



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”
Corso di Laurea Triennale in Fisica

Caratterizzazione ottica di cristalli di
niobato di litio drogato con ferro per
applicazioni in registrazione olografica

RELATORE:

Prof.ssa Cinzia Sada

CORRELATORE:

Dott.ssa Annamaria Zaltron

LAUREANDA:

Scolaro Rita

Anno Accademico 2013/2014

Indice

Introduzione	5
1 Niobato di litio	7
1.1 Composizione chimica	7
1.2 Struttura cristallina	7
1.3 Proprietà fisiche ed ottiche	8
1.3.1 Birifrangenza	8
1.3.2 Effetto elettro-ottico	8
1.3.3 Effetto fotorifrattivo	9
2 Registrazione olografica nel niobato di litio drogato con ferro	11
2.1 L'effetto fotorifrattivo in $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$	11
2.2 Registrazione di reticoli di diffrazione	12
2.3 Presentazione dei campioni utilizzati	13
2.3.1 Preparativa dei campioni	13
2.3.2 Spettroscopia ottica	14
3 Caratterizzazione dell'apparato sperimentale	17
3.1 Descrizione dell'apparato sperimentale	17
3.2 Descrizione dei fasci luminosi nell'apparato	18
3.3 Caratterizzazione dei fasci luminosi	20
3.3.1 Metodo di misura ed elaborazione dati	20
3.3.2 Presentazione dei risultati	21
4 Misure di registrazione olografica	23
4.1 Caratteristiche del reticolo di diffrazione	23
4.1.1 Stima dello spessore del reticolo: L	23
4.2 Misure	24
4.2.1 Metodo di misura ed elaborazione dati	24
4.2.2 Presentazione dei risultati e discussione	25
Conclusioni	29
Bibliografia	30

Introduzione

Quando per la prima volta, circa 45 anni fa, ci si imbatté nell'effetto fotorifrattivo, tale fenomeno venne visto come deteriorante e venne perciò chiamato *danneggiamento ottico*. L'effetto fotorifrattivo, infatti, consiste nel cambiamento dell'indice di rifrazione di un materiale sotto illuminazione non omogenea e le sue potenziali applicazioni hanno iniziato ad essere studiate solamente da vent'anni a questa parte. Pertanto solo recentemente la comunità scientifica si è resa conto che un importante campo di applicazione di tale fenomeno riguarda l'immagazzinamento di enormi quantità di dati in spazi relativamente piccoli: sfruttando l'effetto fotorifrattivo di alcuni materiali è infatti possibile scrivere ologrammi che creano una vera e propria memoria ottica. Un ologramma, scoperta per cui il fisico Dennis Gabor ricevette il premio Nobel nel 1971, può essere ottenuto dall'interferenza di due fasci luminosi e permette di visualizzare immagini tridimensionali se opportunamente illuminato. Esempi quotidiani di ologrammi sono i bollini adesivi presenti nelle carte d'identità, passaporti e carte di credito, utilizzati come sistema antifalsificazione.

La scrittura di un ologramma è concettualmente molto semplice: un fascio coerente di luce trasmesso attraverso un oggetto interferisce con un altro fascio coerente, le frange di interferenza contengono l'informazione per ricostruire a posteriori l'immagine tridimensionale dell'oggetto. Per immagazzinare tale informazione entrano in gioco i materiali fotorifrattivi che possono comportarsi da memorie ottiche registrando le informazioni trasportate dal fascio luminoso al loro interno sotto forma di modulazioni dell'indice di rifrazione. La grande potenzialità delle memorie ottiche risiede nella facilità di registrazione e nell'elevata densità di informazioni immagazzinabili: con un laser He-Ne a 638,8 nm si è in grado di registrare fino a 4 Gigabit di informazioni per millimetro cubo. Lo sviluppo è teso perciò a creare dei dispositivi tutti ottici con tali proprietà, integrabili nello stesso chip con altre tecnologie, permettendo un miglioramento delle prestazioni e degli spazi di applicabilità.

In questo contesto trova spazio l'utilizzo del niobato di litio (LiNbO_3) che, oltre ad eccellenti prestazioni fotorifrattive, presenta anche buone proprietà elettro-ottiche, ottiche lineari e non lineari, acusto-ottiche, piezo-elettriche e ferroelettriche, risultando così molto versatile per la realizzazione di circuiti ottici integrati.

L'indice di rifrazione di un cristallo di LiNbO_3 varia sotto illuminazione non uniforme grazie a processi di foto-eccitazione di carica: la presenza di centri donori nativi permette il rilascio di elettroni nella regione investita dalla radiazione luminosa mentre i centri accettori nativi intrappolano tali cariche nelle regioni non illuminate. Lo sbilanciamento di carica risultante tra le regioni illuminate e buie genera un campo elettrico locale (detto campo di carica spaziale) che, attraverso l'effetto elettro-ottico modifica l'indice di rifrazione del materiale. È noto in letteratura [1] che l'effetto fotorifrattivo può essere notevolmente potenziato drogando il materiale con metalli di transizione come il ferro ($\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$). Infatti il ferro all'interno del LiNbO_3 presenta due diversi stati di valenza, gli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} , i quali si comportano rispettivamente come donori e accettori di elettroni nei processi di foto-eccitazione, apportando un contributo molto maggiore rispetto a quello degli atomi fotorefrattivi nativi presenti nel cristallo. L'utilizzo di cristalli $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$ permette di ottenere campi elettrici di circa un ordine di grandezza maggiore rispetto a quelli misurati all'interno di campioni di niobato di litio puri.

Oltre che per applicazioni nell'ambito delle memorie olografiche, i cristalli di $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$

possono essere utilizzati per realizzare diverse componenti ottiche basate sull'effetto fotorifrattivo, come specchi di Bragg, filtri interferenziali, dispositivi per il demultiplexing di segnali luminosi, etc.

Una delle più recenti applicazioni in cui sono stati utilizzati cristalli di $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$ per le loro proprietà fotorifrattive riguarda la manipolazione, il trasporto e la separazione di tipi diversi di particelle micrometriche per dielettroforesi. Il fenomeno della dielettroforesi si verifica quando una particella dielettrica viene sottoposta ad un campo elettrico non uniforme e risente perciò di una forza netta che muove la particella verso le zone in cui l'intensità del campo elettrico è massima o minima a seconda delle proprietà fisiche della particella stessa. In particolare il campo elettrico sfruttato per questo tipo di manipolazioni è il campo di carica spaziale che insorge in seguito all'illuminazione non uniforme del materiale. La peculiarità di $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$ è che le cariche foto-eccitate si spostano al suo interno dando luogo a gradienti del campo elettrico molto grandi in tempi relativamente brevi. Tale aspetto è fondamentale nell'ottica di creare una tecnologia in grado di rispondere istantaneamente alle necessità di trasporto e separazione delle particelle, sfruttando solamente fenomeni indotti dalla luce, senza dover utilizzare elettrodi o componenti meccaniche esterne al materiale. Pertanto il $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$ risulta un ottimo candidato per applicazioni di tipo biologico, quali pinzette opto-elettroniche, la classificazione di molecole all'interno di una cultura biologica, la separazione di cellule vive o morte, lo studio di reazioni chimiche all'interno di gocce contenenti singole particelle biologiche, etc.

Per tali applicazioni risulta cruciale saper opportunamente modificare le proprietà fisiche del materiale allo scopo di ottimizzarne la risposta fotorifrattiva, in accordo con le diverse esigenze sperimentali. Tra i parametri che determinano maggiormente le prestazioni fotorifrattive del $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$, un ruolo fondamentale è giocato dalle concentrazioni degli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} presenti nel cristallo, dalle quali dipendono sia il tempo di risposta fotorifrattiva del materiale che l'intensità del campo elettrico di carica spaziale.

Pertanto in questo lavoro di tesi sono stati studiati cristalli di $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$ con diverse concentrazioni di atomi accettori e donori (Fe^{2+} e Fe^{3+}), caratterizzando le loro prestazioni fotorifrattive attraverso l'uso di misure ottiche olografiche. In particolare in ciascun campione preso in considerazione sono stati registrati dei reticoli olografici, la cui efficienza di diffrazione ha permesso di stimare i valori dei principali parametri fotorifrattivi (tempo di scrittura e campo di carica spaziale) mettendoli in relazione alle proprietà composizionali del materiale.

Nella prima parte del lavoro di tesi sono state caratterizzate le proprietà composizionali dei campioni analizzati ed è stato allestito l'apparato sperimentale. Nella seconda parte sono state realizzate misure di registrazione olografica nei diversi campioni $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$ allo scopo di determinare quali concentrazioni di Fe^{2+} e Fe^{3+} ottimizzano la risposta fotorifrattiva del materiale.

La tesi è strutturata nel modo seguente:

- Nel primo capitolo vengono descritte in modo generale le caratteristiche del niobato di litio: la composizione chimica, la struttura cristallina ed in particolare le proprietà fisiche ed ottiche che interessano questo lavoro di tesi;
- Nel secondo capitolo l'attenzione è posta sul niobato di litio drogato con ferro e sulle proprietà fisiche del materiale dalle quali dipende il processo di registrazione olografica. Vengono inoltre presentate le misure di assorbimento ottico fatte sui cristalli, allo scopo di determinare le concentrazioni di Fe^{2+} e Fe^{3+} , e la classificazione di questi a seconda del loro grado di riduzione;
- Nel terzo capitolo viene descritto l'apparato sperimentale ed il comportamento dei fasci luminosi al suo interno. Viene inoltre presentato il processo di caratterizzazione dei fasci utilizzati per le misure olografiche ed i risultati ottenuti dallo stesso;
- Nel quarto ed ultimo capitolo vengono descritte le caratteristiche dei reticoli diffrattivi usati e sono presentate le misure di registrazione olografica effettuate e i risultati ottenuti.

Capitolo 1

Niobato di litio

1.1 Composizione chimica

Il niobato di litio (LiNbO_3) è un materiale sintetico creato a partire dal sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ dal quale si ottengono altri tre composti che tuttavia non permettono rilevanti applicazioni pratiche in ottica e fotoelettronica. Il niobato di litio, sostanza incolore insolubile in acqua o in solventi organici e isolante (energy gap 4 eV), può essere cresciuto con la tecnica Czochralski a diverse concentrazioni di Li_2O rispetto a quella stechiometrica (50% Li_2O , 50% Nb_2O_5). Ad esempio cresce naturalmente nella composizione *congruente* con le concentrazioni 48,6% Li_2O e 51,4% Nb_2O_5 , cioè si ha una struttura Li-deficiente. Il diagramma di fase del niobato di litio è riportato in figura 1.1 e si può osservare che tale composizione vede coesistenza delle fasi liquida e solida.

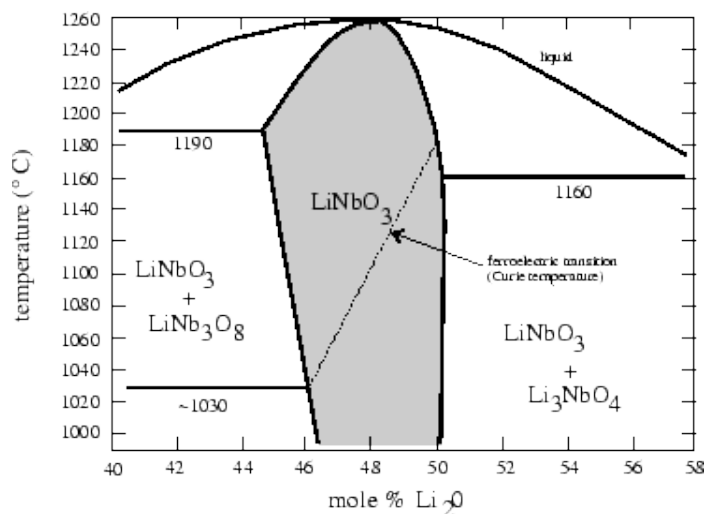


Figura 1.1: Diagramma di fase del niobato di litio, la zona di coesistenza solido-liquido è colorata in grigio. Sono inoltre evidenziate le fasi ferroelettrica e paraelettrica.

1.2 Struttura cristallina

Nella fase solida il niobato di litio è cristallino e la sua struttura dipende dalla temperatura alla quale questo si trova. All'interno della cella base gli atomi di ossigeno si trovano in sei piani paralleli ed equidistanti dove sono disposti in triangoli ruotati tra loro di circa 180° . Chiamando T_c la temperatura di Curie, se $T > T_c$ si parla di *fase paraelettrica*: gli ioni Li si trovano al centro del triangolo, mentre gli ioni Nb si trovano al centro di un ottaedro formato da due triangoli (figura 1.2 a sinistra). Se invece $T < T_c$ si parla di *fase ferroelettrica*: gli ioni si spostano leggermente da questa posizione (figura 1.2 a destra) dando luogo a polarizzazione netta

diversa da zero all'interno del materiale. Inoltre, nel caso del niobato di litio con composizione congruente, si ha che alcuni degli atomi di Nb presenti nel materiale si spostano nel sito reticolare del litio: tali atomi vengono detti *atomi di niobio di antisito*, Nb_{Li} .

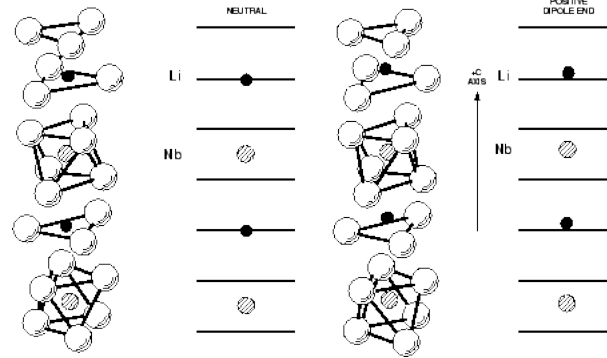


Figura 1.2: Disposizione degli atomi all'interno della cella unitaria del niobato di litio

1.3 Proprietà fisiche ed ottiche

Il niobato di litio presenta importanti proprietà fisiche. Nei prossimi paragrafi saranno descritte le proprietà più importanti per gli scopi della tesi: la birifrangenza, l'effetto elettro-ottico e l'effetto fotorifrattivo [2].

1.3.1 Birifrangenza

La risposta ottica di un materiale anisotropo è descritta dal tensore dielettrico. Nel caso del niobato di litio, considerando un sistema di riferimento ortoesagonale, in cui l'asse ottico è l'asse Z di una terna XYZ di assi ortogonali, il tensore dielettrico si riduce ad una matrice 3×3 , la quale presenta termini non nulli solo lungo la diagonale maggiore:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

Gli *indici di rifrazione ordinario* n_o (lungo gli assi x e y) e *straordinario* n_s (lungo l'asse z) possono essere scritti in funzione dei due coefficienti di permittività dielettrica ϵ_{11} e ϵ_{33} :

$$n_o = \sqrt{\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_0}}; \quad n_s = \sqrt{\frac{\epsilon_{33}}{\epsilon_0}}.$$

La legge di dispersione $n(\lambda)$ è complessa e dipende, oltre che dalla lunghezza d'onda, anche dalla temperatura T e dalla concentrazione di litio presente nel materiale. In letteratura [3] si trova che per i cristalli di niobato di litio composti dal 47% al 50% di LiO_2 , a $\lambda=532$ nm e $T = 20^\circ C$ si hanno

$$n_o = 2,31; \quad n_s = 2,22.$$

1.3.2 Effetto elettro-ottico

Si dice che un materiale presenta l'*effetto elettro-ottico* se l'applicazione di un campo elettrico ne cambia l'indice di rifrazione. Nel caso del niobato di litio la variazione dell'indice di rifrazione Δn dipende linearmente dall'intensità del campo elettrico applicato, per campi inferiori a 65 kV/mm

[4]. In particolare, a seconda che il campo elettrico sia applicato lungo x (y) o z , le variazioni degli indici di rifrazione ordinario e straordinario risultano:

$$\Delta n_o = -\frac{1}{2}n_o^3 r_{13} E_z; \quad \Delta n_s = -\frac{1}{2}n_s^3 r_{33} E_z. \quad (1.1)$$

Se invece il campo è in direzione trasversale con modulo E risultano:

$$\Delta n_o = -\frac{1}{2}n_o^3 r_{22} E_x; \quad \Delta n_s = 0. \quad (1.2)$$

I coefficienti elettro-ottico r_{ij} per il niobato di litio valgono [5]

$$r_{13} = 9,6 \text{ pm/V}; \quad r_{33} = 30,9 \text{ pm/V}; \quad r_{22} = 6,8 \text{ pm/V}.$$

1.3.3 Effetto fotorifrattivo

L'effetto fotorifrattivo consiste nella variazione dell'indice di rifrazione di un materiale in seguito alla fotoeccitazione, e quindi alla redistribuzione, dei portatori di carica, nel caso di illuminazione non omogenea del cristallo (figura 1.3).

Illuminando disomogeneamente il cristallo gli atomi donori presenti nella zona illuminata si fotoeccitano e gli elettroni emessi passano alla banda di conduzione, dove si spostano fino ad essere intrappolati da atomi accettori. Se l'accettore si trova ancora in una zona illuminata può essere a sua volta fotoeccitato ed il processo si ripete finché l'elettrone non viene intrappolato in una zona di buio, dove non si può avere ulteriore fotoeccitazione. Così facendo si va a creare all'interno del materiale una distribuzione non uniforme di carica, tra zone di buio e di luce, che provoca l'instaurarsi di un campo elettrico locale chiamato *campo di carica spaziale* (E_{sc}). Per effetto elettro-ottico sia ha un cambiamento locale dell'indice di rifrazione ottenendo un reticolo di diffrazione che può essere cancellato illuminandolo con luce uniforme. Nel niobato di litio, oltre ad eventuali impurità, come il ferro, anche gli stessi ioni $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ e $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ svolgono i ruoli di donori ed accettori, ma l'effetto rimane comunque di bassa entità, con campi di carica spaziale dell'ordine 10^{+4} - 10^{+5} V/m [6]. Per migliorare sensibilmente tale effetto il niobato di litio puro può essere drogato con metalli di transizione come il ferro, il quale viene incorporato con due diversi stati di valenza, Fe^{2+} e Fe^{3+} , agendo così da donore e accettore di elettroni. L'argomento sarà approfondito al paragrafo 2.1.

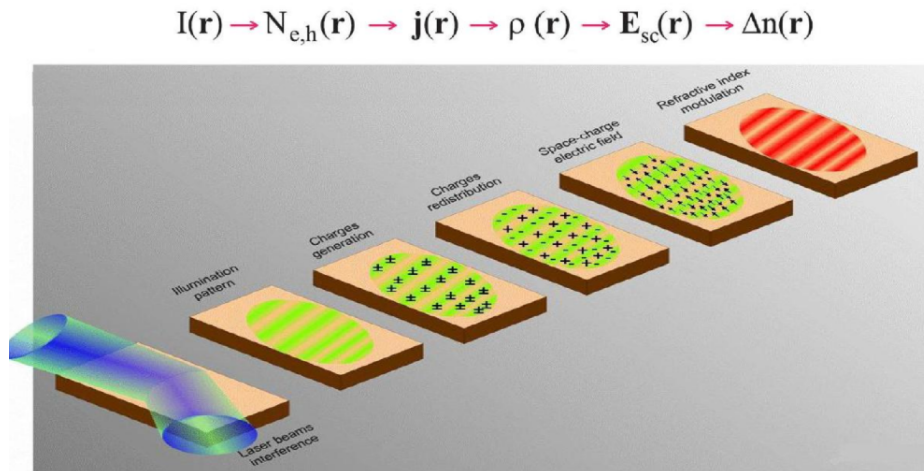


Figura 1.3: Schema dell'effetto fotorifrattivo

Capitolo 2

Registrazione olografica nel niobato di litio drogato con ferro

2.1 L'effetto fotorifrattivo in Fe:LiNbO₃

Quando il niobato di litio viene drogato con metalli di transizione, come il ferro, l'effetto fotorifrattivo risulta sensibilmente più intenso e il contributo dato dagli atomi intrinseci (Nb_{Li}) a tale processo può essere trascurato rispetto a quello apportato dagli atomi droganti. In particolare, nel caso di cristalli di niobato di litio drogato con ferro (Fe:LiNbO₃), per intensità inferiori a $10^4 - 10^7$ W/m², il modello che meglio spiega l'effetto fotorifrattivo è chiamato *modello di Kukhtarev* o *modello ad un centro*, il quale prevede un solo centro fotorifrattivo (Fe) con un singolo portatore di carica (in questo caso l'elettrone).

Siano definiti n la densità di portatori di carica nella banda di conduzione, s la sezione di foto-ionizzazione, γ la costante di ricombinazione, μ la mobilità, $D = \mu k_B T / q$ il coefficiente di diffusione (dove k_B è la costante di Boltzman e q è la carica dell'elettrone), $k_G = 2,8 \cdot 10^{-11}$ la costante di Glass per il niobato di litio, β_T il tasso di generazione termica e Fe^{2+} e Fe^{3+} le concentrazioni di donori e accettori. L'evoluzione del sistema è governata dalle seguenti equazioni [7]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = s(I + \beta_T)Fe^{2+} - \gamma n Fe^{3+} - \frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{j} \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial Fe^{2+}}{\partial t} = \frac{\partial Fe^{3+}}{\partial t} = -s(I + \beta_T)Fe^{2+} + \gamma n Fe^{3+} \quad (2.2)$$

$$\mathbf{j} = q\mu n E - qD \nabla n + s Fe^{2+} k_G I \quad (2.3)$$

dove la direzione di \mathbf{j} ed E è quella dell'asse ottico z del campione. Il vettore densità di corrente \mathbf{j} è la somma di diversi contributi

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{der} + \mathbf{j}_{diff} + \mathbf{j}_f \quad (2.4)$$

dove le densità di corrente di deriva (\mathbf{j}_{der}), di diffusione (\mathbf{j}_{diff}) e fotovoltaica (\mathbf{j}_f) sono date rispettivamente dalla presenza di un campo elettrico esterno (\mathbf{E}_{ext}), un gradiente nella densità dei portatori di carica (∇n) e dall'effetto fotovoltaico¹. Le espressioni per tali contributi sono:

$$\mathbf{j}_{der} = \hat{\sigma} \mathbf{E}_{ext}, \quad \hat{\sigma} = q\hat{\mu}n; \quad (2.5)$$

$$\mathbf{j}_{diff} = -q\hat{D}\nabla n, \quad \hat{D} = \hat{\mu}k_B T/q; \quad (2.6)$$

¹La corrente fotovoltaica è una corrente stazionaria che si instaura nel niobato di litio quando esso viene illuminato. Tale corrente è proporzionale all'intensità della luce incidente e dipende da varie proprietà fisiche del materiale, tra cui la concentrazione di atomi donori.

$$\mathbf{j}_{f,i} = \beta_{ikl} e_k e_l^* \quad (2.7)$$

dove $\hat{\mu}$ il tensore mobilità, $\hat{\beta}$ il tensore fotovoltaico complesso ed $e_{k,l}$ sono componenti del campo di luce \mathbf{e} .

2.2 Registrazione di reticoli di diffrazione

Per scrivere un reticolo di diffrazione sfruttando l'effetto fotorifrattivo bisogna illuminare il niobato di litio in modo non uniforme. Una tecnica semplice per ottenere illuminazione non uniforme è far interferire due fasci luminosi nel campione. Nel caso di interferenza di due onde piane di intensità $I_{1,2}$ e vettori d'onda $\mathbf{k}_{1,2}$ il profilo spaziale dell'intensità è descritto da

$$I(\mathbf{z}) = I_0 [1 + m \sin(\mathbf{K} \cdot \mathbf{z})] \quad (2.8)$$

dove I_0 è l'intensità media, $m = 2\sqrt{I_1 \cdot I_2}/(I_1 + I_2)$ rappresenta la visibilità delle frange, $\mathbf{K}_1 = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ è la sua *frequenza spaziale* e $\Lambda = 2\pi/K$ è il periodo delle frange di interferenza. Con questo tipo di illuminazione le soluzioni delle equazioni 2.1-2.3 rispettivamente durante la scrittura e la cancellazione del campo elettrico sono:

$$E_{sc,scrit} = -E_f(1 - e^{-t/\tau}); \quad E_{sc,canc} = -E_f e^{-t/\tau'} \quad (2.9)$$

dove τ e τ' sono le costanti di tempo caratteristiche dei due processi. I vari termini valgono

$$E_f = \frac{k_G \gamma}{e\mu} [\text{Fe}^{3+}]; \quad \tau = \frac{\epsilon_{33}\epsilon_0}{\sigma_f}; \quad \sigma_f = \frac{e\mu s}{\gamma} I \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (2.10)$$

dove E_f è il campo elettrico fenomenologico ipotizzato per spiegare la corrente fotovoltaica, mentre σ_f è detta *fotoconducibilità*.

Il reticolo ottenuto ha la caratteristica di comportarsi come un *reticolo di diffrazione*. I reticoli di diffrazione si dividono in *sottili* e *spessi*. Sono spessi solo se soddisfano la condizione

$$L > \frac{\Lambda^2 n \cos \theta}{2\pi \lambda^2} \quad (2.11)$$

con Λ periodo del reticolo, θ l'angolo tra il raggio incidente e i piani delle frange, λ la lunghezza d'onda della luce incidente e L lo spessore del reticolo. Tale parametro indica la zona in cui la variazione modulata dell'indice di rifrazione ad opera dell'interferenza tra i due fasci diventa significativa (si veda paragrafo 4.1.1).

In questo lavoro verranno considerati soltanto reticoli spessi, per cui è presente un solo ordine di diffrazione e solo quando è rispettata la condizione di Bragg

$$2 \sin \theta = \lambda/\Lambda \quad (2.12)$$

Detta I l'intensità incidente di uno dei fasci, in presenza del reticolo parte sarà trasmessa (I_t) e parte sarà diffratta (I_d). Questo fenomeno si verifica anche durante la scrittura del reticolo dal momento che i fasci utilizzati per l'interferenza soddisfano la condizione 2.12. Come risultato dopo il campione si continueranno a vedere due fasci la cui natura però è differente dai fasci in entrata: ciascuno sarà la somma della componente trasmessa di un fascio e della componente diffratta dell'altro, si veda la figura 2.1.

Il rapporto $\eta = I_d/(I_d + I_t)$ è detto *efficienza* dell'ologramma e dall'equazione di Kolgenik si ha che essa dipende dalla variazione di indice di rifrazione Δn indotto dall'effetto fotorifrattivo, dall'angolo α' tra i due fasci all'interno del campione e della dimensione L dell'ologramma secondo la relazione:

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n L}{\lambda \cos(\alpha'/2)} \right) \quad (2.13)$$

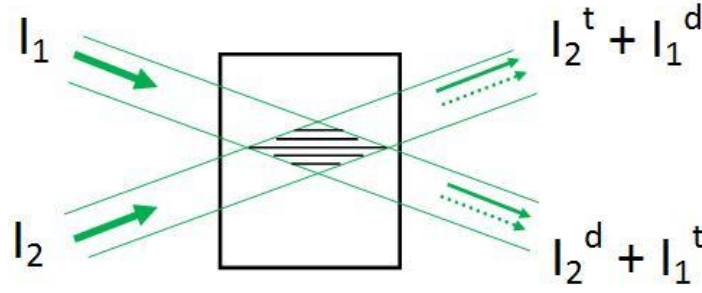


Figura 2.1: Schema della sovrapposizione dei fasci prima e dopo il campione

pertanto Δn può essere ricalcolato come:

$$\Delta n = \arcsin\left(\sqrt{\eta}\right) \frac{\lambda \cos(\alpha'/2)}{\pi L}. \quad (2.14)$$

Ricordando la prima delle 2.9 e sostituendo le equazioni 1.1 si ha quindi la seguente dipendenza temporale per Δn :

$$\Delta n(t) = \Delta n_M \left(1 - e^{-t/\tau}\right) \quad (2.15)$$

dove Δn_M è il valore massimo raggiunto a conclusione del processo di scrittura.

2.3 Presentazione dei campioni utilizzati

La crescita Czochralski permette di produrre niobato di litio drogato in volume e per questo lavoro di tesi sono stati utilizzati campioni drogati ferro ($\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$) con concentrazione nominale di ferro pari a $18,8 \cdot 10^{18} \text{ atm/cm}^3$. Il ferro può essere incorporato nel niobato di litio in due diversi stati di ossidazione, 2+ e 3+. Studi di campioni di niobato di litio drogato ferro in volume tenuti da L. Rebouta [8] e più recentemente da A. Zaltron [9] hanno confermato che tali ioni si dispongono secondo una geometria ottagonale, circondati da atomi di ossigeno. Il ferro, indipendentemente dal suo stato di valenza, si colloca perciò nel sito del litio.

L'effetto fotorifrattivo descritto nel capitolo precedente è notevolmente accentuato se il materiale viene drogato con metalli di transizione, in particolare con ferro. Gli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} si comportano rispettivamente da donori ed accettori e la quantità di tali ioni presente nel campione può essere modificata da quella iniziale, campione *as grown*, attraverso trattamenti termici riducenti o ossidanti creando campioni *ossidati* e *ridotti*.

2.3.1 Preparativa dei campioni

Come già accennato nella parte iniziale del capitolo per questo lavoro di tesi sono stati utilizzati quattro campioni di niobato di litio drogati ferro in volume caratterizzati da differenti gradi di riduzione.

Con la tecnica Czochralski è stato cresciuto un cristallo di niobato di litio drogato ferro con concentrazione nominale di ferro pari a $18,8 \cdot 10^{18} \text{ atm/cm}^3$. La *boule* ottenuta dalla crescita viene orientata usando la tecnica della diffrazione dei raggi X che permette di tagliare i campioni con le facce parallele ai suoi assi cristallografici. Segue una fase di lappatura e lucidatura dei cristalli che permette di ridurre la rugosità tramite un processo abrasivo meccanico e ottenere superfici adatte a misure ottiche. Infine i campioni vengono sottoposti a trattamenti termici a 500°C , utilizzando un forno tubolare in cui il campione viene riscaldato in atmosfera riducente ($\text{Ar} + \text{H}_2$), oppure in atmosfera ossidante (O_2): in tal modo si aumenta (rispettivamente diminuisce) la concentrazione di Fe^{2+} rispetto quella di Fe^{3+} , variando così il loro rapporto chiamato *grado di riduzione*, $R = \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}}$.

La preparazione dei campioni esula dal lavoro di questa tesi e non verrà pertanto presentata in dettaglio; sono stati utilizzati cristalli preparati precedentemente le cui foto sono presentate in figura 2.2.

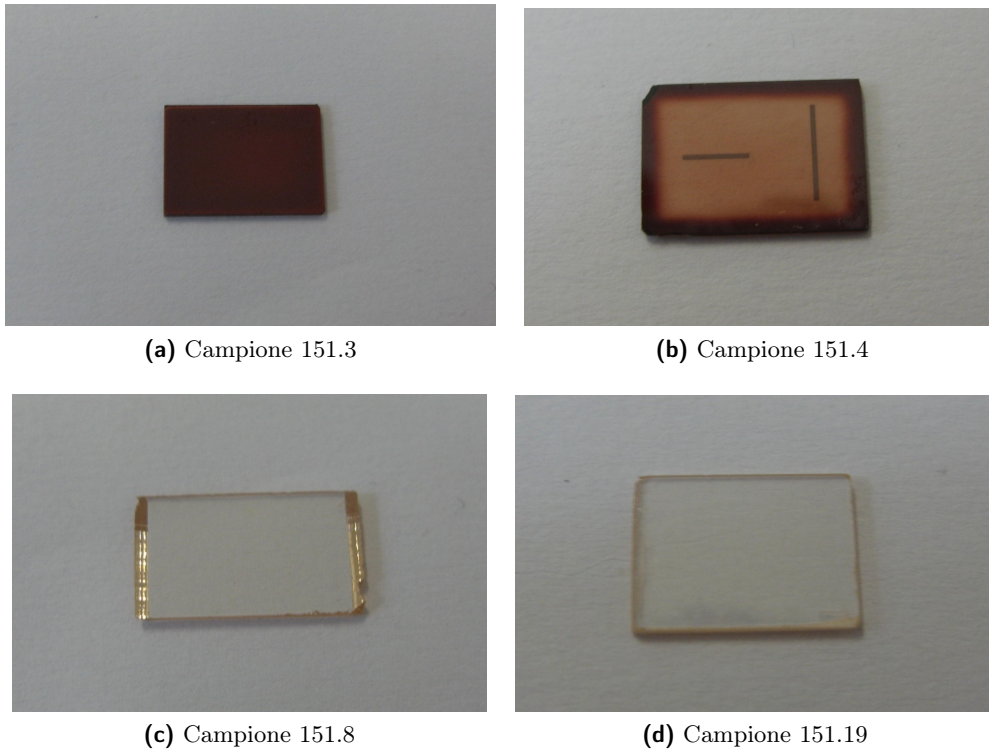


Figura 2.2: Foto dei quattro campioni utilizzati

Si può notare la differente gradazione di colore rosso dei campioni, che dipende dall'assorbimento nella lunghezza d'onda del verde dato dalla presenza di ioni Fe^{2+} , perciò il colore è il primo indice del grado di riduzione del campione. L'argomento è approfondito nel prossimo paragrafo.

2.3.2 Spettroscopia ottica

Poiché i campioni utilizzati differiscono per il diverso grado di riduzione, ogni campione è stato sottoposto a misure di assorbimento ottico per stimare la concentrazione di Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Il niobato di litio puro è trasparente tra $0,35\ \mu\text{m}$ e $5\ \mu\text{m}$; il drogaggio con il ferro fa sì che si creino delle bande di assorbimento nel visibile, relative a livelli energetici situati circa a metà della *band gap* del niobato puro. La prima classificazione di queste bande fu realizzata da Clark [10] e, successivamente, da Dischler [11]. Dallo studio di tali bande (figura 2.3) emerge quindi che:

- la banda A è centrata attorno ai 1128 nm e coinvolge le transizioni elettroniche del solo Fe^{2+} ;
- la banda D è centrata attorno a 477 nm ed è dovuta alle transizioni tra Fe^{2+} e Nb^{5+} che creano elettroni che si spostano dalla banda di valenza a quella di conduzione;
- la banda C, centrata attorno a 400 nm, coinvolge transizioni tra gli orbitali π di O^{2-} e gli ioni Fe^{3+} ;
- infine si trovano due bande F, una centrata attorno a 483 nm e l'altra a 426 nm, che coinvolgono transizioni tra gli orbitali $d-d$ del Fe^{3+} .

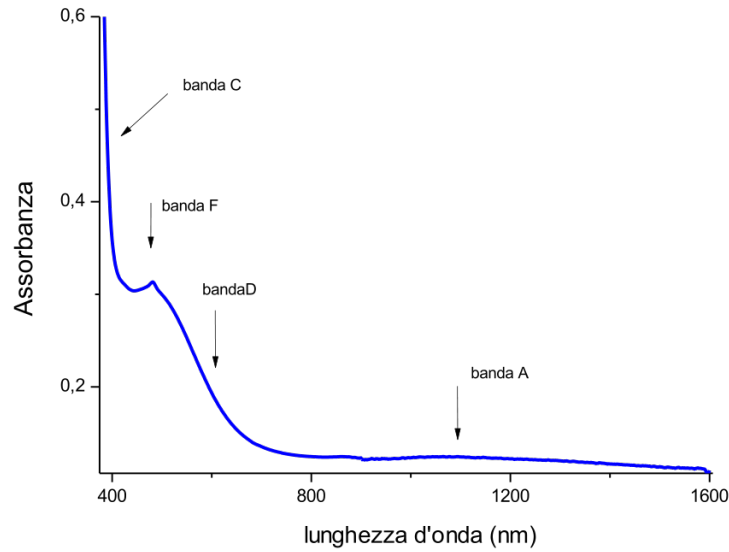


Figura 2.3: Bande di assorbimento nello spettro relativo ad un campione Fe:LiNbO₃

Non tutte le bande descritte dalla letteratura sono sempre distinguibili poiché risultano più o meno visibili a seconda della concentrazione del drogante. Analisi sperimentali dimostrano che le bande A e D sono le uniche dovute a transizioni elettroniche che coinvolgono il solo Fe²⁺, pertanto possono essere utilizzate per stimare la concentrazione di tale ione. Per differenza con la concentrazione totale si ottiene poi la concentrazione dello ione Fe³⁺.

Cerchiamo ora di capire come vengono utilizzate le informazioni di assorbimento ottico per ottenere la concentrazione di ioni Fe²⁺.

Quando un campione viene colpito da una radiazione di intensità I_0 , l'intensità trasmessa può essere scritta come

$$I_T^{(\lambda)} = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.16)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento e d lo spessore del campione. Sperimentalmente si dimostra che per piccole concentrazioni di drogante vale la legge di Beer:

$$\alpha(\lambda) = \sigma_{\text{Fe}^{2+}}^{(\lambda)} [\text{Fe}^{2+}] \quad (2.17)$$

dove $\sigma_{\text{Fe}^{2+}}^{(\lambda)}$ rappresenta la sezione d'urto del Fe²⁺ alla lunghezza d'onda λ . Dal momento che la banda di assorbimento D dipende solo dalla concentrazione di Fe²⁺, si è preso come riferimento la lunghezza d'onda di $\lambda = 532 \text{ nm}$, la cui sezione d'urto è [12]:

$$\sigma^{532} = (3,95 \pm 0,08) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2.$$

Quindi è possibile ricavare la concentrazione di Fe²⁺ una volta noto il coefficiente di assorbimento alla medesima lunghezza d'onda.

Il valore fornito dallo spettrofotometro corrisponde al prodotto $A = \alpha d$, detto *assorbanza*, a cui tuttavia va sottratto l'assorbimento del cristallo puro che tiene conto della presenza della matrice, ossia dalla perdita di intensità dovuta alla riflessione del fascio alle superfici del cristallo. Da precedenti studi [9] si ha:

$$A_{\text{crystal}} = (0,127 \pm 0,011)$$

Dati di assorbimento ottico e presentazione risultati

Per ogni campione, caratterizzato da un numero identificativo, sono state fatte varie misure di assorbimento ottico. Lo strumento utilizzato è uno spettrofotometro V-670 impostato in modo

da effettuare misure in un intervallo di lunghezze d'onda tra 300 e 1500 nm. Gli spettri medi ottenuti per ciascun campione sono riportati in figura 2.4 dove si osserva l'aumentare della banda di assorbimento D al crescere del grado di riduzione del materiale. Si noti inoltre che lo spettro di assorbimento del campione 151.3 presenta in generale un'assorbanza più grande per ogni lunghezza d'onda anche dove non vi è assorbimento da parte degli ioni Fe ; si può trovare la causa di tale comportamento nella presenza di niobi di antisito Nb_{Li} ridotti a seguito del trattamento in $Ar + H_2$.

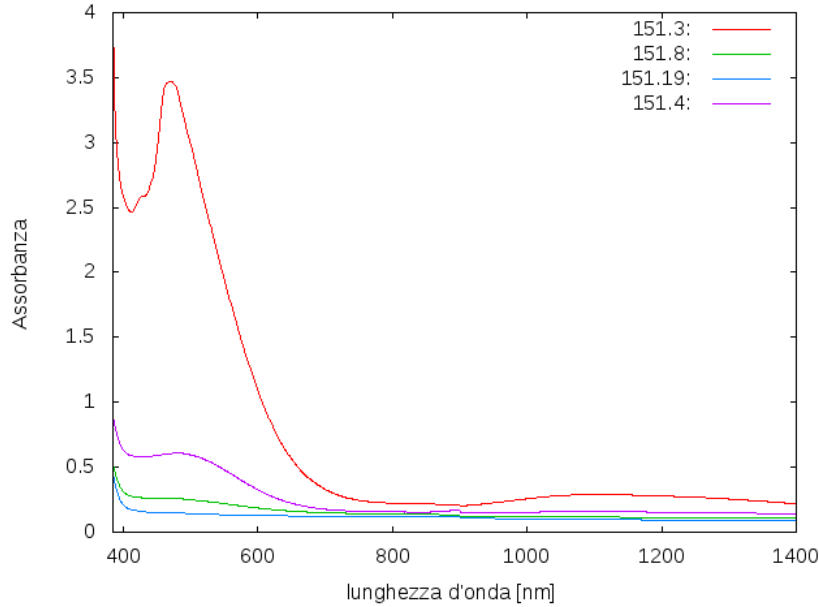


Figura 2.4: Medie degli spettri raccolti dei quattro campioni

I dati raccolti in laboratorio sono riportati in tabella 2.1.

Tabella 2.1: Parametri relativi ai campioni

numero campione	stato ossidazione	d (mm)	A_{medio}
151,19	ossidato	$0,88 \pm 0,01$	$0,1369 \pm 0,0003$
151,8	as grown	$0,82 \pm 0,01$	$0,232 \pm 0,006$
151,4	ridotto	$0,80 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,02$
151,3	ridotto	$0,83 \pm 0,01$	$2,21 \pm 0,03$

Sfruttando la 2.17 e sapendo inoltre che la concentrazione totale di ferro è $[Fe_{tot}] = 18,8 \cdot 10^{18} \text{ atm/cm}^3$ sono state calcolate le concentrazioni di ioni ferro $2+$, ferro $3+$ ed il grado di riduzione.

I risultati sono riportati in tabella 2.2.

Tabella 2.2: Concentrazioni ioniche di Fe^{2+} , Fe^{3+} nei campioni e grado di riduzione corrispondente

numero campione	$[Fe^{2+}]$ (10^{18} atm/cm^3)	$[Fe^{3+}]$ (10^{18} atm/cm^3)	R	stato di ossidazione
151,19	$0,07 \pm 0,07$	$18,73 \pm 0,07$	$0,004 \pm 0,004$	ossidato
151,8	$0,75 \pm 0,09$	$18,05 \pm 0,09$	$0,041 \pm 0,005$	as grown
151,4	$3,00 \pm 0,08$	$15,80 \pm 0,08$	$0,190 \pm 0,006$	ridotto
151,3	$6,8 \pm 0,2$	$12,0 \pm 0,2$	$0,56 \pm 0,02$	ridotto

Capitolo 3

Caratterizzazione dell'apparato sperimentale

3.1 Descrizione dell'apparato sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato per questo lavoro di tesi è schematizzato in figura 3.1. L'apparato è stato montato su di un banco ottico in fasi successive verificando ogni volta il perfetto allineamento dei fasci e caratterizzando le loro dimensioni in uscita dall'obiettivo O_1 .

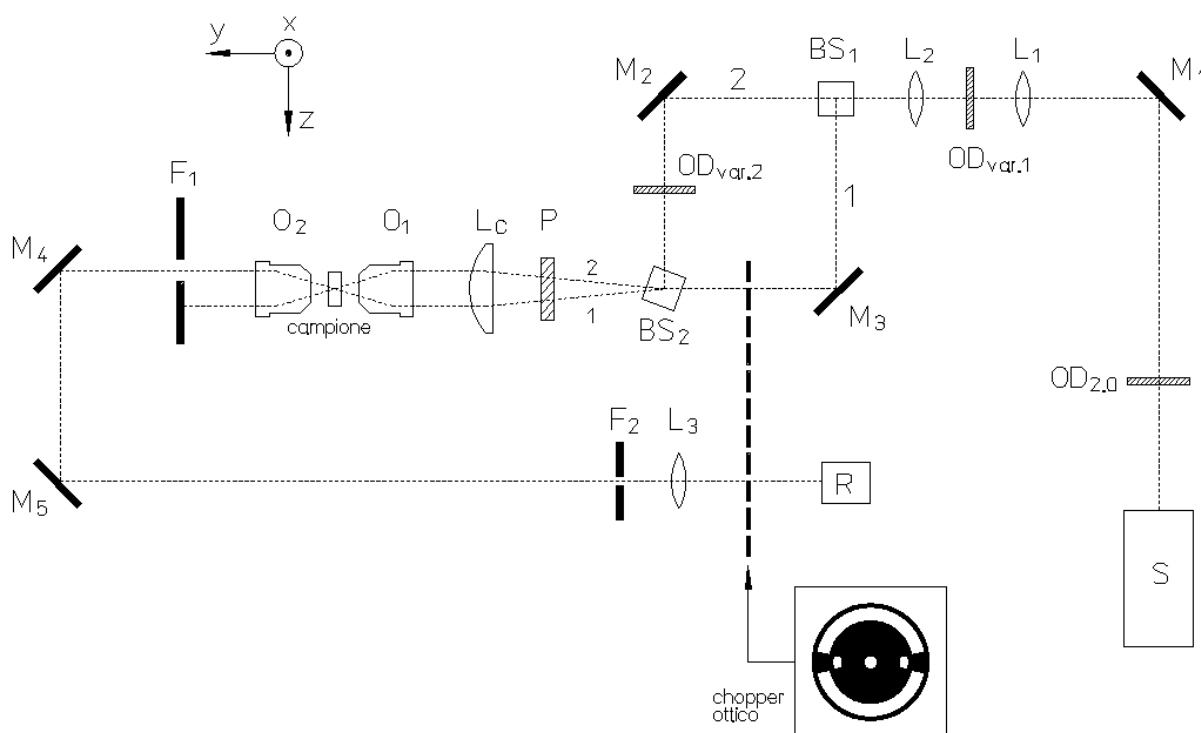


Figura 3.1: Schema dell'apparato sperimentale visto dall'alto

La sorgente luminosa è un laser a stato solido che emette luce a $\lambda=532$ nm con un fascio di diametro pari a circa 2 mm ad una potenza nominale di 100 mW.

Appena dopo l'uscita dal laser il fascio viene attenuato da un filtro ottico rimovibile di attenuazione nominale 100 ($OD_{2,0}$). Il fascio viene in seguito deviato da uno specchio (M_1) in un gruppo di lenti sferiche (L_1 , L_2) che lo allargano a circa 4 mm. Tra le due lenti è posizionato un

filtro con fattore di attenuazione variabile ($ODvar_1$) regolato in modo da dimezzare la potenza del fascio, così da non danneggiare la strumentazione.

Uscito dalla seconda lente il fascio entra in un beam-splitter (BS_1) da cui escono due fasci distinti di intensità I_1 e I_2 . Se l'apparato fosse ideale si otterrebbe $I_1=I_2$ all'uscita di BS_2 ; non essendo verificata tale uguaglianza si è aggiunto un filtro ottico di attenuazione variabile ($ODvar_2$) tra M_2 e BS_2 in modo da avere $I_1 \simeq I_2$.

I fasci uscenti passano per un polarizzatore posto con l'asse ottico lungo l'asse del sistema di riferimento z (vedi figura). La luce polarizzata passa poi per una lente cilindrica (L_c) posta in modo tale da avere BS_2 sul suo fuoco: in tal modo i fasci uscenti da L_c risultano paralleli all'entrata dell'obiettivo O_1 . L'obiettivo O_1 focalizza i fasci nel campione da analizzare. I fasci uscenti dal campione sono raccolti da un altro obiettivo (O_2), che li parallelizza dirigendoli poi verso il rivelatore R.

Tra i due obiettivi è montato il campione su di un gruppo di tre traslatori e due rotatori. Le direzioni ed i versi dei traslatori corrispondono ai tre assi x , y , e z orientati come in figura. Si è scelto di montare i campioni in modo da avere l'asse ottico del materiale parallelo all'asse z del setup, così che il vettore del reticolo K sarà anch'esso orientato lungo z .

I traslatori sul piano yz , parallelo al banco ottico, hanno sensibilità corrispondente a $10 \mu\text{m}$. Quello per l'asse verticale x segna divisioni di $1 \mu\text{m}$. I due rotatori permettono di inclinare il campione in modo da renderlo parallelo al piano xz , permettendo al piano su cui giacciono i fasci di incidere normalmente sulla superficie del campione.

Dopo il secondo obiettivo la fenditura mobile F_1 permette di selezionare uno dei due fasci, che viene poi riflesso da due specchi (M_4 , M_5) su di una terza lente sferica (L_3) che serve a focalizzarlo di modo che passi nei fori del chopper e non diverga troppo prima di entrare nel rivelatore R. Tra M_5 e L_3 c'è un'altra fenditura (F_2) che scherma la luce diffusa dalle diverse ottiche.

Il chopper ottico è un disco che presenta due finestre, una aperta e una chiusa, in due punti diametralmente opposti e può ruotare con frequenza regolabile. È montato in modo da trovarsi nel cammino del fascio 1 prima di BS_2 e del fascio selezionato con F_1 prima di arrivare al rivelatore: il chopper permette perciò di rivelare il fascio selezionato da F_1 solamente quando la finestra chiusa blocca il fascio 1. Tale meccanismo consente di monitorare il fascio 2 quando, diffratto dal reticolo, si propaga nella direzione del fascio 1 senza misurare l'intensità aggiunta del fascio 1.

Il rivelatore è un fotodiodo al silicio il cui segnale è acquisito, ogni secondo, da un modulo amplificatore lock-in che riceve la frequenza dal chopper ottico come riferimento. Se il chopper è messo in rotazione il sistema di acquisizione registra solo l'intensità del fascio 2 diffratta dal campione. Per misurare l'intensità trasmessa del fascio 2 basta selezionarlo con le fenditure ed oscurare il fascio 1.

3.2 Descrizione dei fasci luminosi nell'apparato

Il fascio uscente dal laser utilizzato è con buona approssimazione gaussiano. Il raggio (*waist*, W) di un fascio gaussiano non è costante lungo la direzione di propagazione, ma nelle due direzioni trasversali segue l'equazione

$$W_{x,z}(y) = W_{0\,x,z} \left[1 + \left(\frac{y - y_{0\,x,z}}{y_{1\,x,z}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.1)$$

dove y_0 è la coordinata del punto di minima larghezza W_0 del fascio e y_1 è la distanza da y_0 entro cui il fascio ha waist inferiore a $\sqrt{2}W_0$. Si definisce come *range di Rayleigh* $y_R = 2y_1$. La relazione tra W_0 e y_1 è data da

$$y_1 = \frac{\pi W_0^2}{\lambda} \quad (3.2)$$

quindi maggiore è la dimensione del fascio, minore sarà la sua divergenza.

Si abbia un fascio gaussiano descritto dall'equazione 3.1 con parametri y_0, y_1, W_0 . Si trova che, se una lente di lunghezza focale f è posta in y_0 e $y_R > f$, valgono le relazioni approssimate

$$W'_0 \approx \frac{\lambda}{\pi W_0} f; \quad y'_0 = f \quad (3.3)$$

dove y'_0, y'_1, W'_0 sono i parametri del fascio uscente. Ponendo l'origine nel centro della lente si ha che il fascio uscente avrà larghezza minima (W'_0) all'incirca alla distanza focale f . Si nota inoltre che W_0 e W'_0 sono inversamente proporzionali: più è largo il fascio iniziale più è stretto il fascio finale e viceversa.

Quanto descritto finora vale per il fascio laser lungo tutto il suo tragitto: sia prima che dopo la divisione da parte del beam-splitter (BS_1). Tale comportamento tuttavia è interessante quando i fasci passano per la lente cilindrica (L_C) perché vengono focalizzati solo nella direzione z , ottenendo due linee verticali come sezioni. Si hanno perciò due fasci che presentano larghezza W_{0z} nel fuoco di L_C : se l'obiettivo O_1 è posto in questa posizione, per quanto descritto dalle equazioni 3.3, dopo O_1 la sezione dei fasci risulterà una linea orizzontale con altezza minima W_{0x} nel fuoco f_{O_1} di O_1 . Uno schema di quanto appena descritto è presentato in figura 3.2.

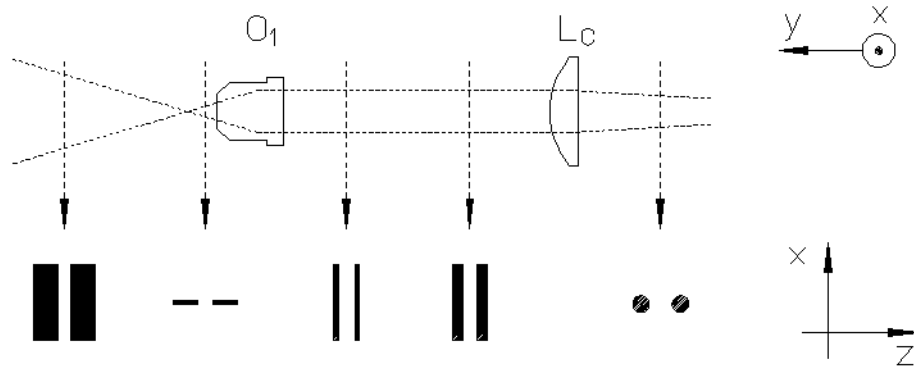


Figura 3.2: Comportamento dei fasci luminosi nel blocco L_C - O_1 . Per diversi punti sono riportate le sezioni dei fasci (non in scala) nel piano zx .

I vantaggi derivanti da queste dimensioni del fascio sono diversi:

- quando i due fasci arrivano all'obiettivo sono facilmente distinguibili e possono essere mantenuti separati;
- poiché all'ingresso dell'obiettivo i due fasci hanno il massimo valore di W_{0x} permesso dalle dimensioni dell'obiettivo, in f_{O_1} avremo un piccolo W'_{0x} derivante dall'equazione 3.3. Posto il campione in questo punto si potranno far interferire fasci al suo interno con una grande risoluzione verticale, in tal modo l'area in cui i due fasci si incrociano e interferiscono avrà dimensioni verticali molto ridotte, dell'ordine di pochi micrometri;
- poiché i due fasci hanno all'ingresso dell'obiettivo un piccolo valore di W_{0z} , per quanto detto in precedenza essi saranno sufficientemente estesi orizzontalmente da permettere la scrittura di ologrammi di dimensioni orizzontali ragionevoli (decine di μm).

3.3 Caratterizzazione dei fasci luminosi

3.3.1 Metodo di misura ed elaborazione dati

Le serie di misure effettuate nella prima parte del lavoro di tesi sono volte a caratterizzare i fasci uscenti dall'obiettivo O_1 per determinare l'angolo tra i due e il loro waist nella zona di interferenza.

Per questa prima fase di caratterizzazione l'apparato è stato montato dalla sorgente fino a O_2 , il rivelatore posizionato immediatamente dopo ed infine il chopper ottico è stato inserito tra L_2 e BS_1 .

Il metodo utilizzato viene detto *metodo dei coltelli* e consiste nel montare delle lame parallele a x , z sul traslatore, al posto del campione. Le lame sono tali da poter coprire completamente il fascio, perciò muovendole con i traslatori è possibile fare delle misure di intensità scoprendo gradualmente il fascio. È quindi possibile riportare su un grafico i valori di intensità luminosa registrata al variare di x e z , per ogni posizione lungo la direzione di propagazione y . Le coppie (x, I) e (z, I) , si dispongono lungo la curva

$$f(x) = A \cdot \operatorname{erf}\left(\sqrt{2}\frac{x - x_c}{W_x}\right) + h \quad (3.4)$$

dove $\operatorname{erf}(u)$ è la funzione degli errori definita come

$$\operatorname{erf}(u) = \int_0^u e^{-t^2} dt$$

Ogni misura, registrata ad un dato y , ci permette di stimare la larghezza del fascio, W_x o W_z , e la posizione del centro, x_c o z_c , in quel punto. Un esempio di interpolazione è riportato in figura 3.3. Si noti che in questo caso la curva è abbastanza smussata (grande valore di W_x), mentre man mano che ci si avvicina al fuoco il passaggio da intensità nulla a intensità massima risulta molto più veloce e il numero di dati registrabili attorno al flesso diventa minore.

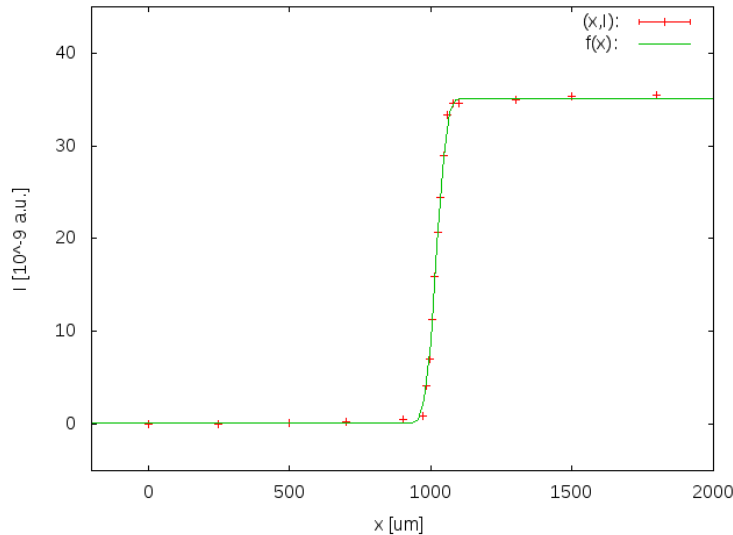


Figura 3.3: Esempio di interpolazione, fascio 1 $y = 1,50$ mm

Effettuate le misure con il metodo dei coltelli e calcolate le interpolazioni relative ad ogni y si ottiene per ogni fascio una serie di terne (y, W_x, x_c) e (y, W_z, z_c) dalle quali ci si attende il seguente comportamento:

- le coppie (y, W) devono disporsi per entrambe le direzioni x e z su una curva di equazione 3.4 il cui minimo W_0 è una stima della minima larghezza del fascio e i cui parametri y_0 e y_1 sono stime rispettivamente della posizione del minimo e della metà del range di Rayleigh;

- le coppie (y, z_c) devono disporsi su di una retta che ricostruisce il percorso del fascio sul piano yz , permettendo così di stimare l'angolo tra i due fasci.

Per quanto detto in precedenza sulle caratteristiche dell'apparato ci si aspetta inoltre che valga la relazione $W_{x0} < W_{z0}$ e, ricordando l'equazione 3.3, la variazione del waist sia molto più veloce lungo la direzione x rispetto che lungo z .

3.3.2 Presentazione dei risultati

In figura 3.4 sono riportate le interpolazioni delle coppie $(y, W(y))$ secondo l'equazione 3.1. Gli errori sulle ordinate provengono dai fit dei dati raccolti con curve di equazione 3.4, mentre non sono stati riportati gli errori sulle ascisse.

I risultati dei fit di figura 3.4 sono riportati in tabella 3.1.

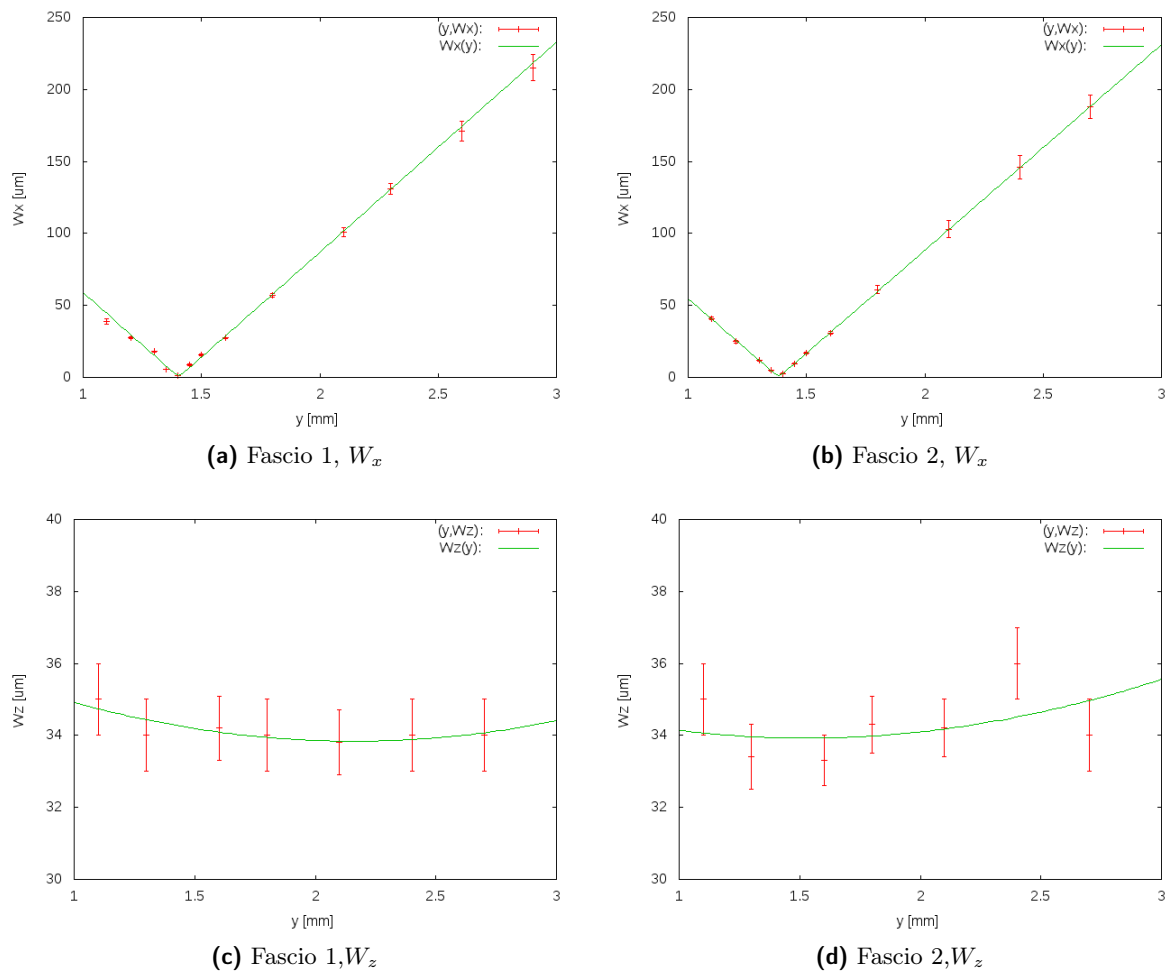


Figura 3.4: Variazione dei valori W_x , W_z al variare di y per entrambi i fasci

Confrontando i grafici 3.4 (a) e (b) rispettivamente con 3.4 (c) e (d) si osserva che la variazione di W con y è più veloce lungo x che lungo z . Guardando i valori in ordinata alcuni dati si discostano dalla funzione interpolante, tuttavia nessuno di oltre 3σ .

I dati per W_x sono distribuiti asimmetricamente rispetto alla posizione y_0 perché la geometria dell'apparato usato impedisce di acquisire dati al di fuori dell'intervallo considerato.

I dati per W_z non variano sensibilmente spostandosi lungo l'asse y e questo comportamento è da attribuirsi al fatto che la zona investigata ha estensione paragonabile al range di Rayleigh per la direzione z , pertanto in accordo con l'equazione 3.1 non si hanno variazioni di W_z apprezzabili

Tabella 3.1: Parametri delle funzioni $W(y)$ rappresentate in figura 3.4

	W_0 (μm)	$\sigma\%$	y_0 (mm)	$\sigma\%$	y_1 (mm)	$\sigma\%$
$W_{x1}(y)$	$1,0 \pm 0,9$	89.0%	$1,40 \pm 0,01$	0.71%	$0,007 \pm 0,006$	89.1%
$W_{x2}(y)$	$1,0 \pm 0,3$	28.2%	$1,38 \pm 0,01$	0.72%	$0,007 \pm 0,002$	28.4%
$W_{z1}(y)$	$33,8 \pm 0,1$	0.42%	$2,2 \pm 0,2$	8.26%	5 ± 1	25.4%
$W_{z2}(y)$	$33,9 \pm 0,5$	1.40%	$1,5 \pm 0,9$	60.7%	5 ± 5	106%

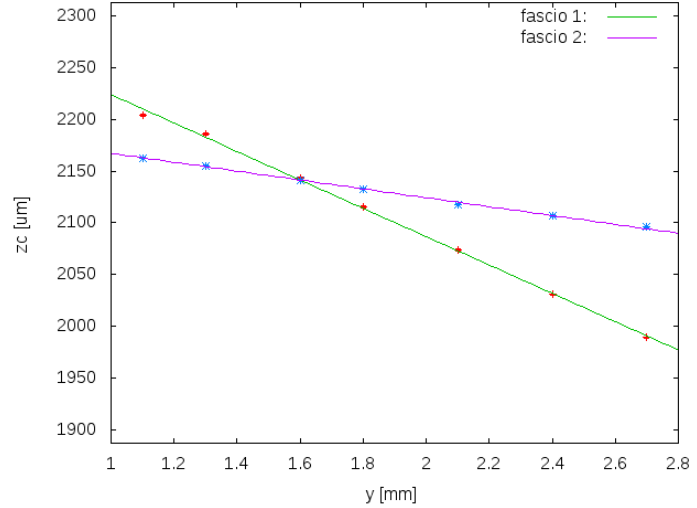
come nel caso di W_x . I dati sono comunque stati fittati con l'equazione 3.1 e la distribuzione dei punti attorno alla curva interpolante appare casuale.

I grandi errori di W_{z1} e W_{z2} è per lo più imputabile al fatto che i dati raccolti rappresentano solo una piccola parte della parabola data dall'equazione 3.1. Nell'intervallo delle ascisse considerato il waist orizzontale dei due fasci è in buona approssimazione costante.

Come previsto le posizioni del centro del fascio z_c al variare di y (figura 3.3) si dispongono su di una retta i cui parametri vengono riportati in tabella 3.2.

Tabella 3.2: Parametri delle rette rappresentate in figura 3.3

	Fascio 1	Fascio 2
m [mm]	-137 ± 2	$-42,7 \pm 0,8$
q [μm]	2360 ± 4	2210 ± 2
ρ	$-0,961$	$-0,961$

**Tabella 3.3:** Posizione dei centri dei fasci in z al variare di y

I coefficienti angolari permettono di determinare i valori degli angoli $\alpha_{1,2}$ che i due fasci formano con l'asse lungo il quale si muove la lametta (y), ottenendo

$$\alpha_1 = (-7,801 \pm 0,002)^\circ; \quad \alpha_2 = (-2,456 \pm 0,001)^\circ; \quad \alpha_2 - \alpha_1 = (5,345 \pm 0,002)^\circ. \quad (3.5)$$

Confrontando infine i valori dei waist minimi si verifica che nel fuoco i fasci risultano molto più stretti lungo la direzione x rispetto alla z . Le stime di W_{0z} devono essere corrette prendendo la loro proiezione sul piano effettivamente normale ai fasci. Utilizzando le stime 3.5 nell'equazione

$$W_z^* = W_z \cdot \cos \alpha \quad (3.6)$$

si ottengono le nuove stime

$$W_{0z1}^* = (33,5 \pm 0,1) \mu\text{m}; \quad W_{0z2}^* = (33,9 \pm 0,5) \mu\text{m}. \quad (3.7)$$

I valori di W_{0z}^* per i due fasci risultano compatibili tra loro.

Capitolo 4

Misure di registrazione olografica

Per questa seconda parte del lavoro l'apparato è stato montato come rappresentato in figura 3.1 utilizzando i campioni descritti nella sezione 2.3.

4.1 Caratteristiche del reticolo di diffrazione

Quando i fasci luminosi entrano nel campione sono rifratti, quindi l'angolo α tra essi cambia in accordo con la legge di Snell

$$n_{aria} \sin \alpha = n_{LN} \sin \alpha' \quad (4.1)$$

dove $n_{aria} \approx 1$ e $n_{LN} = n_s$ che per $\lambda = 532 \text{ nm}$ vale $n_s \approx 2,22$. A partire dai dati 3.5 si ha

$$\alpha' = (2,405 \pm 0,001)^\circ. \quad (4.2)$$

Sfruttando questo risultato si ottiene una stima dei parametri K e Λ del reticolo all'interno del materiale:

$$K = 2 \left(\frac{2\pi n}{\lambda} \right) \sin \frac{\alpha'}{2} = (11,0 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}; \quad \Lambda = \frac{2\pi}{K} = (5,7 \pm 0,1) \mu\text{m}. \quad (4.3)$$

Essendo il campione allineato come descritto in precedenza e la luce polarizzata lungo z la variazione di indice di rifrazione risulta

$$\Delta n_s = -\frac{1}{2} n_s^3 r_{33} E_z \quad (4.4)$$

dove il campo di carica spaziale E è diretto lungo z .

4.1.1 Stima dello spessore del reticolo: L

Per stimare lo spessore del reticolo si è proceduti con la scrittura di un ologramma sul campione 151.3 ed in seguito si è registrata l'intensità diffratta I_d del fascio 2 al variare della posizione del campione lungo l'asse y . I dati raccolti, con gli errori sull'intensità, sono presentati in figura 4.1. I valori dell'intensità sono una media dei dati registrati dal lock-in in 8 secondi.

Per definizione si prende L come larghezza della curva a metà altezza. Per stimare tale valore si sono considerati i segmenti con estremi i punti consecutivi di ordinata immediatamente più grande e più piccola della metà altezza \bar{y} . L è stato calcolato come differenza tra le ascisse dei punti (x_1, x_2) in cui la retta orizzontale $y = \bar{y}$ interseca tali segmenti. Per ogni segmento, considerando la distanza in ascissa tra gli estremi del segmento stesso come l'errore massimo, si è calcolato l'errore su x_1 e x_2 assumendo una distribuzione uniforme. L'errore su L si è ottenuto per propagazione:

$$L = (0,10 \pm 0,01) \text{ mm} \quad (4.5)$$

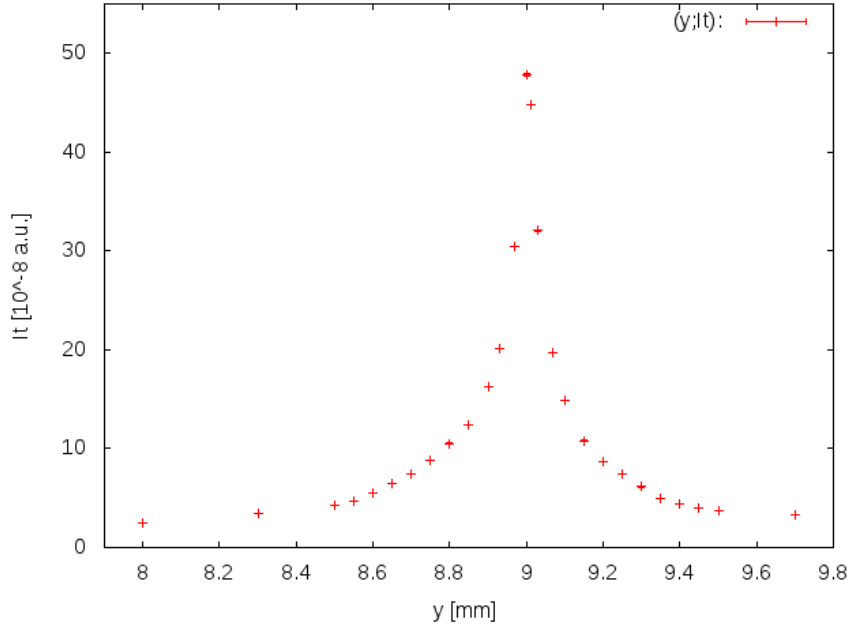


Figura 4.1: Intensità trasmessa del fascio 2 al variare di y

4.2 Misure

4.2.1 Metodo di misura ed elaborazione dati

Le misure effettuate hanno lo scopo di registrare l'intensità diffratta $I_{2,d}(t)$ del fascio 2 mentre il reticolo viene scritto e l'intensità trasmessa $I_{2,t}$ del fascio 2 quando il reticolo è completamente scritto.

Inizialmente il campione è mantenuto al buio o illuminato uniformemente. Per prima cosa si oscura il fascio 2 (prima di BS₂) e si allinea la fenditura F₁ sull'unico fascio visibile e la fenditura F₂ viene regolata di conseguenza affinché il fascio raggiunga il rivelatore. Lasciando interferire i due fasci (cioè lasciandoli entrambi scoperti) e mettendo in rotazione il chopper si registrano i valori $I_{2,d}(t)$ (la componente $I_{1,t}$ viene bloccata dal chopper al momento della misura). Completata la scrittura dell'ologramma si procede con la registrazione di $I_{2,t}$: si sposta F₁ sull'altro fascio e, siccome il chopper oscura il fascio 1 quando lascia passare il fascio dalla parte opposta, si registra il valore di $I_{2,t}$. I valori di $I_{2,t}$ sono stati presi come media dei valori collezionati dal lock-in in 8 secondi.

Avendo misurato l'evoluzione temporale di $I_{2,d}(t)$ e il valore dell'intensità trasmessa finale, $I_{2,t}$, si può ottenere l'efficienza di diffrazione come il rapporto

$$\eta(t) = \frac{I_{2,d}(t)}{I_{2,d} + I_{2,t}} \quad (4.6)$$

dove $I_{2,d}$ indica l'intensità finale del fascio diffratto. Tale rapporto, che cresce fino a raggiungere un valore massimo η_M , può essere sostituito nell'equazione 2.14 ottenendo la dipendenza di Δn dal tempo. Interpolando i dati con la relazione

$$\Delta n_s(t) = \Delta n_M \left(1 - e^{-t/\tau}\right) \quad (4.7)$$

si ha una stima di Δn_M e τ . Rispettivamente da Δn_M e da τ si ricavano i valori del campo di carica spaziale E_M e della foto-conducibilità σ_f sfruttando le relazioni già viste

$$E_M = -2 \frac{\Delta n_M}{n_s^3 r_{33}}; \quad \sigma_f = \frac{\epsilon_{33} \epsilon_0}{\tau}. \quad (4.8)$$

4.2.2 Presentazione dei risultati e discussione

In figura 4.2 vengono presentati degli esempi di misure di diffrazione olografica relative ai quattro campioni analizzati; si noti come il valore massimo di intensità trasmessa si raggiunga in tempi sensibilmente diversi.

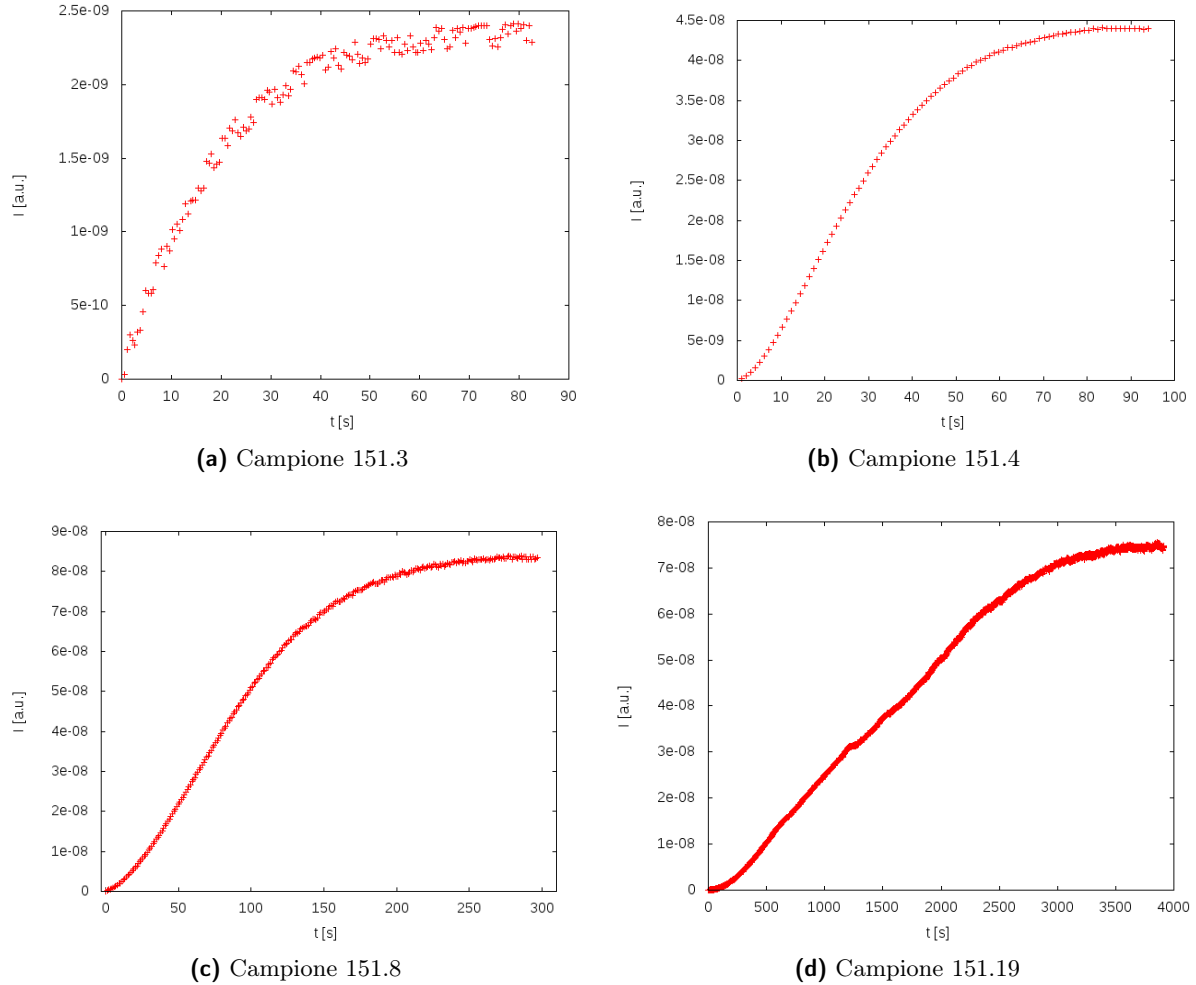


Figura 4.2: Misure di diffrazione relative a diversi campioni

Come già descritto in precedenza si è trovato l'andamento di Δn_M in funzione del tempo invertendo l'equazione 2.14. In figura 4.3 ne viene riportato un esempio con un fit che segue l'equazione 4.1.

Le medie dei parametri, Δn_M e τ , dei fit riferiti ai diversi campioni sono riportate in tabella 4.1 assieme alle stime delle grandezze derivate E_M e σ_f .

Tabella 4.1: Valori stimati di Δn_M , τ , E_M e σ_f per i diversi campioni

numero campione	R	Δn_M (10^{-3})	τ (s)	E_M (kV/mm)	σ_f ($10^{-12} \cdot \text{F/m} \cdot \text{s}$)
151,19	$0,004 \pm 0,004$	$1,74 \pm 0,06$	$(139 \pm 7) \cdot 10$	$10,3 \pm 0,4$	$0,19 \pm 0,01$
151,8	$0,041 \pm 0,005$	$1,65 \pm 0,02$	90 ± 3	$9,8 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$
151,4	$0,190 \pm 0,006$	$1,45 \pm 0,03$	20 ± 2	$8,6 \pm 0,2$	13 ± 1
151,3	$0,56 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,05$	$9,2 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,3$	$28,9 \pm 0,9$

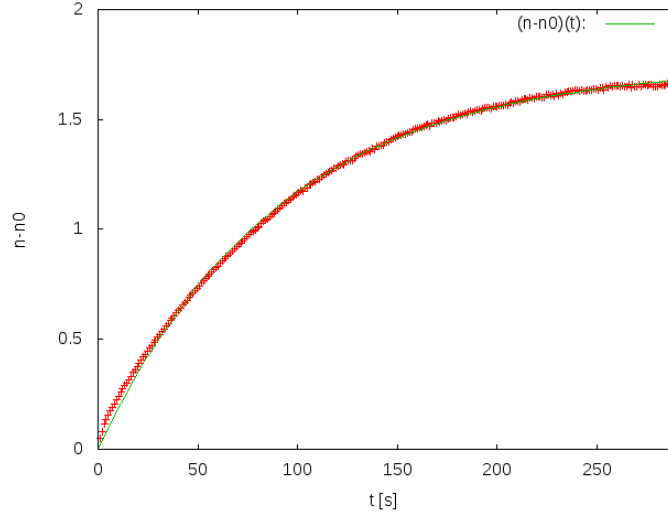


Figura 4.3: Esempio di interpolazione dei dati rappresentanti l'andamento $\Delta n(t)$, campione 151,8

Ricordando la prima delle equazioni 2.10 e la relazione che lega il campo di carica spaziale con la variazione dell'indice di rifrazione ha

$$\Delta n_M = -\frac{1}{2} n_s^3 r_{33} \frac{k_G \gamma}{e\mu} [\text{Fe}^{3+}] \propto [\text{Fe}^{3+}]. \quad (4.9)$$

Tale dipendenza è confermata dal grafico 4.4 il quale mostra come Δn cresca linearmente con la concentrazione di Fe^{3+} , presentando il valore massimo nel campione ossidato dove quasi tutti gli atomi drogati si trovano nello stato di valenza 3+.

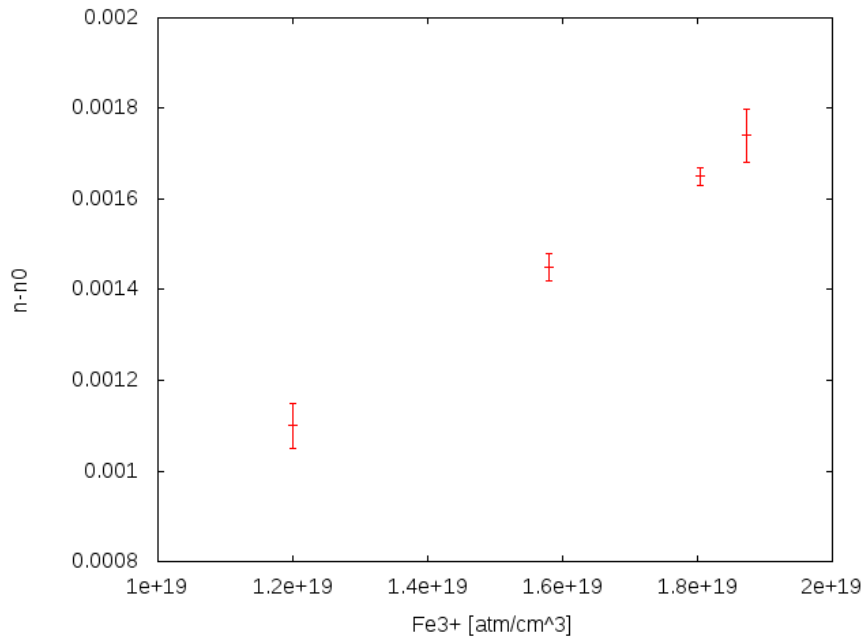


Figura 4.4: Andamento di Δn_M in funzione di $[\text{Fe}^{3+}]$

Per quanto riguarda la costante di tempo caratteristica del processo fotorifrattivo, τ , dalle equazioni 2.10 ci si aspetta che essa diminuisca al crescere del grado di riduzione R del cristallo di Fe:LN secondo la relazione

$$\frac{1}{\tau} = R \cdot \frac{e\mu s I}{\epsilon_0 \epsilon_{33} \gamma} \quad (4.10)$$

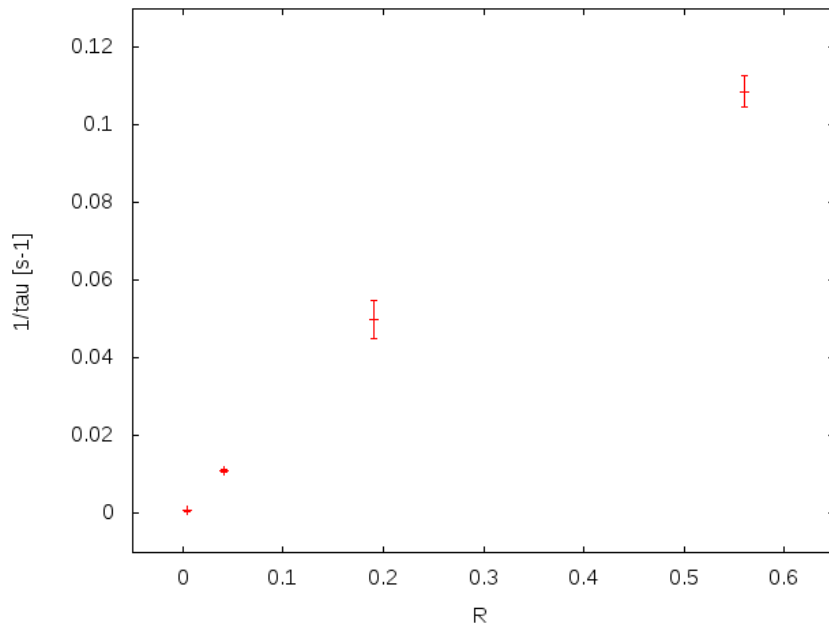


Figura 4.5: Andamento del reciproco di τ in funzione del grado di riduzione

Osservando però il grafico 4.5 si nota che l'andamento lineare tra $1/\tau$ e R , descritto dall'equazione 4.10, sembra rispettato solamente dai campioni 151.19-151.8-151.4. Al contrario per il campione ridotto (151.3) si ottiene una costante di tempo più grande di quella attesa sulla base dei risultati ottenuti negli altri tre campioni, che, in altri termini, si traduce in un valore della fotoconducibilità, σ_f , più basso rispetto quello previsto dalla relazione 2.10. Questo comportamento potrebbe essere dovuto al coinvolgimento, durante i processi fotorifrattivi, di altri atomi oltre agli ioni $\text{Fe}^{2+/3+}$, quali ad esempio i niobi di antisito Nb_{Li} che rallentano il processo di scrittura del reticolo. Dallo spettro di assorbimento relativo al campione 151.3 risulta infatti evidente la presenza di Nb_{Li} ridotti a seguito del trattamento in $\text{Ar} + \text{H}_2$ e tali atomi potrebbero contribuire ai processi di spostamento di portatori di carica indotti dalla luce. Tale fenomeno esula comunque dagli obiettivi di questa tesi e verrà affrontato in futuri esperimenti.

I risultati ottenuti mostrano pertanto che, per applicazioni sperimentali, cristalli $\text{Fe}:\text{LN}$ fortemente ridotti, come nel caso del campione 151.3, non risultano ottimali perché non permettono di migliorare in maniera significativa i tempi caratteristici del processo fotorifrattivo e, allo stesso tempo, presentano valori di efficienza diffrattiva sensibilmente ridotti (circa 37%) rispetto al campione ossidato. Al contrario cristalli di $\text{Fe}:\text{LN}$ con una grado di riduzione di circa 0,20 presentano processi di scrittura degli ologrammi di circa 70 volte più veloci rispetto ai campioni ossidati, a fronte di una riduzione di Δn_M di solo il 16%.

Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato lo studio del processo di scrittura di reticoli olografici in cristalli di niobato di litio drogato con ferro (Fe:LN), con particolare attenzione al variare delle prestazioni diffrattive di tali reticoli con lo stato di ossidazione del ferro presente nel materiale.

Nella prima parte di questo lavoro di tesi sono stati presentati i diversi campioni usati per le misure di registrazione olografica, i quali sono caratterizzati da una concentrazione totale di drogante pari a $18,8 \cdot 10^{18}$ atm/cm³. Utilizzando lo spettrofotometro sono state fatte delle misure di assorbimento ottico che hanno permesso di stimare le concentrazioni di ioni Fe²⁺ e Fe³⁺ presenti in ciascun cristallo, essendo tali parametri critici nella determinazione sia dell'efficienza di diffrazione del reticolo olografico sia del suo tempo caratteristico di scrittura.

Successivamente è stato allestito e caratterizzato l'apparato ottico utilizzato per le misure di registrazione olografica. Per la caratterizzazione fotorefrattiva è stata utilizzata una modulazione sinusoidale dell'intensità luminosa incidente sui campioni, ottenuta facendo interferire all'interno del materiale due fasci luminosi. A tale scopo è stato utilizzato un laser che emette luce alla lunghezza d'onda di 532 nm.

La prima parte del lavoro di tesi si è pertanto basata sulla caratterizzazione dei fasci usati per le misure olografiche, usando il *metodo dei coltelli* per stimare le dimensioni trasversali (*waist*) dei due fasci e i corrispondenti *range di Rayleigh*. La stima del waist è risultata poi importante perché ha permesso di accertarsi che la zona di interferenza avesse dimensioni dell'ordine dei micrometri, permettendo così di realizzare misure olografiche spazialmente confinate. In particolare, la zona in cui viene scritto l'ologramma presenta una larghezza di circa 30 μm e un'altezza di circa 1 μm e pertanto l'apparato realizzato sarà utile in futuro per realizzare misure olografiche su campioni drogati solo localmente con il ferro.

Infine, l'analisi condotta ha consentito di stimare l'angolo tra i due fasci incidenti sui campioni, permettendo così di calcolare il vettore del reticolo di diffrazione e, conseguentemente, il periodo delle frange di interferenza, parametri chiave che sono poi stati utilizzati nell'analisi dei dati sperimentali.

Completata la caratterizzazione, è stato utilizzato il campione 151.3 per scrivere alcuni reticoli olografici di prova, grazie ai quali è stato stimato lo spessore del reticolo di indice di rifrazione che viene registrato all'interno del materiale: tale spessore è pari a $(0,10 \pm 0,01)$ mm.

Una volta allestito l'apparato completo, si è proceduti con la scrittura del reticolo di diffrazione all'interno dei diversi campioni. Le misure di registrazione olografica realizzate consistevano nella registrazione al variare del tempo dell'intensità diffratta, I_d , di uno dei due fasci durante la fase di scrittura del reticolo. L'intensità registrata è stata poi normalizzata al valore dell'intensità totale incidente, ottenendo così l'efficienza diffrattiva η di ciascun reticolo olografico, che a sua volta è stata utilizzata per calcolare la variazione dell'indice di rifrazione Δn indotto dalla luce all'interno del materiale. Le curve relative all'andamento temporale di Δn sono state interpolate con una funzione esponenziale, derivando in tal modo il valore massimo di Δn_M a scrittura completata e il tempo caratteristico dell'effetto fotorifrattivo.

L'analisi dei dati sperimentali ha confermato la relazione lineare tra Δn_M e [Fe³⁺] prevista dal *modello ad un centro*, associando al campione ossidato (151.19) la variazione massima di indice di rifrazione data dall'effetto fotorifrattivo, che in questo caso è pari a $(1,74 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$.

I risultati ottenuti mostrano inoltre come il processo termico di riduzione a cui sono stati sottoposti alcuni campioni abbia sensibilmente ridotto il tempo di scrittura τ del reticolo olografico: in particolare τ diminuisce all'aumentare del grado di riduzione R del cristallo, definito come il rapporto tra gli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} . I dati sperimentali hanno però evidenziato che la relazione lineare tra τ e R non è valida in tutti i campioni analizzati, ma sembra invece che il tempo caratteristico del campione più ridotto sia maggiore del valore atteso. Questa discrepanza potrebbe essere dovuta al coinvolgimento nel processo fotorifrattivo di altri atomi oltre a quelli del ferro, che diminuiscono la fotoconducibilità del materiale.

Per diminuire i tempi di scrittura degli ologrammi, oltre un certo grado di riduzione, pari a circa 0,2, è preferibile agire non tanto sul rapporto $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, ma piuttosto sull'intensità dei fasci usati per creare la figura di interferenza, come previsto dall'equazione 2.10.

Concludendo, il lavoro svolto ha messo in evidenza come il niobato di litio drogato con ferro permetta di ottenere un Δn_M maggiore nel caso di campioni ossidati e un tempo caratteristico di scrittura minore nel caso di campioni ridotti. Tuttavia questi due parametri variano uno a discapito dell'altro e pertanto per applicazioni olografiche è da preferirsi il campione lievemente ridotto (151.4) il quale consente la registrazione al suo interno di reticoli olografici caratterizzati da tempi ragionevoli (dell'ordine di 20 secondi), senza però ridurre eccessivamente (circa del 16%) la loro efficienza diffrattiva.

Bibliografia

- [1] P. Günter e J. P. Huignard, *Photorefractive Materials and Their Applications 2*, Springer, 2007
- [2] T. Volk and M. Wöhlecke, *Lithium niobate: defets, photorefraction and ferroelectric switching*, Springer Series in Materials Science 115, 2008
- [3] U. Schlarb e K. Betzler. Phys. Rev. B, (48),1993.
- [4] M. Luennemann, U. Hartwing, G. Panotopoulos e K. Buse, Appl. Phys. B 76, p. 403, 2003
- [5] R. W. Boyd: *Nonlinear Optics*. Academic Press, seconda edizione, 2002.
- [6] F. Lüdtke, N. Waasen, K. Buse e B. Sturman, Appl. Phys. B, 105(1), p. 35, 2011
- [7] V. L. Vinetskii e N. V. Kukhtarev. Soviet Physics-Solid State, (16):2414,1975.
- [8] L. Rebouta, M.F. Da Silva, J. C. Soares, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, P. Siert, J.A. Sanz-García, E. Digueze and F. Agullo López, Sensor and Actuators B 55, p.170, 1998.
- [9] A. Zaltron: *Local doping of lithium niobate by iron diffusion: a study of photorefractive properties*. Tesi di dottorato, 2011
- [10] M. G. Clark, F. J. Di Salvo, M. Glass e G. E. peterson, Appl. Phys. A 37, p. 191, 1985
- [11] B. Dischler, J. R. Herrington, A. Rauber e H. Kurz, Solide state Comm. 14, p. 1233, 1974
- [12] D. Berben, K. Buse, S. Wevering, P. Herth, M.Imlan e T. Woike, J. Appl. Phys., 87, p. 1034, 2000