FAR FIELD: ($r \gg \lambda$) \rightarrow sento l'onda

Il campo E ha un ritardo legato alla velocita' di propagazione della perturbazione che deve percorrere la distanza r

Possiamo tradurre in formule queste distinzioni:

NF $\begin{cases} E_r = \frac{2p_0 \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^3} \sin(\omega t) \\ E_\theta = \frac{p_0 \sin\theta}{4\pi\epsilon_0 r^3} \sin(\omega t) \end{cases} \xrightarrow{\text{cgs}} \begin{cases} E_r = \frac{2cp_0 \cos\theta}{r^3} \sin(\omega t) \\ E_\theta = \frac{cp_0 \sin\theta}{r^3} \sin(\omega t) \end{cases}$

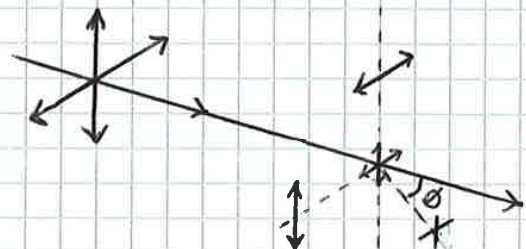
FF $\begin{cases} E_r = 0 \\ E_\theta = \frac{p_0 \sin\theta}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\omega^2}{r} \sin(kr - \omega t) \end{cases} \xrightarrow{\text{cgs}} \begin{cases} E_r = 0 \\ E_\theta = \frac{p_0 \sin\theta}{c} \frac{\omega^2}{r} \sin(kr - \omega t) \end{cases}$

$\vec{E} \perp \vec{k}$, $\vec{E}(\vec{r}) \propto \frac{1}{r}$ \rightarrow onde sferiche

L'intensita' dell'onda em generata dal dipolo oscillante in FF vale

$$I(r, \theta) = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_\theta^2 = \frac{p_0^2 \omega^4}{32 \pi^2 \epsilon_0 c^3} \frac{\sin^2 \theta}{r^2} = I_0 \frac{\sin^2 \theta}{r^2}$$

perde memoria durante la propagazione



FORMULA di LARMOR e THOMSON SCATTERING

09/03/18 FHTA

Nell'ambito del FF le onde sferiche sull'asse del dipolo non irradiano e notiamo che la P_{irr} è costante allontanandoci dalla sorgente. Secondo la formula di Larmor la polarizzazione dipende da dove mi metto.

Supponiamo che un'onda e.m., cioè una radiazione, investa una carica libera, e ragionando in termini coulombiani otteniamo che l'accelerazione media vale:

$$a = \frac{eE}{me} \rightarrow a_m^2 = \frac{e^2 E_0^2}{2m_e^2}$$

→ si propaga in modo sinusoidale

→ È difficile trovarla. In genere parliamo di PLASMI, cioè dei gas ad elevata densità di energia che tiene separate le particelle + e-. Possiamo indovinare un plasma in un FULMINE che provoca la rottura del terreno trasferendo al terreno l'elevato E che separa le cariche.

Per cui la potenza emessa dall'e- oscillante è pari a

$$P = \frac{e^2 a_m^2}{6\pi \epsilon_0 c^3} = \frac{e^4 E_0^2}{12\pi m_e^2 \epsilon_0 c^3}$$

Tenendo in considerazione il vettore di Poynting, sapendo che l'intensità dell'onda incidente è pari a

$$I_0^i = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2$$

ragionando in termini di onda piana e chiamando otteniamo che la potenza diffusa da un e- investito da tale onda em è pari a

$$\tau_e = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m_e c^2}$$

→ raggio classico dell'e- caratteristiche dell'e- e della sua massa

$$P_T = \frac{8}{3} \pi \tau_e^2 I_0^i = \sigma_T I_0^i$$

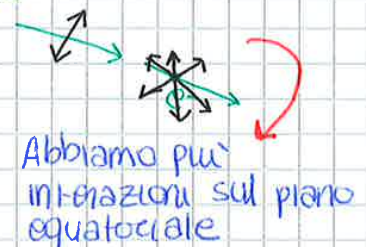
potenza diffusa (sottratta dall'onda)

→ sezione d'urto Thomson

In un plasma gli e- assorbono e diffondono luce con sezione d'urto pari a σ_T , ottenuta da misure classiche del "raggio" dell'e-.

L'OP viaggia con un k ben definito lungo una direzione

→ è ottenuta dal fascio laser attraverso un plasma associato al raggio dell'e-, che è la dimensione di una particella ottenuta per scattering o diffrazione per effetto della luce incidente.



Abbiamo più interazioni sul piano equatoriale

→ probabilità di interazione della particella con la superficie

⚠ Una carica libera ridistribuisce la potenza

In merito alla polarizzabilità, possiamo fare due osservazioni:

OSS 1: Se $\omega \ll \omega_0$ $\alpha_{at} \approx \frac{e^2}{m_e \omega_0^2} \approx \text{cost}$

Tipicamente ω_0 è nel range delle freq. dell'UV, per cui nel visibile la polarizzabilità atomica si può considerare indipendente da ω

$\omega_0 \rightarrow$ energia necessaria per le transizioni di shell a shell (~ decine degli eV) \rightarrow fotoni nell'UV \rightarrow va bene anche nel visibile

OSS 2: In genere però se un oggetto è in oscillazione, nell'interazione si perde qualcosa, e allora si ha dissipazione

\rightarrow Ragioniamo in termini di attrito viscoso

Proviamo ad introdurre nell'eq. del moto questo termine dissipativo:

$$m \ddot{z}(t) = e E_0 e^{-i\omega t} - K z(t) - \gamma \dot{z}(t)$$

\rightarrow termine dissipativo

Risolvendo il sistema otteniamo sempre una soluzione di tipo oscillante

$$-\omega^2 m_e z_0 = e E_0 - K z_0 + \gamma i \omega z_0$$

$$z_0 = \frac{e E_0}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2 - \gamma i \omega / m_e)}$$

\rightarrow Siamo di fronte ad una oscillazione complessa

da cui

$$\alpha_{at}(\omega) = \alpha_{at}(\omega) + i \tilde{\alpha}_{at}(\omega)$$

\gg La polarizzabilità può essere collegata alla polarizzazione $\frac{c}{n}$
La componente complessa attenua l'onda:

$$E_0 e^{i(k\tilde{n}x - i\omega t)} = e^{-kncx}$$

RAYLEIGH SCATTERING

Supponiamo di avere un atomo o una molecola di gas ($d \ll \lambda$) immerso in un'E che varia sinusoidalmente nel tempo.

Classicamente possiamo immaginare che le cariche positive e le cariche negative oscillino intorno alla posizione di equilibrio con la stessa frequenza del campo forzante (dipolo oscillante)

\gg Alcuni atomi o molecole interagiscono con la luce per mezzo dell'atmosfera

Quindi, possiamo scrivere il momento come

$$\vec{p}_0 = \vec{p}_0 \sin(\omega t) = \epsilon_0 \alpha_{at} \vec{E}_0 \sin(\omega t)$$

\rightarrow unità $\frac{As}{m}$

INTERAZIONE LUCE - MATERIA → cariche in oscillazione soggette ad un E esterno incidente

Quando vogliamo valutare la risposta di materiali diversi a sollecitazioni em. dobbiamo considerare le specifiche proprietà dei materiali

Distinguiamo 2 classi di materiali

DIELETRICI
isolanti

Le cariche sono legate e possono spostarsi di piccole distanze rispetto alla posizione di equilibrio

Il modello base è l'atomo come oscillatore armonico

METALLI
conduttori

Le cariche sono libere di muoversi e si accingono per annullare il campo E all'interno del materiale

Grandezza caratteristica è la freq. di plasma ω_p

Possono intenderli come una sorta di gas di e^- liberi

CAMPI MICROSCOPICI e MACROSCOPICI

Su scala atomica la distribuzione di carica varia in modo estremamente rapido.

Poiché (A) $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}^{micro} = 4\pi\rho^{micro}$ $\rightarrow \vec{E}^{micro}$ e il potenziale microscopico variano rapidamente

Tuttavia dall'eq. costitutiva per il campo elettrico sappiamo che $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$ e, in assenza di cariche libere

(B) $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -4\pi\vec{\nabla} \cdot \vec{P}$ \rightarrow varia lentamente rispetto alle variabili spaziali

Quindi ho una discrepanza tra descrizione micro e macro, pertanto vogliamo cercare un link tra queste 2 descrizioni.

Supponiamo di avere un isolante che in un certo istante sia descritto dalla densità di carica $\rho^{micro}(\vec{r})$, e chiamiamo $\vec{E}^{micro}(\vec{r})$ il campo elettrico associato a questa distribuzione.

Invece, il campo macroscopico $\vec{E}(\vec{r})$ lo definisco come media spaziale di $\vec{E}^{micro}(\vec{r})$ su un'area di raggio τ_0 ($a \ll \tau_0 \ll \lambda$). Questa operazione viene fatta attraverso la convoluzione di $\vec{E}^{micro}(\vec{r})$ con una funzione peso $f(\tau)$ che ha le seguenti caratteristiche



- 1 $f(\vec{r}) \geq 0$ f. definita positiva
- 2 $f(\vec{r}) = 0 \quad \forall \vec{r} \geq \tau_0$ f. limitata
- 3 $\int f(\vec{r}) = 1$ f. normalizzata
- 4 $f(-\vec{r}) = f(\vec{r})$ f. sym
- 5 f deve variare lentamente nello spazio

Sotto queste assunzioni $\vec{E}(\vec{r})$ risulta indipendente dalla specifica forma di f

Quindi testò il campo di un'area con una sonda più grande del passo dei singoli atomi, quindi perdo l'info sui dettagli e ottengo un profilo medio: pensa alla penna su una sup. rugosa.

Quindi come hp ho che $\vec{E}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \vec{E}^{micro}(\vec{r} - \vec{r}') f(\vec{r}')$; Imponendo l'eq. di convoluzione

\rightarrow si eliminano le HF \rightarrow FILTRO PASSA BASSO

Applichiamo Gauss $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \int d\vec{r}' \vec{\nabla} \cdot \vec{E}^{micro}(\vec{r} - \vec{r}') f(\vec{r}') = 4\pi \int d\vec{r}' \rho^{micro}(\vec{r} - \vec{r}') f(\vec{r}')$

Affinchè sia verificata la relazione costitutiva deve essere

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{P} = - \int d\vec{r}' \rho^{micro}(\vec{r} - \vec{r}') f(\vec{r}')$$

Si dimostra che tale hp conduce (in condizioni di non equilibrio) alla tesi che:

$$\vec{P} = \frac{\vec{P}(\vec{r})}{\tau_0} \quad \text{momento di dipolo della cella primitiva diviso per il volume della cella stessa}$$

\rightarrow Risultato coerente con la def. macroscopica di \vec{P} vista come densità di dipoli elettrici microscopici

$\Rightarrow \vec{E}_{loc}^{near}(\vec{r}) = 0$ o comunque trascurabile

$$\vec{E}_{loc}(\vec{r}) = \vec{E}(\vec{r}) + \frac{4\pi}{3} \vec{P}(\vec{r})$$

RELAZIONE di LORENTZ

OSSERVAZIONE So associare ad una distribuzione di carica un campo macroscopico (P), ma se lo voglio calcolare devo valutare la polarizzabilità, quindi poter determinare il campo effettivo

Utilizzando le relazioni costitutive otteniamo:

$$\vec{P}(\vec{r}) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}(\vec{r}) \rightarrow \vec{E}_{loc}(\vec{r}) = \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E}(\vec{r})$$

CGS

Se ragioniamo in termini di polarizzabilità possiamo immaginare che in un certo sito d il campo $\vec{E}_{loc}(\vec{r})$ indotta un momento di dipolo dato da 2 contributi:

- 1) Polarizzazione atomica (deformazione del singolo ione)
- 2) Deformazione della cella unitaria (displacement polarization)

La costante di proporzionalità tra il momento di dipolo indotto in un sito della cella unitaria e il campo locale agente sulla cella stessa è la polarizzabilità:

$$\vec{p}(\vec{R} + \vec{d}) + e \vec{u}(\vec{R} + \vec{d}) = \alpha(d) \vec{E}_{loc}(\vec{r}) \Big|_{\vec{r} \approx \vec{R}}$$

def. della shell $\leftarrow \vec{P}_{at}$ $\leftarrow \vec{P}_{disp}$ def. ione dalla cond. di ep.

Quindi definiamo la polarizzabilità del mezzo come somma delle polarizzabilità degli ioni nella cella primitiva

$$\alpha = \sum_d \alpha(d)$$

e il momento di dipolo della cella primitiva come somma dei momenti di dipolo dei siti della cella:

$$\vec{p}(\vec{R}) = \sum_d \vec{p}(\vec{R}, \vec{d}) + e \vec{u}(\vec{R}, \vec{d})$$

Ricordando che il vettore polarizzazione è definito come densità volumica dei momenti di dipolo posso scrivere che:

$$\vec{P}(\vec{r}) = \frac{\alpha}{V} \vec{E}_{loc}(\vec{r})$$

volume

Combinando questa espressione con le 2 espressioni trovate in precedenza di $\vec{P}(\vec{r})$ ed $\vec{E}_{loc}(\vec{r})$ in funzione di $\vec{E}(\vec{r})$, troviamo:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi\alpha}{3V}$$

RELAZIONE di CLAUDIUS-LORENTZ

costante di proporzionalità che devo valutare per creare una teoria microscopica

chiamo verso la posizione di equilibrio (forza elastica)

Eq. del moto:
$$\begin{cases} M_+ \ddot{u}^+ = -K(u^+ - u^-) + e\bar{E}^{loc} \\ M_- \ddot{u}^- = -K(u^- - u^+) - e\bar{E}^{loc} \end{cases}$$
 e definiamo
$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-}$$

 \rightarrow massa ridott

Se assumiamo che E^{loc} sia una funzione sinusoidale

$$\bar{E}^{loc} = \text{Re} \{ \bar{E}_0^{loc} e^{-i\omega t} \} \rightarrow \bar{w} = \text{Re} \{ \bar{w}_0 e^{-i\omega t} \}$$

Si trova che

$$\bar{w}_0 = \frac{e\bar{E}_0^{loc}}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} \quad \bar{p}_0 = \frac{e^2 \bar{E}_0^{loc}}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)}$$

La polarizzabilità di displacement è formalmente uguale alla polarizzabilità atomica

$$\alpha^{dis} = \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} \quad \alpha^{at} = \frac{Ze^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

Confrontiamo le frequenze proprie dei 2 sys:

$\hbar\omega_0 \approx 10 \text{ eV}$ en. di transizioni tra shell elettroniche

$\hbar\bar{\omega} \approx 10^{-1} - 10^{-2} \text{ eV}$ en. vibrazioni del reticolo

OSSERVAZIONE $M \gg m \rightarrow \alpha^{displ}(\omega) \approx \alpha^{at}$
 \rightarrow dipendenza dalla ω

POLARIZZABILITÀ e RISPOSTA MACROSCOPICA $\epsilon(\omega)$

I 2 termini di polarizzabilità danno quindi contributi confrontabili, e per tenere conto di entrambi li sommiamo

$$\alpha = \alpha_{at}^+ + \alpha_{at}^- + \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)}$$

quindi la Relazione di C-M diventa:

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = \frac{4\pi}{3N} \left(\alpha_{at}^+ + \alpha_{at}^- + \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} \right)$$

e possiamo particolareggiarla nel caso in cui:

- $\omega \ll \bar{\omega}$ (limite campo statico) $\rightarrow \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{3N} \left(\alpha_{at}^+ + \alpha_{at}^- + \frac{e^2}{M\bar{\omega}^2} \right)$

\rightarrow cost. dielettrica relativa statica

- $\bar{\omega} \ll \omega \ll \omega_0$ (range luce visibile) $\rightarrow \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} = \frac{4\pi}{3N} (\alpha_{at}^+ + \alpha_{at}^-)$

Quindi scriviamo $\epsilon(\omega)$ in funzione di ϵ_0 e ϵ_{∞}

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} + \frac{1}{1 - \frac{\omega^2}{\bar{\omega}^2}} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} \right) \rightarrow \epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_0}{\frac{\omega^2}{\bar{\omega}^2} - 1}$$

$\rightarrow \epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_0}{\frac{\omega^2}{\omega_T^2} - 1}$

$\epsilon = \infty$ per $\omega = \omega_T \rightarrow$ f. dei modi trasversali nel limite elettost
 $\epsilon = 0$ per $\omega^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}} \omega_T^2 = \omega_L^2 \rightarrow$ f. dei modi L nel limite elettostatico

OSSERVAZIONI:

1. A LF il cristallo si polarizza di più che ad HF a causa del contributo del displacement ionico $\rightarrow \omega_L > \omega_T \rightarrow \epsilon_0/\epsilon_{\infty} > 1$
2. I modi L e T si distinguono per le \neq forze elettostatiche di richiamo

Dalla relazione di Lorentz otteniamo

$(E^{loc})_T = \frac{4\pi}{3} P$

$(E^{loc})_L = E + 4\pi P = -\frac{8}{3}\pi P$

In un modo T il campo locale aumenta la polarizzazione, cioè tende a ridurre la forza di richiamo a corto raggio

In un modo L il campo locale, riduce la polarizzazione, ovvero si aggiunge alla forza di richiamo a corto raggio

Questi risultati sono stati trovati nel limite di campi elettostatici $K \rightarrow 0$

PROPRIETA' OTICHE dei CRISTALLI IONICI

Se rimuovo l'approssimazione elettostatica, per i modi trasversali ho che:

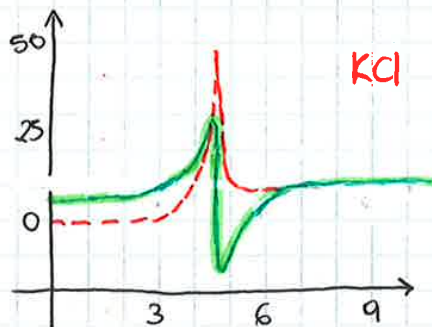
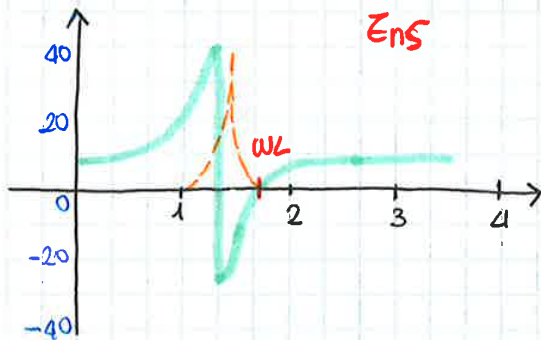
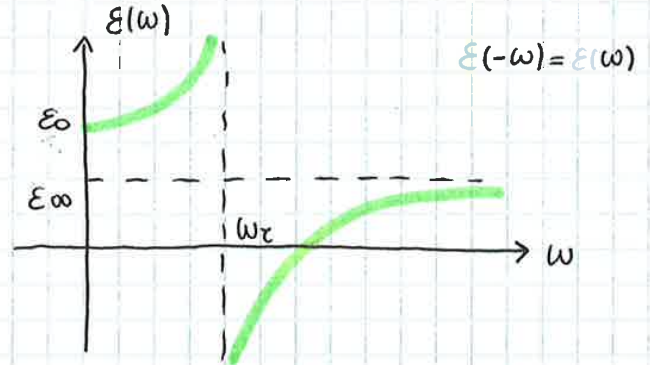
$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t}$

la condizione $\epsilon(\omega) = \infty$ diventa:

$\epsilon(\omega) = \frac{k^2 c^2}{\omega^2}$

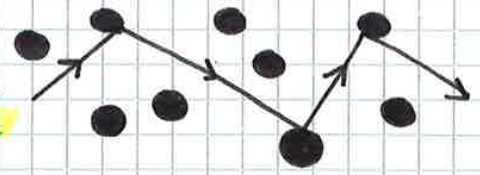
condizione per la propagazione di campi trasversali

Per $\omega_T < \omega < \omega_L \rightarrow \epsilon(\omega) < 0 \rightarrow k^2 c^2 < 0 \rightarrow$ \nexists modi trasversali propaganti: $k \in \text{Im}$



13/03/18 FHTA

PROPAGAZIONE delle ONDE EM nei METALLI



MODELLO di DRUDE → risposta elettronica del sys ad una sollecitazione ext

Le hp di base del modello di Drude sono:

- 1) gli e⁻ nel metallo costituiscono un gas di particelle libere di muoversi, quindi non sono vincolati; → non abbiamo conservazione di memoria
- 2) Gli e⁻ collidono tra loro e con gli ioni, ma tra un urto e l'altro non c'è interazione né con altri e⁻ (independent electron approximation) né con gli ioni (free electron approximation);
- 3) Le collisioni sono event istantanei che modificano la velocità degli e⁻;
- 4) Il tempo medio τ che intercorre tra una collisione e l'altra (tempo di rilassamento) è indipendente dalla velocità e dalla posizione degli e⁻;
- 5) Tramite gli urti gli e⁻ termalizzano e si portano in equilibrio termodinamico col reticolo cristallino

In base a questo modello la densità di corrente è definibile come:

$$\vec{j} = -ne\vec{v} \quad \rightarrow \text{velocità media di deriva}$$

Applicando un campo elettrico esterno la velocità, tra un urto e l'altro, varia di una quantità pari a:

$$\vec{v} = -\frac{e}{m}\vec{E}\tau \quad \rightarrow \text{tempo in cui viene applicata la forza} \\ \text{tempo di rilassamento, tra un urto e l'altro}$$

Utilizzando la legge di Ohm possiamo scrivere che:

$$\vec{j} = -ne\vec{v} \rightarrow \vec{j} = \sigma\vec{E} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E} \quad \rightarrow \text{conduttività elettrica} \\ \text{costante di proporzionalità}$$

Questa relazione mi permette di collegare la conduttività elettrica al tempo di rilassamento

→ Da misure di conduttività si trova che tipici valori di τ sono dell'ordine dei 10^{-14} s

Possiamo introdurre la qta di moto media del singolo e⁻ come

$$\vec{p} = m_e\vec{v} \quad \rightarrow \quad \vec{j} = -\frac{ne\vec{p}}{m}$$

Adesso, vogliamo valutare di quanto varia la quantità di moto media degli e⁻ sottoposti ad un campo elettrico costante in un tempo dt.

Supponiamo che al tempo 0 l'e⁻ subisca un urto. Allora la probabilità che nel tempo dt un'e⁻ subisca un urto è dt/τ

16/03/18 FHFA

Le IPOTESI sulle quali ragioneremo sono:

- 1) Validità della legge di Ohm $\vec{j} = \sigma \vec{E}$
- 2) La lunghezza d'onda del campo elettrico è \gg del libero cammino medio tra un urto e l'altro considero il campo costante (UV-Vis)
- 3) Una qualunque distribuzione di carica libera si redistribuisce istantaneamente riportando il sistema all'equilibrio ($\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$)
 in un tempo $\approx 10^{-18}$ s \rightarrow ci sono delle violazioni istantanee che si contabilizzano

ONDE EM nei METALLI

Utilizziamo lo stesso procedimento usato per trovare le onde EM nel vuoto:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \rightarrow \text{partiamo dalla III eq. di M}$$

$$\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \Delta \vec{E} = -\frac{\partial(\vec{\nabla} \times \vec{B})}{\partial t}$$

Considerando l'hp (3) e la 4^a equazione di Maxwell posso scrivere:

$$\Delta \vec{E} - \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \rightarrow \text{corrente di spostamento}$$

cariche libere $\neq 0$

Se assumiamo che il campo sia un'onda piana $\vec{E}(z,t) = \text{Re}\{\vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)}\}$ troviamo:

$$-k^2 \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} + i\omega \mu_0 \sigma \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} + \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} = 0$$

Equazione della Telegrafia \rightarrow Trasmissione di impulsi em attraverso cavi conduttori

dove consideriamo $\mu_r = 1$ $\epsilon_r = \epsilon_c / c^2$

La soluzione non banale dell'eq. della telegrafia è

$$k^2 = \mu_0 \epsilon_0 \omega^2 \left(1 + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}\right) = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}\right)$$

RELAZIONE DI DISPERSIONE nei METALLI

Per similitudine con l'equazione $n = ck/\omega$ valida per i dielettrici

otengo

$$n^2 = \left(1 + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}\right) = \epsilon(\omega) \text{ per i metalli}$$

ovvero trovo che l'indice di rifrazione è complesso ($n = n + ik$)

\gg Se $\epsilon_0 = 0$ (soluzione banale): non ha propagazione

dissipazione \downarrow gli e⁻ urtando dissipano energia: assorbimento di en. da parte del sistema sotto forma di en. termica.

insita in γ

DIMOSTRAZIONE $\epsilon(\omega)$

Partiamo da $\epsilon(\omega)$ e lo riscriviamo esplicitando $\chi(\omega)$:

$$\epsilon(\omega) = 1 + i \frac{\chi_0}{1 - i\omega\tau} \frac{1}{\epsilon_0 \omega}$$

$$\chi(\omega) = \frac{\chi_0}{1 - i\omega\tau} \cdot \frac{(1 + i\omega\tau)}{(1 + i\omega\tau)} = \frac{\chi_0 (1 + i\omega\tau)}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\Rightarrow \epsilon(\omega) = 1 + i \frac{\chi_0 (1 + i\omega\tau)}{\epsilon_0 \omega (1 + \omega^2\tau^2)}$$

$$= 1 + \frac{i\chi_0}{\epsilon_0 \omega (1 + \tau^2\omega^2)} - \frac{\chi_0 \tau \omega}{\epsilon_0 \omega (1 + \omega^2\tau^2)}$$

$$= 1 - \frac{\tau \chi_0}{\epsilon_0 (1 + \omega^2\tau^2)} + \frac{i\chi_0}{\epsilon_0 \omega (\omega^2\tau^2 + 1)}$$

possiamo trascurarlo perché va come $1/\omega^3$

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \rightarrow \text{frequenza di plasma}$$

ω_p → frequenza associata alle oscillazioni di plasma.

Questo è un modello molto semplificato, che però mi permette di mettere in evidenza che ω_p è la soluzione di un oscillatore armonico che fa capo ad una forza di richiamo soggetta al campo ext che l'ha generata

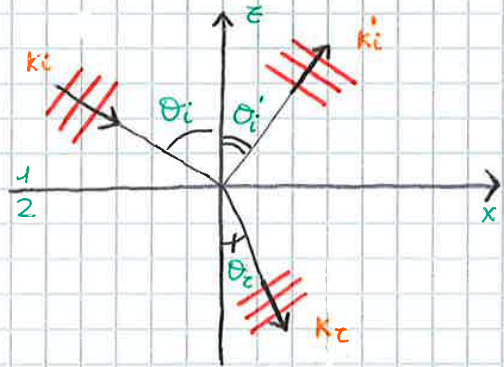
ω_p si riferisce al bulk del materiale

PLASMONI → intesi come quasi particelle.

↓
Tipicamente intendiamo altro

Se le condizioni precedenti sono vere, mi metto nel caso in cui posso scrivere i campi come **onde piane monocromatiche**:

→ Non ha origine né fine, cioè
 $k \rightarrow \int \rightarrow$ trasf. infinita



$$\begin{cases} E_i = E_{0i} e^{j(k_i z - \omega_i t)} \\ B_i = n_1/c \hat{k}_i \times E_i \end{cases}$$

onda incidente

$$\begin{cases} E'_i = E'_{0i} e^{j(k'_i z - \omega'_i t + \varphi'_i)} \\ B'_i = n_1/c \hat{k}'_i \times E'_i \end{cases}$$

onda riflessa

$$\begin{cases} E_t = E_0 e^{j(k_t z - \omega_t t + \varphi_t)} \\ B_t = n_2/c \hat{k}_t \times E_t \end{cases}$$

onda rifratta

$$\begin{cases} E_r = E_0 e^{j(k_r z - \omega_r t + \varphi_r)} \\ B_r = n_2/c \hat{k}_r \times E_r \end{cases}$$

Date le seguenti relazioni è importante ricordare che

$$|B| = |E| \quad n = \frac{c}{v}$$

Avendo considerato le OP e non avendo fatto nessuna ipotesi semplificativa devo tenere conto di un eventuale sfasamento perché non so come avviene il passaggio da un mezzo all'altro.

Precedendo che le eq. di continuità riguardano campo 1 e campo 2, notiamo che campo incidente e riflesso sono completamente sovrapposti ovunque nel mezzo 1 e quindi coesistono in tutto lo spazio.

Quindi il campo elettrico totale nel mezzo 1 vale:

$$E_1 = E_i + E'_i = E_{0i} e^{j(k_i z - \omega_i t)} + E'_{0i} e^{j(k'_i z - \omega'_i t + \varphi'_i)}$$

mentre nel mezzo 2 vale:

$$E_2 = E_t = E_{0t} e^{j(k_t z - \omega_t t + \varphi_t)}$$

Procediamo quindi applicando le condizioni di continuità dei campi

$$(E_{0i})_t e^{j(k_i z - \omega_i t)} + (E'_{0i})_t e^{j(k'_i z - \omega'_i t + \varphi'_i)} = (E_{0t})_t e^{j(k_t z - \omega_t t + \varphi_t)}$$

$$\mathcal{E}_1 (E_{0i})_n e^{j(k_i z - \omega_i t)} + \mathcal{E}_1 (E'_{0i})_n e^{j(k'_i z - \omega'_i t + \varphi'_i)} = \mathcal{E}_2 (E_{0t})_n e^{j(k_t z - \omega_t t + \varphi_t)}$$

⚠ Queste eguaglianze devono essere sempre vere, e cioè devono valere contemporaneamente e separatamente per argomenti e ampiezze.

Andiamo ad analizzare cosa implica

"eguaglianza per gli argomenti"

$$k_i z - \omega_i t = k'_i z - \omega'_i t + \varphi'_i = k_t z - \omega_t t + \varphi_t$$

Affinché questa eguaglianza sia vera $\forall (z, t)$ devo eguagliare i singoli termini. Posso eguagliarli separatamente in quanto sono composti da variabili indipendenti.

LEGGI di SNELL

Partendo dalle considerazioni precedenti, otteniamo

$$\frac{2\pi}{\lambda_i} \sin \theta_i = \frac{2\pi}{\lambda_i'} \sin \theta_i' = \frac{2\pi}{\lambda_c} \sin \theta_c$$

$$\sin \theta_i = \sin \theta_i' \quad \text{e} \quad \frac{1}{\lambda_i} \sin \theta_i = \frac{n_2}{n_1 \lambda_i} \sin \theta_c$$

LEGGE della RIFLESSIONE

$$\theta_i = \theta_i'$$

LEGGE della RIFRAZIONE

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_c$$

Se $n_1 > n_2$ \exists un angolo $\theta_i < 90^\circ$ tale per cui $\theta_c = 90^\circ$. Tale angolo prende il nome di **angolo critico**

Per $\theta_i > \theta_c$ si ha Riflessione Interna Totale (TIR)

In fisica 2 avevamo assunto che oltre l'angolo critico θ_c non si aveva propagazione nel mezzo 2, in quanto la radiazione veniva tutta riflessa, **MA** ciò contraddice l'equazione di continuità dei campi secondo cui $K_i = K_r = K_t$

$$n=1$$

$$K_o^2 = K_t^2 + K_n^2 \quad \text{ma} \quad K_x = K_o \sin \theta$$



$$(*) \quad K_x^2 = K_o^2 \sin^2 \theta + K_o^2 \cos^2 \theta$$

$\rightarrow 1$ in condizione di angolo critico in quanto K_x si deve conservare

$$K_n^2 = K_o^2 n^2 \sin^2 \theta + K_o^2 n^2 \cos^2 \theta$$

↓ dipendenza

$$(*) > K_o \Rightarrow (*) < 0 = K_z \in \text{Im} \quad (A)$$

Quindi \exists un campo, ma NON è proporzionale bensì risulta attenuato esponenzialmente

⚠ Quando ho solo componente trasversale il campo si propaga lungo l'interfaccia

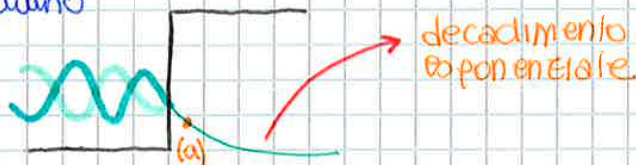


In termini di onde abbiamo:

$$E = E_o e^{i(k_x x - \omega t)} e^{-i(K_z z)}$$

per la (A) avremo $e^{-K_z z}$ che identifica una **onda evanescente**

Ragioniamo in analogia con la particella quantistica. Quando questa urta contro un gradino



COEFFICIENTI di FRESNEL

Riprendiamo le condizioni di continuità dei campi, ovvero:

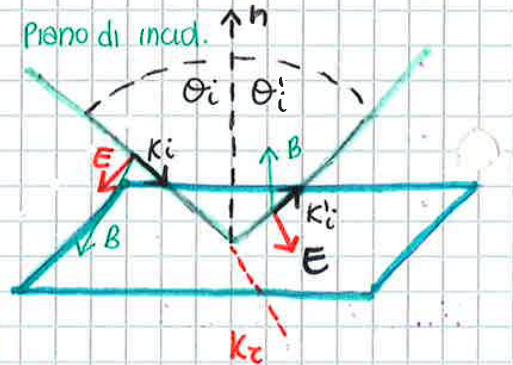
$$\begin{cases} E_{t1} = E_{t2} \rightarrow (E_{oi})_t e^{j(k_i z - \omega t)} + (E_{oi})_t e^{j(k_i' z - \omega t + \varphi')} = (E_{oz})_t e^{j(k_z z - \omega t + \varphi_z)} \\ \epsilon_1 E_{n1} = \epsilon_2 E_{n2} \rightarrow \epsilon_1 (E_{oi})_n e^{j(k_i z - \omega t)} + \epsilon_1 (E_{oi})_n e^{j(k_i' z - \omega t + \varphi')} = \epsilon_2 (E_{oz})_n e^{j(k_z z - \omega t + \varphi_z)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} B_{t1}/\mu_1 = B_{t2}/\mu_2 \\ B_{n1} = B_{n2} \end{cases}$$

Andiamo a vedere cosa implica l'uguaglianza sulle ampiezze. In particolare, vediamo che si vengono a creare 2 condizioni: 2 sul campo elettrico e 2 sul campo magnetico

$$\begin{cases} [E_{oi} + E_{oi}' - E_{oz}]_t \times \hat{n} = 0 & (1) \\ [\epsilon_1 (E_{oi} + E_{oi}') - \epsilon_2 E_{oz}]_n \cdot \hat{n} = 0 & (2) \end{cases}$$

CONDIZIONI SVE \rightarrow versore alla sup



POLARIZZAZIONE S

$$[\mu_1 \hat{k}_i \times E_{oi} + \mu_1 \hat{k}_i' \times E_{oi}' - \mu_2 \hat{k}_z \times E_{oz}]_t \times \hat{n} = 0 \quad (3)$$

$$\left[\frac{\mu_1}{\mu_1} (\hat{k}_i \times E_{oi} + \hat{k}_i' \times E_{oi}') - \frac{\mu_2}{\mu_2} \hat{k}_z \times E_{oz} \right]_n \cdot \hat{n} = 0 \quad (4)$$

CONDIZIONI SUB

Consideriamo il caso in cui il campo elettrico oscilla nel piano ortogonale al piano di incidenza ($E \perp \hat{n}$)

In queste condizioni la (2) diventa un'identità perché $E \perp \hat{n}$ sempre

Dalla (1): $E_{ois} + E_{ois}' - E_{oiz} = 0$

Dalla (4): $\frac{\mu_1}{\mu_1} (E_{ois} + E_{ois}') \cos \theta_i - \frac{\mu_2}{\mu_2} E_{oiz} \cos \theta_z = 0$

» Definito il piano E: o questo oscilla in direzione est oppure nel piano di incidenza, che sono entrambe direzioni \perp a k .

\hookrightarrow Se oscilla in quello \perp alla labagna allora $e' \perp a s$

\rightarrow Possiamo avere 2 condizioni di polarizzazione:

- Se E oscilla \perp a \vec{k} fuori dal piano di incidenza \rightarrow pol t (TM)
- Se E oscilla \perp a \vec{k} nel piano di incidenza \rightarrow pol s (TE)

\rightarrow il prodotto scalare ci fornisce una proiezione

COEFFICIENTI di FRESNEL : polarizzazione P

Consideriamo il caso in cui il campo E oscilla nel piano di incidenza (E complanare ad \hat{n})

Con un procedimento analogo al caso della polarizzazione S si ricava il coefficiente τ_p

$$\tau_p = \frac{n_1 \cos \theta_c - n_2 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_c + n_2 \cos \theta_i}$$

che può essere anche espresso come:

$$\tau_p = \frac{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \cos \theta_i - \sqrt{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - \sin^2 \theta_i}}{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \cos \theta_i + \sqrt{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - \sin^2 \theta_i}}$$

oppure

$$\tau_p = \frac{\tan(\theta_i - \theta_r)}{\tan(\theta_i + \theta_r)}$$

NOTA \rightarrow Per $\theta_i + \theta_r = \pi/2$ $\tau_p = 0$ angolo di Brewster

COEFF. di FRESNEL e ANGOLO di BREWSTER

Possiamo sommare altri 2 fattori significativi, cioè

RIFLETTANZA $R = R_p + R_s = |\tau_p|^2 + |\tau_s|^2$

TRASMITTANZA $T = 1 - R = 1 - |\tau_p|^2 - |\tau_s|^2$

con abbiamo fatto le stesse quindi sono leggi esatte

OSSERVAZIONI:

$n_2 < n_1$ non ho angolo critico

Non ho fatto n_p strane, quindi le leggi che ho ricavato sono delle leggi esatte

Basandoci sulla terza considerazione, andiamo a richiamare alcune delle considerazioni e delle proprietà degli operatori lineari ed hermitiani:

1. Gli autovalori sono reali
 2. Gli autostati sono ortogonali tra di loro
 3. Combinazioni lineari di autostati sono a loro volta autostati
- I modi costituiscono una base

PROPRIETÀ dei MODI ARMONICI

1. Per minimizzare l'energia, i modi tendono a concentrare il campo di Displacement D nelle zone ad alto indice

→ Nel sys elettronici le zone a basso potenziale erano privilegiate in quanto sono quelle che minimizzano l'energia

2. Non \exists una λ caratteristica, quindi i modi sono scalabili, cioè:

$$E(\tau) = E(\tau/s) \rightarrow \omega' = \omega/s$$

risale tutto di conseguenza

→ Invece, il raggio atomico è una grandezza caratteristica che vincola tutti i reticoli ionici

Adesso facciamo un confronto con la meccanica quantistica

QM in a Ionic Potential

Funzione d'onda $\Psi(\vec{r}, t)$

Eq. di Schrödinger

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(\tau) \right] \Psi_{\epsilon}(\tau) = E \Psi_{\epsilon}(\tau)$$

energia degli stati energetici

EM di un mezzo dielettrico

Vettore campo magnetico $H(\vec{r}, t)$

Equazioni di Maxwell

$$\nabla_x \left(\frac{1}{\epsilon(\tau)} \nabla_x H_w(\tau) \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 H_w(\tau)$$

ME

Potenziale del reticolo

$$V(\tau)$$

Costante dielettrica $\epsilon(\tau)$

Il problema diventa quello dell'e- nel potenziale periodico, che in QM risolviamo attraverso Bloch sommando le soluzioni come OP modulata per una funzione periodica. Allo stesso modo definiamo la struttura a bande dei cristalli fotonici

Siamo di fronte ad una seq. idealmente infinita di strati alternati a basso e alto indice. Una coppia di strati è detta **cella unitaria**

Cristalli fotonici 1D

Nel caso di un cristallo fotonico 1D possiamo scomporre k :

$$k = k_{\parallel} + k_z$$

unica a sentire la periodicità

In questo modo gli autostati sono completamente determinati da 3 numeri:

k_{\parallel} : componente trasversale del vettore d'onda (continuo)

k_z : componente normale (discreta) con $-\frac{\pi}{a} < k_z < \frac{\pi}{a}$

n : numero di banda

$$H_{n,k_z,k_{\parallel}}(r) = e^{ik_{\parallel} \rho} e^{ik_z z} u_{n,k_z,k_{\parallel}}(z)$$

Se consideriamo il caso in cui $k_{\parallel} = 0 \rightarrow k = k_z$ **incidenza normale**

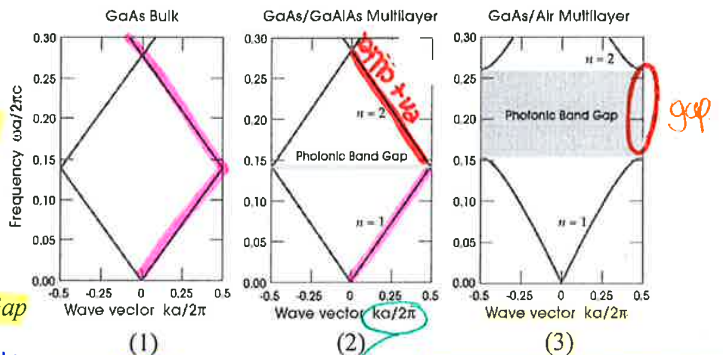
nel materiale bulk (1) sappiamo che:

$$\omega(k) = \frac{ck}{\sqrt{\epsilon}}$$

retta: all'aumentare di k ω cresce linearmente

Se $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$ al bordo della zona di Brillouin si origina un **Band Gap**

Supponiamo di avere un materiale bulk continuo: avremo coppie di materiali uguali $\rightarrow \epsilon_1 = \epsilon_2$. Quindi posso scomporlo in tante celle così che diventi periodico.



la rappresentazione avviene in una zona di Brillouin

Origine fisica del band gap fotonico

Il gap mi dice che non posso saltare da una banda all'altra senza energia

Due modi contro-propaganti generano un modo stazionario. k uguali e direzioni opposte

Esistono 2 modi in cui l'onda stazionaria può distribuirsi nel multilayer senza violare la simmetria centrale della cella unitaria:

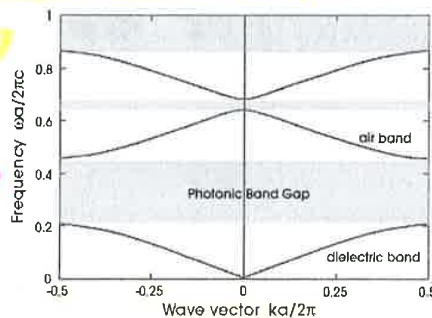
1. I nodi del campo si localizzano nel materiale a basso indice (low energy)
2. I nodi si localizzano nel materiale ad alto indice (high energy)

La separazione in energia dei due modi determina l'ampiezza del band-gap

In corrispondenza dell'apertura del gap la curva di dispersione fonda e diventa piatta (velocità di gruppo nulla per i modi stazionari)

All'interno del gap fotonico non ci sono modi elettromagnetici propaganti

1 e 2 sembrano uguali, ma non lo sono perché il campo si localizza nelle zone ad alto indice ha energia + bassa



(a) E-field for mode at top of band 1



(b) E-field for mode at bottom of band 2



(c) Local energy density in E-field, top of band 1

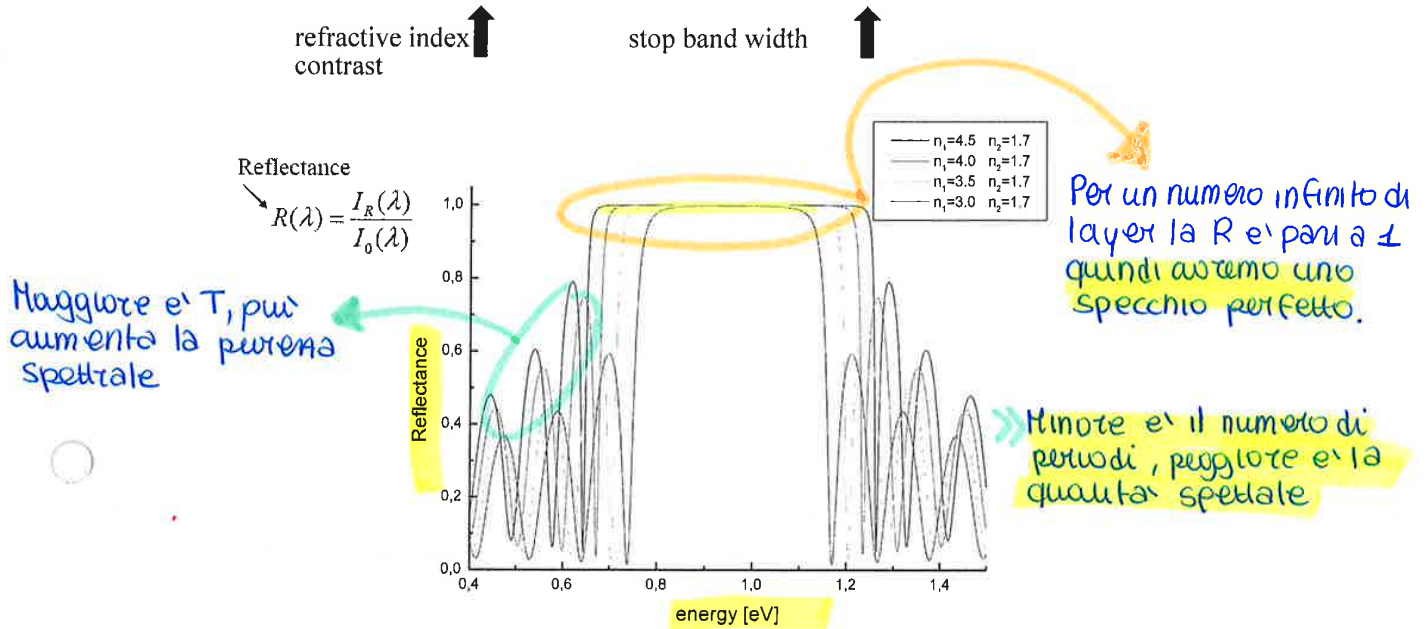


(d) Local energy density in E-field, bottom of band 2



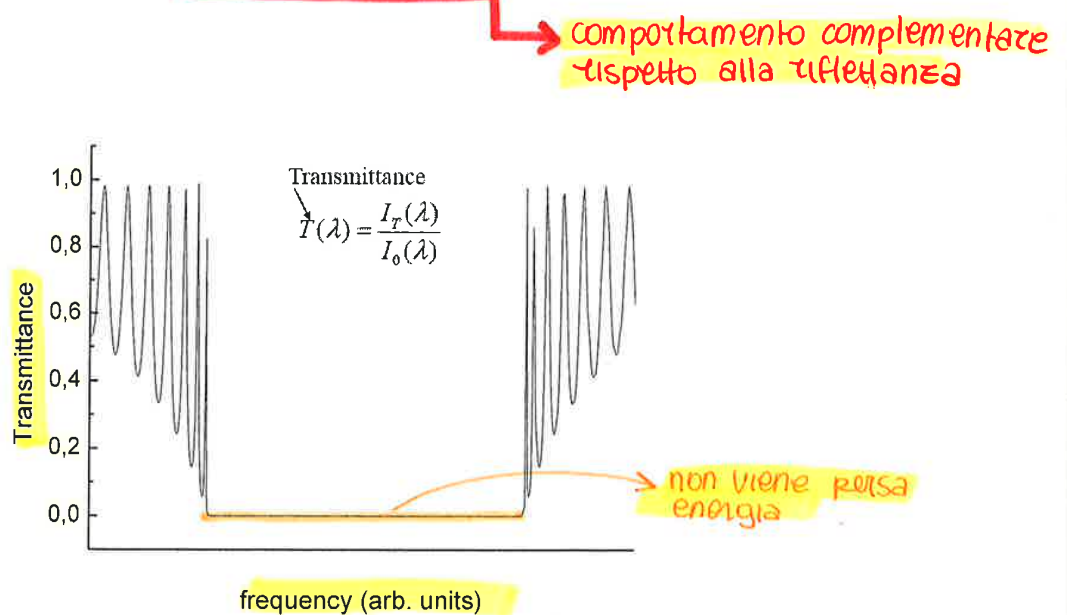
Se la periodicità del cristallo è metà della lunghezza d'onda, quel cristallo si comporta da specchio (per quella λ). Quindi i 2 layer devono essere $\lambda/2$, quindi avremo di e dz di pagina precedente

Band gap fotonico: Riflettanza



• Minore è la probabilità di Tunneling, maggiore è la riflettanza, in conseguenza al fatto di avere un gran numero di periodi.

Band gap fotonico: Trasmittanza



$\Delta\omega = c\Delta k^2$ dove $\Delta k = \pi/a + k$

Per trovare un modo $\Delta\omega < 0$ l'unica soluzione è che $\Delta k < 0$, quindi $k \in \text{Im}$. Maggiore è $\Delta\omega$ (centro del gap), più il Δk deve essere grande, quindi l'attenuazione è maggiore

Se rompo la sym traslazionale del cristallo, si ha la formazione di difetti nel reticolo, che generano dei modi localizzati, quindi degli stati all'interno del gap, noti come stati trappola

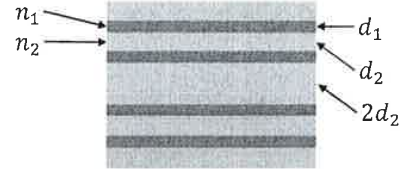
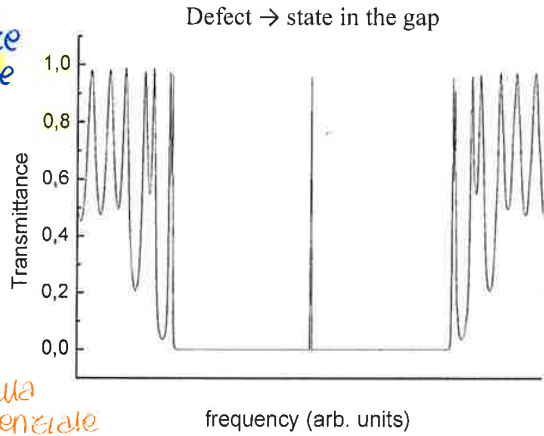
Modi di cavità

Un difetto all'interno del cristallo può sostenere un modo di cavità

Un modo per creare un difetto è saltare un layer

$\psi(0) = 0$
 $\psi(L) = 0$

Simile alla particella nella buca di potenziale



L'unico modo è col max nella microcavità -> stato trappola per la luce, quindi se trasmetto in la luce non esce

microcavità risonanti

NOTA: Per poter trasferire energia ai modi di cavità è necessario far tunnelare la luce attraverso il multilayer

La differenza tra questi 2 modi è che quello di superficie non è confinato da entrambi i lati, ma può esserlo con la TIR.

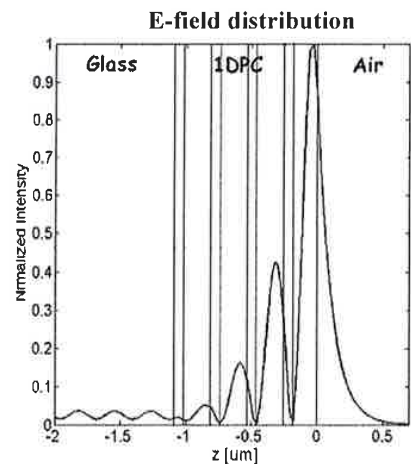
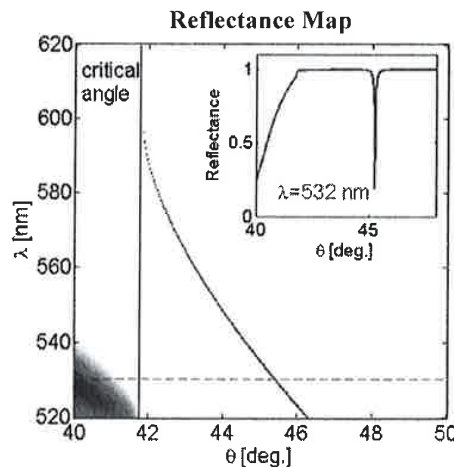
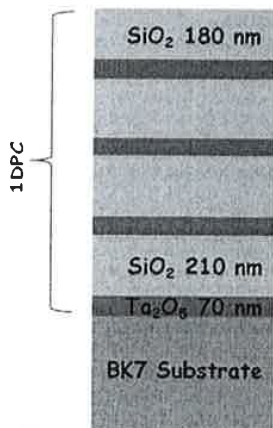
Se ho vetro e aria, posso incidere con $k = k_n$: se incido con l'angolo critico dovrei avere TIR. Ma essendo ω_c all'interno del band gap la luce è confinata dal fatto che non può entrare nel cristallo sulla superficie

In riflessione, vedo così come una mancanza di luce

Modi di superficie

Il troncamento del cristallo costituisce un difetto localizzato sulla superficie -> modo evanescente di superficie

Per poter essere confinato alla superficie, il modo deve essere evanescente anche nel superstrato -> oltre angolo critico

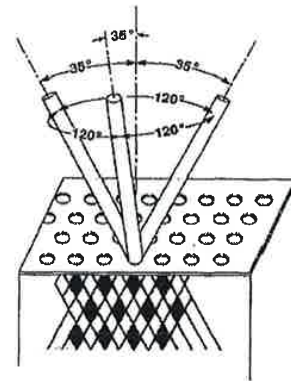
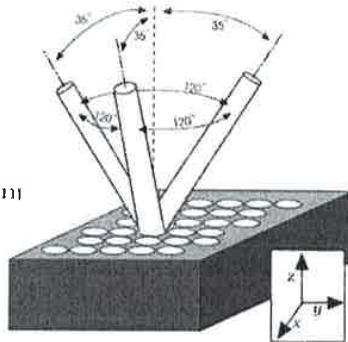
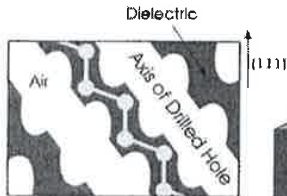


BAND GAP COMPLETO: energie non ammesse & orientazione.
↳ ci riferiamo ad un range di frequenze

3D Photonic Crystals

Eli Yablonovitch invented the first successful photonic crystal while at Bell Communication Research (U.S.A. Patent n°5172267-1992)

Yablonovite

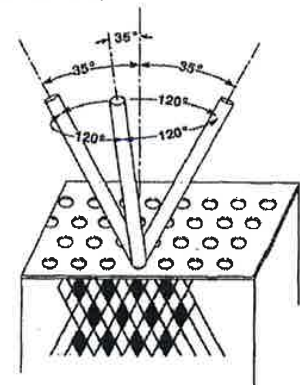
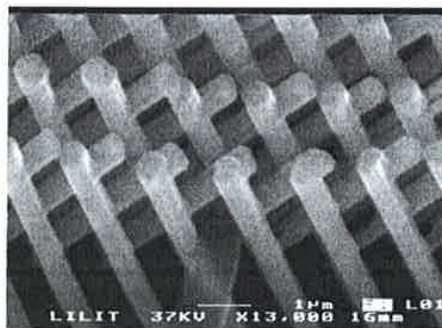
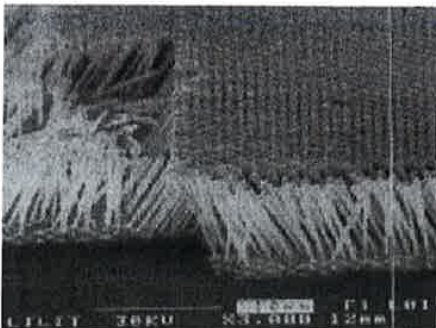


La struttura funzionava nelle microonde ed aveva simmetrie.

» I cristalli 3D hanno un band gap completo: scala λ e scala μ e inversa
E' anche stato creato un difetto d'aria: "illuminando" il cristallo con le microonde si vede una zona di trasmissione non nulla nel band gap.

3D Photonic Crystals

Eli Yablonovitch invented the first successful photonic crystal while at Bell Communication Research (U.S.A. Patent n°5172267-1992)



La litografia e' un processo lento.

OSSE RVAZIONI SLIDE

Utilizzando gli opali si possono creare strutture cristalline: si ha quindi la formazione di alcuni gap

- Se voglio realizzare un band gap fotonico completo devo fare un opale inverso in cui gli opali devono essere di aria. Questi però sono difficili da ottenere nel visibile.

→ COME COSTRUISCO I CRISTALLI?

Per esempio con tecniche di deposizione attraverso gas. Ho un pannello di vetro: lo bombardato con ioni e così fa sì che si stacchino piccoli gruppi di atomi che si depositano sul substrato.

Maggiore è il tempo di processo, maggiore è lo spessore del film.

Posso realizzare multilayer, e cambiando le concentrazioni dei gas, cambio anche gli indici di rifrazione.

Nello stesso modo posso realizzare cavità risonanti.

Se il layer di cavità è luminescente, cioè ho una sorgente che emette luce con lo spettro sovrapposto al gap, si vede che l'emettitore emette ad un'unica λ , che è quella della cavità risonante.

→ E I CRISTALLI 2D? CON TECNICA DI LITOGRAFIA

- FASCIO ELETTRONICO:** Il computer comanda le lenti em che inoltrano il fascio elettronico modificando il resist. Permette di avere risoluzione intorno ai 10 nm.
- UV:** Non vanno bene quelle classiche perché la risoluzione $\lambda/2$, ma va bene il deep UV. Possiamo realizzare guide d'onda con angoli sharp senza avere TIR. L'etching può arrivare a 600 nm.

Una cosa interessante sono gli opali.

La litografia è una tecnica lenta, soprattutto su larga scala (cm) dunque servono tecniche di self assembly. Prendo delle microsfere e le metto insieme: esse si dispongono spontaneamente in strutture cristalline che minimizzano l'energia. Le immergo nel campione ed esse rimangono attaccate, distribuendosi in modo ordinato.

Il grado di ordine è piuttosto elevato.

Illuminando la struttura cristallina ho un max di riflessione

La colorazione degli opali deriva dalle proprietà di periodicità

Un'applicazione interessante dei band gap fotonici è il **superprisma**, che si basa sul principio dei cristalli fotonici, quindi su base interferenziale. Attivo con due λ ciascuna delle quali trova il suo cammino che da interferenza costruttiva lungo quelle direzioni: piccole variazioni di λ generano cammini ottici lungo direzioni completamente diverse.

Un superprisma si può comportare come un multiplexing su linee molto piccole.

CAVITA' OTTICHE RISONANTI

27/03/2018

Un risonatore è un oggetto che trasforma ciclicamente energia da una forma ad un'altra. un pendolo ad esempio trasforma in cinetica in potenziale, mentre una quota di energia viene persa per attriti o assorbimento. Un risonatore perfetto ha $Q \rightarrow \infty$, mentre uno comune è definito da un fattore di qualità finito.

CAVITA' FABRY-PEROT → Si trasferisce energia dal campo elettrico al campo magnetico

Una cavita' (o risonatore) F-P è un sys costituito da due specchi affacciati separati da una distanza L .

Date le condizioni al contorno, $E(x=0) = E(x=L) = 0$, un modo può \exists all'interno della cavita' solo se:

Ricordati di fare i passaggi

$$d = \frac{m\lambda}{2n} \quad \text{con } m = 1, 2, \dots, N$$



ovvero se la frequenza dell'onda è pari a:

$$\nu_m = \frac{mc}{2nd}$$

La distanza relativa alla freq. media tra 2 modi è pari a:

$$\frac{\nu_{m+1} - \nu_m}{\nu} = \frac{c}{2nd\nu} = \frac{\lambda}{2nd}$$

Nel caso di incidenza normale e nel caso in cui gli specchi A e B siano identici, il rapporto tra i campi incidente e trasmesso è:

$$\frac{|E_t|}{|E_i|} = \frac{T}{1 - R e^{-i\Delta}} \quad \text{con } \Delta = 2kd$$

Sfasamento che accumula l'onda in un ciclo

In condizioni di risonanza ($\Delta = 2m\pi$) e in assenza di assorbimento $|E_t|/|E_i| = 1$ mentre per

$$\Delta = (2m + 1)\pi \rightarrow \frac{|E_t|}{|E_i|} = \frac{T}{1 + R}$$

Se $R \approx 1$ il rapporto $|E_t|/|E_i|$ varia molto al variare di Δ

Si definisce **trasmissione** del FP il rapporto tra le intensità

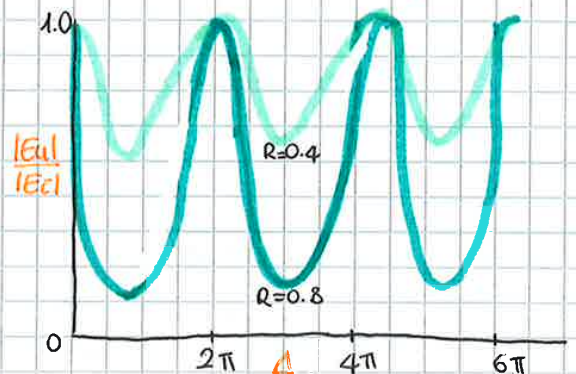
$$T_F = \frac{|E_t|^2}{|E_i|^2} = \frac{T^2}{|1 - R e^{-i\Delta}|^2}$$

La **Banda Passante** convenzionalmente è la larghezza δ a cui la potenza trasmessa si dimezza rispetto al max (i campi si riducono di un fattore $\sqrt{2}$)

$$\Delta = 2m\pi \pm \delta$$

pos. piccolo

Se la $R \neq 1$ prima o poi l'en. esce tutta



Analizzando a forte delle opportune sostituzioni troviamo che:

$$Q = \omega \frac{\epsilon_0^2 \epsilon_0^2 d}{4\eta (1-R)} \quad \xrightarrow{2d=m\lambda} \quad Q = m \frac{\pi}{1-R} \approx mF$$

$$\omega = \frac{2\pi}{\lambda \sqrt{\epsilon_0}}$$

Il discorso fatto valgono per qualunque tipo di risonanza e mi permettono di definire la mia cavità. Immaginiamo un dipolo nella cavità: che cosa accade se la sorgente di fotoni si trova nella cavità?

Il problema è l'analogo per i cristalli elettronici (stati accessibili mediante il concetto di densità degli stati elettronici)

CONTROLLO dell'EMISSIONE SPONTANEA IN UNA CAVITÀ RISONANTE: EFFETTO PURCELL

In una cavità risonante la densità locale di stati fotonici (\rightarrow LDOS) può essere espressa come:

$$D_{cav}(\omega) = \frac{1}{2\pi V} \frac{1}{(\gamma/2)^2 + (\omega_{cav} - \omega)^2}$$

damping rate \rightarrow segue l'andamento della risonanza

La LDOS permette di definire il # di stati ottici disponibili in un certo punto e ad una data frequenza.

$\gamma = 0$ \rightarrow D diventa una delta di Dirac

$\gamma \in \mathbb{R}$ \rightarrow D è una lorentziana (forma stessa della risonanza)

DEFINIZIONE del PROBLEMA

\rightarrow Cosa accade se una sorgente di fotoni (emettitore) si trova dentro una cavità risonante?

La Fermi Golden Rule afferma che il rate di emissione sarà pari a:

$$\Gamma_R(\tau, \omega, d) = \frac{\pi \omega}{\hbar \epsilon_0} \underbrace{|\langle \gamma_f | d | \gamma_i \rangle|^2}_{\text{probabilità di trasmissione}} D_{cav}(\tau, \omega, d) \rightarrow \text{LDOS}$$

rate di emissione

L'emissione spontanea di un atomo (molecole) non è una proprietà intrinseca, ma dipende dall'ambiente mediante gli stati accessibili

DIAGRAMMA di ENERGIA di JABLONSKI

Immaginiamo un sys a 3 livelli in cui ogni stato può avere transizioni da uno stato all'altro.

Le linee oncolutate indicano processi non radiattivi.

I processi sono velocissimi: in tempi molto brevi tutti gli e^- decadono in S_0 cedendo fononi, quindi tutto il sys è

RISONANZE PLASMONICHE

6/04/18

Vogliamo valutare cosa accade all'interfaccia tra un metallico e un dielettrico. Ci studiamo ad occupare di **surface Plasmon Polaritons (SPP)** perché hanno un ampio range di applicazioni in fotonica e nanofotonica. In particolare sono molto usati in sensoristica (ambito medico), cunicola fotonica e nello scambio di emissioni.

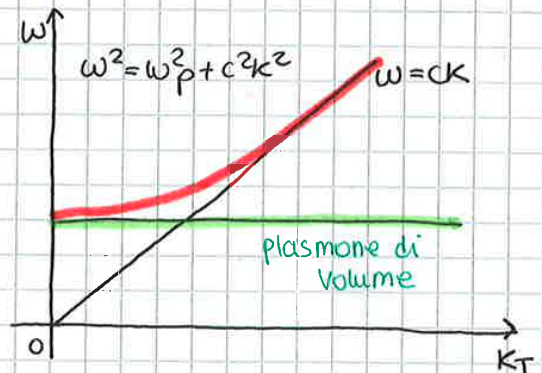
Richiami al modello di Drude

Nel modello di Drude il gas di e⁻ ha una freq. di oscillazione pari a $\omega_p = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$ dove n è la densità dei portatori. Inoltre, in termini di costante dielettrica a frequenze ottiche possiamo scrivere

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

Partendo da questa relazione abbiamo fatto delle considerazioni.

Per $\omega = \omega_p$ possono propagarsi delle onde longitudinali di densità di carica, note come **plasmoni di bulk**.



PLASMONE: quanto di oscillazione di densità di carica con $E = \hbar \omega_p$

All'aumentare della frequenza il campo può propagarsi all'interno similmente ai fononi.

Il tempo di vita di un plasmon è legato al **tempo di rilassamento τ** , indice dell'interazione elettrone-fonone.

Per $\omega > \omega_p$ si ha la propagazione di un campo elettromagnetico trasversale che si propaga con uno stato legato. In particolare, si ha la propagazione di **plasmoni - polaritoni di volume**.

↳ **dipolo elettrico oscillante**

PLASMONE - POLARITONE: stato accoppiato tra un plasmon e un polaritone.

INTERFACCIA METALLO-DIELETTRICO

In assenza di sorgenti esterne le eq. di Maxwell conducono alla

$$\nabla^2 \vec{E} + k_0^2 n^2 \vec{E} = 0 \quad k_0^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$$

Consideriamo l'interfaccia tra un metallo e il mezzo dielettrico esterno (aria):



In questo caso la costante dielettrica dipende solo da z .

Come per i coefficienti di Fresnel devono valere le condizioni di continuità.

La soluzione non banale del sistema è

(1) $\frac{K_{z,d}}{\epsilon_d} + \frac{K_{z,m}}{\epsilon_m} = 0$ **Relazione di dispersione per plasmoni di superficie**

Ricordando che $K = (\beta^2 + K_z^2)^{1/2} = \sqrt{\epsilon} \frac{\omega}{c} \rightarrow K_z^2 = \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} - \beta^2$

Quindi possiamo riscrivere la (1) come

$\beta(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}$

$K_{z,(d,m)} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_{(d,m)}^2}{\epsilon_m + \epsilon_d}}$



Affinchè il modo sia confinato alla superficie e si propaghi all'interfaccia la relazione di dispersione deve soddisfare le seguenti condizioni:

1) $\text{Im}(\epsilon_{(d,m)}) < \text{Re}(\epsilon_{(d,m)}) \rightarrow$ altrimenti avrai un modo attenuato exp

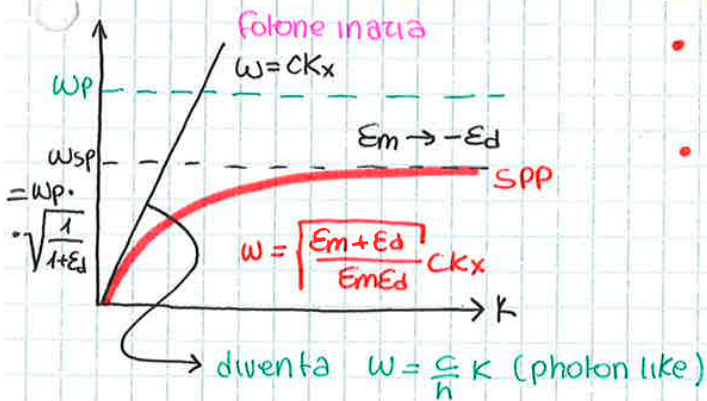
2) $\beta \in \text{Re} \rightarrow$
 $\epsilon_m \epsilon_d > 0 \quad \epsilon_m + \epsilon_d > 0 \quad (X)$
 OPPURE
 $\epsilon_m \epsilon_d < 0 \quad \epsilon_m + \epsilon_d < 0 \rightarrow$ **CONDIZIONE**

3) $K_z \in \text{Im}$ sia in d che in m. Questa è una condizione di confinamento del modo alla superficie, quindi escludo la 1ª possibilità della 2ª condizione.

Poiché $\epsilon_d > 0$ sempre, dobbiamo avere che $\epsilon_m < 0$. I metalli che presentano questa caratteristica sono **Au** e **Ag**, che nelle frequenze del visibile presentano bassi assorbimenti.

Spesso vengono usati anche **Al** e **Cu**

È interessante notare come $\epsilon_{(m,d)}$ dipendano da ω



- Se $|\epsilon_m| = |\epsilon_d|$, k diverge (asintoto orizzontale)
- Se $k \rightarrow 0$, $\omega(k)$ assume un carattere lineare



Analisi delle CURVE:

- Il fatto che $\epsilon_d = \text{cost}$ indica che è scomparso il contributo ionico
- Per $\omega_{sp} < \omega < \omega_p$, $\beta \in \text{Im}$ quindi non ho propagazione
- I plasmoni di sup sono legati all'interfaccia \rightarrow la curva di dispersione giace oltre la linea di luce
- Per $\omega > \omega_p$ il modo diventa radicante nel metallo, quindi non ho

INTERFACCIA METALLO-DIELETTRICO : polarizzazione S

DIELETTRICO $\epsilon_d(\omega)$

$$E_d = (0, E_{yd}, 0) e^{i(k_{zd}z + \beta x - \omega t)}$$

$$H_d = (H_{xd}, 0, H_{zd}) e^{i(-k_{zd}z + \beta x - \omega t)}$$

METALLO $\epsilon_m(\omega)$

$$E_m = (0, E_{ym}, 0) e^{i(k_{zm}z + \beta x - \omega t)}$$

$$H_m = (H_{xm}, 0, H_{zm}) e^{i(-k_{zm}z + \beta x - \omega t)}$$

Anche in questo caso nei 2 mezzi devono valere le eq. di Maxwell. In particolare:

$$\nabla \times E = -\frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t}$$

$$\rightarrow \begin{cases} k_{zd} E_{yd} = \omega/c H_{xd} \\ -k_{zm} E_{ym} = \omega/c H_{xm} \end{cases}$$

Imponendo le cond. di cont.

$$\begin{cases} E_y(k_{zd} + k_{zm}) = 0 \\ E_{yd} = 0 \end{cases}$$



SPP \exists solo per polarizzazione p (TM)

L'oscillazione degli e⁻ non può generare un campo trasversale all'interfaccia

ACCOPIAMENTO SPP da fotoni : prism coupling

Come avviene il trasferimento di en. dai fotoni al modo di superficie?

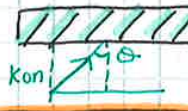


Per poter iniettare energia nel modo SPP il fotone deve avere $k_x = k_{SPP}$.

La curva di dispersione degli SPP giace oltre la linea di luce, quindi non è possibile un coupling diretto tra fotoni e SPP

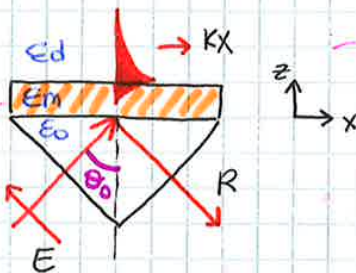
Per poter trasferire en al modo SPP posso utilizzare fotoni provenienti da un mezzo col indice $n > 1$. Per fare ciò è necessario l'uso di un prisma

→ La luce deve essere polarizzata p



$$k_0 n \sin \theta = \beta_{SPP}$$

Se analizziamo la config. di Kretschmann notiamo che



Notiamo che k_x si mantiene costante, mentre k_z aumenta

Posso modificare k_x se invece di usare un vetro planare uso un prisma

Il campo evanescente all'interfaccia inferiore può trasferire energia all'SPP

film metallico più sottile della skin depth

→ affinché si abbia overlap da una parte all'altra

Per il trasferimento di energia uso l'ATR, cioè una riflessione totale attenuata. Attenuata perché l'en data al modo SPP è tolta dalla luce riflessa

DIELECTRIC LOADING

SPP per Sensoristica

Con DL intendiamo una variazione dell'indice di rifrazione del dielettrico, che provoca un shift della curva di dispersione. In particolare:

- aumento di indice → red-shift
- diminuzione di indice → blue-shift

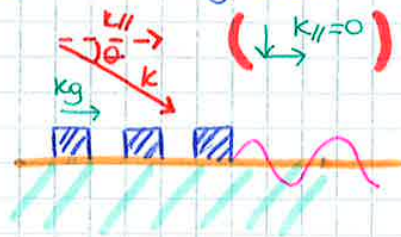
Poiché il modo è confinato alla superficie, la sensibilità è max per variazioni che avvengono all'interfaccia

SPP per GUIDE D'ONDA

Se costruisco strutture dielettriche sottili su un materiale che mi cambia n, illuminando ad un certo angolo per cui ho coupling, creo una guida d'onda plasmonica

↳ TIR non esce fuori

Se una regione della sup. è caricata con un dielettrico, in luce monocromatica posso eccitare selettivamente l'SPP all'interno della regione polimerica con cui si lavora.



GRATING COUPLING

Un altro modo per trasferire energia consiste nello sfruttare la legge di Bragg

$$k_x^{diff} = \beta_{SPP} \quad \text{cond. di coupling}$$

$$k_{||} = k_0 \sin \theta \quad \text{Per Bragg:}$$

$$k_G = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad \rightarrow \quad k_x^{diff} = k_{||} + m k_G$$

Attraverso reticoli di sup posso trasferire en. al modo

SPECCHIO di BRAGG per SPP

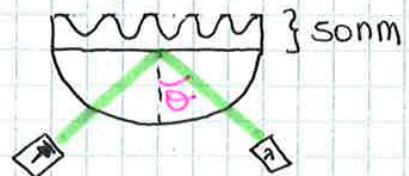
Cosa succede se $k_G = 2\beta_{SPP}$?

All'ordine $m = -1$:

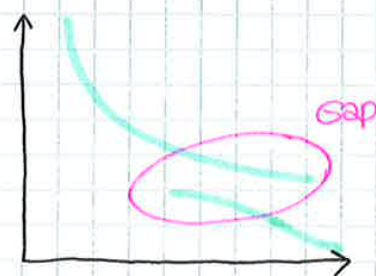
$$k_x^{diff} = k_x^{inc} - k_G = \beta_{SPP} - 2\beta_{SPP} = -\beta_{SPP}$$

Il reticolo retro-riflette il plasmon. La sovrapposizione delle 2 onde con hop copuganti genera due stati stazionari

Interf. aria/metallo
corrugata periodicamente



↳ Si apre un gap nella curva di dispersione, che permette di creare stati localizzati di difetti legati ai plasmoni



RISONANZE PLASMONICHE di SUPERFICIE LOCALIZZATE

10/04/2018

Vogliamo capire come queste risonanze possono comparire all'interfaccia tra metallo e dielettrico. La geometria ci viene fornita dalle particelle stesse.

nanoparticelle → oggetti estremamente piccoli con elevata probabilità di scattering (fortemente dipendente da λ). A differenza dei virus, le particelle metalliche sono visibili al microscopio

Il colore dipende dalle dimensioni delle particelle e dal tipo di illuminazione che andiamo ad effettuare

POLARIZZABILITÀ di UNA PARTICELLA METALLICA

Scattering → una radiazione incide su una particella che diventa un dipolo oscillante con proprietà emissive tipiche di quelle di un campo elettromagnetico

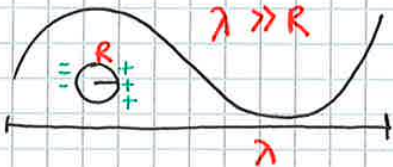
Consideriamo una **particella metallica sferica** investita da un campo em la cui λ sia molto maggiore del diametro della particella stessa

In regime **quasi-statico** la polarizzabilità di una particella sferica nel vuoto può essere scritta tramite la relazione di Clausius-Mossotti come:

$$\vec{p} \uparrow \quad \text{E} \propto \quad \alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \left(\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \right) \quad [SI]$$

Volume esplicito

Abbiamo ragionato in un regime quasi statico, cioè con un campo elettrico costante, ovvero **elettrostatico**, ma con la ϵ dipendente dalla frequenza e quindi dalla pulsazione ω

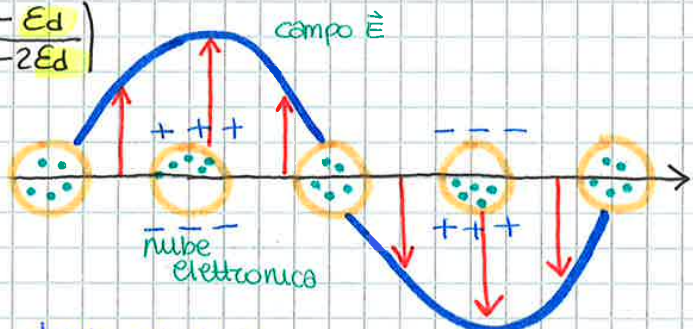


$\vec{E} = 0$ particella in equilibrio

Se ci troviamo in un mezzo dielettrico di indice ϵ_d la polarizzabilità diventa:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 \epsilon_d R^3 \left(\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon(\omega) - 2\epsilon_d} \right)$$

Il gas di e^- nella particella metallica sente il campo elettrico esterno e si sposta polarizzando la particella



La particella si comporta come un dipolo elettrico oscillante. Quindi ragiono nuovamente in termini di Rayleigh dove

$$\sigma_R(\lambda) = \frac{K_d^4 Q_{ab}^2}{6\pi\epsilon_d^2} \rightarrow \text{dipende da } \epsilon \text{ in modo formale}$$

A differenza dello scattering Rayleigh visto per molecole o piccole particelle dielettriche, in questo caso le transizioni intralocali del metallo devono essere tenute in considerazione. → **Absorbimento**

$$Q_{sc} = \frac{V_{sc}}{\pi R^2} = \frac{8}{3} (k_d R)^4 \left| \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_d} \right|^2$$

$$Q_{ABS} = \frac{\alpha_{ABS}}{\pi R^2} = 4 k_d R \operatorname{Im} \left| \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_d} \right|$$

$$Q_{ext} = Q_{sc} + Q_{ABS}$$

Possiamo notare che il contributo del coeff. di scattering aumenta all'aumentare del raggio della particella. Quindi, per particelle piccole $R < 10 \text{ nm}$ prevale solo il termine di assorbimento e si ha che $\checkmark_{ext} \approx \checkmark_{ABS}$

LSPR

⚠ di campo di estinzione foglie alcune $\lambda \rightarrow$ vd colori

Risolviamo la polarizzabilità di una particella metallica

$$\alpha = 4\pi \epsilon_0 \epsilon_d R^3 \left(\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_d} \right)$$

e facciamo alcune considerazioni. In particolare, notiamo che la polarizzabilità diverge nel momento in cui il denominatore è pari a zero, e in questo caso si parla di risonanza plasmonica di superficie localizzata

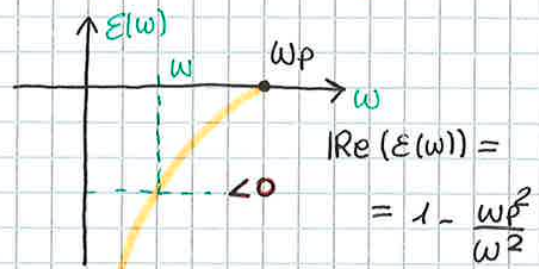
gli e- oscillano con ampiezza infinita creando un campo infinito

OSSERVAZIONI:

$\Rightarrow \alpha$ e $\epsilon(\omega)$ sono entrambe funzioni complesse $\rightarrow \alpha = \alpha' + i\alpha''$, $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$

Poiché $\epsilon'' \neq 0$ avremo che α non va mai ad infinito. Inoltre, poiché $\epsilon_d > 0$, la condizione di risonanza

$$\epsilon' = -2\epsilon_d \text{ si ha per } \omega < \omega_p$$



È una $\epsilon < \omega$ perché è monot. Crescente, quindi \exists un solo pt. di incontro: almeno per un metallo semplice.

Quindi notiamo che la condizione di risonanza si trova ad una λ specifica che dipende dal metallo

In genere un aumento di ϵ_d sposta la risonanza verso frequenze più basse (red-shift), mentre una riduzione di ϵ_d sposta la risonanza verso frequenze più alte (blue-shift)

Questo tipo di processo è molto usato in sensoristica

Adesso andiamo a definire alcuni parametri di rilievo:

$\beta_s \rightarrow$ polarizzabilità adimensionale

$$\beta_s = \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_d}$$

Che alla risonanza vale $\beta_s = 1 + i \frac{3\epsilon_d}{\epsilon''(\omega)}$

$\rightarrow |\beta_s|^2 \approx \frac{9\epsilon_d^2}{(\epsilon''(\omega))^2} \rightarrow$ Se è piccolo ho una risonanza molto stretta (α diverge) \rightarrow migliore

APPLICAZIONI

SOLAR CELLS L'amplificazione dello scattering può essere usata per aumentare l'efficienza delle celle solari

CANCER THERAPY L'amplificazione dell'assorbimento può essere usata per aumentare la T dell'ambiente circostante in modo estremamente localizzato e utilizzando luce visibile/IR

AMPLIFICAZIONE di EMISSIONE SPONTANEA e dello SCATTERING RAMAN
L'elevato campo E confinato in volumi piccolissimi modifica molto le proprietà emissive di sorgenti spontanee

→ Effetto Purcell

NANO-ANTENNE PLASMONICHE

Le nanoparticelle metalliche consentono di concentrare il campo em in regioni e di reirradiare il campo generato da una sorgente prossima alla nanoparticella

→ Antenne per luce visibile analoghe alle antenne per radio-frequenze e micro-onde

Analogamente alle antenne per radio frequenza, anche per le nano-antenne le proprietà dell'antenna sono controllate dalla geometria

Attraverso tecniche di litografia ad alta risoluzione è possibile fabbricare nanostrutture metalliche con geometrie che mostrano risonanze nel range spettrale desiderato e con le caratteristiche richieste

L'amplificazione del campo corrisponde ad un aumento della densità di stati fononici locali

$$P(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\Delta\omega}{4(\omega - \omega_c)^2 + \Delta\omega^2} \rightarrow \text{Effetto Purcell}$$

A New Type of Secondary Radiation.

It is known that the Raman scattering of the "scattered" rays observed by P. I. Cherenkov corresponds to the normal or average state of the atoms and molecules, while the "scattered" radiation of almost any length corresponds to their fluctuations from that state, it would follow that we should expect also in the case of ordinary light the type of scattering observed in the case of secondary light. In order to observe the effect of these fluctuations from their normal state, it is naturally necessary to find whether this is actually the case. The experiment we have made here indicates this with certainty, and

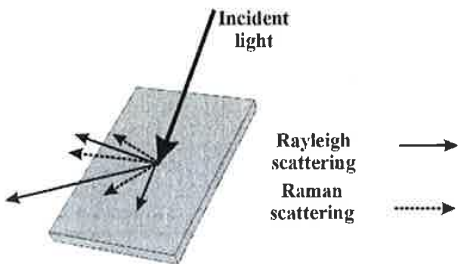
shows that in every case in which light is scattered by the molecules in their normal state, the diffuse scattering of the ordinary kind, having the same wavelength as the incident light, is accompanied by a scattered radiation of longer wavelength. The new type of light scattering discussed by us naturally requires very powerful illumination for its observation. In our experiment, a beam of sunlight was concentrated tenfold by a telescope objective of 18 cm aperture and 17 cm focal length, and by a second lens of 3 cm. focal length. At the focus of the second lens was placed the scattering material which in our case is liquid benzene purified by repeated distillations in a vacuum in the dark. To detect the presence of a scattered radiation, the method of complementary light filters was used. A blue-violet filter, when coupled with a yellow-green filter and placed in the incident light, completely extinguished the beam of light through the liquid or crystal. The complementary filter in the track when the yellow filter is transmitted in a place between it and the detector's eye is proof of the existence of a scattered radiation. Spectroscopy confirmed its blue-violet character.

210 Broadway Street, Cambridge, Mass., Feb. 18.

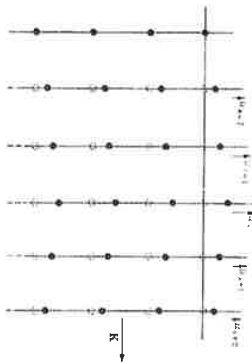
S. V. RYKOV, K. R. RYKOVA.



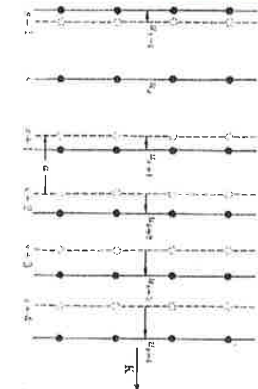
Nei solidi (assorbenti), l'effetto Raman è evidente in configurazione di backscattering



Modo vibrazione trasversale



Modo vibrazione longitudinale



Vibrazioni in un reticolo monoatomico unidimensionale

Partiamo dai cristalli e dai semiconduttori per provare a spiegare tali effetti.

Supponiamo di avere un crys ideale dielettrico e trattiamo la propagazione di vibrazioni collettive. Iniziamo analizzando il caso 1D.

Abbiamo dei piani atomici con atomi disposti ordinatamente e disposti tra loro dotanti di una lunghezza pari al passo reticolare.

→ Come avviene la vibrazione di un sys di questo tipo?

Avviene attraverso uno scambio di energia termica. Nel momento in cui aumenta T i piani si mettono in movimento scambiando en. tra loro.

Se allontanano un atomo dal suo primo vicino en ha in gioco una forza di richiamo: esso viene richiamato cioè ad occupare la sua posizione iniziale.

In questo reticolo \exists due tipi di modi vibrazionali:

- **LONGITUDINALI (1)** } Andremo ad analizzarli
- **TRASVERSALI (2)** } sfruttando il formalismo delle onde

(1) Ciascun piano atomico vibra nella stessa direzione dell'onda di propagazione collettiva

(2) vibrazioni \perp rispetto alla direzione di propagazione.

Possiamo trattare qsto fenomeno dal pto di vista classico con le onde, e dal pto di vista quantistico con i fononi, quasi-

- particelle che possono trasportare en in qta' proporzionale alla freq. di oscillazione dei piani atomici

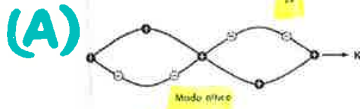
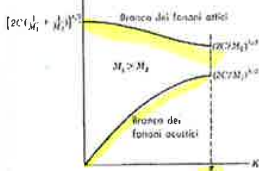
$$u_{2s+1} = \xi e^{i[(2s+1)Ka - \omega t]}; \quad u_{2s} = \eta e^{i(2sKa - \omega t)}$$

$$\omega^2 = C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 Ka}{M_1 M_2} \right]^{1/2}$$

Per piccoli valori di K risulta

$$\omega^2 \approx 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (\text{branca ottica}); \quad \text{segno } +$$

$$\omega^2 \approx \frac{2C}{M_1 + M_2} K^2 a^2 \quad (\text{branca acustica}); \quad \text{segno } -$$



Per piccoli valori di K

$$\xi/\eta = -M_2/M_1$$



(B)

$$\xi/\eta = \frac{M_2}{M_1}$$

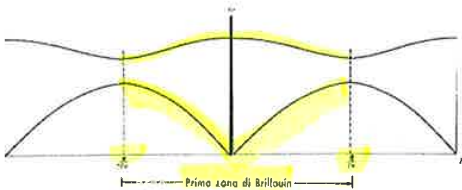
$$u_{2s+1} = \xi e^{i[(2s+1)Ka - \omega t]}; \quad u_{2s} = \eta e^{i(2sKa - \omega t)}$$

$$\omega^2 = C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 Ka}{M_1 M_2} \right]^{1/2}$$

Per piccoli valori di K risulta

$$\omega^2 \approx 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (\text{branca ottica});$$

$$\omega^2 \approx \frac{2C}{M_1 + M_2} K^2 a^2 \quad (\text{branca acustica}).$$



Per piccoli valori di K, ragionando in termini di sviluppo di Taylor, avremo che:

$\lim_{K \rightarrow 0} \omega^2$ produce 2 risultati

→ In questo caso ho una relazione lineare fra ω e k

→ Se K si allontana dal centro della zona di Brillouin devo considerare la relazione estesa

⚠ Le branche ottiche e acustiche sono periodiche quindi posso trattarle rigidamente dal pto di vista spaziale.

BRANCA OTTICA: le sue vibrazioni possono essere stimolate da luce

↳ vale lo stesso per la BRANCA ACUSTICA

La nomenclatura è dovuta al fatto che per $k \rightarrow 0$ nella 1a branca 2 piani atomici adiacenti contengono atomi \neq vibrano in opposizione di fase $\xi/\eta = -M_2/M_1$ (A)

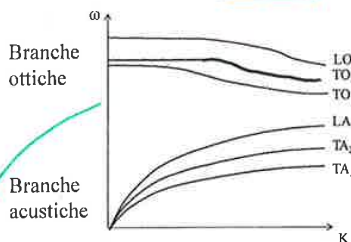
una vibrazione di qsto tipo può essere instaurata in sistemi con cariche + e - alternate (dipoli elettrici) stimolata da un \vec{E} oscillante che mi porta in opposizione di fase per le 2 diverse cariche.

ATTENZIONE: vale solo per $k \rightarrow 0$

Nel caso della branca acustica, le 2 ampiezze risultano uguali e quindi avremo una vibrazione in fase $\xi = \eta$ (B)

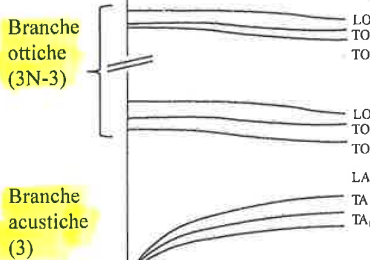
Adesso passiamo al caso 3D. Possiamo avere oscillazioni longitudinali e trasversali (rispetto a pu' di r asse di riferimento). Un'oscillazione trasversale può essere scomposta in 2 oscillazioni lungo 2 assi mutuamente \perp .

Vibrazioni in un reticolo biatomico: caso 3D



↳ La coppia di curve si splica in 3: 1 longitudinale, 2 trasversali

reticolo N-atomico: caso 3D



→ Se il reticolo è N-atomico, ottengo 3N-3 branche ottiche e sempre 3 branche acustiche.

diagramma realistico di un sys biatomico 3D

L'interazione luce-materia avviene attraverso la polarizzabilità degli elettroni di valenza. Il momento di dipolo indotto dal campo dell'onda E.M. vale $\vec{p} = \alpha \vec{E}$

in cui $\alpha(t, Q_j)$ dipende dal tempo e dalla posizione degli atomi del reticolo (o della molecola)

In generale, per un mezzo unistotico

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j \quad (*)$$

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

$$P_x = \alpha_{xx} \cdot E_x + \alpha_{xy} \cdot E_y + \alpha_{xz} \cdot E_z$$

$$P_y = \alpha_{yx} \cdot E_x + \alpha_{yy} \cdot E_y + \alpha_{yz} \cdot E_z$$

$$P_z = \alpha_{zx} \cdot E_x + \alpha_{zy} \cdot E_y + \alpha_{zz} \cdot E_z$$

(A) consideriamo un \vec{E} incidente e suppongo di irradiare luce modulata con ω_0 : metto in vibrazione il dipolo. Quindi considero le \neq freq di vibrazione, e idealizzo le vibrazioni mediante una coordinata Q_j e una freq Ω_j : ho individuato così una perturbazione nei confronti della polarizzabilità e: Infine (E) otteniamo 2 termini oscillanti con 2 freq \neq .

La modulazione del momento di dipolo indotto genera a sua volta l'emissione di onde E.M. (luce scattering). La polarizzabilità può essere influenzata dagli spostamenti atomici associati alle vibrazioni reticolari

$$Q_j = Q_{j0} e^{i\Omega_j t} \rightarrow Q_{j0} \cos \Omega_j t$$

per scattering Raman $\vec{k} \approx 0$ frequenze di vibrazione reticolare

consideriamo la (*) con $i=x$ e supponiamo di irradiare con luce modulata con frequenza ω_0

(A) $E_x = E_0 \cos(\omega_0 t)$

$$P_x = (\alpha_{xx} E_x^2 + \alpha_{xy} E_y^2 + \alpha_{xz} E_z^2) \cos(\omega_0 t) \quad (**)$$

Le vibrazioni reticolari, rappresentate dalle $Q_j = Q_{j0} \cos \Omega_j t \approx Q_{j0} \cos[\Omega_j(K)t]$ possono essere considerate delle perturbazioni. La polarizzabilità può essere sviluppata come

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \sum_j \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j + \dots$$

sostituendo nella (**)

$$P_x = (\alpha_{xx} E_x^2 + \alpha_{xy} E_y^2 + \alpha_{xz} E_z^2) \cos(\omega_0 t) + \sum_j \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_j} \right)_0 E_x^2 + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_j} \right)_0 E_y^2 + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_j} \right)_0 E_z^2 \right] \cdot Q_{j0} \cdot \cos(\Omega_j t) \cdot \cos(\omega_0 t) = (\alpha_{xx} E_x^2 + \alpha_{xy} E_y^2 + \alpha_{xz} E_z^2) \cos(\omega_0 t) + \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_j} \right)_0 E_x^2 + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_j} \right)_0 E_y^2 + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_j} \right)_0 E_z^2 \right] \cdot Q_{j0}(K_0) \cdot \cos[\Omega_j(K_0) \cdot t] \cdot \cos(\omega_0 t) =$$

(F) $P_x = (\alpha_{xx} E_x^2 + \alpha_{xy} E_y^2 + \alpha_{xz} E_z^2) \cos(\omega_0 t) + \frac{Q_{j0}(K_0)}{2} \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_j} \right)_0 E_x^2 + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_j} \right)_0 E_y^2 + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_j} \right)_0 E_z^2 \right] \cdot \left\{ \cos[(\omega_0 - \Omega_j(K_0)) \cdot t] + \cos[(\omega_0 + \Omega_j(K_0)) \cdot t] \right\}$

Raman Stokes Raman anti-Stokes

vel. gruppo di vibraz. $\omega = \frac{1}{2} [\omega_0(\omega + \beta) + \omega_0(\omega - \beta)]$

La differenza negli eventi di Stokes e di anti Stokes sta nel segno dello shift.

Ad una T medio bassa, l'ev. di Stokes è più probabile perché dipende debolmente da T. Invece, l'evento di anti Stokes dipende dalla T mediante la funzione di Bose Einstein.

→ Se ho un reticolo crys posso avere fononi con ν in 2 gamme, ma tutti i fononi possono partecipare a scattering anelastico?

NO, È una REGOLA di SELEZIONE

Supponiamo di prendere un diagramma qualitativo di un reticolo; come può essere conservato il momento se un fotone e un fonone interagiscono?

(1) Nel range del visibile, quanto può valere k?

$$k_{tot} = \frac{2\pi}{\lambda_{tot}} \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

Il vettore d'onda assegnabili ad un fonone propagante in un reticolo può variare da $(0 \div 10^8) \text{ cm}^{-1}$

Ma poiché lo pseudomomento deve conservarsi e $k_{tot} \approx k_{fon}$ allora limite il k_{fon} a max 10^5 cm^{-1} . Questo valore sarà nei primi due ordini, che è il centro della 1ª ZdB. Così individua la regola dello scattering anelastico del 1° ordine ($k=0$)

→ intendiamo lo scattering tra un fotone e un e-

Se anziché irradiare un crys irradio la molecola, non avrò più un reticolo ma posso comunque avere effetto Raman.

→ ti rifaccio al diagramma dei livelli energetici. Se la molecola vibra l'e- potrà andare ad occupare lo stato fondamentale. Posso avere livelli elettronici e vibrazionali che interagiscono e sono divisi da un gap.

Contemplo una molecola con un e- nello stato più basso possibile che interagisce con un fotone incidente: acquisisce E e transisce in un livello con en. pari a quello del fotone. Se

$E_{exc} < E_{gap}$, l'interazione tra e- e fotone può essere giustificata con una transizione dell'e- in un livello virtuale. Dopo che l'e- decade in uno stato elettronico cedendo un fotone secondario con l'ev. del fotone incidente (diffusione elastica).

→ Se l'e- parte da un livello eccitato, avrà un fotone diffuso con en. > di quello incidente: scattering Raman → AS

Posso avere eventi di S e di AS

Gli stati virtuali \neq fisicamente, MA

giustifcano transizioni tra stati vibrazionali associati allo stesso

$M, L, X \rightarrow$ valori che può assumere k al fine di contraddistinguere una vibrazione caratteristica

Energie di fononi ottici per particolari punti di simmetria di diversi cristalli

Material	Γ_{opt}			L_{opt}		
C (diam)	165 (Γ_{1g})	159 (L_{1g})	132 (X_1)	105 (Γ_{1g})	155 (L_{1g})	
Si	61.2 (Γ_{1g})	60.7 (L_{1g})	57.4 (X_1)	61.2 (Γ_{1g})	62.1 (L_{1g})	
Ge	37.3 (Γ_{1g})	35.4 (L_{1g})	33.9 (X_1)	37.3 (Γ_{1g})	39.5 (X_1)	29.5 (X_1)
α -Si	21.8 (Γ_{1g})	23.7 (L_{1g})	22.9 (X_1)	21.8 (Γ_{1g})	20.2 (L_{1g})	5.17 (X_1)
BP	59.8 (Γ)			102 (Γ)		
AlN	82.9 (L_1)	81.3 (A_1)	[Γ]	111 (L_1)	110 (A_1)	[Γ]
AlP	54.3 (Γ)			61.9 (Γ)		
AlAs	44.9 (Γ)			50.1 (Γ)		
AlSb	39.4 (Γ)			42.8 (Γ)		
GaP	45.3 (Γ)	43.0 (L)	41.0 (X)	50.7 (Γ)	50.3 (L)	45.4 (X)
GaN	37.0 (Γ)	27.3 (L)	21.1 (X)	35.2 (Γ)	29.5 (L)	29.8 (X)
GaSb	27.6 (Γ)	26.9 (L)	26.0 (X)	29.7 (Γ)	25.2 (L)	26.0 (X)
InP	30.8 (Γ)	29.3 (L)	40.1 (X)	42.7 (Γ)		41.4 (X)
InAs	26.9 (Γ)	26.7 (L)	26.7 (X)	29.5 (Γ)	20.1 (L)	25.1 (X)
InSb	22.9 (Γ_{1g})	21.9 (L_{1g})	22.2 (X_{1g})	24.4 (Γ_{1g})	19.9 (L_{1g})	19.6 (X_{1g})
ZnO	46.7 (A_1)	46.6 (L_1)		71.7 (A_1)	72.7 (E_1)	
ZnS(cubic)	31.3 (Γ)	35.9 (L)	29.2 (X)	43.2 (Γ)	41.0 (L)	40.2 (X)
ZnS(hex)						
ZnSe	25.4 (Γ)	25.6 (L)	25.6 (X)	31.0 (Γ)	27.0 (L)	27.7 (X)
ZnTe	21.0 (Γ)	21.5 (L)	21.5 (X)	25.6 (Γ)	22.3 (L)	22.8 (X)
CaO	32.5 (Γ)			65.5 (Γ)		
CaS	30.0 (Γ_{1g})	5.3 (Γ_{1g})		37.9 (Γ_{1g})	31.6 (Γ_{1g})	
CaSe	20.0 (Γ_{1g})	4.2 (Γ_{1g})		25.7 (Γ_{1g})		
CdTe	17.4 (Γ)	17.9 (L)	4.3 (X)	21.0 (Γ)	17.9 (L)	10.4 (X)
HgTe	14.0 (Γ)	15.9 (L)	16.6 (X)	14.8 (Γ)	16.1 (L)	16.9 (X)
CuBr	17.4 (Γ, γ)	15.0 (Γ, β)		21.0 (Γ, γ)		
CuI	16.5 (Γ)			18.8 (Γ)		

Anche il Si può presentare delle sottopile. Annotiamo a contemplare la possibilità di avere interazione tra un fonone e un e^- , quindi andiamo ad approfondire ancora lo scattering Raman del 1° ordine

Molti SC hanno una struttura FCC in cui gli atomi vanno ad occupare i vertici di tetraedri interconnessi tra loro. Indipendentemente dalla struttura cristallina Γ individua il cenno della 1ª ZdB.

Le energie dipendono dalla natura del SC. Nel caso del G.AS l'ammontare del Δ energetico dipende dalle curve \rightarrow 2 vibrazioni en. associate ai fononi ottici longitudinali.

Se ricordiamo un pezzo di SC, alcuni fononi di fusi subivano uno shift, e nel grafico ci aspettiamo due picchi.

Nel diamante abbiamo solo atomi di C quindi a cenno zona troveremo una degenerazione. Quindi, con un solo tipo di atomo l'en. dei fononi ottici L e T collassa in un unico valore prossimo al cenno della ZdB.

SPETTROSCOPIA RAMAN

Per condurre questo tipo di spettroscopia si usa il seguente schema.

È indispensabile che la radiazione em sia (\sim) monocromatica per andare ad interagire col campione. Se parta da una sorgente policromatica, posso un FPB che fa passare solo alcune componenti geometriche nel modo da filtrare otticamente la sorgente policromatica. Il problema di una sorgente policromatica è che l'intensità di radiazione è molto bassa. Solo 1 fonone su un milione scattano, e poiché lo scattering Raman è già di suo poco intenso, allora necessito di una sorgente di luce molto intensa.

Intorno agli anni '60 entra in gioco il LASER, che consiste in una sorgente di luce ad emissione stimolata, e più precisamente in una amplificazione.

Questa sorgente emette un fascio di luce coerente che ha caratteristiche di monocrom. e di forte collimazione. Quindi, può essere facilmente manipolato; e, inoltre, risulta particolarmente stabile sia in λ che in intensità.

La sym + semplice è quella cubica

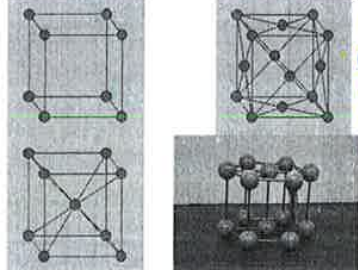
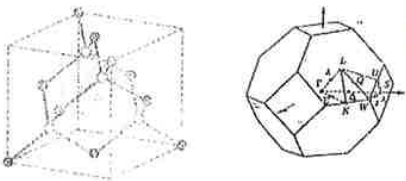
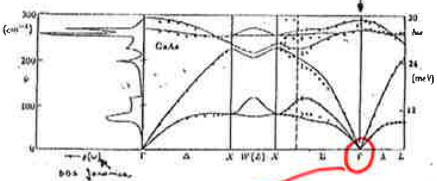


Figure 3-8: Brillouin zones for the three cubic lattices. (A) Primitive; (B) face-centered; (C) body-centered; and (D) for the primitive hexagonal lattice with important symmetry points and axes.

Struttura atomica e prima zona di Brillouin per l'Arseniuro di Gallio (GaAs)



D.O.S. fononica e diagramma $\omega(k)$ per il GaAs



centro della 1ª ZdB

Ora posso usare i fotoni di flussi per effetto Raman grazie ad un reticolo di diffraz. a dente di sega in cui la distanza tra i denti è circa λ del fascio di luce incidente. sostanzialmente applico Bragg e trovo una dispersione delle diverse componenti omatiche (ho un cono di luce in cui sparo le componenti).

Unità di misura

In spettroscopia Raman e I.R. l'unità di misura adottata per l'energia è il cm^{-1}

$E = \hbar\omega = h\nu$

$\nu = \frac{c}{\lambda} [s^{-1}]$ $\tilde{k} = \frac{1}{\lambda} [cm^{-1}]$ $\nu = c \cdot \tilde{k}$

$E = h \cdot c \cdot \tilde{k}$

$\Delta E = h\Delta\nu = h \cdot c \cdot \Delta\tilde{k}$

$\Delta\tilde{k} = \frac{\Delta E}{h \cdot c}$

$\tilde{k} = \frac{1}{\lambda_{inc}} - \frac{1}{\lambda_{scatt}}$

$\Delta E = 1 meV \iff \Delta\tilde{k} = 8.08 cm^{-1}$

parametro di conversione

lo shift en. dei fotoni diffusi anelasticamente è dato da

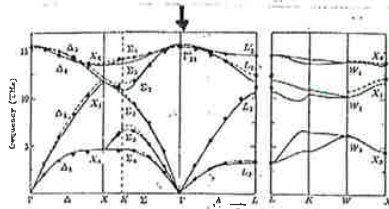
Si usa un fotomoltiplicatore avente un deflector CCD, miche di celle che possono accumulare carica 2 del fascio di luce che incide sulla singola cella. Posso costruire lo spettro vibrazionale $I(\Delta E)$, e grazie al raffreddamento della camera CCD si possono analizzare anche pochi fotoni.

A noi interessano le regole nel punto M dei fotoni ottici T e L:

C (diamante)	} degenerazione della energia	165	→ singolo picco
Si		64	
Ge		37.3	

GaAs → 33 ⇒ coppia di picchi vicina

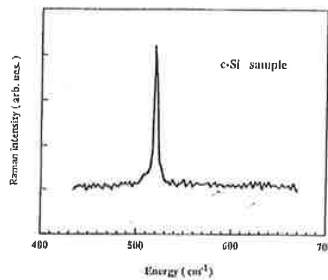
Spettroscopia Raman su Silicio cristallino



Nella spettroscopia Raman l'en è misurata in cm^{-1} , in alternativa aw ev (vd slide)

Nel Si cristallino notiamo che al centro della ZB (M) si ha una branca ottica con degenerazione energetica pari a $64.2 meV \rightarrow 520 cm^{-1}$

Finger print vibrazionale → è misurabile



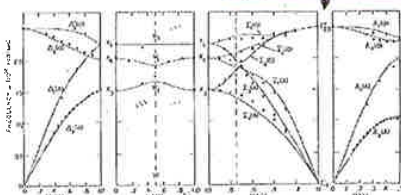
Nella branca di Stokes → $\Delta E > 0$

Nella branca di Anti-Stokes → $\Delta E < 0$

Quindi, considerando una branca di Stokes trovo un picco

$\hbar\omega_{ro} = \hbar\omega_{Lo} = 64.2 meV = 520 cm^{-1}$

Spettroscopia Raman su Diamante cristallino



In questo caso cambia la struttura degli atomi e la distanza interatomica, ma la sym reticolare è uguale. Ovviamente anche il diagramma dispersivo sarà ≠.

In questo caso $\Delta E > 0$, ma sarà centrato in un punto diverso.

→ I gemmologi usano la Spettroscopia Raman per distinguere i diamanti veri da quelli finti

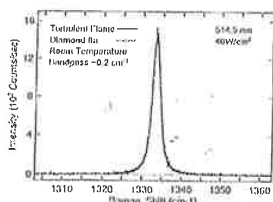


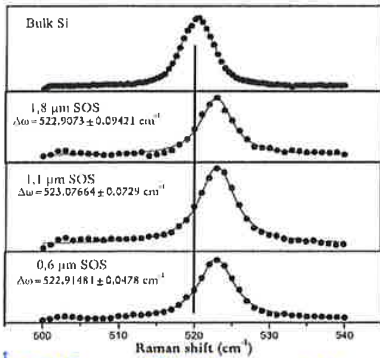
Fig. 5. High-resolution Raman spectrum of a homopitaxial diamond film grown on a (100) type IIa seed with a turbulent, oxygen-free flame. (—) the deposited crystal, and (---) a natural type IIa diamond.

$\hbar\omega_{ro} = \hbar\omega_{Lo} = 165 meV = 1332 cm^{-1}$

Stress analysis by Raman spectroscopy

Tensile stress in a crystal yields an energy red-shift of the Raman peaks

Compressive stress yields a blue-shift

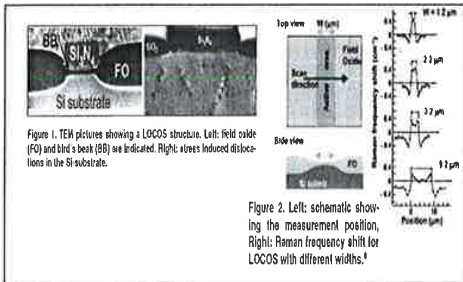


Un'altra applicazione della SR è l'analisi di stress del materiale. Prendiamo in esame il Si cristallino: se sono in presenza di una deformazione (compressiva o tensile) succede che alcuni degli atomi nella matrice cristallina avranno un passo reticolare alterato; quindi, varierà la distribuzione dell'en. rispetto al passo reticolare K.

Una deformazione può essere quantificata come in sostanza si ha una variazione delle freq. fononiche nella ZB. Un singolo picco viene shiftato rispetto al caso in cui il Si non fosse sottoposto a stress. A seconda che lo stress sia compressivo/tensile si avrà red/blu shift.

All'interfaccia tra il cristallo e il film si manifesta lo stress. Sperimentalmente si confrontano le posizioni dei picchi. Se depositiamo una stuccia di Si₃N₄ su un wafer di Si, con uno spessore esiguo e una dim laterale via via decrescenti. Si nota che i 2 materiali, abbassando la T dopo la deposizione del film, saranno caratterizzati da 2 diversi coeff. di deformazione e all'interfaccia avrai uno strain compressivo per Si₃N₄ e tensile per Si.

Stress analysis by Raman spectroscopy



Se utilizzo uno spettrofotometro per concludere il fenomeno sostanzialmente vado pto per pto ad identificare lo spettro Raman del si crys.

Man mano che si riduce la dimensione, l'energia sale perché aumenta Δω, rispetto al valore ideale.

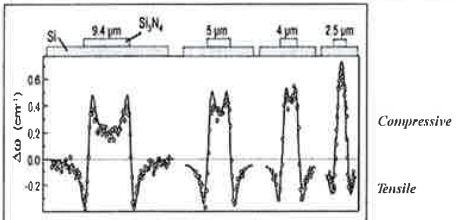
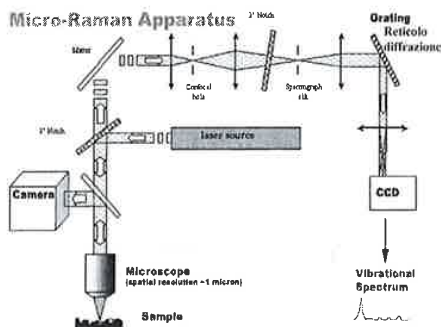
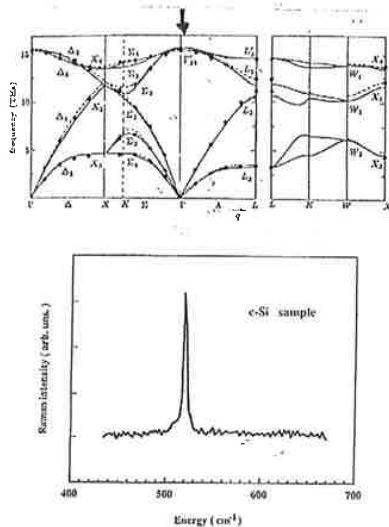


Figure 4. Δω (symbols) measured on nitride lines with different widths on Si substrate. The rectangles at the top indicate the position of the lines. See text for details.



Spettroscopia Raman su Silicio cristallino

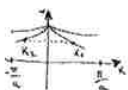


$\hbar\omega_{20} = \hbar\omega_{L0} = 64.2 \text{ meV} = 520 \text{ cm}^{-1}$

Interazione con 2 Fononi

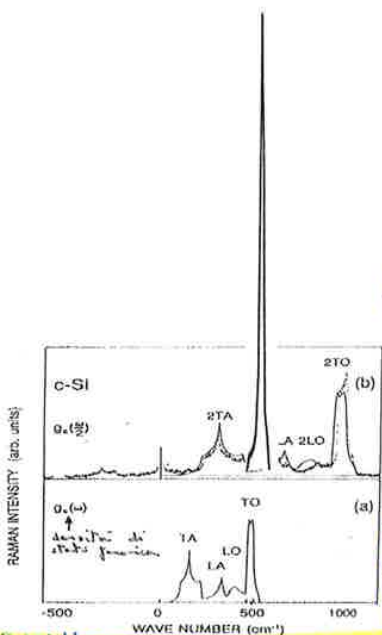
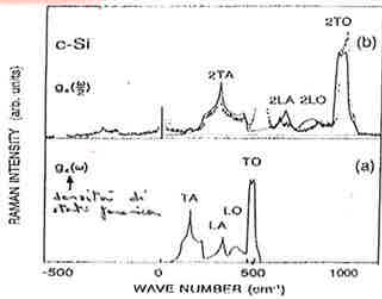
(A)
$$\hbar\mathbf{k}_{scatt} + \hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2 = \hbar\mathbf{k}_{inc}$$

$$\hbar\omega_{scatt} + \hbar\omega(\mathbf{k}_1) + \hbar\omega(\mathbf{k}_2) = \hbar\omega_{inc}$$



Si considerano $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$
tutti i \mathbf{k} risultano permessi!
Si ha quindi che, a meno di sistemi di accoppiamento fotone-fonone.

Lo spettro Raman del 2° ordine produce la densità di stati fononica (a frequenza raddoppiata).



SCATTERING di ORDINE SUPERIORE

Se interagiscono più fotoni e fononi avremo uno scattering di ordine superiore al 1°. Se un fotone/fonone interagisce con 2 fotoni/fononi, si ha uno spettro arricchito da una struttura anche piuttosto complessa, che dà luogo a bande vibrazionali sovrapposte ai picchi dello spettro del 1° ordine. Ci sarà una sorta di rumore bianco.

Anche in questo caso si ragiona in termini di leggi di conservazione (A). Posso allontanarmi dal centro della ZB in quanto tutti i \mathbf{k} sono permessi.

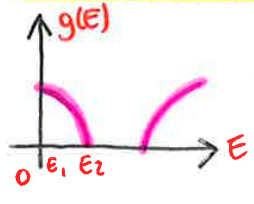
Ricordiamo che $\hbar\omega_{fon} \div 10^8$ e che $\hbar\omega_{fot} \div 10^5$, e quindi anche in questo caso la relazione non torna se sommiamo ordini molto diversi (quindi poi si effettua comunque una limitazione).

Se identifichiamo una coppia e impongo la condizione in rosso (che sono speculari rispetto a \mathbf{K}), essendo la ZB centro sym, il diagramma dispersivo è speculare e la relazione di conservazione è sempre verificata perché i due \mathbf{k} si evolvono a coppia.

→ Tutta la 1ª ZB può essere sondata. La probabilità sarà relativamente bassa rispetto allo scattering del 1° ordine.

Tutti i fotoni possono partecipare a coppie ⇒ decadono le regole di selezione.

Riesco ad aumentare segnale/rumore e vedo nuove attività foniche comparse, quindi oltre al singolo picco, appariranno nuove strutture con forme ≠ in base al materiale. La forma spettrale è dovuta alla densità degli stati fononici:



funzione analitica dipendente da E, che espone il # di stati occupabili. Per gli e-:

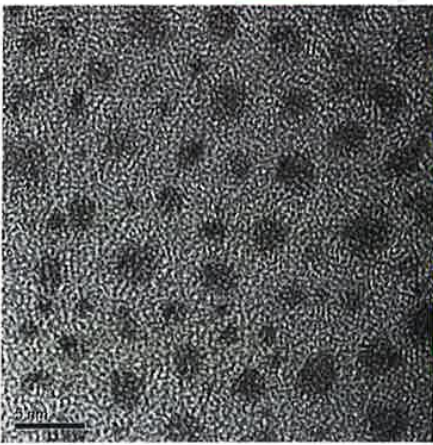
$$N_e = \int_{E_1}^{E_2} g(E) dE$$
 potenzialmente occupabile

Se voglio quelli occupati moltiplico per la funzione di Fermi-Dirac. Per i fononi avremo una densità di stati vibrazionali in funzione dell'energia. Anche loro dipendono sempre dal diagramma dispersivo. Il range di energie sarà piuttosto ristretto (decine / centinaia di meV).

Posso eseguire lo stesso calcolo fatto per gli e- per sapere quanti fononi ho tra 2 livelli di demarcazione.

La forma della densità fononica è analoga allo spettro dei picchi secondari: si ottiene dal precedente raddoppiando la frequenza.

Silicio microcristallino ($\mu\text{-Si}$):
 consiste in piccoli cristalli di Si di estensione $50 \div 600 \text{ \AA}$ casualmente orientati in una matrice di a-Si. Lo spettro Raman presenta la convoluzione dei picchi a $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ (propria dei fononi $\Gamma=0$), 480 cm^{-1} e 160 cm^{-1} propri della struttura amorfa.



Lo spettro Raman relativo ad un materiale completamente amorfo, ha delle bande vibrazionali che non possono essere definite esattamente fononi se gli associa un Γ , ma hanno comunque un comportamento photon-like.

Supponiamo di irradiazione il Si amorfo con impulsi laser ad elevata energia e intensità: induce una particolare cristallizzazione. Sostanzialmente si formano dei nanocristalli a causa del riscaldamento termico e inizia ad emergere un picco molto stretto.

Se aumento l'intensità e l'esposizione, allora aumenta anche la frazione cristallina e quella amorfa. Al di sopra di una certa soglia di irradiazione la matrice amorfa può scomparire.

Silicio microcristallino ($\mu\text{-Si}$):
 consiste in piccoli cristalli di Si di estensione $50 \div 600 \text{ \AA}$ casualmente orientati in una matrice di a-Si. Lo spettro Raman presenta la convoluzione dei picchi a $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ (propria dei fononi $\Gamma=0$), 480 cm^{-1} e 160 cm^{-1} propri della struttura amorfa.

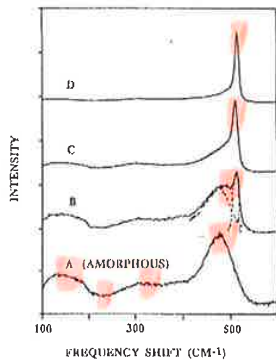
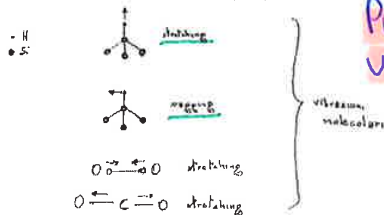
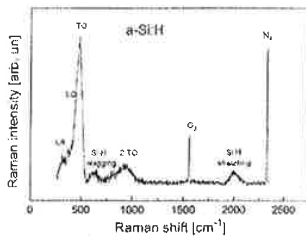


FIGURE 1
 The Raman spectra of excimer laser crystallized films (B-D) compared to that of amorphous Si (A).

Vibrazioni molecolari



Se all'interno dell'atomo vi sono impurità, quali molecole, queste non possono essere sempre determinate.

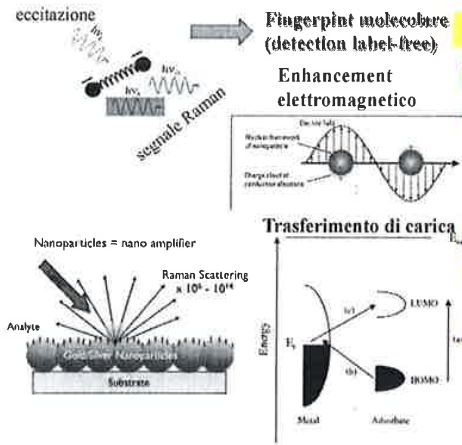
Una vibrazione molecolare NON è attiva dal pto di vista Raman se la polarizzabilità non è influenzata dalla vibrazione.

Per il Si amorfo con O_2 , H_2 e N_2 posso avere vibrazioni di stretching e di wagging, che risultano Raman attive (H_2 , O_2)

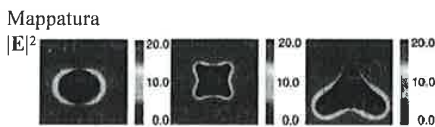
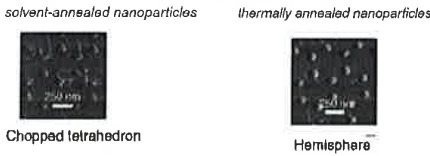
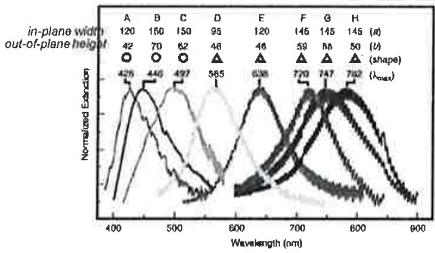
• L'atomo invece è Raman inattivo

Cenni sull'effetto SERS (Surface Enhanced Raman Scattering)

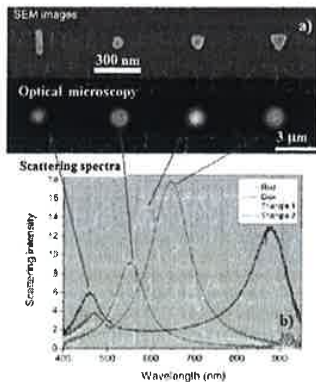
L'efficienza di scattering Raman è estremamente esigua, tuttavia l'utilizzo di nanostrutture metalliche (Au, Ag, Pd, ...) può aumentare tale efficienza di molti ordini di grandezza.



Esempi di nanoparticelle utilizzate in ambito SERS



Effetti plasmonici



TRASFERIMENTO di CARICA:

È una sorta di fenomeno risonante, cioè avviene in bande di E strette. Con un sys nanoparticellare posso avere un trasferimento elettronico degli stati bonding al materiale in uno stato di anti-bonding. L'e- può decadere in uno stato eccitato e dare effetto Raman.

Il modello è ancora in fase di dibattito: dal pt di vista sperimentale il effetto è debde. Si ottengono fattori $10^2 \div 10^3$

In particolari condizioni posso avere entrambi gli effetti, quindi sommati e ottenere una amplificazione elevata, che permette di rilevare anche poche molecole.

Possiamo prendere per esempio nanoparticelle d'Au caratterizzate da geometrie e disposte su un substrato con un pattern di fisher.

La particella può risonare a \neq energie: posso fare in modo che la sua risposta ottica spaz nel visibile e nel vicino IR.

X = intensità di fotoni diffusi

Incido con un fascio monocromatico e misuro quanti fotoni vengono diffusi λ per λ : mano a mano che cambia λ , ho una risposta risonante.

Se cambio dim e geometria posso ottenere risposte risonanti da 700 a 800 nm (ovvero anche nell'IR)

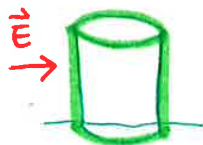
Anche il substrato che ospita le nanoparticelle influenza sulla risposta.

L'effetto di eccitazione dei plasmoni di superficie è uncoscutto da un pt di vista spaziale (localizzato)

Immaginiamo di avere E incidente planarmente: a λ diverse posso misurare

dove si localizza gran parte del campo

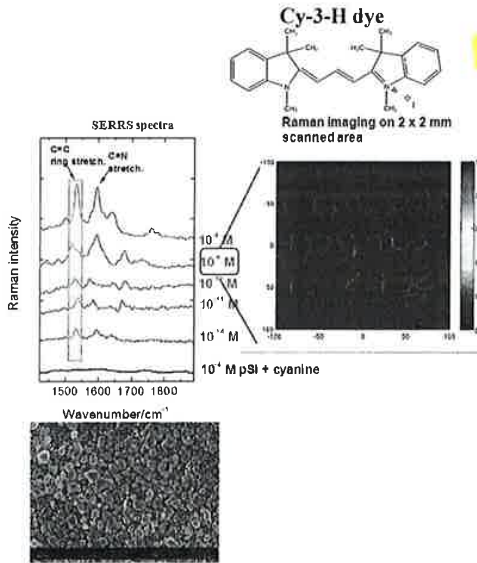
↳ mappo $|E|^2$



Il campo si posiziona sui lobi della particella: si ha un'intensità notevole sui due emisferi opposti (rosso $\rightarrow I$ maggiori; blu $\rightarrow I \approx 0$)

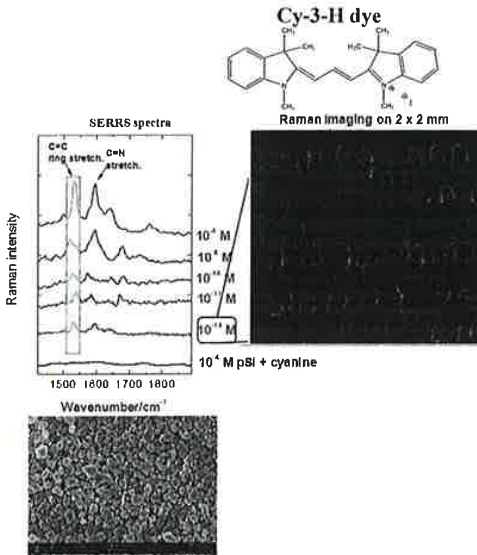
CROMOFORO ORGANICO:

Analisi SERS su un tipico cromoforo:
cianina Cy3



Può essere diluito in H₂O/etanolo. Inserisco nanoparticelle di Ag e ottimizzo il processo di crescita: calcolo la distribuzione delle dim e ottengo una gaussiana centrata sul valore medio. La risposta plasmonica non è dettata da una freq. sola, e l'exp è condotto ad una $\lambda \approx 514 \text{ nm}$. La soluzione di cianina dispersa in acqua può essere spottata su un letto di nanoparticelle. Si può risolvere la concentrazione di cianina nel solvente: osservo una diminuzione dei picchi, ma ottengo comunque uno spettro Raman. Si usano principalmente Ag e Au.

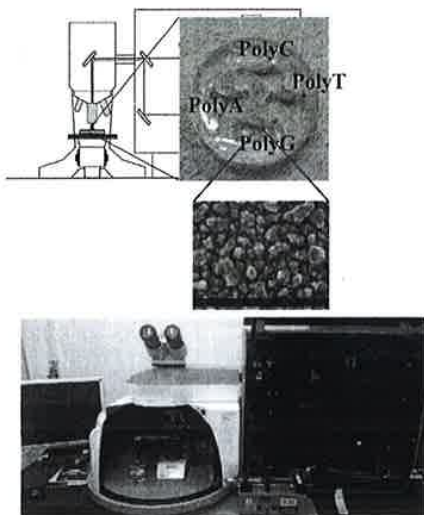
Analisi SERS su un tipico cromoforo:
cianina Cy3



IMAGING RAMAN:

Si pone il campione contenente nanoparticelle e l'acqua (goccia). In un pto della goccia misuro l'effetto Raman e poi vado ad analizzare la risposta punto per punto. Dovrei spostare il substrato sotto l'obiettivo del microscopio: scansiono su/giù, dx/sx e punto per punto raccolgo lo spettro Raman. Quando la concentrazione è alta posso scegliere una banda vibrazionale e misurare l'intensità di stretching: se mi muovo trovo che l'I è uguale punto per punto.

Chip optofluidico per analisi SERS



Se diminuisco la concentrazione, l'I non è più omogenea: vi sono regioni tassastre. Posso rilevare la presenza di una singola molecola (spot).

CHIP MICROFLUIDICO:

In un circuito microfluidico cerco di realizzare canali in cui fosse fluire un liquido o un gas. Sono queste delle strutture micromeccaniche e sigillate, con ingressi e uscite. Ciascuna cameretta ospita un substrato SERS. Si usa un materiale "scavabile" e sono dei circuiti controllati. In questi circuiti si evitano contaminazioni dovute all'atmosfera e alle impurità.

→ utili per i biomarcatori tumorali

Dispositivi rivelatori di luce

Fabrizio Giorgis

Corso di Fisica e Materiali per Tecnologie Avanzate

(*) METALLO: caratterizzato da un livello di vuoto e anche dal noto lavoro di estrazione. Affinchè si abbia l'effetto fotoelettrico l'en. di soglia deve essere pari a $E_{max} = h\nu - W$

dispositivo elettronico in grado di misurare un flusso di luce. Possiamo individuare diversi tipi di fotorecettori:

Fotorivelatori

Un fotorecettore (o photodetector) è un dispositivo in grado di misurare un flusso di fotoni incidenti convertendo l'energia dei fotoni assorbiti in una forma di energia facilmente misurabile.

Esistono 2 classi principali di fotorecettori: i rivelatori termici e i rivelatori fotoelettrici

• I rivelatori termici operano convertendo l'energia dei fotoni in calore. Tuttavia, la maggior parte di questo tipo di detector sono piuttosto inefficienti e risultano avere una risposta lenta (la temperatura del dispositivo cambia seguendo transitori piuttosto lunghi). Conseguentemente, molto spesso sono inadatti per la stragrande maggioranza delle applicazioni in fotonica.

• I rivelatori fotoelettrici sono basati sull'effetto per il quale l'assorbimento di fotoni di alcuni materiali si traduce in una transizione elettronica a livelli di energia più elevata, con la generazione di portatori di carica estremamente mobili sotto l'azione di un campo elettrico

TERMICI: funzionano mediante un principio di trasduzione di en. proporzionale al flusso di fotoni incidenti. Ci consentono di misurare flussi elevati (fasci stazionari di media/alta potenza)

L'area attiva viene riscaldata, e l'en termica viene convertita in elettrica

Il problema è che hanno un tempo di risposta elevato, quindi se varia l'en. in funzione del tempo non rubeo di staz. di eq. (sono lenti)

FOTOELETRICI: Presentano dei tempi di risposta elevati (~10 fs), e si basano su più fenomeni fisici: viene trasferita en. nel momento in cui il fascio si incide, allo stesso istante vengono attivate delle transizioni elettroniche da BV a BC (vd semiconduttori) sostanzialmente, cioè quelle cariche grazie all'incidenza dei fotoni che vengono in parte assorbiti cedendo en. al Sys elettronico. Ciò garantisce salti quantici di E, e mediante E posso generare una corrente fotoindotta e misurare l'I dei fotoni.

Effetto fotoelettrico: emissione fotoelettronica esterna
Si è ragionato in termini di corrente

W - funzione di lavoro

χ - affinità elettronica

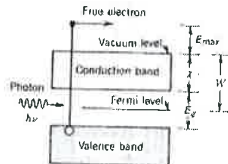
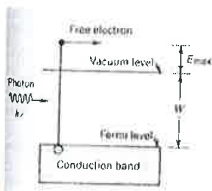
E_{max} - energia cinetica max

E_g - energy gap

$h\nu$ - energia fotone

$$E_{max} = h\nu - W$$

$$E_{max} = h\nu - (E_g + \chi)$$



(*) Emissione fotoelettrica da un metallo

Emissione fotoelettrica da un semiconduttore

ma per avere l'effetto un fotone deve avere un'en. di soglia pari a $E_{max} = h\nu - (E_g + \chi)$

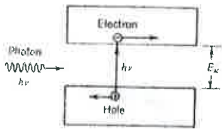
2 tipi di effetto fotoelettrico:

ESTERNO: può avvenire per meno di un semiconduttore o di un metallo

Semiconduttore: Abbiamo bande internamente occupate o vuote. Per un sc in iperseco il livello di Fermi è circa a metà tra BV e BC. Il livello di vuoto è anche qui, avere un'en. di soglia pari a

Fotoemissione interna

Molti dei moderni rivelatori a semiconduttore sfruttano il fenomeno di fotoemissione interna, per il quale i portatori di carica fotoeccitati (elettroni e lacune) rimangono nel materiale. Il più importante degli effetti della fotoemissione interna è la fotoconduttività, per cui l'assorbimento di un fotone da parte di un semiconduttore intrinseco causa la generazione di un elettrone in banda di conduzione e di una lacuna in banda di valenza. L'applicazione di un campo elettrico esterno nel materiale provoca il trasporto dei due tipi di portatori generando una corrente elettrica.



Possiamo provare a minimizzare il tempo di risposta → ps

FC DIODO A VALANGA → j-pn molto drogata, quindi con E molto elevata alla giunzione → interazione portatori

Il rivelatore **foto diodo** è solitamente una giunzione semiconduttrice p-n, ed è basato sul fenomeno di fotoemissione interna. I fotoni assorbiti in una regione di 'svuotamento' generano elettroni e lacune soggetti al campo elettrico interno dovuto alla giunzione stessa. Tali portatori vengono così trasportati in versi opposti e tale processo induce una corrente elettrica in un circuito esterno connesso al dispositivo. Alcuni rivelatori incorporano meccanismi di amplificazione interna, nel senso che per es. i fotoelettroni possono essere moltiplicati (es. i fotodiodi a valanga) rendendo il segnale elettrico facilmente misurabile.

Riassumendo, i rivelatori a semiconduttore coinvolgono i seguenti processi:

- **Generazione:** fotoni assorbiti generano portatori liberi
- **Trasporto:** un campo elettrico applicato (esterno o interno) induce il moto di tali portatori, quindi una corrente **aggiuntiva**
- **Amplificazione (eventuale):** ad esempio nei fotodiodi a valanga, elevati campi elettrici forniscono ai fotoportatori elevate energie cinetiche, cosicché il loro urto con altri portatori possa fornire molti altri portatori liberi aumentando la conseguente corrente elettrica a parità di numero fotoni incidenti (aumenta così la 'responsività' del dispositivo)

Quelli che sfruttano la fotoemissione interna sono dei rivelatori a base SC: si possono usare una serie di giunzioni

Entra in gioco la massa efficace, che ci consente di studiare il comportamento dinamico della lacuna (risolvendo l'eq di S. All'interfaccia della giunzione si crea un campo molto intenso che interagisce con la coppia e⁻/e⁺

Nel caso di rivelatori a j-pn è utile polarizzare inversamente la giunzione: la corrente di saturazione, che varia in modo prop. al flusso di fotoni, cambia verso

→ Ionizzazione da impatto ext ⇒ alto guadagno e alta 'responsività'

Per ottenere una I devo minimizzare il processo di ricombinazione. All'interno del gap possono \exists delle trappole e⁻, cioè dei difetti puntuali (vacanze) oppure di fetti sparsi. La presenza di queste trappole dipende dalla difettosità del materiale.

\exists dei metodi di sintesi

Che consentono di avere nel V una bassa conc. di trappole, che non aumenta in superficie. Le trappole possono essere occupate sia da e⁻ che da e⁺, e entrambe rendono meno efficiente il sys. Dobbiamo per forza passare dalla superficie (penso al fascio che incide)

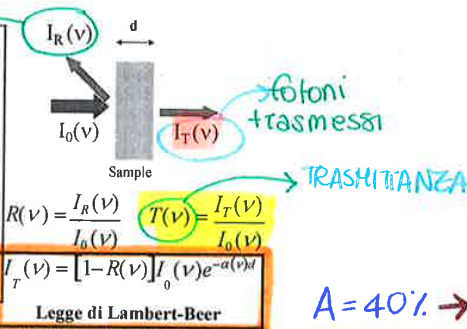
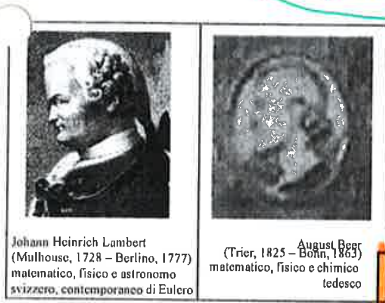
Proprietà dei rivelatori

- **Efficienza quantica** → può variare passo per passo, e aumentare verso l'interno → tutto dipende dall'en. dei fotoni
- **Responsività** → Spesso si taglia in percentile
- **Tempi di risposta**

FOTOGENERAZIONE } processi di luce → Andremo ad operare sul gap del SC
 FOTORICOMBINAZIONE }

R e T NON sono costanti e nemmeno funzioni monotone che dipendono dalla $en.$ dei fotoni

parte dei fotoni persi per riflessione



$A = 40\% \rightarrow$ il 40% è stato assorbito, ho tanta possibilità di avere coppie fotogenerate

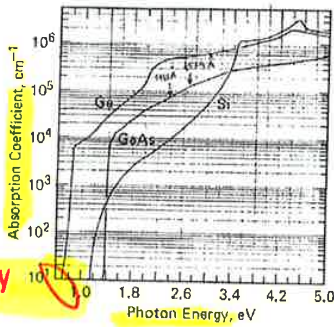
Maggiore sarà A maggiore sarà efficiente l'assorbimento del sistema

Frazione di fotoni che vengono assorbiti nel volume del materiale tenendo conto della riflessione alla prima interfaccia (ASSORBENZA A)

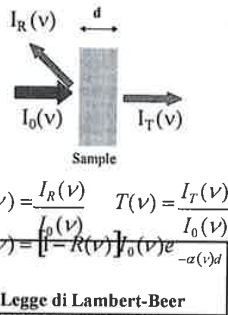
$$A(v) = \frac{I_0(v) - I_T(v) - I_R(v)}{I_0(v)} = 1 - T(v) - R(v) = 1 - [1 - R(v)] e^{-\alpha(v)d} - R(v) = [1 - R(v)] [1 - e^{-\alpha(v)d}]$$

COEFF. di assorbimento
È una grandezza intensiva

Assume valori finiti se $h\nu \gg \epsilon_g$ a quella dell' $en.$ gap, altrimenti non ha correlazione



energy gap



Frazione di fotoni che vengono assorbiti nel volume del materiale tenendo conto della riflessione alla prima interfaccia (ASSORBENZA A)

$$A(v) = \frac{I_0(v) - I_T(v) - I_R(v)}{I_0(v)} = 1 - T(v) - R(v) = 1 - [1 - R(v)] e^{-\alpha(v)d} - R(v) = [1 - R(v)] [1 - e^{-\alpha(v)d}]$$

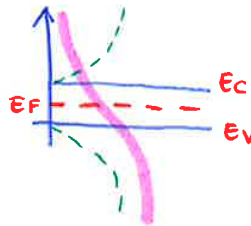
Andamento NON monotono che può variare da 0 a 1

∫ dei buchi nel caso sia a gap 0 o 1

Efficienza quantica

- $(1 - R)$ Frazione di fotoni che non viene riflessa alla superficie (si può massimizzare utilizzando coatings antiriflettenti)
 - ξ Frazione di coppie e-h che non risentono della ricombinazione alla superficie del materiale
 - $[1 - \exp(-\alpha d)]$ Frazione di fotoni che vengono assorbiti nel volume del materiale
 - α Coefficiente di assorbimento semic. d Spessore materiale semiconduttore
- $$\eta = (1 - R) \xi [1 - \exp(-\alpha d)]$$

$$\alpha(h\nu) \propto A \int N_v(E) f_{FD}(E, T) N_c(E + h\nu) \cdot [1 - f_{FD}(E + h\nu, T)] dE$$



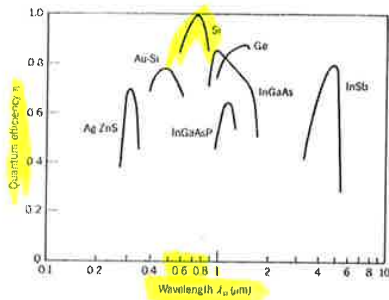
Mano a mano che aumenta T diminuisce la popolazione

N. B. l'efficienza quantica dipende fortemente dall'energia dei fotoni, e quindi dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente.

- Per $h\nu$ prossime all'energy gap E_g , η si riduce fortemente fino ad annullarsi per $E_g > h\nu$ (non ho più fotoemissione interna)
- Per $h\nu$ molto elevate, si riduce nuovamente perché i fotoni vengono assorbiti per lo più alla superficie del semiconduttore, ricca di centri di ricombinazione

Fotodiodi

Efficienza quantica spettrale per tipici fotodiodi a base semiconduttore



N.B. fotodiodi a base Si possono raggiungere eff. quantiche prossime al 100% con l'ausilio di opportuni coating antiriflettenti

L'efficienza quantica può annullarsi quando $\alpha=0$, cioè quando l'energia dei fotoni $e <$ dell'energia del gap

Responsività

Nel caso in cui vi sia un guadagno dei portatori q resi disponibili al processo di conduzione elettrica rispetto a quelli fotogenerati g :

$$G = \frac{q}{g}$$

$$i_p = \eta q \Phi = G \eta e \Phi = \frac{G \eta e P}{h \nu}$$

Tutta la corrente generata

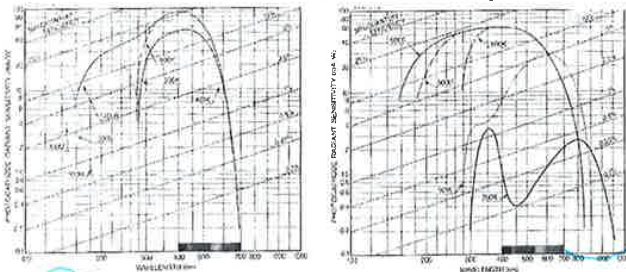
$$R = \frac{G \eta e}{h \nu} = G \eta \frac{\lambda_0}{1.24}$$

Il fattore di guadagno amplifica

Per una coppia fotogenerata, posso avere un gran # di cariche generate per ionizzazione \rightarrow un fattore moltiplicante

$G = 1$ in un fotodiodo tradizionale
 $\sim 100 \div 150$ in un fotodiodo a valanga

Responsività spettrale di alcuni tipici fotomoltiplicatori

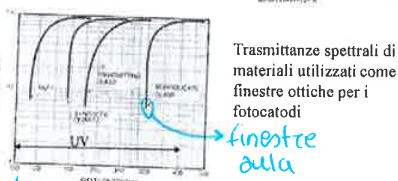


Fotoemissione legata alla energia di soglia

La responsività crolla nel momento in cui crolla l'efficienza quantica

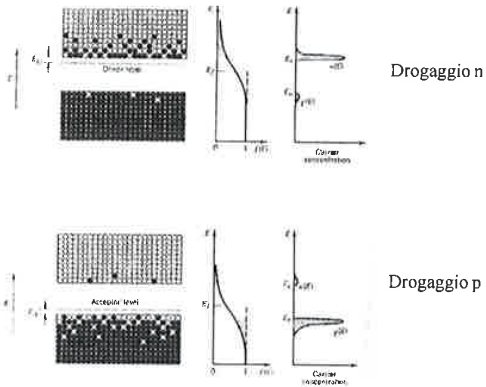
Uno stesso materiale può essere trasparente ad alcune λ e assorbente ad altre \rightarrow vetri

Per aumentare il range energetico scegli un materiale che ha trasparenza per freq. inferiori

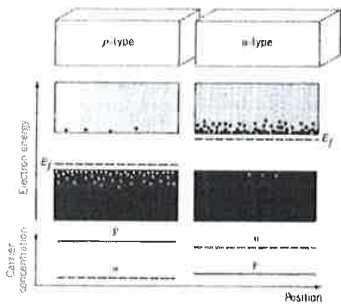


Fotodiodi: giunzioni p-n

Quando drogaggio in modo brusco si generano delle giunzioni brusche

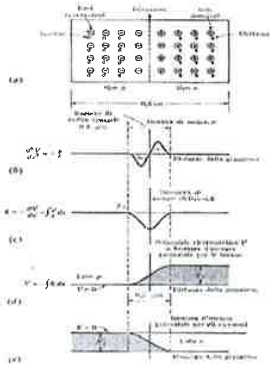


Fotodiodi: giunzioni p-n



Fotodiodi: giunzioni p-n

una sorta di condensatore sviluppato in 3D

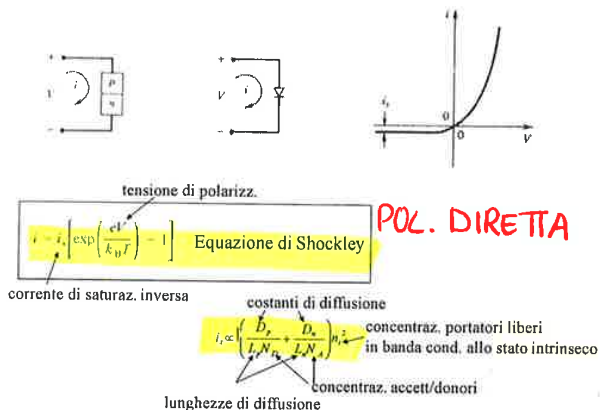


il campo integrato building caratterizza la giunzione

profilo speculare

FIGURA 2.11 Diagramma energetico di una giunzione p-n, comprendente le bande di valenza, i livelli più del campo elettrico, la banda di conduzione e la corrispondenza della giunzione. Poiché energia potenziale - potenziale interno, la curva in (c) è inversamente all'energia potenziale di una linea (coppia positiva), mentre la curva in (d) è proporzionale a quella in (b) quando di segno (con influenza di una coppia negativa). Note: in sono indicate n_0 e p_0 .

Fotodiodi: giunzioni p-n



POL. DIRETTA

Per elevare l'intensità della luce

Fotodiodi: giunzioni p-n

Un fotodiodo consiste di una giunzione p-n la cui corrente inversa aumenta con l'assorbimento di fotoni. Nonostante i fotodiodi p-n e p-i-n siano estremamente più veloci dei fotoconduttori, essi non manifestano guadagno.

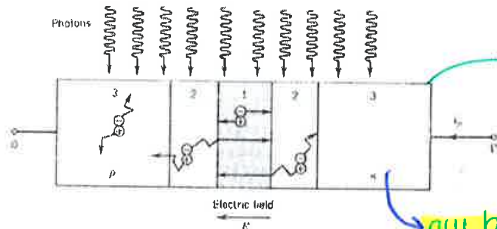
Ci sono 3 possibili regioni in cui coppie e-h possono essere fotogenerate:

1) Regione di svuotamento → i portatori "driftano" sotto l'intenso campo elettrico in direzioni opposte

Dove devo irradiare il mio sys per fotogenerare cariche?

In prossimità dell'interfaccia

Se irradio l'interfaccia in modo opportuno coppie e-/e+ vengono generate



qui inibisco il processo di ricombinazione

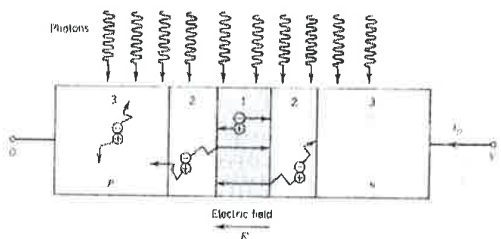
qui ho ricombinazione

Fotodiodi: giunzioni p-n

2) Vicino alla regione di svuotamento → un elettrone dalla regione p è trascinato ad attraversare la giunzione, una lacuna dalla regione n è trascinata in verso opposto

3) Lontano dalla regione di svuotamento, i portatori fotogenerati non possono essere trasportati a causa dell'assenza di un campo elettrico intenso, e si ricombinano tra loro molto velocemente.

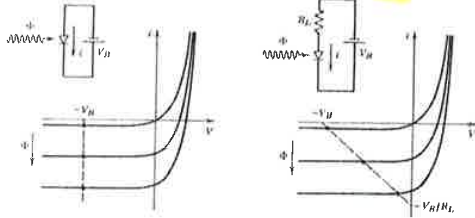
Ho extra-cariche che si muovono come i portatori minoritari



Fotodiodi: giunzioni p-n

→ La migliore e la più usata

Fotodiodi in configurazione a polarizzazione inversa con un gen. di tensione esterno



- Spesso i fotodiodi sono polarizzati inversamente con elevati potenziali per i seguenti motivi:
- intensi campi elettrici alla giunzione aumenta la vel. drift
 - aumenta la regione di svuotamento riducendo la capacità giunzione
 - aumentando la reg. svuot. aumenta l'area fotosensibile

f_{sys} diventa + veloce perché la capacità della j risulta diminuita. Se aumento ϕ aumenta la fotocorrente.

La regione di carica spaziale si estende, ovvero quella zona dove $\bar{E} \gg$ e spendo il processo è favorito.

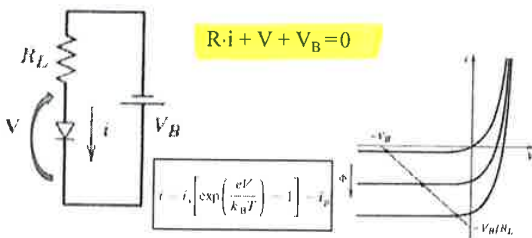
Questo è un circuito ideale, ma noi avremo sempre una R residua, come quella della j in serie.

Stiamo di fronte ad un circuito + complicato che presenta del rumore → svantaggio

Inserendo un Δ posso valutare la i . Anche qsto caso pone un limite nel tempo dinamico. Per avere valori di $i >$, bisogna aumentare la pendenza e quindi ϕ varia di \neq ordini di grandezza, e devo minimizzare R_L .

Fotodiodi: giunzioni p-n

Fotodiodi in configurazione a polarizzazione inversa



$R_L i + V + V_B = 0$

- Spesso i fotodiodi sono polarizzati inversamente con elevati potenziali per i seguenti motivi:
- intensi campi elettrici alla giunzione aumenta la vel. drift
 - aumenta la regione di svuotamento riducendo la capacità giunzione
 - aumentando la reg. svuot. aumenta l'area fotosensibile

Qsta configurazione presenta i seguenti VANTAGGI

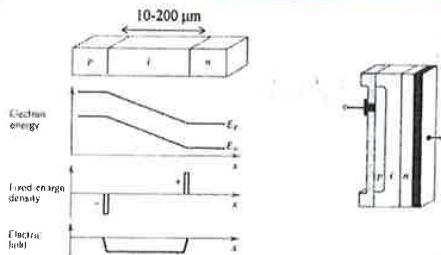
- Ampliamento della regione fotosensibile: irradio prevedendo una combinazione. Tutto dipende dalla polarizzazione: P_i aumenta la BV , ma diminuisce la zona di combinazione.

• ϕ estendo la regione di svuotamento e diminuisce la capacità di j . Diminuendo la capacità, diminuisce la risposta nel tempo.

SVANTAGGI → Gen. di tensione: entra in gioco un rumore, e diminuisce il min ϕ di fotoni che può essere miscelato. In P_i è molto veloce, ma usando una doppia j può essere + veloce.

Fotodiodi: giunzioni p-i-n

Un fotodiodo p-i-n è una giunzione p-n con uno strato intrinseco (in realtà debolmente drogato) tra le regioni n e p. In tal modo aumenta la regione in cui è presente un elevato campo elettrico (aumenta la regione di svuotamento).



È uno stato con assenza di drogaggio, ma in alcuni casi posso trascurarlo e parlare di STATO INTRINSECO, che è fotosensibile. È uno stato piuttosto esteso anche se la struttura del fotodiodo risulta miniaturizzata.

• aumenta l'area fotosensibile, diminuisce la capacità di giunzione (quindi RC), i processi di deriva dominano ancor più rispetto a quelli di diffusione (portatori fotogenerati in prossimità della giunzione) rendendo il dispositivo più veloce (si raggiungono tempi di risposta di qualche decina di ps).

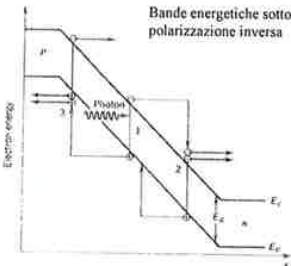
↳ molto breui

È → si distribuisce omogeneamente nello stato i che separa le 2 regioni drogate, rendendo conto del processo di drift dei portatori che possono essere fotogenerati.

Per ottenere v_s elevate si usa in genere il GaAs. Questo perché si generano dei fotoni che necessitano di energia, quindi raggiungono un valore di v_s max quindi anche se $E \gg$ non posso avere una v_s , cioè superiore a 10^7 cm/s. In una zona prossima a v_s il portatore acquista k crescente istante per istante e l'e- fotogenerato può interagire con l'e- che stava in BV potendo transitare in modo quantico

Fotodiodi a valanga APD (Avalanche Photodiodes)

Le efficienze con cui elettroni e lacune creano nuovi portatori per collisione sono caratterizzate dai cosiddetti coefficienti di ionizzazione (α_e ed α_h), che rappresentano le probabilità di collisione per unità di lunghezza (rate di ionizzazione in cm^{-1}); le quantità $1/\alpha_e$ ed $1/\alpha_h$ forniscono una stima del valore medio delle distanze percorse dai portatori compilate tra una collisione e l'altra.



Un importante parametro è il rapporto di ionizzazione $k = \alpha_h / \alpha_e$.

Nel caso di $k \ll 1$, gran parte della ionizzazione è generata dagli elettroni. Il processo procede, nello schema mostrato, da sx a dx (es. da p a n). Il processo termina quando tutti gli elettroni arrivano nella zona n della regione di svuotamento. Nel caso in cui $k = 1$, le lacune che driftano verso sx creano elettroni che driftano verso dx, che a loro volta generano altre lacune che si muoveranno in verso opposto.

IONIZZAZIONE da IMPATTO

FOTOGENERAZIONE

Da una singola coppia di portatori ottengo migliaia di portatori che vanno alle rispettive bande

AMPLIFICAZIONE

Questi portatori sono veicolati dal campo di j. Con qsta configurazione per qsto effetto moltiplicativo, moltiplico anche

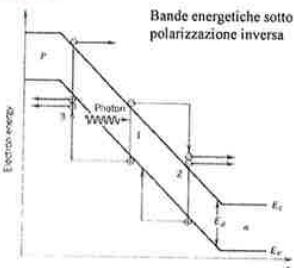
la corrente (foti) che è \approx alla produzione dei portatori.

Maggiore responsività anche di 2 ordini di grandezza rispetto ad una giunzione p-n di tipo tradizionale

I coeff. di ionizzazione α [cm^{-1}] dipendono anche da E, e hanno un significato fisico \neq dal coeff. di assorbimento.

Fotodiodi a valanga APD (Avalanche Photodiodes)

Benchè questo processo di feedback incrementi il guadagno del dispositivo (la carica totale generata per unità di carica fotogenerata), esso riduce la velocità del rivelatore (quindi la sua larghezza di banda, aumenta il rumore di fondo, risulta instabile potendo provocare per effetto valanga la rottura della giunzione (breakdown)). Si realizzano quindi APD con materiali che presentino $k \ll 1$ o $k \gg 1$.



Se per es. $k \ll 1$, cioè elevato α_e , si ha una efficiente operatività dell'APD iniettando elettroni da coppia e-h fotogenerate, nell'estremità p della zona di svuotamento. Nel caso $k \gg 1$, cioè elevato α_h , si devono iniettare lacune dall'estremità n.

Il caso ideale di moltiplicazione da singolo portatore si ha per $k=0$ o $k=\infty$

L'inverso di α mi da una stima del lat tra due collisioni di portatori: dist. percorsa tra una collisione e un'altra.

Pu' questo valore è elevato, + è amplificato l'effetto di ionizzazione ad impatto (+ efficienza)

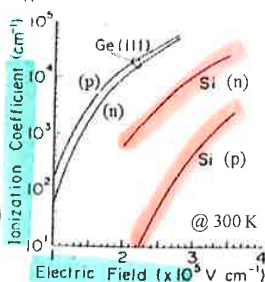
Non è però detto che quello dell'e- sia = a quello delle lacune, quindi si definisce il rapporto di ionizzazione k

Nel si prevale la correz. ad impatto e-

Da un pto di vista T_H è conveniente usare un materiale con $k \sim 1$, in quanto entrambi i processi sembrano efficienti. HA la concentraz. dei portatori è talmente elevata che il dispositivo risulta instabile.

Fotodiodi a valanga APD (Avalanche Photodiodes)

Benchè questo processo di feedback incrementi il guadagno del dispositivo (la carica totale generata per unità di carica fotogenerata), esso riduce la velocità del rivelatore (quindi la sua larghezza di banda, aumenta il rumore di fondo, risulta instabile potendo provocare per effetto valanga la rottura della giunzione (breakdown)). Si realizzano quindi APD con materiali che presentino $k \ll 1$ o $k \gg 1$.



Se per es. $k \ll 1$, cioè elevato α_e , si ha una efficiente operatività dell'APD iniettando elettroni da coppia e-h fotogenerate, nell'estremità p della zona di svuotamento. Nel caso $k \gg 1$, cioè elevato α_h , si devono iniettare lacune dall'estremità n.

Il caso ideale di moltiplicazione da singolo portatore si ha per $k=0$ o $k=\infty$

Archivoltaggi nel materiale. Rottura vera e propria con perforazioni oppure instabilità temporali \rightarrow fulmini

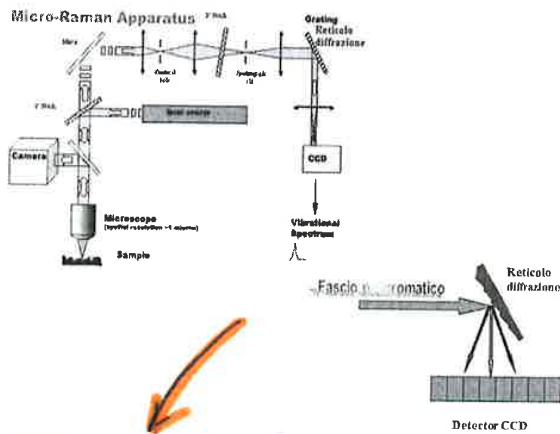
Si fa in modo che ne prevalga Solo 1 dei 2

A T ambiente ho 1 funz. monotona decrescente, e i E sono quelli per cui la v_s di deriva salta.

Se E aumenta \rightarrow α è più efficiente

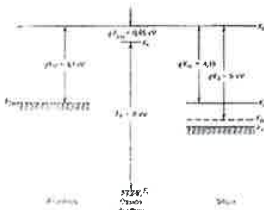
A livello tecnologico noi non usiamo le giunz. pn in quanto il processo dove ho un E, avolvendo

a valanga lo posso applicare solo a limitare la cna fotosensibile.



Il principio (1) dei rivelatori a CCD è quello di memorizzare il processo di fotogenerazione

Giunzione MOS Metallo-Ossido-Semiconduttore

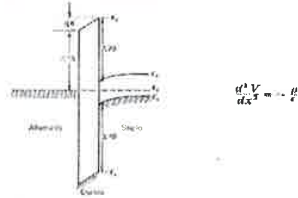


Costruiamo il diagramma a bande della giunzione metallo-ossido-semiconduttore a partire dal diagramma a bande dei tre costituenti (nell'esempio di figura alluminio, ossido di silicio, silicio tipo p).

Analizziamo separatamente i diagrammi

Quando si forma la giunzione si verifica un trasferimento di carica negativa tra metallo (alluminio) e semiconduttore (silicio tipo p).

L'isolante, non potendo essere attraversato da cariche, sostiene una caduta di potenziale dovuta alla carica immagazzinata sui entrambi i lati (positiva sul lato metallo, negativa sul lato semiconduttore).



La caduta di tensione ai capi dell'ossido è una caratteristica dei materiali ossido e metallo utilizzati per la giunzione (circa 0,6 V per alluminio-ossido di silicio).

La curvatura delle bande del silicio all'interfaccia isolante-semiconduttore dipende e dipende alla carica spaziale nella regione di svuotamento e può essere calcolata dall'equazione di Poisson.

Le altezze delle barriere sono state verificate da misure delle energie fotoniche necessarie per eiettare elettroni dal metallo o dal semiconduttore nell'ossido.

Nel momento in cui unisco tutto, dal piegamento delle bande possiamo ricavare la densità

L'involvemento è dovuto al fatto che alla interfaccia ci sono delle trappole. Per avere una banda piatta devo applicare una cdp, ma devo fare attenzione perché si disaccoppiano i livelli

Entra in gioco lo stato di inversione. La polarizzazione che garantisce il disallineamento. Fa sì che EF si alzi e vada in quello della banda opposta.

All'interfaccia il SC di tipo p si comporta come se fosse di tipo n. Cambia il portatore maggioritario

Se $n > p$ di quella del gap allora si ha un passaggio. una interfaccia attrae le cariche negative $\rightarrow e^-$

I Rivelatori CCD di ultima generazione hanno una est. di circa 5 μm . Dipende tutto dal Range in cui opera lo strumento. Quindi, nel capo p $\rightarrow e^-$ attratti all'interfaccia

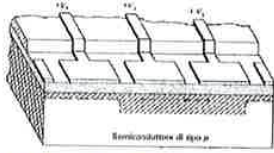
L'altra tipologia è specularmente irradiando un singolo pixel.

Dal pto di vista spaziale una foto è un flusso modulato di fotoni. Sotto ogni pixel: se voglio digitalizzare l'immagine devo vedere sotto ogni pixel

l'attenuazione avviene all'interfaccia

**Rivelatori ad accoppiamento di carica CCD
(Charge Coupled Device)**

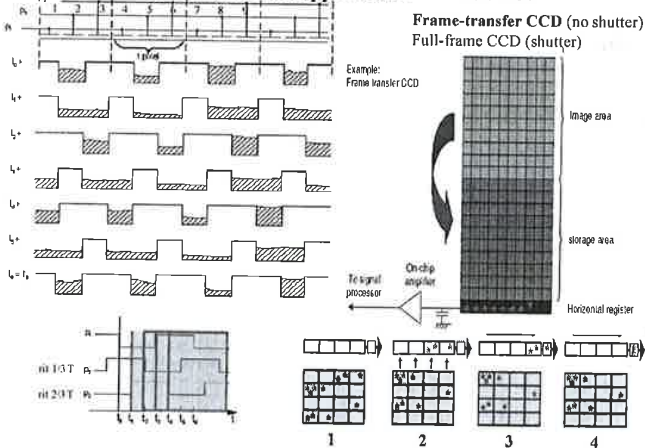
Handwritten note: $V_{gs} > V_{th}$



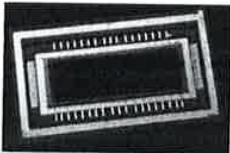
→ L'idea quindi di funzionamento di un CCD è che se la tensione alla porta è portata sopra la tensione di soglia, il canale può essere caricato a qualunque densità di carica da zero a quella all'equilibrio termico

⇒ Il numero di fotoni assorbiti risulta quindi uguale alla carica immagazzinata nel canale del dispositivo (non del MOS come rivelatore). Tale carica è poi trasferita da MOS a MOS fino all'amplificatore di carica (MOS come shutter).

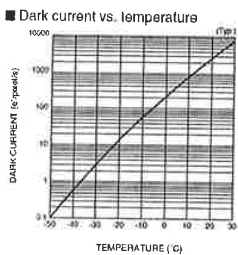
Rivelatori ad accoppiamento di carica CCD

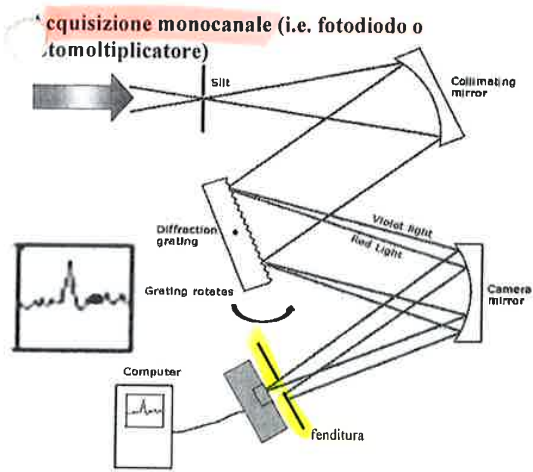


Rivelatori ad accoppiamento di carica CCD



CCD con dewar per raffreddamento ad N_2 liquido





In spettroscopia si usa la back-illumination → 2ª configurazione

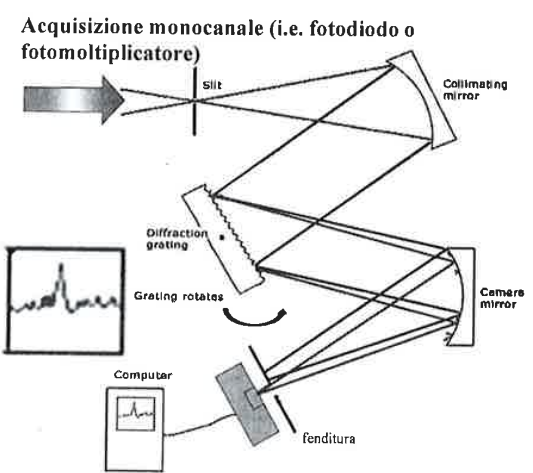
MONOCROMATORI a RETTICOLO di diffraz.: Viene seguita la legge di Bragg (in rifrazione)

Il potere risolvente dipende dall'area del reticolo che illumino



ho una sorta di cono di luce che consente di convogliare una particolare λ , cioè colori \neq

Nell'acq. multicanale (pag. 206) ad ogni pixel compete una sottile banola che dipende dalla f focale del fotomonatore

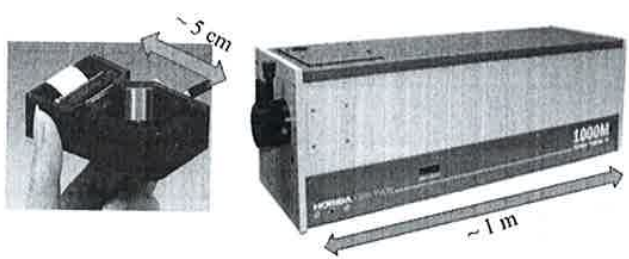


A valle della fenditura metto il rilevatore che intercetta le \neq componenti → a metà + tempo per ogni componente cromatica ~ 1 frazione di secondo

~~SEM~~

È l'uso la CCD può essere che non basti una sola scansione, quindi incollo i vari spettri ottenuti → spetto policonamico

Esempi di spettrometri ottici a reticolo di diffrazione



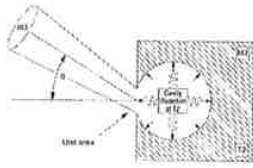
HORIBA

Analisi ad alta risoluzione Spettroscopica

5cm → (2 ÷ 3) nm
1m → ~ Å

→ I dispositivi analoghi di tipo MEMS

Radiazione del corpo nero



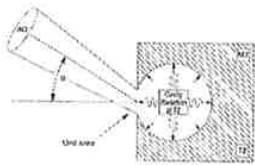
$$E = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} E_m f_m}{\sum_{m=0}^{\infty} f_m} = \frac{C \sum_{m=0}^{\infty} (mh\nu) e^{-mh\nu/kT}}{C \sum_{m=0}^{\infty} e^{-mh\nu/kT}}$$

$$= (1 - e^{-h\nu/kT}) \frac{\sum_{m=0}^{\infty} (mh\nu) e^{-mh\nu/kT}}{\sum_{m=0}^{\infty} e^{-mh\nu/kT}} = \frac{h\nu \cdot e^{-h\nu/kT} \cdot (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^{-2}} \cdot 1 \rightarrow \boxed{E = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}}$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} mx^m = \frac{x}{(1-x)} \quad x = e^{-h\nu/kT}$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} (mh\nu) e^{-mh\nu/kT} = h\nu \sum_{m=0}^{\infty} m e^{-mh\nu/kT} = \frac{h\nu e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2}$$

Radiazione del corpo nero



Essendo gli oscillatori contenuti in una cavità, la densità dei modi di oscillazione per tutte le frequenze fino a ν entro un volume V (num. modi/unità vol.) risulta $\frac{4\pi\nu^2}{3c^3}$

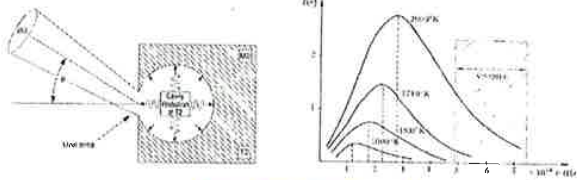
La densità dei modi E.M. emessi sarà doppia (contemplando 2 piani di polarizz. ortog.)

$$\rho(\nu) = \frac{4\pi\nu^2}{3c^3} \cdot 2$$

$$g(\nu) = \frac{d\rho(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \text{ num. modi E.M./unità vol. per un range } \nu \rightarrow \nu+d\nu$$

Si ha una I che decresce in modo exp. Se prevale l'emissione stimolata, si ha una amplificazione exp dell'intensità luminosa. \rightarrow coeff. di amplificazione ottica

Radiazione del corpo nero



$$g(\nu) = \frac{d\rho(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}$$

$$E = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Densità energia/unità freq. e vol.

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)}$$

Intensità fascio emesso dalla cavità/unità freq.

$$I(\nu) = u(\nu)c$$

Intensità fascio emesso dalla cavità/unità freq. su emisfera (2π sterad) [irradianza specifica spettrale]

$$I_{em}(\nu) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\nu) \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} u(\nu)c \cdot \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi = \frac{u(\nu)c}{4} = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

intensità del fascio che viene emessa dal CN per unità di frequenza

Inizieremo analizzando un **sys a 2 livelli**:
 Il fascio laser può essere attivato solo se vi è emissione stimolata. Immagino di avere un gas con 2 soli livelli: l'emissione di luce può essere spontanea (fluorescenza, fosforescenza) oppure stimolata.

Per poter funzionare un laser deve essere in condizioni di non equilibrio, quindi richiede di un processo noto come **pompaggio**

ASSORBIMENTO il fotone può essere trasferito solo se la sua energia è pari alla ΔE dei livelli, ed è necessariamente **stimolato**

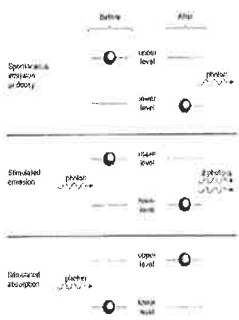
EMISSIONE SPONTANEA un e^- può decadere emettendo un fotone con $E = E_{up} - E_{low}$

EMISSIONE STIMOLATA il livello up deve sempre essere occupato. La transizione avviene per mezzo di un fotone con E pari alla differenza di livelli. Si genera un nuovo fotone e si ha ancora quello residuo. I 2 fotoni avranno stessa energia, stessa direzione e verso di propagazione e anche stessa fase.

All'interno di un materiale attivo con **sys a almeno 3 livelli**. Se prevale il processo di assorbimento il fascio di luce incidente viene **amorbito**, quindi

Notiamo che la densità di en. risulta proporzionale al cubo della frequenza e alla distribuzione di Bose-Einstein. Otteniamo una **curva a campana asimmetrica** che all'aumentare di T **shifta e sposta il picco ad en. superiori** andando a rimuovere i problemi legati alla **catastrofe UV**

Emissione spontanea e stimolata, assorbimento



$$u(\nu) = \frac{A_{ul}}{B_{ul}} \left(\frac{B_{lu}}{B_{ul}} e^{h\nu/kT} - 1 \right)^{-1}$$

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)}$$

Si ha equivalenza se

$\frac{B_{lu}}{B_{ul}} = 1$ cioè $B_{lu} = B_{ul}$

e se $\frac{A_{ul}}{B_{ul}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$

E' interessante esaminare il rapporto tra il rate di emissione stimolata e quello di emissione spontanea

$$(1) \frac{N_u \cdot B_{ul} u(\nu)}{N_l \cdot A_{ul}} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

N. B. Affinchè vi sia un contributo significativo (i.e. paritetico) dell'emiss. stim. vs. sp., $h\nu/kT = \ln 2 = 0.693$ per $h\nu_{01} = 2.5 \text{ eV}$ $T \approx 33000 \text{ K}!!!$

$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)}$
 $k = 8.62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$

Risulta simile alla funzione di B-E: ricado in essa particolari condizioni

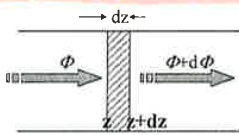
Ma senso in quanto si ragiona all'eq. Termico

Ad una data T la probabilità di avere em/st. sono paritetiche se non consideriamo la densità dei livelli e il rapporto tra le 2 freq. dipende dalla f. di B-E che va da 0 a ∞ in base alla T del mio sistema. In particolare si ha pariteticità

quando il rapporto della (1) è pari a 1. Dopo aver fissato un valore di en. tipico di radiazioni in date freq. (nel caso in ex. nel verde) posso valutare la T a cui si verifica tale condizione.

Nel laser affinché il # di em. stimolate prevalga rispetto agli altri 2 processi, deve avere delle T molto alte. Se abbasso l'en. si abbassa anche la T di soglia

LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)



Consideriamo i due livelli u ed l, con densità di popolazione (atomi/unità vol.) N_u ed N_l . Se un'onda piana attraversa un dato materiale con un'intensità Φ , la variazione di tale intensità dovuta ai processi di assorbimento ed emissione stimolati nella regione di spessore d risulta $d\Phi = \Phi \sigma \cdot (N_u - N_l) \cdot dz$

guadagno ottico per unità di lunghezza $\phi(z) = \phi_0 e^{\gamma z}$

sez. urto assorb/emiss (proporzionale alla probab. che l'elettrone effettui la transizione) $\gamma = \sigma \cdot (N_u - N_l)$ all'equilibrio termodinamico è negativo ($N_u < N_l$)
 Infatti $\frac{N_u}{N_l} = e^{-h\nu/kT} = e^{-\Delta E/kT}$

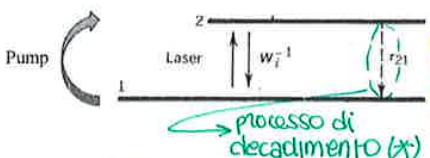
Affinchè vi sia 'amplificazione' deve esserci un'inversione di popolazione ($N_u > N_l$)

Per quanto riguarda i processi reali avremo delle en. che vanno da i meV agli eV.

Man mano che la propagazione va avanti, a causa di un fenomeno di assorbimento ho una decrescita exp del flusso. Invece, se prevale l'em. stimolata il fascio di fotoni viene arricchito, cioè amplificato, durante la propagazione.

Man mano che i fotoni si propagano all'interno del materiale/materiale, avrò una variazione del flusso, sia in + (amplificazione) sia in - (assorbimento), pari a $d\phi$, che è anche \propto al ϕ iniziale e alla distanza percorsa. Il termine $(N_u - N_l)$ è importante per capire cosa devo avere per condurre il sys fuori eq. (inversione di pop) -> posso far prevalere l'em. stimolata. Questa

LASER : Sistema a due livelli ???



In un sistema a due livelli il processo di pompaggio tende a popolare il livello up (2) e spopolare il livello low (1), tuttavia il processo di emissione stimolata tende a spopolare il livello up (2) e popolare il livello low (1). Avendo a disposizione solo 2 livelli non si può avere inversione di popolazione ed emissione stimolata -> un sistema a 2 livelli NON laser

(*) con ho pompaggio -> NON VA BENE: il livello 2 non sarà mai più popolato rispetto a quello 1: non posso forzare; quindi, ho bisogno di altri livelli supplementari

inversione invalida la funz. di B-E la sezione d'urto $\sigma_{ass/em}$ è \propto alla probabilità che l'e- effettui la transizione: $B_{ul} \equiv B_{lu}$
 Basandosi su queste quantità si va a definire il cosiddetto guadagno ottico γ

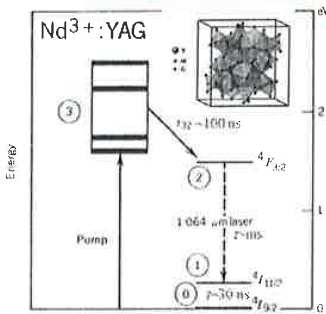
Se $N_u = N_l$ il fascio rimane invariato quando aumento la densità dello stato up inietto in decrementando quella del low

Transizione da up a low: materiale trasparente da un pto di vista ottico

ad un certo punto avverrà una amplificazione

materiale attivo: cristallo non lineare

Sistema a quattro livelli: LASER a Nd³⁺:YAG

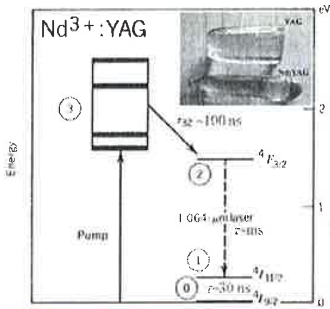


Un esempio di laser a stato solido operante secondo uno schema a 4 livelli è il laser a Neodimio-YAG (Nd³⁺:YAG, Nd in Granato di Al e Y, Nd₃Y_{3-x}Al₅O₁₂). Il livello 1 ha un'energia 0.2 eV superiore al ground state (quindi $\gg kT$). Il livello 3 è costituito da 4 bande di assorbimento larghe 30 nm centrate a 810, 750, 585 e 525 nm). La transizione 2→1 rende conto dell'emissione laser a 1064 nm. Gli ioni di Nd³⁺ eccitati decadono rapidamente (da 3→2 in 100 ns), il

tempo di decad. di emissione spontanea τ_{sp} è di 1.2 ms, mentre il decadimento 1→0 è di circa 30 ns. Il guadagno è sostanzialmente maggiore del laser a Rubino vista la maggiore efficienza del sistema a 4 livelli. I laser a Nd³⁺:YAG possono essere pompati otticamente dal livello 0 → 3 attraverso una lampada flash o da laser a semiconduttore (GaAs).

- vicino IR → ~700nm
- lontano IR → > 10µm

Sistema a quattro livelli: LASER a Nd³⁺:YAG



Un esempio di laser a stato solido operante secondo uno schema a 4 livelli è il laser a Neodimio-YAG (Nd³⁺:YAG, Nd in Granato di Al e Y, Nd₃Y_{3-x}Al₅O₁₂). Il livello 1 ha un'energia 0.2 eV superiore al ground state (quindi $\gg kT$). Il livello 3 è costituito da 4 bande di assorbimento larghe 30 nm centrate a 810, 750, 585 e 525 nm). La transizione 2→1 rende conto dell'emissione laser a 1064 nm. Gli ioni di Nd³⁺ eccitati decadono rapidamente (da 3→2 in 100 ns), il

tempo di decad. di emissione spontanea τ_{sp} è di 1.2 ms, mentre il decadimento 1→0 è di circa 30 ns. Il guadagno è sostanzialmente maggiore del laser a Rubino vista la maggiore efficienza del sistema a 4 livelli. I laser a Nd³⁺:YAG possono essere pompati otticamente dal livello 0 → 3 attraverso una lampada flash o da laser a semiconduttore (GaAs).

Anche qsto materiale e' estremamente trasparente e possiamo riscontrare un gap di ~5 eV (~UV)

In questo caso drogando il cristallo ottengo 4 livelli discreti, assimilabili a delle minibande, e quindi ad un sys a 4 livelli.

Il pompaggio avviene dal livello 0 a quello 3, e quasi che vengono pompate negli altri possono decadere nei precedenti con $\neq 2$. In particolare il decadimento dal 2° al 1° produce fotoni quindi il livello 1 si svuota decadendo nel ground state, che insieme al livello max e' caratterizzato da brevi τ

Sfruttando proprietà di ottica non lineare possiamo ottenere importanti variazioni delle λ .

Il fattore di un crys dipende dai processi di assorbimento dello stesso, e quindi differisce nel caso in cui il crys sia puro oppure drogato

Il pompaggio, che tende un materiale attivo e otticamente amplificante, e' la causa dell'inversione di popolazione

Si parla di laser a gas, dove il materiale attivo puo' essere anche una miscela di gas, che puo' essere insulfato all'interno di un bulbo di ~~gas~~ a P ridotto. All'estremita' della provetta abbiamo due elettrodi: A e C, e

Sistemi di pompaggio del mezzo attivo

L'obiettivo del pompaggio e' il trasferimento di energia a un sistema molecolare/stato solido/semiconduttore.

E' utile classificare le varie tecniche di pompaggio in base al tipo di energia impiegata:

- **pompaggio a scarica elettrica.** E' caratteristico dei laser a gas, in cui il mezzo attivo e' sottoposto a una scarica elettrica, che produce ioni ed elettroni liberi. Questi ultimi, accelerati dal campo elettrico all'interno del tubo di scarica, guadagnano sufficiente energia cinetica per eccitare attraverso collisioni gli atomi del mezzo attivo;
- **pompaggio ottico.** Questa tecnica e' caratteristica dei laser a stato solido e dei laser a liquidi. Il meccanismo di eccitazione delle molecole del mezzo attivo al livello di pompa avviene attraverso l'assorbimento di fotoni emessi dalla sorgente di pompa (lampade o altri sistemi laser)
- **pompaggio chimico.** Il pompaggio avviene attraverso una reazione chimica fortemente endotermica eventualmente assistita da un campo elettrico. In tale tipo di pompaggio, due specie molecolari, diciamo A e B, reagiscono formando la molecola AB allo stato eccitato
- **pompaggio a iniezione di cariche.** E' basato sull'effetto fotovoltaico inverso e riguarda i laser a semiconduttore

dai ext si interviene con una ddp (~kV) e genera un E relativamente elevato anche se basso, ma sufficiente per ionizzare alcuni atomi del gas. Quindi gli e- sono sottoposti allo stesso E che ha causato l'ionizzazione, e allora vanno dal + al - interagendo con altri atomi.

Durante qsta interazione si puo' avere una transizione (in termini di scambio energetico) dal livello + basso a quello piu' alto, mediante una inversione di popolazione all'interno del gas stesso. Il processo inverso e' un amplificatore ottico. il processo inverso e' un amplificatore otticamente

Quindi il gas in questione funge da dal +alto al +basso genera un fotone stato della materia, ovvero il plasma

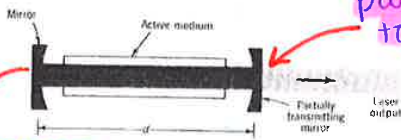
Il LASER come oscillatore

Poiché il guadagno e lo shift di fase sono funzione della frequenza, le 2 condizioni di oscillazione sono soddisfatte solo per una (o solo alcune) frequenze (le freq. di risonanza dell'oscillatore). Il fascio laser di uscita utile viene estratto prelevando solo una parte della potenza dell'oscillatore. In sintesi un oscillatore laser può essere costituito dai seguenti blocchi fondamentali:

- Un amplificatore ottico con guadagno positivo **complessivamente**
- Un sistema di feedback
- Un sistema per la selezione di frequenza
- Un sistema di accoppiamento di uscita per l'estrazione del segnale

La coppia di specchi mi garantisce una **confinazione positiva** lungo la direzione + ai 2 specchi (asse di sym). I fotoni rimbalzano, hanno **particolare trasmissione** e posso sfruttare la luce emessa

Questa struttura costituisce una **cavità ottica**, che seleziona solo un certo range di frequenze.



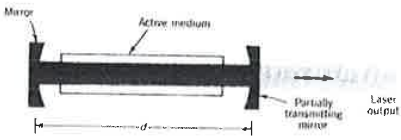
parzialmente trasmissivo:

$T \ll$

perfettamente riflettente: almeno nel range di onde dove voglio l'efficienza

Il LASER come oscillatore

L'amplificatore è un mezzo attivo opportunamente pompato per ottenere l'inversione di popolazione. Il feedback è ottenuto inserendo il materiale attivo in un risonatore ottico, che attraverso una coppia di specchi riflette avanti e indietro la radiazione luminosa. Le frequenze della radiazione sono selezionate dall'amplificatore risonante e dal risonatore, che ammette solo determinati modi di propagazione. L'accoppiamento all'uscita è realizzato rendendo uno dei due specchi parzialmente trasmissivo.

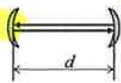


Il risonatore ottico: feedback e perdite

Il feedback ottico si ottiene inserendo il mezzo attivo in un risonatore ottico: un risonatore di Fabry-Perot, costituito da 2 specchi separati da una distanza d . Un'onda E.M. che attraversa il risonatore induce uno **shift di fase per unità di lunghezza** pari a

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Lo shift di fase per un ciclo sarà $2 \cdot k \cdot d$



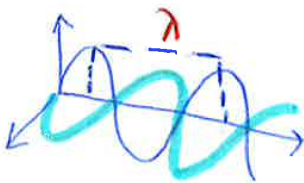
Affinche' tutti i fotoni prodotti siano in fase fra loro

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

in unsecamente variabile di λ per ogni λ adiacenso il suo reciproco

Il risonatore contribuisce alle perdite del sistema. L'assorbimento e la diffusione della luce nel mezzo attivo introducono una perdita distribuita caratterizzata da un coefficiente di attenuazione α , (perdita per unità di lunghezza). In un ciclo il flusso di luce sarà ridotto di un fattore $(1-R_1)(1-R_2) \exp(-2\alpha \cdot d)$

riflettanze dei 2 specchi



$$E(x,t) = \vec{E} \sin(k(x-ct)) = E \sin(kx - \omega t)$$

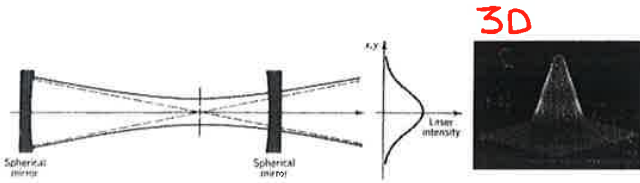
Sto ragionando con **funzioni periodica** nel tempo e nello spazio, quindi se mi sposto di λ avrò sempre lo stesso segnale

Se allineo i 2 specchi rimbocco a confinare e collimare il fascio. Affinche non si siano perdute devo avere perfetto allineamento in modo da avere perfetta coerenza spaziale, ovvero $\Delta\phi = \text{cost}$

Modi risonanti

La distribuzione spaziale della luce emessa da un laser dipende dalla geometria del risonatore e dalla forma del mezzo attivo. Nel caso in cui gli specchi della cavità siano piani paralleli di estensione infinita, il fascio fotonico di uscita è un'onda piana che si propaga lungo l'asse del risonatore. Tuttavia, una geometria a specchi piani è soggetta a facili disallineamenti.

Nei sistemi laser reali, gli specchi di cavità sono sferici. Tale configurazione ammette l'esistenza di fasci di profilo in intensità gaussiana (è il più semplice)



Gli specchi in genere sono sferici o parabolici.

Sferici: fascio collimato → il modo principale è quello gaussiano sia lungo x che lungo y che sono ⊥

Questo modo è anche quello più profondo e intenso. Dalla periferia al centro dello spot ho un aumento dell'intensità

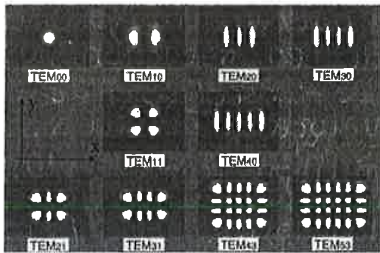
Vi sono altri modi, ovvero quelli di Hermite - Gauss → TEM

TEM₀₀ → puramente gaussiano ed è quello che vogliamo emulare.

T → modulazione su I in funzione dello spettro

Modi risonanti

...ma anche di fasci di Hermite-Gauss, caratterizzati da profili trasversali di intensità identificabili da una coppia di indici l,m [TEM_{l,m}], in cui l è il numero dei minimi di intensità che si incontrano lungo la direzione x ed m è il numero dei minimi di intensità che si incontrano lungo la direzione y

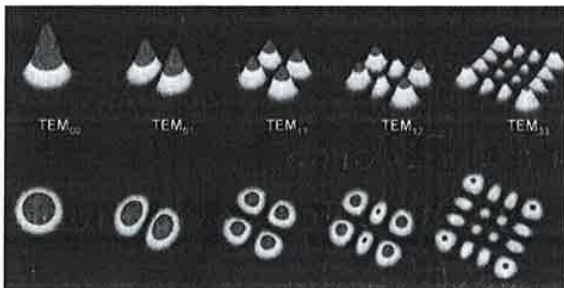


L → spettralmente dipendente dalla λ in relazione alla geometria

TEM₀₀ sta al cenho di tutte gli altri, quindi per epurarlo dalle componenti successive si usa una P ind che è centrata in una zona di max I sul TEM₀₀

Modi risonanti

...ma anche di fasci di Hermite-Gauss, caratterizzati da profili trasversali di intensità identificabili da una coppia di indici l,m [TEM_{l,m}], in cui l è il numero dei minimi di intensità che si incontrano lungo la direzione x ed m è il numero dei minimi di intensità che si incontrano lungo la direzione y



NOTE:

Risoluzione eq. diff.

$d\phi = \phi f dz$

eq. diff. a variabili separabili

$$\int_{\phi_0}^{\phi(\epsilon)} \frac{d\phi}{\phi} = \int_0^{\epsilon} f dz$$

$\phi(\epsilon)/\phi_0 = e^{f\epsilon} \rightarrow \phi(\epsilon) = \phi_0 e^{f\epsilon}$

POMPAGGIO OTTICO

Attivato da un flusso di fotoni ext rispetto al materiale. L'en. del Pompa e' maggiore rispetto all'en. del decadimento e⁻ che produce en. per transizione sp. e st.

Si usavano dei bulbi polimerici (Rb) dovuti alle barrette di gas ologeno

Il materiale attivo e' di matrice a stato solido (sys vetrosi, ...) disordinato, oppure ss ordinato (cristalli, ...)

POMPAGGIO CHIMICO



Tipico dei laser ad eccimeri. L'inv. di popolazione avviene mediante un processo chimico. Un gas con specie A e B ~~si genera~~ non tendono ad interagire.

Ma a causa di una perturbazione ext puo' avvenire la interazione endotermica (reperimento di en) che produce il complesso AB, che presenta degli e⁻ a stato eccitato (almeno un e⁻ si trova ad una E > rispetto al livello fondamentale). Nel processo inverso l'eccimero, indicato con AB* ritorna nei componenti di partenza (A e B) → COMPONENTE METASTABILE

~UV: 10nm
 • fotolitografia per riprodurre dei circuiti densi in quanto mitico il fenomeno di diffrazione

POMPAGGIO a INIEZIONE di CARICA

Tipico dei laser a semiconduttore, che hanno come base una p-n polarizzata (indirettamente. Viene favorito il processo di diffusione

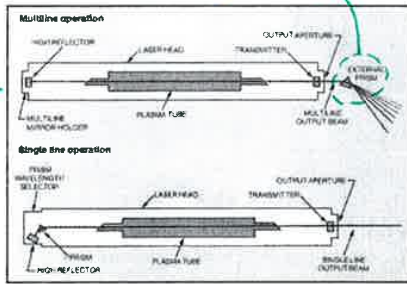
Quando polarizzo una j polarizzata inversamente produce fotoni mediante il processo di inversione di polarizzazione

In pol. Inoltrata un fotodiodo puo' diventare una sorgente di luce

Laser a gas

Tipi di laser

se non c'è un interno, il laser è monolineare.



La geometria detta legge sui modi di cavità e quindi sulle frequenze che si possono sostenere.

È solo alcuni casi inserisco il prisma allo interno quando voglio avere una emissione (quasi) monocromatica.

Possiamo anche inserire un Pinol per correggere alcuni effetti dovuti alla geometria.

Laser a gas

Tipi di laser



Viene innalzato il livello fondam. di ~16 eV. Avviene una ionizzazione tra gli e- liberi e quelli G au Argon: sotto Ek si ha una transizione (A) di Act Nel dec => fotoni

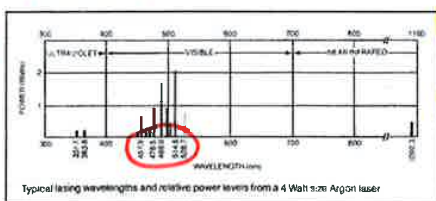
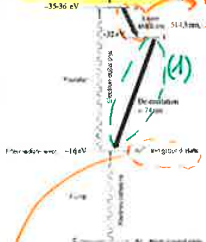
(1) decadimento intermedio, che produce una ulteriore degenerazione con una efficiente inversione e- (~ eV)

Laser a gas

Tipi di laser

Laser ad Ar⁺. Nel laser ad Ar⁺, che è il più diffuso tra quelli che utilizzano come mezzo attivo un gas nobile, consente la produzione di fasci di notevole potenza (dell'ordine del Watt) su molte righe del visibile comprese tra il verde e il blu, le più importanti posizionate a 514.5 nm e a 488 nm. Il problema principale di questo tipo di laser è la bassissima efficienza, normalmente inferiore allo 0.05%. Poiché questi laser sono in grado di fornire molte righe di emissione, la cavità ottica è normalmente costituita da specchi dielettrici a larga banda e la selezione della riga viene ottenuta inserendo all'interno del risonatore un prisma.

inversione della popolazione (A)



Il decadimento e- tende conto di emissioni nel visibile, nell'UV e nell'IR. Guardando il grafico notiamo che la zona più usata e' questa nel visibile.

NON può accadere che vengano usate entrambe le zone perché non lavoriamo con specchi, ma con dei multistrati dielettrici $2 \neq n$.

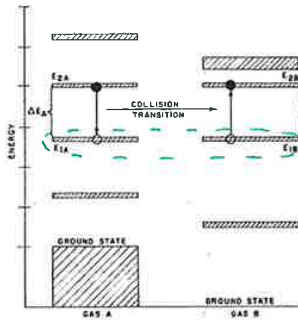
Nel visibile uso degli specchi di cavità che hanno max efficienza in quel range. L'allineamento degli specchi è fondamentale.

superiore rispetto a quello dell'atomo neutro

Tipi di laser

Laser a gas

Collision pumping

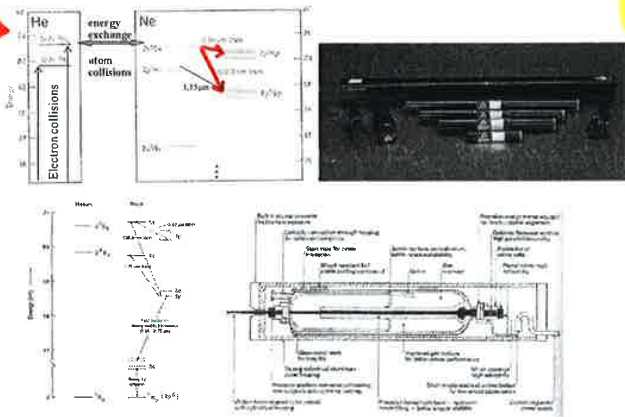


solo questa coppia e' prossima

In genere si usa un pompaggio di tipo scarica elettrica. Si ha l'interazione degli e- con degli atomi neutri presenti, quindi, gli e- possono transire allo stato eccitato, ma possono anche decadere spontaneamente con un trasferimento di en. che consente il verificarsi di un salto quantico. Sfruttando l'allineamento di 2 stati, posso favorire il popolamento di uno dei 2 stati.

Il pompaggio può essere effettuato anche da e- ext. Quindi ho 2 canali che possono aiutarci a massimizzare il inv di popolazione del gas di tipo B. Risonante perché si riferisce ad una differenza di en. tra 2 livelli

Tipi di laser: He-Ne



I decadimenti dipendono dalle regole di selezione legate ai momenti di spin. Inel caso dell'esempio accanto abbiamo 3 stati di decadimento

materiale attivo

Tipi di laser

Laser a gas

Laser a CO₂ Nel laser a CO₂, è al momento attuale, il laser in grado di emettere i fasci più potenti in regime continuo, con potenze fino a 15 kW. Questo sistema è in grado di operare su moltissime righe (oltre un centinaio) nel lontano infrarosso e comprese tra 9 e 11 μm, delle quali la più importante è posizionata a 10.6 μm. E' inoltre uno dei sistemi a rendimento più elevato (superiore al 15%). Il tubo di plasma viene normalmente riempito con una miscela di CO₂ (5%), N₂ (15%) ed He (80%). La presenza dell'azoto serve ad aumentare l'efficienza del pompaggio. Infatti le molecole di CO₂ vengono eccitate al livello di pompa per collisione risonante con un livello metastabile dell'azoto. La presenza dell'elio è dovuta a un'azione refrigerante in modo da diminuire la popolazione del livello laser inferiore per eccitazione termica. In alcuni casi è previsto comunque un sistema di ricircolo del gas con il duplice scopo di raffreddare il tubo e sostituire il gas deteriorato.



per stretching dista 100 ev rispetto a quella fondamentale non eccitata

In genere si usano per il riempimento anche N₂ e He.

CO₂ e N₂ rendono conto del fenomeno di emissione stimolata attraverso i processi di pompaggio prima descritti. Qui però entrano in gioco i livelli vibrationali. Gli atomi vibrando possono far variare la lunghezza di legame attraverso un fenomeno di stretching. CO₂ è una molecola più complessa delle altre in quanto posso avere 3 diverse modalità di oscillazione. Posso avere vibrazioni sym e anti-sym oppure di bending dove variano gli angoli di legame. Anche in questo caso si hanno energie del meV

Laser a gas

Tipi di laser

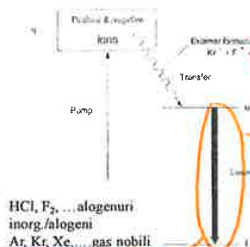
Laser ad eccimeri. Laser di grande importanza e diffusione per emissioni nell'ultravioletto sono rappresentati dai laser ad eccimeri (es. KrF). Gli eccimeri esistono solo nella forma di stati elettronici eccitati poiché i costituenti risultano repulsivi nello stato fondamentale. Il livello laser inferiore risulta quindi sempre vuoto, fornendo un'intrinseca inversione di popolazione. Gli **alogenuri di gas rari** formano facilmente complessi in stato eccitato poiché il comportamento chimico degli atomi di **gas rari** eccitati è simile a quello degli atomi degli elementi alcalini, che prontamente reagiscono con un **alogeno**.

Spaziano dall'ambito **medicale**, a quello **industriale** fino alla **litografia**.

ECCIMERO → **dimeri (2 gas) eccitati**.

Alogenuri di gas + gas nobili

Questi 2 gas possono interagire, ma non formano complessi molecolari



dimero con configurazione eccitata

1975: primo laser a eccimeri (XeBr) ad opera di Searles and Hart (electron pumped)

1977: primo laser a eccimeri (XeCl) discharge-pumped ad opera di Ischenko

L'energia di decaimento dipende da questa distanza (~ eV)

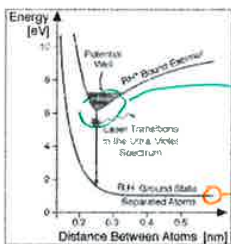
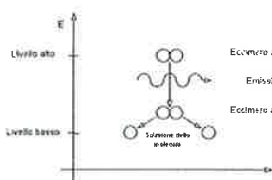
Il livello L risulta non popolato quando si genera l'eccimero, ma quello U è popolato, quindi attraverso la ionizzazione e la reaz. chimica (endot.) ho avuto inv. di popolazione

Laser a gas

Tipi di laser

Laser ad eccimeri. Laser di grande importanza e diffusione per emissioni nell'ultravioletto sono rappresentati dai laser ad eccimeri (es. KrF). Gli eccimeri esistono solo nella forma di stati elettronici eccitati poiché i costituenti risultano repulsivi nello stato fondamentale. Il livello laser inferiore risulta quindi sempre vuoto, fornendo un'intrinseca inversione di popolazione. Gli **alogenuri di gas rari** formano facilmente complessi in stato eccitato poiché il comportamento chimico degli atomi di **gas rari** eccitati è simile a quello degli atomi degli elementi alcalini, che prontamente reagiscono con un **alogeno**.

Quando avviene il decaimento da U a L la molecola non è più stabile, quindi abbiamo una **re-formazione** degli elementi iniziali che sono ancora pronti a reagire e a formare nuovamente il dimeri: **equilibrio dinamico**



il minimo di en. mi indica l'equilibrio

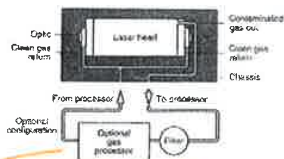
riguarda gli atomi singoli: ad elevate distanze ho un grande disaccoppiamento

Laser a gas

Tipi di laser

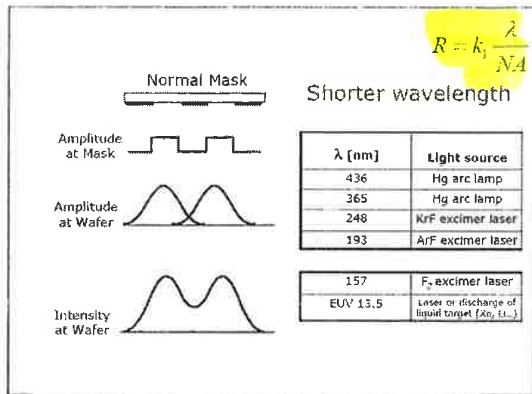
Laser ad eccimeri. Laser di grande importanza e diffusione per emissioni nell'ultravioletto sono rappresentati dai laser ad eccimeri (es. KrF). Gli eccimeri esistono solo nella forma di stati elettronici eccitati poiché i costituenti risultano repulsivi nello stato fondamentale. Il livello laser inferiore risulta quindi sempre vuoto, fornendo un'intrinseca inversione di popolazione. Gli **alogenuri di gas rari** formano facilmente complessi in stato eccitato poiché il comportamento chimico degli atomi di **gas rari** eccitati è simile a quello degli atomi degli elementi alcalini, che prontamente reagiscono con un **alogeno**.

Excimer	Wavelength
Ar ₂ ⁺	126 nm (UVC)
Kr ₂ ⁺	146 nm (UVC)
Xe ₂ ⁺	172 & 175 nm (UVC)
ArF	193 nm (UVC)
KrF	248 nm (UVC)
XeBr	282 nm (UVB)
XeCl	308 nm (UVB)
XeF	351 nm (UVB)
KrCl	222 nm (UVC)



Il gas esaltato può essere sostituito

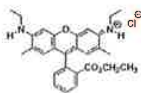
Photolithography Diffraction limit → resolution limit



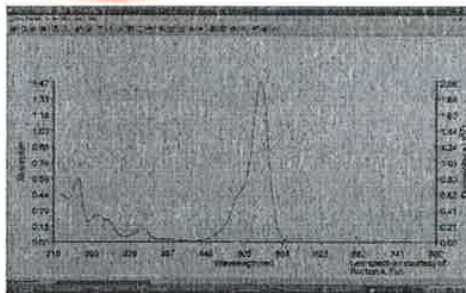
24

Laser a liquidi

Tipi di laser



Rodamina 6G



Usano una soluzione acquosa con coloranti organici disciolti all'interno come la Rodamina 6G, la quale ha una struttura complessa e una elevata P di emissione radiativa (alta P di emissione di fotoni)

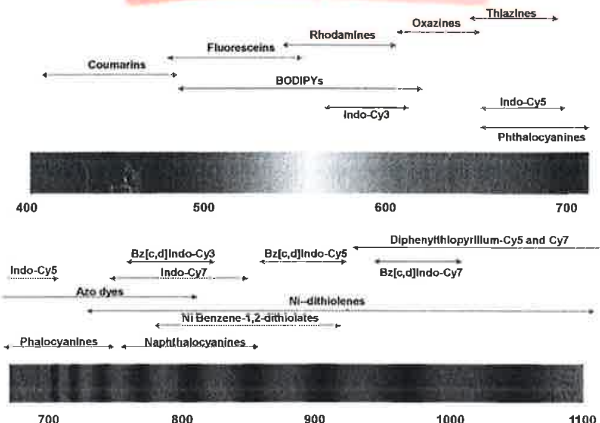
viene attivata la proprietà di fluorescenza inserendo questa soluzione in 1 cavità ottica

Questi laser sono "tunabili", cioè λ di emissione può essere scelta nell'ambito di un certo range

Possiamo vedere che abbiamo diverse bande di assorbimento, in cui una è + estesa. Se la luce viene a trovarsi nella banda di assorbimento, la Rodamina assorbe. La luce che può essere emessa ha uno spettro emesso affine a quello di assorbimento

I 2 spettri sembrano speculari e i valori di picco sono shiftati di λ (shift di Stokes) verso dx

Fluorofori nel range Visible-IR



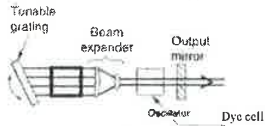
Il tempo che l'e-impiega a decadere da un livello eccitato a uno fondamentale e' piu' grande di quello di assorbimento → FLUORESCENZA ($\mu s \div ns$)

Alcuni degli e- che decadono in S_1 da S_2 possono transire negli stati T e da questi decadere in S_0 . I tempi sono + elevati di quelli caratteristici della fluorescenza

Laser a liquidi

Tipi di laser

Nei laser a liquidi, noti come laser a coloranti o 'dye', il mezzo attivo è costituito da sostanze organiche disciolte in opportuni solventi. Un vantaggio dei laser a liquidi è che la transizione laser avviene tra due bande anziché tra due livelli, consentendo così l'emissione su un ampio spettro (dell'ordine di diverse decine di nm) compreso nel visibile e nell'infrarosso. Il pompaggio è normalmente un pompaggio ottico basato sull'uso di un altro laser la cui riga di emissione cade all'interno della banda di pompaggio. A causa della notevole larghezza di emissione, un laser dye, utilizzato senza alcuna precauzione particolare, emetterebbe una radiazione a banda larga fortemente incoerente. Pertanto, al fine di restringere la larghezza di banda del fascio emesso e per selezionare un'opportuna lunghezza d'onda, viene normalmente montato, all'interno del risonatore, un reticolo di diffrazione o un prisma. A differenza dei laser a gas oscillanti su molte righe, questi sistemi possono fornire una radiazione d'uscita accordabile con continuità.



FLUORESCENZA

↳ FOSFORESCENZA (alcuni min...) che e' meno probabile: intensita' di emissione + debole

Nel caso dei laser si sfrutta la fluorescenza. Qstr 2 fenomeni e' alla fotoluminescenza.

Buona efficienza se inserito in una cavita' ottica (fino a 20%)

Può emettere con energie molto vicine tra loro.

Il sys deve contenere una soluzione acquosa, trasparente nel range di emissione. Uso la solita coppia di specchi. Il pompaggio e' tipicamente ottico, quindi tale da innescare la popolazione e avere emissione ad en. minore rispetto a quella assorbita. Nei laser potevamo sfruttare solo poche righe di emissione; qui abbiamo due bande: dobbiamo scegliere in modo da avere fotoni in fase

Laser a stato solido

Tipi di laser

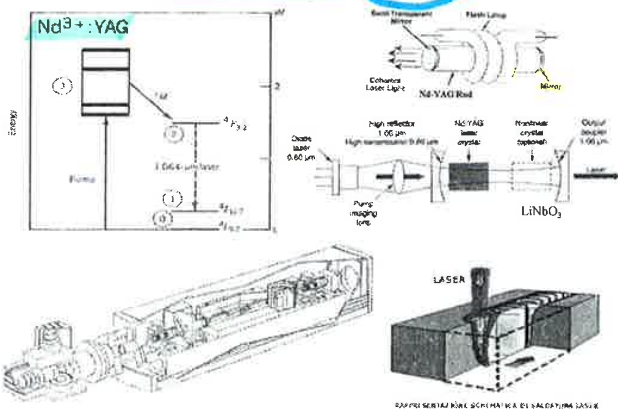
I laser a stato solido sono tra i più importanti per le differenti modalità di operazione nelle quali possono funzionare, per la maggior compattezza e minore manutenzione. Inoltre, da un punto di vista storico, è interessante ricordare che il primo laser realizzato fu il laser a rubino, costruito da Maiman del 1960. Il pompaggio di questi sistemi è sempre un pompaggio ottico a mezzo di opportune lampade, che, a seconda delle modalità di funzionamento del sistema, possono essere alimentate in continua o in regime impulsato. Per favorire il montaggio all'interno del risonatore e ottimizzare lo sfruttamento del volume del mezzo attivo, quest'ultimo viene lavorato in forma di sbarrette cilindriche a sezione circolare, con diametri variabili da qualche mm fino al cm, e lunghezze da qualche cm a decine di cm. Per limitarne le perdite intracavità, le superfici terminali della sbarretta del mezzo attivo vengono ricoperte di coating antiriflettenti. A causa delle notevoli potenze emesse dalle lampade di pompaggio e assorbite dalla sbarretta si possono presentare notevoli problemi di natura termica che impongono l'uso di appropriati sistemi di raffreddamento ad H₂O distillata.

I laser a stato solido più diffusi e attuali sono il laser a Nd:YAG e il Nd:Glass. In entrambi i laser il vetro o lo YAG hanno una funzione meccanica di supporto per gli ioni di Nd³⁺. Le lunghezze d'onda di emissione sono di 1.064 μm per il Nd:YAG e di 1.06 μm per il Nd:Glass. Normalmente sono in grado di emettere fasci di notevole potenza fino a valori superiori al kW in continua.

emissione diminuisce col passare del tempo. a sto rende utile il cambio di soluzione periodicamente.

Questi laser possono funzionare sia in regime continuo che impulsato.

Tipi di laser: Rubino, Nd-YAG



Questi hanno una $\eta \approx 40\%$ molto alta.

Possono avere anche una matrice vetrosa (glass) e possono essere usate per emissioni ad alta intensita'.

Può in regime impulsato può arrivare a centinaia di mW: con quale conto di una importante applicazione: la saldatura ottica.

Un'altra applicazione e' la serigrafia, quindi CUTTER OTTICI

↳ suscettività elettrica: costante di proporzionalità tra la polarizzazione e il campo elettrico

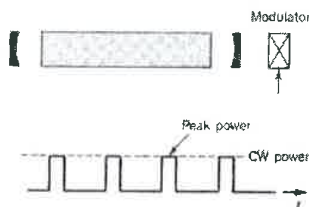
COME POSSO RENDERE UN LASER IMPULSATO?

Il metodo più semplice è quello di prendere un laser a gas con emissione continua e, all'est della cavità, usare un modulatore ottico che moduli la trasmissione diventando opaco/trasparente.

Laser impulsati

Metodi per ottenere impulsi laser

Il metodo più diretto per ottenere un'emissione laser ad impulsi è quello di usare un laser operante in continua in congiunzione con un interruttore ottico/modulatore esterno che trasmetta la luce solo durante intervalli di tempo selezionati. Tale sistema ha due svantaggi: a) esso blocca (e quindi spreca energia) durante il periodo in cui il modulatore inibisce la trasmissione, b) il picco di potenza non può essere superiore rispetto alla potenza stazionaria della sorgente operante in continua.



Se la fotoluminescenza è debole posso pilotare il rivelatore dei fotoni emessi e farlo lavorare alla Freq. di emissione per aumentare la responsività. Se inserisco il modulatore all'interno della cavità oltre a gen. impulsi periodici, riesco a superare in potenza ottica la potenza del regime continuo: questo perché quando il sys è opaco accumula energia (ma luce attiva o sys risonatore) → Impulsi giganti

CHOPPER: disco con dei raggi che ruotano con una ω angolare. A valle avrà un fascio modulato. Si può usare all'est della cavità ed è molto semplice

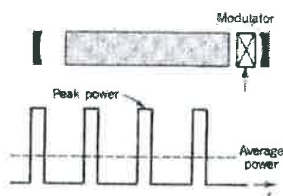
Laser impulsati

Metodi per ottenere impulsi laser

Il metodo estremamente più efficiente consiste nel realizzare la modulazione all'interno della cavità, in modo che l'energia sia immagazzinata durante il periodo in cui la trasmissione è inibita, e rilasciata nel periodo successivo. L'energia può essere accumulata sia nel risonatore, sotto forma di luce che può periodicamente uscire dal sistema, o dal sistema atomico (mezzo attivo), sotto forma di inversione di popolazione che viene effettuata periodicamente permettendo al sistema di oscillare.

I metodi utilizzati comunemente per realizzare e sfruttare al meglio una modulazione interna sono:

- Gain Switching
- Q-Switching
- Cavity Dumping
- Mode Locking



MODULATORE ACUSTO-OTTICO

+ usato

Si ha un cristallo (quarzo) in cui c'è un'onda di pressione modulata nel tempo che deforma il cristallo. Stesso modulando è possibile trasmettere un'onda acustica da una parte all'altra. Cambia la densità del materiale, quindi l'indice di rifrazione, in modo periodico nello spazio. La struttura di Bragg mi darà effetti interferenziali

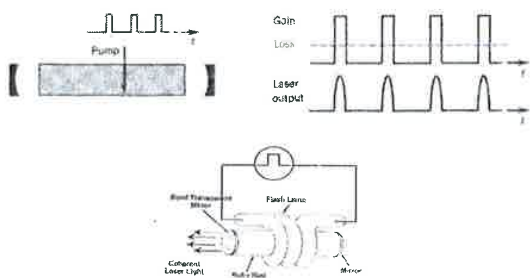
MODULATORE ELETTRO-OTTICO:

Ho effetti fisici per cui applicando una ddp posso variare il coeff. di assorbimento del materiale.

Laser impulsati

Metodi per ottenere impulsi laser: Gain Switching

Il guadagno del sistema è controllato dall'accensione e spegnimento del processo di pompaggio (ad esempio nel laser a Rubino, la lampada posta in vicinanza del materiale attivo viene accesa/spenta) attraverso periodici impulsi elettrici



Ci sono 4 modi in cui uno oscillatore laser impulsato può funzionare: (*)

Modulo il guadagno dell'oscillatore modulando il pompaggio, quindi la inversione di popolazione. Un esempio è il Laser a Rubino, che usa una sorgente policromatica: in regime impulsato variazioni l'inversione di popolazione. Quando è invertita il materiale può amplificare otticamente. Il guadagno passa da + a - , quindi

può essere superato il livello di perdita

Posso farlo con lampade flash. Nei laser a eccimeri la popolazione è invertita da 1 reazione chimica con pompaggio a scarica elettrica

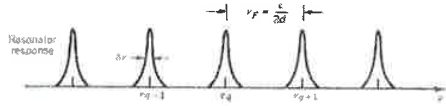
Leggere



Laser impulsati

Metodi per ottenere impulsi laser: Mode Locking

Questa tecnica è completamente diversa dalle precedenti. L'oscillazione laser è raggiunta accoppiando diversi modi presenti nella cavità, agganciando le loro fasi (cioè sincronizzando le oscillazioni dei campi elettromagnetici dei diversi modi)



Un laser può oscillare con molti modi le cui frequenze sono egualmente separate dalla frequenza inter-modale $\nu_F = c/2d$. Benchè questi modi normalmente oscillino indipendentemente, è possibile fare in modo che tali oscillazione risultino tutte in fase tra loro. In questo caso tali modi possono essere visti come le componenti di un'espansione in serie di Fourier di una funzione periodica di periodo $T_F = 1/\nu_F = 2d/c$ consistente in un treno di impulsi.

Laser impulsati

Metodi per ottenere impulsi laser: Mode Locking

Ciascuno dei modi laser (la cui oscillazione è consentita dalle transizioni elettroniche nel mezzo attivo e dalle caratteristiche della cavità) può essere approssimata da un'onda piana che si propaga lungo l'asse z della cavità. I campi (elettrico e/o magnetico) possono essere descritti come

$$U(z, t) = \sum_q A_q \exp\left[j2\pi\nu_q\left(t - \frac{z}{c}\right)\right] \quad \text{con} \quad \nu_q = \nu_0 + q\nu_F, \quad q = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$



$$U(z, t) = \mathcal{A}\left(t - \frac{z}{c}\right) \exp\left[j2\pi\nu_0\left(t - \frac{z}{c}\right)\right] \quad \text{con} \quad \mathcal{A}(t) = \sum_q A_q \exp\left(\frac{jq2\pi t}{T_F}\right) \quad T_F = \frac{1}{\nu_F} = \frac{2d}{c}$$

Supponendo per semplicità che M modi $q = 0, \pm 1, \dots, \pm S, \quad M = 2S + 1$ abbiano coefficienti complessi tutti uguali $A_q = A, q = 0, \pm 1, \dots, \pm S$

$$\mathcal{A}(t) = A \sum_{q=-S}^S \exp\left(\frac{jq2\pi t}{T_F}\right) = A \sum_{q=-S}^S x^q = A \frac{x^{S+1} - x^{-S}}{x - 1} = A \frac{x^{S+1} - x^{-S}}{x^1 - x^{-1}} \quad \text{con} \quad x = \exp(j2\pi t/T_F)$$

Laser impulsati

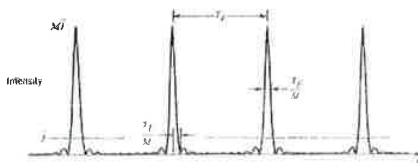
Metodi per ottenere impulsi laser: Mode Locking

$$\mathcal{A}(t) = A \sum_{q=-S}^S \exp\left(\frac{jq2\pi t}{T_F}\right) = A \sum_{q=-S}^S x^q = A \frac{x^{S+1} - x^{-S}}{x - 1} = A \frac{x^{S+1} - x^{-S}}{x^1 - x^{-1}} \quad \text{con} \quad x = \exp(j2\pi t/T_F)$$

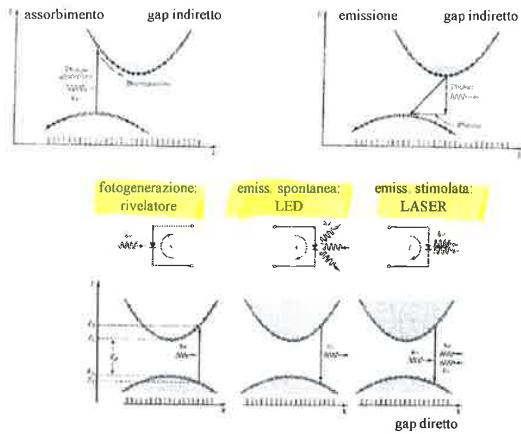


$$\mathcal{A}(t) = A \frac{\sin(M\pi/T_F)}{\sin(\pi t/T_F)} \quad U(z, t) = \mathcal{A}\left(t - \frac{z}{c}\right) \exp\left[j2\pi\nu_0\left(t - \frac{z}{c}\right)\right]$$

L'intensità del fascio laser risulta $I(z, t) = |u(z, t)|^2 = |A|^2 \frac{\sin^2[M\pi(t - z/c)/T_F]}{\sin^2[\pi(t - z/c)/T_F]}$

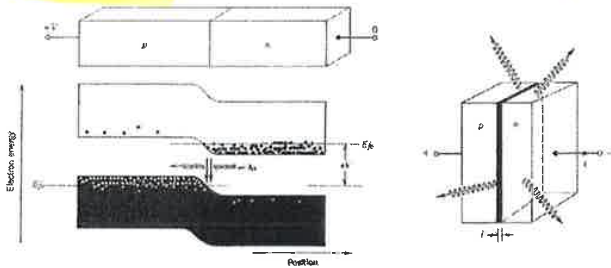


Assorbimento ed emissione in un semiconduttore



Principali caratteristiche di un LED

I LED si basano sulla ricombinazione radiativa di coppie elettrone-lacuna successiva all'iniezione di cariche in prossimità della regione di giunzione p-n polarizzata direttamente



Principali caratteristiche di un LED

Responsività

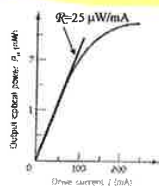
La responsività di un LED è definita come il rapporto tra la potenza ottica di uscita P_o e la corrente iniettata i

$$R = \frac{P_o}{i} = \frac{P_o}{i} = \frac{P_o}{i}$$

La responsività in W/A, qualora λ_0 sia espressa in μm è data da

$$R = \eta_{ext} \frac{1.24}{\lambda_0}$$

Tipici valori di responsività per LED commerciali sono nel range di 10-50 $\mu\text{W}/\text{mA}$



LASER a semiconduttore

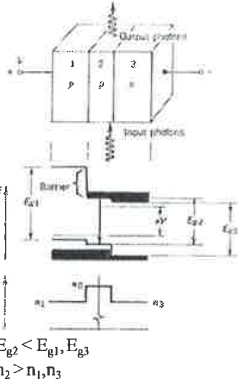
Eterostrutture

Layer 1: p-type, energy gap E_{g1} , refractive index n_1
 Layer 2: p-type, energy gap E_{g2} , refractive index n_2
 Layer 3: n-type, energy gap E_{g3} , refractive index n_3

Il concetto di una doppia eterostruttura (vedi figura) è quello di formare delle barriere di potenziale che inibiscano la diffusione dei portatori minoritari (permettendo di diminuire notevolmente lo spessore dello strato attivo).

Contemporaneamente, può essere instaurato un confinamento ottico (lo strato 2 funge da guida d'onda).

L'emissione stimolata avviene intorno allo strato 2, con $h\nu = E_{g2}$, per cui gli strati 1 e 3 avendo gap più elevati non agiscono da assorbitori (quindi le perdite risultano contenute)



Per avere radiazione coerente devo inserire in una cavità ottica. Svolgo che prevalga l'emissione stimolata devo avere una inversione di popolazione, che può avvenire in prossimità della giunzione

Per realizzare la cavità ottica mi serve una coppia di specchi e utilizzo le proprietà cristallografiche del SC

Taglio lateralmente // agli assi cristallografici del crys

↳ posso sfruttare il contrasto di n del SC a meno costante

$n = 3.6 \rightarrow n = 1$
 $R \approx 0.32$

LASER a semiconduttore

Eterostrutture tipiche

Layer 1: p-type, energy gap E_{g1} , refractive index n_1
 Layer 2: p-type, energy gap E_{g2} , refractive index n_2
 Layer 3: n-type, energy gap E_{g3} , refractive index n_3

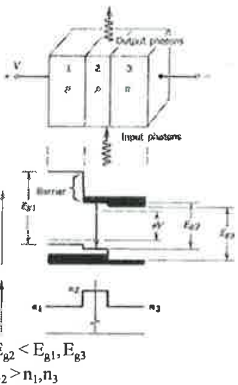
Esempi

InGaAsP/InP

Lo strato attivo 2 è $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$, mentre gli strati 1 e 3 sono in InP. I rapporti x e y sono scelti per ottenere bande di emissione nel range 1,1-1,7 μm .

GaAs/AlGaAs

Lo strato attivo 2 è GaAs ($E_{g2} = 1.42 \text{ eV}$, $n_2 = 3.6$), mentre gli strati 1 e 3 sono in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ con $E_g > 1.43 \text{ eV}$ e $n < 3.6$. Le bande di emissione sono nel range 0,82-0,88 μm con $x = 0.35-0.5$



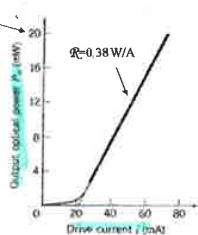
LASER a semiconduttore

Efficienza di conversione di potenza

Si definisce anche un'efficienza di conversione di potenza η , come rapporto tra la

potenza ottica di uscita P_o e la potenza elettrica applicata $\eta = \frac{P_o}{iV} = \frac{h\nu}{eV}$

$\eta \approx 40\%$
 N. B. Sono stati realizzati laser a semiconduttore con efficienze superiori al 70% !!



laser in InGaAsP operante a 1,3 μm

OSSERVAZIONE:

I fotoni provenienti dal pompaggio mi servono per invertire la popolazione. Attraverso la coerenza uso il fotone emesso x avere emissione stimolata. Il guadagno è quindi molto elevato.

Se il mio materiale ha una certa estensione ho dei fotoni che interagiscono con degli e^- (eccitati) per dare emissione stimolata.

Questi fotoni danno un'emissione potenzialmente coerente tenendo conto che ho un fotone in fase al primario.

LITOGRAFIA

La litografia è una tecnica di stampa chimico-fisica (delle immagini) basata sulla repulsione di olio e acqua, e fu inventata intorno al 1798 da un certo Senefelder come metodo economico per stampare testi o immagini. Oggi è una tecnica molto usata nella realizzazione dei semiconduttori (CI di produzione di massa).

Un particolare tipo di pietra calcarea levigata viene disegnata con una matita grassa e ha la particolarità di trattenere un sottile velo d'acqua nelle parti non disegnate, che il segno grasso respinge. La parte grassa però trattiene l'inchiostro, che viene trasferito al foglio quando si lavora al torchio. Quindi, la litografia si basa sulla incompatibilità dell'acqua con alcuni tipi di inchiostro.

La matrice di pietra calcarea deve essere costituita da carbonato di Ca e deve avere uno spessore che va dai 6 ai 12 cm.

Dopo averla levigata e finito il disegno, questa va spennellata con un liquido a base di acido nitrico, gomma arabica acidificata e acqua. L'ideale è avere non molta schiuma, ma persistente.

→ Per quanto riguarda i pattern di generazione e di replicazione, sono importanti i parametri come: la risoluzione, l'uniformità, la copertura e la trasmissione.

FOTOLITOGRAFIA



Il processo si basa sui seguenti steps:

- Applicazione del PR
- Esposizione del PR attraverso una maschera patternata
- Sviluppare il PR immergendolo in un solvente, che va a dissolvere il PR a maggiore solubilità

- Esporre parte del materiale ad un processo di etching (la parte - quella +)
- Portare via il PR rimanente

La IUPAC sottolinea la differenza tra macromolecole e polimeri:

macromolecola una molecola di grandi dimensioni e alto peso molecolare
 → singola molecola, come il DNA

polimero: si riferisce a più unità, quindi un polimero è costituito da più molecole (una bottiglia di plastica è fatta di PET).
 I polimeri possono essere organici o inorganici, e a loro volta possono essere distinti in naturali, semisintetici, sintetici.
 Possiamo distinguerli in omopolimeri e copolimeri; i primi sono costituiti da unità identiche, diversamente dai secondi.
 In genere le singole unità sono tenute insieme da legami covalenti, e i polimeri si sintetizzano da molecole organiche di piccole dimensioni note come monomeri.

L'ABS, cioè l'Acetonitrile Butadiene Stirene è un TERPOLIMERO

Esistono diversi tipi di catene polimeriche (strutture molecolari):

lineare, ramificate, incrociate

FOTORESIST

Il PR è un composto organico (polimero liquido) filato su un substrato, esposto e sviluppato su un pattern. La sua solubilità cambia una volta che viene esposto alla luce. In genere distinguiamo 3 componenti:

MATRICE: legante che conferisce proprietà meccaniche (adesione, resistenza) 10%.
Resina: costituita da vari polimeri organici → novolac

SENSIBILIZZATORE: fotoiniziatore PI 5% (PAC: Photo active compound)

SOLVENTE: Xilene, n-butile acetato 85%.

Il PI ha differenti gradi di solubilità prima e dopo l'esposizione 100:1
Possiamo distinguere 2 tipi di PR:

• **POSITIVO** rimosso dopo l'esposizione: aumenta la solubilità del polimero

• **NEGATIVO** rimane dopo l'esposizione: diminuisce la solubilità del polimero

Sia i PR + che quelli - sono usati, in base al design del dispositivo, al flusso di processo e alla richiesta del processo litografico

PR NEGATIVI

Farono i primi ad essere usati nella fabbricazione di dispositivi SC

Sono polimeri con catene molto lunghe, con un peso molecolare di $10^4/10^6$ g/mol, circa 1 ordine maggiore rispetto a quelli positivi

L'irradiazione si traduce in legame o reticolazione di catene polimeriche adiacenti, e quindi aumenta il peso molecolare. Presentano buona resistenza chimica

La parte non irradiata si dissolve in solventi aromatici (benzene, toluene, xilene)
↳ come matrice si usa gomma sintetica ciclizzata, in genere un polimero a base epossidica → SU-8

MECCANISMO PI A causa dell'irradiazione viene persa N_2 , quindi si genera il nitrene, una specie reattiva, che reagisce con l'SU-8 per formare dei reticoli e perdere solubilità attraverso solventi organici (sono però un problema per l'ambiente)

La riduzione dei PR - è limitata dal gonfiore della reticolazione esposta causato dal contatto col solvente (ammorbimento)

La libertà di exp è la misura in cui un materiale fotosensibile alla luce può essere sovra o sotto esposto, ma produce comunque un buon risultato
→ usato in microlitografia, ottica, fotografia. Presentano alta α di esposizione

PR POSITIVI

Sono diventati popolari grazie alla loro riduzione, alla loro migliore resistenza all'etching e alla loro stabilità termica

La matrice è in genere un polimero fenol-formaldeide: Resina Novolac e il solvente è di tipo polare organico, come l'etanolo o l'acetone

Come PI si usa il Diazoketone (DK), che modifica le sue proprietà di dissoluzione nello sviluppatore; ma è resistente ad etno prima di essere ammorbito la reticolazione

↳ il gruppo R ha un ruolo secondario

La risoluzione del PR è l'abilità di risolvere linee sottili nel modello finale
 2 fattori che possono influenzarla sono:

- la chimica del PR e il suo sistema di sviluppo
- l'esposizione
- la resistenza di deformazione al fumo termico durante il processo di lavoro

Se il resist è riscaldato oltre la T_g , il flusso termico può distorcere il pattern

La resistenza all'etching del PR è invece l'abilità di un resist di resistere alle cond. necessarie x trasferire il pattern.

Possiamo avere attacchi bagnati → forti o basici

attacchi asciutti → il plasma di O rimuove i materiali organici

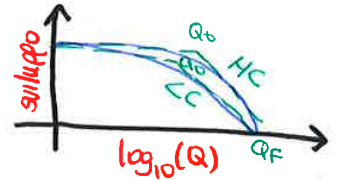
L'adesione del substrato è molto importante

Il contrasto del resist è quantificato in termini di γ (2-10)

$$\gamma = \frac{1}{\log_{10} \left(\frac{Q_F}{Q_0} \right)}$$

$$Q = I \cdot t$$

intensità
 tempo
 dose [mJcm⁻²]



dose minima di cui un processo ha bisogno x avvenire

Q_F dose / il resist è completamente dissolto (+) o inerte (-)

Maggiore è il contrasto, + sono nitidi i profili dei bordi delle linee sviluppate

Un buon PR deve avere:

- alta sensibilità, alto contrasto, alta T_g , buona resistenza all'etch, buona risoluzione, processi facili e ripetibili, lungo periodo di shelf-life, uso minimo di solventi, trasparenza, sicurezza, basso costo

TIPICO PROCESSO di un PR +



note stazionarie o OP. Se il substrato del PR è sufficientemente allora si afflette attraverso il resist, generando nel PR un pattern di intensità
 → si cura con degli shot assorbenti (aut affreno) per limitare le interferenze

1) PREPARAZIONE della SUPERFICIE

A) Pulizia del wafer: rimozione delle contaminazioni prima di rivestire il PR
 In genere si usano solventi come l'acetone, oppure si procede con deionizzazione

B) Promotore di adesione: HMDS rende la sup idrofobica → la superficie di si diventa non polare
 può essere introdotto in forma liquida oppure gassosa

6) **SVILUPPO**: è importante x la **qualità del pattern**. Eseguito a **spray** o x **immersione** in soluzione

Sono importanti la **forza dello sviluppatore**, l'**agitazione**, il **pH**, la **T** e l'**umidità** e tali parametri influenzano la **σ di dissoluzione** di entrambe le regioni esposte e non, così come quelle gonfie e distorte.

R+ (regione esposta) → soluzione alcalina $H_2O + KOH$

R- (regione mascherata) → solvente organico

La dissoluzione del polimero è complessa, quindi si determina empiricamente

→ **VIDEO**

RISOLUZIONE $R \sim \frac{\lambda}{NA}$
 $\rightarrow n \sin \alpha$

NANOFABBRICAZIONI I

più veloci, più economici, più funzionalità e nuovi fenomeni

↳ **APPRECCIO TOP-DOWN**

LITOGRAFIA OTTICA per pattern di superficie → limite di risoluzione
 + piccoli → migliore risoluzione → λ ridotta

Alcuni problemi legati alla nanolitografia risiedono nel fatto che la **natura ondulatoria della luce** non ci consente di crearne esattamente le caratteristiche su un wafer



LITOGRAFIA OTTICA

Abbiamo principalmente 3 metodi: a contatto, prossimità, proiezione

Il metodo a contatto ha una R migliore, ma può presentare dei residui che poi possono imprimersi nella maschera danneggiandola. Si ovvia, in parte, a questo problema con il metodo per prossimità, presenta un gap μm tra maschera e PR → questo metodo è xò soggetto a **diffrazione**.

Questi 2 metodi sono usati per la ricerca; invece, il 3° è usato per produzioni industriali

DIFFRAZIONE

La litografia non è limitata dal sistotico, ma dalla **dispersione della luce**, che passa attraverso aperture di dim simili alla λ del fascio incidente. Il fenomeno della diffrazione produce un pattern noto come **disco di Airy**

- **CONTATTO** → NO DIFFRAZIONE
- **PROSSIMITÀ** → NF DIFF → FRESNEL
- **PROIEZIONE** → FF DIFF → FROUNHOFER

La differenza tra i 2 tipi di diffrazione è determinata dal numero di Fresnel:

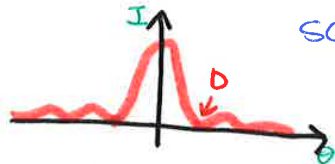
$$F = \frac{W^2}{L\lambda}$$

\rightarrow grandezza dell'apertura $\gg 1$ Fresnel
 \rightarrow distanza dell'apertura dallo schermo $\ll 1$ Fraunhofer

DIFFRAZIONE di FRESNEL consiste in una stampa di prossimità

min risolvibile $W_{min} = \sqrt{K\lambda L}$ \rightarrow parametro sperimentale associato al processo di condizionamento

DIFF di FRAUNHOFER



schema di 1 singola ap. circolare con ampiezza focale

$$D = 1.22 \lambda \frac{f}{d}$$

\rightarrow diametro \rightarrow diametro lente

Possiamo pensare ad una maschera come un reticolo di diffrazione, dove ogni apertura agisce come una sorgente puntiforme

CRITERIO di RAYLEIGH (apertura circolare)

\rightarrow È un criterio x la risoluzione, secondo cui il max centrale di ogni sorgente puntiforme si trova nel primo minimo del disco di Airy. Se ciò non viene rispettato non sono in grado di risolvere 2 sorgenti luminose (anche 1 lente si comporta così)

Secondo tale criterio 2 sp sono distinguibili se la loro sep angolare è \gg al raggio del disco di Airy, per ciascuno dei 2 pt

$$\theta R = 1.22 \lambda d$$

Quando voglio distinguere oggetti con piccola distanza si aumenta il diametro della lente o si diminuisce $\lambda \rightarrow$ pensa al nostro occhio

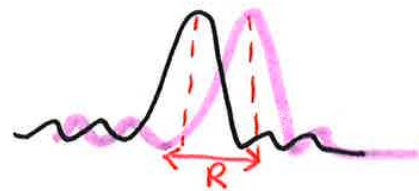
In termini matematici abbiamo:

$$R = \frac{1.22 \lambda f}{d} = \frac{1.22 \lambda f}{n(2f \sin \alpha)} = \frac{0.61 \lambda}{n \sin \alpha}$$

$$R = \frac{0.61 \lambda}{NA} = K_1 \frac{\lambda}{NA}$$

R migliore \rightarrow $> NA$
 $< K_1, \lambda$

dipende dal sys litografico
 \rightarrow apertura numerica (max angolo utile del sys)



ESEMPI

$$\sin \theta = 1.22 \lambda / D$$

$$\sin \theta = \tan \theta = \frac{d}{z} \rightarrow d = z \sin \theta = z \cdot 1.22 \frac{\lambda}{D}$$

NA di un sys ottico è la misura dell'abilità di 1 lente di raccogliere la luce e risolvere dettagli precisi ad una distanza fissa. Determina la risoluzione ottica e anche l'ampiezza di luce raccolto. Aumentando NA migliora R e si ha una intensità maggiore

$$I \propto (NA)^2$$

C_d e L_w devono essere controllate attentamente e sono determinate da:

fascio di distribuzione → I raggi UV hanno un profilo gaussiano. In SLA è scansionato in linea retta a v costante lungo l'asse x , che è la sup del fotopolimero

amorbidimento di radiazione nel resist → Il profilo di intensità del raggio UV e il pto trattato all'interno del photoresist

Segue la legge di Lambert - Beer

quando un fascio di luce monocromatica (I_0) passa attraverso una soluzione, parte della luce può essere amorbita, così l' di luce trasmessa è $< I_0$

$$A = \log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon c l$$

assorbanza ← A ← $\log_{10} \frac{I}{I_0}$ ← relazione lineare → $\epsilon c l$ ← coeff. di assorbanza
 ϵ ← conc. analit.
 l ← lung. del percorso

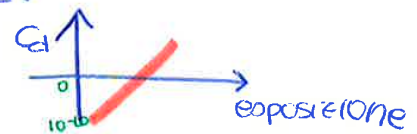
L_w : dipende dalla linea di scansione del laser gaussian, ed è \propto alla dim dello spot del raggio

$$L_w = W_0 \sqrt{2 C_d / D_p}$$

W_0 ← raggio del laser
 C_d ← cure e profonità di penetrazione

C_d : profondità della resina trattata in funzione della D_p , dall' esponitica, dell'area di exp e del tempo, e dell' int. di energia.

$$C_d = D_p \ln \left(\frac{E_{max}}{E_c} \right)$$



La SLA richiede:

- 1) un supporto su una struttura elevatrice e immersa in una tanica di liquido di monomero fotosensibile
- 2) Una fonte UV che irradia il monomero su un film sottile di liquido sopra il supporto
- 3) La piastra dell'elevatore è abbassata di un piccolo step, esponendo un nuovo strato di liquido monomero e il processo si ripete
- 4) l'intera parte viene trattata ancora una volta, e l'eccesso di resina e le strutture di supporto vengono rimosse

La solidificazione del monomero può avvenire in 2 modi diversi:

1) Modalità di superficie libera: la solidificazione avviene alla interfaccia resina/aria

↳ si evitano onde o tagli della sup del liquido che comprometterebbero la risoluzione della dim finale

l'obscensore si sposta verso il basso ad ogni passaggio → approccio TOP-DOWN

2) Modalità a sup. fissa: la solidificazione avviene all'interfaccia tra la finezza e la resina

LITOGRAFIA a 2 FOTONI

2P fornisce un ulteriore miglioramento alla risoluzione della SLA. Vengono eccitati 2P anche ricolmando gli UV.

Uno speciale PI inizia la reazione di polimerizzazione solo se viene attivato simultaneamente dai 2P → assorbimento non lineare

Il campo dell'intensità del laser può essere regolato in modo che tale evento si verifichi solo in una regione molto piccola vicino al focus → si tratta di una polimerizzazione estremamente locale, con R nell'intervallo delle decine di nm

La 2PP può verificarsi ovunque nel bagno monomerico, invece di avvenire solo nello strato superiore.

→ vd tabella con le differenze fra microlith e 2P

2P ASSORBIMENTO → scoperta da Maria Hayer nel 1931

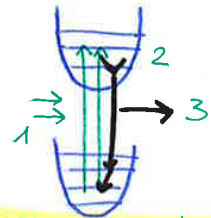
2P è una litografia 3D basata su un fenomeno ottico non lineare: processo a noi sconosciuto eccetto che nelle stelle

La TPA è un processo non lineare che include l'assorbimento di 2P, la cui en. combinata è sufficiente ad indurre una transizione molecolare ad uno stato e- eccitato.

$$2h\nu > E_{gap} : \text{stati virtuali}$$

I diagrammi di Jablonski per la TPA mostrano che 2P della stessa λ devono avvenire simultaneamente in t e in s per eccitare un e-

Il TPA avviene attraverso l'assorbimento di 2P di en. inferiore attraverso stati virtuali a vita breve (1). Dopo il processo di eccitazione avviene un processo di rilassamento agli stati en. della prima eccitazione mediante processi vibrazionali (2). Dopo avviene una emissione di fluorescenza (3), che è la stessa che avviene nel caso dell'eccitazione di un solo fotone.



→ fascio continuo $\propto I$: la prob. di assorbimento è uguale in ogni piano trasversale. La TPA prevede una eccitazione con finalità in un punto minuscolo

→ $\propto I^2$: la prob. di assorbimento raggiunge un picco nella regione focale

1) COMPRESSIONE TEMPORALE

Il TPA è un evento raro, e per incrementarne la IP sono richiesti sorgenti di luce intense; quindi fu evoluta per la 1ª volta nel 1961 dopo l'invenzione del laser

TPA può essere indotta mediante laser impulsati, in quanto ottengono le stesse eccitazioni con una potenza media minore, in accordo con il alto picco di intensità

PROCEDURE di FABBRICAZIONE :

- 1) la reazione di PP inizia nel **pto focale** del raggio
- 2) la struttura viene **scritta** spostando il campione rispetto al laser
- 3) lo **sviluppatore organico** lava il materiale non esposto
- 4) La struttura 3D indipendente è ottenuta su un substrato

La struttura 3D è realizzata con ZPP, se le **proprietà di solubilità** del materiale solido e del fotoresist **non solido sono diverse**

Infatti, x prima cosa vengono scritte le microstrutture attraverso un opportuno posizionamento del laser nei confronti del PR. Poi, il materiale non polimerizzato viene lavato via attraverso un solvente organico per fare rimanere solo la struttura indipendente.

TPA VOLUME - VOXEL

Nel TPA l'eccitazione è localizzata all'interno del **volume focale** del raggio laser → si ottengono **microstrutture 3D ($\sim 1 \mu\text{m}^3$)** in quanto la **soglia di polarizzazione** non viene raggiunta fuori dal **volume focale**

Nella **parte centrale** del fascio del raggio laser, l'effetto di PP è indotto in un **volume molto piccolo** detto **VOXEL**. Le dim del voxel, che possono essere + piccole della dim dello spot focalizzato, corrispondono al **volume del TPA**

Traslando il pto del laser attraverso il volume del PR consente di ottenere strutture 3D complesse

La forma del voxel è un **ellissoide** con un **lungo ax dz** , che definisce la **risoluzione assiale**, e un **angolo dx, y** corto che indica lo **spessore del voxel**

Le **geom** e le **dim** del voxel possono essere **modificate**, controllando:

- l'intensità del laser
- usando un'ottica con diverse NA
- il PI usato nel materiale PR

Un altro effetto da considerare è il **tempo di esposizione**, cioè la **dose**. La forma del voxel è infatti in funzione del t di exp

La **distribuzione dell'intensità** può essere vista mediante dei **punk di Arty**. Quando 2 di qsti sono molto vicini si riscontrano **effetti di prossimità**

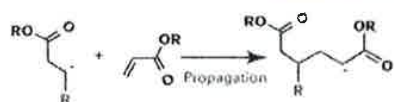
POLIMERIZZAZIONE RADICALICA



L'intero processo inizia con una molecola chiamata **Iniziatore**. Questa è una molecola con un'insolita capacità di frammentarsi. Quando si divide, la coppia di elettroni nel legame che viene rotto, si separerà. Quindi, dipartono due frammenti, chiamati frammenti iniziatori, parti della molecola originale, ognuno dei quali ha un elettrone spaiato.

(1)

Gli elettroni spaiati non sono molto contenti della loro situazione. Il doppio legame di C ha una coppia di elettroni che è facilmente attaccabile. Si viene a formare un nuovo legame chimico tra il frammento dell'iniziatore e uno dei carboni a doppio legame della molecola monomerica. L'intero processo, la rottura della molecola dell'iniziatore per formare radicali, seguita dalla reazione del radicale con una molecola monomerica è chiamata fase di **iniziazione** della polimerizzazione.

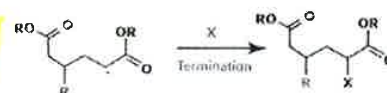


L'aggiunta di ulteriori molecole monomeriche alle catene in accrescimento, prende il nome di **propagazione**. Poiché si ha un continuo remake del radicale, possiamo continuare ad aggiungere sempre più molecole e quindi possiamo costruire lunghe catene di essi. Le reazioni di auto-perpetuazione come questa vengono chiamate **reazioni a catena**.

(2)

(3)

La **terminazione** è il terzo e ultimo step della polimerizzazione a catena. I radicali sono instabili e possono trovare un modo per accoppiarsi senza generare un nuovo radicale, questo può avvenire principalmente in due modi:



- 1) Le due estremità della catena finiscono per trovarsi l'una con l'altra in un processo noto come **accoppiamento**.
- 2) La catena viene trasferita al polimero e il risultato è quello di un **polimero ramificato**, Spesso, l'elettrone non appaiato non è così vicino alla fine della catena di propagazione. Questo elettrone reagirà con una molecola monomerica, proprio come ha fatto il frammento dell'iniziatore, e inizierà una nuova catena che cresce fuori dalla metà della prima catena.

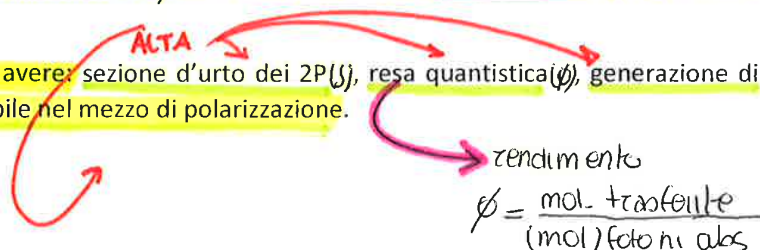
FOTOINIZIATORE (PI)

Con PI intendiamo una molecola sensibile alla luce, che produce una specie attiva (radicale o ionica) che causa fotopolimerizzazione. Esistono due classi di PI che dipendono dalla natura della specie attiva che generano:

- **Radicali** ampiamente usati (benzofenone e i suoi derivati). Genera radicali liberi, che avviano il processo di polimerizzazione degli acrilati;
- **Ionica** generatori di foto-acidi attraverso la produzione di H^+ . Vengono usati per la polimerizzazione degli epossidi.

In 2PP, la polimerizzazione avviene all'interno del volume del materiale:

- Sia PI che monomero sono trasparenti al laser λ , al fine di consentire la **trasmissione** del raggio laser e la **messa a fuoco nel volume**;
- Il PI per essere efficiente deve avere: sezione d'urto dei 2P(σ), resa quantistica(ϕ), generazione di radicali liberi, deve essere solubile nel mezzo di polarizzazione.



APPLICAZIONI

L'alta risoluzione di stampa permette di raggiungere le dimensioni caratteristiche sub- μm e consente una libertà di progettazione per parti molto complesse, impossibili da produrre con le tecniche convenzionali.

(1) IMPALCATURE PER CELLULE-MIGRAZIONE CELLULARE

Realizzazione di microstrutture tridimensionali simili a gabbie con dimensioni dei pori sufficientemente piccole per differenziare le cellule tumorali da quelle non-tumorali della mammella umana in base al diverso comportamento di invasione. Le gabbie cubiche con maglie di circa 3, 18 e 85 μm^2 di pori delle facciate laterali sono stampate in un fotoresist biocompatibile

(2) BIOMIMETICA

Studi sui gecki per analizzare le loro capacità adesive basate su una struttura gerarchica. Oppure il paradosso *Salvinia*, si tratta di superfici super idrofobiche con perni idrofilici per la ritenzione di aria sott'acqua. Queste vengono studiate allo scopo di realizzare rivestimento con proprietà di ritenzione d'aria a lungo termine, per la riduzione dell'attrito delle navi e la realizzazione di interfacce termoisolanti.

(3) MICRO AGHI (INDOLORE) PER LA RACCOLTA DEL SANGUE

Vengono realizzati cercando di imitare le proboscidi delle mosche che hanno un'altezza di circa 2mm a forma di punte coniche affilate. Vengono quindi sfruttati per proprietà medicali come il trasporto di farmaci e il prelievo di sangue, grazie alla forza capillare.

(4) MICROMACHINE MAGNETICA

Il microtransporter può attivamente raccogliere, incapsulare, trasportare e rilasciare in modo controllato micro-nanoagenti. Il metodo di fabbricazione è basato sul 2PL e sulla deposizione fisica selettiva di vapori di materiali magnetici

2) ESTINZIONE RADICALE

Nella polimerizzazione di tipo radicale, la crescita delle catene macromolecolari dipende molto dai rapporti tra i diversi processi simultanei (iniziazione, propagazione e cessazione) e l' O_2 svolge un ruolo importante.

L' O_2 è una specie di radicale (2R), quindi i fotoiniziatori radicalici sono fortemente inibiti dalla sua presenza → abbiamo limitazione nella polimerizzazione dei bulk dei film sottili, che è però un vantaggio nella polimerizzazione a due fotoni. O_2 ferma la polimerizzazione attraverso 2 possibili percorsi:

- 1) Estinzione dello stato tripletto, effetto debole.
- 2) Estinzione del radicale, radicali meno attivi, riduzione dell'efficienza di polimerizzazione.

Come possibile processo di polimerizzazione, l'effetto di smorzamento del radicale può essere utilizzato come effetto soglia per confinare la dimensione del voxel polimerizzato. Adattando l'intensità della luce al volume focale, è possibile raggiungere uno stato in cui i radicali indotti da TPA sopravvivono e iniziano la polimerizzazione solo nella regione in cui l'energia di esposizione è maggiore della soglia.

Un'ulteriore diminuzione della dimensione del voxel polimerizzato è possibile ottimizzando la concentrazione degli estintori (cioè qualsiasi specie chimica che tende a proibire la fotopolimerizzazione) → Aggiungendo estintori prescritti in soluzione di resina, è molto più facile controllare la polimerizzazione rispetto all'uso di ossigeno disciolto.

Con la precisione di fabbricazione dettata dal limite di sotto-diffrazione, è possibile realizzare dispositivi di dimensione su scala nanometrica e con nano-funzionalità.

THROUGHPUT – VELOCITÀ EFFETTIVA DI ATTRAVERSAMENTO

Il processo a due fotoni è una tecnica estremamente lenta per la produzione di massa, a causa del processo di scrittura punto a punto. L'intervallo di velocità del processo TPP (mantenendo la risoluzione sub-micrometrica) assume valori differenti in base al contesto in cui viene utilizzata:

- Ricerca accademica: $\mu\text{m/s}$ - mm/s ;
- Pochi m/s utilizzati nell'industria per processi laser (ad esempio metodi litografici classici)

Dalla prototipazione alla produzione di semiserie → Strategie proposte:

- Sintesi del fotoiniziatore con alta efficienza
- Influenza della modalità di scansione **A**
- Polimerizzazione a due fotoni multifocale **B**
- Replica **C**

A) MODALITÀ DI SCANSIONE

L'impatto della traiettoria del fascio laser sui tempi di produzione, utilizzando due metodi diversi:

- 1) Vector scan o Contour Scanning Method (CSM- ha un'efficienza migliore del 90% rispetto alla RSM)
- 2) Raster Scanning o scansione orizzontale (RSM)

Per le applicazioni in cui l'oggetto deve essere riempito completamente (ad esempio microlenti) → ulteriore step di esposizione UV.

Svantaggio: possibile diminuzione delle prestazioni: crack nella struttura.

- Più di 10 repliche da un singolo master, senza deterioramento della struttura risultante.

Svantaggi

- Gamma di geometrie o oggetti impossibili o troppo difficili da replicare (micropompe,...)
- Difficoltà nella separazione dello stampo dal master

VEDI GRAFICO RIASSUNTIVO SULLA LITOGRAFIA

SOFT LITHOGRAPHY

"Soft" significa che non sono coinvolte particelle energetiche (elettroni, ioni) o radiazioni (raggi UV, raggi X). Invece, viene utilizzato uno stampo elastomerico morbido.

Caratteristiche:

- A basso costo.
- stampa o trasferimento, modellizzazione
- Risoluzione di solito non molto alta.
- Applicazione in microfluidica, nell'ambito biomedico.

Un master è realizzato con tecniche litografiche e uno stampo è tratto da questo master. Il poli-di-metil-silossano (PDMS) è il materiale più popolare per gli stampi.

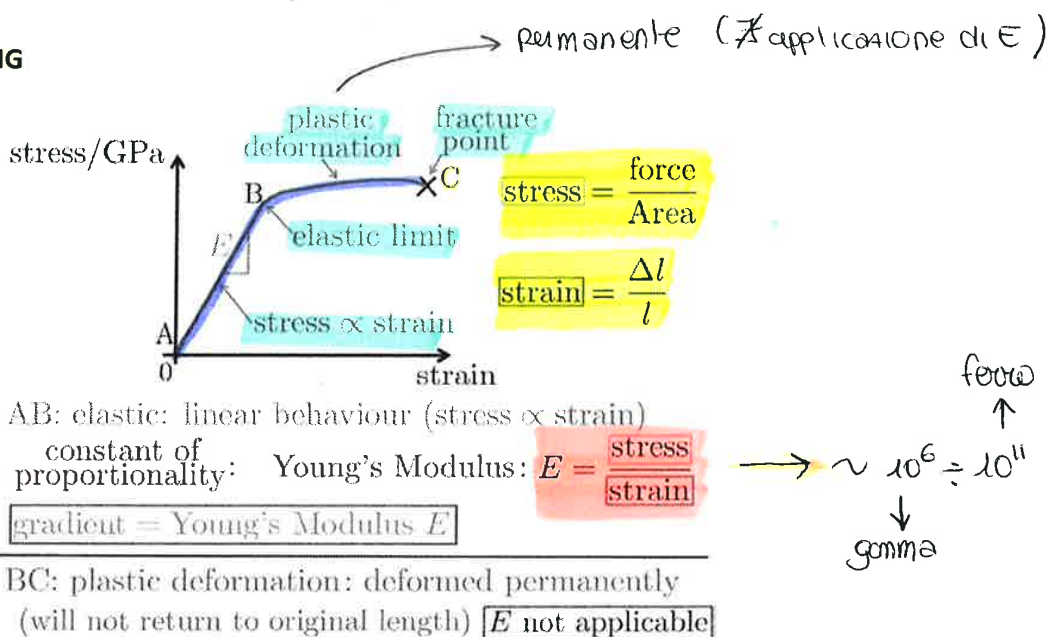
PDMS

Elastomero silconico con ampia gamma di viscosità che si adatta sulla superficie di ampie aree, morbido, flessibile e facile da modellare. Chimicamente inerte, otticamente trasparente, non igroscopico e gode di buona stabilità termica e con bassa energia superficiale: legami reversibili (o permanenti).



Sigilla su superfici piatte e pulite per microfluidica e può essere incollato su un vetrino per creare componenti micro-fluidiche. Risulta essere durevole (riutilizzabile), a bassa dilatazione termica e con una migliore risoluzione: 2-10 nm (per PMDS), biocompatibile (anche per additivo alimentare) e sicuro per l'ambiente.

MODULO DI YOUNG

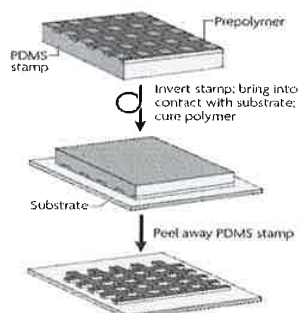


Vantaggi: produce elementi isolati senza uno strato di interconnessione, può essere utilizzato su qualsiasi supporto.

Soluzione: bassa viscosità e forti interazioni con lo stampo PDMS → corretto riempimento dei canali. Può essere usato con prepolimeri termici o UV-sanabili, sali inorganici,

Lo stampo PDMS viene posizionato direttamente sopra il substrato e la soluzione viene collocata alle estremità aperte del canale. A causa dell'effetto capillare, la soluzione riempie completamente i canali dello stampo in pochi secondi. Quando la soluzione riempie i canali dello stampo, viene sanata.

3) MODELLATURA A MICRO-TRASFERIMENTO ($\mu - TM$)



Il molding è una forma concettualmente semplice di trasferimento dei modelli mediante la litografia morbida. Uno stampo polimerico a motivi topografici viene posto a contatto con un precursore, che può essere un prepolimero, una soluzione o un fuso. Successivamente, il polimero viene reticolato (si indurisce e quindi non posso modificarlo più di tanto) e lo stampo in PDMS viene rimosso – i risultati sono microstrutture polimeriche sul substrato ($R < 500\text{nm}$). Lo stesso stampo PDMS può essere utilizzato più volte.

La tecnica $\mu - TM$ prevede una costruzione in 3D layer by layer. Vantaggi

- Processo rapido, replica di microstrutture isolate o interconnesse in 5 minuti;
- Nessun gradiente di concentrazione: in altre tecniche (MIMIC) spesso i componenti possono essere assorbiti dal PDMS durante il riempimento dei canali;
- Non sensibile alle variazioni della viscosità della soluzione nel tempo (processo veloce);
- Basso capitale e costi operativi.

Svantaggi

- La deformazione dello stampo può essere riscontrata durante l'indurimento di micro-trasferimento;
- Durante il processo, il film sottile può divergere dalla forma originale (restringersi).

>> VEDI SLIDE CON IMMAGINI <<

2PP + MEMBRANE $\mu - TM - 3D$ MOLDING

Valgono gli svantaggi considerati nei casi precedenti.

La replicazione delle caratteristiche con sbalzi, o cerchi chiusi, sono impossibili da realizzare senza incastrare lo stampo irreversibilmente al master. Recentemente si è ragionata con una tecnica di membrana assistita, con le due tecniche sopracitate. In genere viene utilizzato uno stampo di PDMS.

- 2PP master fabrication, instead of closed loops, area filled with thin membrane.
- PDMS mold (inverse replica) with a void space at the site of the membrane. Gentle compression of the mold to form a reversible seal around the membrane.
- Prepolymer solution fills the mold, but is excluded from the site of the membrane.
- Curing and releasing from the mold generate replicas of the masters, but with loops in the replicas at the sites of the membranes in the masters.

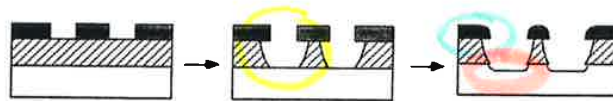
etching non è facile, quindi selezionare il tipo di maschera è una delle poche scelte che possiamo fare. Per esempio, un photoresist prende il nome di "soft mask", mentre SiO oppure SiN si dicono "hard mask" e sono molto più resistenti del solo PR.

WET ETCHING ISOTROPICO

Vengono usati dei liquidi etchanti con dei wafer immersi in soluzioni etchanti → solo processi chimici. I prodotti di reazione sono solubili nel solvente o nei gas. È una tecnica economica e semplice, ma difficile da controllare (non riproducibile): infatti, non è molto popolare allo scopo di trasferire i pattern nelle nanofabbricazioni.

DRY ETCHING ANISOTROPICO

Vengono usati degli etchanti in fase gassosa in plasma → avvengono sia processi chimici che fisici (sputtering). I prodotti di reazione sono gassosi. Il DPE viene usato per molti materiali dielettrici e alcuni metalli, come l'Al, il Cr... Invece, per altri metalli un etching a bassa selettività è migliore per patternare essi usando lift-off.

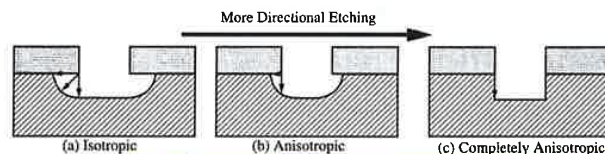


Profili di etch → come le pareti appaiono sotto il bordo della maschera.

- L'etching si verifica sia verticalmente che orizzontalmente (undercutting della maschera di PR)
- Può verificarsi l'erosione del resist
- L'etchante può attaccare il substrato portando ad un cambiamento del profilo

Etching direzionale → misura della velocità di etching nelle differenti direzioni, in genere si ragiona confrontando quella verticale con quella laterale

$$R_L = \frac{\text{Horizontal Etch Rate}(R_h)}{\text{Vertical Etch Rate}(R_v)}$$



- Etching isotropo: la velocità di etching è la stessa in ogni direzione, ed è in genere legato a processi chimici (wet etch, plasma etch) ($R_L = 1$).
Generalmente non viene usato per nanofabbricazioni; risulta essere veloce, facile ed economico; inoltre, è ottimo da usare con larghe caratteristiche dove la pendenza laterale non ha importanza ed è utile per tagliare la maschera (per un facile lift-off).
- Etching anisotropo (si preferisce al precedente): la velocità è altamente direzionale, ed è legato a processi fisici (bombardamento energetico direzionale) ($0 < R_L < 1$).
È un processo tipicamente molto costoso, ottimo per realizzare piccole strutture con pendenze verticali; infatti, risulta essere uno dei metodi preferiti per il trasferimento dei pattern nei processi di nanofabbricazione.

- Il potenziale elettrochimico può essere variato dalla presenza di contaminazioni, specialmente per i films metallici
- Il processo di controllo è veramente difficile e l'uniformità può essere bassa

ORIENTAZIONE ANISOTROPA DIPENDENTE: WET ETCHING NEI SEMICONDUCTORI CRISTALLINI

Tipicamente, il wet etching è isotropo, ma nei materiali cristallini la velocità di etching è tipicamente bassa su una superficie densa che su una superficie poco compatta. Gli attacchi anisotropi hanno direzioni che dipendono dalla velocità di attacco (basta pensare alle diverse orientazioni del Si → vedi immagini)

STOP ETCHING

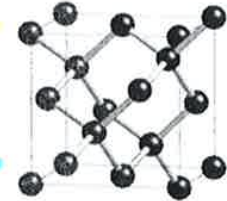
Nei processi di wet etching, la profondità di attacco è difficile da controllare, quindi è necessario un layer che funga da stop. Questo può essere realizzato controllando la velocità: ossido e nitruro; oppure controllando il drogaggio: il B pesante dopato di Si ha una velocità di etching molto bassa, che si dissolve più lentamente del Si.

In genere, il wet etching è isotropo; tuttavia, sui materiali cristallini ha direzioni che dipendono dalle velocità di etching (anisotropo).

La velocità di etching è tipicamente più bassa sui piani più densamente impaccati rispetto a quelli meno impaccati. Piani diversi quindi hanno differenti densità atomiche. Alcune sostanze chimiche come il KOH taglia il silicio lungo un asse preferenziale.

WET ETCHING ANISOTROPO DEL SI

L'orientazione selettiva dell'etching nel Si prevede un impaccamento più denso di alcune orientazioni rispetto ad altre numero di legami pendenti (valenze non saturate).



c-Si struttura diamante cubico a facce centrate. Vi sono 4 valenze per atomo, ogni atomo ha 4 primi vicini e quindi presenta una configurazione tetraedrica.

La velocità di etching segue la seguente relazione: $[100] \approx \text{hundreds} \times [111]$

Inoltre, i piani (100) e (110) presentano due legami pendenti che possono reagire, mentre il piano (111) ne ha solamente uno che gli conferisce una velocità inferiore.

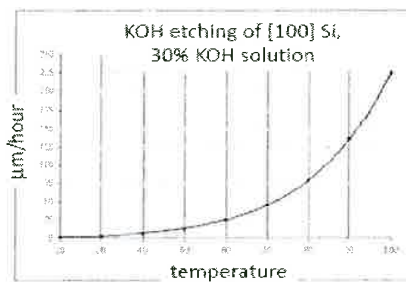
KOH etch selectivity

$$[111] : [110] : [100] \approx 1 : 600 : 400$$

Etched trench



Effect of slow [111] etching with KOH etching virtually stops



Etch mask: SiO_2 or Si_3N_4 or Cr/Au



FINE ETCH

Nel processo di wet etching la profondità di taglio è difficile da controllare, quindi bisogna interrompere l'etch al livello del layer. Questo può avvenire secondo due modalità:

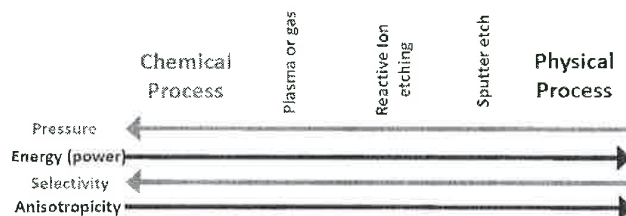
- controllato da parte della velocità: ossidi e nitridi. Man mano che la velocità diminuisce, andando da ordini di grandezza di a , si ha una maggiore difficoltà nell'effettuare il processo di etching.
- Controllato dal dopaggio: il Si pesantemente dopato con B ha una velocità di etching molto ridotta (si dissolve più lentamente del Si puro). In genere, si dopa la parte superiore del wafer e l'etching parte dalla parte inferiore.

3) MECCANISMO di ETCHING FISICO e/o REACTIVE ION ASSISTITO CHIMICAMENTE

È la combinazione dei processi chimico e fisico e prevede un più alto tasso di rimozione del materiale. Risulta essere la tecnica di dry etching più usata.

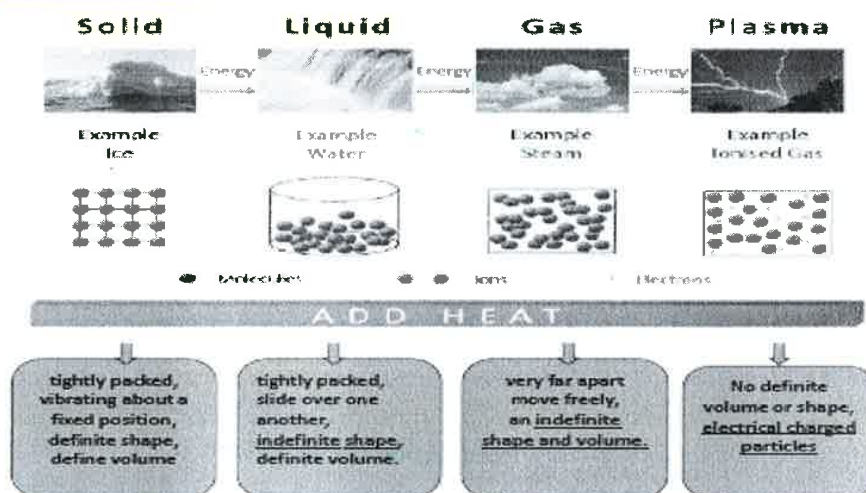


- **Reactive Ion Etching (RIE)**



COS'È IL PLASMA?

È il quarto stato della materia in continua eccitazione



COS'È IL PLASMA?

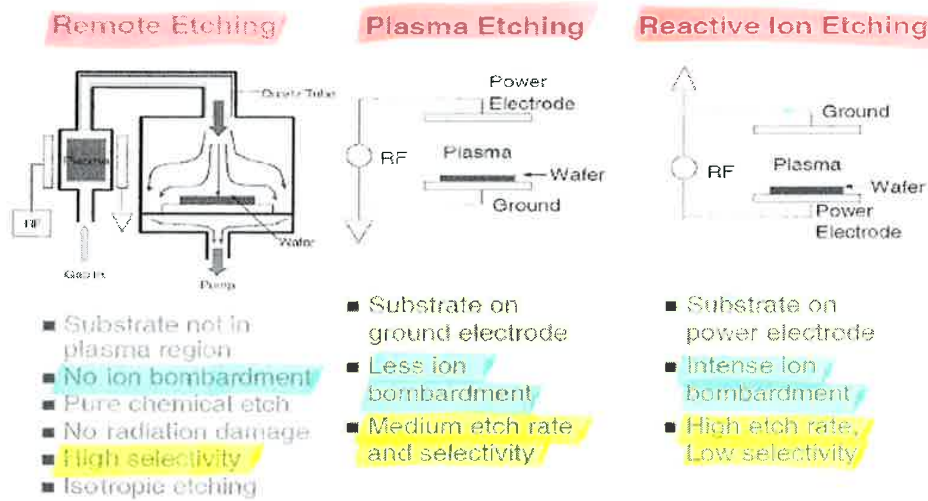
Quando la temperatura è abbastanza elevata il gas si trasforma in plasma. Un plasma è un gas parzialmente ionizzato dove, invece di una nuvola di atomi flottante attorno, abbiamo una nuvola di particelle cariche positivamente e negativamente (ioni e elettroni) che hanno molta energia.

Esso consiste in un numero eguale di ioni e di elettroni separatamente, tipicamente a basse pressioni e un diverso numero di molecole neutre non ionizzate.

Una coppia elettronica viene continuamente creata attraverso ionizzazione e viene continuamente distrutta per effetto della ricombinazione. Il plasma è macroscopicamente neutro in quanto ioni e elettroni sono bilanciati.

Esistono due principali tipi di plasma:

- **Plasma naturale**, che esiste solo a T molto alte o basse T nel vuoto. Non reagisce rapidamente, ma è molto caldo con una $T > 20000^{\circ}\text{C}$. La sua energia è così elevata che vaporizza tutto quello che tocca. Il plasma non è difficile da osservare in natura: fulmini, sole; anche lo spazio che conduce i



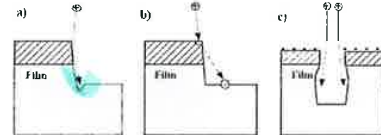
RIMOZIONE FISICA

A) Sputter Etching (campione all'interno del plasma)

Risulta molto simile alla sputter deposition, ma adesso il target diventa il substrato da incidere. Gode di scarsa selettività (2:1 o 1:1) ed è molto anisotropa. La velocità di etching dipende dall'efficacia dello sputter che è funzione dell'angolo di incidenza. Inoltre, l'etch è lento e i gas reattivi, come possono essere aggiunti per migliorare notevolmente la selettività e la velocità di etching.

I problemi associati allo sputter etching, o a qualsiasi etching con un alto grado di etching fisico/ionico, sono:

- scavatura nella parte inferiore della parete laterale
- rideposito di PR o di altre materiale
- carica e distorsione del percorso degli ioni



Il campione fuori dal plasma può essere puramente fisico quando si usano gas inerti pesanti.

B1) Ion Beam Etching (IBE)

- Il plasma è usato per generare un fascio di ioni (Ar^+), che viene accelerato per etchare il campione quindi non c'è etching diretto da parte del plasma.
- La pressione è bassa (Torr), quindi si ha un percorso libero e meno perdita di energia dovuta alle collisioni
- Alta tensione di accelerazione (>1kV), che porta ad una velocità di etching di circa 10-30 nm/min
- Nonostante l'elevata tensione e la bassa pressione, questa velocità è ancora inferiore alla velocità tipica del'RIE dove domina l'etching chimico.
- Il campione viene inclinato per incrementare l'uniformità, ma questo implica ombreggiature per strutture ad alto rapporto di aspettazione

B2) Chemical Assisted Ion Beam Etching (CA-IBE), (sample + reactive gas, outside plasma)

- Direzionale;
- Non selettivo- resa di sputter simile per materiali differenti;
- Ci potrebbe essere una significativa rideposizione.

Il controllo del rapporto tra queste due componenti può modulare la velocità e il profilo di etching.

Adesso analizziamo gli step di reazione

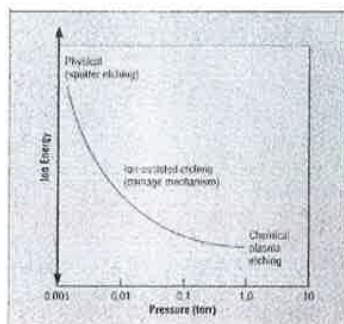
l'elettrone colpisce una molecola di gas creando un radicale libero, che si diffonde sulla superficie del campione e viene da esso adsorbito. Avviene dunque una reazione sulla superficie e il prodotto di reazione viene volatilizzato diffondendo nel gas.

ETCHING DIREZIONALE BASATO SU TRATTAMENTI AL PLASMA

La maggior parte dei gas reagenti contiene alogeni: Cl, F, Br, I. La scelta dei reagenti gassosi/film specifici dipende da:

- Se il punto di ebollizione è basso i sottoprodotti volatili possono essere spinti via;
- Se il punto di ebollizione è alto può essere richiesto un etching a elevata T;
- Selettività dell'etching ai resist e ai film sottostanti;
- Anisotropicità.

ENERGIA IONICA vs PRESSIONE per un PLASMA



1) BASSA PRESSIONE (<10 mTorr)- fisico:

Cammino libero medio e caduta di tensione elevati portano ad un bombardamento ionico più energetico e direzionale, e ciò implica: anisotropia, bassa selettività e bassa velocità di taglio dovuta alla bassa densità di ioni e radicali liberi.

2) ALTA PRESSIONE (>100 mTorr) – chimica:

Cammino libero medio e caduta di tensione bassi, portano ad avere un etching chimico isotropo.

3) RIE è desiderato un plasma a bassa pressione con elevata densità di ioni (ICP):

- Incisione con sputtering (SE): pressione più bassa possibile affinché il plasma possa essere sostenuto; (1)
- Modalità RIE ad alta densità: 1-10mTorr; (3)
- Modalità RIE bassa densità: 10-100mTorr;
- Modalità al plasma:> 100mTorr. (2)

Per quanto riguarda le superfici orizzontali, la velocità di etching è indipendente dalla temperatura; mentre, per le pareti verticali la temperatura ha un ruolo importante in quanto la passivazione dipende dalla volatilità dell'inibitore.

Tipici inibitori sono fluoropolimeri come il Teflon.

RIE A BASSA DENSITÀ DI PLASMA

Capacitively coupled plasma (CCP) system è sicuramente la più importante forma di dry etching. Il set up sperimentale del RIE, usando piatti paralleli è un sistema a plasma a bassa densità; infatti, le specie reattive e gli ioni hanno una densità molto bassa e ciò implica bassa velocità di etching.

At a pressure of 20 mT the plasma consist of

Neutral Species	10^{15} cm^{-3}
Reactive Neutral Species	$10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
Ions and Electrons	$10^8 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$

In modo poco preciso possiamo dire che il plasma è costituito per circa l'1% di radicali e per lo 0.01% di ioni.

RIE AD ALTA DENSITÀ DI PLASMA

Inductively coupled plasma (ICP) system- Sistema con plasma ad elevata densità.

Si ha un elevato campo magnetico nella bobina, quindi gli elettroni si muovono attraverso lunghe traiettorie circolari, determinando una più alta probabilità di collisione e ionizzazione. L'elevata densità del plasma determina una elevata densità di etching e la bassa pressione determina invece un minor bombardamento e quindi minore energia ionica che influiranno sulla bassa direzionalità.

Il vantaggio è il controllo indipendente di densità degli ioni e della energia degli ioni, che nel sistema CCP-RIE sono strettamente legati, cioè una più alta potenza incrementa entrambi.

REACTIVE ION ETCHING

A causa della sua simultanea anisotropia e selettività, RIE è molto usato. Sono stati eseguiti molti lavori per semiconduttori e dielettrici e per pochi metalli, che formano sottoprodotti di etching volatili.

Selezione del gas:

- Reagisce con il materiale da incidere
- Compare nei prodotti di scarto a bassa tensione di vapore

NANOFABBRICAZIONI – RIE: Nano-punti, nano-buchi, nano-anelli, nano-grate, nano-canali fluidici

CONFRONTO

NANOTECNOLOGIE E NANOFIBRE

La nanotecnologia è quel ramo della scienza applicata e dell'ingegneria che si occupa del controllo della materia organizzata in scala atomica e molecolare, e coinvolge l'ingegnerizzazione su piccola scala per la realizzazione di dispositivi piccoli, compatti, leggeri, veloci, che possono fare molte cose minimizzando l'uso delle materie prima per la loro costruzione.

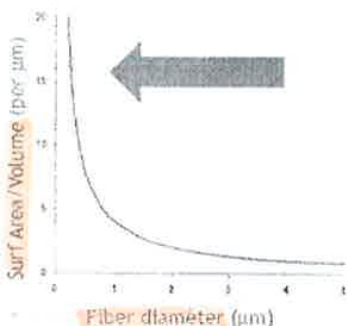
Una nanofibra è una fibra continua che ha un diametro inferiore ai 500 nm. Quando il diametro di una fibra polimerica diminuisce, si osservano caratteristiche interessanti come performance meccaniche superiori e un rapporto superficie/volume molto grande. Per esempio, sono state effettuate ricerche sulla seta di ragno e la sua forza è risultata molto più forte di quella della fibra di acciaio a parità di dimensioni.

Riducendo la dimensione d , la forza aumenta in quanto diminuiscono i difetti, migliora l'orientamento e migliora la formazione di una struttura fibrillare.

NANOFIBRE

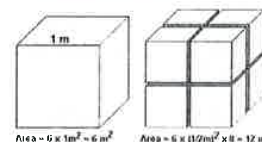
Quando descriviamo le nanofibre (NF) è necessario concentrarsi essenzialmente su:

- **dimensione:** le NF sono talmente piccole che possiedono proprietà chimiche e fisiche uniche.
- **Rapporto superficie/volume:** si tratta di superfici molto grandi rispetto al loro volume, e quindi si ragiona in termini di nuove tecnologie che richiedono ambienti sempre più piccoli ove fare avvenire le reazioni chimiche.



Trascurando gli spazi nel mezzo, i volumi sono gli stessi, ma la superficie dei cubetti più piccoli messi insieme risulta essere molto più grande di quella del singolo cubo (pensa all'esempio delle zollette di zucchero).

ESEMPIO:



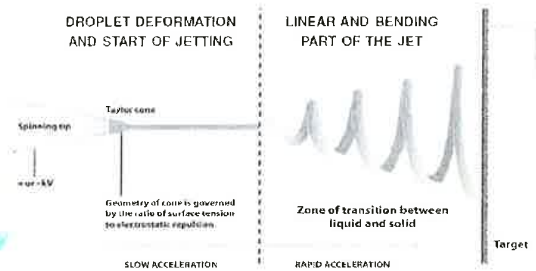
In particolare, osservando l'effetto su scala notiamo che il rapporto S/V aumenta drammaticamente andando verso i nm , quindi in modo inversamente proporzionale alla dimensione.

Le NF possono essere prodotte attraverso diverse tecniche:

- **Processi di melting:** questo è il metodo più comune, che prevede la fusione dei polimeri che successivamente vengono fatti girare attraverso fori molto piccoli. In base al modo in cui la fibra viene fatta girare ne otteniamo una estesa in modo più fine (pensa allo zucchero filato).
- **Sintesi a modello:** è un modello/calco nanoporoso costituito da pori cilindrici di diametro uniforme, e consente di produrre fibre solide o cave. L'unico svantaggio è quello di non poter realizzare singole nanofibre continue.
- **Separazione di fase:** comporta dissoluzione, gelificazione, estrazione con solvente, refrigerazione, e produce schiume nanoporose
- **Electrospinning:** è il processo che si preferisce in quanto produce fibre di piccole dimensioni, non richiede molto tempo, e si può produrre una massa di NF in modo continuo.

PROCEDURE

FASE I: Una riserva di materiale precursore ad alta coesione molecolare, fuso o in soluzione, è immerso in un campo elettrico per aumentarne il potenziale elettrostatico. Innalzando il potenziale elettrostatico ^{che comporta} aumenta la carica superficiale del fluido. Il volume di fluido contenuto nella punta dell'ago, grazie alla carica superficiale acquisita riesce a vincere la tensione superficiale che ne influenza la forma. La repulsione elettrostatica contrasta la tensione superficiale e la goccia è tesa; in un punto critico un flusso di liquido erompe dalla superficie.

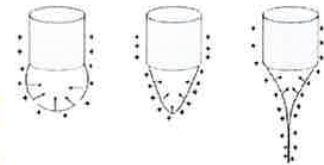


FAS II: Il jet viene ulteriormente elongato attraverso un processo di whipping (di frusta) causato dalla repulsione elettrostatica. L'elongazione e l'assottigliamento della fibra derivano da questa instabilità di flessione, portando alla formazione di fibre uniformi con diametri su scala nanometrica.

Adesso analizziamo nel dettaglio le due fasi:

FASE I

- 1) La soluzione polimerica è trattenuta dalla sua tensione superficiale alla fine di capillare. Attraverso un campo elettrico vien indotta una carica sulla superficie del liquido. La mutua repulsione di carica causa una forza diretta in direzione opposta alla tensione superficiale.
- 2) Nel momento in cui l'intensità del campo aumenta, la superficie emisferica della soluzione all'apice del capillare si distorce diventando di forma conica, ovvero il colo di Taylor.



La ^(ω) geometria del cono è governata simultaneamente da: repulsione elettrostatica e tensione superficiale (attrattiva).

- 3) L'incremento del potenziale oltre una tensione critica viene espulso un getto di liquido stabile e...
 - a. Si rompe in ulteriori goccioline a causa della tensione superficiale per bassa viscosità del liquido electrospinning.
 - b. Se il polimero ha alto peso molecolare e la sua soluzione è mediamente viscosa, il getto dal capillare viaggia verso il bersaglio senza distruggersi in ulteriori goccioline electrospinning.

Analizziamo la deformazione delle goccioline e l'inizio del getto:

In assenza di un campo elettrico, la goccia tenderebbe ad assumere una forma di equilibrio in quanto viene controllata dalla gravità e dall'energia superficiale. Quando un campo elettrico viene applicato, la goccia attaccata all'apice diventa elettricamente carica. L'interazione del fluido carico con il campo elettrico esterno dà luogo a deformazioni della sua forma. Vicino ai valori del potenziale critico, essa assume una forma conica con semi-angolo caratteristico del cono, che è determinato per essere dell'ordine dei 30°.

Taylor ha dimostrato che un fluido viscoso esiste in equilibrio in un campo elettrico quando esso ha la forma di cono con semi-angolo verticale di 49.3°.

Un altro problema relativo all'avvio del getto (fase 1) è la forza di il campo elettrostatico richiesto. Taylor ha anche dimostrato che la tensione critica massima a cui si sviluppa instabilità nel fluido spruzzato è dato da:

$$V_c^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} (\ln 2L/R - 1.5) (0.117 \pi R \gamma) \propto H^2$$

I polimeri naturali sono difficili da elaborare in nanofibre in quanto la loro natura è instabile e le loro proprietà meccaniche sono nettamente deboli. Collagene, Gelatina, Seta, DNA

MODIFICHE SUPERFICIALI

I polimeri naturali possono essere immobilizzati sulla superficie di polimeri sintetici senza modificare le proprietà di bulk. Gli agenti possono essere incorporati direttamente all'interno delle nanofibre.

Le principali tecniche di modifica superficiale sono: i trattamenti al plasma, metodi chimici in umido, polimerizzazione di polimeri aggraffati alla superficie, unione di electrospinning di polimeri e agenti attivi della superficie.

TRATTAMENTI AL PLASMA

È un metodo non specifico ampiamente usato per la funzionalizzazione della superficie. Si procede nel seguente modo:

- Selezione della sorgente di plasma:
 - a) Trattamenti con $O_2, Ar,$ o aria introduzione di un gruppo polare sulla superficie
 - b) Differenti energie di plasma i trattamenti possono produrre cambiamenti nelle proprietà dei materiali.
- Miglioramenti:
 - Bagnabilità, polarità della superficie, bio-adesione.
- Svantaggi:
 - La mancanza di rivestimento o di omogeneità del trattamento. Ciò è dovuto alla penetrazione ristretta del plasma all'interno di un campione poroso electrospinnato, riducendo la modifica delle superfici delle fibre nella parte interna.

METODI CHIMICI IN UMIDO

Metodi usati per produrre modifiche da soluzioni acquose a soluzioni non acquose. Si può procedere in due modi:

- **Idrolisi** (scissione dei legami chimici mediante aggiunta di H_2O per produrre gruppi funzionali di acido carbossilico).
- **Aminolisi** (scissione dei legami chimici attraverso la reazione con molecole di ammonio o ammine) al fine di produrre gruppi amminici primari e secondari.

Questi meccanismi prevedono la modifica della bagnabilità della superficie e/o la creazione di nuovi gruppi funzionali.

A differenza del plasma, i metodi di incisione chimica a umido possono offrire flessibilità per la modifica superficiale delle reti di spessore nanofibroso. È possibile modificare la superficie delle nanofibre sepolte profondamente posizionate nella rete.

PARAMETRI dell'ELECTROSPINNING

È necessario introdurre una suddivisione dei parametri in **parametri di soluzione** (concentrazione, peso molecolare, viscosità, tensione superficiale), **parametri di processo** (VELOCITÀ di flusso, tensione, collettori-campo elettrico, distanza del collettore dall'apice) e **parametri ambientali** (umidità e temperatura).

PARAMETRI DI SOLUZIONE

①

CONCENTRAZIONE

La concentrazione dei polimeri in soluzione gioca un ruolo molto importante nella formazione delle fibre durante il processo di electrospinning.

- Concentrazione molto bassa: possono essere ottenute micro(nano)-particelle polimeriche. Electropray, in accordo con la bassa viscosità e l'alta tensione superficiale della soluzione.
- Concentrazione moderatamente alta: si ottiene una miscela di fibre e beads (granuli)
- Concentrazione ottimale: nanofibre lisce
- Concentrazione molto alta: non osserviamo fibre nella nanoscala, piuttosto avremo micro nastri a forma di elica

* Anche per basse concentrazioni, una adeguata interazione tra le catene polimeriche (entanglement) può assicurare un livello sufficiente di viscosità della soluzione per fabbricare una tela fibrosa uniforme.

PESO MOLECOLARE

Il PM riflette l'entanglement delle catene polimeriche nelle soluzioni, quindi la viscosità della soluzione. Una soluzione polimerica a basso PM tende a formare dei granuli (beads); incrementando il PM, si ottengono fibre lisce, e in condizioni di alto PM si ottengono fibre con un diametro largo.

VISCOSITÀ

La viscosità può essere regolata agendo sulla concentrazione del polimero, perché c'è più resistenza allo scorrimento. Le fibre continue e lisce non possono essere ottenute a viscosità estremamente basse; Invece, risultati di viscosità molto elevati si ottengono durante le espulsioni rigide dalla siringa, quindi è richiesta una viscosità adeguata per effettuare l'electrospinning.

TENSIONE SUPERFICIALE

Nel 2004 Yang e Wang hanno investigato sistematicamente l'influenza della tensione superficiale sulla morfologia dei prodotti ottenuti da processi di electrospinning con PVP. Si può evidenziare che i solventi possono contribuire alle differenti tensioni superficiali.

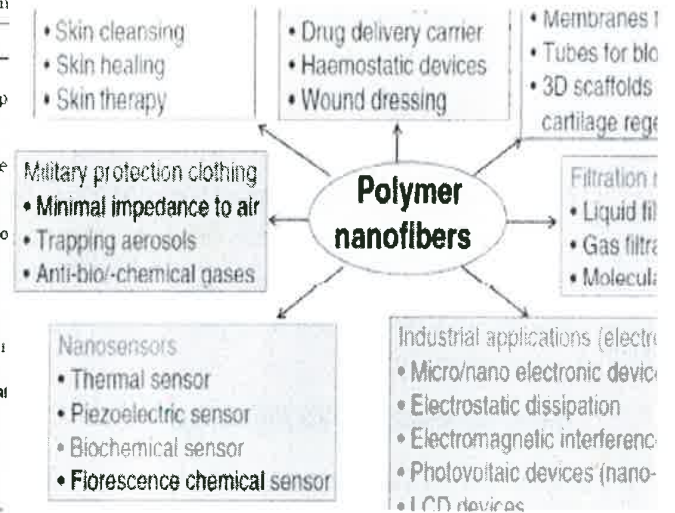
La tensione superficiale e la viscosità possono essere migliorate modificando il rapporto di massa del solvente, ottenendo differenti morfologie di fibra. Fondamentalmente, la tensione superficiale determina i limiti superiori e inferiori della finestra dell'electrospinning, se tutti gli altri parametri sono fissati.

TEMPERATURA

Ad alte temperature, la viscosità della soluzione diminuisce in quanto aumenta la mobilità delle catene molecolari. Con basse viscosità potremmo avere un diametro delle fibre ridotto e un cambiamento nell'arrangiamento molecolare e della cristallinità delle fibre e delle loro proprietà corrispondenti

electrospinning parameters (solution, processing and ambient) and their effects on fiber morphology

Parameters	Effect on fiber morphology
Solution parameters	
Viscosity	Low-viscosity generation, high-increase in fiber diameter, disappear beads.
Polymer concentration	Increase in fiber diameter with increase of concentration.
Molecular weight of polymer	Reduction in the number of beads and droplets with increase weight.
Conductivity	Decrease in fiber diameter with increase in conductivity.
Surface tension	No conclusive link with fiber morphology, high surface tension instability of jets.
Processing parameters	
Applied voltage	Decrease in fiber diameter with increase in voltage.
Distance between tip and collector	Generation of beads with too small and too large distance, min required for uniform fibers.
Feed rate/Flow rate	Decrease in fiber diameter with decrease in flow rate, general with too high flow rate.
Ambient parameters	
Humidity	High humidity results in circular pores on the fibers.
Temperature	Increase in temperature results in decrease in fiber diameter.



APPLICAZIONI SCIENTIFICHE

RILASCIO DI FARMACI

Rilascio graduato di farmaci durante terapie mediche. Questo approccio è utilizzato per minimizzare la tossicità, gli effetti collaterali e migliorare la comodità del paziente. In un sistema a rilascio controllato le sostanze attive sono caricate su un supporto o su un dispositivo e il rilascio avviene ad una velocità prevedibile.

Nel 2002 da Kenawy et al. Sono stati fatti degli studi in merito alle fibre electrospinnate come trasportatori di farmaci. Queste hanno mostrato molti vantaggi:

- il carico di farmaco è facile da implementare, infatti possono essere introdotti più di un farmaco e l'alta tensione applicata ha avuto poca influenza sull'attività del farmaco.
- Superficie specifica elevata
- Il breve percorso di diffusione conferisce al sistema di farmaci nanofibrosi un valore complessivo di velocità di rilascio più elevato rispetto al materiale bulk (come i film)
- Il profilo di rilascio può essere finemente controllato attraverso una modulazione della morfologia della nanofibra, della sua porosità e della sua composizione.

MEDICAZIONE

Le nanofibre vengono utilizzate per il trattamento di ferite o ustioni della pelle. Sono materiali altamente desiderabili con anticorpi e proprietà di superficie in grado di ridurre l'attaccamento e l'adesione della ferita. Con l'ausilio di un campo elettrico, le fibre di polimeri biodegradabile possono essere direttamente filate sulla parte danneggiata della pelle al fine di formare una medicazione fibrosa.

b) getti multipli da più aghi

LARGA SCALA DI PRODUZIONE

ELECTROSPINNING A BOLLE

La soluzione polimerica viene aggiunta in un serbatoio. La pompa di gas deve essere aperta con cura fino a quando non si vengono a formare delle bolle sulla superficie del liquido. Quindi, bisogna accendere il generatore di alta tensione DC, e quando questa supera la tensione di soglia si riscontrano più getti verso il rilevatore. I vantaggi di questa tecnica sono che un numero maggiore di bolle, prodotte da un ugello, riesce a produrre più getti e si ha quindi un tasso di produzione superiore rispetto al processo ordinario. Ciò però genera delle fibre disordinate con getti di espulsione spessi, in quanto la miscela acquosa del solvente non ha il tempo di volatilizzarsi completamente.

COSTRUZIONI A MULTI-NOZZLE

Come vantaggio si ha l'aumento di produzione di massa di matrici non tessute. Invece, come svantaggi è importante evidenziare la repulsione tra i getti adiacenti, il fenomeno di clopping (intasamento) e la non uniformità del campo elettrico su ogni punta dell'ugello dello spinneret, che comporta una deposizione non uniforme delle nanofibre.

RICERCHE FUTURE

Miglioramenti e ulteriori ricerche per sviluppare:

- Tecniche di elettrofilatura più precise;
- Meccanismi di elettrofilatura (tassi di crescita, instabilità di flessione);
- Produzione di nanofabbricazioni con proprietà meccaniche specifiche;
- Creazione di forme 3D.

Ottimizzazione dei parametri, in termini di proprietà intrinseche della soluzione (polarità, tensione superficiale del solvente, MW di polimero, ...

In termini di sicurezza si vuole cercare di ridurre l'utilizzo di solventi pericolosi per la salute e l'ambiente.

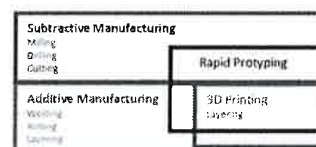
DALLA PROTOTIPAZIONE RAPIDA ALL'ADDITIVE MANUFACTURING

Cos'è La Prototipazione Rapida?

Potremmo dire che si passa dal modello 3D all'oggetto fisico con un click. L'oggetto viene prodotto stampando più sezioni trasversali e unendole insieme in situ. Esistono una varietà di tecnologie, che impiegano differenti principi fisici e lavorano su differenti materiali. L'oggetto viene realizzato nella sua forma finale, senza la necessità di processi sottrattivi.

In Che Senso La Prototipazione Rapida È Diversa Dall'additive Manufacturing?

La differenza sta nell'utilizzo e nella scalabilità, non nella tecnologia in se.



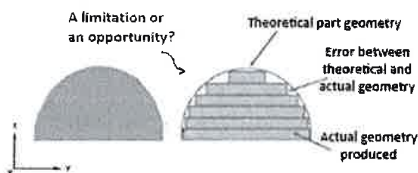
RP: utilizzata per generare pezzi dimostrativi non strutturali e non funzionali o componenti batch-of-one per la dimostrazione del concetto.

AM: utilizzata come processo di produzione reale e scalabile, per generare componenti finali completamente funzionali in materiali high-tech per bassi lotti. (VEDI SLIDES CON SCHEMI)

ADDITIVE MANUFACTURING

AM è una tecnologia relativamente recente, che prevede la produzione di un oggetto attraverso la progressiva addizione di materiale, procedendo di sezione in sezione, basata su un modello CAD 3D.

"Additive" → l'oggetto è formato attraverso la progressiva addizione di materiale, rispetto alla rimozione del materiale in eccesso, come avviene invece nelle tecniche convenzionali economiche.

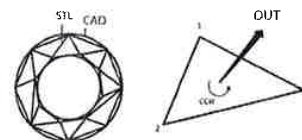


Le fasi dell'AM possono essere così sintetizzate:

- Generazione del modello CAD 3D dell'oggetto desiderato
- Il file CAD è tipicamente trasformato nel formato STL
- L'oggetto descritto nel file viene affettato lungo una direzione (direzione z o direzione di stampa)
- Ogni taglio è stato fabbricato e i layers vengono fusi insieme (esistono diverse tecniche per fare questo)
- Il materiale può essere depositato attraverso punti (0D), linee (1D) o lamine (2D)

FORMATO FILE STL

STL è l'acronimo di STereoLitografia o di Standard Tassellation/Triangle Language. Questo file approssima la superficie del solido in un serie logica di triangoli senza sovrapposizioni o gaps.



Ogni triangolo ha tre vertici ed è normale al vettore di orientazione; quindi, questi sono definiti da 3 coordinate (x,y e z).

CAD vs STL

Parametri – Triangoli

Precisione – Approssimazione

Fabbricazione tradizionale – stampa 3D

- Semplifica il ciclo di produzione evitando il montaggio, con una netta riduzione degli strumenti di lavorazione.

SVANTAGGI:

- forte limitazione sulle dimensioni degli oggetti, sulla loro geometria e la loro precisione dimensionale
- Difficoltà nella rimozione del materiale in eccesso
- Finitura necessaria per ottimizzare la superficie

COMPROMESSI NELLA FABBRICAZIONE ADDITIVA

AM è il compromesso chiave tra velocità di processo, volume e tolleranze.

- Modellazione di deposizione fusa (FDM); Sintetizzazione laser selettiva (SLS, LS); Fusione del fascio di elettroni (EBM); Modellazione multijet (MJM, PJ); Stereolitografia (SLA, STL)

METAL AM

Consente di produrre componenti metalliche.

Traditional metal, with or without binder or low melting components



Small dimension and complex geometry

Le tecnologie di fusione del letto di polvere sono in grado di elaborare:

High melting metals, with high affinity with O₂



- Metalli refrattari, come Co, Ni e W (utili per fare e riparare componenti per applicazioni ad alta T)
- Acciai inossidabili per utensili
- Metalli o leghe leggere a base di Ti, Al e Cu (utili per applicazioni biomediche e aerospaziali)

LETTO DI POLVERI FUSE CON LASER

La capacità del laser di concentrare una grande quantità di energia in una zona concentrata è usata per:

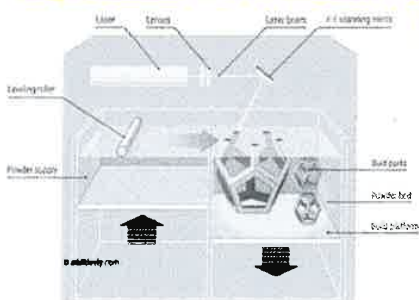
- Una parziale fusione delle polveri in modo da sfruttare una sinterizzazione → Selective Laser Sintering (SLS)
- La fusione totale delle polveri calde tramite il raggio laser → Selective Laser Melting (SLM)

La scelta del processo avviene in base al tipo di geometria, qualità e quantità del prodotto che si vuole ottenere.

SELECTIVE LASER SINTERING (SLS)

Si tratta della produzione di componenti metalliche con una geometria complessa:

Un sottile strato di polvere di metallo viene selettivamente fuso da un laser. Le parti vengono accumulate strato dopo strato nel letto di polvere, consolidando progressivamente strati successivi di polvere metallica l'uno sull'altro.



- Il laser induce un aumento della temperatura → fenomeno di sinterizzazione.

SLA vs SLM

VANTAGGI

Sia SLS che SLM - Nessun fenomeno di ossidazione indesiderato grazie alla camera sigillata e all'atmosfera inerte.

SLM - Il prodotto finale può raggiungere un'alta densità (superiore al 99%) e buone proprietà meccaniche (paragonabili alle tecnologie di produzione tradizionali):

- Non è necessario aggiungere leganti polimerici o agenti che producono flussi liquidi
- Tutti i metalli tradizionali possono essere lavorati

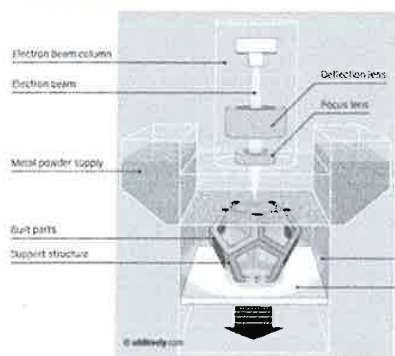
SVANTAGGI

Sia SLS che SLM - Stress residuo (specialmente per geometrie complicate e alta velocità di raffreddamento)

SLS -Necessita di un post-trattamento per ottenere oggetti molto densi simili a quelli dalle tecniche tradizionali e di polveri accuratamente selezionate

LETTO DI POLVERI FUSE CON FASCIO DI ELETTRONI – EBM

È simile alla fusione laser, ma funziona con un fascio di elettroni anziché con laser. La produzione, strato per strato, del componente finale avviene partendo da polveri metalliche attraverso un potente fascio di elettroni.



- 1) La camera di fabbricazione ad alto vuoto e alta temperatura
- 2) Un fascio di elettroni focalizzati viene utilizzato per fondere le particelle di polvere in un piccolo volume all'interno dello strato
- 3) La matrice di costruzione viene abbassata e un nuovo strato di polvere secca viene depositato sopra lo strato precedente
- 4) Dopo la rimozione dalla macchina, la polvere non fusa viene spazzolata via e riciclata

- Richiede strutture di supporto e un ambiente sottovuoto
- L'involucro di costruzione può essere riempito da più parti (produzione parallela)

- Il fascio ad alta energia viene generato nella pistola a fascio di elettroni (50-3000 W).
- Il fascio fonde ogni strato di polvere nella geometria desiderata (fino a 50 μm di strati).
- Traslazione del raggio estremamente veloce senza parti mobili (fino a 8 m / sec).
- Il diametro della polvere deve essere 45-100 μm
- L'alta temperatura di costruzione (700 ° C) offre un basso stress residuo, senza bisogno di trattamenti termici.

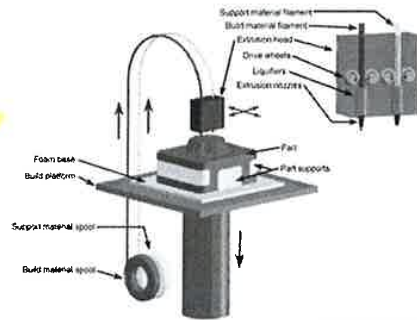
VANTAGGI

- Metodo di scelta per parti metalliche di alta qualità
- Vasta gamma di metalli (con punti di fusione non bassi)
- Parti completamente dense con microstrutture molto omogenee (non c'è presenza di porosità)
- Il funzionamento a vuoto consente la costruzione di metalli altamente reattivi (come il Titanio)
- Il funzionamento ad alta temperatura (700-1000 ° C) produce strutture prive di tensioni interne
- EBM consente un migliore controllo microstrutturale rispetto a molti processi convenzionali

SVANTAGGI

- Estremamente costoso e richiede operazioni sottovuoto
- Può essere necessaria la lavorazione convenzionale per completare il prodotto (superficie troppo ruvida)

3. Un computer controlla il movimento dell'ugello lungo gli assi X e Y, e ciascuna sezione trasversale del prototipo viene prodotta fondendo il filo di plastica che si solidifica al raffreddamento.
4. Nei modelli più recenti, un secondo ugello porta una cera di supporto che può essere rimossa facilmente in seguito, consentendo la costruzione di parti più complesse.
5. Il materiale di supporto sacrificale (se disponibile) viene sciolto in una soluzione di idrossido di sodio riscaldato (NaOH) con l'aiuto dell'agitazione ultrasonica.



La tecnologia FDM è stata sviluppata da Crump nel tardo 1980 ed è stata commercializzata nel 1990; invece, l'approccio col doppio materiale è stato sviluppato nel 1999.

VANTAGGI

Kit facili da costruire ed economico, sia per la macchina stessa che per le materie prime. Pochi trattamenti finali (tranne la rimozione di supporti), la pulizia o la sabbiatura delle parti stampate. Alta velocità di produzione con una risoluzione di 0.2mm in 16 colori.

SVANTAGGI

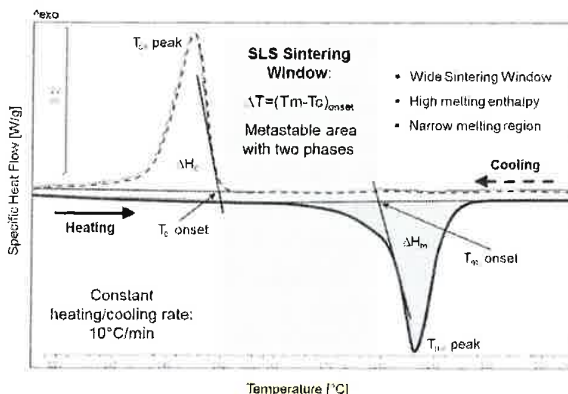
Incapacità di realizzare un pezzo intero in completa assenza di porosità. Bassa precisione → imperfezione. Uso di solo due colori alla volta, a causa di ostruzione e inerzia tra gli estrusori. L'estrusore deposita un cilindro continuo di polimero fuso e si formano cavità tra i filamenti solidificati. Altri difetti, relativi ai materiali sono: il warping, l'elephant foot, il temporary under-extruding, il crack in oggetti alti, altri fenomeni di rottura dovuti all'orientamento della struttura.

SELECTIVE LASER SINTERING – letto di polveri fuse

Uno strato controllato di polveri viene depositato e compresso (di solito rotolando) al fine di evitarla presenza di spazi cavi.

Materiali: termoplastici, miscele (termoplastici con minori particelle di ceramica).

Applicazioni: forma complessa di piccole serie, ambito aerospaziale



L'interconnessione di diverse proprietà del polimero è necessaria per fornire materiali SLS promettenti.

a) **Termica** - T_{sint} vicino a T_c , per cristallizzazione prematura → si formano degli arricciamenti

b) **Particelle** - Densità della particella SLS → densità della polvere nelle particelle del letto, accoppiata alla forma delle particelle e al loro comportamento a flusso libero: Bassa densità – scarse proprietà meccaniche.

c) **Polveri** - Una certa distribuzione delle dimensioni delle particelle (PSD) necessaria per operare su SLS (20 - 80 μm) Non solo il PSD influenzato dal volume, ma la quantità di piccole unità, può indurre viscosità nelle polveri.

Vantaggi

- Porosità elevata → componenti estremamente leggeri; tuttavia buone proprietà meccaniche

completamente reticolato (trattamento post UV). Risulta più veloce quando il laser solidifica solo il suo profilo (struttura a nido d'ape interna).

Svantaggi

È necessario un post-trattamento con lampada UV per completare la polimerizzazione e richiede macchinari costosi e polimeri non economici. Inoltre, bisogna lavare il pezzo per rimuovere il polimero liquido in eccesso e procedere alla rimozione di eventuali supporti e finitura del pezzo.

VEDI TABELLE RIASSUNTIVE → SLIDE

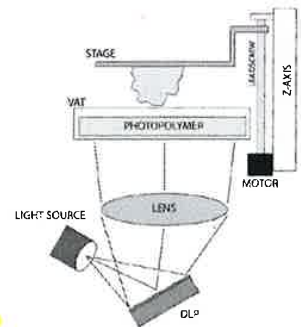
DIGITAL LIGHT PROCESSING (DLP)

La differenza con le SLA sono:

- 1) **Fonte di luce** - DLP utilizza una sorgente luminosa tradizionale (LED o lampadina)
- 2) La DLP espone e solidifica uno strato alla volta sulla superficie della resina.

La SLA utilizza due motori X-Y per spostare rapidamente un raggio laser attraverso l'area di stampa → strato per strato, in una serie di punti e linee.

Nel DLP il proiettore digitale crea sullo schermo un'immagine dello strato alla volta. → Schermo digitale, ogni livello è composto da pixel quadrati (Voxel) e i bordi appariranno a gradini sia sull'asse Z che sul piano X-Y.



Svantaggi

- Non c'è adesione tra la struttura e la piattaforma e si ha la realizzazione incompleta di strutture
- Sovraesposizione
- Voxel di finitura superficiale e linee di strato.

TECNOLOGIA CLIP

In genere bisogna far fronte all'inibizione causata da parte dell'ossigeno che generalmente è un problema, ma che in questo caso...

- **Stampa Bottom Up:** La piattaforma di costruzione viene sollevata dalla vasca della resina e viene richiesto un passaggio di sbucciatura tra ogni strato
- **Produzione continua all'interfaccia liquida:** sempre di tipo bottom up con una finestra permeabile all'ossigeno. Bisogna eliminare i punti carenti tra gli strati stampati.

VEDI IMMAGINI SLIDE

FOTO POLIMERI COMMERCIALI

- **Monomeri:** Determinano la stampabilità (viscosità) e le caratteristiche dell'oggetto stampato (meccaniche, di superficie, ...)
- **Fotoiniziatore:** Determina la reattività della miscela.
- **Colorante:** Necessario per la stampa e dà il colore.

COLORANTE

Il colorante deve assorbire nello stesso intervallo spettrale del fotoiniziatore, per controllare la profondità di penetrazione della luce e limitare il sovratrattamento e per migliorare la precisione di stampa, limitando la dispersione della luce laterale.

Viene usato il processo di fotoluminescenza per stampare in 3D le guide d'onda → VEDI SLIDE

In questo modo è possibile replicare anche microstrutture rotanti usando una membrana cilindrica, ciò è molto utile in ambito meccanico per la costruzione di micropompe e micromanipolatori per i biochip.

SOFT LITHOGRAPHY

VANTAGGI	SVANTAGGI
<ul style="list-style-type: none"> • Conveniente e a basso costo; • Prototipazione rapida; • Nessun limite di diffrazione ottica; • Superfici non planari o curve; • Generazione di microstrutture in 3D; • Controllo sulla chimica superficiale; • Una vasta gamma di materiali; • Patterning su grandi aree; • La deformazione di PDMS fornisce il percorso a schemi complessi. 	<ul style="list-style-type: none"> • Distorsione dei pattern; • Scarsa registrazione/allineamento; • Difetti e loro densità; • Il rilascio dello stampo dal master e la replica dallo stampo; • Il micro-stampaggio capillare può essere applicato solo a un numero limitato di superfici; <i>μCP</i> • MIMIC è un processo relativamente lento; <i>MTH</i> • La modellazione a micro-trasferimento può lasciare pellicole sottili del polimero tra le strutture in rilievo.