

Appunti & trasparenze - Parte 5

Versione 2, Ottobre 2003

Francesco Fuso, tel 0502214305, 0502214293 - fuso@df.unipi.it

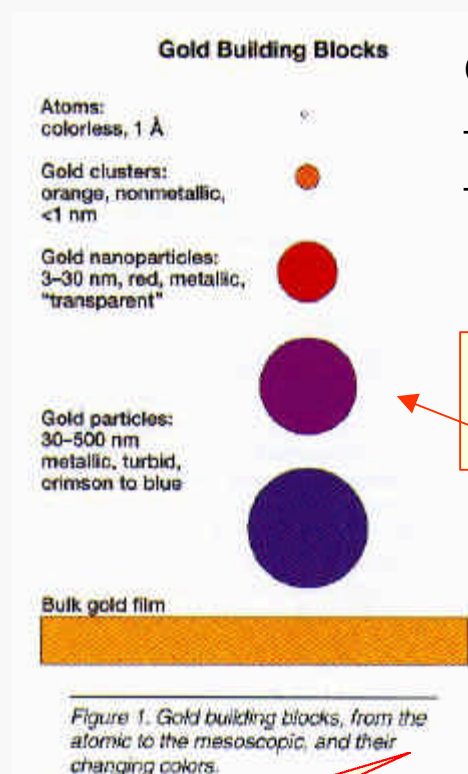
<http://www.df.unipi.it/~fuso/dida>

Cenni sulle proprietà ottiche di nanoparticelle; proprietà ottiche di eterostrutture e strutture a confinamento quantico (MQW, QW, QD). Silicio poroso e nanocristalli. Cenni su laser a diodo (eterogiunzione, QD, VCSEL, quantum cascade) e su cristalli fotonici.

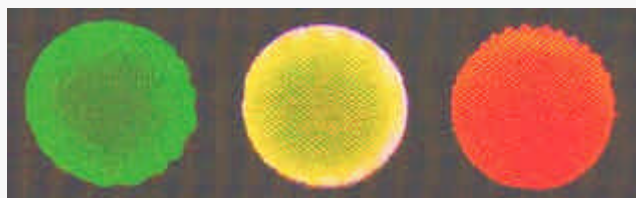
28/10/2003 - 9.30+1 ITI C

03/11/2003 - 9.30+3 ITI L,G

Interazione radiazione/nanoparticelle



See MRS Bull. 26 (2001)

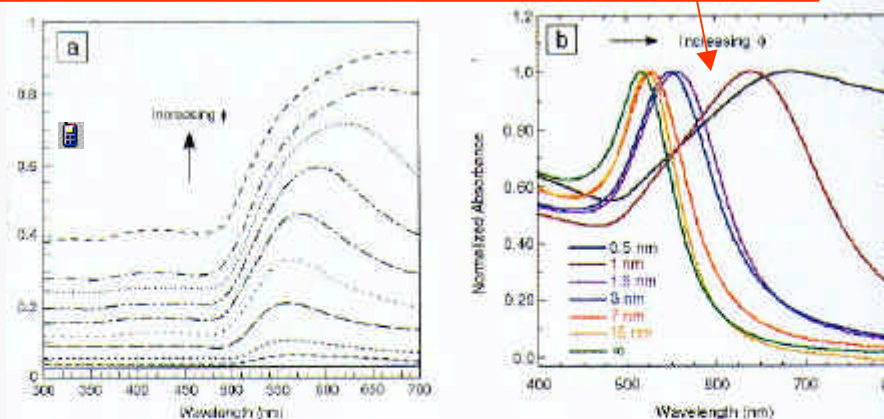


Fotoluminescenza (PL) di quantum dots di diverse dimensioni

Grossolanamente:

- effetti di coerenza nella luce scatterata già per $\lambda \sim \text{size}$;
- effetti di confinamento quantico per $\text{size} \ll \lambda$ (mean free path in metalli, formazione di eccitoni in semiconduttori,...)

Effetti dell'interazione ("colore") dipendono dalle dimensioni delle nanoparticelle e dalla loro spaziatura



Anche forti effetti nonlineari (ϵ dipendente da E) ad es. utili per diagnostica

Confinamento quantico: superreticoli e MQW

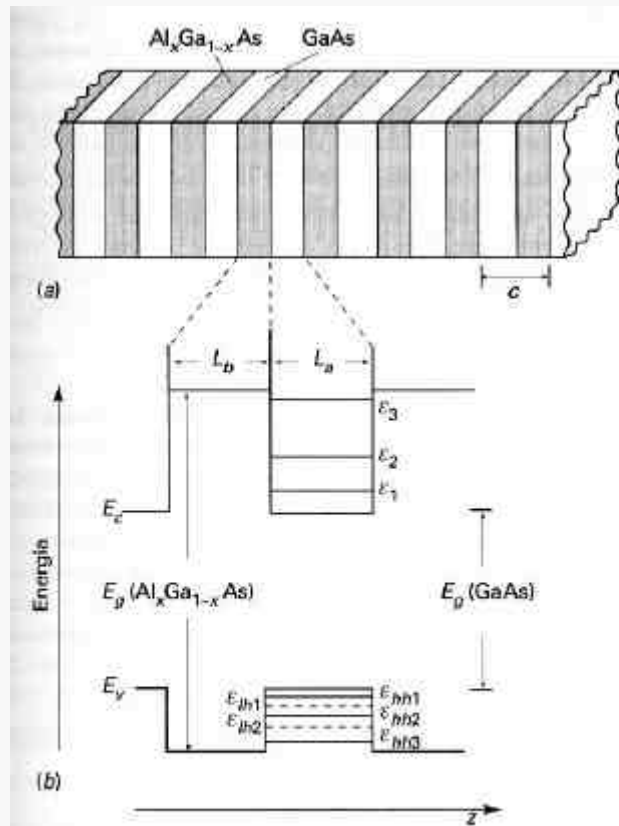


Figura 11.31

Schema di un superreticolo formato con $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($c = na + mb$ è il parametro reticolare nella direzione z).

Da Bassani Grassano,
Fisica dello Stato Solido,
Boringhieri (2000)

Crescita di eterostrutture

- > matching reticolare (pseudomorf.)
- > strain/stress
- > critical thickness (e dislocazioni)

Superreticolo: alternanza di strati di semicond. diversi (tip. cresciuti per MBE)

Multiple Quantum Wells: superreticolo con spaziatura sufficiente a impedire tunneling (proprietà ottiche --> size legata a λ_{rad} , non λ_{dB} !!)

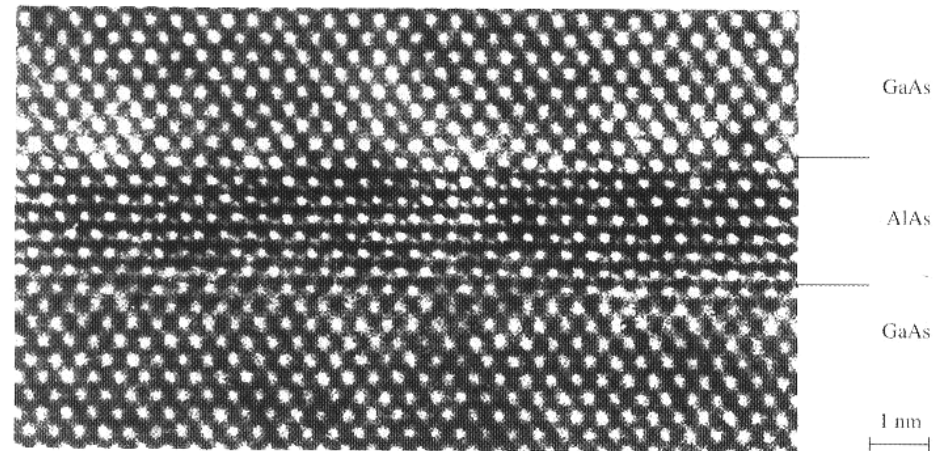


Fig. 9.1. High resolution transmission electron micrograph (TEM) showing a GaAs/AlAs superlattice for a [110] incident beam. (Courtesy of K. Ploog, Paul Drude Institute, Berlin.) In spite of the almost perfect interfaces, try to identify possible Al atoms in Ga sites and vice versa

Confinamento quantico 2DEG in MQW

Nel blu (~400 nm) oggi si usa GaN

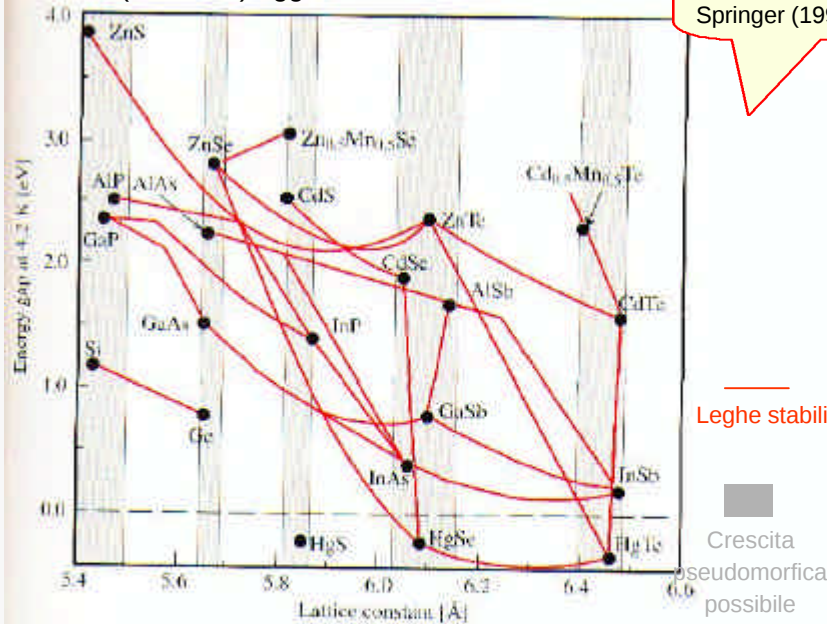


Fig. 9.2. A plot of the low temperature energy bandgaps of a number of semiconductors with the diamond and zinc-blende structure versus their lattice constants. The shaded regions highlight several families of semiconductors with similar lattice constants. Semiconductors joined by solid lines form stable alloys. [Chen A.B., Sher A.: *Semiconductor Alloys* (Plenum, New York, 1985) Plate 1]

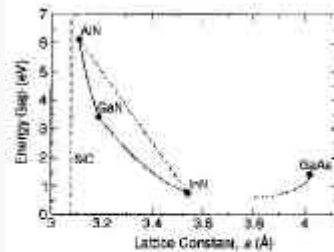


Figure 1. Fundamental bandgap versus basal-plane lattice constant of nitride materials compared with SiC and GaAs. The solid curves represent the ternary mixtures $\text{Al}_x\text{N}_{1-x}/\text{GaN}$, $\text{Ga}_x\text{N}_{1-x}/\text{AlN}$, and $\text{Ga}_x\text{N}_{1-x}/\text{GaAs}$. The dotted curve qualitatively indicates the continuation of the GaNAs gap toward GaN.

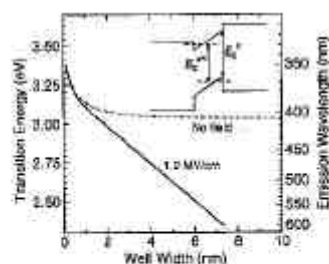


Figure 3. Transition energy of $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}/\text{GaN}$ quantum wells versus well width, with and without built-in electric field. The inset shows a schematic view of the band scheme, the effective bandgap E_g^* , and the original bandgap E_g^0 .

Da Yu and Cardona
Fundamentals of Semicond.
Springer (1996)

Barriere di potenziale in MQW

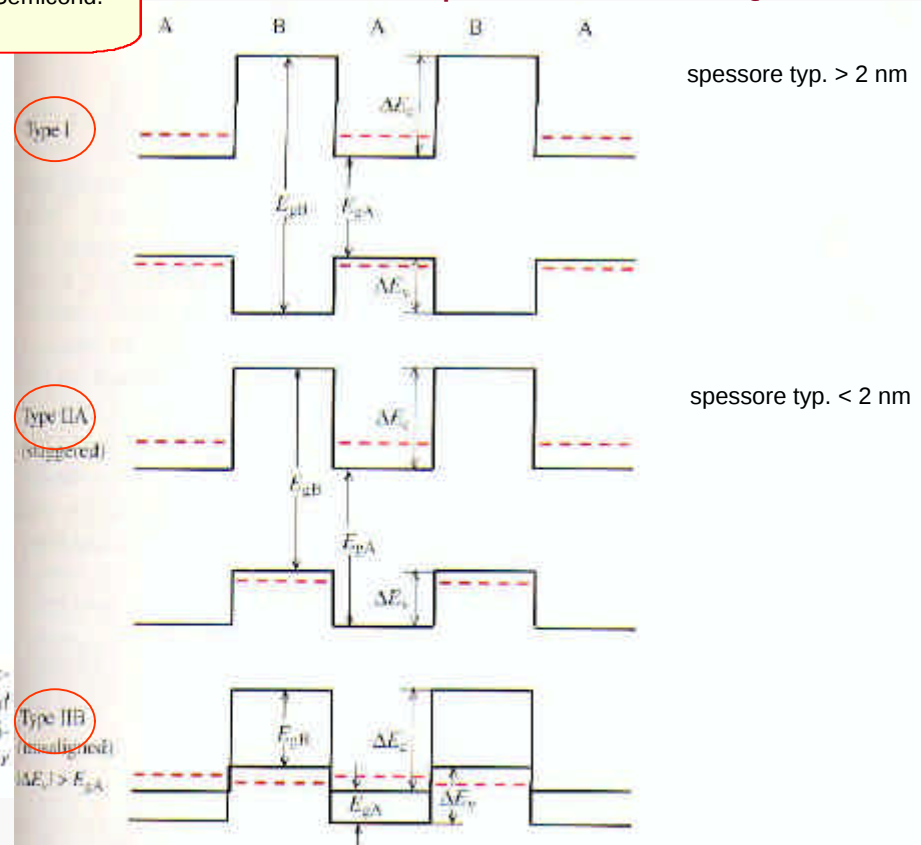


Fig. 9.3. Schematic diagrams of three arrangements of the confinement of electrons and holes in MQWs and superlattices formed by two semiconductors A and B with bandgaps E_{gA} and E_{gB} , respectively. In type I samples both the electrons and holes are confined in the same layer A. The energies of the confined particles are represented by red lines. In type IIA systems the electrons and holes are confined in different layers. Type IIB samples are a special case of type IIA behavior. They are either small gap semiconductors or semimetals.

Es.: A=GaAs ($E_{gA} \sim 1.5$ eV, lattice 5.653 Å)
B=AlAs ($E_{gB} \sim 2.3$ eV, lattice 5.62 Å)
opp. B= $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ (con x typ. = 0.3)

Emissione nel blu con GaN

See MRS Bull. 27 (July 2002)

Fisica delle Nanotecnologie 2003/4 - ver. 2 - parte 5 - pag. 4

Buca di potenziale infinita e finita

Da Poole and Owens
Introduction to Nanotechn.
Wiley (2003)

238 QUANTUM WELLS, WIRES, AND DOTS

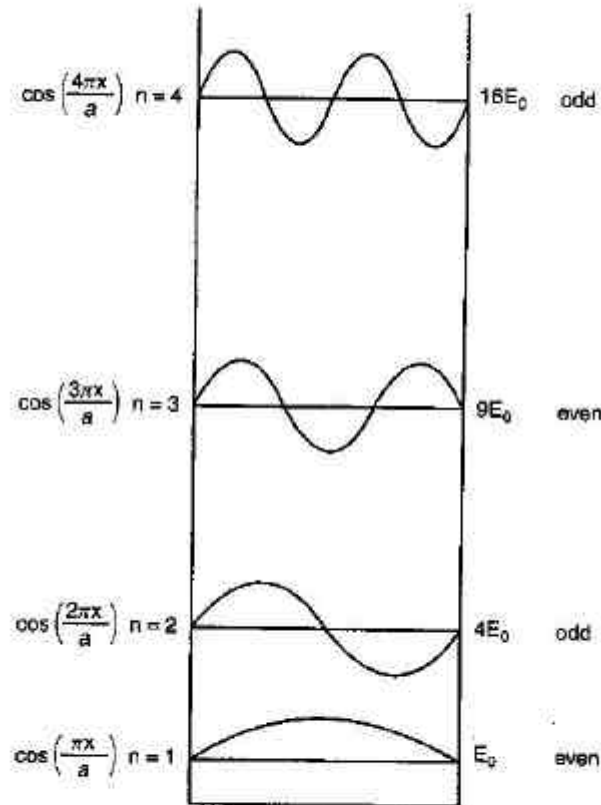


Figure 9.11. Sketch of wavefunctions for the four lowest energy levels ($n = 1-4$) of the one-dimensional infinite square well. For each level the form of the wavefunction is given on the left, and its parity (even or odd) is indicated on the right (From C. P. Poole, Jr., *Handbook of Physics*, Wiley, New York, 1998, p. 289.)

9.3 SIZE AND DIMENSIONALITY EFFECTS

239

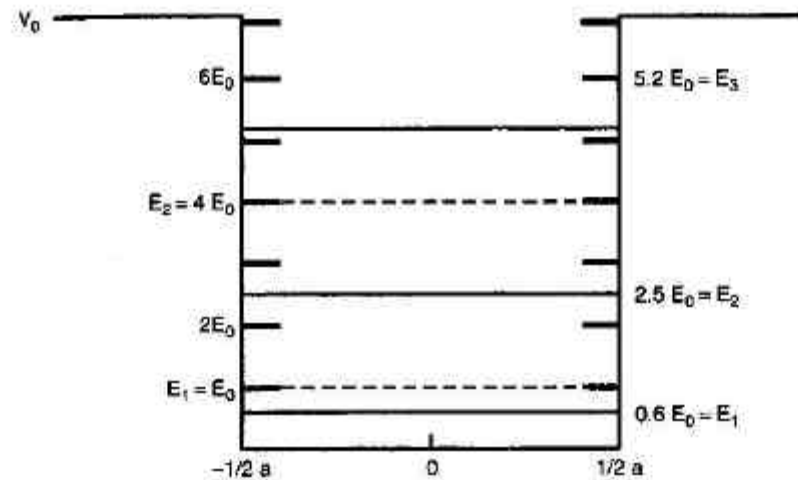


Figure 9.12. Sketch of a one-dimensional square well showing how the energy levels E_n of a finite well (right side, solid horizontal lines) lie below their infinite well counterparts (left side, dashed lines). (From C. P. Poole, Jr., *Handbook of Physics*, Wiley, New York, 1998, p. 285.)

MQW (sistema 2DEG) crea
buche di potenziale unidimensionali
con livelli **discreti** che
dipendono dall'altezza delle pareti
(e dai potenziali di interfaccia)

Livelli e subbands in MQW,

11.9.4 Nanostrutture a dimensionalità ridotta

Pozzi quantici (Q.W. dall'inglese Quantum Wells). Un caso interessante di nanostruttura si presenta quando le barriere sono così spesse che ogni strato tra esse racchiuso si può considerare totalmente isolato dagli altri. In tal caso la simmetria traslazionale è completamente interrotta nella direzione z , dove la differenza tra E_{gA} ed E_{gB} introduce un potenziale di confinamento V_0 . Il sistema presenta allora stati discreti nella direzione z , in corrispondenza ad ognuno dei quali si ha una banda bidimensionale in k_x, k_y (sottobanda).

Sviluppando la soluzione generale in funzioni di Bloch dei cristalli perfetti ed utilizzando l'approssimazione di considerare solo gli stati al massimo ed al minimo della banda, con un procedimento analogo a quello usato per i campi magnetici e le impurezze, si giunge alla seguente equazione per la funzione di inviluppo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_x^*} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{m_y^*} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{m_z^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - eV_0(z) \right] \psi(r) = E\psi(r), \quad \text{eq. di Schrödinger} \quad (11.91)$$

Cerchiamo una soluzione del tipo:

$$\psi(r) = \varphi_n(z) e^{ik_x x + ik_y y} = \varphi_n(z) e^{i\vec{k}_\parallel \cdot \vec{r}}, \quad \text{onde piane lungo x ed y} \quad (11.92)$$

Sostituendo la (11.92) nella (11.91) si possono separare due equazioni indipendenti:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_z^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - eV_0(z) \right] \varphi_n(z) = E_n(0) \varphi_n(z) \quad (11.93)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_x^*} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_y^*} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) e^{i(k_x x + k_y y)} = E_{xy} e^{i(k_x x + k_y y)} \quad (11.94)$$

La soluzione della (11.94) ha come autovalori quelli di una particella libera di muoversi nel piano xy :

$$E_{xy} = \frac{\hbar^2}{2m_x^*} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y^*} k_y^2 = \frac{\hbar^2}{2m_\parallel^*} k_\parallel^2. \quad (11.95)$$

La soluzione della (11.93) dipende dalla forma di $V(z)$. Nella ipotesi semplificatrice di una buca di larghezza L_w a pareti infinite, si ottiene:

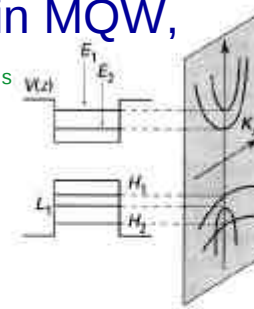
$$E_n(0) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_z^*} \frac{n^2}{L_w^2}, \quad \text{buca infinita} \quad (11.96)$$

ove $n = 1, 2, \dots$

L'energia totale è dunque:

$$E_n(k_\parallel) = \frac{\hbar^2 k_\parallel^2}{2m_\parallel^*} + E_n(0). \quad (11.97)$$

subbands



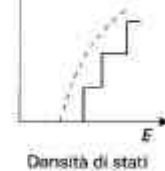
Stati elettronici dispersione $\vec{k}$

Figura 11.33

Schemi di un pozzo quantico (Q.W.) con indicazione dei livelli da confinamento degli elettroni ($E_1, E_2, \dots$) e delle buche pesanti (H_1 e H_2 , leggere L_1). Sono pure indicate le sottobande ($E_n(k_\parallel)$) corrispondenti ad ogni livello, e la densità di stati (a gradino) in corrispondenza ad ogni soglia di eccitazione.

Da Bassani Grassano,
Fisica dello Stato Solido,
Boringhieri (2000)

DOS 2D



Come si vede in fig. 11.33a, essa ha forma parabolica in dipendenza da k_x e k_y e queste parabole sono separate fra loro della quantità $E_n(0)$. Le parabole $E(k)$ in due dimensioni sono chiamate sottobande ed hanno densità di stati costante come indicato nel cap. 8 e mostrato in fig. 11.33b.

Considerando il potenziale finito, si ottiene una correzione alle espressioni precedenti dalle opportune condizioni al contorno. Il calcolo per gli stati di buca

è più complesso per la degenerazione della banda di valenza, che richiede un calcolo con l'operatore $E_{ij}(\vec{k})$ ottenuto dalla matrice di Luttinger. L'effetto principale è ottenibile dalla simmetria ridotta, che richiede la separazione degli stati di massa pesante da quelli di massa leggera $E_{1hh}, E_{1hl}, E_{2hh}, \dots$ **heavy and light holes**

In corrispondenza a tutti gli stati discreti si ottengono "sottobande" $E_n(k_x, k_y)$, di natura bidimensionale. A titolo di esempio riportiamo in fig. 11.34 sottobande calcolate di elettroni e buche per il caso più comune di pozzi quantici di GaAs, confinati da $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ (con $x = 0.3$).

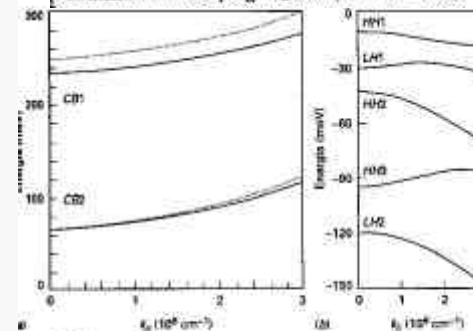


Figura 11.34

Dispersion delle sottobande nello spazio $k_\parallel(k_x, k_y)$ di una buca quantica (Q.W.) di $\text{GaAs}/\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ di 80 Å di spessore. (a) Bande di conduzione; (b) Bande di valenza. La linea punteggiata nella banda di conduzione mostra il livello approssimativo che si otterrebbe usando l'approssimazione la produzione della banda infinita. Lo straglio nero riferito al minimo della banda di conduzione ed al massimo della banda di valenza del GaAs. (Da F. Bassani, in *Quantum Properties of Semiconductors*, ed. D. Moras (Elsevier Academic Publishers, Dordrecht, NL, 1993) p. 21).

Sistema discreto
di sottobande
(con rimozione deg.)

Da Bassani Grassano,
Fisica dello Stato Solido,
Boringhieri (2000)

Nanostrutture 1D e 0D (quantum wires and dots)

Fili quantici. In questo caso, mediante tecniche opportune di eliminazione di sostanze o di creazione di barriere nei piani si può ottenere confinamento laterale anche nella direzione y , oltre che nella direzione z . Due pozzi quantici che si incrociano producono anch'essi un tale effetto.

In questo caso la simmetria traslazionale è preservata soltanto nella direzione x . Il nome di "fili quantici" è dato a tali nanostrutture, perché le sottobande sono monodimensionali $E_{n_x, n_y}(k_x)$, e il confinamento ha luogo su una superficie, che in prima approssimazione può essere considerata cilindrica.

Nei fili quantici il vantaggio è di avere conducibilità elettrica unidimensionale e stati di radiazione che si propagano soltanto nella direzione x . L'importanza per i laser è evidente, perché in tal caso la collimazione della radiazione è ottenuta per effetto geometrico.

Punti quantici (Q.D.). La nanostruttura più difficile da ottenere, ma anche la più complessa per i suoi effetti sulle proprietà ottiche e di trasporto, è quella in cui il confinamento del materiale a "gap" inferiore avviene in tutte e tre le direzioni dello spazio. Dal punto di vista della simmetria di traslazione si può allora dire che la struttura è a dimensionalità zero, e per questo viene chiamata "punto quantico" (Q.D. dall'inglese Quantum Dot). I livelli di energia per gli elettroni e per le buche sono solo livelli discreti, risultanti dal confinamento. Si può ottenere una prima grossolana approssimazione per gli elettroni dal calcolo quantistico degli stati della buca cubica a pareti infinite di lato L ,

$$E_{n_x, n_y, n_z} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (11.92)$$

con $(n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots)$. Si ottiene un simile risultato per le buche, con la separazione tra stati di massa pesante e di massa leggera dovuti al confinamento. Il calcolo preciso, con potenziale finito, richiede anche in questo caso l'uso delle condizioni di continuità al contorno e lo sviluppo della matrice di Luttinger per le buche.

Ridotta dimensionalità
--> engineered level scheme
(tip. E nel range ottico)

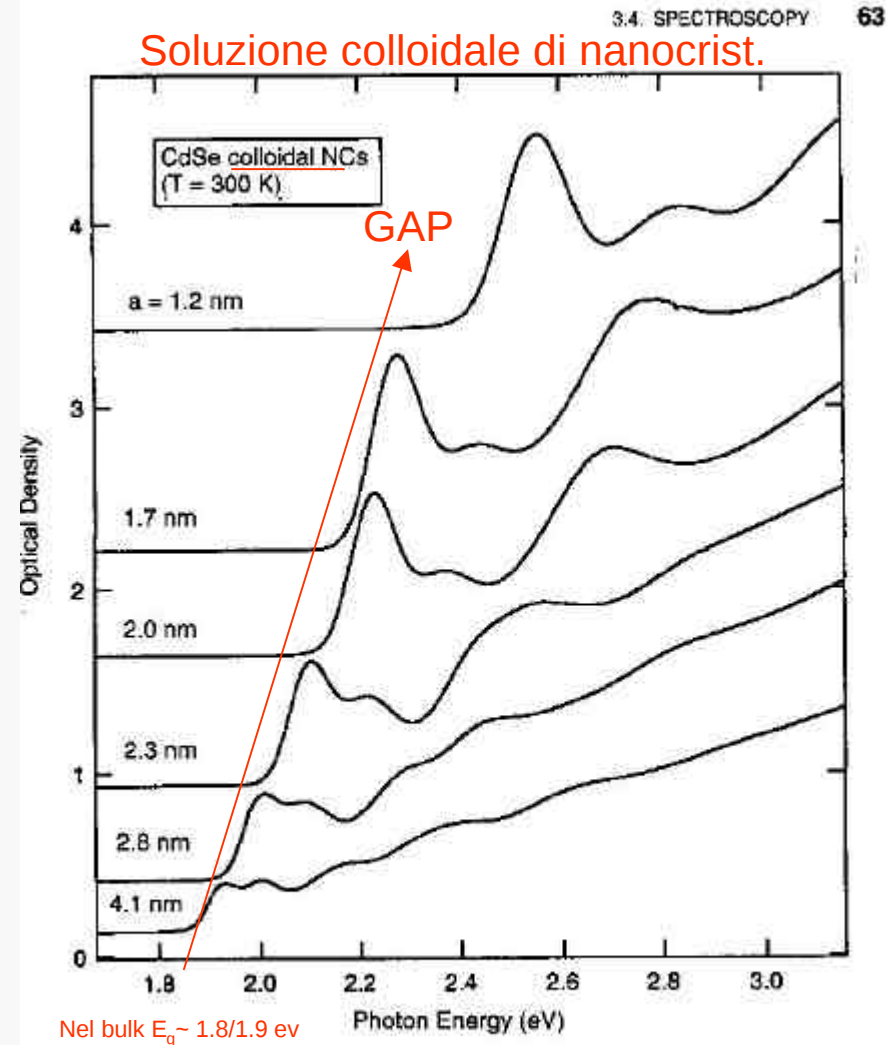


Figure 3.27. Room-temperature optical absorption spectra for CdSe colloidal nanocrystals (NCs) with mean radii in the range from 1.2 to 4.1 nm. [From V. I. Klimov, in *Nanotechnology*, Vol. 4, Chapter 7, p. 464.]

C.P. Poole F.J. Owens
Intro. to Nanotechnology
(Wiley, 2003)

Cenni sugli eccitoni

Coppie elettrone-buca (ad es., generate via photon absorption) possono dare origine a sistemi legati (per forza Coulomb.): **eccitoni**

Il calcolo dell'energia di legame degli eccitoni può essere effettuato in modo analogo a quello delle impurezze nei semiconduttori se le bande di valenza e di conduzione sono sferiche e non degeneri. Analogamente a quanto visto nel cap. 11, si ricava che i livelli idrogenoidi (riferiti alla cima della banda di valenza) hanno energie date da:

$$E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2}, \quad \text{atomi artificiali con livelli idrogenoidi} \quad (12.107)$$

ove n è il numero quantico principale, ϵ la costante dielettrica, e μ la massa ridotta del complesso elettrone-buca

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (12.108)$$

Nei semiconduttori abbiamo visto che $\epsilon \simeq 10$ e $\mu \simeq 0.5m_0$, per cui l'energia di legame degli eccitoni sarà dell'ordine di qualche decina di meV. A causa della grande costante dielettrica l'eccitone è dunque debolmente legato e la distanza media elettrone-buca è dell'ordine di decine di distanze reticolari. Un eccitone con queste caratteristiche è chiamato eccitone di Wannier-Mott, e ne discuteremo

Ricombinazione eccitoni --> fotoni



elevata probabilità di
ricombinazione (alta efficienza quant.)

In sistemi a conf. quant. si ha alta prob. di avere eccitoni (per overlap f.ni d'onda e-h)

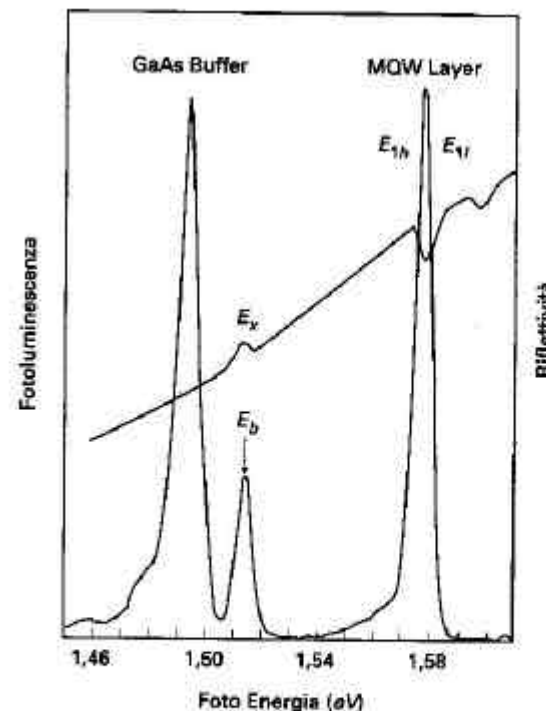
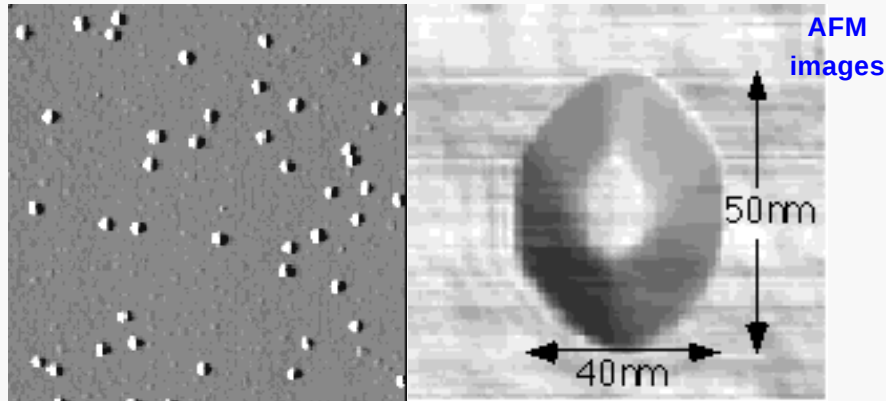


Figura 12.28

Fluorescenza eccitonica da un pozzo quantico (Q.W.) GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs e dal substrato GaAs a 12 K. E_b indica la posizione dell'eccitone nel substrato, E_{1h} ed E_{1l} gli eccitoni di buca pesante e di buca leggera nel Q.W. Per confronto è riportata anche la riflettività. Il picco di buca leggera compare soltanto ad alte temperature in fluorescenza, mentre è visibile in riflettività. (Da Y. Chen, R. Cingolani, L.C. Andreani, F. Bassani e J. Massies, Il Nuovo Cimento **D10**, 847 (1988)).

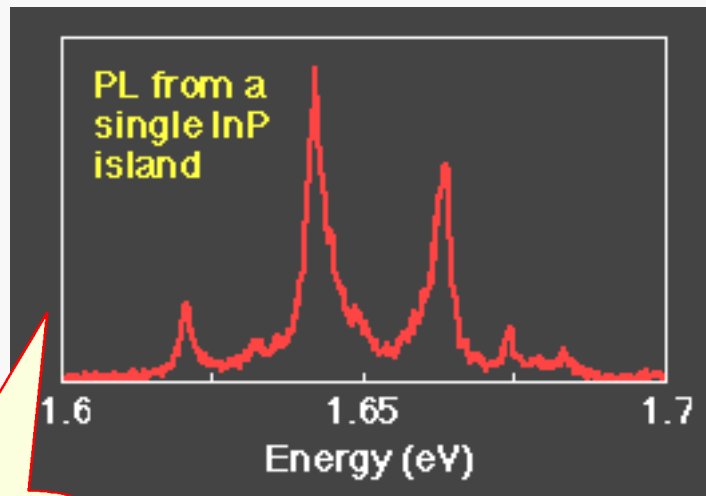
Effetti di eccitone in QD

InP islands grown on and capped with InGaP
(fabbricate via MetallOrganic VaporPhaseEpitaxy)



Ogni isola contiene
nanocristalli (QD!!!)

Nanocristalli isolati
prodotti per MO-VPE



See Hessmann et al.
APL 68 (1996)

Nel bulk $E_g \sim 1.5$ eV

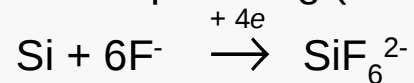
Signatures dell'effetto eccitonico in
nanoparticles (ancorate):

- aumento efficienza (PL da *singola* isola)
- features spettrali con rimozione degenerazione (visibili a **temp. ambiente**)

Silicio poroso (e nanocristalli di Si)

Nanocristalli (nc-Si) di forma filamentare creati nel bulk attraverso etching elettrochimico (in soluzione di HF) di silicio cristallino (c-Si)

Electropolishing (alta corrente):



Porizzazione (H evolve in sup.):

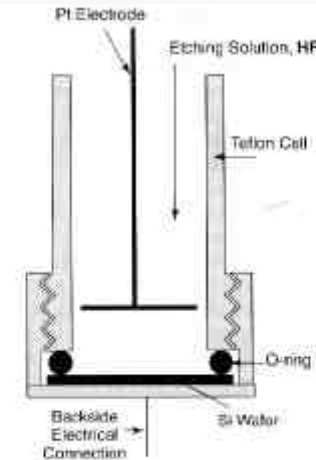
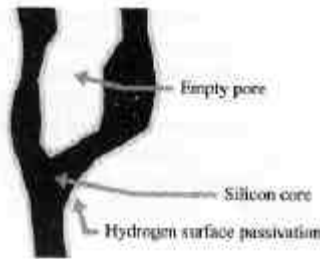
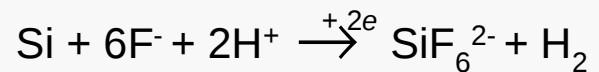


Figure 6.21. A cell for etching a silicon wafer in a hydrogen fluoride (HF) solution in order to produce pores. (With permission from D. F. Thomas et al., in *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, H. S. Nalwa, ed., Academic Press, San Diego, 2000, Vol. 4, chapter 1, p. 173.)

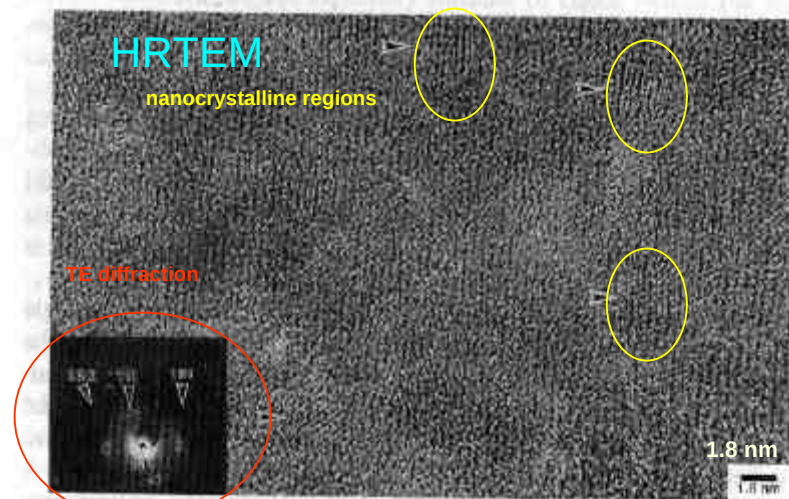
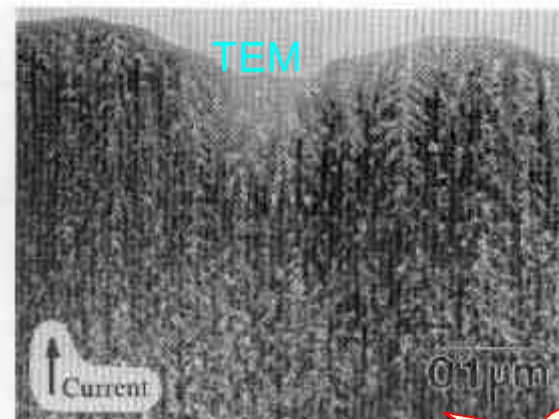


Fig. 2 High-resolution TEM of p [1Ωcm, (100)] type porous silicon (porosity 85%) showing silicon nanocrystallites with a number of planes ranging from 4 to 10. The presence of broad diffusing ring in the corresponding TED pattern has been attributed to the presence of amorphous phase or to the one of disoriented microcrystalline clusters with sizes below 1–1.5 nm (after Berbezier and Halimaoui [22]).



See Amato et al.
Struct. and Opt. Prop. of
Po-Si nanostructures
(Gordon and Breach (1997))

Fotoluminescenza in po-Si

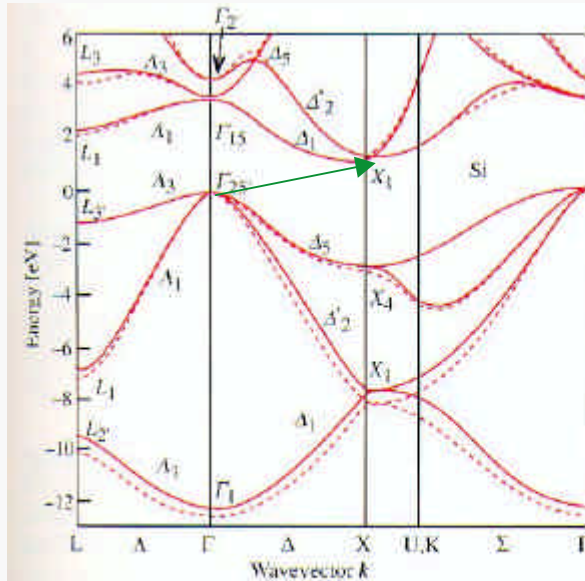
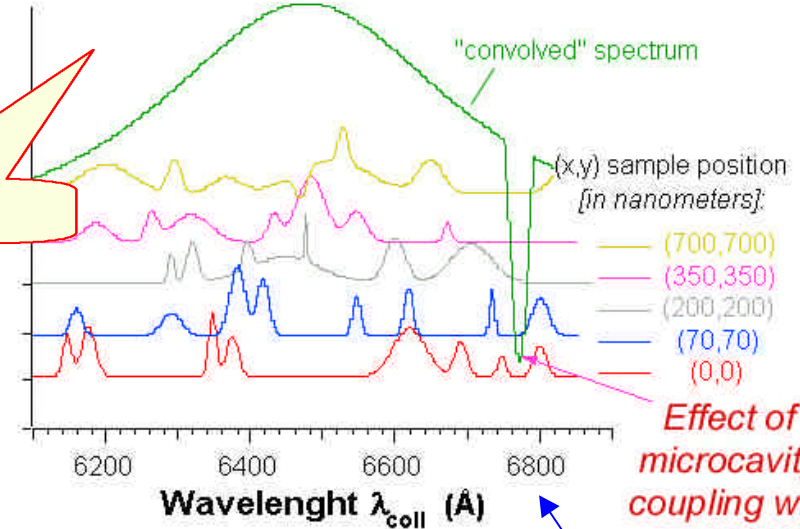


Fig. 2.10. Electronic band structure of Si calculated by the pseudopotential technique. The solid and the dotted lines represent calculations with a nonlocal and a local pseudopotential, respectively. [Ref. 2.6, p. 81]

Silicio cristallino:
transizione indiretta
(bassa efficienza)

Da F.F. et al., J. Appl. Phys
91 5405 (2002)

Fotoluminescenza di μ -cavità di po-Si:
analisi SNOM --> aggregati di nanocristalli di Si



Effect of
microcavity
coupling with
near-field

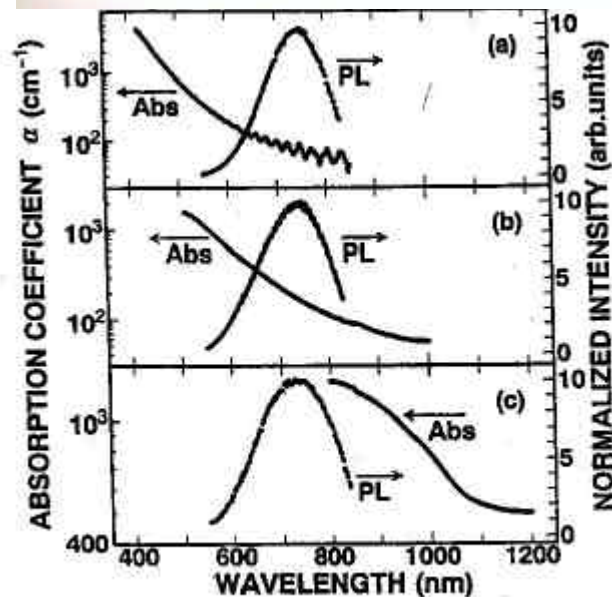
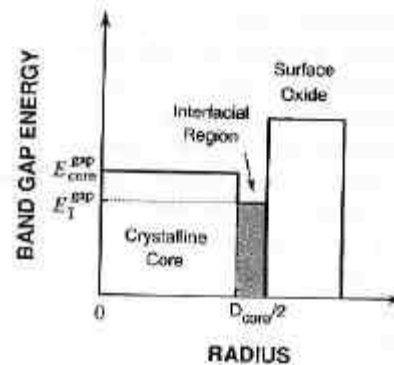


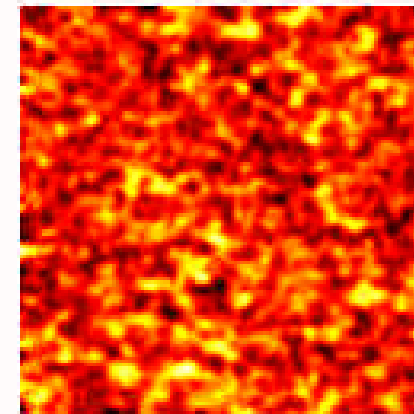
Fig. 1 Typical optical-absorption and photoluminescence spectra of porous Si films: (a) $L \approx 2$ nm, (b) $L \approx 3.5$ nm, and (c) $L \approx 9$ nm. From Ref. [7].



Ruolo porosità (dim. nc-Si)
e passivazione (barriera)
nella PL

Centri emettitori
in LED a Silicio poroso

PL SNOM



1 μm

Laser a diodo a eterogiunzione (*tradizionale*)

“Ingredienti” per emissione laser:

- mezzo attivo (guadagno)
- cavità

MQW (eterostruttura)
+ polarizzazione

eterogiunzione (el. & buche!!)

interfaccia semicond/aria
+ piccole dimensioni (typ. < 1 mm)

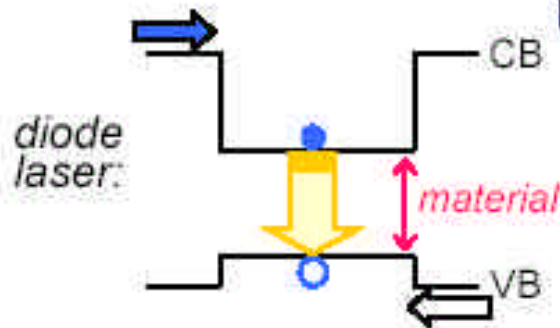
cavità longitudinale

(ulteriore elemento)
definizione laterale cavità

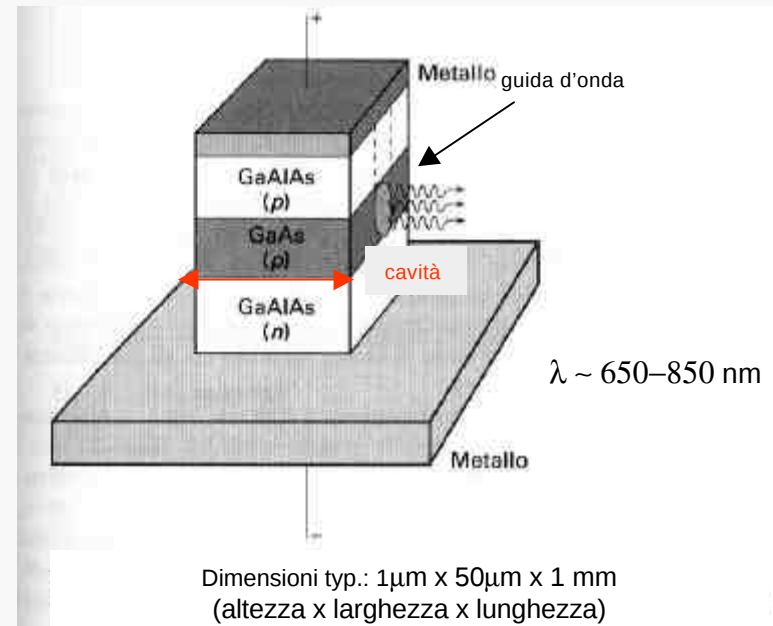
guida d'onda

Conventional semiconductor laser:
Light is generated across material's

band-gap



Emissione legata a ric. eccitoni
(grande guadagno, tunabilità,...)



free spectral range della cavità (piana parallela):
 $\Delta\nu = c/2l$

Laser “nanotecnologici” I: quantum dot laser

C.P.Poole F.J.Owens
Introd. to Nanotechnology
(Wiley, 2003)

$$\lambda = 1.32 \mu\text{m}$$

Guida d'onda

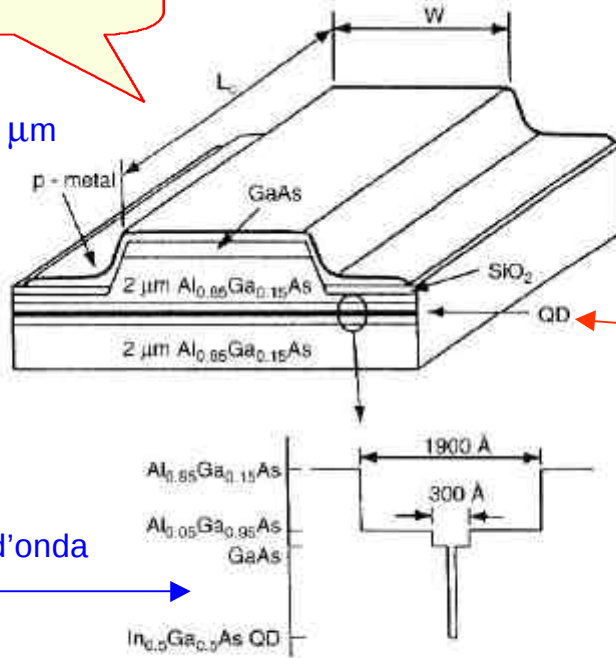
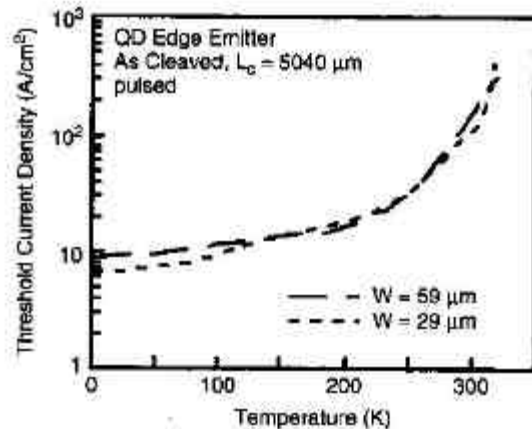


Figure 9.24 provides a schematic illustration of a quantum-dot laser diode grown on an n-doped GaAs substrate (not shown). The top p-metal layer has a GaAs contact layer immediately below it. Between this contact layer above and the GaAs substrate (not shown) below the diagram, there are a pair of 2- μm -thick $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$ cladding or bounding layers that surround a 190-nm-thick waveguide made of $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$. The waveguide plays the role of conducting the emitted light to the exit ports at the edges of the structure. Centered in the waveguide (dark horizontal stripe on the figure labeled QD) is a 30-nm-thick GaAs region, and centered in this region are 12 monolayers of $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ quantum dots with a density of $1.5 \times 10^{10}/\text{cm}^2$. The inset at the bottom of the figure was drawn to present the details of the waveguide region. The length L_c and the width W varied somewhat from sample to sample, with L_c ranging from 1 to 5 mm, and W varying between 4 and 60 μm . The facets or faces of the laser were coated with ZnSc/MgF_2 high-reflectivity (>95%) coatings that reflected the light back and forth inside to augment the stimulated emission. The laser light exited through the lateral edge of the laser.

Figure 9.24. Schematic illustration of a quantum dot near-infrared laser. The inset at the bottom shows details of the 190-nm-wide ($\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$ cladded) waveguide region that contains the 12 monolayers of $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ quantum dots (indicated by QD) that do the lasing. [From Park et al. (1999).]



Effetti non-radiativi (mediati da *fononi*)
peggiorano l'efficienza

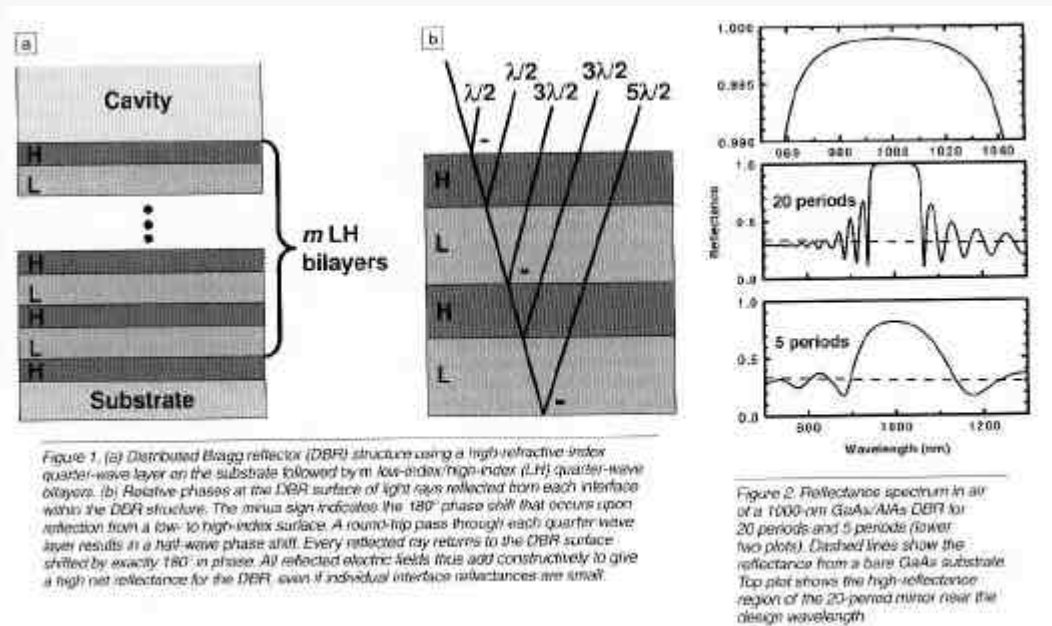
QDs usati per:

- ottenere *I* desiderata
- aumentare efficienza quantica

↓
diminuire la corrente di soglia

Laser “nanotecnologici” II: cavità verticale (VCSEL)

Distributed Bragg Reflector structure



Possibilità di depositare strati sottili con spessore controllato al monolayer



fabbricazione di microcavità e “specchi” di Bragg

See MRS Bull. 27 (July 2002)

QD-Vertical Cavity Surface Emitting Laser

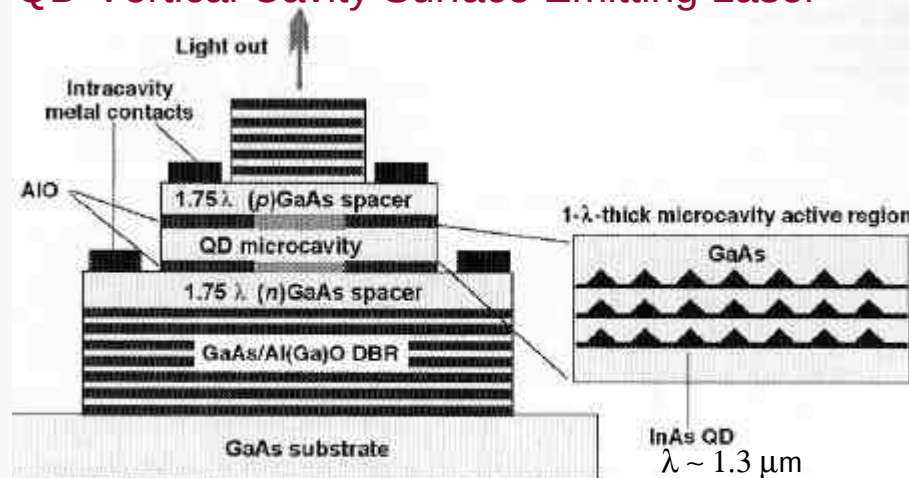


Figure 9. Schematic representation of a QD VCSEL. DBR: distributed Bragg reflector.

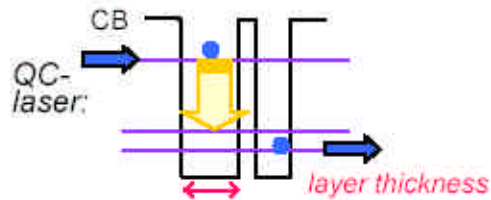
Vantaggi VCSEL:

- cavità “corta”: qualità ottica, indipendenza dalla temp., ...
- piccole dimensioni: bassa soglia, efficienza, ...
- emissione superficiale: integrazione, densità, ...

Laser “nanotecnologici” III: cascata quantica (QC)

Obiettivi:

- laser nel medio infrarosso con lunghezza d'onda scelta ad-hoc (es. per analisi tracce)
- altissima efficienza (bassa corrente di soglia, elevata potenza)



Band-gap engineered attraverso film thickness

Emissione di molti fotoni a cascata

QC-laser:

Light is generated across designed energy gap

“materials by design”:

band structure engineering and MBE

Solo elettroni partecipano (mecc. unipolare)

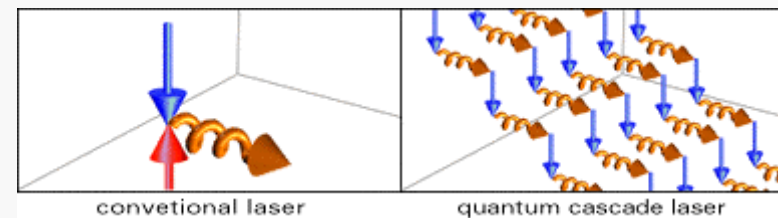
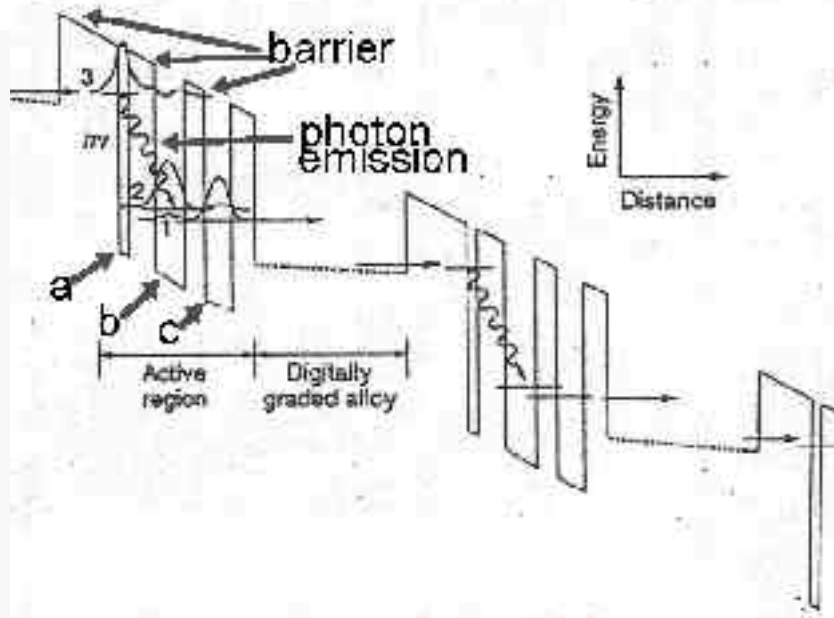


Figure 2

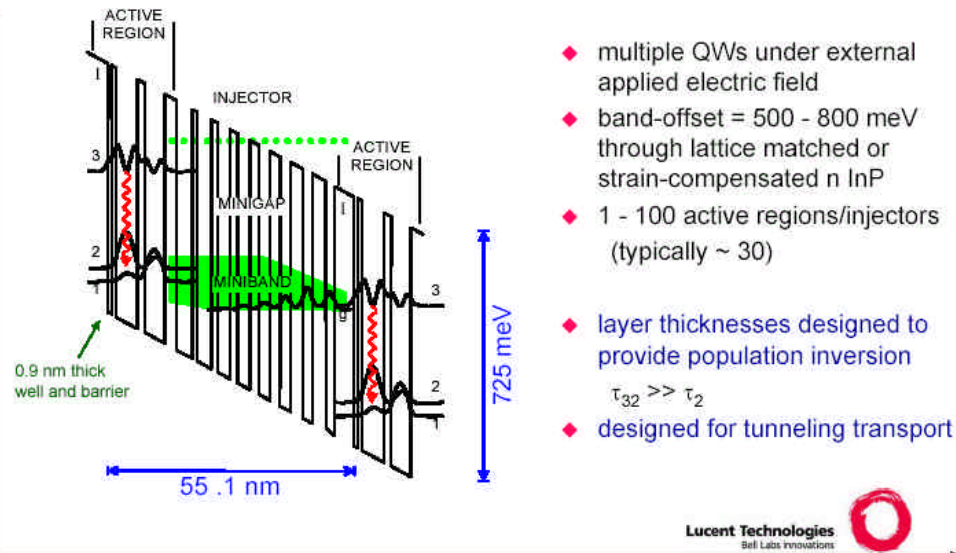
Un elettrone viene iniettato al livello 3 della buca 1, ed emette un fotone decadendo al livello 2 (**il DE dipende dallo spessore!!**). Quindi fa tunneling attraverso la stretta barriera verso il livello 2 della buca 2 (il tunneling coinvolge fononi). Il processo di emissione si può allora ripetere in una configurazione “a cascata” (**molti fotoni da un solo elettrone iniettato!!**)

See <http://www.unine.ch/phys/meso>

Caratteristiche innovative del QC-laser

Quantum design of QC-laser

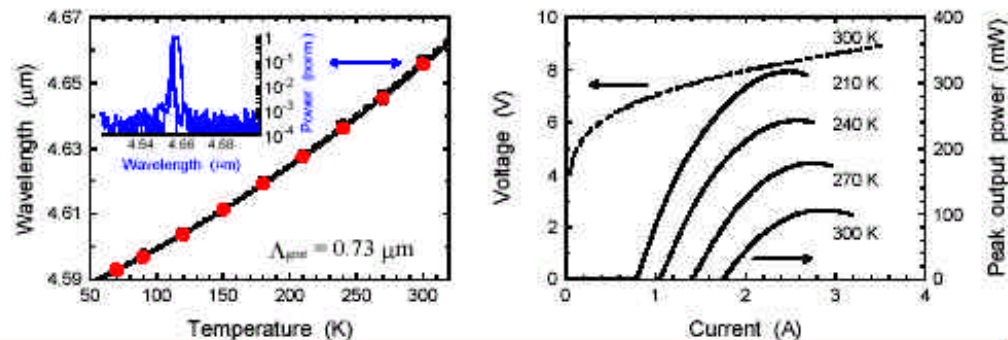
J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, S. N. G. Chu, and A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **68**, pp. 3680-3682 (1996).



Key characteristics of QC-lasers

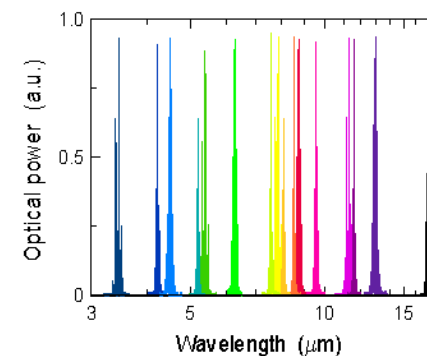
- ◆ Wavelength ("color") determined by layer thickness rather than by material composition
- ➔ all mid-infrared spectrum covered by the same material
- ◆ Each electron creates N laser photons in traversing an N-stage cascaded structure ($N = 20 - 75$)
- ➔ intrinsically high power lasers
- ◆ High reliability: low failure rate, long lifetime and robust fabrication

Room temperature, pulsed, single-mode QC-DFB laser @ $\lambda \sim 4.65 \mu\text{m}$



(es.:monitor per tracce di CO)

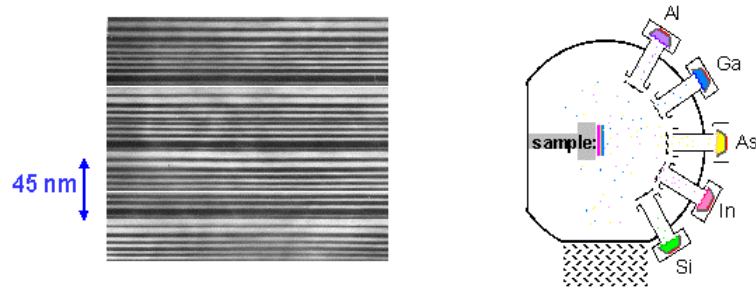
Wide wavelength-range of QC lasers



QC lasers cover entire mid-infrared wavelength range (3.4 - 17 μm) by tailoring layer thicknesses of the same material

Fabbricazione di QC-laser

QC-laser crystal grown by
Molecular Beam Epitaxy (MBE)

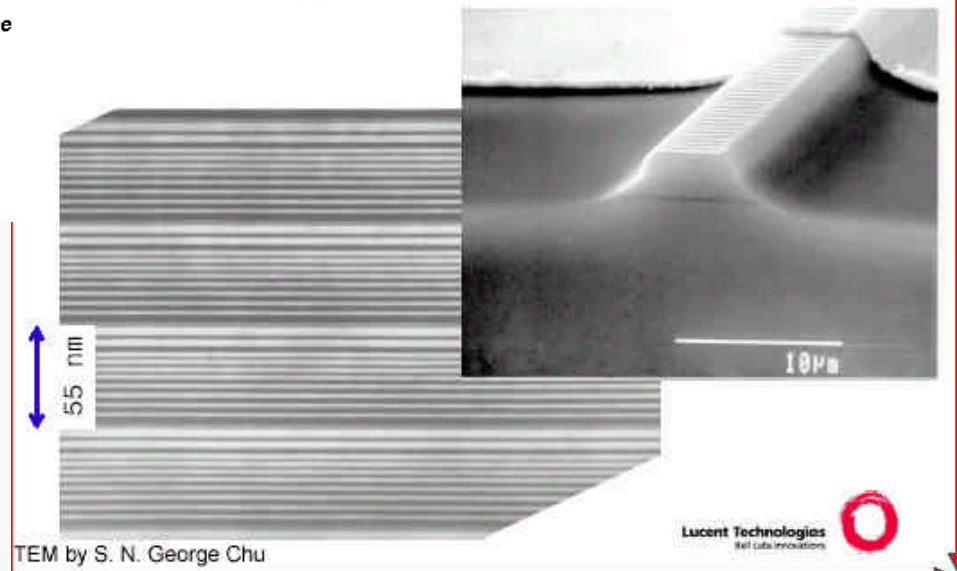


Cross-section of a few stages of QC-laser crystal crystal growth one atomic layer at a time

- ◆ Many (~ 500), few-atoms thick layers of alloy materials (Al, Ga, As, In);
- ◆ atomic control of layer thickness, 1 nanometer (nm) = 4 atomic layers
- ◆ atomically flat layer interfaces

Combinazione di **MBE** (controllo spessori) e **litografia** (definizione laterale)

TEM / SEM image



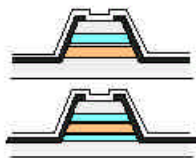
Heterogeneous Cascades (multi-λ generation)

So far:

Homogeneous cascade:  single stack of ~ 30 identical active regions & injectors

Now:

Stacked cascades:



Different electric field across sub-stacks? - OK

Interdigitated cascades:



Charge transport between stages? - OK

Cooperative cascades:



How to design cooperation? see next VGs!

Future possibili implementazioni:
es.: cascata eterogenea



Tecnologie emergenti I: emettitori di luce organici (OLEDs)

in OLEDs light-emitting excitons are formed by the recombination of electrically injected electrons and holes. Therefore, the organic layer system is sandwiched between two electrodes, the work function of which matches the molecular orbital energy levels of the adjacent organic layers (Figure 2). Holes are injected from the anode, which is usually the transparent electrode, consisting of indium tin oxide (ITO). The holes proceed via hopping of defect electrons in the HOMO (highest occupied molecular orbital) energy level of the hole-transporting molecules. Similarly, electrons are injected from the low-work-function cathode and proceed via the LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) energy level of the electron-transport layer. From an electrochemical point of view, the charge-transport mechanism can be regarded as mutual solid-state redox reactions involving molecular radical cations for hole transport and radical anions for electron transport, respectively. By recombination, singlet and triplet excited states are formed that emit light directly or undergo excitation-energy transfer. In guest-host systems, however, with dopants acting as charge-carrier traps, recombination predominantly takes place at the dopant.⁴⁶

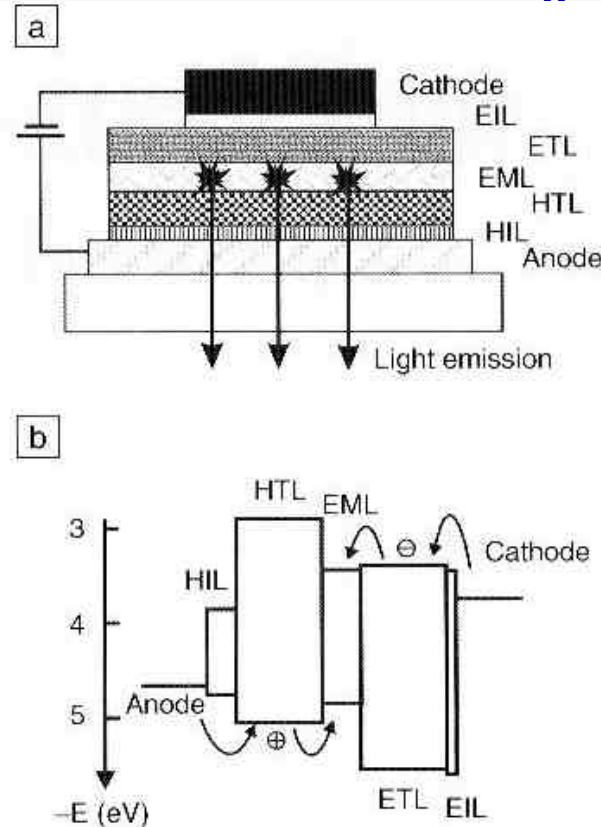


Figure 2. (a) Structure and (b) energy-level diagram of a typical organic light-emitting diode (OLED). EIL = electron-injection layer, ETL = electron-transport layer, EML = emission layer, HTL = hole-transport layer, and HIL = hole-injection layer.

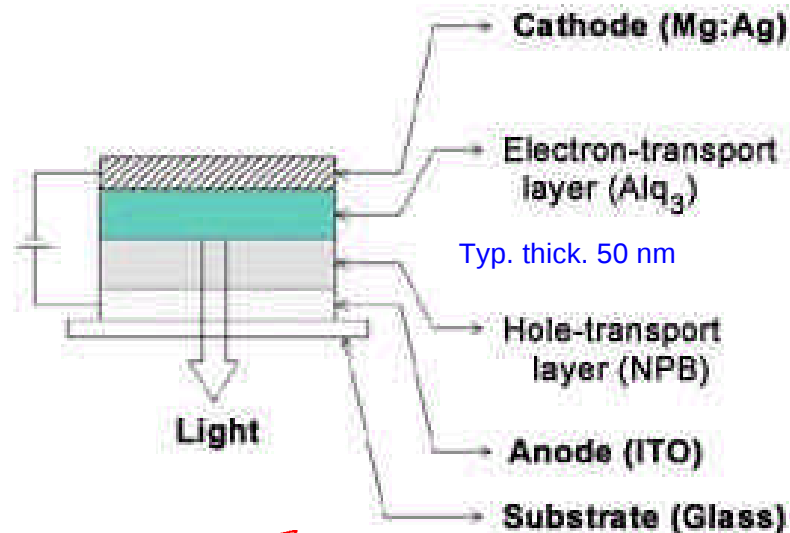
Conducibilità materiali organici
+
emissione ottica da ricombinazione
↓
diodi emettitori organici:
(es.: per large panel displays)

See MRS Bull. 27 (July 2002)

OLED con emissione da polimeri o "assistita" da coloranti (host-guest systems)

Esempi di materiali in OLEDs

Figure 1



Oemagazine (SPIE, Feb 2001)

Doping

Altering the basic two-layer structure to include a luminescent layer between the hole-transport layer and the electron-transport layer can yield OLED devices with much improved efficiencies. A well-known scheme is to dope the interface region with molecules of high fluorescence efficiencies, as in the three-layer NPB/alq₃:C540/alq₃ structure. Here, alq₃ is the host and C540, a coumarin laser dye, is the dopant present at a concentration of about 1%. The luminescent layer is simply a part of the alq₃ electron-transport layer doped with C540. Because of the enhanced fluorescence from the dopant, the electroluminescence efficiency of the doped OLED device can exceed that of the undoped device by a factor of two to three.

Fabbricazione

OLED devices can be divided into two classes: small-molecule devices and organic-polymer devices. Small-molecule devices are fabricated using vacuum evaporation techniques, whereas polymer structures can be applied using spin-casting or even ink-jet printing techniques. Originating at Eastman Kodak Co. (Rochester, NY), the small-molecule technology has achieved commercialization.

Materiali

One of the most basic OLED device structures uses an organic material called NPB as the hole-transport layer and tris-8-hydroxyquinoline aluminum (alq₃) as the electron-transport layer. A typical structure incorporates layers of indium tin oxide/ NPB/alq₃/magnesium-doped silver (ITO/ NPB/alq₃/Mg:Ag), where ITO is the transparent anode and Mg:Ag is the cathode. The energy barriers between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels are about 0.4 and 0.9 eV, respectively, which are sufficiently high to localize the holes in the NPB layer and electrons in the alq₃ layer. Recombination of these charges occurs across the barriers, with holes primarily moving into alq₃. This effect produces excited states or excitons in alq₃ that emit a green fluorescence with its characteristic efficiency. The overall external quantum efficiency is about 1% in photons emitted per charge passing through the OLED device.

Durata!!

The reliability of OLED devices has been the major concern for practical applications. It has, however, improved substantially over the years. Using various sets of organic materials, many laboratories have reported achieving luminance life (half decay) on the order of 10,000 hours in devices of all colors using various sets of organic materials. Some of the reliability problems, such as the deterioration of the reactive cathode, have been adequately addressed with engineering solutions. The more basic problem of organic material degradation is now better understood. For instance, it has been shown by Zoran Popovic of Xerox Canada, Inc. (Toronto, Ontario) that it is the hole carrier in Alq₃ that is partially responsible for the OLED degradation, and remedies for such a degradation include deliberate introduction of stabilizing dopants.

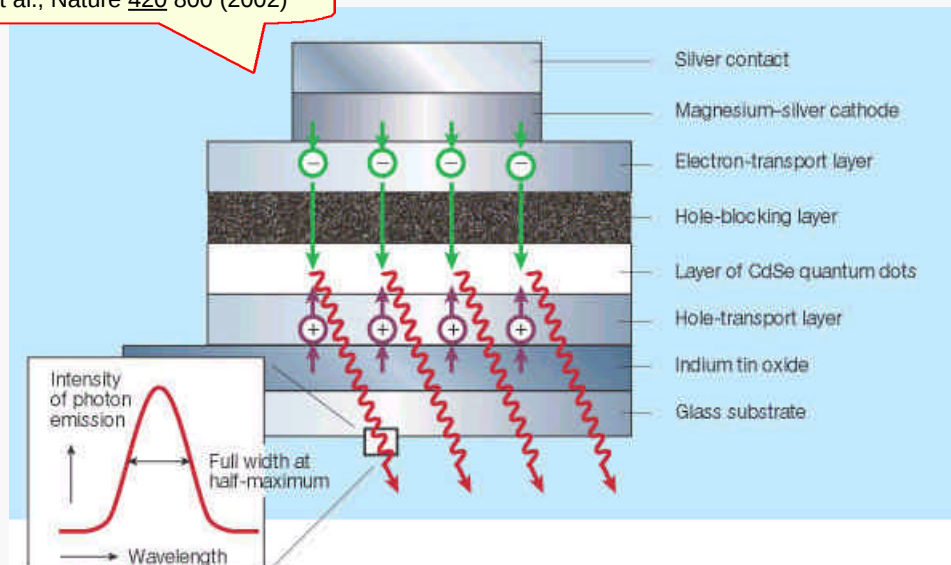
Combinazione OLED + QD

Mobile phones with small colour displays using organic LEDs are already commercially available. The images are generated through fluorescence, as electrons make transitions between orbital states of π -conjugated organic molecules (the π -bond arises from the overlap of the $2p$ orbitals of electrons in carbon atoms). As well as having high quantum efficiency for electron-to-photon conversion, π -conjugated molecules in organic LEDs have the advantage of colour tunability, so that they can be used to build full-colour displays of red-green-blue (RGB) emitters.

But there is also a drawback: the emission spectra of π -conjugated molecules are very broad, typically spanning 50 to 100 nm (the 'full width at half-maximum', or FWHM; [Fig. 1](#), inset). This range of molecular fluorescence is caused by the vibrational and rotational motion of atoms inside the π -conjugated molecules. So with an organic LED, it is difficult to get, for example, pure red light emitted with high quantum efficiency. Nevertheless, sharp RGB emission has been demonstrated from LEDs based on some specific materials, such as europium chelates, aggregated structures of cyanine dyes or layered inorganic-organic perovskite compounds. But these LEDs have not achieved the emission efficiency or device durability needed for practical display applications^{2,3}.

Emissione molecolare
(es. conj. polymers)
è a banda larga!!

Coe et al., Nature 420 800 (2002)



nc-CdSe prodotti da dispersioni in
soluzione (tecniche economiche!!)

Doping con nanocristalli di CdSe
(QDs) esalta efficienza e restringe
banda

Tecnologie emergenti II: cristalli a band gap fotonico (cenni)

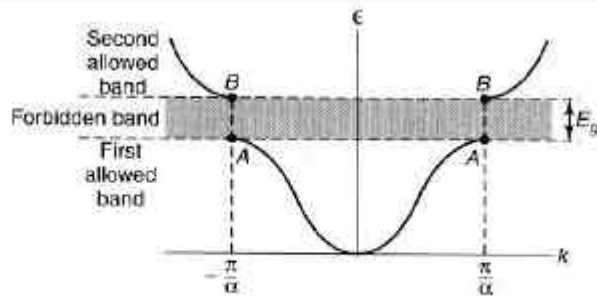


Figure 6.29. Curve of energy E plotted versus wavevector k for a one-dimensional line of atoms.

Richiamo dalla fisica dello stato solido:

per una catena di atomi, la f.ne d'onda elettronica vede un potenziale a bande con un **gap** di energie proibite

C.P.Poole F.J.Owens
Introd. to Nanotechnology
(Wiley, 2003)

Possibile interpretazione
alternativa per il gap:
**interferenza (distruttiva)
di Bragg** (vedi DBR...)

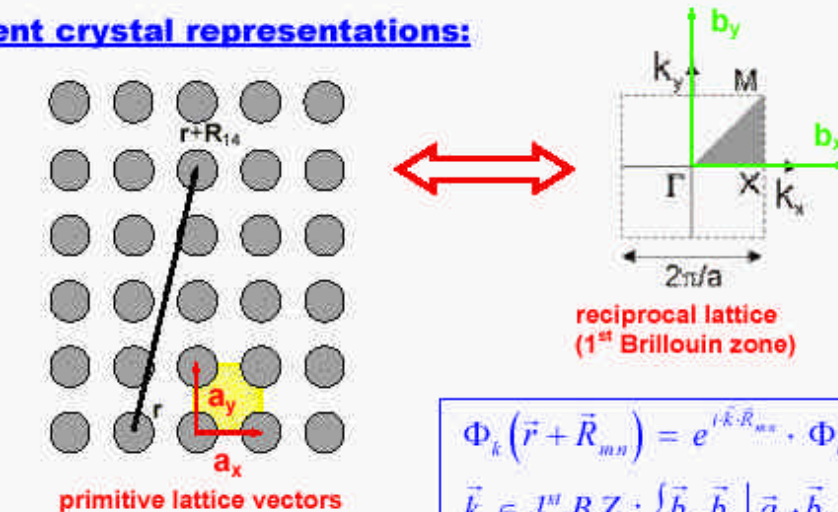
important result is that there is an energy gap of width E_g , meaning that there are certain wavelengths or wavevectors that will not propagate in the lattice. This is a result of Bragg reflections. Consider a series of parallel planes in a lattice separated by a distance d containing the atoms of the lattice. The path difference between two waves reflected from adjacent planes is $2d \sin \Theta$, where Θ is the angle of incidence of the wavevector to the planes. If the path difference $2d \sin \Theta$ is a half-wavelength, the reflected waves will destructively interfere, and cannot propagate in the lattice, so there is an energy gap. This is a result of the lattice periodicity and the wave nature of the electrons.

Eq. Schroedinger --> eq. Helmholtz

$$\nabla^2 H(r) + \varepsilon \left[\frac{\omega^2}{c^2} \right] H(r) = 0$$

Onde elettromagnetiche in cristalli artificiali

Equivalent crystal representations:



$$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r} + \vec{R}_{mn})$$

$$\vec{R}_{mn} = m \cdot \vec{a}_x + n \cdot \vec{a}_y$$

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_{mn}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{mn}} \cdot \Phi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

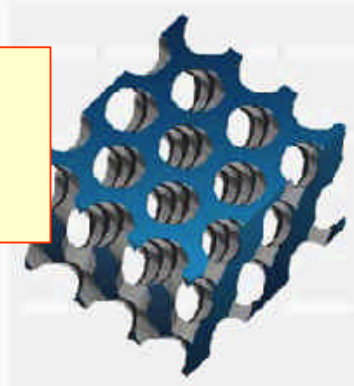
$$\vec{k} \in 1^{st} B.Z.: \left\{ \vec{b}_x, \vec{b}_y \mid \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij} \right\}$$

$$\omega_{\vec{k}}(\vec{k}) = \omega_{\vec{k}}(\vec{k} + \vec{G}_{pq})$$

$$\vec{G}_{pq} = p \cdot \vec{b}_x + q \cdot \vec{b}_y$$

See <http://ncctr-qp.epfl.ch/qproject9.htm>

Photonic Crystals:



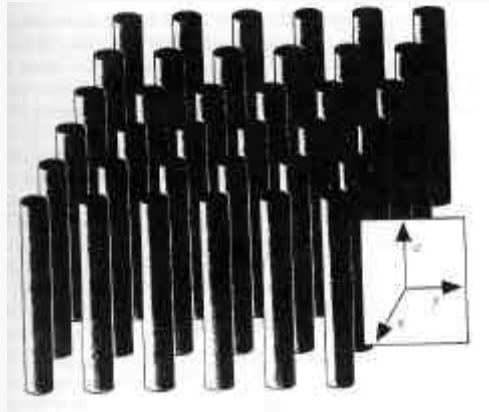
Creazione di cristalli artificiali dielettrici con band gap in range visibile o near-IR

Spaziature e dimensioni tipiche frazioni di λ (centinaia di nm)

- **Strong periodic perturbation of dielectric material.**
- **Constitutes an artificial dielectric crystal structure**
→ **the photonic crystal (PC).**
- **Exhibits wavelength regimes where no propagating solutions are allowed**
→ **the photonic bandgap (PBG).**

- **Breaking of the crystal symmetry** → **crystal defects.**
- **Defects: Enable the appearance of localized field states.**

Operazione di cristalli fotonici (pc)



Esempio di semplice pc 2D
(cilindri dielettrici equispaziati)

Rimuovendo una linea, si
rimuove *localmente* il gap



effetto di guida d'onda

Guide d'onda (*senza raggio minimo
di curvatura*), microcavità, specchi,
etc. **integrabili** su dispositivi

Band gap

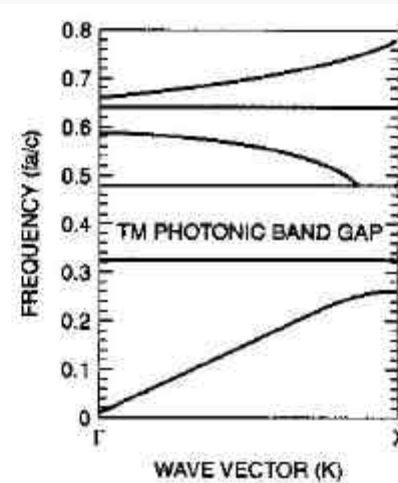


Figure 6.31. A part of the dispersion relationship of a photonic crystal mode, TM, of a photonic crystal made of a square lattice of alumina rods. The ordinate scale is the frequency f multiplied by the lattice parameter a divided by the speed of light c . [Adapted from J. D. Joannopoulos, *Nature* **386**, 143 (1997).]

C.P.Poole F.J.Owens
Introd. to Nanotechnology
(Wiley, 2003)

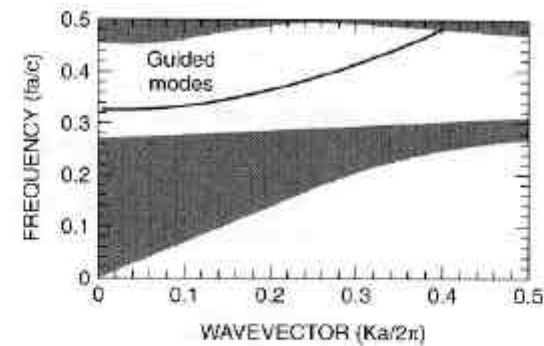


Figure 6.32. Effect of removing one row of rods from a square lattice of a photonic crystal, which introduces a level (guided mode) in the forbidden gap. The ordinate scale is the frequency f multiplied by the lattice parameter a divided by the speed of light c . [Adapted from J. D. Joannopoulos, *Nature* **386**, 143 (1997).]

Alcuni esempi di cristalli fotonici

See MRS Bull. 26 (Aug 2001)

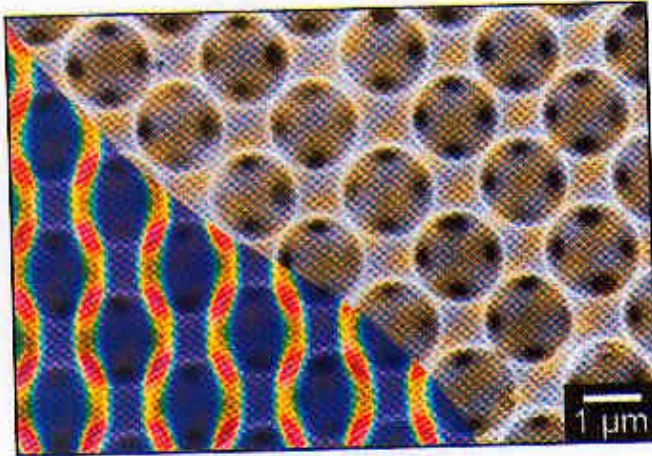


Figure 5. A scanning electron micrograph of a 3D photonic crystal. This structure was assembled by sedimentation of monodisperse colloidal silica on a template, thus forming an fcc structure. Subsequently, molten selenium, which has an index of refraction of 2.5 in the near-infrared and very low absorption, was imbibed into the interstitial space, and the silica was etched away to produce a high-dielectric-constant replica. (From Reference 9.)

Problema aperto:
dimensionalità > 2

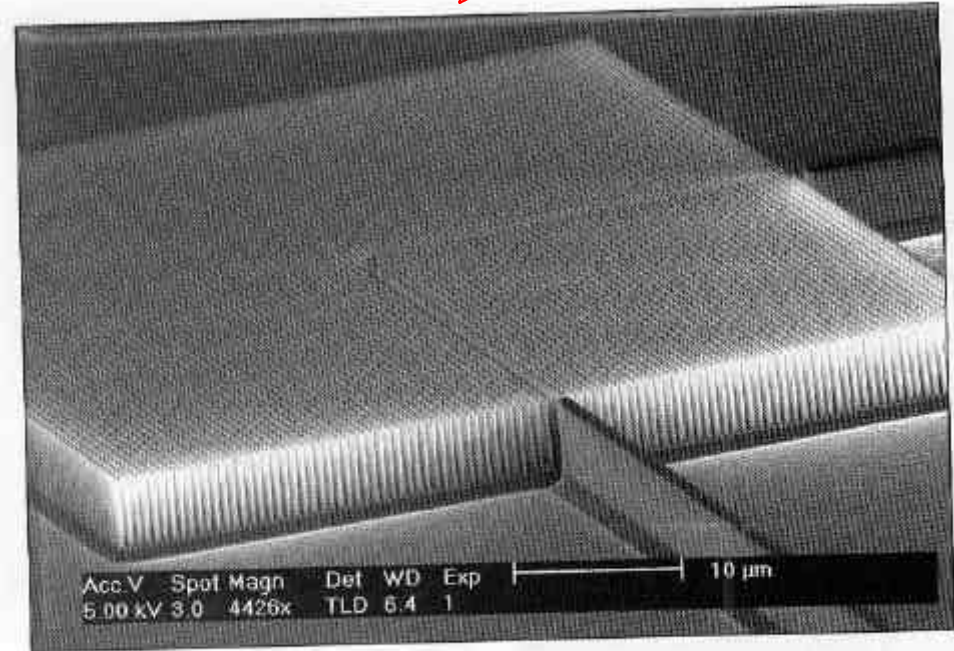


Figure 4. Scanning electron micrograph of a periodic array of silicon pillars fabricated using deep anisotropic etching. The silicon pillars are 205 nm in diameter and 5 μm tall. This structure possesses a bandgap of around 1.5 μm for transverse magnetic polarization. By removing an array of pillars, a waveguide bend may be fabricated. Input and output waveguides are integrated with the photonic crystal.

Micro e nanofabbricazione
per dispositivi integrati in campo ottico,
optoelettronico e **fotonico**