

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

**Studio dei fenomeni di intrappolamento
di sistemi microscopici indotti dalla luce
in cristalli di niobato di litio**

RELATORE:

Prof.ssa Cinzia Sada

CORRELATORE:

Dott.ssa Annamaria Zaltron

LAUREANDA:

Rita Scolaro

Anno Accademico 2015/2016

Indice

Introduzione	1
1 Niobato di litio	5
1.1 Composizione chimica	5
1.2 Struttura cristallina	6
1.3 Proprietà fisiche ed ottiche	6
1.3.1 Proprietà piroelettriche e piezoelettriche	7
1.3.2 Effetto fotovoltaico di volume	7
1.3.3 Birifrangenza	8
1.3.4 Effetto elettro-ottico	8
1.3.5 Effetto fotorifrattivo	9
2 Intrappolamento ottico	11
2.1 Effetto fotorifrattivo in Fe:LiNbO ₃	11
2.1.1 Processi di trasporto di carica	11
2.1.2 Modello ad un centro per il trasporto di carica	13
2.1.3 Scrittura di reticoli di diffrazione	15
2.2 Distribuzione di carica e campi in Fe:LiNbO ₃ illuminato	16
2.2.1 Illuminazione a profilo d'intensità sinusoidale	16
2.2.2 Illuminazione con pattern quadrato	19
2.3 Dielettroforesi	21
2.3.1 DEP generata da un pattern sinusoidale in LiNbO ₃	22
2.3.2 DEP generata da un pattern quadrato in LiNbO ₃	25
2.4 Elettroforesi	26
3 Preparazione e caratterizzazione dei campioni	29
3.1 Niobato di litio drogato ferro	29
3.1.1 Niobato di litio drogato ferro in volume	31
3.1.2 Niobato di litio diffuso ferro	32
3.2 Trattamenti termici	34
3.3 Caratterizzazione dei campioni	35
3.3.1 Spettrometria di massa di ioni secondari	35

3.3.2	Assorbimento ottico	36
4	Intrappolamento su superficie di LiNbO₃:Fe	39
4.1	Metodo e materiali	39
4.1.1	Apparato ottico	39
4.1.2	Procedura sperimentale	40
4.2	Dielettroforesi	42
4.2.1	Studio in funzione del tempo di illuminazione	43
4.3	Elettroforesi	47
4.3.1	Campioni drogati in volume	47
4.3.2	Campioni drogati per diffusione	54
5	Chip opto-fluidico	61
5.1	La tecnologia Lab-On-a-Chip	61
5.2	Fabbricazione di chip opto-fluidici in niobato di litio	62
5.2.1	Stadio microfluidico	63
5.2.2	Stadio ottico	64
5.3	Perdite d'intensità delle guide d'onda	66
5.3.1	Setup per l'acquisizione Near Field	66
5.3.2	Misure e risultati	67
5.4	Intrappolamento in canale	70
5.4.1	Prove preliminari	70
	Conclusioni e prospettive	75
	Bibliografia	79

Introduzione

L'ambito dell'intrappolamento e della manipolazione di micro- e nano-oggetti, come molecole, cellule, batteri o polveri, è molto attivo e permette interessanti sviluppi in diversi settori a partire dalle nanotecnologie, fino alla medicina e alla biologia [1, 2, 3]. Ad esempio si possono creare sistemi per l'orientazione e la distribuzione spaziale di nano-oggetti, oppure per la modifica della struttura di micro-organismi viventi o la loro riorganizzazione in microstrutture a seconda della particolare configurazione desiderata. Questo argomento è interessante anche per applicazioni microfluidiche come la manipolazione di gocce [4] e di elementi biologici ivi contenuti, permettendo di realizzare investigazioni bio-fisiche di alto livello scientifico.

Al giorno d'oggi esistono svariate tecniche di manipolazione di particelle a livello microscopico, alcune delle quali usano un approccio solamente ottico, mentre altre si basano sull'interazione dell'oggetto da manipolare con opportuni campi elettrici. Tra le procedure di manipolazione ottica esistenti un ruolo chiave è giocato dalla cosiddetta *pinzetta ottica* (OT-*Optical Tweezer*), la quale sfrutta le forze di scattering e di dielettroforesi che si originano quando il campo elettromagnetico di un fascio laser focalizzato interagisce con la particella da intrappolare. Uno dei principali vantaggi di questa tecnica consiste nella capacità di modificare rapidamente la struttura della trappola ottica creata, dal momento che la luce emessa dal laser può essere facilmente focalizzata in diversi punti del substrato ed accesa o spenta in tempi molto brevi. Tale caratteristica ha reso le pinzette ottiche particolarmente adatte allo studio di svariati sistemi biologici, permettendone la rapida movimentazione controllata a livello micro- o nano-metrico ed il conseguente studio delle loro proprietà bio-fisiche. Questa tecnica presenta tuttavia dei limiti nella manipolazione contemporanea di molteplici particelle, nonostante il suo uso combinato con opportuni modulatori ottici (SLM) lo rendano possibile, principalmente a causa delle alte intensità luminose ($\sim 10^7$ mW/cm²) che sono necessarie per confinare efficacemente più particelle allo stesso tempo e a causa degli effetti negativi che tali forti intensità possono causare sui sistemi biologici [5].

Una possibile alternativa alle pinzette ottiche è rappresentata dalle *pinzette optoelettroniche* (OET-*Optoelectronic Tweezers*), le quali permettono di manipolare contemporaneamente centinaia o migliaia di particelle usando una frazione dell'intensità luminosa richiesta dalle pinzette ottiche. Le pinzette optoelettroniche si basano sull'utilizzo di materiali fotoconduttivi che, opportunamente illuminati, permettono di creare elettrodi virtuali estre-

mamente flessibili, i cui campi elettrici vengono sfruttati per manipolare oggetti attraverso meccanismi di *elettroforesi* (EP) e *dielettroforesi* (DEP).

Il fenomeno dell'elettroforesi ha origine dall'interazione coulombiana tra una particella carica ed il campo elettrico generato dagli elettrodi metallici; 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. Fin da quando fu scoperta, negli anni '50, la DEP è stata utilizzata per ordinare particelle o per azionare flussi, sia in configurazioni con elettrodi fissi [6, 7, 8, 9], che in configurazioni flessibili ottenute otticamente [10, 11, 12].

Contrariamente alle tecniche che sfruttano l'uso di elettrodi metallici fissi collegati a generatori esterni, le pinzette optoelettroniche risultano estremamente dinamiche dal momento che gli elettrodi virtuali possono essere modificati velocemente semplicemente cambiando, via software, il pattern luminoso incidente, come accade anche nel caso delle pinzette ottiche. A differenza di queste ultime però, le pinzette optoelettroniche sono una tecnica non invasiva che, oltretutto, non necessita di alte intensità luminose (al di sotto di 10^3 W/cm^2).

Recentemente l'utilizzo di strati metallici foto-conduttivi è stato sostituito da una nuova tecnologia, rappresentata da materiali fotovoltaici. All'interno di tali materiali è possibile creare intensi campi elettrici solamente grazie all'effetto fotovoltaico di volume che li caratterizza, senza la necessità di servirsi di tecniche di micro-strutturazione per la realizzazione di strati conduttivi alla superficie del substrato. Infatti, in un cristallo fotovoltaico, la presenza di centri donori nativi permette il rilascio di elettroni nella regione investita dalla radiazione luminosa grazie a fenomeni di foto-eccitazione, 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 presenta una coda evanescente che si estende all'esterno del substrato, permettendo così l'intrappolamento in aria [13, 14, 15] e anche in ambiente microfluidico [16] attraverso fenomeni di EP e DEP. Tali dispositivi sono anche definiti *pinzette fotovoltaiche* (pinzette PV), proprio a ricordare l'origine del fenomeno fisico che permette la creazione dei campi elettrici interni al materiale. Tra i materiali fotovoltaici sicuramente il niobato di litio (LiNbO_3) è uno dei più promettenti, grazie alle ottime proprietà ottiche ed elettro-ottiche che ne hanno promosso un largo impiego nel campo dell'ottica integrata.

Per quanto riguarda le differenze tra le pinzette fotovoltaiche in niobato di litio e le pinzette ottiche, queste sono molteplici [17] e brevemente riassunte di seguito. Anzitutto la forza di dielettroforesi ottenuta a basse intensità di illuminazione ($<1 \text{ W/cm}^2$) è maggiore per le pinzette PV rispetto a quella associata alle pinzette ottiche e può essere comparata con quest'ultima solo per intensità maggiori di 100 kW/cm^2 . Questo rendimento delle pinzette fotovoltaiche, dipende dalle caratteristiche fisiche del cristallo utilizzato, in particolare la lunghezza d'onda di illuminazione deve essere scelta adeguatamente (400-650 nm per LiNbO_3). Anche il tempo di risposta dipende dal substrato e prevede un certo tempo per

l'assorbimento ed il trasporto delle cariche, mentre per le pinzette ottiche è richiesto solo un intervallo dell'ordine dei picosecondi, pari al tempo necessario alla modifica della polarizzazione delle particelle. Inoltre, per le pinzette PV il tempo di risposta dipende dall'intensità incidente (nell'ordine dei secondi per basse intensità $<1 \text{ W/cm}^2$). Un altro aspetto non trascurabile è che l'intrappolamento con niobato di litio può essere ottenuto solo in vicinanza della superficie del cristallo dando luogo ad un intrappolamento bidimensionale, mentre sistemi di pinzette ottiche non hanno questa limitazione. A favore dell'utilizzo di materiali fotorifrattivi c'è tuttavia il fatto che il campo generato con l'illuminazione persiste nel tempo e i suoi effetti sulle particelle possono protrarsi per un tempo pari a quello di rilassamento del campo. A seconda dei parametri di drogaggio e riduzione del niobato di litio questo tempo può essere di giorni o mesi.

La distribuzione di carica all'interno di campioni di niobato di litio, generata dall'illuminazione, può essere sfruttata anche per dar luogo a fenomeni di *elettroforesi* in presenza di particelle cariche. L'elettroforesi è un particolare fenomeno elettrocinetico che, in questo caso, nasce dall'interazione coulombiana tra le particelle e il campo elettrico presente sulla superficie del substrato. Nasce perciò la possibilità di operare intrappolamento anche di particelle non elettricamente neutre, ad esempio per l'analisi di proteine in ambito medico e biologico.

L'utilizzo del niobato di litio come materiale fotorifrattivo per generare intrappolamento risulta particolarmente vantaggioso nell'ottica di integrare tale applicazione in un cosiddetto *Lab On a Chip* (LOC). Questo dispositivo nasce dall'idea di riprodurre su scala micrometrica operazioni di analisi che normalmente vengono fatte in laboratorio, riducendo così, ad esempio, le quantità di soluzioni utilizzate ed il numero di apparati coinvolti per svolgere questi processi. Il tutto viene sviluppato riuscendo ad accoppiare diverse tecnologie: dalla microfluidica, alle applicazioni ottiche, a sistemi elettronici, tutti integrati su di uno stesso substrato dalle dimensioni ridotte. In particolare il niobato di litio si è rivelato molto versatile in questo campo anche se ancora poco sfruttato; grazie alle sue proprietà fisiche ed ottiche risulta un buon materiale per stadi microfluidici e permette la loro integrazione con stadi di tipo ottico volti all'analisi veloce dei fluidi e delle gocce che scorrono nei microcanali [18, 19]. Per poter inserire anche le tecniche di manipolazione all'interno di un LOC in niobato di litio è indispensabile conoscerne le proprietà come pinzetta fotovoltaica. Da questo punto di vista, nonostante tale cristallo sia stato fortemente studiato in passato per applicazioni ottiche, non è ancora presente in letteratura alcuno studio riguardo alla sua applicazione come pinzetta fotovoltaica. Il presente lavoro di tesi si sviluppa quindi nella prospettiva di ampliare la scarsa documentazione scientifica presente e mira anche ad applicare il principio delle pinzette fotovoltaiche in una configurazione integrata al momento non ancora studiata. Ad oggi il meglio che è stato fatto è di usare delle fibre ottiche e inglobarle in polimeri.

In questo scritto viene presentato lo studio dell'intrappolamento che si ottiene per elettroforesi e dielettroforesi al variare di alcune caratteristiche del niobato di litio drogato ferro

e al variare dei tempi di scrittura del campo di carica spaziale. Inoltre viene discussa una possibile integrazione delle tecniche di intrappolamento sopra citate in un LOC sviluppato dal gruppo LiNbO dell'università di Padova. Il lavoro sperimentale in laboratorio ha visto una prima parte di sviluppo di un sistema per l'illuminazione dei campioni, per la deposizione delle particelle da intrappolare e per la rivelazione dei risultati. A seguire sono stati preparati differenti campioni in niobato di litio drogati ferro e ne sono state testate le prestazioni di intrappolamento, prestando attenzione, per la prima volta in questo ambito, all'analisi sistematica in funzione di diversi parametri. In particolare sono stati utilizzati campioni drogati per diffusione le cui proprietà come pinzette fotovoltaiche sono completamente assenti in letteratura. Infine, a partire da questi risultati si è proceduto con una prima integrazione della tecnica su chip, ricercando l'intrappolamento all'interno del canale microfluidico, la cui preparazione e studio sono state seguite dal gruppo LiNbO.

L'elaborato scritto è strutturato 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 per questo lavoro di tesi;
- Nel secondo capitolo viene presentato il fenomeno dell'intrappolamento ottico. A partire dalla trattazione dettagliata dei processi di trasporto di carica e della formazione di campi di carica spaziale all'interno del niobato di litio, vengono descritte la dielettroforesi e l'elettroforesi facendo riferimento a pattern di illuminazioni specifici;
- Nel terzo capitolo viene posta l'attenzione sul processo di produzione e ottimizzazione dei campioni utilizzati per questo lavoro di tesi. In particolare sono presentate anche le tecniche di analisi utilizzate per la caratterizzazione dei campioni;
- Nel quarto capitolo è descritto invece l'apparato sperimentale, le procedure d'intrappolamento e i risultati ottenuti;
- Nel quinto ed ultimo capitolo viene presentato il LOC in niobato di litio e parte della caratterizzazione dello stadio ottico effettuata. In questo capitolo vengono inoltre riportati i preliminari esperimenti di intrappolamento per elettroforesi in canale.

Capitolo 1

Niobato di litio

In questo capitolo verranno descritte le caratteristiche dei cristalli di niobato di litio e le loro diverse proprietà fisiche ed ottiche.

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 $\sim 4\text{ eV}$), può essere cresciuto con la tecnica Czochralski a diverse concentrazioni di Li_2O rispetto a quella stechiometrica (50% Li_2O , 50% Nb_2O_5). La composizione più sfruttata è la 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.

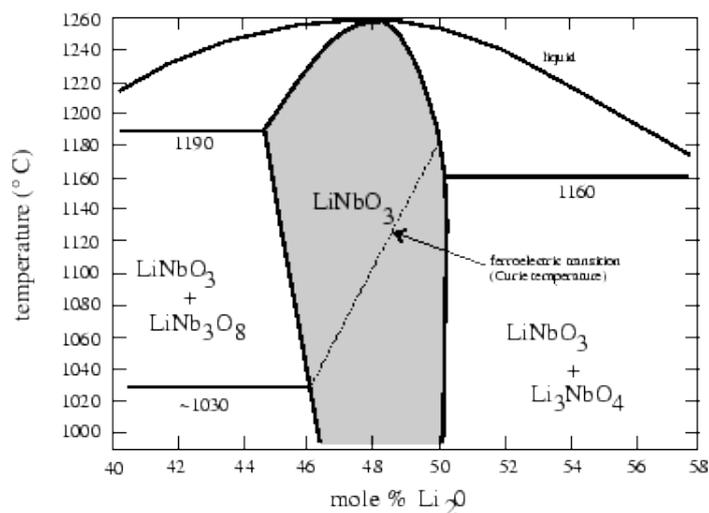


Figura 1.1: Diagramma di fase del niobato di litio.

1.2 Struttura cristallina

Nella fase solida il niobato di litio è cristallino e la sua struttura è caratterizzata da piani di ossigeno equidistanti, all'interno dei quali l'ossigeno si coordina in configurazioni a triangolo ruotate tra loro di circa 180° . La posizione, all'interno di tale struttura, degli ioni niobio e litio dipende dalla temperatura alla quale si trova il cristallo. 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 di ossigeni, 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 lungo l'asse ottico \hat{c} del materiale (figura 1.2 a destra) dando luogo a polarizzazione elettrica netta diversa da zero all'interno del materiale. In questa fase il cristallo presenta una simmetria di rotazione di ordine tre rispetto all'asse polare \hat{c} , ed una simmetria di riflessione speculare rispetto ai tre piani su cui giace l'asse \hat{c} , formanti tra loro un angolo di 60° . Nel caso di niobato di litio con composizione congruente, inoltre, si ha che alcuni degli atomi di Nb presenti nel materiale occupano il sito reticolare del litio rimasti vuoti a causa della minore presenza di litio nel materiale rispetto alla composizione stechiometrica: tali atomi vengono detti *atomi di niobio di antisito*, Nb_{Li} .

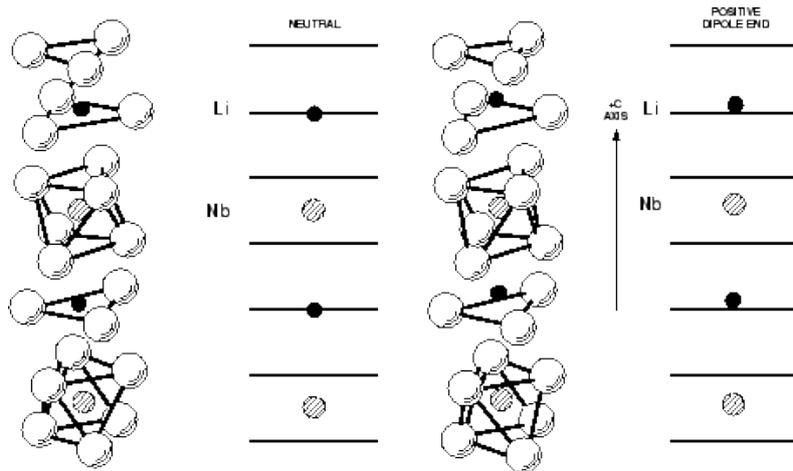


Figura 1.2: Disposizione degli atomi all'interno della cella unitaria del niobato di litio.

Considerando un sistema di riferimento ortoesagonale, l'asse polare \hat{c} è convenzionalmente associato all'asse z di una terna di assi ortogonali xyz . Inoltre, i campioni vengono caratterizzati in base alla direzione perpendicolare alla loro faccia con superficie maggiore. Ad esempio se le facce principali giacciono sul piano xy si parla di campione Z-cut.

1.3 Proprietà fisiche ed ottiche

Il niobato di litio presenta importanti proprietà fisiche. Nei prossimi paragrafi saranno descritte le proprietà più importanti: le proprietà piroelettriche e piezoelettriche [20], l'effetto fotovoltaico, l'effetto elettro-ottico e l'effetto fotorifrattivo [21]. Per gli scopi del lavoro di

tesi le proprietà più importanti del LiNbO_3 sono la fotorifrattività e l'effetto fotovoltaico, le cui descrizioni verranno approfondite nella sezione 2.1.

1.3.1 Proprietà piroelettriche e piezoelettriche

Come detto nel paragrafo 1.2, al di sotto di T_c il niobato di litio presenta una polarizzazione spontanea, P_s , lungo l'asse polare \hat{c} , che varia in funzione della temperatura. La costante piroelettrica è definita come

$$\lambda = \frac{\partial P_s}{\partial T} \quad (1.1)$$

e vale $\lambda = -40 \cdot 10^{-6} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Il segno meno indica che, nel processo di raffreddamento, la faccia che corrisponde al verso positivo dell'asse \hat{c} si carica positivamente. Questa distribuzione di carica porta alla formazione di un *campo piroelettrico*

$$\mathbf{E}_{pyro} = -\frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{\partial P_s}{\partial T} \Delta T \mathbf{k}_s \quad (1.2)$$

che è proporzionale al cambiamento di temperatura ΔT ed ha orientazione antiparallela alla direzione della polarizzazione spontanea del cristallo (\mathbf{k}_s). Tale campo può essere generato in un cristallo sotto illuminazione a causa del riscaldamento locale che porta ad un cambiamento della polarizzazione spontanea \mathbf{P}_s .

Un materiale piroelettrico generalmente presenta anche un effetto piezoelettrico in caso di pressione idrostatica. La piezoelettricità è la proprietà del materiale di polarizzarsi generando una differenza di potenziale quando è soggetto ad una deformazione meccanica e al tempo stesso di deformarsi in maniera elastica quando è attraversato da corrente. La polarizzazione indotta lungo l'asse polare \hat{c} , P_z^h , è descritta dalla relazione

$$P_z^h = d_h p \quad (1.3)$$

dove p è la pressione idrostatica e il coefficiente idrostatico, d_h , per il niobato di litio vale $d_h = 6,3 \cdot 10^{-12} \text{ C}/\text{N}$.

1.3.2 Effetto fotovoltaico di volume

L'*effetto fotovoltaico di volume* consiste nello spostamento di cariche all'interno del materiale una volta che questo viene illuminato e si manifesta con l'insorgere di una *corrente fotovoltaica*. Tale corrente è proporzionale all'intensità della luce e da un coefficiente, chiamato *coefficiente fotovoltaico*, che varia a seconda della polarizzazione della luce e dell'asse cristallografico considerato. La descrizione di questo coefficiente è trattata più approfonditamente al paragrafo 2.1.1. L'effetto fotovoltaico di volume è proprio dei cristalli non centro-simmetrici ed è dovuto ad un'asimmetria dei centri in cui si promuove l'eccitazione ottica. La luce induce un'eccitazione degli elettroni degli atomi donori asimmetrica lungo gli assi. La buca di potenziale che l'elettrone vede presenta infatti una barriera più bassa nella

direzione positiva dell'asse polare; una volta eccitato il portatore si muove preferenzialmente in questa direzione, come schematizzato in figura 1.3.

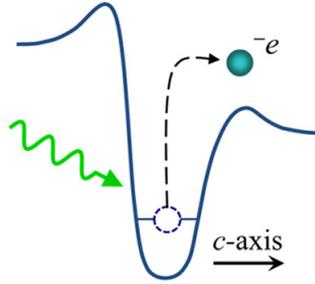


Figura 1.3: Schema della foto-eccitazione di un elettrone di un donore. Tale centro non è simmetrico e presenta una barriera di potenziale più bassa nella direzione positiva dell'asse polare \hat{c} , lungo la quale lo spostamento dell'elettrone è perciò favorito.

La corrente indotta dall'effetto fotovoltaico di volume si ottiene anche sotto illuminazione uniforme. La corrente fotovoltaica viene spesso chiamata *corrente fotogalvanica*.

1.3.3 Birifrangenza

La risposta ottica di un materiale anisotropo è descritta dal tensore dielettrico. Nel caso del niobato di litio, tale si riduce ad una matrice 3×3 , la quale presenta termini non nulli solo lungo la diagonale maggiore:

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

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

$$n_o = \sqrt{\frac{\varepsilon_{11}}{\varepsilon_0}}; \quad n_s = \sqrt{\frac{\varepsilon_{33}}{\varepsilon_0}}. \quad (1.4)$$

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 [22] si trova che per i cristalli di niobato di litio composti dal 47% al 50% di LiO_2 , a $\lambda=532$ nm e $T = 20^\circ\text{C}$ si hanno

$$n_o = 2.31; \quad n_s = 2.22.$$

1.3.4 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 [23]. 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:

$$\Delta n_o = -\frac{1}{2}n_o^3 r_{13} E_z; \quad \Delta n_s = -\frac{1}{2}n_s^3 r_{33} E_z. \quad (1.5)$$

Se invece il campo è in direzione trasversale all'asse polare, risultano:

$$\Delta n_o = -\frac{1}{2}n_o^3 r_{22} E_x; \quad \Delta n_s = 0. \quad (1.6)$$

I coefficienti elettro-ottico r_{ij} per il niobato di litio per la lunghezza d'onda di 532 nm valgono [24]

$$r_{13} = 8,6 \text{ pm/V}; \quad r_{33} = 30,8 \text{ pm/V}; \quad r_{22} = 3,4 \text{ pm/V}.$$

1.3.5 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 1.4).

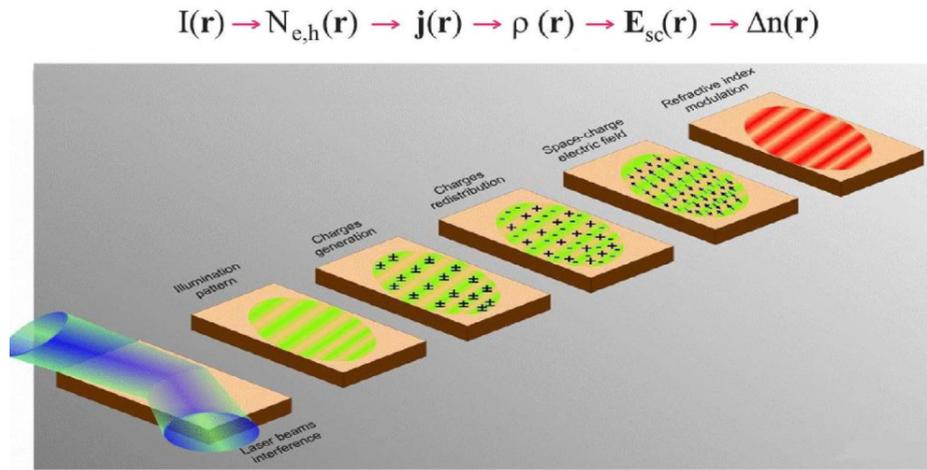


Figura 1.4: Schema dell'effetto fotorifrattivo. In ordine si ha l'illuminazione $I(r)$, l'eccitazione dei portatori di carica $N_{e,h}$ e la generazione di una corrente $j(r)$ data dal loro movimento. Segue una distribuzione di carica spaziale $\rho(r)$ a cui corrisponde un campo di carica spaziale $E_{sc}(r)$ che porta ad una variazione dell'indice di rifrazione $\Delta n(r)$.

In termini generali, 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 ad esempio, in caso di illuminazione sinusoidale, un reticolo di diffrazione che può essere cancellato illuminandolo con luce uniforme. Nel niobato di litio, oltre ad eventuali contaminazioni introdotte nella fase di crescita come il ferro presente nell'ordine di qualche ppm, anche gli stessi ioni Nb_{Li}^{5+} e Nb_{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 [25].

Capitolo 2

Intrappolamento ottico

Il movimento dei portatori di carica causato dall'effetto fotovoltaico all'interno del Fe:LiNbO₃ porta ad avere carica netta sulla superficie del materiale e un campo elettrico evanescente fuori dal cristallo. L'accumulo delle cariche e il conseguente campo elettrico possono essere sfruttati per intrappolare particelle per elettroforesi e dielettroforesi. Nella prima parte di questo capitolo verrà descritto il processo di trasporto di carica all'interno del niobato di litio, nella seconda parte saranno presentati l'intrappolamento per elettroforesi e dielettroforesi.

2.1 Effetto fotorifrattivo in Fe:LiNbO₃

L'effetto fotorifrattivo in Fe:LiNbO₃, come descritto in termini generali nel paragrafo 1.3.5, ha come conseguenza l'insorgere di un campo di carica spaziale E_{sc} all'interno del materiale. La formazione di E_{sc} è dovuta alla fotoeccitazione dei portatori di carica che si ridistribuiscono per *drift*, *effetto fotovoltaico* e *diffusione*.

2.1.1 Processi di trasporto di carica

I portatori di carica liberi si muovono a causa di diversi contributi, generando corrispondenti correnti chiamate j_{drift} , j_{phv} e j_{diff} . La corrente totale comprende il contributo di tutte queste componenti

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{drift} + \mathbf{j}_{phv} + \mathbf{j}_{diff} \quad (2.1)$$

ed in generale dipende dalla posizione spaziale e può cambiare nel tempo. Nei modelli di trasporto di carica devono sempre valere l'equazione di Poisson e di continuità

$$\nabla(\hat{\varepsilon}\mathbf{E}) = \rho/\varepsilon_0; \quad (2.2)$$

$$\nabla\mathbf{j} + \dot{\rho} = 0 \quad (2.3)$$

dove $\hat{\varepsilon}$ è il tensore dielettrico e ρ la densità di carica. Nel seguito si analizzano i diversi contributi separatamente [28].

Densità di corrente di drift

La *corrente di drift* è il risultato dell'interazione coulombiana tra un campo elettrico e i portatori di carica. Tale corrente segue la legge di Ohm

$$\mathbf{j}_{drift} = \hat{\sigma}\mathbf{E} \quad (2.4)$$

$$\hat{\sigma} = e\hat{\mu}_{e,h}N_{e,h} \quad (2.5)$$

dove $\hat{\sigma}$ è il tensore conduttività, \mathbf{E} il campo elettrico, e la carica elementare, $\hat{\mu}_{e,h}$ il tensore mobilità e $N_{e,h}$ la densità di portatori mobili. Il campo elettrico \mathbf{E} consta di tre contributi il *campo elettrico esterno* \mathbf{E}_0 , il *il campo piroelettrico* \mathbf{E}_{pyro} e il *campo di carica spaziale* \mathbf{E}_{sc} , generato dalla redistribuzione delle cariche all'interno del materiale. Tuttavia in Fe:LiNbO₃ il campo piroelettrico, generato dal riscaldamento locale dovuto all'illuminazione, è trascurabile per intensità di illuminazione inferiori a 10^5 W/m².

Densità di corrente di diffusione

Una *corrente di diffusione* nasce da una disomogeneità spaziale nella densità dei portatori di carica che può anche essere generata da un'illuminazione non uniforme. La corrente di diffusione è espressa dalla relazione:

$$\mathbf{j}_{diff} = -q\hat{D}\nabla N_{e,h} \quad (2.6)$$

$$\hat{D} = \frac{1}{e}\hat{\mu}_{e,h}k_B T \quad (2.7)$$

dove q è la carica del portatore, \hat{D} è il tensore diffusione, T la temperatura del cristallo e k_B la costante di Boltzmann. Alla corrente di diffusione è associato un *campo di diffusione* E_{diff} .

Densità di corrente fotovoltaica

Come anticipato nella sezione 1.3.2 la corrente fotovoltaica è direttamente proporzionale all'intensità della luce e viene descritta dall'espressione

$$j_{phv,i} = \beta_{ijk}e_j e_k I, \quad (2.8)$$

dove il pedice i indica la direzione cristallografica considerata, e_j e e_k sono i vettori unitari di polarizzazione della luce, I è l'intensità luminosa e $\beta_{ijk} = \beta_{ijk}^*$ sono i coefficienti del *tensore*

fotovoltaico, $\hat{\beta}$. La parte reale del tensore $\hat{\beta}$ è caratterizzata da quattro componenti indipendenti: β_{333} , $\beta_{311} \equiv \beta_{322}$, $\beta_{222} \equiv \beta_{211} \equiv \beta_{121}$, $\beta_{131}^s \equiv \beta_{113}^s$, mentre la parte immaginaria ha solo una componente indipendente $\beta_{131}^a \equiv \beta_{113}^a$, con s e a che indicano simmetria e asimmetria nello scambio degli ultimi due indici. Convenzionalmente si utilizzano degli indici concentrati al posto degli ultimi due: $33 \rightarrow 3$, $22 \rightarrow 2$, $11 \rightarrow 1$, $21 \rightarrow 6$, $31 \rightarrow 5$, $32 \rightarrow 4$. I valori dei coefficienti β_{ij} della matrice fotovoltaica del niobato di litio, per la lunghezza d'onda di 470 nm, vengono riportati in tabella 2.1 [29].

Tabella 2.1: Coefficienti β_{ij} della matrice fotovoltaica del niobato di litio per $\lambda = 470$ nm.

coefficiente fotovoltaico 10^{-9} A/W	coeff. fotovoltaici normalizzati β_{ij}/β_{22}
$\beta_{33}=52.0$	$\beta_{33}/\beta_{22}=11.6$
$\beta_{31}=62.5$	$\beta_{31}/\beta_{22}=13.9$
$\beta_{22}=4.5$	$\beta_{22}/\beta_{22}=1$
	$ \beta_{15} /\beta_{22}=4.0$
	$\beta_{15}^s/\beta_{22}<0.4$

Alla corrente fotovoltaica è associato un *campo fotovoltaico* stazionario fittizio che, all'equilibrio di drift-diffusione, può essere espresso come

$$E_{phv} = \frac{j_{phv}}{(\sigma_{ph} + \sigma_d)}, \quad (2.9)$$

dove σ_{ph} e σ_d sono rispettivamente la *fotoconducibilità* dei portatori di carica in presenza di illuminazione e la *conducibilità dark* causata dall'eccitazione termica dei portatori di carica in assenza di illuminazione. E_{phv} è un campo fittizio introdotto fenomenologicamente ed usato per descrivere matematicamente l'effetto fotalvanico.

2.1.2 Modello ad un centro per il trasporto di carica

Il *modello ad un centro* è stato uno dei primi sviluppati all'inizio dello studio dell'effetto fotorifrattivo e le sue predizioni sono in ottimo accordo con i risultati sperimentali ottenuti con Fe:LiNbO₃, per intensità luminose inferiori a 10^5 - 10^6 W/m². La figura 2.1 riporta in modo schematico l'idea che sta alla base del modello ad un centro nel caso in cui i portatori di carica fossero elettroni. In questo caso gli elettroni, eccitati dalla luce o da processi termici, vengono ceduti dagli ioni donori Fe²⁺ e passano nella banda di conduzione. Qui, liberi di muoversi, i portatori si muovono fino a ricombinarsi negli atomi accettori, Fe³⁺. Analogamente si ha nel caso di buche nel ruolo di portatori di carica. L'evoluzione del sistema è governata dalle seguenti equazioni [30]:

$$\frac{\partial N_{e,h}}{\partial t} = (sI + \beta_T)N_{Fe^{2+}} - \gamma_{e,h}N_{e,h}N_{Fe^{3+}} - \frac{1}{q}\nabla \cdot \mathbf{j} \quad (2.10)$$

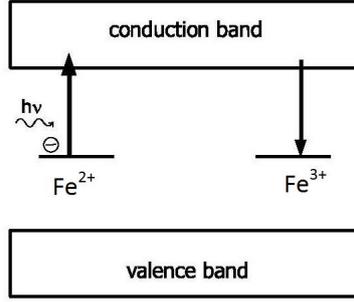


Figura 2.1: Schema a bande del modello ad un centro nel caso in cui i portatori di carica siano gli elettroni.

$$\frac{\partial N_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = -\frac{\partial N_{\text{Fe}^{3+}}}{\partial t} = -(sI + \beta_T)N_{\text{Fe}^{2+}} + \gamma_{e,h}N_{e,h}N_{\text{Fe}^{3+}} \quad (2.11)$$

$$\mathbf{j} = q\mu_{e,h}N_{e,h}\mathbf{E} - qD\nabla N_{e,h} + sN_{\text{Fe}^{2+}}k_G I \quad (2.12)$$

dove s è la sezione di assorbimento dei fotoni, $\gamma_{e,h}$ è la costante di ricombinazione, k_G è la costante di Glass ¹ e β_T è il coefficiente di generazione termica. Nell'equazione 2.12 la densità di corrente tiene conto dei contributi di drift, diffusione e fotovoltaico e il campo elettrico \mathbf{E} si riferisce alla somma di eventuali campi esterni \mathbf{E}_0 e di carica spaziale \mathbf{E}_{sc} .

Infine il campo di carica spaziale si ottiene dall'equazione di Poisson e di continuità

$$\nabla \cdot (\hat{\varepsilon}\varepsilon_0 \mathbf{E}_{sc}) = \rho = q(N_{e,h} + N_{\text{Fe}^{2+}} - N_{\text{Fe}^{2+}}(0)) \quad (2.13)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -q \frac{\partial(N_{e,h} + N_{\text{Fe}^{2+}})}{\partial t} \quad (2.14)$$

dove $N_{\text{Fe}^{2+}}(0)$ è la concentrazione iniziale di donori in assenza di illuminazione. Solitamente la concentrazione di portatori liberi ($\approx 10^{14} \text{ m}^{-3}$) è piccola comparata con le tipiche concentrazioni dei centri fotorifrattivi ($\approx 10^{24} \text{ m}^{-3}$) e quindi $N_{e,h}$ può essere trascurato nell'equazione 2.13, cosa che invece non si può fare nell'equazione 2.14 in quanto la variazione di $N_{e,h}$ e $N_{\text{Fe}^{2+}}$ sono dello stesso ordine di grandezza in una situazione di quasi equilibrio, raggiunta in un tempo dell'ordine dei ps dopo l'accensione dell'illuminazione. $\frac{\partial N_{e,h}}{\partial t}$ dipende perciò solo dalla variazione di concentrazione di donori e accettori nel caso di illuminazione costante. Questa situazione è chiamata *approssimazione adiabatica* e per cambiamenti di illuminazione più lenti dei ps si può assumere $\frac{\partial N_{e,h}}{\partial t} = 0$. Segue che $\frac{\partial N_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} \simeq 0$, si ottiene così una stima della densità di portatori a partire dall'equazione 2.11

$$N_{e,h}(\mathbf{r}, t) = \frac{sI(\mathbf{r}) + \beta_T N_{\text{Fe}^{2+}}(\mathbf{r}, t)}{\gamma_{e,h} N_{\text{Fe}^{3+}}(\mathbf{r}, t)}. \quad (2.15)$$

¹La corrente fotovoltaica può essere espressa come $j_{phv} = k_G \alpha I$, con $k_G = \beta_{ij}/\alpha$ e α coefficiente di assorbimento del Fe^{2+} .

Dall'equazione 2.5 si può derivare la conducibilità

$$\sigma = \sigma_{ph} + \sigma_{dark} = q\mu \frac{sI}{\gamma_{e,h}} \frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} + q\mu \frac{\beta_T}{\gamma_{e,h}} \frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} \quad (2.16)$$

mostrando la presenza di due contributi, come già descritto nella sezione 2.1.1. Entrambi questi contributi dipendono dal rapporto di riduzione, tuttavia per intensità più alte di 1 W/cm² e a temperatura ambiente, l'eccitazione termica è trascurabile e risulta $\sigma_{dark} \ll \sigma_{ph}$.

Competizione elettroni-buche

Fino ad ora sono stati considerati sia gli elettroni che le buche come potenziali portatori di carica. È importante capire quale dei due portatori dia il contributo maggioritario perché a seconda della loro natura sia ha uno sfasamento della distribuzione di cariche rispetto al pattern di luce di scrittura. Il ruolo degli elettroni e delle buche dipende non solo dal drogaggio utilizzato, ma anche dal grado di riduzione e dalla lunghezza d'onda della luce incidente. Per il niobato di litio drogato ferro illuminato nell'ultravioletto le buche dominano il processo di trasporto di carica nel caso di campioni fortemente ossidati, al contrario per campioni ridotti gli elettroni ricoprono un ruolo dominante. Utilizzando luce nel visibile invece l'eccitazione degli elettroni prevale sia per campioni ossidati che ridotti [31, 32]. In tutti gli esperimenti fatti per questo lavoro di tesi si possono considerare gli elettroni come gli unici portatori di carica coinvolti ($N_{e,h} = N_e$), dal momento che la lunghezza d'onda per l'illuminazione utilizzata è 532 nm.

2.1.3 Scrittura di reticoli di diffrazione

La fotoeccitazione e la redistribuzione degli elettroni descritte nei paragrafi precedenti generano dei campi elettrici che per effetto elettro-ottico portano ad una variazione dell'indice di rifrazione. Come già detto nel paragrafo 1.3.5 questo processo viene chiamato effetto fotorifrattivo. Una delle sue maggiori applicazioni è la scrittura di reticoli di diffrazione tramite illuminazione sinusoidale. Nella condizione $E_{diff} \ll E_{phv}$ ², illuminando il campione per un intervallo di tempo t si ha la formazione del campo di carica spaziale

$$E_{sc} = -E_{phv}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.17)$$

dove τ è la costante di tempo caratteristica del processo. I vari termini valgono

$$E_{phv} = \frac{k_G \gamma}{e \mu} [\text{Fe}^{3+}]; \quad \tau = \frac{\varepsilon_{33} \varepsilon_0}{\sigma_{ph}}; \quad \sigma_{ph} = \frac{e \mu s}{\gamma} I \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (2.18)$$

²Nel caso in cui il passo del reticolo sia minore di un micrometro questa condizione non vale più.

Unendo le equazioni 2.17 e 1.5 si ottiene la variazione di indice di rifrazione

$$\Delta n_s(t) = \Delta n_M(1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.19)$$

con $\Delta n_M = -E_M n_s^3 r_{33}/2$ dove E_M è il campo di carica spaziale massimo, ossia pari a E_{phv} se la saturazione è stata raggiunta.

Si può osservare dalle equazioni 2.18 che il tempo caratteristico τ varia in modo inversamente proporzionale al grado di riduzione. Per scrivere più velocemente un reticolo di diffrazione si può perciò agire su questo parametro, a discapito tuttavia del campo di carica spaziale che è direttamente proporzionale alla concentrazione di Fe^{3+} .

2.2 Distribuzione di carica e campi in Fe:LiNbO_3 illuminato

Le tecniche di intrappolamento ottico si basano sull'azione della luce che induce la formazione di campi elettrici vicino alla superficie del cristallo. Ciò che risulta effettivamente importante per l'intrappolamento è il campo esterno evanescente dovuto alla distribuzione di carica all'interno del cristallo. Vengono in seguito riportati due casi: campi elettrici periodici ottenuti con un'illuminazione sinusoidale e il campo associato al pattern luminoso rettangolare. Questi profili risultano particolarmente significativi perché il primo è il più presente in letteratura e il secondo è quello principalmente utilizzato per questo lavoro di tesi.

2.2.1 Illuminazione a profilo d'intensità sinusoidale

Il modo più semplice per ottenere un'illuminazione con intensità sinusoidale è quello di far interferire due fasci, I_1 e I_2 , dando luogo ad un profilo di intensità luminosa

$$I(x) = I_0 \sin(1 + m \cos Kx) \quad (2.20)$$

dove $m = 2\sqrt{I_1 \cdot I_2}/(I_1 + I_2)$ è l'*indice di modulazione* e rappresenta la visibilità delle frange, $K = 4\pi \sin \theta/\lambda$ è la frequenza spaziale del pattern d'interferenza, θ è il mezzo angolo tra i due fasci di interferenza e λ la lunghezza d'onda della luce. Nella condizione di fotoconduttività a singolo portatore, come per Fe:LiNbO_3 , il campo di diffusione indotto da questa distribuzione di intensità è

$$E_{diff}(x) = \frac{k_B T}{e} \frac{Km \sin Kx}{1 + m \cos Kx}. \quad (2.21)$$

La principale differenza tra il campo di diffusione 2.21 e il campo fotovoltaico 2.9 è che E_{diff} è indipendente da $I(x)$ e presenta uno sfasamento di $\pi/2$ rispetto al pattern di scrittura 2.20. Il trasporto degli elettroni, causato dai diversi meccanismi elencati, genera un campo interno modulato E_{sc} . Se l'effetto fotovoltaico è dominante allora $E_{sc}(x)$ è in fase con il profilo di intensità luminosa 2.20, cosa che si verifica in LiNbO_3 drogato nel caso in cui il passo

dell'illuminazione sia superiore al μm [21]. Se invece prevale il meccanismo di diffusione allora il campo E_{sc} è sfasato di $\phi = \pi/2$. Infine se E_{phv} e E_{diff} sono comparabili, lo sfasamento è minore di $\pi/2$. Uno schema riassuntivo è presentato in figura 2.2 dove viene considerato il caso in cui il campo fotovoltaico è dominante e quindi lo sfasamento pari a zero.

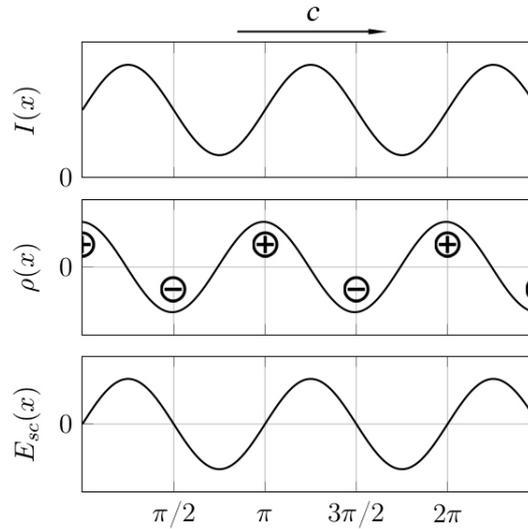


Figura 2.2: Relazione di fase tra la distribuzione di intensità $I(x)$, la densità di carica spaziale $\rho(x)$ e il campo $E_{sc}(x)$. Si è nella situazione in cui vale $E_{diff} \ll E_{phv}$, senza l'applicazione di un campo esterno ($E_0=0$).

Campo evanescente esterno

La distribuzione di carica interna al cristallo porta alla formazione di una distribuzione di campo con una coda evanescente che si estende nel mezzo esterno (figura 2.3). La maggior

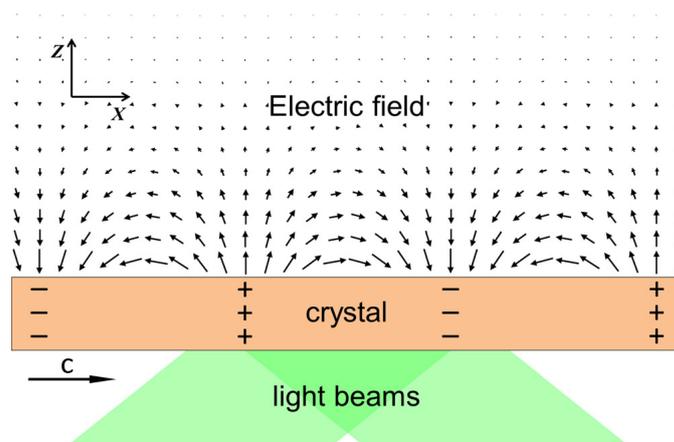


Figura 2.3: Illustrazione del campo evanescente E (rappresentato dalle frecce) generato da un profilo di intensità sinusoidale ottenuto dall'interferenza di due fasci.

parte dei formalismi trascura i contributi al trasporto di carica non lineari, ma questo è un

buon approccio solo nella condizione di modulazione di intensità $m \ll 1$, che non è comunemente usata per l'intrappolamento di particelle. A seguire sono presentate le trattazioni dei casi a basso contrasto e ad alto contrasto [33], sempre nel caso di un'illuminazione del tipo 2.20.

Bassa modulazione di intensità. Per valori piccoli di m si può applicare l'approssimazione lineare alle equazioni che regolano il trasporto delle cariche (2.10, 2.11 e 2.12) e all'interno del cristallo vanno a svilupparsi campi sinusoidali. Facendo riferimento al sistema di coordinate di figura 2.3, in condizioni stazionarie, considerando gli effetti di bordo e nel caso di effetto fotovoltaico dominante, il profilo del campo nel cristallo ($z < 0$) è

$$E_{X,in}(x, z) = -m E_{phv} \left(1 - e^{Kz} \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + \varepsilon} \right) \cos Kx, \quad (2.22a)$$

$$E_{Z,in}(x, z) = m E_{phv} e^{Kz} \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + \varepsilon} \sin Kx \quad (2.22b)$$

dove ε_m e ε sono le costanti dielettriche del mezzo circostante e del cristallo. Entrambe le componenti del campo dipendono dalla modulazione di intensità e presentano uno sfasamento di $\pi/2$. Il campo evanescente ($z > 0$) si deriva imponendo le condizioni sulla superficie e vale

$$E_{X,out}(x, z) = -m E_{phv} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m + \varepsilon} e^{-Kz} \cos Kx, \quad (2.23a)$$

$$E_{Z,out}(x, z) = m E_{phv} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m + \varepsilon} e^{-Kz} \sin Kx. \quad (2.23b)$$

Si noti che fuori dal cristallo entrambe le componenti hanno lo stesso modulo e decrescono esponenzialmente con la distanza z dalla superficie del cristallo. Considerando la costante dielettrica di Fe:LiNbO₃ si ha che il campo evanescente appena fuori dalla superficie è, a meno della modulazione, in buona approssimazione uguale al campo E_{phv} e decresce esponenzialmente allontanandosi da essa.

Alta modulazione di intensità. Quando si utilizza una modulazione di intensità molto alta ($m \sim 1$) per avere dei campi molto grandi, le equazioni 2.23 non sono più valide. Bisogna infatti considerare i termini non lineari delle equazioni di trasporto di carica che descrivono la risposta fotorifrattiva. In questo caso il campo di carica spaziale presenta contributi armonici di ordine superiore al primo, la cui modulazione spaziale segue una periodicità pari a multipli interi del vettore K . Il modulo delle varie componenti armoniche (E_K, E_{2K}, \dots) di E_{sc} diminuisce all'aumentare dell'ordine dell'armonica, con tempi caratteristici superiori a quelli della componente fondamentale. Limitando l'espansione al

secondo ordine si ottiene un'espressione del campo evanescente:

$$E_{X,out}(x, z) = -E_K e^{-Kz} \cos Kx - E_{2K} e^{-2Kz} \cos 2Kx + \dots, \quad (2.24a)$$

$$E_{Z,out}(x, z) = E_K e^{-Kz} \sin Kx - E_{2K} e^{-2Kz} \sin 2Kx + \dots. \quad (2.24b)$$

2.2.2 Illuminazione con pattern quadrato

La distribuzione di carica, nel caso di un pattern quadrato di lato d e nella condizione in cui la corrente fotovoltaica sia dominante sulle altre, è molto semplice. Gli elettroni nella zona illuminata si spostano principalmente lungo l'asse \hat{c} , portando ad una separazione netta di carica come mostrato in figura 2.4.

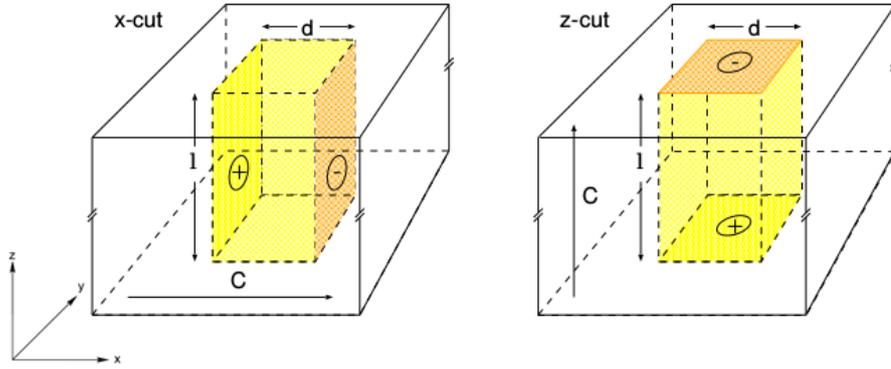


Figura 2.4: Distribuzione di carica sotto illuminazione quadrata per campioni X-cut e Z-cut.

Denotiamo con σ_x e σ_z , rispettivamente per campioni X- e Z-cut, le densità di carica sulle superfici dove questa si accumula. Il campo netto all'interno del campione è solamente nella direzione dell'asse \hat{c} ed è quello che si ha tra le due pareti di un condensatore di dimensione finita. Facendo riferimento al sistema di coordinate di figura 2.4, le varie componenti di E_{sc} , in un campione di spessore l , si possono scrivere come

$$E_x^{X-cut} = \frac{2\sigma_x}{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r} \arctan \left(\frac{l/d}{\sqrt{2 + (l/d)^2}} \right); \quad (2.25a)$$

$$E_y^{X-cut} = E_z^{X-cut} = 0; \quad (2.25b)$$

$$E_x^{Z-cut} = E_y^{Z-cut} = 0; \quad (2.25c)$$

$$E_z^{Z-cut} = \frac{2\sigma_z}{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r} \arctan \left(\frac{1}{(l/d) \sqrt{2 + (l/d)^2}} \right). \quad (2.25d)$$

Le componenti E_y^{X-cut} , E_z^{X-cut} , E_x^{Z-cut} e $E_y^{Z-cut} = 0$ vengono poste uguali a zero come prima approssimazione. Questi campi infatti risultano di un ordine di grandezza minore rispetto a quelli nella direzione polare del campione. Ricordando che in una situazione stazionaria il campo all'interno del cristallo non dipende dall'orientazione dell'asse \hat{c} rispetto alla geometria del cristallo e raggiunge il valore di saturazione $E_{sat} = E_{phv}$, si ha che $E_{sat} = E_x^{X-cut} = E_z^{Z-cut}$. Da questa espressione e dalle equazioni 2.25 si ottiene la densità di carica superficiale in funzione del rapporto l/d :

$$\frac{\sigma_x}{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r E_{sat}/2} = \frac{1}{\arctan\left(\frac{l/d}{\sqrt{2+(l/d)^2}}\right)}; \quad (2.26a)$$

$$\frac{\sigma_z}{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r E_{sat}/2} = \frac{1}{\arctan\left(\frac{1}{(l/d)\sqrt{2+(l/d)^2}}\right)}. \quad (2.26b)$$

La densità σ_z cresce come $(l/d)^2$ per $l/d > 1$, mentre σ_x rimane costante per tali valori

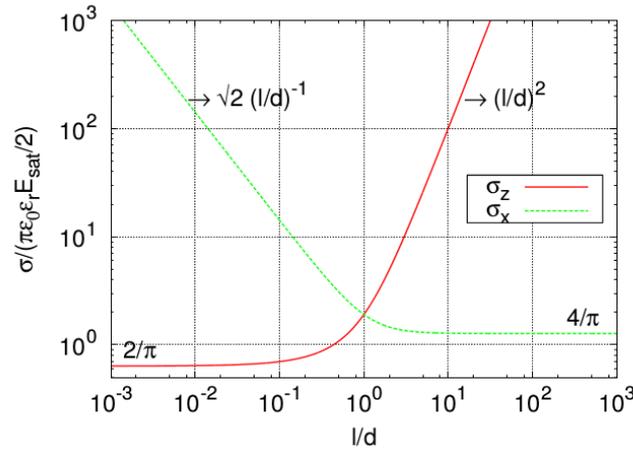


Figura 2.5: Grafico in scala logaritmica della densità di carica spaziale normalizzata per campioni X-cut e Z-cut in funzione del rapporto l/d .

di l/d . D'altra parte, per $l/d < 1$, il valore di σ_z tende ad essere costante, mentre σ_x va come $(l/d)^{-1}$. Riassumendo, la densità di carica spaziale σ_z assume valori più grandi se lo spessore del campione è maggiore della dimensione del pattern di illuminazione, viceversa nel caso di σ_x . Questo andamento si giustifica intuitivamente pensando che lo spostamento delle cariche avviene prevalentemente lungo la direzione \hat{c} . Pensando ad un campione Z-cut maggiore è questa dimensione, maggiore sono i portatori di carica coinvolti a parità di area illuminata. Nel caso Y-cut, minore è lo spessore l , minore l'area di accumulo di carica e maggiore perciò σ_x . Nello stimare la capacità di intrappolamento di un cristallo bisogna perciò considerare diversi regimi a seconda delle dimensioni del materiale e del pattern di illuminazione. La figura 2.5 mostra la dipendenza della densità di carica superficiale dalla dimensione del quadrato d'illuminazione (assumendo l fisso e d variabile).

2.3 Dielettroforesi

I campi elettrici indotti dalla luce in cristalli di niobato di litio e descritti nei paragrafi precedenti possono essere utilizzati per manipolare particelle microscopiche sulla superficie di questo materiale. La *forza di dielettroforesi* (DEP) viene esercitata su di una particella neutra e polarizzata a causa della presenza di un campo non uniforme. La sua intensità dipende dalle proprietà dielettriche delle particelle e del mezzo in cui sono sospese. Uno schema semplificato di ciò che accade ad una particella neutra in un campo elettrico è presentato in figura 2.6. Quando una particella è sospesa in un campo elettrico, una polarizzazione

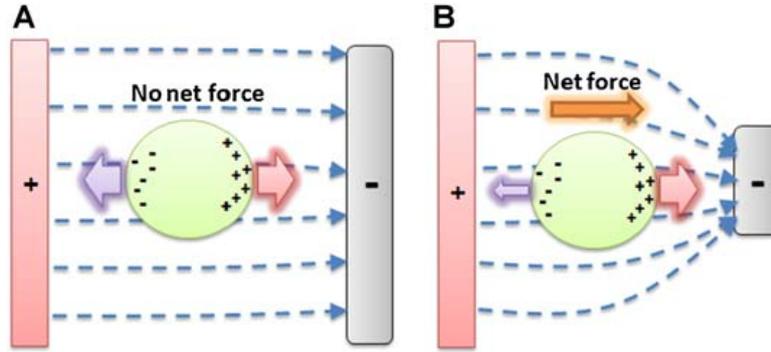


Figura 2.6: (A) Una particella polarizzata sente una forza nulla se immersa in un campo elettrico uniforme. (B) Una particella polarizzata sente una forza di dielettroforesi a causa del gradiente del campo.

delle cariche è indotta sulla sua superficie, così da formare un dipolo elettrico. L'interazione tra il dipolo indotto e il campo elettrico può generare una forza sulla particella descritta dall'equazione

$$\vec{f} = -\vec{\nabla}(-\vec{p} \cdot \vec{E}) \quad (2.27)$$

dove \vec{p} è il momento della particella, indotto dal campo \vec{E} . Il momento di dipolo è in generale descritto in modo tensoriale

$$p_i = \varepsilon_0 \alpha_{ij} E_j, \quad (2.28)$$

con α_{ij} tensore di polarizzabilità della particella. Nel caso di geometrie sferiche e isotropia cristallografica della particella, assumendo l'approssimazione di Rayleigh sul raggio della particella ($R \ll$ variazioni di E), la polarizzabilità diventa uno scalare α_p e si scrive

$$\alpha_p = 4\pi\varepsilon_m R^3 E \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \quad (2.29)$$

dove R è il raggio della particella e ε_m e ε_p sono le permittività dielettriche relative del mezzo e della particella. Ricordando che $E\nabla E = \frac{1}{2}\nabla E^2$, in questo caso la 2.27 diventa

$$\vec{f} = 2\pi R^3 \varepsilon_m \varepsilon_0 K(\varepsilon_m, \varepsilon_p) \vec{\nabla}(E^2) \quad (2.30)$$

dove $K(\varepsilon_m, \varepsilon_p)$ è il fattore di *Clausius-Mossotti* dipendente dal materiale e dalla forma e che determina la magnitudine e la direzione della forza di dielettroforesi. La forza DEP

risulta attrattiva o negativa a seconda del segno di tale fattore. In termini più generali si può inserire una dipendenza dalla frequenza ω per descrivere una situazione il più generale possibile in cui il campo elettrico E varia nel tempo con frequenza ω e conseguentemente anche la polarizzabilità. Prendendo il valor medio nel tempo della DEP si ha

$$\langle \vec{f}(\omega) \rangle = 2\pi R^3 \varepsilon_m \varepsilon_0 \Re(K(\omega)) \vec{\nabla} \langle E_{rms}^2 \rangle \quad (2.31)$$

con E_{rms} campo quadratico medio. Per una particella sferica il coefficiente di Clausius-Mossotti è definito come

$$K(\omega) = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_p^* + 2\varepsilon_m^*} \quad (2.32)$$

dove ε^* è la permittività complessa:

$$\varepsilon^* = \varepsilon + i \frac{\sigma}{\omega}. \quad (2.33)$$

Nel limite $\omega \rightarrow 0$, cioè di un campo costante, la 2.32 diventa

$$K(\omega \rightarrow 0) = \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_p + 2\sigma_m}. \quad (2.34)$$

Per questo lavoro di tesi, in cui sono stati utilizzati campi costanti nel tempo, questo limite risulta una buona approssimazione per il coefficiente di Clausius-Mossotti.

Riassumendo, la dielettroforesi è una forza che:

- agisce sulla materia polarizzabile;
- insorge solo in presenza di un campo elettrico disomogeneo;
- ha una magnitudine che dipende da E^2 , perciò non strettamente dal verso del campo elettrico;
- dipende dal valore e dal segno del fattore di Clausius-Mossotti, cioè dalle conducibilità del mezzo, delle particelle e dalla loro forma e dimensione.

2.3.1 DEP generata da un pattern sinusoidale in LiNbO₃

Consideriamo in modo semplificato il campo generato dalla sola distribuzione di carica spaziale sulla superficie di un campione y -cut illuminato con profilo sinusoidale. La densità di carica, nell'ipotesi di effetto fotovoltaico dominante, segue il pattern di illuminazione come già descritto nel paragrafo 2.2.1 con uno sfasamento di $\pm\pi/2$. Il campo di carica spaziale, $E_{sc} \sim \sin(Kz)$, risulta perciò in fase o in controfase con il profilo di illuminazione a seconda del verso dell'asse \hat{c} . Una rappresentazione dei due casi è riportata in figura 2.7. La forza di dielettroforesi è proporzionale al gradiente del campo al quadrato, come descritto nell'equazione 2.30, così la DEP ha un andamento del tipo $f_{DEP} \sim \sin(2Kz)$ e

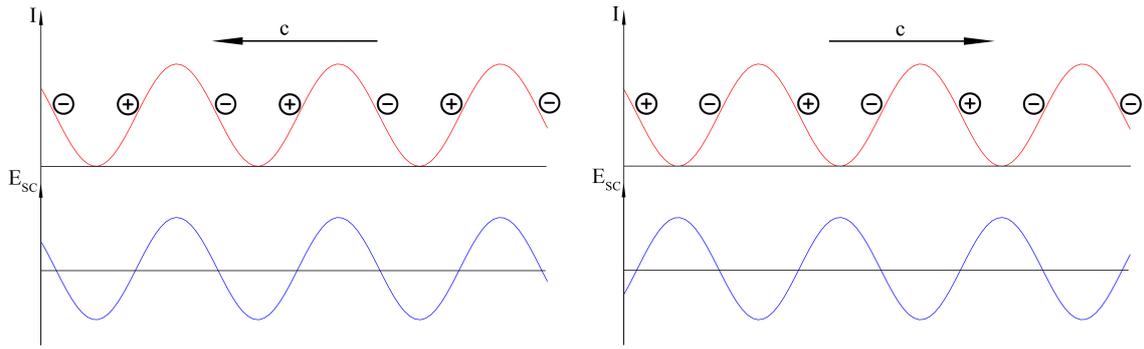


Figura 2.7: A sinistra il campo elettrico di carica spaziale è in fase con il pattern di illuminazione, a destra il campo risulta in controfase.

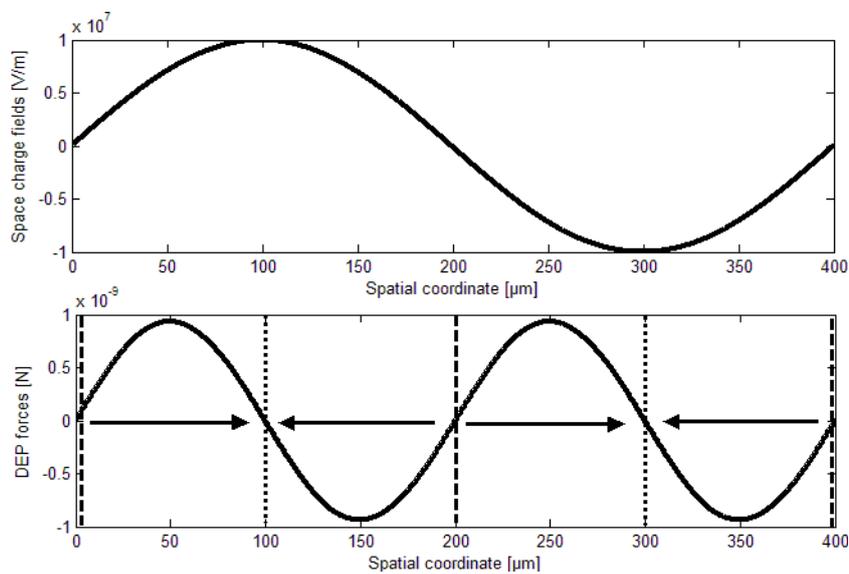


Figura 2.8: Forza di dielettroforesi generata da un campo di carica spaziale sinusoidale. La DEP risulta avere periodo doppio rispetto al campo, con attrazione o repulsione (a seconda del coefficiente) verso i massimi e i minimi del campo E_{sc} .

le zone di intrappolamento/repulsione risulteranno avere una frequenza doppia rispetto al campo stesso, come schematizzato in figura 2.8.

Diversi lavori pubblicati riportano esperimenti di dielettroforesi. In alcuni casi il risultato ottenuto è proprio quello qui descritto [14], con pattern di intrappolamento che presenta una frequenza doppia rispetto a quella d'illuminazione. In altri casi [13] le armoniche superiori del campo elettrico iniziano a diventare importanti, a causa ad esempio di un'alta modulazione, e la DEP agisce in posizioni leggermente spostate (figura 2.9). Anche la tecnica di deposizione delle particelle sulla superficie dei cristalli incide fortemente su una eventuale differenza di intrappolamento rispetto alle attese. Un primo studio, seppur non approfondito, è stato fatto da Carrascosa et al. [34]. Schematicamente le tipiche modalità di deposizione sono le seguenti:

- Le particelle sono depositate sul campione dopo l'insorgere del campo E_{sc} , disperden-

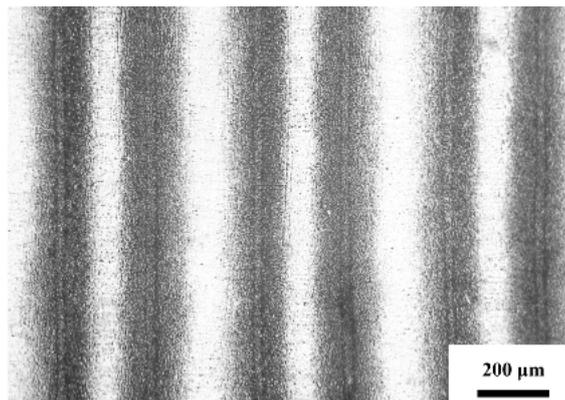


Figura 2.9: Particelle neutre d'argento intrappolate per dielettroforesi. Il periodo del pattern di luce è 540 nm. Le strisce di particelle non sono uniformemente distribuite (larghezze di $252\ \mu\text{m}$ e $288\ \mu\text{m}$ alternativamente) a causa dell'alta modulazione. Le righe possono essere considerate in media distanti $270\ \mu\text{m}$, risultando effetto di dielettroforesi.

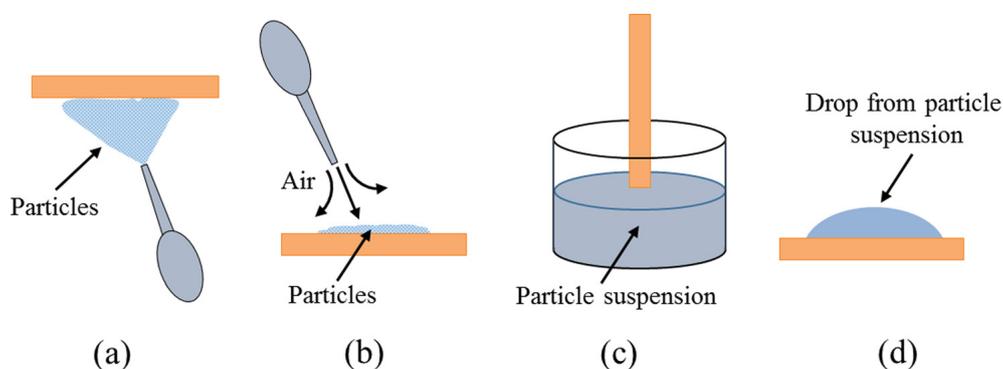


Figura 2.10: Illustrazione dei metodi di deposizione in aria ((a) e (b)) e usando una sospensione liquida ((c) e (d)).

dole in aria. Il campo evanescente esterno al campione ha così il tempo sufficiente per agire sulle particelle e allinearle lungo le linee di campo (figura 2.10a).

- Le particelle sono prima distribuite omogeneamente sulla superficie del LiNbO_3 e soffiate via dopo il processo di scrittura ad opera dell'illuminazione. In questo modo solo le particelle intrappolate da forze verticali rimarranno sulla superficie (figura 2.10b).
- Le particelle vengono disperse in un liquido in cui il campione viene immerso direttamente dopo la scrittura del campo (figura 2.10c), oppure alcune gocce di liquido di sospensione vengono depositate sul campione (figura 2.10d). La situazione risulta intermedia rispetto ai casi precedenti: alcune particelle avranno il tempo di allinearsi ad opera del campo evanescente, altre verranno depositate immediatamente.

Queste considerazioni sono valide anche per altri tipi di pattern di illuminazione.

2.3.2 DEP generata da un pattern quadrato in LiNbO_3

Il campo evanescente generato dalla distribuzione di carica derivante da illuminazione quadrata è particolarmente complicato da calcolare. Oltre al contributo superficiale bisogna infatti considerare anche quello di bulk, tale lavoro è stato sviluppato da Arregui et al. [35]. A partire dall'equazione 2.30 si definisce il potenziale di dielettroforesi $V_{DEP} = -\varepsilon_0 E^2$. Il risultato dei calcoli per Y-cut e Z-cut sono mostrati in figura 2.11(a) e 2.11(b), rispettivamente. Nei campioni Z-cut, (figure 2.11(b) e 2.11(d)), tutta l'area illuminata presenta un

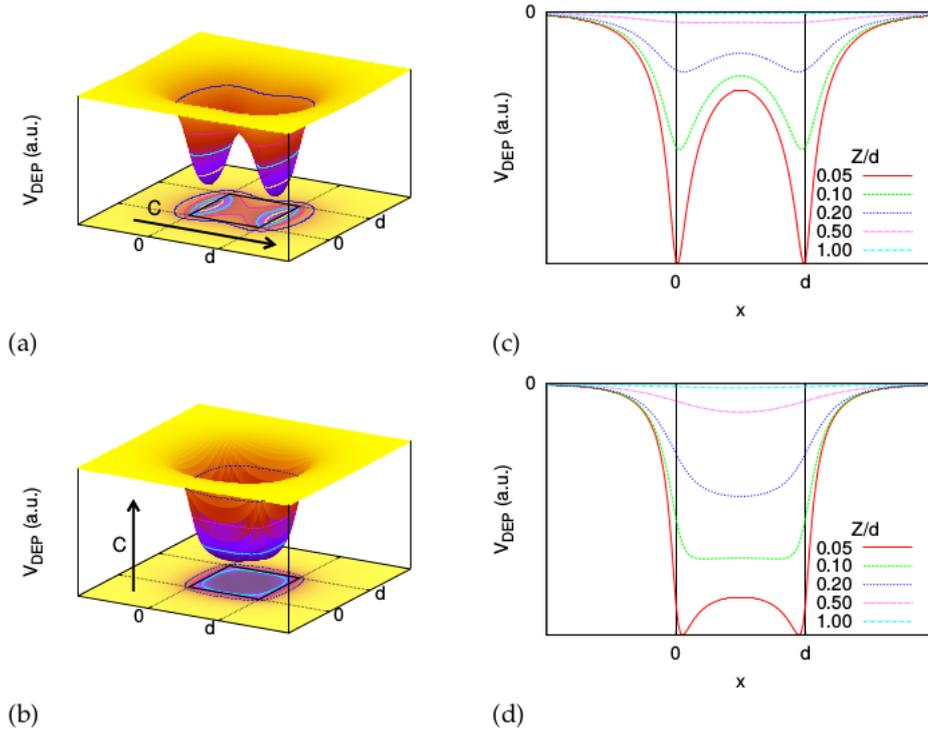


Figura 2.11: Plot 3D di V_{DEP} per il rapporto tra la distanza dalla superficie e la dimensione del lato del quadrato di illuminazione $z/d = 0.1$, in (a) Y-cut e (b) Z-cut. Le curve V_{DEP} lungo la direzione x per differenti valori di z/d in (c) Y-cut e (d) Z-cut (la scala di V_{DEP} è la stessa per i due grafici).

valore significativo di V_{DEP} , che aumenta avvicinandosi alla superficie. Sotto una certa distanza iniziano a presentarsi anche degli effetti di spalla al bordo della zona illuminata. Per un'illuminazione di 1 mm^2 tali effetti iniziano a vedersi solamente al di sotto di una distanza $z = 50 \mu\text{m}$ e si fanno sentire solo su particelle con dimensione minore di questa distanza. In campioni y-cut il potenziale mostra due picchi in corrispondenza degli accumuli di carica e allontanandosi diminuisce ugualmente nei due lati (figure 2.11(a) e 2.11(c)). A parità di illuminazione le principali differenze tra V_{DEP} in Y-cut e Z-cut sono:

- cristalli Z-cut intrappolano in tutte le direzioni, seguendo il pattern di illuminazione, con possibile presenza di effetti di bordo;
- in cristalli Y-cut l'intrappolamento avviene solo lungo la direzione perpendicolare a \hat{c} ;

In generale il pattern di intrappolamento in campioni Z-cut non dipende dalla faccia illuminata (+Z o -Z).

2.4 Elettroforesi

L'*elettroforesi* è un fenomeno elettrocinetico che fu descritto ancora nel 1807, a seguito dell'osservazione della migrazione di particelle di argilla in acqua in presenza di un campo elettrico. L'elettroforesi è infatti una tecnica analitica e separativa basata sul movimento di particelle elettricamente cariche immerse in un fluido per effetto di un campo elettrico applicato al fluido stesso. In generale l'elettroforesi non è altro che lo spostamento di particelle cariche sotto l'azione della forza coulombiana data dalla presenza di un campo elettrico.

In LiNbO_3 il campo elettrico è generato dalla carica netta che va a crearsi sulla superficie del campione, come descritto nella sezione 2.1. Le particelle cariche che risentono di questo campo vengono intrappolate sulla superficie del cristallo (figure 2.12), in corrispondenza della carica (distribuzione di carica trattata nei paragrafi 2.2.1 e 2.2.2).

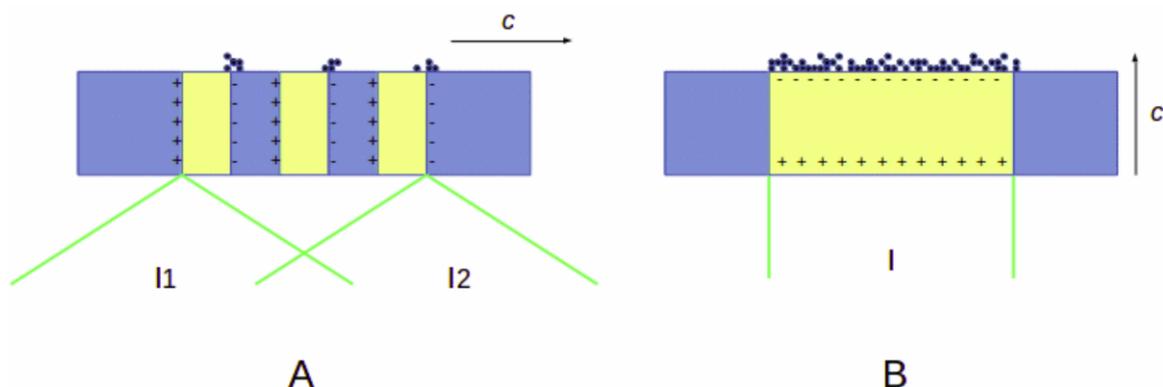


Figura 2.12: Intrappolamento per elettroforesi di particelle cariche positivamente in campione di LiNbO_3 Y-cut con illuminazione ottenuta per interferenza (A) e in un campione Z-cut con illuminazione a cassetta (B).

L'osservazione di effetti di elettroforesi in niobato di litio drogato ferro è già presente in letteratura [14], ma non ne è mai stato compiuto uno studio sistematico in funzione delle caratteristiche del cristallo. In particolare, il lavoro appena citato vede come protagonisti dei campioni prodotti dal gruppo LiNbO di Padova, di cui viene riportata un'immagine di intrappolamento per elettroforesi in figura 2.13. In questo caso sono state depositate delle particelle di carbone in Novec 7300 (in cui le particelle acquisiscono carica positiva) sopra ad un campione Z-cut illuminato precedentemente con il pattern riportato nel rettangolo nero della figura. Si può notare che anche da questo esperimento preliminare non sia presente alcuna anisotropia dal momento che l'asse polare \hat{c} è perpendicolare alla superficie del campione.



Figura 2.13: Intrappolamento per elettroforesi su di un campione di niobato di litio Z-cut. La foto mostra come le particelle cariche vadano a posizionarsi, senza alcuna anisotropia, nelle regioni precedente illuminate secondo il pattern riportato nel quadrato nero.

I metodi di deposizione delle particelle cariche sulla superficie dei campioni, per ottenere intrappolamento per elettroforesi, sono analoghi al caso della dielettroforesi.

Capitolo 3

Preparazione e caratterizzazione dei campioni

I campioni di niobato di litio utilizzati per questo lavoro di tesi sono stati drogati con ferro per accentuarne la proprietà fotorifrattiva. Il processo di drogaggio può avvenire direttamente durante la crescita del cristallo, oppure per diffusione termica. Tali processi vengono presentati in questo capitolo, assieme alle tecniche di caratterizzazione dei campioni così ottenuti.

3.1 Niobato di litio drogato ferro

L'effetto fotorifrattivo viene amplificato di circa un ordine di grandezza nel caso in cui il cristallo sia drogato con metalli di transizione come il ferro. Il ferro può essere incorporato nel niobato di litio in due diversi stati di ossidazione, $2+$ e $3+$. Gli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} diventano centri fotorifrattivi comportandosi rispettivamente da donori ed accettori di cariche libere 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 definiti come *ossidati* e *ridotti*.

Le tecniche per drogare un cristallo sono diverse e permettono di incorporare atomi di drogante direttamente nel processo di crescita, oppure di sostituire atomi del cristallo precedentemente cresciuto attraverso processi di diffusione termica. Studi di campioni di niobato di litio drogato ferro in volume effettuati da L. Rebouta et al. [36] e di niobato di litio diffuso ferro fatti da A. Zaltron et al. [37] hanno confermato che gli ioni del ferro si dispongono secondo una geometria ottagonale, circondati da atomi di ossigeno. Investigando la posizione reticolare degli ioni ferro da diverse direzioni reticolari è stato escluso che questa posizione possa corrispondere alla posizione dello niobio o dell'ossigeno, perciò il ferro, indipendentemente dal suo stato di valenza, si colloca nel sito del litio.

Il niobato di litio puro è trasparente tra $0.35 \mu\text{m}$ e $4.5 \mu\text{m}$ (trasparenza $\sim 70-75\%$), ma il drogaggio con il ferro fa sì che si creino delle bande di assorbimento nel visibile, relative

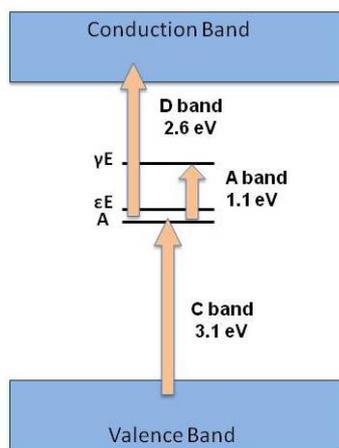


Figura 3.1: Schema dei livelli energetici di Fe:LiNbO₃. Sono messe in evidenza le principali transizioni ottiche: A, C e D.

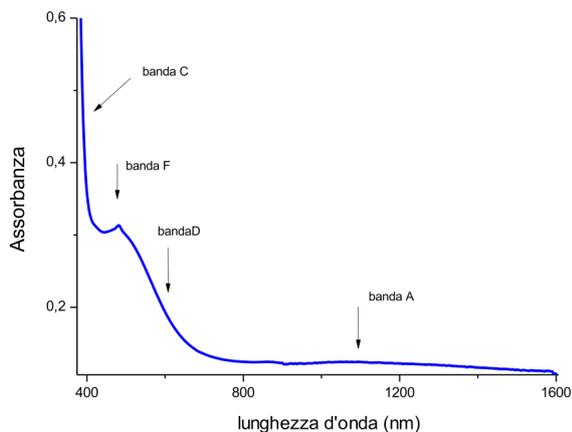


Figura 3.2: Bande di assorbimento nello spettro relativo ad un campione Fe:LiNbO₃.

a livelli energetici situati circa a metà della *band gap* del niobato puro. Questi livelli, schematizzati in figura 3.1, sono coinvolti nella transizione foto-indotta degli elettroni.

La prima classificazione di queste bande fu realizzata da Clark [26] e, successivamente, da Dischler [27]. Dallo studio di tali bande (figura 3.2) emerge che:

- la banda A è centrata attorno ai 1128 nm e coinvolge le transizioni elettroniche del solo Fe²⁺ ;
- la banda D è centrata attorno a 477 nm ed è dovuta alle transizioni tra Fe²⁺ e Nb⁵⁺ 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 O²⁻ e gli ioni Fe³⁺ ;
- 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 Fe³⁺.

Non tutte le bande descritte dalla letteratura sono sempre distinguibili poiché risultano più o meno visibili a seconda della concentrazione del drogante e della polarizzazione della luce incidente. 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⁺. Lo studio dello spettro di assorbimento di un campione di LiNbO₃, presentato nel paragrafo 3.3.2, risulta perciò importante per la stima dei parametri [Fe^{tot}] e R.

3.1.1 Niobato di litio drogato ferro in volume

La crescita Czochralski permette di produrre cristalli di niobato di litio drogato in volume ($\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$). Questa tecnica di crescita è la più utilizzata per la realizzazione di monocristalli di semiconduttori, metalli, sali e ossidi. Il principio su cui si basa questo metodo è quello della solidificazione controllata del materiale attorno ad un germe (o *seme*) a partire dalla fase liquida (*melt*). Il risultato del processo di crescita è un cristallo dalla tipica forma a bottiglia, da cui il nome *boule*, con la stessa orientazione cristallografica del germe utilizzato. Questo cristallo presenta nominalmente una concentrazione totale di ferro fissata dalla procedura di crescita, tuttavia misure di tipo ottico hanno messo in evidenza un debole aumento della concentrazione di ferro dalla testa al fondo della boule e questo gradiente diminuisce all'aumentare della concentrazione totale di ferro [39]. Dopo la crescita i cristalli vengono sottoposti ad un processo chiamato *poling*, attraverso il quale si ottiene un monodominio ferroelettrico permanente lungo la direzione polare.

Taglio e lucidatura dei campioni

I campioni analizzati in questa tesi si ottengono tagliando la boule secondo l'orientazione degli assi cristallografici del niobato di litio. Nel presente lavoro di tesi, per l'operazione di taglio, è stata utilizzata una tagliatrice SOUTH BAY 540 con lame di rame diamantate, dotata di un supporto goniometrico traslabile, con sensibilità nella traslazione di 0.01 mm. L'orientazione viene invece effettuata impiegando la diffrazione da raggi X ad alta risoluzione: i campioni ottenuti hanno le facce principali orientate lungo la direzione cristallografica voluta con una precisione pari al decimo di grado. I campioni tagliati vengono sottoposti ai processi di lappatura e lucidatura. Tali processi consistono in una lenta abrasione meccanica delle superfici del campione, grazie alla quale si riescono a ridurre le rugosità che vengono generate dalla lama nel processo di taglio ottenendo una qualità delle superfici che è adatta all'utilizzo in ambito ottico. Entrambi questi trattamenti vengono eseguiti con una lappatrice LOGITECH PM5 costituita da un disco rotante, di ferro o poliuretano, e un dispositivo chiamato *jig* sul quale vengono montati i campioni. Tale supporto permette di regolare la forza con cui i campioni vengono pressati sul disco e di aggiungere un'ulteriore rotazione che permette una maggior omogeneità abrasiva. Il *jig* è dotato di una scala micrometrica che permette così di monitorare lo spessore di materiale tolto durante il processo.

Il primo step di questo processo consiste nell'utilizzare il disco di ferro assieme ad una soluzione abrasiva contenente particelle di dimensione $\simeq 9 \mu\text{m}$ di allumina: in questa fase vengono erosi circa $50 \mu\text{m}$ di materiale con limite superiore nel tasso di erosione pari a $10 \mu\text{m}/\text{min}$. Questo tasso garantisce che i difetti introdotti nella fase di lappatura non abbiano dimensioni superiori al triplo di quelle delle particelle che compongono la soluzione utilizzata. Si procede quindi utilizzando sempre lo stesso disco, ma con soluzione con particelle di dimensione $\simeq 3 \mu\text{m}$. Per eliminare tutti i difetti introdotti con il passaggio precedente è necessario erodere il campione per almeno $30 \mu\text{m}$. Infine, nella fase di lucidatura

viene utilizzato il disco di poliuretano e una soluzione con particelle di circa $0.1 \mu\text{m}$. Il rate di rimozione del materiale in questo caso è molto basso ed è necessaria in media un'ora per avere una lucidatura completa. Il campione viene infine controllato al microscopio.

3.1.2 Niobato di litio diffuso ferro

Un altro metodo utilizzato per drogare materiali è quello della *diffusione termica* da film sottile. A causa delle alte temperature del processo si ha diffusione all'interno del campione degli atomi di drogante depositati su di esso. Alcuni atomi del materiale, infatti, per agitazione termica abbandonano la loro posizione nel reticolo cristallino generando le cosiddette *vacanze*. In tal modo, gli atomi delle sostanze droganti possono occupare le posizioni libere sostituendosi agli originari atomi del campione. Nel caso del LiNbO_3 questo metodo di drogaggio prevede una fase di deposizione di un film sottile dell'ordine della decina di nm di drogante sulla superficie del campione e a seguire un processo termico ad alte temperature. Questi passaggi vengono descritti a seguire.

Deposizione di film sottili

Uno strato sottile una decina di nm di materiale drogante viene depositato sulla superficie di un campione di LiNbO_3 puro, ottenuto dal taglio di wafer, Y-cut e/o Z-cut, forniti da Crystal Technology Inc. Per questa operazione è stata usata la macchina da sputtering fornita da Thin Film Technology il cui funzionamento consiste nel rimuovere atomi dalla superficie del materiale drogante solido, bombardandola con particelle energetiche. Il processo avviene in camera da vuoto dove sono collocati sia il campione che il target e dove, una volta raggiunta la pressione richiesta (circa 10^{-6}), viene iniettato del gas inerte (Ar). Il target Fe utilizzato è spesso 0.9 mm e con purezza al 99.9% fornito da TESTBOURN. Gli ioni positivi del gas vengono attratti dal potenziale negativo applicato al target, dando vita al processo sopra descritto. Gli atomi staccati vanno a depositarsi in tutte le superfici della camera, compresa quella esposta del campione. Quest'ultimo è montato su un supporto posto a $\simeq 4$ cm dal target di ferro e durante il processo di sputtering viene ruotato, così da ottenere una buona omogeneità nello spessore del film depositato. La calibrazione del processo è stata studiata in [40] e il tasso di deposizione è stato stimato essere $(4.15 \pm 0.02) \cdot 10^{14} \text{ atm/s cm}^2$. La deposizione del film risulta essere omogenea entro i 2 nm.

Processo di diffusione

Solitamente il processo di diffusione è trattato con il modello Fick descritto dalle due leggi di Fick che nel caso unidimensionale sono

$$1^\circ \text{ legge : } J = -D \frac{\partial C(x)}{\partial x}; \quad (3.1a)$$

$$2^{\circ} \text{ legge : } \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right); \quad (3.1b)$$

dove J è il flusso di specie diffondente, C è la concentrazione di specie diffondente e D è il *coefficiente di diffusione*. Nel caso in cui il coefficiente di diffusione D sia indipendente dalla quantità di drogante, così come si verifica nel caso di sistemi diluiti, la soluzione delle eq. di Fick è più facile da determinare. Grazie all'approssimazione di indipendenza di D dalla concentrazione di drogante, con appropriate condizioni iniziali e al contorno, la seconda legge di Fick può essere risolta analiticamente. Le soluzioni così ottenute sono spesso utilizzate come stima al primo ordine della distribuzione di drogante, anche nel caso di concentrazioni non così basse da permettere l'approssimazione di indipendenza di D . Questo è il caso considerato nel presente lavoro di tesi, nel quale la sorgente di ferro è finita e diffonde nella direzione perpendicolare alla superficie del campione, portando alla seguente soluzione del modello di Fick:

$$C_{Fe} = \frac{N_{Fe}}{\sqrt{\pi D_{Fe} t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{Fe} t}\right) \quad (3.2)$$

dove N_{Fe} è il ferro totale, pari al ferro totale depositato durante lo sputtering, x è la profondità rispetto alla superficie e t è il tempo di durata del processo. Perciò, se il film di ferro è completamente diffuso all'interno del niobato di litio, il profilo di concentrazione in funzione della profondità segue un andamento semi-gaussiano. La concentrazione di drogante alla superficie, c_{sup} , si può ricavare con processi di interpolazione, ottenendo perciò

$$C_{sup} = \frac{N_{Fe}}{\sqrt{\pi D_{Fe} t}}; \quad (3.3)$$

$$D_{Fe} = \frac{\omega^2}{2t} \quad (3.4)$$

ove ω indica la FWHM della semi-gaussiana interpolante.

La stima del valore del coefficiente di diffusione del ferro lungo la direzione cristallografica \hat{x} è stata studiata in campioni caratterizzati da differenti quantità di drogante e diffusi in atmosfera di O_2 [40]. La conoscenza dei coefficienti di diffusione permette di scegliere a priori la temperatura e la durata del processo per ottenere il profilo e la concentrazione superficiale desiderata. Il calcolo del coefficiente di diffusione lungo la direzione \hat{c} viene presentato nel paragrafo 3.3.1.

Per questo lavoro di tesi il ferro viene diffuso all'interno del $LiNbO_3$ con l'esecuzione di trattamenti termici realizzati con lo stesso forno utilizzato per i processi di ossido-riduzione. La diffusione può avvenire in vuoto o in differenti atmosfere, il cui unico effetto è quello di cambiare lo stato di valenza del drogante e preservare la qualità cristallina del substrato. Lo studio sistematico dei processi diffusivi di Fe in $LiNbO_3$, riportato in [37], indica il trattamento in atmosfera di O_2 come il migliore in quanto il più riproducibile. Inoltre la presenza di O_2 durante il processo di diffusione impedisce la diffusione del litio verso l'esterno. Il ferro diffuso risulta per la maggior parte nello stato di valenza 3+ e per alzare il

rapporto di riduzione il campione deve essere sottoposto ad un ulteriore trattamento termico, questa volta in atmosfera riducente ($\text{Ar}+\text{H}_2$). Dopo trattamenti di ossido-riduzione, descritti nel paragrafo 3.2, il profilo di concentrazione al variare della profondità mantiene ancora la caratteristica forma semi-gaussiana (figura 3.3).

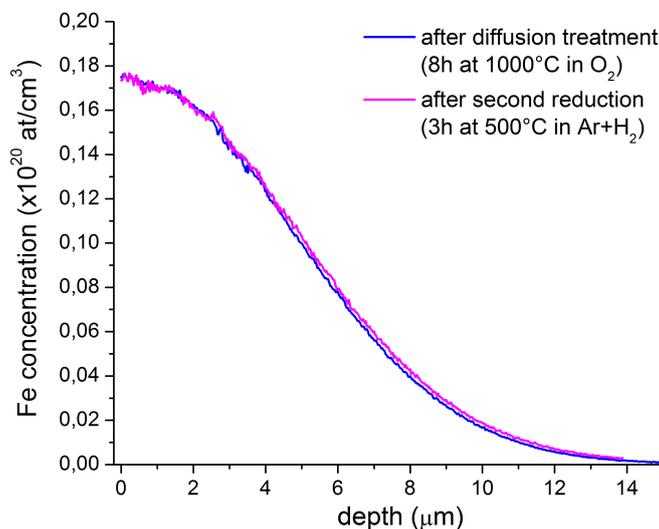


Figura 3.3: Profili SIMS relativi allo stesso campione diffuso ferro nella direzione cristallografica \hat{x} del niobato di litio prima e dopo un trattamento riducente.

3.2 Trattamenti termici

Il $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$, sia drogato in volume che per diffusione, può essere sottoposto anche a trattamenti termici in opportune atmosfere volti a variare il *rapporto di riduzione*, R , definito come $R = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$. Un cristallo di tipo as-grown presenta un rapporto di riduzione che si aggira attorno all'1%. Con atmosfere ricche di ossigeno si ottengono campioni con $R < 1\%$ (ossidati), mentre è necessaria un'atmosfera di $\text{Ar}+\text{H}_2$ per avere $R > 1\%$ (ridotti).

I trattamenti termici sono stati eseguiti con il forno GERO GMBH che consente di lavorare o in vuoto o in differenti atmosfere garantendo l'omogeneità della temperatura in una zona centrale di circa 5 cm. I campioni vengono adagiati su un supporto di allumina con il compito di isolare il campione evitandone la contaminazione con il materiale sottostante. A sua volta tale supporto viene posizionato su di un'asta di quarzo che permette di inserirlo agilmente nel forno e di isolarlo, assieme ai campioni, dalla parete del forno evitando così la rottura del cristallo per eccessivi gradienti termici. Per lo stesso motivo le rampe di temperatura impostate non superano i $300\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$. Il processo di ossidazione avviene alla temperatura di $500\text{ }^\circ\text{C}$ in atmosfera di O_2 con flusso di $90\text{ NI}/\text{h}$. Analogamente la riduzione si ottiene con un flusso di $90\text{ NI}/\text{h}$ di $\text{Ar}+\text{H}_2$ (Ar 98%, H_2 2%) alla temperatura di $500\text{ }^\circ\text{C}$. La scelta di operare a questa temperatura dipende dalla necessità di non promuovere un'ulteriore diffusione del drogante all'interno del substrato. In figura 3.3 si può notare come il profilo di concentrazione del ferro nel caso di un campione diffuso non vari dopo il trattamento riducente a $500\text{ }^\circ\text{C}$. La

durata dei processi dipende dal grado di riduzione desiderato. Generalmente due trattamenti che presentano parametri di atmosfera, tempo e temperatura uguali non generano un'ossidazione necessariamente identica. Il processo dipende infatti anche dalle caratteristiche del campione: grado di riduzione iniziale e concentrazione di ferro.

3.3 Caratterizzazione dei campioni

Le proprietà fisiche ed ottiche del niobato di litio drogato ferro dipendono fortemente dalla concentrazione di ferro e dal suo grado di riduzione. A seguire vengono riportate due tecniche di caratterizzazione utilizzate per quantificare questi parametri nei campioni utilizzati.

3.3.1 Spettrometria di massa di ioni secondari

La caratterizzazione composizionale è eseguita per mezzo della *spettrometria di massa di ioni secondari* (SIMS). Questa tecnica analitica è usata per caratterizzare la regione vicino alla superficie del campione, bombardandola con un fascio energetico di ioni primari e analizzando le particelle secondarie cariche così emesse dalla superficie stessa. Questa tecnica è fondamentale per capire come il ferro diffonde all'interno del substrato perché permette, al variare del processo di erosione, di quantificare il ferro presente sotto la superficie del campione, ottenendo un profilo di concentrazione in profondità.

Al fine di avere una stima del coefficiente di diffusione lungo l'asse polare, D_z , sono stati preparati tre campioni con diverso profilo di concentrazione di ferro. Sul campione è stato depositato un film sottile di Fe per un tempo di deposizione pari a $t_{dep} = 150$ s. Successivamente i campioni sono stati sottoposti a trattamenti termici a 1110°C , rispettivamente per 0.5 h, 1 h e 2 h come riportato schematicamente in tabella 3.1).

Tabella 3.1: Campioni analizzati con la tecnica SIMS per la stima di D_z . Per ogni campione sono riportati i parametri caratteristici del processo di diffusione come il tempo di sputtering (t_{dep}) e il tempo del trattamento di diffusione in O_2 a 1100°C (t_{diff}).

Nome campione	t_{dep} [s]	t_{diff} [min]
212.6	150	30
212.13.1	150	60
212.13.2	150	120

A titolo di esempio la figura 3.4 riporta il profilo di concentrazione del ferro, ottenuto con la tecnica SIMS dal campione numero 212.13.1. Dall'interpolazione dei dati con una funzione semi-gaussiana è stato possibile ricavare la concentrazione superficiale e la profondità media del drogante:

$$c_{sup} = (2.13 \pm 0.01) \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3; \quad w = (2.39 \pm 0.01) \mu\text{m}.$$

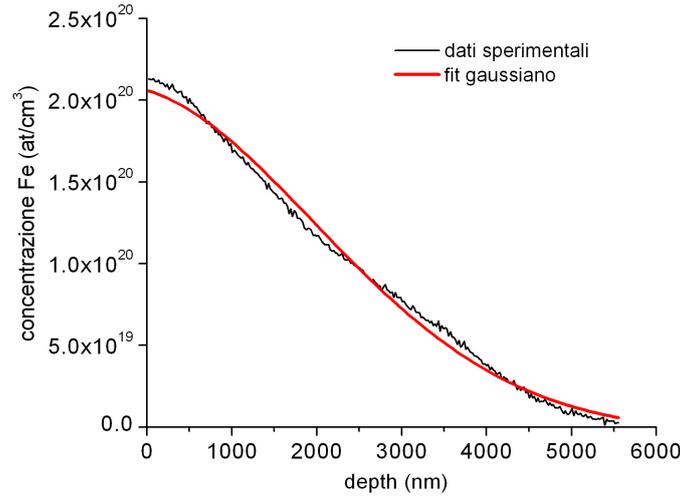


Figura 3.4: Profilo di concentrazione del ferro nella direzione \hat{z} del niobato di litio all'interno del campione numero 212.3.1, ottenuto con la tecnica SIMS.

Il coefficiente di diffusione del ferro lungo la direzione \hat{z} a 1100°C è pari a

$$D_z^{1100^\circ\text{C}} = (8.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$$

che risulta circa quattro volte minore rispetto a quello relativo alla direzione \hat{x} ($D_x^{1100^\circ\text{C}} = (3.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$).

3.3.2 Assorbimento ottico

Un parametro molto importante da cui dipendono le proprietà fotorifrattive del $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ è il grado di riduzione R . Le misure di assorbimento ottico permettono di stimare la concentrazione di ioni Fe^{3+} e Fe^{2+} e quindi di calcolare il grado di ossidazione o riduzione di un campione di $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$.

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

$$I_T^{(\lambda)} = I_0 e^{-\alpha^{(\lambda)} d} \quad (3.5)$$

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

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}}^{(\lambda)} = \sigma_{\text{Fe}^{2+}}^{(\lambda)} [\text{Fe}^{2+}] \quad (3.6)$$

dove $\sigma_{\text{Fe}^{2+}}^{(\lambda)}$ rappresenta la sezione d'urto del Fe^{2+} alla lunghezza d'onda λ . Dal momento che la banda di assorbimento D dipende solo dalla concentrazione di Fe^{2+} , si è preso come riferimento la lunghezza d'onda di $\lambda = 532 \text{ nm}$, la cui sezione d'urto è [38]

$$\sigma^{532} = (3.95 \pm 0.08) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2.$$

È quindi possibile ricavare la concentrazione di Fe^{2+} una volta noto il coefficiente di assorbimento alla medesima lunghezza d'onda. Definendo con $A = \alpha d$ l'assorbanza, il valore fornito dallo spettrofotometro è $A^{sper} = \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right)$ dove I_0 è l'intensità iniziale e I_T l'intensità trasmessa, è cioè espresso come un logaritmo in base 10 invece del valore di assorbanza dato per definizione che sarebbe $A = \ln\left(\frac{I_0}{I_T}\right)$. Al valore fornito dallo spettrofotometro questo valore bisogna sottrarre l'assorbimento del cristallo puro che tiene conto della presenza della matrice, ossia della perdita di intensità dovuta alla riflessione del fascio alle superfici del cristallo e all'assorbimento da parte degli atomi impurezza presenti nel materiale. Da precedenti studi [37] si ha:

$$A_{crystal}^{sper} = (0.13 \pm 0.01). \quad (3.7)$$

A partire dal valore così corretto si ha perciò che l'assorbanza è $A = A^{sper} \cdot \ln(10)$, da cui, conoscendo lo spessore del campione d , si calcola il coefficiente di assorbimento $\alpha = A^{sper} \cdot \ln(10)/d$ e conseguentemente la concentrazione di ioni ferro 2+:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{A^{sper} \cdot \ln(10)}{d \sigma_{\text{Fe}^{2+}}^{(\lambda)}}. \quad (3.8)$$

La concentrazione di ioni ferro 3+ viene calcolata per differenza dal valore nominale di ferro totale presente nel campione nel caso di drogaggio in volume. La stima di $[\text{Fe}^{tot}]$ nel caso di campioni diffusi viene fatta sfruttando la presenza di una *banda isosbetica* a 342 nm, trovata sperimentalmente nei campioni diffusi ferro e riportata per la prima volta da Ciampolillo et al. [39]. È stato dimostrato che l'assorbimento a questa lunghezza d'onda è proporzionale solamente alla concentrazione totale di ferro diffuso nel substrato, indipendentemente dal grado di riduzione, e a cui corrisponde una sezione d'urto calcolata sperimentalmente:

$$\sigma_{342} = (13.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2. \quad (3.9)$$

Capitolo 4

Intrappolamento su superficie di $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$

Le prove preliminari e lo studio dell'intrappolamento in funzione delle caratteristiche dei campioni di $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ sono state effettuate direttamente sulla superficie dei campioni. È stato costruito ed ottimizzato un apparato per la scrittura di campi di carica spaziale nel materiale e per l'acquisizione di immagini di particelle intrappolate otticamente. In questo capitolo vengono presentati il metodo sperimentale adottato e i risultati delle misure sistematiche fatte in funzione del tempo di illuminazione, del drogaggio e del grado di riduzione dei campioni.

4.1 Metodo e materiali

4.1.1 Apparato ottico

L'apparato ottico utilizzato per la prima parte di questo lavoro di tesi è schematizzato in figura 4.1. L'apparato è stato montato su di un banco ottico in fasi successive verificando ogni volta l'allineamento del fascio di cui sono stati caratterizzati la dimensione e la potenza in uscita dall'obiettivo.

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 polarizzato linearmente con polarizzazione perpendicolare al banco ottico e a seguire passa attraverso una lente dalla focale di 5 cm, allo scopo di avere un fascio molto allargato allontanandosi da quest'ultima ottica. Alla distanza di circa 70 cm il fascio viene riflesso dallo specchio M_1 su di una fenditura rettangolare 1.8×2.1 cm². Tale fenditura serve a selezionare la zona più omogenea del fascio il cui diametro, in tale posizione, ha raggiunto il valore di 4 cm circa. Il cammino del fascio, sempre parallelo al banco ottico, viene allungato ulteriormente facendolo riflettere su M_2 e dopo una distanza di 60 cm lo specchio M_3 devia il fascio rendendolo perpendicolare al banco ottico. La fenditura F_2 , posizionata immediatamente a seguire, è a forma rettangolare. La porzione di fascio selezionata viene

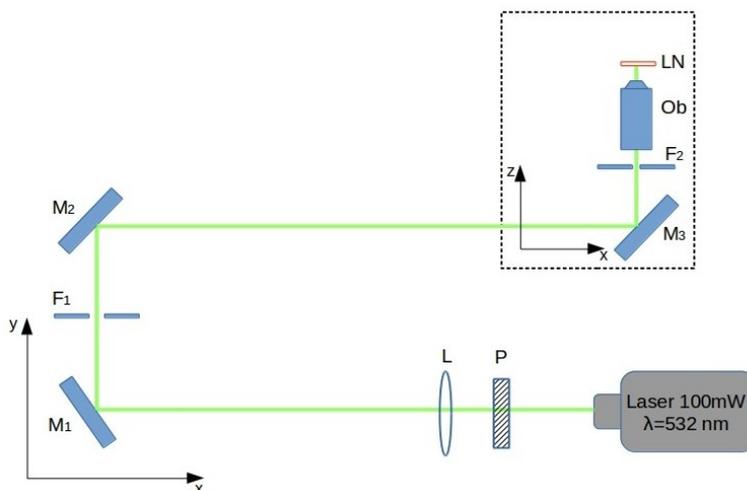


Figura 4.1: Schema dell'apparato ottico.

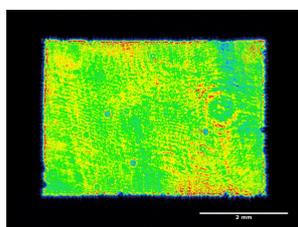


Figura 4.2: Immagine del pattern di scrittura raccolta all'uscita dell'obiettivo.

focalizzata da un obiettivo $10\times$ e il campione è posto ad una distanza tale da avere un pattern di luce rettangolare dalle dimensioni di circa $1.5 \times 1 \text{ mm}^2$ sulla sua superficie superiore (figura 4.2), variabile a seconda dell'ottimizzazione dell'apparato. A causa dell'ingombro del supporto per il campione, quest'ultimo non può essere posizionato più vicino all'obiettivo e quindi questa dimensione del pattern è la più piccola ottenibile. La potenza del laser sul campione varia tra $0.5\text{-}1.3 \text{ mW}$ a seconda dell'ottimizzazione dell'apparato che per ottimizzare le prestazioni è stato periodicamente modificato. Il portacampione è ancorato ad un perno che consente la rotazione del supporto; due stop meccanici permettono di riposizionarsi in modo riproducibile sopra il fascio di scrittura e sotto il sistema di acquisizione. Il microscopio DINO-LITE, utilizzato per la registrazione di immagini, è collegato direttamente ad un computer. Facendo riferimento alla figura 4.2 la polarizzazione del fascio risulta parallela al lato lungo o corto del rettangolo a seconda della configurazione utilizzata.

4.1.2 Procedura sperimentale

I metodi di deposizioni di particelle sui campione per ottenere intrappolamento ottico sono vari. In particolare per questo lavoro di tesi sono state indagate la deposizione in aria e la deposizione utilizzando una sospensione liquida.

Le prime prove di deposizione in aria sono state fatte utilizzando particelle cariche così da aspettarsi intrappolamento per elettroforesi. Si è proceduti provando a depositare particelle direttamente sulla superficie del campione prima che questo venisse illuminato. Un primo problema legato all'utilizzo di questa tecnica di deposizione è dato dal fatto che le particelle tendono a formare agglomerati di dimensione millimetrica difficilmente separabili, impedendo così la realizzazione di una deposizione uniforme sulla superficie del campione nonostante l'utilizzo del setaccio. Un secondo problema si è riscontrato nell'adesione delle particelle sul campione a causa dell'umidità dell'ambiente; in pochi minuti, una volta a contatto con la superficie, le particelle formano dei blocchi tra di loro molto difficili da rimuovere per soffiaggio. Non si riescono perciò a distinguere le particelle intrappolate a causa della presenza di un campo di carica spaziale da quelle semplicemente incollate alla superficie.

Un altro tentativo è stato quello di spargere, sempre in aria, le particelle cariche dopo aver scritto un pattern di carica sul cristallo. La figura 4.3 mostra un esempio di intrappolamento ottenuto con questa procedura. Il metodo non permette di avere risultati facilmente riproducibili per quanto detto sopra ed inoltre non si può controllare la quantità di particelle depositata. In aggiunta a questi aspetti si presenta anche il problema della pulizia delle ottiche che viene compromessa cospargendo polveri.



Figura 4.3: Intrappolamento per elettroforesi di particelle cariche positivamente di toner giallo (BROTHER TN 328Y) sulla faccia Z+ del campione 190.21. La deposizione è in aria, dopo la scrittura del campo di carica spaziale.

È stata infine sperimentata la deposizione in sospensione liquida e dopo i primi risultati positivi sono stati testati differenti combinazioni particelle-fluido. Gli oli decano e tetradecano ($\sigma < 10^{-15}$ S/cm) sono risultati essere dei buoni candidati in quanto non mascherano la carica superficiale del niobato e non presentano una viscosità tale da impedire alle particelle di muoversi. Per questioni di reperibilità e prezzo si è deciso di utilizzare il decano come fluido di sospensione, abbinando particelle di toner chimico nero e particelle sferiche di carbone rispettivamente per gli esperimenti di elettroforesi e di dielettroforesi.

Il toner utilizzato, HP COLOR LASERJET 2500, presenta una composizione a più elementi: polimero legante (40-65%), ossido di ferro (30-50%), pigmento (carbone nero 0-6%), CCA (charge control agent 0-4%) e additivi superficiali. Il CCA a seconda della sua natu-

ra può portare ad avere caricamento positivo o negativo nelle microparticelle, nel caso di questo lavoro di tesi quello impiegato è carico positivamente, a meno di una piccola minoranza neutra. La dimensione media delle particelle di toner è $5\ \mu\text{m}$. Le particelle di carbone (99.95%), fornite da ALDRICH CHEMISTRY, sono sferiche con diametro nel range $2\text{-}12\ \mu\text{m}$ e costante dielettrica $\sigma_{GC}=700\ \text{S/cm}$.

La procedura sperimentale per le misure di intrappolamento può essere, in generale, riassunta nei seguenti passaggi:

1. il campione viene lavato e strofinato con un panno bagnato di acetone allo scopo di togliere eventuali residui di soluzione dalle misure precedenti. Grazie allo strofinamento con acetone, inoltre, le cariche superficiali sul campione vengono compensate, eliminando eventuali pattern di carica superficiali;
2. il campione viene posizionato sul porta campione sopra all'obiettivo, prestando attenzione alle direzioni cristallografiche rispetto alla polarizzazione della luce;
3. si procede con l'illuminazione del campione per il tempo desiderato;
4. il portacampione viene ruotato sotto il microscopio digitale e sulla sua superficie superiore vengono depositate due gocce di soluzione con particelle;
5. viene acquisita infine un'immagine della superficie del campione.

Questa procedura sperimentale risulta particolarmente riproducibile in quanto permette di depositare sempre la stessa quantità di particelle ed inoltre assicura il mantenimento della pulizia dell'apparato.

4.2 Dielettroforesi

È stato investigato l'intrappolamento per dielettroforesi utilizzando un pattern di illuminazione rettangolare e depositando una soluzione di decano e particelle di carbone sulla superficie dei cristalli dopo la scrittura del campo. La dielettroforesi attesa è di tipo attrattivo in quanto il coefficiente di Clausius-Mossotti (formula 2.34) assume un valore circa unitario in quanto $\sigma_p = \sigma_{GC} = 700\ \text{S/cm}$ e $\sigma_m = \sigma_{\text{decano}} < 10^{-15}\ \text{S/cm}$.

I campioni utilizzati per queste prove sono il 190.21 (Z-cut, $R=(35.3\pm 0.2)\%$, $[\text{Fe}_{\text{tot}}]=0.1\%$) e il 151.20.1 (Y-cut, $R=(45.9\pm 0.3)\%$, $[\text{Fe}_{\text{tot}}]=0.1\%$) e il pattern è dato da luce a $\lambda = 532\ \text{nm}$ polarizzata parallelamente al lato corto del rettangolo (parallelamente alla direzione \hat{c} per il campione Y-cut e a \hat{y} per lo Z-cut), che incide sul campione con una potenza di circa $0.87\ \text{mW}$. Per entrambi i campioni sono state prese delle immagini dell'intrappolamento per diversi tempi di illuminazione. I risultati vengono riportanti a seguire.

4.2.1 Studio in funzione del tempo di illuminazione

Campione 151.20.1 (Y-cut)

Sono stati fatti degli esperimenti di dielettroforesi sul campione Y-cut 151.20.1 variando il tempo di illuminazione. La soluzione utilizzata è di particelle di carbone in decano, depositata in seguito all'illuminazione. In figura 4.4 vengono riportate le immagini dell'intrappolamento per diversi tempi di illuminazione con pattern rettangolare $\simeq 1.5 \times 2 \text{ mm}^2$. La polarizzazione della luce e l'asse polare \hat{c} sono paralleli tra loro e perpendicolari alle zone di intrappolamento (in figura 4.4 l'asse \hat{c} giace in direzione verticale).

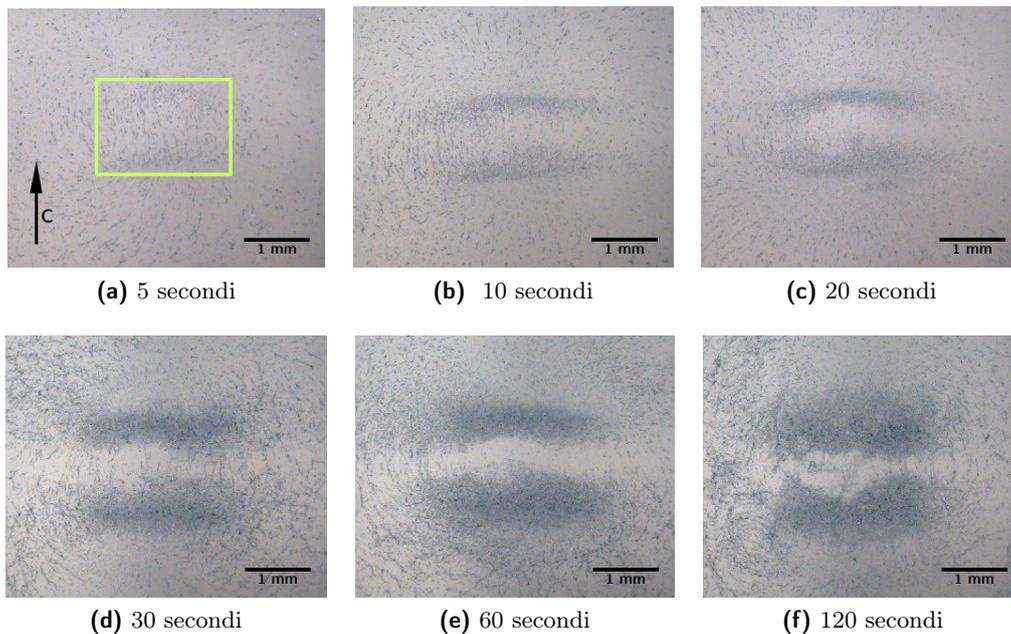


Figura 4.4: Intrappolamento per dielettroforesi sulla superficie del campione 150.20.1 di particelle di carbone in decano (0.003 g/ml). Potenza sul campione $P = 0.87 \text{ mW}$. In figura (a) è rappresentata la zona di illuminazione.

In accordo con le previsioni teoriche la corrente fotovoltaica si manifesta prevalentemente lungo l'asse z (\hat{c}) del materiale, pertanto lungo tale direzione, ai bordi della zona illuminata, si ha un maggior accumulo di cariche e quindi un gradiente del campo elettrico più grande. Ci si aspetta pertanto che le particelle vengano intrappolate in tali zone, indipendentemente dal verso dell'asse z . Tale previsione è confermata sperimentalmente, come si può osservare in figura 4.4.

Si noti inoltre che, con l'aumentare del tempo di scrittura, il pattern di intrappolamento diventa via via meno definito, aumentando la larghezza della zona di intrappolamento da $\simeq 0.2 \text{ mm}$ a $\simeq 0.9 \text{ mm}$. Questo comportamento si giustifica pensando a come cresca esponenzialmente nel tempo il campo interno del cristallo (equazione 2.17): all'aumentare della separazione di carica aumenta il gradiente del campo e conseguentemente l'intrappolamento risulta maggiore e spazialmente più esteso. Questo andamento crescente continua fino a raggiungere il valore di saturazione del campo che, per questo campione e a questa

intensità, si ottiene teoricamente dopo cinque volte il tempo $\tau=(190\pm 20)\text{s}$, caratteristico dell'esponenziale che descrive l'andamento $E_{sc}(t)$ (equazione 2.17). Un altro fattore da considerare nel giustificare questo allargamento è il fatto che dopo un tempo di scrittura dell'ordine di un minuto inizia ad essere importante la variazione dell'indice di rifrazione ad opera dell'effetto elettro-ottico. Una volta variato localmente l'indice di rifrazione la luce viene parzialmente diffratta, rendendo meno definiti i bordi del pattern luminoso che incide sul campione. I bordi di intrappolamento sono perciò, anche per questo, meno definiti.

Campione 190.21 (Z-cut)

Sono stati fatti degli esperimenti di dielettroforesi sul campione Z-cut 190.21 variando il tempo di illuminazione. Il pattern utilizzato è rettangolare con dimensioni di circa $1.5 \times 2 \text{ mm}^2$, con polarizzazione parallela al lato corto (ossia lungo l'asse y orizzontale nelle figure 4.6). La soluzione utilizzata è di particelle di carbone in decano, depositata a illuminazione completata. I risultati di intrappolamento ottenuti ed i corrispondenti profili di concentrazione nella direzione parallela alla polarizzazione sono presentati in figura 4.6.

La prima cosa che si può notare dalle immagini è la presenza di intrappolamento maggiore in corrispondenza dei bordi del pattern di illuminazione. Si tratta dell'effetto spalla descritto nel paragrafo 2.3.2 che inizia ad essere importante al di sotto di una distanza di $100 \mu\text{m}$ dalla superficie del campione, come verificato in questo caso specifico dal momento che le particelle hanno dimensione $< 10 \mu\text{m}$.

Attorno alla zona illuminata va a crearsi un'apparente zona di svuotamento. La spiegazione deve essere cercata considerando un'immagine intera (figura 4.5) dell'intrappolamento per dielettroforesi. Attorno all'intrappolamento principale si nota la presenza di un'alta concentrazione di particelle con distribuzione circolare. Questo intrappolamento secondario non può essere attribuito allo spostamento di cariche indotto dalla luce riflessa dal campione sull'obiettivo e viceversa. Infatti, considerando un coefficiente di riflessione del campione $R \simeq \left(\frac{n_o - n_{aria}}{n_o + n_{aria}} \right)^2 = 0.16$ si ha che il 16% di luce viene riflessa dalla prima faccia del campione, tornando quindi verso l'obiettivo. A sua volta, dal vetro di quest'ultima ottica, solo il 4% dell'intensità viene nuovamente riflessa sul campione dando un'intensità risultante di scrittura di almeno tre ordini di grandezza più piccola e quindi trascurabile. È stato inoltre verificato che coprendo le zone riflettenti dell'obiettivo con del materiale nero opaco non si osserva nessun cambiamento nel pattern di intrappolamento.

Non è al momento possibile verificare altre ipotesi, come ad esempio delle code dei campi esterne al pattern di illuminazione che portano ad un gradiente tale da generare la dielettroforesi osservata, poiché la simulazione e lo studio dei campi generati per effetto fotovoltaico richiedono l'implementazione di codici ex novo dal momento che non ne esistono. Pertanto, trascurando questo effetto ancora inspiegato, ci si è concentrati sull'analisi della zona di intrappolamento prevista dalla teoria posta in corrispondenza del pattern di illuminazione.

Per ogni immagine sono stati ricavati dei profili di concentrazione delle particelle lungo



Figura 4.5: Intrappolamento per dielettroforesi di particelle di carbone in decano (3 mg/ml). Campione 190.21 faccia Z+, potenza di scrittura $P = 0.87$ mW. Tempo di scrittura 20 minuti.

l'asse y (figura 4.6) utilizzando il software IMAGEJ. A partire da questi è stato possibile calcolare la dimensione del pattern di intrappolamento al variare del tempo e definire il gradiente dell'efficienza di intrappolamento lungo la direzione y , definendo un parametro di risoluzione w .

Per quanto riguarda la dimensione del pattern di intrappolamento non si è riscontrato nessun andamento chiaro nel tempo. I vari valori di larghezza si distribuiscono attorno al valor medio di (1.56 ± 0.07) mm con una deviazione da esso di 0.2 mm. Avendo stimato una larghezza del pattern di illuminazioni pari a (1.5 ± 0.1) mm, il modello per la forza di dielettroforesi generata da un pattern rettangolare presentato nel paragrafo 2.3.2 sembra essere verificato.

Il parametro rappresentativo della risoluzione spaziale dell'intrappolamento è w , ottenuto interpolando i profili di concentrazione nelle zone di crescita e decrescita della concentrazione a bordo zona con la funzione degli errori e la sua complementare:

$$f(x) = a \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x+b}{\sqrt{2}w}\right) + c; \quad f(x) = a \cdot \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x+b}{\sqrt{2}w}\right)\right) + c \quad (4.1)$$

Il parametro w indica la larghezza della funzione e quindi può essere utilizzato per stimare la dispersione delle particelle al bordo della zona illuminata. Per ogni profilo i due parametri w trovati, corrispondenti al lato destro e sinistro, sono stati mediati tra di loro in modo da compensare le asimmetrie del profilo dovute ad errori sperimentali. Le dispersioni ottenute sono presentate nel grafico 4.7 e hanno un andamento crescente al diminuire del tempo di illuminazione. I dati sono stati interpolati con un esponenziale decrescente del tipo $w(t) = a \cdot e^{-t/\tau} + b$. La scelta di interpolare i dati con una curva esponenziale è giustificata dal fatto che il campo di carica spaziale, causa dell'intrappolamento, cresce nel tempo con un andamento esponenziale. Confrontando inoltre i fit di altri set di valori del parametro w (presentati nella sezione 4.3.1), l'esponenziale è l'andamento con compatibilità con i dati maggiore rispetto ad altre funzioni polinomiali.

Considerando il tempo caratteristico di scrittura del campo di carica spaziale, che in questo caso vale $\tau = (730 \pm 40)$ s, si può notare come le immagini riportate mostrino intrappolamento anche a tempi più piccoli. Come nel caso dei campioni Y-cut, il parametro

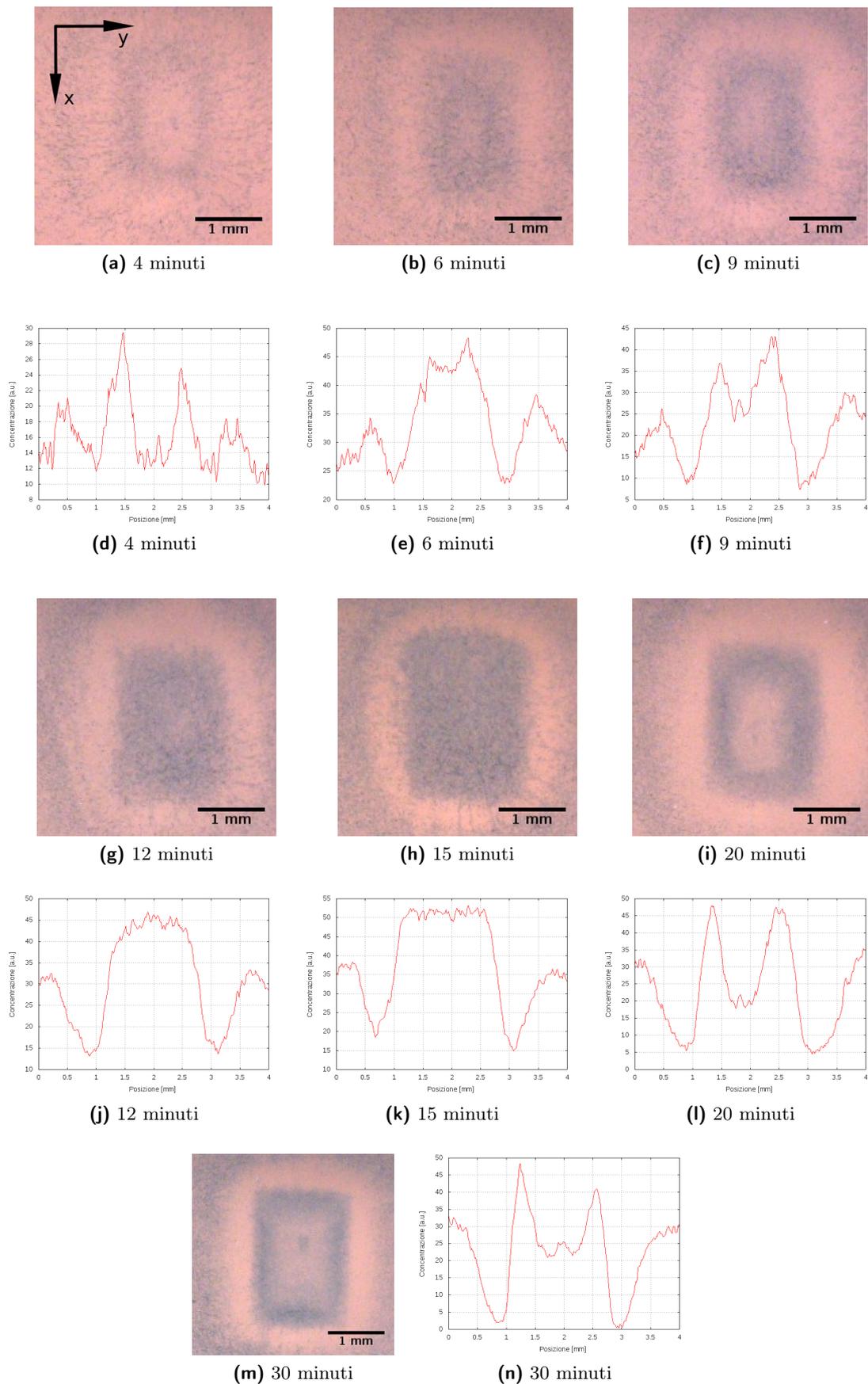


Figura 4.6: Intrappolamento per dielettroforesi di particelle di carbone in decano (3 mg/ml). Campione 190.21 faccia Z+, potenza di scrittura $P = 0.87$ mW.

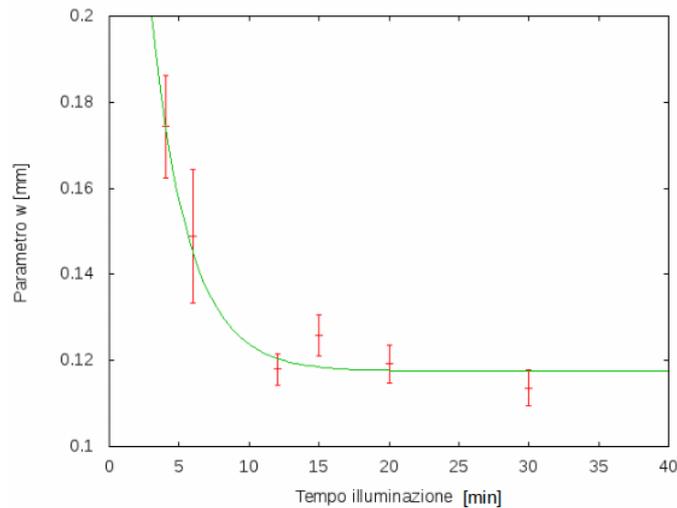


Figura 4.7: Parametro w in funzione del tempo di scrittura nel caso di intrappolamento per dielettroforesi sulla faccia Z+ del campione 190.21 con potenza di scrittura $P=0.87$ mW.

τ è indice del raggiungimento della saturazione dell'intrappolamento. Confrontando i profili dell'intrappolamento dopo 20 e 30 minuti di illuminazione si nota un andamento molto simile e delle quantità di particelle totali intrappolate compatibili tra loro.

4.3 Elettroforesi

È stato fatto uno studio sistematico dell'intrappolamento per elettroforesi in funzione delle caratteristiche dei campioni di niobato di litio drogato ferro e del tempo di illuminazione. In particolare su dei campioni Y- e Z-cut bulk as-grown, si è studiata la dipendenza dell'efficienza di intrappolamento dal tempo di scrittura. Si è poi proceduti indagando l'effetto di elettroforesi in funzione della concentrazione di ferro in campioni drogati in volume. Lo stesso studio è stato fatto su campioni diffusi ferro Z-cut, variando i parametri di deposizione e diffusione del drogante. Una volta trovato un protocollo di fabbricazione per i campioni $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ ottenuti per diffusione tali da permettere un buon intrappolamento, sono state studiate le differenze date dalla variazione del grado di riduzione.

4.3.1 Campioni drogati in volume

Studio in funzione di $[\text{Fe}_{tot}]$ su Z-cut

I campioni Z-cut presentati in tabella 4.1 sono stati utilizzati per prove di intrappolamento per elettroforesi in funzione della concentrazione di drogante nel campione. I campioni indagati presentano campi di carica spaziale a saturazione, E_{sc} , e tempi caratteristici, τ , differenti a seconda di $[\text{Fe}_{tot}]$ e del grado di riduzione e queste caratteristiche incidono sull'intrappolamento, determinandone la presenza e l'eventuale intensità.

I campioni utilizzati presentano, oltre che una concentrazione totale di ferro differente,

Tabella 4.1: Campioni di $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ Z-cut drogato in volume utilizzati per lo studio dell'intrappolamento per elettroforesi in funzione della concentrazione di ferro nel campione. I valori contraddistinti dal simbolo * presentano un errore maggiore del valore misurato.

Nome campione	$[\text{Fe}_{tot}]$ [% molare]	R [%]	τ [min]
122.7	0.002	$\simeq 2^*$	$\simeq 200^*$
117.1	0.005	$\simeq 1^*$	$\simeq 800^*$
112.2.2	0.01	5.2 ± 0.6	80 ± 10
201.6	0.05	15.7 ± 0.2	26 ± 3
190.21	0.1	35.3 ± 0.2	11 ± 2
163.1	1	0.83 ± 0.02	490 ± 70

anche un grado di riduzione diverso. I tempi caratteristici per la formazione dei campi di carica spaziale sono estremamente differenti e presentati in tabella 4.1. In ogni caso tutti i campioni sono stati testati illuminando con un pattern rettangolare ($\simeq 1.5 \times 2 \text{ mm}^2$, potenza $P=0.87 \text{ mW}$) per un tempo tarato in funzione del loro tempo caratteristico. Gli unici esiti positivi delle prove di intrappolamento sono presentati in figura 4.8.

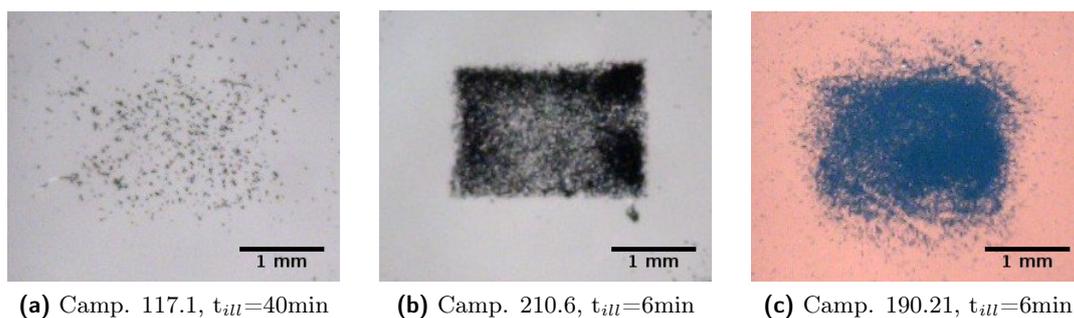


Figura 4.8: Intrappolamento per elettroforesi di particelle di toner esausto sulla superficie Z+ di campioni drogati in volume. Concentrazione di toner in decano 5 mg/ml e potenza sul campione $P = 0.460 \text{ mW}$

Il campione fortemente drogato (163.1) non presenta nessun intrappolamento probabilmente a causa del forte aumento del coefficiente di assorbimento del campione dato dal drogaggio. Inoltre, gli elettroni eccitati dalla poca intensità che raggiunge la zona superficiale in cui si vuole ottenere intrappolamento si ricombinano velocemente per l'alta densità di centri donori ed accettori, senza permettere la nascita di un campo di carica spaziale apprezzabile.

Nei campioni 122.7 e 112.2.2. non si è osservato nessun tipo di effetto di intrappolamento nonostante siano stati illuminati per due ore. Nel primo caso probabilmente la separazione di carica genera, a causa della bassa concentrazione di drogante, una carica netta sulla superficie troppo esigua per portare ad intrappolamento. Nel secondo caso ci si aspetterebbe invece di poter osservare l'effetto poiché il grado di riduzione è tale da portare ad un tempo caratteristico relativamente piccolo ($\tau = (80 \pm 10) \text{ min}$) e la concentrazione di ferro è mag-

giore di quella del 117.1 che ha dato risultati positivi. La mancanza di intrappolamento è probabilmente da attribuirsi alle dimensioni molto ridotte del campione e dalla presenza di zone di forte disomogeneità che, assieme al contributo dei bordi, portano alla formazione di campi differenti da quelli attesi.

Concludendo si può dire che, con un adeguato grado di riduzione, sopra la soglia di concentrazione di ferro pari a 0.005% molare il niobato di litio drogato in volume inizia a presentare degli effetti di intrappolamento per elettroforesi dati dall'insorgere di campi di carica spaziale. In ogni caso i tempi necessari per osservare un effetto di manipolazione interessante per poter essere utilizzato nello sviluppare un sistema applicato possono risultare troppo lunghi in caso di bassa riduzione. Nel fabbricare un campione, nell'ottica di utilizzarlo come pinzetta fotovoltaica, bisogna perciò ricercare una buona combinazione tra il parametro di concentrazione di drogante totale, $[Fe_{tot}]$, e il grado di riduzione, R .

Studio in funzione del tempo di illuminazione

I campioni drogati in volume, utilizzati per lo studio dell'intrappolamento per elettroforesi a seconda del tempo di illuminazione, sono stati tagliati dalla stessa boule, ma con orientazione differente: 190.21 (Z-cut, $R=(35.3\pm 0.2)\%$) e 190.24 (Y-cut, $R=(19.1\pm 0.2)\%$). La modalità di deposizione di particelle da intrappolare è quella precedentemente descritta: deposizione a fine scrittura di due gocce di toner nero in soluzione di decano. Di seguito vengono riportati i risultati dell'intrappolamento e le analisi fatte.

Campione Y-cut

La soluzione utilizzata per l'intrappolamento è di decano con particelle di toner nero alla concentrazione di 5 mg/ml. Il campione è stato illuminato per i tempi pari a 1, 3, 6 e 12 minuti, sapendo che il tempo caratteristico di scrittura del campo di carica spaziale è $\tau=(7\pm 1)$ min. Per tutti i tempi si è osservato intrappolamento netto nella zona corrispondente al lato Z+ del pattern di illuminazione (figura 4.9). Questa è una buona verifica del fatto che il toner presenti come unica carica quella positiva.

Dalle diverse immagini di intrappolamento sono stati ricavati i profili di concentrazione di particelle di toner e sono stati confrontati tra loro (figura 4.10). Si può notare una buona localizzazione delle particelle rispetto alla zona di accumulo di carica, cioè esattamente in corrispondenza del lato Z+ del rettangolo di illuminazione (rispetto alla scala della posizione in figura il lato si colloca circa a 2.5 mm). Le particelle si distribuiscono verso l'esterno del pattern di illuminazione, e non esattamente sopra la zona di accumulo, perché risentono della forza repulsiva dovuta alla carica positiva netta presente nel lato Z-. In particolare il profilo della misura a 12 min di illuminazione mette in chiara evidenza l'asimmetria del fenomeno.

Campione Z-cut

Il campione utilizzato è il 190.21 (Z-cut, $R=(35.3\pm 0.2)\%$) di cui sono state testate entrambe

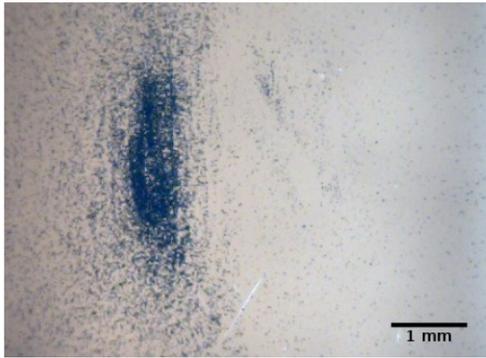


Figura 4.9: Toner in decano (5 mg/ml) depositato sul campione 190.24 (Y-cut) dopo la sua illuminazione per $t_{ill}=6 \text{ min}$ con potenza $P=0.46 \text{ mW}$ ed un pattern rettangolare $\simeq 1.5 \times 2 \text{ mm}^2$.

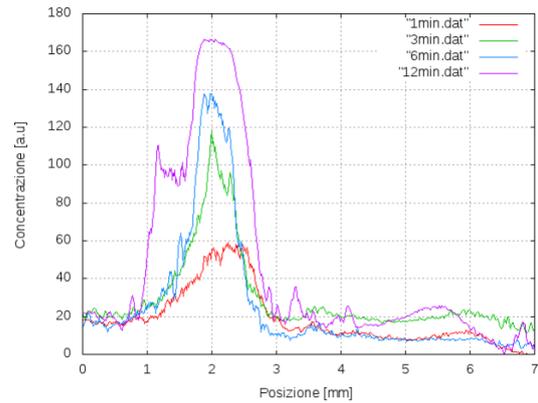


Figura 4.10: Profili di concentrazione di toner intrappolato sulla superficie del campione 190.24, relativi a tempi di illuminazioni differenti.

le facce. Ci si aspetta che, essendo le particelle di toner cariche positivamente, la faccia Z+ porti ad intrappolamento, mentre la faccia Z- a repulsione. In figura 4.11 sono presentate delle foto che confermano il comportamento atteso. Per motivi strumentali legati ad una migliore analisi delle immagini ci si è concentrati sull'intrappolamento sulla faccia +Z del campione: ne è stato fatto uno studio sistematico al variare del tempo di illuminazione, sia per ricercare l'andamento della quantità di toner totale intrappolata, sia per stimare la definizione della zona di intrappolamento. Il metodo di analisi delle immagini utilizzato presenta tuttavia un problema ad alto intrappolamento. Basandosi sulla creazione di un profilo in scala di grigi, dopo una certa soglia di particelle intrappolate, il sistema di elaborazioni delle immagini non permette di distinguere tra la situazione in cui è presente un solo strato di particelle coprenti e quella in cui invece ne siano presenti di più. Ad esempio nel grafico 4.12, dopo il tempo d'illuminazione di 20 secondi, è distinguibile un calo del valore dei dati rispetto all'andamento esponenziale atteso. I valori possono infatti essere interpolati con un andamento esponenziale che è giustificato dal fatto che ci si aspetta saturazione del campo di carica spaziale per alti tempi di illuminazione; tuttavia i dati raccolti presentano una saturazione aggiuntiva, quindi un abbassamento della coda, a causa del problema di analisi appena discusso. Questo lo si può dedurre dal valore della costante di decadimento che in questo caso vale $\tau_{exp} = (33 \pm 4) \text{ s}$, fortemente più basso rispetto al tempo caratteristico di scrittura del campo di carica spaziale ($\tau = (240 \pm 30) \text{ s}$). Interpolando i dati solamente fino ai 20 secondi si otterrebbe un tempo di decadimento dell'esponenziale di circa 90 secondi, più plausibile se confrontato a τ . Un tempo di risposta così rapido nel processo di intrappolamento per elettroforesi può anche essere dovuto al fatto che la forza di attrazione elettrostatica tra le particelle da depositare e le cariche accumulate alla superficie del campione risulti molto intensa fin dai primi istanti di illuminazione del materiale. Tale forza è abbastanza grande da vincere le forze di repulsione tra le particelle e le forze viscosive tra

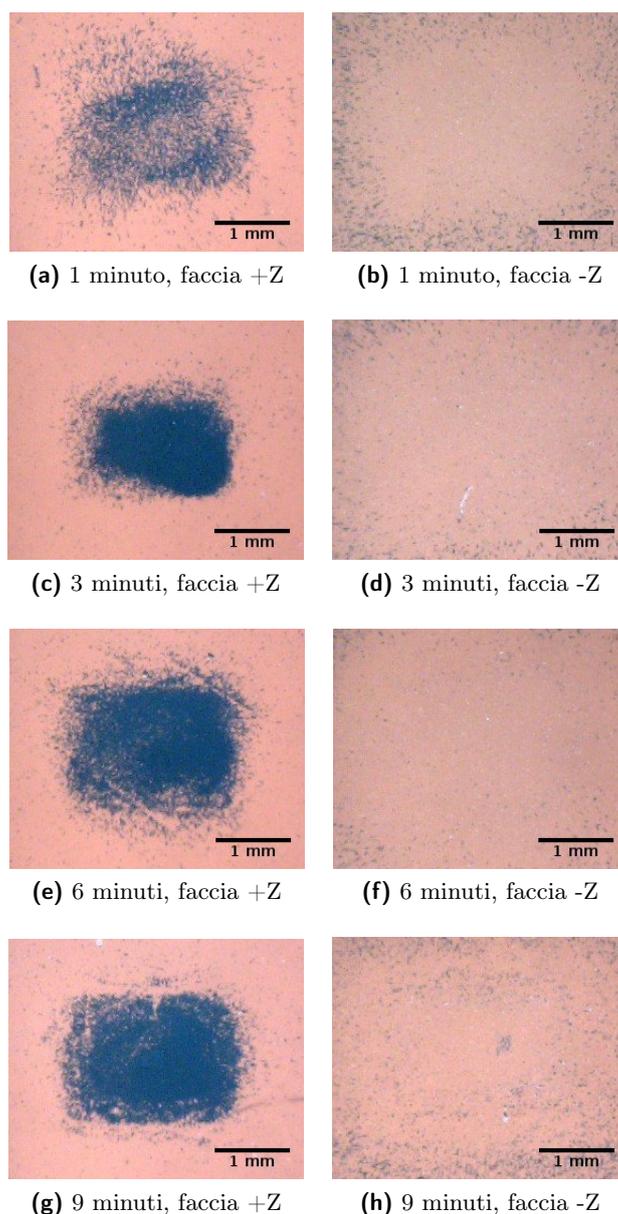


Figura 4.11: Intrappolamento di particelle di toner esausto in decano (5 mg/ml) sulle facce Z+ e Z- del campione 190.21. Potenza sul campione $P = 0.460$ mW

particella e fluido. Infatti per il campione in esame si ha che la densità di carica che viene fotoeccitata per unità di tempo è dell'ordine di circa $46 \mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$. A tempi maggiori cresce la densità di carica accumulata sulla superficie del campione, ma nel contempo anche l'interazione repulsiva tra i vari strati di particelle intrappolate fino ad ottenere una situazione di equilibrio.

La saturazione che si osserva nel grafico 4.12 è perciò una combinazione di vari motivi: saturazione della carica accumulata sulla superficie, equilibrio tra interazione particelle-campo di carica spaziale e repulsione tra le particelle ed infine saturazione data dal sistema di acquisizione. Non essendo noto il range di tempo in cui tali fattori agiscono e in che

misura contribuiscono all'andamento totale, per l'analisi dei profili, ci si è limitati a considerare solamente tempi di scrittura bassi ($t \leq 20$ s), nella zona in cui si può approssimare l'esponenziale ad un andamento lineare. In questo modo si è sicuri che il campo di carica spaziale non ha raggiunto il valore di saturazione, ma cresce linearmente con il tempo di illuminazione, ed inoltre si evitano errori sistematici introdotti con l'analisi delle immagini.

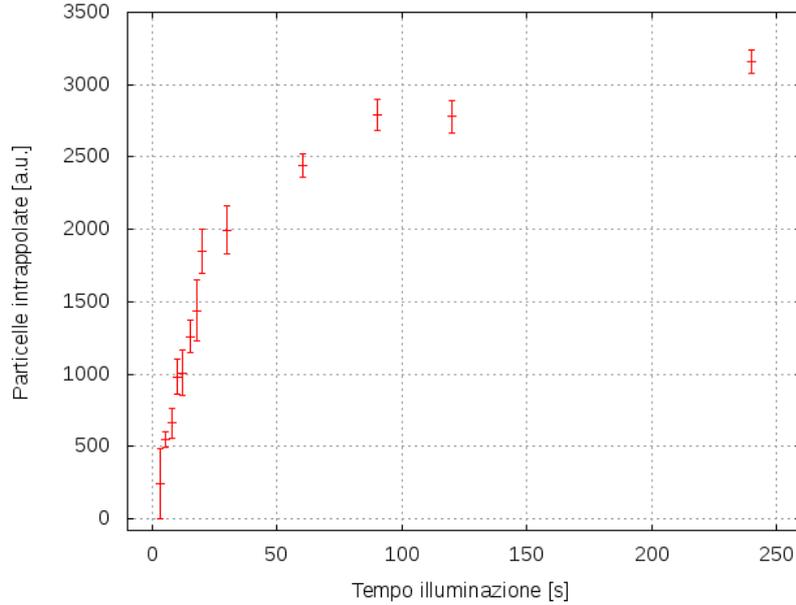


Figura 4.12: Concentrazione totale di particelle intrappolate al variare del tempo per l'intrappolamento sul campione 190.21 con concentrazione 5 mg/ml. $P=1.29$ mW di scrittura, area di scrittura $\simeq 1 \times 1.5$ mm².

Un modo per ovviare agli errori sistematici discussi sopra è quello di utilizzare delle concentrazioni minori di particelle, così facendo si è sicuri che la saturazione nella scala di grigi delle immagini avvenga a tempi più alti. A seguire vengono presentate le analisi relative all'intrappolamento da parte dello stesso campione, nelle stesse condizioni di illuminazione, di due soluzioni a concentrazione più alta (5 mg/ml) e più bassa (2 mg/ml). Il campione è stato illuminato con potenza $P=1.29$ mW in un'area $\simeq 1 \times 1.5$ mm² e polarizzazione della luce parallela al lato lungo del rettangolo (direzione asse y).

I grafici (a) e (c) di figura 4.13 presentano, al variare del tempo, la quantità totale di particelle intrappolate normalizzata sulla concentrazione. Il range di tempi indagato è stato scelto in modo da poter approssimare l'andamento esponenziale ad uno lineare. Si può notare come nel caso di bassa concentrazione non siano presenti misure relative a tempi inferiori agli 8 secondi. La spiegazione non è da attribuirsi ad un mancato intrappolamento, ma ad una incapacità di rivelarlo; a basse concentrazioni non si riesce a distinguere un profilo netto di intrappolamento perché le particelle coinvolte sono in numero troppo ridotto. I dati sono stati interpolati con una retta del tipo $y = a + b \cdot x$, ottenendo i coefficienti angolari:

$$b_{5\text{mg/ml}} = (83 \pm 7) \text{ s}^{-1}; \quad b_{2\text{mg/ml}} = (76 \pm 9) \text{ s}^{-1};$$

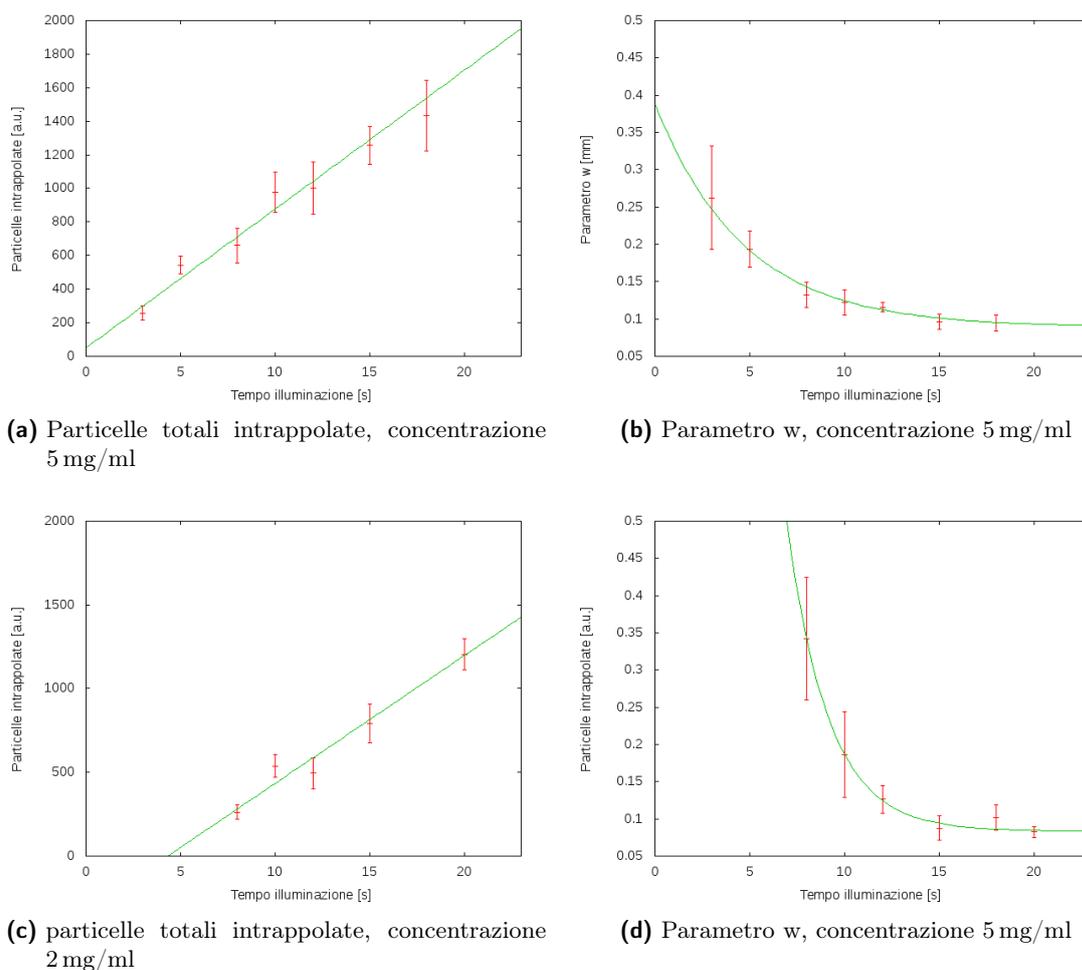


Figura 4.13: Concentrazione totale di particelle intrappolate e parametro w al variare del tempo di illuminazione sul campione 190.21 con due concentrazioni differenti di toner in decano. $P=1.29$ mW di scrittura, area di scrittura $\simeq 1 \times 1.5$ mm².

che risultano tra loro compatibili con compatibilità $\lambda=0.6$. Ci si aspetta perciò che l'efficienza di intrappolamento non dipenda dalla concentrazione di particelle utilizzata.

I grafici (b) e (d) di figura 4.13 presentano invece l'andamento del parametro w delle funzioni degli errori interpolanti le zone di pendenza dei profili, in funzione del tempo. In questo caso il range di tempi indagati è stato scelto in modo da non raggiungere la zona di saturazione. L'andamento più compatibile con i dati è un esponenziale del tipo $y = a \cdot e^{-x/t} + b$. I parametri di tempo ottenuti sono:

$$t_{5mg/ml} = (5 \pm 1) s^{-1}; \quad t_{2mg/ml} = (2.1 \pm 0.4) s^{-1}.$$

Si è notato che il rapporto tra le concentrazioni utilizzate ($\simeq 2.5$) e tra i due parametri di tempo (2.4 ± 0.5) sono tra loro compatibili, suggerendo così una possibile relazione che dovrà essere studiata più approfonditamente in futuro.

4.3.2 Campioni drogati per diffusione

Il limite dell'intrappolamento ottenuto con campioni di niobato di litio drogato in volume sta nella dimensione dei campioni Z-cut ottenibili con la crescita Czochralski. Nella prospettiva di integrare le tecniche di elettro- e dielettroforesi in un chip opto-fluidico (si veda capitolo 5) risulta necessario avere dei campioni Z-cut dalle dimensioni sufficienti per operare la chiusura del canale. Il substrato del chip, in cui sono presenti lo stadio ottico e microfluidico, ha dimensioni di un paio centimetri di lato mentre la crescita Czochralski permette di ottenere campioni circolari Z-cut con diametro non superiore a due centimetri. Come soluzione è stato proposto di utilizzare dei campioni Z-cut crystal drogati per diffusione termica. Questi vengono ricavati da wafer dal diametro di 5 cm e quindi non presentano problemi di dimensione. Oltre a tale motivazione vi è anche l'esigenza di riuscire a modificare solo localmente la risposta fotorifrattiva del substrato, nell'ottica di realizzare dispositivi opto-fluidici nei quali diverse zone del cristallo siano adibire a diverse funzionalità. Ad esempio tali potrebbero anche richiedere un'inibizione delle proprietà fotorifrattive del materiale, come nel caso di guide di luce o PPLN, piuttosto che un loro aumento.

In letteratura non è presente alcuna informazione riguardante le pinzette fotovoltaiche ottenute a partire da niobato di litio diffuso ferro. Parte del lavoro di tesi è stato speso quindi nel cercare di ottimizzare i parametri di deposizione e di diffusione del ferro nei cristalli allo scopo di ottenere una buona pinzetta fotovoltaica. I parametri variati sono stati la concentrazione totale di ferro diffuso e la profondità di diffusione. Una volta trovata una "ricetta" soddisfacente sono state studiate le caratteristiche dell'intrappolamento in funzione del grado di riduzione.

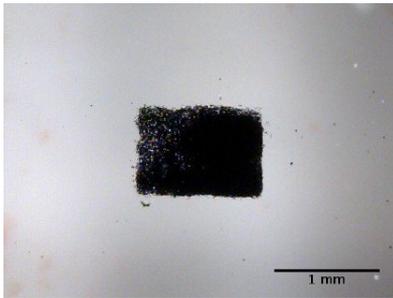
Prove preliminari

È stata condotta una prima analisi preliminare su vecchi campioni di LN diffuso ferro allo scopo di individuare un intervallo di concentrazioni superficiali e di profondità di drogaggio del materiale tali da permettere l'osservazione dell'intrappolamento di particelle. Ci si è quindi concentrati sullo studio di tre campioni, prodotti appositamente per avere dei profili di concentrazione entro gli intervalli individuati. I nuovi campioni sono stati drogati secondo i parametri riportati in tabella 4.2 in cui sono anche presentate le concentrazioni superficiali e le larghezze a metà altezza, w , delle semi-gaussiane che descrivono i profili di diffusione.

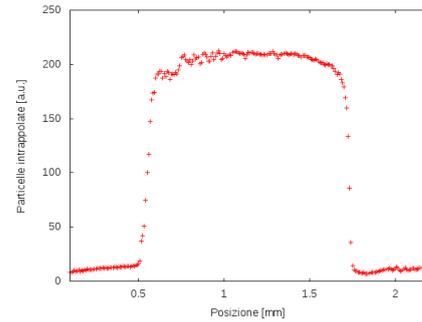
Alla fine del processo di diffusione i campioni risultano completamente ossidati e necessitano di trattamenti riducenti. I diversi cristalli sono stati sottoposti a trattamenti termici differenti a seconda del campione in base all'intrappolamento riscontrato nei vari casi. È stato effettuato uno studio sistematico variando progressivamente il grado di riduzione dei campioni e realizzando misure di intrappolamento ottico dopo ciascun trattamento riducente, al fine di correlare l'efficienza di intrappolamento con il grado di riduzione del substrato.

Tabella 4.2: Parametri del processo di drogaggio per diffusione sulla faccia Z+ dei campioni di test. L'asterisco (*) a fianco del nome del campione indica il drogaggio sulla faccia Z-.

Nome campione	t_{dep} [s]	t_{diff} [h]	T_{diff} [°C]	c_{sup} [10^{18} atm/cm ³]	c_{sup} [% molare]	w [μ m]
210.6	150	3.5	1050	153±5	0.81	2.9±0.1
210.7	50	3.5	1050	46.3±2	0.25	2.9±0.1
210.9	450	38	1100	99±4	0.52	14.8±0.6
210.3.2	450	38	1100	99±4	0.52	14.8±0.6
210.3.3*	450	38	1100	99±4	0.52	14.8±0.6



(a) Foto dell'intrappolamento.



(b) Profilo dell'intrappolamento.

Figura 4.14: Intrappolamento di particelle di toner in decano (5 mg/ml) sulla superficie del campione diffuso 210.3.2, $t_{ill}=5$ min e $P = 0.95$ mW.

Guardando un esempio di intrappolamento in un campione drogato per diffusione (figura 4.14) si noti la grande risoluzione spaziale con cui si ha intrappolamento, caratteristica comune a tutti i campioni drogati per diffusione testati. Il motivo sta nel fatto che la carica è fotoeccitata solamente nell'ultima decina di micron a ridosso della superficie dove sono presenti gli ioni ferro e perciò non sono presenti forti effetti di diffrazione del pattern di illuminazione ad opera della variazione dell'indice di rifrazione; le cariche risultano intrappolate esattamente in corrispondenza del pattern di illuminazione che si vede alla superficie del campione. Un altro aspetto da considerare è che il fascio di illuminazione è divergente e perciò, in sezione, l'area illuminata aumenta lungo la direzione di propagazione del fascio. Facendo riferimento all'immagine 4.15 è chiaro come la dimensione e la distribuzione spaziale della zona di carica eccitata cambi a seconda che il campione sia drogato in volume (in tutta la zona illuminata si ha movimento delle cariche nella direzione z) o diffuso ferro (la carica viene eccitata solo dove presente, cioè nello strato finale dove la divergenza del fascio è trascurabile). Nel caso di un campione drogato in volume questo effetto porta ad avere un certo gradiente di carica al bordo che non permette una risoluzione spaziale dell'intrappolamento pari a quella dei campioni drogati per diffusione. Questa disomogeneità, nel caso dei campioni drogati in volume, diminuisce ad alti tempi di illuminazione come verificato dall'andamento del parametro w presentato nel paragrafo 4.3.2.

Confrontando tra loro i vari profili di intrappolamento relativi a campioni con parametri

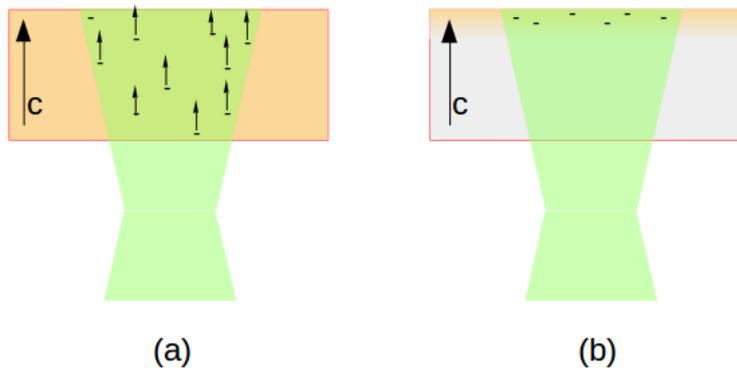


Figura 4.15: Zone di movimento di carica all'interno di un campione di niobato di litio drogato ferro in volume (a) e drogato per diffusione termica (b) a causa di un'illuminazione divergente.

di diffusione differenti (210.6-210.7-210.9) si possono fare diverse considerazioni:

- a parità (entro l'errore) di grado di riduzione ($R \simeq 5\%$), il campione 210.7 intrappola circa come il campione 210.6, mentre il campione 210.9 intrappola cinque volte di più rispetto a questi ultimi;
- il parametro w , indice della risoluzione spaziale, diminuisce al diminuire della concentrazione superficiale di ferro, in particolare $w_{210.6} \simeq 0.2 \text{ mm}$, $w_{210.7} \simeq 0.02 \text{ mm}$ e $w_{210.9} \simeq 0.03 \text{ mm}$;
- aumentando il grado di riduzione sia l'intrappolamento totale che la risoluzione spaziale aumentano. Ad esempio per il campione 210.6 passando da $R = (6 \pm 4)\%$ a $R = (17 \pm 7)\%$ si ha intrappolamento triplo ed il parametro w diminuisce di un ordine di grandezza.

Partendo da queste considerazioni sembra che tra i parametri più importanti per l'intrappolamento ci sia la concentrazione superficiale di drogante: più è grande, più è definito il pattern di intrappolamento. D'altra parte l'intrappolamento totale dipende dalla quantità di carica presente sulla superficie e i campioni con una quantità totale di ferro più grande sono in grado di fornire la maggior quantità di cariche. Per questi motivi si è scelto di approfondire lo studio dei campioni diffusi con i parametri $t_{dep} = 450 \text{ s}$ e $t_{diff} = 38 \text{ h}$ che sembrano essere i più efficienti. In particolare sono stati preparati due campioni, 210.3.2 e 210.3.2, drogati rispettivamente sulla faccia $+Z$ e $-Z$ e sul primo è stato fatto uno studio preliminare dell'efficienza al variare del grado di riduzione i cui risultati sono riportati in tabella 4.3.

In generale si può notare una buona risoluzione spaziale, che visivamente può essere ben apprezzata anche nella repulsione indotta dal campione 210.3.3 illuminato (figura 4.16). Inoltre, all'aumentare del grado di riduzione, a parità di tempo di illuminazione, come ci si aspettava l'intrappolamento cresce in efficienza. In particolare, all'aumentare del grado di riduzione, e quindi della quantità di cariche libere accumulate alla superficie, si osserva una

Tabella 4.3: Efficienza di intrappolamento in funzione del grado di riduzione, R , del campione 210.3.2, espressa in termini dei parametri intrappolamento totale e w . Il valore dell'intrappolamento totale è da considerarsi solamente indicativo dell'ordine di grandezza e viene perciò riportato senza errore. Il tempo di illuminazione del campione nei vari casi è costante: $t_{ill}=5\text{min}$.

R [%]	Intrappolamento totale [a.u.]	Parametro w [mm]
2 ± 1	80	0.05 ± 0.04
6 ± 1	77	0.06 ± 0.04
22 ± 6	208	0.025 ± 0.007

maggior risoluzione spaziale dell'intrappolamento dovuta ad una maggiore forza attrattiva esercitata sulle particelle da parte del substrato. Si è proceduti perciò in uno studio sistematico nel tempo dell'intrappolamento indotto da campioni diffusi ferro al variare del grado del riduzione. I risultati vengono presentati nel prossimo paragrafo.

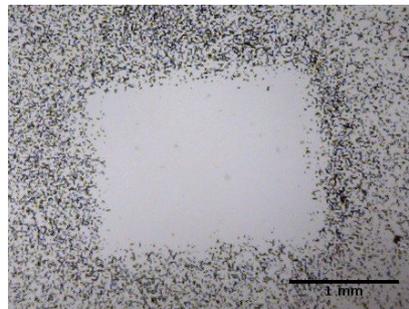


Figura 4.16: Repulsione delle particelle di toner (5 mg/ml) ad opera del campione 210.3.3 ($R = (6 \pm 1)\%$) dopo 20 minuti di illuminazione a potenza $P = 0.95\text{ mW}$.

Studio in funzione del grado di riduzione

Campione Z-cut

Sono stati preparati tre campioni diffusi ferro con parametri di drogaggio: $t_{dep}=450\text{ s}$ e $t_{diff}=38\text{ h}$. I processi di riduzione sono stati differenziati tra i diversi campioni così da ottenere tre gradi di riduzione differenti. Il campione 210.9 è ossidato ($R = (5 \pm 1)$), il 210.5.5 è ridotto ($R = (13 \pm 2)$) ed infine il 210.5.1 è fortemente ridotto ($R = (78 \pm 2)$). Per ogni campione sono state prese misure ripetute di intrappolamento per elettroforesi al variare del tempo di illuminazione¹. Dalle immagini raccolte sono stati ricavati i profili di concentrazione di particelle e ne è stata fatta l'analisi concentrandosi sul numero totale di particelle intrappolate. I valori medi del totale delle particelle intrappolate al variare del tempo per i vari campioni sono presentati nei grafici di figura 4.17. I dati sono stati interpolati con una funzione esponenziale del tipo $y = a \cdot e^{-x/\tau} + b$ per quanto discusso nel paragrafo .

¹Le misure sperimentali sono state raccolte da Clara Zaccaria.

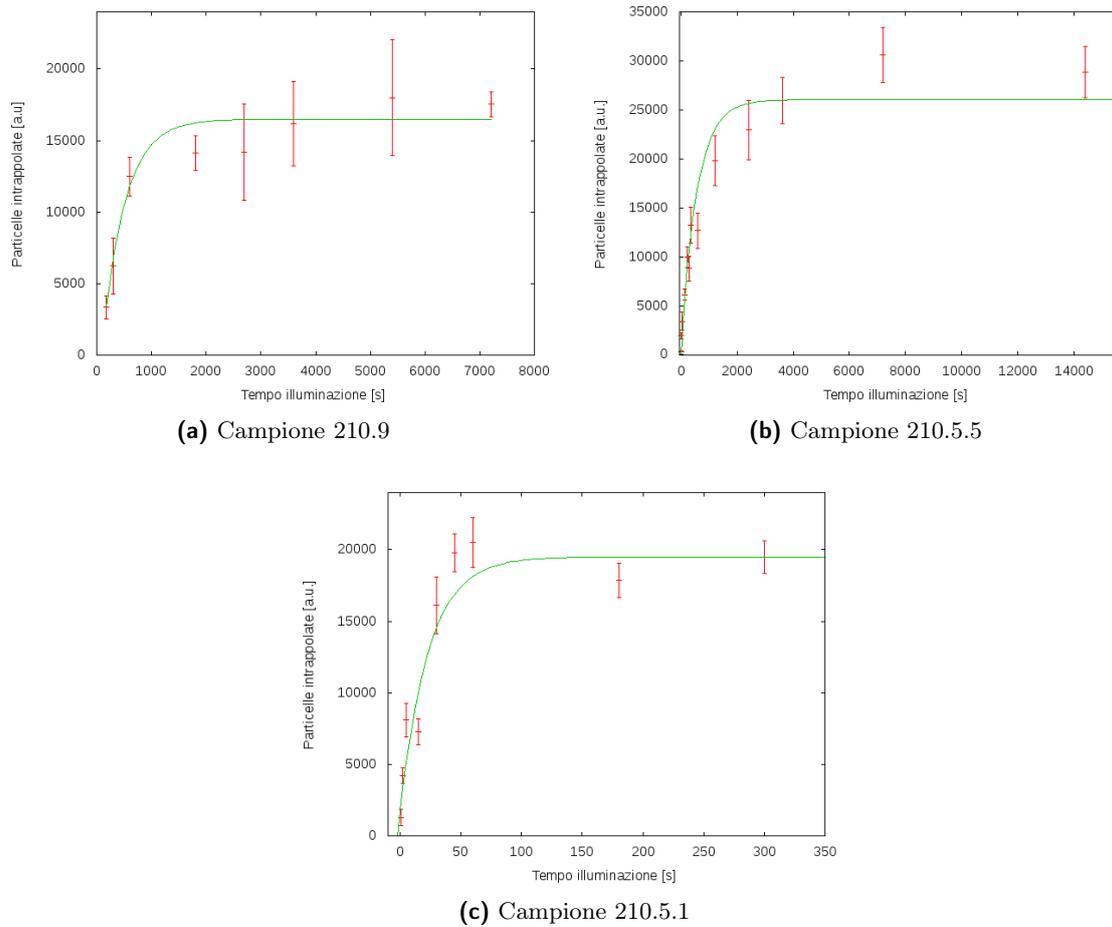


Figura 4.17: Concentrazione totale di particelle intrappolate al variare del tempo di illuminazione sui campioni 210.9, 210.5.5 e 210.5.1. $P=1.29$ mW di scrittura, area di scrittura $\simeq 1 \times 1.5$ mm², concentrazione di toner in decano 6 mg/ml.

L'andamento all'aumentare del tempo di illuminazione dell'intrappolamento nel caso del campione più ossidato 210.9 (grafico **(a)** di figura 4.17) è descritto da una costante di tempo ricavata dal fit pari a $\tau = (600 \pm 100)$ s, tale valore presenta una scarsa compatibilità con il tempo caratteristico di scrittura del campo di carica spaziale ($\tau = (1000 \pm 200)$). Tale è dovuta principalmente alla difficoltà di stimare il tempo caratteristico sperimentale a causa di una difficile interpolazione dei dati. I valori ad alti tempi di illuminazione presentano infatti grandi errori che compromettono il risultato del fit. Questi errori potrebbero essere diminuiti operando un numero maggiore di misure che, per motivi di tempo, durante questo lavoro di tesi non sono state collezionate.

Procedendo con l'analisi del campione 210.5.5 (grafico **(b)** di figura 4.17), che presenta un grado di riduzione intermedio tra i tre campioni studiati, si ha che la costante di tempo ricavata dall'interpolazione esponenziale è ($\tau = (370 \pm 60)$ s. Confrontando questo valore con quello del campione più ossidato si ha una diminuzione data proprio dal differente grado di riduzione: sono presenti nel campione più ioni $[\text{Fe}^{2+}]$ che, cedendo elettroni, permettono

l'instaurarsi di correnti fotovoltaiche più grandi. Il tempo di scrittura del campo di carica spaziale risulta in questo caso più piccolo del valore sperimentale $\tau = (500 \pm 100)$ s, ciò avviene probabilmente per il fatto che il campione è molto piccolo e le misure sono affette dall'influenza dei bordi, dove il film di ferro diffuso e la conseguente riduzione non sono omogenei, come evidenziato da misure SIMS.

Osservando infine l'intrappolamento avvenuto sul campione più ridotto, 210.5.1 (grafico (c) di figura 4.17), il tempo stimato ($\tau = (19 \pm 5)$) risulta tre volte minore del tempo teorico ($\tau = (62 \pm 2)$). Una possibile spiegazione potrebbe essere la saturazione dovuta al sistema di acquisizione ad alto tempo di illuminazione (problema descritto nei paragrafi precedenti). Per verificare tale ipotesi sono state fatte delle interpolazioni lineari dei dati a bassi tempi di acquisizione, dove l'andamento esponenziale può essere approssimato come lineare e la concentrazione di particelle è tale da escludere fenomeni di saturazione. La pendenza delle rette così ottenute sono direttamente proporzionali alla concentrazione di ioni ferro 2+. Derivando infatti l'equazione 2.17 e sostituendo al suo interno il valore del tempo di scrittura si ha:

$$\frac{dE(t)}{dt} = \frac{E_{sc}}{\tau} = \frac{j_{phv}}{\varepsilon\varepsilon_0} \propto [\text{Fe}^{2+}]$$

. Confrontando le pendenze ottenute si riesce perciò a capire se il basso tempo caratteristico sperimentale dell'intrappolamento è dovuto solamente ad un errore sistematico introdotto con l'analisi o se sono presenti altri fattori. L'analisi delle pendenze conferma questa seconda ipotesi: infatti, facendo il rapporto tra le pendenze delle rette ricavate interpolando i dati dei due campioni più ridotti, si ottiene un valore di $\simeq 19$, mentre il rapporto tra le concentrazioni di ioni ferro 2+, $[\text{Fe}^{2+}]$, risulta $\simeq 3$. Ciò significa che, oltre ad un possibile problema di saturazione, vi è un altro fenomeno che allontana il valore sperimentale della costante da quello teorico. In particolare una possibile interpretazione è che la riduzione del ferro all'interno del campione drogato per diffusione non sia uniforme. Bisogna infatti ricordare che l'analisi degli spettri di assorbimento dà un'informazione sulla presenza totale di ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} all'interno del campione e non locale. Invece, nel caso delle pinzette fotovoltaiche, dove è coinvolto principalmente l'accumulo di carica spaziale in superficie, risulta importante avere una stima delle concentrazioni degli ioni ferro 2+ e 3+ proprio alla superficie e non una stima integrata come quella che restituisce l'assorbimento ottico. Precedenti studi [37] hanno evidenziato una maggior presenza di $[\text{Fe}^{2+}]$ vicino alla superficie nel caso di campioni diffusi ferro e l'analisi delle curve nella parte lineare iniziale conferma questa osservazione e porta a concludere l'esistenza alla superficie del campione drogato di un sottile strato caratterizzato da un accumulo di ioni Fe^{2+} .

In generale si può dire che in campioni molto ridotti la quantità di particelle intrappolate alla superficie di campioni Z-cut diffusi ferro arriva a saturazione in tempi più rapidi rispetto a quelli previsti per la crescita del campo di carica spaziale E_{sc} , ma d'altro canto la diminuita quantità di Fe^{3+} provoca un calo nell'intensità del campo elettrico E_{sc} con conseguente

diminuzione dell'efficienza di intrappolamento, come visibile confrontando i grafici di figura 4.17.

Capitolo 5

Chip opto-fluidico

L'intrappolamento per elettroforesi può essere una tecnica di manipolazione di particelle particolarmente interessante da integrare in chip opto-fluidici nell'ottica dei cosiddetti Lab-On-a-Chip. In questo capitolo viene presentato lo stato dell'arte del chip opto-fluidico in niobato di litio, alcune misure di caratterizzazione dello stadio ottico e le prime prove di intrappolamento per elettroforesi in canale.

5.1 La tecnologia Lab-On-a-Chip

La tecnologia *Lab-On-a-Chip* è diventata uno delle idee più promettenti degli ultimi anni nell'ambito della fisica applicata. Il concetto è quello di sviluppare un dispositivo portatile in cui possano essere trasferite le operazioni di laboratorio, nell'ambito della chimica, fisica, biologia e medicina. Quest'idea è diventata realtà grazie allo sviluppo della microfluidica che ha permesso di realizzare dispositivi economici, flessibili e facili da produrre [41, 42] e dalla possibilità di integrarli con altri stadi di tipo ottico ed elettronico.

I canali microfluidici di questi dispositivi sono solitamente fatti da materiali polimerici come PDMS o PMMA e ottenuti a partire da stampi grazie alla tecnica della fotolitografia. Nonostante l'utilizzo di polimeri sia, nel campo della microfluidica, favorito per la facilità di lavorazione ed il basso costo, questi presentano dei problemi non trascurabili come lo swelling e la degradazione. Questo ha portato ad un rinnovato interesse in materiali più costosi, alternativi ai polimeri, come il silicio o il vetro [43, 44], che risultano più stabili ad alte pressioni e sono molto più duraturi perché non soffrono di deterioramento. Questi materiali rispondono alla necessità di sviluppare dispositivi utilizzabili in ambito medico e biologico, diventando dei buoni candidati per essere il substrato su cui sviluppare i LOC. Molti microdispositivi sono stati così incrementati in diversi ambiti (microfluidica, ottica, elettronica), ma resta tuttavia ancora l'esigenza ed il limite di utilizzare apparati macroscopici esterni al chip come pompe, laser e microscopi.

Il gruppo LiNbO di Padova ha sviluppato negli ultimi anni un chip opto-fluidico su di un substrato di niobato di litio in cui vengono accoppiati uno stadio microfluidico ed uno ottico

[18, 45]. I vantaggi nell'utilizzare questo cristallo come base per il dispositivo sono che è biocompatibile [46], è un buon materiale per la realizzazione di micro-sistemi di pompaggio [47, 48, 49], dispositivi di manipolazione di fluidi [50, 4] e circuiti ottici [51]. Grazie a tutte queste possibili applicazioni il niobato di litio è un buon candidato per lo sviluppo di un LOC completamente integrato. In questa direzione sono già stati raggiunti notevoli risultati [18, 19].

5.2 Fabbricazione di chip opto-fluidici in niobato di litio

Il *chip opto-fluidico* sviluppato in niobato di litio è composto da due stadi: uno stadio microfluidico ed uno ottico. La parte microfluidica può essere composta da un singolo canale oppure da una *giunzione a T* o da una *giunzione a croce*. Queste ultime due configurazioni permettono di produrre gocce in modo passivo, facendo scorrere nei vari bracci liquidi tra loro immiscibili. Per questo lavoro di tesi è stato utilizzato un chip con configurazione a croce, sfruttandone tuttavia solamente un singolo canale (tappando due bracci della croce). La fabbricazione del campione con lo stadio microfluidico, ad opera del gruppo LiNbO¹, viene descritta a seguire.

Lo stadio ottico è formato da *guide d'onda* in titanio, diffuse termicamente all'interno del niobato di litio perpendicolarmente al canale, che le attraversa circa a metà della loro lunghezza (figura 5.1). La descrizione più dettagliata delle guide in canale e della loro fabbricazione viene presentata a seguire. Lo scopo di tali guide è quello di confinare la luce al loro interno e permettere un'analisi ottica ad alta velocità del fluido e/o delle gocce che scorrono nel canale. Un fascio laser di intensità I_0 viene focalizzato e accoppiato all'entrata della guida; la luce trasmessa I_T viene collezionata e misurata. Il variare del valore I_t è associabile ad un cambiamento dell'indice di rifrazione del fluido presente nello stadio microfluidico a livello della guida d'onda. Allo stato attuale questo sistema di analisi permette di contare le gocce che fluiscono in canale e rilevare l'indice di rifrazione con sensibilità $\Delta n = 2 \cdot 10^{-3}$.

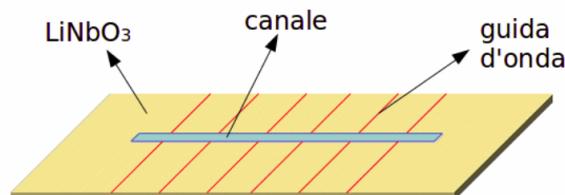


Figura 5.1: Schema della base di un chip opto-fluidico in niobato di litio. Nella figura non è presente il coperchio per la chiusura del canale e gli attacchi per i microtubi.

¹Gli sviluppi più recenti riguardanti la fabbricazione di canali microfluidici viene riportata nella tesi magistrale di Enrico Baggio [52].

5.2.1 Stadio microfluidico

Lo stadio microfluidico dei chip utilizzati per questo lavoro di tesi è formato da un canale realizzato lungo la direzione cristallografica y del substrato, dalle dimensioni di $200\ \mu\text{m}$ o $50\ \mu\text{m}$ di larghezza e rispettivamente $100\ \mu\text{m}$ e $50\ \mu\text{m}$ di profondità. La tecnica utilizzata per la fabbricazione è stata studiata ed ottimizzata [53] e vede come miglior soluzione il taglio del canale per via meccanica. La tecnica è stata presentata per la prima volta da Chauvet et al. [54, 55] e solo recentemente testata su cristalli di niobato di litio. Il problema principale che ha fatto tardare l'utilizzo di tale tecnica su questo cristallo è la sua fragilità e la difficoltà di non provocare rotture durante il processo di taglio. Anche le proprietà piezoelettriche e piroelettriche contribuiscono ad un ulteriore stress del cristallo. Alcuni studi recenti [56] hanno però affinato il meccanismo di taglio e permesso di raggiungere dei risultati di alta qualità. Nonostante i limiti relativi alle geometrie ottenibili, il vantaggio di tale tecnica è che le pareti dei canali risultano lucide e definite abbastanza da permettere un buon accoppiamento con lo stadio ottico. Il processo di fabbricazione è descritto più nel dettaglio a seguire.

Fabbricazione

Il canale microfluidico (figura 5.3) integrato nel chip di niobato di litio è stato inciso con lame diamantate a disco DISCO DAD 321 fornite dall'università francese Franche-Comté, Besançon. Queste lame hanno un diametro di 56mm e uno spessore di $200\ \mu\text{m}$ o $50\ \mu\text{m}$. I parametri che permettono un taglio che non comprometta l'integrità del campione e il miglior risultato nella lucidatura delle facce laterali al taglio sono una velocità di rotazione di 10000 rpm ed una velocità di taglio di 0.2 mm/s (figura 5.2). Un flusso costante di acqua è stato aggiunto per mantenere bassa la temperatura del campione e togliere i residui di cristallo erosi. I canali così ottenuti presentano una rugosità di (19 ± 6) nm e (6.8 ± 0.5) nm rispettivamente sul fondo e sulle pareti laterali.

Un altro importante passaggio per lo sviluppo di un chip microfluidico è la chiusura del canale scavato nel substrato di niobato di litio. L'idea di base è quella di utilizzare un coperchio che, in corrispondenza del canale, funga da parete superiore. Tale coperchio può essere di semplice vetro oppure a sua volta realizzato in niobato di litio. I chip utilizzati per questo lavoro di tesi sono stati chiusi con dei campioni di niobato di litio Z-cut diffuso ferro sulla superficie Z^+ . Il processo di chiusura è descritto in pochi passaggi:

- in corrispondenza della fine del canale, sul coperchio vengono praticati dei fori dal diametro di 2 mm, chiamati *pozzetti*;
- sui pozzetti, sulla faccia non in contatto con il canale, vengono attaccati dei tubi di silicone MASTERFLEX utilizzando una piccola quantità di PDMS. Il polimero viene fatto reticolare con un trattamento a 70°C per 2 ore;

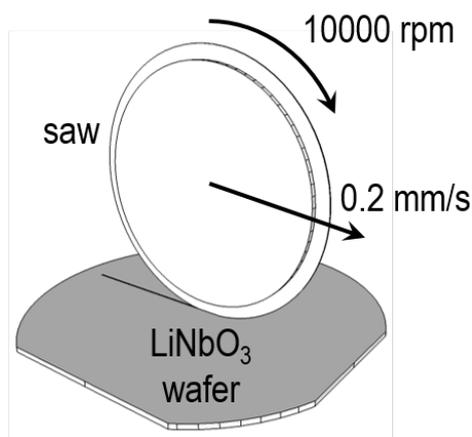


Figura 5.2: Schema del processo di taglio del canale in un campione di niobato di litio ad opera della lama diamantata.

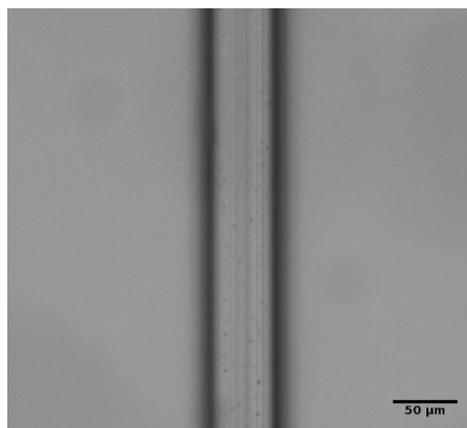


Figura 5.3: Foto del fondo del canale microfluidico largo $50\ \mu\text{m}$, tagliato sul campione 151.16.

- Il coperchio così preparato viene incollato al campione con il canale utilizzando come colla il NORLAND OPTICAL ADHESIVE 68 (NOA68) fornita da Norland Products Incorporation. Questa è un polimero liquido che diventa solido dopo l'esposizione a luce di lunghezza d'onda tra 350 e 380 nm (UV). Una volta stretti in una morsa il coperchio e il campione con il canale, il NOA viene fatto percolare per capillarità tra le sue superfici a contatto. A causa della alta viscosità del polimero questo processo dura 12h;
- il chip viene illuminato sotto una lampada UV per 30 min allo scopo di rendere solido il NOA. In questo stato il polimero risulta resistente a diverse soluzioni acide (10% $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$, 5% $\text{H}_2\text{PO}_{4(aq)}$, 5% $\text{CH}_3\text{OOH}_{(aq)}$) e a diverse soluzioni organiche (esano, toluene, metanolo) e non soffre di problemi di swelling;
- il canale viene funzionalizzato con una soluzione di OTS (octadecyltrichlorosilane) in toluene con concentrazione $100\ \mu\text{M}$. La soluzione viene iniettata nel canale con delle pompe, con flusso $10\ \mu\text{l}/\text{min}$, per circa 15 min portando alla formazione di un monolayer (SAM) di OTA sulla superficie del cristallo;
- infine il chip viene messo in forno per favorire l'evaporazione di solventi residui.

5.2.2 Stadio ottico

L'idea che sta alla base delle guide d'onda realizzate per diffusione di titanio è che il drogante diffuso aumenta l'indice di rifrazione del substrato favorendo il confinamento locale della luce. La diffusione termica di titanio nel substrato è un metodo ampiamente utilizzato per produrre guide d'onda in niobato di litio [57] grazie alla semplicità e versatilità del processo di fabbricazione. Le guide così ottenute, inoltre, presentano una buona capacità

di confinamento sia lungo l'asse ordinario che lungo quello straordinario e preservano le proprietà elettro-ottiche del niobato di litio [58]. La tecnica ed il profilo di diffusione possono essere controllati così da ottenere delle guide d'onda capaci di eccitare solamente il modo fondamentale di propagazione che è una delle condizioni per avere una guida d'onda a profilo simmetrico [59].

Fabbricazione

Lo studio dei parametri di fabbricazione delle guide d'onda al fine di ottenere il risultato migliore è riportato da G. Bettella [53]. Le guide d'onda sono state depositate lungo la direzione polare del cristallo (propagate Z) con la tecnica dello sputtering, descritta nel paragrafo 3.1.2, dopo che il campione è stato mascherato con la tecnica fotolitografica standard. I film sottili così ottenuti sono stati diffusi ad alta temperatura.

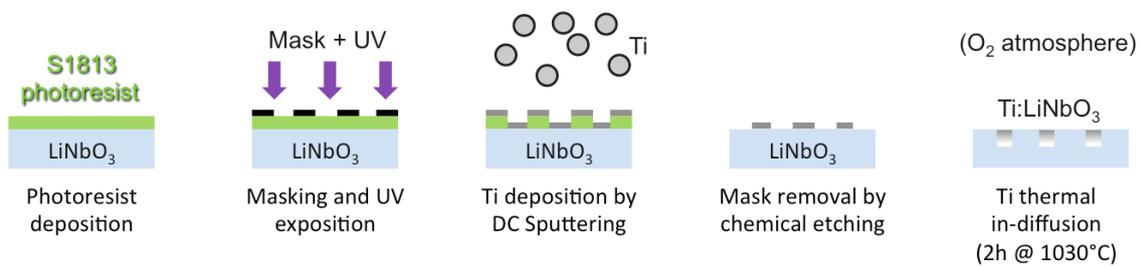


Figura 5.4: Schema dei principali passaggi per la fabbricazione di guide d'onda per diffusione di titanio.

I vari passaggi della fabbricazione sono schematizzati in figura 5.4 e spiegati a seguire:

- Uno strato di photoresist è depositato sulla superficie del campione di niobato di litio;
- la maschera con il pattern desiderato in negativo è messa in contatto con il photoresist e il campione è illuminato con una lampada UV allo scopo di imporre il degrado delle photoresist non mascherate;
- un film di circa 35 nm di titanio è depositato sulla superficie del campione attraverso la tecnica sputtering;
- lo strato di photoresist viene tolto con un bagno di solvente (SVC(TM)-14) alla temperatura di 60°C, allo scopo di lasciare sulla superficie del cristallo solo le strisce di titanio desiderate;
- Il titanio viene diffuso nel niobato di litio con un processo ad alta temperatura, come quello descritto nel paragrafo 3.1.2, a 1030°C per due ore.

Le guide così ottenute sono larghe 5 μm e profonde 1 μm . La scelta della dimensione della guida è dettata dalla condizione riportata in [60] secondo cui si ottiene una guida mono-modo se viene rispettata la condizione

$$1 < 2d/\lambda \leq 2 \quad (5.1)$$

dove d è la dimensione caratteristica della guida e λ è la lunghezza d'onda del fascio laser accoppiato. Come spiegato nel paragrafo 5.3.1 il setup consta di un laser alla lunghezza d'onda di 632.8 nm, perciò la dimensione scelta per la guida permette di soddisfare la condizione 5.1.

5.3 Perdite d'intensità delle guide d'onda

Questo lavoro di tesi si inserisce in parte nel processo di caratterizzazione delle guide d'onda ottenute per diffusione termica di titanio. In particolare utilizzando la tecnica del Near Field, spiegata a seguire, sono state fatte delle misure per stimare le perdite di intensità che caratterizzano le guide d'onda.

5.3.1 Setup per l'acquisizione Near Field

Un setup sperimentale per l'acquisizione *Near Field* è stato costruito allo scopo di accoppiare una sorgente laser alla guida d'onda e misurare l'intensità trasmessa e raccogliere immagini near field del modo trasmesso dalla guida.

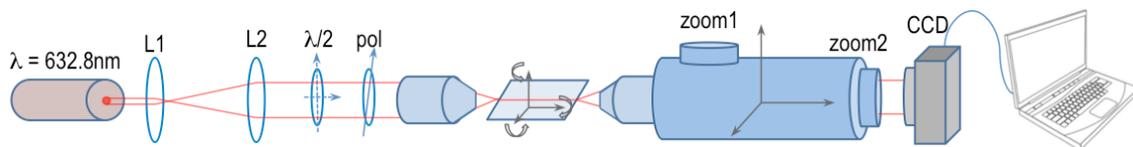


Figura 5.5: Schema del setup near field.

Il setup è schematizzato in figura 5.5 e include:

- un He-Ne laser che emette alla lunghezza d'onda del rosso, $\lambda=632.8$ nm, con una potenza nominale di 4 mW;
- una lamina $\lambda/2$ e un polarizzatore regolabile;
- due lenti confocali usate per allargare il fascio da un diametro di 1 mm ad uno di 4 mm, esattamente come la larghezza della pupilla d'entrata dell'obiettivo che segue. Tale scelta è stata fatta così da avere un fascio focalizzato dall'obiettivo con lo spot più piccolo possibile;
- un obiettivo 20 \times per focalizzare il fascio esattamente sull'entrata della guida d'onda, in modo da massimizzare l'accoppiamento;
- un supporto per il campione che permette una traslazione con sensibilità 1 μ m nelle tre dimensioni (verticale, trasversale al fascio e lungo la direzione di propagazione del fascio) ed una rotazione con sensibilità 10';

- un microscopio posizionato orizzontalmente con un obiettivo 20× con una lunga distanza di lavoro (1.2 cm) e due differenti livelli di zoom. Il microscopio è montato su di una terna di traslatori che permettono gli stessi movimenti descritti per il portacampione;
- in uscita dal microscopio può essere montato un CCD, LASERCAM-HR fornito da Coherent Inc., oppure un fotodiodo collegato ad un modulo lock-in per l'amplificazione.

5.3.2 Misure e risultati

Il cristallo di niobato di litio rettangolare di dimensione $23 \times 18 \text{ mm}^2$, utilizzato per le misure di perdita di intensità, presenta 6 guide d'onda parallele al lato lungo del campione e distanti tra loro 3 mm. La trasmissione delle guide d'onda è stata misurata usando il setup near field usando come detector il fotodiodo ed un beam splitter è stato posizionato prima dell'obiettivo. Uno dei fasci all'uscita del beam splitter è stato usato come sorgente per il setup del NF, la potenza dell'altro è stata misurata con il laser power meter FIELDMAXII-TO fornito da Coherent Inc. durante tutta l'acquisizione, allo scopo di monitorare l'intensità I_0 in ingresso nella guida d'onda.

Il protocollo sperimentale può essere descritto schematicamente in 4 passi:

1. la prima guida è stata accoppiata con il fascio laser focalizzato nel modo più ottimale possibile e l'intensità trasmessa, I_T , è stata rivelata con il fotodiodo connesso ad un modulo lock-in;
2. allo stesso modo sono state registrate le I_T dalle altre 5 guide;
3. il campione è stato rimosso e riposizionato sul portacampione per altre nove volte cercando ogni volta la miglior ottimizzazione dell'accoppiamento. Per ogni riposizionamento è stata registrata l'intensità trasmessa dalla prima guida, così da avere 10 misure utilizzabili per stimare un errore dato dall'accoppiamento;
4. il campione è stato accorciato in lunghezza, in modo da ottenere guide più corte, con il processo di abrasione descritto nella sezione 3.1.1. Una volta raggiunta la lunghezza desiderata la superficie laterale appena tagliata è stata lucidata e si è proceduti con un nuovo set di misure, a partire dal punto 1.

La trasmissione delle guide è stata misurata per sette lunghezze differenti da un valore iniziale di $23.00 \pm 0.01 \text{ mm}$ fino alla minima di $7.27 \pm 0.01 \text{ mm}$. I valori I_T raccolti sono stati normalizzati con la corrispettiva potenza in entrata, P_0 , misurata con il secondo fascio ottenuto con il beam splitter. Questo passaggio si rivela particolarmente importante perché la sorgente laser presenta delle oscillazioni in potenza anche del 15% a regime. Ad ogni misura è stato infine associato l'errore ottenuto a partire dalla deviazione standard delle 10 misure collezionate per ogni lunghezza del campione.

L'intensità trasmessa segue un andamento dipendente dalla lunghezza, L , della guida del tipo

$$I_T = I_0 e^{-\alpha L} \quad (5.2)$$

dove α è il *coefficiente di attenuazione*. Tale valore viene solitamente riportato in scala logaritmica come

$$\alpha [\text{dB/cm}] = \log_{10}(e^{-\alpha}) = 4.43 \cdot \alpha. \quad (5.3)$$

Alcune interpolazioni dei dati ottenuti con una funzione del tipo $y=y_0+e^{-a(x-x_0)}$ sono riportati in figura 5.6 e i valori dei coefficienti di assorbimenti per ogni guida così ottenuti sono riportati in tabella 5.1.

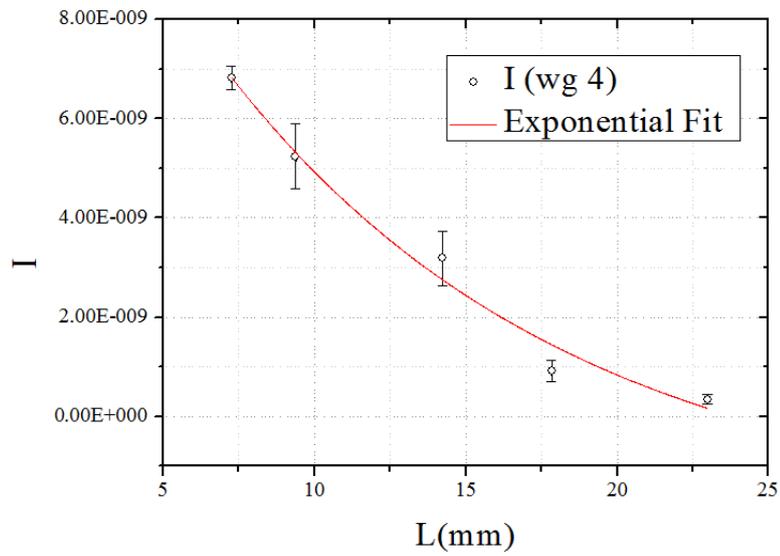
Tabella 5.1: Coefficienti di assorbimento stimati per le diverse guide di uno stesso campione.

Guida d'onda	α [dB/cm]
1	11±3
2	3±2
3	8±2
4	4±3
5	4±3
6	16±1

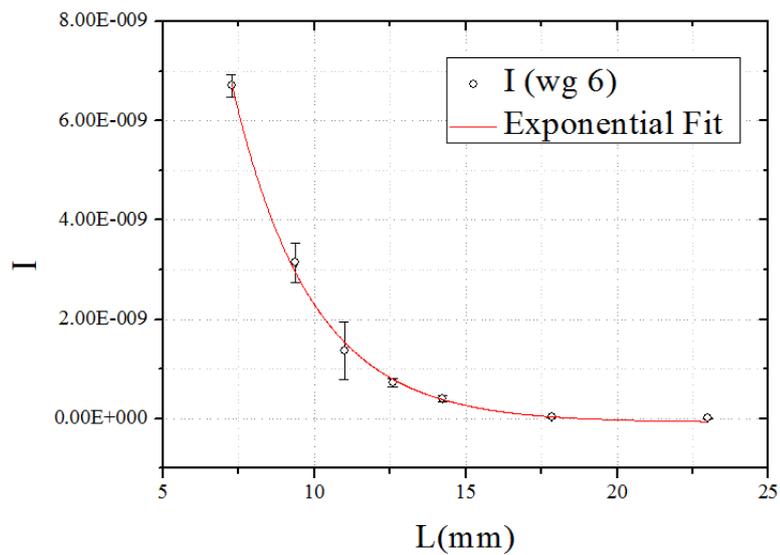
Le migliori guide d'onda presentano un coefficiente di attenuazione di 3÷4 dB/cm, mentre dei valori più alti sono stati stimati per le guide d'onda diffuse nelle zone più esterne del campione (guide 1 e 6). Una spiegazione di questa alta perdita si può trovare nel processo di fabbricazione ² delle guide che, se mal eseguito, può portare ad imperfezioni ed interruzioni delle stesse. Durante la fotolitografia gli effetti del bordo del campione riducono la qualità del processo e analogamente durante il lift-off piccole porzioni delle strisce di titanio possono togliersi andando così ad interrompere la futura guida d'onda. Questi problemi nella fabbricazione sono stati riscontrati sperimentalmente principalmente ai bordi dei campioni.

Per quanto riguarda le perdite associate a guide d'onda ottenute con la diffusione termica di titanio all'interno di un substrato di niobato di litio, pochi studi sono riportati in letteratura. Ramabadran e Jackson [62] riportano una serie di misure con una microsonda utilizzata per rilevare l'intensità persa dalla guida nella direzione perpendicolare a quella di propagazione per tutta la lunghezza della guida. Con questo metodo sono state misurate dei coefficienti di assorbimento di 3.03÷1.75 dB/cm per guide propagate Y ad una lunghezza d'onda di 514.5 nm. Irrera e Valli [63] invece riportano una serie di misure ottenute accoppiando un prisma alla guida d'onda così da ottenere un fascio completamente riflesso alla superficie del prisma in diretto contatto con la guida d'onda. In questo modo il campo evanescente alla superficie del prisma viene accoppiato alla guida d'onda in modo da eccitare

²Una discussione più dettagliata dei problemi legati alla fabbricazione viene riportata nella tesi magistrale di Carlo Montevicchi [61].



(a) Guida 4.



(b) Guida 6.

Figura 5.6: Interpolazioni con una funzione esponenziale decrescente dei dati relativi all'intensità trasmessa al variare della lunghezza della guida. L'intensità sulle ordinate è in unità arbitrarie.

modi differenti. Viene riportato un coefficiente di attenuazione di 2 dB/cm a $\lambda=632.8$ nm per guide propagate X. Queste stime e i valori ottenuti dalle guide analizzate in questo lavoro di tesi risultano essere confrontabili, facendo intendere che il processo di fabbricazione utilizzato è buono a meno dei problemi di bordo sopra discussi.

5.4 Intrappolamento in canale

L'obiettivo principe dello studiare l'intrappolamento per elettro- e dielettroforesi in niobato di litio è quello di integrare tale modalità di manipolazione di micro-oggetti in un chip opto-fluidico. L'intrappolamento in canale può essere pensato in diverse configurazioni a seconda dell'utilizzo: manipolazione, sorting di particelle, filtro etc. Essendo quello sviluppato in questo lavoro di tesi un primissimo studio dell'intrappolamento in canale, è stata sviluppata la configurazione apparentemente più semplice allo scopo di verificare semplicemente la fattibilità di una potenziale integrazione più complessa da realizzarsi in futuro. In particolare le prove fatte nascono dall'interesse di scoprire se una pinzetta fotovoltaica agisce in modo efficace anche in caso di particelle non direttamente a contatto con la superficie attiva, ma, ad esempio, in movimento sopra di essa. Per questo, a conclusione dello studio preliminare fatto durante il periodo di tesi e presentato nei capitoli precedenti, sono state fatte delle prove di intrappolamento in canale. Lo studio è ancora agli albori, ma presenta dei risultati molto promettenti.

5.4.1 Prove preliminari

La chiusura del circuito microfluidico, descritta nel paragrafo 5.2.1, prevede il fissaggio di un vetrino sul suo lato aperto. Per accoppiare la pinzetta fotovoltaica con il canale microfluidico è stato sostituito il vetrino con un cristallo di niobato di litio diffuso ferro con la faccia Z+ drogata affacciata sul canale stesso. Così facendo, illuminando direttamente il chip in corrispondenza della zona del canale desiderata, come mostrato in figura 5.7, si ottiene intrappolamento locale ad opera dei campi elettrici che vanno a crearsi sul lato superiore del canale. Prima di procedere con la chiusura di un canale con un cristallo si è verificato che la funzionalizzazione del canale non interferisse con il processo di intrappolamento, testando l'intrappolamento di particelle sulla superficie aperta di un campione Fe:LN appositamente funzionalizzato.

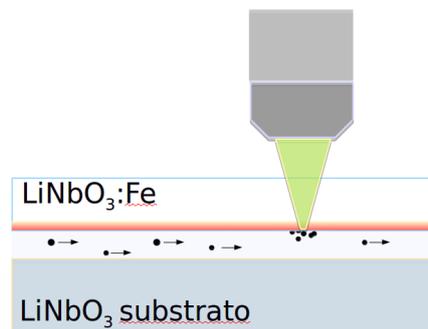


Figura 5.7: Schema dell'intrappolamento in canale.

Il chip preparato per le prove preliminari consta di un substrato con due canali larghi $200\ \mu\text{m}$ in configurazione a croce per la futura generazione di gocce. Come coperchio è stato utilizzato il campione 210.4 ($t_{dep} = 450\ \text{s}$, $t_{diff} = 38\ \text{h}$, $R = (19 \pm 2)\%$) che soddisfa tutte le

condizioni necessarie per avere un intrappolamento efficace di particelle alla sua superficie. Durante la fase di chiusura, per problemi di fabbricazione non risolvibili in tempi brevi, due dei quattro bracci dello stadio microfluidico si sono ostruiti a livello dell'intersezione (si veda la figura 5.9) e quindi risultano inutilizzabili. Questo tuttavia non compromette il risultato delle prove in quanto il flusso risulta regolare nei rimanenti due bracci e, non essendo interessati alla produzione di gocce, ciò è sufficiente per testare l'intrappolamento in singolo canale. Operativamente si procede in questo modo:

- nel canale si fa fluire del decano e poi il chip viene lasciato pieno di olio, pronto per l'illuminazione;
- la zona interessata è illuminata focalizzando il laser sopra il canale desiderato. Per questioni di ingombro dei tubi d'entrata dello stadio microfluidico, l'illuminazione è fatta illuminando il campione dalla parte del substrato. Il fascio attraversa quindi in ordine il substrato, il canale e la zona di scrittura del campo;
- nel canale viene fatto fluire del decano con particelle di toner nero;
- vengono raccolte delle immagini dell'intrappolamento con il microscopio ECLIPSE TI-E con obiettivo 60 \times ;
- il canale viene pulito con un lungo flusso di decano e bolle d'aria.

In base agli studi fatti precedentemente sul campione utilizzato come coperchio (210.4) e conoscendone il grado di riduzione, si è deciso di illuminarlo per ottenere intrappolamento per un tempo pari a quattro minuti. In figura 5.8 è presentato l'intrappolamento ottenuto al passare del tempo una volta conclusa la fase di illuminazione.

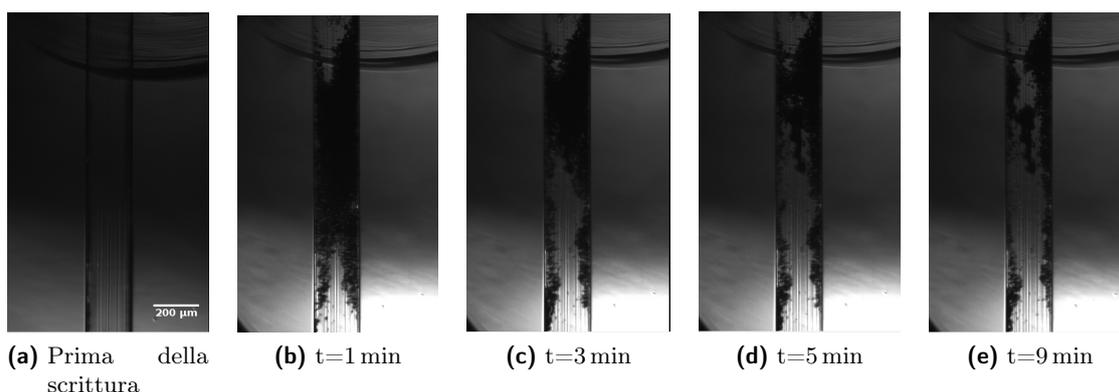


Figura 5.8: Intrappolamento in canale di particelle di toner nero in decano al passare del tempo dopo l'illuminazione. Potenza di illuminazione $P = 0.87 \text{ mW}$, tempo di illuminazione $t=4 \text{ min}$, flusso impostato 10 ml/min . La larghezza del canale è $200 \mu\text{m}$.

Ciò che si può notare è che la zona dell'intrappolamento è lunga circa 1 mm che è la dimensione del fascio focalizzato sul coperchio del canale al momento dell'illuminazione: le

particelle sono pertanto intrappolate solo in corrispondenza della zona attivata otticamente. Essendo anche le pareti del canale (superfici Y-cut) investite dalla radiazione luminosa durante il processo di scrittura, ci si potrebbe aspettare un accumulo di carica anche in queste zone tale da generare attrazione e repulsione per elettroforesi in corrispondenza dei due lati del canale. Infatti l'accumulo di carica alle superfici del canale risulta positivo o negativo a seconda della parete, mentre le particelle sono tutte cariche positivamente. Sperimentalmente, tuttavia, si osserva la presenza di adesione ad entrambe le pareti e ciò esclude un eventuale loro contributo apprezzabile nell'esercizio di forze di elettroforesi. Questo è indice del fatto che tali forze, date dal movimento delle cariche nella direzione Y-cut nel substrato (niobato di litio crystal), non sono comparabili con quella esercitata dal coperchio.

Guardando l'efficienza di intrappolamento al passare del tempo si può affermare che, per il campione utilizzato, circa il 50% delle particelle intrappolate subito dopo l'illuminazione non rimane intrappolato per più di due minuti a flusso costante di $10 \mu\text{l}/\text{min}$. Ciò può essere dovuto al decadimento dei campi elettrici formati nel niobato ad opera dell'olio usato per il trasporto delle particelle. Questo permette di pulire il canale dalle particelle intrappolate in tempi ragionevoli, senza dover utilizzare solventi che possano danneggiare il chip. D'altra parte questo può essere considerato un limite nella prospettiva di volere un intrappolamento duraturo nel tempo. Possibili soluzioni del problema sono presentate nel prossimo paragrafo.



Figura 5.9: Agglomerato di particelle di toner all'interno del canale microfluidico del chip utilizzato per le prove di intrappolamento. I canali aperti ed utilizzabili sono quello verticale superiore e quello orizzontale di destra. Gli altri due sono pieni di NOA il cui menisco concavo è visibile nel centro dell'incrocio tra i bracci.

Oltre ad aver testato l'intrappolamento di particelle cariche per elettroforesi, è stato fatto un tentativo di intrappolamento di particelle di carbone per dielettroforesi. Dopo le prime prove ci si è resi conto delle difficoltà della pulizia del canale a causa della formazione di agglomerati di dimensioni confrontabili con quelle del canale (figura 5.9). Questi sono presenti anche nel caso di particelle di toner, ma la presenza di una piccola componente di ferro nella loro composizione permette una facile eliminazione con l'ausilio di un magnete. Nel caso delle particelle di carbone, tuttavia, il canale rimane intasato. Per questo motivo, in questa fase preliminare si è deciso di non approfondire le prove di dielettroforesi, nonostante i primi risultati promettenti.

Prospettive prossime

I prossimi passaggi nello studio preliminare dell'intrappolamento in canale sono già stati predisposti e in parte gli apparati sperimentali sono già stati preparati per la loro realizzazione. Per problemi legati alla fabbricazione di nuovi chip opto-microfluidici, necessari per lo sviluppo di questi studi, non si è riusciti a completare la caratterizzazione preliminare in tempo per la conclusione di questo lavoro di tesi. Sono presentati a seguire le prove previste per avere un quadro completo delle prossime fasi di lavoro una volta completata la realizzazione dei nuovi chip microfluidici:

1. È stato sistemato l'apparato Near Field per permettere l'accoppiamento dei tre stadi integrati nel LOC sviluppato: stadio ottico, microfluidico e di manipolazione. Per aggiungere quest'ultimo stadio sono state sistemate una serie di ottiche affinché il fascio laser utilizzato per promuovere l'effetto fotovoltaico nei coperchi dei chip opto-fluidici risulti focalizzato sul campione già accoppiato con il sistema Near Field. Questa configurazione permette di scrivere campi di carica spaziale e contemporaneamente rivelarne gli effetti di intrappolamento monitorando la luce guidata nelle guide d'onda. In particolare in questo modo si vuole:
 - verificare la capacità di stimare con il sistema Near Field l'efficienza dell'intrappolamento promuovendolo in corrispondenza di una guida d'onda dello stadio ottico. In questo modo la presenza di particelle intrappolate viene vista come un calo dell'intensità totale trasmessa dalla stessa guida;
 - stimare il tempo di risposta e la durata effettiva dell'intrappolamento. Finora le prove fatte prevedevano uno spostamento del campione da diversi set-up (illuminazione e rivelazione) impedendo un'analisi in tempo reale e soprattutto introducendo delle difficoltà nella gestione dello stadio microfluidico. Infatti, ogni volta che il campione viene accoppiato e disaccoppiato dal sistema di flussaggio, vengono introdotte nei canali bolle d'aria non volute.
2. È stato preparato un substrato di niobato di litio drogato ferro in volume in cui è già stato scavato il canale microfluidico ed integrato lo stadio ottico e di cui è già stato fabbricato il coperchio in niobato di litio diffuso ferro per la chiusura. Lo studio del chip risulta particolarmente interessante perché si vuole vedere l'effetto delle pareti laterali del canale (superfici Y-cut di un campione drogato in volume) sull'intrappolamento. In caso di esito positivo tale risulterebbe un ottimo sistema per sviluppare, ad esempio, un sistema di sorting della carica. Infatti illuminando entrambe le pareti queste presentano un accumulo di carica opposta che porta ad attrazione e repulsione a seconda del segno della carica delle particelle su cui agiscono.

Conclusioni e prospettive

L'obiettivo di questo lavoro di tesi era effettuare studi preliminari relativi alla caratterizzazione degli effetti di intrappolamento indotto dalla luce su cristalli di niobato di litio ed iniziare a studiare un possibile inserimento di tale tecniche di manipolazione su dei chip opto-fluidici già sviluppati.

La prima parte del lavoro di tesi è stata dedicata alla conclusione della caratterizzazione dello stadio ottico del chip opto-fluidico sviluppato dal gruppo LiNbO di Padova. In particolare sono state stimate le perdite di intensità delle guide d'onda in titanio diffuse nel substrato di niobato di litio che formano lo stadio ottico integrato. I risultati hanno confermato la buona qualità di trasmissione delle guide d'onda con la stima di coefficienti di assorbimento confrontabili con quelli presenti in letteratura. Inoltre, lo studio sistematico di diverse guide su di uno stesso substrato, ha messo in evidenza una minor qualità delle guide al bordo, suggerendo alcuni accorgimenti da adottare nel processo di fabbricazione.

Si è proceduti poi con la realizzazione e ottimizzazione di una procedura sperimentale riproducibile per osservare e quantificare l'intrappolamento di particelle micrometriche indotto dalla luce su cristalli di niobato di litio. Nello specifico:

- è stato predisposto un nuovo set-up ottico che permette di indurre la formazione di campi di carica spaziale sui campioni di niobato di litio grazie ad un'illuminazione uniforme con pattern rettangolare;
- sono stati testati diversi metodi di deposizione delle particelle sul substrato scegliendo quella in cui vengono diluite in olio. Si è trovato che il decano permette di sperimentare sia il fenomeno dell'elettroforesi che della dielettroforesi a seconda che si utilizzino particelle di toner o di carbone;
- si è ricercato un sistema di acquisizione delle immagini relative all'intrappolamento tale da permettere un'analisi quantitativa degli effetti studiati. Una volta installato un microscopio digitale è stata ottimizzata l'analisi di immagini.

Questa parte preliminare ha permesso di compiere grandi passi in avanti nello studio dell'intrappolamento sulla superficie di Fe:LN al variare delle caratteristiche del substrato. A tale scopo sono stati preparati differenti campioni sia drogati in volume che diffusi ferro. In particolare per questi ultimi è stato necessario uno studio approfondito dei parametri di

deposizione e diffusione del drogante al fine di ottenere dei campioni più adatti possibile alle applicazioni di manipolazione. Lo studio dell'intrappolamento ottico si è quindi sviluppato nell'ottica di stimare l'efficienza dell'effetto per i vari campioni. In funzione del tempo di illuminazione sono state fatte misure ripetute di intrappolamento variando nei campioni parametri sperimentali quali la concentrazione totale di ferro e il suo grado di riduzione.

Per quanto riguarda l'intrappolamento per elettroforesi si è riscontrato, sia per i campioni drogati in volume che per quelli diffusi, un miglioramento nelle prestazioni come pinzette fotovoltaiche all'aumentare del grado di riduzione. Tale miglioramento si è manifestato in un maggior intrappolamento totale di particelle ed una maggiore risoluzione spaziale. In particolare per i campioni diffusi le prestazioni risultano inaspettatamente promettenti, mostrando un intrappolamento estremamente preciso rispetto al pattern luminoso utilizzato (risoluzione dell'ordine anche dei $20\ \mu\text{m}$). Lo studio al variare del grado di riduzione deve essere sicuramente ampliato, in particolare per quel che riguarda i campioni drogati in volume. La possibilità nell'immediato futuro di poter utilizzare un modulatore per illuminare il campione con ogni tipo di pattern desiderato permetterà una caratterizzazione molto più veloce ed accurata anche dei fenomeni fisici sottostanti il processo di intrappolamento promosso dall'effetto fotovoltaico. Inoltre saranno a breve testate le capacità di intrappolamento delle pinzette fotovoltaiche in niobato di litio anche su oggetti dalle dimensioni nanometriche, utilizzando nanosfere metalliche.

L'alta efficienza dei campioni drogati per diffusione riscontrata ha reso interessante l'integrazione della tecnica di intrappolamento per elettroforesi in un chip opto-fluidico. A riguardo è stato verificato che anche in caso di particelle in movimento sopra la superficie attiva si ottiene una forte interazione tra le cariche dei micro-oggetti in flusso ed il campo evanescente generato per via ottica su Fe:LN. Lo studio dell'intrappolamento in canale è solamente all'inizio e necessita di una caratterizzazione sistematica ed un miglioramento nella tecnica di pulizia del canale a seguito del flussaggio al suo interno di particelle micrometriche, soprattutto nell'ottica di un loro utilizzo con materiale biologico.

Per quanto riguarda invece le prestazioni di cristalli Fe:LN nell'intrappolamento di particelle neutre per dielettroforesi sono emersi diversi aspetti. Anzitutto è stato verificato l'intrappolamento previsto dalla teoria nel caso di utilizzo di campioni Y-cut. In secondo luogo gli esperimenti condotti su campioni Z-cut hanno messo in luce una buona risoluzione spaziale nell'intrappolamento indotto con un'illuminazione rettangolare e hanno dato delle prime informazioni sul tempo di saturazione per raggiungere le prestazioni massime. Come nel caso dell'elettroforesi risulta molto importante l'utilizzo, nei prossimi studi, di un modulatore soprattutto per la ricerca di una spiegazione ad un intrappolamento aggiuntivo a quello previsto dalla teoria osservato sistematicamente negli esperimenti condotti.

Nell'ottica di ottenere un buon e versatile sistema per la manipolazione, tale da poter essere integrato in un chip opto-fluidico, sono state testate anche le prestazioni della combinazione delle pinzette fotovoltaiche con delle microstrutture di titanio. Il lavoro, puramente qualitativo, ha portato alla realizzazione di campioni Fe:LN Z-cut con depositate alla su-

perficie strisce micrometriche di titanio per verificare la loro influenza sulle prestazioni del materiale nei processi di intrappolamento. Dai primi studi sull'accoppiamento "pinzetta

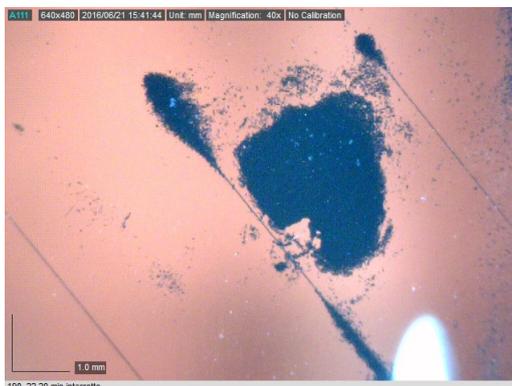


Figura 5.10: Effetto punta riscontrato illuminando il campione con un pattern rettangolare intersecante una striscia di titanio larga $15\ \mu\text{m}$.

fotovoltaica–microstrutture di titanio” sembra che le cariche fotoeccitate nel substrato ed accumulate sulla superficie del cristallo vengano collezionate dalle strisce di titanio e ridistribuite lungo queste ultime anche a diversi millimetri di distanza dalla zona illuminata. La cosa interessante è che l'intrappolamento delle particelle non avviene solo in corrispondenza della zona del substrato che è stata illuminata, ma anche sulle strisce di titanio (figura 5.10). Si potrebbe perciò pensare di creare dei dispositivi ibridi per la manipolazione in cui si può avere intrappolamento ai capi di strutture metalliche come quelle appena presentate, senza la loro diretta illuminazione. Questo diventa interessante nel caso in cui i sistemi da manipolare risultino, ad esempio, foto-danneggiabili.

In futuro, una volta conclusa la fase di caratterizzazione e studio delle pinzette fotovoltaiche in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, la prospettiva è quella di testare il chip con il sistema di manipolazione integrato anche su cristalli liquidi. I campi evanescenti della pinzetta fotovoltaica verrebbero sfruttati per orientarli così da portare ad una variazione dell'indice di rifrazione del mezzo. Grazie allo stadio ottico si potrà quantificare tale variazione dell'indice di rifrazione e capire se sia fattibile l'utilizzo di due cristalli di $\text{Fe}:\text{LN}$ per la creazione di cellette contenenti cristalli liquidi, orientabili in questo modo solamente grazie all'utilizzo di un laser focalizzato sui cristalli.

Bibliografia

- [1] D. G. Grier, *Nature* 424, 810, 2003.
- [2] P. Y. Chiou, A. T. Ohta, and M. C. Wu, *Nature* 436, 370, 2005.
- [3] M. Maragò, P. H. Jones, P. G. Gucciardi, G. Volpe, and A. C. Ferrari, *Nat. Nanotech.* 8, 807, 2013.
- [4] M. Esseling, A. Zaltron, W. Horn e C. Denz, *Laser and Photonics Reviews*, 9(1):98-104, 2015.
- [5] A. T. Ohta, P. Chiou, A. Jamshidi, H. Hsu, J. K. Valley, S. L. Neale, and M. C. Wu, *Optoelectronic Tweezers for the Manipulation of Cells, Microparticles, and Nanoparticles*, chapter in *Recent Optical and Photonic Technologies*, InTech, 2010.
- [6] A. Ramos, H. Morgan, N. G. Green e A. Castellanos, *Appl. Phys.* 31, 2338-2354, 1998.
- [7] R. Pethig, *Crit. Rev. Biotechnol.* 16, 331-348, 1996.
- [8] S. Fiedler, S. G. Shirley, T. Schnelle e G. Fuhr, *Anal. Chem.* 70, 1909-1915, 2001.
- [9] T. B. Jones, *J. Electrostatics* 51-52, 290-299, 2001.
- [10] P. Chiou, A. Ohta e M. Wu, *Nature* 436, 370-372, 2005.
- [11] S. Park, C. Pan, T. H. Wu, C. Kloss, S. Kalim, C. E. Callahan, M. Teitell e P. Chiou, *Appl. Phys. Lett.* 92, 151101, 2008.
- [12] S. Park, M. Teitell e P. Chiou, *Lab Chip* 10, 1655-1666, 2010.
- [13] X. Zhang, W. B. Tang, X. Tan, R. A. Rupp, L. Pan, Y. Kong, Q. Sun e J. Xu, *Optics Express* Vol.17, No. 12, 2009.
- [14] M. Esseling, A. Zaltron, C. Sada e C. Denz, *Appl. Phys. Lett.* 103, 061115, 2013.
- [15] M. Esseling, *Photorefractive Optoelectronic Tweezers and Their Applications*, Springer Theses, 2014.
- [16] S. Glaesener, M. Esseling e C. Denz, *Opt. Lett.* 37, 3744-3746, 2012.

- [17] J. Villarroel, H. Burgos, A. García-Cabañes, M. Carrascosa, A. Blázquez-Castro e F. Agulló-López, *Optic. Express* vol. 19, 24: 24320-24330, 2011.
- [18] G. Pozza, S. Kroesen, G. Bettella, A. Zaltron, M. Esseling, G. Mistura, P. Sartori, E. Chiarello, M. Pierno e C. Denz, *Optofluidics, Microfluidics and Nanofluidics*, 1(1), 2014.
- [19] A. Zaltron, G. Bettella, G. Pozza, R. Zamboni, M. Ciampolillo, N. Argiolas, C. Sada, S. Kroesen, M. Esseling e C. Denz, *Optical Sensors*, 9506:950608, 2015.
- [20] Armin Rüber, Chemistry and physics of lithium niobate, chapter in *Current Topics in Materials Science* vol. 1, North-Holland Publishing Company, 1978.
- [21] T. Volk and M. Wöhlecke, *Lithium niobate: defets, photorefraction and ferroelectric switching*, Springer Series in Materials Science 115, 2008.
- [22] U. Schlarb e K. Betzler. *Phys. Rev. B*, (48),1993.
- [23] M. Luennemann, U. Hartwing, G. Panotopoulos e K. Buse, *Appl. Phys. B* 76, p. 403, 2003.
- [24] E. Bernal, G. D. Chen and T.C. Lee, *Phys. Lett* 21, p.259, 1966.
- [25] F. Lüdtke, N. Waasen, K. Buse e B. Sturman, *Appl. Phys. B*, 105(1), p. 35, 2011..
- [26] M. G. Clark, F. J. Di Salvo, M. Glass e G. E. peterson, *Appl. Phys. A* 37, p. 191, 1985.
- [27] B. Dischler, J. R. Herrington, A. Rauber e H. Kurz, *Solide state Comm.* 14, p. 1233, 1974.
- [28] K. Buse, *Appl. Phys. B* 64, p.273-291, 1997.
- [29] S. Riehemann, G. von Bally, B.I. Sturman, S.G. Odoulov, *Appl. Phys. B* 65, p.535, 1997.
- [30] V. L. Vinetskii e N. V. Kukhtarev. *Soviet Physics-Solid State*, (16):2414, 1975.
- [31] P. Günter and J. P. Huignard. *Photorefractive Materials and Their Application 2*. Springer, 2007.
- [32] R. Orlowski and E. Krätzing. *Solid State Comm.* 27, p.133, 1978.
- [33] J. Villorroel, H. Burgos, A. García-Cabañes, M. Carrascosa, A. Blázquez-Castro, and F. Agulló-López, *Opt. Express* 19, 24320, 2011.
- [34] M. Carrascosa, A. García-Cabañes, M. jubera, J. B. Ramiro e F. Agulló-López, *Appl. Phys. Rev.* 2, 040605, 2015.
- [35] C. Arregui, J. B. Ramiro, A. Alcázar, A. Méndez, J. F. Muñoz-Martínez e M. Carrascosa, *J. Eur. Opt. Soc.-Rapid* 10, 15026, 2015.

- [36] L. Rebouta, M.F. Da Silva, J. C. Soares, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, P. Siert, J.A. Sanz- Garçia, E. Digueze and F. Agullo Lopéz, *Sensor and Actuators B* 55, p.170, 1998.
- [37] A. Zaltron, *Local doping of lithium niobate by iron diffusion: a study of photorefractive properties*, tesi di dottorato, 2011.
- [38] D. Berben, K. Buse, S. Wevering, P. Herth, M. Imlan e T. Woike, *J. Appl. Phys.*, 87, p. 1034, 2000.
- [39] M.V. Ciampolillo, A. Zaltron, M. Bazzan, N. Argiolas e C. Sada. *Applied Spectroscopy* n.2, 2011.
- [40] M.V. Ciampolillo, *Diffusion of iron in lithium niobate for application in integrated optical device*, tesi di dottorato, 2010.
- [41] G. M. Whitesides e A. D. Stroock, *Flexible Methods for Microfluidics*, *Physics Today*, 2001.
- [42] A. D. Stroock e G. M. Whitesides, *Electrophoresis*, 23(20):3461-3473, 2002.
- [43] A. Ríos, M. Zougagh e M. Avila, *Analytica Chimica Acta*, 740:1-11, 2012.
- [44] M. L. Kovarik, D. M. Ornoff, A. T. Melvin, N. C. Dobes, Y. Wang, A. J. Dickinson, P.C. Gach, P. K. Shah e N. L. Allbritton, *Analytical Chemistry*, 85(2):451-472, 2013.
- [45] A. Rauber, *Current topics in materials science*, 1:481-601, 1978.
- [46] N. C. Carville, L. Collins, M. Manzo, K. Gallo, B. I. Lukasz, K. K. McKayed, J. C. Simpson e B. J. Rodriguez, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2014.
- [47] X. Y. Du, M. E. Swanwick, Y. Q. Fu, J. K. Luo, A. J. Flewitt, D. S. Lee, S. Maeng e W. I. Milne, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(3):35016, 2009.
- [48] L. Y. Yeo e J. R. Friend, *Biomicrofluidics*, 3(1):1-23, 2009.
- [49] P. Brunet, M. Baudoin, O. Bou Matar e F. Zoueshtiagh, *Phys. Rev. E*, 81(3):036315, 2010.
- [50] W. Tseng, J. Lin, W. Sung, S. Chen e G. Lee, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(3):539, 2006.
- [51] W. Sohler, H. Hu, R. Ricken, V. Quiring, C. Vannahme, H. Herrmann, D. Büchter, S. Reza, W. Grundkötter, S. Orlov et al., *Optics and Photonics News*, 19(1):24-31, 2008
- [52] E. Baggio, *Fabrication and Optimization of an Opto-Microfluidic Platform in Lithium Niobate*, tesi magistrale, 2016.

-
- [53] G. Bettella, *Integrated Opto-Microfluidic Lab-on-a-Chip in Lithium Niobate for Droplet Generation and Sensing*, tesi di dottorato, 2016.
- [54] M. Chauvet, L. Al Fares e F. Devaux, Proc. Spie, 8434:84340Q-84340Q-7, 2012.
- [55] M. Chauvet, L. Al Fares, B. GUichardaz, F. Devaux e S. Ballandras, Appl. Phys. Letters, 101(18), 2012.
- [56] Z. Y. A. Al-Shibaany, J. Hedley, D. Huo e Z. Hu, IOP Conferenze Series: Materials Science and Engineering, 65(1):012030, 2014.
- [57] R. J. Holmes e D. M. Smyth, J. Appl. Phys., 55(10):3531, 1984.
- [58] G. J. Griffiths e R. J. Esdaile, Quantum Electronics, IEEE Journal of, vol.20, 2:149-159, 1984.
- [59] M. Fukuma, J. NOda e H. Iwasaki, J. Appl. Phys.,49(7):3693, 1978.
- [60] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, John Wiley & Sons, 1991.
- [61] C. Montevocchi, *Integrated Opto-Microfluidic Lab-on-a-Chip in Lithium Niobate for Sensing Applications*, tesi magistrale, 2016.
- [62] U. B. Ramabadran, H. E. JACKson e J. T. BOyd, J. Appl. Phys, 74(3):1492-1500, 1993.
- [63] F. Irrera e M. Valli, J. Appl. Phys., 64(4):1704-1708, 1988.