

Università degli Studi di Pisa

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Corso di laurea Specialistica in Scienze Fisiche

Anno Accademico 2006/2007

Tesi di Laurea Specialistica

Interazione luce-materia in microcavità basate su materiali organici con progressioni vibroniche

Candidato
Luca Fontanesi

Relatore
Prof. Giuseppe
La Rocca

Indice

Introduzione	v
1 Interazione luce-materia	1
1.1 Proprietà ottiche dei semiconduttori	1
1.2 Eccitoni	3
1.2.1 Eccitoni di Frenkel	3
1.3 Polaritoni	7
1.3.1 Scenario semiclassico	7
1.3.2 Scenario quantistico	10
1.4 Microcavità	11
1.4.1 Specchi metallici	13
1.4.2 Specchi dielettrici	14
1.5 Polaritoni di cavità	16
1.5.1 Polaritoni in cavità organiche	20
2 Progressioni vibroniche	23
2.1 Oscillatori armonici traslati	23
3 Modello quantistico	29
3.1 Oscillatori accoppiati	29
3.2 Modello dei quasimodi	32
3.3 Simulazione	35

4	Modello macroscopico	43
4.1	Tensore dielettrico	43
4.2	Equazioni di Maxwell	46
4.3	Matrice di trasferimento	47
4.4	Simulazione	54
5	Risultati sperimentali e simulazioni	61
5.1	Simulazioni	61
5.1.1	Specchi dielettrici	61
5.1.2	Accoppiamento forte e debole	62
5.2	Risultati sperimentali	71
	Conclusioni	83
A	Metodi computazionali	85

Indice Abbreviazioni

DBR	<i>Distributed Bragg Reflector</i>	Specchio dielettrico
LP	<i>Lower Polariton</i>	Polaritone inferiore
UP	<i>Upper Polariton</i>	Polaritone superiore
NTCDA	<i>3,4,7,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride</i>	Cristallo Molecolare a struttura planare [10]
PTCDA	<i>3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride</i>	Cristallo Molecolare a struttura planare [10]
VCSEL	<i>Vertical Cavity Surface Emitting Laser</i>	Diodi laser semiconduttore a cavità verticale
p (TM)	<i>Transverse Magnetic</i>	Modo del campo elettromagnetico con vettore \mathbf{E} parallelo al piano di incidenza
s (TE)	<i>Transverse Electric</i>	Modo del campo elettromagnetico con vettore \mathbf{E} perpendicolare al piano di incidenza
	<i>stop-band</i>	Zona ad alta riflettività di uno specchio dielettrico
	<i>anticrossing</i>	Comportamento divergente delle curve di dispersione polaritoniche in regime di accoppiamento forte

Introduzione

I sistemi a dimensionalità ridotta hanno assunto una grande importanza negli studi riguardanti la fisica di base per le loro potenzialità tecnologiche e per le loro proprietà. Questo lavoro, in particolare, si occupa di strutture che confinano il campo elettromagnetico su un piano, le *microcavità* planari. Questi risuonatori ottici hanno dimensioni dell'ordine della lunghezza d'onda della luce e consistono solitamente in un mezzo attivo compreso tra due specchi: questo espediente permette di confinare i modi propri di oscillazione del campo elettromagnetico (*fotoni di cavità*) all'interno della microcavità modificandone la distribuzione spettrale. I recenti progressi nelle tecniche di realizzazione di microcavità a semiconduttore hanno dato un forte impulso agli studi sperimentali e teorici dell'interazione luce-materia in queste strutture. La quantizzazione del campo elettromagnetico diminuisce la dimensionalità del sistema, riducendo l'accoppiamento al piano della cavità e il confinamento degli stati fotonici permette di aumentare l'accoppiamento tra il fotone e le eccitazioni elettroniche ove si sfrutta la stretta risonanza dovuta all'eccitazione costituita da una coppia legata buca-elettrone detta *eccitone*.

Un fenomeno di vasto interesse, fino dalla sua prima osservazione in microcavità dovuta a Weisbuch et al. [36], è l'accoppiamento forte che avviene qualora il fotone di cavità e l'eccitone creino due stati accoppiati coerenti dal comportamento bosonico chiamati *polaritoni di cavità*. L'accoppiamento avviene tra modi fotonici ed eccitonici con stesso vettore d'onda nel piano (k_{\parallel}), poichè il vettore d'onda lungo l'asse di crescita della cavità è quantizzato. In questa situazione le eccitazioni elettroniche e i fotoni di cavità perdono la loro individualità e i polaritoni (polaritone superiore *UP* e polaritone inferiore *LP*) sono le quasi-particelle che hanno origine dalla loro sovrapposizione. Condizione necessaria affinché avvenga accoppiamento forte è che le larghezze di riga eccitonica e fotonica (inversamente proporzionali al tempo di vita medio) siano inferiori all'energia di interazione (*frequenza di Rabi*), per cui è fondamentale che la forza dell'interazione (*forza d'oscillatore*) sia sufficientemente elevata e che i singoli stati abbiano un tempo di vita medio sufficientemente lungo. In caso contrario si ha accoppiamento debole in cui

l'interazione luce-materia interviene come perturbazione al comportamento degli stati disaccoppiati.

Un altro importante progresso in questo settore è stato fatto da Lidzey et al. osservando accoppiamento forte in semiconduttori organici [19]. L'importanza di questa scoperta risiede nel fatto che l'energia di legame degli eccitoni organici (*Frenkel*) è molto superiore a quella degli eccitoni inorganici (*Wannier-Mott*), per cui l'interazione con il fotone è di almeno un ordine di grandezza più elevata e ne consente l'osservazione anche a temperatura ambiente. Queste interazioni che avvengono in microcavità modificano sensibilmente le proprietà ottiche del materiale e una corretta conoscenza della fisica del sistema consente di poterne controllare le caratteristiche di assorbimento ed emissione. Lo studio intenso di cui questa materia è oggetto e le svariate possibilità che questi sistemi offrono potrebbero fornire nuovi mezzi per il controllo dell'interazione luce-materia nei solidi che rappresenta un campo di vasto interesse pratico e scientifico. Il controllo e l'incremento dell'interazione luce materia forniscono una migliore conoscenza delle proprietà optoelettroniche dei materiali e possono consentire di migliorare le prestazioni dei dispositivi emettitori di luce (LED) e dei diodi laser, rendendo inoltre possibile la realizzazione di interruttori e amplificatori ottici ultra-veloci e di apparati fotosensibili. Dispositivi di grande interesse sono ad esempio i VCSEL (*Vertical Cavity Surface Emitting Laser*), diodi laser a semiconduttore la cui emissione avviene in direzione perpendicolare alla superficie, al contrario dei tradizionali laser a diodo.

Per quanto riguarda le possibilità che questo campo di ricerca offre sotto il punto di vista della fisica di base va menzionata la condensazione di Bose-Einstein. La peculiarità che rende i polaritoni di cavità interessanti è il minimo di energia che la curva di dispersione inferiore (LP) presenta per piccoli valori del vettore d'onda nel piano ($k_{\parallel} \sim 0$). La concomitante bassa densità degli stati permette di ottenere alti numeri di occupazione degli stati polaritonici formando un condensato di Bose-Einstein che permette di studiare uno stato quantistico, macroscopicamente coerente, in un sistema a stato solido. Una delle possibili applicazioni di questo studio è il laser a polaritoni in cui la luce viene emessa per decadimento spontaneo coerente dei polaritoni condensati. In linea teorica un laser a polaritoni non ha limiti di soglia d'emissione, ma presenta molteplici altre difficoltà di realizzazione legate, ad esempio, al breve tempo di vita dei polaritoni. Il lavoro di questa tesi può rivelarsi utile anche in questo settore perchè l'interazione dei polaritoni con i fononi è uno dei metodi sfruttati per aumentare il popolamento dello stato a vettore d'onda nullo, questo in particolare è un canale di rilassamento che sembra molto promettente nei materiali organici. Interessanti sviluppi si hanno anche in altri campi come le microcavità tridimensionali, in cui si ha confinamento fotonico nelle 3 dimensioni, o come i sistemi ibridi

organici-inorganici in cui si ha interazione fotonica con entrambi i tipi di eccitoni presenti.

Questo lavoro approfondisce, in particolare, l'analisi delle microcavità organiche che rappresentano il settore finora meno investigato, ma molto promettente, di queste interazioni. Nel dettaglio ci proponiamo di costruire un modello per descrivere le proprietà ottiche di una microcavità contenente materiale organico che presenti una marcata progressione vibronica, in cui cioè lo stato eccitato comprende allo stesso tempo l'eccitazione dei gradi di libertà elettronici e di uno o più quanti vibrazionali. La particolarità di tale sistema è l'accoppiamento del modo fotonico di cavità con le diverse ripetizioni vibroniche dello stato eccitonico. Le uniche evidenze sperimentali, ad oggi, sono dovute ad Holmes e Forrest [12] che hanno osservato accoppiamento forte tra il modo di cavità e le due repliche fononiche (0-0 e 0-1, quindi comprendenti l'eccitazione di zero o un quanto di vibrazione) dell'eccitone di Frenkel in una cavità contenente uno strato di NTCDA policristallino.

La presenza di progressioni vibroniche è molto frequente nei materiali organici e scopo di questo lavoro non è solo di riprodurre quei primi risultati sperimentali, ma di simulare il comportamento ottico di sistemi in casi più generali ed interessanti. Ad esempio, situazioni dove sono presenti sia accoppiamento forte che debole ed il caso di materiali monocristallini anisotropi.

Il problema è stato affrontato con due diversi approcci. Il primo consiste in una modellizzazione quantistica del sistema che tiene conto degli autostati fotonici ed eccitonici e delle loro reciproche interazioni. Tale accoppiamento viene quantificato da un punto di vista microscopico mediante il momento di dipolo della transizione. Il modello sviluppato tiene conto di un generico sistema anisotropo (la direzione del momento di dipolo individua una direzione preferenziale) per cui vengono considerati contemporaneamente i modi di cavità con polarizzazioni ortogonali (TE e TM). Gli autostati così ottenuti rappresentano i modi polaritonici e le loro curve di dispersione. Le proprietà ottiche della cavità organica vengono quindi indagate tramite il modello dei *quasimodi* [27], considerando specchi non perfetti che consentano un accoppiamento tra i modi polaritonici interni e il continuo dei campi esterni. L'assorbimento del mezzo attivo è considerato fenomenologicamente includendo un tempo di vita eccitonico finito e in tale scenario si ricavano gli spettri di riflettività e assorbimento dalle componenti fotoniche degli autostati del sistema. Il materiale organico indagato da Holmes e Forrest è policristallino, quindi costituito da grani disordinati e macroscopicamente isotropo, per cui la simulazione corrispondente è un caso semplificato del modello monocristallino sviluppato, in cui le polarizzazioni TE e TM sono disaccoppiate.

Il secondo approccio al problema è di carattere macroscopico. Parte dalla caratterizzazione di un tensore dielettrico uniassiale che rispecchi la simmetria del problema e tenga conto delle risonanze eccitoniche del materiale organico in questione. Gli autostati del sistema vengono ricavati dalle equazioni di Maxwell calcolate con tale tensore dielettrico ed imponendo le condizioni al contorno dovute alla presenza della cavità. Gli spettri di assorbimento e riflettività sono ricavati utilizzando il formalismo della *matrice di trasferimento* 4×4 per sistemi stratificati omogenei e anisotropi [29], quindi trattando gli specchi (sia metallici che dielettrici) e il mezzo attivo come sottili strati ed imponendo autoconsistentemente le equazioni di Maxwell e le condizioni al contorno strato per strato. I rivestimenti metallici (in questo caso alluminio) sono stati simulati inserendo un indice di rifrazione complesso che riproducesse la riflettività tabulata, mentre gli specchi dielettrici sono stati costruiti come successioni periodiche di strati isotropi di lunghezza ottica $\bar{\lambda}/4$, dove $\bar{\lambda}$ è il centro della zona ad alta riflettività (*stop-band*). Anche in questo approccio il caso generale anisotropo è facilmente riconducibile alla configurazione sperimentale isotropa tramite simmetrizzazione del tensore dielettrico. La matrice di trasferimento totale collega il campo elettrico in ingresso al sistema con quello riflesso e quello trasmesso, quindi porta con sé informazioni sulle proprietà ottiche del sistema e fornisce gli spettri di riflettività e assorbimento.

Entrambi i modelli partono dall'approssimazione di Frank-Condon e utilizzano il formalismo degli oscillatori armonici traslati: questo riproduce la variazione delle configurazioni di equilibrio dei potenziali adiabatici dello stato fondamentale e del primo stato eccitato e dà origine alla progressione vibronica nello spettro di assorbimento. I parametri di questo problema (parametro di Huang-Rhys ed energia fononica) sono stati stimati in modo da riprodurre adeguatamente gli spettri sperimentali noti, di strati del materiale in questione, fuori dalla cavità. I risultati, in entrambi gli approcci, sono le curve di dispersione polaritoniche e le curve di riflettività e assorbimento in funzione dell'energia e dell'angolo di incidenza, come direttamente misurato negli esperimenti.

Con i risultati di tutti i modelli sopracitati abbiamo simulato gli spettri ottici ottenuti negli esperimenti di Holmes e Forrest, riproducendone le condizioni sperimentali. Inoltre sono stati analizzati casi di sistemi più articolati con risonanze parzialmente in accoppiamento forte e debole e sistemi monocristallini isotropi. Materiali interessanti per una verifica sperimentale potrebbero essere ad esempio PTCDA ed Antracene. Va tuttavia evidenziata la complessità dell'analisi sperimentale di questi sistemi organici in microcavità, che rende laboriosa l'interpretazione dei dati sperimentali e difficile la realizzazione degli apparati. Questo è confermato dal fatto che pochissimi gruppi sperimentali al mondo, ad oggi, sono in grado di effettuare

analisi di questo tipo.

Il primo capitolo illustra la teoria degli eccitoni, dei polaritoni e dei polaritoni di cavità con un'analisi dettagliata delle microcavità. Nel capitolo 2 si analizzano le progressioni vibroniche e il modello degli oscillatori armonici traslati che schematizza le transizioni tra la superficie adiabatica fondamentale e quella eccitata. I capitoli 3 e 4 presentano rispettivamente il formalismo quantistico e quello macroscopico, accennati sopra, con cui è stato modellizzato il sistema e coi quali si sono ricavate le proprietà ottiche della microcavità organica. Al termine di entrambi i capitoli è illustrato un esempio generale che illustra le potenzialità del modello, viene in questo modo messo in evidenza il parallelismo tra i due approcci e la coerenza dei risultati a cui giungono. Entrambi si concludono con una breve analisi degli effetti della variazione di alcuni parametri (parametro di Huang-Rhys e direzione del momento di dipolo) sugli spettri ottici. Il capitolo 5 mostra il confronto tra i risultati sperimentali e le simulazioni, oltre a mostrare altre situazioni interessanti ricavate tramite i modelli sopracitati.

Capitolo 1

Interazione luce-materia

Gli *eccitoni* sono eccitazioni elettroniche, interpretabili come stati legati di un elettrone e una buca, che modificano sensibilmente le proprietà ottiche dei semiconduttori. Dalla loro interazione con il campo elettromagnetico hanno origine quasi-particelle chiamate *polaritoni*. Le basi teoriche di questo concetto sono state gettate negli anni '50 da Huang [16], Fano[9], Hopfield[14] e Agranovich. Solo di recente, di pari passo con l'aumentare delle possibilità sperimentali, è stata osservata l'ibridizzazione tra eccitone e modo fotonico confinato in microcavità [36], che dà origine appunto ai *polaritoni di cavità*. La microcavità permette di aumentare l'accoppiamento tra i due stati oltre a costituire un sistema a dimensionalità ridotta rispetto ai tradizionali sistemi a semiconduttore senza confinamento ottico. L'accoppiamento forte è stato successivamente osservato anche nei materiali organici [19] dove la forza dell'interazione è almeno di un ordine di grandezza superiore a quella dei materiali inorganici.

Questi concetti saranno approfonditi nel corso di questo capitolo.

1.1 Proprietà ottiche dei semiconduttori

Le equazioni di Maxwell permettono di conoscere l'evoluzione spaziale e temporale dei campi elettromagnetici. In un mezzo non magnetico esse assumono la forma (nel sistema *CGS*)

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= 4\pi\rho & \nabla \times \mathbf{D} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 & \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}\end{aligned}\tag{1.1}$$

la soluzione di tali equazioni nella materia deve essere completata da ulteriori relazioni per il vettore spostamento elettrico (\mathbf{D}) e il vettore di polarizzazione (\mathbf{P}), che in un mezzo a risposta lineare, omogeneo e isotropo si possono scrivere per le componenti monocromatiche

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= \chi\mathbf{E} \\ \mathbf{D} &= \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \varepsilon\mathbf{E}\end{aligned}\quad (1.2)$$

dove ε è la funzione dielettrica e $\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega)$. Un semplice modello per la sua stima è quello di *Drude-Lorentz* in cui gli elettroni sono rappresentati da oscillatori armonici smorzati che rispondono alla sollecitazione di un campo esterno secondo il classico schema

$$m_0[\ddot{x} + \gamma_i\dot{x} + \omega_i^2x] = -e\mathbf{E}\quad (1.3)$$

in questa approssimazione si ricava il momento di dipolo indotto per ogni oscillatore ($\mathbf{p}_i = -e\mathbf{x}_i$) e di conseguenza la polarizzazione indotta. Nell'ipotesi che il campo locale sia uguale al campo applicato si ricava l'espressione della funzione dielettrica

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m_0V} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}\quad (1.4)$$

dove compare la *forza d'oscillatore*, f_i , quantità legata, in questo modello, al numero di oscillatori alla frequenza ω_j .

Da un punto di vista quantistico la probabilità di transizione da uno stato $|i\rangle$ a uno stato $|f\rangle$ in presenza di una perturbazione armonica H_I è data da

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|H_I|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega)\quad (1.5)$$

L'interazione quantistica luce-materia è data da

$$H_I = \frac{e}{2m_0c} \sum_i (\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)) + \frac{e^2}{2m_0c^2} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)^2\quad (1.6)$$

se consideriamo solo processi lineari trascuriamo il termine in \mathbf{A}^2 . Anche qui è possibile ottenere un'espressione della costante dielettrica analoga alla (1.4) ove la forza d'oscillatore è definita

$$f_\epsilon = \frac{2}{m_0\hbar\omega} |\langle f|\epsilon \cdot \sum_i \mathbf{p}_i|i\rangle|^2 = \frac{2m_0\omega}{\hbar} |\langle f|\epsilon \cdot \sum_i \mathbf{r}_i|i\rangle|^2\quad (1.7)$$

dove $\hbar\omega = E_f - E_i$ e dipende dal vettore di polarizzazione ϵ .

1.2 Eccitoni

Lo spettro di assorbimento di un semiconduttore può presentare, oltre alle transizioni elettroniche interbanda con energia superiore a quella del gap E_G , anche stretti picchi ad energie inferiori a E_G . Le prime portano un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione, i picchi rappresentano invece la serie idrogenoide che corrisponde agli stati legati elettrone-buca chiamati anche *eccitoni*. Tali configurazioni eccitate sono caratterizzate da un'energia di legame e un raggio, che nello stato eccitonico più basso sono esprimibili come

$$\begin{aligned} E_b &= 13.6 \frac{\mu_{ex}}{m\varepsilon^2} \quad (\text{eV}) \\ a_{ex} &= a_B \frac{m}{\mu_{ex}} \varepsilon \end{aligned} \quad (1.8)$$

dove μ_{ex} è la massa effettiva ridotta dell'eccitone, ε è la costante dielettrica di background e a_B è il raggio di Bohr. Nei semiconduttori queste espressioni portano un'energia di legame dell'ordine di grandezza dei 10 meV e un raggio dell'ordine dei 10 nm. Quanto finora accennato accade per gli eccitoni debolmente legati, che presentano, cioè un raggio effettivo molto maggiore delle distanze reticolari; tali eccitoni sono tipici dei semiconduttori inorganici e sono noti come *eccitoni di Wannier-Mott*. Nei cristalli molecolari invece elettrone e buca non sono spazialmente separati e formano *eccitoni di Frenkel* che andiamo ora ad analizzare in dettaglio.

1.2.1 Eccitoni di Frenkel

Le entità che costituiscono il reticolo cristallino nei semiconduttori organici sono molecole basate sul carbonio. L'interazione intermolecolare in tali solidi è debole ed è dovuta alle forze di van der Waals. Nei cristalli organici e negli aggregati gli stati eccitonici presentano una separazione elettrone-buca molto piccola, a tal punto da poterli considerare localizzati sulla stessa molecola. Questo deriva da una maggiore energia di legame (dell'ordine dell'elettronvolt) e la spiegazione fisica di tale distinzione risiede nella competizione di due grandezze energetiche: l'accoppiamento elettrone-buca e la larghezza di banda di elettroni e buche corrispondente alla delocalizzazione di elettroni e buche su differenti celle del reticolo. Se l'accoppiamento Coulombiano elettrone-buca è piccolo si hanno eccitoni di piccolo raggio, mentre nel caso contrario l'energia di legame è tale da non consentire la separazione delle due entità che perciò permangono sulla stessa molecola. In questa situazione l'eccitone diventa una sorta di eccitazione molecolare, con un elettrone nel più basso orbitale molecolare libero e una buca nel più alto orbitale occupato, che si propaga nel cristallo grazie alle interazioni

elettrostatiche. La forte interazione fa sì che il potenziale cristallino possa essere visto come una perturbazione rispetto all'interazione Coulombiana interna all'eccitone, per questo motivo gli eccitoni di Frenkel in un cristallo molecolare formano strette bande eccitoniche e dominano le caratteristiche ottiche dei materiali organici.

Dato il carattere essenzialmente molecolare degli eccitoni di Frenkel, il metodo migliore per introdurli è da una singola molecola a 2 livelli elettronici. Tale molecola è descritta dall'Hamiltoniana H_{mol} che contiene le energie cinetiche dei suoi elettroni e nuclei e le interazioni coulombiane di tutte le particelle cariche. Chiameremo $|g\rangle$ lo stato fondamentale (con energia $\hbar\omega_g$) e $|e\rangle$ quello eccitato ($\hbar\omega_e$). Nel sottospazio di questi due livelli l'Hamiltoniana diventa:

$$H_{mol} = \hbar\omega_g|g\rangle\langle g| + \hbar\omega_e|e\rangle\langle e| = \hbar\omega_0|e\rangle\langle e| \quad (1.9)$$

dove $\omega_0 = \omega_e - \omega_g$ è la frequenza di transizione che assumiamo permessa per dipolo elettrico e ω_g è preso come zero dell'energia. Sempre in questo sottospazio possiamo scrivere l'operatore di dipolo della molecola come

$$\hat{\mu} = \mu(|e\rangle\langle g| + |g\rangle\langle e|) + \mu_g|g\rangle\langle g| + \mu_e|e\rangle\langle e| \quad (1.10)$$

in un sistema con simmetria d'inversione $\mu_g = \mu_e = 0$. Le proprietà ottiche della molecola dipendono dalla forza d'oscillatore e dal *detuning* ($\omega_0 - \omega$). Lo spettro di assorbimento di questo sistema, ottenuto tramite la regola d'oro di Fermi, presenta un picco a $\omega = \omega_0$ con area proporzionale a μ^2 .

Se passiamo a considerare un sistema di N molecole a due livelli conviene lavorare col formalismo della *seconda quantizzazione*, definendo operatori di costruzione e distruzione al posto dei vettori di stato finora utilizzati. In prima approssimazione lo stato eccitato è formato togliendo un elettrone da un orbitale e sistemandolo in un altro, senza perturbare gli altri stati elettronici, per cui l'eccitazione è il prodotto di un operatore di distruzione per uno di costruzione. Se trascuriamo la sovrapposizione tra gli orbitali elettronici di diverse molecole (approssimazione possibile negli eccitoni di Frenkel) non verranno considerati prodotti di operatori che agiscono su differenti molecole. In un reticolo con una singola molecola nella cella primitiva l'Hamiltoniana si può scrivere

$$H_{ex} = \sum_n (\hbar\omega_0 + D)b_n^\dagger b_n + \sum_{n,m} J_{nm}b_n^\dagger b_m \quad (1.11)$$

dove n e m indicano la cella primitiva.

Gli operatori in questione, b_n^\dagger e b_n (n indica la molecola), sono operatori di Pauli e quindi soddisfano le regole di commutazione

$$[b_n, b_m^\dagger] = 0 \quad [b_n, b_m] = 0 \quad (n \neq m) \quad (1.12)$$

ed inoltre

$$b_n^\dagger b_n + b_n b_n^\dagger = 1 \quad b_n^\dagger b_n^\dagger = b_n b_n = 0 \quad (1.13)$$

che esplicita il fatto che una molecola a due livelli possa sostenere al massimo un'eccitazione. Quest'ultima relazione può essere anche scritta come

$$[b_n, b_n^\dagger] = 1 - 2\hat{N} \quad (1.14)$$

dove $\hat{N} = b_n^\dagger b_n$ è l'operatore numero di eccitazioni della molecola n .

Si può scrivere l'Hamiltoniana del sistema a N particelle nell'approssimazione di Heitler-London (conservazione del numero totale di eccitazioni molecolari)

$$\begin{aligned} H_{ex} = & \sum_n (\hbar\omega_0 + D_n) b_n^\dagger b_n + \sum_{n,m} J_{nm} b_n^\dagger b_m + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{n,m} U_{nm} b_n^\dagger b_m^\dagger b_n b_m \end{aligned} \quad (1.15)$$

dove

$$\begin{aligned} D_n &= \sum_m \langle e_n g_m | V_{nm} | e_n g_m \rangle - \langle g_n g_m | V_{nm} | g_n g_m \rangle \\ J_{nm} &= \langle e_n g_m | V_{nm} | g_n e_m \rangle = \langle g_n e_m | V_{nm} | e_n g_m \rangle \\ U_{nm} &= \langle e_n e_m | V_{nm} | e_n e_m \rangle + \langle g_n g_m | V_{nm} | g_n g_m \rangle + \\ & - \langle e_n g_m | V_{nm} | e_n g_m \rangle - \langle g_n e_m | V_{nm} | g_n e_m \rangle \end{aligned} \quad (1.16)$$

qui D_n è la variazione di energia dovuta alla transizione gas-solido che comporta l'interazione della molecola eccitata con le altre molecole nello stato fondamentale, V_{nm} rappresenta l'interazione coulombiana tra i costituenti delle molecole n e m , J_{nm} è il termine che tiene conto del trasferimento dell'eccitazione (è il fattore che permette all'eccitazione di propagarsi nel sistema) e U_{nm} rappresenta l'interazione eccitone-eccitone. Ci poniamo nel caso di una concentrazione di eccitoni molto bassa così da poter trascurare l'ultimo termine della (1.16), in tale configurazione si può anche notare che gli eccitoni si comportano come *bosoni* (vedi 1.14).

Nel sistema periodico definito su reticolo (eq. 1.11), si può sfruttare il teorema di Bloch [3] e definire gli operatori b_k , che semplificano la diagonalizzazione della Hamiltoniana

$$b_k^\dagger = N^{-1/2} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}} b_n^\dagger \quad (1.17)$$

in cui N è il numero di celle primitive e deriva dall'imposizione delle condizioni al contorno. In questa base l'Hamiltoniana diventa diagonale, con autovalori

$$E(\mathbf{k}) = \hbar\omega_0 + D + \sum_{n \neq 0} J(n) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}} \quad (1.18)$$

l'analisi dell'ultimo termine non è semplice, a causa della natura a lungo raggio dell'interazione di dipolo. Un'importante caratteristica è la dipendenza non analitica di $J_{\mathbf{k}}$ da \mathbf{k} per piccoli valori di $|\mathbf{k}|$, in particolare $J_{\mathbf{k}}$ dipende fortemente dalla direzione di \mathbf{k} e non dal suo modulo. Una volta che è noto il risultato della sommatoria l'energia dell'eccitone con vettore d'onda \mathbf{k} è semplicemente $E_{\mathbf{k}} = \omega_0 + D + J_{\mathbf{k}}$. Tipicamente $J(\mathbf{k}) \ll \hbar\omega_0$ cioè le interazioni sono trascurabili rispetto all'energia di eccitazione nei cristalli molecolari [28, 18], per cui è giustificata l'assunzione di stati eccitonici privi di dispersione.

Si può anche effettuare una stima della risposta dielettrica di un cristallo molecolare caratterizzando la sua suscettività da principi microscopici. Per fare ciò è necessario quantificare l'interazione con il campo elettromagnetico, H_{int} , ed utilizzare la teoria della risposta lineare. Nella approssimazione utilizzata finora solo gli stati ad una eccitazione sono rilevanti per l'ottica lineare. Definiamo l'interazione come

$$H_{int} = - \sum_n \mu \cdot \mathbf{E}^\perp(n, t) (b_n^\dagger + b_n) \quad (1.19)$$

in cui E^\perp è la componente trasversale del campo elettrico, inoltre la polarizzazione si può scrivere in termini dell'operatore di dipolo molecolare come

$$P(n, t) = \frac{1}{v_c} \mu (\langle b_n^\dagger(t) \rangle + \langle b_n(t) \rangle) = \frac{1}{v_c \sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \mu e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger(t) \rangle + c.c. \quad (1.20)$$

dove v_c è il volume della cella primitiva. Il valore di aspettazione degli operatori $b_{\mathbf{k}}^\dagger$ si può calcolare nello scenario di Heisenberg dall'equazione del moto

$$\frac{d}{dt} b_{\mathbf{k}}^\dagger(t) = \frac{i}{\hbar} [H_{ex} + H_{int}, b_{\mathbf{k}}^\dagger] \quad (1.21)$$

viste le assunzioni fatte possiamo trattare gli eccitoni come bosoni ($[b_{\mathbf{k}}(t), b_{\mathbf{k}'}^\dagger(t)] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$) e ottenere

$$\frac{d}{dt} b_{\mathbf{k}}^\dagger(t) = \frac{i}{\hbar} E_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger(t) - \sqrt{N} \mu \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{k}, \omega) e^{i\omega t} - \sqrt{N} \mu \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) e^{-i\omega t} \quad (1.22)$$

assumendo che il secondo termine possa entrare in risonanza con l'eccitone si trascura il terzo, quello a frequenza negativa (questa è nota come Approssimazione di onda rotante RWA^1). Da qui si ricava l'espressione per $\langle b_n^\dagger(t) \rangle$, sostituendolo nella (1.20) e tenendo in conto la (1.2) si ha la suscettività

$$\chi^\perp(\mathbf{k}, \omega) = - \frac{\mu(\mathbf{k}) \mu^*(\mathbf{k})}{v_c (\hbar\omega - E_{\mathbf{k}} + i\hbar\gamma)} \quad (1.23)$$

¹Rotating Wave Approximation

dove γ è una costante di smorzamento che tiene conto del tempo di vita finito dell'eccitone. La suscettività trasversale ha risonanze alle frequenze degli eccitoni con vettore d'onda planare uguale a quello del campo stimolante. Questo formalismo si può estendere a diversi stati eccitonici, aggiungendo una sommatoria nella (1.23) che porta picchi multipli nello spettro di assorbimento del materiale. Qui le risonanze sono state considerate dipendenti da \mathbf{k} , quindi con dispersione spaziale, ma variazioni apprezzabili avvengono solo su scale $|\mathbf{k}| \sim \text{\AA}^{-1}$ che sono molto maggiori di quelle che coinvolgono transizioni ottiche, anche per questo motivo si può trascurare la dispersione e prendere le risonanze eccitoniche come $E_{\mathbf{k}=0,\alpha}$ [18].

1.3 Polaritoni

Il concetto di polaritone [16] fu introdotto per descrivere l'interazione del campo elettromagnetico con i fononi ottici. Tale concetto è stato esteso in seguito alle altre eccitazioni come appunto gli eccitoni.

Due teorie, una semiclassica e una quantistica, spiegano in modo esauriente il concetto di polaritone giungendo alle medesime conclusioni. In seguito le illustriamo entrambe nel caso dell'interazione della radiazione elettromagnetica con un semiconduttore di bulk.

1.3.1 Scenario semiclassico

Il formalismo classico dell'interazione luce materia passa dalla soluzione delle equazioni di Maxwell in un mezzo la cui funzione dielettrica è nota. Assumiamo che l'interazione di dipolo sia descritta dalla seguente funzione dielettrica che presenta una risonanza a ω_0

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi\beta\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (1.24)$$

dove ε_∞ è costante e tiene conto dei contributi delle altre risonanze e del background e β è legata alla forza d'oscillatore per unità di volume. Inserendo questa espressione in $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$ dalle equazioni di Maxwell si ricava la condizione

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \varepsilon(\omega) \quad (1.25)$$

per il modo trasversale ($\mathbf{E} \perp k$) e $\varepsilon(\omega) = 0$ per quello longitudinale ($\mathbf{E} \parallel k$). L'equazione (1.25) ha due soluzioni per ogni valore di k identificabili come *upper polariton* (UP) (ad energia maggiore) e *lower polariton* (LP) come è evidente nella figura (1.1).

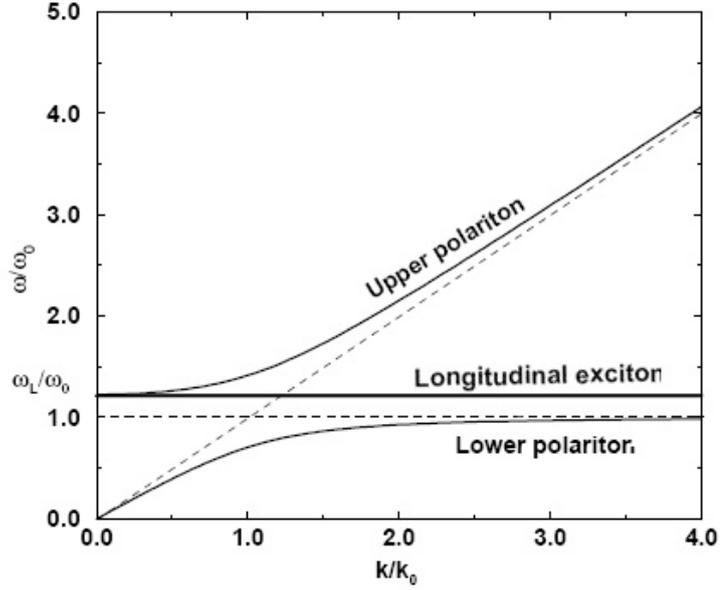


Figura 1.1. Curve di dispersione dei due modi polaritonici. Le linee tratteggiate indicano le curve di dispersione di eccitone e fotone disaccoppiati.

Entrambi i modi trasversali sono doppiamente degeneri ed inoltre per $k \rightarrow 0$ si nota un'ulteriore degenerazione con il modo longitudinale. Il polaritone superiore per grandi k va asintoticamente verso il comportamento fotonico ($\omega = ck/\sqrt{\varepsilon_\infty}$), invece il polaritone inferiore va linearmente a 0 per piccoli k ($\omega = ck/\sqrt{\varepsilon_0}$), mentre converge ad ω_0 per grandi valori di k . Tra le grandezze citate intercorre la relazione $\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + 4\pi\beta$.

Si può concludere che la presenza dell'eccitazione elettronica nel mezzo modifica il comportamento dispersivo dei modi del campo elettromagnetico aprendo un gap di energie ($\hbar\omega_{LT}$) tra i due modi polaritonici trasversali. La separazione energetica nella zona in cui i due modi si allontanano (*anticrossing*) $\hbar\omega_c \sim \hbar\sqrt{\omega_0\omega_{LT}}$, nota come *energia di Rabi* in analogia con la definizione che si ha in fisica atomica per luce incidente su un sistema a due livelli, è una stima dell'entità dell'interazione tra l'eccitazione e il campo elettromagnetico.

Tipicamente la soluzione delle equazioni di Maxwell per l'incidenza su una superficie comporta l'imposizione di condizioni al contorno sulle componenti di \mathbf{B} ed \mathbf{E} che permettono di risolvere il problema delle ampiezze di tutte le onde elettromagnetiche del sistema. Il campo elettromagnetico trasversale può essere scomposto nelle sue componenti perpendicolari alla direzione di propagazione: *TE* (Transverse Electric) e *TM* (Transverse magnetic). Il primo, chiamato anche modo *s*, ha il vettore campo elettrico \mathbf{E}

perpendicolare al piano di incidenza, il secondo, modo p , parallelo al piano di incidenza. Questa distinzione è utile per descrivere il vettore d'onda nel piano nella geometria di un sistema come quello che andiamo ad analizzare. Fino a questo punto sono stati considerati stati eccitonici privi di dispersione e si possono perciò utilizzare le condizioni al contorno tradizionali di Maxwell; in realtà se si tiene conto della dipendenza da k dell'energia eccitonica il polaritone inferiore acquisisce un comportamento massivo a grandi k chiudendo il gap tra i due modi (Fig. 1.2). Questo comporta due modi alla stessa energia per $\omega > \omega_L$. Nel caso in cui gli eccitoni presentino dispersione spaziale, in prossimità della risonanza eccitonica si propaga un'ulteriore onda, i vincoli forniti dalle condizioni al contorno di Maxwell non sono più sufficienti a determinare tutte le ampiezze relative dei modi che concorrono a costituire lo stato polaritonico e sono necessarie condizioni al contorno aggiuntive (*ABC Additional Boundary Conditions*). Queste sono condizioni che descrivono la funzione d'onda eccitonica nei pressi della superficie, quindi il comportamento degli stati di polarizzazione, e sono state largamente studiate in letteratura [23, 1]. Nel caso di eccitoni di Frenkel il comportamento

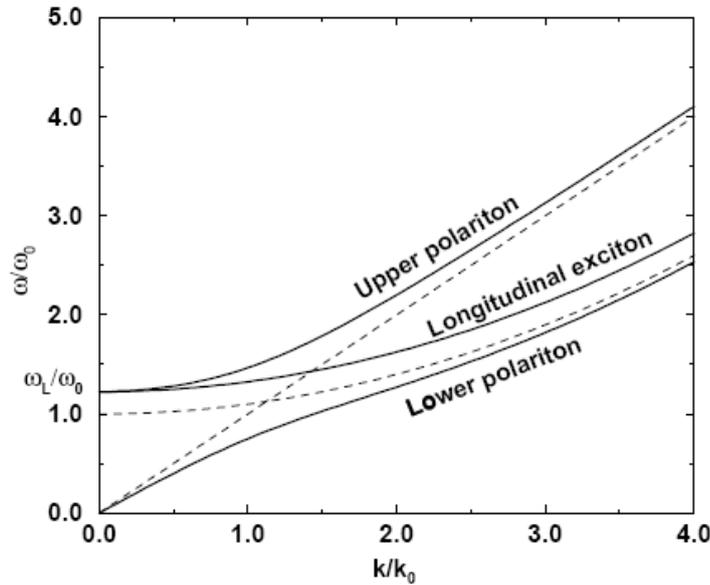


Figura 1.2. Curve di dispersione dei due modi polaritonici includendo la dispersione eccitonica. Le linee tratteggiate indicano le curve di dispersione di eccitone e fotone disaccoppiati.

dispersivo è poco pronunciato a causa della grande massa effettiva ed inoltre, come vedremo meglio in seguito, la differenza energetica tra LP ed eccitone longitudinale è maggiore a causa di un più grande scambio buca-elettrone.

1.3.2 Scenario quantistico

Una teoria quantistica dei polaritoni consiste nella costruzione di una Hamiltoniana nel formalismo della seconda quantizzazione in cui i polaritoni possono essere interpretati come vere e proprie particelle quantistiche. In tale formalismo la radiazione può essere espressa per mezzo degli operatori di creazione e distruzione fotonici (a_k^\dagger e a_k) di energia $\hbar v k$ (con $v = c/\sqrt{\varepsilon_\infty}$ nel mezzo). D'altra parte anche gli eccitoni possono essere espressi dagli operatori visti in precedenza (b_k^\dagger e b_k). L'interazione tra queste entità dipende della forza d'oscillatore attraverso il parametro β visto in precedenza. L'approssimazione di tenere solo termini quadratici porta alla seguente Hamiltoniana che può essere diagonalizzata esattamente:

$$H = \sum_k [\hbar v k (a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2}) + \hbar \omega_k (b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2}) + i C_k (a_k^\dagger + a_{-k})(b_k - b_{-k}^\dagger) + D_k (a_k^\dagger + a_{-k})(a_k + a_{-k}^\dagger)] \quad (1.26)$$

dove vengono accoppiati solo fotoni ed eccitoni con lo stesso k e le costanti di accoppiamento sono

$$C_k = \hbar \omega_0 \sqrt{\frac{\pi \beta \omega_k}{v k \varepsilon_\infty}} \quad D_k = \hbar \omega_0 \frac{\pi \beta \omega_0}{v k \varepsilon_\infty} \quad (1.27)$$

e si è tenuto conto di una dispersione spaziale degli eccitoni $\hbar \omega_k = \hbar \omega_0 + \hbar^2 k^2 / 2m$. I termini di interazione dell'Hamiltoniana hanno origine rispettivamente dai contributi $e \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} / mc$ e $-e^2 \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} / (2mc^2)$ (vedi eq. 1.6).

I modi normali si possono trovare con una trasformazione utilizzata da Hopfield [14] introducendo i nuovi operatori α_{ki}^\dagger e α_{ki} , dove i indica la branca polaritonica, che sono connessi ai precedenti dalle relazioni

$$\begin{pmatrix} \alpha_{k1} \\ \alpha_{k2} \\ \alpha_{-k1}^\dagger \\ \alpha_{-k2}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_1 & X_1 & Y_1 & Z_1 \\ W_2 & X_2 & Y_2 & Z_2 \\ W_3 & X_3 & Y_3 & Z_3 \\ W_4 & X_4 & Y_4 & Z_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \\ a_{-k}^\dagger \\ b_{-k}^\dagger \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

i valori dei coefficienti della trasformazioni si possono trovare in letteratura [14]. Questi nuovi operatori sono completamente determinati dal vincolo che soddisfino alle relazioni di commutazione di Bose e alle relazioni:

$$[\alpha_{ki}, H] = \hbar \Omega_i(k) \alpha_{ki} \quad (1.29)$$

Queste considerazioni portano alla seguente relazione per le frequenze polaritoniche Ω_{ki} :

$$\Omega_k^4 - \left(v^2 k^2 + \omega_k^2 + \frac{4\pi\beta}{\varepsilon_\infty} \omega_0^2 \right) \Omega_k^2 + v^2 k^2 \omega_k^2 = 0 \quad (1.30)$$

che è identica alla relazione di dispersione ricavata nello scenario semiclassico. La (1.30) ha quattro soluzioni di cui due hanno energie negative, nella costruzione della base su cui H è diagonale terremo in considerazione solo le soluzioni ad energia positiva α_{k1} e α_{k2} . β è collegata alla forza d'oscillatore per unità di volume da

$$\beta = \frac{e^2 f}{m_0 \omega_0^2 V} \quad (1.31)$$

da cui si ricava la separazione LT

$$\omega_{LT} = \frac{2\pi e^2 f}{\varepsilon_\infty m_0 \omega_0 V} \quad (1.32)$$

e l'accoppiamento tra eccitone e fotone

$$\omega_c = \sqrt{\frac{\pi e^2 f}{\varepsilon_\infty m_0 V}} \quad (1.33)$$

In questo scenario si ha una ridefinizione della visione classica dell'assorbimento della luce in quanto il fotone nella materia diventa polaritone che rappresenta un autostato, con tempo di vita infinito, in cui l'energia oscilla tra lo stato di fotone e di eccitone alla *frequenza di Rabi* (proporzionale all'inverso della separazione ω_c). L'assorbimento non può più essere dovuto all'accoppiamento della luce con l'eccitone, ma deve essere una conseguenza della presenza di processi dissipativi che rendono finito il tempo di vita del polaritone. Di questo fenomeno si può tenere conto fenomenologicamente inserendo una parte immaginaria nell'energia eccitonica (1.24) che tiene conto della dissipazione dell'energia in altri gradi di libertà presenti nel materiale.

Il concetto di polaritone diventa significativo rispetto a quello di eccitone qualora le coerenze temporale e spaziale siano tali da consentire la permanenza di questi autostati del sistema. La coerenza temporale richiede che i processi di sfasamento siano più lenti della frequenza di oscillazione tra fotone ed eccitone nello stato polaritonico. Per la coerenza spaziale è invece necessario che la lunghezza di coerenza della funzione d'onda dell'eccitone, l_c , sia maggiore della lunghezza d'onda della luce.

Questo concetto è stato esteso a sistemi a dimensionalità ridotta (in particolare bidimensionali) come strati sottili, pozzi quantici e superfici, il caso di nostro interesse sono i polaritoni di cavità dove si ha confinamento bidimensionale del modo fotonico.

1.4 Microcavità

Le cavità quantistiche consistono in un sottile strato semiconduttore posto tra due specchi a distanza dell'ordine della lunghezza d'onda della luce. Esse

costituiscono, come vedremo, un ottimo mezzo per controllare l'interazione luce-materia, poichè sono in grado di confinare i modi fotonici favorendone l'accoppiamento alle transizioni ottiche del materiale attivo. Una semplice struttura in grado di confinare il campo elettromagnetico è la cavità Fabry-Pérot, costituita da due specchi piani paralleli separati da una distanza L_c . La condizione di interferenza costruttiva per un tale sistema è che la variazione di fase nel percorrere la cavità sia un multiplo intero di π

$$L_c \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} n_c^2 - k_{\parallel}^2} = L_c k_z = N\pi \quad (1.34)$$

dove k_{\parallel} è la componente del vettore d'onda del fotone lungo il piano parallelo agli specchi e n_c l'indice di rifrazione del mezzo contenuto nella cavità. Dalla (1.34) si nota che questa configurazione quantizza i valori assunti da k_z , facendo sì che il fotone di cavità modifichi, rispetto al fotone libero, le sue curve di dispersione, che, per piccoli k_{\parallel} , diventano paraboliche. Se l'energia del fotone entra in risonanza con una transizione ottica, e in particolare con un eccitone, del semiconduttore contenuto nella cavità si possono modificare sensibilmente le caratteristiche di assorbimento ed emissione del materiale. Si può capire facilmente perché la microcavità consente al fotone di accoppiarsi più fortemente agli stati eccitonici se si considera che il fotone, riflesso dagli specchi, percorre numerose volte (numero legato al *fattore di qualità* della cavità) il materiale otticamente risonante, aumentando sensibilmente la probabilità che esso interagisca con un eccitone. Il fotone rimane quindi confinato fino a che non viene trasmesso o assorbito da uno degli specchi o dai processi dissipativi che coinvolgono l'eccitone.

Il campo elettrico all'interno di una cavità Fabry-Pérot può essere scritto come sovrapposizione di due onde propagantesi in direzioni opposte [27]

$$E(\omega, z) = E_0 [I(\omega) e^{ik_z z} + J(\omega) e^{-ik_z z}] \quad (1.35)$$

dove r è il coefficiente di riflessione e i due coefficienti si ottengono dalle condizioni al contorno sugli specchi

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{\sqrt{1-r^2}}{1-r^2 e^{2ik_z L_c}} \\ J(\omega) &= r I(\omega) e^{ik_z L_c} \end{aligned} \quad (1.36)$$

queste relazioni permettono di ricavare l'intensità del campo elettrico all'interno della cavità

$$|E(\omega)|^2 = E_0^2 \frac{1-r^2}{(1-r)^2 + 4r \sin^2 k_z L_c} \quad (1.37)$$

Questa espressione ha un carattere risonante in corrispondenza delle frequenze definite dalla (1.34) come si può vedere espandendo in serie di Taylor il

denominatore

$$|E(\omega)|^2 \propto \frac{1}{(\omega - \omega_c)^2 + \gamma_c^2} \quad (1.38)$$

dove γ_c è la larghezza di riga del modo di cavità risonante, direttamente legata al fattore di qualità della cavità ed esprimibile come

$$\gamma_c = \frac{(1 - r)c}{2rn_cL_c} \quad (1.39)$$

1.4.1 Specchi metallici

Lo specchio metallico sfrutta l'elevata riflettività che alcuni metalli presentano alle basse energie, tipicamente lo spettro visibile e anche l'intervallo di frequenze in esame in questo esperimento (2-6 eV). Tra i materiali più utilizzati figurano l'oro, l'argento e l'alluminio, quest'ultimo, come si vede in Fig. (1.3), presenta un'ottima riflettività (~ 0.92) nella zona investigata ed è infatti il materiale utilizzato nell'esperimento.

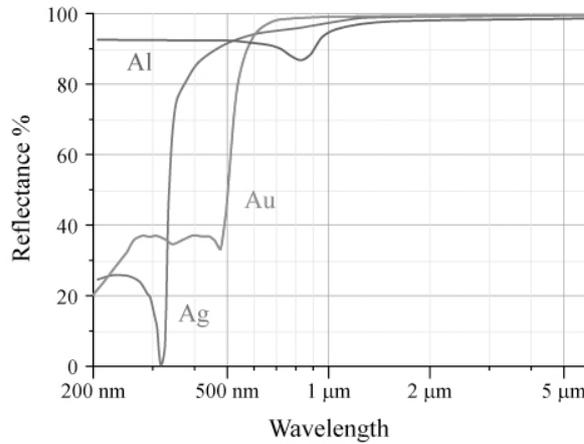


Figura 1.3. Riflettività ad incidenza normale di Alluminio (Al), Argento (Ag) e Oro (Au)

Dal modello di Drude si ricava che la funzione dielettrica di un metallo è descritta dall'espressione

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.40)$$

dove $\omega_p = \sqrt{4\pi n_e e^2 / m}$ è la frequenza di plasma (n_e e m sono la densità e la massa elettroniche) e si sono trascurati fenomeni di rilassamento. A frequenze molto inferiori alla frequenza di plasma la parte reale della funzione

dielettrica (ε_1) è largamente negativa ($\varepsilon_2 = 0$) e ricordandone le relazioni con l'indice di rifrazione

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 & N &= n + ik \\ \varepsilon_1 &= n^2 - k^2 & \varepsilon_2 &= 2nk\end{aligned}\quad (1.41)$$

$$\begin{aligned}n^2 &= (\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})/2 \\ k^2 &= (-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})/2\end{aligned}\quad (1.42)$$

si ricava che n in questo modello privo di assorbimenti è zero e N è immaginario puro. Per le condizioni di continuità del campo elettromagnetico la riflettività ad incidenza normale, definita come il rapporto tra le intensità del campo elettrico riflesso e incidente, è

$$R = \left| \frac{E_r}{E_i} \right|^2 = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 = \left| \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \right|^2 \quad (1.43)$$

e si ottiene $R = 1$ per il metallo a frequenze molto inferiori alla frequenza di plasma. L'inclusione di un termine di rilassamento porta a fenomeni di assorbimento.

1.4.2 Specchi dielettrici

I *DBR* (*Distributed Bragg Reflectors*) sono sistemi multistrato che svolgono il ruolo di specchi a stato solido ad alta riflettività. Uno specchio di Bragg è una struttura periodica composta da due materiali dielettrici con indici di rifrazione differenti, disposti su strati alternati (Fig.1.4); lo spessore di tali strati è tale che la luce riflessa sulle interfacce interferisca costruttivamente in un determinato intervallo spettrale chiamato *stop-band*, l'intervallo in cui la riflettività di tale sistema è elevata e la cui larghezza dipende dal contrasto tra gli indici di rifrazione degli strati. In particolare, se lo spessore di tali strati è tale che la loro lunghezza ottica è pari ad un quarto di lunghezza d'onda ($n_1a = n_2b = \bar{\lambda}/4$), la riflettività ad incidenza normale è $R \approx 1 - 4n_{ext}/n_c(n_2/n_1)^{2N}$ ($n_2 < n_1$)[27], dove n_1 ed n_2 sono gli indici di rifrazione dei due materiali e N è il numero di periodi del DBR.

$\bar{\lambda}$ contraddistingue la lunghezza d'onda centrale della *stop-band*. Se all'interno dell'intervallo ad alta riflettività cade un modo fotonico risonante, nello spettro di nota il corrispondente picco di trasmittività (Fig. 1.5) la cui larghezza è indice del fattore di qualità della cavità ($Q = \omega_m/\gamma_m$) e la cui intensità, in un mezzo costante privo di assorbimento, va a zero per $\omega = \omega_c$. La risoluzione delle equazioni di Maxwell in una struttura dielettrica porta ad un'espressione analoga a quella della cavità Fabry-Pérot con

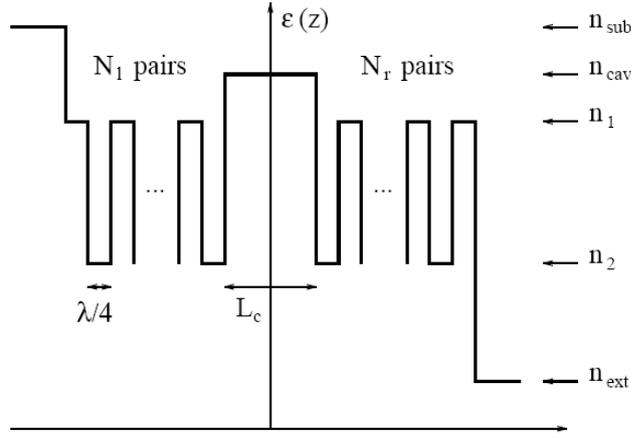


Figura 1.4. Profilo della funzione dielettrica di una microcavità a semiconduttore [27]

la sostituzione $r \rightarrow r(\omega)$, vista la forte dipendenza della riflettività dalla frequenza, e con l'aggiunta di un fattore di fase, per cui si ha

$$|E(\omega)|^2 = E_0^2 \frac{1 - |r(\omega)|^2}{(1 - |r(\omega)|)^2 + 4|r(\omega)| \sin^2(k_z L_c + \phi_r(\omega)/2)} \quad (1.44)$$

da cui con analogo procedimento si ottiene la larghezza di riga del fotone di cavità

$$\gamma_c = \frac{(1 - |r(\omega)|)c}{2|r(\omega)|n_c(L_c + L_{DBR})} \quad (1.45)$$

dove L_{DBR} rappresenta la lunghezza di penetrazione nello specchio

$$L_{DBR} = \frac{n_1 n_2 \bar{\lambda}}{2n_c(n_1 - n_2)} \quad n_2 < n_1 \quad (1.46)$$

In caso di incidenza obliqua cambia lo spessore ottico degli strati del DBR e la fase guadagnata nell'attraversamento di uno strato è

$$\theta = \frac{\omega}{c} n_a a \cos \phi_a \quad (1.47)$$

dove a è lo spessore dello strato. Ne deriva che la condizione di interferenza di Bragg ($\theta = \pi/2$) si raggiunge ad energie maggiori che nel caso di incidenza normale, per cui la *stop-band* subisce uno spostamento ad energie maggiori al crescere dell'angolo, come del resto succede per il modo fotonico. È opportuno tuttavia notare che in strati con differente indice di rifrazione la condizione (1.47) è soddisfatta a frequenze diverse, per cui l'efficienza del DBR diminuisce con il crescere dell'angolo di incidenza ed è dipendente dalla polarizzazione (analizzeremo questi fatti nella sezione relativa all'implementazione della cavità).

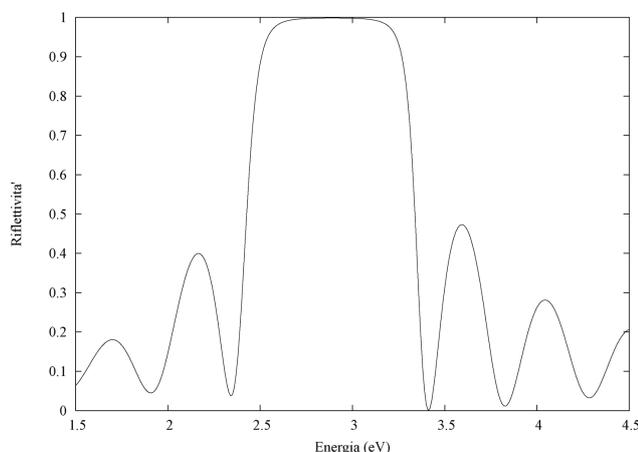


Figura 1.5. Riflettività di una cavità a specchi dielettrici con modo di cavità ottenuta col formalismo della matrice di trasferimento (Cap.4).

Microcavità organiche con due specchi dielettrici sono di ardua realizzazione sperimentale, poichè le tecniche di deposizione prevedono il riscaldamento del substrato e questo, per materiali organici, porta una forte degradazione ed alterazione fisica. Per ovviare a questo inconveniente spesso le configurazioni sperimentali ricorrono a cavità asimmetriche costituite da uno specchio dielettrico e uno specchio metallico (più propriamente un rivestimento), infatti gli strati metallici sono facilmente depositabili sui materiali organici, a temperatura ambiente, per evaporazione. In questa configurazione l'elemento attivo della cavità è interamente costituito dal materiale organico, il cui spessore serve quindi a determinare l'energia del modo fotonico. I vantaggi degli specchi dielettrici sono l'elevata riflettività e le piccole perdite per assorbimento quindi l'utilizzo di cavità asimmetriche comporta limitazioni alla finezza della cavità legate all'assorbimento della parte metallica. Inoltre, mentre sulla superficie metallica della cavità possono esistere soltanto nodi dei modi risonanti, sulla superficie di uno specchio di Bragg il campo elettrico può presentare sia nodi che antinodi a seconda dello strato a contatto con il mezzo attivo.

1.5 Polaritoni di cavità

Come è stato precedentemente sottolineato, la microcavità riduce la dimensionalità del sistema e modifica l'interazione luce-materia. Queste caratteristiche fanno sì che, a differenza dei polaritoni eccitonici nei cristalli, questi polaritoni siano direttamente accessibili con le tradizionali tecniche spettroscopiche su sistemi che presentino una riflettività non perfetta. Nei cristal-

li di bulk sorgono infatti difficoltà nel descrivere il comportamento della conversione fotone-polaritone all'interfaccia aria-semiconduttore (problema *ABC*) e inoltre il processo di emissione di fotoni è fortemente dipendente dai processi di diffusione dei polaritoni verso la superficie. In microcavità questi problemi non sorgono poiché i fotoni di cavità si convertono direttamente in fotoni esterni come risultato del tempo di vita finito della loro componente fotonica, dovuto alla non perfetta riflettività, e la quantizzazione del campo elettromagnetico fa sì che non sorgano complicazioni dovute alla dispersione spaziale. Questo consente di poter stimare le proprietà dei polaritoni di cavità direttamente da esperimenti di riflettività. Inoltre non essendo presente moto polaritonico lungo l'asse della cavità non entra in gioco il vincolo della coerenza spaziale per la creazione dello stato accoppiato, ma solo la coerenza temporale.

L'accoppiamento tra le eccitazioni elettroniche e i fotoni di cavità può essere classificato in due regimi. Nel regime di *accoppiamento forte* il fotone si accoppia allo stato eccitonico con la stessa energia e lo stesso vettore d'onda sul piano (per la simmetria traslazionale sul piano della cavità), formando uno stato che è sovrapposizione coerente dei due stati disaccoppiati. Questo stato è detto *polaritone di cavità* ed è contraddistinto dal fatto che la sua natura oscilla tra gli stati di cui è sovrapposizione coerente. Condizione necessaria per avere accoppiamento forte è che i tempi di vita medi delle entità coinvolte siano sufficientemente lunghi da permettere all'energia di oscillare tra i due stati, questo si traduce in larghezze di riga sufficientemente piccole rispetto all'energia di interazione. L'accoppiamento forte è contraddistinto dal fatto che i due autostati del sistema presentano una separazione in energia e le loro curve di dispersione, che in assenza di interazione si incrocerebbero, presentano una sorta di repulsione (nota come *anticrossing*) nella zona di massima sovrapposizione che coincide con la minima separazione: in questo punto la separazione energetica è nota come *separazione di Rabi*, ed è utilizzata per quantificare la forza dell'accoppiamento. Nei semiconduttori inorganici valori tipici per la separazione di Rabi sono dell'ordine dei 10 *meV*, valore che rende difficilmente osservabile a temperatura ambiente l'accoppiamento forte in questi materiali. Le tecniche sperimentali mirate ad individuare questo comportamento sono solitamente analisi spettroscopiche angolari che individuano i minimi di riflettività coincidenti con le risonanze dei polaritoni di cavità. In sostanza la condizione per avere accoppiamento forte si traduce in un vincolo sulle larghezze di riga coinvolte nell'interazione

$$\Gamma_{ex}, \Gamma_{ph} < \hbar\Omega_{Rabi} \quad (1.48)$$

dove al primo membro compaiono le larghezze di riga eccitonica e fotonica e al secondo membro la separazione di Rabi. È opportuno notare che

quest'ultimo valore è in prima approssimazione proporzionale a

$$\hbar\Omega_{Rabi} \propto \sqrt{\frac{f_{2D}}{n_c^2 L_{tot}}} \quad (1.49)$$

dove f_{2D} è la forza d'oscillatore per unità di area (proporzionale allo spessore del mezzo attivo), n_c è l'indice di rifrazione medio, L_{tot} è la lunghezza effettiva della cavità. Da questa relazione si capisce perchè siano necessarie righe strette ma con sufficiente forza d'oscillatore per avere accoppiamento forte.

Al contrario, se le larghezze di riga eccedono l'energia di interazione, l'accoppiamento fotone-eccitone interviene solo come perturbazione al comportamento delle entità disaccoppiate, le curve di dispersione si intrecciano ed esistono valori del vettore d'onda in cui è riscontrabile un solo minimo negli spettri di assorbimento e riflettività del materiale in microcavità. In questo regime viene modificata la densità degli stati e di conseguenza varia l'emissione spontanea descritta dalla *Regola d'Oro di Fermi*, $W \propto |\langle f|E \cdot \mu|i\rangle|^2 \rho$. Questo regime sta alla base del funzionamento dei diodi laser semiconduttori a cavità verticale, comunemente noti come VCSEL.

La presenza della microcavità impone sostanziali differenze fisiche rispetto all'interazione luce-materia nei tradizionali semiconduttori. Come visto in precedenza la relazione di dispersione fotonica non è più lineare ($\omega = kc/\sqrt{\varepsilon}$) ma assume un carattere pressoché parabolico

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}} \sqrt{\left(\frac{\pi}{L_c}\right)^2 + k_{\parallel}^2} \quad (1.50)$$

per cui può essere introdotta una massa effettiva del fotone di cavità $M_f = \hbar n/(2cL_c)$, che tipicamente è molto piccola ($\sim 10^{-5}m_e$). Se ora consideriamo un mezzo attivo che presenti una risonanza possiamo trattare fenomenologicamente il problema trattando l'eccitazione e il modo di cavità come oscillatori accoppiati con un elemento di interazione pari a $\hbar\Omega_{Rabi}/2$. La diagonalizzazione di questa Hamiltoniana dà come autovalori

$$E_{\pm} = \frac{E_e + E_f}{2} \pm \sqrt{(\hbar\Omega_{Rabi})^2 + (E_e - E_f)^2} \quad (1.51)$$

e le curve di dispersione si ottengono risolvendo questo sistema per diversi valori di \mathbf{k} . Il risultato, di carattere principalmente qualitativo, è mostrato in figura (1.6). L'energia è graficata in funzione del vettore d'onda nel piano essendo quantizzata la componente lungo l'asse della cavità. Si può notare che al crescere di k_{\parallel} il polaritone superiore acquisisce carattere prevalentemente fotonico, mentre il fotone inferiore segue la dispersione eccitonica. Un'analisi più accurata include fenomenologicamente i tempi di vita finiti

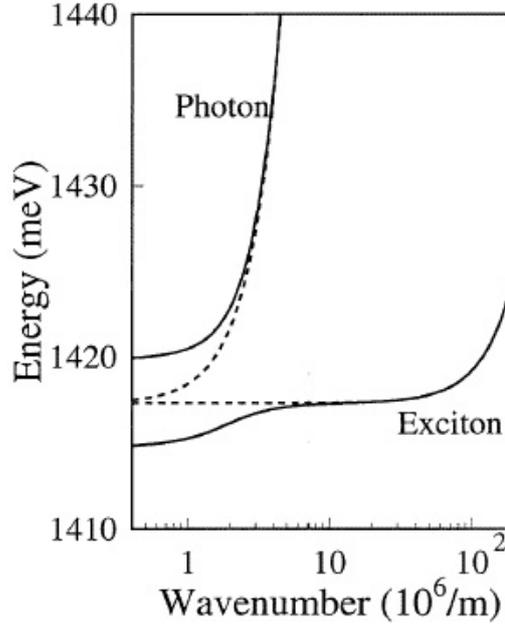


Figura 1.6. Curve di dispersione polaritoniche in funzione del vettore d'onda nel piano. Le linee tratteggiate mostrano il comportamento del fotone di cavità e dell'eccitone disaccoppiati [32]

aggiungendo alle energie dei due stati disaccoppiati un termine immaginario di smorzamento $-i\Gamma_e$ e $-i\Gamma_f$. Il vincolo di riuscire a distinguere i due picchi relativi alle due risonanze in qualsiasi zona dello spettro fornisce la condizione per l'accoppiamento forte: $\hbar\Omega_{Rabi} > |\Gamma_e - \Gamma_f|/2$. Questo è un vincolo matematico che deriva dalla necessità di avere radici reali nell'equazione (1.51). In realtà per distinguere le due risonanze è necessario soddisfare il vincolo (1.48), basti pensare a due larghezze di riga Γ_e e Γ_f molto maggiori dell'energia di Rabi.

Anche in questo caso il problema può essere affrontato da un punto di vista macroscopico con la caratterizzazione di una funzione dielettrica. Nel caso di un materiale privo di risonanze essa si può scrivere $\varepsilon = k^2 c^2 / \omega^2$, che combinata con la (1.50) dà la curva di dispersione del fotone di cavità

$$\omega_c = \frac{c\pi}{\sqrt{\varepsilon}L_c} + \frac{\hbar k_{\parallel}^2}{2M_f} \quad (1.52)$$

Nel caso di una risonanza eccitonica si ha

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{4\pi e^2}{m_0} \frac{f_{2D}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \sim \varepsilon_{\infty} + \frac{f'}{\omega_0 - \omega} \quad (1.53)$$

dove lo sviluppo nell'ultimo passaggio è valido per $\omega \approx \omega_0$. Questo porta alla relazione per le curve di dispersione dei polaritoni

$$(\omega_c - \omega)(\omega_0 - \omega) = f' \omega_0 / (2\varepsilon_\infty) \quad (1.54)$$

assolutamente consistente con i risultati del modello microscopico.

Le proprietà ottiche e le dispersioni di questi sistemi si possono mettere in evidenza con un'analisi spettroscopica in riflettività variando l'angolo di incidenza ad energia costante come fatto inizialmente da Houdrè et al. [15]. L'angolo è infatti direttamente legato al vettore d'onda nel piano dalla relazione

$$k_{\parallel} = \frac{E(k) \sin \theta}{\hbar c} \quad (1.55)$$

quindi l'energia del fotone di cavità cresce sensibilmente per angoli di incidenza crescenti. L'energia eccitonica, viceversa, è in buona approssimazione indipendente dall'angolo per cui l'analisi angolare permette di modificare l'interazione luce-materia variando l'energia fotonica. In caso di accoppiamento forte tra il modo di cavità e uno stato eccitonico si possono osservare due distinti picchi di assorbimento alla risonanza (dovuti ai due stati polaritonici), caratterizzati da intensità uguali ed energeticamente separati dalla *separazione di Rabi*. Questa tecnica sperimentale consente di accedere direttamente alla componente fotonica degli autostati del sistema.

Un'analisi teorica più dettagliata sarà affrontata nei capitoli 3 e 4 generalizzando il mezzo attivo ad un caso anisotropo.

1.5.1 Polaritoni in cavità organiche

Si deve a Lidzey [19] la prima osservazione di accoppiamento forte in cavità basate su materiali organici. Tali cavità presentano tipicamente eccitoni di Frenkel, più fortemente legati rispetto ai materiali inorganici e con una maggiore forza d'oscillatore. Questo si traduce in un accoppiamento più forte al modo di cavità e quindi ad una maggiore separazione di Rabi che consente l'osservazione dell'accoppiamento forte anche a temperatura ambiente poiché le energie di accoppiamento sono maggiori dell'energia termica. In materiali organici sono state infatti osservate separazioni di Rabi dell'ordine del centinaio di meV (Fig. 1.7), almeno un ordine di grandezza superiori rispetto ai semiconduttori inorganici. Altra interessante caratteristica dei materiali organici è il carattere fortemente anisotropo, dovuto alla spiccata direzionalità del momento di dipolo nei materiali monocristallini. L'anisotropia fa sì che le onde polarizzate p e s non si propaghino più indipendentemente nel mezzo attivo ma subentra un mescolamento tra le due componenti. Questo fatto sarà tenuto in considerazione nella costruzione dei modelli che seguono.

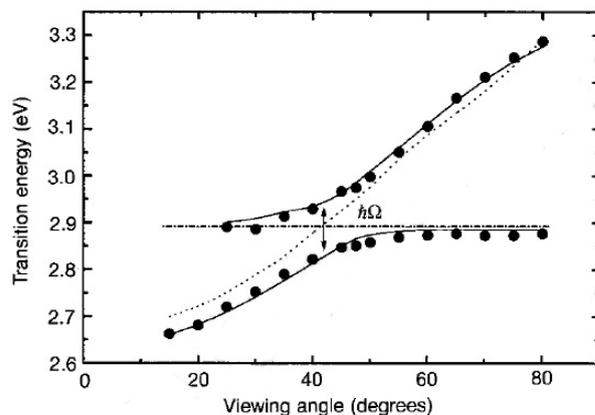


Figura 1.7. Curve di dispersione polaritoniche in funzione dell'angolo che interpolano i punti sperimentali ottenuti per 4TBPPZN [19], nel punto di risonanza è evidenziata la separazione di Rabi

I materiali organici in cui è osservabile accoppiamento forte sono principalmente coloranti molecolari [19], aggregati J e cristalli molecolari [10], perchè presentano righe sufficientemente strette rispetto all'energia di interazione. Nei materiali organici è anche frequente la presenza di marcate progressioni vibroniche; Holmes e Forrest [12] hanno osservato accoppiamento forte tra un fotone di cavità e le 2 transizioni vibroniche (0-0) e (0-1) [12], in quanto tali transizioni possono risultare risonanti con lo stesso modo di cavità al variare dell'angolo di incidenza. Questo caso sarà analizzato in dettaglio nel capitolo 5.

Capitolo 2

Progressioni vibroniche

Le molecole organiche, nella fase solida, formano cristalli molecolari che presentano proprietà considerevolmente diverse dai tipici cristalli inorganici. Le interazioni tra i costituenti dei cristalli organici sono forze di *van der Waals*, quindi hanno energie di legame molto più deboli dei cristalli covalenti, e per trattarne le proprietà è essenziale combinare aspetti della fisica dello *stato solido* e della fisica *molecolare*. In questo scenario è evidente come diventino energeticamente rilevanti le dinamiche intramolecolari, infatti l'accoppiamento delle proprietà elettroniche ai cambiamenti strutturali della molecola è particolarmente significativo in molti cristalli molecolari e polimeri [24]. Per questo motivo lo studio delle proprietà ottiche non può prescindere dal cambiamento di geometria tra gli stati di equilibrio della configurazione fondamentale e delle configurazioni eccitate.

In questo capitolo analizziamo un modello semplificato (*modello di Frank-Condon*) per descrivere le dinamiche elettroniche e vibrazionali.

2.1 Oscillatori armonici traslati

Il punto di partenza da cui questa analisi muove è la transizione ottica di un cristallo molecolare le cui configurazioni di equilibrio dello stato fondamentale e del primo stato eccitato abbiano configurazioni nucleari spaziali differenti. Questo, nel semplice modello di partenza che analizzeremo, è analogo ad affermare che le superfici adiabatiche presentano minimi traslati spazialmente (nello spazio delle configurazioni nucleari) e ovviamente a differenti energie (Fig.2.1). In questo modello minimale consideriamo un sistema a due livelli non degeneri, lo stato fondamentale (E_G) e il più basso stato eccitato (E_E). Se il sistema è in equilibrio, a temperatura zero ($T = 0K$), l'unico livello occupato è lo stato fondamentale elettronico privo di ecci-

tazioni vibrazionali. In questo scenario l'assorbimento ottico della molecola si concretizza in un'eccitazione elettronica e vibrazionale del sistema. In approssimazione adiabatica, assumendo che la struttura geometrica sia descrivibile da una sola coordinata configurazionale, posso considerare che le curve di potenziale, intorno ai rispettivi minimi, abbiano andamento parabolico, perciò posso scriverne l'espressione analitica

$$E_G(R) = \frac{1}{2}M\omega^2 R^2$$

$$E_E(R) = \frac{1}{2}M\omega^2 (R - R_0)^2 + E_0$$

dove ω è la frequenza associata al moto dei nuclei di massa M e dove E_0 è la differenza energetica tra i minimi delle due superfici adiabatiche.

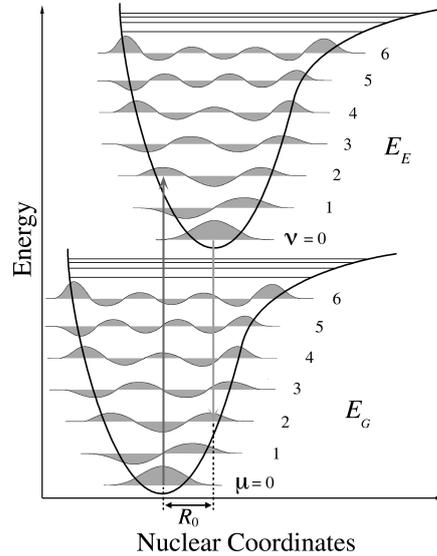


Figura 2.1. Transizioni elettroniche tra due superfici di potenziale adiabatiche traslate

Per comodità definiamo il *parametro di Huang-Rhys* S come

$$S = \frac{M\omega^2 R_0^2}{2\hbar\omega} \quad (2.1)$$

In uno scenario classico, tenendo in considerazione che le transizioni ottiche sono verticali (Fig. 2.1), ci si aspetta uno spettro di assorbimento con un picco all'energia $E_{abs} = E_0 + S\hbar\omega$ e uno spettro di emissione, dovuto ad una transizione dallo stato fondamentale della superficie adiabatica eccitata, con un massimo a $E_{em} = E_0 - S\hbar\omega$. In questo modello classico S assume il ruolo di numero medio di fononi coinvolti nella transizione. Spesso viene

utilizzato il parametro di spostamento di Stokes, meglio noto come *Stokes shift*, che indica la differenza energetica tra il picco di assorbimento e il picco di fotoluminescenza, nel semplice modello finora considerato esso vale $2\hbar\omega S$.

Analizzando il problema più in dettaglio, l'*approssimazione di Born-Oppenheimer* ci consente di disaccoppiare i contributi reticolari e quelli elettronici allo stato complessivo, così che la generica funzione d'onda vibronica Ψ si possa scrivere

$$\Psi(r, R) = \psi_a(r, R)\chi_{a\nu}(R) \quad (2.2)$$

in cui $\chi_{a\nu}$ è la componente vibrazionale e ψ_a quella elettronica, inoltre a identifica la superficie adiabatica e ν lo stato vibrazionale. Dal punto di vista quantistico si possono rappresentare gli stati vibrazionali con oscillatori armonici, i cui autostati sono i polinomi di Hermite con autovalori $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$. La probabilità di una transizione ottica è proporzionale al quadrato dell'elemento di dipolo tra gli stati distribuiti sulle due superfici adiabatiche $T = \langle \psi_b \chi_{b\nu} | er | \psi_a \chi_{a\mu} \rangle$. Il *principio di Frank-Condon* afferma che durante una transizione ottica la geometria del sistema resta pressochè invariata, questo ci consente di fattorizzare i contributi alla probabilità di transizione e si traduce in una proporzionalità tra la probabilità di transizione e il quadrato della sovrapposizione delle funzioni d'onda vibrazionali:

$$P_{a\mu \rightarrow b\nu} \propto |\langle \psi_b | er | \psi_a \rangle|^2 |\langle \chi_{b\nu} | \chi_{a\mu} \rangle|^2 \quad (2.3)$$

Partendo dal problema quantistico dell'oscillatore armonico si possono definire gli operatori di costruzione e annichilazione

$$a = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}} r + i\sqrt{\frac{1}{2M\hbar\omega}} p \quad a^\dagger = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}} r - i\sqrt{\frac{1}{2M\hbar\omega}} p \quad (2.4)$$

la scelta di questi operatori risulta comoda perchè l'Hamiltoniana diventa $H = a^\dagger a + 1/2 = \hbar\omega(N + 1/2)$. Gli stati dell'oscillatore armonico non traslato si possono esprimere come

$$|\chi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |\chi_0\rangle \quad (2.5)$$

così che gli autostati della superficie adiabatica fondamentale sono

$$|\psi_g, \chi_n\rangle \quad E_{gr} = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (2.6)$$

Per l'oscillatore armonico dello stato eccitato si può procedere in modo analogo definendo gli operatori $\tilde{a}^\dagger = a^\dagger - \sqrt{S}$ e $\tilde{a} = a - \sqrt{S}$ che definiscono gli autostati dello stato vibronico eccitato.

$$|\psi_e, \tilde{\chi}_n\rangle \quad E_{ex} = E_0 + (n + 1/2)\hbar\omega \quad (2.7)$$

Per legare i due stati (2.7) e (2.6) si fa ricorso alle proprietà dell'operatore di traslazione [26] e si ottiene

$$|\tilde{\chi}_n\rangle = e^{-R_0\partial/\partial R}|\chi_n\rangle = e^{\sqrt{S}(a^\dagger - a)}|\chi_n\rangle \quad (2.8)$$

Con queste espressioni è possibile calcolare gli elementi di matrice tra lo stato fondamentale della superficie adiabatica non traslata e gli stati vibrazionali della superficie adiabatica eccitata:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\chi}_n | \chi_0 \rangle &= \langle \chi_n | e^{-\sqrt{S}(a^\dagger - a)} | \chi_0 \rangle = \langle \chi_n | e^{-\sqrt{S}a^\dagger} e^{\sqrt{S}a} | \chi_0 \rangle e^{-[-\sqrt{S}a^\dagger, \sqrt{S}a]/2} \\ &= \langle \chi_n | e^{-\sqrt{S}a^\dagger} | \chi_0 \rangle e^{-S/2} = (-1)^n \sqrt{\frac{S^n}{n!}} e^{-S/2} \end{aligned} \quad (2.9)$$

e la probabilità di transizione è proporzionale al quadrato di questo elemento di matrice.

$$P_{a\mu \rightarrow b\nu} \propto \frac{S^n}{n!} e^{-S} \quad (2.10)$$

Si nota che questi assorbimenti sono modulati da una *distribuzione di Poisson* dipendente dal parametro di Huang-Rhys e quindi dallo spostamento relativo R_0 delle due superfici adiabatiche. In assenza di allargamento delle righe la condizione di conservazione dell'energia ($E = E_0 + n\hbar\omega$) porta un pettine di assorbimento modulato da tale distribuzione e i cui picchi risultano distanziati dell'energia fononica. Questa analisi presuppone un solo stato inizialmente popolato, $|\psi_g, \chi_0\rangle$, ed è valida a temperatura 0. A temperature diverse possono essere popolati livelli vibrazionali superiori al fondamentale è necessario perciò prendere una media termica degli stati iniziali che segue una distribuzione di Boltzmann. All'equilibrio termico la frazione di molecole nello stato eccitato m è data da $f_m = e^{-\frac{m\hbar\omega}{k_B T}}$ per cui se $\hbar\omega \gg k_B T$ la gran parte delle molecole è nello stato vibrazionale fondamentale. Si dimostra [31] che la modulazione dello spettro di assorbimento è data da un polinomio di Laguerre pesato che a temperatura ambiente non differisce da quella di una distribuzione di Poisson che ne rappresenta l'esatto limite per $T \rightarrow 0$. In questo modello le transizioni che coinvolgono livelli con la stessa differenza di numero di fononi sono degeneri.

In figura (2.2) vediamo come influisce il parametro di Huang-Rhys sullo spettro di assorbimento di un materiale che presenti una marcata progressione vibronica. Per farlo sono stati introdotti allargamenti di riga lorentziani delle transizioni ($\hbar\Gamma = 0.05eV$) e l'energia vibrazionale è stata fissata ($\hbar\omega_{ph} = 0.2eV$) così come l'energia di transizione a zero fononi ($E_0 = 2eV$). L'unico parametro che è stato fatto variare nelle simulazioni è il parametro di Huang-Rhys (0.3, 1, 3) e si vede come esso influisca distribuendo il peso della transizione sulle diverse ripetizioni vibroniche. Al crescere di S acquisiscono maggiore importanza le repliche, tanto che per piccoli valori di S la transizione (0-0) rimane la più intensa, per $S = 1$ il picco

più significativo è lo (0-1), mentre per $S = 3$, sebbene l'ampiezza dei picchi sia piuttosto omogenea, il picco più intenso sia lo (0-3). S subentra quindi come parametro di misura dell'entità della variazione tra configurazione di equilibrio e configurazione eccitata.

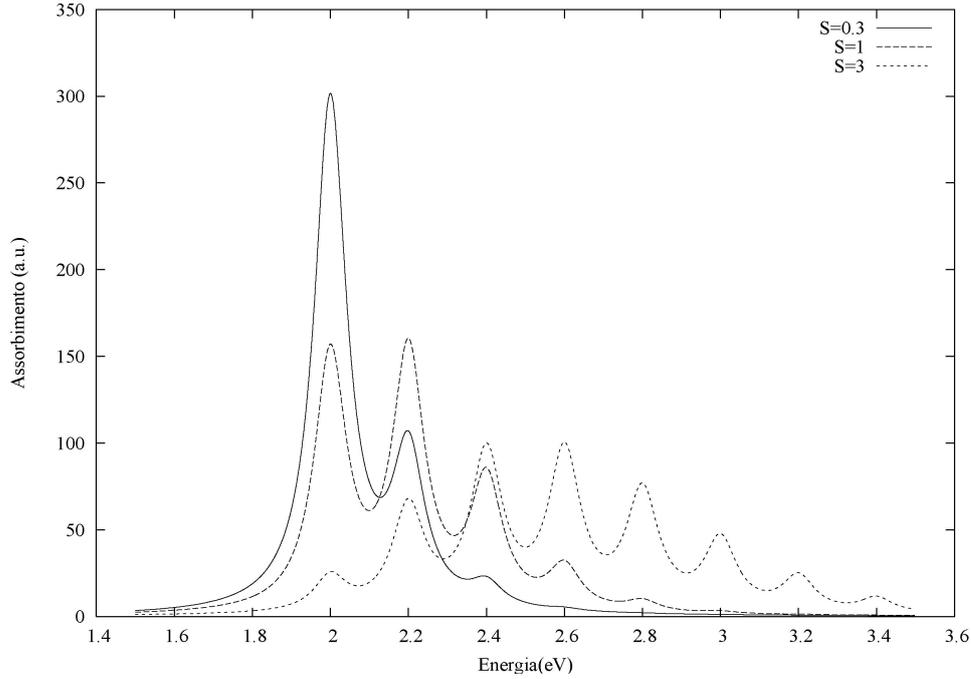


Figura 2.2. Spettri di assorbimento con progressione vibronica al variare del parametro di Huang-Rhys. Tutti gli spettri hanno $\hbar\omega_{ph} = 0.2$ eV, $\hbar\Gamma = 0.05$ eV e $E_0 = 2$ eV.

L'accoppiamento tra la transizione elettronica e la luce è descritta da una forza d'oscillatore $f_{G,E}$ che prendendo in considerazione gli stati vibronici deve seguire in buona approssimazione la regola di somma

$$\sum_m f_{G_0,Em} = f_{G,E} \sum_m \frac{S^m}{m!} e^{-S} = f_{G,E} \equiv f \quad (2.11)$$

Nei modelli che seguono la forza d'oscillatore è riferita alla transizione elettronica complessiva, le ripartizioni delle intensità sui picchi multipli sono invece determinate dalle larghezze di riga, dall'energia fononica e dal parametro di Huang-Rhys. La forza d'oscillatore subentra come parametro di normalizzazione dell'assorbimento in corrispondenza delle risonanze, il parametro di Huang-Rhys governa, invece, il rapporto di intensità tra i picchi. Quanto fatto finora è generalizzabile a mezzi privi di progressioni vibroniche col vincolo di $S = 0$.

In un approccio semplicistico è possibile effettuare un'analisi analoga per lo spettro di fotoluminescenza, considerando come stato di partenza lo stato fondamentale vibrazionale sulla superficie adiabatica eccitata. Tale assunzione è giustificata se il tempo di rilassamento fononico risulta essere molto inferiore al tempo di vita dell'eccitazione elettronica. Questo porta, in funzione dell'energia, ad uno spettro di emissione simmetrico a quello di assorbimento rispetto alla riga a zero fononi.

Questo modello costituisce il punto di partenza delle successive analisi. Il principale obiettivo di quanto fatto finora è quello di riprodurre in modo soddisfacente gli spettri di assorbimento, fuori dalla cavità, dei materiali organici analizzati. I dati così ricavati costituiranno i parametri di partenza per calcolare gli spettri di riflettività, assorbimento e fotoluminescenza di strati sottili di tali materiali inseriti in microcavità. Occorre sottolineare che è stato possibile utilizzare questo approccio perchè i dati in nostro possesso riguardano strati di materiali il cui spessore differisce poco da quello degli strati inseriti in microcavità. Se fossimo stati in possesso di risultati sperimentali per strati con spessore sensibilmente diverso sarebbe stata necessaria un'analisi più laboriosa e dettagliata. Infatti comporterebbe variazioni che andrebbero ad influire sulle energie risonanti e sulle larghezze di riga [8, 6].

Data la complessità del sistema fisico sotto esame, si rende necessario l'utilizzo di modelli semplificati e approssimazioni che andremo in seguito ad illustrare. È comunque d'obbligo sottolineare che tali artifici sono sempre motivati da riscontri sperimentali e ben si adattano ai semplici modelli che ci proponiamo di indagare.

Capitolo 3

Modello quantistico

L'approccio quantistico allo studio della microcavità contenente un materiale organico con marcata progressione vibronica si presenta come un'estensione del formalismo quantistico utilizzato in precedenza per introdurre gli eccitoni di Frenkel e i polaritoni. L'estensione è dovuta all'anisotropia del sistema e alle risonanze multiple indotte dalle transizioni vibroniche.

3.1 Oscillatori accoppiati

Nel caso di uno strato organico in microcavità, l'Hamiltoniana di interazione col campo elettromagnetico è semplicemente $H_{int} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$, dove compaiono l'operatore momento di dipolo e l'operatore del campo elettromagnetico nella cavità. Consideriamo un cristallo molecolare con una molecola per cella primitiva, questo è possibile perchè nel caso che ci interessa è soltanto una la transizione elettronica considerata, le differenze energetiche vengono infatti dal coinvolgimento dei fononi nel processo, ma il dipolo coinvolto è lo stesso. Posso esprimere il momento di dipolo sulla molecola n -ima come $\mu_n = \mu b_n^\dagger + \mu^* b_n$.

Caratteristica saliente dei cristalli organici è una marcata anisotropia ottica che fa sì che le onde con polarizzazioni s e p non si propagano indipendentemente nel mezzo attivo, a differenza di quanto avviene nei tradizionali semiconduttori inorganici isotropi. Il mescolamento tra le polarizzazioni è particolarmente importante nel regime di accoppiamento forte perchè avviene nello stesso intervallo energetico in cui fotone ed eccitone sono maggiormente accoppiati. Quindi il momento di dipolo è in generale

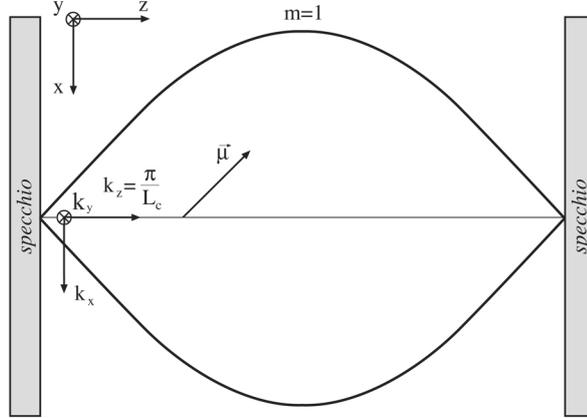


Figura 3.1. Geometria del sistema in esame, è indicato anche il sistema di riferimento utilizzato

accoppiato ad entrambi i modi di cavità che hanno energia

$$\hbar\omega_{cav} = \frac{\hbar c}{\sqrt{\varepsilon}} \sqrt{k_{\parallel}^2 + \left(\frac{\pi}{L}\right)^2} \quad (3.1)$$

L'anisotropia del mezzo viene caratterizzata tramite un momento di dipolo $\mu = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ con direzione generica, che individua la direzione dell'interazione. Per poter mettere in evidenza il mescolamento tra le componenti è necessario non fare analisi ottiche in direzioni di alta simmetria per cui consideriamo configurazioni generiche. Scegliendo in modo opportuno il sistema di riferimento si può tuttavia semplificare il problema mettendo ugualmente in risalto l'anisotropia. Un esempio è il sistema di riferimento riportato in figura (3.1) in cui il piano $x-y$ è parallelo alla cavità e z è l'asse perpendicolare agli specchi. Il momento di dipolo può essere posto, come nella figura, sul piano $x-z$ ($\mu_y = 0$) e in questo caso gli effetti dell'anisotropia si manifestano solo se la luce incidente possiede una componente del vettore d'onda lungo y e la direzione di propagazione su $x-z$ non è parallela a quella del dipolo. Un altro metodo consiste nel limitare l'analisi a luce incidente con vettore d'onda sul piano $x-z$ definendo un momento di dipolo del tutto generico con almeno le due componenti $\mu_x, \mu_y \neq 0$.

L'analisi teorica del sistema parte dalla sua Hamiltoniana che si può

scrivere

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{\mathbf{k}} \left[\sum_j \hbar(\omega_{\mathbf{k},\mathbf{a}} + j\omega_{ph}) b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + \sum_{\lambda=s,p} \hbar\omega_{\mathbf{k},cav} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} + \right. \\
& \left. + \sum_{j,\lambda=s,p} \hbar(f_{j\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} + f_{j\mathbf{k}\lambda}^* b_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger) \right] \quad (3.2)
\end{aligned}$$

dove $\hbar\omega_{ph}$ è l'energia associata al modo fononico, $\hbar\omega_{cav}$ quella relativa al modo di cavità e $\hbar\omega_a$ quella della transizione eccitonica non assistita da fononi. L'accoppiamento avviene tra eccitoni e modi di cavità con stesso vettore sul piano attraverso il parametro $f_{j\mathbf{k}\lambda}$: esso dipende in modo complesso dalla geometria del sistema ma, nel caso dell'interazione con il primo modo di cavità descritto dal vettore d'onda $\mathbf{k} = [k_{\parallel}^2 + (\pi/L)^2]^{1/2}$ si riduce a [38]:

$$f_{j\mathbf{k}s} = iG(j, \mathbf{k})\mu \cdot \hat{\mathbf{n}}_{\mathbf{k}} \quad f_{j\mathbf{k}p} = G(j, \mathbf{k})\sqrt{1 - \frac{k_{\parallel}^2}{k^2}}\mu \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}} \quad (3.3)$$

in cui $\hat{\mathbf{n}}_{\mathbf{k}}$ e $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}}$ individuano i versori ortogonale e parallelo a \mathbf{k}_{\parallel} sul piano della cavità. Definendo l'angolo ϕ tra \mathbf{k}_{\parallel} e $\hat{\mathbf{x}}$, se il momento di dipolo per semplicità è disposto lungo l'asse x (d'ora in poi consideriamo mezzi in cui $\mu_z = 0$, quindi $\mu = (\mu_x, 0, 0)$) i parametri di accoppiamento si possono scrivere

$$f_{j\mathbf{k}s} = iG(j, \mathbf{k})\mu_x \sin \phi \quad f_{j\mathbf{k}p} = G(j, \mathbf{k})\mu_x \sqrt{1 - \frac{k_{\parallel}^2}{k^2}} \cos \phi \quad (3.4)$$

$G(j, \mathbf{k})$ quantifica l'interazione considerando la geometria del sistema e, come accennato precedentemente, è proporzionale alla radice quadrata della forza d'oscillatore

$$G(j, \mathbf{k})\mu_x \propto \sqrt{\frac{2\pi e^2}{n_c^2 m_0} f_{2D}^{(j)}}$$

L'espressione microscopica della transizione elettronica per un cristallo cubico è

$$G(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{8\pi\hbar\omega_{\mathbf{k},cav}}{La^2\varepsilon(N+1)}} \cot \frac{\pi}{2(N+1)} \quad (3.5)$$

in cui a è il lato della cella fondamentale ed N è il numero di singoli strati interagenti che costituiscono lo strato del mezzo attivo. Per piccoli valori di \mathbf{k} , $G(\mathbf{k})$ si può considerare in buona approssimazione costante. La dipendenza della forza d'oscillatore, e quindi di $G(j, \mathbf{k})$, da j significa che tiene conto della distribuzione di Poisson che modula l'intensità dei picchi della progressione vibronica: data una forza d'oscillatore relativa alla transizione elettronica, l'algoritmo distribuisce l'intensità della transizione su tutte le risonanze eccitoniche presenti considerando la modulazione data

dalla costante di Huang-Rhys e dagli altri parametri illustrati nel capitolo 2.

In definitiva l'Hamiltoniana estesa del sistema nella base delle particelle disaccoppiate ha la forma

$$\begin{pmatrix} \omega_a & 0 & 0 & \dots & f_{1s} & f_{1p} \\ 0 & \omega_a + \omega_{ph} & 0 & \dots & f_{2s} & f_{2p} \\ 0 & 0 & \omega_a + 2\omega_{ph} & \dots & f_{3s} & f_{3p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ f_{1s}^* & f_{2s}^* & f_{3s}^* & \dots & \omega_{cav} & 0 \\ f_{1p}^* & f_{2p}^* & f_{3p}^* & \dots & 0 & \omega_{cav} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

le energie dei modi fotonici di cavità sono state prese uguali, nonostante sia presente in realtà una leggera separazione energetica tra di essi [22].

La diagonalizzazione dell'Hamiltoniana porta alla conoscenza degli autostati, cioè i polaritoni di cavità

$$H_{pol} = \sum_{\mathbf{k}r} \hbar\Omega_r(\mathbf{k}) A_{\mathbf{k}}^{r\dagger} A_{\mathbf{k}}^r \quad (3.7)$$

Gli autovalori (Ω_r , dove r identifica la branca polaritonica) in funzione del vettore d'onda forniscono le curve di dispersione polaritoniche, mentre gli autovettori forniscono i pesi delle componenti eccitoniche e fotoniche di ogni autostato e questo ci tornerà utile nel definire le proprietà ottiche. Gli stati polaritonici saranno funzioni della vecchia base nella forma

$$A_{\mathbf{k}}^r = \sum_{\nu} C_{k\nu}^r B_{\mathbf{k}}^{\nu} + \sum_{\lambda} X_{k\lambda}^r a_{k\lambda} \quad (3.8)$$

dove è stato introdotto B^{ν} per definire lo stato eccitonico con associata l'eccitazione vibronica identificata da ν . Si possono trovare soluzioni analitiche al caso privo di progressioni vibroniche ($S = 0$) in letteratura [38], questo lavoro invece affronta il problema numericamente tramite una simulazione computazionale (maggiori dettagli in appendice alla pagina 85).

3.2 Modello dei quasimodi

Lo studio ottico della microcavità organica può essere effettuato soltanto considerando l'accoppiamento della microcavità con l'esterno. Un modo per realizzarlo è quello di accoppiare i modi interni della cavità ai campi esterni attraverso specchi non perfetti con il modello dei *quasimodi*. Tale modello è valido solo per cavità dotate di specchi altamente riflettenti ($R \sim 1$), così

da considerare un debole accoppiamento con l'esterno che conservi il vettore d'onda sul piano.

Consideriamo una cavità organica il cui materiale risonante sia uno strato cristallino anisotropo. Come visto in precedenza gli eccitoni e i due modi di cavità si mescolano dando origine ai modi polaritonici per cui l'Hamiltoniana interna può essere scritta come nell'equazione (3.7). Il continuo di campi esterni, ai lati della cavità, è definito dalle

$$H_R = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \int d\omega_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(\omega_{\mathbf{k}}) d_{\mathbf{k}\lambda}(\omega_{\mathbf{k}}) \quad (3.9)$$

$$H_L = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \int d\omega_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(\omega_{\mathbf{k}}) c_{\mathbf{k}\lambda}(\omega_{\mathbf{k}}) \quad (3.10)$$

dove $d_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(\omega_{\mathbf{k}})$, $d_{\mathbf{k}\lambda}(\omega_{\mathbf{k}})$, $c_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(\omega_{\mathbf{k}})$, $c_{\mathbf{k}\lambda}(\omega_{\mathbf{k}})$ sono gli operatori di creazione e distruzione di modi esterni (rispettivamente a destra e a sinistra), con vettore d'onda \mathbf{k} nel piano della cavità, polarizzazione λ e frequenza $\omega_{\mathbf{k}}$. I modi interni ed esterni sono accoppiati, attraverso la trasmissività degli specchi, dall'Hamiltoniana

$$V = i \sum_{\mathbf{k}\lambda} \int d\omega_{\mathbf{k}} \hbar u(\omega_{\mathbf{k}}) \left[a_{\mathbf{k}\lambda} d_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(\omega_{\mathbf{k}}) - d_{\mathbf{k}\lambda}(\omega_{\mathbf{k}}) a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \right] + i \sum_{\mathbf{k}\lambda} \int d\omega_{\mathbf{k}} \hbar v(\omega_{\mathbf{k}}) \left[a_{\mathbf{k}\lambda} c_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(\omega_{\mathbf{k}}) - c_{\mathbf{k}\lambda}(\omega_{\mathbf{k}}) a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \right] \quad (3.11)$$

in cui $u(\omega_{\mathbf{k}})$ e $v(\omega_{\mathbf{k}})$ sono i parametri di accoppiamento dello specchio destro e sinistro e $a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ è l'operatore del modo di cavità. Per semplificare il problema prenderemo due specchi identici. L'accoppiamento avviene tra modi con gli stessi vettori d'onda sul piano e le stesse polarizzazioni. Per semplicità consideriamo un solo valore di \mathbf{k} , le equazioni del moto per gli operatori sono

$$\frac{d}{dt} d_\lambda(\omega) = -i\omega d_\lambda(\omega) + u(\omega) \sum_r X_\lambda^{r*} A^r \quad (3.12)$$

$$\frac{d}{dt} A^r = -i\Omega_r A^r - \sum_\lambda \int d\omega X_\lambda^r [u(\omega)(d_\lambda(\omega) + c_\lambda(\omega))] \quad (3.13)$$

dove gli operatori relativi ai modi di cavità sono stati espressi in funzione degli operatori polaritonici ($a_\lambda = \sum_r X_\lambda^{r*} A^r$). Assumiamo infine che il parametro di accoppiamento, u , sia indipendente dalla frequenza, almeno in un intorno delle risonanze eccitoniche. Per cavità con specchi quasi perfetti si ricava [27]

$$u^2 = \frac{\gamma}{2\pi} = \frac{c(1-R)}{4\pi n_{cav} L_{eff}} \quad (3.14)$$

dove si nota che γ è proporzionale a $1-R$, quindi il parametro di accoppiamento è strettamente legato alla riflettività degli specchi, R . Per il significato di L_{eff} rimandiamo alla sezione (1.4). Con i parametri di accoppiamento e

gli operatori precedentemente definiti si esprime l'operatore campo elettrico e quindi l'intensità [27]. Il sistema di equazioni (3.12) viene risolto per un campo incidente con polarizzazione fissata e si ricavano i campi di uscita su entrambi i lati [7].

L'assorbimento del mezzo attivo viene incluso fenomenologicamente considerando un tempo di vita finito per gli stati eccitonici ($\omega_{ex,i} \rightarrow \omega_{ex,i} - i\Gamma_i$), ovvero aggiungendo un termine di smorzamento complesso alle energie dell'eccitone e delle sue ripetizioni vibroniche che compaiono nell'Hamiltoniana (3.2). Questo termine assume il ruolo di una vera e propria larghezza di riga e per questo lo prenderemo direttamente dalle informazioni che abbiamo sugli eccitoni disaccoppiati, ossia dagli spettri di assorbimento del materiale fuori dalla cavità. Un altro sistema per includere fenomeni di dissipamento sarebbe quello di inserire l'allargamento negli stati polaritonici a partire dalle componenti eccitoniche dei polaritoni stessi.

Ora si hanno tutti gli elementi per ricavare i coefficienti di trasmissione, riflessione e assorbimento in funzione dei seguenti elementi di matrice

$$\Lambda_{\lambda\mu} = \sum_r \frac{X_\lambda^r X_\mu^{r*}}{\omega - \Omega_r} \quad (3.15)$$

qui, come è evidente, compaiono le componenti fotoniche (3.8) dei polaritoni e le energie polaritoniche comprendenti il termine di smorzamento. Le componenti si ricavano dagli autovettori ottenuti dalla diagonalizzazione dell'Hamiltoniana (eq. 3.7). Il calcolo dei coefficienti ottici in caso di luce incidente polarizzata s porta

$$\begin{aligned} T_s^{(s)} &= \frac{\gamma^2 |i\Lambda_{ss} + \gamma(\Lambda_{sp}\Lambda_{ps} - \Lambda_{ss}\Lambda_{pp})|^2}{|D|^2} \\ T_p^{(s)} = R_p^{(s)} &= \frac{\gamma^2 |\Lambda_{sp}|^2}{|D|^2} \quad R_s^{(s)} = \frac{|1 + i\gamma\Lambda_{pp}|^2}{|D|^2} \\ A^{(s)} &= 1 - T_s^{(s)} - T_p^{(s)} - R_p^{(s)} - R_s^{(s)} \end{aligned} \quad (3.16)$$

dove T identifica il coefficiente di trasmissione, R quello di riflessione e A l'assorbimento; l'apice indica la polarizzazione della luce incidente. $|D|^2$ è definito come

$$|D|^2 = |1 - \gamma^2\Lambda_{pp}\Lambda_{ss} + \gamma^2\Lambda_{sp}\Lambda_{ps} + i\gamma(\Lambda_{pp} + \Lambda_{ss})|^2 \quad (3.17)$$

Si può notare che sebbene il campo incidente sia polarizzato s , l'anisotropia del materiale organico può dare origine a campi polarizzati p in trasmissione e riflessione. In analogia si possono definire i coefficienti per campo incidente polarizzato p [38]. L'uguaglianza dei coefficienti di trasmissione e riflessione polarizzati p con luce incidente polarizzata s è data dall'ipotesi di specchi identici.

3.3 Simulazione

Analizziamo nel dettaglio un esempio che metta in evidenza le principali implicazioni del modello utilizzato e la sue potenzialità. Prendiamo come punto di partenza uno spettro teorico con picchi molto stretti, così da poter distinguere chiaramente le dinamiche e gli accoppiamenti; inoltre prendiamo un sistema anisotropo per verificare il corretto comportamento del modello e seppure in uno scenario del tutto generico semplifichiamo quanto possibile il sistema ponendo $n_c = 1$. Consideriamo un'energia eccitonica $\hbar\omega_a = 2.5eV$ e un'energia fononica associata alle vibrazioni reticolari $\hbar\omega_{ph} = 0.3eV$, le larghezze di riga sono state prese uguali per ogni transizione (0.05 eV). Il parametro di Huang-Ryhs sia abbastanza grande da poter distinguere chiaramente almeno le prime repliche vibroniche, nell'esempio è stato utilizzato $S = 0.8$. Infine l'angolo ϕ tra l'asse x e la componente planare del vettore d'onda sia tale che la luce incida ad un angolo di $\pi/4$ sul piano $(x-z)$. Lo spettro di assorbimento così caratterizzato è quello di Figura 3.2.

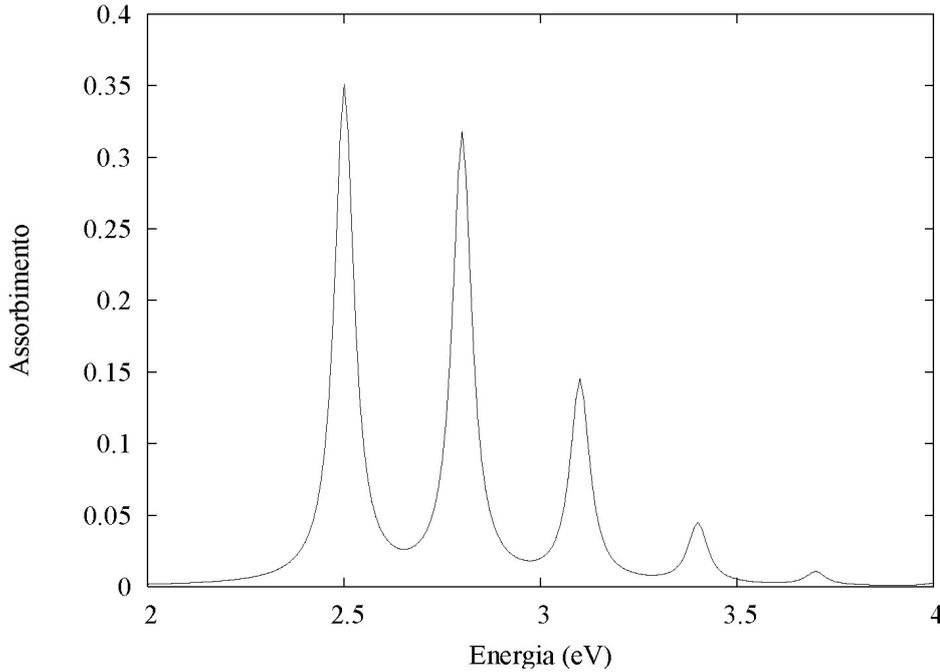


Figura 3.2. Spettro di assorbimento simulato con il modello degli oscillatori armonici traslati per $\hbar\omega_a = 2.5eV$, $\hbar\omega_{ph} = 0.3eV$, $S = 0.8$.

Appaiono ben distinguibili i primi 4 picchi, nell'ordine (0-0), (0-1), (0-2) e (0-3), e un quinto (~ 3.8 eV), meno intenso degli altri. Le intensità relative di questi picchi sono utilizzate per fissare la forza d'interazione delle singole

Parametro di Huang-Rhys	0.8
Lunghezza cavità	2600 Å
Costante dielettrica	1
$\hbar\gamma$	0.03
f_{2D}	0.1
$\hbar\omega_a$	2.5 eV
$\hbar\omega_{ph}$	0.3 eV
$\hbar\Gamma$	0.05 eV

Tabella 3.1. Elenco dei parametri utilizzati per la simulazione

transizioni col modo fotonico di cavità. Da un'analisi iniziale si possono ricavare le curve di dispersione dei modi polaritonici: il risultato è riportato in Figura 3.3. La simulazione tiene conto dei cinque modi eccitonici e fino

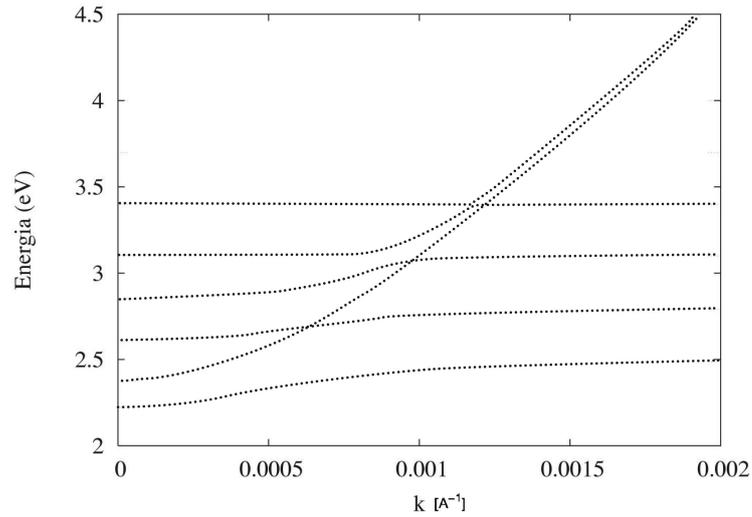


Figura 3.3. Curve di dispersione ricavate con il modello quantistico. Nella figura sono evidenti i modi polaritonici

a questo punto non considera il tempo di vita finito delle entità coinvolte. Questo comporta un accoppiamento forte, sebbene piuttosto piccolo, anche con l'ultimo modo eccitonico, soltanto l'inclusione delle larghezze di riga può rivelare la natura di tale accoppiamento. Dalla figura è comunque evidente la natura fotonica del polaritone inferiore a piccoli vettori d'onda che assume poi carattere eccitonico al crescere di \mathbf{k} . I polaritoni centrali hanno prevalentemente carattere eccitonico se non nelle zone di più forte accoppiamento, mentre la componente fotonica del polaritone superiore prende il sopravvento a grandi \mathbf{k} . Sono evidenti due modi che acquisiscono carattere fotonico al crescere di \mathbf{k} , come si può intuire dalla presenza dei due modi fotonici nella

costruzione dell'Hamiltoniana. Includiamo ora nella simulazione le larghezze di riga eccitoniche e i parametri legati alla riflettività degli specchi. Per il dettaglio dei parametri usati nella simulazione si fa riferimento alla Tabella (3.1). Analizziamo gli spettri di trasmissione e riflessione polarizzati s con campo incidente polarizzato s , riportati nelle figure (3.4) e (3.5). Tutti gli spettri sono realizzati variando la componente del vettore d'onda lungo x e collegandolo all'angolo di incidenza (l'indice di rifrazione del mezzo incidente è pari a 1), come spiegato nel capitolo 1, per avere risultati analoghi a quelli sperimentali. Il primo spettro è particolarmente intenso dove lo

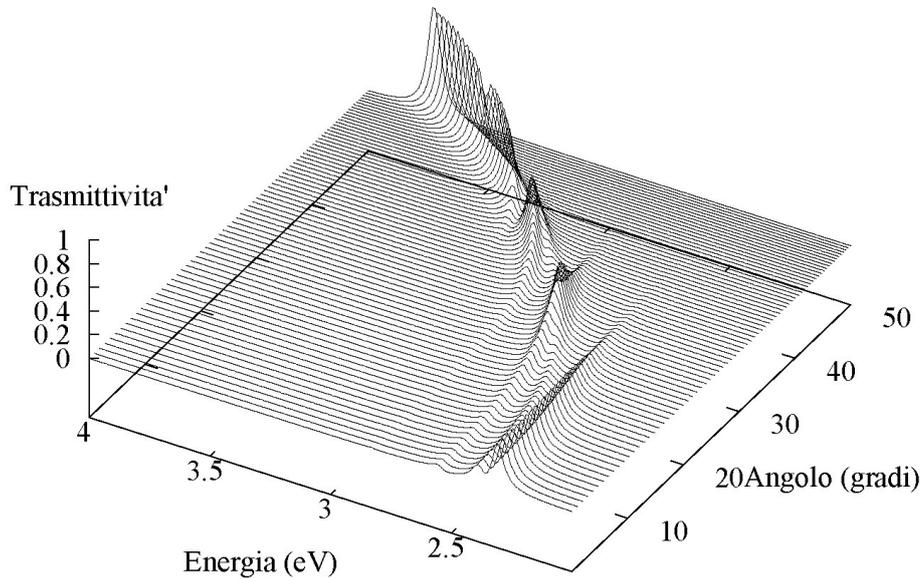


Figura 3.4. Spettro di trasmissione polarizzato s con luce incidente polarizzata s .

stato è principalmente fotonico, come si può notare dal fatto che la trasmissione è significativa lungo la curva di dispersione fotonica, a piccoli \mathbf{k} per LP e grandi \mathbf{k} per UP . Si notano due branche convergenti, che acquisiscono carattere fotonico a grandi angoli mentre gli stati prevalentemente eccitonici sono poco evidenti. Tutto questo si può spiegare con il fatto che la presenza della cavità seleziona in uno stretto intervallo i modi di cavità, con dispersione quasi parabolica, e questi sono completamente trasmessi in assenza di assorbimenti; al di fuori la cavità è completamente riflettente. A grandi angoli il carattere del UP è quasi totalmente fotonico e lo spettro è molto simile a quello di una cavità non risonante che trasmette il modo di cavità.

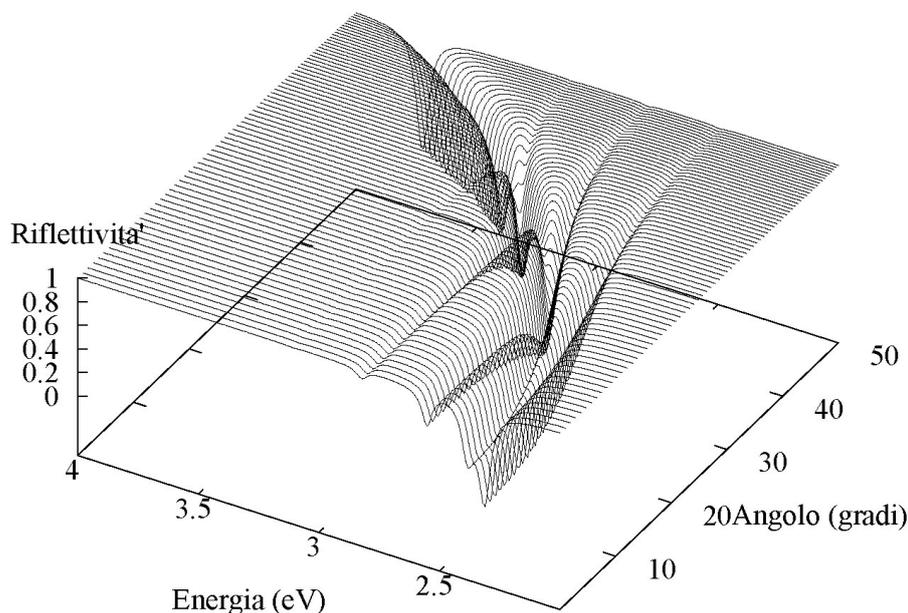


Figura 3.5. Spettro di riflessione polarizzato s con luce incidente polarizzata s .

Tutte queste caratteristiche sono infatti riscontrabili anche nello spettro di riflessione (3.5) dove si nota la presenza dei modi polaritonici e si intravede *anticrossing* tra almeno tre di questi modi, ma l'anisotropia del sistema introduce un ulteriore modo dal comportamento fotonico che incrocia i modi polaritonici superiori creando punti di bassa riflettività.

In Figura 3.6 si può vedere lo spettro di assorbimento con luce incidente polarizzata s . L'assorbimento è particolarmente significativo nelle zone in cui è più rilevante l'accoppiamento fotone-eccitone, quindi vicino alle risonanze e questo è confermato dal fatto che la regione di *anticrossing* è quella dove l'assorbimento è massimo per tutti gli stati polaritonici, il polaritone inferiore ha una buona visibilità soprattutto a piccoli \mathbf{k} , il secondo si vede soprattutto nell'intervallo centrale dei vettori d'onda e, a grandi \mathbf{k} , si vedono altri due modi polaritonici ed una risonanza debolmente accoppiata (0-5). L'entità dell'assorbimento in questa zona è particolarmente significativa in corrispondenza delle risonanze, per poi calare velocemente poiché l'interazione è meno intensa che per le separazioni precedenti.

Passiamo infine a considerare quella che è la peculiarità del formalismo utilizzato, ossia l'anisotropia del sistema e le conseguenze che essa ha nel

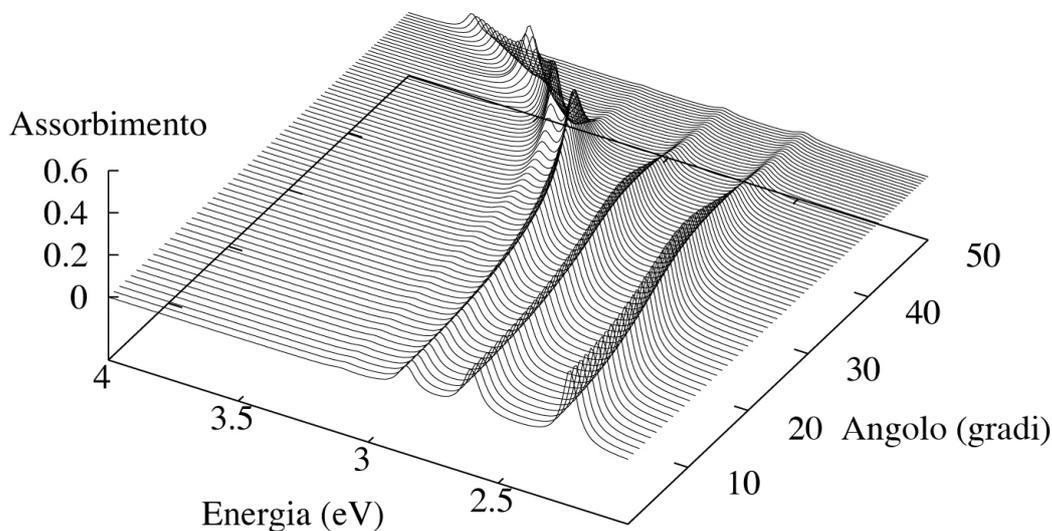


Figura 3.6. Spettro di assorbimento con luce incidente polarizzata s .

mescolamento delle componenti p ed s . Prendiamo in esame la luce trasmessa con polarizzazione s con luce incidente polarizzata p , il parametro $T_s^{(p)}$ (Fig. 3.7). Il mescolamento tra le componenti è forte lungo tutta la curva di dispersione fotonica ed in particolare è evidente l'apporto dovuto alle risonanze. L'intensità di tale mescolamento è inferiore, ma molto rilevante nei confronti della componente T_s^s e questa è una caratteristica dei materiali organici non riscontrabile nelle tipiche microcavità inorganiche costituite da semiconduttori isotropi. Ci soffermeremo più a lungo sull'anisotropia nel prossimo capitolo.

Analizziamo in dettaglio come influisce il parametro di Huang-Rhys sulle proprietà ottiche del sistema prendendo in esame gli spettri di assorbimento per luce incidente polarizzata s analoghi a quello di figura 3.6, in cui il parametro di Huang-Rhys assume diversi valori; negli esempi qui illustrati sono considerati il caso $S=0$ (nessuna progressione vibronica) e $S=2$. Come abbiamo avuto occasione di notare in precedenza, l'assorbimento è più intenso in corrispondenza delle risonanze, per cui nel caso in cui tutta la forza d'oscillatore è concentrata su una sola transizione (0-0) l'assorbimento è molto intenso su due soli modi polaritonici (come si vede dalla figura 3.8) fortemente interagenti (grande separazione di Rabi) dato il maggior accoppiamento del fotone di cavità alla transizione (0-0). Nel caso contrario in cui la forza d'oscillatore sia ripartita su diverse transizioni assistite da fononi l'assorbimento stesso subisce una ripartizione e si manifesta in maniera meno intensa sui diversi modi polaritonici, così che lo spettro di assorbimento

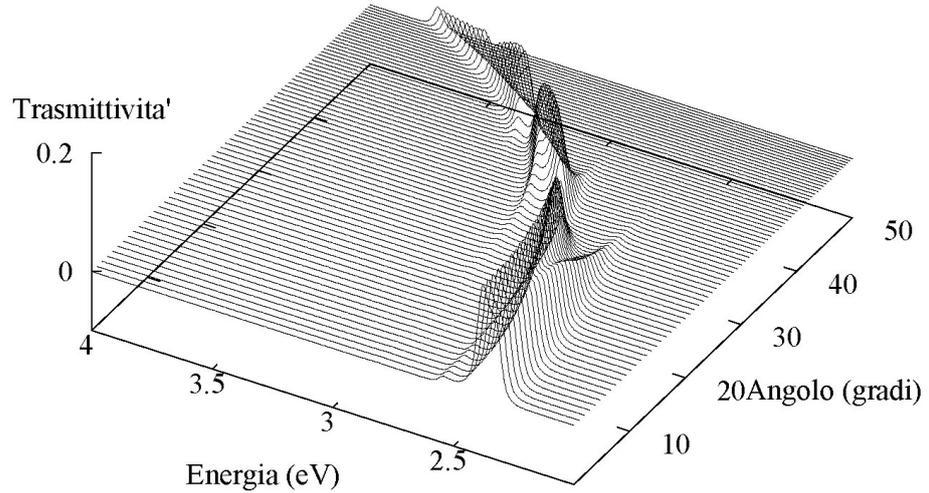


Figura 3.7. Spettro di trasmissione di luce polarizzata s con luce incidente polarizzata p .

mostra in dettaglio le curve di dispersione polaritoniche 3.9, meno intense di quelle che si ottengono per valori inferiori del parametro di Huang-Rhys, ma più numerose ed inoltre le separazioni di Rabi rimangono apprezzabili anche a più alte energie, poichè le transizioni più energetiche acquisiscono maggior peso.

Per riassumere, quello che viene fatto in questo modello quantistico è calcolare le proprietà ottiche del sistema accoppiando la transizione eccitonica e le sue ripetizioni vibroniche ai modi discreti di una cavità ideale, per poi mettere in relazione gli autostati del sistema così ricavati con i campi esterni attraverso specchi quasi ideali con il formalismo dei quasimodi.

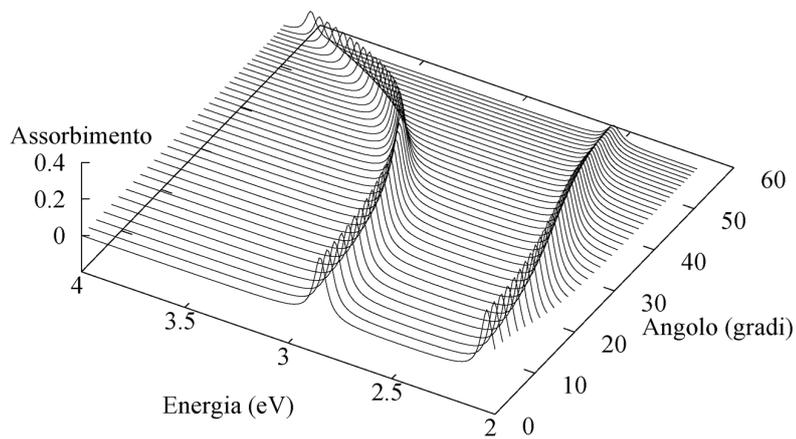


Figura 3.8. Spettro di assorbimento con luce incidente polarizzata s e $S=0$.

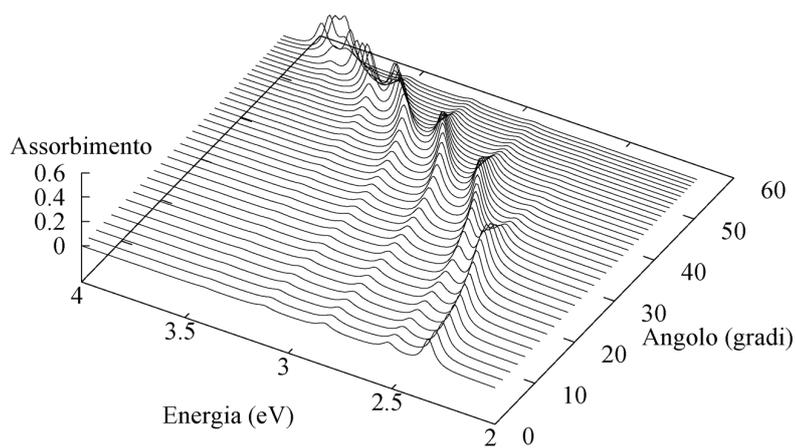


Figura 3.9. Spettro di assorbimento con luce incidente polarizzata s e $S=2$.

Capitolo 4

Modello macroscopico

Questo secondo approccio parte da una caratterizzazione delle proprietà macroscopiche del sistema con il tensore dielettrico come accennato nell'introduzione del concetto di polaritone con formalismo macroscopico. Il secondo passo consiste nel calcolo delle proprietà ottiche del sistema con il formalismo della matrice di trasferimento, che collega il campo elettrico in ingresso e in uscita da uno strato di materiale. È un modello più flessibile di quello quantistico per la possibilità di simulare sistemi stratificati di qualsiasi tipo con la conoscenza del tensore dielettrico e per la possibilità di calcolare le proprietà ottiche di un campione a prescindere dalla presenza della cavità. Sfrutteremo questa possibilità per simulare gli spettri del materiale anche fuori dalla cavità.

4.1 Tensore dielettrico

Le componenti del vettore *spostamento elettrico* \mathbf{D} , per un'onda elettromagnetica propagantesi in un mezzo, che assumiamo essere *non-magnetico* ($\mu = 1$), sono una combinazione lineare di quelle del campo elettrico e le due terne sono messe in relazione dal *tensore dielettrico* ε_{ij} secondo

$$\mathbf{D}_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \mathbf{E}_j \quad (4.1)$$

ove i pedici rappresentano le componenti lungo gli assi cartesiani (x, y, z) del sistema di riferimento. Questo è un tensore simmetrico per cui le proprietà del mezzo sono caratterizzate da soli 6 parametri; è anche utile sottolineare che esiste sempre un sistema di riferimento in cui tale tensore è diagonale, in questa configurazione le direzioni degli assi cartesiani individuano gli *assi principali*. Gli elementi di ε_{ij} dipendono dall'energia e tale dipendenza di-

venta considerevole in prossimità delle risonanze che rappresentano le zone di maggior interesse per la nostra analisi. Gli assorbimenti vengono inclusi fenomenologicamente inserendo, nel tensore dielettrico, una parte immaginaria che simula una larghezza di riga. Questo modello macroscopico prende in considerazione un opportuno tensore dielettrico per riprodurre adeguatamente lo spettro di assorbimento di uno strato sottile di materiale organico che sarà successivamente utilizzato per descrivere il materiale interno alla cavità.

L'analisi parte da un tensore dielettrico isotropo per arrivare ad un più realistico tensore con simmetria uniassiale, che rispecchia meglio la simmetria di un sistema monocristallino la cui interazione con la radiazione è resa fortemente anisotropa dall'ordinata orientazione dei momenti di dipolo. In prima istanza consideriamo il tensore dielettrico isotropo

$$\hat{\varepsilon}_{is} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{is} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{is} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{is} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

che ovviamente è invariante per rotazioni e tiene conto delle risonanze elettroniche (prive di dispersione) grazie all'espressione dei suoi elementi diagonali:

$$\varepsilon_{is} = \varepsilon_c + \frac{4\pi e^2}{m_0} \sum_j^{Ris} \frac{f_j 2D}{\omega_{ex,j}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j} \quad (4.3)$$

dove la sommatoria è estesa a tutte le repliche vibroniche coinvolte nella transizione e dove compaiono la costante dielettrica di background ε_c , l'energia di transizione, la larghezza di riga γ_j , e la forza d'oscillatore f_j , delle singole risonanze. Queste ultime sono stimate a partire dal modello degli oscillatori armonici traslati come illustrato nel capitolo 2, in dettaglio, dopo aver definito una forza di oscillatore totale della transizione elettronica f , i pesi delle singole transizioni assistite da fononi sono determinati dal parametro di Huang-Rhys, dalla temperatura e dall'energia fononica, ridistribuendo la forza d'oscillatore tra di esse nel seguente modo

$$\varepsilon_{is} = \varepsilon_c + \frac{4\pi e^2}{m_0} f_{2D} \sum_j^{Ris} \frac{S^j e^{-S}}{j! \sum_l^{Ris} \frac{S^l e^{-S}}{l!}} \frac{1}{\omega_{ex,j}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j} \quad (4.4)$$

dove si è usato S per indicare il parametro di Huang-Rhys. f_{2D} sarà d'ora in poi utilizzato sempre in riferimento all'unità di area.

L'anisotropia ottica presentata dai cristalli organici è ben rappresentata da un sistema a simmetria uniassiale che mette in evidenza il carattere dipolare dell'interazione luce-materia di questo tipo di materiali, in particolare *oligotiofeni* [34] e *aggregati-J* [2]. Il tensore dielettrico, nel sistema di

riferimento degli assi principali, assume la forma

$$\hat{\varepsilon}_d = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

dove ε_{\perp} tiene conto del background isotropo, per cui ε_{\parallel} prende la forma

$$\varepsilon_{\parallel}(\omega) = \varepsilon_{\perp} + \sum_j^{Ris} \frac{f_{\parallel,j}}{(\omega_{\parallel,j}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_{\parallel,j})} \quad (4.6)$$

la determinazione dei parametri $f_{\parallel,j}$ avviene in maniera analoga a quanto fatto nell'espressione isotropa (4.4). Per ottenere il tensore dielettrico per un'orientazione generica degli assi principali basta effettuare una trasformazione del tipo $\mathbf{U}^{-1}\hat{\varepsilon}_d\mathbf{U}$; senza perdere di generalità lavoriamo sul piano $x - z$, così che la trasformazione \mathbf{U} assume la forma di una rotazione di un angolo θ intorno all'asse y e il tensore dielettrico generico diventa

$$\hat{\varepsilon}_{un} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp}\cos^2\theta + \varepsilon_{\parallel}\sin^2\theta & 0 & (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel})\cos\theta\sin\theta \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel})\cos\theta\sin\theta & 0 & \varepsilon_{\parallel}\cos^2\theta + \varepsilon_{\perp}\sin^2\theta \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

La geometria del sistema è rappresentata in figura 4.1.

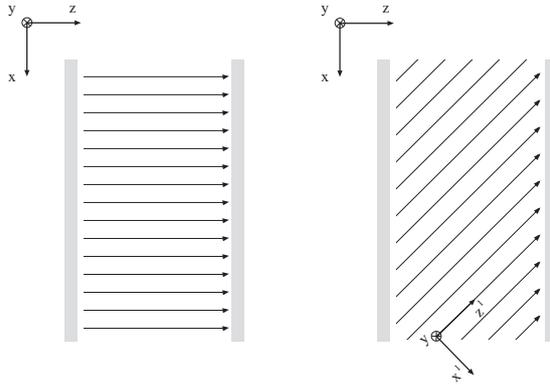


Figura 4.1. A sinistra sistema uniaxiale in cui l'asse di anisotropia è disposto lungo l'asse z . A destra sistema uniaxiale ruotato intorno all'asse y . In figura è rappresentato anche il sistema di riferimento degli assi principali. Le frecce indicano l'asse di anisotropia, quindi la direzione del momento di dipolo.

Anche per l'approccio macroscopico vale il ragionamento fatto in precedenza per l'anisotropia nel sistema quantistico. Per rendere evidente il mescolamento tra le componenti della polarizzazione o si lavora con il tensore uniassiale appena caratterizzato, disposto lungo l'asse (x - z) e illuminandolo con luce incidente che abbia una componente del vettore d'onda lungo y (come in figura 4.2), o ci si limita a luce incidente con vettore d'onda sul piano (x - z) e si caratterizza un momento di dipolo del tutto generico ruotando lungo un altro asse il tensore uniassiale (4.5).

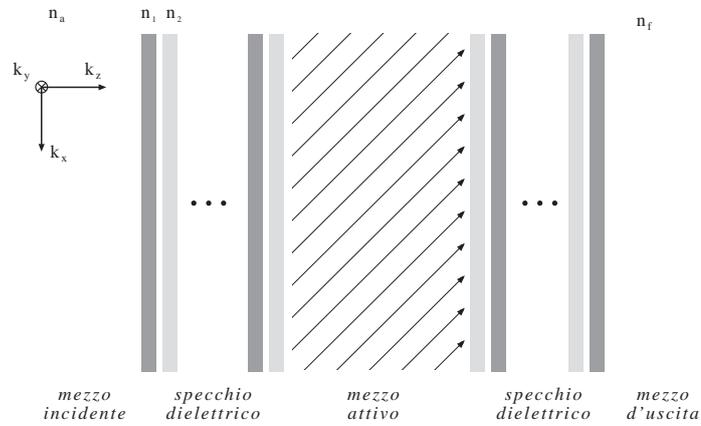


Figura 4.2. Geometria di un materiale anisotropo a simmetria uniassiale in microcavità a specchi dielettrici con vettore d'onda incidente ad un angolo generico

4.2 Equazioni di Maxwell

Per calcolare i modi che si propagano in una microcavità contenente un strato di materiale organico consideriamo le equazioni di Maxwell (1.1) che nel mezzo in questione, calcolando il rotore della prima equazione e sfruttando le proprietà di \mathbf{D} e del vettore campo magnetico, si riducono al sistema di equazioni

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{D} - \nabla \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= 0 \end{aligned} \quad (4.8)$$

con il vincolo (4.1) dove compare il tensore dielettrico precedentemente caratterizzato (4.2 e 4.7). Supponiamo che la cavità, di lunghezza L_c , sia

ideale, quindi costituita da specchi perfetti, così che le condizioni al contorno dei campi siano $\mathbf{E}_\tau = 0$ e $\mathbf{H}_n = 0$. Tali condizioni portano una quantizzazione spaziale dei modi fotonici, quello ad energia inferiore ha $k_z = \pi/L_c$. I modi normali di questo sistema rappresentano i modi polaritonici che si propagano nella cavità. Dalle equazioni precedenti, nel caso isotropo, si ottengono [20] le seguenti relazioni tra le componenti del campo elettrico sul piano $\mathbf{E}_p(\parallel k_\parallel)$, $\mathbf{E}_s(\perp k_\parallel)$ ed E_z .

$$E_z = i \frac{k_\parallel}{k_c} \frac{\partial E_l}{\partial z}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_p \frac{\omega^2}{c^2 k_c^2} \left[\varepsilon_{is} k_c^2 - \frac{\pi^2}{L_c^2} \varepsilon_{is} \right] \cos \phi - \mathbf{E}_s \left[\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{is} - \left(k_\parallel^2 + \frac{\pi^2}{L_c^2} \right) \right] \sin \phi &= 0 \\ \mathbf{E}_p \frac{\omega^2}{c^2 k_c^2} \left[\varepsilon_{is} k_c^2 - \frac{\pi^2}{L_c^2} \varepsilon_{is} \right] \cos \phi - \mathbf{E}_s \left[\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{is} - \left(k_\parallel^2 + \frac{\pi^2}{L_c^2} \right) \right] \sin \phi &= 0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

dove $k_c = \sqrt{\omega^2 \varepsilon_{is} / c^2 - k_\parallel^2}$; il determinante di questo sistema di equazioni porta le leggi di dispersione dei polaritoni di cavità. Questo sistema può essere generalizzato al caso anisotropo inserendo il tensore dielettrico anisotropo.

Del metodo finora illustrato tiene conto in modo autoconsistente il formalismo della matrice di trasferimento illustrato nella prossima sezione. Tale formalismo ci fornisce dunque informazioni sulle curve di dispersione dei modi in questione, oltre a dare ulteriori dati sulle larghezze di riga e quindi sulle proprietà ottiche del sistema. Abbiamo preferito risolvere il problema numericamente con l'approccio matriciale perchè questo ci consente di analizzare casi genericamente complicati.

4.3 Matrice di trasferimento

L'analisi della proprietà ottiche di un sistema mira a caratterizzarne riflettività, trasmittività e assorbimento: un potente metodo per effettuare tale analisi è rappresentato dal formalismo della *matrice di trasferimento*. Per luce propagantesi in mezzi isotropi è ben noto il metodo di trasferimento che coinvolge matrici 2×2 [17]. Per mezzi più complessi, quale quello che prenderemo in esame, è stato sviluppato un approccio matriciale 4×4 per sistemi anisotropi stratificati che considera entrambe le polarizzazioni delle onde in questione [4]. L'anisotropia del mezzo in esame, nel nostro caso lo strato attivo, comporta un mescolamento tra le componenti p ed s non contemplato dal semplice approccio con matrici 2×2 . Considero un sistema stratificato con interfacce piane, come quello di figura 4.3, su cui incide luce

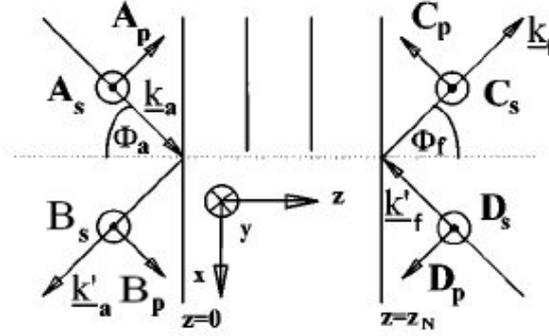


Figura 4.3. Onde incidenti, riflesse e trasmesse per il sistema in esame, con relative polarizzazioni e vettori d'onda[29]

con vettore d'onda \mathbf{k}_a ad un angolo Φ_a proveniente da un mezzo con indice di rifrazione n_a (per $-\infty < z < 0$). Lo spazio $0 < z < z_N$ è occupato dal campione di cui investigheremo le proprietà di trasferimento, mentre il mezzo di uscita ($z > z_N$) è caratterizzato da un indice di rifrazione n_f e al suo interno si propaga l'onda trasmessa, \mathbf{k}_f , ad un angolo Φ_f . Siano A_p e A_s le ampiezze complesse dei modi p e s dell'onda incidente e analogamente per l'onda riflessa e trasmessa (B_p, B_s, C_p, C_s), se il mezzo attivo è contenuto interamente nella sezione $0 < z < z_N$ si hanno componenti nulle per le onde regressive ($D_p, D_s = 0$), per cui d'ora in poi definiremo il mezzo d'uscita come il primo materiale che non presenta onde regressive. Il mescolamento tra le componenti della polarizzazione, anche in questo caso, avviene qualora l'asse di anisotropia non giaccia sul piano di incidenza o ortogonale ad esso.

Possiamo ora collegare le ampiezze dell'onda ai due lati del mezzo con una generica matrice di trasferimento \mathbf{T} :

$$\begin{pmatrix} A_s \\ B_s \\ A_p \\ B_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} & T_{14} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} & T_{24} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} & T_{34} \\ T_{41} & T_{42} & T_{43} & T_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_s \\ 0 \\ C_p \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

Se si pensa al campione come un mezzo stratificato, costituito da piani successivi di spessore d_i , si possono definire le matrici di trasferimento parziale \mathbf{T}_{ip} che connettono le componenti planari dell'onda tra l'interfaccia a $z = z_i$ e $z = z_i + d_i$; il prodotto di tutte le N matrici parziali fornisce le componenti planari delle ampiezze a $z = z_N$ date quelle a $z = 0$. Queste matrici assumono che le componenti delle onde siano già state proiettate sul piano e per questo definiamo due matrici, \mathbf{L}_a , che ha il ruolo di proiettare le componenti planari delle onde incidente e riflessa alla prima interfaccia, e \mathbf{L}_f , che proietta le ampiezze trasmesse dall'ultima interfaccia al mezzo d'uscita:

per cui si può esprimere la matrice di trasferimento come

$$\mathbf{T} = \mathbf{L}_a^{-1} \prod_{i=1}^N [\mathbf{T}_{ip}(d_i)]^{-1} \mathbf{L}_f = \mathbf{L}_a^{-1} \prod_{i=1}^N \mathbf{T}_{ip}(-d_i) \mathbf{L}_f \quad (4.11)$$

dove si è sfruttata la simmetria del sistema per l'inversione di \mathbf{T}_{ip} . I coefficienti di riflessione e trasmissione, definiti rispettivamente come l'ampiezza dell'onda riflessa e trasmessa in relazione a quella dell'onda incidente, sono esprimibili come funzione unicamente degli elementi della matrice di trasferimento. Di seguito sono riportati quattro degli otto coefficienti definibili dalle equazioni lineari (4.10)

$$\begin{aligned} r_{ss} &\equiv \left(\frac{B_s}{A_s} \right)_{A_p=0} = \frac{T_{21}T_{33} - T_{23}T_{31}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}} \\ t_{sp} &\equiv \left(\frac{C_p}{A_s} \right)_{A_p=0} = \frac{-T_{31}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}} \\ r_{sp} &\equiv \left(\frac{B_p}{A_s} \right)_{A_p=0} = \frac{T_{41}T_{33} - T_{43}T_{31}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}} \\ t_{ss} &\equiv \left(\frac{C_s}{A_s} \right)_{A_p=0} = \frac{T_{33}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}} \end{aligned} \quad (4.12)$$

si possono, in modo analogo, definire i coefficienti per luce incidente polarizzata p .

L'ellissometria generalizzata ci aiuta a ricavare i parametri ottici, misurando il cambiamento di polarizzazione della luce. Attraverso il rapporto delle ampiezze delle onde incidenti e riflesse si può definire il parametro ρ

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = \left(\frac{B_p}{A_p} \right) \left(\frac{B_s}{A_s} \right)^{-1} \quad (4.13)$$

Se χ è il rapporto tra la componente p e la componente s dell'onda incidente allora si può scrivere

$$\rho = \frac{1}{\chi} \frac{T_{41}(T_{33} - \chi T_{13}) + T_{43}(\chi T_{11} - T_{31})}{T_{21}(T_{33} - \chi T_{13}) + T_{23}(\chi T_{11} - T_{31})} \quad (4.14)$$

che utilizzando le espressioni ricavate precedentemente per i coefficienti (4.3)

$$\rho = \left(\frac{r_{pp}}{r_{ss}} + \frac{r_{sp}}{r_{ss}} (\chi)^{-1} \right) \left(1 + \frac{r_{pp} r_{ps}}{r_{ss} r_{pp}} \chi \right)^{-1} \quad (4.15)$$

quindi il parametro ρ è combinazione di tre rapporti esprimibili in funzione dei rapporti dei coefficienti ottici e del rapporto tra le ampiezze dell'onda

incidente. La base dell'ellissometria sta nella definizione di tre elementi di matrice di riflessione linearmente indipendenti

$$\frac{r_{pp}}{r_{ss}} = R_{pp} \quad \frac{r_{ps}}{r_{pp}} = R_{ps} \quad \frac{r_{sp}}{r_{ss}} = R_{sp} \quad (4.16)$$

così che

$$\rho = [R_{pp} + R_{sp}(\chi)^{-1}](1 + R_{pp}R_{ps}\chi)^{-1} \quad (4.17)$$

Restringiamo questa analisi al caso di mezzi in cui ogni strato sia *omogeneo*, cioè le proprietà ottiche siano indipendenti da z se non per le discontinuità in corrispondenza delle interfacce. Partendo dalle equazioni di Maxwell in forma matriciale si arriva a scrivere la seguente equazione per le componenti planari del campo elettrico e magnetico[4]:

$$\frac{\partial}{\partial z}\psi(z) = ik_0\Delta(z)\psi(z) \quad (4.18)$$

dove

$$\psi(z) = (E_x, E_y, H_x, H_y)^T(z), \quad k_0 = \frac{\omega}{c}.$$

La matrice Δ dipende dal tensore dielettrico e dalle componenti del vettore d'onda \mathbf{k}_a

$$\Delta = \begin{pmatrix} -\frac{k_x}{k_a} \frac{\varepsilon_{31}}{\varepsilon_{33}} & -\frac{k_x}{k_a} \frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{33}} & \frac{k_x k_y}{k_a^2 \varepsilon_{33}} & 1 - \frac{k_x^2}{k_a^2 \varepsilon_{33}} \\ -\frac{\varepsilon_{31}}{\varepsilon_{33}} \frac{k_y}{k_a} & -\frac{\varepsilon_{31}}{\varepsilon_{33}} \frac{k_y}{k_a} & \frac{k_y^2}{k_a^2 \varepsilon_{33}} - 1 & -\frac{k_x k_y}{k_a^2 \varepsilon_{33}} \\ \frac{\varepsilon_{23} \varepsilon_{31}}{\varepsilon_{33}} - \varepsilon_{21} - \frac{k_x k_y}{k_a^2} & \frac{k_x^2}{k_a^2} - \varepsilon_{22} + \frac{\varepsilon_{23} \varepsilon_{32}}{\varepsilon_{33}} & -\frac{\varepsilon_{23} k_y}{\varepsilon_{33} k_a} & \frac{k_x}{k_a} \frac{\varepsilon_{23}}{\varepsilon_{33}} \\ \varepsilon_{11} - \frac{k_y^2}{k_a^2} - \frac{\varepsilon_{13} \varepsilon_{31}}{\varepsilon_{33}} & \frac{k_x k_y}{k_a^2} + \varepsilon_{12} - \frac{\varepsilon_{13} \varepsilon_{32}}{\varepsilon_{33}} & \frac{\varepsilon_{13} k_y}{k_a \varepsilon_{33}} & -\frac{k_x}{k_a} \frac{\varepsilon_{13}}{\varepsilon_{33}} \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

Se il mezzo è omogeneo Δ non dipende da z e la soluzione dell'equazione differenziale (4.18) si può scrivere formalmente definendo la matrice di trasferimento parziale \mathbf{T}_p come segue:

$$\psi(z+d) = e^{i\frac{\omega}{c}\Delta d}\psi(z) = \mathbf{T}_p\psi(z) \quad (4.20)$$

La matrice \mathbf{T}_p connette le componenti sul piano dei campi elettrico e magnetico su due interfacce separate dalla distanza d . È importante notare che essa tiene conto degli effetti di tutte le riflessioni multiple considerando le onde progressive e regressive propagantesi nel mezzo. Per determinare \mathbf{T}_p si può sviluppare l'esponenziale per piccoli valori dello spessore d , oppure, come dimostrato da Wöhler [37], applicando il teorema di Cayley-Hamilton se ne può trovare un'espressione come espansione finita in termini della matrice Δ , indipendente da d :

$$\mathbf{T}_p = e^{i\frac{\omega}{c}\Delta d} = \beta_0\mathbb{I} + \beta_1\Delta + \beta_2\Delta^2 + \beta_3\Delta^3 \quad (4.21)$$

I coefficienti β_i soddisfano le equazioni

$$e^{i\frac{\omega}{c}q_k d} = \sum_{j=0}^3 \beta_j q_k^j \quad \text{con} \quad k = 1, 4. \quad (4.22)$$

dove q_i sono gli autovalori della matrice Δ . La matrice caratterizzata finora collega le ampiezze delle componenti all'interno del materiale investigato, mentre rimangono da definire le matrici di transizione \mathbf{L}_a e \mathbf{L}_f che vanno a costituire la matrice di trasferimento totale \mathbf{T} . L'onda può avere un angolo di incidenza obliquo ed è necessario che le matrici di transizione connettano le componenti planari dei modi s e p negli ambienti esterni con le componenti dei vettori campo elettrico e magnetico nel campione. La matrice di ingresso \mathbf{L}_a proietta le parti tangenziali delle onde del mezzo incidente attraverso la prima interfaccia: sia Ψ_a il vettore che descrive i modi nel mezzo incidente e siano Ψ_{inc} e Ψ_{ref} i vettori contenenti le componenti nel piano a $z = 0$ dei campi elettrico e magnetico associati all'onda incidente e riflessa, si può dunque definire \mathbf{L}_a come

$$\mathbf{L}_a \Psi_a = \Psi_{inc}(z = 0) + \Psi_{ref}(z = 0), \quad \Psi_a \equiv (A_s, B_s, A_p, B_p)^T \quad (4.23)$$

Nel mezzo in questione le componenti del campo magnetico sono legate a quelle del campo elettrico dall'indice di rifrazione n , dunque nel sistema di riferimento finora utilizzato, facendo le debite considerazioni geometriche, si possono scrivere le espressioni per i vettori

$$\begin{aligned} \Psi_{inc} &= (A_p \cos \Phi_a, A_s, -n_a A_s \cos \Phi_a, n_a A_p)^T \\ \Psi_{ref} &= (-B_p \cos \Phi_a, B_s, n_a B_s \cos \Phi_a, n_a B_p)^T \end{aligned} \quad (4.24)$$

dove Φ_a è l'angolo di incidenza tra il vettore d'onda nel piano $(x-z)$ e l'asse z . Per ottenere \mathbf{T} è richiesta la conoscenza di \mathbf{L}_a^{-1} (eq. 4.11) che ora si ottiene dalla relazione (4.23)

$$L_a^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & -(n_a \cos \Phi_a)^{-1} & 0 \\ 0 & 1 & (n_a \cos \Phi_a)^{-1} & 0 \\ 1/\cos \Phi_a & 0 & 0 & 1/n_a \\ -1/\cos \Phi_a & 0 & 0 & 1/n_a \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

Un analogo ragionamento può essere fatto per la matrice di uscita \mathbf{L}_f sempre nell'ipotesi di un mezzo isotropo, considerando che non sono presenti onde regressive si può scrivere

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_f \Psi_f &= \Psi_{tr}(z = z_N), \quad \Psi_f \equiv (C_s, 0, C_p, 0)^T \\ \Psi_{tr} &= (C_p \cos \Phi_f, C_s, -n_f C_s \cos \Phi_f, n_f C_p)^T \end{aligned} \quad (4.26)$$

così la matrice di uscita assume l'espressione

$$L_f = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cos \Phi_f & -\cos \Phi_f \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ -n_f \cos \Phi_f & n_f \cos \Phi_f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n_f & n_f \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

dove Φ_f si ottiene dalla legge di Snell

$$\sin \Phi_f = \frac{n_a}{n_f} \sin \Phi_a \quad (4.28)$$

Per rendere più chiaro il formalismo facciamo una semplice analisi su un mezzo isotropo di spessore l e indice di rifrazione reale n_a . Nel caso di uno strato isotropo il tensore dielettrico è multiplo della matrice identità e la matrice Δ può essere scritta

$$\Delta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 - (k_x/k_a)^2/n_a^2 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & (k_x/k_a)^2 - n_a^2 & 0 & 0 \\ n_a^2 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

i cui 4 autovalori sono $q_1 = q_2 = \sqrt{n_a^2 - (k_x/k_a)^2} = q$ e $q_3 = q_4 = -\sqrt{n_a^2 - (k_x/k_a)^2} = -q$. Il sistema (4.22) in questo caso (isotropo) non è risolvibile per la degenerazione degli autovalori, tranne che per un opportuno procedimento di limite nelle simulazioni computazionali, per cui conviene esprimere l'espressione (4.20) nelle funzioni seno e coseno ed espanderle tenendo conto delle proprietà della matrice Δ ottenendo

$$\begin{aligned} T_p &= E \cos(k_0 l) + \frac{i\Delta}{q} \sin(k_0 l) \\ &= \begin{pmatrix} \cos k_0 l & 0 & 0 & i \sin(k_0 l)/n_a \\ 0 & \cos k_0 l & -i \sin(k_0 l)/n_a & 0 \\ 0 & -i n_a \sin(k_0 l) & \cos k_0 l & 0 \\ i \sin(k_0 l) n_a & 0 & 0 & \cos k_0 l \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.30)$$

Analizziamo, come prima applicazione di questa matrice di trasferimento, una cavità costituita da due specchi dielettrici. Ogni DBR è composto da 16 strati alternati (8 periodi) di materiali isotropi a indice di rifrazione costante (n_1 e n_2) la cui lunghezza sia rispettivamente $a = \bar{\lambda}/(4n_1)$ e $b = \bar{\lambda}/(4n_2)$, come in figura (1.4), costruita in modo che il fotone di cavità, per incidenza normale, abbia lunghezza d'onda di 400 nm. Supponiamo che il mezzo incidente e il mezzo di uscita siano costituiti dall'aria così che $n_{ext} = 1$ e che il mezzo attivo della cavità abbia indice di rifrazione costante pari a 2 e spessore pari a 200 nm, così da essere risonante per il modo $\lambda/2$. La riflettività di questo sistema è illustrata in figura 4.4, a confronto con un

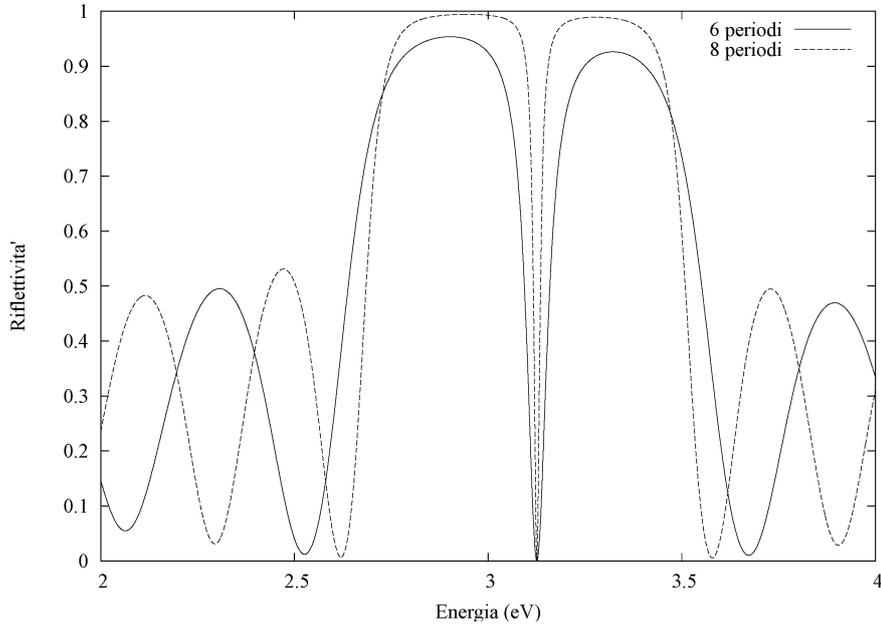


Figura 4.4. Spettro di riflettività di una cavità a specchi dielettrici. $n_1 = 1.46$, $n_2 = 2$, $\bar{\lambda} = 400nm$, $n_{ext} = 1$. Viene messa in evidenza la variazione della riflettività con il numero di periodi dello specchio dielettrico, sono simulate cavità con specchi da 6 e 8 periodi

sistema analogo ma costituito da specchi dielettrici con soli 6 periodi. Si riscontra il tipico andamento della riflettività di una cavità dielettrica con la zona ad alta riflettività la cui larghezza dipende dal contrasto tra gli indici di rifrazione e l'energia risonante è consistente con la lunghezza d'onda per cui è stato costruito il modo fotonico ($400nm \sim 3.1eV$). Il modo di cavità all'energia risonante coincide con una zona di riflettività nulla come previsto dalla teoria. Essendo graficata anche la riflettività con specchi dielettrici di 6 periodi si possono confrontare le differenze tra i due sistemi, tra cui il calo di riflettività della *stop-band*, quindi la diminuzione di efficacia della cavità e l'allargamento del fotone di cavità.

Anche per questo modello analizziamo un esempio anisotropo in maniera analoga a quanto fatto nel capitolo precedente. In particolare riproduciamo lo stesso sistema analizzato con il formalismo quantistico per mostrare la consistenza dei due modelli.

4.4 Simulazione

Applichiamo questo modello ad un esempio analogo a quello studiato nel capitolo precedente con il formalismo quantistico. Anche questa volta prenderemo in considerazione un materiale anisotropo in microcavità. Lo spettro di assorbimento presenta una progressione vibronica i cui parametri sono identici a quelli dell'esempio del capitolo 3: $\hbar\omega_{ph} = 0.3$ eV, $E_0 = 2.5$ eV, $S = 0.8$.

Consideriamo la configurazione di figura (4.2) dove la luce incidente ha una componente \mathbf{k}_y diversa da 0 lungo l'asse y e incide con un angolo $\pi/4$ sul piano $(x-z)$ ma il momento di dipolo è disposto lungo l'asse x , questa configurazione permette di mettere in evidenza il mescolamento delle polarizzazioni. Le caratteristiche della cavità sono ancora una volta $L_c = 260$ nm, $\varepsilon_c = 1$ (costante dielettrica di background), i due specchi sono specchi dielettrici ad alto contrasto di indici, quindi la riflettività è molto elevata in tutto l'intervallo investigato; il numero di periodi dei DBR è stato stimato in modo da avere una larghezza del modo fotonico di cavità analoga a quella ottenuta con il modello dei quasimodi. Prendiamo in esame spettri analoghi a quelli del capitolo precedente.

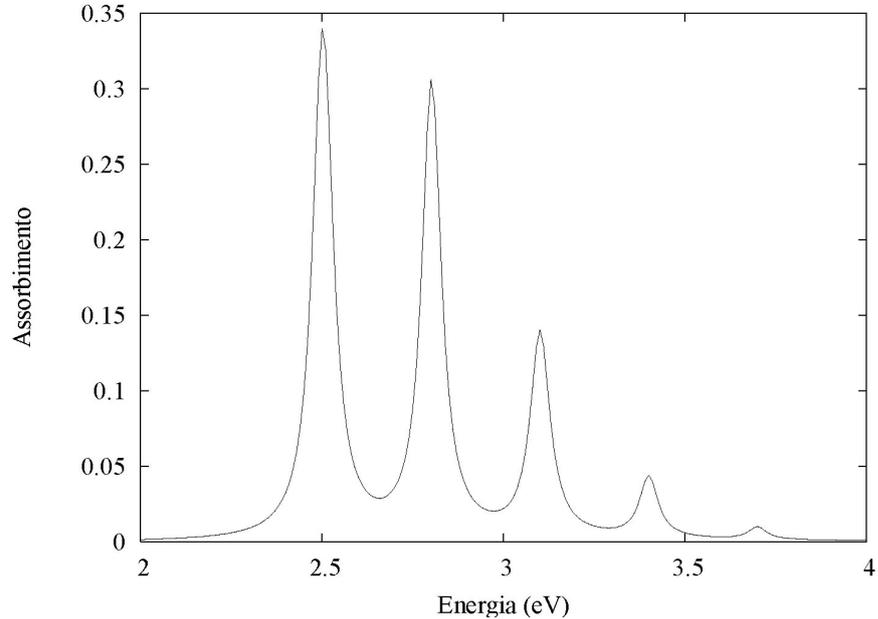


Figura 4.5. Spettro di assorbimento delle strato di materiale fuori cavità. Si confronti con Fig. (3.2).

Gli spettri sono molto simili a quelli del capitolo precedente, per cui

S	0.8
Lunghezza cavità	2600 Å
ε_c	1
f_{2D}	0.1
E_0	2.5 eV
$\hbar\omega_{ph}$	0.3 eV
Larghezza di riga	0.05 eV
Indici di rifrazione DBR	$n_1 = 1.3, n_2 = 3.6$

Tabella 4.1. Elenco dei parametri utilizzati per la simulazione

non ci soffermeremo sulle implicazioni fisiche deducibili dagli spettri ricavati, rimandando al capitolo 3, ma analizzeremo in dettaglio le differenze che emergono rispetto al modello quantistico e ci soffermeremo sull'analisi dell'anisotropia del sistema. Evidenziamo tuttavia che i punti di maggiore assorbimento si confermano essere quelli in prossimità delle risonanze, dove la parte immaginaria del tensore dielettrico (indicativamente proporzionale all'assorbimento) raggiunge i valori maggiori. Anche in questo caso si nota il modo polaritonico, derivante dal mescolamento delle componenti, che attraversa le curve di dispersione dei modi che manifestano *anticrossing*, creando punti di bassissima riflettività.

La differenza più rilevante tra i due modelli risiede nell'analisi del comportamento del fotone di cavità. Nel modello quantistico viene trattato fenomenologicamente inserendo una larghezza di riga costante legata alla riflettività degli specchi della cavità, il modello macroscopico invece grazie al formalismo della matrice di trasferimento ne caratterizza la larghezza analiticamente, quindi come corretta funzione di energia e vettore d'onda. Anche per questo motivo preferiremo usare quest'ultimo formalismo nelle simulazioni del prossimo capitolo. Questo comporta qualche piccola differenza nel comportamento ottico del materiale soprattutto per quanto riguarda le zone di dispersione prevalentemente fotoniche; qualche leggera differenza è anche dovuta agli spettri di partenza non identici, che portano qualche differenza di accoppiamento soprattutto nelle risonanze ad energie più alte.

Per capire meglio come influisce sulle proprietà ottiche l'anisotropia delle molecole che compongono il materiale monocristallino consideriamo una disposizione differente da quella considerata nell'esempio precedente. Consideriamo un mezzo attivo anisotropo con simmetria uniassiale, il cui asse principale sia disposto lungo il piano della cavità (x - y), inclinato rispetto all'asse x di un angolo α e la luce incida con un vettore d'onda disposto sul piano (x - z), come illustrato nella figura (4.10.a). Prendiamo in analisi un parametro che misuri l'effettivo mescolamento tra le componenti, come

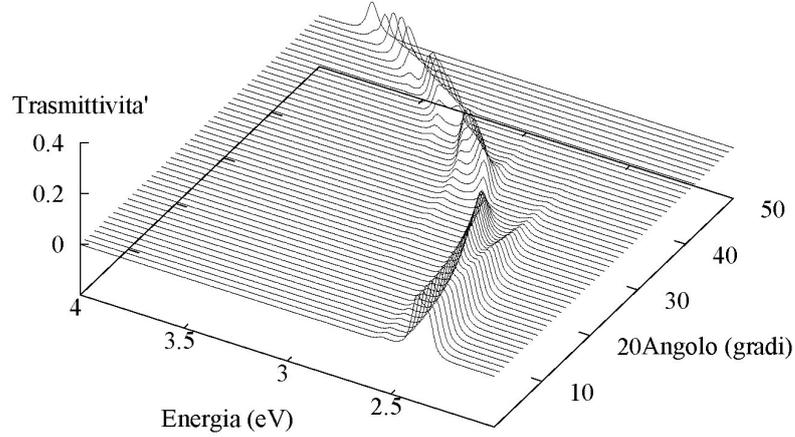


Figura 4.6. Spettro di trasmissione di luce polarizzata s con luce incidente polarizzata s ottenuto col formalismo della matrice di trasferimento. Si confronti con la Fig.(3.4).

$\mathbf{T}_s^{(p)}$, la luce trasmessa polarizzata s con luce incidente polarizzata p . In figura (4.10.a) è illustrata la geometria del sistema, mentre le figure (4.10.b-f) mostrano gli spettri di trasmittività in funzione dell'angolo α (rispettivamente $0, \pi/12, \pi/6, \pi/4, \pi/3$) Lo spettro per $\alpha = 0$ rappresenta una direzione preferenziale per il momento di dipolo, infatti tale direzione interagisce solo con la componente del modo di cavità polarizzata p , con campo elettrico parallelo al piano di incidenza. La componente s non ha proiezioni sul piano ($x-z$) per cui non si ha mescolamento delle polarizzazioni e in tutto l'intervallo $T_s^{(p)} = 0$. Al crescere dell'angolo ($\alpha = \pi/12$, figura 4.10.c) si nota un principio di mescolamento tra le componenti seppure ancora molto debole rispetto ai coefficienti di trasmissione con la stessa polarizzazione di quella incidente. Al crescere dell'angolo il mescolamento delle componenti assume un carattere sempre più rilevante, e si può osservare che è cospicuo soprattutto lungo la zona di dispersione tipicamente fotonica, come si può intuire dagli spettri di riflettività, in cui compare un modo di carattere apparentemente fotonico che attraversa le curve di dispersione dei modi polaritonici. In prossimità delle risonanze il coefficiente $\mathbf{T}_s^{(p)}$ subisce un allargamento e presenta due picchi, rimanendo visibile principalmente sulla curva di dispersione parabolica. Al crescere dell'angolo aumenta il mescolamento perchè cresce la componente del dipolo lungo y , asse lungo il quale la luce è polarizzata s . Quando il momento di dipolo acquisisce una componente maggiore

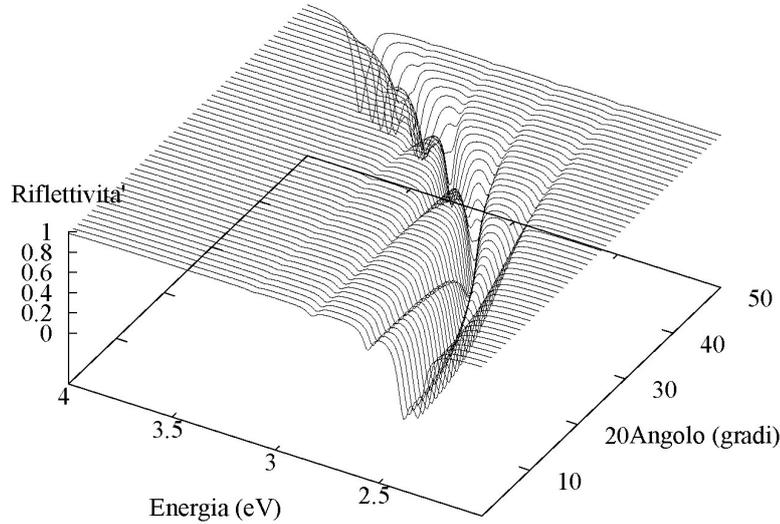


Figura 4.7. Spettro di riflessione polarizzato s con luce incidente polarizzata s ottenuto col formalismo della matrice di trasferimento. Si confronti con la Fig.(3.5).

lungo l'asse y ($\alpha = \pi/3$, figura 4.10.f) una maggior componente viene convertita lungo questo asse, per cui il parametro $\mathbf{T}_s^{(p)}$ continua a crescere e la luce trasmessa è polarizzata s in misura maggiore che non a più piccoli angoli. Ad $\alpha = \pi/2$ la luce incidente polarizzata p (sul piano $x-z$) non ha proiezioni lungo il momento dipolo che giace sull'asse y e si ripete la situazione di figura(4.10.b).

Per riassumere, questo modello macroscopico effettua un'analisi accurata riproducendo la configurazione del sistema: parte dalla caratterizzazione dei singoli strati del sistema per mezzo del tensore dielettrico dei materiali e giunge alla caratterizzazione delle proprietà ottiche del sistema con un'analisi ellissometrica portata avanti tramite il formalismo della matrice di trasferimento 4×4 .

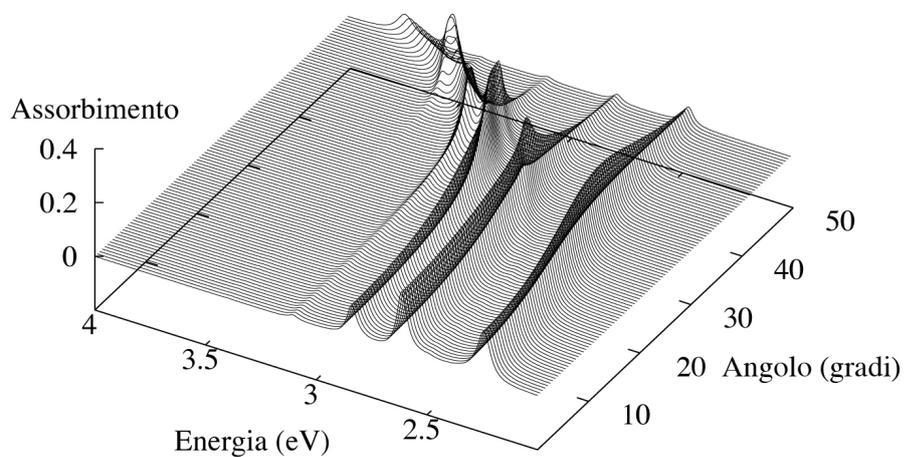


Figura 4.8. Spettro di assorbimento con luce incidente polarizzata s ottenuto col formalismo della matrice di trasferimento. Si confronti con la Fig.(3.6).

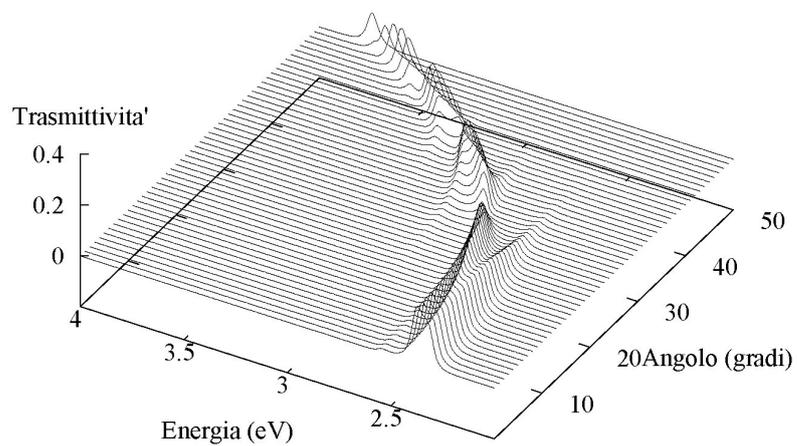


Figura 4.9. Spettro di trasmissione di luce polarizzata s con luce incidente polarizzata p ottenuto col formalismo della matrice di trasferimento. Si confronti con la Fig.(3.7).

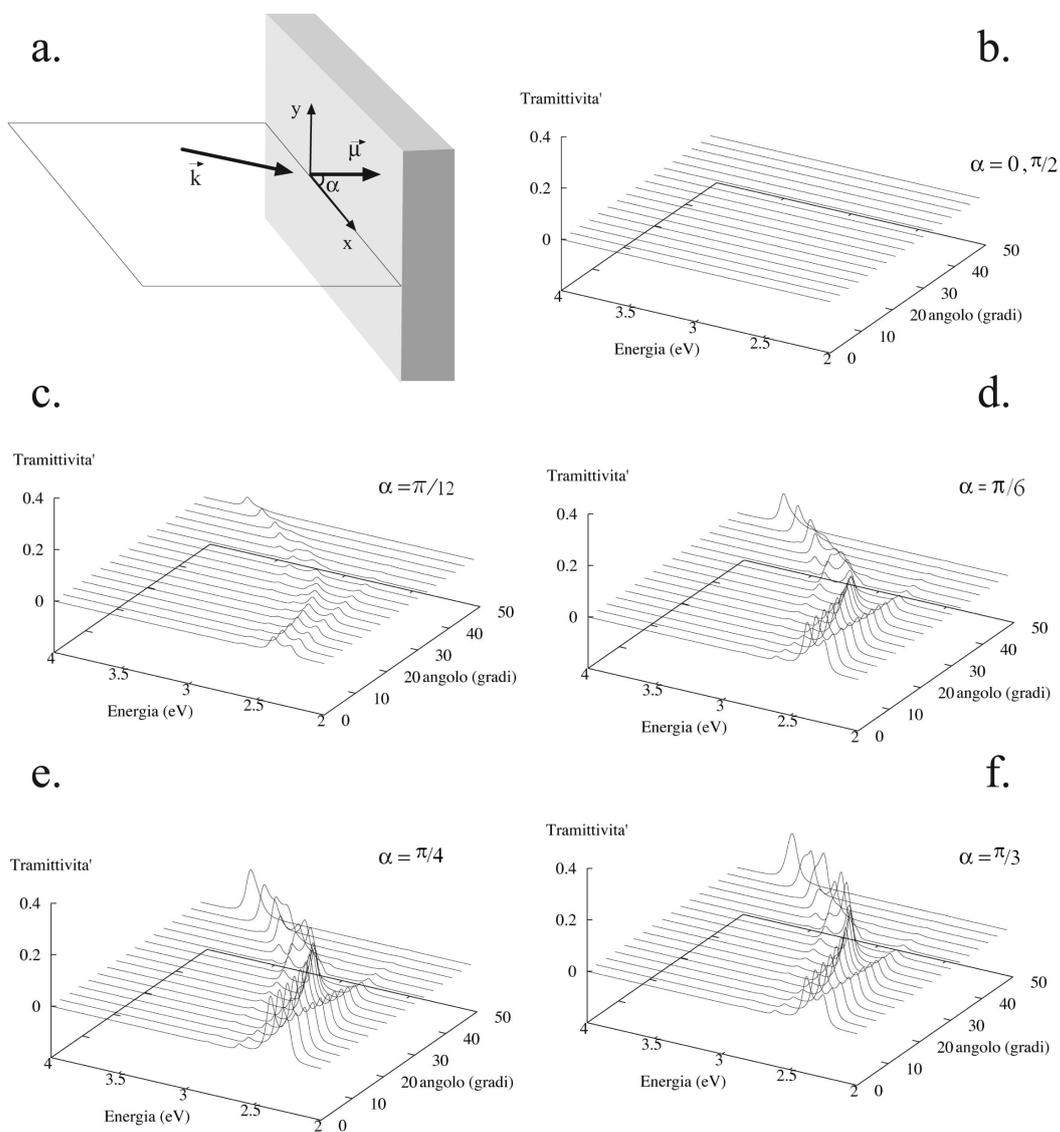


Figura 4.10. Spettri di trasmissione di luce polarizzata s con luce incidente polarizzata p in funzione dell'orientazione del momento di dipolo. Nell'inserto a . è illustrata la geometria del sistema

Capitolo 5

Risultati sperimentali e simulazioni

Questo capitolo è dedicato all'analisi delle proprietà ottiche di un'ampia varietà di casi interessanti e alla simulazione dei risultati sperimentali finora ottenuti. La prima parte del capitolo prende in esame casi caratteristici per le loro larghezze di riga e per le loro distribuzioni di intensità, ogni esempio viene commentato in dettaglio. La seconda parte del capitolo si propone di riprodurre le condizioni sperimentali dell'esperimento di Holmes e Forrest [12] simulandone i risultati.

In questo capitolo sarà utilizzato principalmente il modello macroscopico per la sua maggior flessibilità, inoltre ne è stata verificata la consistenza con quello quantistico. Il parametro f sarà utilizzato come intera costante di proporzionalità.

5.1 Simulazioni

Gli esempi che seguono mirano a mostrare la varietà dei casi che il modello costruito è in grado di riprodurre e per il loro carattere principalmente esemplificativo riproducono casi non necessariamente di immediato interesse sperimentale.

5.1.1 Specchi dielettrici

In prima istanza analizziamo più in dettaglio il comportamento di una cavità a specchi dielettrici al variare dell'angolo di incidenza sul piano ($x-z$). In figura 5.1 è graficata la riflettività polarizzata p con luce incidente anch'essa

polarizzata p ($R_p^{(p)}$) per una microcavità a specchi dielettrici. Si nota lo spostamento ad energie più alte della posizione della *stop-band* (intervallo ad alta riflettività) al crescere dell'angolo di incidenza, inoltre è evidente un simile comportamento per il fotone di cavità, che ha un comportamento quasi parabolico al crescere del vettore d'onda nel piano, quindi al crescere dell'angolo. Si nota il degrado della qualità della cavità per quanto riguarda la polarizzazione p al crescere dell'angolo di incidenza come era stato previsto nel caso di incidenza obliqua (pag. 15). In figura 5.2 si vede invece come la qualità del DBR addirittura migliori al crescere dell'angolo per quanto riguarda la riflettività con luce incidente polarizzata s . Questo è dovuto al fatto che il piano x - z rappresenta per la polarizzazione s una direzione ad alta simmetria, infatti, ricordando che questa polarizzazione è quella perpendicolare al piano di incidenza, al crescere dell'angolo e quindi della componente di \mathbf{k} lungo x , l'unico effetto è l'incremento dell'energia del fotone di cavità senza un effetto diretto sulla direzione ortogonale al piano di incidenza.

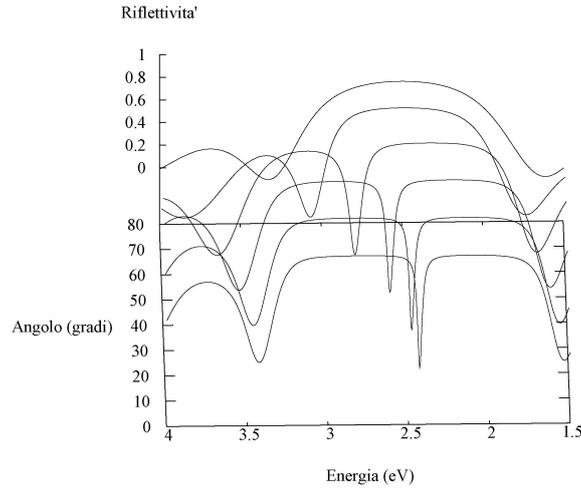


Figura 5.1. Riflettività polarizzata p , con luce incidente polarizzata p , di una microcavità a specchi dielettrici in funzione dell'angolo di incidenza. $n_1=1.5$, $n_2=3$, $n_{cav}=1.41$, $n_{in}=1$, $L_c=180$ nm, $\bar{\lambda}=500$ nm, 3 periodi

5.1.2 Accoppiamento forte e debole

Analizziamo ora i cambiamenti negli spettri di riflettività e assorbimento al variare delle larghezze di riga degli stati eccitonici e dei modi di cavità. Iniziamo analizzando un mezzo isotropo caratterizzato da una successione di risonanze molto strette. Consideriamo un'energia di Gap di 2 eV e un'en-

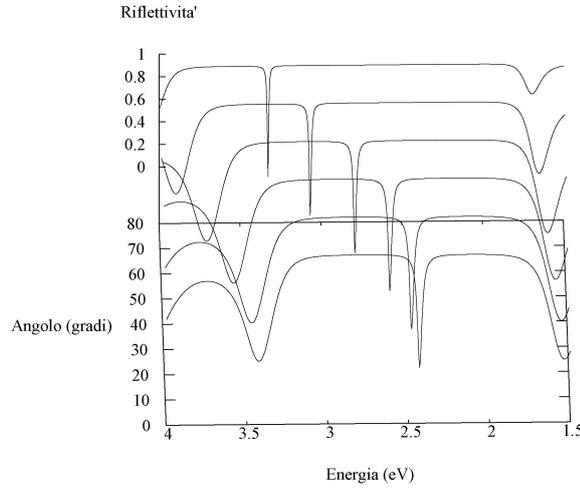


Figura 5.2. Riflettività polarizzata s , con luce incidente polarizzata s , di una microcavità a specchi dielettrici in funzione dell'angolo di incidenza sul piano x - z ortogonale alla polarizzazione. $n_1=1.5$, $n_2=3$, $n_{cav}=2$, $n_{in}=1$, $L_c=125$ nm, $\lambda=500$ nm, 3 periodi

energia fononica di 0.3 eV con un parametro di Huang-Rhys pari a 1. Questo, inserendo una larghezza di riga di 0.05 eV per ogni transizione, porta 4 risonanze lorentziane per la parte immaginaria del tensore dielettrico. Dal tensore dielettrico si ricava lo spettro di assorbimento fuori dalla cavità che è riportato nell'insero della figura 5.3. Sono riportati due spettri di riflettività (5.4 e 5.3) da cui è evidente come il modo fotonico si accoppi fortemente con tutti i modi eccitonici presenti. Infatti è chiaro come tutti gli autostati del sistema rimangano separati al crescere del vettore d'onda nel piano. Si nota come gli stati eccitonici con più bassa energia presentino una dispersione molto bassa legata al fatto che si accoppiano fortemente al fotone di cavità a piccoli angoli, ovvero dove anche la sua dispersione è quasi piatta; infatti il primo modo polaritonico ha carattere fortemente fotonico solo a piccoli angoli. Si vede come la componente fotonica, caratterizzata in una simulazione di riflettività come questa, si sposti seguendo la dispersione del fotone di cavità. All'aumentare dell'angolo diventa più evidente l'*anticrossing*, come accade ad esempio tra il terzo e quarto modo polaritonico. Si può concludere che avviene accoppiamento forte poichè in ogni curva caratterizzata si possono notare 4 evidenti minimi di riflettività (3 risonanze eccitoniche ed un modo fotonico di cavità), trascurando lo stato eccitonico a 2.9 eV che nel range investigato non si accoppia al fotone di cavità (lo farebbe se l'intervallo di k_{\parallel} fosse più ampio). Per chiarezza nella figura 5.4 sono evidenziate le transizioni eccitoniche a cui i modi polaritonici tendono a

grandi \mathbf{k} , nei prossimi esempi trascureremo questa indicazione. Infine analizziamo lo spettro di assorbimento (figura 5.5): i massimi di assorbimento si hanno dove è massimo l'accoppiamento, cioè per valori del modo di cavità uguali ai valori delle risonanze eccitoniche, infatti ricordiamo che la parte complessa del tensore dielettrico è direttamente legata a questa quantità. Inoltre, come ci aspettavamo, l'assorbimento è tanto più intenso quanto lo è la forza d'oscillatore, per questo i primi due picchi, su cui è ripartita maggiormente la forza della transizione, presentano assorbimenti più intensi alla risonanza.

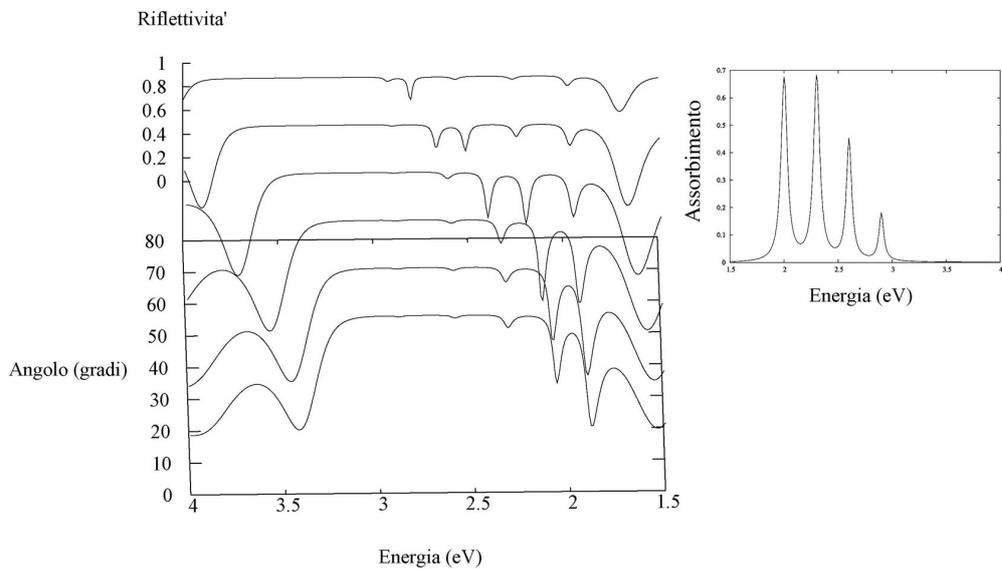


Figura 5.3. Riflettività di una microcavità a specchi dielettrici in funzione dell'angolo di incidenza. L'inserto contiene lo spettro di assorbimento fuori cavità del mezzo attivo isotropo che presenta 4 picchi molto stretti.

Prendiamo ora in considerazione un sistema analogo che presenti un solo picco molto più largo e meno intenso degli altri come quello caratterizzato nell'inserto di figura 5.6, in cui la transizione (0-1) ha una larghezza di riga di 0.3 eV , mentre le altre sono molto più strette (0.05 eV). Viene poi effettuata un'analisi analoga a quella del passo precedente e nelle figure 5.6 e 5.7 sono riportate le curve di riflettività e assorbimento che andiamo a commentare.

Il secondo stato eccitonico (0-1) questa volta è debolmente accoppiato al modo di cavità ed interviene solo come perturbazione alla dispersione del fotone di cavità che invece è fortemente accoppiato alle due transizioni (0-0) e (0-2). Questo comporta un evidente anticrossing del polaritone centrale con quello inferiore a piccoli angoli e a quello superiore a grandi angoli. La

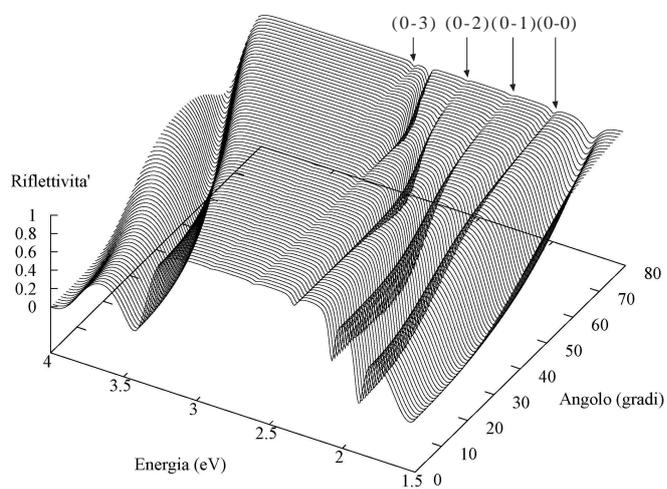


Figura 5.4. Riflettività del materiale illustrato in figura 5.3 con campionamento angolare più fitto. Le frecce indicano i modi eccitonici che, a grandi \mathbf{k} , costituiscono la componente principale dei corrispondenti modi polaritonici.

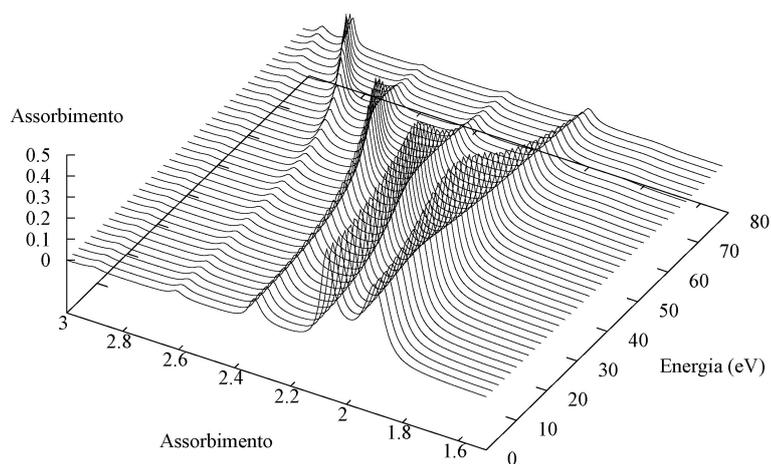


Figura 5.5. Assorbimento del materiale illustrato in figura 5.3

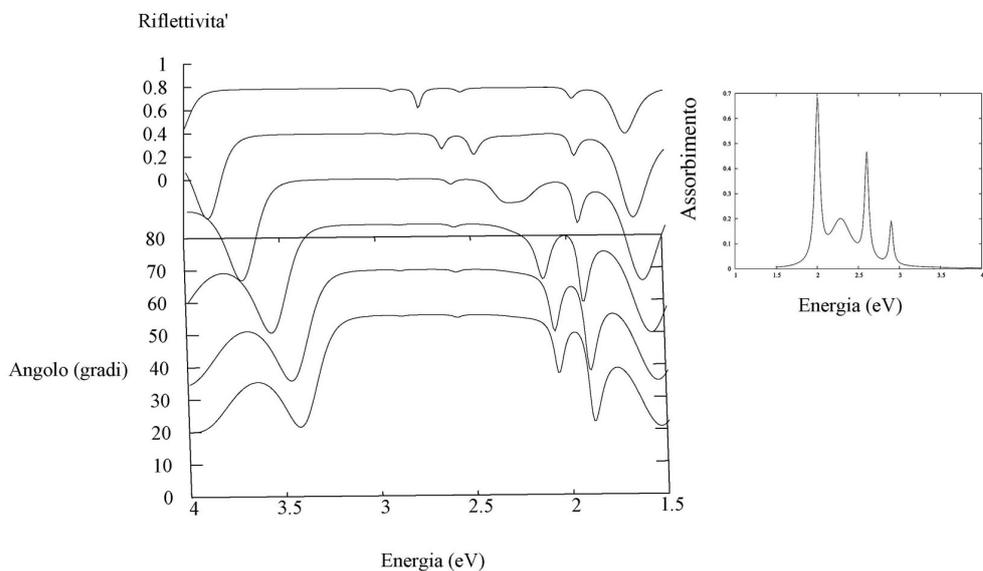


Figura 5.6. Riflettività di una microcavità a specchi dielettrici in funzione dell'angolo di incidenza. L'inserto contiene lo spettro di assorbimento fuori cavità del mezzo attivo isotropo, analogo al precedente tranne che per un picco, (0-0), più largo (0.3 eV).

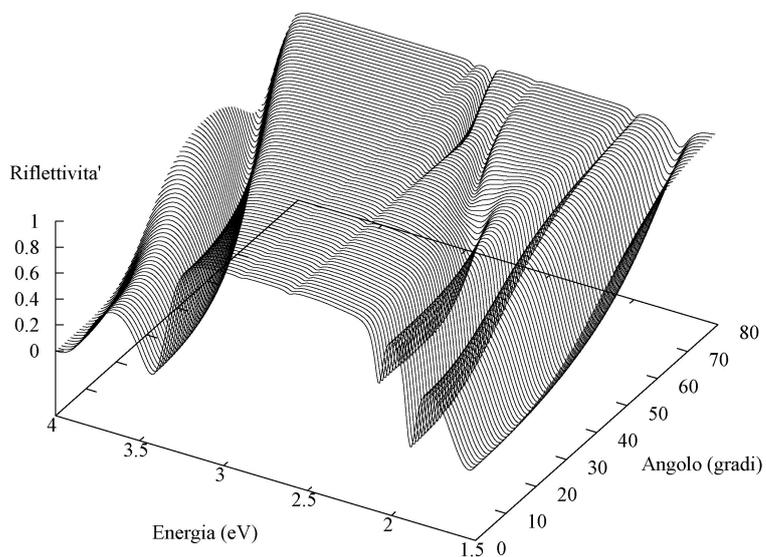


Figura 5.7. Riflettività del materiale illustrato in figura 5.6 con campionamento angolare più fitto.

presenza della transizione (0-1) è comunque evidente ad un angolo $\sim 44^\circ$ dove avviene la risonanza.

Consideriamo ancora un caso assolutamente analogo, ma in cui anche la prima transizione (0-0) è molto larga (0.3 eV) fornendo uno spettro di assorbimento come quello nell'insero di figura 5.8. Procedendo ad un'analisi simile alle precedenti analizziamo gli spettri di riflettività e assorbimento.

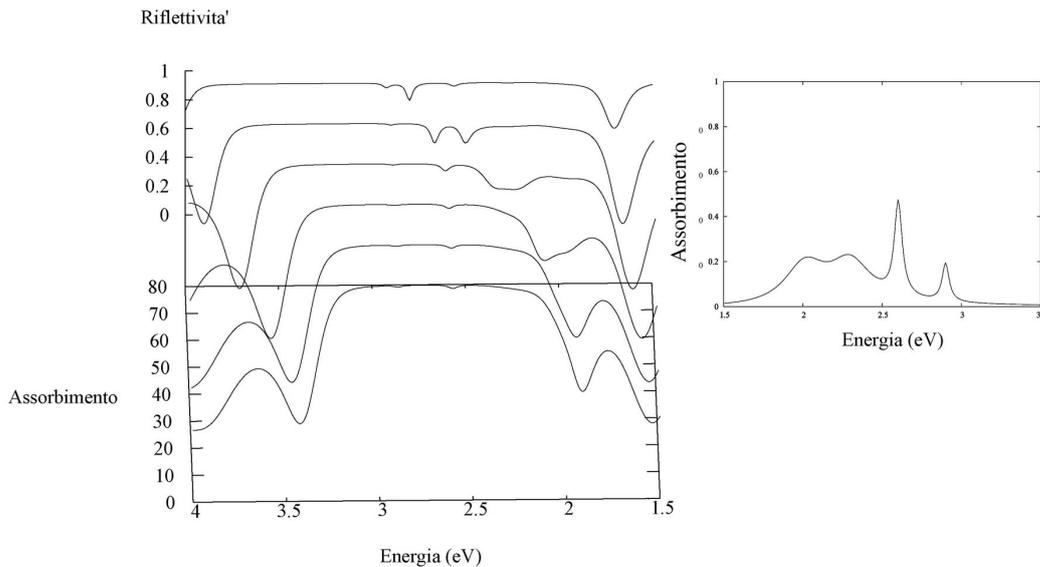


Figura 5.8. Riflettività di una microcavità a specchi dielettrici in funzione dell'angolo di incidenza. L'insero contiene lo spettro di assorbimento fuori cavità del mezzo attivo isotropo, con due picchi, (0-0) e (0-1), più larghi (0.3 eV).

Questa volta le prime due transizioni si accoppiano debolmente al fotone di cavità, infatti si può vedere come sostanzialmente il modo fotonico segua la sua tradizionale curva di dispersione. I modi eccitonici debolmente accoppiati intervengono incrementando le larghezze del modo fotonico in corrispondenza delle risonanze e la presenza di assorbimenti diminuisce l'intensità della luce riflessa. Nel regime di accoppiamento debole è interessante sottolineare come, non avvenendo ibridizzazione tra modi fotonici ed eccitonici, la componente fotonica investigata in queste simulazioni ottiche sia pressoché totalmente sul modo fotonico e sulla terza risonanza (0-2) rendendo evidenti gli altri stati eccitonici solo in prossimità della risonanza. Questa analisi è stata fatta variando le larghezze di riga eccitoniche, ma sarebbe stato analogo lavorare sulla riflettività degli specchi, incrementando la larghezza di riga del fotone di cavità. In questo scenario, al crescere della larghezza di riga, il modo eccitonico più debolmente accoppiato (con minore

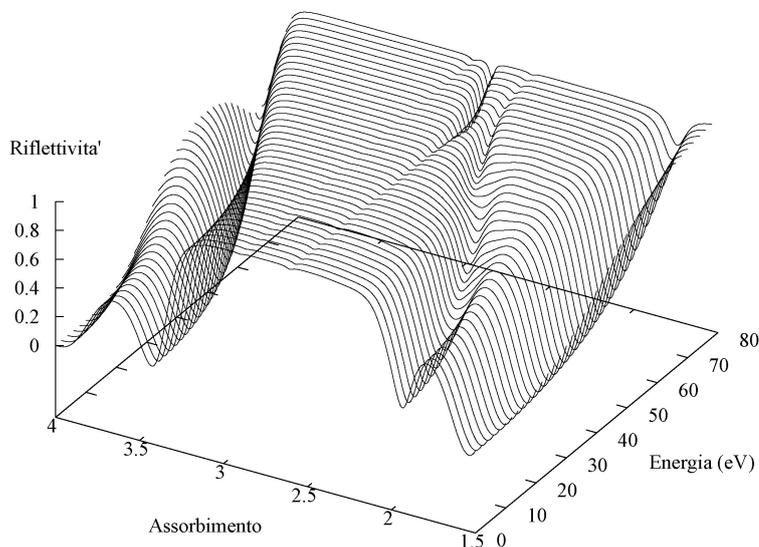


Figura 5.9. Riflettività del materiale illustrato in figura 5.8 con campionamento angolare più fitto.

separazione di Rabi) sarebbe stato il primo ad effettuare una transizione ad accoppiamento debole.

Dopo aver investigato l'influenza delle larghezze di riga sugli spettri ottici, guardiamo nel dettaglio come influisce la variazione della forza d'oscillatore della transizione sui singoli accoppiamenti e in particolare sulla *separazione di Rabi*. La forza d'oscillatore, come illustrato nel capitolo 2, entra come un fattore di normalizzazione, determinando quindi l'intensità dell'assorbimento nello spettro del materiale fuori dalla cavità e ci aspettiamo che influenzi quindi l'accoppiamento col fotone di cavità. In figura 5.11 viene mostrato il confronto di sei spettri di riflettività ottenuti da sistemi identici che differiscono unicamente per la forza d'oscillatore f definita nell'equazione (4.4). In particolare si possono vedere a confronto gli spettri di assorbimento fuori dalla cavità (fig. 5.10) da cui si ha conferma come il parametro f su cui viene costruito il tensore dielettrico influisca come normalizzazione alle intensità delle transizioni ottiche.

In figura 5.11 si ha il confronto tra gli spettri di riflettività al crescere della forza d'oscillatore, a partire da una configurazione non interagente (a) fino ad arrivare ad una chiara configurazione di interazione forte (f). Per grandi valori di f si è in regime di accoppiamento forte ed è evidente l'*anticrossing* tra i primi tre modi polaritonici, sono dunque definibili 2 separazioni di Rabi che decrescono al diminuire della forza d'interazione fino a

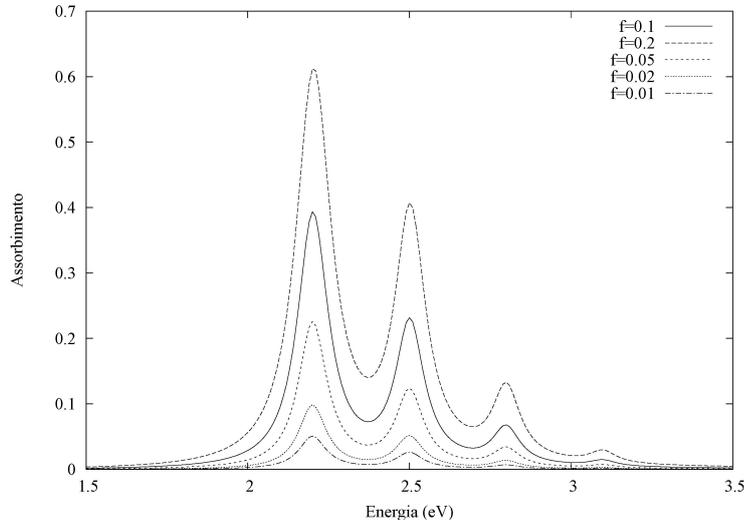


Figura 5.10. Spettri di assorbimento del materiale fuori dalla cavità al variare della forza d'oscillatore. $E_0 = 2.2$ eV, $\hbar\omega_{ph} = 0.3$ eV, $S=0.5$, larghezze di riga costanti (0.1 eV). Le forze d'oscillatore sono riportate in figura.

sparire per $f=0.01$ quando si ha un regime di accoppiamento debole. Analizzando le curve di dispersione delle entità disaccoppiate si possono localizzare i punti di risonanza che sono quelli di maggiore accoppiamento in cui è possibile direttamente misurare la separazione di Rabi. Le energie di risonanza principali sono a 2.2 e 2.5 eV e il fotone di cavità raggiunge queste energie per angoli di incidenza pari a $\sim 40^\circ$ e $\sim 60^\circ$. Dai grafici si nota come per $f = 0.02$ il primo picco, il più intenso, è ancora fortemente accoppiato al fotone di cavità, mentre il secondo picco, della stessa larghezza del primo, ma meno intenso, è già debolmente accoppiato e presenta un solo picco di assorbimento. Al crescere della forza d'oscillatore si apre il gap tra i modi polaritonici, in tabella 5.1 sono riportati i valori delle separazioni di Rabi in funzione della forza d'oscillatore, individuati nei punti di minore separazione energetica in cui i due modi polaritonici coinvolti nell'accoppiamento presentano assorbimenti uguali. Per le interazioni più intense il mescolamento tra gli stati avviene in un intervallo più ampio e diventa più difficoltoso scindere coppie di stati interagenti, poiché il mescolamento avviene significativamente anche tra tre stati allo stesso angolo.

Risultati analoghi si avrebbero facendo un'analisi dell'intensità dell'interazione in funzione dello spessore del mezzo attivo, d'altra parte abbiamo visto in precedenza come la forza d'oscillatore sia proporzionale alla lunghezza del mezzo attraversato. Al decrescere dello spessore del mezzo contenuto in cavità si ha, anche in questo caso, la transizione ad accoppiamento debole.

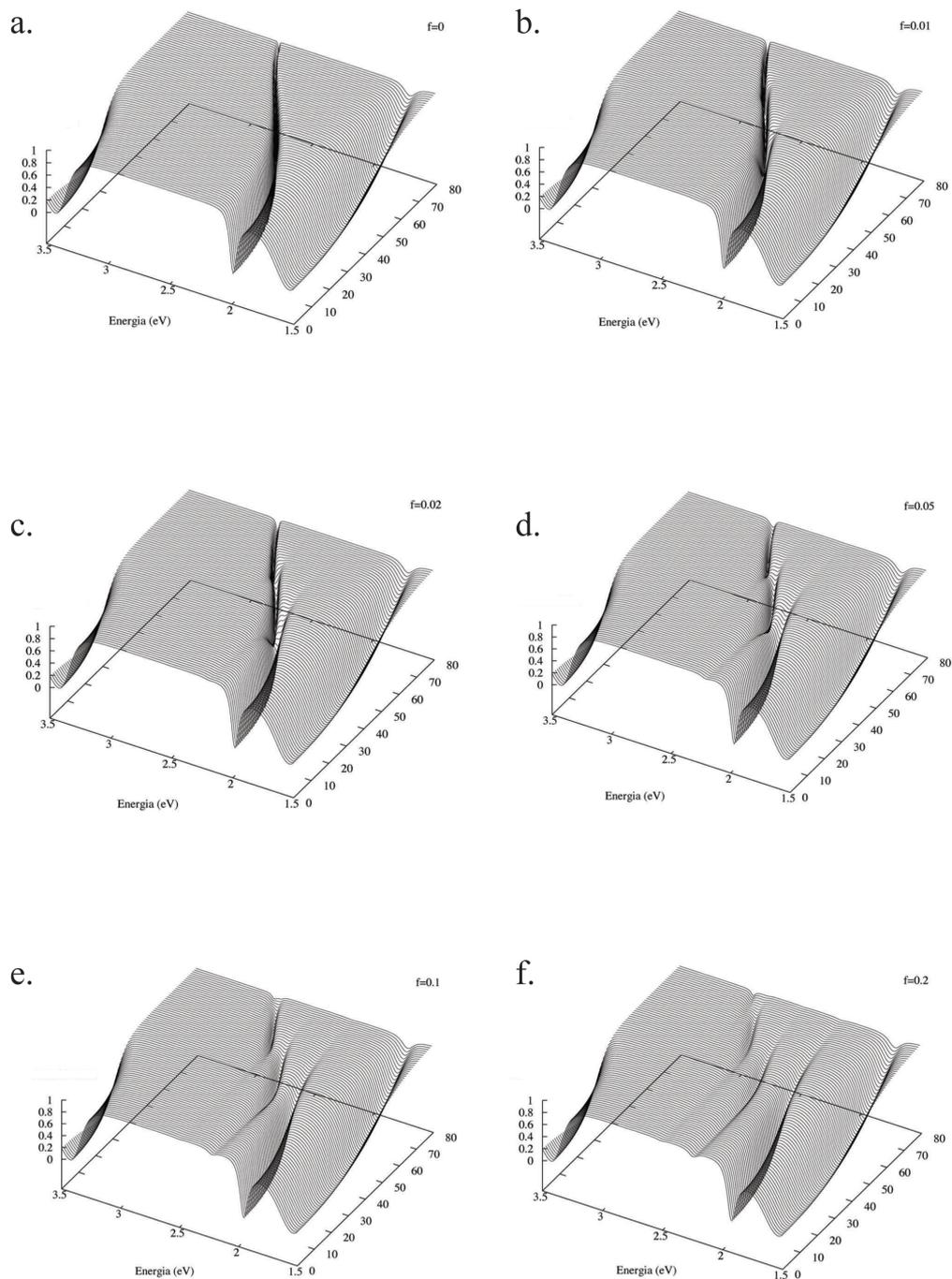


Figura 5.11. Riflettività, in funzione dell'angolo, dei sistemi illustrati in fig. 5.10 al crescere della forza d'oscillatore.

f	$\hbar\Omega_{1-2}$ (eV)	$\hbar\Omega_{2-3}$ (eV)
0.01	0	0
0.02	0.05	0
0.05	0.12	0.08
0.1	0.19	0.13
0.2	0.26	0.18

Tabella 5.1. Separazioni di Rabi in funzione della forza d'oscillatore. I numeri a pedice indicano i modi polaritonici

5.2 Risultati sperimentali

Le prime caratterizzazioni sperimentali del fenomeno investigato sono dovute ad Holmes e Forrest [12]. La loro analisi è effettuata su strati di NTCDA¹ policristallino [10, 11], un cristallo molecolare planare, quindi un materiale organico costituito da grani disordinati, caratteristica che non ci consente di fare ipotesi sull'anisotropia del materiale, mentre l'analisi precedentemente effettuata individuava una direzione privilegiata di orientazione del momento di dipolo che rendeva il sistema anisotropo. Tutti gli spettri sperimentali sono ottenuti illuminando il campione con luce bianca polarizzata p . Gli sperimentatori, nell'articolo in questione, spiegano i dati ottenuti con un semplice modello a tre oscillatori accoppiati: i due stati eccitonici interagenti con un fotone di cavità.

$$\begin{bmatrix} E_p & V_1 & V_2 \\ V_1 & E_{ex1} & 0 \\ V_2 & 0 & E_{ex2} \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

dove

$$E_p = E_0 \left(1 - \frac{\sin^2 \theta}{n^2} \right)^{-1/2} \quad (5.2)$$

I parametri di interazione sono successivamente stati ottimizzati per interpolare al meglio le curve di dispersione sperimentali ricavate dai minimi dell'esperimento di riflettività; i risultati sono esposti nella tabella (5.2).

L'isotropia del sistema fa sì che il modello quantistico sia simile all'analisi teorica fatta dagli stessi sperimentatori [12] nell'approssimazione dei tre oscillatori armonici accoppiati, tuttavia l'indagine che faremo non adatta i parametri del modello ai dati sperimentali, ma li riproduce a partire da un calcolo teorico degli spettri con il modello macroscopico che ha il pregio di consentire un'accurata riproduzione della configurazione sperimentale e ci permette così di costruire un modello privo di parametri liberi. Nel

¹3,4,7,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride

Spessore	40 nm	60 nm
E_0 (eV)	2.88 ± 0.05	2.70 ± 0.05
n	1.80	1.60
V_1 (meV)	140 ± 10	180 ± 10
V_2 (meV)	50 ± 10	60 ± 10

Tabella 5.2. Elenco dei parametri utilizzati per la simulazione effettuata da Holmes e Forrest. Le migliori interpolazioni sono state ottenute con $E_{ex1} = 3.14$ e $E_{ex2} = 3.35$. Le separazioni di Rabi sono pari al doppio dei parametri V_1 e V_2 .

modello macroscopico il carattere policristallino del campione viene inserito tramite un tensore dielettrico isotropo che presenti risonanze analoghe a quelle dello spettro di assorbimento del materiale fuori dalla cavità. In questa simulazione non esistono parametri liberi poiché tutti vengono fissati dalla configurazione sperimentale, presi dalla letteratura [21] o ricavati dallo spettro di assorbimento del materiale fuori cavità (Parametro di Huang-Rhys, energia fononica, forza d'oscillatore). L'analisi prosegue interpolando lo spettro teorico ottenuto con il modello quantistico isotropo e confrontando i parametri di accoppiamento con quelli fenomenologicamente stimati da Holmes e Forrest. L'analisi effettuata quindi non cerca di interpolare i risultati sperimentali, ma verifica la validità del modello sulla base dei parametri del materiale determinati indipendentemente dalla presenza della cavità.

Per il materiale senza cavità è fornito lo spettro sperimentale di assorbimento (vedi l'insero della figura 5.13), ricavato per uno strato di 50 nm di NTCDA, evidenzia due picchi di assorbimento, interpretabili come la transizione 0-0 (3.14 eV) e quella 0-1 (3.35 eV) con larghezze di riga rispettivamente 145 meV e 138 meV. La vicinanza delle due risonanze le rende accessibili con lo stesso modo di cavità. Il primo passo consiste nel simulare questo spettro di assorbimento senza cavità con il formalismo della matrice di trasferimento, così da ricavare alcuni importanti parametri come la forza d'oscillatore e il parametro di Huang-Rhys ($S = 0.45$). L'assorbimento, anche nota come *densità ottica*, in spettroscopia è definita come il logaritmo inverso, in base dieci, della trasmittanza, ovvero della frazione di luce incidente che attraversa il campione.

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} \frac{I_0}{I_T} \quad (5.3)$$

Lo spettro sperimentale e quello simulato si possono vedere in figura 5.13. La costante dielettrica di background ($\epsilon_0 \sim 2.6$) è stata presa dall'analisi teorica effettuata da Forrest stesso per NTCDA e PTCDA [10]. Per simulare correttamente i risultati bisogna riprodurre fedelmente la configurazione

sperimentale. Holmes e Forrest utilizzano una cavità asimmetrica depositando su un substrato di quarzo ($n_Q \sim 1.56$) uno specchio dielettrico con 8 periodi di strati alternati di SiO_2 ($n_1 \sim 1.46$) e SiN_x ($n_2 \sim 2$), su cui viene depositato lo strato di NTCDA policristallino ed infine un rivestimento di Alluminio di spessore 200 nm. Inserendo il materiale in cavità gli unici parametri liberi sono quelli relativi al centro del picco di riflettività della microcavità, ma non influenzano le proprietà ottiche di accoppiamento, soltanto la visibilità dei picchi. Per questo motivo ci possiamo permettere di essere piuttosto flessibili nel fissare i parametri riguardanti lo specchio dielettrico, mantenendo però fissata la lunghezza della cavità determinata dallo spessore del mezzo attivo. Lo specchio metallico viene modellizzato come un mezzo isotropo con associato un indice di rifrazione complesso, $N = n + ik$, in cui la parte immaginaria è molto maggiore di quella reale, come avviene di norma per i metalli. Per semplicità per l'alluminio si è preso un indice di rifrazione costante ($N = 1 + 5i$) che si avvicina al valor medio dell'indice di rifrazione nell'intervallo di energie considerato, come si trova in letteratura [21], e che ne simula la riflettività sperimentale (0.92 per uno strato di 100 nm [13]). Gli spettri di riflettività sono ricavati con luce incidente polarizzata p sul substrato di quarzo a temperatura ambiente. Per questo motivo è utilizzato come mezzo incidente il quarzo e l'angolo di propagazione della luce al suo interno viene collegato tramite la legge di Snell all'angolo di propagazione della luce in aria, mezzo in cui viene effettuata l'analisi spettroscopica angolare. I dati utilizzati nella simulazione sono ricavati da due articoli di Holmes e Forrest [12, 13]. Nelle figure (5.16) e (5.15) ci sono i risultati della simulazione per strati di NTCDA di 60 e 40 nm e sono messi a confronto con i risultati sperimentali (Fig. 5.14). Gli spettri non sono chiari come i precedenti poiché la realizzazione sperimentale di questi apparati è molto complicata e sorgono necessariamente problemi legati alle tecniche sperimentali, quindi la presenza di uno specchio metallico e il basso contrasto tra gli indici di rifrazione dello specchio dielettrico rendono gli spettri di più ardua lettura.

Gli spettri simulati riportano esattamente lo stesso passo angolare adottato negli spettri di Forrest per favorirne il confronto. Per semplificare la lettura tre frecce indicano i tre modi polaritonici nello spettro di riflettività, così da non confonderli con i minimi dovuti alla presenza dello specchio dielettrico. Nei due spettri simulati la differenza sostanziale è la posizione del modo di cavità che, come ci si aspetta, si sposta ad energie più alte con la diminuzione di lunghezza della cavità. A grandi angoli, in entrambi i casi, si può osservare il crescente carattere fotonico del polaritone superiore che incrementa notevolmente la sua dispersione. Dai minimi delle curve di riflettività, gli autori dell'articolo sul lavoro sperimentale hanno interpolato le curve di dispersione dei tre polaritoni e nelle figure (5.19 e 5.18) confrontiamo proprio le dispersioni. Le curve di dispersione vengono stimate

esattamente come fatto da Holmes e Forrest dallo spettro di riflettività che nella figura 5.18 compare in due dimensioni (la terza dimensione, ovvero la riflettività, è fornita dal colore). Questa immagine evidenzia il comportamento dei tre modi polaritonici in funzione dell'angolo di incidenza, essi sono riconoscibili dal tono più scuro dell'immagine in corrispondenza dei minimi di riflettività che, per non essere confusi con i minimi dovuti allo specchio dielettrico, sono evidenziati da 3 frecce nella immagine. I punti sovrapposti alla figura sono i risultati sperimentali.

Anche dalle simulazioni emerge l'accoppiamento forte tra il fotone e le due transizioni eccitoniche. Vi è, in generale, buona corrispondenza tra i risultati sperimentali e quelli teorici che ora andiamo ad analizzare. Innanzitutto si vede il crescente carattere fotonico dei 2 modi polaritonici superiori all'aumentare dell'angolo, che comporta minimi più pronunciati nello spettro di riflettività; per questo motivo i punti delle curve di dispersione dei modi superiori iniziano ad angoli superiori rispetto al polaritone inferiore. Negli spettri di riflettività si nota anche lo spostamento ad energie superiori della zona ad alta riflettività col crescere dell'angolo, riscontrato anche negli esperimenti, così come il calo della riflettività. Inoltre il polaritone inferiore è molto più visibile negli spettri ricavati con un mezzo attivo di spessore 60 nm, questo accade perchè in questa configurazione la lunghezza ottica della cavità è più vicina a quella di risonanza che non con uno spessore di 40 nm; il modo fotonico risonante in questa microcavità asimmetrica è quello $\lambda/4$. Anche le larghezze di riga a metà altezza sperimentali e teoriche del polaritone inferiore sono consistenti a piccoli \mathbf{k} ($\gamma_{exp} \sim 0.07$ eV, $\gamma_{th} \sim 0.072$): l'uguaglianza in questo intervallo, dove il suo carattere è principalmente fotonico, significa che il modello e i dati utilizzati per gli specchi sono corretti. Gli spettri di riflettività, per entrambi gli spessori hanno comportamenti molto simili e questo avvalorata la correttezza del modello. Passiamo ora ad analizzare le curve di dispersione ricavate dagli spettri di riflettività (5.18). In quest'ultima analisi è evidente che l'andamento delle dispersioni dei tre modi è corretto e segue in ottima approssimazione i punti sperimentali. Unica discrepanza è la separazione energetica di circa 0.1 eV tra la curva di dispersione teorica e sperimentale del polaritone inferiore. Il sistema simulato sembrerebbe leggermente più energetico di quanto risulti dagli esperimenti, comportamento confermato anche a grandi \mathbf{k} per il polaritone superiore che ha una dispersione inferiore a quanto predica il modello. Per contro le dispersioni dei due polaritoni superiori sono ottimamente riprodotte dagli spettri di riflettività teorici. Le spiegazioni della leggera discrepanza possono essere molteplici, innanzitutto la stima degli spettri di partenza non è dettagliata e alcuni cambiamenti potrebbero essere apportati da variazioni delle larghezze di riga eccitoniche, della forza d'oscillatore o addirittura delle stesse energie risonanti ricavate dall'inserito della figura (5.13). Inoltre abbiamo ritenuto attendibile, anche in queste

condizioni, il valore della costante dielettrica reale di background pari a 2.6 che tuttavia potrebbe dover subire correzioni. Gli stessi sperimentatori, nell'interpolare i punti sperimentali con il modello dei tre oscillatori accoppiati [12], utilizzano come parametro variabile l'indice di rifrazione, cambiandone il valore per le simulazioni sui due diversi spessori.

Ultimo passo della nostra analisi è la riproduzione col modello quantistico isotropo dei risultati ottenuti col modello macroscopico, per poter confrontare le costanti usate dagli sperimentatori con quelle di questa simulazione effettuata senza parametri liberi. Per riprodurre lo spettro di riflettività è stata implementata per questo modello isotropo una cavità asimmetrica [7] con specchi di riflettività diversa, per cui sono stati ottimizzati i parametri γ_1 e γ_2 relativi ai due specchi, così che la larghezza di riga fotonica fosse analoga a quella della simulazione macroscopica. Il passo conclusivo ha portato ad una stima della forza d'oscillatore tale da riprodurre l'andamento teorico dei modi polaritonici di figura (5.18). I parametri ottenuti per la simulazione compaiono nella tabella (5.3) e la simulazione ottenuta è evidente in figura (5.17). Da queste curve non ci attendiamo il realistico comportamento evidenziato dal modello macroscopico, ma il principale interesse è rivolto all'andamento delle curve di dispersione, da cui ricavare i parametri di interazione.

Spessore	40 nm	60 nm
E_0 (eV)	3.05	2.82
n	1.61	1.61
V_1 (meV)	110	160
V_2 (meV)	50	70

Tabella 5.3. Elenco dei parametri ricavati col modello teorico. Confronta con tabella (5.2)

Gli elementi di interazione si ricavano dall'Hamiltoniana definita nel capitolo 3, nella quale però è presente un solo modo fotonico per l'isotropia del campione. Dagli elementi fuori diagonale si ricavano le interazioni delle risonanze (0-0) (~ 0.16 eV) e (0-1) (~ 0.07 eV) per lo strato di 60nm. Il primo dato è inferiore a quello stimato da Holmes e Forrest (180 meV), come era del resto chiaro vedendo la prima separazione di Rabi del modello, inferiore a quella sperimentale. La seconda interazione, pur essendo leggermente maggiore di quella calcolata dagli sperimentatori (60 meV), ricade dentro il margine di errore; questo fatto conferma che l'andamento dei polaritoni superiori è ben descritto nella simulazione effettuata. Entrambi le interazioni sono tali che le due separazioni di Rabi ($2V_1$ e $2V_2$) sono superiori alla somma delle semilarghezze di riga, per cui i due stati eccitonici sono in accoppiamento forte con il fotone di cavità, come si vede dagli spettri di

riflettività. Il valore di E_0 si ricava inserendo un materiale non risonante nella cavità, così da ottenere nello spettro il solo fotone di cavità. La risonanza ad incidenza normale in entrambi i modelli si trova a $E_0 = 2.82$ eV, valore superiore a quello sperimentale (2.7 ± 0.05). Anche questo fatto non ci sorprende perchè dal confronto degli spettri di riflettività emerge che nei punti a carattere prevalentemente fotonico le curve di dispersione teoriche siano più energetiche di quelle sperimentali (si può notare a piccoli \mathbf{k} sul LP e a grandi angoli sul UP in figura 5.18). Questo comportamento degli stati prevalentemente fotonici viene sensibilmente amplificato nel caso dello strato di 40 nm (i cui dati ricavati sono riportati in tabella 5.3), dove a grandi \mathbf{k} il polaritone superiore ricavato dal modello è ampiamente più energetico di quello sperimentale e questo è evidente anche dalla discordanza nel valore di E_0 . Le spiegazioni di questo fatto non risiedono solo nelle motivazioni addotte per la discrepanza di figura 5.18, ma nel fatto che la simulazione tiene conto di un fotone di cavità troppo energetico. Una possibile spiegazione potrebbe risiedere nel fatto di aver considerato una costante dielettrica di background troppo bassa, tenendo in considerazione quella media riportata per il materiale fuori cavità [10]. Una costante dielettrica maggiore, infatti, renderebbe il fotone di cavità meno energetico, portando le curve di dispersione all'andamento sperimentale, come precedentemente accennato gli stessi sperimentatori tengono l'indice di rifrazione come parametro e lo ottimizzano nelle interpolazioni. Un'altra spiegazione potrebbe venire dalla lunghezza della cavità, infatti il modo fotonico è molto suscettibile alla variazione di lunghezza e un errore di pochi nanometri può spostare significativamente le energie dei modi risonanti. Tuttavia, le numerose verifiche dei modelli implementati, effettuate su precedenti simulazioni e dati sperimentali, hanno portato a concludere che il fotone di cavità è correttamente descritto da entrambi i modelli, per cui le differenze tra le simulazioni e i risultati sperimentali sono plausibilmente dovute ad uno dei parametri sopracitati.

I risultati ottenuti sono comunque incoraggianti per l'andamento qualitativo delle relazioni di dispersione, per la stretta analogia esistente tra gli spettri di riflettività teorici e sperimentali e perchè sono stati ottenuti senza ottimizzare alcun parametro, ma partendo dai dati sperimentali del materiale senza cavità e riproducendo la geometria del sistema, ottenendo un buon accordo con i risultati di Holmes e Forrest. Il modello costruito riproduce, quindi, in maniera attendibile le proprietà ottiche di un sistema che presenti o meno progressioni vibroniche per cui si pone come potente strumento di verifica e simulazione per molti altri materiali organici che presentino caratteristiche interessanti per l'accoppiamento forte di molteplici ripetizioni vibroniche e siano idonei a verifiche spettroscopiche di questo tipo. Tra questi materiali sicuramente potrebbero essere interessanti caratterizzazioni sperimentali di antracene [30, 24], PTCDA [33, 35, 10] e oligotiofeni [5], materiali

che presentano anche caratteristiche anisotropiche. Di tutti questi materiali sono stati ottenuti spettri di strati sottili con visibili progressioni vibroniche. Spesso però le larghezze di riga sono tali da non consentire una adeguata distinzione delle righe oppure la forza d'oscillatore non è sufficiente a garantire un adeguato accoppiamento al fotone di cavità, esistono tuttavia diverse interessanti ricerche che rendono promettente questo settore. In questo lavoro si è preferito dare una visione delle potenzialità del modello costruito, analizzando situazioni illustrative e chiare, con spettri teorici piuttosto che partire dagli spettri di assorbimento dei materiali precedentemente citati, sia per una questione didattica che per la scarsità di spettri sperimentali idonei pubblicati (almeno al meglio delle nostre conoscenze) che per non riprodurre strutture di cavità non ancora realizzate, visti gli evidenti limiti sperimentali di queste analisi.

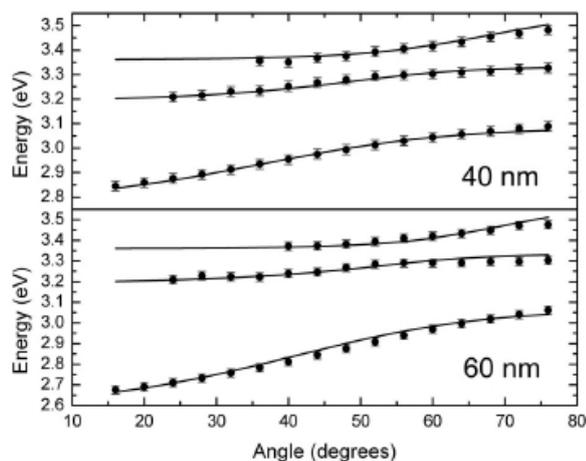


Figura 5.12. Relazioni di dispersione ricavate dagli spettri di riflettività 5.14 e interpolate col modello degli oscillatori accoppiati per strati di NTCDA di 40 e 60 nm [12]

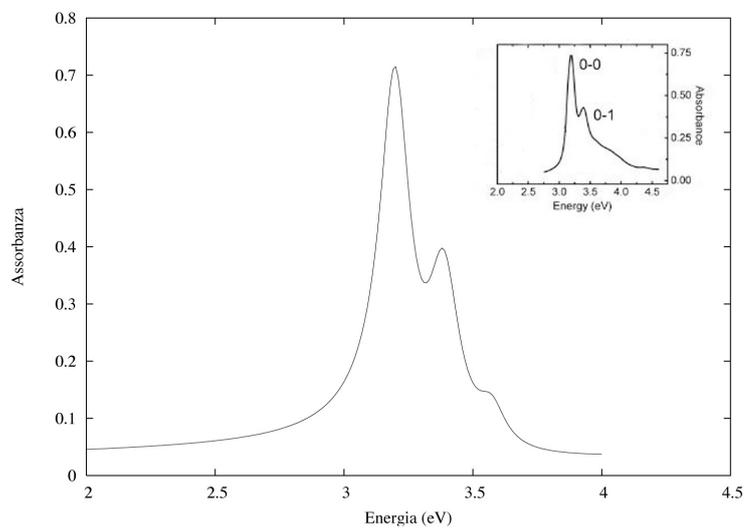


Figura 5.13. Simulazione dell'assorbanza di uno strato di NTCDA di spessore 50 nm. Nell'inserto i risultati sperimentali [12]

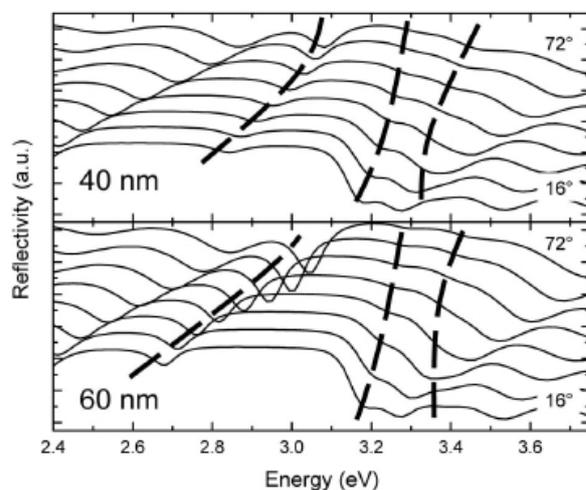


Figura 5.14. Spettri sperimentali di riflettività in funzione dell'angolo di incidenza per strati di NTCDA dello spessore di 40 e 60 nm. Le curve tratteggiate seguono l'andamento dei polaritoni di cavità evidenziando l'accoppiamento forte con le due transizioni (0-0) e (0-1)[12]

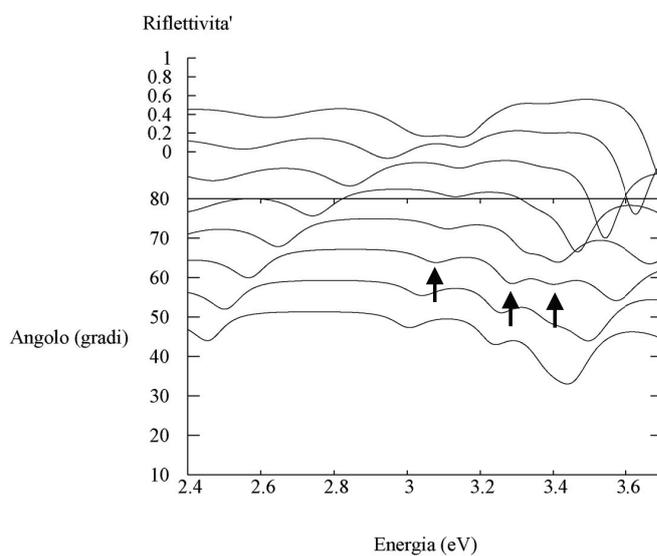


Figura 5.15. Spettri teorici di riflettività in funzione dell'angolo di incidenza per uno strato di NTCDA dello spessore di 40 nm. Il passo angolare è di 8° e va da 16° a 72° , come nei risultati sperimentali. Tre frecce indicano per comodità i tre modi polaritonici

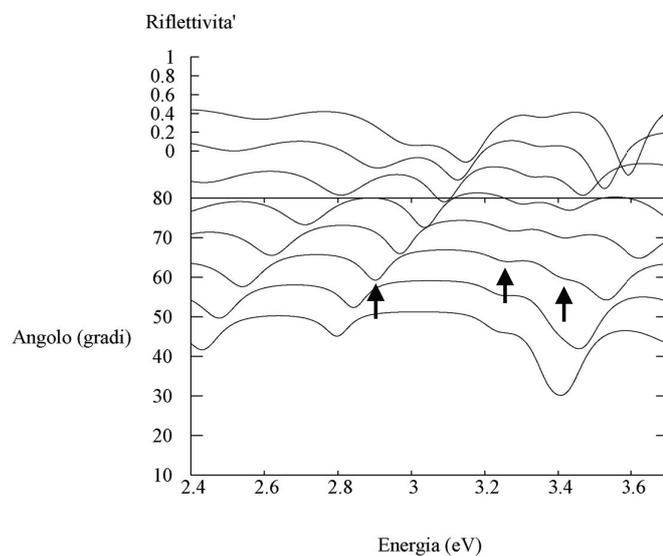


Figura 5.16. Spettri teorici di riflettività in funzione dell'angolo di incidenza per uno strato di NTCDA dello spessore di **60 nm**. Il passo angolare è di 8° e va da 16° a 72° , come nei risultati sperimentali. Tre frecce indicano per comodità i tre modi polaritonici

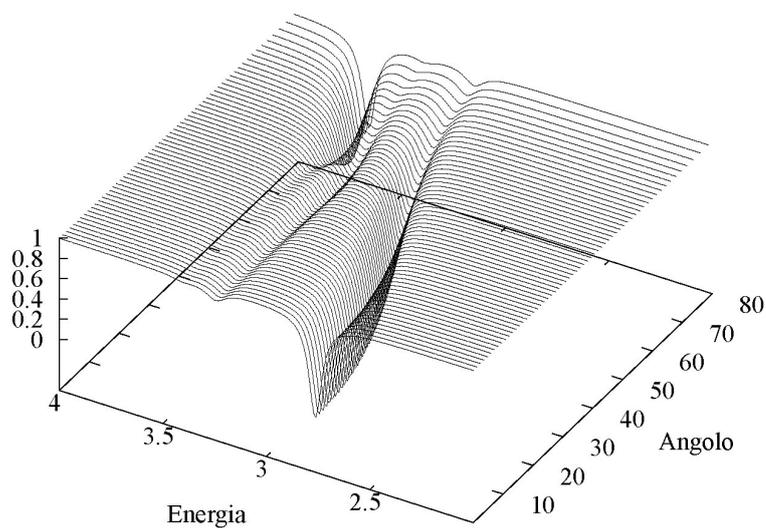


Figura 5.17. Spettro di riflettività stimato col modello dei quasimodi

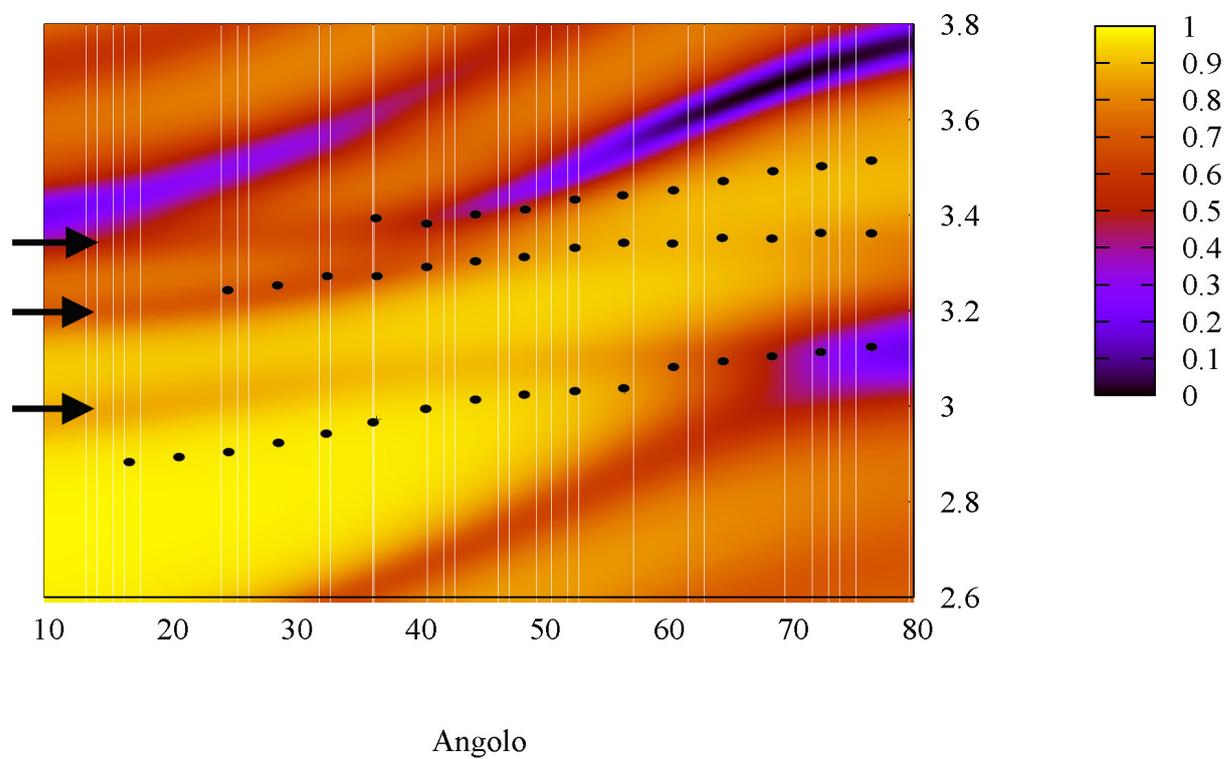


Figura 5.18. Curve di dispersione ricavate dallo spettro di riflettività per uno strato di NTCDA di **40 nm**. In figura sono indicati anche i punti sperimentali. Tre frecce indicano per comodità i tre modi polaritonici

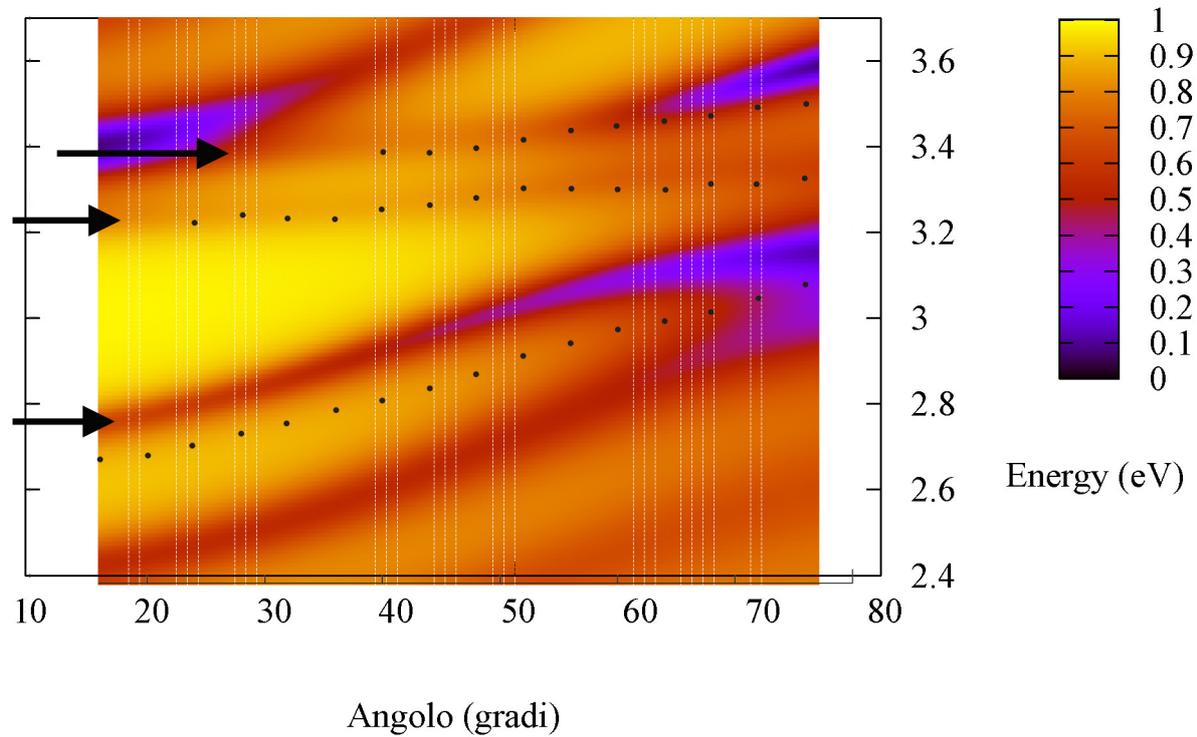


Figura 5.19. Curve di dispersione ricavate dallo spettro di riflettività per uno strato di NTCDA di **60 nm**. In figura sono indicati anche i punti sperimentali. Tre frecce indicano per comodità i tre modi polaritonici

Conclusioni

In questo lavoro sono stati presentati due modelli per la stima delle proprietà ottiche di una microcavità basata su materiali organici che presentino una progressione vibronica. I modelli realizzati riproducono correttamente i risultati già esistenti [38, 20, 2] in assenza di progressione vibronica e sono stati estesi al caso di risonanze multiple. Sono state mostrate le potenzialità dei modelli stessi investigando un'ampia varietà di casi e sono state tratte conclusioni di carattere fisico dagli spettri ottici ottenuti come risultato delle simulazioni. L'unico risultato sperimentale, su un materiale policristallino isotropo, disponibile ad oggi è quello di Holmes e Forrest [12] che è stato simulato nel capitolo 5. I risultati delle simulazioni sono qualitativamente buoni, ed è confortante il fatto che siano interamente ricavati da un modello privo di parametri liberi, considerando unicamente la geometria del sistema e gli spettri del materiale fuori cavità. Questo, a differenza di un approccio fenomenologico *ad hoc*, che mira solo a spiegare i risultati sperimentali, consente di avere una buona stima degli spettri ottici *a priori*, cioè a partire dalle sole proprietà del campione; prospettiva molto interessante è quella di poter analizzare e suggerire materiali e configurazioni sperimentali. Nei capitoli 3 e 4 sono state indagate le modifiche apportate agli spettri ottici dall'anisotropia del sistema, essa costituisce la modifica più significativa agli spettri ottici ottenuti per materiali isotropi e il mescolamento tra le componenti porta a modifiche pronunciate e complicazioni negli spettri ottici, come evidenziato nel capitolo 4. La possibilità di controllare la direzione del momento di dipolo può inoltre rivelarsi un potente strumento per sfruttare la birifrangenza del materiale.

Ad oggi i gruppi sperimentali in grado di effettuare analisi di tali sistemi sono pochi al mondo, le difficoltà di realizzazione dei campioni sono molteplici, ma il progresso delle tecniche sperimentali e il forte impulso a cui questo campo di ricerca è soggetto nell'ultimo decennio fanno sperare che questo modello possa presto essere applicato ad una più ampia varietà di dati sperimentali, anche su casi anisotropi. Sono molti i materiali organici che presentano un'anisotropia ottica e una marcata progressione vibronica e ben si presterebbero ad un'analisi di questo tipo. Ad esempio PTCDA, un

cristallo molecolare ampiamente investigato [10], oligotiofeni [5] e antracene [24]. È tuttavia da evidenziare che il numero di spettri sperimentali oggi disponibili per strati sottili di tali materiali, con picchi di assorbimento in grado di accoppiarsi fortemente al fotone di cavità, è piuttosto scarso. Anche in questa direzione la ricerca è molto attiva, poiché le analisi e le tecniche di realizzazione di strati sottili organici sono un settore di intensa attività e la necessità di investigarne le proprietà ottiche ad alta risoluzione porta alla ricerca di righe di assorbimento strette ed intense, condizione necessaria per l'accoppiamento forte.

Il modello teorico dell'assorbimento è del tutto generale e semplicemente adattabile a sistemi privi di progressione vibronica, eventuali complicazioni possono essere inserite rendendo più complessa la geometria del sistema, considerando ad esempio cavità accoppiate. Gli sviluppi futuri più interessanti del modello teorico riguardano invece lo studio dell'emissione di un tale sistema in microcavità. Per quanto riguarda un sistema in regime di accoppiamento debole esiste un modello largamente utilizzato (anche per i VCSEL) che consiste nella stima delle modifiche apportate allo spettro di emissione spontanea dalla presenza della cavità. Questo è fatto in analogia con quanto avviene per un singolo atomo a due livelli: la presenza della cavità modifica il campo elettromagnetico e la densità dei modi, stimando tali variazioni si arriva a calcolare l'emissione spontanea attraverso la regola d'oro di Fermi come avviene tipicamente in regime di accoppiamento debole. In regime di accoppiamento forte, invece, i tradizionali modelli per calcolare gli spettri di fotoluminescenza dei polaritoni di cavità non sono idonei al caso in questione perché non tengono conto della progressione vibronica che può essere presente anche in emissione né tantomeno dello spostamento di Stokes. Questo fenomeno potrebbe diventare molto interessante qualora, per sistemi con uno spostamento di Stokes piuttosto piccolo, i picchi di assorbimento ed emissione fossero accessibili con lo stesso modo di cavità. Lo scenario è più complicato che nel caso dell'assorbimento, infatti un'adeguata stima della fotoluminescenza di un sistema presuppone una buona conoscenza dei meccanismi di rilassamento dello stato eccitato. In generale si può fare un'analisi fuori cavità che parta ancora una volta dal modello degli oscillatori armonici traslati, accoppiando lo stato vibrazionale fondamentale del potenziale adiabatico eccitato agli stati vibrazionali dello stato fondamentale questo è possibile perché i tempi di rilassamento vibrazionali ($\approx 10^{-13}$ sec) sono molto inferiori al tempo di vita dello stato eccitato ($\approx 10^{-8}$ sec), ma l'assunzione che tale rilassamento sia analogo in microcavità non è completamente giustificata. Qualora se ne conoscessero correttamente i fenomeni di rilassamento si potrebbero però usare modelli analoghi a quelli macroscopico e quantistico, presentati in questo lavoro per l'assorbimento, anche per stimare le proprietà di fotoluminescenza.

Appendice A

Metodi computazionali

Tutte le simulazioni effettuate per questo lavoro di tesi sono realizzate nel linguaggio *C++* tramite programmi interamente realizzati *ex novo*. Il vantaggio di effettuare tale simulazione con un linguaggio di programmazione sta certamente nel minor tempo di calcolo impiegato per le simulazioni e nella completa flessibilità degli algoritmi sviluppati.

Per la trattazione di vettori e matrici sono state utilizzate le librerie standard *STL*¹ e la classe *matrix.h*. La diagonalizzazione di matrici hermitiane è realizzata separando parte reale e parte immaginaria della matrice secondo l'algoritmo illustrato da *Numerical Recipes* [25]. Le matrici non hermitiane sono trattate invece col metodo di Jacobi. Si è fatto uso inoltre delle *API*² di windows per creare un'interfaccia grafica all'algoritmo quantistico.

Entrambi gli algoritmi (macroscopico e quantistico) partono dai risultati derivanti da un primo programma che calcola lo spettro di assorbimento a partire dai parametri che caratterizzano il materiale fuori cavità: parametro di Huang-Rhys, energia di transizione (0-0) ed energia fononica.

Il programma che implementa il formalismo quantistico localizza i massimi relativi dello spettro di assorbimento e li inserisce nella matrice Hamiltoniana calcolando le curve di dispersione e, con le opportune larghezza di riga, le proprietà ottiche. Il programma che implementa il modello macroscopico costruisce le matrici degli specchi dielettrici tramite gli indici di rifrazione e vi inserisce il materiale organico anisotropo tramite il suo tensore dielettrico, che presenta risonanze nella parte immaginaria in corrispondenza dei picchi dello spettro di assorbimento, con modulazione data dal parametro di Huang-Rhys.

¹Standard Template Library

²Application Programming Interfaces

Entrambi i programmi inseriscono i loro risultati, campionati al variare dell'energia e del vettore d'onda, in un file dati successivamente graficato con un programma esterno (*Gnuplot*).

Ringraziamenti

I miei primi ringraziamenti vanno senza dubbio ai miei genitori per avermi sopportato e sostenuto durante questo lavoro e questi anni. Insieme a loro ringrazio la mia famiglia e i miei amici, tutti, non faccio nomi perchè dimenticherei sicuramente qualcuno.

Vorrei ringraziare coloro che hanno dato contributi alla stesura di questo lavoro. In primis il mio relatore, Giuseppe La Rocca, per la possibilità offertami insieme a pazienza, fiducia e molti buoni consigli. Ringrazio per le illuminanti discussioni il Dr. Hashem Zoubi, consulente prezioso per quanto riguarda la teoria quantistica, il Dr. Reinhard Scholz, per molti dettagli sui materiali organici e i loro spettri, il Prof. Vincenzo Savona, per la piacevole chiacchierata riguardo alle teorie dell'emissione spontanea e il Dr. Leonardo Silvestri per alcuni interessanti spunti nella realizzazione dell'algoritmo della matrice di trasferimento. Ringrazio Chiara per il disturbo e l'efficienza nel fornirmi articoli scientifici e ringrazio Martina per la cura grafica e la stampa di questo lavoro. Infine un sentito ringraziamento va agli anonimi sviluppatori di programmi Free e OpenSource di cui si è fatto largo impiego per la realizzazione di questa tesi³ e che ci proponiamo di utilizzare sempre di più in futuro.

³Gnuplot, Ubuntu, Texmaker, L^AT_EX, Firefox, Gimp, STL per citarne alcuni

Bibliografia

- [1] V.M. Agranovich and V.L. Ginzburg, *Crystal optics with spatial dispersion, and excitons*, Springer-Verlag, 1984.
- [2] D. B. Balagurov and G. C. La Rocca, *Organic microcavities with anisotropic optically active materials*, *Physica Status Solidi C* **1** (2004), 518–521.
- [3] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, *Electronic states and optical transitions in solids*, Pergamon Press, 1975.
- [4] D.W. Berreman, *Optics in stratified and anisotropic media: 4×4 matrix formulation*, *J. Opt. Soc. Am.* **62** (1972), no. 4, 502.
- [5] A. Borghesi, A. Sassella, P. Spearman, and P. Tavazzi, *Polarized absorption properties of oligothiophene single crystals and thin films*, *Electronic and Optical Properties of Conjugated Molecular Systems in Condensed Phases* (Shu Hotta, ed.), *Proceedings of the International school of Physics "Enrico Fermi"*, Trivandum, 2003.
- [6] J. S. Briggs and A. Herzenberg, *Bandshapes in polymer spectra*, *Molecular Physics* **21** (1971), 865.
- [7] M. J. Collett and C. W. Gardiner, *Squeezing of intracavity and traveling-wave light fields produced in parametric amplification*, *Phys. Rev. A* **30** (1984), no. 3, 1386–1391.
- [8] A.S. Davydov, *Theory of molecular excitons*, Plenum, New York, 1971.
- [9] U. Fano, *Atomic Theory of Electromagnetic Interactions in Dense Materials*, *Phys. Rev.* **103** (1956), 1202–1218.
- [10] S. R. Forrest, *Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques*, *Chem. Rev.* **97** (1997), 1793.
- [11] S. R. Forrest and Y. Zhang, *Ultrahigh-vacuum quasiepitaxial growth of model van der waals thin films. i. theory*, *Phys. Rev. B* **49** (1994), no. 16, 11297–11308.

- [12] R. J. Holmes and S. R. Forrest, *Strong exciton-photon coupling and exciton hybridization in a thermally evaporated polycrystalline film of an organic small molecule*, Physical Review Letters **93** (2004), no. 18, 186404.
- [13] R. J. Holmes and S. R. Forrest, *Exciton-photon coupling in organic materials with large intersystem crossing rates and strong excited-state molecular relaxation*, Phys. Rev. B **71** (2005), no. 23, 235203.
- [14] J. J. Hopfield, *Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals*, Phys. Rev. **112** (1958), no. 5, 1555–1567.
- [15] R. Houdré, C. Weisbuch, R. P. Stanley, U. Oesterle, P. Pellandini, and M. Ilegems, *Measurement of cavity-polariton dispersion curve from angle-resolved photoluminescence experiments*, Phys. Rev. Lett. **73** (1994), no. 15, 2043–2046.
- [16] K. Huang, *On the Interaction between the Radiation Field and Ionic Crystals*, Proc. R. Soc. London Ser. A **208** (1951), 352–365.
- [17] R. C. Jones, *A new calculus for the treatment of optical systems*, J. Opt. Soc. Am. **31** (1941), no. 12, 488.
- [18] J. Knoester and V.M. Agranovich, *Frenkel and charge-transfer excitons in organic solids*, Thin Films and nanostructure, vol. 31 (V.M. Agranovich and G.F. Bassani, eds.), Elsevier, 2003.
- [19] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker, and D. M. Whittaker, *Strong exciton-photon coupling in an organic semiconductor microcavity*, Nature **395** (1998), 53.
- [20] M. Litinskaya, P. Reineker, and V. M. Agranovich, *Exciton-polaritons in a crystalline anisotropic organic microcavity*, Physica Status Solidi A **201** (2004), 646–654.
- [21] E. Palik, *Electronic handbook of optical constants of solids*, Academic Press, 1991.
- [22] G. Panzarini, L. C. Andreani, A. Armitage, D. Baxter, M. S. Skolnick, N. V. Astratov, J. S. Roberts, A. V. Kavokin, M. R. Vladimorova, and M. A. Kaliteevski, *Exciton-light coupling in single and coupled semiconductor microcavities: Polariton dispersion and polarization splitting*, Phys. Rev. B **59** (1999), 5082.
- [23] S. I. Pekar, J. Exp. Theor. Phys. **33** (1957), 1022.
- [24] Martin Pope and Charles E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*, Oxford University Press, 1999.

- [25] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes in c++*, Cambridge University Press, 2002.
- [26] Jun John Sakurai, *Meccanica quantistica moderna*, Zanichelli, 1996.
- [27] V. Savona, C. Piermarocchi, A. Quattropani, P. Schwendimann, and F. Tassone, *Optical properties of microcavity polaritons*, Phase Transitions **68** (1999), 169.
- [28] R. Scholz et al., *Spectroscopic properties of prototypic organic semiconductor*, Organic Nanostructures: Science and Applications (V.M. Agranovich and G.C. La Rocca, eds.), Proceedings of the International school of Physics "Enrico Fermi", IOS, 2002.
- [29] Mathias Schubert, *Polarization-dependent optical parameteres of arbitrary anisotropic homogeneous layered systems*, Phys. Rev. B **53** (1996), no. 8, 4265.
- [30] H. Seki and U. Itoh, *Ultra thin films of anthracene on fused quartz and sapphire*, J. Chem. Phys. **72** (1980), 2166–2178.
- [31] V. Seshadri and V. M. Kenkre, *Theory of the interplay of luminescence and vibrational relaxation: A master-equation approach*, Phys. Rev. A **17** (1978), no. 1, 223–237.
- [32] M. S. Skolnick, T. A. Fisher, and D. M. Whittaker, *Strong coupling phenomena in quantum microcavity structures*, Semiconductor Science Technology **13** (1998), 645–669.
- [33] F. S. Tautz, S. Sloboshanin, J. A. Schaefer, R. Scholz, V. Shklover, M. Sokolowski, and E. Umbach, *Vibrational properties of ultrathin ptdca films on ag(110)*, Phys. Rev. B **61** (2000), no. 24, 16933–16947.
- [34] S. Tavazzi, A. Borghesi, M. Laicini, and P. Spearman, *Polarized absorption of quaterthiophene single crystals*, J. Chem. Phys. **121** (2004), 8542–8546.
- [35] I. Vragovic, R. Scholz, and M. Schreiber, *Model calculation of the optical properties of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) thin films*, Europhysics Letters **57** (2002), 288–294.
- [36] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa, *Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity*, Phys. Rev. Lett. **69** (1992), 3314–3317.
- [37] H. Wöhler, G. Haas, M. Fritsch, and D. A. Mlynski, *Faster 4×4 matrix method for uniaxial inhomogeneous media*, J. Opt. Soc. Am. A **5** (1988), 1554.

- [38] H. Zoubi and G. C. La Rocca, *Microscopic theory of anisotropic cavity polaritons*, Phys. Rev. B **71** (2005), 235316.