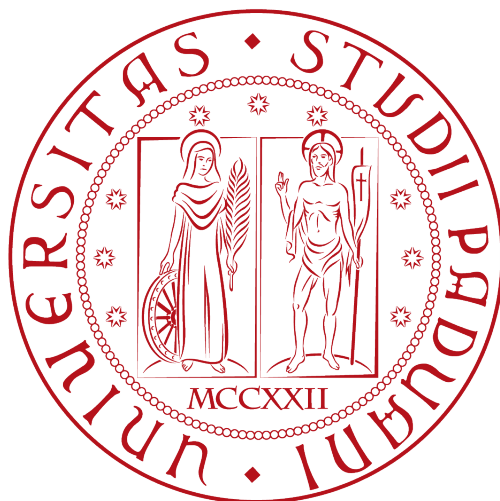




Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Fisica e Astronomia "Galileo Galilei"

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

STUDIO DEL TRASPORTO DI CARICA IN NIOBATO DI
LITIO TRAMITE SIMULAZIONE MONTE CARLO

Candidato: DAVIDE COLUCCI

Relatore: DOTT. MARCO BAZZAN

Anno accademico 2016-2017

INTRODUZIONE	v
1 POLARONI IN NIOBATO DI LITIO	1
1.1 Polaroni	1
1.2 Autolocalizzazione: modello semplificato	1
1.2.1 Polarone in singola buca	2
1.2.2 Salto tra siti adiacenti	3
1.2.3 Frequenza di salto	4
1.3 Niobato di Litio	5
1.3.1 Composizione chimica	5
1.3.2 Struttura cristallina	5
1.3.3 Polaroni in Niobato di Litio	7
2 SIMULAZIONE MONTECARLO	9
2.1 Dettagli sull'implementazione e parametri usati	10
2.2 Generazione reticolo	11
2.3 Calcolo delle frequenze	12
2.4 Processo di hopping	13
2.5 Uscita dalla simulazione e stampa dei risultati	14
3 Test sulla simulazione	17
3.1 Diffusione	18
3.2 Mobilità	19
4 Analisi dati LIA	23
4.1 Assorbimento	23
4.2 Apparato sperimentale	25
4.3 Dati LIA	25
4.4 Tuning parametri	26
4.4.1 Presentazione dati simulati	27
4.4.2 Comportamento della simulazione in funzione dei parametri	28
4.4.3 Confronto simulazione con dati LIA	31

INTRODUZIONE

Il Niobato di Litio ($LiNbO_3$, abbreviato LN) è un noto isolante polare, con un ventaglio di proprietà elettro-ottiche molto ampio legate principalmente alla sua polarizzazione spontanea a temperatura ambiente. Esso, infatti, è un materiale ferroelettrico, piezoelettrico e piroelettrico. Tutte queste caratteristiche lo hanno reso negli ultimi decenni un materiale largamente utilizzato nell'industria, in particolar modo in applicazioni legate all'ottica non lineare, alla fotonica e all'elettronica.

Un ulteriore aspetto che distingue questo materiale è legato al processo di trasporto di carica indotto da un'illuminazione con fotoni sufficientemente energetici. Anche tale fenomeno è legato alla polarità di questo materiale e, più specificamente, al cosiddetto effetto foto-galvanico che consiste principalmente nell'emissione di elettroni, in seguito ad eccitazione, in una direzione privilegiata. Le cariche di trasporto generate dall'illuminazione, quindi, si sposteranno fino a raggiungere zone buie: ne risulterà un gradiente di densità di carica e di conseguenza un campo elettrico che si opporrà al movimento delle cariche. Al raggiungimento dell'equilibrio sarà presente un campo elettrico costante che modificherà l'indice di rifrazione del materiale tramite effetto elettro-ottico. Questo insieme di processi costituisce l'effetto fotorifrattivo, che appunto è definito come un cambiamento locale dell'indice di rifrazione del materiale in seguito all'esposizione ad un fascio luminoso.

La fotorifrattività sicuramente non è auspicabile in applicazioni in cui è necessaria una certa stabilità delle proprietà ottiche del materiale, per questo motivo inizialmente fu etichettata come *danneggiamento ottico*. Negli odierni utilizzi del LN tale aspetto viene aggirato drogando opportunamente il materiale. Tuttavia è emerso che sono molti i possibili utilizzi per questo fenomeno come ad esempio nell'ambito dell'immagazzinamento di dati o nell'olografia. Negli ultimi anni si sono quindi approfonditi gli studi su questa proprietà del LN, cercando in particolar modo di comprendere i processi microscopici che determinano l'effetto fotorifrattivo (abbreviato PR).

Per quanto riguarda i modelli microscopici utilizzati per spiegare le caratteristiche del LN, si è in passato fatto ricorso ad un modello a bande simile a quello utilizzato nei semiconduttori, le cui previsioni sono in buon accordo con i risultati sperimentali. A una più attenta analisi questo modello risulta però fallimentare, ad esempio nello studio della fotorifrattività nel LN drogato in funzione della temperatura. Tali complicazioni non vanno però trattate come *eccezioni*, perchè quello

che fanno è mettere in luce un problema più profondo: il modello a bande fallisce nello spiegare a livello microscopico quantità, come la resistenza o la mobilità. L'unico motivo per cui questo modello mostra un buon accordo con gli esperimenti è appunto la generalità della trattazione macroscopica. E' quindi più coerente cercare una nuova trattazione microscopica che tenga conto delle peculiarità dei materiali in questione, cioè isolanti polari. Le cariche libere in questi materiali, infatti, interagiscono molto di più con il reticolo rispetto al caso dei semiconduttori e sono in grado di creare una deformazione locale che *intrappola* la carica stessa.

Il nuovo modello spiega il trasporto di carica in questo tipo di materiali, sotto forma di hopping termico di una quasi-particella, il polarone, composta dall'elettrone e dalla deformazione che esso causa nel reticolo. Il trasporto in questo modello avviene quindi per salti discreti tra siti; tali salti sono indipendenti gli uni dagli altri: siamo quindi in una situazione analoga al random walk. Un modello di questo tipo, può essere studiato tramite simulazioni di tipo Monte Carlo, in cui si generano eventi statisticamente non correlati che riproducono i salti dei polaroni lungo il reticolo del Niobato di Litio, tenendo in particolare conto della struttura difettuale di quest'ultimo. Il confronto fra i risultati delle simulazioni e dei dati sperimentali disponibili grazie alla collaborazione con il gruppo del Prof. Mirco Imlau all'università di Osnabrück (Germania) permette quindi per la prima volta di ottenere informazioni su alcuni parametri microscopici ancora poco conosciuti.

La tesi è così strutturata:

- ◇ Nel primo capitolo viene inizialmente presentata, in modo semplificato, la teoria utilizzata per descrivere i polaroni nei materiali polari e il processo di hopping termico. Successivamente è presente una descrizione generale del Niobato di Litio, in cui vengono anche introdotti i tipi di polaroni che lo caratterizzano e la loro interazione con i difetti puntuali di questo materiale.
- ◇ Nel secondo capitolo viene descritta la simulazione Monte Carlo, utilizzata per riprodurre i processi di trasporto polaronici in Niobato di Litio.
- ◇ Nel terzo capitolo è presentato un test condotto sul codice in cui vengono simulati dei processi diffusivi in una condizione priva di difetti, per valutare l'affidabilità del codice.
- ◇ Nel quarto, ed ultimo capitolo, si confrontano i risultati della simulazione con i dati sperimentali, e si discutono i risultati ottenuti.

POLARONI IN NIOBATO DI LITIO

1.1 Polaroni

La concezione di portatori di carica auto-localizzati venne suggerita per la prima volta da L. D. Landau negli anni trenta per spiegare alcune proprietà ottiche degli alogenuri alcalini. Successivamente T. Holstein suggerì che l'auto-localizzazione può presentarsi in tutti quei casi in cui i portatori di carica (elettroni o buche) distorcono il reticolo che li circonda attraverso interazioni di tipo Coulombiano a corto raggio. Come abbiamo già detto, questa modifica nella posizione degli ioni del reticolo e la relativa disomogeneità della densità di carica portano alla formazione di buche di potenziale che, se sufficientemente profonde, possono localizzare il portatore. Sotto certe condizioni, la particella carica e la deformazione attorno ad essa si muovono quindi come un'unica entità che può venire descritta come una quasi-particella. Dato che questo tipo di accoppiamento elettrone-deformazione (fonone) fu per la prima volta trattato nel caso di materiali ionici polari, questa quasi-particella venne chiamata polarone. A seconda del raggio di influenza di questa quasi-particella si parlerà di polaroni piccoli e grandi; per i primi la buca di potenziale avrà dimensioni minori di una distanza reticolare, per i secondi maggiore. Nel caso del Niobato di Litio, la trattazione potrà essere circoscritta al caso di polaroni piccoli.

1.2 Autolocalizzazione: modello semplificato

È possibile descrivere il comportamento di un piccolo polarone utilizzando il modello ideato da Holstein (MCM) in una dimensione [1]; i risultati con esso ottenuti possono poi essere generalizzati in un modello più realistico in tre dimensioni [3]. Le ipotesi del modello in una dimensione sono:

- ◇ considerare il reticolo come una catena di ioni, ognuno dei quali potrà - vibrare intorno alla sua posizione di equilibrio (approssimazione oscillatore armonico);
- ◇ supporre che il polarone quando è localizzato su un sito influenzi solamente i siti primi vicini (interazione a corto raggio).

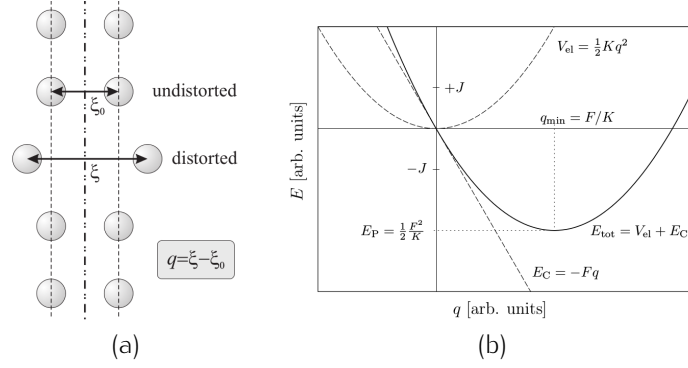


Figura 1.1: (a) Definizione coordinata q . (b) Schema delle energie rilevanti per un polarone.

1.2.1 Polarone in singola buca

Sia $q = \xi - \xi_0$ la variazione della distanza tra due siti adiacenti (fig. 1.1.a), allora avremo che, rispetto alla situazione imperturbata, l'energia della carica all'interno della buca di potenziale cambierà di una quantità:

$$E_C = -Fq \quad (1.1)$$

dove F tiene conto delle forze di interazione a corto raggio tra elettrone e reticolo. Allo stesso tempo ci sarà un termine legato all'energia elastica del reticolo distorto, che in approssimazione armonica sarà del tipo:

$$V_{el} = \frac{1}{2}Kq^2 \quad (1.2)$$

L'energia totale sarà quindi:

$$E_T = \frac{1}{2}Kq^2 - Fq \quad (1.3)$$

Minimizzando l'equazione 1.3 ($q_{min} = \frac{F}{K}$) otteniamo che l'energia del polarone è pari a :

$$E_{min} = -\frac{F^2}{K} = -E_P \quad (1.4)$$

Se E_P è maggiore dell'energia necessaria alla carica per trasferirsi fra due siti reticolari adiacenti (supponendo il reticolo rigido) allora l'elettrone si localizza nella buca e si forma un polarone. Uno schema riassuntivo è riportato in fig. 1.1.b.

Per completare questa trattazione dobbiamo però anche tener conto dei possibili difetti presenti naturalmente nei reticoli, che nel caso in esame corrispondono ad impurezze sostituzionali cariche in grado di attrarre a sé delle cariche mobili per interazione Coulombiana. In quest'ultimi casi l'energia totale del polarone (eq. 1.3) verrà in particolare incrementata di un fattore W , energia di legame del difetto (il segno e il modulo di questo fattore dipendono dalla carica del difetto rispetto allo ione regolare). Inoltre la costante F dovrà essere modificata in modo da tener conto della diversa tipologia di ioni. Quindi l'energia totale (per un difetto con carica maggiore rispetto allo ione regolare) sarà:

$$E_T = \frac{1}{2}Kq^2 - F'q - W \quad (1.5)$$

Minimizzando l'energia, come fatto precedentemente, otteniamo l'energia del polarone localizzato su un difetto:

$$E_{min} = -\frac{F'^2}{K} - W = -E'_P - W \quad (1.6)$$

Ci si riferisce a questo tipo di polaroni con il termine *bound* (legato) da contrapporsi al precedente caso in cui si parla di polaroni *free* (liberi).

1.2.2 Salto tra siti adiacenti

Consideriamo adesso due siti adiacenti: quello che vogliamo fare è avere una stima della barriera di potenziale che separa i due siti, e di conseguenza la minima energia che bisogna fornire a un polarone per farlo saltare da un sito all'altro. Il caso più semplice, è quello che prevede due polaroni free che saltano su siti uguali. La situazione è rappresentata in fig 1.2.a. Siano Q_1 e Q_2 due parametri che descrivono le deformazioni dei siti di partenza e arrivo rispettivamente. In accordo con l'eq. 1.3, l'energia del sito iniziale sarà rappresentata da una paraboloide traslato, mentre quella del sito finale da un paraboloide con vertice nell'origine (fig. 1.2.a). Si può ottenere una rappresentazione più simmetrica (fig. 1.2.b) attuando il seguente cambio di coordinate:

$$\begin{cases} Q = Q_1 + Q_2 \\ q = Q_1 - Q_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Q_1 = \frac{Q+q}{2} \\ Q_2 = \frac{Q-q}{2} \end{cases} \quad (1.7)$$

le energie nei due siti assumeranno la forma:

$$E_{\pm} = \frac{1}{4}Kq^2 \pm \frac{1}{2}Fq$$

I minimi saranno ora posizionati in $q_{min} = \mp \frac{F}{K}$ con energia potenziale corrispondente a $E_{min} = -\frac{F^2}{2K} = -\frac{1}{2}E_P$. È proprio questa la minima energia per il salto.

Nel caso di salti tra siti non equivalenti, come ad esempio tra centri difettuali corrispondenti a due diversi tipi di polaroni bound, nel calcolo di questa barriera entrano anche in gioco i diversi valori di F e W per i due siti. Generalizzando

[4] questa trattazione, si arriva alla seguente formula per l'energia necessaria al superamento della barriera di potenziale per un salto da un polarone di tipo i a uno di tipo j:

$$U_{ij} = \frac{(2E_i + W_i - W_j)^2}{4(E_i + E_j)} \quad (1.8)$$

dove i pedici denotano a quale sito (iniziale o finale) corrispondono le varie quantità. Come ci aspettiamo ora risulterà che $U_{ij} \neq U_{ji}$.

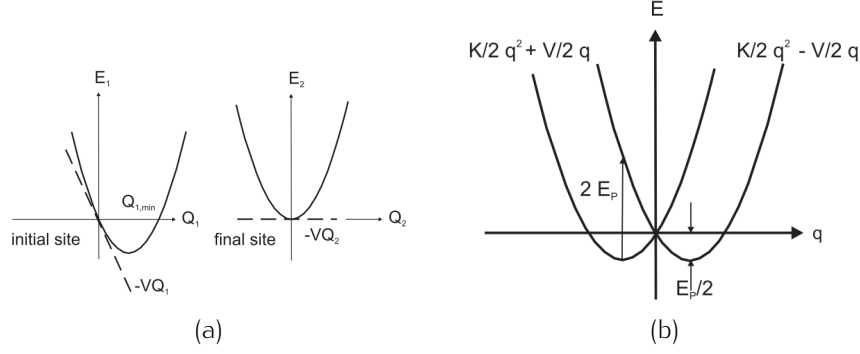


Figura 1.2: (a) Sito iniziale e finale di salto. (b) Configurazione con il cambio di coordinate.

1.2.3 Frequenza di salto

Il modello di Holstein fornisce inoltre un'espressione della frequenza di salto (intesa come probabilità che si verifichi un evento di salto nell'unità di tempo) [2] :

$$w_{ii}(r, T) = \left(\frac{\pi}{2k_B T E_{ii}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{J^2(r)}{\hbar} e^{-\frac{U_{ii}}{k_B T}} \quad (1.9)$$

dove E_{ii} è l'energia elastica media tra i due siti, U_{ii} è l'energia necessaria per superare la barriera di potenziale, $J(r)$ è l'integrale di trasferimento, che racchiude la dipendenza della frequenza dalla distanza fra i siti ed è assunto per semplicità pari a

$$J = J_0 e^{-\frac{r}{2a}} \quad (1.10)$$

con r distanza tra i due siti, mentre J_0 e α sono due parametri che dipendono dai dettagli microscopici dei siti di partenza e di arrivo. Utilizzando l'eq. 1.8 per il calcolo delle U_{ij} , questa espressione può venire estesa al caso di salto fra siti non equivalenti. Un'ulteriore modifica può esser fatta per tener conto della possibile presenza di un campo elettrico ($\vec{E}$). In definitiva la formula è la seguente:

$$w_{ij}(r, T) = \left(\frac{\pi}{2k_B T E_{ij}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{J^2(r)}{\hbar} e^{-\frac{U_{ij}}{k_B T}} \quad (1.11)$$

dove la barriera di potenziale ora assume la seguente forma:

$$U_{ij} = \frac{(2E_i - (W_j - W_i) - e(\vec{r}_j - \vec{r}_i) \cdot \vec{E})^2}{4(E_i + E_j)} \quad (1.12)$$

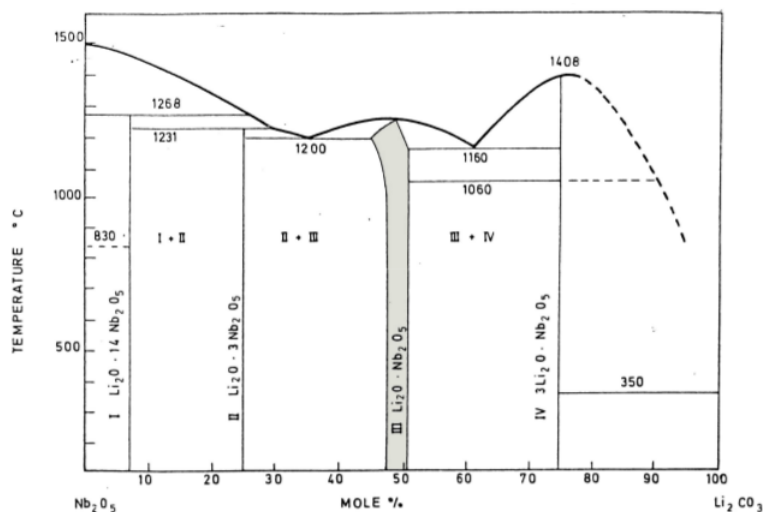


Figura 1.3: Diagramma di fase.

Si noti che ora la dipendenza dalla distanza non è più solo nell'integrale di trasferimento.

1.3 Niobato di Litio

Il Niobato di Litio è un cristallo artificiale sintetizzato per la prima volta da Zachariasen nel 1928, tramite tecnica Czochralski.

1.3.1 Composizione chimica

LN è uno dei quattro composti del sistema pseudo-binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, ed è un composto incolore e insolubile in acqua e solventi organici.

Come si vede nella fig. 1.3, la curva di coesistenza liquido-solido ha un massimo relativo alla composizione chimica che presenta una deficienza di litio, rispetto alla situazione stechiometrica (50%mol Li_2O): la composizione relativa a questo punto è detta *congruente* e la percentuale di Li_2O ad essa relativa risulta 48.6%mol. I cristalli con composizione congruente hanno l'importante caratteristica di avere proprietà chimiche e fisiche uniformi in tutto il cristallo, e per questo sono di solito preferiti a livello applicativo. Nella successiva trattazione, quindi, quando parleremo di LN ci riferiremo alla sua composizione congruente.

1.3.2 Struttura cristallina

La struttura del Niobato di Litio consiste in piani di atomi di ossigeno organizzati in un reticolo esagonale ad impacchettamento stretto: gli atomi di niobio e litio occupano le zone interstiziali di tali piani. La disposizione degli atomi di ossigeno può anche essere vista in modo alternativo come una successione di ottaedri concatenati, contenenti per un terzo siti Nb, per un altro terzo siti Li, e per la restante

frazione vacanze (fig. 1.4.b). Tale sequenza individua convenzionalmente l'asse principale del cristallo $\hat{c}$. Quest'ultima rappresentazione è molto utile per spiegare la ferroelettricità del LN, infatti sotto una determinata temperatura, chiamata di Curie ¹, gli atomi di Nb e Li non sono posizionati al centro di questi ottaedri (fig. 1.4.b). È proprio questo decentramento degli ioni che porta alla naturale polarizzazione del LN. Aumentando la temperatura e superando la temperatura di Curie, invece, gli atomi di Nb e Li si riassisteranno nel centro degli ottaedri, eliminando la polarizzazione spontanea: si parla allora di fase paraelettrica.

Nella fase ferroelettrica il cristallo presenta simmetria di rotazione discreta di ordine tre rispetto all'asse $\hat{c}$, appartiene perciò al sistema cristallografico trigonale. Presenta inoltre simmetria di riflessione speculare rispetto a tre assi formanti tra loro angoli di 120°, che giacciono sul piano ortogonale all'asse ottico. Il niobato di litio appartiene quindi al gruppo puntuale 3m e al gruppo spaziale R3c.

Nel sistema trigonale sono possibili due scelte della cella unitaria, una esagonale e l'altra romboedrica, tuttavia per la descrizione delle proprietà vettoriali e tensoriali del cristallo si utilizza per semplicità il sistema di riferimento cartesiano (x, y, z): z è individuato dall'asse principale $\hat{c}$, y è definito dall'intersezione tra uno dei tre piani di simmetria della cella con la base di quest'ultima e x completa la terna. I versi degli assi sono scelti in base alle proprietà piezoelettriche del materiale: in seguito a compressione, la faccia +z assume carica negativa rispetto alle faccia -z [5].

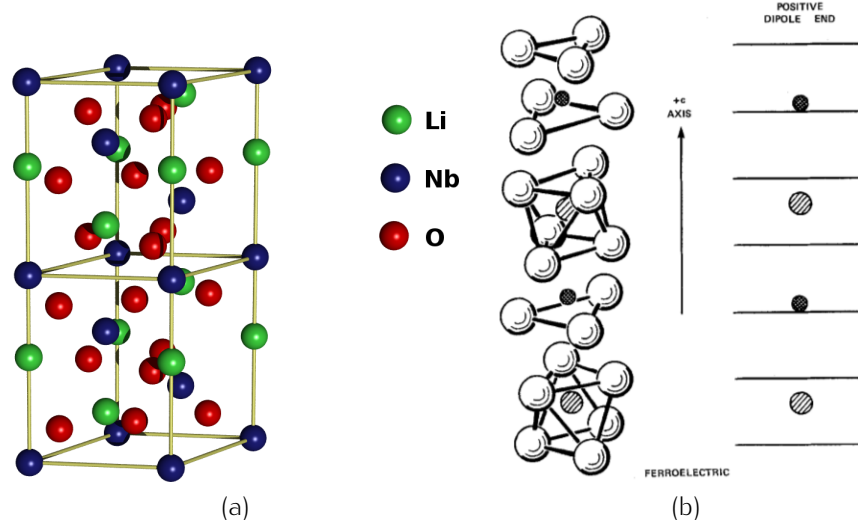


Figura 1.4: a) Cella esagonale. b) Ottaedri di ossigeno.

Difetti intrinseci

La deficienza di litio nel LN congruente è compensata da difetti puntuali intrinseci (costituiti cioè da elementi propri del cristallo). Questi difetti sono stati molto studiati negli ultimi decenni perchè possono influire su diverse proprietà del materiale. Nel corso di questi lavori si sono considerati difetti vacanti di tipo litio (V_{Li}),

¹Tale temperatura varia a seconda della percentuale di Li_2O , e nel caso della composizione congruente è di circa 1150°C

niobio (V_{Nb}) o ossigeno (V_O) e difetti sostituzionali di antisito, cioè difetti puntuali in cui un elemento della matrice va ad occupare la posizione che dovrebbe essere occupata da un altro tipo di elemento; nel caso del LN possono essere di due tipi: Nb_{Li} e Li_{Nb} . Diversi modelli sono stati proposti nel corso degli anni, e ad oggi quello generalmente accettato prevede che all'interno del materiale congruente vi siano dei difetti di antisito Nb_{Li} in concentrazione pari a circa 1 mol., circondati da quattro vacanze di litio ciascuno.

Difetti estrinseci

Il Niobato di Litio può essere drogato con diversi elementi per modificarne le proprietà chimico-fisiche a seconda dell'applicazione di interesse. Con riferimento alle proprietà di trasporto fotoindotte, si possono considerare due gruppi di droganti, a seconda delle modifiche che apportano alla fotorifrattività del materiale [6]:

- ◇ **impurità che migliorano la resistenza al danneggiamento ottico** : Mg^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} , Sc^{3+} ;
- ◇ **impurità che esaltano la fotorifrattività** : Fe^{2+} - Fe^{3+} , Ti^{4+} .

Gli elementi del primo tipo hanno la funzione di incorporarsi al sito Li e favorire per questioni energetiche la completa rimozione dei difetti intrinseci di antisito una volta che siano presenti con concentrazione sufficiente (concentrazione di soglia) nel cristallo. Gli elementi del secondo tipo possono fungere sia da sorgenti di carica fotoattivabili, sia da trappole profonde per i polaroni migratori a seconda del loro stato di valenza. In questo lavoro si prenderà in considerazione il drogaggio di LN con Fe, una tipica impurezza presente in questo materiale che funge sia da donore che da accettore di carica. Nel Fe:LN il ferro si incorpora sul sito del Li e può presentare due stati di valenza Fe^{2+} e Fe^{3+} . In un materiale non trattato (as grown) la concentrazione del primo è molto più piccola di quella del secondo; tuttavia attraverso processi di ossidazione/riduzione si può variare l'abbondanza relativa dei due stati, anche in maniera significativa. Le concentrazioni dei due diversi stati di valenza possono essere misurate in modo preciso attraverso lo studio delle bande di assorbimento del campione [6].

1.3.3 Polaroni in Niobato di Litio

Nel Niobato di Litio sono note quattro specie di polaroni [7] [8]:

- ◇ liberi (free) localizzati su un sito Nb_{Nb} ;
- ◇ legati (bound) a dei difetti di antisito, Nb_{Li} ;
- ◇ polaroni buca (hole);
- ◇ bipolaroni (bipolarons).

La teoria dei paragrafi precedenti può essere utilizzata per descrivere anche la cattura di un elettrone da parte delle impurezze $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$, che in questo contesto verranno perciò assimilate a centri polaronici. Gli esperimenti analizzati sono stati condotti in modo da poter considerare che i primi due tipi di polaroni “intrinseci”, e i polaroni Fe siano le uniche specie polaroniche presenti e limiteremo perciò la nostra attenzione a questi tre centri.

Polaroni free

Il polarone piccolo free nel LN è costituito da un elettrone che si localizza su un sito regolare niobio ($\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$). Data la loro bassa energia, sono i polaroni più mobili e sono visibili grazie a misure di spettroscopia di assorbimento solo in campioni drogati con Mg e Zn con concentrazione di drogante sopra la soglia di danneggiamento ottico [8].

Polaroni bound

Il polarone piccolo bound, nel LN, è un elettrone che si localizza in un sito $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$. L'energia di questo tipo di polaroni è maggiore rispetto a quella dei free, dato che include anche il contributo dato dall'energia di legame con il difetto. Di conseguenza le frequenze di salto a partire da polaroni $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ sono in media molto più basse rispetto a quelle dei polaroni $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$.

Polaroni Fe

Assimilando il centro $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+/3+}$ ad un polarone, si vede che quest'ultimo è caratterizzato da una energia ancora più alta rispetto al caso del $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$: come si vedrà nei prossimi paragrafi, questi centri possono essere considerati come delle trappole per i polaroni perché le frequenze di salto a partire da $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+}$ sono così basse che, sul tempo caratteristico di una misura, è molto improbabile che un polarone possa abbandonare tali siti. Il sistema in esame può essere quindi modellizzato come una particella che si muove di moto casuale su un reticolo composto da siti di tre tipi diversi, secondo la frequenza di salto data dall'eq. 1.10.

Una stima delle energie elastiche e dell'energia a deformazione nulla dei polaroni che ci interessano è stata riportata in [9]. Questi valori sono ricavati supponendo che l'energia caratteristica del modo fononico coinvolto nella deformazione polaronica sia uguale per tutti i centri a 0.1 eV. Tuttavia non esistono dati espliciti su quest'ultimo punto.

Tipo polarone	Energia elastica E_p (eV)	Energia deformazione nulla W (eV)
$\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$	0.545	0
$\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$	0.58	0.53
$\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+}$	0.7	1.22

Tabella 1.1: Energie caratteristiche.

SIMULAZIONE MONTECARLO

Descrizione del modello

Lo scopo di questo lavoro è di simulare tramite metodo Monte Carlo i processi di trasporto di carica polaronici in Fe:LN che si verificano in un tipico esperimento di tipo pompa-sonda. In questi esperimenti un fascio laser (532nm) a impulsi corti (9 ns) eccita otticamente il Fe^{2+} . Gli elettroni fotoemessi in banda di conduzione perdono rapidamente energia e si localizzano su tempi molto rapidi (100 ps) in polaroni liberi Nb_{Nb}^{4+} (free) (fig. 2.1). I polaroni così formati (free) si spostano da sito a sito tramite hopping termico, esplorando sia siti regolari che difetti superficiali con frequenza di salto definita dall'eq. 1.10, finché non vengono catturati da dalle trappole profonde Fe^{3+} . Questo processo di rilassamento è caratterizzato da una particolare evoluzione nel tempo delle concentrazioni delle varie specie di polaroni e dipende, oltre che dalla composizione del campione, anche dalla temperatura e dai parametri microscopici che definiscono la frequenza di salto. L'idea è quindi di confrontare i risultati delle simulazioni Monte Carlo con i dati sperimentali per ottenere informazioni sulla dinamica del processo e raffinare i valori dei parametri microscopici ancora poco conosciuti.

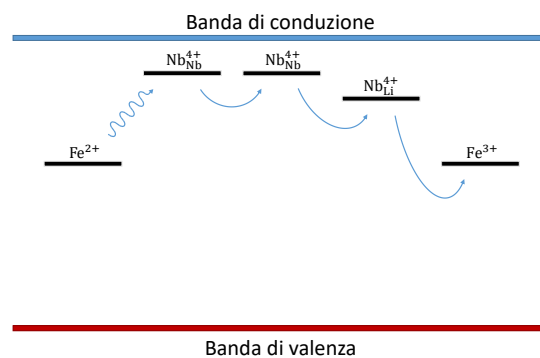


Figura 2.1: Schema del processo di hopping.

Approssimazioni:

- ◇ il trasferimento foto-indotto $Fe_{Li}^{2+} \Rightarrow Nb_{Nb}^{4+}$ è il principale processo di eccitazione. Non vengono considerati processi che porterebbero alla formazione di coppie elettrone-lacuna, che fornirebbero al sistema un ulteriore canale di rilassamento tramite annichilazione;
- ◇ i polaroni fotogenerati non conservano informazione sul centro dal quale provengono. Questa approssimazione corrisponde a considerare solo una parte dei polaroni fotogenerati (quelli che non vengono "ricatturati" dal centro di partenza) e autorizza a scegliere in modo casuale il sito di partenza per la simulazione.

Questa situazione fisica si presenta quando si lavora con impulsi laser dell'ordine dei ns e con concentrazioni di Fe^{2+} sufficientemente alte [10].

La simulazione

La simulazione è un classico codice di tipo Monte Carlo basato sull'algoritmo di Gillespie e procede in questo modo:

1. Il reticolo viene generato secondo la struttura cristallina del LN: oltre ai siti regolari Nb_{Nb} vengono anche generate in modo casuale delle configurazioni difettuali Nb_{Li} e Fe_{Li} secondo le concentrazioni previste dai dati di input.
2. Il polarone è creato, al tempo $t=0$, su un sito Nb_{Nb} scelto casualmente.
3. Tramite delle opportune routine, viene creata una lista di possibili siti di destinazione situati entro un volume centrato sul sito di partenza e deciso dall'utente; vengono calcolate le frequenze di salto verso gli altri siti attraverso la formula 1.2.
4. Il sito di destinazione viene scelto in modo aleatorio tenendo conto delle probabilità di salto sui singoli siti p_{ij} . Il tempo è incrementato di un certo δt .
5. Se il tempo t è maggiore della durata dell'esperimento (parametro) o se il numero di salti è maggiore di una certa soglia, la simulazione termina. In caso contrario, si sostituisce la posizione del polarone con quella del sito scelto e si riparte dal punto 3.

2.1 Dettagli sull'implementazione e parametri usati

I siti considerati in questo codice sono tre: niobio (Nb_{Nb}), antisito (Nb_{Li}) e ferro (Fe_{Li}^{3+}), ciascuno caratterizzato da un certo numero di parametri microscopici che permettono di calcolare la frequenza di salto. Per non avere problemi dovuti alla superficie del cristallo si sono usate condizioni periodiche al contorno. In particolare si è creata una super-cellula composta da un numero idoneo di celle

elementari, tipicamente $50 \times 50 \times 50$, che viene poi ripetuta in ogni direzione in modo da ottenere un reticolo idealmente infinito.

I parametri di input utilizzati nella simulazione vengono presi da un file di testo, contenente parametri relativi a:

- ◇ **campione:** concentrazione antisiti e siti ferro.
- ◇ **grandezze fisiche esperimento:** temperatura e campo elettrico.
- ◇ **simulazione:** numero polaroni simulati, tempo esperimento simulato, dimensione della super-cella.
- ◇ **polarone:** energia elastica, energia a perturbazione zero, J_0 (formula 1.1), parametro α .

Per quanto riguarda la generazione dei numeri casuali, si è utilizzata la funzione *rand()* del linguaggio di programmazione C, inserendo un *seed* diverso per ogni polarone, in modo da ottenere una sequenza di numeri pseudo-casuali diversa di volta in volta.

2.2 Generazione reticolo

Si è scelto come tipo di cella elementare quella esagonale, assimilabile ad un parallelepipedo con base romboidale. Gli assi $\hat{a}$ e $\hat{b}$ hanno un angolo di 120° tra loro, mentre $\hat{c}$ punta in direzione ortogonale al piano individuato da quest'ultimi. I parametri di cella sono:

a	5.15 Å
b	5.15 Å
c	13.86 Å

Dato che i niobi di antisito e i ferri si sostituiscono ai siti litio, nella generazione del reticolo si è tenuto conto solo delle posizioni dei liti e dei niobi all'interno della cella elementare. Di conseguenza, se indichiamo con n_x, n_y, n_z la posizione di una cella lungo gli assi della cella esagonale, le posizioni dei relativi siti Nb e Li nel sistema di riferimento ortonormale sono riportate in tabella 2.1.

Per avere una certa concentrazione di difetti si è poi proseguito nel modo seguente:

1. Si è diviso la concentrazione molare del Fe^{3+} e degli antisiti per quella dei siti litio (nota per la composizione congruente). In questo modo otteniamo la percentuale di siti ferri e antisiti sul numero totale di siti litio.
2. Si è generato un numero casuale con distribuzione uniforme tra 0 e 1 per ognuno dei sei possibili siti litio presenti in una cella elementare. Se tale numero è minore della percentuale calcolata nel precedente punto, allora in quel sito litio sarà presente un ferro/niobio.

	sito numero	x (Å)	y (Å)	z (Å)
Nb	1	$5,15 \cdot (n_x - n_y \sin 30)$	$5,15 \cdot n_y \cos 30$	$13,86 \cdot n_z$
	2	$5,15 \cdot (n_x - n_y \sin 30)$	$5,15 \cdot n_y \cos 30$	$13,86 \cdot (n_z + \frac{1}{2})$
	3	$5,15 \cdot [n_x + \frac{2}{3} - (n_y + \frac{1}{3}) \sin 30]$	$5,15 \cdot (n_y + \frac{1}{3}) \cos 30$	$13,86 \cdot (n_z + \frac{1}{3})$
	4	$5,15 \cdot [n_x + \frac{2}{3} - (n_y + \frac{1}{3}) \sin 30]$	$5,15 \cdot (n_y + \frac{1}{3}) \cos 30$	$13,86 \cdot (n_z + \frac{5}{6})$
	5	$5,15 \cdot [n_x + \frac{1}{3} - (n_y + \frac{2}{3}) \sin 30]$	$5,15 \cdot (n_y + \frac{2}{3}) \cos 30$	$13,86 \cdot (n_z + \frac{2}{3})$
	6	$5,15 \cdot [n_x + \frac{1}{3} - (n_y + \frac{2}{3}) \sin 30]$	$5,15 \cdot (n_y + \frac{2}{3}) \cos 30$	$13,86 \cdot (n_z + \frac{1}{6})$
Li	1	$5,15 \cdot (n_x - n_y \sin 30)$	$5,15 \cdot n_y \cos 30$	$13,86 \cdot (n_z + c_{Li})$
	2	$5,15 \cdot (n_x - n_y \sin 30)$	$5,15 \cdot n_y \cos 30$	$13,86 \cdot (n_z + \frac{1}{2} + c_{Li})$
	3	$5,15 \cdot [n_x + \frac{2}{3} - (n_y + \frac{1}{3}) \sin 30]$	$5,15 \cdot (n_y + \frac{1}{3}) \cos 30$	$13,86 \cdot (n_z + \frac{1}{3} + c_{Li})$
	4	$5,15 \cdot [n_x + \frac{2}{3} - (n_y + \frac{1}{3}) \sin 30]$	$5,15 \cdot (n_y + \frac{1}{3}) \cos 30$	$13,86 \cdot (n_z + \frac{5}{6} + c_{Li})$
	5	$5,15 \cdot [n_x + \frac{1}{3} - (n_y + \frac{2}{3}) \sin 30]$	$5,15 \cdot (n_y + \frac{2}{3}) \cos 30$	$13,86 \cdot (n_z + \frac{2}{3} + c_{Li})$
	6	$5,15 \cdot [n_x + \frac{1}{3} - (n_y + \frac{2}{3}) \sin 30]$	$5,15 \cdot (n_y + \frac{2}{3}) \cos 30$	$13,86 \cdot (n_z + \frac{1}{6} + c_{Li})$

Tabella 2.1: Posizioni nel sistema di riferimento ortonormale dei siti litio e niobio, con $c_{Li} = 0,2829\text{\AA}$.

2.3 Calcolo delle frequenze

Per il calcolo delle frequenze si è invece agito in questo modo: si è fatta un'iniziale scrematura dei possibili siti di arrivo, andando a considerare solo i siti che si trovano a una distanza dal sito di partenza minore di una certa soglia, il cutoff. In questo modo diminuisce di molto il costo computazionale della simulazione. Queste distanze di cutoff sono state scelte fissando un limite inferiore per le frequenze (nel nostro caso di una decina di Hz) e invertendo la formula 1.2: questa operazione dà la distanza massima da considerare tra due siti di un certo tipo, ad esempio $Nb_{Nb}^{4+} \rightarrow Nb_{Nb}^{5+}$. Avendo verificato che un cutoff di $26\text{\AA}$ tiene conto con sufficiente accuratezza dei processi di salto, abbiamo fissato questo numero per il calcolo. Per quanto riguarda i salti verso i siti difettuali Fe_{Li}^{3+} e Nb_{Li}^{5+} invece, vista l'esiguità del loro numero, si è deciso per semplicità di considerare le frequenze di salto verso tutti i possibili siti difettuali presenti nella supercella. In definitiva dato che abbiamo tre diversi siti di arrivo e di partenza, avremo un totale di nove possibili tipi di salto, come rappresentato dalla seguente tabella 3x3:

$$\begin{pmatrix} v_{ff} & v_{fb} & v_{fc} \\ v_{bf} & v_{bb} & v_{bc} \\ v_{cf} & v_{cb} & v_{cc} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

dove f, b, c stanno rispettivamente per free, bound e ferro. I termini sulla diagonale indicano i processi di salto fra siti omologhi; la matrice triangolare superiore indica i processi di cattura verso centri a energia minore, mentre la matrice triangolare inferiore indica i processi di liberazione da una trappola.

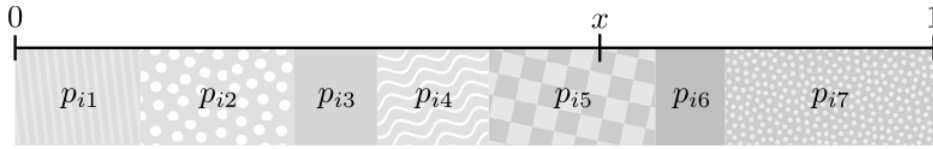


Figura 2.2: Il sito di destinazione è selezionato generando un numero casuale x , e trovando l'intervallo in cui cade. Il sito scelto corrisponde a quello relativo all'intervallo trovato, in questo caso l'intervallo 5.

2.4 Processo di hopping

Scelta sito di arrivo

Utilizzando le frequenze di salto dal sito i -esimo al sito j -esimo, si possono definire delle probabilità di salto semplicemente andando a dividere queste ultime per la somma di tutte le possibili frequenze di salto dal sito i -esimo:

$$p_{ij} = \frac{v_{ij}}{\sum_j v_{ij}} \quad (2.2)$$

Una volta calcolate le probabilità per tutti i possibili siti di arrivo si sceglie uno di essi utilizzando il cosiddetto *algoritmo di Gillespie*. Quel che si fa è in pratica generare un numero casuale x , distribuito in modo uniforme tra 0 e 1, e andare a verificare per quale sito j -esimo è valida la seguente condizione:

$$\sum_{k=1}^{j-1} p_{ik} \leq x < \sum_{k=1}^j p_{ik} \quad (2.3)$$

Una rappresentazione di questo processo di selezione è riportato in fig 2.2.

Incremento del tempo

Calcolate tutte le possibili frequenze di salto dal sito a si può calcolare il tempo di residenza su tale sito come:

$$\tau_a = \frac{R}{\sum_j v_{aj}} \quad (2.4)$$

dove R è un numero generato casualmente che segue una distribuzione esponenziale con valore di aspettazione e varianza unitarie, creata tramite il metodo della trasformazione inversa:

$$R = -\ln(x)$$

con x numero casuale che segue una distribuzione uniforme.

Dopo la scelta del sito di arrivo si incrementa il tempo t della simulazione di un fattore $\delta t = \tau$, e si imposta come posizione del polarone quella del sito selezionato.

2.5 Uscita dalla simulazione e stampa dei risultati

L'uscita dalla simulazione può avvenire in due modi: o il polarone raggiunge il numero di salti limite (nel nostro caso 10000) oppure il tempo totale, dato dalla somma dei tempi di residenza sui singoli siti, è maggiore di un limite, deciso dall'utente, che rappresenta la durata dell'esperimento che si vuole simulare. In quest'ultimo caso nella stampa dei risultati si considererà la posizione del penultimo invece dell'ultimo sito, perché se nell'ultima iterazione superiamo la soglia del tempo significa che la durata dell'esperimento è troppo corta per poter vedere l'ultimo salto.

La simulazione produce due file di output:

- ◇ uno in cui sono presenti la distanza percorsa dal polarone quando questo viene catturato da uno ione Fe, considerato come trappola perfetta, e il tempo di vita del polarone;
- ◇ uno in cui sono presenti le concentrazioni dei vari tipi di polaroni (f, b, c) in funzione del tempo, considerando l'intero numero di polaroni simulati. Questo file è utile per avere un'idea di come varia la popolazione nei vari punti dell'esperimento.

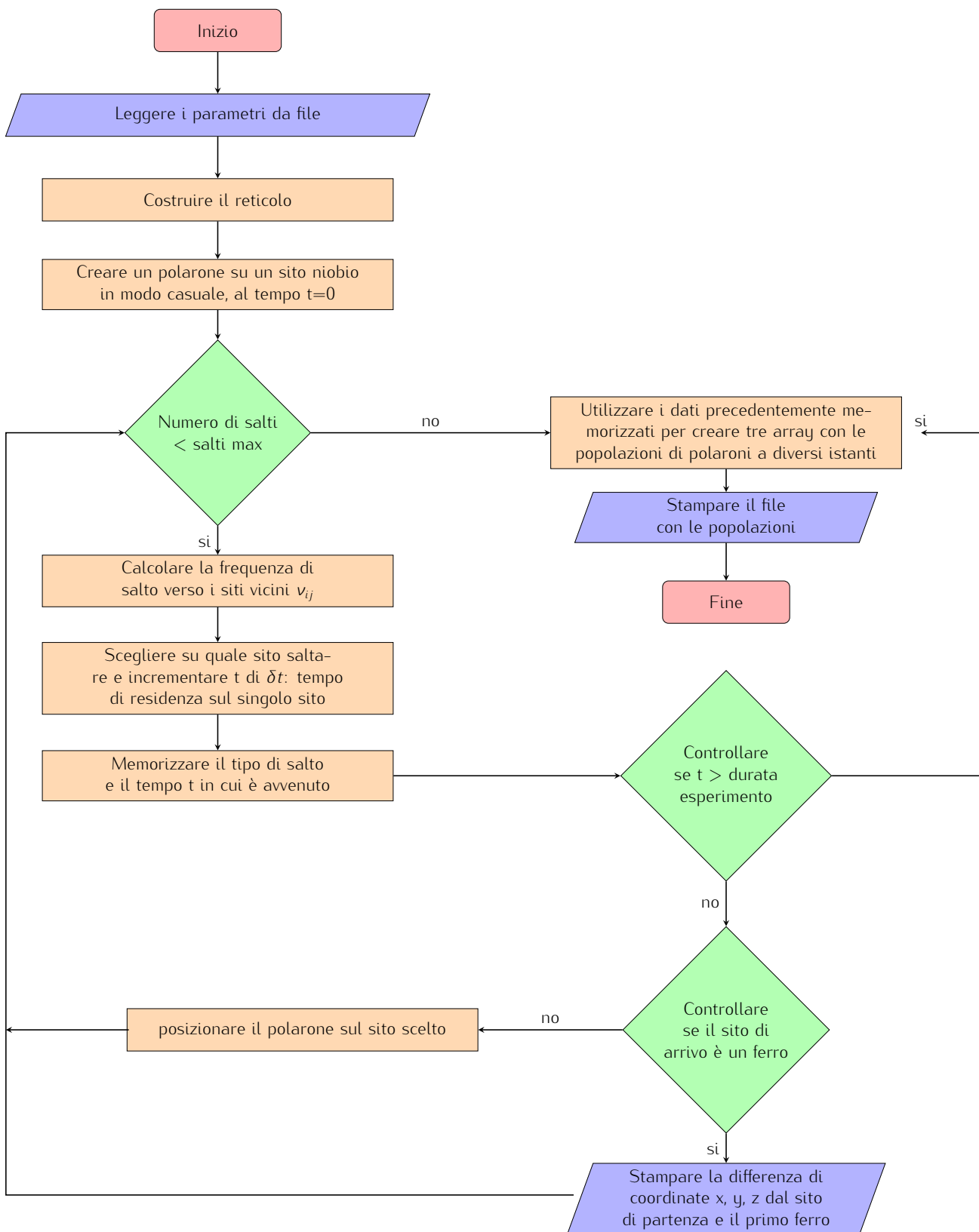


Figura 2.3: Diagramma di flusso del programma.

CAPITOLO 3

Test sulla simulazione

Prima di utilizzare il programma descritto nel precedente capitolo, sono stati effettuati dei test per verificarne il funzionamento in casi semplici. A tal proposito si sono fatte una prima serie di simulazioni in cui le concentrazioni di difetti sono state impostate a zero, così che gli unici siti di salto fossero di tipo Nb_{Nb} . Con tale condizione quindi, gli unici polaroni presenti sono i free e le frequenze di salto fra primi vicini sono identiche per tutti e pari a ν_{ff} . Inoltre i polaroni free diffondono sul sottoreticolo regolare dei Nb che nel Niobato di Litio si può concepire come un reticolo cubico leggermente distorto lungo una diagonale (fig. 3.1).

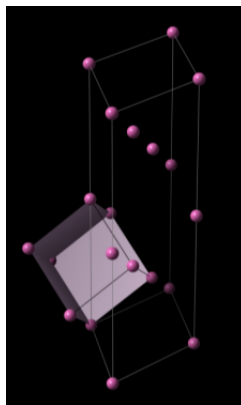


Figura 3.1: Grafico del sottoreticolo dei siti Nb nel $LiNbO_3$.

In una situazione di questo genere, la diffusione dovrebbe avvenire in modo normale cioè dovrebbe presentare i seguenti tratti distintivi:

- ◇ la distribuzione dei siti di arrivo, dopo un certo tempo t dovrebbe essere gaussiana;
- ◇ la varianza di tale distribuzione dovrebbe aumentare in modo lineare con il tempo;

- ◇ se un campo elettrico di modulo E è applicato lungo la direzione z del reticolo, la distribuzione dovrebbe traslare secondo tale direzione in modo lineare con il tempo;
- ◇ definita la mobilità dei polaroni free come $\mu = \langle v \rangle / E$ dove v è la velocità di spostamento della distribuzione, deve valere la relazione di Einstein: $eD = \mu k_B T$.

Sono state perciò effettuate delle simulazioni considerando tempi diversi ponendo $\alpha = 1\text{\AA}$, mentre J_0 è stato calcolato a partire dall'eq. 1.1 considerando, per quanto riguarda i soli salti tra siti Nb_{Nb} , $J=35\text{ meV}$ [12]. La temperatura è fissata a 300 K in tutte le simulazioni trattate in questo capitolo.

3.1 Diffusione

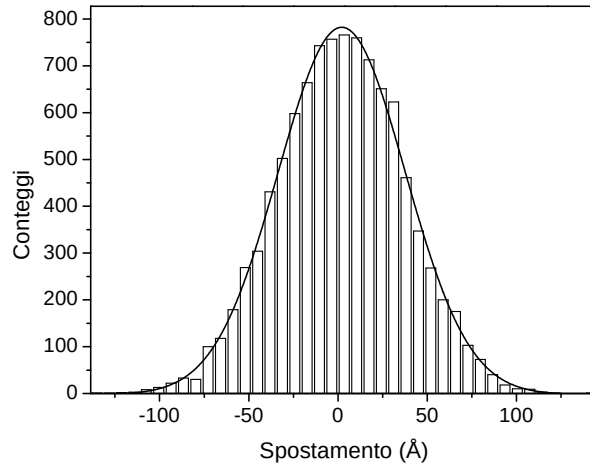


Figura 3.2: Distribuzione coordinate z con tempo di esecuzione $2 \cdot 10^{-7}\text{s}$ e campo nullo.

In fig. 3.2 è riportato l'istogramma degli spostamenti simulato su 10000 polaroni. La distribuzione è ben descritta da una funzione Gaussiana $R^2=0.997$, come atteso. Per una diffusione di tipo normale, considerando un modello di tipo atomistico, il coefficiente di diffusione si può scrivere con un'espressione del tipo $\sigma^2 = gDt$, dove g è un fattore geometrico che deriva dalla struttura del reticolo in esame e σ^2 la varianza della distribuzione normale [13]. Attraverso le nostre simulazioni è possibile quindi stimare il coefficiente di diffusione di questo processo, andando ad analizzare le distribuzioni delle coordinate. Il procedimento consiste nell'interpolare con delle curve gaussiane le varie distribuzioni di coordinate (x , y , z), e attraverso tale interpolazione ricavare le varianze a tempi diversi. In seguito facendo un fit lineare delle varianze in funzione del tempo si è ottenuto gD .

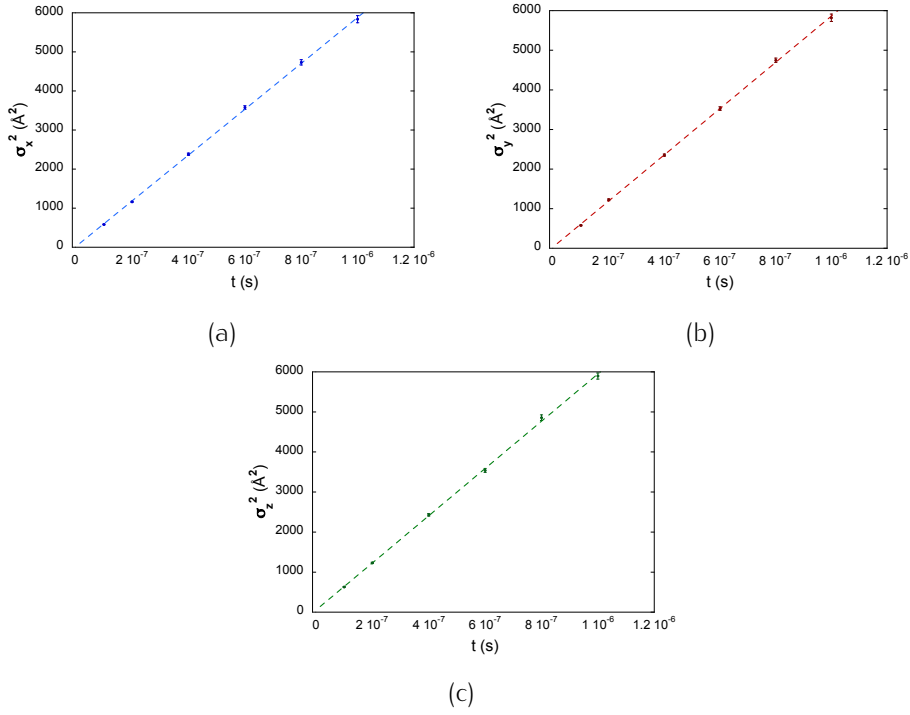


Figura 3.3: (a) asse x (b) asse y (c) asse z.

Otteniamo quindi lungo ciascun asse i seguenti valori:

$g_x D_x$	$(5.87 \pm 0.05) \cdot 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$
$g_y D_y$	$(5.83 \pm 0.05) \cdot 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$
$g_z D_z$	$(5.90 \pm 0.07) \cdot 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$

I valori di gD lungo i tre assi sono evidentemente compatibili, risulta quindi verificata l'isotropia spaziale, come atteso per un polarone che diffonde su un reticolo quasi-cubico.

3.2 Mobilità

In presenza di un campo elettrico parallelo all'asse polare del cristallo, corrispondente nel nostro caso all'asse z, ci si aspetta un fenomeno di drift lungo tale asse, confermato dalle simulazioni (fig. 3.4).

Per avere una stima della velocità con cui queste distribuzioni si spostano si è agito come segue:

- ◇ sono state eseguite una serie di simulazioni con diversi tempi di esecuzione e diversi campi. I campi scelti sono quelli che si osservano in presenza di effetto fotorifrattivo, quindi dell'ordine dei $\frac{MV}{m}$.
- ◇ sono state interpolate le distribuzioni con delle curve gaussiane: il centroide non è altro che $\langle z \rangle$.

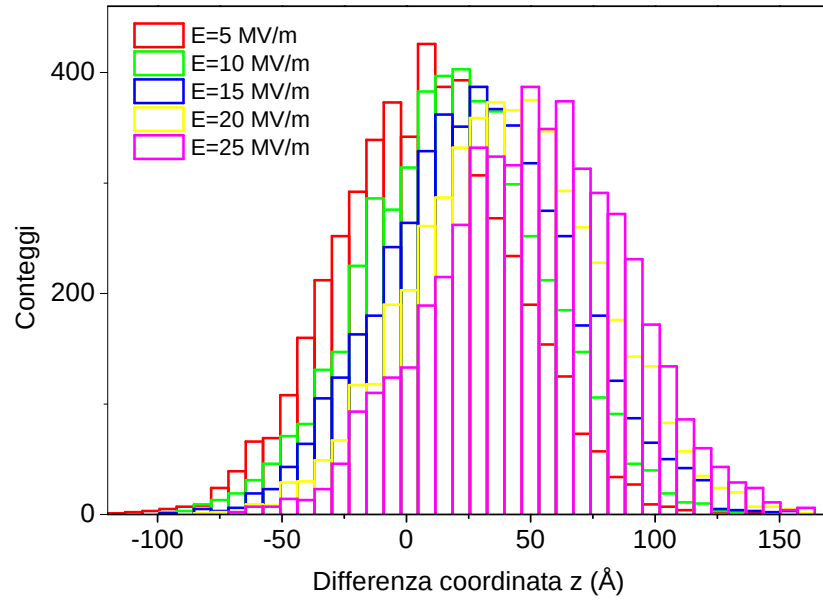


Figura 3.4: Cinque diverse distribuzioni delle coordinate z : tempo di esecuzione $= 2 \cdot 10^{-7}$ s e diverso campo applicato.

- ◇ i due precedenti passaggi sono stati ripetuti anche nel caso di campo nullo, ottenendo $\langle z \rangle_0$. In questo modo è stato possibile calcolare lo spostamento lungo l'asse z dovuto al campo $\langle \Delta z \rangle$ (l'errore è stato calcolato tramite propagazione).
- ◇ Infine tali spostamenti in funzione del tempo sono stati interpolati linearmente per ogni campo applicato. Si è ottenuta così una velocità di drift per ogni campo.

Attraverso queste velocità di drift è anche possibile stimare la mobilità dei portatori di carica, definita come rapporto tra la velocità media dei portatori di carica soggetti ad un campo elettrico esterno ed il campo stesso:

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E} \quad \rightarrow \quad \mu = (9.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \quad (3.1)$$

È possibile ricavare una stima teorica della mobilità, nel caso in cui siano presenti solo polaroni free, andando a considerare il singolo salto. La relazione di proporzionalità tra il tempo e la varianza in questo caso può essere scritta come

$$\sigma^2 = gDt \quad \rightarrow \quad d_{Nb}^2 = gD \frac{1}{v_{ff}} \quad (3.2)$$

dove d_{Nb} è la distanza media tra due siti niobio. Utilizzando poi la relazione di Einstein $eD = \mu k_B T$ e la formula per il calcolo delle frequenze (eq. 1.2) otteniamo:

$$\mu = \frac{ed_{Nb}^2}{g} \frac{j^2}{k_B T \hbar} \sqrt{\frac{\pi}{4k_B T E_a}} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad \rightarrow \quad \mu = 2.48 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \quad (3.3)$$

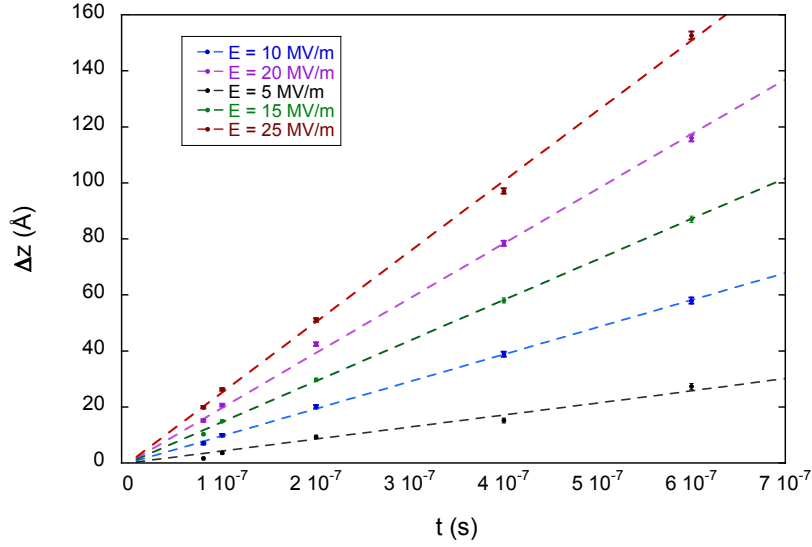


Figura 3.5: Stima delle velocità di drift.

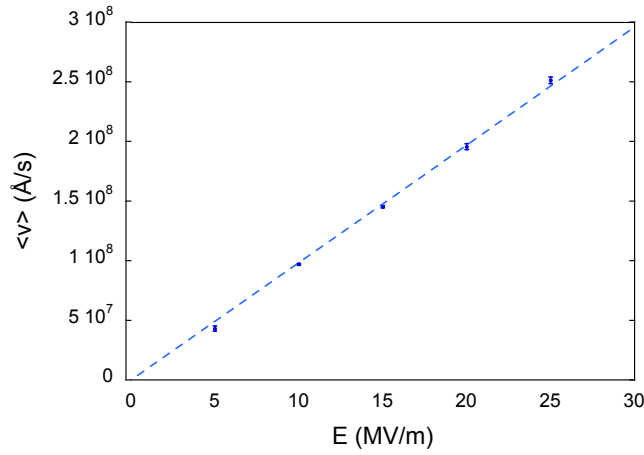


Figura 3.6: Stima della mobilità.

con $g=2$ (caso unidimensionale). La discrepanza tra la nostra stima ed il risultato ricavato dalla precedente formula può essere spiegata sia dal fatto che il modello è un modello approssimato che considera solo salti tra siti vicini, sia dal fatto che la cella elementare del sottoreticolo di Nb è solo all'incirca cubica e che quindi g non è esattamente uguale a 2. A livello teorico si prevede che il fattore geometrico sia pari a 6 nel caso tridimensionale di reticolo cubico, quindi nel caso monodimensionale questo fattore sarà pari a 2. Si può provare a dare una stima di questo fattore partendo da quello che è stato ottenuto per $g_z D_z$ e μ . Risulta $g_z = 2.305 \pm 0.001$. La mobilità del polarone libero non è conosciuta in dettaglio, però una sovrastima fornita in [14] indica che il suo valore dovrebbe essere inferiore a $10^{-4} \frac{cm^2}{Vs}$, in accordo con i risultati esposti.

CAPITOLO 4

Analisi dati LIA

Uno dei metodi principali per studiare il trasporto di cariche polaroniche fotoeccitate in Niobato di Litio è costituito dalle misure di Light Induced Absorption (LIA). Si tratta di un metodo pompa-sonda (*pump-and probe*) in cui un laser a impulsi con durata di 9 ns e lunghezza d'onda di 532 nm viene utilizzato per fotoeccitare i centri profondi (nel nostro caso gli ioni Fe^{2+}). Questo impulso genera rapidamente una certa concentrazione di polaroni free che decadono più o meno velocemente verso i centri profondi attraverso successivi processi di salto. Dato che i tempi di decadimento sono molto più lunghi della durata dell'impulso, possiamo considerare che, a partire da un tempo dell'ordine di 10^{-8} s, la popolazione polaronica decada nell'oscurità, quindi tramite processi termicamente attivati del tipo descritto dall'equazione 1.10. La concentrazione di polaroni presenti e la sua evoluzione nel tempo possono essere studiati grazie al fatto che i polaroni bound in particolare assorbono luce in una banda centrata a 785 nm. La creazione di polaroni bound corrisponde quindi ad un aumento dell'assorbimento a questa lunghezza d'onda che può venire misurato acquisendo l'intensità di segnale di un laser di sonda che viene fatto passare attraverso la zona illuminata. Quello che ci prefiggiamo di fare è utilizzare i dati relativi all'esperimento LIA per confrontarli con i risultati della nostra simulazione monte carlo e, in tal modo, riuscire a ricavare delle stime per i parametri microscopici α ed E (energia elastica polaroni bound).

4.1 Assorbimento

La trasmissione di luce attraverso un materiale di spessore d può essere descritto dalla legge di Lambert-Beer:

$$I(w, t, d) = I(w, t, d = 0) \cdot e^{-\alpha(w, t) \cdot d} \quad (4.1)$$

dove $I(w, t, d = 0)$ e $I(w, t, d)$ sono rispettivamente l'intensità del fascio incidente e quella del fascio trasmesso, mentre $\alpha(w, t)$ è il coefficiente di assorbimento.

Dato che la popolazione dei polaroni prodotti subisce una evoluzione, è naturale aspettarsi che tutte queste quantità siano dipendenti dal tempo.

Il coefficiente di assorbimento in un materiale cristallino può essere diviso in due parti: una parte fondamentale α_0 e una parte relativa all'assorbimento di tutti i centri fotosensibili del materiale α_i . Esempi di questo tipo di centri nel LN sono i polaroni piccoli. In definitiva avremo che:

$$\alpha(w, t) = \alpha_0(w) + \sum_i \alpha_i(w, t) \quad (4.2)$$

Naturalmente possono essere presenti anche altre dipendenze oltre a quelle relative alla frequenza e il tempo, come ad esempio la temperatura (come verrà evidenziato dai dati sperimentali), tuttavia per semplicità di notazione in questo paragrafo non se ne terrà conto. La parte del coefficiente di assorbimento relativo ai centri fotosensibili può essere espressa in funzione della loro concentrazione:

$$\alpha_i(w, t) = N_i(t) \cdot s_i(w) \quad (4.3)$$

dove $s_i(w)$ è la sezione d'urto dei polaroni di tipo i e $N_i(t)$ è la loro densità numerica. Quest'ultima può anche variare nel tempo, per questo motivo si preferisce scrivere separatamente la parte indipendente da quella dipendente da esso:

$$\begin{aligned} \alpha_i(w, t) &= [N_{0,i} + N_{li,i}(t)] \cdot s_i(w) \\ &= \alpha_{0,i}(w) + \alpha_{li,i}(w, t) \end{aligned} \quad (4.4)$$

In definitiva quindi avremo che il coefficiente di assorbimento può essere scritto come:

$$\begin{aligned} \alpha(w, t) &= \alpha_0(w) + \sum_i \alpha_{0,i}(w) + \sum_i \alpha_{li,i}(w, t) \\ &= \tilde{\alpha}(w) + \alpha_{li}(w, t) \end{aligned} \quad (4.5)$$

in questo modo si distingue la parte che tiene conto di tutti i centri fotosensibili (α_{li}) da qualsiasi altro fattore in gioco ($\tilde{\alpha}$).

Fatta questa distinzione tra le componenti del coefficiente di assorbimento, la legge di Lambert-Beer's diventa:

$$\begin{aligned} I(w, t, d) &= I(w, t \leq 0, d = 0) \cdot e^{-\tilde{\alpha}(w,t) \cdot d} \cdot e^{-\alpha_{li}(w,t) \cdot d} \\ &= I(w, t \leq 0, d) \cdot e^{-\alpha_{li}(w,t) \cdot d} \end{aligned} \quad (4.6)$$

perciò la parte di coefficiente relativa ai soli centri fotosensibili si può ricavare a partire dallo spessore del campione e delle intensità del fascio sonda prima e dopo la foto eccitazione degli elettroni da parte del laser impulsato:

$$\alpha_{li}(w, t) = -\frac{1}{d} \cdot \ln \left[\frac{I(w, t, d)}{I(w, t \leq 0, d)} \right] \quad (4.7)$$

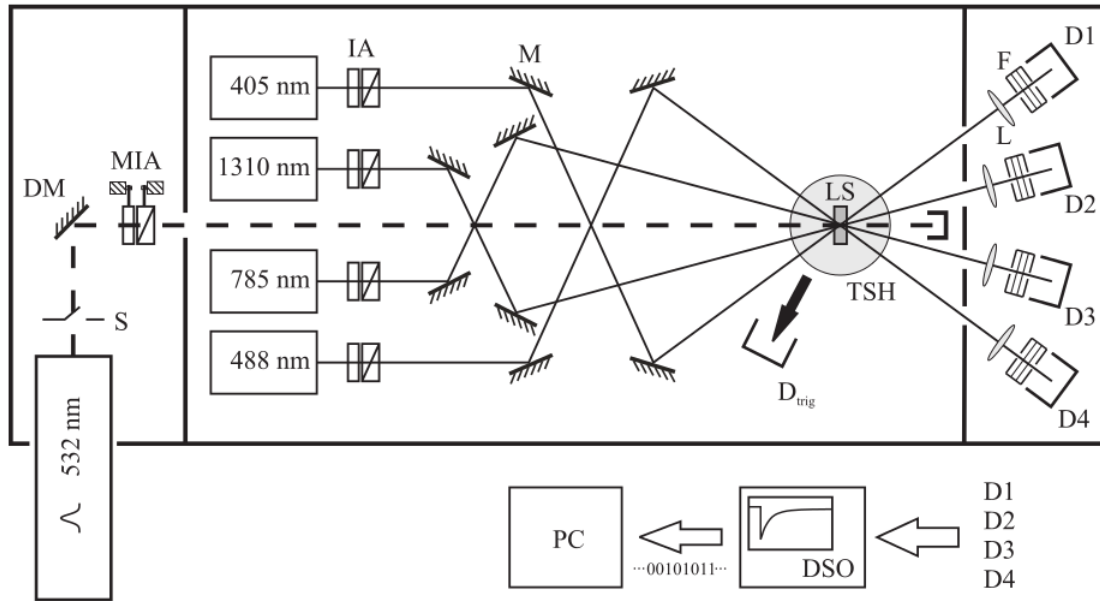


Figura 4.1: Apparato sperimentale esperimento LIA.

4.2 Apparato sperimentale

Un'immagine dell'apparato sperimentale utilizzato dal gruppo del prof. Mirco Imlau presso l'Università di Osnabrück (Germania) che ha fornito i dati qui analizzati è riportata in fig. 4.1. Il campione è montato in un criostato con temperatura che può variare tra 4 K e 300 K.

In totale sono presenti cinque laser:

- ◇ uno impulsato con potenza di $100 \frac{mW}{cm^2}$, con durata di 9 ns e lunghezza d'onda di 532 nm (verde).
- ◇ quattro con potenza di $40 \frac{mW}{cm^2}$ e lunghezze d'onda di 405, 488, 785 e 1310 nm.

L'intensità dipendente dal tempo dei quattro fasci sonda è rilevata da altrettanti rilevatori a diodo PIN e immagazzinata usando un oscilloscopio. La misurazione è innescata quando il fascio laser impulsato è rilevato dal diodo D_{trig} . L'intero apparato è montato su un banco ottico e collocato in una stanza buia.

Il segnale misurato è quindi un voltaggio, l'elettronica utilizzata ci permette però di dire che $V \propto I$. Quindi per avere l'andamento del coefficiente di assorbimento invece del rapporto tra le intensità della formula 4.3 si potrà utilizzare banalmente il rapporto di tensione, dato che qualsiasi fattore moltiplicativo tra voltaggio e intensità viene così eliminato [15].

4.3 Dati LIA

Macroscopicamente si osserva, quindi, un decadimento del coefficiente di assorbimento foto indotto $\alpha_{li}(t)$ relativo ai centri polaronici metastabili. Tale decadimento

può essere descritto fenomenologicamente dalla cosiddetta funzione KWW ¹:

$$\alpha_{li}(t) = \alpha_{Li}^{(0)} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (4.8)$$

dove τ è il tempo di decadimento KWW, β è un fattore di allungamento dell'esponenziale ($0 < \beta < 1$) e $\alpha_{Li}^{(0)}$ è il valore massimo della funzione. Nel seguito, per comodità, anziché riferirsi direttamente ai dati sperimentali, si confronteranno i risultati delle simulazioni Monte Carlo con le curve KWW che meglio interpolano i dati sperimentali per una temperatura data.

Di seguito è riportato un esempio di spettro di assorbimento:

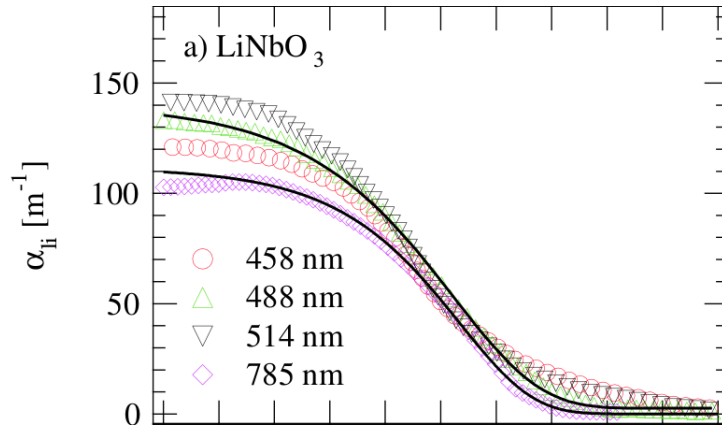


Figura 4.2: Esempio di spettro assorbimento.

A seconda della lunghezza d'onda del fascio sonda si andranno quindi ad eccitare diversi centri fotosensibili. Delle quattro possibili λ studiate nell'esperimento LIA, verrà studiata solo quella a 785 nm poiché questa lunghezza d'onda è assorbita essenzialmente dai soli polaroni bound. Analizzando solo quest'ultima lunghezza d'onda, quindi, la curva di assorbimento sperimentale sarà proporzionale all'evoluzione nel tempo della popolazione di polaroni bound.

4.4 Tuning parametri

I risultati della simulazione Monte Carlo dipendono dalla scelta dei parametri microscopici che descrivono la frequenza di salto (eq. 1.10). Essi sono:

- ◇ 9 parametri α che descrivono la lunghezza di interazione fra due siti polaronici, uno per ciascuno dei 9 salti possibili (eq. 2.1);
- ◇ 9 parametri J_0 che descrivono il prefattore dell'integrale di trasferimento;
- ◇ 3 energie elastiche e 3 energie di legame a deformazione nulla, una per ogni centro polaronico considerato (tabella 1.1).

¹Questa funzione prende il nome dai primi che l'hanno utilizzata: Kohlroush, Williams e Watts.

Dato che l'intorno locale è molto simile per i tre polaroni considerati (un ottaedro di ossigeni di dimensione simile) i 9 parametri α , per approssimazione sono stati trattati come uguali fra loro. Allo stesso modo i parametri J_0 sono stati assunti uguali tra loro e calcolati in modo che:

$$J = J_0 e^{-\frac{r}{2\alpha}} = 35 \text{ meV} \quad (4.9)$$

secondo la stima ottenuta in [16]. Per quanto riguarda le energie elastiche, mentre quella del polarone free e del Fe possono considerarsi attendibili, le stime in letteratura di questo parametro per il polarone bound risultano meno dirette. In questo confronto tra simulazione Monte Carlo e dati LIA si è scelto pertanto di variare i parametri microscopici in gioco E ed α , che descrivono rispettivamente l'energia elastica del polarone bound e la lunghezza di decadimento della funzione d'onda polaronica non allontanandosi troppo dalle stime previste in letteratura ($\alpha = 1 \text{ \AA}$ e $E = 0.58 \text{ eV}$). Si è inoltre preferito analizzare i dati sperimentali relativi a un campione di Fe:LN fortemente ridotto (50%), in modo da essere praticamente certi di soddisfare le ipotesi alla base della nostra simulazione (paragrafo 2.1). Le concentrazioni di questo campione sono riportate nella seguente tabella:

concentrazione ($10^{25} \cdot m^{-3}$)	
Nb_{Li}	17.2
Fe_{Li}^{2+}	1.4
Fe_{Li}^{3+}	0.5

Per quanto riguarda le temperature, invece, sono state scelte quattro tra le diverse temperature utilizzate nell'esperimento, andando a coprire in ogni caso tutto il range disponibile. Di seguito sono riportati i valori dei parametri simulati:

α (Å)	E (eV)	T (K)
0.9	0.5	173
1.0	0.58	223
1.1	0.7	248
1.2	0.8	298

Tutte le simulazioni in questo paragrafo sono state effettuate con 500 polaroni.

4.4.1 Presentazione dati simulati

Nel comparare i dati Monte Carlo con quelli relativi all'esperimento LIA si è andati a studiare il file di output della simulazione in cui vengono mostrate le concentrazioni dei diversi tipi di polarone presenti in un certo istante di tempo. Essendo le misure di assorbimento ottico direttamente proporzionali alla densità di centri (eq. 4.3), infatti, questo tipo di output può essere direttamente confrontato con le misure di assorbimento a meno di un fattore moltiplicativo. Un esempio di output è mostrato in fig. 4.3.

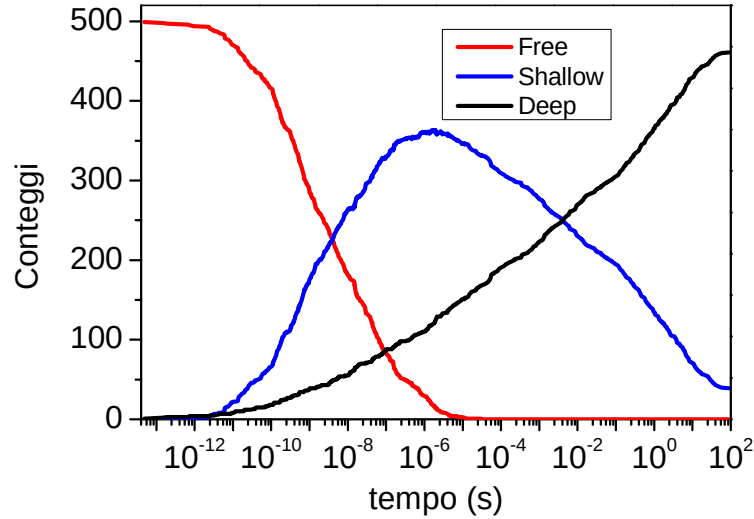


Figura 4.3: Risultato simulazione con $T=173\text{K}$, $\alpha = 1\text{\AA}$, $E=0.58\text{ eV}$.

L'asse temporale è mostrato in scala logaritmica perché i diversi tipi di polarone vivono per tempi che differiscono anche di diversi ordini di grandezza gli uni dagli altri.

Dalla fig. 4.3 si nota immediatamente la presenza di tre popolazioni distinte: la prima è relativa agli elettroni che si localizzano su siti niobio (free), come previsto, sono i polaroni più mobili e vivranno per tempi dell'ordine dei pico secondi prima di essere intrappolati in buche più profonde. La seconda è invece relativa ai polaroni bound, e costituisce una sorta di popolazione intermedia. Tale popolazione è infatti esprimibile come il prodotto di due processi di conversione dei polaroni, principalmente legati alla differenza di energia: uno di *creazione*, in cui l'elettrone passa da un sito niobio ad un antisito niobio, e il secondo di cattura da una buca di potenziale meno profonda (shallow) relativa all'antisito ad una più profonda (deep) relativa al sito ferro. Durante questo stadio la simulazione mostra che i polaroni diffondono attraverso il reticolo tramite salti diretti fra difetti di antisito. Questa fase si può quindi considerare come una diffusione su un reticolo disordinato, il che è alla base del decadimento di tipo KWW osservato. La terza popolazione è infine quella dei ferri: essa è presente già a tempi corti grazie a processi di cattura in cui i polaroni free vengono catturati direttamente da un sito ferro, e tende a crescere con l'aumentare del tempo con la diminuzione dei polaroni bound. Per tempi sufficientemente lunghi essa è quindi la popolazione dominante.

4.4.2 Comportamento della simulazione in funzione dei parametri

Una prima analisi dei dati simulati è stata svolta con l'obiettivo di studiare il comportamento delle varie popolazioni polaroniche variando i parametri, focalizzandosi su quella legata ai polaroni bound, dato che è quella confrontabile con i dati sperimentali.

Variazione di α

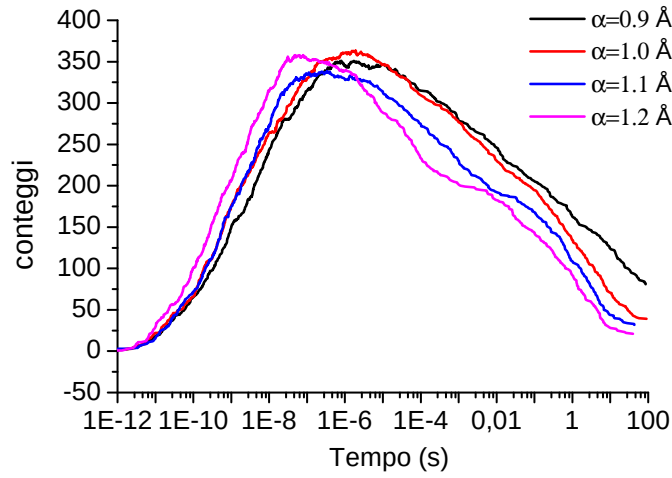


Figura 4.4: Dati relativi alla simulazione con $E=0.58$ e $T=173K$.

L'effetto della variazione del parametro α , mostrato in figura 4.4, è quello di traslare la curva orizzontalmente. In particolare si nota che aumentando α la popolazione dei bound si sposta verso sinistra, quindi verso tempi più corti. Fisicamente questo è un andamento previsto. Infatti il parametro α è legato alla distanza di interazione tra siti, un suo aumento dunque comporta anche un incremento della frequenza di salto tra siti e la conseguente diminuzione dei tempi dei singoli salti.

Variazione di T

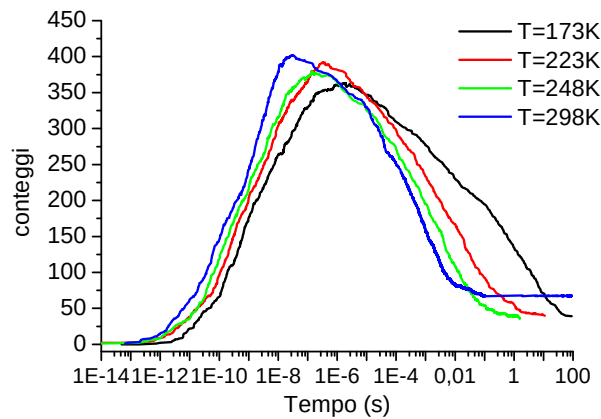


Figura 4.5: Dati relativi alla simulazione con $\alpha = 1\text{\AA}$ ed $E=0.58$ per varie temperature.

La temperatura influenza l'andamento delle curve in modo simile a quanto visto per il parametro α , infatti, anche in questo caso si osserva una traslazione

orizzontale della popolazione. In modo analogo al precedente caso, quindi, l'incremento del parametro porta le popolazioni a spostarsi verso tempi più corti. Anche questo comportamento è riconducibile all'eq. 1.10 per il calcolo delle frequenze. La frequenza è infatti proporzionale a $T^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-U/kT}$, un aumento della temperatura implica perciò una diminuzione della frequenza di salto e un aumento dei tempi di singolo salto. Intuitivamente è un comportamento aspettato, poiché ad un aumento della temperatura corrisponde un aumento del rate di hopping termico.

Un altro comportamento interessante è quello relativo alla curva a temperatura ambiente, per tempi lunghi infatti è visibile un *plateau*. Analizzando i risultati delle simulazioni si è concluso che tale effetto è legato all'equilibrio termico tra polaroni bound e di tipo ferro. A temperature sufficientemente alte i siti ferro non si comportano più come trappole mortali, da cui l'elettrone può uscire solo dopo tempi molto più lunghi rispetto a quelli caratteristici di un generico esperimento, saranno possibili quindi anche processi di conversione tra polaroni di tipo ferro e bound. Questo porta all'osservazione di un equilibrio dinamico fra Fe e polaroni bound sbilanciato a favore dei primi dato che i secondi sono energeticamente sfavoriti.

Variazione di E

Per quanto riguarda la variazione del parametro E la situazione è più complicata, due sono infatti le principali modifiche che un aumento di E apporta alla curva:

- ◇ ne abbassa il massimo;
- ◇ trasla la popolazione verso tempi più grandi.

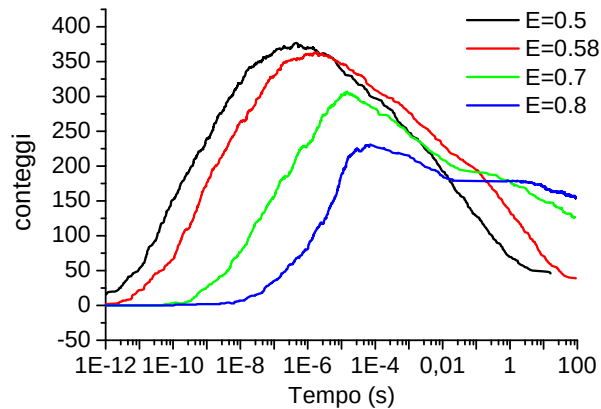


Figura 4.6: Dati relativi alla simulazioni con $\alpha = 1\text{\AA}$ e temperatura di 173 K.

La prima modifica è imputabile alla maggiore concorrenza tra i processi di cattura free-bound e free-ferro. Aumentando E infatti diminuisce il dislivello energetico del polarone bound rispetto a quello di tipo ferro. Il rapporto numerico tra questi due diversi polaroni per tempi intermedi tende quindi a passare da una situazione di vantaggio per i bound a una situazione di parità.

Lo spostamento verso tempi più lunghi è anch'esso intuitivamente imputabile alla maggiore somiglianza tra polaroni bound e ferro per E crescenti. La popolazione dei bound tenderà quindi a migrare verso zone che per E bassi sono dominate dai ferri.

Un'altra caratteristica importante che si nota nella curva con $E=0.8$ eV in fig. 4.6.a è la presenza di un andamento simile a un plateau. Quest'ultimo non è correlato a quello presente ad alte temperature, sia perché non è perfettamente orizzontale e quindi non rappresenta una situazione stazionaria, sia perché è legato alla frequenza di salto e non ad una qualche situazione di equilibrio. Andando a calcolare le frequenze di salto tra due antisiti niobio al variare di E, infatti, si è riscontrato una sostanziale diminuzione di queste ultime, con un conseguente aumento del tempo necessario al salto (per $E=0.8$ eV tali tempi sono dell'ordine dei secondi). Tutto ciò è in accordo con la figura 4.6, dove si vede che questo plateau è localizzato di tempi che vanno dalla decina di millisecondi alla decina di secondi. La presenza della scala logaritmica sull'asse dei tempi fa sì, poi, che per tempi più lunghi la curva torni a decrescere in modo più accentuato.

4.4.3 Confronto simulazione con dati LIA

Il confronto con i dati tra dati simulati e sperimentali è stato attuato in questo modo:

- ◇ si sono considerati solo i dati relativi all'intervallo temporale $[10^{-8} \text{ s}, 100 \text{ s}]$, poiché sperimentalmente è possibile osservare il rilassamento dei polaroni bound solo in questo intervallo;
- ◇ in caso di equilibrio termico per tempi lunghi si è sottratto il fondo ;
- ◇ sono stati normalizzati sia i dati sperimentali che quelli simulati, in modo da eliminare qualsiasi influenza da fattori moltiplicativi;
- ◇ come indice della bontà dell'accordo tra dati sperimentali e simulati si è usato il Chi-quadro:

$$\chi^2 = \sum_i (f(t_i) - x_{i,MC})^2 \quad (4.10)$$

dove f corrisponde alla KWW calcolata usando i parametri $\alpha^{(0)}$, τ e β ricavati dall'esperimento, e x_{MC} sono i risultati della simulazione monte carlo (MC).

Questi sono i parametri sperimentali utilizzati per calcolare la KWW a diverse temperature:

Temperatura (K)	$\alpha^{(0)} (m^{-1})$	τ (s)	β
173	1384.6	$1.2 \cdot 10^{-5}$	0.13
223	1036.8	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.18
248	971.2	$2.7 \cdot 10^{-5}$	0.22
298	1398.8	$6.7 \cdot 10^{-6}$	0.27

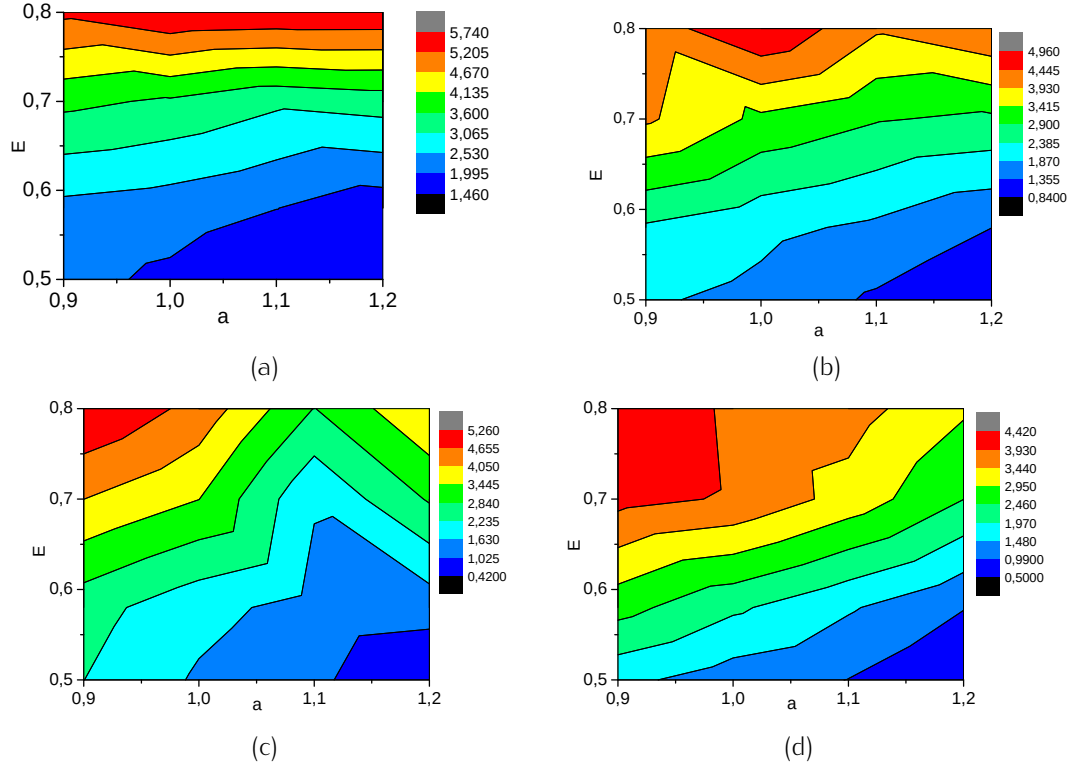


Figura 4.7: Contour plot del Chi-quadro in funzione di α ed E a temperature di: 173 K (a), 223 K (b), 248 K(c) e 298 K (d).

Nella figura 4.7 sono riportati i risultati ottenuti con il calcolo del Chi-quadro, sotto forma di contour plot in cui abbiamo il logaritmo del Chi-quadro in funzione di α ed E .

Da quest'ultimi grafici si può notare che, per tutte e quattro le temperature, il chi quadro presenta un minimo quando i parametri assumono i valori $\alpha = 1.2\text{\AA}$ ed $E=0.5\text{ eV}$. In figura 4.8 sono quindi riportati i grafici di confronto tra KWW e dati simulati, per questa determinata coppia di parametri.

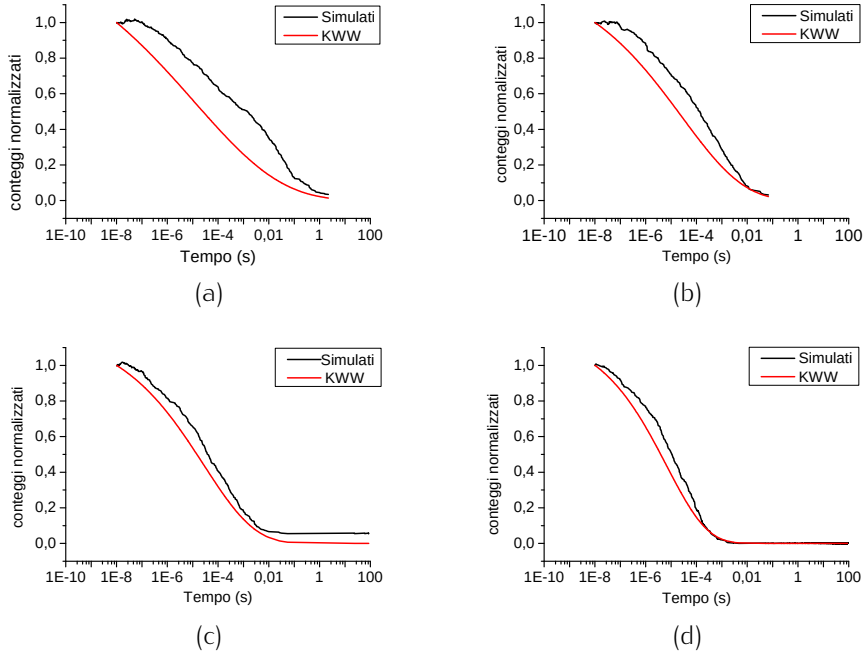


Figura 4.8: Confronto simulazioni con KWW calcolate con parametri sperimentali. Le simulazioni hanno $\alpha = 1.2\text{\AA}$ ed $E=0.5\text{ eV}$ a temperature di: 173 K (a), 223 K (b), 248 K(c) e 298 K (d).

Dai precedenti grafici si deduce che l'accordo tra dati sperimentali e teorici è si buono, ma migliorabile, come si può dedurre dalla maggiore durata dei decadimenti simulati rispetto a quelli teorici. Una simile conclusione è desumibile anche dal Chi-quadro per il quale non è stato osservato un minimo ben definito, quindi per completare il confronto sarebbe necessario diminuire ulteriormente l'energia elastica dei polaroni bound, sotto i 0.5 eV, e in caso aumentare anche α (gli effetti di questo parametro risultano, però, meno incisivi). Tuttavia potrebbe anche essere opportuno agire su altri parametri, per esempio non considerando più α come un parametro scalare identico per ogni tipo di salto, ma elevando allo stato di matrice; in tal modo si tiene conto delle differenti caratteristiche microscopiche tra siti niobio , ferro e antisiti.

CAPITOLO 5

Conclusioni

Lo scopo di questa tesi era lo sviluppo di un codice di calcolo per lo studio del comportamento macroscopico dei fenomeni di trasporto di carica del $Fe : LiNbO_3$ a partire dal modello microscopico di hopping termico e l'estrazione di informazioni su parametri microscopici mediante il confronto con i dati sperimentali. Questi obiettivi sono stati quasi totalmente raggiunti.

La simulazione Monte Carlo realizzata è infatti in grado di descrivere correttamente il fenomeno di diffusione normale previsto in presenza di un solo tipo di salto. La simulazione ha permesso di riprodurre la tipica distribuzione gaussiana caratteristica di tale fenomeno, da cui è stato possibile verificare, seppur in modo qualitativo, la relazione di Einstein impiegando il coefficiente di diffusione e la mobilità ricavati. I risultati relativi alla stima dei parametri microscopici appaiono tuttavia ancora incompleti: il confronto tra dati sperimentali e simulati con è ancora perfetto. Le possibili soluzioni a tale problema sono:

- ◇ continuare la ricerca di un minimo del Chi-quadro, inserendo nelle simulazioni energie elastiche per i polaroni bound inferiori a quelle utilizzate in questa trattazione. Questo approccio potrebbe tuttavia portare a dei falsi positivi, dovuti all'impiego nella simulazione di parametri non fisici ma che assicurerebbero un miglior accordo con i dati sperimentali.
- ◇ l'inserimento di nuovi parametri, trascurati in questa tesi, al fine di influenzare in nuovi modi i risultati della simulazione.

Raggiunto un perfetto accordo con i dati sperimentali, sarà quindi possibile impiegare la simulazione per descrivere i diversi fenomeni legati al trasporto di carica, primo tra tutti l'effetto fotorifrattivo. In particolar modo, il secondo output della simulazione, che fornisce le differenze di coordinate tra posizione di creazione del polarone e posizione di morte, potrebbe risultare molto utile per lo studio del fenomeno della diffusione in presenza di diversi tipi di salto (diffusione anormale).

Bibliografia

- [1] T.Holstein, *Studies of polaron motion: Part 1, The Molecular-Crystal Model*, Ann. Phys. 8, 325–342 (1959)
- [2] T.Holstein, *Studies of polaron motion: Part 2, The Small Polaron*, Ann. Phys. 8, 343–389 (1959)
- [3] I. G. Austin, N.F. Mott, *Polarons in Crystalline and Non-Crystalline Materials*, Adv. Physics 18, 41–102 (1969)
- [4] A. Zylberstejn, *Thermally activated trapping in doped LiNbO₃*, Appl. Phys. Lett. 29, 778 (1973)
- [5] R. S. Weis, T. K. Gaylord, *Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure*, Appl. Phys. A 37, 191–203 (1985)
- [6] Volk, Tatyana, and Manfred Wöhlecke, *Lithium Niobate: Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching*, Springer, 139–151 (2009)
- [7] O. F. Schirmer, O. Thiemann, M. Wöhlecke, *Defects in LiNbO₃ – Experimental Aspects*, J. Phys.: Chem. Solids 52, 185–200 (1991)
- [8] B. Faust, H. Müller, O. F. Schirmer, *Free Small Polarons in LiNbO₃*, Ferroelectrics 153, 297–302 (1994)
- [9] O. F. Schirmer, M. Imlau, C. Merschjann, B. Schöke, *Electron small polarons and bipolarons in LiNbO₃*, J. Phys.: Condens. Matter 21, 123201 (2009)
- [10] I. Mhaouech, L. Guilbert, *Temperature dependence of small polaron population decays in iron-doped lithium niobate by Monte Carlo simulations*, Solid State Sciences 60, 28–36 (2016)
- [11] F. Jansson, *Charge transport in disordered materials*, ISBN: 978-952-12-2610-6 Paimosalama – Åbo, (2011)
- [12] I. G. Austin, N. F. Mott, *Polarons in crystalline and non-crystalline materials*, Adv. Physics Vol. 50 No. 7, 757–812 (2001)

- [13] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer Science & Business Media, (2007)
- [14] Schirmer, O. F., M. Imlau, and C. Merschjann, *Bulk photovoltaic effect of LiNbO₃: Fe and its small-polaron-based microscopic interpretation*, Physical Review B 83.16 (2011): 165106.
- [15] C. Merschjann, *Optically generate small polarons: time resolved pump-multiprobe experiments in lithium niobate vs. random-walk charge-transport simulations in oxide crystal*, Osnabrück University (2007)
- [16] Dhar, Ajay, and Abhai Mansingh, *Polaronic hopping conduction in reduced lithium niobate single crystals*, Philosophical Magazine B 61.6 : 1033-1042 (1990).