



First ICO/ICTP/TWAS Central American Workshop in Lasers, Laser Applications and Laser Safety Regulations

Optical spectroscopy: fundamentals and applications

Module: Laser and LED applications

Lecture 3, May 11, 2012 (9:00 AM – 11:00 AM)

Carlos Rudamas, PhD

Escuela de Física, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática
Universidad de El Salvador

e-mail: carlos.rudamas@gmail.com//carlos.rudamas@ues.edu.sv



Content



This lecture will be divided in the following parts:

- 1) Fundamentals of optical spectroscopy (Lecture 1 and 2)**
- 2) Light sources (Lecture 2)** (e. g. frequency spectrum, linewidths, and tuning ranges)
- 3) Optical components(Lecture 2)** (e.g. mirrors, prisms and gratings)
- 4) Spectroscopy equipment (Lecture 3)**(e.g. spectrographs, monochromators, detectors)
- 5) Applications [Lecture 3]**(physics, geophysics, biology, medicine and environmental sciences)



Spectroscopy equipments



Spectrographs

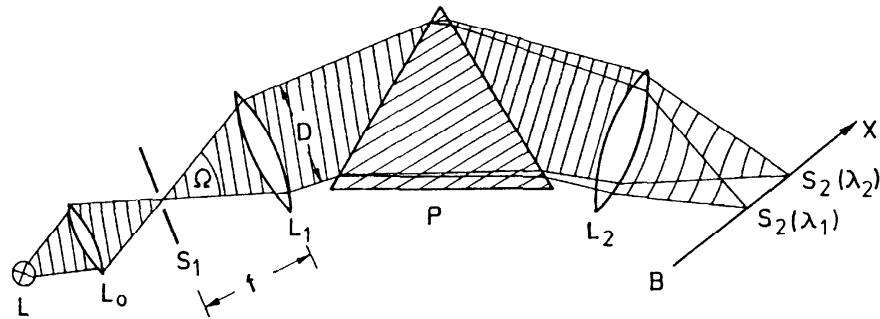


Fig. 4.1. Prism spectrograph

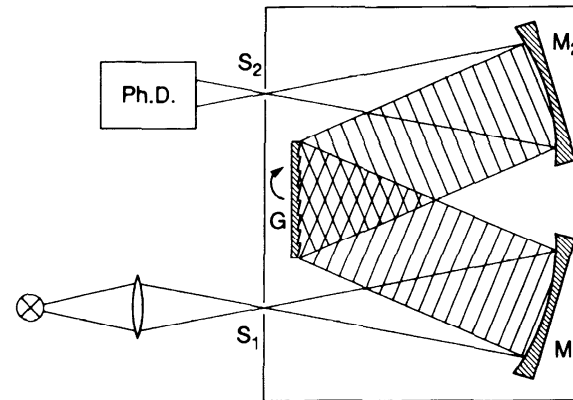


Fig. 4.2. Grating monochromator

Demtröder 2003



Spectroscopy equipments



Spectrographs

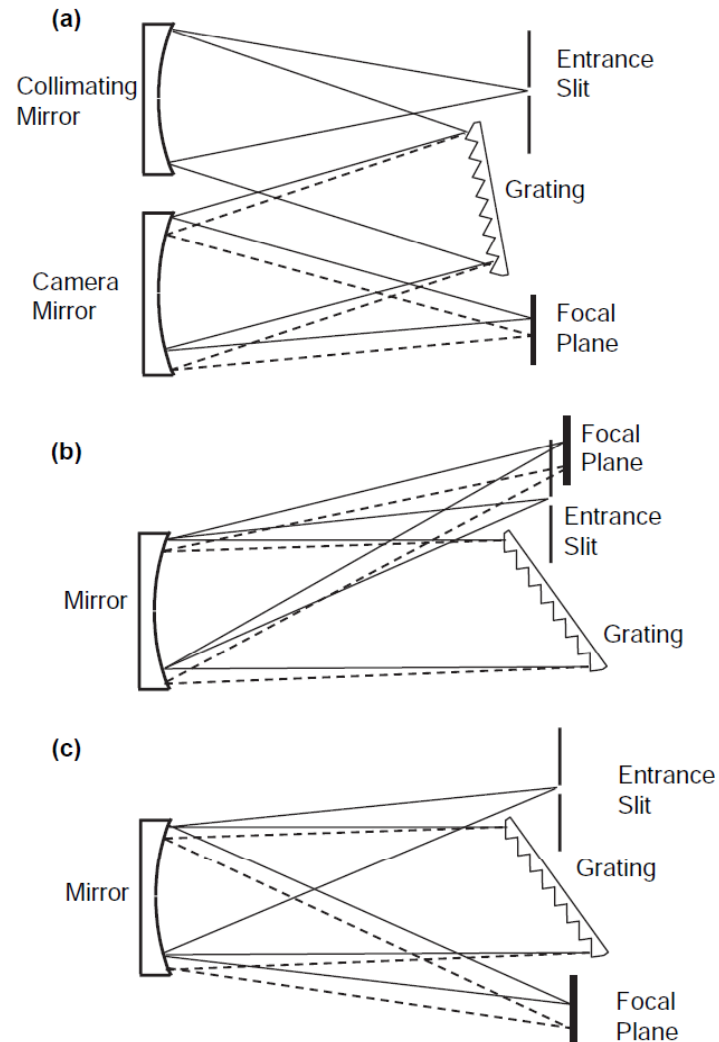


Fig. 7.30. Optical outlines of different variants of grating spectrometers.
(a) Czerny-Turner; (b) Littrow; (c) Fastie-Ebert

Platt and Stutz, 2008



Spectroscopy equipments



Spectrograph properties:

- Speed of a spectrometer
- Transmission
- Resolving power
- Free spectral range



Spectroscopy equipments



Spectrograph properties: Speed of a spectrometer (Poder de captación de luz)

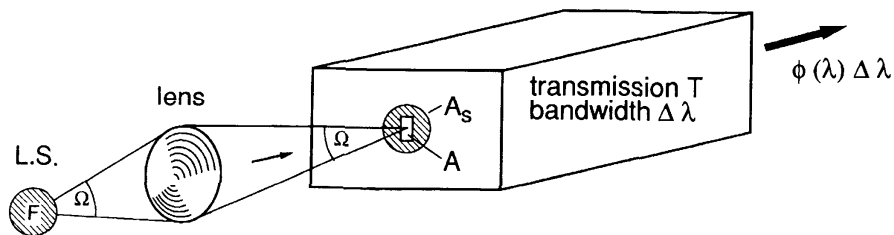


Fig. 4.3. Light-gathering power of a spectrometer

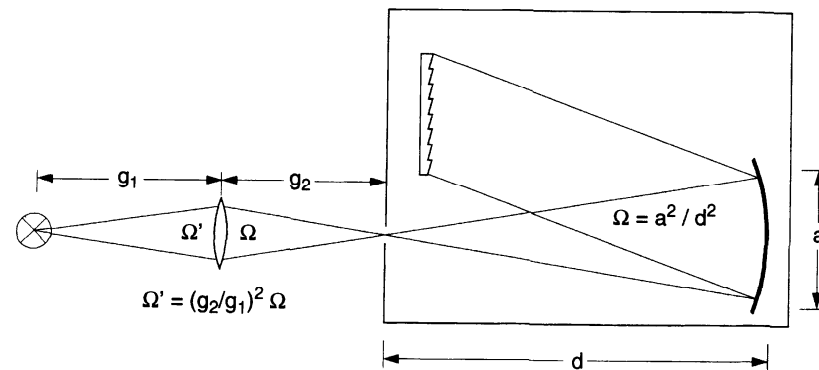


Fig. 4.4. Optimized imaging of a light source onto the entrance slit of a spectrometer is achieved when the solid angle Ω' of the incoming light matches the acceptance angle $\Omega = (a/d)^2$ of the spectrometer

Demtröder 2003



Spectroscopy equipments

Spectrograph properties: Transmission

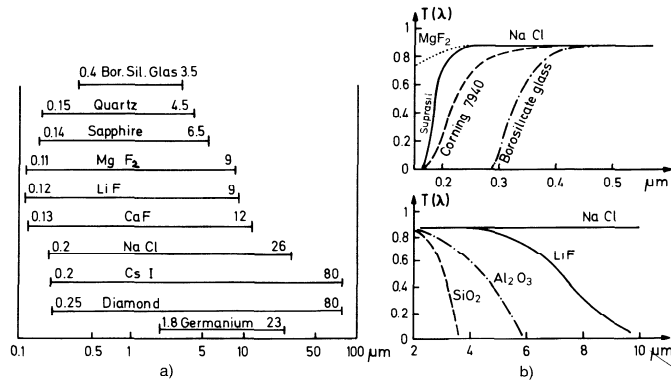
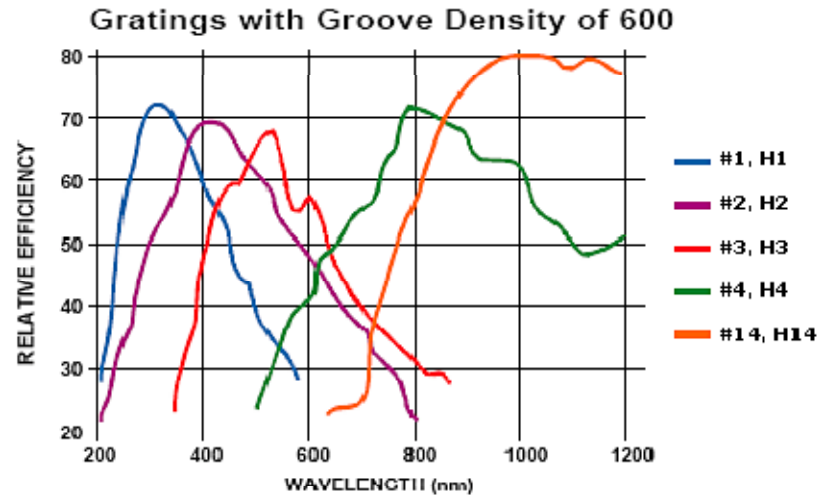


Fig. 4.6. (a) Useful spectral ranges of different optical materials; and (b) transmittance of different materials with 1-cm thicknesses [4.5b]

Demtröder 2003



Ocean optics website



Spectroscopy equipments

Spectrograph properties: Resolving power

$$R = |\lambda / \Delta\lambda| = |\nu / \Delta\nu|$$

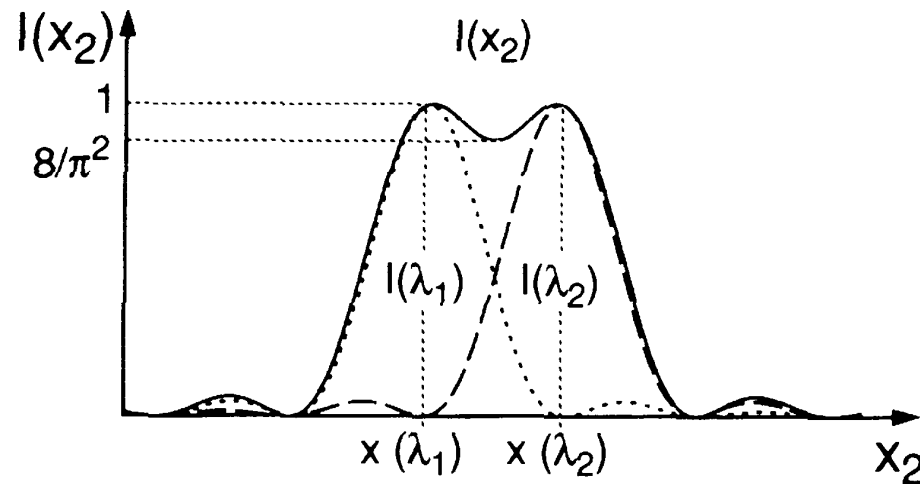


Fig. 4.7. Rayleigh's criterion for the resolution of two nearly overlapping lines

Demtröder 2003



Spectroscopy equipments



Spectrograph properties: Resolving power

$$R = |\lambda / \Delta\lambda| = |\nu / \Delta\nu|$$

The fundamental limit on the resolving power depends on the aperture and the angular dispersion:

$$|\lambda / \Delta\lambda| \leq a(d\theta / d\lambda)$$

The theoretical spectral resolving power is the product of the diffraction order m with the total number N of illuminated grooves:

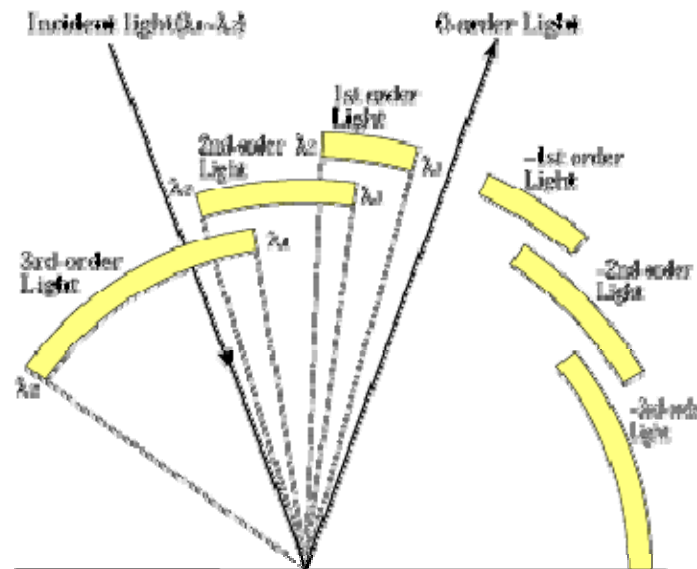
$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN$$



Spectroscopy equipments

Spectrograph properties: Free spectral range

When light with a wide range of wavelengths is directed at a grating, neighboring orders of spectra may partially overlap. The range for which there is no overlapping is called the grating's "**free spectral range.**"



Shimadzu website



Aplicaciones



Contaminación del aire

DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)

Que podemos medir?

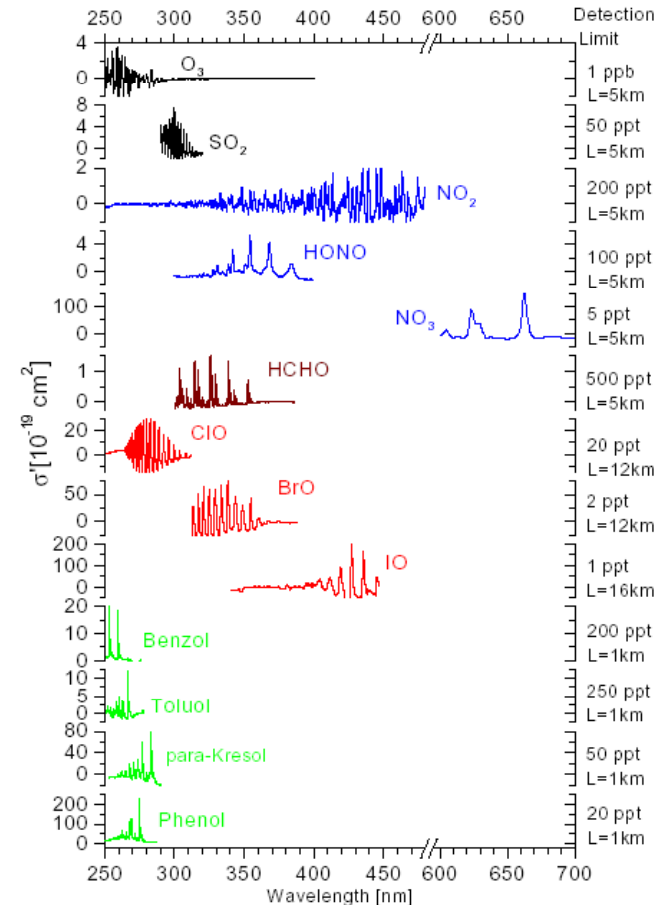


Fig. 1a: Differential absorption cross – section spectra $\sigma(\lambda)$ of a series of relevant species. Also given are typical detection limits and corresponding light path lengths L .

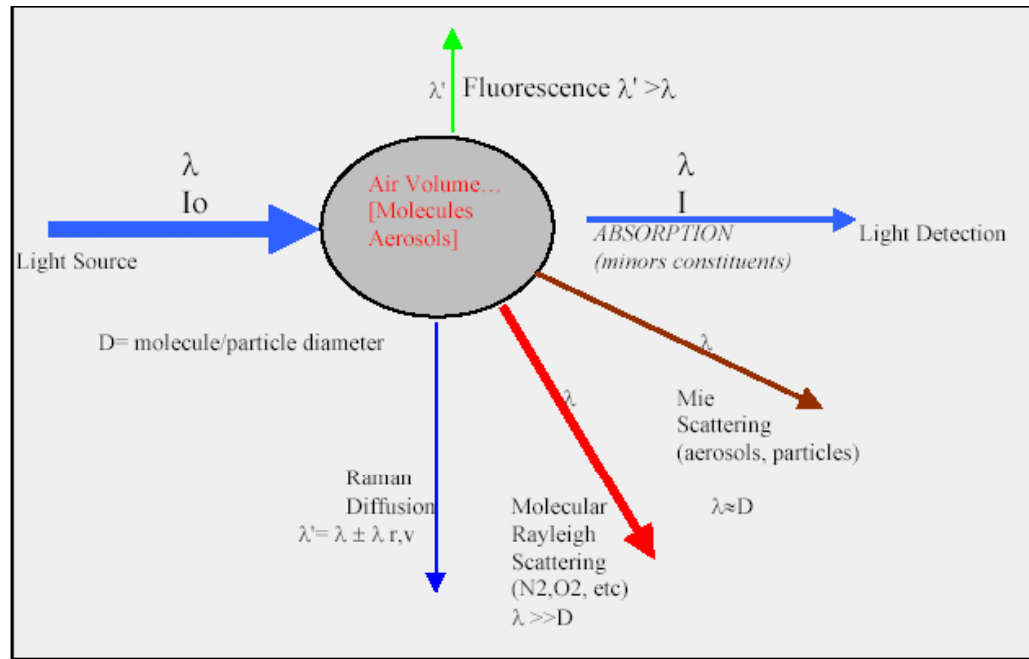
Plat, 2000



Aplicaciones

Contaminación del aire

DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)



Tomada de Balin, EPFL, 1998

Ley de Beer-Lambert:
$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda)\rho s]$$

$I_0(\lambda)$: intensidad inicial; ρ : densidad de partículas que absorben; $\sigma(\lambda)$: sección eficaz de absorción y "s": camino óptico recorrido



Aplicaciones



Contaminación del aire

DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)

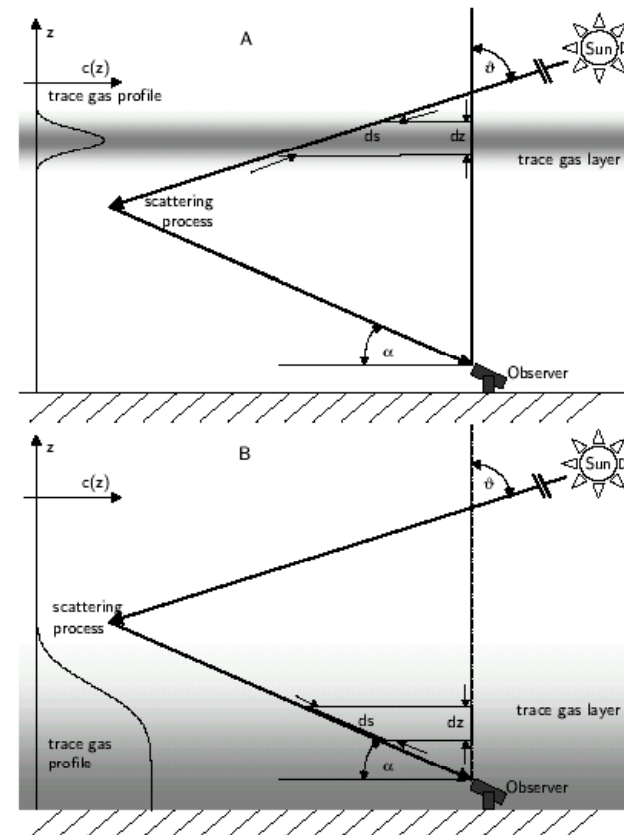
En la atmósfera:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp \left[- \int ds \sum_i \rho_i(s) \sigma_i(\lambda, s) + \rho_{Ray}(s) \sigma_{Ray}(\lambda, s) + \rho_{Mie}(s) \sigma_{Mie}(\lambda, s) + \rho_{Ring}(s) \sigma_{Ring}(\lambda, s) \right]$$

Si no se toma en cuenta la dependencia de la sección eficaz con la altura:

$$S_i = \int \rho_i(s) ds$$

Conocida como la densidad de columna oblicua (“slant column density”)





Aplicaciones



Contaminación del aire

DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)

La sección eficaz puede descomponerse ahora en una componente que varía muy lentamente con la longitud de onda, σ_i^0 , y otra componente, σ_i' , que muestra una variación rápida:

$$\sigma_i = \sigma_i' + \sigma_i^0$$

La variación rápida está representada por las bandas estrechas de absorción de los gases traza en estudio, mientras que σ_0 incluye la variación monótona del espectro de absorción. Ésta última junto a la sección eficaz de dispersión Rayleigh ($\sigma_{\text{Ray}} \sim \lambda^{-4}$) y Mie ($\sigma_{\text{Mie}} \sim \lambda^{-k}$, $0 \leq k \leq 2$) que también varían lentamente con la longitud de onda pueden agruparse conjuntamente en un polinomio proporcional a λ^p . Con estas consideraciones se obtiene:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left[- \sum_i \sigma_i'(\lambda) S_i - \sum_p a^p \lambda^p \right]$$

Si se conoce $I_0(\lambda)$ y σ_i' se puede determinar S_i mediante un proceso matemático de ajuste !!!!!



Aplicaciones



Contaminación del aire

DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)

Ventajas de DOAS:

- Se puede hacer análisis simultáneo de contaminantes
- Las medidas se hacen para un recorrido integrado de la luz
- Son medidas no invasivas, no hay manipulación de muestras.
- Costos de operación muy bajos

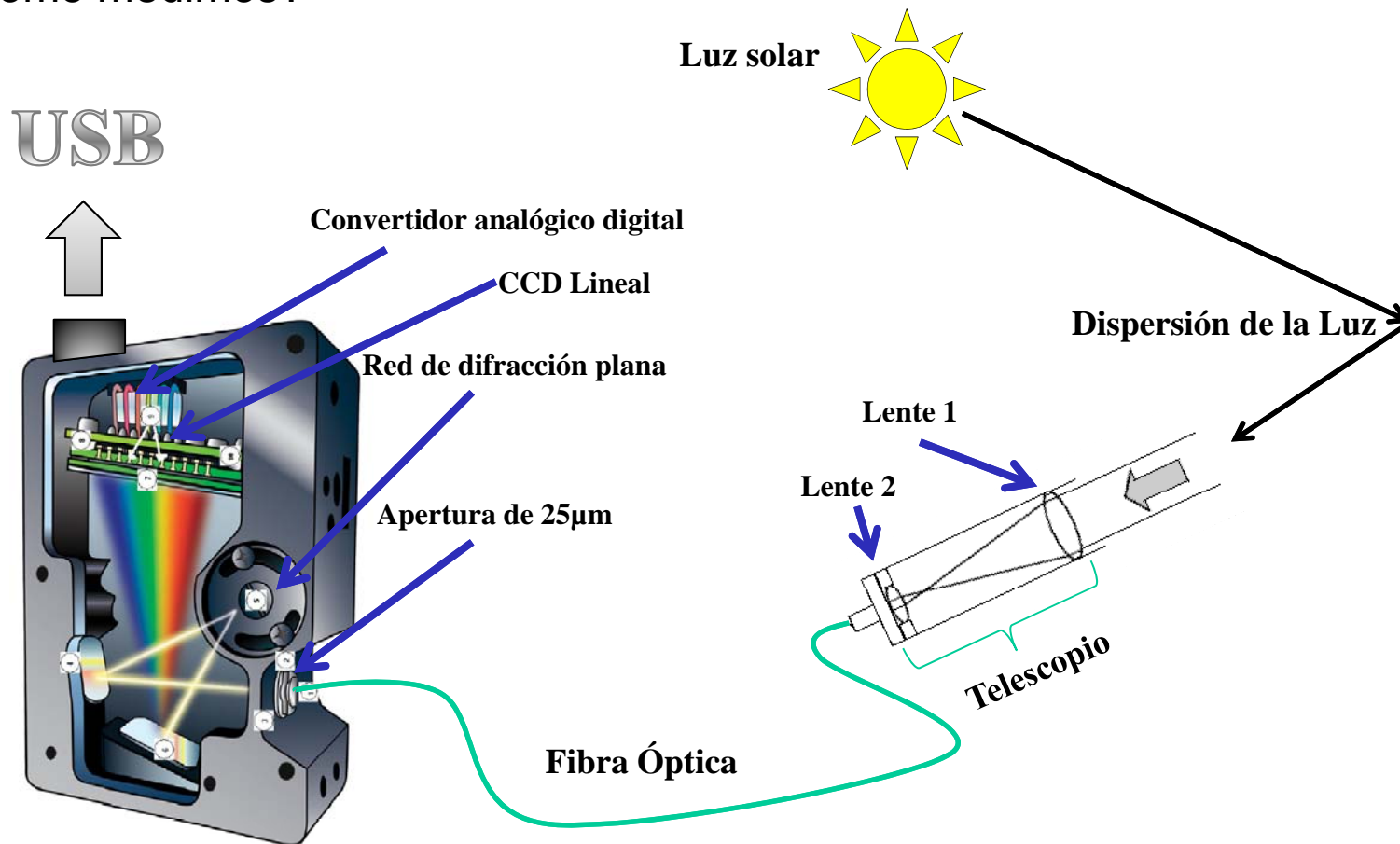


Aplicaciones

Contaminación del aire

DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)

Como medimos?





Aplicaciones

Contaminación del aire

DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)

Otros montajes experimentales para medir:

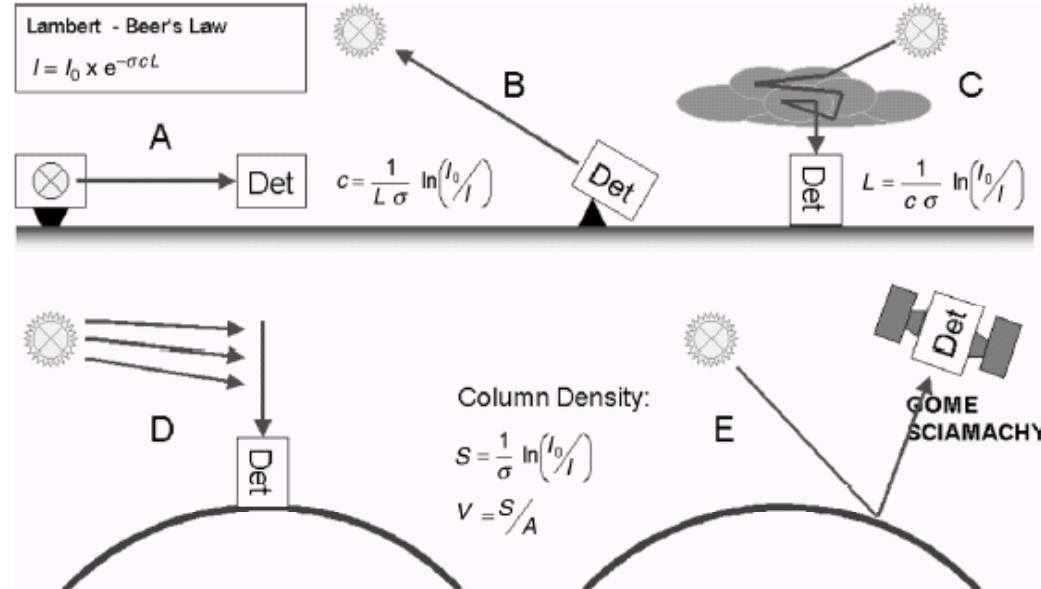


Fig.2. El principio DOAS puede aplicarse en una gran variedad de configuraciones usando lámparas artificiales (A), como también fuentes de luz naturales (B-E). Tanto la concentración del gas traza (A, B), la densidad de la columna del gas traza (D, E), así como el camino óptico recorrido (C) puede ser determinado.

Platt, 2005



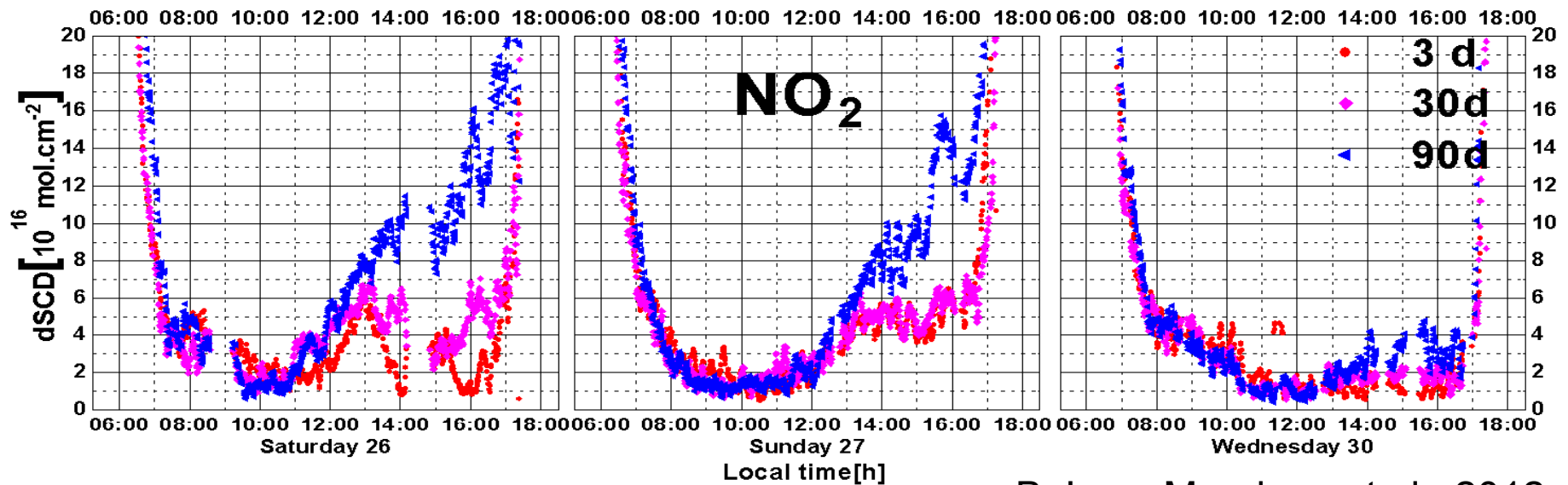
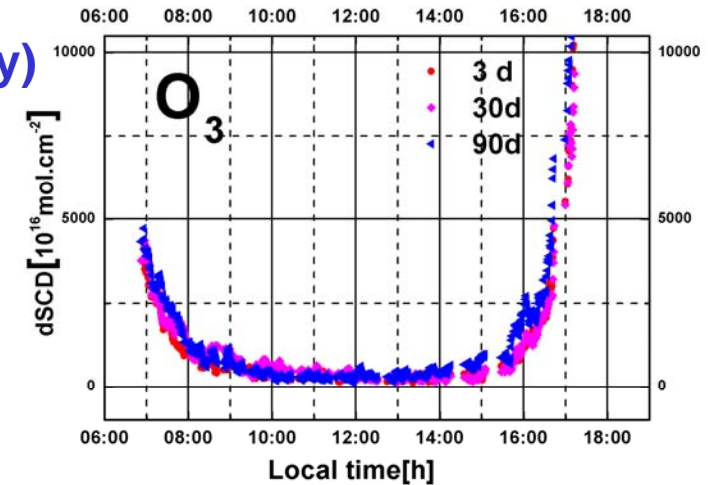
Aplicaciones



Contaminación del aire

DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)

Resultados típicos



B. Levy Mendoza et al., 2012



Aplicaciones



Propiedades ópticas de tejidos humanos

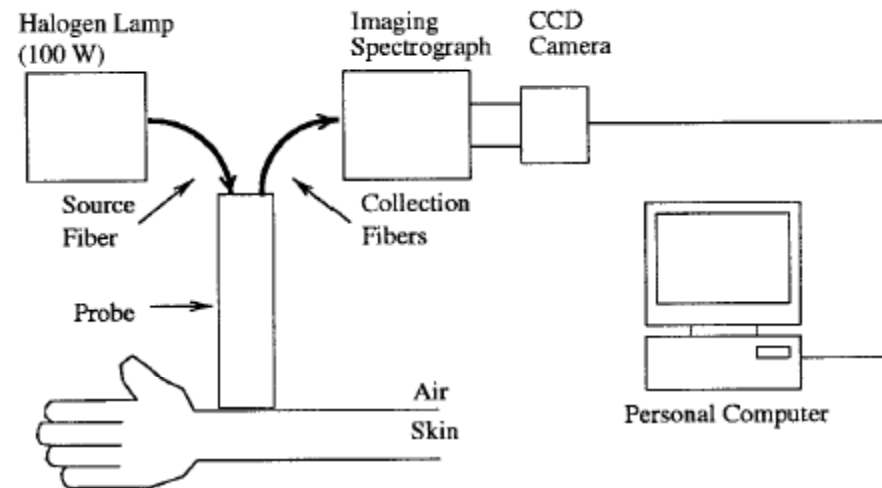


Fig. 2. DRSI system. The spectral information from the diffusely reflected light off the skin surface is transmitted to the CCD camera system via the probe and the imaging spectrograph.

Merhübeoglu 2002

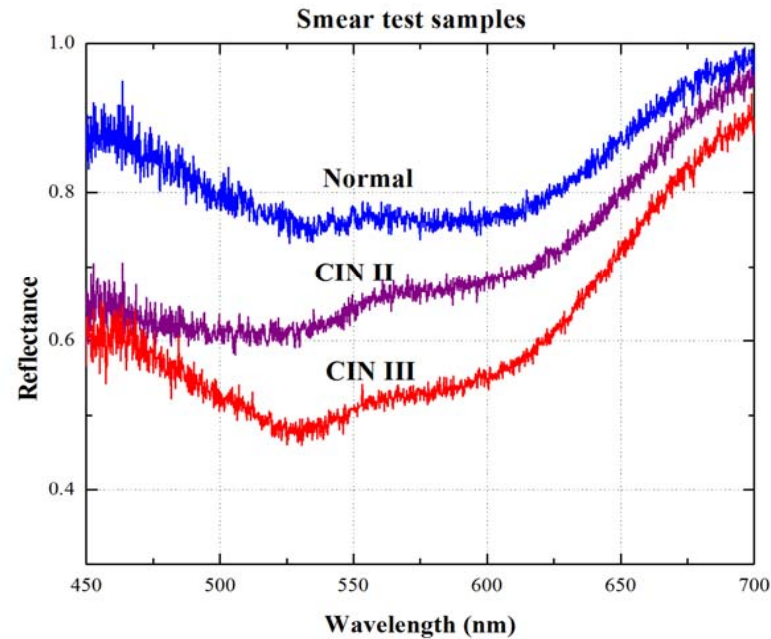


Aplicaciones



Propiedades ópticas de tejidos humanos

Resultados típicos:



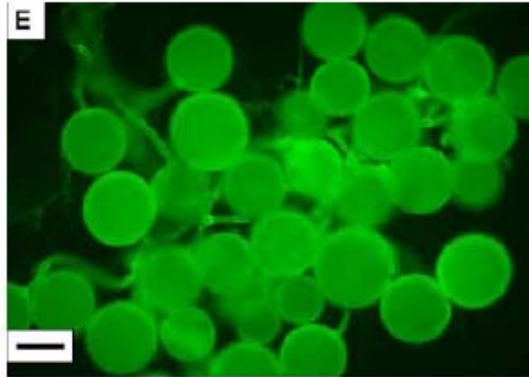
Y. Fernández 2012



Aplicaciones



Propiedades ópticas de estructuras micorrícicas



Propiedades ópticas de micorrizas

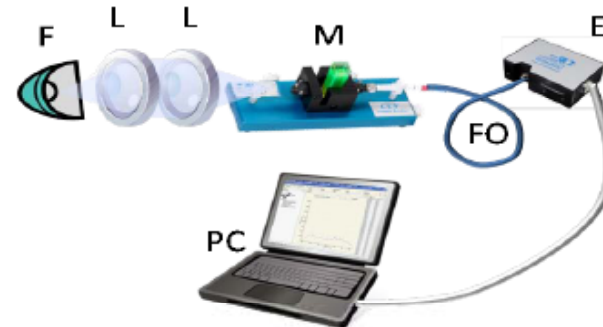
Imagen tomada con microscopio de epifluorescencia, B. Dreyer et al., Mycol. Res. 110, 887 (2006). Escala 100 μm

La glomalina parece ser la responsable de la emisión!!!

Qué experimentos hacemos??

Experimentos de Absorción

Figura 1. Esquema del montaje experimental utilizado en las medidas de absorción. F: Fuente de luz; L: Lentes; M: Muestra; FO: Fibra óptica; E: Espectrógrafo; PC: Computadora.





Aplicaciones



Propiedades ópticas de estructuras micorrícicas

Experimentos de Fotoluminiscencia

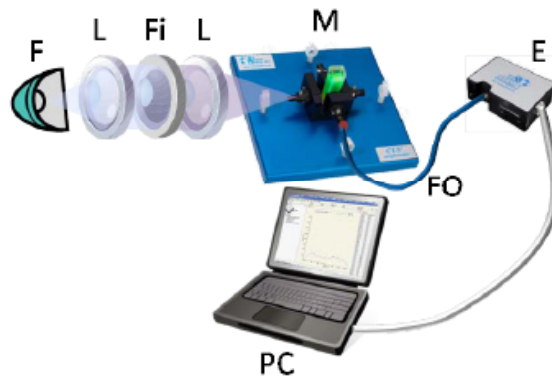
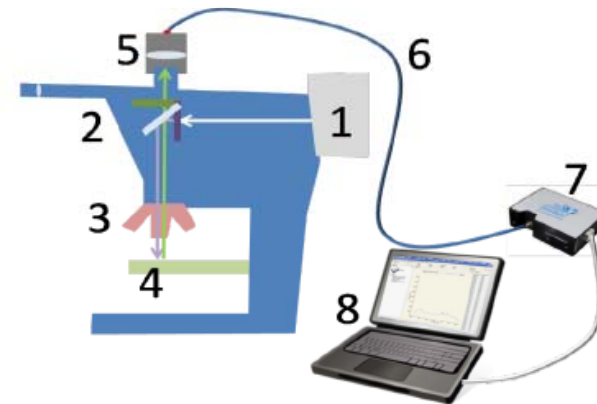


Figura 2. Esquema del montaje experimental utilizado en las medidas de fotoluminiscencia. F: Fuente de luz; L: Lentes; Fi: Filtro pasa banda; M: Muestra; FO: Fibra óptica; E: Espectrógrafo; PC: Computadora.

Experimentos de Micro-Fotoluminiscencia

Figura 3. Esquema del montaje experimental utilizado en las medidas de micro-PL. 1: Fuente de luz; 2: Set de filtros (excitación, emisión, espejo dicróico); 3: Objetivos; 4: Muestra; 5: Telescopio; 6: Fibra óptica; 7: Espectrógrafo; 8: Computadora.



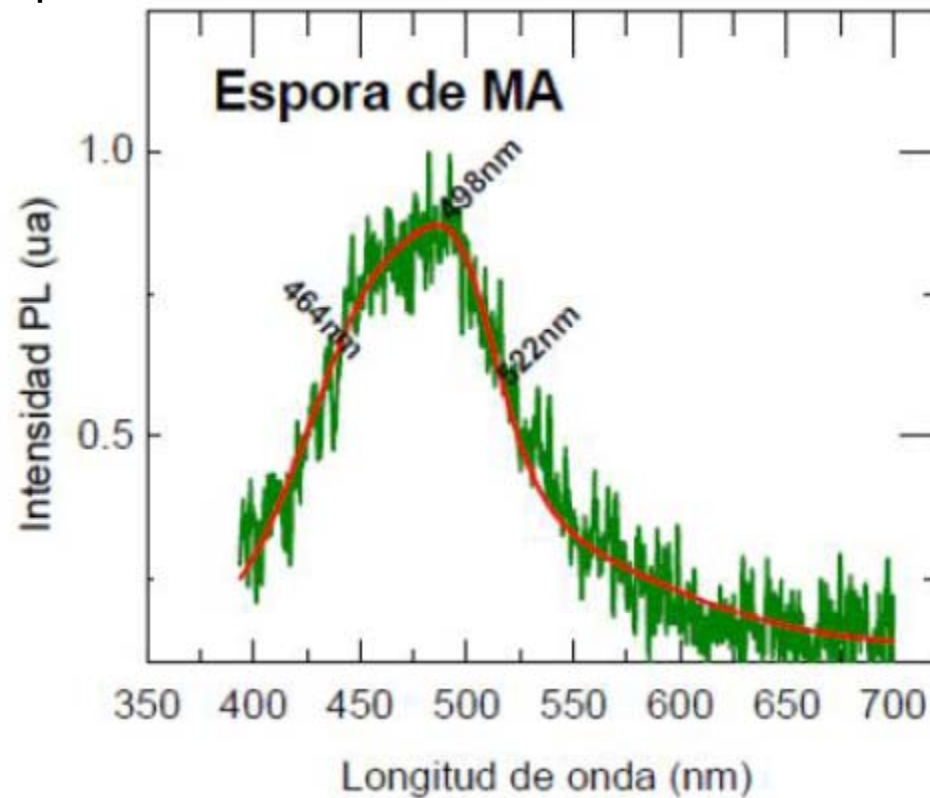


Aplicaciones



Propiedades ópticas de estructuras micorrícicas

Resultados típicos:



A. Pérez et al. 2010



Aplicaciones

Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Que es una nano-estructura (semiconductora):

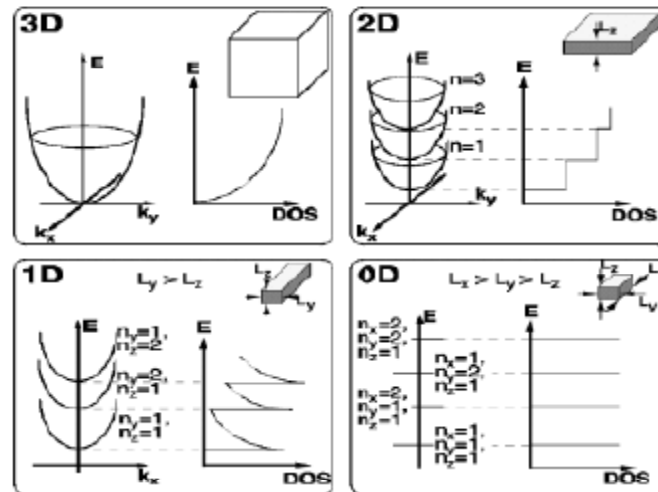


Figura 2.18: Esquema de los estados energéticos y la correspondiente densidad de estados (DOS) para estructuras semiconductoras tridimensionales (3D), bidimensionales (2D), monodimensionales (1D) y cerodimensionales (0D).

Rudamas 2002



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Formación de bandas de energía en sólidos:

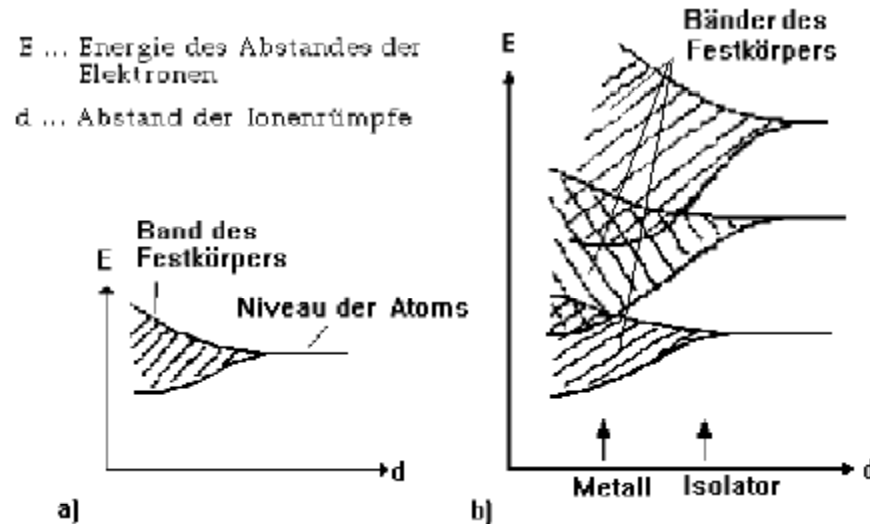


Abb. 12

a) Darstellung eines Komplexes von Elektronen in einem Energieniveauschema

b) Darstellung von mehreren Komplexen von Elektronen bei denen es zur Überlappung kommt

Weissmantel 1979



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Estructura de bandas en un semiconductor:

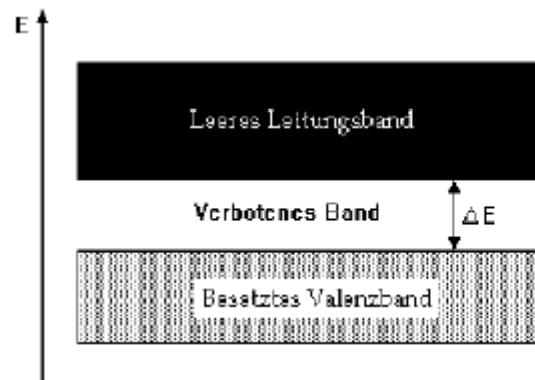
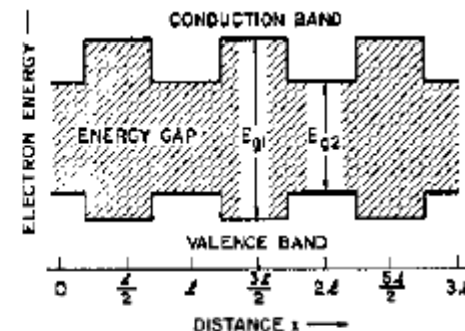


Abb. 9
Darstellung des Bandschemas, wobei die Energie E auf der Abszisse aufgetragen ist und ΔE die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband ist.
(entnommen aus C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik)

Estructura de bandas en una hetero-estructura:



Weissmantel 1979

Esaki 1992



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Discontinuidad de bandas en heteroestructuras semiconductoras:

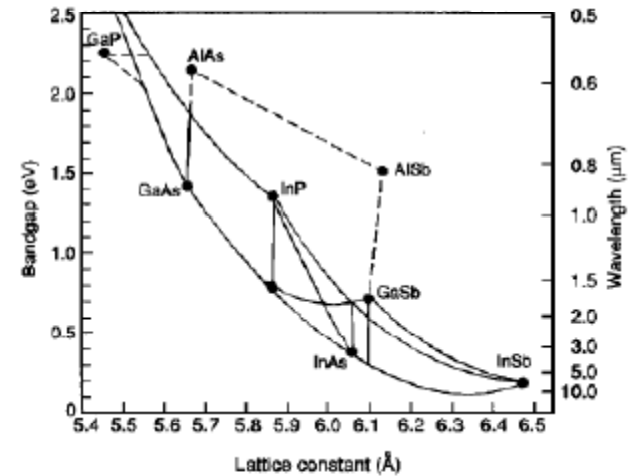
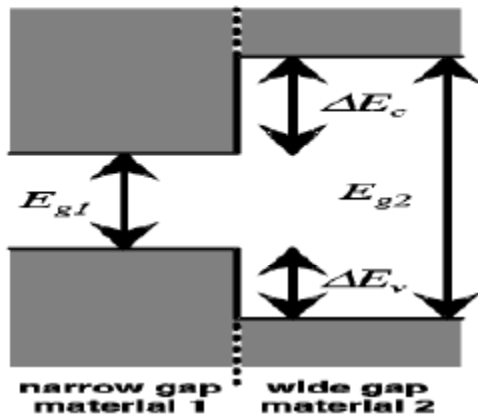


Figura 2.7: Terminología utilizada para las discontinuidades de las bandas en las heteroestructuras semiconductoras. Tomada de [6]

Rudamas 2002



Aplicaciones

Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Cómo se crece una película delgada:

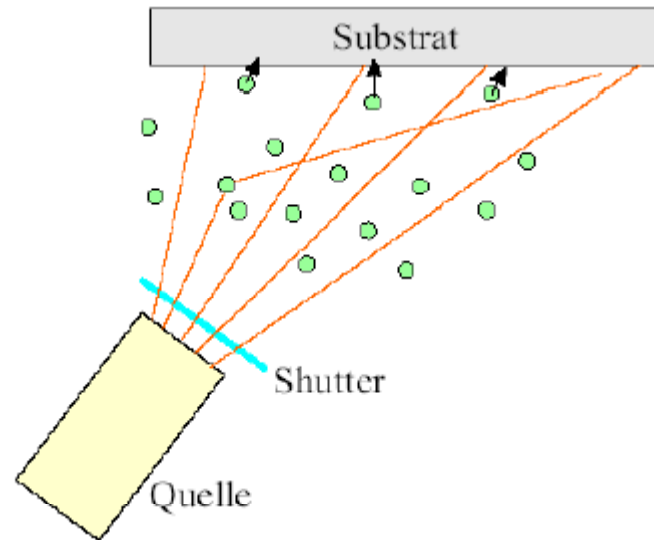


Abbildung 28: Prinzip der Filmdeposition

Imlau 2004

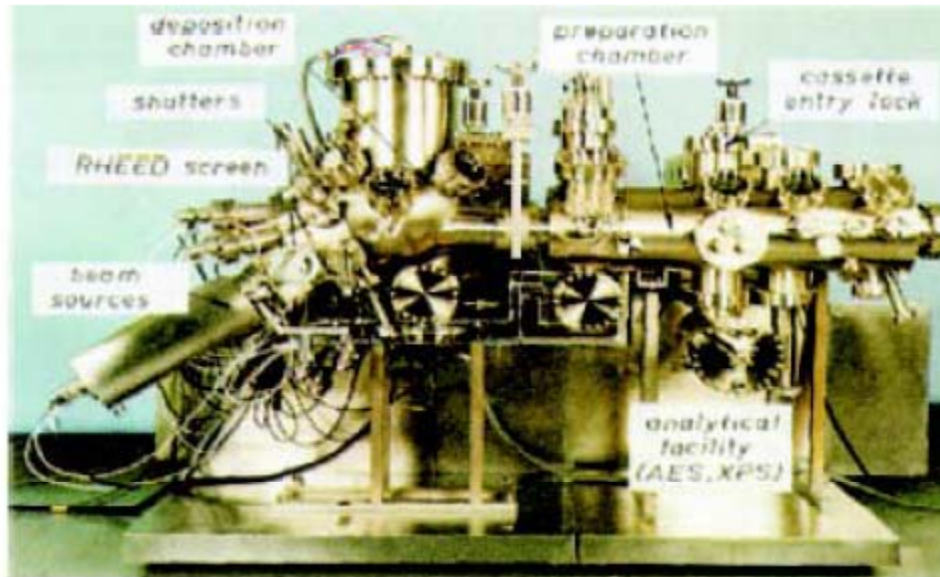


Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

MBE en la realidad de un laboratorio:



Imlau 2004

Afortunadamente existen otras formas de crecer nanoestructuras,
Por ejemplo **Quantum Dots Coloidales**

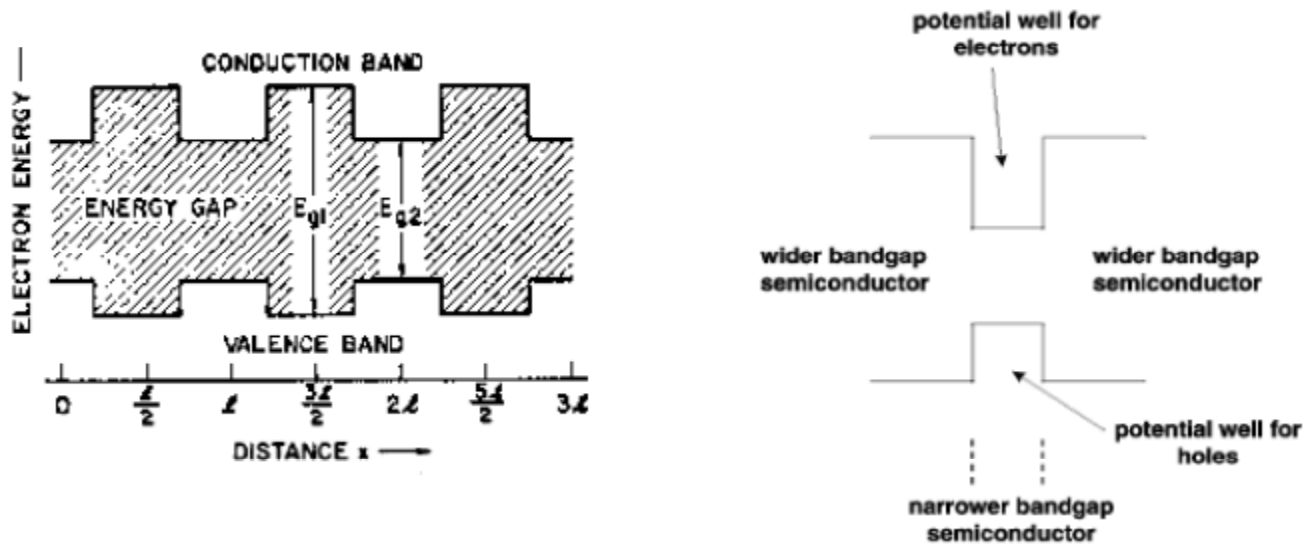


Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Regresemos a las estructuras semiconductoras:





Aplicaciones

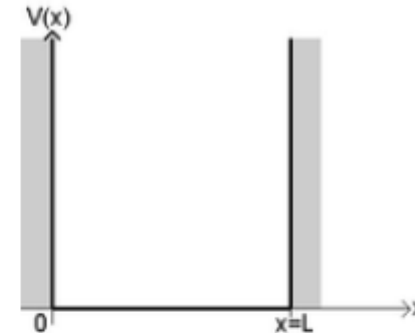


Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Estructuras con confinamiento cuántico: Pozo cuántico (Quantum Well)

La ecuación de Schrödinger para una partícula en un pozo de potencial en una dimensión es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1)$$



Aplicando condiciones de frontera a $x = 0$ y $x = L$, obtenemos:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (9)$$

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (10)$$



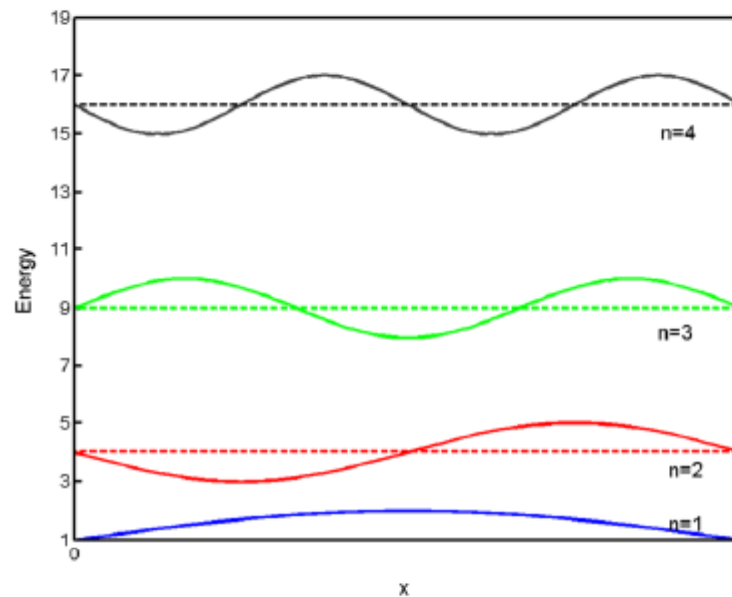
Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Estructuras con confinamiento cuántico: Quantum Well

Diagrama de los niveles de energía en un QW y sus funciones de onda asociadas:





Aplicaciones

Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Vámonos a la realidad: Muestras investigadas

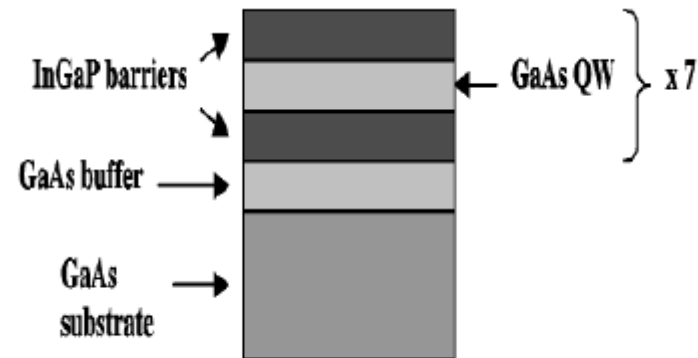


Figura 4.1: Representación esquemática de las muestras con 7 QWs de GaAs/InGaP.



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Medidas TEM:

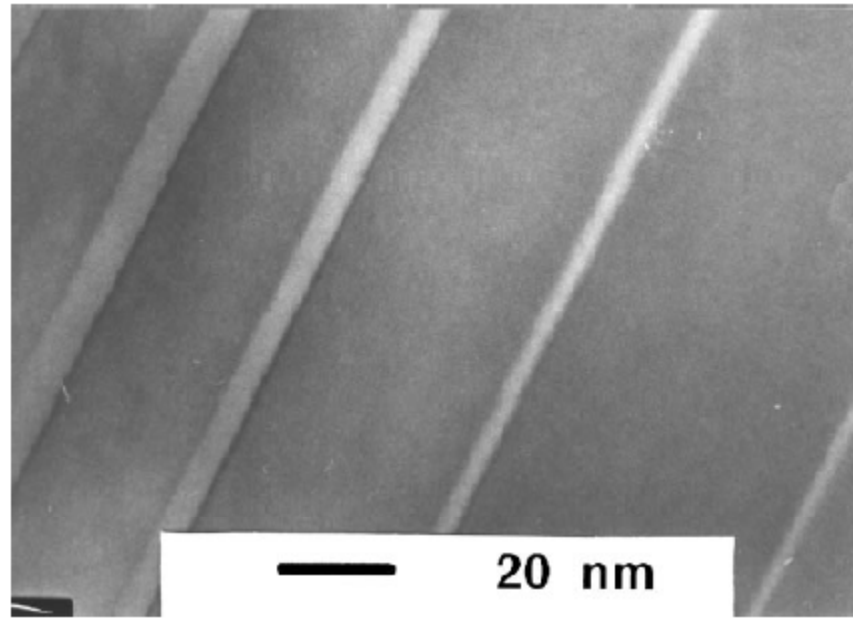


Figura 4.3: Sección transversal de la muestra 0.43 en la dirección (002).



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Experimentos realizados: (Fotoluminiscencia)

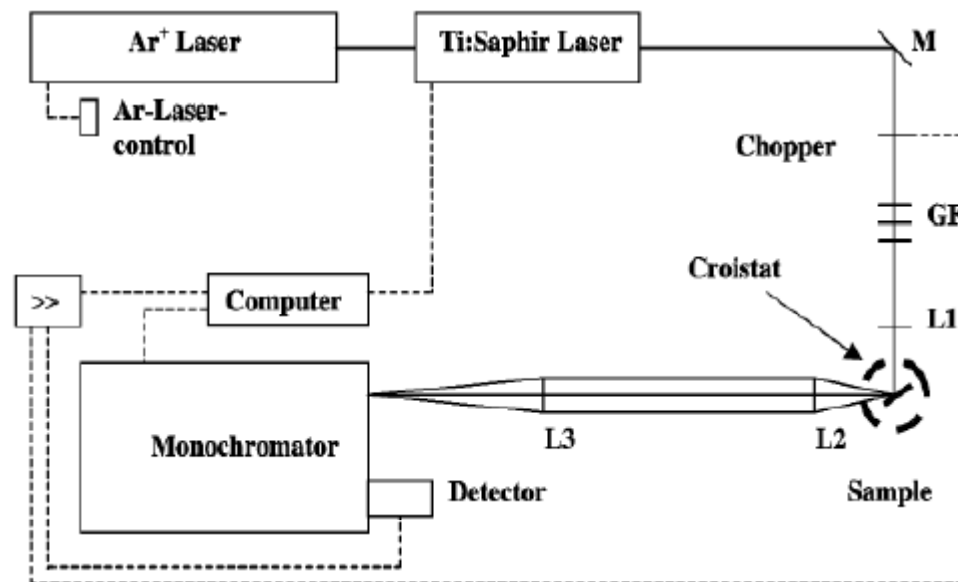


Figura 4.20: Esquema del montaje experimental para las medidas de PL. IF: Filtro interferencial, GF: filtros neutros, M: Espejo, L: Lente.



Aplicaciones

Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Resultados:

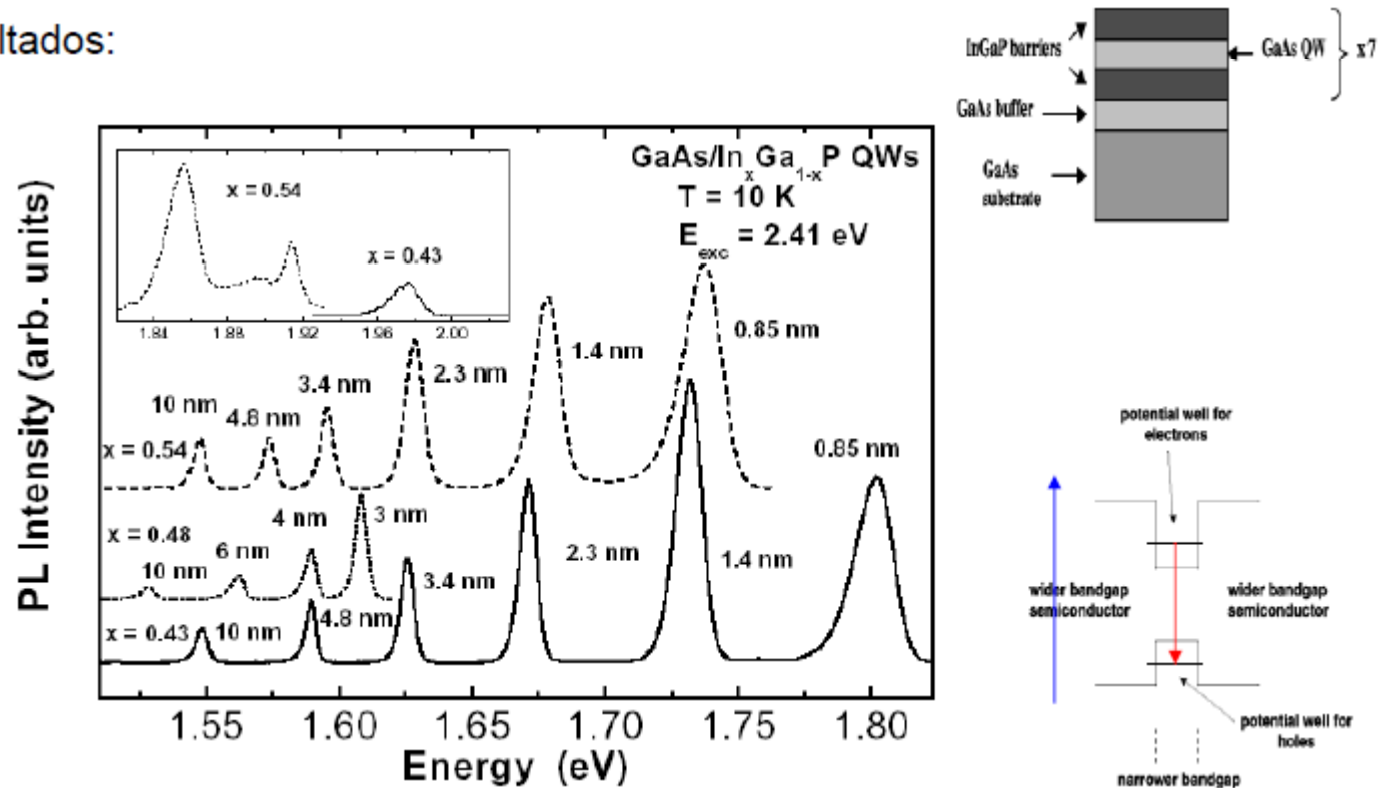


Figura 5.1: Espectros de PL de las muestras 0.54 (líneas a rayas), 0.43 (líneas continuas) y 0.48 (línea punteada). El anexo muestra la correspondiente PL de las barreras para las muestras 0.54 y 0.43.



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

¿Cómo calculamos la energía asociada a las transiciones ópticas?:

Realidad: ¡No tenemos un pozo con un potencial infinito!
Entonces:

finite quantum well

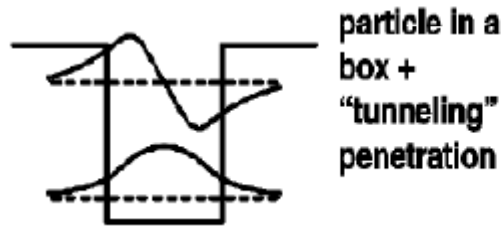


Figura 2.17: Diagrama de un pozo de potencial con barreras finitas. Los dos primeros estados energéticos son mostrados junto a sus correspondientes funciones de onda las cuales penetran la barrera.

Solución para la energía:

$$\tan(\sqrt{E/\gamma}) = 2 \frac{\sqrt{E(1 - E/V_0)}}{2E/V_0 - 1}$$



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Resultados teóricos para el pozo de 0.85 nm:

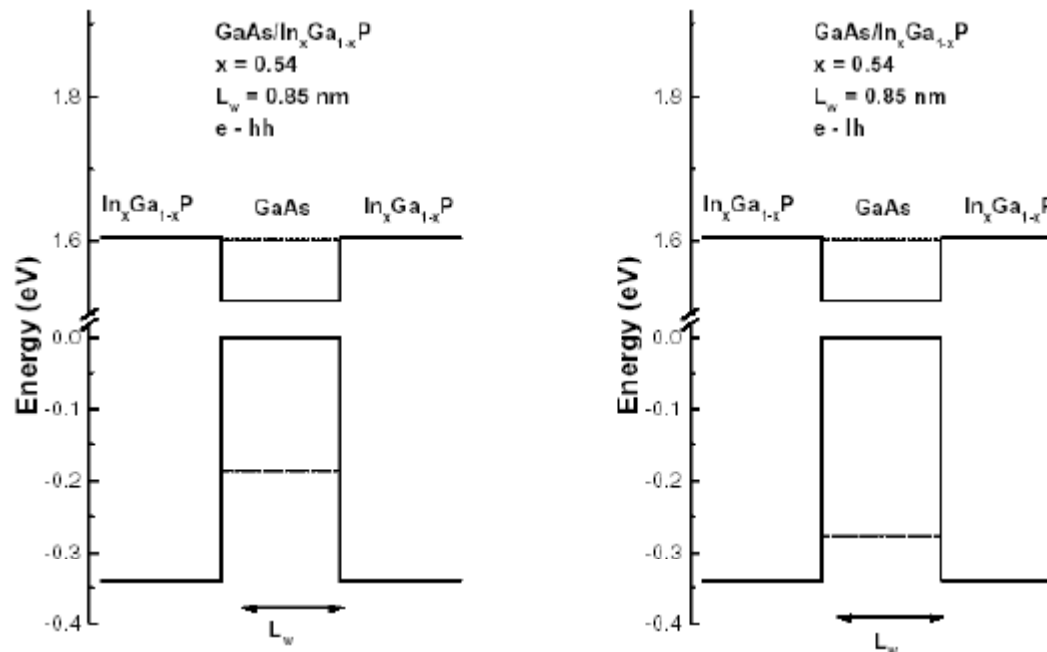


Figura 5.28: Estados electrónicos y de huecos en pozos cuánticos de GaAs/In_xGa_{1-x}P y 0.85 nm de espesor.



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Resultados teóricos para el pozo de 10 nm:

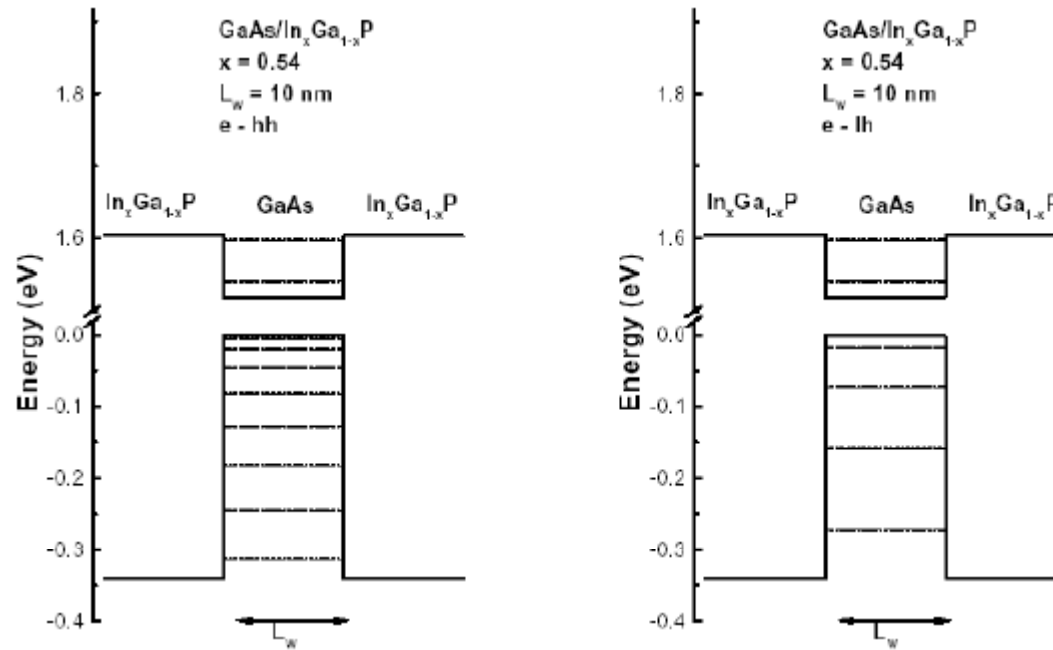


Figura 5.33: Estados electrónicos y de huecos en pozos cuánticos de GaAs/In_xGa_{1-x}P y 10 nm de espesor.



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras

Realidad: Las transiciones ópticas no coinciden con las diferencias de energía entre estados de electrones y huecos de los pozos!!



!!!Excitones!!!!

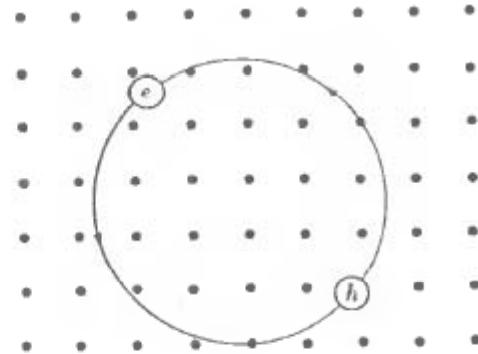


Figure 4a An exciton is a bound electron-hole pair, usually free to move together through the crystal. In some respects it is similar to an atom of positronium, formed from a positron and an electron. The exciton shown is a Mott-Wannier exciton: it is weakly bound, with an average electron-hole distance large in comparison with a lattice constant.

Kittel 1996



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Necesitamos otro modelo: Ecuación de Schrödinger en un espacio de dimensiones fraccionarias

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^{\alpha-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^{\alpha-1} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{l^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}\right] \psi(r, \theta) = (E - E_g) \psi(r, \theta)$$

α es un parámetro de dimensionalidad

Energía:

$$E_n = E_g - \frac{E_0}{\left[n + \frac{\alpha-3}{2}\right]^2}$$

Radio:

$$a_n = \left[n + \frac{\alpha-3}{2}\right]^2 a_0$$



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Resultados para los estados energéticos:

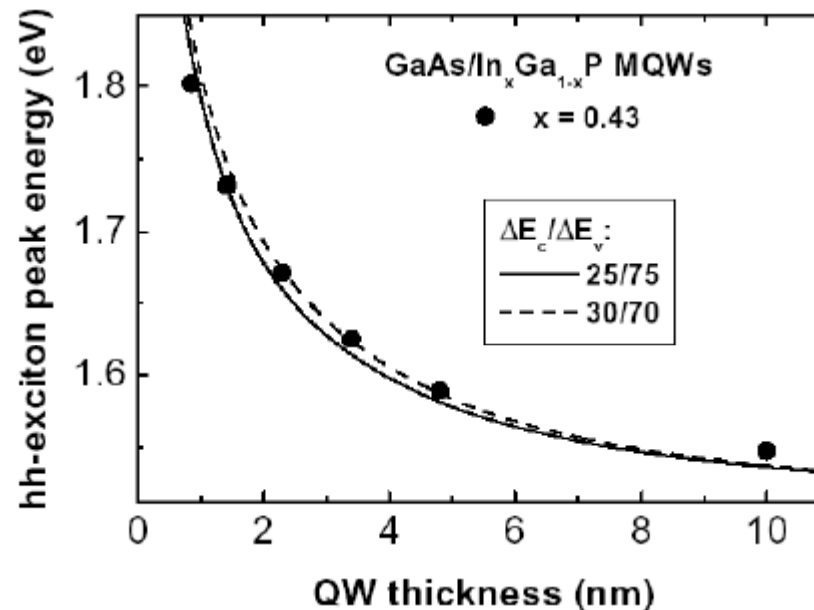


Figura 5.5: Resultados teóricos del estado fundamental excitónico para diferentes valores de $\Delta E_c / \Delta E_v$ como función del espesor del pozo para GaAs/In_{0.43}Ga_{0.57}P. Los símbolos sólidos representan los máximos de los picos de PL obtenidos experimentalmente.



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Resultados para la energía de enlace:

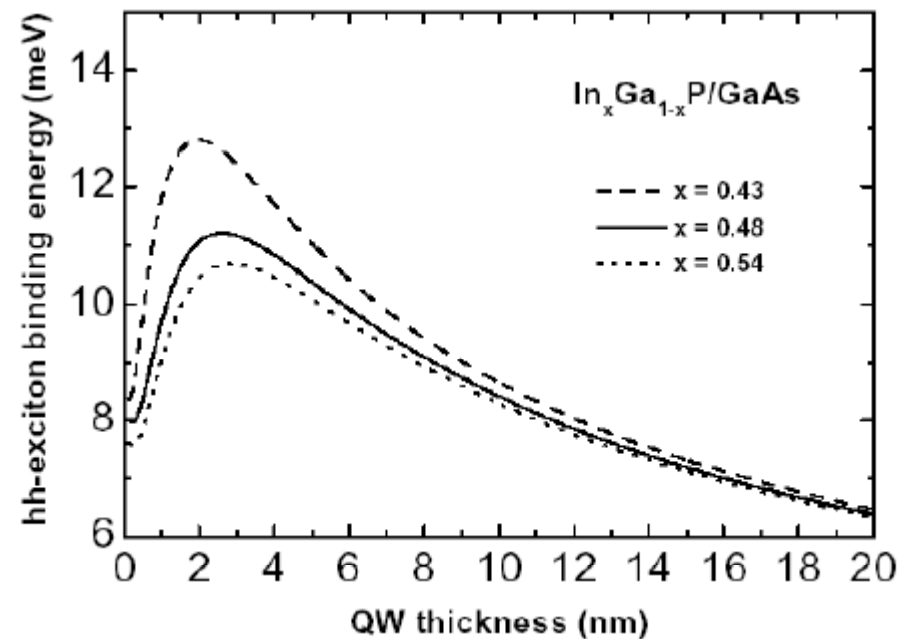


Figura 5.7: Energía de enlace calculada para el excitón hh en los sistemas GaAs/ $\text{In}_{0.54}\text{Ga}_{0.46}\text{P}$, GaAs/ $\text{In}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{P}$ y GaAs/ $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$.



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Tiempos de decaimiento excitónico: Dependencia con el espesor del pozo

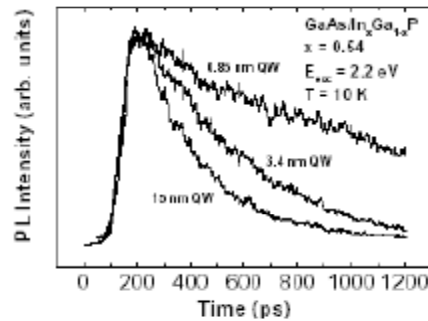


Figura 5.44: espectros de TRPL a baja temperatura para los pozos con anchura de 0.85, 3.4 y 15 nm en la muestra GaAs/In_{0.54}Ga_{0.46}P.

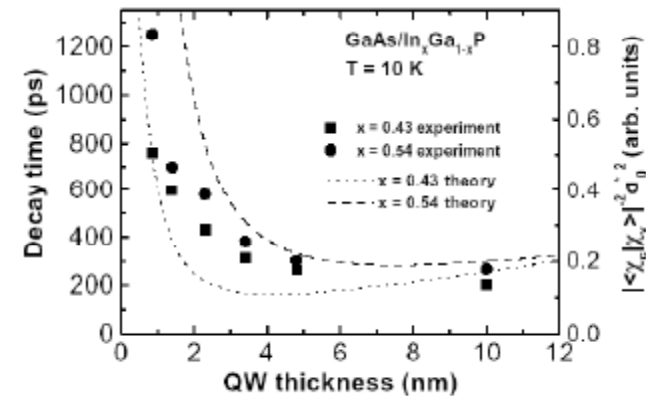


Figura 5.46: Tiempos de decaimiento medidos a 10 K como función de la anchura en pozos cuánticos de GaAs/In_xGa_{1-x}P. Las curvas muestran los resultados del cálculo del producto entre el el inverso cuadrado de la integral de solapamiento y el cuadrado de a_0^2 .



Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Resultados en QDs:

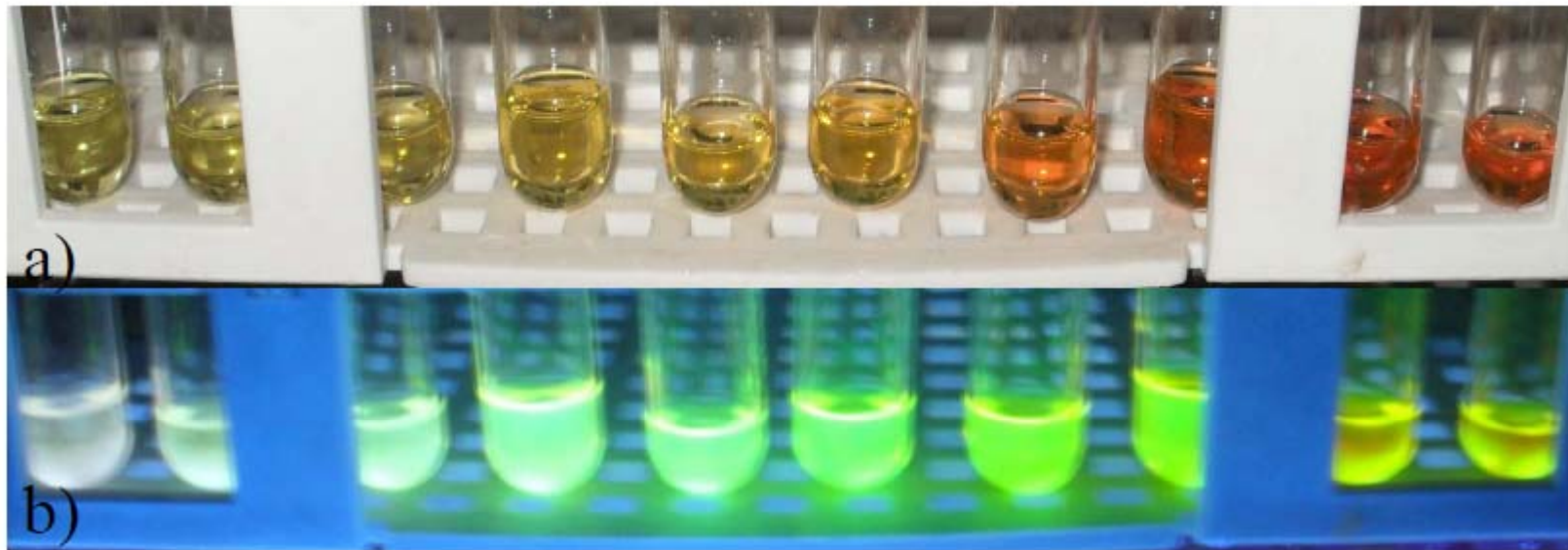


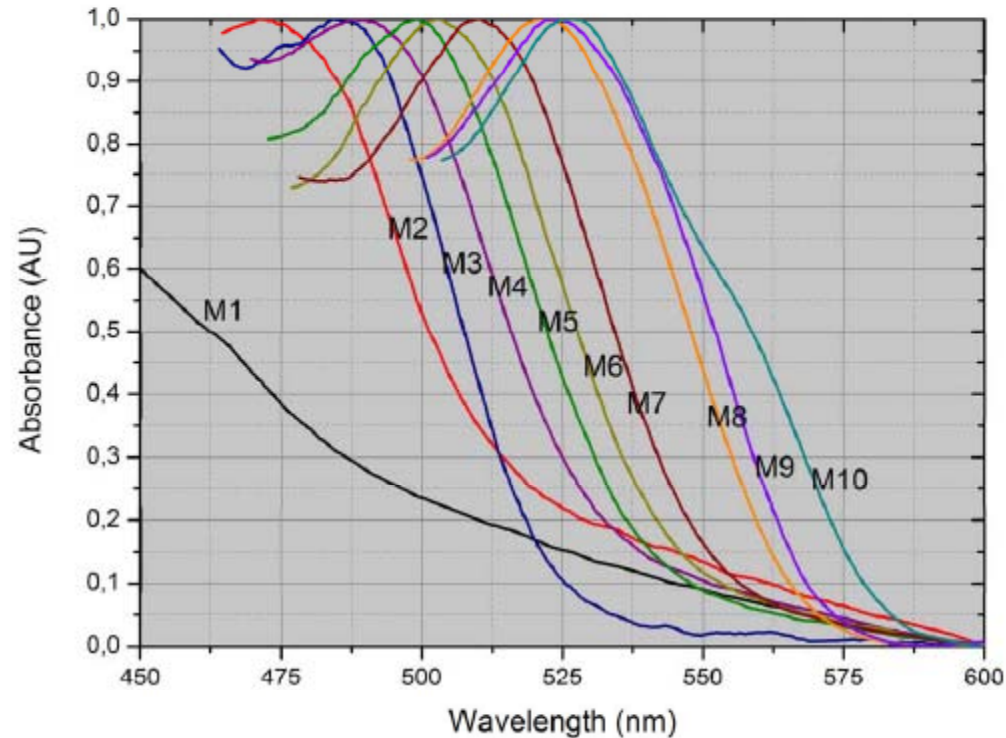
Figura 1: a) Muestras de QD's de CdSe obtenidas. b) Muestras de QD's excitadas con luz UV.



Aplicaciones

Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Resultados en QDs:



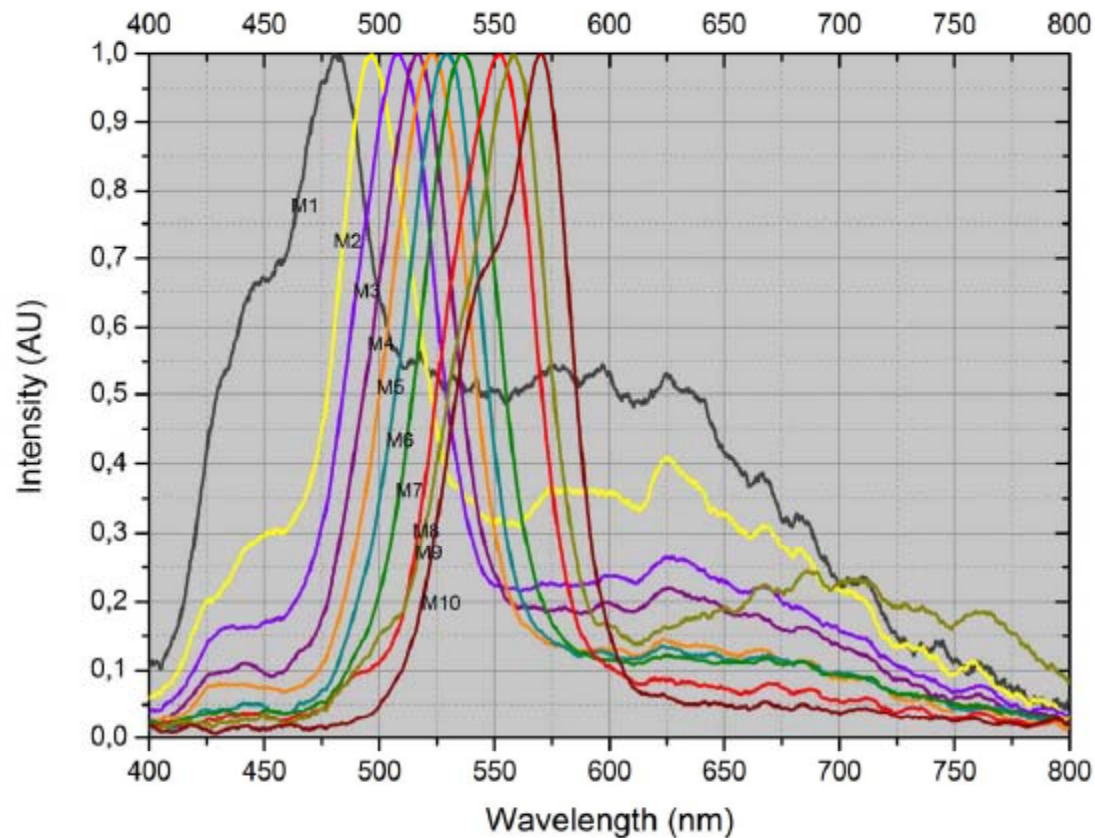


Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Resultados en QDs:



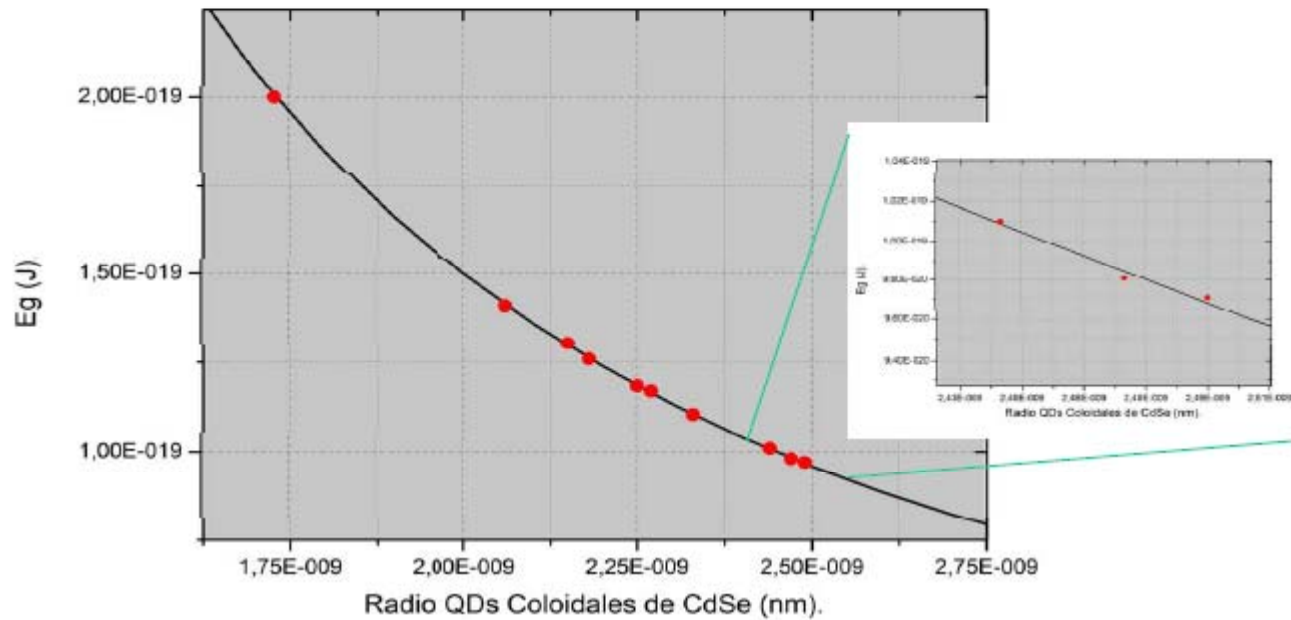


Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Resultados en QDs:





Aplicaciones



Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Para qué sirven las estructuras cuánticas semiconductoras?

Por ejemplo:

- **Láseres de diodo**
- **Celdas solares de alta eficiencia**



Aplicaciones



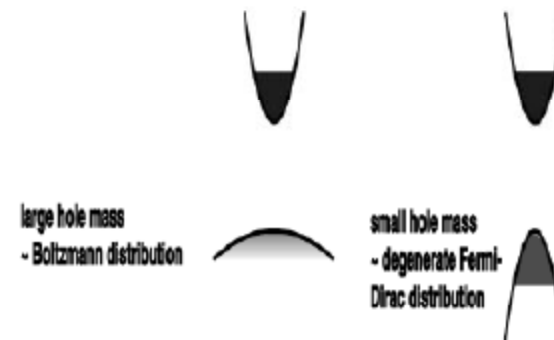
Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Láseres:

Beneficios del confinamiento cuántico:

- La probabilidad que los estados de menor energía estén ocupados es mayor en estructuras semiconductoras cuánticas
- La masa efectiva disminuye y esto hace que exista una probabilidad mayor de que los portadores estén cerca del punto gamma para poder recombinarse con los electrones

Figura 2.30: Ilustración de la distribución térmica más degenerada obtenida con masas efectivas menores, la cual conduce a un mejoramiento de la ganancia para una densidad de portadores dada.



Rudamas, 2002

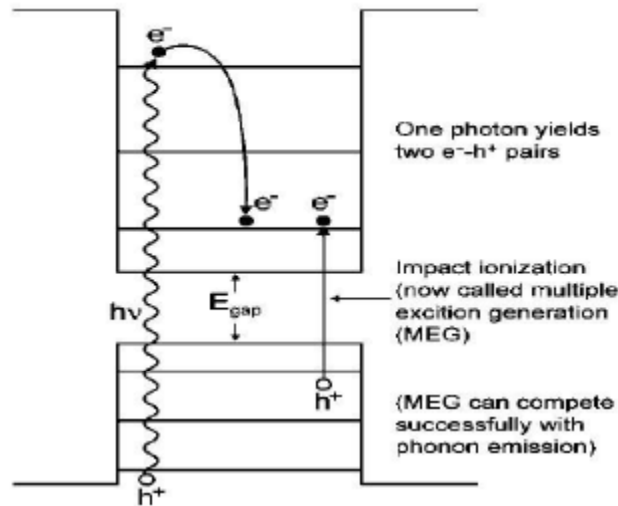


Aplicaciones

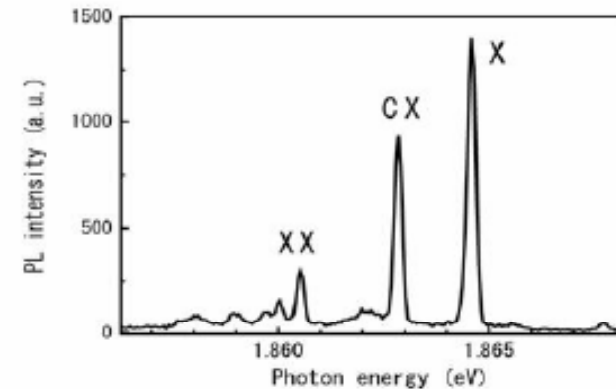


Propiedades ópticas de nanoestructuras semiconductoras

Incremento de la eficiencia en celdas solares a valores mayores que el 40% debido a la generación multiexcitónica!



Nozik 2010



Kihira 2008



Resumen



- Hemos estudiado los fundamentos de la espectroscopía óptica que incluye los principales fenómenos físicos que se producen en la interacción de la luz con los sistemas físicos
- Hemos revisado las principales características del equipo más importante que se utiliza en las técnicas de espectroscopía óptica
- Hemos revisado aplicaciones de la espectroscopía óptica en física del estado sólido (Nanoestructuras semiconductoras), biofísica (Estructuras micorrícicas), Física ambiental y/o geofísica (Contaminación atmosférica) y física aplicada a la medicina (Tejidos humanos)



Agradecimientos



A los miembros de mi grupo de investigación que han realizado muchas de los resultados mostrados:

- **A. Pérez**
- **M. Pacheco**
- **D. Vasquez**
- **Y. Fernandez**
- **M. Barrios**
- **C. Alberti**
- **B. L. Mendoza**

Y MUCHAS GRACIAS POR SU ATENCIÓN!!!