Capitolo 7 Tipi di Laser

In questo capitolo vengono presentate le caratteristiche dei diversi tipi di laser. In realtà il numero di laser esistenti è di gran lunga superiore a quelli descritti, ma si è scelto di considerare solo quei tipi che sono più comunemente usati o le cui caratteristiche sono specifiche di una intera categoria di laser. Inoltre è opportuno osservare che alcuni dei dati riportati (es. potenze ed energie del fascio di uscita) sono soggetti a rapida evoluzione e pertanto devono essere intesi come valori riportati a titolo orientativo.

Consideriamo i seguenti tipi di laser:

- 1. laser a cristalli ionici o a stato solido;
- 2. laser a gas;
- 3. laser a coloranti organici;
- 4. laser a semiconductore

7.1 Laser a cristalli ionici o a stato solido

Il termine laser a stato solido viene usato per indicare laser che presentano ioni introdotti come impurezze in un materiale ospite dielettrico altrimenti trasparente, in forma cristallina o vetrosa.

Tali laser utilizzano come materiale attivo uno degli ioni che compongono un cristallo ionico. Di solito tale ione appartiene ad una delle serie di transizione della Tavola Periodica degli Elementi, come i metalli di transizione (Cr^{3+}) oppure le Terre Rare. Come ospiti vengono generalmente utilizzati degli ossidi, per esempio Al_2O_3 , o dei fluoruri, per esempio $YLiF_4$ (YLF). Siccome i siti Al^{3+} sono troppo piccoli per ospitare ioni di terre rare, in generale vengono usati per ioni di metalli di transizione. Un confronto tra gli ossidi e i fluoruri mostra che gli ossidi sono piu' duri e hanno migliori proprieta' meccaniche e termo-meccaniche. I fluoruri, d' altro canto, hanno migliori proprieta' termo-ottiche (minori effetto lenticolare e birifrangenza indotti termicamente). I vetri, infine, formati da silicati (SiO_2) o fosfati (P_2O_5), sono stati usati finora solo per le terre rare. Rispetto ai cristalli, molti vetri hanno temperature di fusione molto piu' basse e sono pertanto piu' facili e meno costosi da realizzare. D' altro canto, i vetri hanno una conducibilita' termica molto minore che porta a proprieta' termo-meccaniche e termo-ottiche peggiori.

Atomo	configurazione elettronica
Xenon, Xe	$(Kr)4d^{10}5s^25p^6$
Neodimio, Nd	$(Xe)4f^{4}5d^{0}6s^{2}$
Holmio, Ho	$(Xe)4f^{11}5d^{0}6s^{2}$
Erbio, Er	$(Xe)4f^{12}5d^{0}6s^{2}$
Tulio, Tm	$(Xe)4f^{13}5d^{0}6s^{2}$
Ytterbio, Yb	$(Xe)4f^{14}5d^{0}6s^{2}$
Cromo, Cr	$(Ar)3d^54s^1$
Titanio, Ti	$(Ar)3d^24s^2$
Cobalto, Co	$(Ar)3d^74s^2$
Nickel, Ni	$(Ar)3d^84s^2$

Tabella 7.1: Configurazioni elettroniche di alcune terre rare e metalli di transizione di interesse come impurezze attive laser.

La struttura elettronica generale delle terre rare e' $4f^N 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$, come indicato per Nd, Er, Yb, $Tm \in Ho$ nella tabella (7.1), che riporta anche la struttura dello Xe. Quando una terra rara viene inserita in un materiale ospite, i due elettroni 6s ed uno degli elettroni 4f vengono usati per legami ionici, di modo che la terra rara si presenta come ione trivalente. Gli elettroni rimanenti si sistemano nei diversi stati della shell 4f, che presenta un numero elevato di levelli, dovuti alla somma di tre tipi di interazione, Coulombiana, accoppiamento di spin-orbita, e di interazione con il campo del cristallo. Tutte le proprieta' di assorbimento ed emissione di interesse sono dovute a transizioni tra gli stati della shell 4f (transizioni 4f - 4f). Siccome le transizioni di dipolo elettrico risultato essere proibite dalla conservazione della parita', in genere le vite medie radiative sono alquanto lunghe, pari a centinaia di μs . Essendo pure poco probabili le interazioni con i fononi del cristallo, si osservano righe di transizione strette e canali di decadimento non radiativo deboli per basse percentuali di impurita'. Pertanto, si possono attendere valori elevati sia per la vita media totale, τ , che per il prodotto

 $\sigma\tau$, dove σ e' il valore di picco della sezione d' urto. Cio' implica un basso valore della potenza di pompaggio di soglia, visto che, per laser a 4 livelli, tale potenza e' inversamente proporzionale al prodotto $\sigma\tau$.

Nella tabella (7.1) sono riportate le configurazioni elettroniche dei metalli di transizione di interesse per i laser. Quando un atomo di Cr viene aggiunto come impurezza in un cristallo ionico, l' elettrone del suo orbitale 4s e due elettroni degli orbitali 3d vengono utilizzati per legami ionici, cosi' che il Cr si presenta come ione Cr^{3+} con i rimanenti 3 elettroni della shell 3d. Nel Ti i due elettroni 4s e un elettrone 3d sono usati per i legami e l' elemento si presenta di nuovo come ione trivalente con un solo elettrone nella shell 3d; Nel Co e Ni, i due elettroni 4s sono usati per legami e gli elementi si presentano come ioni bivalenti. In tutti i casi gli elettroni 3d si possono sistemare su un gran numero di livelli e le proprieta' di assorbimento ed emissione sono determinate dalle transizioni 3d - 3d. Per questi elementi e', pero', presente un forte accoppiamento con il campo del cristallo ospite, cosa che comporta bande di assorbimento ed emissione molto ampie e vite medie dell' ordine di pochi μs , significativamente piu' corte di quelle delle terre rare

7.1.1 Laser a rubino

É il primo laser che sia stato fatto funzionare (Maiman, 1960) e viene qui ricordato per ragioni storiche, non essendo al presente quasi più utilizzato. Il rubino è un cristallo di Al_2O_3 (corindone) in cui lo ione Cr^{3+} sostituisce lo ione Al^{3+} in alcuni punti del reticolo. Come materiale laser viene ottenuto dalla fusione di polvere formata da una miscela di Cr_2O_3 (~ 0.05% in peso) e Al_2O_3 . I livelli energetici dello ione Cr^{3+} nella matrice cristallina Al_2O_3 sono già stati illustrati nella figura 6.3 e descritti nelle pagine ad essa collegate.

Per laser a rubino in continua venivano utilizzati sistemi di pompaggio ottici aventi come sorgente luminosa tipicamente una lampada a vapori di mercurio ad alta pressione. Il diametro tipico della barretta di rubino era tipicamente di 2 mm e la lunghezza di qualche cm. Per laser a funzionamento impulsato venivano utilizzate come sorgenti luminose lampade a flash allo Xenon a bassa pressione; il diametro della barretta variava da 5 a 10 mm e la lunghezza da 5 a 20 cm. L' andamento temporale della luce in uscita dalla cavità è di solito molto caotico e non ripetibile da sparo a sparo per laser impulsati. Generalmente il fascio di uscita è costituito da un gran numero di filamenti di luce del diametro di circa 100 μm scorrelati tra loro. Per questa ragione la divergenza del fascio è superiore, di solito di un ordine di grandezza, al limite teorico dovuto a diffrazione, dato da λ/D , dove D è il diametro del fascio laser.

Con rubini di ottima qualità o utilizzando dei risuonatori particolari si riesce ad eliminare l'azione filamentare e ad ottenere oscillazione su modi trasversali puri; in tal caso la divergenza del fascio raggiunge il valore limite teorico e si ottiene un netto miglioramento della brillanza del fascio. Molto difficile risulta, invece, ottenere oscillazione sul singolo modo longitudinale per laser operanti in continua o in regime impulsato, mentre in regime di impulsi giganti, soprattutto usando assorbitori saturabili è possibile ottenere facilmente singoli modi longitudinali. Le potenze di uscita per operazione in continua sono di qualche W; gli ordini di grandezza della potenza di uscita in regime impulsato sono circa 20 kW in ciascuno dei picchi luminosi per laser in funzionamento impulsato normale, 100 MW di picco in un solo impulso di durata 10-20 ns per laser operanti in regime di impulsi giganti e qualche GW di picco per impulsi di durata $\sim 10^{-12} s$ per laser operanti in regime di agganciamento di fase dei modi.

7.1.2 Laser a neodimio

Di solito si utilizzano o cristalli di $Y_3Al_5O_{12}$ in cui lo ione Nd^{3+} sostituisce lo ione Y^{3+} in alcuni punti del reticolo o semplicemente vetro in cui lo ione Nd^{3+} risulti inglobato. I livelli energetici dello ione Nd^{3+} sono già stati illustrati nella figura 6.5 e descritti nelle pagine ad essa collegate. Il cristallo di Nd^{3+} YAG è molto usato per laser a funzionamento continuo. Le potenze di uscita raggiungono valori fino a 700 W, utilizzando più barrette in cascata con dimensioni superiori a quelle indicate in figura 6.5. Le barrette di Nd^{3+} in vetro, invece, sono molto usate per laser a funzionamento impulsato. La bassa conducibilità termica del vetro costituisce infatti un limite severo per l' utilizzo delle barrette di vetro per laser in continua. Una caratteristica interessante del Nd^{3+} in vetro è il valore elevato delle larghezze di riga della transizione laser (300 – 400 Å), dovuto alla inomogeneità di campo elettrico cristallino del vetro. Con bande di oscillazione di ~ 100 Å, utilizzando la tecnica di agganciamento in fase dei modi, si possono ottenere degli impulsi in uscita della durata di $10^{-12} s$ e potenze di picco anche di ~ $10^{13} W$.

Ricordiamo ancora che anche altri cristalli vengono utilizzati come ospiti per lo ione Nd^{3+} : $YLiF_4$ con emissione a $\lambda \simeq 1053 \ nm$ e YVO_4 principalmente.

Per completare la descrizione dei laser YAG, menzioniamo anche i laser seguenti:

• Yb:YAG, laser a quasi tre livelli che opera ad una lunghezza d'onda $\lambda \simeq 1.03 \ \mu m;$

- Er:YAG, laser a tre livelli che opera ad una lunghezza d' onda $\lambda \simeq 2.94 \ \mu m \in \lambda \simeq 1.64 \ \mu m$ in genere in regime impulsato (uso medico);
- Yb:Er:YAG, laser che opera su una transizione dello ione Er^{3+} ad una lunghezza d' onda $\lambda \simeq 1.54 \ \mu m$, mentre lo ione Yb^{3+} viene usato per il pompaggio attraverso un processo di trasferimento risonante di eccitazione.
- Tm:Ho:YAG, laser a quasi tre livelli che opera ad una lunghezza d' onda $\lambda \simeq 2.08 \ \mu m$ o $\lambda \simeq 2.02 \ \mu m$ in assenza di Ho.

Ricordiamo da ultimi i seguenti laser a stato solido adattabili in frequenza:

- laser ad alessandrite ($BeAl_2O_4$ in cui ioni Cr^{3+} sostituiscono Al^{3+}): e' l' archetipo dei laser a stato solido adattabili in frequenza, con una larghezza di banda $\Delta \lambda \simeq 100 \ nm$ attorno a 760 nm;
- laser a titanio-zaffiro $(Ti: Al_2O_3 \text{ in cui ioni } Ti^{3+} \text{ sostituiscono } Al^{3+})$ con una larghezza di banda $\Delta \lambda \simeq 400 \ nm;$
- laser (Cr : LiSAF) e (Cr : LiCAF): due dei piu' recenti materiali sviluppati come mezzi attivi di laser adattabili in frequenza; sono basati sullo ione Cr^{3+} come specie attiva: $Cr^{3+} : LiSrAlF_6$ e $Cr^{3+} : LiCaAlF_6$ dove lo ione Cr^{3+} sostituisce alcuni ioni Al^{3+} . Entrambi presentano delle bande di emissione con $\Delta\lambda \simeq 200 \ nm$ attorno a 850 nm.

7.2 Laser a gas

Ricordiamo che, in generale, i laser a gas vengono fatti operare attraverso dei processi di pompaggio elettrico, descritti nel paragrafo 4.2. Si possono distinguere diversi tipi di laser che utilizzano come materiale attivo un gas:

- laser a gas atomici neutri;
- laser a gas atomici ionizzati;
- laser a gas molecolari.

7.2.1 Laser a gas atomici neutri

Esempio tipico e particolarmente importante di tale categoria è il laser a He-Ne. Come già accennato in precedenza, esso può oscillare principalmente su una delle tre lunghezze d' onda: $\lambda_1 = 3.39 \ \mu m$ (infrarosso), $\lambda_2 = 0.6328 \ \mu m$ (rosso), $\lambda_3 = 1.15 \ \mu m$ (infrarosso). È stato il primo tipo di laser a gas che sia stato fatto funzionare (a λ_3); il laser a He-Ne oscillante sulla lunghezza d' onda λ_2 è uno dei laser a gas più popolari e diffusi.

Uno schema (quasi) particolareggiato dei livelli energetici dell' Elio e del Neon è mostrato in figura 7.1. L'azione laser avviene tra i livelli



Figura 7.1: Livelli energetici del He e del Ne.

energetici del Neon, mentre l' Elio viene usato per facilitare il processo di pompaggio. Infatti, i livelli 2^3S e 2^1S dell' Elio risultano essere risonanti rispettivamente con i livelli 2s e 3s del Neon. Dato che i livelli 2^3S e 2^1S sono metastabili, l' Elio risulta molto efficace nel pompare i livelli 2s e 3s del Neon attraverso il processo di trasferimento risonante della eccitazione;

tale processo è prevalente nel produrre inversione di popolazione, anche se collisioni dirette elettrone-Neon contribuiscono anch' esse al pompaggio. Si capisce, dunque, che i livelli $2s \in 3s$ del Neon possono accumulare popolazione e sono pertanto buoni candidati come livelli superiori della transizione laser. Le transizioni possibili sono verso gli stati p. Inoltre, il tempo di decadimento radiativo degli stati s $(\tau_s \simeq 100 \ ns = \tau)$ è un ordine di grandezza più lungo del tempo di decadimento radiativo degli stati $p (\tau_p \simeq 10 \ ns = \tau_1)$: risulta quindi soddisfatta la condizione (6.50) necessaria affinchè il materiale possa funzionare come un laser a quattro livelli. Il laser oscilla su una delle transizioni indicate con $a, b \in c$ in figura; alle transizioni di tipo a, cioè a transizioni tra uno dei livelli 3s ed uno dei livelli 3p, appartiene quella corrispondente alla lunghezza d'onda λ_1 , che risulta essere la più intensa di questo tipo; alle transizioni di tipo b appartiene quella corrispondente alla lunghezza d' onda λ_2 e alle transizioni di tipo c quella corrispondente alla lunghezza d' onda λ_3 . Il laser oscilla sulla transizione a, b o c in base a quale di queste venga selezionata, per esempio utilizzando un prisma, come spiegato nel paragrafo 5.2, oppure utilizzando degli specchi che abbiano il massimo della riflettività in corrispondenza della lunghezza d'onda voluta.

Notiamo, infine, che la larghezza della riga della transizione è dovuta a tre cause: 1) collisioni tra gli atomi del gas, che alle pressioni di operazione causano un allargamento molto piccolo: $\Delta \nu_c \simeq 0.6 \ MHz$ per p = 0.6 - $0.7 \ mbar$; 2) allargamento naturale: $\Delta \nu_{nat} \simeq 19 \ MHz$; 3) allargamento Doppler: dalla (3.62) si ricava, per una temperatura T = 300K e per $\lambda =$ $0.6328 \mu m, \Delta \nu_D \simeq 1700 \ MHz$. Si vede dunque come l' allargamento Doppler sia di gran lunga la causa predominante.

A causa dei complicati processi che avvengono nella eccitazione e diseccitazione dei livelli, i laser a He–Ne posseggono dei valori ottimi di alcuni parametri:

- ottimo del diametro interno del tubo ($\simeq 2mm$): dipende dal fatto che il livello 1s è metastabile e può diseccitarsi solo per urto del Neon contro le pareti del tubo. Se il diametro è elevato la probabilità di diseccitazione è piccola e gli atomi si accumulano sul livello 1s, producendo un intrappolamento della radiazione $2p \rightarrow 1s$ con conseguente rallentamento di tale decadimento radiativo per cui anche sul livello 2p si ha accumulo di atomi a scapito dell' inversione di popolazione. Per questa ragione il guadagno per passaggio è inversamente proporzionale al diametro del tubo. D' altra parte un diametro molto piccolo produrrebbe apprezzabili perdite per diffrazione.
- ottimo della densità di corrente della scarica: deriva dal fatto che, a

densità di corrente elevate, diventano importanti fenomeni del tipo:

$$e + Ne(1s) \rightarrow Ne(2p) + e$$

$$e + Ne(2s) \rightarrow Ne + e$$
(7.1)

i quali tendono ambedue a diminuire l'inversione di popolazione.

• ottimo della pressione del Neon $(p_{Ne} \simeq 0.1 - 0.2 \ mbar)$ e del rapporto delle pressioni di He e Ne $(p_{He}/p_{Ne} \simeq 5 - 10)$: dipende anch' esso dal fatto che alle alte pressioni processi del tipo (7.1) cominciano ad essere importanti.

Per queste ragioni la potenza di uscita di un laser He–Ne non aumenta monotonamente con la densità di corrente, ma raggiunge un ottimo che dipende solo dalla lunghezza della scarica. Per tubi lunghi 1 m le potenze di uscita sono di qualche mW.

Poichè la larghezza di riga è $\Delta \nu \simeq 1700 \ MHz$, è possibile ottenere oscillazione sul singolo modo longitudinale utilizzando cavità così corte che la separazione dei modi longitudinali (c/2d) sia paragonabile con la larghezza di riga $\Delta \nu$: questo comporta infatti $d < 15 - 20 \ cm$.

Un altro interessante effetto che avviene sia nel caso di laser a He–Ne sia, in generale, per qualsiasi laser a gas è il fenomeno del *Lamb dip*, cosiddetto dal nome dello scienziato W. E. Lamb che lo ha predetto teoricamente.



Figura 7.2: Fenomeno del "Lamb dip".

Tale effetto, schematizzato nella figura 7.2, può essere osservato nel grafico della potenza di uscita del laser in funzione della pulsazione ω , con

 ω che varia in un opportuno intorno della frequenza centrale di transizione ω_0 ; esso consiste in un avvallamento (dip) di tale grafico alla frequenza ω_0 che sembra a prima vista paradossale. Per capire tale fenomeno, si consideri il caso in cui il laser stia oscillando ad una frequenza $\omega' \neq \omega_0$, ad esempio minore. L'onda e.m. laser interagirà quindi solo con quegli atomi con velocità u diretta nella direzione opposta a quella di propagazione dell' onda e di valore dato dalla (3.57). Poichè nella cavità laser il fascio si propaga avanti ed indietro, esso quando si propaga verso destra interagirà con atomi che si muovono verso sinistra e viceversa. Pertanto saranno interessati al fenomeno atomi con velocità $\pm u$ e il modo considerato saturerà la popolazione dei due gruppi di atomi. In base a quanto detto nel paragrafo 3.8, il modo scaverà due buchi nella riga di guadagno rispettivamente a ω' e alla frequenza simmetrica di ω' rispetto a ω_0 , con larghezza dell' ordine della larghezza di riga omogenea, come indicato nella figura 7.3a). Se $\omega' = \omega_0$, il fascio laser interagirà con quegli atomi per cui $\omega' = \omega_0$, e i due buchi si fondono in uno solo al centro della riga per cui il fenomeno della saturazione sarà ivi più forte, come indicato nella figura 7.3b). Questa è la ragione per cui la potenza di uscita presenta un minimo per $\omega = \omega_0$, come punto più basso di un avvallamento che ha larghezza dell' ordine della larghezza naturale di riga. Siccome tale larghezza è molto piccola, il punto di minimo del Lamb dip è ben definito e si presta molto bene per agganciarvi la frequenza del laser ai fini della sua stabilizzazione.

Oltre al laser a He–Ne, la categoria dei laser a gas neutri comprende laser utilizzanti la maggior parte dei gas nobili (*He*, *Ne*, *Ar*, *Kr*, *Xe*). In generale per essi si può applicare uno schema di livelli energetici del tipo di quelli del *Ne* di figura 7.1, a parte un fattore di scala. Il primo livello eccitato (1s nel caso del Ne) non viene di solito usato come livello inferiore laser perchè metastabile. L' azione laser quindi sfrutta livelli energetici al di sopra del primo (o dei primi due) livello eccitato. Per questa ragione i laser a gas neutri sono di solito oscillatori nel rosso o nel vicino infrarosso $(1 - 10 \ \mu m)$.

Notiamo infine che la categoria dei laser a gas neutri non è limitata a gas nobili. Citiamo, ad esempio, i laser a gas utilizzanti I_2 , Cl_2 , Hg.

7.2.2 Laser a gas ionizzati

Nel caso dei gas ionizzati, la scala dei livelli energetici si espande, come si può capire dal fatto che l'energia di ionizzazione di un atomo già ionizzato una volta risulta circa doppia rispetto all'energia di ionizzazione dell'atomo neutro. Per questa ragione i laser a gas ionizzati operano tipicamente nel visibile o nel vicino ultravioletto. Un laser a gas ionizzato richiede densità



Figura 7.3: Buchi scavati nella riga di guadagno di un laser a gas che stia oscillando a frequenza $\omega' \neq \omega_0$ (a), oppure $\omega' = \omega_0$ (b).

di corrente molto superiori a quelle necessarie per laser a gas neutri. Questo è dovuto al fatto che il livello laser superiore è popolato per mezzo di due successive collisioni: la prima produce uno ione dall' atomo neutro mentre la seconda lo eccita.

Fra i laser a gas ionizzati, consideriamo come esempio tipico il laser ad Ar^+ . Uno schema di principio dei livelli energetici dell' Ar^+ è mostrato in figura 7.4. Il popolamento del livello superiore (4p) della transizione laser può avvenire secondo tre distinti processi: (i) collisione elettronica con ioni Ar^+ nello stato fondamentale (processo a), (ii) collisione elettronica con ioni in livelli metastabili (processo b) e (iii) cascata radiativa da livelli superiori (processo c). Se chiamiamo n_i la densità degli ioni Ar^+ nello stato fondamentale e n_e quella degli elettroni, per un plasma mediamente neutro si avrà $n_i \simeq n_e$. Tutti e tre i meccanismi contribuiscono, seppure in diversa misura, al popolamento del livello laser superiore (il processo c contribuisce in misura



Figura 7.4: Tre diversi fenomeni che contribuiscono al pompaggio del livello superiore (4p) di un laser ar Ar^+ : (a) collisione elettronica, (b) rifornimento da livelli metastabili, (c) cascata radiativa da livelli superiori.

del 23–50%); la velocità di pompaggio nell' ipotesi di plasma neutro risulta essere esprimibile in tutti e tre i casi come:

$$\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_p \propto n_e n_i \simeq n_e^2 \tag{7.2}$$

La vita media del livello superiore laser risulta essere $\tau \simeq 10^{-8} s$, mentre il livello inferiore laser (4s) è connesso con lo stato fondamentale da una transizione radiativa a vita media molto più corta ($\tau_1 \sim 10^{-9} s$). Anche in questo caso la condizione (6.50) è verificata. La larghezza di riga Doppler risulta $\Delta \nu_D \simeq 3500 MHz$.

Il laser ad argon oscilla contemporaneamente su una serie di lunghezze d'onda, di cui le due più intense sono a $\lambda_1 = 0.488 \ \mu m$ (blu) e $\lambda_2 = 0.5145 \ \mu m$ (verde). È possibile ottenere oscillazione su una transizione per volta utilizzando uno dei metodi indicati nel paragrafo 5.2. Una caratteristica fondamentale del laser ad argon, ed in generale dei laser a ioni, è che la potenza di uscita aumenta fortemente con l' aumentare della corrente della scarica. A differenza del laser ad He–Ne, la potenza di uscita continua a crescere all' aumentare della potenza di eccitazione; ciò è dovuto al fatto che il processo di saturazione dell' inversione laser, dovuto in questo caso ad intrappolamento per risonanza della transizione a 720 Å di figura 7.4, diviene sensibile per valori della densità di corrente molto più elevati di quelli raggiungibili in pratica. Perciò i laser ad Ar^+ riescono a raggiungere potenze di uscita molto elevate, fino a 100 W in continua. Poichè la larghezza di riga Doppler è piuttosto elevata non è molto pratico ottenere un singolo modo longitudinale usando cavità corte: la lunghezza della cavità, infatti, non dovrebbe essere superiore a ~ 5 cm. Più utilizzato, invece, è il metodo basato su un interferometro.

Fra gli altri tipi di laser a ioni si può citare il laser a Kr^+ che oscilla anch' esso su diverse lunghezze d' onda, la più intensa delle quali è sul rosso (0.6471 μm).

7.2.3 Laser a gas molecolari

Questi laser utilizzano transizioni fra livelli vibrazionali e rotazionali di una molecola. Un primo tipo utilizza transizioni tra stati vibrazionali dello stesso stato elettronico (stato fondamentale); essendo la separazione in energia di tali livelli piuttosto piccola, tali laser oscillano nel medio–lontano infrarosso $(5 - 300 \ \mu m)$. Un secondo tipo utilizza transizioni fra stati vibrazionali di differenti stati elettronici; in questo caso la lunghezza d' onda di oscillazione cade nel visibile–ultravioletto.

Prima di parlare di questi laser è opportuno premettere una breve discussione sui livelli energetici di composti molecolari.

7.2.4 Livelli energetici di una molecola

L' energia totale di una molecola è costituita, in generale, dalla somma di quattro contributi: (i) energia elettronica, dovuta al moto degli elettroni intorno ai nuclei; (ii) energia vibrazionale, dovuta al moto di vibrazione dei nuclei, (iii) energia rotazionale, dovuta ai differenti gradi di rotazione della molecola, (iv) energia di traslazione. Non consideriamo nella trattazione l' energia di traslazione dato che essa non risulta di solito quantizzata; le altre energie risultano, invece, quantizzate. Ci limiteremo, nel seguito a ricavare, con semplici ragionamenti, l' ordine di grandezza della differenza di energia dei livelli elettronici (ΔE_e), vibrazionali (ΔE_v) e rotazionali (ΔE_r), lasciando la trattazione completa dell' argomento a Corsi più avanzati.

L' ordine di grandezza di (ΔE_e) risulta:

$$\Delta E_e \simeq \frac{\hbar^2}{ma^2} \tag{7.3}$$

dove m è la massa dell' elettrone e a è la dimensione della molecola. Infatti, se consideriamo un elettrone esterno della molecola, l'incertezza nella sua posizione risulta dell'ordine di a e quindi, per il principio di indeterminazione

106

7.2. LASER A GAS

di Heisenberg: $a \Delta p \geq \hbar$, l' incertezza della sua quantità di moto risulta dell' ordine di \hbar/a e quindi la sua minima energia cinetica risulta $\Delta T = (\Delta p)^2/2m \simeq \hbar^2/ma^2$, trascurando il fattore 2 a denominatore.

Per una molecola biatomica la differenza ΔE_v fra due livelli vibrazionali risulta circa pari a:

$$\Delta E_v = \hbar \omega_v \simeq \hbar \left[\frac{K_0}{M}\right]^{1/2} \tag{7.4}$$

dove M è la massa dell' atomo e K_0 è la costante elastica di richiamo dei due atomi.

In un oscillatore armonico classico l'energia totale è $E_{tot} = 1/2K_0x_0^2$, con x_0 elongazione massima. Possiamo assumere che nel nostro caso sia $x_0 = a$ e che l'oscillatore si comporti come tale solo sinchè la sua energia totale è inferiore a ΔE_e , cioè, trascurando il fattore 1/2, $\Delta E_e \simeq K_0 a^2$. Dalla (7.3) si ha che $\hbar/a \simeq \Delta E_e^{1/2} m^{1/2}$ e quindi dalle (7.3) e (7.4) si ottiene:

$$\Delta E_v = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \Delta E_e \tag{7.5}$$

L' energia di un rotatore quantistico è dell' ordine di $\hbar^2 J(J+1)/2Ma^2$, dove J è un numero intero positivo (numero quantico rotazionale). La differenza ΔE_r di energia rotazionale tra il livello J = 0 e J = 1 vale pertanto:

$$\Delta E_r \simeq \frac{\hbar^2}{Ma^2} \simeq \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \Delta E_v \tag{7.6}$$

dove si è fatto uso delle (7.3) e (7.5). Poichè in casi tipici $(m/M) \simeq 10^{-4}$, ne segue che la spaziatura dei livelli rotazionali è circa un centesimo di quella dei livelli vibrazionali. La spaziatura dei livelli vibrazionali, a sua volta, è circa un centesimo di ΔE_e . Tenendo conto di queste considerazioni si vede che $\nu_v = \Delta E_v/h \simeq 3 \cdot 10^{13} Hz$. Poichè a temperatura ambiente (300 K) $h\nu_r < kT < h\nu_v$ una molecola si troverà generalmente nello stato vibrazionale più basso, mentre la popolazione dei livelli rotazionali sarà data da:

$$N_J^I \propto (2J+1)e^{-BJ(J+1)/kT}$$
(7.7)

dove $B = \hbar^2/2I$ è la costante rotazionale ed I è il momento di inerzia della molecola attorno all'asse di rotazione. Il fattore (2 J + 1), che tiene conto della degenerazione del livello, fa sì che il livello rotazionale più popolato <u>non</u> sia quello fondamentale (J = 0), ma quello per cui

$$2J + 1 = \sqrt{2kT/B} \tag{7.8}$$



Figura 7.5: Livelli energetici di una molecola biatomica.

come si ottiene derivando la (7.7) rispetto a J (considerato come variabile reale !) e ponendo la derivata uguale a zero. Quanto ricordato brevemente a proposito dell' energia dei livelli di una molecola può essere rappresentato graficamente, nel caso di una molecola biatomica formata da due atomi identici, nel modo indicato in figura 7.5. In essa le curve 1 e 2 rappresentano l' energia elettronica dello stato fondamentale e del primo stato eccitato, mentre, per ognuna di esse, i livelli 0, 1, 2, 3, ... rappresentano i primi livelli vibrazionali; i livelli rotazionali non sono stati rappresentati perchè troppo vicini tra loro.

Una rappresentazione schematica della separazione relativa dei soli livelli vibrazionali e rotazionali è data in figura 7.6; tale rappresentazione è valida anche nel caso delle molecole poliatomiche, per le quali, invece, non è più valida la schematizzazione di figura 7.5. Dalla figura 7.5 è evidente come il sistema molecolare possa funzionare come laser a quattro livelli, secondo lo schema: $A \to B$: pompaggio, $B \to C$ decadimento rapido, $C \to D$ laser, $D \to A$ decadimento rapido, a patto che siano verificate le condizioni sulle vite medie dei vari livelli coinvolti.

In linea di principio è pensabile di ottenere azione laser su una delle seguenti transizioni:

• transizioni tra un livello elettronico ed un altro (transizioni elettroniche);



Figura 7.6: Livelli vibrazionali (a) e rotazionali (b) di una molecola.

- transizioni tra due livelli vibrazionali (più precisamente, tra due livelli rotazionali dei due livelli vibrazionali in questione) dello stesso stato elettronico (transizioni vibrazionali–rotazionali);
- transizioni fra due livelli rotazionali dello stesso stato vibrazionale (transizioni rotazionali).

Nel seguito verranno considerato solamente laser che utilizzano transizioni elettroniche o vibrazionali–rotazionali, trascurando i laser rotazionali.

7.2.5 Laser vibrazionali–rotazionali

Tra i laser vibrazionali–rotazionali consideriamo quello ad anidride carbonica. Esso utilizza una miscela di CO_2 ed N_2 . L'oscillazione avviene tra due livelli vibrazionali del CO_2 , mentre l'azoto facilita grandemente l'azione laser. Il laser a CO_2 è il più potente tra i laser a gas (fino a 1MW di potenza di uscita in continua) ed uno dei più efficienti (15–20 % di efficienza, definita come rapporto tra la potenza di uscita e la potenza immessa nella scarica). Esso è superato in efficienza solo dai laser a semiconduttori.

Uno schema dei livelli energetici vibrazionali relativi allo stato fondamentale delle molecole di CO_2 ed N_2 è mostrato in figura 7.7. Per N_2 (molecola biatomica) vale quanto detto in precedenza e nella figura 7.7 sono indicati i due suoi livelli vibrazionali più bassi. Il caso della CO_2 è più complicato, dato che la molecola è triatomica. In questo caso si hanno tre modi distinti di vibrazione, come schematizzato in figura 7.8: (1) modo longitudinale simmetrico, (2) modo trasversale o di piegamento, (3) modo longitudinale asimmetrico. L' oscillazione è pertanto descrivibile mediante tre numeri



Figura 7.7: Primi livelli vibrazionali relativi allo stato elettronico fondamentale di una molecola di CO_2 e di una di N_2 ; i livelli rotazionali non sono mostrati per semplicità.

quantici, $\nu_1, \nu_2 \in \nu_3$ e il corrispondente livello sarà designato con tali numeri quantici, scritti nell' ordine (ν_1, ν_2, ν_3) . Tra i modi considerati, il modo (2) corrisponde alla più piccola costante elastica di richiamo e possiede l'energia minore. L'azione laser avviene tra i livelli (001) e (100) ($\lambda \simeq 10.6 \ \mu m$), anche se è possibile ottenere oscillazione tra (001) e (020) ($\lambda \simeq 9.6 \ \mu m$). In realtà, tenendo conto dei livelli rotazionali, non indicati in figura, l'oscillazione può avvenire su due serie di righe centrate rispettivemente a $\lambda \simeq 10.6 \ \mu m$ e $\lambda \simeq 9.6 \ \mu m$. Il livello (001) è pompato molto efficacemente da due processi: (i) Collisione elettronica $e + CO_2 \rightarrow e + CO_2(001)$, che presenta una sezione d'urto molto elevata; (ii) trasferimento risonante di eccitazione dalla molecola N_2 . Tale processo è molto efficace a causa della piccola differenza di energia tra i due livelli ($\Delta E \simeq 2.2 \cdot 10^{-3} eV$); inoltre l'eccitazione elettronica del N_2 dallo stato fondamentale al livello v = 1 è anch' essa molto efficiente ed il livello v = 1 è metastabile. Si vede, dunque, che per i vari processi descritti, il pompaggio del livello superiore laser è un processo molto efficace nel laser a CO_2 e questo spiega la sua elevata efficienza. Per quanto riguarda le vite medie dei livelli interessati dalla transizione laser, il tempo di decadimento del livello superiore, per pressioni parziali dei gas di qualche mbar, risulta essere dell'ordine di $\tau \simeq 0.4 ms$, mentre le transizioni che svuotano il livello laser inferiore $((100)\rightarrow(020),(100)\rightarrow(010) \in (020)\rightarrow(010))$ sono molto rapide ($\tau_1 < 1 \ \mu s$): la condizione (6.50) è quindi ben verificata.



Figura 7.8: I tre modi fondamentali di vibrazione di una molecola di CO_2 : (i) modo longitudinale simmetrico (ν_1), (ii) modo trasversale o di piegamento (ν_2), modo longitudinale asimmetrico (ν_3).

La riga della transizione laser è allargata in prevalenza per effetto Doppler e la sua larghezza di riga vale $\Delta \nu_0 = 50 \ MHz$: il basso valore della larghezza di riga è dovuto, come ovvio, al basso valore della frequenza ω_0 della transizione; anche l' allargamento per collisioni non è trascurabile e vale circa 10 MHz.

Da un punto di vista costruttivo i laser a CO_2 si distinguono in cinque categorie:

- laser a flusso di gas longitudinale, nei quali la miscela viene fatta fluire per rimuovere i prodotti di dissociazione della CO_2 , in particolare CO, che, aumentando di concentrazione, portano all' arresto dell' azione laser. Tali laser presentano una potenza per unità di lunghezza massima estraibile di 50–60 W/m;
- laser sigillati, nei quali non si ha flusso di miscela, e l'azione laser viene mantenuta grazie all'aggiunta di un po' di H_2O alla miscela;

- laser a flusso trasversale; un problema fondamentale per il funzionamento dei laser a CO_2 è il raffreddamento: infatti, solo la frazione della potenza di scarica pari all' efficienza del laser viene estratta dal dispositivo, mentre la rimanente parte viene dissipata come calore nella scarica. Un modo molto efficace per diffondere tale calore è quello di far fluire il gas in direzione ortogonale alla scarica;
- laser pompati trasversalmente nei quali anche l'eccitazione di corrente avviene in direzione ortogonale all'asse del risuonatore;
- laser gas-dinamici, nei quali l'inversione di popolazione non è ottenuta mediante scarica elettrica, bensì mediante una rapida espansione della miscela gassosa, portata inizialmente ad elevata temperatura. Lo scopo dell' espansione, che avviene a velocità supersonica, è di abbassare la temperatura e la pressione della miscela in un tempo che sia corto rispetto alla vita media del livello superiore e lungo rispetto alla vita media del livello inferiore laser. In questo modo la popolazione del livello superiore rimane circa uguale a quella che il CO_2 aveva ad elevata temperatura, mentre la popolazione del livello inferiore si adatta alla temperatura del gas.

La categoria dei laser a gas che utilizzano transizioni di tipo vibrazionalerotazionale contiene anche i laser a $CO~(\lambda \simeq 5~\mu m)$, ed il laser ad $HCN~(\lambda \simeq 773~\mu m)$

7.2.6 Il laser ad Azoto

Come primo esempio di laser molecolare che utilizzi transizioni tra stati vibrazionali di differenti stati elettronici, si consideri il laser ad N_2 . Uno schema dei livelli energetici della molecola di N_2 è mostrato in figura 7.9, dove, di ciascun livello elettronico, solo il livello vibrazionale più basso (v = 0) è indicato, per semplicità. La transizione corrisponde a $\lambda = 0.337 \ \mu m$ ed avviene tra i due stati vibrazionali più bassi (v = 0) degli stati eccitati $C^3\Pi_u$ (stato C) e $B^3\Pi_q$ (stato B).

La vita media radiativa dello stato C è 40 ns mentre la vita media dello stato B è 10 μ s. Il sistema, pertanto, non può oscillare in continua, ma può essere eccitato in regime transitorio, purchè la durata dell' impulso di eccitazione sia inferiore a 40 ns. L' eccitazione dello stato C è ottenuta per urto della molecola di azoto con gli elettroni liberi della scarica: occorre quindi che la probabilità di transizione per collisione elettronica per la transizione stato fondamentale $\rightarrow C$ sia superiore a quella della transizione stato fondamentale $\rightarrow B$. Uno schema del laser ad azoto è mostrato in

112



Figura 7.9: Livelli energetici della molecola di N_2 . Di ogni stato elettronico viene indicato solo il primo livello vibrazionale (v = 0).

figura 7.10. w Una caratteristica molto importante è la geometria a campi incrociati, nella quale, cioè, il campo elettrico dell' impulso di pompa è ortogonale alla direzione di emissione stimolata. Tale schema permette l' eccitazione di un grosso volume di gas con tensioni facilmente ottenibili in pratica ($\sim 20 \ kV$). Se il laser fosse impulsato mediante due elettrodi alle estremità del tubo, con le lunghezze di solito usate, sarebbe necessario usare una tensione di circa 500000 V. L' uso delle induttanze serve a far sì che l' impulso di tensione applicato alle placche viaggi nella direzione dell' asse del risonatore con velocità pari a quella della luce. In questo modo l' impulso laser e quello elettrico viaggiano in sincronismo e si ottiene un guadagno così elevato da non richiedere l' uso di specchi. A volte viene usato un solo specchio, come in figura, per raddoppiare la lunghezza efficace di propagazione e diminuire la divergenza del fascio di uscita.

Con questo tipo di laser si possono ottenere delle potenze di picco fino a 1 MW in impulsi larghi ~ 10 ns e con frequenze di ripetizione degli impulsi fino a 100 Hz. Tale frequenza è limitata da ragioni termiche. Facendo fluire il gas, per esempio in senso trasverso rispetto a quello della scarica, come per il laser a CO_2 , è possibile aumentare di molto tale frequenza. Questo tipo di



Figura 7.10: Schema del laser a N_2 .

laser viene spesso utilizzato come sistema di pompaggio per laser a coloranti.

7.2.7 Il laser ad Idrogeno molecolare

Come secondo esempio di laser molecolare che utilizzi transizioni tra stati elettronici consideriamo il laser ad H_2 . La sua importanza risiede nel fatto che esso oscilla alla lunghezza d'onda di $\lambda = 0.16 \ \mu m$ (lontano ultravioletto, detto anche ultravioletto da vuoto), che è la tra le più corte ottenibili in azione laser. Occorre sottolineare che esistono delle notevoli difficoltà per ottenere azione laser a valori di λ così piccole. A tali valori di λ , infatti, l'assorbimento (σ) dei gas costituenti l'atmosfera diventa molto elevato: occorre lavorare nel vuoto, donde il nome di ultravioletto da vuoto. Inoltre, il pompaggio di soglia si innalza fortemente: dalle (6.43) e (6.44) si ha, infatti che il pompaggio di soglia vale:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_p = \beta_c (N_t - N_c) = \frac{\gamma}{l} \frac{1}{\sigma\tau}$$
(7.9)

dove la σ risulta essere indipendente da ω . La vita media τ , invece, alle alte frequenze risulta essere $\tau \propto \omega^3$. Risulta pertanto difficile ottenere azione laser a lunghezze d' onda corte, ed infatti l' azione laser in H_2 viene ottenuta solo in regime impulsato. Uno schema dei livelli energetici della molecola di H_2 è mostrato in figura 7.11. Una rapida scarica elettrica viene usata per eccitare livelli vibrazionali–rotazionali $B'\Sigma_u^+$. Le linee tratteggiate indicano le transizioni per collisione elettronica fra il livello vibrazionale v" = 0 del livello fondamentale $X'\Sigma_g^+$ e i livelli v' dello stato superiore. L' emissione stimolata avviene per transizione $B'\Sigma_u^+(v') \to X'\Sigma_g^+(v'')$: queste transizioni sono indicate dalle righe a tratto pieno nella figura.



Figura 7.11: Livelli energetici della molecola di H_2 .



Figura 7.12: Schema del laser a H_2 .

Per ottenere un impulso di corrente di pompa molto rapido e potente viene usato il sistema schematizzato in figura 7.12. Una linea di trasmissione piana viene eccitata da uno "spark gap" a stato solido; il gas è contenuto in un sottile canale ottenuto dalla interruzione dell' elettrodo superiore e dall' uso di due sottili lastre di vetro. In questo modo è possibile eccitare il gas con impulsi di corrente della durata di circa 2.5 ns e di valore di picco pari a ~ 10^5 A. Le potenze di uscita sono circa di 100 kW in impulsi di durata pari a ~ 1 ns.

7.3 Laser ad eccimeri

I laser ad eccimeri sono delle sorgenti di elevata potenza di luce laser a frequenza regolabile nella regione spettrale dell' ultravioletto (UV) e dell' ultravioletto da vuoto (VUV). Lo sviluppo di questo tipo di laser risale agli anni '70 e '80, ed è legato alla scoperta ed allo studio di molecole contenenti gas rari o gas nobili, quali Xe_2 , KrF e XeCl. Può sembrare sorprendente che i gas rari possano formare delle molecole, dato che è ben noto che essi sono chimicamente inerti. Tuttavia, è possibile formare degli stati molecolari legati, elettronicamente eccitati, a partire da atomi eccitati di gas rari, anche se l' interazione tra gli atomi costituenti, quando questi si trovino nel loro stato fondamentale, è fortemente repulsiva. Queste molecole vengono chiamate eccimeri (o dimeri eccitati), intendendo con tale termine una molecola che risulta legata in uno stato elettronico eccitato, ma che risulta dissociata nello stato elettronico fondamentale. Il diagramma dell' energia potenziale per una tale molecola diatomica AB è mostrato schematicamente in figura 7.13.



Figura 7.13: Schema dei livelli energetici di un eccimero AB.

Molecole eccimeri possono essere formate dall' interazione tra due atomi o molecole, una delle quali elettronicamente eccitata:

$$A + B^* \to AB^* \tag{7.10}$$

la molecola legata AB^* può decadere radiativamente, ritornando allo stato fondamentale, e dissociarsi:

$$AB^* \to A + B + h\nu \tag{7.11}$$

Lo stato fondamentale di un eccimero può essere repulsivo, come indicato nella figura 7.13, oppure può risultare tanto debolmente legato da essere instabile a temperatura ambiente e da portare alla dissociazione della molecola. Eccimeri con stato fondamentale fortemente repulsivo emettono radiazione caratterizzata da un ampio spettro continuo, a fianco delle righe risonanti



Figura 7.14: Spettri di emissione da eccimeri formati da gas rari in condizioni di bassa pressione.

dell'atomo eccitato B^* da cui sono formati, che si estende verso le lunghezze d'onda crescenti, come indicato in figura 7.14.

Eccimeri con stato fondamentale debolmente legato o dissociativo, invece, producono spettri di emissione che mostrano strutture vibrazionali e rotazionali, caratteristiche di transizioni tra stati molecolari legati.

L'inversione di popolazione e l'azione laser possono essere create in sistemi molecolari di tipo eccimero, dato che la vita media dello stato legato elettronico eccitato è generalmente molto più lunga di quella dello stato molecolare fondamentale dissociativo.

I primi sistemi eccimero per i quali è stata dimostrata l'esistenza di azione laser sono lo Xe_2 ($\lambda = 172 nm$), il Kr_2 ($\lambda = 146 nm$) e il Ar_2 ($\lambda = 126 nm$). In essi il sistema eccimero viene creato irraggiando il gas nobile puro, sottoposto ad elevate pressioni (p > 10 atm), con fasci molto intensi di elettroni relativistici.

Venne poi scoperta la possibilità di ottenere azione laser utilizzando sistemi eccimeri eteronucleari, quali, ad esempio, XeF. Infatti, gli atomi di gas rari eccitati formano legami ionici molto forti attraverso il processo di trasferimento di carica ad atomi elettronegativi, quali gli alogeni, formando degli eccimeri che sono sorgenti efficienti e potenti nella regione UV e VUV. La maggior parte dei laser basati su alogenuri dei gas rari opera sulle "transizioni B–X" degli eccimeri diatomici; si conoscono sette sistemi laser di questo tipo, con lunghezze d' onda comprese tra 175 nm (ArCl) e 351 nm (XeF).

Azione laser è stata ottenuta anche con le "transizioni C–A" dei sistema XeF e XeCl, che sono transizioni molecolari più deboli e sono caratterizzate da spettri più ampi rispetto alle transizioni B–X, e con gli eccimeri triatomici Kr_2F ($\lambda = 435 nm$) e Xe_2Cl ($\lambda = 520 nm$). Lo spettro di emissione di queste molecole triatomiche è un continuo largo, privo di strutture, con lunghezze d' onda maggiori di circa 200 nm e 150 nm rispetto alle bande



Figura 7.15: Spettro di emissione del sistema $Ar : Xe : CCl_4$: vengono indicate le bande di emissione di XeCl (B–X), XeCl (C–A) e Xe_2Cl .

di emissione degli eccimeri che operano sulle transizioni B–X e C–A, rispettivamente; la figura 7.15 riporta lo spettro di emissione dei sistemi XeCl e Xe_2Cl .

La figura 7.16 riporta, infine, le lunghezze d'onda approssimate degli spettri di emissione di tutti gli eccimeri noti (gas rari e loro alogenuri).



Figura 7.16: Lunghezze d'onda dei laser eccimeri di gas rari e loro alogenuri.

I gas nobili, infine, formano degli eccimeri molto debolmente legati con l'ossigeno, i quali hanno bande di emissione vicine alle righe di risonanza atomiche dell'ossigeno. Azione laser è stata ottenuta da ossidi di Xe, $Kr \in Ar$.

Caratteristica comune a tutti i laser ad eccimeri è la tecnica di pompaggio: la formazione del sistema eccitato legato avviene per mezzo di elevate correnti che attraversano il gas, per interazione di fasci di elettroni relativistici con il gas o per scariche elettriche rapide attraverso al mezzo; il gas è preionizzato per mezzo di radiazione UV o di raggi X, oppure dall' iniezione del fascio di elettroni durante l' impulso di scarica.

7.4 Laser a liquidi (Dye)

Fra i laser a liquidi consideriamo quelli in cui il materiale attivo è costituito dalla soluzione di opportuni composti coloranti organici in liquidi (tipicamente alcol etilico, metilico, glicerolo o acqua). I coloranti organici costituiscono una classe molto ampia di molecole poliatomiche con lunghe catene con legami doppi coniugati (come $(-CH =)_n$). I coloranti usati come materiali attivi nei laser normalmente appartengono ad una delle seguenti classi: (1) coloranti polimetinici, che forniscono oscillazioni laser nel rosso o vicino infrarosso $(0.7 - 1.5 \ \mu m)$: come esempio la figura (7.17) a) mostra la struttura chimica del colorante 3,3' ioduro dietil thiatricarbocianina, che oscilla su $\lambda = 810 \ nm$. (2) Coloranti xantenici, la cui azione laser avviene nel visibile; in figura (7.17) b) viene riportata la struttura chimica del colorante rhodamina 6G, molto utilizzato, con $\lambda = 590 \ nm$. (3) Coloranti cumarinici, che oscillano nella regione verde-blu (400 - 500 nm), di cui, in figura (7.17) c) viene riportata la struttura chimica della cumarina 2 che oscilla nel blu ($\lambda = 450 \ nm$).



Figura 7.17: Strutture chimiche di alcuni coloranti comuni: a) 3,3' ioduro dietil thiatricarbocianina; b) rhodamina 6G; c) cumarina 2.

7.4.1 Proprieta' fotofisiche dei coloranti organici

I coloranti organici, generalmente hanno ampie bande di assorbimento e fluorescenza che non presentano particolari strutture; la banda di fluorescenza e' spostata verso lunghezze d' onda maggiori rispetto a quella di assorbimento. Come esempio, in figura (7.18) vengono riportate le bande della rhodamina 6G in soluzione di etanolo.



Figura 7.18: Sezione d'urto di assorbimento, σ_a , di emissione stimolata singoletto-singoletto, σ_e e di tripletto-tripletto, σ_T per una soluzione di rhodanima 6G in etanolo.

Per capire l'origine di tale proprieta', si considerino i livelli energetici di una molecola di colorante in soluzione, utilizzando il cosiddetto modello ad elettroni liberi, che e' illustrato nel caso del colorante cianina in figura (7.19) a). Gli elettroni di valenza degli atomi di carbonio (che occupano orbitali π) formano due distribuzioni planari, una sopra il piano della molecola, l' altra sotto (regioni puntinate nella figura). Si assume che tali elettroni si muovano



Figura 7.19: Modello ad elettroni liberi usato per la descrizione degli stati energetici di una molecola di colorante.

liberamente all' interno delle loro distribuzioni planari, limitati soltanto dal

potenziale repulsivo del gruppo metilico $(-CH_3)$ agli estremi delle catena del colorante; gli stati elettronici della molecola sono dovuti a tali elettroni e, al primo ordine, sono semplicemente quelli di un elettrone libero in una buca di potenziale della forma indicata nella parte c) della figura; approssimando tale buca ad un rettangolo (parte d) della figura) i livelli energetici sono dati da:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$
(7.12)

dove n e' un numero intero, m e' la massa dell' elettrone e L e' la lunghezza della buca di potenziale. Occorre notare che le molecole coloranti stabili hanno un numero pari di elettroni π . Indicando con 2N tale numero, il livello energetico piu' basso della molecola corrisponde alla situazione in cui questi elettroni occupano gli N livelli energetici elettronici piu' bassi; ogni livello e' occupato da due elettroni con spin opposti. Tale stato molecolare ha, pertanto, spin totale zero, cioe' e' uno stato di *singoletto*, indicato con S_0 in figura (7.20) a). Un valore approssimato dell' energia degli elettroni piu' esterni



Figura 7.20: a) Schema dei livelli energetici per una molecola di colorante in soluzione. I livelli di singoletto e tripletto sono disposti su colonne separate. b) Diagramma dei livelli energetici in funzione della coordinata di configurazione.

di questo stato, E_N , puo' essere ottenuto dalle (7.12) con n = N. In figura (7.20) a) il livello energetico piu' elevato occupato e il primo successivo sono indicati con due quadrati sovrapposti; lo stato S_0 corrisponde alla situazione in cui il quadrato inferiore contiene 2 elettroni e quello superiore nessuno. Il primo stato eccitato di singoletto, indicato con S_1 , corrisponde alla situazione in cui il quadrato inferiore contiene 1 elettrone e quello superiore 1, senza che vi sia stato una inversione di spin, *spin flip*, nella transizione dell' elettrone a partire dallo stato S_0 . L' energia dell' elettrone sullo strato piu' esterno sara'

 E_{N+1} , calcolato ponendo n = N+1 nella (7.12); la differenza di energia sara' $E_{N+1} - E_N$ e puo' essere calcolata nello stesso modo: tale valore diminuisce all' aumentare della lunghezza L della molecola. Se lo spin dell' elettrone che viene portato sul primo livello eccitato viene invertito, la molecola avra' uno spin totale uno e si trovera' in uno stato di tripletto, indicato con T_1 . Stati eccitati di singoletto S_2 e di tripletto T_2 vengono prodotti se l' elettrone viene portato sui livelli energetici successivi e cosi' via.

Bisogna osservare che nella figura (7.20) a) i livelli energetici vengono rappresentati come insiemi di linee fittamente spaziate per rappresentare lo splitting dovuto ai livelli vibrazionali della molecola. In figura (7.20) b) viene riportato lo schema degli stati energetici elettronici e vibrazionali della molecola in funzione di una coordinata di configurazione, che rappresenta i modi vibrazionali di una molecola molto lunga. A causa della presenza di un numero molto elevato di modi sia vibrazionali che rotazionali della molecola, ed anche dei meccanismi di allargamento di riga presenti in una soluzione, la struttura rotazionale-vibrazionale e' di fatto non risolvibile a temperatura ambiente.

Consideriamo che cosa accade quando la molecola interagisce con una radiazione em. Bisogna ricordare che le regole di selezione che coinvolgono l' assorbimento e/o l' emissione di fotoni richiedono che sia $\Delta S = 0$ nella transizione: percio' solo transizioni di singoletto-singoletto e di tripletto-tripletto sono permesse, mentre quelle di singoletto-tripletto sono proibite. Percio' l' interazione con un fotone puo' portare la molecola dallo stato fondamentale S_0 a qualche stato vibrazionale di S_1 . Siccome la struttura rotazionalevibrazionale non e' risolta, lo spettro di assorbimento sara' largo e privo di strutture, come visto per la rhodamina 6G. I coloranti hanno un elemento di matrice del momento di dipolo, μ molto grande perche' gli elettroni esterni si muovono sull' intera dimensione della catena molecolare, L, che e' molto lunga. Dato che $\mu \sim eL$, la sezione d' urto di assorbimento σ_a , che e' proporzionale a μ^2 , e' anche elevata ($\sim 10^{-16} \ cm^2$).

Una volta portata sullo stato eccitato, la molecola decade non radiativamente in un tempo molto corto ($\tau_{nr} \simeq 100 \ fs$), dovuto alle collisioni, al livello vibrazionale piu' basso di S_1 . Da qui, poi, decade a qualche livello vibrazionale di S_0 , sempre rispettando le regole di selezione, con emissione di fotoni. L' emissione fluorescente mostra, percio', uno spettro con una banda ampia e priva di strutture, a lunghezze d' onda maggiori rispetto alla banda di assorbimento. A causa dell' elevato valore dell' elemento di matrice del momento di dipolo, μ , anche la sezione d' urto per emissione stimolata e' elevata ($\sim 10^{-16} \ cm^2$). Avendo transito ad un livello vibrazionale eccitato di S_0 , la molecola ritornera' poi al suo stato fondamentale con un altro decadimento non radiativo molto veloce, ($\tau_{nr} \simeq 100 \ fs$).

7.4. LASER A LIQUIDI (DYE)

Occorre osservare che, quando la molecola si trova sul livello piu' basso di S_1 , essa puo' anche decadere allo stato T_1 . Tale processo e' indicato come decadimento incrociato o intersystem crossing, proibito per transizioni radiative e dovuto alle collisioni. Similmente, la transizione $T_1 \rightarrow S_0$ avviene per trasferimento risonante di energia in collisioni con specie presenti in soluzione (ossigeno disciolto), in reazioni che, comunque, conservano lo spin totale dei partecipanti. Quando la molecola si trova sul livello T_1 essa puo' assorbire radiazione e transire al livello T_2 , transizione otticamente permessa. Questo assorbimento tende ad avvenire a lunghezze d' onda che cadono nella stessa regione della emissione stimolata e, pertanto, costituisce un serio ostacolo all' azione laser.

I tre processi di decadimento considerati, che avvengono dagli stati S_1 e T_1 possono essere caratterizzati dalle seguenti costanti: (1) τ_{sp} , vita media dello stato S_1 per emissione spontanea verso S_0 , (2) k_{ST} rate delle transizioni di decadimento incrociato; (3) τ_T vita media dello stato T_1 . Indicando con τ la vita media totale dello stato S_1 , si ha:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{sp}} + k_{ST} \tag{7.13}$$

A causa dell' elevato valore di μ , τ_{sp} cade nella regione dei ns (5 ns per la rhodamina 6G). Dato che k_{ST}^{-1} e' normalente piu' lungo (~ 100 ns per la rhodamina 6G), ne segue che la maggiorparte delle molecole decade da S_1 per fluorescenza. La vita media di tripletto, τ_T , dipende dalla soluzione colorante e, in particolare, dalla quantita' di ossigeno disciolto: varia da $10^{-7} s$ in soluzioni sature di ossigeno, a $10^{-3} s$ in soluzioni deossigenate.

7.4.2 Caratteristiche dei laser a coloranti

In base a quanto detto finora, si puo' vedere che i coloranti hanno le caratteristiche adatte per svolgere azione laser, nell' intervallo delle lunghezze d' onda di fluorescenza, in uno schema di laser a quattro livelli. Infatti, il decadimento non radiativo rapido all' interno dello stato eccitato di singoletto S_1 popola in maniera molto efficace il livello laser superiore, mentre il decadimento non radiativo rapido all' interno dello stato fondamentale spopola efficacemente il livello laser inferiore. Ciononostante i coloranti sono stati utilizzati come materiali attivi solo in un secondo momento, a causa della presenza di tre problemi.

Un problema che si presenta e' la vita media molto corta τ dello stato S_1 , dato che la potenza di pompaggio richiesta e' inversamente proporzionale a τ . Sebbene questo sia in parte compensato dal valore elevato della sezione d' urto di emissione stimolata, il prodotto $\sigma\tau$ (si ricorda che per un laser

a quattro livelli la potenza di pompa e' inversamente proporzionale a $\sigma\tau$) e' circa tre ordini di grandezza minore per la rhodamina 6G, per esempio, rispetto al Nd:YAG.

Un secondo problema nasce dalle transizioni di decadimento incrociato. Infatti, se τ_T e' lungo rispetto a k_{ST}^{-1} , le molecole si accumulano sullo stato di tripletto, e presentano assorbimento alla lunghezza d' onda laser a causa delle transizioni tripletto-tripletto. Una condizione necessaria per avere azione laser e' che τ_T sia minore di un valore particolare che dipende da altri parametri ottici della molecola. Indicando con N_2 e N_T le popolazioni del livello laser superiore e dello stato di tripletto, una condizione necessaria per l' azione laser puo' essere stabilita chiedendo che il guadagno dovuto alla emissione stimolata superi la perdita intrinseca dovuta all' assorbimento tripletto-tripletto, cioe':

$$\sigma_e N_2 > \sigma_T N_T$$

dove σ_T e' la sezione d' urto per assorbimento tripletto-tripletto ed entrambe le sezioni d' urto vanno considerate alla lunghezza d' onda di operazione del laser. In condizioni stazionarie, il rate di decadimento della popolazione di tripletto N_T/τ_T deve essere uguale al rate di incremento della stessa dovuto a transizioni singoletto-tripletto $k_{ST}N_2$, cioe':

$$N_T = k_{ST} N_2 \tau_T$$

Si ottiene infine:

$$\tau_T < \frac{\sigma_e}{\sigma_T k_{ST}} \tag{7.14}$$

che e' la condizione necessaria per far operare il laser in regime continuo. Se tale condizione non e' soddisfatta, il laser puo' essere fatto operare soltanto in regime impulsato. In tale caso la durata dell' impulso di pompa deve essere sufficientemente corta per evitare che una popolazione eccessiva si accumuli sullo stato di tripletto.

Un terzo problema cruciale masce dalla presenza di gradienti termici prodotti nel liquido dal processo di pompa. Questi tendono a produrre dei gradienti di indice di rifrazione e pertanto distorsioni ottiche che impediscono il funzionamento del laser.

I laser a coloranti possono essere operati sia in regime impulsato che continuo, a patto che la (7.14) sia soddisfatta. Azione laser impulsata viene ottenuta con numerosi coloranti usando come pompa o lampade a flash rapide (impulsi di ~ 100 μ s)) ed intense o corti impulsi luminosi prodotti da altri laser (laser a N_2 (u.v.) per regime impulsato, ma anche laser ad eccimeri; per coloranti con emissione su lunghezza d' onda maggiori di 550-600 nm anche

la seconda armonica di un laser Nd:YAG Q-switched ($\lambda = 532 nm$). Laser a Ar^+ o Kr^+ per operazione in continua). In entrambi i casi viene adottato uno schema di pompaggio trasversale, con il fascio di pompa ortogonale all' asse del risuonatore.

La breve durata degli impulsi luminosi di pompa, per operazione del laser a coloranti in regime impulsato, produce azione laser prima che si accumuli una considerevole popolazione di tripletto e che si stabiliscano gradienti di indice di rifrazione nel liquido.

I laser a coloranti giocano un ruolo fondamentale in molto campi in virtu' della loro adattabilita' in lunghezza d' onda, che costituisce la caratteristica peculiare di tale classe di dispositivi. Con un dato colorante, infatti, utilizzando un selettore di lunghezza d' onda basato su un prisma o su un reticolo di diffrazione, è possibile variare la lunghezza d' onda di oscillazione in un intervallo di circa 30 nm. Cambiando il colorante nella soluzione è poi possibile ottenere oscillazione su una qualsiasi lunghezza d' onda nel visibile.

7.5 Laser a semiconductore

7.5.1 Semiconduttori intrinseci

Finora sono stati considerati solo sistemi quantistici i cui livelli energetici siano associati a funzioni d' onda localizzate, ossia relative a singoli atomi o molecole di materiale attivo. Consideriamo ora il caso dei semiconduttori in cui non si può più parlare di funzioni d' onda relative a singoli atomi ma si deve parlare in termini di un' unica funzione d' onda relativa a tutto il cristallo, o, meglio, di una funzione d' onda determinata dal potenziale prodotto dalla presenza di tutti gli atomi del reticolo.

Gli elettroni esterni degli atomi di un materiale semiconduttore intrinseco, infatti, sono delocalizzati sull'intero cristallo. Le corrispondenti funzioni d' onda possono essere scritte come (*funzioni d' onda di Block*)

$$\psi(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \ exp(i \ \vec{k} \cdot \vec{r})$$

dove $u_k(\vec{r})$ e' una funzione che presenta la periodicita' spaziale del reticolo cristallino e \vec{k} e' il vettore d' onda dell' elettrone, legato all' impulso dalla relazione di De Broglie $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Sostituendo tale espressione nella equazione di Schroedinger e risolvendo quest' ultima, si trova che gli autovalori dell' energia degli elettroni, E, sono funzione di \vec{k} e cadono all' interno di bande permesse. Per la presente trattazione sono di interesse solo la banda di energia piu' alta occupata da elettroni, banda di valenza, e la prima banda permessa di energia superiore, banda di conduzione.

Approssimando la relazione che lega E e $k = |\vec{k}|$ con una parabola (approssimazione parabolica di banda), l'andamento delle bande di valenza e di conduzione con k puo' essere rappresentato come in figura 7.21 a sinistra, dove sono state graficate le curve relative a due particolari stati elettronici della banda di valenza e della banda di conduzione rispettivamente avendo posto lo zero della energia in corrispondenza della energia massima dei livelli della banda di valenza; curve analoghe per gli altri stati elettronici risultano essere leggermente traslate lungo l'asse delle energie rispetto a queste. Si riconosce chiaramente che la relazione tra energia e impulso dell' elettrone e' del tipo:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \tag{7.15}$$

con m_e che rappresenta la massa effettiva dell' elettrone in corrispondenza del livello di energia massima per la banda di valenza e in corrispondenza del livello di energia minima per la banda di conduzione: $m_{v,c} = \frac{\hbar^2}{d^2 E/dk^2}$. Nella parte destra della stessa figura viene riportata una rappresentazione schematica della disposizione delle bande permesse di interesse al crescere dell' energia degli elettroni. In entrambe le rappresentazioni, la differenza tra il massimo valore di energia della banda di valenza e il minimo valore di energia della banda di conduzione, indicata con E_g , prende il nome di ampiezza della banda di energie proibite. Bande proibite simili separano le bande permesse di energie inferiori a quelle della banda di valenza. Considerando, poi, un cristallo reale di dimensioni finite, in particolare un parallelepipedo rettangolo di lati L_x , L_y , L_z , si trova che per le componenti del vettore \vec{k} devono valere condizioni al contorno per cui $\vec{k} \cdot \vec{r} = 2\pi$ sulla dimensione del cristallo, ovvero:

$$k_i = \frac{2\pi l}{L_i} \tag{7.16}$$

dove i = 1, 2, 3 e l e' un numero intero; la spaziatura tra i possibili valori di k_i dipende dalla estenzione del campione considerato, L_i .

La presenza di una struttura a bande per le energie degli elettroni e' dovuta al fatto che nel cristallo gli atomi si trovano strettamente impacchettati l' uno rispetto all' altro tanto che l' interazione tra atomi vicini non e' piu' trascurabile, come avveniva, invece, in un gas; la mutua interazione tra tutti gli atomi del cristallo modifica la struttura dei livelli energetici dei singoli atomi identici in modo che i livelli omologhi dei vari atomi, degeneri per il sistema globale, si separano leggermente dando origine alle bande. Si dimostra che il numero di stati per ciascuna banda è dell' ordine del numero totale di atomi nel semiconduttore. Poiche' tale numero e' normalmente



Figura 7.21: Sinistra: E in funzione di k per un semiconduttore intrinseco. Destra: bande di valenza e di conduzione e livello di Fermi di un semiconduttore intrinseco in funzione di E.

molto grande i livelli energetici in ogni banda sono molto fittamente spaziati, tanto da non essere risolvibili singolarmente.

Nella approssimazione parabolica di banda, dunque, le (7.15) e (7.16)descrivono le energie permesse in un semiconduttore intrinseco: l'elettrone viene, cioe', considerato come se fosse una particella libera di impulso $p = \hbar k$ e i dettagli del sistema quantistico vengono ricondotti a comparire nel valore di E_g e delle masse effettive m_e di ciascuna banda. Quanto detto fino ad ora e' valido per i cosiddetti *semiconduttori a qap diretto*, per i quali il massimo della banda di valenza e il minimo della banda di conduzione in uno schema tipo quello della figura (7.22) a sinistra corrispondono allo stesso valore di k. Semiconduttori a gap indiretto o inverso, per i quali questo non avviene. non sono rilevanti come materiali laser, perche' per essi le transizioni piu' probabili tra livelli delle bande sono di tipo non radiativo. Nella parte destra della figura (7.22) vengono riportati gli andamenti schematici delle bande per Ge, Si (gap inverso) e GaAs (gap diretto). Le transizioni di elettroni dalla banda di conduzione a quella di valenza che non comportano una variazione del vettore d'onda \dot{k} sono di tipo radiativo (*ricombinazioni radiative*): infatti la variazione di \vec{k} dovuta alla emissione del fotone, pari al numero d'onda del fotone visibile stesso, e' trascurabile rispetto al valore di \vec{k} per gli elettroni del cristallo. Le transizioni che comportano una variazione di \vec{k} sono, invece, di tipo non radiativo (*ricombinazioni non radiative*). Nel caso di semiconduttori a gap inverso queste ultime sono più probabili rispetto a quelle radiative.



Figura 7.22: Sinistra: disegno schematico delle bande di valenza e di conduzione di un semiconduttore a gap diretto. Destra: struttura a bande di semiconduttori a gap inverso (Ge, Si) e diretto (GaAs), secondo le direzioni di due assi cristallografici: (111) e (100).

Tra i vari semiconduttori a gap diretto, consideriamo solo quelli composti da elementi dei gruppi III e V della tavola periodica, come GaAs, InGaAs, AlGaAs o InGaAsP. Per tali composti esistono tre diversi tipi di bande di valenza, la banda delle *heavy hole (hh)*, quella delle *light hole* (lh) e quella di *split-off*. Esse differiscono per il valore di m_e che gli elettroni manifestano in ciascuna di esse: per esempio, per il GaAs, $m_{hh} = 0.46 m_0$ $(m_0 \text{ indica la massa a riposo dell' elettrone})$, $m_{lh} = 0.08 m_0$, e m_{sp} risulta ancora minore. Questo comporta una disposizione dei livelli energetici delle bande del tipo di quella indicata in figura (7.22) a sinistra: ci si attende che le tre bande abbiano la stessa energia per k = 0 ma la banda di spin off viene abbassata a causa della interazione di spin-orbita degli elettroni, per cui e' sempre riempita di elettroni e non partecipa alle transizioni radiative e non radiative.

Una quantita' molto importante, che determina di fatto le proprieta' ottiche dei semiconduttori, e' la *densita' degli stati* delle bande, $\rho_{c,v}$, dove ce v stanno per conduzione e valenza. Essa rappresenta il numero di stati per unita' di volume con vettore d' onda compreso tra $k \in k + dk$. Utilizzando un procedimento analogo a quello utilizzato nel primo capitolo per calcolare la densita' dei modi di una cavita', si ricava:

$$\rho_{c,v} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_{c,v}}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_{c,v}^{1/2}$$
(7.17)

Si riconosce in tale espressione una dipendenza quadratica dell' energia $E_{c,v}$ dalla densita' $\rho_{c,v}$. Siccome per i composti dei gruppi III e V $m_c \ll m_v = m_{hh}$, segue che $\rho_c \ll \rho_v$. Inoltre, poiche' $m_{lh} \ll m_{hh}$, la densita' degli stati di tipo lh e' minore rispetto a quella degli stati di tipo hh, di fatto la banda

di valenza di un semiconduttore di tipo III-V puo' essere considerata come composta dalla sola banda di tipo hh.

7.5.2 Inversione di popolazione in un semiconduttore

Per il principio di esclusione di Pauli ogni livello di ogni banda può essere occupato da non più di un elettrone. La probabilità f(E) che un certo stato di energia E sia occupato è dato dalla statistica di Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-F)/kT}}$$
(7.18)

dove F è l'energia del cosiddetto livello di Fermi. Tale livello ha il seguente significato fisico: per $T \to 0$ si ha:

$$f = 1 \quad perE < F$$

$$f = 0 \quad perE > F \tag{7.19}$$

per cui tale livello costituisce il limite tra zona occupata e non occupata per T = 0. Un' altra interpretazione di F puo' essere ottenuta considerando che se E = F si ha f(F) = 1/2. Per semiconduttori non drogati il livello di Fermi cade nella zona di energia proibita; perciò, per T = 0 K la banda di valenza sarà completamente piena e la banda di conduzione vuota. In queste condizioni il semiconduttore non conduce. (Per completezza osserviamo che per semiconduttori drogati n il livello F risulta spostato verso la banda di conduzione per accomodare in questa banda gli elettroni degli atomi del drogante, mentre per semiconduttori drogati p, F e' spostato verso la banda di valenza.)

Supponiamo dapprima di riferirci al caso T = 0 K e facciamo riferimento alla figura 7.23a). Supponiamo di portare in qualche modo elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione, cioe' di iniettare portatori di carica nelle due bande. Dopo un breve tempo di riassestamento (~ $10^{-13} s$) gli elettroni nella banda di conduzione si porteranno nella parte più bassa di essa, mentre la parte più alta della banda di valenza risulterà vuota di elettroni, cioè piena di *buche*. Si ottiene così una inversione di popolazione tra banda di valenza e banda di conduzione, come indicato in figura 7.23b). Poichè gli elettroni in C tendono a decadere in V, si potrà avere azione laser se tale materiale è posto in un opportuno risuonatore. Dalla figura 7.23b) è facile vedere che

$$h\nu \le F_C - F_V \tag{7.20}$$

La condizione minima per avere azione laser può essere ottenuta in maniera generale, introducendo i cosiddetti *quasi livelli di Fermi*. Con riferimento alla



Figura 7.23: Schema di funzionamento di un laser a semiconduttore.

figura 7.23b), notiamo che, pur non essendo il semiconduttore all' equilibrio termodinamico, in un tempo molto breve si raggiunge equilibrio nelle singole bande. Si può quindi parlare di probabilità di occupazione $f_V e f_C$ delle bande di conduzione e di valenza separatamente, dove $f_V e f_C$ hanno espressioni del tipo:

$$f_V = \frac{1}{1 + e^{(E - F_V)/kT}}$$
(7.21)

$$f_C = \frac{1}{1 + e^{(E - F_C)/kT}} \tag{7.22}$$

dove $F_V e F_C$ sono le energie dei due quasi livelli di Fermi. In base alle (7.21) e (7.22) si vede che tali livelli separano in ciascuna banda la zona piena dalla zona vuota di elettroni. Ricordiamo ora che la condizione necessaria per avere azione laser è che il numero di emissioni stimolate sia superiore al numero di assorbimenti. Ambedue tali processi sono proporzionali al prodotto del numero di fotoni presenti nella cavità per il coefficiente B di transizione per atomo. D' altra parte l' emissione stimolata sarà anche proporzionale al prodotto delle probabilità che il livello superiore sia occupato e il livello inferiore libero, mentre l' assorbimento sarà proporzionale al prodotto delle probabilità che il livello inferiore sia occupato e quello superiore libero. Perciò, per avere azione laser dovrà essere:

$$Bq[f_C(1-f_V) - f_V(1-f_C)] > 0 (7.23)$$

Tale disuguaglianza dà $f_C > f_V$, per cui in base alle (7.21) e (7.22) si ha:

$$F_C - F_V > E_2 - E_1 = h\nu \tag{7.24}$$

7.5. LASER A SEMICONDUTTORE

dove E_2 e E_1 sono rispettivamente le energie del generico livello superiore ed inferiore della transizione.

Si ottiene ancora la (7.20) che era stata ricavata con considerazioni intuitive per T = 0 K. Questa dimostrazione fa vedere, invece, che tale relazione è valida a qualsiasi temperatura. Dato che tale relazione e' valida, si avra': $E_g < h\nu < F_C - F_V$, che stabilisce la larghezza di banda di guadagno del semiconduttore. Allora per avere guadagno dovra' essere $F_C - F_V > E_g$. Il caso limite

$$F_C - F_V = E_g \tag{7.25}$$

e' indicato come condizione di trasparenza; tale condizione viene raggiunta iniettando una densita' di elettroni nella banda di conduzione (e di buche nella banda di valenza) detta densita' di trasparenza, N_{tr} . Quando la densita' di elettroni iniettati, N, supera tale valore si ha $F_C - F_V > E_g$ e percio' un guadagno, g, tra emissione stimolata ed assorbimento per fotoni di energia compresa tra E_g e $F_C - F_V$, intervallo che rimane comunque una piccola frazione della banda proibita.

Il coefficiente di guadagno g, risulta essere dato da:

$$g = \alpha_0 \left[f_C - f_V \right] \tag{7.26}$$

dove

$$\alpha_0 = \frac{2\pi^2 \nu}{n\epsilon_0 ch} \frac{|\mu|^2}{3} \rho_j(\nu) \tag{7.27}$$

e' il coefficiente di assorbimento e $\rho_j(\nu)$ e' la densita' congiunta degli stati rispetto ad E, cioe' $\rho_j dE = \rho_{c,\nu}(k)dk$ che da' la densita' di transizioni con energia di transizione compresa tra E ed E + dE. Il guadagno g risulta dipendere dalla energia del fotone emesso, $h\nu$, e dalla densita' di portatori di carica iniettati, N, come indicato nei due grafici di figura (7.24).

Si puo', dunque, affermare che i parametri fondamentali per il funzionamento come laser di un materiale semiconduttore sono il guadagno g come funzione della differenza $N-N_{tr}$, il valore della stessa densita' di trasparenza, N_{tr} , e la vita media di decadimento spontaneo, τ , dovuto sia a processi radiativi che non radiativi che producono una ricombinazione elettrone-buca, ovvero una transizione spontanea di elettroni dalla banda di conduzione a quella di valenza.

La possibilita' di ottenere una inversione di popolazione dipende, infatti, dal tempo per il quale gli elettroni iniettati nella banda di conduzione



Figura 7.24: Sinistra: Coefficiente di guadagno g in funzione dell' energia del fotone emesso per diversi valori della densita' di portatori di carica iniettati (in unita' di 10¹⁸ cm-3, per GaAs a T = 300 K. Destra: Valore di picco del coefficiente g in funzione della densita' di corrente iniettata per GaAs.

vi permangono prima di ritornare ad occupare stati liberi della banda di valenza. Il valore della vita media dipende dalla concentrazione degli elettroni nella banda di conduzione, N_e secondo la legge:

$$\tau_r = \frac{1}{BN_e} \tag{7.28}$$

per processi di decadimento radiativo, dove B e' un opportuno coefficiente costante.

I processi non radiativi avvengono secondo due meccanismi dominanti: la ricombinazione per intrappolamento e la ricombinazione per effetto Auger. Il primo meccanismo e' dovuto all' intrappolamento di portatori di carica da parte delle impurita' (di drogaggio o meno) del cristallo, deep-trap recombination, che corrisponde alla transizione di un elettrone da "livelli soprannumerari" della banda di conduzione, introdotti dalle impurezze, a livelli della banda di valenza per drogaggio di tipo n e corrispondente per drogaggi di tipo p, con cessione al reticolo dell' eccesso di energia. Tali transizioni sono favorite ad elevate concentrazioni di drogaggio e, comunque, la loro frequenza e' proporzionale a N_e . Il secondo meccanismo e' efficace per semiconduttori con banda proibita piccola, nei quali transizioni non radiative possono avvenire per ricombinazione diretta di elettroni non intrappolati e lacune; in

7.5. LASER A SEMICONDUTTORE

questo caso l'eccesso di energia viene trasferito ad un altro elettrone (o lacuna) che viene eccitato ad un livello piu' elevato della stessa banda. Tale processo prende, appunto, il nome di *ricombinazione Auger*. Per esso puo' essere definita una vita media nel modo seguente:

$$\tau_A = \frac{1}{CN_e^2} \tag{7.29}$$

7.5.3 Quantum wells, quantum wires, quantum dots

Per terminare questa breve panoramica sulle strutture a semiconduttore accenniamo a strutture particolari quali i quantum wells, quantum wires e quantum dots.



Figura 7.25: Sinistra: Schema di un semiconduttore a QW. Destra: Corrispondente grafico delle energie inferiore della banda di conduzione c.b. e superiore della banda di valenza v.b. in funzione della coordinata z.

In un semiconduttore a quantum well (QW) uno strato molto sottile $(L_z \simeq 5-20 \ nm)$ di un materiale con energia di gap inferiore E_{g1} (GaAs tipicamente) e' frapposto tra due strati di materiale con energia di gap maggiore E_{g2} (AlGaAs), realizzando una doppia giunzione come illustrato in figura (7.25). Da un punto di vista tecnico questo comporta l' impiego di tecnologie sofisticate quali la crescita epitassiale del cristallo con fasci molecolari (MBE) o la deposizione chimica di vapori metallo organici (MOCVD). Poiche' $E_{g1} < E_{g2}$ vengono realizzate delle buche di potenziale per gli elettroni in cima alla banda di valenza (v.b. in figura (7.25 (b))) e per le lacune alla base della banda di conduzione (c.b.). A causa del confinamento di elettroni e lacune in tali buche di potenziale e poiche' la dimensione (lo spessore) dello strato di semiconduttore intermedio e' paragonabile alla lunghezza d' onda di De Broglie di elettroni e lacune, i livelli energetici di questi mostrano effetti molto evidenti di confinamento quantistico.



Figura 7.26: Grafico dei livelli energetici n = 1 e n = 2 (linee continue) e delle corrispondenti autofunzioni (linee tratteggiate) nelle bande di conduzione e di valenza di una QW.

Nella figura (7.26), per esempio, vengono riportati i livelli energetici e gli andamenti delle autofunzioni attraverso la doppia giunzione per i primi due livelli energetici delle bande di conduzione e di valenza di una QW: gli elettroni vengono "riflessi indietro" sulle interfacce, a meno di effetti di penetrazione delle barriere. Nella figura (7.27), invece, viene riportato l' andamento della densita' di stati nella banda di conduzione per una QW, ρ_c^{2D} , in funzione della energia dello stato elettronico; sullo stesso grafico viene anche riportato per confronto l' andamento per un semiconduttore intrinseco: e' evidente la variazione dovuta alla presenza degli effetti quantistici. Inoltre, a causa del piccolo spessore dello strato intermedio, le costanti di lattice dei due tipi di materiale possono differire anche notevolmente e questo comporta la presenza di deformazioni entro il sottile strato intermedio (di spessore "quantistico"), come schematizzato nella figura (7.28). Le deformazioni modificano notevolmente le proprieta' quantistiche del semiconduttore QW, in particolare le masse effettive degli elettroni nelle varie bande.

Gli effetti dovuti allo spessore "quantistico" dello strato intermedio e, per semiconduttori QW deformati, la variazione delle masse effettive producono proprieta' ottiche del semiconduttore QW sensibilmente diverse da quelle del semiconduttore intrinseco. In particolare il guadagno g aumenta notevolmente (circa un fattore 2 per un QW $GaAs/Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ rispetto al GaAs intrinseco), come conseguenza della variazione di ρ_c , mentre la densita' di trasparenza rimane pressoche' invariata per QW non deformati e si abbassa sensibilmente per QW con deformazioni, con conseguente riduzione della



Figura 7.27: a) Grafico della densita' degli stati di una QW nella banda di conduzione, ρ_c^{2D} , in funzione della energia dello stato E_c . Nella figura e' anche indicata la densita' degli stati per materiale intrinseco, con linea tratteggiata. b) Grafico di E in funzione di k per le sottobande di conduzione n = 1 e n = 2.

densita' di corrente di soglia. Per QW deformati si ha anche un aumento della vita media di ricombinazione elettrone-lacuna.



Figura 7.28: Deformazione del lattice risultanta dalla crescita epitassiale di una sottile QW di materiale dei gruppi III-V con una costante di lattice a_0 tra due strati spessi di materiale con costante di lattice $a_1 < a_0$.

Le variazioni di questi parametri comportano dei vantaggi per i dispositivi che le presentano in termini di abbassamento della soglia per l'effetto laser e di aumento del guadagno modale del dispositivo, come verra' illustrato nel paragrafo successivo.

Il miglioramento delle proprieta' ottiche che si osserva passando da un semiconduttore intrinseco a un QW e' dovuto essenzialmente ad un effetto di confinamento quantistico che nasce dal fatto che una delle dimensioni del semiconduttore e' confrontabile con la lunghezza d' onda di De Broglie. E' percio' naturale espandere questa idea e considerare altri due possibili casi di confinamento quantistico, i quantum wires e quantum dots, ottenuti quando rispettivamente due o tutte e tre le dimensioni del semiconduttore diventano confrontabili con la lunghezza d'onda di De Broglie degli elettroni delle bande.



Figura 7.29: a) Differenti configurazioni e b) corrispondenti andamenti della densita' degli stati per materiale intrinseco, QW, quantum wires e quantum dots.

Come per una QW, la differenza fondamentale tra queste strutture confinate quantisticamente e il materiale intrinseco nasce dalla diversa forma delle densita' degli stati ρ_c . La figura (7.29) mostra in modo qualitativo l' andamento di ρ_c per quantum wires e quantum dots rispetto a quello per materiale intrinseco e QW. A partire da tali andamenti e' possibile calcolare la densita' di trasparenza e il fattore di guadagno. A parita' di materiale, N_{tr} e' all' incirca la stessa per materiale intrinseco, QW e quantum wires, mentre risulta leggermente superiore per i quantum dots. Il guadagno atteso in funzione della lunghezza d' onda emessa, invece, e' rappresentato in figura (7.30) a parita' di materiale e densita' di portatori di carica iniettati: e' evidente che il valore di picco del guadagno cresce passando da materiale intrinseco a QW, da QW a quantum wire e da quantum wire a quantum dot. Il guadagno di banda, invece, diminuisce da QW a quantum wire e da quantum wire a quantum dot.

Come materiali laser, quantum wires e quantum dots verranno forse utilizzati sottoforma di schiere planari, come schematizzato in figura (7.31). Notevoli difficolta' tecnologiche devono, tuttavia, essere superate per arrivare alla produzione di dispositivi a quantum wires e quantum dots con buone proprieta' ottiche. La soluzione dei problemi connessi alla elevata densita' di impacchettamento delle singole strutture quantistiche, alla necessita' di minimizzare le differenze di dimensioni tra i singoli elementi e di sviluppare tecniche in grado di assicurare una bassa percentuale di fallimenti (elementi non funzionanti) nella struttura globale rappresenta la sfida attuale della tecnologia delle strutture a confinamento quantistico.



Figura 7.30: Coefficiente di guadagno in funzione della lunghezza d'onda di emissione calcolato per $N = 3 \cdot 10^{18} cm^{-3}$ e per $Ga_{0.47}In_{0.53}$, nei casi di materiale intrinseco, QW, quantum wire e quantum dot.



Figura 7.31: Schiere planari di MQW (a) e multiple quantum dots.

7.5.4 Principi di funzionamento dei laser a semiconduttore: laser a omogiunzione

La condizione di operazione di un materiale semiconduttore come laser e' data dalla condizione di trasparenza (7.25): se la densita' di portatori di carica iniettati supera la densita' di trasparenza N_{tr} il semiconduttore mostra un guadagno netto e se il materiale attivo viene posto all' interno di una cavita' opportuna l' azione laser avviene quando il guadagno del materiale attivo e' sufficiente a superare tutte le perdite del sistema. Pertanto, per ottenere azione laser N deve superare un valore di soglia, N_{th} , maggiore di N_{tr} per un margine sufficiente a far si' che il guadagno superi le perdite della cavita'.

Una maniera molto semplice di ottenere l'inversione di popolazione consiste nell'utilizzare il semiconduttore in esame sotto forma di diodo a giunzione p - n, in cui i due componenti p ed n siano fortemente drogati (~ 10¹⁸ atomi/cm³ di donatori o accettori). In questo caso il pompaggio viene realizzato polarizzando direttamente il diodo, ovvero facendolo attraversare



Figura 7.32: Schema di funzionamento di un laser a semiconduttore a giunzione p - n: (a) giunzione non polarizzata e (b) giunzione polarizzata.

da una opportuna corrente (di densita' superiore ad un valore di soglia, J_c) che circoli dal lato p verso il lato n della giunzione. Quello che avviene in un diodo di tale specie è illustrato in figura 7.32. Essendo il drogaggio molto forte, il livello di Fermi F_p del semiconduttore p cade nella banda di valenza ed il livello di Fermi F_n del semiconduttore n cade nella banda di conduzione. Se il diodo non è polarizzato, si dimostra che i due livelli di Fermi si portano alla stessa altezza, come indicato in figura 7.32a). Se il diodo è polarizzato con una tensione V, si dimostra che i livelli di Fermi si separano di una quantità $\Delta F = eV$. Quindi, se il diodo è polarizzato direttamente, i livelli energetici risulteranno come in figura 7.32b). Si vede dunque che si ottiene una inversione di popolazione nel cosiddetto strato di svuotamento della giunzione p-n. Essenzialmente una tensione di polarizzazione diretta inietta in tale strato elettroni nella banda di conduzione (dalla zona n) e sottrae elettroni (ovvero inietta lacune) nella banda di valenza (dalla zona p). È da notare che, poichè $\Delta F \simeq E_q$, si ha $V \simeq E_q/e$. Per il semiconduttore molto usato di *GaAs* questo comporta $V \simeq 1.5$ V.

Uno schema di principio di un laser a giunzione p - n è mostrato in figura 7.33, dove lo strato di svuotamento è indicato tratteggiato. Come si vede, le dimensioni del diodo sono piccole; lo spessore dello strato di svuotamento è di solito molto piccolo ($\simeq 0.1 \ \mu m$). Per avere azione laser due delle superfici terminali sono lavorate speculari e rese parallele. Le altre due sono lasciate grezze per evitare oscillazione lungo direzioni non desiderate. Di solito le due superfici lavorate non vengono ricoperte di specchi: infatti, siccome l'indice di rifrazione di un semiconduttore è molto elevato (n = 3.6per GaAs), si ha già abbastanza riflessione totale alla superfici di separa-



Figura 7.33: (a) Disegno schematico di un laser a semiconduttore, (b) Distribuzione trasversa della intensità di luce.

zione semiconduttore–aria (~ 32% per GaAs). La regione attiva è costituita da uno strato di spessore $\simeq 1 \ \mu m$, più grande dello spessore dello strato di spopolamento. La dimensione trasversa del fascio risulta a sua volta molto maggiore ~ 40 μm della dimensione della zona attiva. L' onda e.m. laser riesce cioè a penetrare notevolmente sia nella zona p che nella zona n. Tuttavia, poichè le dimensioni trasverse del fascio risultano pur sempre molto piccole, il fascio in uscita possiede una divergenza molto elevata. Notiamo infine che la densità di corrente di soglia J_c di un laser a semiconduttore aumenta fortemente con la temperatura di operazione T, circa come T^3 per T > 77K. Ciò dipende dal fatto che al crescere di T $f_C(1 - f_V)$ diminuisce e $f_V(1 - f_C)$ aumenta per cui il guadagno (7.23) diminuisce fortemente. Da questo segue che non è possibile far funzionare questi laser in continua al di sopra di una certa temperatura critica T_C .

I primi laser a giunzione furono quelli a GaAs. Il laser a GaAs ad omogiunzione (cioè giunzione tra GaAs di tipo p e GaAs di tipo n) è importante da un punto di vista dimostrativo-sperimentale, non applicativo. Operava correttamente a 77 K e necessitava di una corrente di innesco (soglia) di $J_c \simeq 6 \cdot 10^8 Am^{-2}$ (6 A per un chip di $0.1 mm^2$), aspetto che impedisce di operare il laser in regime continuo a temperatura ambiente senza danneggiare il dispositivo. La lunghezza d' onda di uscita era $\lambda = 0.84 \ \mu m$ (vicino infrarosso). Il motivo principale era che la "cavità" formata dalla regione di svuotamento aveva caratteristiche ottiche poco propizie. La differenza di indice di rifrazione tra il centro e i piani esterni era di 0.01-0.03. Usando la terminologia delle fibre ottiche, si potrebbe dire che l' apertura numerica $N.A. = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$ era molto piccola (si veda la figura 7.35). In tali condizioni il fascio laser si estende molto al di fuori della regione attiva, penetrando nelle regioni $p \in n$ dove viene fortemente assorbito.

7.5.5 Laser a eterogiunzione

La maniera per ottenere cavità di qualità migliore (come differenza di indici di rifrazione) fu quella di usare una *eterogiunzione* ovvero una doppia giunzione tra materiali diversi.



Figura 7.34: Diagramma schematico di una doppia eterogiunzione in cui il materiale attivo consiste di GaAs (a) e InGaAsP (b).

La figura (7.34) mostra due esempi di eterogiunzione, nei quali il materiale attivo e' uno strato sottile $(0.1 - 0.2 \ \mu m)$ di GaAs o della lega quaternaria InGaAsP, drogato p. Nei due casi considerati i lati p ed n della eterogiunzione sono dati da $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ e da InP. Ottimizzando lo spessore dello strato centrale, la densita' di corrente di soglia J_c a temperatura ambiente di tale struttura puo' essere ridotta di circa due ordini di grandezza rispetto alla omogiunzione, raggiungendo il valore $J_c \sim 10^3 \ A/m^2$, rendendo possibile il funzionamento del dispositivo a temperatura ambiente. Il gap per $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ è maggiore di quello del GaAs. La differenza in E_g è distribuita tra la banda di conduzione (ΔE_C) e la banda di valenza (ΔE_V).

Indicando con N e con P il semiconduttore a gap maggiore la situazione è quella rappresentata nella parte alta della figura 7.36. La configurazione di una doppia eterogiunzione NpP, con una differenza di potenziale diretta può assumere la configurazione illustrata nella parte bassa della figura 7.36.

La forte riduzione della corrente di soglia e' dovuta all' effetto combinato di tre fattori.

1. L' indice di rifrazione dello strato attivo n_1 ($n_1 = 3.6$ per GaAs) e' sensibilmente maggiore di quello n_2 degli strati di rivestimento (cladding) sui lati $p \in n$ ($n_2 = 3.4$ per $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$). In questo modo viene realizzata una azione guidante piu' forte, come indicato in figura (7.35). La differenza di indice di rifrazione diventa a questo punto quasi un ordine di grandezza superiore e la cavità confina il campo e.m. tutto all' interno del volume utile (si veda la figura 7.35): si tratta, infatti, di



Figura 7.35: Andamento dell'indice di rifrazione attraverso ad una omogiunzione (sinistra) e ad una eterogiunzione (destra). Si indica anche la zona di guadagno dove avviene l'azione laser.

una guida d'onda piana con indice di rifrazione a "step", come indicato in figura 7.37.

Questo significa che il fascio laser e' principalmente confinato nella regione dello strato attivo, cioe' la' dove e' presente un guadagno (*photon* confinement);

- 2. Poiche' il gap E_{g1} dello strato attivo ($E_{g1} \simeq 1.5 \ eV$ per GaAs) e' significativamente minore di quello E_{g2} degli strati di cladding ($E_{g1} \simeq 1.8 \ eV$ per $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$), si vengono a formare delle barriere di potenziale sui piani delle giunzioni che, come indicato nella parte bassa della figura (7.36), confinano effettivamente le lacune e gli elettroni iniettati entro lo strato attivo (*carrier confinement*). Per una data densita' di corrente, la concentrazione di elettroni e lacune nello strato attivo cresce e cosi' anche il guadagno g cresce;
- 3. Poiche' E_{g2} e' apprezzabilmente maggiore di E_{g1} , il fascio laser, che ha una frequenza $\nu \simeq E_{g1}/h$, viene molto meno fortemente assorbito nelle sue ali che penetrano negli strati laterali di cladding; le perdite provengono in questo caso solo dai portatori di carica non confinati (*reduced absorption*.

Generalmente si cerca, poi di limitare la zona di amplificazione anche lateralmente; il modo più semplice è quello di applicare la differenza di potenziale diretta attraverso un contatto *a baffo*, come quelli schematizzati in figura 7.38, nei quali l' effetto di contenimento laterale e' basato sulla riduzione della dimensione dell' elettrodo al quale viene applicata la tensione positiva di polarizzazione diretta (elettrodo P).



Figura 7.36: Diagramma delle bande di energia di un laser a doppia eterostruttura: a) in assenza di polarizzazione e b) con polarizzazione diretta.



Figura 7.37: Guida d' onda piana a step index.

Per formare una doppia eterogiunzione occorre soddisfare una richiesta molto importante, ovvero fare in modo che la costante di lattice dello strato attivo sia uguale (entro ~ 0.1%) a quella degli strati di cladding. Se tale condizione non vale, le tensioni che compaiono alle due interfacce danno origine a dislocazioni del reticolo che si comportano come centri di ricombinazione elettrone-lacuna secondo processi non radiativi molto efficaci. Nel caso del composto GaAs/AlGaAs le costanti di reticolo hanno valori molto prossimi (564 pm per Ga, 566 pm per AlGaAs, come conseguenza del fatto che i raggi atomici delle due specie sono quasi identici); nel caso del composto quaternario $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$, siccome il raggio del Ga e' piu' piccolo di ~ 19 pm rispetto a quello del In, mentre il raggio del As e' piu' grande di ~ 10 pm, la condizione viene ottenuta attraverso un opportuno valore del rapporto y/x che permetta di adattare la cstante di lattice del $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ a quella del InP che costituisce il cladding. Il valore di *lattice-matching* e'



Figura 7.38: Due tipi di diodi laser con forte confinamento trasverso. A sinistra un laser "gain guided" con un confinamento laterale debole; a sinistra un laser "index guided" con confinamento laterale forte. Il flusso di corrente viene ristretto lateralmente per mezzo del contatto di larghezza W.

 $y \simeq 2.2x$; variando x e mantenendo costante il valore di y/x si puo' variare la larghezza di gap del semiconduttore e quindi la lunghezza d' onda di emissione del materiale da 1150 a 1670 nm, in modo da comprendere sia la seconda che la terza finestra di trasmissione delle fibre ottiche al Si.

E' interessante valutare la densita' di corrente di soglia per un laser a doppia eterogiunzione. In presenza di oscillazioni laser, la luce compie un doppio passaggio nella cavita' del risuonatore dove si stabiliscono delle onde stazionarie che corrispondono a modi trasversali con fronte d' onda essenzialmente parallelo alle pareti riflettenti. Una frazione della potenza esce dal risuonatore per trasmissione attraverso tali pareti. La figura (7.39) riporta



Figura 7.39: Vista di insieme schematica di un laser a semiconduttore.

uno schema della struttura di un laser a doppia eterogiunzione nella cui ca-

vita' e' presente un' onda stazionaria. Assumiamo che il modo considerato subisca una perdita di potenza per unita' di lunghezza dovuta ad assorbimento da parte del semiconduttore pari a $\alpha_{ac} \ [cm^{-1}]$ nel materiale attivo e pari a $\alpha_{cl} \ [cm^{-1}]$ nel cladding, che i coefficienti di riflessione dei due specchi siano $R_1 \in R_2$ e che la variazioone di fase prodotta da tali riflessioni sia rispettivamente $\phi_1 \in \phi_2$. Quando il modo viene amplificato per azione laser, il rapporto tra la potenza iniziale e quella alla fine del doppio transito e' espreso dal guadagno g; la luce inizia a propagarsi da z = 0, viene riflessa in z = L e ritorna indietro in z = 0. Siccome l' onda e' stazionaria, il campo elettrico dell' onda di ritorno in z = 0 deve esser identico a quello iniziale, per cui la condizione di risonanza in soglia puo' essere scritta come:

$$exp \left[2\Gamma gL - 2\Gamma \alpha_{ac}L - 2(1-\Gamma)\alpha_{cl}L - 2j\beta L - j\phi_1 - j\phi_2 \right] R_1 R_2 = 1(7.30)$$

dove Γ e' il fattore di confinamento ottico del modo, cioe' il rapporto tra la potenza del modo nel mezzo attivo e la potenza totale del modo che tiene conto della diminuzione del guadagno dovuto alla penetrazione del modo nel cladding, β e' la costante di propagazione del modo e Γg e' il guadagno del modo. Il valore del guadagno che soddisfa tale condizione di risonanza e' il guadagno di soglia g_c . Equagliando le parti reali della (7.30) si trova:

$$g_c = \alpha_{ac} + \left(\frac{1}{\Gamma} - 1\right)\alpha_{cl} + \frac{1}{2\Gamma L}ln\left(\frac{1}{R_1R_2}\right)$$
(7.31)

Il primo e il secondo termine sulla destra speccificano l'assorbimento del mezzo materiale che e' dovuto all'assorbimento da parte di portatori di carica liberi ($\sim 10 cm^{-1}$ per GaAs); il terzo termine tiene conto delle riflettivita' degli specchi. La relazione di Fresnel per l'interfaccia dielettrico-aria con incidenza normale fornisce:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

nel caso di un' onda piana. Se n varia tra mezzo attivo e strati di cladding o se la propagazione guidata avviene in modo differente nei due strati, R risulta essere differente per modi TE e TM; in particolare la riflettivita' per i modi TM risulta minore rispetto ai modi TE, che diventano dominanti in soglia e il laser inizia ad oscillare su tali modi.

Equagliando, invece, le parti immaginarie della (7.30) si trova:

$$2\beta L + \phi_1 + \phi_2 = 2q\pi \tag{7.32}$$

dove q e' un numero intero; nel caso di assenza di sfasamenti, si ricava $\beta L = q\pi$ che fornisce per le frequenze di risonanza della cavita' laser di lunghezza L:

$$\omega_q = q \; \frac{\pi c}{nL} \tag{7.33}$$



dove n e' l'indice di rifrazione del materiale attivo. Al crescere della densita'

Figura 7.40: Rappresentazione schematica della dipendenza della potenza luminosa emessa da un diodo laser dalla corrente.

della corrente iniettata inizia ad oscillare nella cavita' un modo longitudinale che soddisfa la condizione (7.30) e la potenza in uscita cresce. La condizione nella quale la potenza in uscita inizia a crescere rapidamente, come indicato in figura (7.40) viene indicata come condizione di soglia di funzionamento del laser e la densita' di corrente corrispondente e' la *densita' di corrente di soglia*. Se si assume che il guadagno g dipenda linearmente dalla densita' dei portatori di carica iniettati n_i , cioe' che:

$$g = A_0 n_i - \alpha_{in}$$

dove A_0 e' la costante del guadagno lineare e α_{in} e' la perdita residua. La densita' di corrente di soglia puo' essere allora ricavata dalla relazione

$$J = \frac{edn_i}{\tau_r}$$

dove d e' lo spessore dello strato attivo e τ_r e' la vita media degli elettroni nella banda di conduzione per ricombinazione radiativa, e si trova:

$$J_c = \frac{ed}{A_0^2 \tau_r n_i} \left[\alpha_{in} + g_c \right]^2 \quad \text{ovvero} \quad J_c \propto N_{th}$$

L'andamento del valore di J_c con lo spessore d dello strato attivo e' riportato nella figura (7.41), ove e' possibile osservare che, per valori abbastanza grandi di d ($d > 0.15 \ \mu m$) il guadagno di soglia g_c si mantiene costante ($N_{th} \simeq$



Figura 7.41: Valori misurati e calcolati della densita' di corrente di soglia J_c in funzione dello spessore dello strato attivo d.

 N_{tr}) e J_c cresce linearmente con d. Invece, quando d e' piccolo l' azione di confinamento dello strato attivo non e' piu' efficace e il fascio di estende considerevolmente negli strati di cladding; in questo caso il guadagno si riduce ed aumentano le perdite nel cladding: entrambi gli effetti portano ad una crescita di N_{th} percui J_c aumenta al diminuire di d.

Terminiamo il paragrafo con alcune considerazioni sulle proprieta' del fascio di un laser a doppia eterostruttura. Lo spessore ridotto dello strato di materiale attivo introduce degli inevitabili effetti diffrattivi. Facendo riferimento alla figura (7.39), si puo' osservare che a causa della diffrazione, l'allargamento è maggiore nella direzione y (fenditura da ~ 1 μm) che in x (~ 5 - 10 μm) e questo porta ad avere una forma della sezione trasversa del fascio in prossimita' dell' uscita del laser, *Near Field Pattern*, diversa da quella ad una certa distanza (10-15 cm) dal laser, *Far Field Pattern*.

Il fascio è anche *astigmatico*, ($\sim 30 - 40 \ \mu m$), cioè il punto da cui appare il fascio in x è spostato all' indietro rispetto al punto da cui appare in y.

Bisogna comunque osservare che la pseudocavità ottica risonante è comunque molto più "sui generis" che non le cavità per i laser a gas. Le trasmissioni degli specchi $T_1 \in T_2$ possono arrivare a 0.7 perche' la riflessione è ottenuta grazie al cambiamento di indice di rifrazione tra GaAs e aria (le pareti tagliate, indicate con Mirror 1 e Mirror 2 in figura 7.39). L_i è grandissimo, nel senso che il materiale assorbe molto e solo qualche percento della luce riesce ad attraversare due volte la lunghezza della cavità. Nonostante questi guai, il sistema è molto efficiente, oltre che maneggevole. Dal 10% al

7.5. LASER A SEMICONDUTTORE

30% della potenza elettrica viene trasformata in potenza ottica.

7.5.6 Laser a Quantum Well

Se lo spessore dello strato attivo di un laser a doppia eterogiunzione viene ridotto al punto da essere confrontabile con la lunghezza d' onda di De Broglie si ottiene un laser a QW a doppia eterostruttura. I laser a QW o a QW multiple (MQW) mostrano proprieta' ottiche piu' favorevoli di quelle del materiale intrinseco, in particolare un guadagno g maggiore e meno sensibile alla temperatura. Tuttavia essi sono seriamente condizionati dalla forte riduzione dell' azione di confinamento dovuta alla riduzione dello spessore dello strato attivo. Per limitare la dimensione del fascio nella direzione dello spessore della QW (la diffrazione e' molto forte in questo caso), e' necessario fare uso di una struttura di contenimento separata.

Tale struttura puo' essere realizzata nel seguente modo. Al centro viene realizzato il sottile strato attivo (~ 10 nm) della QW, GaAs, per esempio; da ambo i lati della buca vengono realizzati due strati barriera piu' spessi (~ 100 nm) con gap maggiore di quello dello strato attivo, e quindi con indice di rifrazione minore, $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ per esempio. Esternamente a questi strati barriera interni vengono realizzati due strati di cladding molto piu' spessi (~ 1 μ m) di un materiale con gap ancora maggiore, $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$ per esempio, che costituiscono i lati p ed n dei diodo.

Il confinamento del fascio resta cosi' dato dal valore dell' indice di rifrazione degli strati barriera interni, che e' maggiore di quello degli strati di cladding, mentre il contributo dovuto al valore ancora maggiore dell' indice di rifrazione dello strato attivo e' trascurabile.

La variazione dell' indice di rifrazione puo' essere realizzata secondo schemi a step index o a graded index a seconda di come il reticolo viene accresciuto: nel secondo caso il valore dell' indice di composizione, x, dello strato di $Al_xGa_{1-x}As$ varia gradualmente da, per esempio, x = 0.2 all' interfaccia della QW fino a x = 0.6 all' interfaccia con lo strato estreno di cladding.

In entrambi i tipi di struttura il confinamento dei portatori di carica avviene per la presenza della QW, mentre il fascio e' confinato dal profilo dell' indice di rifrazione degli strati laterali. Da notare che, anche se lo spessore della QW e' molto piu' piccolo della dimensione trasversa del fascio, tuttavia il confinamento ottico e' sufficientemente efficace da permettere di avere valori di densita' di corrente di soglia J_c piccoli, grazie al piccolo valore di d, come indicato nella figura (7.41): si ottengono cosi' valori di J_c anche 4-5 volte inferiori a quelli di un laser non QW costituito dagli stessi materiali.

Il tipo di struttura di confinamento descritto puo' essere realizzato anche per strutture MQW: in tal caso la struttura risultera' costituita da una successione alternata di strati di materiali con gap maggiori e minori. Normalmente, nelle MQW lo spessore delle QW e' di ~ 5nm, mentre lo spessore delle barriere a gap maggiore e' di ~ 4nm per evitare l' effetto tunneling quantistico degli elettroni da una well a quella successiva. In genere, poi, J_c per una MQW risulta essere maggiore di quella per una singola QW. Lo schema di una simile struttura e' riportato in figura(7.42).



Figura 7.42: Variazione della composizione in un materiale attivo con struttura MQW.

Nel caso di laser QW la richiesta di lattice matching, essenziale per i laser a eterogiunzione, puo' essere rilasciata, tanto che anche differenza di costanti di lattice tra la QW e il materiale a gap maggiore puo' raggiungere valori anche del 1-3% senza che si creino eccessive dislocazioni all' interfaccia tra i due materiali. In presenza di tali differenze di lattice si producono delle tensioni o compressioni nella struttura della QW che portano ad una cosiddetta strained QW. Tale struttura presenta due vantaggi principali: (1) si possono accrescere strutture per avere azione laser in regioni di lunghezza d' onda non altrimenti raggiungibili (900-1100 nm); (2) in presenza di compressioni, le masse effettive di lacune ed elettroni diventano molto simili e questo porta ad una abbassamento della densita' di trasparenza N_{tr} e quindi ad una crescita del guadagno rispetto al caso in assenza di compressione. Cosi' gli strained QW permettono di ottenere azione laser con correnti di soglia molto basse ed elevata efficienza a lunghezze d' onda altrimenti non accessibili.

7.5.7 Dispositivi e proprieta'

Sia i laser a doppia eterostruttura che i laser QW utilizzano spesso la cosiddetta configurazione a *stripe geometry*, schematizzata in figura (7.38) e riportata con maggiore dettaglio in figura (7.43).

La zona attiva, indicata con un tratteggio, puo' essere sia una doppia eterostruttura che un QW con struttura di confinamento che un MWQ. Come si vede dalla figura, introducendo un opportuno strato di ossido isolante si



Figura 7.43: Dettaglio di laser a semiconduttore a doppia eterostruttura con geometria a striscia: (a) laser *gain guided*; (b) laser *index guided*.

puo' obbligare la corrente a scorrere dall' elettrodo positivo entro una striscia di larghezza ridotta s ($s = 3 - 10 \ \mu m$). Confrontando questa configurazione con quella in cui l'elettrodo positivo si estenda a coprire tutta la dimensione del diodo, come il negativo, si osserva che il dispositivo con geometria a striscia presenta il vantaggio di ridurre l'area attraverso cui la corrente fluisce (A = sL, se L e' la lunghezza del semiconduttore): pertanto, per un datovalore di J, la corrente totale richiesta e' molto inferiore. Inoltre, come gia' fatto osservare in precedenza, poiche' la larghessa della regione in cui si ha guadagno nel piano della giunzione e' all' incirca pari a s, questo meccanismo puo' essere usato per confinare la dimensione trasversa del fascio nella direzione della giunzione. Un dispositivo di questo tipo viene detto laser qain quided. Se $s < 10 \ \mu m$ il confinamento del guadagno consente la presenza del solo modo trasverso fondamentale nella direzione della giunzione; nella direzione ortogonale il fascio resta confinato al modo fondamentale dall' effetto di guida d'onda piana intordotto dalla doppia eterostruttura o dalla struttura di confinamento della QW. Il fascio in uscita, pertanto, consiste di un singolo modo trasversale con sezione ellittica, come indicato in figura (7.39).

La struttura gain guided presenta lo svantaggio che le regioni non pompate dello strato attivo sono fortemente assorbenti e pertanto l'azione di confinamento da queste regioni introduce delle inevitabili perdite per il fascio. Una soluzione migliore e' quella di realizzare il confinamento laterale per mezzo di una azione guidante dovuta all' indice di rifrazione entro il piano della giunzione, realizzando una configurazione cosiddetta *index guided*. Questo puo' essere realizzato circondando il mezzo attivo con materiale semiconduttore di indice di rifrazione minore. Con questa soluzione il fascio laser subisce un assorbimento minore da parte dei materiali che lo confinano lateralmente e, di fatto, questa e' la configurazione della maggior parte dei dispositivi commerciali.

Per completare la descrizione delle proprieta' del fascio di un laser a semiconduttore, si puo' commentare l'andamento della potenza in uscita in funzione della corrente, mostrata in figura (7.40). La corrente di soglia a temperatura ambiente per un laser a doppia eterostruttura a GaAs con geometria a striscia gain guided e' inferiore a 100 mA; valori di ~ 15 mA si ottengono con geometria index guided e valori di ~ 1 mA sono caratteristici di dispositivi QW. J_c cresce rapidamente con la temperatura, secondo una legge del tipo

$$J_c \propto exp(T/T_0)$$

dove T_0 e' una temperatuta caratteristica che dipende dal tipo di diodo ed e' una misura della sua qualita'. Infatti si puo' vedere che maggiore il valore di T_0 e minore risulta la sensibilita' di J_c alla temperatura.

Per valori di corrente al di sopra di J_c , per una dipendenza lineare di g da n_i , la potenza dipende linearmente dalla corrente:

$$P(I) = \frac{\hbar\omega}{2e} \frac{\alpha_m}{\alpha_m + \alpha_i} (I - I_c)$$

dove I e' la corrente applicata, I = J sL, $\alpha_m = 1/(2L)ln(1/(R_1R_2)), \alpha_i = \alpha_{ac} + (1/\Gamma - 1)\alpha_{cl}$.

Per valori elevati di corrente insorge un fenomeno di saturazione dovuto a riscaldamento termico del dispositivo.

Osserviamo anche che quanto gia' detto per la divergenza del fascio di un laser adoppia eterostruttura vale anche per laser QW e MQW.

Infine, per quanto riguarda la composizione spettrale della emissione, la figura (7.44) riporta un esempio tipico per un dispositivo a doppia eterostruttura.



Figura 7.44: Tipico spettro di emissione di un laser a doppia eterostruttura di tipo Fabry-Perot in GaAs, con cavita' lunga 250 μm .

Nei laser a semiconduttore il feedback ottico e' costituito dalle due facce estreme lavorate e pertanto la cavita' risultante e' simile ad una cavita' Fabry-Perot. I picchi equispaziati della figura corrispondono ai diversi modi longitudinali di tale cavita'. Bisogna osservare che la larghezza di banda relativa $\Delta\lambda/\lambda$ e' sufficientemente piccola (~ $1.1 \cdot 10^{-3}$) da consentire di

7.5. LASER A SEMICONDUTTORE

affermare che la frequenza di emissione e' data all' incirca da E_g/h . Tuttavia, il valore assoluto di tale larghezza ($\Delta \nu \simeq 400 GHz$) e' sufficientemente grande da creare problemi nelle comunicazioni su fibra ottica, a causa della dispersione cromatica della stessa, in particolare per lunghezze d' onda di circa 1550 nm. Per ottenere larghezze di banda inferiori l' approccio migliore e' l' utilizzo o di laser a feedback distribuito (DFB) o di laser con riflettori di Bragg distribuiti (DBR), il cui funzionamento e' brevemente descritto nel prossimo paragrafo

7.5.8 Laser DFB e DBRs

Un laser DFB e' costituito da un materiale attivo in cui viene prodotta una variazione periodica di spessore di uno dei due strati di cladding che formano la eterostruttura. La figura (7.45) mostra lo schema di un laser DFB che



Figura 7.45: Struttura schematica di un laser DFB con reticolo uniforme.

oscilla a 1550 nm, in cui uno strato attivo di InGaAsP ($\lambda = 1550 nm$) e' frapposto tra due strati di cladding di InGaAsP ($\lambda = 1300 nm$); uno dei due strati presenta una variazione periodica di spessore. Poiche' l' indice di rifrazione del InGaAsP di cladding e' maggiore di quello del InP degli strati esterni del diodo, il campo elettrico del modo oscillante vedra' un indice di rifrazione effettivo $n_{eff}(z) = \langle n(x, z) \rangle_x$ che dipende dalla coordinata longitudinale z ($\langle \rangle_x$ indica il valore medio spaziale rispetto a x). Assumendo che tale dipendenza sia del tipo:

$$n_{eff}(z) = n_0 + n_1 sin[(2\pi z/\Lambda) + \phi]$$

dove Λ e' il passo della variazione periodica di spessore, in accordo con la relazione di Bragg per la diffusione da parte di una disposizone periodica di elementi, i fasci che si propagano avanti e indietro nella cavita' si trovano

effettivamente in risonanza, ovvero in fase, se la λ nello spazio libero della radiazione e' $\lambda = 2 < n_{eff} > \Lambda$. Questa relazione ci dice che, dato un certo passo Λ , c' e' un asola lunghezza d' onda che soddisfa la condizione di Bragg e soltanto il modo corrispondente oscillera'.

I I I	p-TYPE	
DBR	n-TYPE	DBR
	PUMPED REGION	

Figura 7.46: Schema di un laser DBR.

Un altro metodo per forzare l' oscillazione del laser su un singolo modo e' quello di realizzare una struttura come quella schematizzata in figura (7.46). In tal caso i due estremi della cavita' sono realizzati con sezioni passive in cui, poer mezzo di corrugazioni di uno strato costituente, l' indice di rifrazione effettivo e' modulato con un periodo A nella direzione longitudinale. La riflettivita' delle due sezioni terminali, allora, e' prodotta dalla interferenza costruttiva nelle due sezioni quando sia soddisfatta la condizione di Bragg suindicata. Rispetto ai DFB, i laser DBR hanno il vantaggio che il reticolo viene realizzato in un' area separata dalla regione attiva, cosa che semplifica la realizzazione e rende i laser DBR piu' adatti per l' integrazione con altri dispositivi. I laser DBR sono meno selettivi in frequenza dei DFB a causa della presenza di molti modi longitudinali della cavita', ma, in genere, solo una delle frequenze di cavitaà cade nella banda di elevata riflettivita' del DBR. In generale, i laser DBR, piu' sensibili a variazioni di temperatura, sono meno utilizzati del DFB.

7.5.9 Laser VCSEL

Fino ad ora sono stati considerati diodi laser che generano luce che si propaga in direzione parallela al piano della giunzione e pertanto l'emissione avviene da una delle estremita' del dispositivo (edge emitting lasers). Esistono dei dispositivi laser che emettono in direzione normale al piano della giunzione e vengono indicati come surface emitting lasers. Essi vengono realizzati secondo due approcci, schematizzati nelle due parti della figura (7.47): (1) utilizzo della geometria convenzionale edge emitting congiuntamente a qualche elemento ottico, tipo uno specchio a $\pi/2$, che deflette verticalmente il fascio in uscita. (2) Uso di specchi ad alta riflettivita' come strato di cladding del

Figura 7.47: Schema di (a) laser surface-emitting costituito da un laser edgeemitting con fascio deflesso verticalmente da uno specchio a $\pi/2$ e (b) di un VCSEL.

mezzo attivo per produrre una cavita' verticale che produce un fascio di uscita che si propaga perpendicolarmente al piano della giunzione (*vertical-cavity surface-emitting laser, VCSEL*).

I laser surface-emitting di tipo (1) non sono diversi concettualmente dai laser edge emitting. I VCSEL, invece, presentano caratteristiche peculiari, quali una lunghezza molto ridotta di materiale attivo che comporta un guadagno molto piccolo (ma anche piccole perdite per scattering e assorbimento!). Una volta superato il limite dovuto al basso guadagno utilizzando specchi con riflettivita' sufficientemente elevate, si possono ottenere correnti di soglia molto basse (~ 1 mA).

Questio laser presentano, pertanto, dei vantaggi notevoli rispetto ai dispositivi edge-emitting legati alla possibilita' di elevata densita' di impacchettamento dei dispositivi e basse correnti di operazione. In particolare, poi, data la piccola superficie della zona attiva dei VCSEL, essi tendono ad oscillare sul modo TEM_{00} anche per correnti ben maggiori del valore di soglia.

A causa della lunghezza molto contenuta della cavita' $(1 - 2\mu m)$, modi longitudinali successivi sono molto spaziati ($\Delta \lambda \simeq 100 \ nm$) percui, se un modo coincide con il massimo di riflettivita' degli specchi, i due modi laterali cadono al di fuori della banda di alta riflettivita' degli specchi ed e' possibile ottenere oscillazione su singolo modo longitudinale.