



Università degli Studi di Padova

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "GALILEO GALILEI"
Corso di Laurea in Fisica

TESI DI LAUREA TRIENNALE

**Studio del processo di intrappolamento di particelle
micrometriche sulla superficie di cristalli di niobato di litio via
elettroforesi**

Candidato:
Clara Zaccaria
Matricola 1073386

Relatore:
Prof.ssa Cinzia Sada
Correlatore:
Dott.ssa Annamaria Zaltron

Indice

Indice	3
Introduzione	5
1 Il Niobato di Litio	9
1.1 Composizione chimica	9
1.2 Struttura cristallina	10
1.3 Proprietà fisiche ed ottiche	11
1.3.1 Permittività dielettrica e birifrangenza	11
1.3.2 Effetto elettro-ottico	12
1.3.3 Effetto fotovoltaico di volume	12
1.3.4 Effetto fotorifrattivo	12
2 L'effetto fotorifrattivo in $Fe : LiNbO_3$ e intrappolamento di particelle via elettroforesi	15
2.1 L'effetto fotorifrattivo in $Fe : LiNbO_3$	15
2.1.1 Densità di corrente di drift	15
2.1.2 Densità di corrente fotovoltaica	16
2.1.3 Densità di corrente di diffusione	17
2.2 Il modello a un centro	17
2.2.1 Soluzione nel caso di illuminazione non omogenea e saturazione del campo di carica spaziale	19
2.3 Intrappolamento di particelle via elettroforesi e dielettroforesi	21
3 Preparazione dei campioni	23
3.1 Preparativa	23
3.2 Drogaggio locale con ferro	23
3.2.1 La tecnica dello sputtering	23
3.2.2 La diffusione termica	25
3.3 Riduzione dei campioni	27
3.4 Misure di spettroscopia ottica	28

4	Misure di intrappolamento di particelle micrometriche in $Fe:LiNbO_3$ via elettroforesi	33
4.1	Descrizione dell'apparato strumentale	33
4.2	Procedura sperimentale	35
4.3	Analisi dati	35
4.4	Presentazione dei risultati e discussione	37
	Conclusioni	43
	Bibliografia	45

Introduzione

Negli ultimi decenni la microfluidica ha riscosso grande interesse nella comunità scientifica per la sua capacità di manipolare fluidi su scala micrometrica. In particolare la microfluidica a gocce ha portato a nuovi studi nell'ambito della fisica, della biologia e della chimica: le gocce possono essere unite, mescolate e selezionate, utilizzate come microreattori chimici o per trasportare campioni biologici. In particolare, unendo la microfluidica all'ottica, 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. Tali sistemi microfluidici, uniti a sistemi di analisi dati rapidi, permettono di realizzare i cosiddetti Lab-On-a-Chip (LOC), dispositivi miniaturizzati e portatili con cui poter effettuare analisi chimiche, biologiche, ambientali e mediche in mancanza di veri e propri laboratori. Un esempio di LOC in studio presso l'Università di Padova consiste in un sistema totalmente integrato in niobato di litio che è composto da un generatore di gocce passivo dove vengono prodotte gocce di acqua in olio attraverso l'incontro tra flussi di fasi immiscibili, e due guide d'onda sulla superficie del cristallo capaci di illuminare le gocce perpendicolarmente alla direzione in cui scorrono e raccogliere l'intensità trasmessa [10]. In questi dispositivi sono fondamentali gli stadi di creazione, trasporto e manipolazione delle gocce. Fino ad ora varie tecniche sono state proposte per manipolare gocce, ma la gran parte di queste si basano su delle strutture fisse che difficilmente si possono adattare a diverse operazioni, richiedendo di cambiare completamente dispositivo.

Una soluzione si trova appunto nel campo dell'optofluidica, sfruttando contemporaneamente l'ottica e la microfluidica. In particolare, un metodo molto flessibile, chiamato *photovoltaic tweezers*, consiste nella manipolazione di gocce per dielettroforesi indotta da illuminazione (DEP) su un substrato di cristallo fotorifrattivo: la DEP descrive il fenomeno per cui un campo elettrico polarizza e attrae (o repelle) materia dielettrica. Tali campi elettrici si creano all'interno del materiale per effetto fotorifrattivo: a seguito della fotoeccitazione i centri donori nativi nella regione investita dalla radiazione luminosa rilasciano elettroni che vengono intrappolati nei centri accettori nativi nelle regioni non illuminate. Lo sbilanciamento di carica risultante tra le regioni illuminate e buie genera un campo elettrico locale che presenta una coda evanescente che si estende all'esterno del substrato permettendo l'intrappolamento di materia in aria e anche in ambiente microfluidico. Tale effetto si riscontra anche sui cristalli di niobato di litio ($LiNbO_3$), in particolar modo se drogati con ferro

($Fe:LiNbO_3$), i cui ioni vanno ad incrementare la quantità di centri donori e accettori, aumentando significativamente l'intensità dei campi elettrici interni. Attraverso questi ultimi è quindi possibile manipolare particelle intrappolate in aria o in gocce microfluidiche sfruttando i fenomeni di dielettroforesi o elettroforesi.

Il niobato di litio si presta quindi in maniera particolare come substrato attivo in cui manipolare le particelle in un generatore di gocce microfluidico: è infatti un materiale chimicamente resistente e in grado di generare forti campi elettrici senza dover applicare elettrodi esterni. Si creano quindi delle strutture in due dimensioni che si possono modificare semplicemente cambiando la configurazione di illuminazione, molto più agevoli rispetto ai sistemi fabbricati che presentano invece elettrodi di metallo fissi [9] [11].

Un'altra tecnica molto flessibile è quella delle *optical tweezers*, che sfrutta l'interazione tra il campo elettromagnetico della luce e la polarizzazione indotta da quest'ultima sugli oggetti da intrappolare: la luce emessa dal laser può essere facilmente focalizzata in diversi punti e accesa o spenta velocemente, permettendo quindi grande dinamismo. Tuttavia questa tecnica risulta inefficiente nella manipolazione parallela di molte particelle, a causa delle alte intensità richieste. Rispetto alle *optical tweezers* le *photovoltaic tweezers* presentano un tempo di risposta più lento che dipende anche dall'intensità della luce incidente, prevede un certo tempo per l'assorbimento e il trasporto di cariche e l'intrappolamento può avvenire solo sulla superficie del cristallo, mentre le pinze ottiche non hanno queste limitazioni. A favore dell'utilizzo dei materiali fotorifrattivi c'è il fatto che il campo generato 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 minuti, giorni o mesi [8].

Nel presente lavoro di tesi si è lavorato su cristalli di niobato di litio z-cut drogati con ferro attraverso drogaggio locale: tale modalità di drogaggio è indispensabile nel momento in cui si va a creare un dispositivo in niobato di litio in cui si vogliono avere diverse zone adibite a diverse funzionalità.

Uno svantaggio del niobato di litio è costituito dall'anisotropia dell'effetto fotorifrattivo, che risulta più intenso lungo l'asse \hat{z} di almeno un ordine di grandezza rispetto alle altre due direzioni. Di conseguenza l'efficienza dell'intrappolamento dipenderà dal taglio del campione, oltre che dalla natura delle particelle (se cariche o neutre). È stato dimostrato che un gradiente di campo elettrico sufficiente a mostrare dielettroforesi si può creare solamente lungo l'asse \hat{z} , ma non perpendicolarmente a questa: per l'intrappolamento di particelle neutre si potranno quindi usare solamente campioni x-cut o y-cut. Utilizzando campioni z-cut, in cui si crea un accumulo di cariche sulle superfici, si possono invece intrappolare particelle cariche per elettroforesi: tale taglio consente di modificare zone estese senza dover fare particolare attenzione all'orientazione del cristallo [12].

Nel presente lavoro di tesi sono state effettuate delle misure sistematiche al fine di valutare l'efficienza di intrappolamento di particelle cariche su campioni z-cut di niobato di litio in funzione del tempo di esposizione alla luce del laser, a gradi di riduzione diversi. La tesi

è strutturata nel seguente modo:

- Nel primo capitolo vengono descritte in modo generale le caratteristiche del niobato di litio: la composizione chimica, la struttura cristallina e le proprietà fisiche ed ottiche relative al presente lavoro di tesi;
- Nel secondo capitolo viene approfondito l'effetto fotorifrattivo e l'intrappolamento di particelle per elettroforesi e dielettroforesi in campioni di niobato di litio drogato con Fe;
- Nel terzo capitolo è descritta la preparazione dei campioni, con il processo di drogaggio locale, diffusione, riduzione e analisi di assorbimento ottico;
- Nel quarto capitolo vi è la descrizione dell'apparato sperimentale utilizzato al fine di intrappolare particelle per elettroforesi e l'analisi dei dati.

Capitolo 1

Il Niobato di Litio

1.1 Composizione chimica

Il niobato di litio ($LiNbO_3$) è un materiale sintetico ottenuto nel 1928 da Zachariasen e studiato a partire dagli anni sessanta nei Laboratori Bell da Nassau e Abrahams.

Il $LiNbO_3$, cristallo incolore e resistente agli attacchi chimici, è uno dei quattro composti del sistema $Li_2O-Nb_2O_5$ (Fig.1.1) e può essere realizzato per crescita da fusione a varie concentrazioni di Li_2O : la struttura stechiometrica è quella per cui $Li_2O = Nb_2O_5 = 50\%$, mentre il cristallo è definito *congruente* per frazioni molari di Li_2O pari a 48.6 mol% e di 51.4 mol% di Nb_2O_5 . A seconda del valore del rapporto $\frac{[Li]}{[Nb]}$ variano alcune proprietà fisiche del cristallo come la temperatura di fusione e l'indice di rifrazione: l'elevata dipendenza di queste proprietà dalla composizione non uniforme porta a preferire la composizione congruente del $LiNbO_3$ nelle applicazioni ottiche [1].

Il niobato di litio presenta numerose proprietà fisiche: è piroelettrico, piezoelettrico e presenta notevoli proprietà ottiche non lineari.

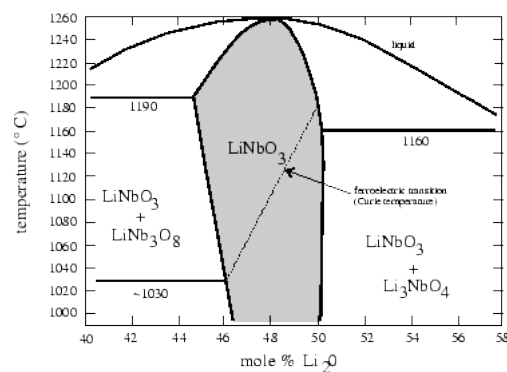


Figura 1.1: Diagramma di fase del sistema $Li_2O-Nb_2O_5$

1.2 Struttura cristallina

La struttura cristallina del niobato di litio varia a seconda della temperatura in cui questo si trova.

A temperature inferiori alla temperatura di Curie ($T_C \simeq 1160 \text{ }^\circ\text{C}$), il cristallo si trova nella fase ferroelettrica: esso presenta una triplice simmetria di rotazione rispetto all'asse cristallografico \hat{c} e simmetria di riflessione speculare rispetto a tre piani passanti per tale asse (\hat{c}) e formanti tra loro angoli di 60° . Delle possibili scelte della cella unitaria e degli assi di riferimento, al fine della descrizione del cristallo si usa, per semplicità, il sistema di riferimento ortoesagonale.

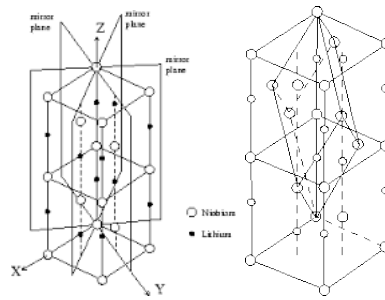


Figura 1.2: Cella unitaria esagonale, con piani di simmetria e sistema di riferimento cartesiano. A destra: cella unitaria esagonale e romboedrica.

In tale configurazione, l'asse \hat{z} viene individuato dall'asse principale ottico \hat{c} , l'asse \hat{y} giace su un piano di riflessione speculare e l'asse \hat{x} si individua di conseguenza. Il verso positivo degli assi \hat{z} e \hat{y} è stabilito per convenzione come quello che punta verso la superficie del cristallo che si carica negativamente sotto un'azione di compressione lungo i rispettivi assi (\hat{z} e \hat{y} sono quindi direzioni piezoelettriche). Inoltre, l'asse \hat{z} è piroelettrico e la direzione positiva è quella verso la superficie che si carica positivamente raffreddando il cristallo [1]. All'interno della cella unitaria gli atomi di ossigeno sono disposti in sei piani paralleli ed equidistanti tra loro, perpendicolari all'asse polare \hat{c} . Nella fase paraelettrica, sopra la temperatura di Curie, gli atomi di Litio si trovano allineati a tali piani, mentre gli atomi di Niobio sono equidistanti da due di essi: tali posizioni rendono la fase paraelettrica non polare. Nella fase ferroelettrica, invece, il Litio e il Niobio cambiano le loro posizioni, come si nota in Fig.1.3, mentre i piani di ossigeno rimangono fissi: tale spostamento di cariche rispetto agli ottaedri di ossigeno genera una polarizzazione spontanea del LiNbO_3 a temperature minori di T_C lungo l'asse \hat{c} [2]. In tale fase i siti interstiziali degli ottaedri di ossigeno sono per un terzo riempiti con atomi di Niobio, per un terzo con atomi di Litio e per un terzo sono vuoti, secondo la sequenza Nb-Li-V (dove V sta per vacanza). Inoltre, nel caso del niobato di litio congruente, studi sperimentali hanno mostrato che si può verificare, per ragioni energetiche, che alcuni ioni di Niobio si trovino nei siti di Litio: tali atomi vengono chiamati *atomi di niobio di antisito*, Nb_{Li} (Fig. 1.4) [1].

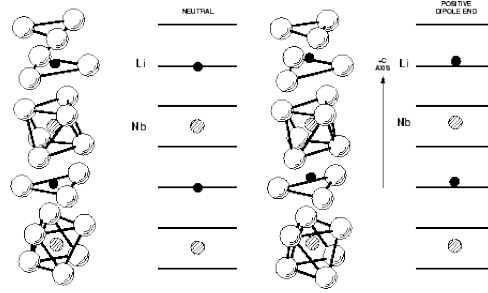


Figura 1.3: Disposizione degli atomi di ossigeno, litio e niobio nella fase paraelettrica (a sinistra) e ferroelettrica (a destra).

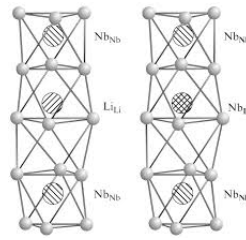


Figura 1.4: La disposizione degli atomi nella cella unitaria del niobato di litio ideale, con la sequenza Nb-Li-V (a sinistra) e il niobato di litio con un niobio di antisito (a destra).

1.3 Proprietà fisiche ed ottiche

Il niobato di litio presenta molte proprietà fisiche ed ottiche, ma, per gli scopi del lavoro di tesi, ne verranno presentate tre: l'effetto elettro-ottico, l'effetto fotovoltaico di bulk e l'effetto fotorifrattivo.

1.3.1 Permittività dielettrica e birifrangenza

La risposta ottica di un materiale anisotropo può essere descritta dal tensore di permittività dielettrica $\hat{\epsilon}$, che lega il vettore spostamento elettrico \mathbf{D} e il campo elettrico \mathbf{E} nella relazione lineare $\mathbf{D} = \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{E}$. Nel caso del niobato di litio, con sistema di riferimento ortoesagonale, $\hat{\epsilon}$ è pari a

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}.$$

La matrice risulta pertanto diagonale, con il coefficiente di permittività dielettrica uguale a 84 lungo le direzioni \hat{x} e \hat{y} (ϵ_{11}) e pari a 30 lungo la direzione \hat{z} (ϵ_{33}). Gli indici di rifrazione, ordinario (n_o) e straordinario (n_e), che si riferiscono rispettivamente agli assi x , y e z , possono quindi essere scritti in funzione dei due coefficienti di permittività dielettrica ϵ_{11} e ϵ_{33} :

$$n_o = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_0}\right)} \quad n_e = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{33}}{\epsilon_0}\right)},$$

dove ϵ_0 indica la permittività dielettrica nel vuoto.

La legge di dispersione $n(\lambda)$ dipende, oltre che dalla lunghezza d'onda, anche dalla temperatura e dalla concentrazione di litio presente nel materiale.

1.3.2 Effetto elettro-ottico

L'effetto elettro-ottico consiste nella variazione dell'indice di rifrazione a seguito all'applicazione di un campo elettrico. Le variazioni dell'indice di rifrazione possono essere espresse come una serie di potenze, troncata al secondo ordine, rispetto al campo elettrico \mathbf{E} :

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \Sigma_k r_{ijk} E_k + \Sigma_{k,l} s_{ijkl} E_k E_l,$$

dove i tensori r_{ijk} e s_{ijkl} sono coefficienti dell'effetto ottico lineare (*effetto Pockels*) e quadratico (*effetto Kerr*).

Nel caso del niobato di litio la variazione degli indici di rifrazione dipende dal campo \mathbf{E} : per campi non troppo intensi, tale dipendenza è lineare. I valori cambiano a seconda che la radiazione incidente si propaghi lungo l'asse ottico $\hat{c} \equiv \hat{z}$ o lungo \hat{x} o \hat{y} . Nel primo caso

$$\Delta n_o = -\frac{1}{2} n_0^3 r_{13} E_z; \quad \Delta n_e = -\frac{1}{2} n_s^3 r_{33} E_z$$

mentre nel secondo caso

$$\Delta n_o = -\frac{1}{2} n_0^3 r_{22} E_x; \quad \Delta n_e = 0.$$

1.3.3 Effetto fotovoltaico di volume

L'effetto fotovoltaico di volume, detto anche effetto fotogalvanico, consiste nell'insorgere, a seguito dell'illuminazione dei cristalli di niobato di litio, di una corrente stazionaria proporzionale all'intensità della luce e al coefficiente di assorbimento del materiale. Tale effetto è dovuto all'asimmetria delle bande energetiche relative agli ioni che compongono la struttura cristallina, che fa sì che i portatori di carica fotoeccitati si muovano preferenzialmente lungo una precisa direzione: tale corrente verrà descritta più in dettaglio nella sezione 2.1.2.

1.3.4 Effetto fotorifrattivo

L'effetto fotorifrattivo consiste in un cambiamento locale dell'indice di rifrazione di un mezzo indotto da opportuna illuminazione. A seguito dell'illuminazione non omogenea, infatti, il processo di fotoeccitazione di portatori di carica promossa nei centri donori porta alla redistribuzione delle cariche.

Gli atomi donori della parte illuminata si fotoeccitano e gli elettroni emessi passano alla banda di conduzione dove migrano fin quando non vengono intrappolati da degli atomi accettori. Se questi si trovano in una zona illuminata vengono fotoeccitati e il processo continua, fin quando non si arriva a una zona di buio, in cui non può avvenire fotoeccitazione.

Si ha così un continuo spostamento di elettroni da zone illuminate a zone di buio, e la nuova distribuzione di cariche genera un campo elettrico interno, detto campo di carica spaziale E_{sc} . Per effetto elettro-ottico si ha quindi una modifica dell'indice di rifrazione del materiale, che può essere rimossa illuminando il cristallo con luce uniforme (Fig. 1.5).

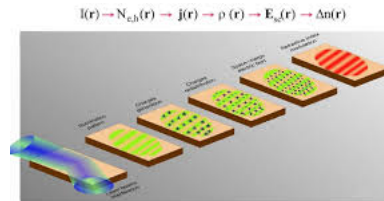


Figura 1.5: Schema dell'effetto fotorifrattivo.

Nel niobato di litio, oltre a imperfezioni e impurezze, a svolgere il ruolo di donori e accettori sono anche alcuni degli ioni che costituiscono il materiale, ossia gli ioni Nb_{Li}^{5+} e Nb_{Nb}^{4+} . Tuttavia è stato dimostrato che drogando il niobato di litio con metalli di transizione, in particolare con ferro, l'effetto fotorefrattivo aumenta sensibilmente. All'interno del materiale gli ioni di ferro si presentano negli stati di valenza Fe^{2+} e Fe^{3+} : gli ioni trivalenti fungono da trappole per gli elettroni, trasformandosi quindi in ioni Fe^{2+} , che possono essere fotoeccitati, perdendo un elettrone e tornando ioni Fe^{3+} (Fig.1.6). L'effetto fotoelettrico nel niobato di litio drogato con ferro si basa quindi sull'ossido-riduzione degli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} , e dipende fortemente dal rapporto $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$, come sarà maggiormente dettagliato nel prossimo capitolo.

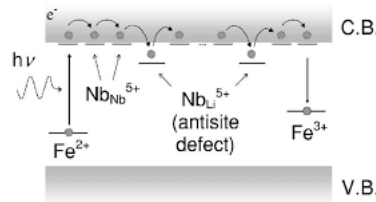


Figura 1.6: Schema della fotoeccitazione, trasporto nella banda di conduzione e intrappolamento degli elettroni da parte dei Nb_{Li} o dei Fe^{3+} .

Capitolo 2

L'effetto fotorifrattivo in $Fe : LiNbO_3$ e intrappolamento di particelle via elettroforesi

2.1 L'effetto fotorifrattivo in $Fe : LiNbO_3$

Come anticipato, l'effetto fotorifrattivo consiste nell'insorgere di un campo elettrico locale interno al materiale a seguito di fenomeni di trasporto di carica, che modifica l'indice di rifrazione del materiale. La densità di corrente totale (\mathbf{j}_{tot}) che viene a crearsi all'interno del materiale può essere dovuta a tre fenomeni: l'applicazione di campi elettrici (\mathbf{j}_{drift}), l'effetto fotovoltaico di volume (\mathbf{j}_{phv}) e la diffusione (\mathbf{j}_{diff}), che obbediscono all'equazione

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

In generale, la densità di corrente totale dipende sia dalla posizione che dal tempo ($\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$) e il trasporto di carica obbedisce all'equazione di Poisson 2.2 e all'equazione di continuità 2.3 :

$$\nabla \cdot (\hat{\epsilon} \mathbf{E}) = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (2.3)$$

dove $\hat{\epsilon}$ è il tensore dielettrico del materiale, ϵ_0 la costante dielettrica nel vuoto, $\rho(\mathbf{r}, t)$ la densità di carica e $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ il campo elettrico locale.

2.1.1 Densità di corrente di drift

La densità di corrente di drift deriva dall'interazione coulombiana tra i portatori di carica e un campo elettrico:

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

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

dove $\hat{\sigma}$ è il tensore conducibilità, \mathbf{E} il campo elettrico, e la carica elementare, $\hat{\mu}_{e,h}$ il tensore mobilità, e $N_{e,h}$ la densità di portatori di carica mobili (elettroni nella banda di conduzione e buche nella banda di valenza).

Il campo elettrico \mathbf{E} può essere costituito da tre contributi: il campo di carica spaziale \mathbf{E}_{sc} che deriva dalla redistribuzione delle cariche interne, il campo applicato esternamente \mathbf{E}_0 e il campo piroelettrico \mathbf{E}_{pyro} . Quest'ultimo deriva dal riscaldamento del materiale che può essere indotto dall'illuminazione stessa, ma è del tutto trascurabile in $Fe : LiNbO_3$ per intensità luminose minori di $10^5 \frac{W}{m^2}$, come nel caso di questo lavoro di tesi.

2.1.2 Densità di corrente fotovoltaica

La densità di corrente fotovoltaica \mathbf{j}_{phv} dipende linearmente dall'intensità della luce e può essere descritta nel seguente modo:

$$j_{phv,i} = \beta_{ijk} e_j e_k^* \quad i, j, k = 1, 2, 3 \quad (2.6)$$

dove la quantità complessa $\beta_{ijk} = \beta_{ijk}^*$ rappresenta il tensore fotogalvanico e e_j e e_k^* sono i versori dell'onda elettromagnetica. Per un'onda polarizzata linearmente è coinvolta la parte reale di β_{ijk} , mentre per un'onda polarizzata circolarmente, lo è anche la parte immaginaria.

Nel caso del $LiNbO_3$, il tensore fotogalvanico ha quattro componenti indipendenti non nulle: β_{333} , $\beta_{311} = \beta_{322}$, $\beta_{222} = -\beta_{112} = -\beta_{121} = -\beta_{211}$, $\beta_{113} = \beta_{131}^* = \beta_{232} = \beta_{223}^*$. La densità di corrente maggiore si ottiene lungo l'asse \hat{c} , mentre quelle lungo \hat{x} e \hat{y} sono circa un ordine di grandezza minori e dipendono dall'angolo di polarizzazione. Ciò è dovuto all'asimmetria delle bande energetiche relative agli ioni che compongono la struttura cristallina del materiale, che fa sì che una volta fotoeccitati i portatori di carica si muovano preferenzialmente lungo l'asse \hat{c} del cristallo. Tale densità di corrente può essere scritta come

$$\frac{j_{phv,z}}{I} = \alpha k_G = \frac{\mu \tau_{phv} E_{phv} \alpha}{h\nu} \quad (2.7)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento, k_G è la *costante di Glass* che descrive l'anisotropia del trasporto di carica (è caratteristica dell'attività fotovoltaica di una data impurezza in un particolare reticolo) e nel caso del $Fe : LiNbO_3$ vale $2.8 \cdot 10^{-11} m/V$; μ è la mobilità dei portatori di carica, τ_{phv} è il tempo in cui i portatori di carica contribuiscono al trasporto di carica fotovoltaica, $h\nu$ è l'energia dei fotoni incidenti e E_{phv} è un campo fenomenologico introdotto per descrivere questo effetto sui portatori di carica [3].

In particolare nel $Fe:LiNbO_3$ il coefficiente di assorbimento α dipende dalla concentrazione di atomi donori Fe^{2+} , perciò si ha

$$\mathbf{j}_{ph} = K_G \cdot \sigma \cdot [Fe^{2+}] \cdot I,$$

dove σ è la sezione d'urto di assorbimento degli ioni Fe^{2+} .

2.1.3 Densità di corrente di diffusione

Una densità di corrente di diffusione si ha nel momento in cui è presente un gradiente nella concentrazione dei portatori di carica. Essa si può descrivere nel seguente modo:

$$\mathbf{j}_{diff} = -q\hat{D}\nabla N_{e,h} \quad \hat{D} = \frac{\hat{\mu}_{e,h}k_B T}{q} \quad (2.8)$$

dove \hat{D} è il tensore diffusivo e q rappresenta la carica elementare, negativa per gli elettroni, positiva per le buche.

2.2 Il modello a un centro

Nel modello a un centro viene considerato solo un tipo di ione che agisce come centro fotorifrattivo, presentando due possibili stati di valenza che agiscono come accettori o donori per le cariche. Nel caso del $Fe:LiNbO_3$ tale ruolo viene svolto dagli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} . La descrizione matematica di questo modello è dato dalle equazioni:

$$\frac{\partial N_{e,h}}{\partial t} = (sI + \beta_T)N_{Fe^{2+}} - \gamma_{e,h}N_{e,h}N_{Fe^{3+}} - \frac{\nabla \cdot \mathbf{j}}{q} \quad (2.9)$$

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

$$\mathbf{j} = q\mu_{e,h}N_{e,h}\mathbf{E} - qD\nabla N_{e,h} + sN_{Fe^{2+}}k_G\mathbf{I} \quad (2.11)$$

dove j ed E hanno la direzione dell'asse ottico \hat{z} del campione e $\mathbf{j} \equiv \mathbf{j}_{tot}$ della formula 2.1; q rappresenta la carica, $N_{e,h}$ la densità delle cariche, s la sezione d'urto di assorbimento del fotone, $\gamma_{e,h}$ è la costante di ricombinazione, $\mu_{e,h}$ la mobilità delle cariche, $D = \frac{\hat{\mu}_{e,h}k_B T}{q}$ il coefficiente di diffusione con k_B costante di Boltzmann, T la temperatura assoluta, k_G la costante di Glass, β_T il tasso di generazione termica, $N_{Fe^{3+}}$ e $N_{Fe^{2+}}$ la concentrazione dei centri di ricombinazione pieni e vuoti rispettivamente. Il campo E contenuto nella 2.11 è la somma del campo di carica spaziale E_{sc} e di quello applicato esternamente E_0 , trascurando il contributo piroelettrico, come spiegato in precedenza.

Le equazioni di continuità e di Poisson diventano:

$$\nabla \cdot (\hat{\epsilon}\epsilon_0\mathbf{E}_{sc}) = \rho = q(N_{e,h} + N_{Fe^{2+}} - N_{Fe^{2+}}(0)) \quad (2.12)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -q \frac{\partial N_{e,h} + N_{Fe^{2+}}}{\partial t} \quad (2.13)$$

dove $N_{Fe^{2+}}(0)$ è la concentrazione iniziale di donori in assenza di illuminazione.

Dal momento che $N_{e,h} \ll N_{Fe^{2+}}$, si può tener conto solo della derivata temporale di $N_{Fe^{2+}}$, considerando valida la cosiddetta *approssimazione adiabatica*: all'accensione della fonte di illuminazione esterna, la concentrazione di $N_{e,h}$ raggiunge quasi istantaneamente una situazione di equilibrio. Durante il transiente iniziale E_{sc} non ha un'intensità apprezzabile e l'approssimazione adiabatica può essere utilizzata poichè la durata dell'impulso luminoso è più grande del tempo di salita di $N_{e,h}$. In tale approssimazione, si può anche considerare $\frac{\partial N_{Fe^{2+}}}{\partial t} \simeq 0$ e di conseguenza, partendo da 2.10 si ottiene:

$$N_{e,h}(r, t) = \frac{(sI(r) + \beta_T) N_{Fe^{2+}}(r, t)}{\gamma N_{Fe^{3+}}(r, t)}. \quad (2.14)$$

Ne consegue, inoltre, che la conducibilità, partendo da 2.5 risulta pari a:

$$\sigma = q\mu \frac{sI N_{Fe^{2+}}}{\gamma N_{Fe^{3+}}} + q\mu \frac{\beta_T N_{Fe^{2+}}}{\gamma N_{Fe^{3+}}} = \sigma_{ph} + \sigma_{dark}. \quad (2.15)$$

Tale grandezza risulta quindi data da due contributi: σ_{ph} denominata *fotoconducibilità*, proporzionale a I e σ_{dark} detta *conducibilità di buio*, causata dall'eccitazione termica dei portatori di carica quando non è presente nessun tipo di illuminazione. Per intensità luminose maggiori di $1W/cm^2$ e a temperatura ambiente, si può trascurare l'eccitazione termica, da cui $\sigma_{dark} \ll \sigma_{ph}$.

Tuttavia, in assenza di illuminazione, il contributo di σ_{dark} diventa importante poichè provoca una diminuzione di E_{sc} . In cristalli che presentano una grande quantità di ferro ($\gg 0.1$ % mol) al loro interno, il tempo di *dark-storage* (tempo entro il quale le informazioni vengono conservate all'interno del materiale in assenza di illuminazione esterna, senza perdite sostanziali di dati) si riduce a minuti o addirittura a secondi. Questa differenza di comportamento è dovuta sia alla conduttività *protonica*, dovuta alla presenza nativa di idrogeno (connessa al processo di crescita), sia al passaggio di portatori di carica da un centro accettore ad un altro per fenomeni di *hopping*, che a loro volta dipendono dal rapporto tra le concentrazioni di atomi accettori e quelli donori. Di conseguenza, il drogaggio di un cristallo di niobato di litio con ferro serve sia ad aumentare l'effetto fotorifrattivo, sia a produrre un decadimento di tipo dark molto veloce, che deve essere comunque contenuto per evitare decadimenti troppo veloci del pattern di indice di rifrazione che si vuole creare. Fino a questo momento sono stati considerati come portatori di carica sia gli elettroni che le buche: con luce ultravioletta queste ultime dominano per campioni fortemente ossidati, mentre in campioni più ridotti prevalgono gli elettroni (Fig. 2.1); Quando viene utilizzata luce visibile, invece, gli elettroni assumono un ruolo predominante nell'intero range di ossidazione/riduzione per i cristalli di $Fe:LiNbO_3$ [3]. Dal momento che nel presente lavoro di tesi si è utilizzato un laser a stato solido nel visibile, si sono considerati come unici portatori

di carica gli elettroni, per cui si ha $N_{e,h} = N_e$.

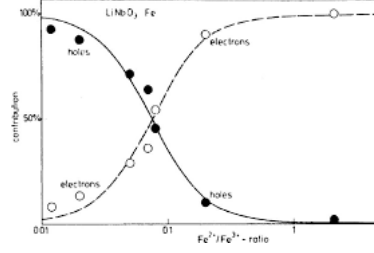


Figura 2.1: Contributo degli elettroni e delle buche al trasporto di carica in $Fe:LiNbO_3$ per vari stati di ossidazione/riduzione. Questi esperimenti sono stati effettuati con luce ultravioletta [3].

2.2.1 Soluzione nel caso di illuminazione non omogenea e saturazione del campo di carica spaziale

Il trasporto di carica indotto dall'illuminazione porta il campo di carica spaziale E_{sc} alla saturazione, e questo accade in un tempo caratteristico τ_{sc} .

Le equazioni 2.9, 2.10 e 2.11 possono essere risolte nel caso di intensità I periodica sinusoidale considerando la sovrapposizione di due onde piane con vettori d'onda \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 e intensità I_1 e I_2 : l'intensità totale risulterà pari a

$$I(z) = I_0[1 + m \sin(\mathbf{K}z)], \quad (2.16)$$

dove \mathbf{z} è la coordinata spaziale, I_0 è l'intensità media, m il grado di modulazione del pattern luminoso e $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ è chiamato frequenza spaziale. Considerando la modulazione m del pattern luminoso molto minore di 1 ($m \ll 1$), si può assumere che le grandezze N_e , $N_{Fe^{2+}}$, $N_{Fe^{3+}}$ ed E siano tutte funzioni reali periodiche che possono essere descritte dal primo termine di uno sviluppo in serie di Fourier, approccio che prende il nome di *approssimazione armonica spaziale al primo ordine*. Partendo da questi ragionamenti e risolvendo le equazioni 2.9, 2.10 e 2.11 si ottiene:

$$E_{sc} \approx E^{(1)} = -\frac{E_0 + E_{phv} + iE_D}{1 + \frac{E_D}{E_q} - i\frac{E_0}{E_q} - i\frac{E_{phv}}{E_q}}, \quad (2.17)$$

con

$$E_{phv} = \frac{j_{phv}}{\sigma_{ph}} = \frac{k'\gamma h\nu}{e\mu q s} N_{Fe^{3+}}, \quad (2.18)$$

$$E_D = \frac{k_B T}{e} K, \quad (2.19)$$

$$E_q = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0 K} \left(\frac{1}{N_{Fe^{2+}}} + \frac{1}{N_{Fe^{3+}}} \right)^{-1}, \quad (2.20)$$

$$E'_q = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0 K} N_{Fe^{2+}}, \quad (2.21)$$

dove E_0 è il campo esterno applicato, $E^{(1)}$ l'ampiezza della componente sinusoidale del campo; E_D è il campo di diffusione, mentre E_q e E'_q vengono definiti come campi di carica spaziale limite. In particolare, il campo E_q risulta essere l'ampiezza massima del campo di carica spaziale ottenibile dal trasporto di elettroni e corrisponde ad una completa separazione delle cariche positive e negative catturate dalle trappole. La risoluzione delle formule sopracitate porta a un importante risultato: la crescita e la diminuzione del campo E_{sc} seguono leggi esponenziali nel tempo, con un tempo caratteristico di decadimento

$$\tau_{sc} = \frac{1 + \frac{(E_D - iE_0)}{E_M}}{1 + \frac{E_D}{E_q} - i\frac{E_0}{E_q} - i\frac{E_{phv}}{E'_q}} \tau_M, \quad (2.22)$$

con

$$E_M = \frac{\gamma N_{Fe^{3+}}}{\mu K}, \quad (2.23)$$

$$\tau_M = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\sigma_0}, \quad (2.24)$$

$$\sigma_0 = e\mu \frac{qsI_0}{\gamma h\nu} \frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}}, \quad (2.25)$$

Nelle situazioni reali, si possono fare delle assunzioni che vanno a semplificare l'espressione 2.17:

- non è applicato nessun campo esterno ($E_0 = 0$);
- $E_{phv} \gg E_D$, come nel caso di cristalli sufficientemente drogati;
- la concentrazione di $N_{Fe^{2+}}$ e $N_{Fe^{3+}}$ è sufficiente affinché $E_q \gg E_D$ e $E'_q \gg E_{phv}$: c'è un sufficiente numero di trappole piene e vuote da permettere la crescita del campo di carica spaziale interno;
- dalle precedenti assunzioni consegue che $E_M \gg E_D$.

Con tali condizioni verificate, risultano valide le seguenti espressioni per il campo di carica spaziale durante la sua crescita 2.26 e il suo decremento 2.27 :

$$E_{sc} = E_{sc}^{sat} [1 - e^{-\frac{t}{\tau_M}}] \quad (2.26)$$

$$E_{sc} = E_{sc,0} e^{-\frac{t}{\tau_M}}. \quad (2.27)$$

$E_{sc,0}$ denota il valore iniziale del campo di carica spaziale all'inizio della crescita; i due processi sono regolati dalla costante di tempo $\tau_M \approx \tau_{sc}$.

Il valore di saturazione del campo di carica spaziale E_{sc}^{sat} è dato dal campo fotovoltaico di

volume E_{phv} dato da 2.18.

A partire da 2.15, 2.18 e 2.7, si notano importanti dipendenze [3], come

$$\dot{j}_{phv} \propto IN_{Fe^{2+}}, \quad \tau_{sc} \propto \frac{N_{Fe^{3+}}}{I_0 N_{Fe^{2+}}}, \quad E_{sc} \propto N_{Fe^{3+}},$$

che mettono in evidenza come la corrente fotovoltaica e il campo di carica spaziale dipendano rispettivamente dalla concentrazione di ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} , mentre il tempo caratteristico τ_{sc} dei fenomeni fotorefrattivi è determinato dal grado di riduzione $R = \frac{N_{Fe^{3+}}}{N_{Fe^{2+}}}$ del materiale.

2.3 Intrappolamento di particelle via elettroforesi e dielettroforesi

La manipolazione di particelle in un campo elettrico può avvenire per *elettroforesi* e *dielettroforesi*.

Nel primo caso il fenomeno consiste nella manipolazione di particelle cariche che vengono influenzate dalla presenza di un campo elettrico imposto e/o associato dalla presenza di altre cariche:

$$\mathbf{F}_{EP} = q \cdot \mathbf{E}. \quad (2.28)$$

Il fenomeno della dielettroforesi vede invece protagoniste particelle neutre che si polarizzano in presenza di un campo elettrico: le cariche libere sulla particella si separano e si crea quindi un momento di dipolo indotto. Se il campo in cui sono immerse è uniforme le forze che si esercitano su una singola particella sono uguali da entrambi i versi e non vi è quindi una forza netta; se invece il campo non è omogeneo, il dipolo sentirà una forza di entità maggiore dalla parte in cui le linee di campo sono più dense, e la particella verrà attratta quindi verso questa regione (Fig. 2.2).

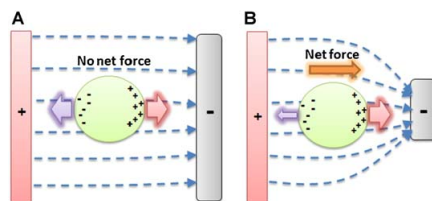


Figura 2.2: Schema della dielettroforesi: la particella neutra risente di una forza netta solo nel caso in cui è immersa in un campo non omogeneo.

Nel presente lavoro di tesi si sono intrappolate particelle cariche di dimensioni e caratteristiche tali da mostrare elettroforesi su campioni z-cut di niobato di litio drogato con ferro. Si è scelto di utilizzare campioni z-cut perchè questi hanno la faccia principale perpendicolare all'asse ottico del cristallo: il tal modo si ottiene alla superficie di ciascun cristallo un'elevata concentrazione di cariche. Il trasporto delle cariche nel niobato di litio, infatti,

come già visto nel capitolo 2.1.2, avviene preferibilmente lungo l'asse \hat{c} , mentre lungo gli altri due assi risulta trascurabile: le cariche vanno quindi a disporsi sulle due superfici in alto e in basso (indicate con $+c$ e $-c$), creando un campo elettrico (E_{sc}) solo nella zona illuminata. Per definizione, sotto illuminazione la superficie relativa alla direzione $+c$ si carica negativamente, mentre la faccia $-c$ si carica positivamente (Fig. 2.3). Le particelle cariche positivamente una volta riposte sulla superficie $+c$ risentono quindi delle cariche negative e rimangono intrappolate nella zona illuminata.

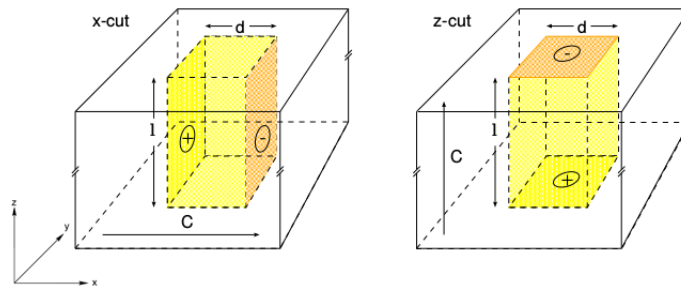


Figura 2.3: Schema della separazione di cariche in un cristallo x-cut e in uno z-cut dopo essere stati sottoposti a illuminazione.

I primi test sono stati compiuti con particelle glassy carbon, le quali però risultano neutre una volta disperse nella maggior parte degli olii usati nelle analisi preliminari. Si sono quindi intrappolate particelle micrometriche di toner (HP Color LaserJet 2500), che è composto da copolimero stirene acrilato, resina (poliestere), ossido di ferro e un pigmento nero (carbone); quest'ultima caratteristica rende le particelle di toner adatte al presente lavoro, in quanto sono facilmente visibili una volta riposte sui campioni di $LiNbO_3$.

La deposizione delle particelle è avvenuta in sospensione liquida utilizzando decano, olio che non maschera la carica superficiale del niobato e non presenta una viscosità tale da impedire alle particelle di muoversi. La scelta della sospensione liquida è finalizzata ad evitare che le particelle aderiscano alla superficie del campione per l'umidità dell'ambiente, rendendo difficile la distinzione tra le particelle intrappolate a causa della presenza di un campo di carica spaziale da quelle semplicemente incollate sulla superficie.

Capitolo 3

Preparazione dei campioni

3.1 Preparativa

I campioni utilizzati nel presente lavoro di tesi sono stati ottenuti dal taglio con sega diamantata di wafer commerciali di niobato di litio con composizione congruente, forniti dalla ditta Crystal Technology Inc. Tali wafer si presentano come dischi di spessore 1 mm e diametro 76 mm. I campioni utilizzati sono tutti z-cut, con le facce principali lucidate con rifinitura ottica.

3.2 Drogaggio locale con ferro

Per migliorare le prestazioni dei materiali si ricorre spesso al loro drogaggio, ovvero all'introduzione nel cristallo di specie chimiche diverse da quelle del materiale in esame. Nel caso in cui tale modifica coinvolga tutto il materiale si parla di *drogaggio in volume*, mentre se riguarda solo una o più regioni del materiale si parla di *drogaggio locale*. Il drogaggio in volume viene realizzato durante la crescita del cristallo, quello locale avviene invece attraverso processi post crescita, come l'impiantazione ionica o la diffusione termica del drogante nel substrato.

Nel presente lavoro di tesi sono stati drogati localmente con Fe dei cristalli di niobato di litio puro tramite la tecnica della diffusione termica da film sottile. Nello specifico, è utilizzata la tecnica fisica detta *sputtering* per la deposizione di un film di ferro sui campioni: questa tecnica permette di ottenere dei film di ferro uniformi e risultati riproducibili.

3.2.1 La tecnica dello sputtering

La tecnica dello sputtering consiste nella deposizione, su un substrato, di atomi derivanti dall'erosione di un target di metallo da parte di ioni accelerati in una camera a vuoto.

Nella camera a vuoto viene introdotto del gas (Ar, nel nostro caso), il quale viene sottoposto a una differenza di potenziale che lo ionizza e ne accelera gli ioni verso la targhetta di metallo. Tale bombardamento ionico innesca una cascata di collisioni a seguito delle quali gli atomi

del materiale bombardato ricevono energia E e momento \bar{p} tali da essere spostati dalle loro posizioni di equilibrio. Una certa percentuale di atomi acquistano E e \bar{p} sufficienti a essere emessi dalla superficie. Tali atomi si diffondono all'interno della camera a vuoto e vanno quindi a depositarsi sul substrato, posto non lontano dalla sorgente, realizzando così un film di drogante. Gli elettroni secondari emessi durante il bombardamento ionizzano ulteriormente il gas nella camera aumentando il numero di ioni incidenti sul target e quindi il rate di atomi sputterati.

Descrizione dell'apparato e procedura sperimentale

Nel presente lavoro di tesi, film sottili di ferro sono stati depositati su substrati di niobato di litio puro mediante l'utilizzo di un apparato per deposizione tramite magnetron sputtering in dotazione presso il Dipartimento di Padova (Fig. 3.1).

L'apparato è costituito da una camera a vuoto dotata di tre sorgenti, una per target metallici e due per target semiconduttori. Il vuoto viene realizzato da un doppio sistema di pompe: una pompa rotativa permette di passare dalla pressione atmosferica fino a 10^{-2} mbar , valore che scende a $\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ grazie all'azione di una seconda pompa turbomolecolare. I campioni sono posti all'interno della camera agganciati su un disco che può essere messo in rotazione per migliorare l'uniformità della deposizione. Tale disco portacampioni è posto all'estremità opposta della camera rispetto ai target, da cui, una volta chiusa la camera, dista circa 4 cm. I target sono protetti da piccoli pannelli metallici (shutter) che possono essere azionati in maniera indipendente. Un quarto shutter, più grande, è posto alla base della camera a vuoto, al fine di isolare le pompe dalla camera, una volta raggiunta la pressione desiderata, durante il processo di deposizione del film di Fe.



Figura 3.1: Apparato per lo sputtering in dotazione presso il Dipartimento di Padova

Prima di iniziare la deposizione sono state pulite le superfici dei campioni di niobato di litio con sapone e acetone. Una volta pronti, i campioni sono stati fissati sul portacampioni ed è stata quindi chiusa la camera. Sono state azionate le pompe per arrivare alla migliore situazione di vuoto, che è pari a circa $2.5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$. È stato quindi inserito l'Ar puro e applicata al target un'opportuna differenza di potenziale. Messa in rotazione il portacampione, i cristalli sono rimasti esposti al plasma per un tempo pari a 450 s. I film depositati sui campioni utilizzati per il lavoro di tesi sono dello spessore di circa 10 nm.

La quantità di ioni ferro presenti nel cristallo è proporzionale alla durata del processo di sputtering secondo la relazione [4]:

$$Fe_{depositato} = t_{deposizione} \cdot \rho, \quad (3.1)$$

con ρ rate di deposizione $\rho = (4.15 \pm 0.02)10^{14} \text{ atomi}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$.

3.2.2 La diffusione termica

Una volta realizzato il film sottile di ferro sulla superficie dei campioni di $LiNbO_3$, si promuove l'incorporazione degli ioni di Fe all'interno del substrato tramite opportuni trattamenti termici.

La diffusione del ferro nel niobato di litio può essere descritta tramite le leggi di Fick. Il coefficiente di diffusione D si assume costante rispetto alla concentrazione di drogante, ma risulta dipendente dalla temperatura T secondo la legge di Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{K_B T}},$$

dove D_0 è il coefficiente massimo di diffusione (a temperatura infinita), ΔE è l'energia di attivazione per la diffusione, T la temperatura assoluta e K_B la costante di Boltzmann. Considerando che nel presente lavoro si ha una sorgente finita di drogante, nel caso in cui la diffusione avvenga nella direzione perpendicolare alla superficie, si giunge a una soluzione monodimensionale delle leggi di Fick, che è una distribuzione gaussiana:

$$c_{Fe} = \frac{N_{fe}}{\sqrt{\pi D_{Fe} t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4D_{Fe} t}}, \quad (3.2)$$

dove N_{Fe} è la quantità di Fe presente nell'area drogata, che corrisponde alla quantità di ferro depositata durante lo sputtering, e t è la durata del processo di diffusione.

Per ricavare il profilo di diffusione del ferro nei campioni, si è ricorso alla tecnica SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), che consiste nell'analisi spettroscopica di ioni che vengono emessi da una superficie solida, quando questa viene bombardata con ioni primari energetici.

Il profilo del ferro diffuso all'interno del campione può quindi essere fittato con una curva gaussiana: in questa maniera si ricava la massima concentrazione sulla superficie del campione (c_{sup}) e il coefficiente di diffusione (D_{Fe}) dalla FWHM, indicata con ω :

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

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

L'incorporazione delle impurità è governata da diversi fattori, come il tipo di legame che questo riesce a stabilire con gli atomi del reticolo e il numero di coordinazione. Come approfondito in [5], durante la diffusione gli atomi di Fe vanno a disporsi lungo l'asse \hat{c} , nei siti degli atomi di litio, così come accade nei campioni diffusi in volume, indipendentemente dal loro stato di valenza e scalzando i niobi di antisito.

Nei processi di diffusione si può assistere all'out-diffusion del litio, che migra verso la superficie esterna del cristallo, modificandone ulteriormente la struttura interna. Per inibire tale processo, la diffusione è stata effettuata in un'atmosfera ricca di ossigeno, scelta che permette anche una certa riproducibilità e il mantenimento delle proprietà del $LiNbO_3$.

Descrizione dell'apparato e procedura sperimentale

Per ottenere una significativa profondità di diffusione del drogante sono necessarie temperature elevate. A tal fine si è utilizzato un forno tubolare resistivo Gero Hochttemperaturöfen GmbH (modello F-VS 100-500/13) (Fig.3.2), la cui temperatura può variare nel range compreso tra 20 °C e 1300 °C. L'elemento riscaldante è dato dalla lega CrFeAl. Due flussometri regolano il flusso di entrata dei gas utilizzati. La calibrazione si riferisce a una pressione entrante di 1.2 bar e la scala è in NL/h (un normalitro di un gas è il volume che contiene la stessa quantità di gas di un litro di aria nelle stesse condizioni di pressione e temperatura). Per la diffusione è stato utilizzato ossigeno con purezza 5.0. Il forno è in grado di scaldarsi con rampe massime di 600 °C/h. Per garantire l'omogeneità della temperatura, i campioni, posti in una navetta di quarzo con supporto di allumina, sono stati posti al centro del forno. Per evitare shock termici, i campioni sono stati inseriti nel forno quando questo era ancora freddo e sono stati successivamente riscaldati fino alla temperatura di annealing con rampe di 300 °C/h. I campioni sono stati lasciati in trattamento termico per 38 h a 1100 °C: durante questa fase viene fatto fluire l'ossigeno all'interno con un flusso di 70 NI/h. Una volta terminato il processo il forno si raffredda con rampe di 300 °C/h, fino al raggiungimento della temperatura ambiente. Per conoscere il coefficiente di diffusione del ferro nei campioni



Figura 3.2: Forno tubolare resistivo Gero Hochttemperaturöfen GmbH in dotazione presso il Dipartimento di Padova

sottoposti ad annealing alla temperatura di 1100 °C, è stato analizzato con la tecnica SIMS un campione sottoposto a sputtering per 150 secondi e trattato in atmosfera di ossigeno alla

temperatura di 1100 °C per 1 ora. In figura 3.3 è riportato il profilo di concentrazione del ferro in tale campione:

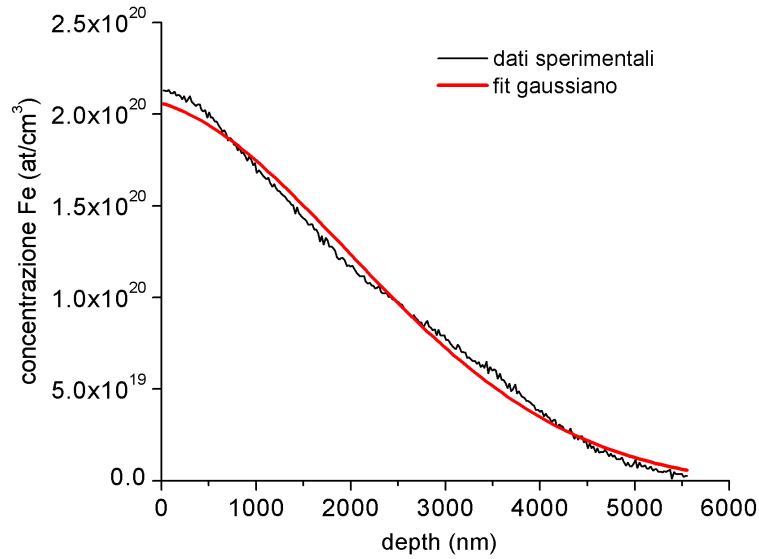


Figura 3.3: Grafico SIMS relativo al profilo di concentrazione del ferro del campione diffuso per 1h a 1100 °C.

Dall'analisi SIMS risulta che la concentrazione superficiale di Fe e la profondità media sono pari a:

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

A partire dal valore di ω si ricava quindi il coefficiente di diffusione D_{Fe} dalla formula 3.4:

$$D_{Fe,\hat{z}} = (8 \pm 0.6) \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}.$$

Noto D_{Fe} , è possibile quindi calcolare la concentrazione superficiale di ferro dei campioni utilizzati per questo lavoro di tesi e la profondità media, a partire dalle formule 3.3 e 3.4:

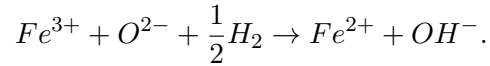
$$c_{sup} = (98.9 \pm 4.0) \cdot 10^{18} \text{ at/cm}^3 = 0.52\% \text{ mol}, \quad \omega = (14.8 \pm 0.6) \mu\text{m}.$$

3.3 Riduzione dei campioni

I campioni di litio ossidati sono quindi stati ridotti, al fine di ottenere campioni con gradi di riduzione (ovvero valori del rapporto $R = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$) diversi su cui compiere le misure.

Dal momento che nel presente lavoro di tesi si vuole sfruttare l'effetto fotogalvanico del $Fe:LiNbO_3$, per creare un'elevata concentrazione di carica alla superficie del cristallo, è necessario avere, stando alla 2.14, un elevato numero di ioni Fe^{2+} nel materiale. Dopo la diffusione del film di ferro all'interno dei cristalli di niobato vi è una grande concentrazione di ioni Fe^{3+} , e pochi ioni Fe^{2+} .

Il processo di riduzione è stato applicato ai vari campioni con tempi diversi alla temperatura di 500 °C. Il procedimento è uguale, a meno di temperatura raggiunta, a quello di diffusione, facendo fluire all'interno del forno una miscela di $Ar + H_2$ secco. La temperatura utilizzata è tale per cui avvenga la dissociazione dell' H_2 , ma gli ioni di ferro non si spostino dai loro siti. L' H_2 dissociato va quindi a ridurre il ferro, trasformando gli ioni Fe^{3+} in ioni Fe^{2+} , secondo la relazione:



3.4 Misure di spettroscopia ottica

Una volta ridotti i campioni, sono state effettuate delle misure di assorbimento ottico al fine di stimare il grado di riduzione R . Tali misure sono state effettuate utilizzando uno spettrofotometro V-670, strumento che permette di effettuare misure in un intervallo di lunghezza d'onda che varia tra 190 e 2700 nm, grazie a due diverse sorgenti di luce, una lampada al deuterio, usata nella regione dell'ultravioletto, e una lampada alogena, per la regione del visibile e dell'infrarosso. Il niobato di litio puro è trasparente tra i $0.35\mu m$ e i $5\mu m$, ovvero nella zona del vicino IR, nel visibile e nell' UV. Il drogaggio con ferro determina l'insorgere delle bande di assorbimento nel visibile, relative a livelli energetici situati a circa metà della band gap del niobato puro (Fig. 3.4).

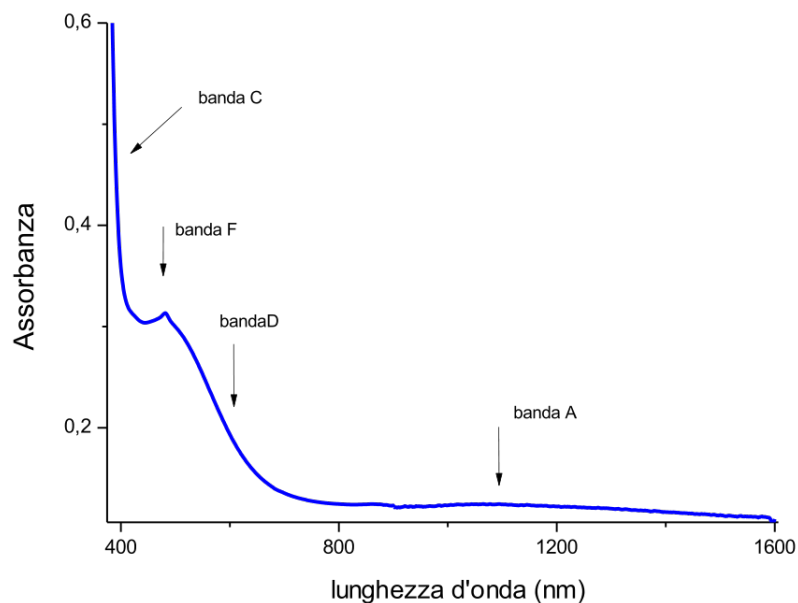


Figura 3.4: Bande di assorbimento nello spettro relativo a un campione di $Fe : LiNbO_3$

Tali bande sono state classificate da Dischler in [6] :

- La banda A è centrata attorno a 1128 nm e coinvolge le transizioni elettroniche del solo Fe^{2+} ;

- La banda D è centrata attorno a 477 nm ed è dovuta alle transizioni tra Fe^{2+} e Nb^{5+} , con elettroni che si spostano dalla banda di valenza a quella di conduzione;
- La banda C, centrata attorno a 400 nm, coinvolge transizione tra gli orbitali π dell' O^{2-} e gli ioni Fe^{3+} ;
- Le ultime due bande F, centrate attorno a 483 nm e 426 nm, coinvolgono transizioni tra gli orbitali $d - d$ del Fe^{3+} .

Le bande A e D sono le uniche dovute a transizioni che coinvolgono solo Fe^{2+} , e vengono quindi utilizzate per stimare la concentrazione di tale ione. Conoscendo la concentrazione totale di drogante, si può quindi ricavare la concentrazione di Fe^{3+} per differenza.

Quando un campione di niobato di litio viene illuminato da una radiazione di intensità I_0 , l'intensità trasmessa può essere scritta, nel formalismo a decadi, come:

$$I_T = I_0 \gamma \cdot 10^{-\alpha d}, \quad (3.5)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento, d lo spessore del campione e γ il coefficiente di riflessione dovuto alle superfici del campione. Inoltre si dimostra sperimentalmente che per piccole concentrazioni di drogante vale la legge di Beer:

$$\alpha = [Fe] \sigma_{Fe}, \quad (3.6)$$

dove σ_{Fe} rappresenta la sezione d'urto del Fe; nel nostro caso si usa l'assorbimento di Fe^{2+} . Dagli studi effettuati da Berben [7], la sezione d'urto alla lunghezza d'onda di 532 nm risulta pari a

$$\sigma_{532} = (1,71 \pm 0.03) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2. \quad (3.7)$$

Una volta noto il coefficiente di assorbimento alla medesima lunghezza d'onda è quindi possibile ricavare $[Fe^{2+}]$.

Tale valore viene ricavato attraverso misure di trasmittanza T ($T = \frac{I_T}{I_0}$) compiute con lo spettrofotometro. Indicando con T_p la trasmittanza per il niobato puro e con T_d quella per il niobato drogato con ferro, si ha che:

$$\frac{T_d}{T_p} = \frac{\gamma_d \cdot 10^{-\alpha_d d_d}}{\gamma_p \cdot 10^{-\alpha_p d_p}}, \quad (3.8)$$

espressione che può essere semplificata considerando campioni dello stesso spessore e tenendo con che γ_d e γ_p sono uguali entro gli errori.

Introducendo quindi l'assorbanza $A = \frac{A_d}{A_p} = \log\left(\frac{T_p}{T_d}\right)$, si ottiene

$$\alpha_d - \alpha_p = \frac{A}{d}. \quad (3.9)$$

Dal momento che nei campioni drogati per diffusione l'assorbimento del ferro non è omogeneo su tutto lo spessore poichè la concentrazione di Fe segue un profilo in profondità gaussiano, non è possibile conoscere l'esatto valore d riportato nella formula 3.9. Pertanto l'assorbanza stessa viene utilizzata direttamente per stimare il grado di riduzione totale di ogni campione analizzato. Inoltre, è stato dimostrato che nei campioni diffusi con ferro l'assorbanza a 342 nm è proporzionale solo alla quantità totale di ferro diffuso nel substrato, indipendentemente dal suo grado di riduzione, e che la corrispondente sezione d'urto è pari a

$$\sigma_{342nm} = (5.69 \pm 0.06) \cdot 10^{-18} cm^2. \quad (3.10)$$

R viene quindi calcolato come

$$R = \frac{Fe_{fluence}^{2+}}{Fe_{fluence}^{tot} - Fe_{fluence}^{2+}}, \quad (3.11)$$

dove

$$Fe_{fluence}^{2+} = \frac{A_{532nm}}{\sigma_{532}}; \quad Fe_{fluence}^{tot} = \frac{A_{342nm}}{\sigma_{342}}. \quad (3.12)$$

In Fig. 3.5 si presenta l'analisi compiuta sui campioni utilizzati nel presente lavoro di tesi; si noti come, al crescere della concentrazione di Fe^{3+} , anche le bande D ed A siano più evidenti.

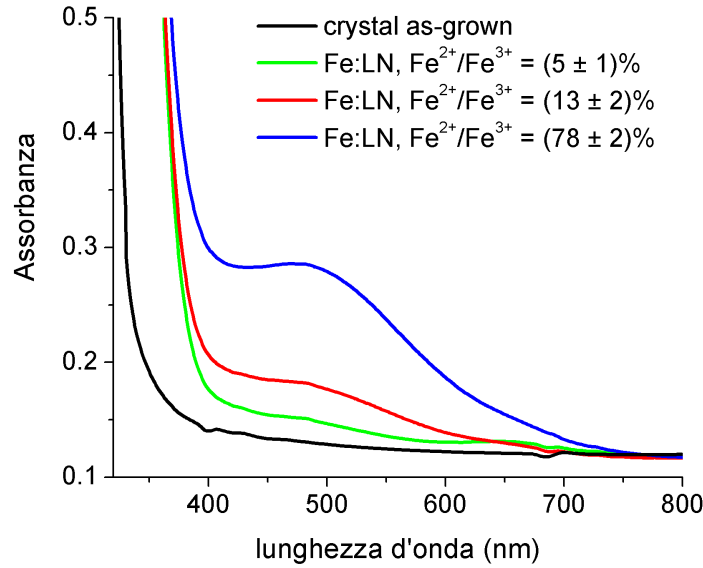


Figura 3.5: Grafico dell'assorbanza relativo ai tre campioni analizzati. La curva nera è relativa a un cristallo di niobato puro non ridotto.

In tabella 3.1 sono presentati i campioni e i relativi gradi di riduzione.

Campione	$Fe_{max}(at/cm^3)$	$Fe^{3+}(at/cm^3)$	$Fe^{2+}(at/cm^3)$	R
210.5.1	$(99 \pm 4) \cdot 10^{18}$	$(56 \pm 2) \cdot 10^{18}$	$(43 \pm 5) \cdot 10^{18}$	0.78 ± 0.02
210.5.5	$(99 \pm 4) \cdot 10^{18}$	$(88 \pm 4) \cdot 10^{18}$	$(11 \pm 6) \cdot 10^{18}$	0.13 ± 0.02
210.9	$(99 \pm 4) \cdot 10^{18}$	$(94 \pm 4) \cdot 10^{18}$	$(5 \pm 6) \cdot 10^{18}$	0.05 ± 0.01

Tabella 3.1: Concentrazioni del ferro totale Fe_{max} e degli ioni Fe^{3+} e Fe^{2+} nei campioni utilizzati nel lavoro di tesi. Gli errori nelle stime delle concentrazioni di Fe^{3+} e Fe^{2+} sono stati calcolati per propagazione.

Capitolo 4

Misure di intrappolamento di particelle micrometriche in *Fe :LiNbO₃* via elettroforesi

4.1 Descrizione dell'apparato strumentale

L'apparato sperimentale è presentato in Fig. 4.1. La sorgente luminosa è un laser a stato solido che emette un fascio di luce a sezione ellissoidale con assi pari a 1.087mm e 1.258mm a $\lambda = 532\text{ nm}$ con una potenza pari a 78 mW (100 mW nominali). Il fascio quindi, dopo l'uscita dal laser, passa per un polarizzatore (P) e una lente focalizzante (L), viene deviato sullo specchio (M1), passa per la prima fenditura, incontra un secondo specchio (M2) che lo devia verso l'ultimo specchio (M3) che lo direziona verso l'obiettivo. Al fine di ottenere un'illuminazione del campione il più omogenea possibile, lungo il percorso il fascio viene fatto passare attraverso due fenditure F1 e F2, così da sfruttare solo il picco della sua distribuzione gaussiana dell'intensità. Il fascio passa quindi per una piccola fenditura attaccata all'entrata di un obiettivo 10X (0.25), da cui esce per illuminare il campione. Quest'ultimo è appoggiato su un supporto forato (p), il quale è dotato di due battute, che lo sperimentatore può spostare a piacimento al fine di scegliere il punto del campione da illuminare. Questo supporto è fissato su un traslatore che può muoversi in orizzontale in maniera micrometrica ed ha inoltre il ruolo di spostare il supporto col campione da sopra l'obiettivo (O) a sotto il microscopio (m). Questo ultimo oggetto è un microscopio elettronico che si collega al computer attraverso il software DinoCapture2.0.

L'ultimo specchio è stato orientato in maniera tale che il fascio arrivasse il più perpendicolare possibile sul campione, al fine di compiere un'illuminazione omogenea su tutta la superficie illuminata.

Il fascio che arriva al campione nel set up da noi utilizzato presenta una potenza di 1.1 mW ; il pattern ha dimensioni $1.149 \times 1.564\text{mm}^2$ e risulta sufficientemente omogeneo come appare dall'analisi col ccd, di cui si riporta l'immagine 4.2 :

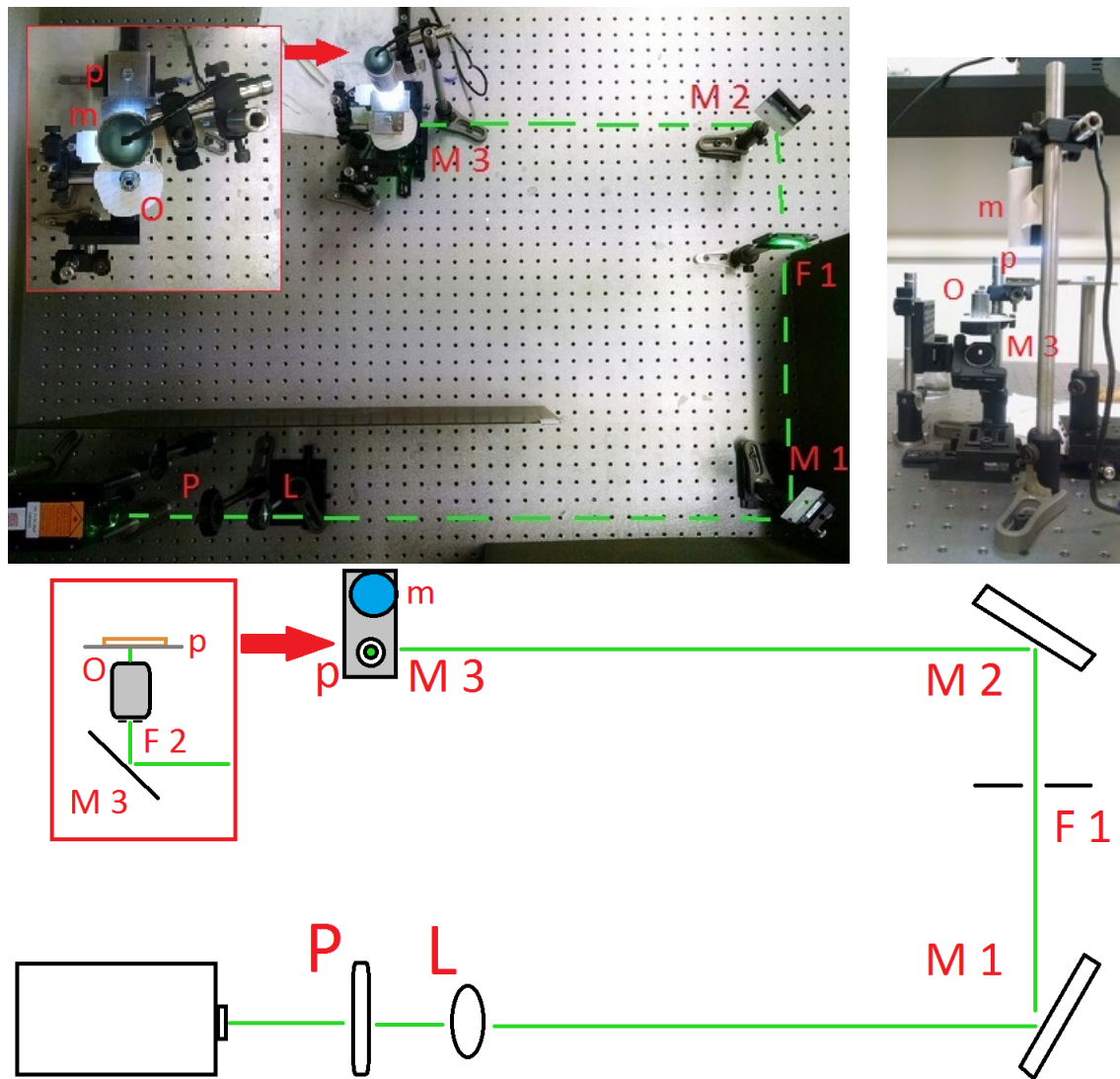


Figura 4.1: Apparato sperimentale utilizzato per compiere le misure di intrappolamento di particelle micrometriche alla superficie di cristalli di $Fe:LiNbO_3$ via elettroforesi. E' riportato il dettaglio della parte finale del set up (obiettivo, portacampioni e microscopio Dino), vista lateralmente e dall'alto.

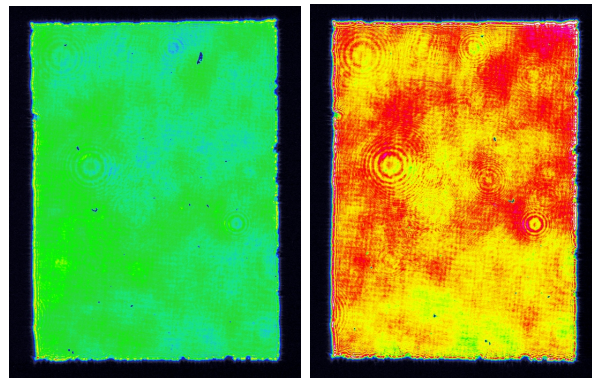


Figura 4.2: Analisi dell'omogeneità del fascio attraverso il CCD, a varie attenuazioni.

Il polarizzatore presente nel set up, orientato in maniera tale che alla fine la luce incidente sia polarizzata lungo il lato lungo del pattern, serve al fine di misure di dielettroforesi, estranee al presente lavoro di tesi.

La soluzione utilizzata è data da toner esausto ($0,2570 \pm 0.0001$ g) e decano (40 ± 0.1 ml).

4.2 Procedura sperimentale

Al fine della descrizione della procedura sperimentale, si porta come esempio la misura a 15 secondi del campione 210.5.1.

Dopo aver pulito il campione con acetone e asciugatolo con carta ottica, si è posizionato il campione sul supporto, in maniera tale che il microscopio potesse inquadrare l'immagine che si stava per acquisire. Si è quindi spostato il campione sopra l'obiettivo ed è stato scoperto il laser, a cui è rimasto esposto per 15 secondi.

Terminato il tempo, si è coperto il fascio ed è stata messa una goccia di soluzione utilizzando una pipetta di vetro; dal momento che si è notata una differenza nella distribuzione delle particelle nel far cadere la goccia "dal lato" della pipetta o tenendola invece più dritta, si è fatta attenzione che la goccia venisse riposta in maniera sempre uguale, dall'alto. Si è portato quindi il campione sotto al Dino, col cui software è stata acquisita l'immagine (I_1). Pulito il campione e riposizionatolo nella stessa posizione, si è presa un'immagine con una goccia di decano, così da ottenere un'immagine di riferimento (I_2) da utilizzare come fondo nella successiva analisi (Fig. 4.3a,b).

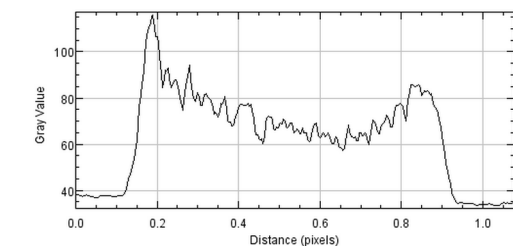
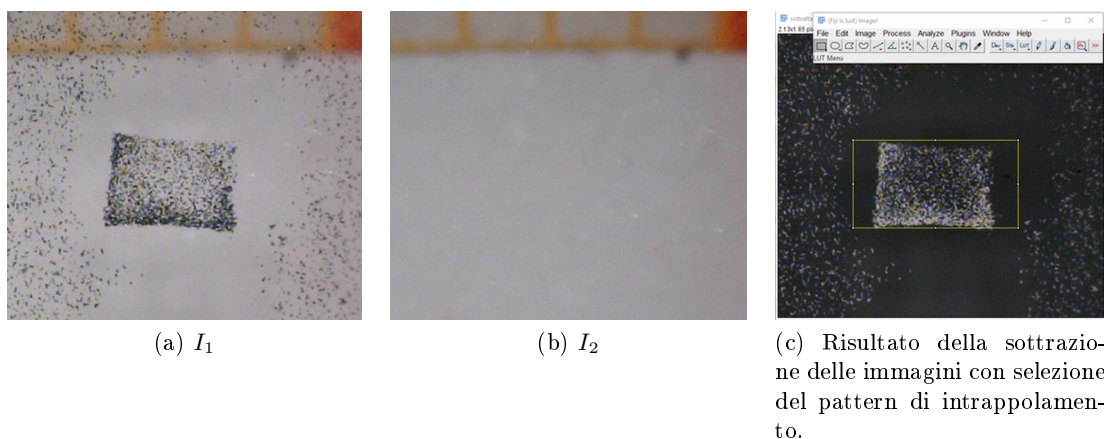
Come già approfondito nella sezione 2.2, il drogaggio con ferro dei campioni determina un tempo di dark-storage molto breve, per una quantità di ferro maggiore di 0.1 %mol. Tuttavia il contributo di σ_{dark} alla conducibilità risulta dipendere dal grado di riduzione R del campione, secondo la formula 2.15. I nostri campioni, dal momento che presentano una concentrazione di ferro di circa 0.52 %mol, presentano un breve dark-storage per i campioni più ridotti; per i campioni meno ridotti tuttavia tali tempi iniziano a diventare importanti, soprattutto dopo misure lunghe, di durata maggiore di 10 minuti. Per questo motivo si è fatto attenzione a cambiare sempre il punto del campione su cui scrivere, e a lasciar riposare al buio i cristalli dopo alcune misure in modo che il campo interno E_{sc} si annullasse e non interferisse andando a sfalsare misure successive.

4.3 Analisi dati

Per l'analisi delle immagini è stato utilizzato il programma ImageJ. Si è proceduto nel seguente modo:

- all'immagine del fondo si è aggiunto un valore 50 alla scala di luminosità dei pixel perchè nella sottrazione delle immagini non si presentassero casi di saturazione;

- all'immagine del fondo è stata quindi sottratta l'immagine del pattern di intrappolamento (Fig. 4.3c);
- dopo aver selezionato il pattern da analizzare, ne è stato plottato il profilo che il programma fornisce dopo aver effettuato una media dei valori su ogni "colonna" di pixel (Fig. 4.3d);



(d) Profilo il cui integrale fornisce la quantità di particelle intrappolate, in unità arbitrarie.

Figura 4.3: Analisi con ImageJ di una delle misure da 15 secondi del campione 210.5.1.

Per l'analisi dei dati forniti da ImageJ, è stato utilizzato il programma OriginPro 2016. A partire dai dati forniti dal profilo si sono riscaldati i valori cercando di porre il fondo a zero.

Per ogni valore temporale sono state raccolte dalle 3 alle 16 misure a seconda dei tempi richiesti dalla riduzione del campione: sono stati quindi calcolati gli integrali dei profili raccolti per ogni valore temporale e ne è stata fatta una media. Si ottiene in questo modo un valore che, in unità arbitrarie, ci stima quante particelle il campione in esame ha intrappolato. A tale valore è stato associato l'errore della media.

Effettuare una media degli integrali di tutti i profili consente di ridurre le varie componenti di errore che influenzano la misura, come la pulizia non perfetta del campione, la deposizione di polvere durante la scrittura del campione (soprattutto per tempi lunghi), la densità variabile (anche se in maniera trascurabile) di toner nella goccia e la non perfetta omogeneità di riduzione del campione stesso.

Sono stati quindi disposti in grafico, per ogni campione, la quantità di particelle intrappolate (in unità arbitrarie) in funzione del tempo di esposizione al fascio luminoso.

4.4 Presentazione dei risultati e discussione

Sono stati analizzati tre campioni, con gradi di riduzione $(78 \pm 2)\%$ (campione 210.5.1), $(13 \pm 2)\%$ (campione 210.5.5) e $(5 \pm 1)\%$ (campione 210.9).

Dall'osservazione delle immagini raccolte si nota come l'efficienza di intrappolamento delle particelle di toner vari a seconda del tempo di esposizione al fascio luminoso del laser: infatti, più a lungo viene illuminato il campione di $Fe:LiNbO_3$, maggiore sarà il campo di carica spaziale E_{sc} creato all'interno del materiale per effetto fotorifrattivo, fino alla saturazione del campo stesso. Nelle seguenti figure (Fig. 4.4, 4.5 e 4.6) si presentano a titolo esemplificativo tre tempi per ogni campione:

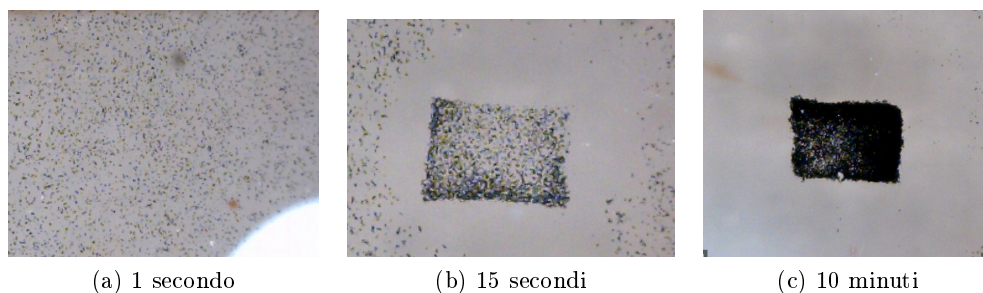


Figura 4.4: Campione 210.5.1

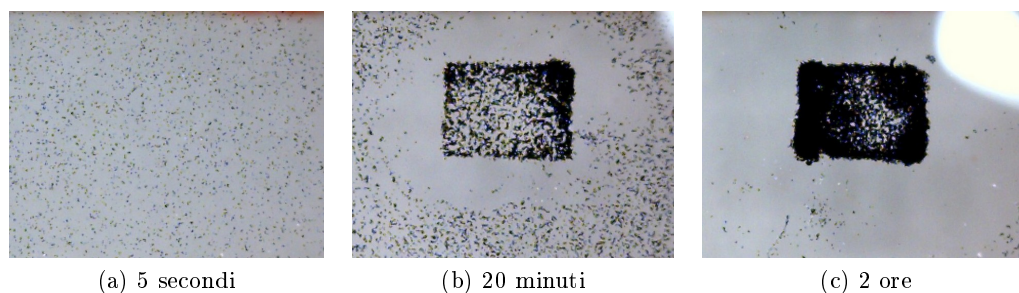


Figura 4.5: Campione 210.5.5

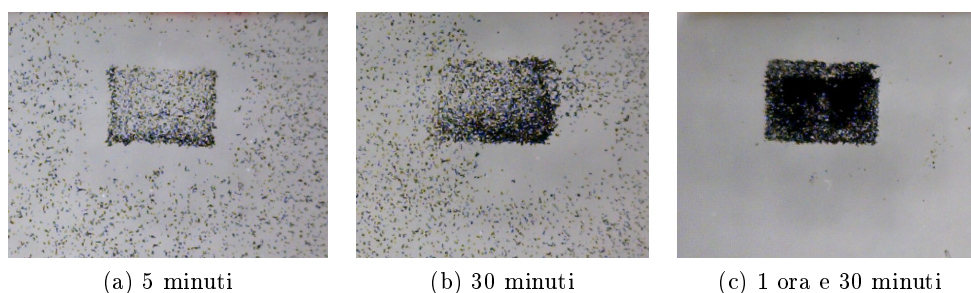


Figura 4.6: Campione 210.9

E' interessante osservare l'intrappolamento che avviene su tre campioni di riduzione diversa esposti al fascio del laser per la stessa durata di tempo: nella seguente figura (Fig. 4.7) è rappresentato l'intrappolamento che avviene dopo 10 minuti di illuminazione sui tre campioni utilizzati.

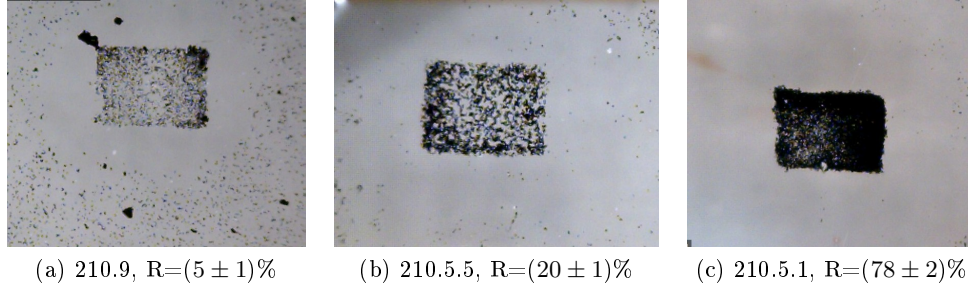


Figura 4.7: Intrappolamento sui tre campioni con grado di riduzione R diverso dopo un'illuminazione di 10 minuti.

Nella sezione 2.2.1 è stata evidenziato il fatto che $\tau_{sc} \propto \frac{N_{Fe^{3+}}}{N_{Fe^{2+}}}$, ovvero che il tempo di crescita del campo di carica spaziale E_{sc} è inversamente proporzionale al grado di riduzione R ($\tau_{sc} \propto \frac{1}{R}$). Di conseguenza il campo che si crea in un campione più ridotto arriverà alla saturazione in un tempo minore rispetto a quello di un campione meno ridotto. Infatti come risulta dalla formula 2.25, maggiore è il grado di riduzione, maggiore sarà la fotoconducibilità e, di conseguenza, anche il campo elettrico da essa indotto. Per questo motivo l'intrappolamento delle particelle avverrà, a parità di tempo di esposizione al fascio luminoso, in maniera più efficace su campioni maggiormente ridotti. Partendo quindi dalle formule 2.24 e 2.25, si possono calcolare i tempi caratteristici di crescita del campo E_{sc} previsti dalla teoria fotorifrattiva:

$$\tau_{sc} \simeq \tau_M = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\sigma_0}, \quad \sigma_0 = \alpha \cdot I \cdot R, \quad (4.1)$$

dove ϵ_0 è la costante dielettrica del vuoto, $\epsilon = \epsilon_{11} = 84$, I è l'intensità del fascio utilizzato pari a $6.12 \cdot 10^2 W/m^2$ e α risulta pari a $(25 \cdot 10^{-15}) \frac{m}{\Omega W}$ [13].

Campione	$R \pm \sigma_R$ (s)	$\tau_0 \pm \sigma_{\tau_0}$ (s)
210.5.1	0.78 ± 0.02	62 ± 2
210.5.5	0.13 ± 0.02	370 ± 60
210.9	0.05 ± 0.01	1000 ± 200

Tabella 4.1: Valori teorici di τ_{sc} ricavati dalla formula 4.1.

Nei seguenti grafici è rappresentato l'intrappolamento di particelle in unità arbitrarie in funzione del tempo di illuminazione:

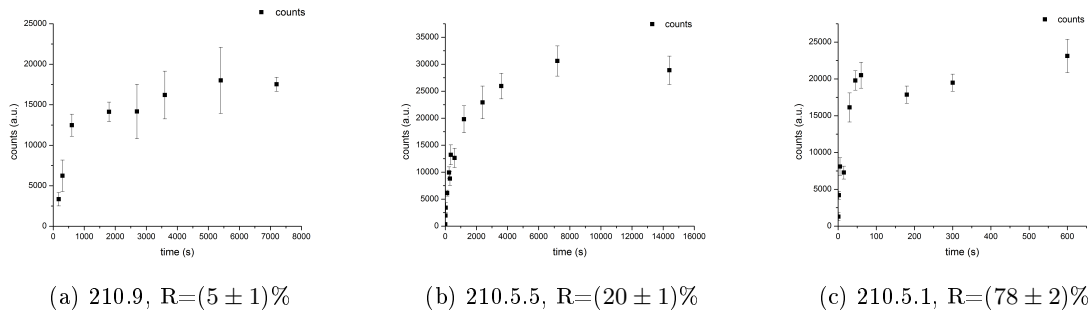


Figura 4.8: Intrappolamento di particelle in unità arbitrarie in funzione del tempo di illuminazione sui tre campioni analizzati.

I dati raccolti si dispongono, come atteso, su delle curve che ricordano l'andamento del campo $E_{sc} = -E_{phv}[1 - e^{-\frac{t}{\tau_M}}]$ (formula 2.26): se il campo di carica spaziale che si è creato all'interno del cristallo è maggiore, maggiore è la quantità di cariche disposte in superficie e l'intrappolamento di particelle avverrà quindi in maniera più efficace.

I punti sperimentali sono quindi stati interpolati con una curva di espressione

$$y(x) = A(1 - e^{-\frac{x-x_0}{\tau_0}}) + y_0,$$

fissando x_0 e y_0 a valore 0. Il fit è stato effettuato col programma Origin, il quale ha fornito anche i valori di τ_0 con relativo errore: tale parametro rappresenta il tempo caratteristico di crescita del processo di intrappolamento fino alla saturazione.

E' stato inizialmente analizzato l'intrappolamento avvenuto sul campione meno ridotto ($R = 0.05 \pm 0.01$) (Fig. 4.9).

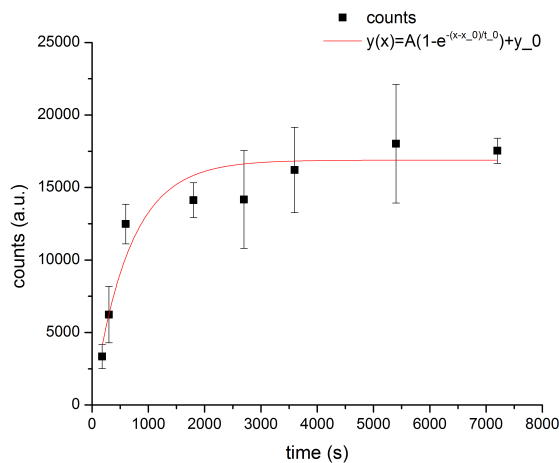


Figura 4.9: Intrappolamento di particelle in funzione del tempo avvenuto sul campione 210.9.

Dall'osservazione del grafico si nota che all'aumentare della durata di esposizione al fascio luminoso la quantità di particelle intrappolate aumenta, per arrivare a saturazione ad un valore di circa 16900 a.u.. Il parametro τ_0 risultante dall'interpolazione è pari a (650 ± 113) s: tale valore presenta una compatibilità pari a 1.4 rispetto al valore teorico presentato in tabella 4.1. Nonostante la compatibilità sia buona, le due stime non risultano in accordo entro i loro errori, per uno scarto di circa 15 secondi. A causa della lunghezza dei tempi richiesti dall'intrappolamento su questo campione, il numero di misure raccolte per ogni punto non è molto elevato: l'errore relativo massimo presente in questi dati raccolti è del 30 %, percentuale che scende a valori unitari aumentando il numero di misure effettuate alla stessa durata di tempo.

Si è quindi proceduto all'analisi di un campione con un grado di riduzione maggiore (Fig. 4.10).

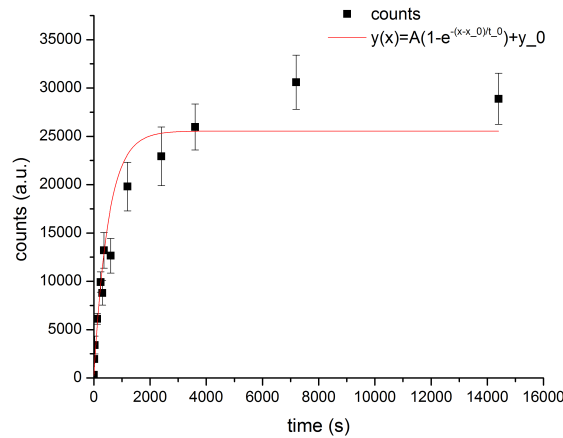


Figura 4.10: Intrappolamento di particelle in funzione del tempo avvenuto sul campione 210.5.5.

Dall'analisi dei dati relativi al campione con grado di riduzione pari a 0.13 ± 0.02 si ottiene un tempo τ_0 pari a (511 ± 95) s. Tale valore è drasticamente diminuito rispetto a quello ottenuto dall'analisi dell'intrappolamento avvenuto sul campione precedente e la saturazione avviene per un valore di circa 25500 a.u.: riducendo quindi in campione di poco, si ottiene un intrappolamento più rapido e più efficace. Il valore della costante di tempo ottenuta risulta però molto diversa dal valore teorico di crescita del campo, pur presentando una compatibilità pari a 1.2. Dall'analisi dei dati ci si attendeva un valore di τ_0 minore rispetto a τ_{sc} : ciò non avviene probabilmente per il fatto che il campione era piccolo e le misure sono state effettuate vicino ai bordi, ossia in zone più affette da imperfezioni dovute alla deposizione del film e alla riduzione.

L'intrappolamento avvenuto sul terzo campione, il più ridotto, raggiunge un valore di

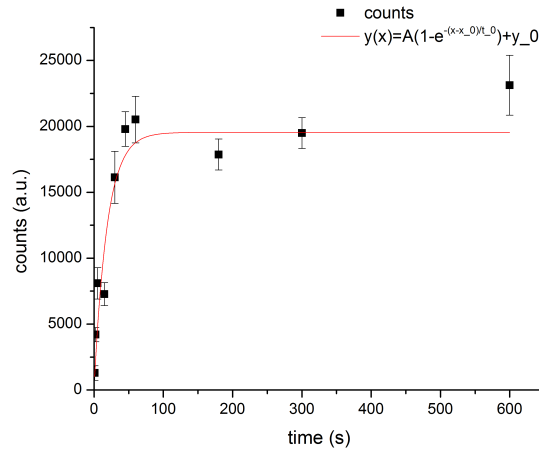


Figura 4.11: Intrappolamento di particelle in funzione del tempo avvenuto sul campione 210.5.1.

saturazione pari a circa 19600, minore rispetto a quello del campione 210.5.5. Ciò potrebbe essere in parte dovuto al fatto che in campioni molto ridotti la quantità di cariche in movimento è molto maggiore causando un aumento della conducibilità σ_{dark} . Inoltre l'aumento del grado di riduzione del campione comporta una diminuzione della concentrazione di Fe^{3+} presenti nel materiale e un conseguente calo dell'intensità dei campi elettrici indotti dalla luce, come previsto dalla formula 2.18. Un'altra possibile spiegazione potrebbe essere data considerando una limitazione del metodo di acquisizione delle immagini utilizzato: è infatti possibile che i pixel avessero raggiunto, nelle ultime misure, dei valori tali per cui il programma non riusciva più a quantificare in maniera efficace la quantità di particelle intrappolate, fornendo quindi valori più bassi rispetto alla quantità di particelle effettivamente intrappolate sul campione. Il τ_0 , pari a (19 ± 5) s, risulta drasticamente minore rispetto al tempo teorico (anche se la compatibilità risulta buona, pari a 1.4). Per provare questa ipotesi sono stati interpolati i primi punti della curva al fine di calcolare il valore di τ_0 ; considerando infatti l'espressione 2.26 per $t \rightarrow 0$ risulta che:

$$E_{sc} = E_{sc}^{sat} [1 - e^{-\frac{t}{\tau_M}}]_{t \rightarrow 0} \Rightarrow \frac{dE(t)}{dt} = \frac{E_{sc}}{\tau} = \frac{j_{ph}}{\epsilon \epsilon_0} \propto [Fe^{2+}].$$

La grandezza τ è quindi legata alla concentrazione di Fe^{2+} da un fattore moltiplicativo, il quale però non è facilmente stimabile. Tuttavia, se si analizzano le pendenze della parte iniziale delle curve di due campioni con gradi di riduzione diversi, se i τ_0 fossero pari a quelli teorici, il loro rapporto dovrebbe essere pari al rapporto della concentrazione degli ioni Fe^{2+} nei due campioni. Si è proceduto quindi all'analisi dei primi punti delle curve di intrappolamento avvenuto sui campioni 210.5.1 e 210.5.5:

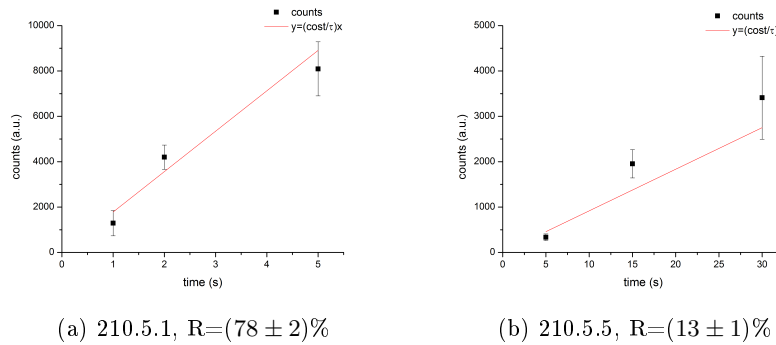


Figura 4.12: Analisi della parte lineare dei campioni 210.5.1 e 210.5.5.

I coefficienti angolari delle rette interpolanti i primi punti delle curve relative ai campioni 210.5.1 e 210.5.5 risultano pari a rispettivamente $(1781 \pm 196)s^{-1}$ e $(92 \pm 21)s^{-1}$. Il loro rapporto risulta quindi pari a circa 19, valore ben più alto rispetto a quello del rapporto tra le concentrazioni di Fe^{2+} dei due campioni, pari a circa 3. Ciò significa che, oltre al possibile problema di saturazione, vi è un altro fenomeno che allontana i valori dei τ_0 sperimentali rispetto a quelli dei τ_{sc} . Da questa analisi si nota che la concentrazione effettiva degli ioni Fe^{2+} nei due campioni sembra molto maggiore rispetto a quella misurata con lo spettrofotometro. Una possibile interpretazione è che questi siano concentrati maggiormente sulla superficie del materiale, la quale influenza le misure di intrappolamento ben più delle zone in profondità.

I valori dei tempi τ_{sc} sono stati infatti calcolati considerando i valori delle concentrazioni di ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} risultanti dalle analisi di assorbimento ottico, che sono però misure integrate su tutto lo strato drogato con ferro. Il corrispondente valore di R è stato pertanto calcolato considerandolo costante in tutta la profondità di distribuzione del ferro nel cristallo. Tuttavia è stato dimostrato in [14] che il grado di riduzione segue una distribuzione diversa da quella rilevata dall'analisi SIMS: esso è molto maggiore in superficie e diminuisce con la profondità. Di conseguenza, la conducibilità in superficie sarà tale da portare a una crescita del campo spaziale di carica molto più rapida. Per questo motivo, in campioni molto ridotti la quantità di particelle intrappolate alla superficie di campioni z-cut arriva a saturazione in tempi più rapidi rispetto a quelli previsti per la crescita del campo E_{sc} da misure spettroscopiche.

Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato lo studio dell'efficienza di intrappolamento di particelle micrometriche cariche per elettroforesi sulla superficie di cristalli di niobato di litio drogati con ferro sfruttando l'effetto fotovoltaico indotto dalla luce che caratterizza questo materiale. I campioni usati sono cristalli di $LiNbO_3$ z-cut drogati localmente utilizzando la tecnica dello *sputtering* abbinata alla successiva diffusione termica del sottile film di Fe. Tali cristalli sono inoltre stati sottoposti a trattamenti termici riducenti di diversa durata per aumentare il loro grado di riduzione, ovvero il rapporto tra ioni Fe^{2+} e ioni Fe^{3+} all'interno dei cristalli. Al fine del lavoro di tesi sono stati utilizzati infatti tre campioni con uguale profilo di drogante ma con diverso grado di riduzione. Dopo aver assemblato e ottimizzato l'apparato ottico sperimentale, si è illuminato con luce di lunghezza d'onda pari a 532 nm ogni campione per tempi diversi, al fine di osservare come varia l'efficienza di intrappolamento delle particelle nel tempo. I dati sperimentali sono quindi stati analizzati e le curve ottenute relativamente ai tre campioni con gradi di riduzione diversi sono state confrontate tra loro. Dalle analisi dei risultati è emerso che l'intrappolamento segue l'andamento temporale di crescita del campo di carica spaziale interno. In tabella 4.2 vengono riportati i tempi di crescita della quantità di particelle intrappolate ricavati dalle curve sperimentali, confrontate con i valori teorici di crescita del campo di carica spaziale interno al cristallo derivati da misure spettroscopiche.

Campione	$R \pm \sigma_R$	$\tau_0 \pm \sigma_{\tau_0}$	$\tau_{sc} \pm \sigma_{\tau_{sc}}$	Compatibilità
210.5.1	0.78 ± 0.02	20 ± 5	62 ± 2	1.4
210.5.5	0.13 ± 0.02	500 ± 90	370 ± 30	1.2
210.9	0.05 ± 0.01	700 ± 100	1000 ± 200	1.4

Tabella 4.2: Valori dei parametri τ_0 risultanti dalle analisi sperimentali confrontati con i valori teorici di crescita del campo spaziale interno.

Per campioni poco ridotti i tempi per raggiungere l'efficienza di intrappolamento sono molto lunghi; aumentando invece il grado di riduzione, il tempo caratteristico per arrivare alla quantità massima di particelle intrappolate sul campione si riduce e l'efficienza di intrappolamento aumenta. Le analisi hanno inoltre confermato il fatto che sulla superficie dei cristalli z-cut di niobato di litio drogati localmente la concentrazione di ioni Fe^{2+} è

maggiore di quella ricavata mediante l'analisi spettroscopica dei campioni: di conseguenza, cambiando di poco il grado di riduzione del campione, l'efficienza di intrappolamento varia in maniera considerevole. Bisogna tuttavia considerare il fatto che maggiore è il grado di riduzione, minore è il tempo di dark-storage, ovvero il campo di carica spaziale interna tende a rilassarsi in tempi molto rapidi. Inoltre, all'umentare del grado di riduzione diminuisce considerevolmente la concentrazione di ioni accettori Fe^{3+} , causando un calo nell'intensità dei campi elettrici indotti dalla luce all'interno del materiale.

Il lavoro ha quindi confermato l'efficienza del niobato di litio come substrato attivo in cui manipolare le particelle disciolte in un liquido, aprendo la strada ad un suo futuro utilizzo integrato in un generatore di gocce microfluidico. La modalità di drogaggio locale è indispensabile nel momento in cui si vada a creare un dispositivo in cui si vogliono avere diverse zone adibite a diverse funzionalità. E' inoltre da considerarsi il vantaggio della manipolazione delle particelle per elettroforesi su cristalli di niobato di litio drogato con ferro rispetto all'utilizzo di *optical tweezers*: a seconda del grado di riduzione il campo generato persiste nel tempo e i suoi effetti sulle particelle possono protrarsi per un tempo pari a quello di rilassamento del campo.

Bibliografia

- [1] Tatyana Volk, Manfred Wöhlecke, *Lithium Niobate, Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*, Springer, Heidelberg, 2008
- [2] R.S. Weis, T.K. Gaylord, *Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure*, Springer, Appl. Phys. A 37. 191-203, 1985
- [3] P. Günter e J. P. Huignard, *Photorefractive Materials and their Applications 2*, Springer, 2007
- [4] M. V. Ciampolillo, *Diffusion of iron in lithium niobate*, PhD thesis, Università di Padova, 2009
- [5] A. Zaltron, *Local doping of lithium niobate by iron diffusion: a study of photorefractive properties*, PhD thesis, Università di Padova, 2011
- [6] B. Dischler, J. R. Herrington, A. Rauber e H. Kurz, Solide state Comm. 14, p. 1233, 1974
- [7] B. Dischler, K. Buse, S. Wevering, P. Herth, M. Imlau and Th. Woike, Appl. Phys. 87, p.1034, 2000
- [8] Javier Villarroel, Héctor Burgos, Angel García-Cabañes, Mercedes Carrascosa, Alfonso Blázquez-Castro, Fernando Agulló-López, *Photovoltaic versus optical tweezers*, 21 November 2011/Vol. 19, No. 24/OPTICS EXPRESS 24320
- [9] Michael Esseling, Annamaria Zaltron, Wolfgang Horn, Cornelia Denz, *Optofluidic droplet router*, Laser Photonics Rev.9, No.1, 98-104(2015)
- [10] Giacomo Bettella, *Integrated Opto-Microfluidic Lab-on-a-Chip in Lithium Niobate for Droplet Generation and Sensing*, PhD thesis, Università di Padova, 2013
- [11] Michael Esseling, Annamaria Zaltron, Nicola Argiolas, Giovanni Nava, Jörg Imbrock, Iaria Cristiani, Cinzia Sada, Cornelia Denz, *Highly reduced iron-doped lithium niobate for optoelectronic tweezers*, Springer, Appl. Phys. B, 2013
- [12] Michael Esseling, Annamaria Zaltron, Cinzia Sada, Cornelia Denz, *Charge sensor and particle trap based on z-cut lithium niobate*, Appl. Phys. Lett. 103, 061115(2013)

- [13] K. Peithmann et al., Appl. Phys. B 68, 777-784 (1999)
- [14] A. Zaltron, M. Bazzan, N. Argiolas, M.V. Ciampolillo, C. Sada, *Depth-resolved photo-refractive characterization of lithium niobate doped with iron by thermal diffusion*, Appl Phys B 108, 657-663 (2012)