

UNIVERSITÀ DI PISA

Facoltà di Scienze matematiche fisiche e naturali

Corso di Laurea in Scienze fisiche

Tesi di laurea specialistica

**Materiali fotoluminescenti nel
visibile ad alta efficienza intrinseca**



Relatori:

Prof. Mauro Tonelli

Dott. Alessandra Toncelli

Candidato:

Raffaele Faoro

Ottobre 2007

dedica alla mia famiglia ed alla mia ragazza per avermi sostenuto in questo cammino.

Indice

Introduzione	1
1 Sorgenti a stato solido per la produzione di luce bianca	5
1.1 Storia delle sorgenti luminose	5
1.2 Sorgenti a stato solido	7
1.2.1 LED	8
1.2.2 OLED	9
1.2.3 Display basati sull'up-conversion	9
1.2.4 Fibre drogate con Pr ³⁺	10
2 Aspetti Teorici generali	13
2.1 Radiometria e fotometria	13
2.1.1 L'occhio umano	14
2.2 Colorimetria	15
2.2.1 Visione del colore	16
2.2.2 Mixing del colore	16
2.2.3 Diagramma cromatico CIE	18
2.3 Le terre rare	21
2.3.1 Ione libero	22
2.3.2 Interazione elettrone-elettrone	23

2.4	Interazione spin-orbita	23
2.4.1	Campo cristallino	25
2.5	Classificazione dei livelli	26
2.6	Processi di rilassamento	27
2.6.1	Decadimento radiativo	29
2.6.2	Decadimento non radiativo	30
2.6.3	Meccanismi cooperativi	32
2.6.4	“Cross-relaxation”	37
2.6.5	“Up-conversion”	38
3	Apparati sperimentali	39
3.1	Cristalli studiati	39
3.1.1	Metodo Czochralski	39
3.1.2	Matrici cristalline	40
3.2	Spettri di assorbimento	42
3.3	Spettri di luminescenza	43
3.3.1	Laser ad Argon	43
3.3.2	Monocromatore	44
3.3.3	Rivelatore	44
3.4	Misure di efficienza intrinseca	44
3.4.1	Sfera integratrice	45
3.4.2	Rivelatori	46
3.5	Modalità operative	46
3.5.1	Misure di fluorescenza	46
3.5.2	Misure di efficienza intrinseca	48
4	Misure spettroscopiche	55
4.1	Misure di assorbimento	55

4.1.1	Assorbimento dei campioni	57
4.2	Misure di fluorescenza	63
4.2.1	Calcolo delle coordinate cromatiche	67
4.3	Misure di efficienza intrinseca	71
4.3.1	Frazione assorbita di radiazione	72
4.4	Misure di intensità della fluorescenza	74
	Conclusioni	83
	Bibliografia	87

Elenco delle tabelle

2.1	Radiometria e fotometria: quantità ed unità di misura	14
3.1	Tabella riassuntiva per le proprietà delle matrici cristalline studiate. . .	41
4.1	Elenco delle misure di assorbimento effettuate.	56
4.2	Coordinate cromatiche per i vari campioni ($\lambda_{ecc}=457$ nm) e per una lampada ad incandescenza a 2800K.	71
4.3	Frazione assorbita dai cristalli, per quello che riguarda il KYF ₄ la lettera (a) contraddistingue il campione più grande, il (b) quello più piccolo.	74
4.4	Efficienze intrinseche calcolate, la lettera (a) sul campione KYF ₄ identifica il campione grande, mentre la (b) il campione piccolo. . . .	79

Elenco delle figure

1.1	Livelli energetici del Pr^{3+} ospitato in ZBLAN; si possono vedere quali livelli sono coinvolti nel pompaggio ottico, e quali sono le transizioni per le fluorescenze nel visibile [14].	11
2.1	Risposta dell'occhio umano: funzione spettrale assoluta di efficienza luminosa per la visione diurna e notturna [15].	16
2.2	Sensibilità normalizzata dei coni dell'occhio umano, differenziati per tipo di colore rilevato [15].	17
2.3	(a) Le funzioni di "matching" per lo storico RGB; (b) le funzioni di "matching" per il CIE 1931 [15].	18
2.4	Il diagramma cromatico CIE del 1931 [15].	20
2.5	Splitting dei livelli degli ioni di terre rare in matrici cristalline [18].	26
2.6	Livelli energetici degli ioni di terre rare trivalenti [19].	28
2.7	Rate di decadimento multifononico in funzione della temperatura.	32
2.8	Trasferimento risonante di energia	35
2.9	Trasferimento di energia non risonante	36
2.10	Migrazione di energia	36
2.11	"Cross-relaxation": (a) "cross-relaxation" risonante, (b) "cross-relaxation" non risonante.	37
2.12	"Up-conversion"	38
3.1	Schema interno del CARY 500 Scan	43

3.2	Schema interno del monocromatore TRIAX 320	45
3.3	Apparato sperimentale per l'acquisizione degli spetti di fluorescenza .	47
3.4	Apparato per misurare l'assorbimento nella sfera	49
3.5	Schema della sfera integratrice sia per le misure di assorbimento che per le misure di fluorescenza.	50
3.6	Apparato per le fluorescenze acquisite con sfera integratrice.	52
4.1	Assorbimento per il campione KY_3F_{10}	57
4.2	Assorbimento per il campione LiLuF_4 per le polarizzazione $\mathbf{E} \parallel a$ e $\mathbf{E} \parallel c$	58
4.3	Assorbimento del campione KYF_4 con Praseodimio al 1,25% per le polarizzazioni $\mathbf{E} \parallel a$ e $\mathbf{E} \parallel c$	59
4.4	Assorbimento per il campione BaY_2F_8 con ione drogante al 3%. Sono disponibili le orientazioni $\mathbf{E} \parallel a$, $\mathbf{E} \parallel b$ e $\mathbf{E} \perp a,b$	60
4.5	Assorbimento per il campione BaY_2F_8 con ione drogante al 1.25%. Sono disponibili le orientazioni $\mathbf{E} \parallel a$, $\mathbf{E} \parallel b$ e $\mathbf{E} \perp a,b$	61
4.6	Assorbimento per il campione BaY_2F_8 con ione drogante al 0.3%. Sono disponibili le orientazioni $\mathbf{E} \parallel a$ e $\mathbf{E} \parallel b$	62
4.7	Schema delle principali emissioni nel visibile per il Pr trivalente, caratterizzate per il colore emesso	63
4.8	Fluorescenze acquisite per il KYF_4 con polarizzazioni $\mathbf{E} \parallel c$ e $\mathbf{E} \perp c$. .	64
4.9	Fluorescenza del $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}$ 0.9%.	65
4.10	Fluorescenze del campione $\text{LiLuF}_4:\text{Pr}$ 1.25% con polarizzazioni $\mathbf{E} \parallel c$ e $\mathbf{E} \perp c$	66
4.11	Fluorescenza per il campione $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Pr}$ 1.25% sono state eseguite misure con polarizzazione $\mathbf{E} \parallel b$ e $\mathbf{E} \perp a,b$	67
4.12	Fluorescenza per il campione $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Pr}$ 0.3% sono state eseguite misure con polarizzazione $\mathbf{E} \parallel b$ e $\mathbf{E} \perp a,b$	68

4.13	Fluorescenza per il campione $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Pr}$ 3% sono state eseguite misure con polarizzazione $\mathbf{E} \parallel b$ e $\mathbf{E} \perp a, b$	69
4.14	Grafico delle funzione di “matching” utilizzate per il calcolo delle coordinate cromatiche	70
4.15	Coordinate cromatiche per i campioni studiati, tali campioni sono identificati dal lettera riportata in Tabella 4.2. Nel diagramma cromatico è evidenziata la regione di bianco.	72
4.16	Fluorescenza per il campione $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Pr}$ 1.25%, acquisita per la valutazione dell’efficienza	74
4.17	Fluorescenza per il campione $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Pr}$ 3%, acquisita per le misure di efficienza.	75
4.18	Fluorescenza per il campione grande $\text{KYF}_4:\text{Pr}$ 1.25%, acquisita per la valutazione dell’efficienza.	76
4.19	Fluorescenza per il campione piccolo $\text{KYF}_4:\text{Pr}$ 1.25%, acquisita per la valutazione dell’efficienza.	77
4.20	Fluorescenza del campione LiLuF_4	78

Introduzione

Negli ultimi anni il risparmio energetico è divenuto un tema molto dibattuto e molto sentito. Per questo motivo molti sforzi sono stati prodotti nella realizzazione di sorgenti per l'illuminazione con efficienze sempre maggiori. Tale esigenza è dovuta al fatto che nel mondo industrializzato, la maggior parte dei luoghi pubblici, ambienti lavorativi ed abitativi necessitano di illuminazione artificiale anche durante le ore diurne, e non solo in quelle notturne. La riduzione anche in parte di un consumo così massiccio di risorse energetiche, porterebbe ad un beneficio sia in termini economici (minor consumo di corrente elettrica), sia in termini ecologici (minor emissione da parte delle centrali elettriche).

In questo lavoro di tesi si vuole presentare lo studio e la caratterizzazione di materiali per la produzione di sorgenti di luce bianca a stato solido per il risparmio energetico. Tali materiali sono cristalli fluorurici (BaY_2F_8 , KYF_4 , KF_3Y_{10} e LiLuF_4) drogati con Praseodimio (Pr) trivalente. L'idea di base per l'uso di tali materiali, come sorgenti luminose, sta nell'illuminarli con una sorgente laser monocromatica, e sfruttare la fotoluminescenza di quest'ultimi, insieme alla radiazione laser, come sorgente luminosa.

Nel primo capitolo vengono presentate le tecnologie di illuminazione finora utilizzate dall'uomo. Si passa quindi alla presentazione di alcune nuove proposte di sorgenti luminose a stato solido. Si ha un grande interesse verso questo tipo di soluzione in quanto potenzialmente caratterizzate da una maggiore efficienza ed una vita

della sorgente molto superiore rispetto alle lampade fin ora utilizzate (incandescenza, alogene, fluorescenti ai vapori di mercurio ...).

Nel secondo capitolo si presentano alcuni richiami di radiometria e di fotometria e la definizione delle coordinate cromatiche CIE [1] (Commission Internationale d'Eclairage) del 1931, questo servirà per caratterizzare la luce emessa dai campioni studiati. Sempre nello stesso capitolo viene fatto un accenno teorico ai livelli energetici delle terre rare, tra cui il Praseodimio, in matrici cristalline. Ci si sofferma anche sul comportamento di tale ione drogante ospitato in cristalli, discutendo quali siano i processi di rilassamento per tali ioni.

Nel terzo capitolo si passa quindi ad analizzare la strumentazione utilizzata, per le misure effettuate sui vari campioni, i risultati sono poi discussi nel capitolo successivo. Di tali materiali è stato misurato l'assorbimento nel visibile (400-800 nm), questo per scegliere quale sorgente monocromatica fosse più idonea al pompaggio ottico dei campioni.

Le misure successivamente affrontate sono quelle di fluorescenza di tali campioni, usando come sorgente di pompaggio un laser ad Argon ad una lunghezza d'onda di 457,9 nm. Attraverso queste misure si valuta quale siano le coordinate cromatiche CIE del 1931 di questi campione. Tale misura diviene di fondamentale importanza per valutare che tipo di luce possano emettere questo tipo di campioni, ed in particolare per valutare se la luce emessa sia adatta allo scopo dell'illuminazione.

Trattandosi di un lavoro improntato al risparmio energetico non poteva mancare una misura sull'efficienze della sorgente luminosa. Vista la scarsa efficienza della sorgente primaria di pompaggio (il laser ad Argon) e il basso assorbimento ottico dei campioni alla $\lambda = 457$ nm si è valutata solo l'efficienza intrinseca dei vari campioni. Tale misura viene fatta attraverso l'uso di una sfera integratrice, questo per valutare la potenza dell'emissione integrata su tutto l'angolo solido.

I risultati ottenuti sono di fatto incoraggianti, le efficienze intrinseche stimate

sono superiori al 50%. Nel proseguo di questo progetto di ricerca, di cui fa parte questo lavoro di tesi, la valutazione delle efficienze continuerà usando una sorgente di pompaggio ottico sia più efficiente sia con una lunghezza d'onda di emissione più adatta al pompaggio dei campioni in questione.



Capitolo 1

Sorgenti a stato solido per la produzione di luce bianca

In questo primo capitolo, come già accennato nell'introduzione, si vuole dare una presentazione di quello che è lo sviluppo attuale delle sorgenti luminose. Si presentano brevemente quali siano le tecniche classiche per l'illuminazione fino ad oggi utilizzate dall'uomo. Sempre brevemente si presentano quelle che sono al momento attuale alcune delle proposte per la realizzazione di sorgenti luminose a stato solido.

1.1 Storia delle sorgenti luminose

Le tecniche di illuminazione si propongono di risolvere la problematica di sostituire l'illuminazione solare nei luoghi in cui questa non sia disponibile o soddisfacente. Ultimamente è aumentata l'attenzione sull'efficienza sulla durata temporale delle sorgenti, questo per una questione di risparmio energetico.

Le varie sorgenti che sono state usate possono essere classificate per il tipo di materiale che emette la luce (solido, gassoso, liquido); per il tipo di spettro di emissione (spettro di corpo nero ,spettro tipico delle transizioni atomiche) e per il

tipo di alimentazione della sorgente. Le varie scelte portano ad un tipo di sorgente diverso, sia come tipo di luce emessa, sia per l'efficienza che per la durata nel tempo. Le tecnologie di illuminazione classiche sono essenzialmente tre:

- Il Fuoco
- L'Incandescenza
- La Fluorescenza

Il fuoco rappresenta la prima tecnica di illuminazione usata dall'uomo. Nel corso dei millenni è stata utilizzata nelle forme più varie partendo dalla fiamma libera passando per le torce, le candele, le lampade ad olio e a kerosene, fino ad arrivare alle lampade a gas. Tutte queste sorgenti si scaldano attraverso la combustione ed hanno un'emissione simile a quella del corpo nero. Viste le basse temperature raggiunte da questo tipo di sorgenti il picco di emissione resta nell'infrarosso. Tale tipo di tecnica ha quindi un'efficienza molto bassa per l'illuminazione, visto che buona parte dell'emissione non è nella banda del visibile. Gli sforzi per migliorare questo tipo di sorgente si sono concentrati nell'aumentare le temperature raggiunte, di modo da spostare il picco dell'emissione verso il visibile, ed aumentare quindi l'intensità del segnale luminoso in tale banda.

L'evoluzione successiva è stata l'incandescenza. Questo tipo di soluzione prevede che un filamento (di tungsteno nelle lampade odierne) sia riscaldato per effetto Joule dalla corrente che viene fatta scorrere in esso. L'emissione che ne consegue è caratterizzata da una distribuzione spettrale molto larga, simile a quella del corpo nero, che rende inutilizzabile la parte dell'emissione che non è nel visibile. A differenza del sistema presentato precedentemente, il nuovo tipo di alimentazione permette di raggiungere temperature più alte. Di conseguenza il picco di emissione tende a spostarsi verso il visibile, aumentando quindi l'emissione in tale banda, che è l'unica che ci interessa. Lo sviluppo delle sorgenti ad incandescenza è stato quello

di cercare di aumentare la temperatura della sorgente, cercando allo stesso tempo di avere una durata della lampada accettabile.

La terza tecnologia usata è la fluorescenza via scarica. In pratica attraverso scariche elettriche si eccita un gas a bassa pressione, questo riemette in bande molto strette, tipiche delle transizioni atomiche. Tale tipo di radiazione primaria può essere usata direttamente, oppure assorbita e riemessa ad un'altra lunghezza d'onda attraverso l'uso di materiale fluorescente o luminescente. A differenza delle precedenti soluzioni, l'emissione ha bande molto strette, scegliendo quindi l'apposito gas si può avere più o meno fluorescenza all'interno del visibile. Questo permette di aumentare di molto l'efficienza della sorgente.

Il problema di questo tipo di sorgenti è il fatto che la radiazione emessa non copre tutta la banda del visibile, bensì una banda molto più stretta. Lo sviluppo di questo tipo di sorgenti è stato infatti quello di cercare dei materiali che, attraverso la fluorescenza, trasformassero l'emissione primaria con banda stretta in un'emissione che coprisse per quanto possibile lo spettro del visibile. Lo scopo era quello di avere una sorgente quanto più possibile di luce bianca.

1.2 Sorgenti a stato solido

La tecnologia che ora si sta sviluppando, nel campo dell'illuminazione è quella di sorgenti a stato solido. Le sorgenti sono i *LEDs* (light-emitting diode), gli *OLEDs* (organic light-emitting diode), i nano cristalli o le nano particelle disperse in particolari strutture. Caratteristica di questo tipo di sorgenti è di avere una banda di emissione ristretta, questo come abbiamo già visto ci permette di ottenere una migliore efficienza, dato che possiamo concentrare tutta l'emissione all'interno del visibile.

L'uso dello stato solido permette una maggiore gestione delle forme e dimensioni

delle sorgenti luminose, a dispetto di altre forme precedentemente utilizzate. Questo permette quindi di realizzare la sorgente in modo che abbia una forma ottimale per l'uso preposto.

1.2.1 LED

Il LED è una delle sorgenti a stato solido, in cui l'emissione luminosa avviene attraverso la ricombinazione di una coppia buca elettrone, all'interno di un semiconduttore, che porta all'emissione di un fotone. Questo tipo di sorgente emette luce di tipo monocromatica, quindi poco adatta allo scopo dell'illuminazione. Per ottenere luce adatta all'illuminazione partendo da sorgenti monocromatiche, in genere, si sceglie di ottenere un segnale finale composto da più segnali monocromatici, con delle lunghezze d'onda distribuite in modo adatto allo scopo. Gli approcci usati per ottenere questo risultato sono diversi:

- “mixing” di più sorgenti LEDs;
- uso di materiale fluorescente usando sorgenti di pompaggio blu o ultraviolette;
- up-conversion di sorgenti rosse o infrarosse.

Mescolare il segnale di più LED è una delle soluzioni possibili per ottenere un segnale di luce adatto all'illuminazione. Purtroppo la scarsa efficienza delle sorgenti LED nel verde rende questa strada poco praticabile. Da un punto di vista economico questa soluzione risulta alquanto costosa, dato che comporta l'uso di più sorgenti.

Altri approcci usati prevedono invece l'uso della fluorescenza. La sorgente monocromatica, in genere blu o ultravioletta, viene assorbita da materiale fluorescente, che riemette ad una luce ad una diversa lunghezza d'onda. Questo tipo di processo si può dividere in parziale o totale.

Nei sistemi di conversione parziale [2] si usano delle sorgenti di luce blu, la luce emessa da queste sorgente viene assorbita da materiale fluorescente, che riemette luce gialla, la combinazione tra questa luce emessa e la sorgente di pompaggio porta ad avere l'emissione di luce bianca. Problema principale di questo tipo di conversione è il complicato sistema di drogaggi che vengono usati.

Altro tipo di approccio è la fluorescenza totale, in questo caso una sorgente viola o ultravioletta viene assorbita da due o più materiali fluorescenti, la combinazione della loro fluorescenza porta a luce bianca. Resta sempre il problema di dover usare o una serie di vari materiali fluorescenti o schemi di dopaggio complessi per raggiungere l'emissione di luce bianca [3, 4]

1.2.2 OLED

Creati nel 1987 per la prima volta da Tang e VanSlyke [5] gli OLED hanno una sempre maggiore applicazione per la creazione di display. Questa soluzione è molto seguita per il semplice fatto che senza nessun altro tipo di sorgente è possibile creare display dall'alta luminosità e definizione delle immagini, oltre ad essere visibile da molti angoli di visuale. Di fronte a tutte queste caratteristiche si è quindi cercato di usare tale tipo di sorgenti per lo sviluppo di sorgenti a luce bianca per l'illuminazione [6, 7, 8]. I problemi a cui ci si trova di fronte sono quelli classici dovuti alle sorgenti di tipo organico, facile deperimento della sorgente, il rischio concreto è che il materiale si possa facilmente ossidare. Oltre a questo un altro problema che ne rende difficile l'uso per l'illuminazione è il fatto che la durata della sorgente cala in maniera drastica nel caso in cui si cerca di aumentarne la luminosità [9].

1.2.3 Display basati sull'up-conversion

Materiali usati invece per display in due o tre dimensioni usano processi di up-conversion di luce infrarossa attraverso microparticelle disperse in polimeri [10, 11],

o cresciute in film [12]. Una composizione usata tipicamente sono cristalli drogati con terre rare, quali Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , dopate con Yb^{3+} nel ruolo di sintetizzatore. Il ruolo dell' Yb^{3+} di aumentare l'assorbimento della luce infrarosso ad una frequenza di 980 nm. Se da un lato questo tipo di soluzione ha una grande efficienza in quello che è la sorgente primaria, ossia il LED infrarosso, dall'altro è fortemente limitata dal processo di up-conversion, processo che richiede alti drogaggi e difficilmente superano delle efficienze del 8% [13].

1.2.4 Fibre drogate con Pr^{3+}

Di particolare interesse sono le fibre di fluoruri drogate con Praseodimio [14]. Pensate per operazioni tipo comunicazioni sottomarine, “data storage” possono dare ispirazione per la creazione di sorgenti di luce bianca. All'interno della fibra avviene un processo di up-conversion, usando come sorgente primaria un laser infrarosso, con lunghezze d'onda 1,01 μm e 835 nm. Lo schema dei livelli energetici per il Praseodimio triplamente ionizzato ospitato nella fibra di ZBLAN è riportato in Figura 1.1.

Come si può notare in Figura 1.1 le fluorescenze possibili sono distribuite nello spettro del visibile, alle lunghezze di d'onda di 491 nm, 520 nm, 602 nm e 635 nm. Le emissioni monocromatiche nel visibile sono numerose, si può quindi pensare di usare questo tipo di materiale fluorescente in maniera diversa: senza selezionare una particolare lunghezza d'onda d'emissione, si può pensare di usare tale fibra per ottenere una sorgente adatta all'illuminazione.

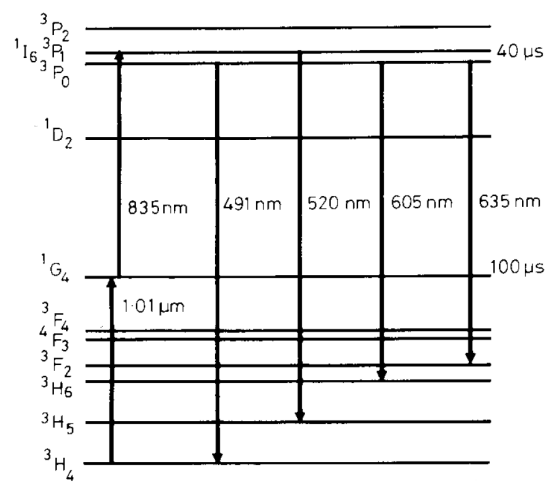


Figura 1.1. Livelli energetici del Pr³⁺ ospitato in ZBLAN; si possono vedere quali livelli sono coinvolti nel pompaggio ottico, e quali sono le transizioni per le fluorescenze nel visibile [14].

Capitolo 2

Aspetti Teorici generali

2.1 Radiometria e fotometria

La radiometria è la misurazione della radiazione elettromagnetica compresa tra 3×10^{11} e 3×10^{16} Hertz (Hz), che corrisponde ad una lunghezza d'onda compresa tra 10 nanometri (nm) e 1000 micrometri (μm). Questo intervallo include le regioni dell'ultravioletto (UV), del visibile e dell'infrarosso (IR). L'unità di misura tipica per l'energia è il Joule (J) mentre la potenza della radiazione è misurata in Watt (W). Spesso si può trovare l'energia della radiazione espressa in numero di fotoni emessi anziché in Joule. La relazione tra energia e numero di fotoni è la seguente: $E_\lambda = nhc/\lambda$: E_λ è l'energia della radiazione elettromagnetica monocromatica con lunghezza d'onda λ , c è la velocità della luce, λ la lunghezza d'onda dei fotoni, h la costante di Planck e n il numero di fotoni. Se la radiazione non è monocromatica, cioè è composta da più lunghezze d'onda, la conversione dal numero di fotoni nelle unità radiometriche si esegue integrando la densità spettrale dell'energia dei fotoni (J/nm) su tutta la banda.

La fotometria è la misurazione della radiazione elettromagnetica che può essere rilevata dall'occhio umano. Per questa ragione la banda di osservazione è limitata tra

i 360 e gli 800 nm. La fotometria è simile alla radiometria, la differenza principale è che tutte le quantità devono essere corrette per la risposta dell'occhio umano. L'unità di misura usata per la potenza è il lumen (lm) definito come segue: alla lunghezza d'onda di 555 nm, 1 watt di potenza equivale a 683 lumen.

Tabella 2.1. Radiometria e fotometria: quantità ed unità di misura

Quantità	Radiometria		Fotometria	
	Nome	Unità	Nome	Unità
Potenza	flusso di radiazione	W	flusso luminoso	lumen (lm)
Potenza su area	Irradiazione	$W m^{-2}$	Brillanza	$lm m^{-2} = lux$
Potenza su angolo solido	Intensità radiante	$W sr^{-1}$	Intensità luminosa	$lm sr^{-1} = candela (cd)$
Potenza su area su angolo solido	Radianza	$W m^{-2} sr^{-1}$	Illuminazione o luminosità	$lm m^{-2} sr^{-1} = cd m^{-2} = nit$

Le definizioni e le unità delle quantità rilevanti in radiometria e fotometria sono riassunte in Tabella 2.1. Notiamo che queste quantità dipendono dall'area o dall'angolo solido, sono quindi appropriate per caratterizzare la natura della sorgente luminosa (sorgente puntiforme o sorgente estesa con una data area) o per caratterizzare la geometria del sistema di rivelazione (area del rivelatore e angolo di incidenza del segnale).

2.1.1 L'occhio umano

Le quantità descritte in tabella, per la fotometria, sono definite per la lunghezza d'onda di 555 nm. L'occhio umano però non risponde nello stesso modo per tutte le lunghezze d'onda. Per le altre lunghezze d'onda deve essere quindi considerata la risposta spettrale dell'occhio $V(\lambda)$. Quest'ultima è una funzione ricavata in maniera

empirica, adottata dalla “Commission Internationale de l’Eclairage” (CIE); presenta una forma gaussiana leggermente asimmetrica, ed è nota come funzione spettrale di efficienza luminosa.

L’occhio umano possiede due tipi di fotosensori: *coni* e *bastoncelli*. I coni sono responsabili della visione diurna, e rispondono ai colori con una grande risoluzione. I bastoncelli sono invece i fotosensori responsabili della visione notturna, e non danno nessuna risposta ai diversi colori, la visione attraverso questi sensori risulta in bianco e nero. Per la visione diurna, $V(\lambda)$ ha un picco 555 nm e tende a zero per lunghezze d’onda fuori dall’intervallo compreso tra 400 e 750 nm. Invece per la visione notturna, $V(\lambda)$ presenta un picco 507 nm e tende a zero per lunghezze d’onda fuori dall’intervallo tra 360 e 650 nm. La funzione di efficienza spettrale luminosa assoluta viene ottenuta moltiplicando $V(\lambda)$, cioè la funzione di efficienza luminosa, per il fattore $K_m=683$ lm/W, il risultato viene mostrato in figura Figura 2.1.

La conversione da Watt in lumen richiede che sia nota la distribuzione spettrale della radiazione nel range in cui $V(\lambda)$ è non nulla (cioè tra i 360 nm e 750 nm). La quantità fotometrica X_ν , espressa in lumen, è quindi ottenuta nel seguente modo:

$$X_\nu = K_m \int_{360}^{750} X_\lambda V(\lambda) d\lambda, \quad (2.1)$$

dove X_λ è la quantità radiometrica misurata in Watt e V_λ è la funzione spettrale di efficienza luminosa.

2.2 Colorimetria

L’intento della colorimetria è di incorporare le proprietà dell’occhio umano nella misura e caratterizzazione della luce visibile. Tale scienza fornisce delle rappresentazioni quantitative che permettono di determinare quando due segnali luminosi appaiono uguali all’osservatore umano, permettendo quindi la riproduzione del segnale.

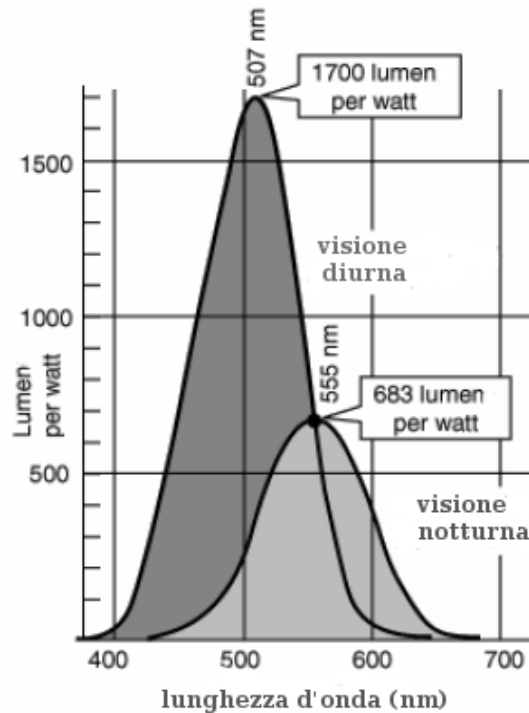


Figura 2.1. Risposta dell'occhio umano: funzione spettrale assoluta di efficienza luminosa per la visione diurna e notturna [15].

2.2.1 Visione del colore

La visione umana del colore è dovuta alla sensibilità dei coni, contenuti nella retina dell'occhio. Questi coni si suddividono in tre tipi, che corrispondono a sensori sensibili al blu al rosso e al verde. Ovviamente ogni tipo di ricettore ha una risposta diversa al variare delle lunghezze d'onda.

La sensibilità approssimativa dei vari tipi di coni è rappresentata in Figura 2.2, le varie curve non sono in scala nella figura.

2.2.2 Mixing del colore

Spesso il colore che percepiamo non è monocromatico, ma è una distribuzione di luce visibile caratterizzata da una curva di distribuzione in intensità. Per caratterizzare

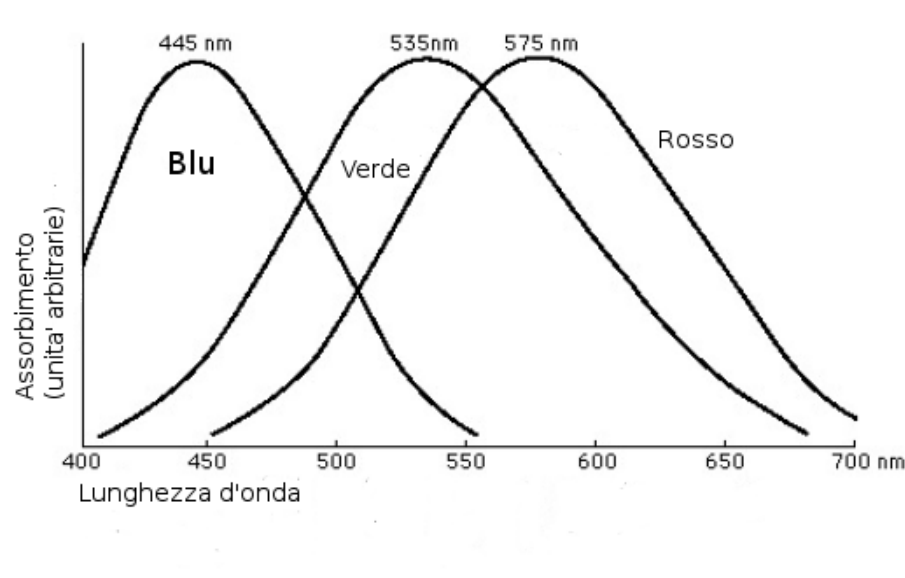


Figura 2.2. Sensibilità normalizzata dei coni dell'occhio umano, differenziati per tipo di colore rilevato [15].

un colore si usano tre indicatori: “hue”, saturazione e luminosità. Se due segnali luminosi presentano gli stessi valori per tutte e tre le caratteristiche non verranno distinti dall'occhio umano.

- La “*Hue*” è determinata dalla lunghezza d'onda dominante nella curva di distribuzione dell'intensità.
- La *Saturazione* rappresenta la purezza del colore. Un colore molto saturato ha quasi tutta la sua intensità concentrata attorno alla lunghezza d'onda dominante, mentre un colore non saturato ha contributi da diverse lunghezze d'onda.
- La *Luminosità* si riferisce alla percezione dell'intensità di tutto il segnale, andando dal buio fino all'abbagliante.

Negli anni 20 gli esperimenti sul “matching” del colore hanno dimostrato che, se fosse possibile rimuovere una certa quantità di uno o più colori (chiamata anche contributo negativo di colore), ogni colore può essere riprodotto miscelando tre segnali monocromatici, il rosso 700 nm, il verde 541.6 nm e il blu 435.8 nm. Questi tre colori sono noti come primari del sistema RGB. I colori ricavati da una combinazione di questi tre sono detti complementari. I pesi dei tre primari del sistema RGB, per riprodurre un determinato segnale luminoso sono chiamati valori di “tristimulus”. I valori di “tristimulus” per tutte le lunghezze d’onda dello spettro visibile costituiscono la funzioni di “matching”, che per RGB sono visibili in Figura 2.3. Un valore negativo nelle funzioni di “matching” indica che alcuni colori non possono essere riprodotti attraverso la miscelazione dei tre primari.

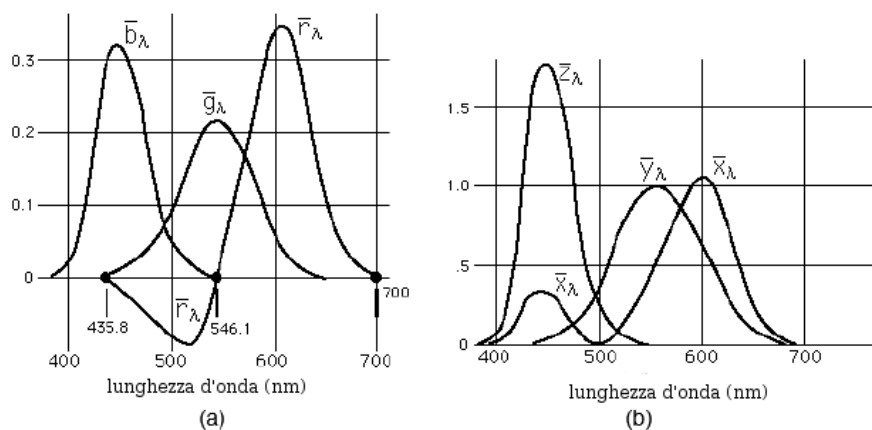


Figura 2.3. (a) Le funzioni di “matching” per lo storico RGB; (b) le funzioni di “matching” per il CIE 1931 [15].

2.2.3 Diagramma cromatico CIE

Nel 1931 la Commission Internationale d’Eclairage (CIE) ricavò un nuovo set di primari partendo dalle funzioni di matching dei primari RGB. Ogni colore, in questo

nuovo set di primari ha un valore di “tristimulus” positivo, questo significa che si può rappresentare ogni colore usando i nuovi primari, chiamati \mathbf{X} , \mathbf{Y} e \mathbf{Z} . Le funzioni di “matching” dei nuovi colori primari sono rappresentate in Figura 2.3(b) confrontate con le funzioni di matching del RGB in Figura 2.3(a).

Il metodo per calcolare i valori di “tristimulus”, è riassunto nelle seguenti equazioni:

$$\begin{aligned} X &= \int E(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \\ Y &= \int E(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \\ Z &= \int E(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \end{aligned}$$

dove $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ $\bar{z}(\lambda)$ sono le funzioni di “matching” e $E(\lambda)$ rappresenta la distribuzione spettrale della segnale di cui si vuole determinare i valori di “tristimulus” X Y Z . Tali equazioni definiscono uno spazio tridimensionale, tutti i colori si trovano all’interno di un cono, non risulta quindi semplice rappresentare questo spazio. Si usa quindi proiettare lo spazio sul piano $X+Y+Z=1$, su tale piano si usano le coordinate x e y , note come coordinate cromatiche, che sono definite come segue:

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X+Y+Z} \\ y &= \frac{Y}{X+Y+Z} \\ z &= \frac{Z}{X+Y+Z} = 1 - x - y \end{aligned}$$

La componente z non dà nessuna informazione addizionale, quindi viene spesso omessa. Ad ogni punto definito da una coppia di coordinate x e y corrispondono vari

segnali luminosi che differiscono uno dall'altro per l'intensità luminosa, per distinguerli si usa il valore di "tristimulus" Y , precedentemente introdotto, che definisce la luminosità del segnale.

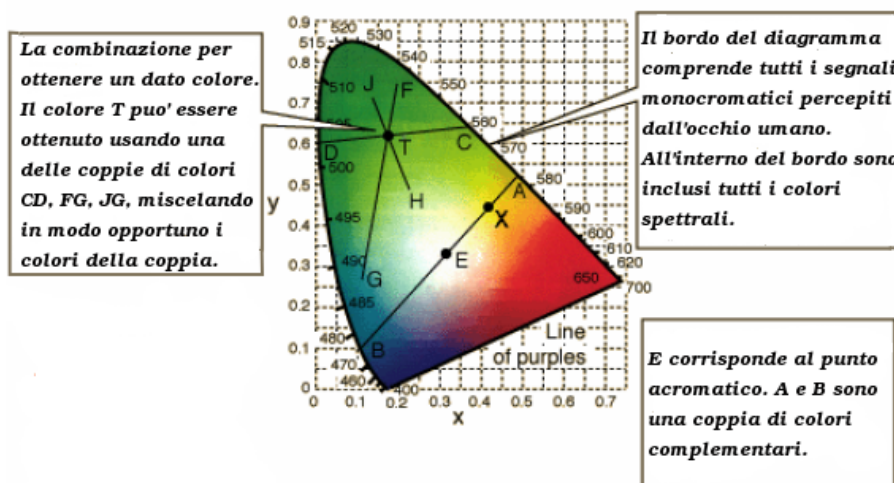


Figura 2.4. Il diagramma cromatico CIE del 1931 [15].

Nella Figura 2.4 si può vedere il diagramma cromatico CIE del 1931. Il bordo esterno è il luogo dei colori saturati (o monocromatici), ossia composti da un'unica lunghezza d'onda nello spettro del visibile. All'interno di tale linea i colori che sono invece composizione di più colori monocromatici. Si noti come la linea del viola, che congiunge la più bassa frequenza blu con la più alta rossa non corrisponde a nessuna lunghezza d'onda. Al centro di tale diagramma troviamo il colore bianco, ed in particolare il punto acromatico, che in figura è denotato con E, che corrisponde alle coordinate $x=1/3$, $y=1/3$, e $z=1/3$. Tale punto diviene importante per definire le caratteristiche di un segnale luminoso, quali l' "hue", la saturazione ed il colore complementare.

Per determinare le caratteristiche di un segnale, che è identificato dal punto X nel diagramma cromatico in (Figura 2.4), si traccia la retta congiungente il punto E

con il punto X. L'intersezione di tale retta con il bordo del diagramma (l'intersezione più vicina al punto X), che chiamiamo A, identifica l'"hue" del segnale studiato, ossia la lunghezza d'onda dominante (Figura 2.4).

La saturazione invece non è altro che il rapporto $\overline{XE}/\overline{AE}$. Appare quindi evidente che il punto E ha saturazione nulla, mentre un colore monocromatico ha saturazione 1. Il colore complementare viene definito dall'altra intersezione della retta tracciata in precedenza con il bordo del diagramma, nella nostra figura è rappresentato dal punto B.

Proprietà interessanti del diagramma CIE sono le seguenti: tutte le combinazioni di colori che si possono ottenere da due colori, identificati dalle coordinate (x_1, y_1) e (x_2, y_2) sono dati dalla linea che congiunge i due punti. Nel caso di tre punti tutte le possibili combinazioni di colori sono quelle contenute dal triangolo definito dai tre punti.

2.3 Le terre rare

Le terre rare sono gli elementi che hanno un numero atomico (Z) compreso tra 58 (Cerio) e 71 (Lutezio), caratterizzati dalla struttura elettronica dello Xeon ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) oltre allo shell $6s^2$ ed un orbitale $4f$ parzialmente riempito. Le terre rare sono spesso inserite in matrici cristalline nello stato trivalente, in questo stato di ionizzazione perdono i due elettroni nell'orbitale $6s$ ed uno nell'orbitale $4f$. Le strette bande di emissione (atomic-like) e assorbimento di questi ioni inseriti in matrici cristalline suscitano un grosso interesse scientifico verso questi ioni.

La presenza di orbitali $5s^2 5p^6$, con estensione radiale maggiore di quella degli elettroni nella shell $4f$, ha un effetto schermante dei campi elettromagnetici esterni. Si può quindi sviluppare una teoria che giustifichi gli spettri *atomic-like* come transizioni elettroniche tra gli stati dell'orbitale $4f$. I campi cristallini e le cariche

presenti nell'atomo possono essere viste come perturbazioni dei livelli atomici. Le funzioni d'onda dello ione libero sono quindi una buona base di partenza per spiegare la struttura dei livelli energetici degli ioni in matrici cristalline.

2.3.1 Ione libero

Una prima approssimazione, per il calcolo dei livelli atomici negli ioni di terre rare, è quello di considerare solo le interazioni dell'orbitale $4f$ con il campo elettromagnetico del nucleo e i 54 elettroni che compongono la configurazione completa dello Xeon. Si trascurano quindi l'interazione tra gli elettroni dell'orbitale $4f$, quelle di spin orbita e spin-spin. Questa hamiltoniana a simmetria sferica è riportata di seguito:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i}. \quad (2.2)$$

Dove Z^*e è la carica effettiva schermata dagli orbitali più interni, r_i la distanza dell'elettrone dal centro del nucleo, ed n il numero di elettroni che sono presenti nell'orbitale $4f$. In prima approssimazione trascuriamo anche la polarizzazione creata dall'orbitale $4f$ non completo.

Entrambi i termini dell'equazione (2.2) sono caratterizzati da una simmetria sferica, non permettono quindi di risolvere la degenerazione della configurazione $4f^n$ che è data dal coefficiente binomiale

$$\binom{2(2l+1)}{n} = \binom{14}{n}.$$

Dove n è il numero elettroni presente nell'orbitale $4f$, l il momento angolare orbitale e m_l la sua proiezione lungo l'asse di quantizzazione. Gli autostati dell'hamiltoniana H_0 sono scrivibili come prodotti tra funzioni radiali e armoniche sferiche, che ne costituiscono la parte angolare ($\Phi(r_i, \theta_i, \phi_i) = R_{nl}(r_i)Y_l^{m_l}(\theta_i, \phi_i)$).

L'approssimazione a singolo elettrone non basta a spiegare la struttura dei livelli energetici per gli ioni delle terre rare, si devono introdurre gli altri termini precedentemente trascurati, quali l'interazione elettrone-elettrone e l'interazione di spin-orbita.

2.3.2 Interazione elettrone-elettrone

Tale interazione può essere schematizzata con il seguente termine:

$$H_{ee} = \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

La (2.3) rappresenta la repulsione coulombiana tra gli elettroni. L'aggiunta di questo termine permette di risolvere in parte la degenerazione dei livelli energetici. La simmetria centrale viene rotta, il momento angolare di ogni singolo elettrone non è più costante del moto: i numeri quantici da usare non sono più quelli dei singoli elettroni, bensì quelli totali dello ione. Introduciamo quindi il quadrato del momento angolare totale L^2 , e quello dello spin totale S^2 , ed ovviamente le loro proiezioni lungo l'asse di quantizzazione L_z e S_z .

La separazione in energia dovuta a questo tipo di interazione è dell'ordine di 10^4 cm^{-1} . Ogni livello viene quindi identificato con la notazione ^{2S+1}L ed è caratterizzato da una degenerazione pari a $(2L + 1)(2S + 1)$. Questo termine può essere sufficiente nel caso di elementi leggeri, nel caso invece di elementi più pesanti come le terre rare si deve considerare anche l'interazione di tipo spin-orbita.

2.4 Interazione spin-orbita

L'interazione tra il momento angolare e lo spin, all'interno di un campo coulombiano, può essere espressa come:

$$H_{so} = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i. \quad (2.4)$$

Dove \vec{s}_i è lo spin del singolo elettrone, \vec{l}_i il momento angolare dell'elettrone, e $\zeta(r_i)$ è la costante di interazione spin orbita che può essere scritta come:

$$\zeta(r_i) = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{\partial U}{r_i \partial r_i} \right), \quad (2.5)$$

dove U è il potenziale in cui si muove l'elettrone iesimo. I numeri quantici che vengono quindi introdotti sono quelli relativi al momento angolare totale J e alla sua proiezione lungo l'asse di quantizzazione M_J . Tali numeri commutano infatti come H_{so} .

La configurazione quindi ottenuta dall'hamiltoniana $H = H_0 + H_{ee} + H_{so}$ è quindi descritta dai seguenti numeri quantici: n , L , M_L , S , M_S , J e M_J . La notazione spettroscopica diviene $^{2S+1}L_J$.

Il numero quantico M_J ha la sola funzione di distinguere i vari stati nel multipletto J la cui degenerazione non viene rimossa. I livelli hanno una separazione dell'ordine di 10^3 cm^{-1} con una degenerazione di $(2J + 1)$.

Nella teoria atomica si hanno due approcci teorici diversi in base ai valori relativi di H_{ee} e di H_{so} . Nel caso in cui $H_{ee} \gg H_{so}$ si ha l'accoppiamento di Russel-Saunders, dove H_{so} è considerato come una piccola perturbazione nella struttura dei livelli che sono invece determinati da H_{ee} . Nel caso invece si trovi ad avere $H_{ee} \ll H_{so}$ si ha l'accoppiamento j-j. Entrambi i casi vengono risolti per via perturbativa.

Nel caso in cui i due termini H_{ee} e H_{so} siano paragonabili, per determinare la struttura dei livelli energetici viene usato l'accoppiamento intermedio. In pratica si calcolano gli elementi della matrice dell'interazione $H_{ee} + H_{so}$ su un'opportuna base, quindi la si diagonalizza. In genere la base scelta é formata da funzioni di Russel-Saunders [16].

2.4.1 Campo cristallino

Resta quindi da considerare la perturbazione dei livelli dovuta al campo cristallino generato dalla struttura del cristallo in cui lo ione di terra rara è inserito come drogante. Come già abbiamo accennato l'orbitale $4f$ è spazialmente meno esteso di quelli $5s^2$ e $5p^2$. Gli elettroni di questi ultimi orbitali schermano gli elettroni dell'orbitale $4f$ dai campi elettromagnetici. Per questo motivo, il campo cristallino può essere considerato come una perturbazione dei livelli degli ioni liberi. Tale perturbazione risulta dell'ordine di 10^2 cm^{-1} , come si può notare in Figura 2.5 ed in prima approssimazione può essere trascurato. Non è nei nostri intenti quello di dare una trattazione di questa perturbazioni, accenniamo però al fatto che tale perturbazione porta ad un ulteriore splitting dei livelli. Tale splitting permette in parte di risolvere in maniera parziale o totale la degenerazione $(2J+1)$ del multipletto dello ione libero con momento angolare J . I livelli in cui si separa ogni multipletto sono detti sotto-livelli Stark ed il loro numero è determinabile attraverso la teoria dei gruppi. Nel caso di un numero di elettroni dispari, da cui segue un valore di J semintero, il teorema di Kramer [17] dimostra che, a causa della simmetria per inversione temporale, ogni sotto-livello è almeno due volte degenere. Viene quindi introdotto un nuovo numero quantico μ , per classificare i sotto-livelli. Ogni livello ottenuto dallo splitting viene quindi contraddistinto con $\pm\mu$. Nel caso in cui il sito occupato dall'impurezza non sia a simmetria cubica, allora ogni sotto-livello è due volte degenere, quindi il multipletto si separa in $(2J+1)/2$ sotto livelli Stark; in caso contrario si può presentare anche una degenerazione pari a quattro. Nel caso invece di J intero, quindi un numero pari di elettroni, il numero di sottolivelli è dato dal numero di rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria del sito considerato; la dimensione di quest'ultime corrisponde alla degenerazione di ogni sotto-livello.

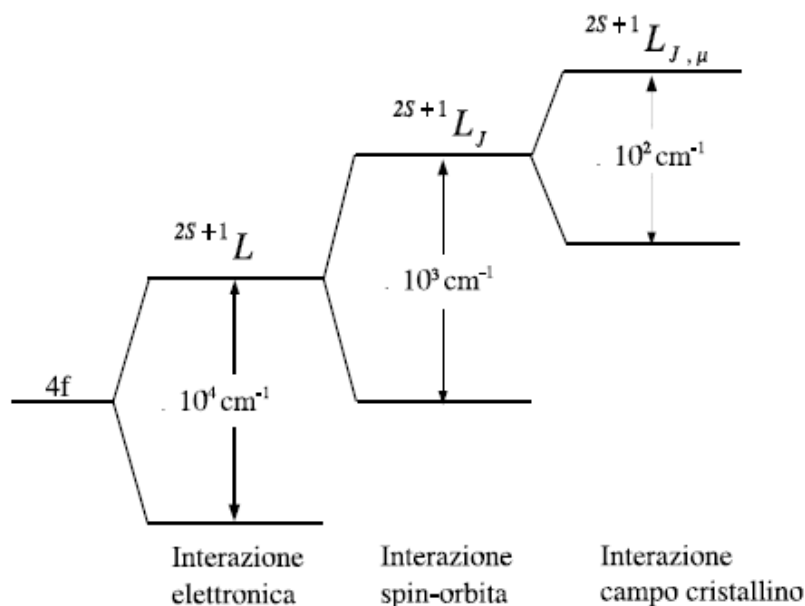


Figura 2.5. Splitting dei livelli degli ioni di terre rare in matrici cristalline [18].

2.5 Classificazione dei livelli

Se si prende in considerazione solo l'hamiltoniana non perturbata H_0 , la classificazione dei livelli può essere fatta usando i numeri quantici n e l , gli stati in cui questi due numeri sono uguali hanno la stessa energia. Introducendo poi il termine perturbativo H_{ee} , cioè la repulsione coulombiana, i livelli energetici possono essere classificati attraverso L e S . Tali livelli sono identificati dal “termine” che viene indicato da una lettera maiuscola $S, P, D, F \dots$ a cui sono associati i valori $L = 0, 1, 2, 3 \dots$ rispettivamente, mentre ad apice si indica la molteplicità di spin dovuta all'interazione elettronica:

$${}^{2S+1}L;$$

l'aggiunta del termine di spin-orbita H_{so} porta come precedentemente spiegato ad

un ulteriore splitting dei livelli, per identificarli viene usato il momento angolare totale J posto a pedice:

$${}^{2S+1}L_J.$$

I livelli energetici degli ioni liberi delle terre rare trivalenti, con la classificazione sono riportati in Figura 2.6.

Con l'inserimento quindi del campo cristallino si ottiene quindi la classificazione completa:

$${}^{2S+1}L_{J\mu}.$$

Questo studio per la classificazione dei livelli nel caso degli ioni di terre rare è valido per le varie matrici cristalline. La perturbazione dovuta al campo cristallino infatti non modifica il baricentro del multipletto J che rimane invariato. Dipendono invece dalla matrice la separazione dei livelli all'interno del multipletto e la loro degenerazione.

2.6 Processi di rilassamento

Per processi di rilassamento si considerano tutti i meccanismi di trasferimento energetico che si hanno all'interno di un singolo ione, o tra più ioni distinti. Questi trasferimenti energetici possono avvenire attraverso i seguenti processi:

- decadimento radiativo;
- decadimento non radiativo;
- meccanismi cooperativi.

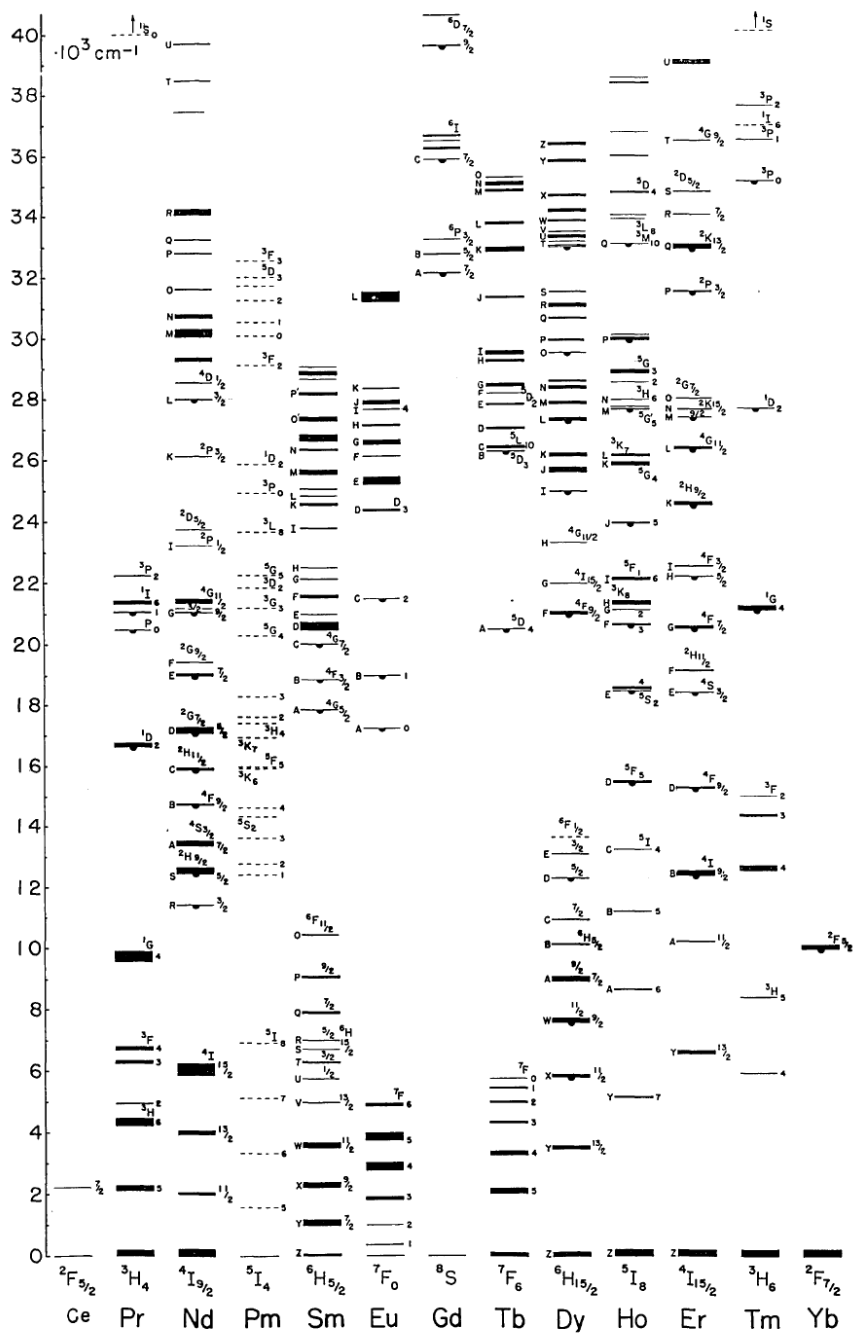


Fig. 8. Observed energy levels of the trivalent rare-earth ions.

Figura 2.6. Livelli energetici degli ioni di terre rare trivalenti [19].

2.6.1 Decadimento radiativo

Nel caso del decadimento radiativo si ha l'emissione di energia sotto forma di fotoni. Per ioni di terre rare si hanno transizioni ottiche tra stati della configurazione $4f^n$.

Consideriamo i multipletti J come singoli livelli [18] e calcoliamo quindi il rate di decadimento tramite i contributi dovuti alle sole transizioni tra i multipletti. Tale approssimazione può essere giustificata osservando che i valori dei gap tra i sotto-livelli ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) sono confrontabili con il valore di kT ; il tempo di rilassamento è quindi di $\sim 10^{-12}$ s, cosa che ci permette di considerare il multipletto J come un unico livello. Una trattazione più accurata richiede di considerare i contributi di tutti i sotto-livelli con le loro relative degenerazioni.

Le transizioni di dipolo elettrico all'interno dei livelli $4f^n$ risultano proibite per la legge di Laporte [18]; le sole transizioni di dipolo magnetico e di quadrupolo magnetico non sono sufficienti a spiegare la complessità e l'intensità degli spettri di emissione sperimentalmente osservati. Nel caso degli atomi liberi, risultano infatti essere di sei ordini di grandezza inferiori a quelle di dipolo elettrico [16]. Tale situazione può essere spiegata osservando che, inserito lo ione in una matrice cristallina caratterizzata da un campo senza simmetria di inversione, si ha un mescolamento tra gli stati a parità opposta, cioè tra $4f^n$ e $4f^{n-1}5d$, che rende quindi possibili le transizioni di dipolo indotto.

Tramite la teoria dei gruppi è possibile determinare le regole di selezione per le transizioni di dipolo elettrico delle terre rare in matrici cristalline. La probabilità di emissione spontanea è determinata dal coefficiente di Einstein:

$$A_{fi} = \frac{64\pi^4\nu_{fi}^3}{3hc^3g_i} |\langle \Phi_f | P | \Phi_i \rangle|^2.$$

Dove $P = \mathbf{E} \cdot e \mathbf{r}$ è l'operatore di transizione di dipolo elettrico, \mathbf{E} rappresenta il campo elettrico, che può essere parallelo o ortogonale agli assi cristallografici.

Per determinare le regole di selezione dobbiamo prima trovare le rappresentazioni irriducibili secondo cui trasforma l'operatore di transizione di dipolo P , la funzione d'onda dello stato iniziale Φ_i e quella dello stato finale Φ_f e controllare se il prodotto diretto di queste rappresentazioni contenga la rappresentazione unitaria Γ_1 . P risulta trasformarsi come le coordinate x, y se \mathbf{E} è parallelo o perpendicolare agli assi.

Lo stesso procedimento viene ripetuto nel caso di transizioni di dipolo magnetico (permesse anche nello ione libero) per determinare le regole di selezione. Unica differenza consiste nel fatto che l'operatore di transizione di dipolo magnetico, a differenza dell'operatore di transizione di dipolo elettrico, trasforma come le componenti del momento angolare L_x, L_y e L_z , ossia come i prodotti delle coordinate yz, xz e xy rispettivamente.

2.6.2 Decadimento non radiativo

Nel decadimento non radiativo l'energia di eccitazione elettrica viene convertita in energia di eccitazione fononica. Solitamente per il calcolo del rate di decadimento non radiativo tra i livelli $4f^n$ di terre rare si assume che l'accoppiamento tra ione e reticolo sia debole. Il reticolo è trattato in approssimazione armonica, i dettagli delle proprietà dei fononi ed elettroniche sono trascurati.

Si deve abbandonare l'approssimazione di accoppiamento debole tra il reticolo e lo ione quando si considerano transizioni tra i livelli $4f^{n-1}5d$ e $4f^n$, come nel caso del Cerio, poichè l'interazione con il reticolo risulta essere più intensa per gli elettroni esterni d che per gli f .

Il campo cristallino statico viene solitamente descritto con un'espansione di Taylor attorno alla posizione di equilibrio dello ione:

$$V_{cri} = V_c + \sum_i \frac{\partial V_c}{\partial Q_i} Q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 V_c}{\partial Q_i \partial Q_j} Q_i Q_j.$$

Usando un approccio fenomenologico molto semplice, consideriamo un rilassamento non radiativo tra un multipletto ed il multipletto inferiore più vicino, separati da un gap pari a ΔE . Per la conservazione dell'energia si ha:

$$\Delta E = p_i \hbar \omega_i,$$

dove p_i è il numero di fononi nel modo i -esimo e $\hbar \omega_i$ è la loro energia.

La dipendenza dalla temperatura del rate di decadimento è legata alla validità dell'approssimazione armonica e al popolamento dei modi fononici con l'aumento della temperatura. La trattazione del reticolo in approssimazione armonica è giustificata negli ioni di terre rare fino a diverse centinaia di gradi centigradi [18].

Definiamo n_i come il numero di occupazione dell' i -esimo modo fononico e $W_0 = W(T = 0^\circ\text{K})$ come il rate di transizione spontanea a 0°K . Si può esprimere il rate di decadimento in funzione della temperatura come:

$$W(T) = W_0 (n_i + 1)^p. \quad (2.6)$$

Usando la distribuzione di Bose-Einstein:

$$n_i = \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega_i}{K_B T} \right) - 1 \right]^{-1}. \quad (2.7)$$

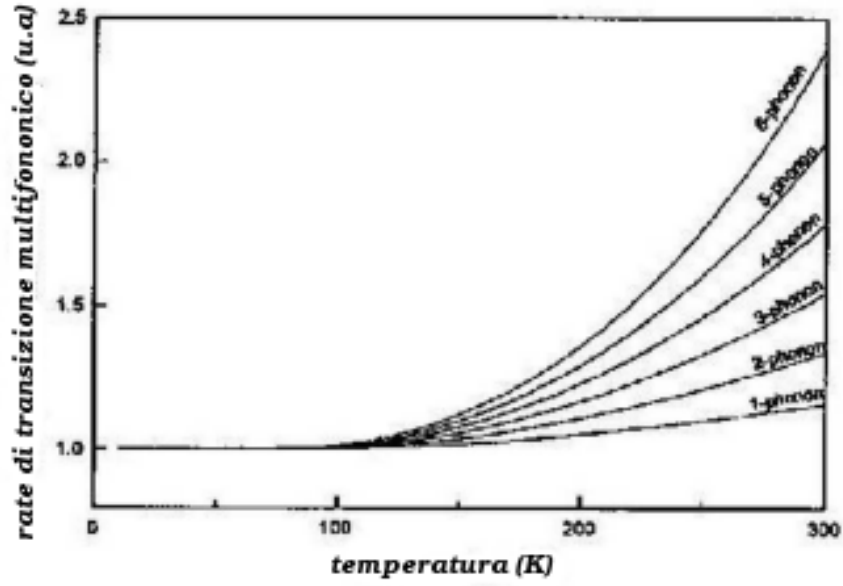


Figura 2.7. Rate di decadimento multifononico in funzione della temperatura.

Sostituendo (2.7) nella (2.6):

$$W(T) = W_0 \left[\frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{K_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{K_B T}\right) - 1} \right]^{p_i}. \quad (2.8)$$

Il rate dipende fortemente dall'ordine del processo piuttosto che dalla distribuzione in energia dei fotoni (Figura 2.7).

2.6.3 Meccanismi cooperativi

Se la concentrazione degli ioni nella matrice è abbastanza elevata la distanza tra gli ioni diventa più piccola. Bisogna considerare quelli che possono essere gli scambi di energia tra ioni distinti, fino ad ora trascurati [20]. L'accoppiamento di multipolo elettrico e quello di dipolo-dipolo magnetico possono spiegare questi fenomeni di rilassamento cooperativo. Il termine di multipolo è causato dall'interazione tra i

gusci elettronici carichi dei due ioni ed è scrivibile come:

$$H_{ES} = \sum_{ij} \frac{e^2}{K |r_{Ai} - R - r_{Bj}|}. \quad (2.9)$$

Dove K è la costante dielettrica, R la distanza tra gli ioni A e B, mentre r_{Ai} e r_{Bj} sono le distanze tra i singoli elettroni i e j dagli ioni A e B. I vari termini di multipolo si possono ricavare espandendo in serie il denominatore. L'espansione può essere espressa in termini di operatori tensoriali, come segue:

$$H_{ES} = \sum_{k_1 k_2 q_1 q_2} \frac{e^2}{K R^{k_1 k_2 - 1}} C_{q_1 q_2}^{k_1 k_2} D_{q_1}^{(k_1)}(A) D_{q_2}^{(k_2)}(A), \quad (2.10)$$

dove $C_{q_1 q_2}^{k_1 k_2}$ è un operatore numerico che dipende dall'orientazione delle assi delle coordinate, mentre $D_q^{(k)}$ è un operatore di multipolo esprimibile come:

$$D_q^{(k)} = \left(\frac{4\pi}{2K + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_i r_i^k Y_{kq}(\theta_i, \phi_i). \quad (2.11)$$

Tra i contributi dell' (2.10) ci sono i termini delle interazioni di: dipolo-dipolo elettrico (EDD), dipolo-quadrupolo elettrico (EDQ) e di quadrupolo-quadrupolo elettrico (EQQ). Le varie interazioni presentano una dipendenza del tipo R^{-3} , R^{-4} e R^{-5} rispettivamente. Tale dipendenza porta ad essere dominanti le transizioni tra gli stati $4f^n$ dovute all'interazione EDD, pur essendo proibite nel caso dello ione libero. Differentemente l'interazione EDD risulta molto debole a piccole distanze tra gli ioni.

L'interazione di dipolo-dipolo magnetico (MMD) risulta invece scrivibile come:

$$H_{MDD} = \sum_{ij} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{R^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{R})}{R^5} \right], \quad (2.12)$$

dove $\vec{\mu}_i = \vec{l}_i + 2\vec{s}_i$ e (\vec{l}_i, \vec{s}_i) , (\vec{l}_j, \vec{s}_j) sono gli operatori orbitali e di spin per l'elettrone i-esimo e j-esimo degli ioni A e B rispettivamente. La probabilità di transizione per un trasferimento energetico dallo ione A allo ione B è dato da:

$$W_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_A(2')\phi_B(1') | H_{AB} | \phi_A(2)\phi_B(1) \rangle|^2 \int F_A(E)F_B(E)dE. \quad (2.13)$$

H_{AB} rappresenta l'hamiltoniana di accoppiamento tra i due ioni A e B, mentre $F_A(E)$ e $F_B(E)$ sono le forme di riga normalizzate per le transizioni dei due ioni [18]. La dipendenza del rate di decadimento dalla distanza tra i due ioni risulta essere nel caso dell'accoppiamento dipolo-dipolo elettrico R^{-6} , per quello di dipolo-quadrupolo elettrico R^{-8} , per quello di quadrupolo-quadrupolo elettrico R^{-10} e infine per l'accoppiamento tra dipolo-dipolo magnetico R^{-6} .

I vari tipi di trasferimento energetico tra due ioni distinti possono essere suddivisi in:

- trasferimento risonante e non;
- migrazione di energia;
- “cross-relaxation”;
- “up-conversion”.

Analizziamoli quindi uno ad uno, descrivendo quali sono le loro caratteristiche principali:

Trasferimento risonante

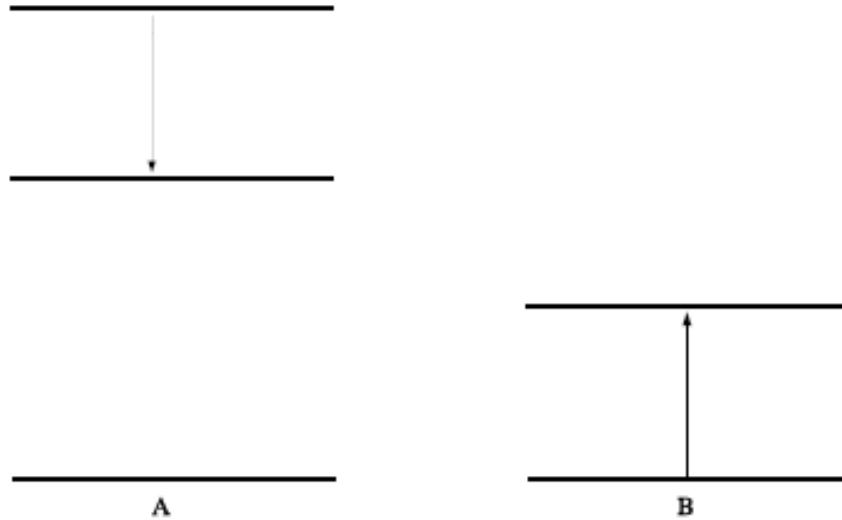


Figura 2.8. Trasferimento risonante di energia

Questo processo consiste nel trasferimento di energia da uno ione nello stato eccitato ad uno che si trova nello stato fondamentale (Figura 2.8). Gli ioni che partecipano a questo tipo di processo sono definiti come donore (lo ione che cede energia) e accettore (lo ione che acquista l'energia). La caratteristica peculiare di tale processo è che il gap di energia è lo stesso sia per il donore che per l'accettore. Il processo quindi non coinvolge fononi, lasciando inalterata l'energia termica del materiale.

Trasferimento non risonante

Differisce dal caso risonante per il semplice fatto che i gap energetici tra i due ioni sono diversi (Figura 2.9). Il processo può quindi avvenire con l'emissione o l'assorbimento di uno o più fononi.

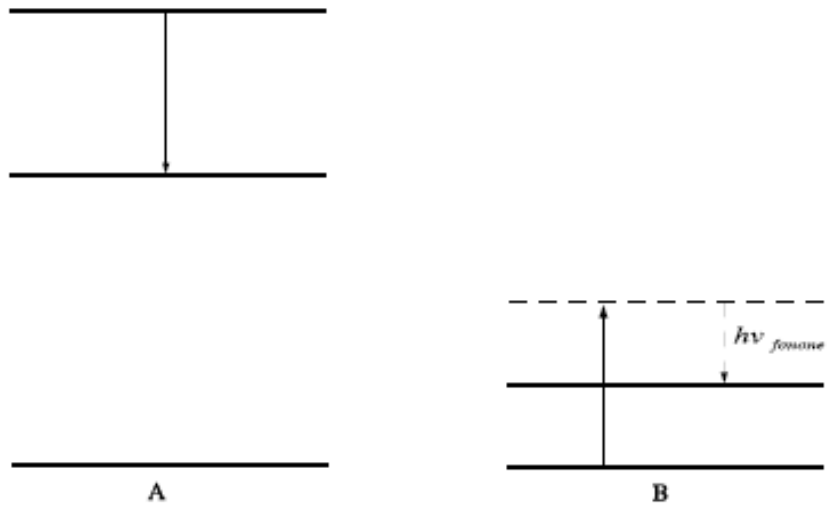


Figura 2.9. Trasferimento di energia non risonante

Migrazione di energia

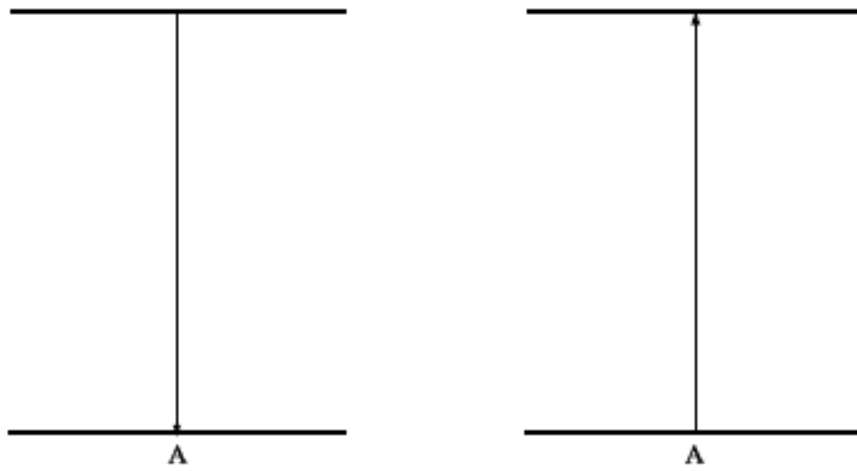


Figura 2.10. Migrazione di energia

In questo caso particolare gli ioni coinvolti sono dello stesso tipo. Il trasferimento avviene da un ione nello stato eccitato ad uno che si trova nello stato fondamentale (Figura 2.10). Anche in questo caso non vengono coinvolti fotoni nella transizione, in maniera simile al trasferimento risonante. L'effetto di tale transizione ovviamente è legato strettamente alla concentrazione di ioni dopanti dello stesso elemento, all'aumentare di quest'ultima questo effetto assume un'importanza sempre maggiore.

2.6.4 “Cross-relaxation”

Con processo di “cross-relaxation” (Figura 2.11) si intende un processo in cui il trasferimento energetico avviene tra due ioni dello stesso tipo. Uno dei due ioni cede parte della sua energia all'altro ione tale fenomeno può essere sia risonante che non risonante, con conseguente emissione di fotoni nel caso non risonante.

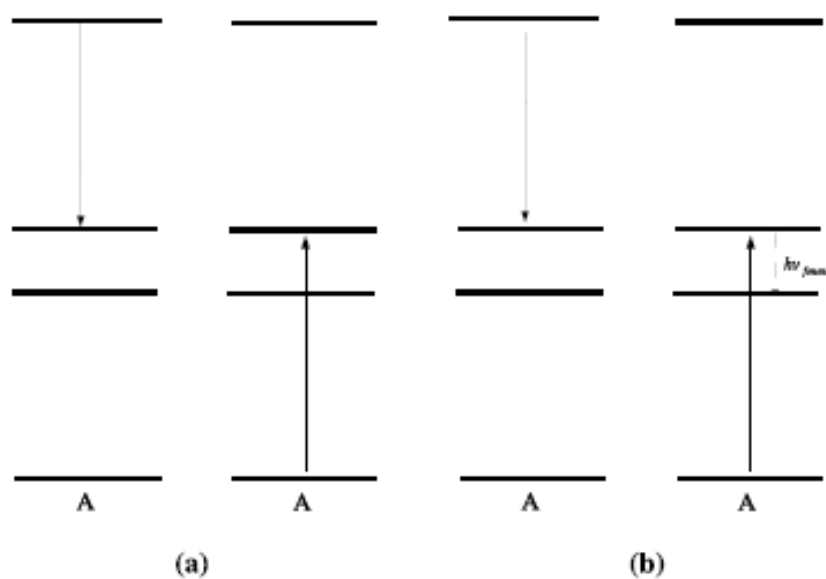


Figura 2.11. “Cross-relaxation”: (a) “cross-relaxation” risonante, (b) “cross-relaxation” non risonante.

2.6.5 “Up-conversion”

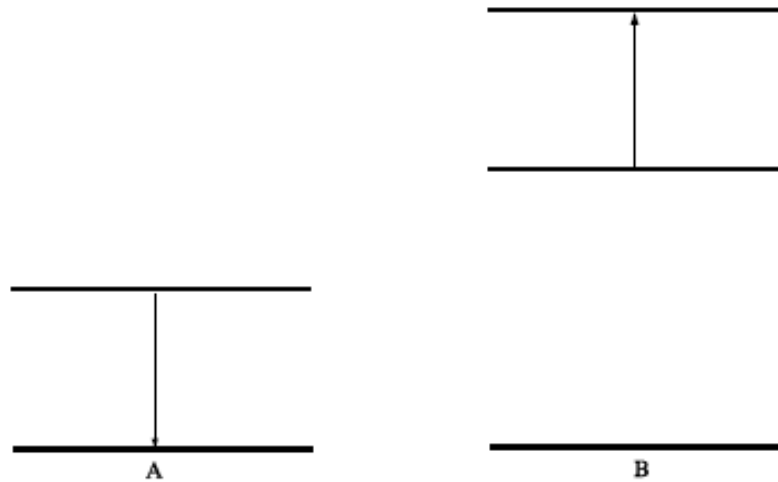


Figura 2.12. “Up-conversion”

Se lo ione accettore si trova in uno stato eccitato, si ha il processo di “up-conversion”. Con questo processo si ha un trasferimento di energia caratterizzato dal fatto che lo ione accettore si trova inizialmente in un livello eccitato (Figura 2.12). Tramite questo meccanismo si possono popolare multipletti ad energia maggiore dei fotoni del laser di eccitazione. Una conseguenza di questo è un incremento della vita media dei livelli così popolati, il fenomeno infatti prosegue anche dopo che la sorgente di pompa è stata spenta.

Capitolo 3

Apparati sperimentali

Il presente capitolo è dedicato alla descrizione degli apparati utilizzati in questo lavoro per la misure spettroscopiche sui vari campioni analizzati. Si fornisce anche una descrizione dei campioni e della tecnica usata per crescerli.

3.1 Cristalli studiati

3.1.1 Metodo Czochralski

Il metodo Czochralski è quello usato per la crescita dei campioni studiati in questo lavoro di tesi. Tale metodo comporta la fusione, in un forno riscaldato, di una miscela di polveri di vari composti che varia a seconda del cristallo da crescere. Nel nostro caso il forno è stato progettato e realizzato all'interno dei laboratori in cui è stato svolto il lavoro di tesi. Il crogiolo in cui avviene la fusione è realizzato in diversi materiali a seconda del cristallo che si intende crescere. Per evitare contaminazioni dei cristalli cresciuti si pone grande attenzione sul sistema di vuoto creato all'interno del forno prima di iniziare la crescita, portando la pressione interna a valori inferiori a 10^{-6} mbar. La crescita nel nostro caso avviene poi in ambiente di Argon ad alta purezza (99.999%).

Una volta raggiunta la temperatura ideale per la crescita, ossia quella di fusione della miscela di polveri, si porta a contatto il materiale fuso con una matrice cristallina iniziale uguale a quella da crescere (seed) o di una simile. La crescita ha quindi luogo ruotando e tirando l'asta a cui è attaccato il seed. Tale metodo porta alla crescita di campioni cristallini di dimensioni ragguardevoli, oltre che di elevata purezza.

3.1.2 Matrici cristalline

Le matrici dei campioni studiati sono:

- BaY_2F_8 ;
- KY_3F_{10} ;
- KYF_4 ;
- LiLuF_4 .

Per tutti i campioni il drogaggio è di tipo sostituzionale: lo ione di Pr^{3+} va a sostituire l'Ittrio, salvo il caso del LiLuF_4 in cui lo ione di terra rara sostituisce il Lu^{3+} . L'orientazione degli assi cristallografici è stata rilevata tramite una macchina a raggi X usando la tecnica di Laue. Una volta determinata l'orientazione i cristalli sono stati tagliati e lucidati in modo da poter effettuare le varie misure di assorbimento e di fluorescenza. Il taglio è stato effettuato orientando alcuni assi cristallografici parallelamente ad una superficie lucidata, questo per effettuare misure di assorbimento e fluorescenza con radiazione polarizzata parallelamente agli assi. Nella descrizione seguente dei vari campioni, è indicato il lato lungo cui sono orientati tali assi.

Il BaY_2F_8 è un cristallo monoclinico appartenente al gruppo di simmetria C_{4h}^3 ; le sue costanti reticolari sono $a = 6.972 \text{ \AA}$, $b = 10.505 \text{ \AA}$ e $c = 4.260 \text{ \AA}$, con $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 99.76^\circ$ [21] [22]. Per questo tipo di cristallo sono stati esaminati

tre campioni a diversa concentrazione di ioni droganti: uno al 1,25%, un secondo con drogaggio al 3% ed un terzo con drogaggio allo 0.3%.

Il campione al 3% ha delle dimensioni $11.6 \times 2.69 \times 4.16$ mm, l'asse cristallografico a è orientato lungo il lato più corto, mentre l'asse b è orientato lungo il lato più lungo. Il campione con concentrazione al 1,25% ha dimensioni $10.16 \times 4.04 \times 4.46$ mm, l'asse cristallografico a è orientato lungo il lato da 4.04 mm mentre l'asse b risulta orientato lungo il lato da 4.46 mm. L'ultimo campione, quello con concentrazione di ione Pr^{3+} 0,3% ha dimensioni $1.47 \times 4.29 \times 7.07$ mm. L'asse a risulta orientato lungo il lato da 4.29 mm, mentre l'asse b risulta orientato lungo il lato lungo.

Il LiLuF_4 è un cristallo tetragonale con le costanti reticolari pari a $a = b = 5.167$ Å e $c = 10.375$ Å. In questo cristallo gli ioni dopanti di terre rare trivalenti sostituiscono lo ione di Lu^{3+} nella struttura cristallina [23, 24]. Il campione realizzato con questo tipo di matrice cristallina ha una concentrazione di Praseodimio pari al 1.25%.

Tabella 3.1. Tabella riassuntiva per le proprietà delle matrici cristalline studiate.

Matrice	Simmetria	assi cristallografici (Å)
BaY_2F_8	monoclino	$a = 6.972$ $b = 10.505$ $c = 4.260$
LiLuF_4	tetragonale	$c = 10.375$ $a = b = 5.167$
KYF_4	trigonale	$a = 14.060$ $c = 10.103$
KY_3F_{10}	cubica	$a = 11.535$

Il KYF_4 è un cristallo trigonale con assi $a = 14.060$ Å e $c = 10.103$ Å [25]. Sulla struttura di questo cristallo non c'è chiarezza, alcune volte viene considerato come un cristallo multisito altre volte viene invece considerato come disordinato [26, 27].

Nel nostro caso, i campioni con questo tipo di matrice cristallina hanno una concentrazione di Pr al 1.25% e ne sono stati realizzati due di diverse dimensioni. Il campione più grande ha dimensioni $10.6 \times 3.01 \times 2.35$ mm, l'asse cristallografico a è orientato lungo il lato da 3.01 mm, mentre l'asse c risulta orientato lungo il lato 2.35 mm. Il campione più piccolo presenta delle dimensioni di $4.94 \times 4.40 \times 2.79$ mm. L'asse cristallografico a è orientato lungo il lato da 2.79 mm, mentre l'asse c lungo il lato da 4.40 mm.

Il KY_3F_{10} è un cristallo cubico, con costante reticolare di $a = 11.535$ Å [28]. Il nostro tipo di campione presenta una concentrazione di ione Pr^{3+} allo 0.9% con delle dimensioni di $3.37 \times 3.97 \times 3.39$ mm, l'asse a è entrante in ogni faccia .

3.2 Spettri di assorbimento

Gli spettri di assorbimento sono acquistati con lo spettrofotometro CARY 500 Scan della ditta Varian che opera tra i 175 e 3000 nm. Un computer interfacciato con la macchina permette l'acquisizione dei dati. Nella zona UV-Vis la risoluzione sulla lunghezza d'onda dichiarata è 0.1 nm mentre in quella del NIR è 0.4 nm; la risoluzione in assorbanza, pari a 0.001, è costante su tutto l'intervallo coperto. Tramite un fotomoltiplicatore R928 ed il reticolo da 1200 linee/mm si ha la rivelazione del segnale nella zona UV-Vis, ottenendo una dispersione di 0.98 nm/mm; nel NIR il rivelatore è invece un PbS ed il reticolo da 300 linee/mm, la dispersione pari a 3.92 nm/mm. Durante la misura il cambio di reticolo nella macchina è automatizzabile ad una lunghezza d'onda di 800 nm. Riportiamo lo schema interno dello spettrofotometro tratto dal manuale di quest'ultimo in Figura 3.1

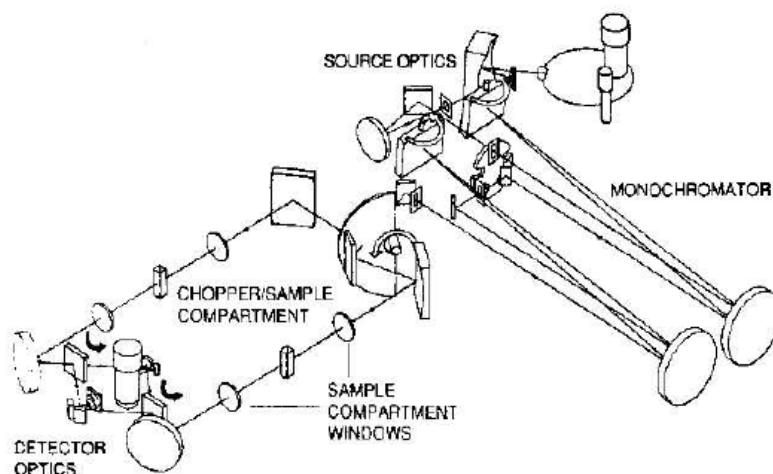


Figura 3.1. Schema interno del CARY 500 Scan

3.3 Spettri di luminescenza

Nel seguente paragrafo descriviamo quali sono gli strumenti utilizzati per effettuare le misure spettroscopiche sui cristalli. Parte della strumentazione viene usata anche per le misure di efficienza intrinseca, che viene analizzata nella sezione successiva.

3.3.1 Laser ad Argon

Sorgente di pompaggio sia per l'acquisizione degli spettri di fluorescenza che per la valutazione delle efficienze intrinseche dei cristalli. Il laser in questione è della ditta Coherent, modello Innova 305. Il mezzo attivo di tale tipo di laser è un plasma di ioni di Argon, ottenuto attraverso scarica elettrica all'interno di un tubo che contiene l'Argon. Tale laser può essere usato in modalità singola linea, ossia selezionando una lunghezza d'onda di emissione attraverso un prisma posto all'interno della cavità risonante, questo nel caso si necessiti di un'emissione monocromatica.

Nel caso sia invece necessaria un'alta potenza di emissione, è possibile usare tale laser in modalità multilinea, cioè senza usare un selettore quale il prisma, di modo da avere un'emissione composta da più segnali monocromatici. Nel nostro caso il laser offre due configurazioni multilinea, una per le emissioni nell'ultravioletto comprendente le emissioni nell'intervallo 333.4-368.8 nm ed una per le emissioni nel visibile comprendente le emissioni nell'intervallo 457.9-514.5 nm.

3.3.2 Monocromatore

Il monocromatore usato per analizzare la fluorescenza, così come per analizzare le efficienze intrinseche è un TRIAX 320 della ditta *Jobin-Yvon*. Questo strumento possiede delle fenditure ad apertura variabile fino ad un massimo di 2 mm, dispone di 3 reticoli di diffrazione da 1200, 600 e 300 linee/mm, montati su un'unica torretta. Sia l'apertura delle fenditure che il reticolo possono essere selezionati tramite apposito software attraverso un pc. La struttura interna del monocromatore è riportata in Figura 3.2.

3.3.3 Rivelatore

Il rivelatore usato per le misure di fluorescenza è un fototubo con catodo S20 adatto per lunghezze d'onda comprese tra 300 e 800 nm, con una sensibilità di 16 mA/W a 700 nm.

3.4 Misure di efficienza intrinseca

Di seguito descriviamo quindi quali sono le apparecchiature usate per le misure di efficienza intrinseca. Alcune strumentazioni sono già state elencate nel precedente sezione per questo non verranno ripetute.

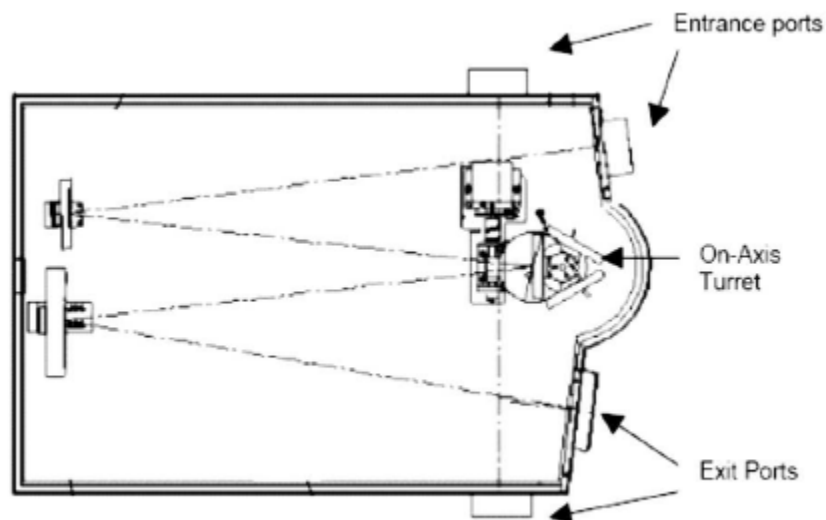


Figura 3.2. Schema interno del monocromatore TRIAX 320

3.4.1 Sfera integratrice

La sfera integratrice usata è il modello IS-040-SL della ditta *Labsphere*. L'interno è rivestito con una resina termoplastica (Spectralon), caratterizzata da un riflettività superiore al 99% per le lunghezze d'onda comprese tra 400 e 1500 nm e superiore al 95% per lunghezze d'onda comprese 250 e 2500 nm.

La sfera presenta 4 fori posti a quattro angoli: 0°, 90°, 180° e 270°. I fori di forma cilindrica sono tre di diametro di 1.50" ed uno da 0.5".

All'interno del laboratorio sono stati realizzati dei tappi per i vari fori, rivestiti di ossido di magnesio sulla superficie che si affaccia all'interno della sfera. Un tappo dal diametro da 1.50" è stato realizzato per poter montare un portacampione ed un dischetto diffusore, entrambi rivestiti con ossido di magnesio. Il tappo di diametro da 0.5" è stato invece realizzato per poter inserire una fibra ottica; tale tappo è realizzato per riuscire a porre la superficie di entrata di tale fibra in modo che completi la superficie della sfera.

All'interno della sfera è presente un “baffle”, ossia una parete atta ad evitare che il segnale di fluorescenza o la prima riflessione del laser incida direttamente sul rivelatore.

3.4.2 Rivelatori

I rivelatori usati per le misure di efficienza sono due:

- Fotodiodo al silicio adatto per le lunghezze d'onda comprese tra 400 nm e 1000 nm.
- Fototubo modello R1464 della ditta *Hamamatsu* adatto per lunghezze d'onda comprese tra i 150 e gli 850 nm con una sensibilità di 51 mA/W alla lunghezza d'onda di 420 nm.

3.5 Modalità operative

Descriviamo quindi quale sia la configurazione delle apparecchiature usate per le varie misure effettuate.

3.5.1 Misure di fluorescenza

Lo spettro di fluorescenza si ottiene facendo incidere sul cristallo campione una radiazione di lunghezza d'onda e potenza costante e variando la lunghezza d'onda di osservazione. Nel nostro caso la sorgente è il laser ad Argon in modalità singola linea, $\lambda = 457.9$ nm. La lunghezza d'onda scelta tra quelle di cui dispone il laser ad Argon è stata fatta in osservando gli assorbimenti dei cristalli, rilevato con lo spettrofotometro CARY 500. Il campione viene quindi montato su di un supporto (Figura 3.3), il fascio di laser di pompa viene focalizzato su di esso usando una

lente con focale di 10 cm. La fluorescenza che ne esce viene raccolta ortogonalmente al fascio di pompa per ridurre al minimo la presenza di segnale laser all'interno del monocromatore. Tale segnale viene raccolto attraverso una lente di focale di 10 cm, che focalizza la radiazione sulla fenditura di ingresso del monocromatore TRIAX 320 dopo essere stata modulata in ampiezza da un chopper. All'ingresso del monocromatore è un posto un polarizzatore tipo Glan-Thomson, allo scopo di effettuare delle misure sulle varie polarizzazioni della fluorescenza. Per alcuni campioni (KY_3F_{10} , KYF_4 e $LiLuF_4$) il segnale di fluorescenza, prima di entrare nel monocromatore, passa attraverso un filtro Y46 che taglia tutte le lunghezze d'onda inferiori a 465 nm.

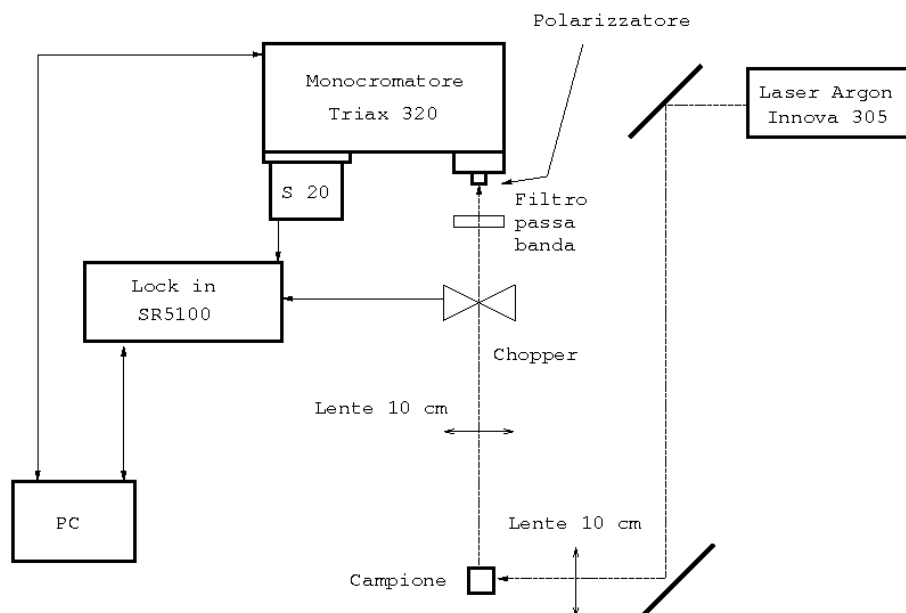


Figura 3.3. Apparato sperimentale per l'acquisizione degli spetti di fluorescenza

Il segnale in uscita dal fototubo è inviato ad uno lock-in modello SR5100 della ditta *Stenford Research System* che usa come frequenza di riferimento quella del chopper. Gli spettri vengono quindi acquisiti attraverso una procedura automatizzata gestita da un personal computer che controlla sia il monocromatore che il Lock-in.

Il dato in uscita dal Lock-in viene infatti immagazzinato nel pc, finito questo step viene fatto ruotare il reticolo diffrattivo e si ripete la procedura.

Ogni spettro di fluorescenza è stato corretto usando lo spettro di una sorgente a 3000 K. Essendo infatti noto per tale sorgente lo spettro teorico si può valutare quale sia la risposta dell'apparato di fronte ad tale sorgente.

3.5.2 Misure di efficienza intrinseca

Questo tipo di misura richiedono due tipi diversi di apparati sperimentali, per due scopi diversi:

- Una misurazione della frazione di radiazione assorbita dal cristallo montato nella sfera integratrice.
- Una seconda misura dell'intensità di emissione del campione, oltre alla misura dell'intensità della radiazione del laser, rilevate entrambe con lo stesso sistema (monocromatore e fototubo).

Tali misure traggono ispirazione da misure già effettuate da Rohwer e Martin [29]. Con la prima misura si valuta quale sia l'assorbimento del campione, per la $\lambda = 457.9$ nm, cioè la lunghezza d'onda del laser usato per il pompaggio ottico. Questo avviene ripetendo la misura sia con il campione montato in sfera che senza; grazie a queste misure sarà quindi possibile valutare quale sia la frazione di radiazione elettromagnetica assorbita dal cristallo.

La seconda misura invece si propone di valutare quale sia l'intensità della fluorescenza del campione, e quella della radiazione laser di pompa. Anche in questo secondo caso verranno effettuate due misure con l'apparato nella stessa configurazione: una prima con il campione inserito nella sfera integratrice ed una seconda senza campione.

Frazione assorbita di radiazione

Il laser ad Argon in modalità singola linea alla lunghezza d'onda di 457,9 nm è la sorgente di pompaggio ottico. Tale sorgente viene filtrata attraverso un *Anaspec 300s* per eliminare le linee di plasma ed è modulata in frequenza da un chopper. In questa

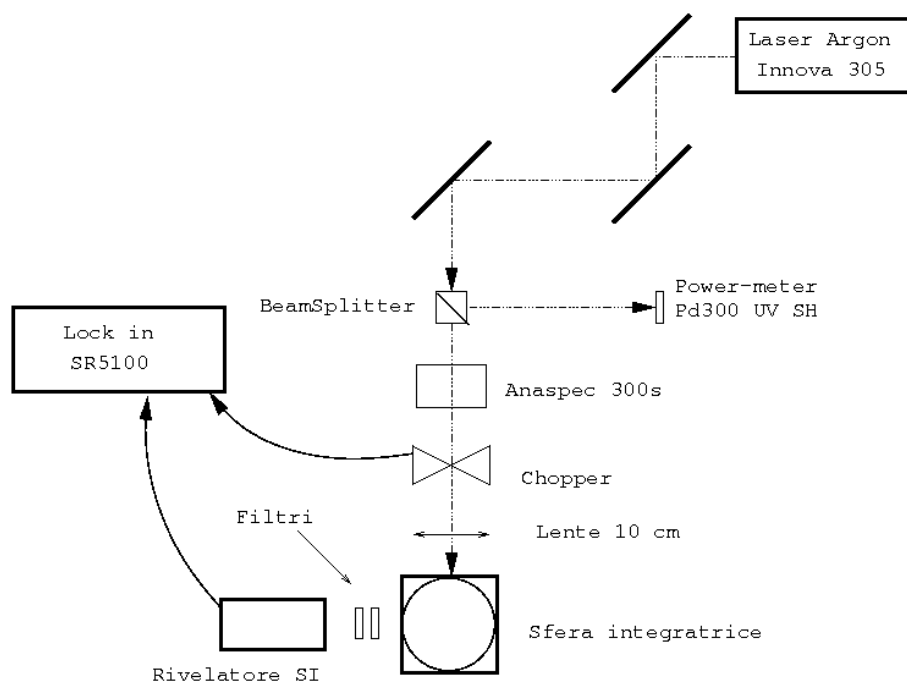


Figura 3.4. Apparato per misurare l'assorbimento nella sfera

configurazione (Figura 3.4) la radiazione non incide direttamente sul campione, ma viene focalizzata, attraverso un lente con focale di 10 cm, su di un dischetto diffusore rivestito di ossido di magnesio, posto all'interno della sfera integratrice (Figura 3.5). Attraverso tale diffusione si ottiene all'interno della sfera un gas di fotoni [29]. Il campione che si trova dietro il dischetto diffusore viene quindi pompato otticamente attraverso il gas di fotoni presente nella sfera.

Un beam splitter viene posto lungo il percorso del fascio laser, inviando parte del segnale ad un Power-meter della Ophir modello PD-300-UV-SH. Questo serve per

monitorare che la potenza del segnale laser resti costante per ogni coppia di misure, sia con il campione montato che senza.

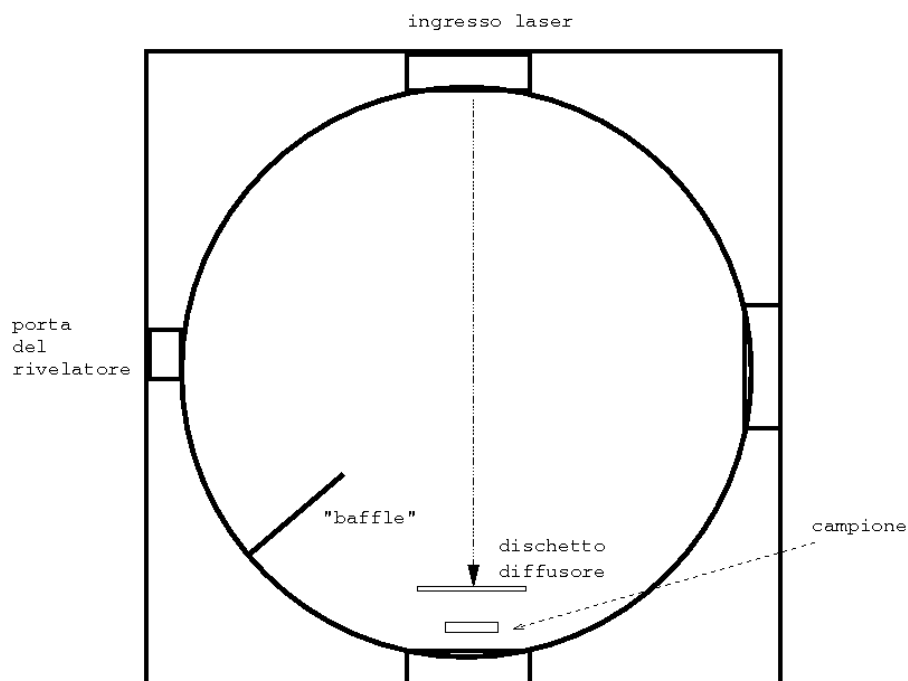


Figura 3.5. Schema della sfera integratrice sia per le misure di assorbimento che per le misure di fluorescenza.

All'uscita di una delle porte della sfera sull'asse ortogonale al fascio laser si pone un rivelatore al Si. Il segnale in uscita dalla sfera prima di raggiungere il rivelatore viene filtrato con un filtro interferenziale a 458 nm modello Edmund Optics 43060 ed un filtro dicroico blu modello Edmund Optics 52530, questo per acquisire solo il segnale alla lunghezza d'onda dell'emissione del laser.

Il fotodiodo al Si viene collegato ad un lock-in, modello SR5100 che usa come frequenza di riferimento quella del chopper. In questa configurazione si registra quindi il valore registrato dal lock-in sia con il campione montato all'interno della sfera, sia senza il campione ma con il dischetto diffusore ed il portacampione montato. Tale misura serve per poter valutare quale sia l'assorbimento dei campioni in tale

configurazione, ossia senza incidenza diretta del laser sul campione.

Misure di intensità della fluorescenza e del laser

Vengono effettuati due tipi differenti di misura:

- una con il campione montato nella sfera integratrice, questo per misurare quale sia la potenza della fluorescenza del campione;
- una seconda senza campione, questo serve per misurare la potenza del laser usando il monocromatore ed il fototubo, cioè gli stessi strumenti usati per rilevare la potenza della fluorescenza del campione.

La sorgente per il pompaggio ottico per entrambe le misure è il laser ad Argon, alla $\lambda = 457.9$ nm, filtrato con un *Anaspec 300s* e modulato in ampiezza da un chopper.

Nel primo tipo di misura il campione è montato nella sfera integratrice, come per la precedente misura di assorbimento (Figura 3.5). La sorgente laser incide sul dischetto diffusore all'interno della sfera, per creare un gas di fotoni e pompare il campione nello stesso modo della misura della frazione assorbita.

La fluorescenza viene quindi raccolta da una fibra ottica con un core di 1 mm di diametro, posta sulla porta apposita della sfera, quella protetta dalla prima riflessione dal “baffle”, posta sull'asse ortogonale al fascio laser. All'uscita dalla fibra una lente convergente con focale da 7.5 cm focalizza il segnale sulle fenditure del monocromatore Triax 320. Prima dell'entrata nel monocromatore è posto un filtro passa banda, che taglia tutte le lunghezze d'onda inferiori a 465 nm, questo per tagliare il segnale del laser ad Argon. Il rivelatore, il fototubo R1464, posto sulla fenditura di uscita del monocromatore è collegato ad un lock-in SR5100, che usa come frequenza di riferimento quella del chopper. La fluorescenza viene quindi acquisita attraverso il personal computer, con la stessa procedura usata per le misure di fluorescenza precedentemente esposte.

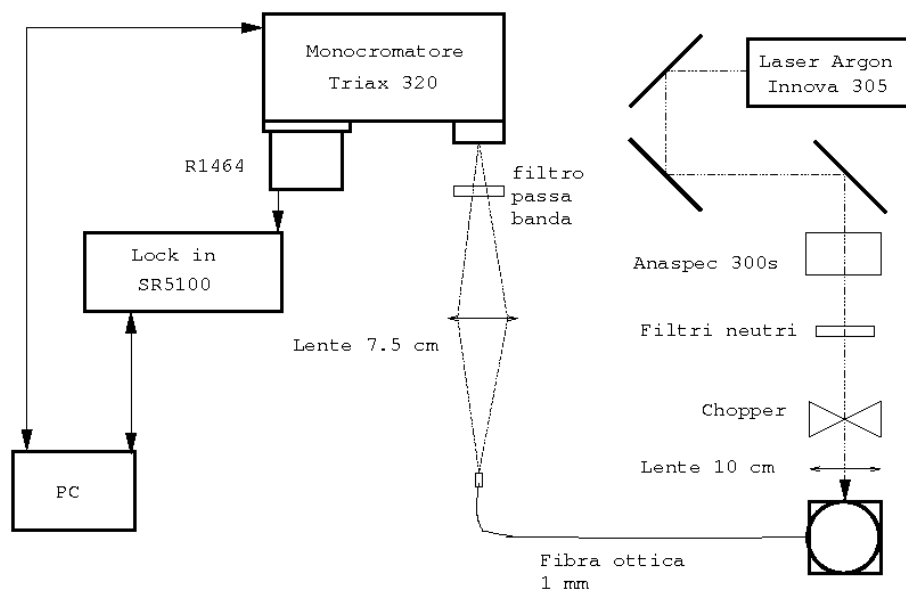


Figura 3.6. Apparatı per le fluorescenze acquisite con sfera integratrice.

Nel secondo tipo di misura, ossia quando nella sfera integratrice non è montato il campione ma solo il portacampione ed il dischetto diffusore, la misura è simile alla precedente, viene però rimosso il filtro passa banda Y46 posto all'ingresso del monocromatore, questo per rilevare il solo segnale del laser. Si pongono inoltre dei filtri neutri di modo da ridurre la potenza del fascio laser in entrata nella sfera.

Prima dell'acquisizione di qualsiasi spettro, sia con il campione che senza, si misura la potenza del fascio laser entrante nella sfera, questo usando un power-meter PD-300-UV-SH della ditta *Ophir*. Attraverso questo power-meter, e l'uso di vari filtri neutri si verifica che la risposta del sistema sia lineare con la variazione della potenza del segnale in ingresso, questo per quello che riguarda entrambe le configurazioni (con e senza campione).

Per entrambe le configurazioni, la sfera integratrice viene illuminata con una sorgente a 3000 K, un lampada Oriel modello 6337, e ne viene acquisito lo spettro. Questo spettro serve per valutare la risposta del sistema di fronte ad uno spettro di

corpo nero, attraverso questa acquisizione si correggono gli spettri acquisiti.

Capitolo 4

Misure spettroscopiche

In questo capitolo descriviamo i dati raccolti per le misure di assorbimento e fluorescenza. Tali misure risultano utili per caratterizzare i campioni studiati, in particolare ci permette di valutare le coordinate cromatiche della luce emessa dai campioni e quale sia l'efficienza intrinseca delle varie sorgenti.

4.1 Misure di assorbimento

Gli spettri di assorbimento, sono stati acquisiti attraverso lo spettrofotometro CARY 500 a temperatura ambiente, e coprono la regione compresa tra 420 e 500 nm con una risoluzione di 0.2 nm.

Prima di ogni misura è stata acquisita una “baseline” per la correzione del segnale di fondo dello strumento. Tramite l'inserimento di polarizzatori prima dei due supporti nello spettrofotometro si sono potute investigare varie orientazioni del cristallo rispetto al campo elettrico. Le diverse polarizzazioni che sono riportate si riferiscono all'orientazione relativa tra la polarizzazione del campo elettrico della radiazione incidente e gli assi cristallografici.

Riportiamo in Tabella 4.1 l'elenco delle misure effettuate.

Tabella 4.1. Elenco delle misure di assorbimento effettuate.

matrice cristallina	percentuale ione Pr	orientazioni
KY ₃ F ₁₀	0.9%	non polarizzato
LiLuF ₄	1.25%	E <i>a</i> E <i>c</i>
BaY ₂ F ₈	0.3%	E <i>a</i> E <i>b</i>
	1.25%	E <i>a</i> E <i>b</i> E ⊥ <i>a,b</i>
	3%	E <i>a</i> E <i>b</i> E ⊥ <i>a,b</i>
KYF ₄	1.25%	E <i>a</i> E <i>c</i>

Il CARY 500 non fornisce la misurazione dell'assorbimento bensì la misura dell'assorbanza, per ricavare quindi il coefficiente di assorbimento si usa la seguente formula:

$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda) \times \log_e(10)}{d}, \quad (4.1)$$

dove d rappresenta lo spessore del campione e $A(\lambda)$ la sua assorbanza. Ricordiamo che $A(\lambda)$ è definita come:

$$A(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_1} \right), \quad (4.2)$$

dove I_0 e I_1 sono rispettivamente l'intensità della radiazione incidente e della radiazione uscente dal campione studiato.

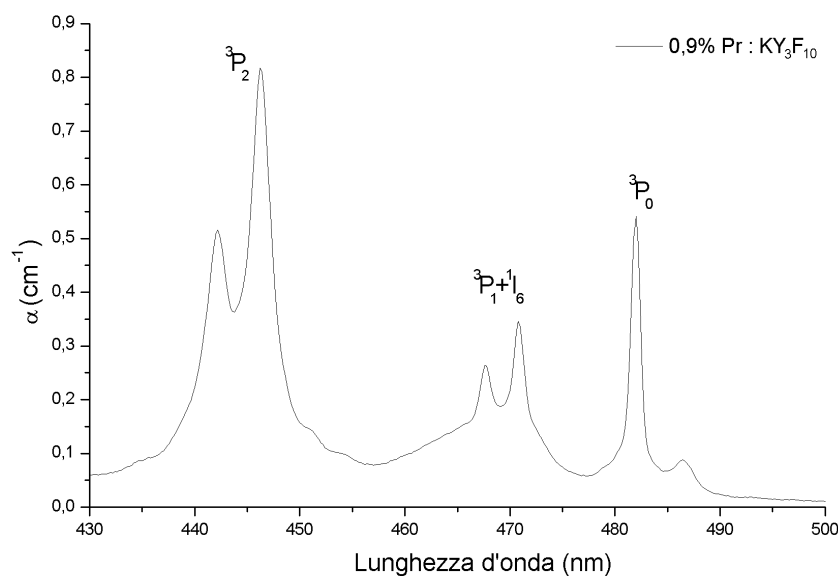


Figura 4.1. Assorbimento per il campione KY_3F_{10} .

4.1.1 Assorbimento dei campioni

Nella regione spettrale osservata sono presenti gli assorbimenti corrispondenti alle transizioni tra i multipletti:

- ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ ad una lunghezza d'onda di ~ 445 nm;
- ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1, {}^1\text{I}_6$, ad una lunghezza d'onda di ~ 470 nm;
- ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$, ad una lunghezza d'onda di ~ 480 nm.

Ricordiamo che il multipletto ${}^3\text{H}_4$ è lo stato fondamentale del Pr^{3+} [30, 23].

KY₃F₁₀

Riportiamo l'assorbimento del KY₃F₁₀(Figura 4.1). Tale misura è l'unica non polarizzata, visto la simmetria cubica della matrice cristallina. L'assorbimento massimo si trova a $\lambda = 446$ nm corrispondente ad un valore di $\alpha = 0.81$ cm⁻¹.

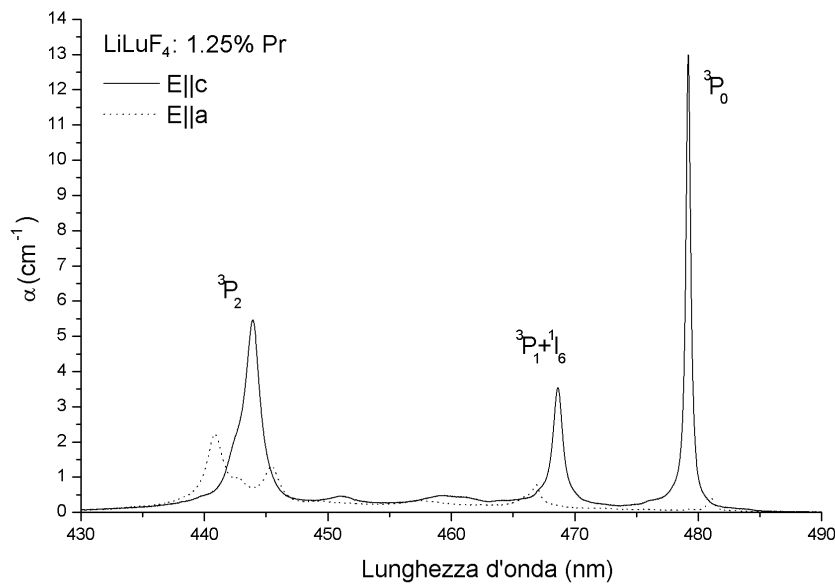
LiLuF₄

Figura 4.2. Assorbimento per il campione LiLuF₄ per le polarizzazioni $\mathbf{E} \parallel a$ e $\mathbf{E} \parallel c$.

Il campione successivo che riportiamo è il LiLuF₄, di tale campione sono stati acquisiti gli assorbimenti lungo le polarizzazioni di $\mathbf{E} \parallel a$ e $\mathbf{E} \parallel c$.

Per la polarizzazione $\mathbf{E} \parallel c$ il massimo assorbimento si trova ad una lunghezza d'onda di 479.2 nm con un valore di $\alpha = 13$ cm⁻¹, un secondo picco si trova ad un valore $\lambda = 443.9$ nm con un valore di $\alpha = 5.5$ cm⁻¹. Per la polarizzazione $\mathbf{E} \parallel a$ si trova invece un assorbimento molto più basso, il massimo si trova in prossimità di $\lambda = 440.9$ per un valore di $\alpha = 2.2$ cm⁻¹.

KYF₄

Il campione che riportiamo è il KYF₄, di cui, ricordiamo, sono stati realizzati due diversi campioni provenienti entrambi da un'unica crescita. I campioni mostrano assorbimenti simili, riportiamo quindi solo un grafico dove vengono presentati gli assorbimenti in polarizzazione $\mathbf{E} \parallel a$ e $\mathbf{E} \parallel c$ (Figura 4.3).

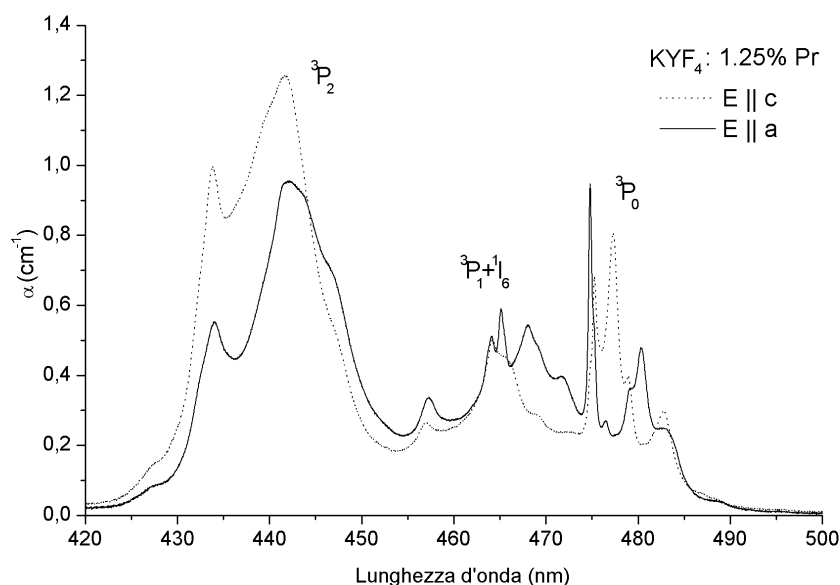


Figura 4.3. Assorbimento del campione KYF₄ con Praseodimio al 1,25% per le polarizzazioni $\mathbf{E} \parallel a$ e $\mathbf{E} \parallel c$.

Tale campione presenta il massimo assorbimento per la polarizzazione $\mathbf{E} \parallel c$ alla lunghezza d'onda di 444.1 nm con un valore di $\alpha = 1.3 \text{ cm}^{-1}$. Per quello che riguarda invece la polarizzazione $\mathbf{E} \parallel a$ si riscontrano due picchi di assorbimento con valori simili. Un primo sempre ad una lunghezza d'onda di 442.1 nm con un valore di $\alpha = 0.96 \text{ cm}^{-1}$. L'altro picco si riscontra ad una $\lambda = 474.8 \text{ nm}$ con un valore di $\alpha = 0.95 \text{ cm}^{-1}$. Notiamo che le bande di assorbimento sono molto più larghe rispetto agli altri campioni, tale comportamento è dovuto alla struttura cristallina del KYF₄;

infatti come già accennato tale cristallo viene alla volte considerato disordinato ed alle volte multisito.

BaY₂F₈

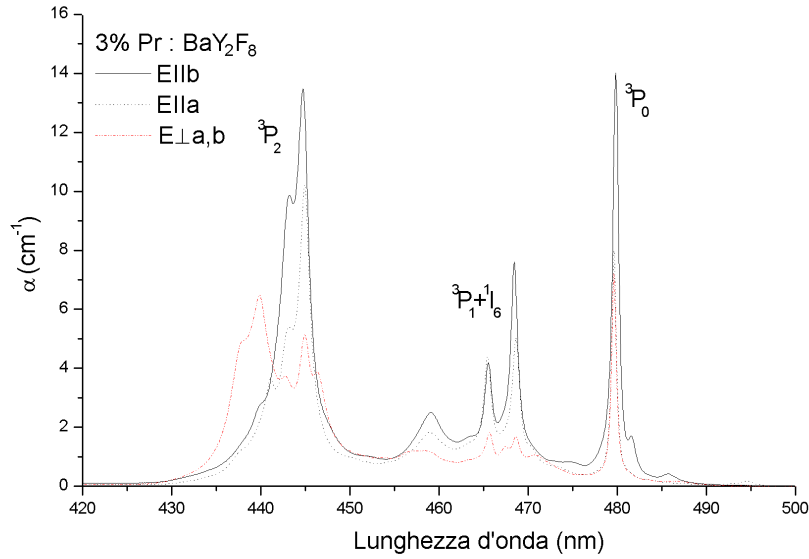


Figura 4.4. Assorbimento per il campione BaY₂F₈ con ione drogante al 3%. Sono disponibili le orientazioni $\mathbf{E} \parallel a$, $\mathbf{E} \parallel b$ e $\mathbf{E} \perp a,b$.

Come già scritto sono stati realizzati tre campioni per questo tipo di cristallo a varie concentrazioni.

Il campione con concentrazione di Pr³⁺ pari al 3% presenta uno spettro di assorbimento che riportiamo in Figura 4.4. Gli assorbimenti disponibili sono per $\mathbf{E} \parallel a$, $\mathbf{E} \parallel b$ e $\mathbf{E} \perp a,b$. I massimi per l'assorbimento si trovano in:

- $\lambda = 444.9$ nm con $\alpha = 10$ cm⁻¹ per la polarizzazione $\mathbf{E} \parallel a$.
- $\lambda = 479.8$ nm con un valore di $\alpha = 14$ cm⁻¹ per la polarizzazione $\mathbf{E} \parallel b$.

- $\lambda = 479.6$ nm con un valore di $\alpha = 7.0$ cm^{-1} per la polarizzazione $\mathbf{E} \perp a, b$.

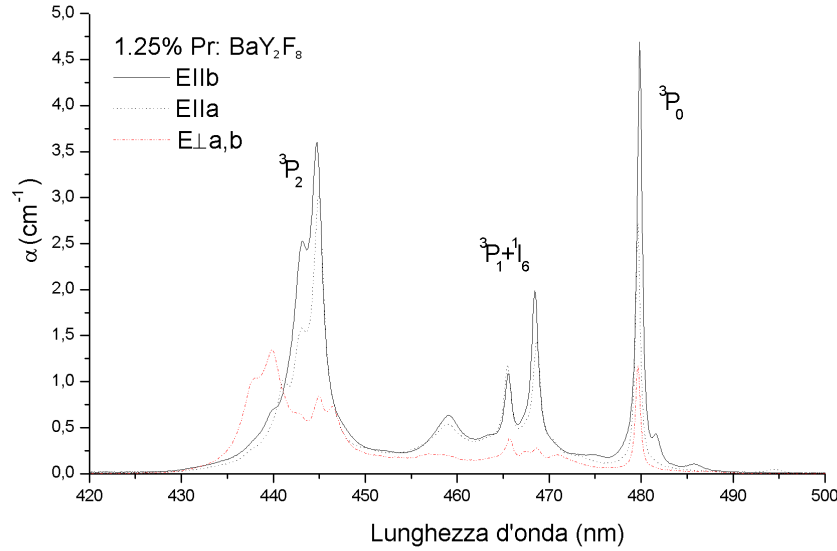


Figura 4.5. Assorbimento per il campione BaY_2F_8 con ione drogante al 1.25%. Sono disponibili le orientazioni $\mathbf{E} \parallel a$, $\mathbf{E} \parallel b$ e $\mathbf{E} \perp a, b$.

Il campione con drogaggio al 1.25% presenta dei picchi in posizioni simili al precedente (Figura 4.5). Anche per questo cristallo sono state effettuate delle misure con polarizzazioni $\mathbf{E} \parallel a$, $\mathbf{E} \parallel b$ e $\mathbf{E} \perp a, b$.

I massimi per l'assorbimento si trovano in:

- $\lambda = 444.9$ nm con $\alpha = 3.0$ cm^{-1} per la polarizzazione $\mathbf{E} \parallel a$.
- $\lambda = 479.8$ nm con un valore di $\alpha = 4.7$ cm^{-1} per la polarizzazione $\mathbf{E} \parallel b$.
- $\lambda = 439.7$ nm con un valore di $\alpha = 1.3$ cm^{-1} per la polarizzazione $\mathbf{E} \perp a, b$.

L'ultimo campione che viene analizzato è quello con drogaggio al 0.3%. In questo caso sono state effettuate solo due misure di assorbimento con polarizzazioni $\mathbf{E} \parallel a$, $\mathbf{E} \parallel b$.

I massimi assorbimenti si trovano in:

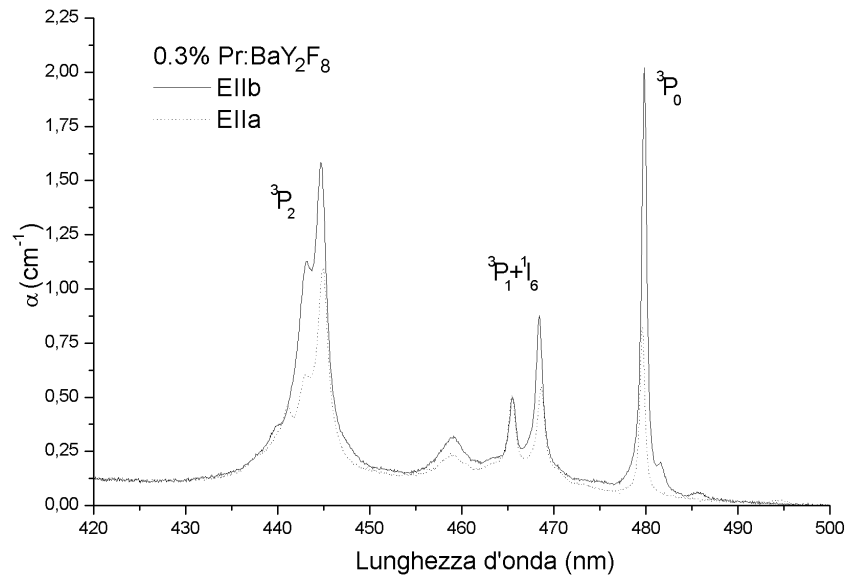


Figura 4.6. Assorbimento per il campione BaY_2F_8 con ione drogante al 0.3%. Sono disponibili le orientazioni $\mathbf{E} \parallel a$ e $\mathbf{E} \parallel b$

- $\lambda = 444.9 \text{ nm}$ con $\alpha = 1.1 \text{ cm}^{-1}$ per la polarizzazione $\mathbf{E} \parallel a$.
- $\lambda = 479.8 \text{ nm}$ con un valore di $\alpha = 2.0 \text{ cm}^{-1}$ per la polarizzazione $\mathbf{E} \parallel b$.

Partendo quindi dagli assorbimenti si può valutare quale sia la lunghezza d'onda ottimale per il pompaggio ottico da usare nelle successive misure di fluorescenza e di efficienza intrinseca. I picchi di massimo assorbimento, a seconda dei campioni e delle polarizzazioni, si trovano a valori di $\lambda \sim 480 \text{ nm}$ e di $\lambda \sim 445 \text{ nm}$, rispettivamente corrispondenti alle transizioni tra i multipletti ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ e ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$, dove il multipletto ${}^3\text{H}_4$ è lo stato fondamentale.

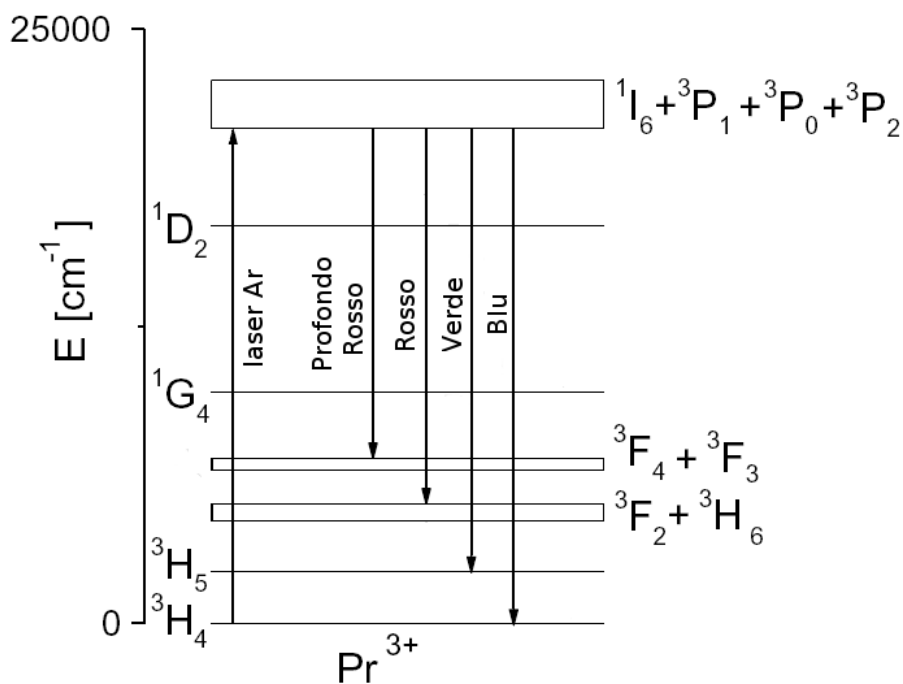


Figura 4.7. Schema delle principali emissioni nel visibile per il Pr trivalente, caratterizzate per il colore emesso

4.2 Misure di fluorescenza

Gli spettri di fluorescenza sono stati acquisiti a temperatura ambiente utilizzando il reticolo di diffrazione da 1200 linee/mm, che ha una dispersione di 2.64 nm/mm. Ogni spettro è stato corretto tenendo conto della risposta strumentale del rivelatore.

Per chiarire quindi le varie emissioni nel visibile osservate riportiamo uno schema semplificato dei livelli del Pr^{3+} Figura 4.7, in tale schema i multipletti $^3\text{P}_i$ con $i=0, 1, 2$ e $^1\text{I}_6$ sono rappresentati come un unico livello, stessa cosa succede per le coppie di multipletti $^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$ e $^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$. Si può quindi notare in figura la presenza di possibili fluorescenze nel blu, nel verde e nel rosso, che riscontriamo nelle acquisizioni per i vari campioni. Le lunghezze d'onda delle emissioni variano da campione a campione per l'effetto del campo cristallino sui multipletti.

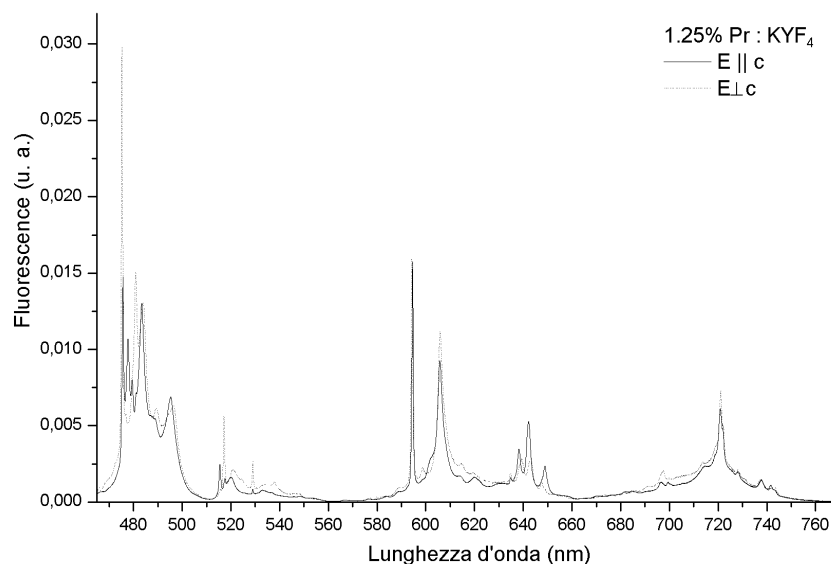
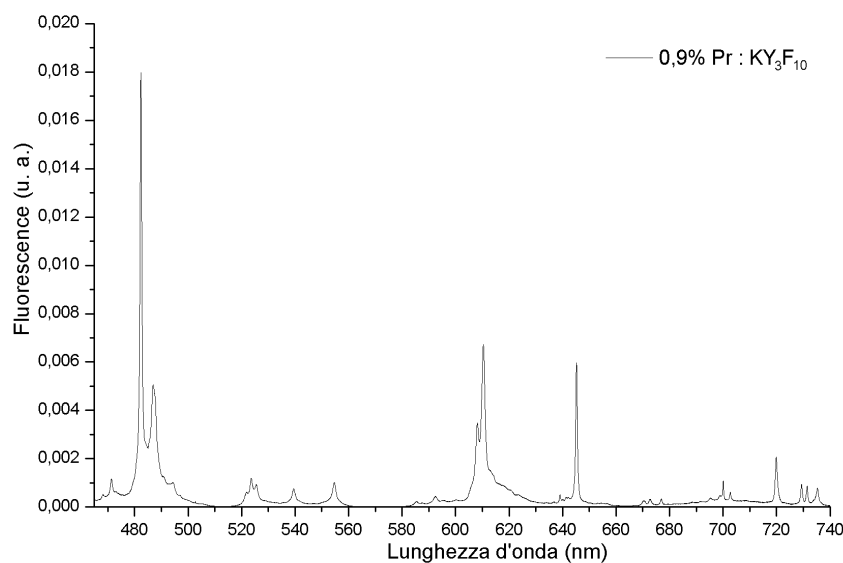
KYF₄, KY₃F₁₀ e LiLuF₄

Figura 4.8. Fluorescenze acquisite per il KYF₄ con polarizzazioni $\mathbf{E} \parallel c$ e $\mathbf{E} \perp c$.

Le misure di fluorescenza sono state eseguite utilizzando l'apparato come già presentato in sezione 3.5.1. La sorgente di pompaggio usata è la riga del laser ad Argon alla lunghezza d'onda 457.9 nm. Questa lunghezza d'onda purtroppo non corrisponde ad un massimo di assorbimento dei campioni, ma è la lunghezza d'onda più vicina ad un picco di assorbimento tra quelle disponibili in laboratorio. La potenza del segnale laser di pompaggio viene monitorata attraverso un Power-Meter. La potenza misurata era di circa 60 mW. Prima di incidere sul campione il fascio viene attenuato tramite dei filtri neutri di opportuna intensità. Per il campione KY₃F₁₀ è stata effettuata un'unica misura non polarizzata riportata in Figura 4.9. Il filtro neutro ha un valore nominale di 15.7%.

Le misure sono state effettuate filtrando la fluorescenza con un filtro Y46, che taglia tutte le lunghezze d'onda inferiori a 460 nm, incluso quindi il segnale laser.

Figura 4.9. Fluorescenza del KY₃F₁₀:Pr 0.9%.

L'intervallo in cui sono state effettuate le misure è compreso tra 465 e 740 nm. Il campionamento di tali misure è 0.04 nm, mentre l'apertura delle fenditure del monocromatore è di 0.05 mm, il che porta ad una risoluzione in lunghezza d'onda pari a 0.13 nm.

Per il campione KYF₄ sono state rilevate le fluorescenze con polarizzazioni $\mathbf{E} \parallel c$ e $\mathbf{E} \perp c$ che sono riportate in Figura 4.8. Il filtro usato ha un valore nominale del 40%.

Per il campione LiLuF₄ sono state effettuate due misure con diversa polarizzazione, una prima con $\mathbf{E} \parallel c$ e $\mathbf{E} \perp c$ riportate in Figura 4.10. Il filtro neutro usato ha un valore nominale del 5%.

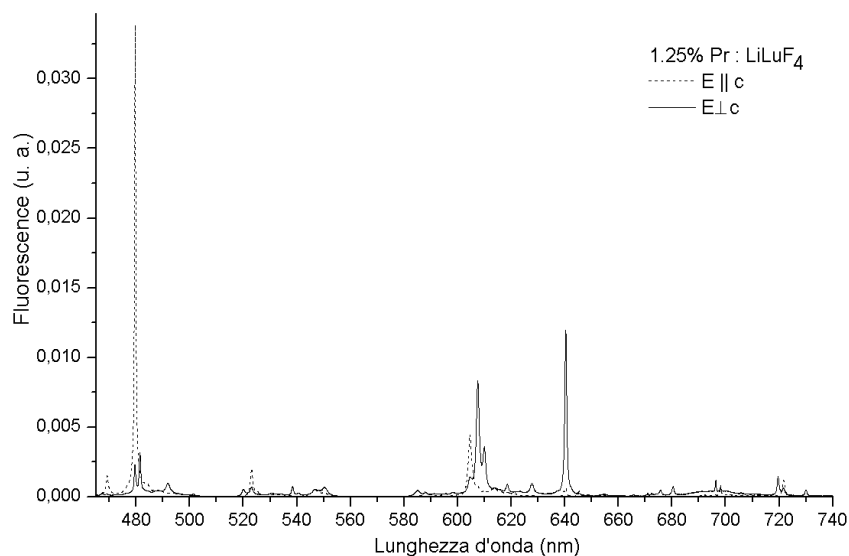


Figura 4.10. Fluorescenze del campione LiLuF₄:Pr 1.25% con polarizzazioni $\mathbf{E} \parallel c$ e $\mathbf{E} \perp c$.

BaY₂F₈

Le fluorescenze per i vari campioni con la matrice cristallina del BaY₂F₈ sono state eseguite in maniera leggermente diversa dalle precedenti. Non viene usato il filtro Y46, all'ingresso del monocromatore, nella rivelazione è quindi presente il segnale laser, che viene rimosso dai dati al momento di effettuare il calcolo delle coordinate cromatiche. L'intervallo di acquisizione è compreso tra 360 e 830 nm ossia l'intervallo in cui le funzioni di "matching" CIE 1931 sono non nulle. Nei grafici si riporta solo l'intervallo compreso tra 465 nm e 750 nm, questo perchè non ci sono segnali al di fuori di tale intervallo, a parte la radiazione del laser.

Il campionamento avviene però con un intervallo di 1 nm, le fenditure sono invece fissate ad un'apertura di 1.25 mm, il che porta ad una risoluzione in lunghezza d'onda pari a 3.3 nm.

La potenza di pompa è di ~ 18 mW, prima di essere filtrata con i filtri neutri,

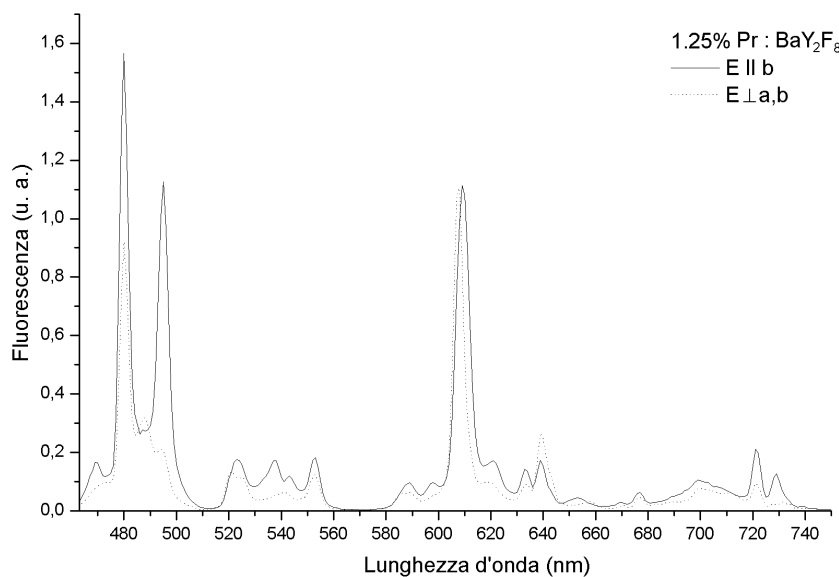


Figura 4.11. Fluorescenza per il campione BaY₂F₈:Pr 1.25% sono state eseguite misure con polarizzazione $\mathbf{E} \parallel b$ e $\mathbf{E} \perp a,b$.

sono state rilevate le fluorescenze di tutti e tre i campioni usando un filtro con valore nominale di 0.52%. Per tutti e tre i campioni sono stati rilevati le fluorescenze per le polarizzazioni $\mathbf{E} \parallel b$ e $\mathbf{E} \perp a,b$. I grafici con tali fluorescenze sono riportati in Figura 4.11 per il campione con drogaggio 1.25%, in Figura 4.12 per il campione con drogaggio nominale allo 0.3% e in Figura 4.13 per quello con drogaggio al 3%.

4.2.1 Calcolo delle coordinate cromatiche

Le misure di fluorescenza acquisite sono di cruciale importanza per il calcolo delle coordinate cromatiche del luce emessa dai nostri campioni. Per eseguire tale calcolo si mediano i vari spettri acquisiti per la varie polarizzazioni, in modo da ottenere delle fluorescenze non polarizzate. La media sulle polarizzazioni viene eseguita dando pesi differenti alla due polarizzazioni acquisite per tutti i campioni. Per ogni

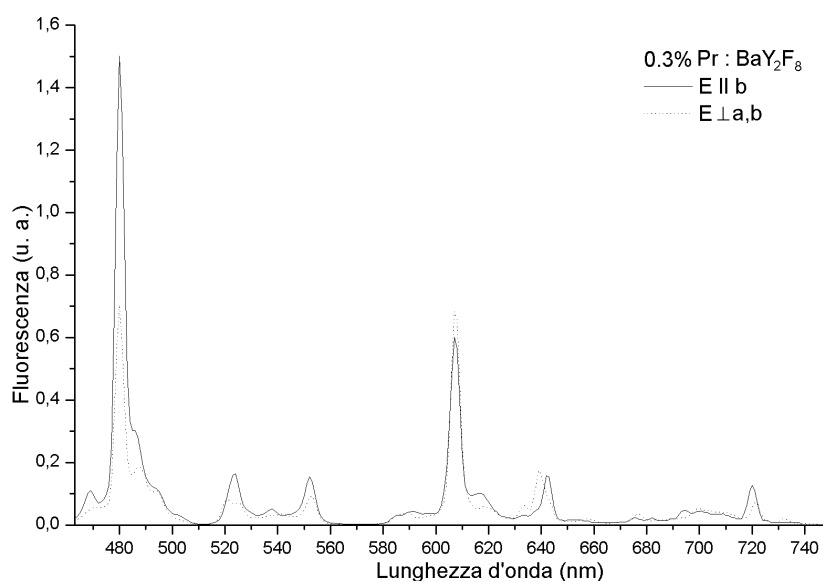


Figura 4.12. Fluorescenza per il campione $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Pr}$ 0.3% sono state eseguite misure con polarizzazione $\mathbf{E} \parallel b$ e $\mathbf{E} \perp a,b$.

campione, ad eccezione del KY_3F_{10} , infatti sono state rilevate due misure, una con polarizzazione del campo parallelo ad un asse, ed una ortogonale a tale asse. La seconda polarizzazione avrà peso doppio rispetto alla prima nella media. Il caso che fa eccezione è il KY_3F_{10} , in cui si usa direttamente la fluorescenza acquisita, questo perché è stata acquisita non polarizzata.

Una volta calcolata tale media sulle polarizzazioni si prosegue con la determinazione dei valori di “tristimulus” (X , Y e Z) delle fluorescenze non polarizzate. Per eseguire tale calcolo sono necessarie le funzioni di “matching” del CIE 1931, tali funzioni sono state reperite presso il “Color & Vision Research Laboratories” [31] e saranno indicate con $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$. Tali funzioni sono campionate con un passo di 1 nm nell’intervallo che va da 360 nm a 830 nm, ne riportiamo un grafico in Figura 4.14.

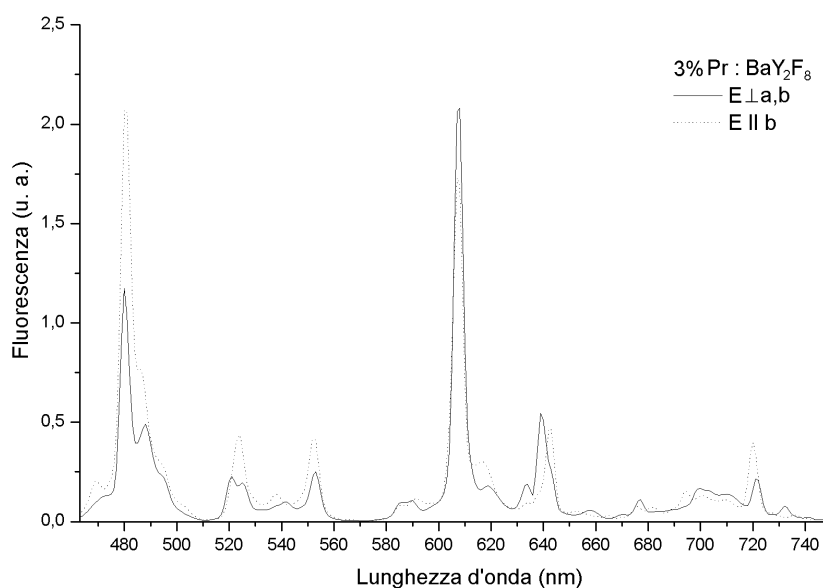


Figura 4.13. Fluorescenza per il campione $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Pr}$ 3% sono state eseguite misure con polarizzazione $\mathbf{E} \parallel b$ e $\mathbf{E} \perp a,b$.

Il calcolo dei valori di “tristimulus” avviene quindi usando le formule già presentate nella sezione 2.2.3 a pagina 18, che riportiamo per comodità del lettore:

$$\begin{aligned}
 X &= \int E(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \\
 Y &= \int E(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \\
 Z &= \int E(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda
 \end{aligned}$$

dove $E(\lambda)$ sarà nel nostro caso dato dal segnale di fluorescenza mediato sulle polarizzazioni. L’intervallo di integrazione è tra 360 e 830 nm per i campioni BaY_2F_8 , mentre per gli altri campioni ci si limita all’intervallo in cui è stata effettuata la misura, ossia tra 465 e 740 nm. Di principio ridurre l’intervallo di integrazione porta

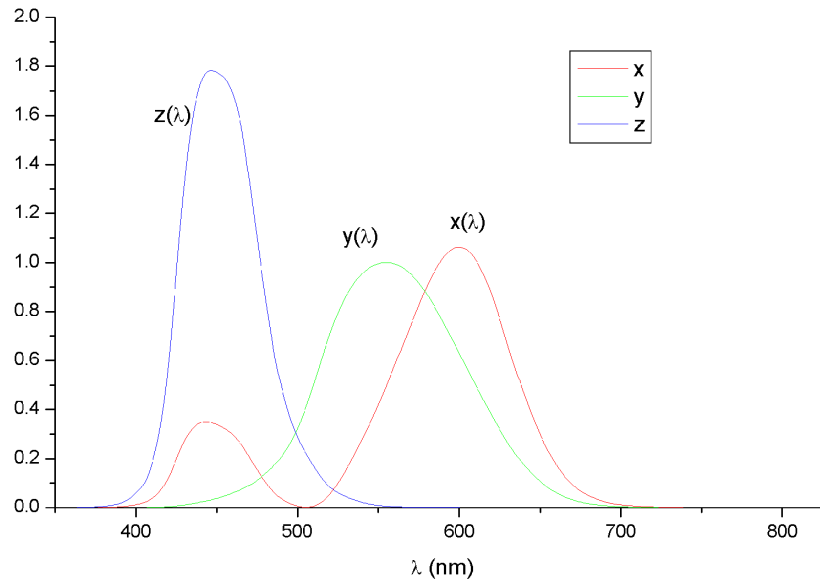


Figura 4.14. Grafico delle funzione di “matching” utilizzate per il calcolo delle coordinate cromatiche

ad una stima meno precisa dei valori di “tristimulus”, nel nostro caso tale scelta è giustificata dal fatto di non avere segnali con lunghezze d’onda minori a 465 nm, a parte il segnale del laser, che deve essere comunque rimosso. Per quello che riguarda le lunghezze d’onda superiori a 740 nm possiamo osservare che le funzioni di “matching” danno un contributo trascurabile in questa regione. Una volta ottenuti i valori di “tristimulus” si calcolano partendo da quest’ultimi le coordinate cromatiche, utilizzando le equazioni già presentate nella sezione 2.2.3:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - x - y$$

Ora i risultati ottenuti per i vari campioni vengono riportati in Tabella 4.2, omettendo la coordinata z , che come già accennato non aggiunge informazione alla coppia $(x;y)$.

Tabella 4.2. Coordinate cromatiche per i vari campioni ($\lambda_{ecc}=457$ nm) e per una lampada ad incandescenza a 2800K.

matrice cristallina	percentuale ione Pr	coordinate cromatiche(x;y)	Etichetta
KYF ₄	1.25%	(0.35;0.31)	A
KY ₃ F ₁₀	0.9%	(0.37;0.32)	B
LiLuF ₄	1.25%	(0.45;0.34)	C
BaY ₂ F ₈	0.3%	(0.35;0.32)	D
	1.25%	(0.38;0.34)	E
	3%	(0.40;0.34)	F
Lampada	-	(0.45;0.41)	L

Vengono riportate anche le coordinate cromatiche per una lampada ad incandescenza a 2800K, questo per avere un confronto tra l'emissione dei campioni ed una sorgente luminosa classica. L'emissione di ogni campione cade in ogni caso nella regione del bianco o in prossimità di essa, come si può vedere nella Figura 4.15.

4.3 Misure di efficienza intrinseca

Come già spiegato nel precedente capitolo le misure di efficienza intrinseca si dividono in due parti, nella prima si valuta la frazione di potenza di eccitazione assorbita dal campione, nella seconda viene invece acquisita l'intensità della fluorescenza emessa e del segnale diffuso del laser nelle stesse condizioni sperimentali.

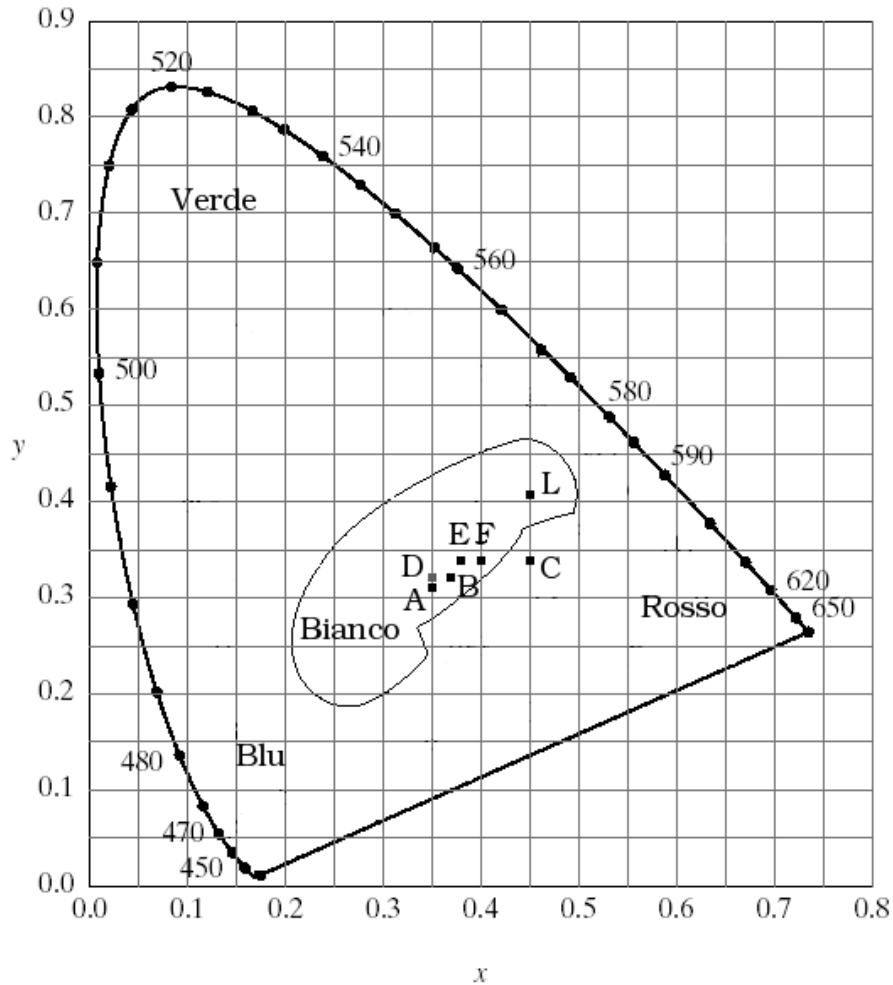


Figura 4.15. Coordinate cromatiche per i campioni studiati, tali campioni sono identificati dal lettera riportata in Tabella 4.2. Nel diagramma cromatico è evidenziata la regione di bianco.

4.3.1 Frazione assorbita di radiazione

L'apparato usato per questa misura è descritto nella sezione 3.5.2. Per tale misura viene utilizzato il laser ad Argon sempre in modalità singola linea con lunghezza d'onda di emissione pari a 457,9 nm ed è modulato in ampiezza ad una frequenza di 180 Hz con un chopper meccanico.

Al fine di ottenere la frazione assorbita si utilizza la formula:

$$f_{ass} = \frac{I_0 - I_c}{I_0} \quad (4.3)$$

dove I_c è il segnale in uscita dal fotodiodo nel caso in cui nella sfera sia montata il campione, mentre I_0 risulta invece il segnale misurato nel caso in cui nella sfera non sia presente nessun campione, tali valori sono riportati in Tabella 4.3. In entrambe le misure la potenza di pompaggio deve essere la stessa, questo per permettere il confronto tra le due misure. Si pone grande attenzione sull'inserire il campione ed il dischetto diffusore sempre nella stessa posizione, questo per evitare variazioni del valore misurato dovute alla posizionamento di questi elementi. Questo problema potrebbe essere dovuto alla non perfetta realizzazione del superficie riflettente del dischetto rivestito di ossido di magnesio.

Tale misure purtroppo non ci permette di valutare la frazione assorbita di tutti i campioni, nel caso del KY_3F_{10} i valori di segnale misurato con e senza campione sono uguali entro l'errore di misura, e non permettono la valutazione della frazione assorbita. Per il campione $BaY_2F_8:Pr$ 0.3% sarebbe possibile valutare invece la frazione assorbita, ma l'errore relativo sarebbe superiore al 30%, questo porterebbe ad una successiva valutazione dell'efficienza con una grande incertezza. Dati questi presupposti non si riporta un valore di frazione assorbita e conseguentemente non si valuta l'efficienza intrinseca. Per i rimanenti campioni è quindi possibile valutare quale sia la frazione assorbita, che riportiamo in Tabella 4.3. In questa misura come si può notare sono presenti entrambi i campioni di KYF_4 che visti i diversi volumi portano ad avere due diverse frazione di radiazione elettromagnetica assorbita.

Tabella 4.3. Frazione assorbita dai cristalli, per quello che riguarda il KYF₄ la lettera (a) contraddistingue il campione più grande, il (b) quello più piccolo.

matrice cristallina	percentuale ione Pr	$I_c \pm 0.01$ (mW)	$I_0 \pm 0.01$ (mW)	$f_{ass} \pm 0.001$
KYF ₄ (a)	1.25%	21.71	21.92	0.0096
KYF ₄ (b)	1.25%	22.02	22.21	0.0086
KY ₃ F ₁₀	0.9%	17.86	17.85	-
LiLuF ₄	1.25%	22.12	22.42	0.014
BaY ₂ F ₈	1.25%	19.27	19.75	0.024
	3%	17.35	18.18	0.045
	0.3%	17.83	17.88	-

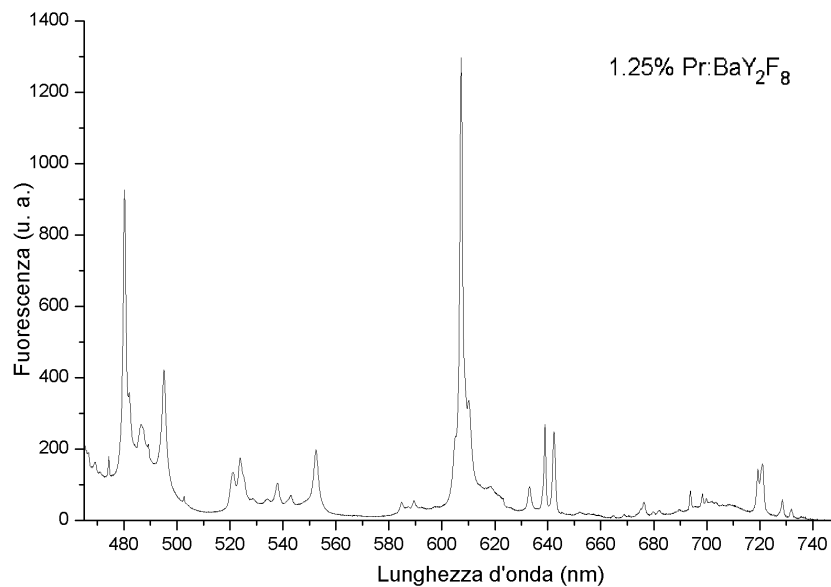


Figura 4.16. Fluorescenza per il campione BaY₂F₈:Pr 1.25%, acquisita per la valutazione dell'efficienza

4.4 Misure di intensità della fluorescenza

Le misure di intensità sono state effettuate come già spiegato nella sezione 3.5.2. Tali misure sono state effettuate solo per i campioni di cui era possibile misurare la

frazione di potenza assorbita, senza tale informazione non è infatti possibile stimare poi l'efficienza intrinseca.

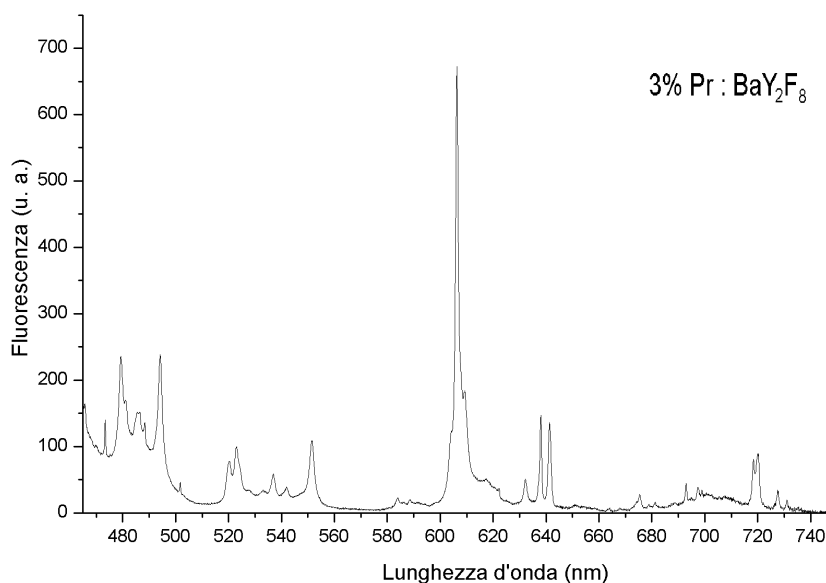


Figura 4.17. Fluorescenza per il campione BaY₂F₈:Pr 3%, acquisita per le misure di efficienza.

Le misure effettuate per la fluorescenza del campione sono state fatte su un intervallo compreso tra 465 e 750 nm, con un campionamento di 0.08 nm con fenditure di larghezza 0.1 mm corrispondenti ad una risoluzione dello strumento di 0.26 nm. Le misure del segnale laser invece sono effettuate nel solo intervallo di 450 e 470 nm, con gli stessi parametri precedentemente usati, la potenza del laser in entrata nella sfera è però attenuata da un coppia di filtri neutri, dal valore nominale di 0.09% e 39.73%.

Riportiamo quindi le acquisizioni delle fluorescenze (BaY₂F₈ in Figura 4.16, 4.17, KYF₄ in Figura 4.18, 4.19 e LiLuF₄ in Figura 4.20).

Gli spettri acquisiti di fluorescenza e del picco laser vengono quindi integrati,

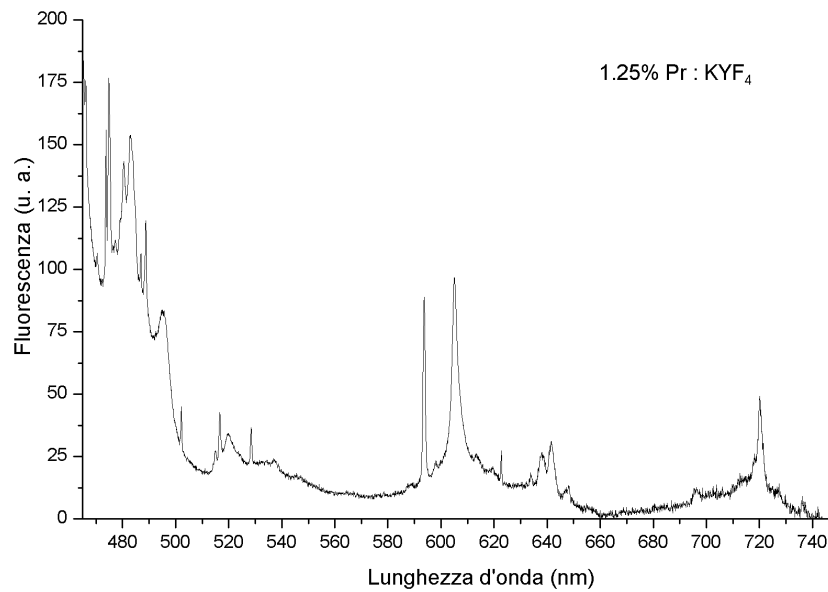


Figura 4.18. Fluorescenza per il campione grande $\text{KYF}_4:\text{Pr}$ 1.25%, acquisita per la valutazione dell'efficienza.

questo per avere una misura dell'intensità totale del segnale in unità arbitrarie, secondo la formula:

$$I = \int S(\lambda)d\lambda. \quad (4.4)$$

$S(\lambda)$ identifica lo spettro acquisito attraverso il monocromatore e fototubo. L'intervallo di integrazione per le fluorescenze è compreso tra 465 e 720 nm, nonostante sia presente del segnale luminoso anche per lunghezze d'onda più grande, tale scelta è dovuta al fatto che le funzioni di “matching” sono quasi nulle per lunghezze d'onda superiori a 720 nm e si vuole valutare quale sia l'efficienza per il segnale luminoso nel visibile. Per quello che riguarda invece il segnale laser viene integrato su tutto lo spettro acquisito. Si ottengono in questo modo due intensità, quella di eccitazione,

I_{ecc} , ossia l'integrale del picco laser, e quella dell'emissione del campione, I_{emis} .

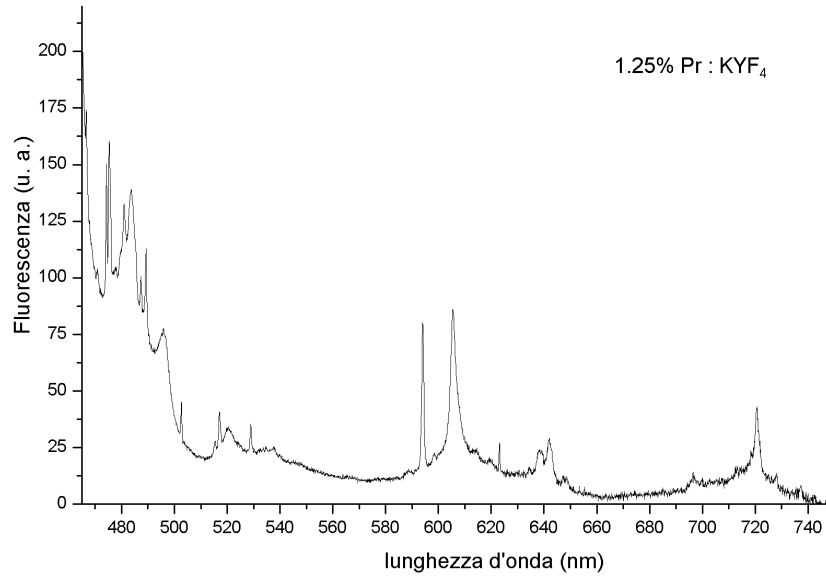


Figura 4.19. Fluorescenza per il campione piccolo $\text{KYF}_4:\text{Pr}$ 1.25%, acquisita per la valutazione dell'efficienza.

I due integrali non sono comparabili direttamente, questo è dovuto al fatto che il segnale in ingresso alla sfera integratrice è di diversa potenza per le due misure. Durante le misure si era verificato che l'intensità misurata fosse lineare con la potenza in ingresso. Questo ci permette di scalare uno dei due integrali, nel nostro caso quello dell'intensità della fluorescenza, come se fosse stato acquisito con la stessa potenza entrante nella sfera della misura del picco laser, usando la formula:

$$I_{P_2} = \frac{P_2}{P_1} I_{P_1}, \quad (4.5)$$

dove I_{P_i} rappresenta l'intensità integrata su tutto lo spettro corrispondente ad

una potenza di pompa del laser P_i . Una volta scalata l'intensità di uno dei due segnali, è possibile confrontare direttamente le intensità ottenute.

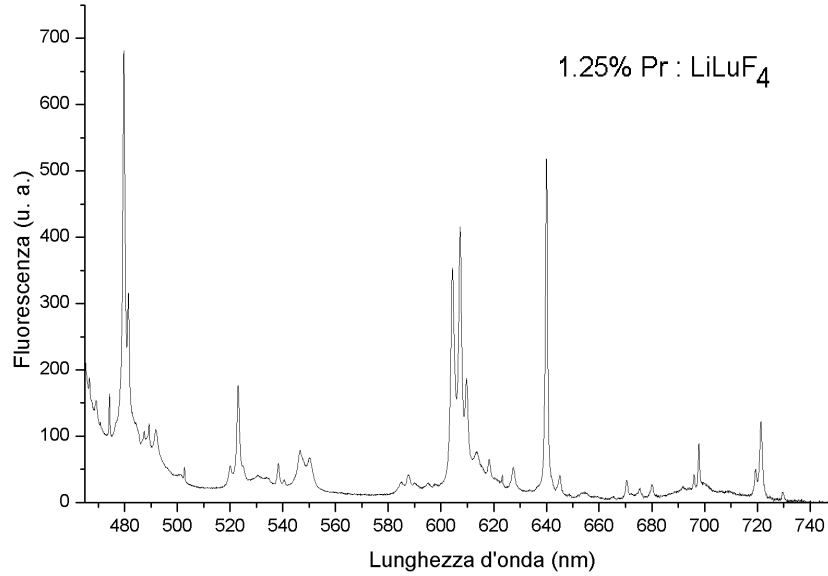


Figura 4.20. Fluorescenza del campione LiLuF₄.

Da qui in poi per non appesantire la notazione non si farà più riferimento alle potenze in ingresso alla sfera, ma supponiamo che tutte le intensità sia state rinormalizzate come se la potenza del laser in entrata fosse uguale sia per l'acquisizione con il campione che senza.

Quello che ci interessa ora è valutare l'efficienza intrinseca del campione, definita come:

$$\eta_{intr} = \frac{I_{emis}}{I_{abs}}, \quad (4.6)$$

cioè il rapporto tra l'intensità emessa su tutto l'angolo solido, e quella assorbita

dal campione in questione.

Per valutare quindi quale sia l'intensità del segnale assorbito dal campione si può utilizzare la formula:

$$I_{abs} = f_{ass} \times I_{ecc}, \quad (4.7)$$

dove viene utilizzata la frazione assorbita (f_{ass}) precedentemente calcolata, mentre I_{ecc} altro non è che l'intensità del segnale di pompaggio, ossia il laser.

Sostituendo quindi la (4.7) nella (4.6) si ottiene la formula:

$$\eta_{intr} = \frac{I_{emis}}{I_{ecc} \times f_{ass}}. \quad (4.8)$$

Arrivando quindi ad ottenere quello che è l'efficienza intrinseca del campione, riportata in Tabella 4.4.

Tabella 4.4. Efficienze intrinseche calcolate, la lettera (a) sul campione KYF₄ identifica il campione grande, mentre la (b) il campione piccolo.

matrice cristallina	percentuale ione Pr	η_{intr} %
KYF ₄ (a)	1.25%	45
KYF ₄ (b)	1.25%	45
LiLuF ₄	1.25%	60
BaY ₂ F ₈	1.25%	55
	3%	18

l'incertezza sulle nostre misure di efficienza si valuta del $\pm 5\%$, questa incertezza è dovuta principalmente alla stima della frazione assorbita, misura più delicata tra quelle effettuate.

Come si può notare l'efficienza varia con la matrice ospitante, pur a parità di drogaggio. In particolare l'efficienza più alta è stata rilevata per il campione di LiLuF_4 ed è pari al 60%. Molto efficiente risulta anche il campione di 1.25% $\text{Pr:BaY}_2\text{F}_8$ (55%), mentre la matrice meno efficiente risulta essere il KYF_4 con il 45%. Bisogna però ricordare che l'efficienza non è l'unico parametro necessario per selezionare un buon materiale emettitore di luce bianca, infatti anche la forma dello spettro è importante, in quanto sarebbe auspicabile una emissione il più possibile continua ed uniforme. Da questo punto di vista il KYF_4 presenta lo spettro più interessante.

Notiamo inoltre che le nostre misure non hanno evidenziato dipendenza dal volume nella determinazione dell'efficienza intrinseca, come era logico aspettarsi dato che si tratta di una misura di efficienza intrinseca. Tale risultato può essere considerato un indizio indiretto della bontà del metodo.

Un'osservazione particolare riguarda il risultato relativo al campione 3% $\text{Pr:BaY}_2\text{F}_8$ che mostra un'efficienza solo del 18%. In questo caso però l'alta concentrazione di drogante ha provocato una bassa efficienza ottica del campione stesso che presenta al suo interno numerose inclusioni che ne degradano l'efficienza.

I dati trovati risultano incoraggianti se confrontati con le efficienze ottenute da altre proposte. Le efficienze sono infatti comparabili con l'efficienza del 65% ottenuta da Hao et al. [32] per fosfori $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$.

I nostri campioni risultano però avere efficienze minore rispetto ad altri materiali fluorescenti nel visibile e comunemente usati come materiali per l'illuminazione tipicamente come fosfori nelle lampade ai vapori di mercurio, quali lo YAG:Ce che presenta un'efficienza intrinseca del 80%, tali materiali però non emettono luce bianca come i nostri campioni, ma sono caratterizzati da un'emissione colorata [33]. La speranza futura ovviamente è riuscire ad ottimizzare il drogaggio dei nostri campioni per raggiungere se non superare le efficienze date da tali fosfori.

Usando metodi di upconversion in materiali simili a quelli da noi impiegati, ossia

microparticelle drogate con terre rare, Bass et al. hanno raggiunto delle efficienze raw (intesa come rapporto tra potenza di emissione e potenza di pompaggio) dell' 8,5% [13, 34].

Un esempio di OLED costruito per lo scopo dell'illuminazione da Lim et al. porta ad avere un efficienza quantica esterna pari a 0.5% [35], probabilmente non è l'esempio della migliore efficienza possibile, dato che Dugall et al. ottengono risultati molto più soddisfacenti con un'efficienza quantica esterna pari al 27% ed un'efficienza in potenza pari a 1.5% [36]. Sempre parlando di OLED si può citare il risultato ottenuto da D'Andrade et al.: un'efficienza quantica esterna pari al 5.2% [37].

Le efficienze presentate per gli OLED non sono direttamente confrontabili con quella da noi ottenuta, visto che si tratta di efficienze quantiche esterne. La nostra misura pone però un limite superiore all'efficienza esterna che si può raggiungere, e visti i risultati riportati possiamo affermare che tali campioni possono essere presi in considerazione per la creazioni di sorgenti luminose. Ovviamente l'efficienza globale dipenderà poi dalla sorgente che si andrà ad utilizzare ed a come si riuscirà ad ottimizzare il pompaggio ottico, ma questo fa parte di eventuali sviluppi futuri.

Conclusioni

Sono stati presentati e caratterizzati sette campioni di materiali fotoluminescenti sviluppati per la successiva realizzazione di sorgenti di luce bianca a stato solido. La caratterizzazione del campione è iniziata con le misure di assorbimento, questo per valutare quale fosse la sorgente di pompaggio più idonea per il pompaggio ottico. Si è valutato quindi che la scelta ottimale sarebbe una sorgente con lunghezza d'onda di emissione ~ 445 nm. Nonostante questo la scelta della sorgente di pompaggio è stata diversa, dovuta all'esigenza di usare sorgenti già disponibili nel laboratorio in cui si sono effettuate le misure. La scelta è caduta sulla riga 457.9 nm del laser ad Argon, nonostante l'assorbimento per tale radiazione sia molto bassa.

Per caratterizzare la luce emessa per fluorescenza si è eseguito il calcolo delle coordinate cromatiche CIE 1931, escludendo da tale calcolo la sorgente di pompaggio, questo per caratterizzare i campioni, indipendentemente dall'intensità del fascio di pompaggio. Tale misura è finalizzata al determinare se la fluorescenza dei campioni sia o meno adatta allo scopo dell'illuminazione.

Volendo ottenere sorgenti ad alta efficienza ci si è inoltre concentrati sulla stima dell'efficienza intrinseca. Tale misura viene acquisita usando la stessa sorgente di pompaggio usata per le misure di fluorescenza, usando però una sfera integratrice per raccogliere la fluorescenza su tutto l'angolo solido. La scelta di stimare l'efficienza intrinseca è dovuta sia al fatto di avere una sorgente di pompaggio ottico a bassa efficienza (il laser ad Argon), sia al fatto che tale quantità è indipendente dalla

sorgente di pompaggio, in modo di dare una caratterizzazione del materiale in se. Tali efficienze sono quindi determinate con un'incertezza del $\pm 5\%$.

Per i materiali presentati otteniamo come migliore risultato delle coordinate cromatiche (0.32;0.35) per il campione del 0.3% Pr : BaY_2F_8 , molto vicino al punto acromatico (0.33;0.33), purtroppo non è stato possibile determinare con sufficiente precisione l'efficienza intrinseca di tale campione. Questo essenzialmente dovuto alle ridotte dimensioni del campione e all'impossibilità di misurare quale fosse la frazione di radiazione assorbita con una precisione accettabile.

Altro campione che da questo punto di vista presenta delle coordinate cromatiche interessanti è 1.25 % Pr : BaY_2F_8 che presenta invece delle coordinate (0.38;0.34), quindi un emettitore nel bianco. Tale campione presenta inoltre una grande efficienza intrinseca pari al 55%. Tali caratteristiche lo pongono come uno dei campioni più promettenti per il successivo sviluppo.

Il campione 3% Pr : BaY_2F_8 rappresenta invece una nota dolente per l'esperimento, nonostante abbia delle coordinate cromatiche pari a (0.40;0.34) l'efficienza intrinseca viene stimata intorno al 18%. Ci si è interrogati su questo strano comportamento del campione, si è raggiunto la conclusione che molto probabilmente la bassa efficienza sia da imputare alla presenza delle inclusioni osservate all'interno del campione.

I due campioni di KYF_4 sono stati ottenuti dalla stessa crescita, tagliati però a dimensioni diverse, con lo scopo di valutare se questo potesse portare a delle variazioni nelle caratteristiche di efficienza del cristallo. Tali efficienze sono uguali e stimate intorno al 45%, efficienza più bassa tra i campioni a parità di drogaggio. Le coordinate cromatiche per tali campioni sono pari a (0.35;0.31), quindi nella regione del bianco. Questo campione inoltre presenta delle bande più larghe rispetto agli altri campioni, da questo punto di vista risulta più interessante allo scopo dell'illuminazione, dato che risulta preferibile uno spettro continuo ed uniforme per lo scopo

dell'illuminazione.

Il campione 1.25% Pr : LiLuF_4 presenta l'efficienza più alta tra tutte quelle presentate, il 60%, tale materiale rappresenta quindi il miglior candidato per un successivo sviluppo. Per tale campione le coordinate cromatiche calcolate sono di (0.45;0.34), purtroppo tale campione non risulta emettere nel bianco, ma è leggermente spostato verso il rosa. Si potrà continuare gli studi su questo tipo di materiale valutando quanto incida sul colore dell'emissione la percentuale di ione drogante, cercando quindi di ottimizzare la fluorescenza emessa allo scopo dell'illuminazione.

Concludendo abbiamo quindi caratterizzato una serie di materiali fluorescenti, ottenendo un buon risultato per quello che riguarda sia la coordinate cromatiche, sia per quello che riguarda le efficienze intrinseche. Le fluorescenze dei campioni sono quasi tutte interne alla regione del bianco, quindi un buon punto di partenza per l'utilizzo successivo nel campo dell'illuminotecnica. In particolare i due campioni con efficienza più alta (LiLuF_4 e BaY_2F_8 entrambi con percentuale di ione drogante al 1.25%) rendono tali materiale fotoluminescenti attraenti per la futura creazione di sorgenti luminose.

Lo sviluppo proseguirà infatti con una nuova sorgente luminosa più efficiente e più adatta per il pompaggio ottico di tali campioni con una lunghezza d'onda di 445 nm, oltre a questo si continuerà lo studio su quale sia la migliore concentrazione di ione drogante Pr per ottimizzare sia il tipo di luce emessa sia l'efficienza di tale sorgente.

Bibliografia

- [1] <http://www.cie.co.at/index.html>.
- [2] H. Matsubara; K.Katayama; T.Takebe. White color light emitting diode and neutral color light emitting diode, 1999. U.S, patent 6,337,536 B1.
- [3] Yang W.-J.; Luo L.; Chen T.-M.; Wang N.-S. Luminescence and energy transfer of Eu- and Mn-coactivated $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_2$ as a potential phosphor for white-light UVLED. *Chem. Mater.*, 17:3883–3888, 2005.
- [4] W.J. Yang and T.-M. Chen. White light generation and energy transfer in $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2\text{:Eu,Mn}$ phosphor for ultraviolet light/emitting diodes. *Applied physics letters*, 88:101903, 2006.
- [5] C.W. Tang and S.A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 51:913, 1987.
- [6] A. Dodabalapur M. Strukelj, R.H. Jordan. Organic multilayer white emitting diodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 118:1213–1214, 1996.
- [7] K. Hutchinson; J. Gao; G Shick; Y Rubin and F. Wudl. Bulky light bulbs: white light electroluminescence from a fluorescent C_{60} adduct-single layer organic LED. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:5611–5612, 1999.
- [8] P.T. Furuta; L. Deng; S. Garon; M.E. Thompson and J.M.J. Fréchet. Platinum-functionalized random copolymers for use in solution-processible efficient near white organic light-emitting diodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:15388–15389, 2004.
- [9] A. Duggal A. Bergh, G. Craford and R. Haitz. The promise and challenge of

- solid-state lighting. *Physics Today*, pages 42–47, 2001.
- [10] H. Jennsen M. Bass, A. Rapaport. Dispersed crystallite up-conversion displays, 2003. Patent U.S. 6,654,161 B2.
- [11] A. Rapaport M. Bass, J. Eichenholz. Optically written display. Patent US 6,897,999 B1.
- [12] M. Raudsepp S. Sivukumar, F.C.J. M van Veggel. Bright white light through up-conversion of a single NIR source from sol-gel-derived thin film made with Ln^{3+} -doped LaF_3 nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:12462–12465, 2005.
- [13] A. J. Milliez. *Up-conversion in rare-earth doped micro-particles applied to new emissive 2D display*. PhD thesis, University of central Florida, Orlando, Florida, 2006.
- [14] R.G. Smart; D.C. Hanna; A.C. Tropper; T. Davey; S.F. Carter and D. Szebasta. Cw room temperature upconversion lasing at blue, green and red wavelenght in infrared-pumped Pr^{3+} -doped fluoride fibre. *Electronics letters*, 27:1307–1308, 1991.
- [15] C.R. Nave. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>.
- [16] S. Hufner. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. Academic Press, 1978.
- [17] M. Tinkham. *Group Theory and quantum mechanics*. McGraw-Hill, 1964.
- [18] L.A. Risenberg and M.J. Weber. Relaxation phenomena in rare earth luminescence. *Progress in Optics*, 1976.
- [19] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Appl. Opt.*, 2:675, 1963.
- [20] F. Auzel. Materials and device using double-pumped phosphors with energy transfer. *Proceeding of IEEE*, 61:758–786, 1973.
- [21] E. Sani; A. Toncelli; M. Tonelli; A. Agnesi; A. Guandalini; G. Reali. Spectroscopic analysis and diode pumped laser results on $\text{Nd}:\text{BaY}_2\text{F}_8$. *IEEE Journal*

- of quantum electronics*, 39:971–978, 2003.
- [22] L. Bonelli. Studio e dimostrazione di raffreddamento di cristalli per pompaggio ottico. Master's thesis, Università di Pisa, 2005.
- [23] F. Cornacchia; A.Richter; E. Heumann; G.Hubner; D. Parisi and M.Tonelli. Visible emission of solid state pumped $\text{LiLuF}_4:\text{Pr}^{3+}$. *Optics Express*, 15:992–1002, 2007.
- [24] C.M. Combes; P. Dorenbos; C.W.E. van Eijk; C.Pedrini; H.W. Den Hartog; J.Y. Gesland and P.A. Rodnyi. Optical and scintillation properties of Ce^{3+} doped LiYF_4 and LiLuF_4 crystals. *Journal of Luminescence*, 71:65–70, 1997.
- [25] G. Galzerano; P.Laporta; L. Bonelli; A. Toncelli; M. Tonelli. Single frequency diode-pumped Yb:KYF_4 laser around 1030 nm. *Optics Express*, 15:3257–3264, 2007.
- [26] Y.Yanaguchi; K.M. Dummdorf; H.P. Jenssen and A.Cassanho. Spectroscopy of Nd:KYF_4 . *Osa Proceeding on solid-state lasers*, 15:36–40, 1993.
- [27] E. Sani; A Toncelli; M. Tonelli and F. Traverso. Growth and spettroscopic analysis of Tm,Ho:KYF_4 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16:241–252, 2004.
- [28] E.N. Silva; A.P. Ayala; J-Y. Gesland and R.L. Moreira. Vibrational spectrum and lattice dynamics of KY_3F_{10} single crystals. *Vibrational Spectroscopy*, 37:21–26, 2004.
- [29] L. Shea Rohwer; J.E. Martin. Measuring the absolute quantum efficiency of luminescent materials. *Journal of luminescence*, 115:77–90, 2005.
- [30] S. Khiari; M. Velazquez; R. Moncorgé; J.L. Doulan;P. Camy; A. Ferreier and M. Diaf. Red-luminescence analysis of Pr^{3+} doped fluoride crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007. Article in press, doi:10.1016/j.allcom.2007.04.223.
- [31] Color & Vision Research Laboratories. <http://cvrl.ioo.ucl.ac.uk>.

- [32] Z. Hao; J. Zhang; X. Zhang; X. Sun; Y. Luo; S. Lu and Wang X-J. White light emitting diode by using α -Ca₂P₂O₇:Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor. *Appl. Phys. Lett.*, 90:261113, 2007.
- [33] T. Jüstel; H. Nikol and C. Ronda. New development in the field of luminescent materials for lighting and displays. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37:3084–3103, 1998.
- [34] J. Milliez, A. Rapaport, M. Bass, A. Cassanho, and H. P. Jenssen. High-Brightness White-Light Source Based on Up-Conversion Phosphors. *Journal of Display Technology*, 2:307–311, September 2006.
- [35] J.T. Lim; N.H. Lee; Y.J. Ahn; G.W. Kang and C.H. Lee. White-light emitting device based on organic multilayer structure. *Current Applied Physics*, 2:295–298, 2002.
- [36] A.R. Duggal; J.J. Shiang; C.M. Heller and D.F. Foust. Organic light-emitting device for illumination quality light. *Applied physics letters*, 80:3470–3472, 2002.
- [37] B.W. D’Andrade; M.E. Thompson and S.R. Forrest. Controlling exciton diffusion in multilayer white phosphorescent organic light emitting device. *Advanced materials*, pages 147–150, 2002.