



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Analisi spettroscopica di difetti indotti da trattamento termico in
cristalli di LiTaO_3 e LiNbO_3

Relatore

Dr. Marco Bazzan

Laureando

Francesco Scorsin

Anno Accademico 2022/2023

Indice

Indice	1
1 Introduzione	3
2 Il niobato e il tantalato di litio	4
2.1 Struttura cristallina	4
2.2 Proprietà fisiche e composizione	5
2.3 Assorbimento e legge di Lambert-Beer	6
2.4 Polaroni	6
2.4.1 Varietà polaroniche	9
3 Procedure sperimentali	11
3.1 Processi di riduzione termica	11
3.2 Acquisizione degli spettri	12
3.3 Misure di assorbimento con temperatura variabile	15
4 Analisi degli spettri	16
4.1 Procedura di analisi	16
4.2 Spettri di assorbimento	18
4.2.1 Niobato di litio	19
4.2.2 Tantalato di litio	21
4.2.3 Ossido misto di Niobio e Tantalio	24
4.2.4 Ossido misto di Tantalio e Niobio	25
5 Conclusioni	28
References	29

1 Introduzione

Il progresso recente delle tecnologie in cui il niobato ed il tantalato di litio sono coinvolti, che spaziano dalle guide d'onda alle memorie olografiche, ha reso necessaria una comprensione più profonda di questi materiali dalle proprietà ottiche eccezionali.

LiNbO_3 e LiTaO_3 in conformazione congruente presentano una struttura caratterizzata dalla presenza di numerosi difetti puntuali. In questi materiali il forte accoppiamento fra carica elettrica e reticolo conduce alla formazione di stati di carica auto-localizzati da una deformazione reticolare che "segue" la carica stessa. Queste quasi-particelle sono chiamate polaroni e sono i principali responsabili per il trasporto di carica all'interno di LN e LT. Molte proprietà fisiche di interesse applicativo dipendono dalle concentrazioni di questi difetti, pertanto è di grande interesse studiare la loro formazione ed il loro comportamento in campioni diversi.

Dopo una prima analisi teorica, dove si forniranno le basi per la comprensione della struttura e delle proprietà del niobato e del tantalato di litio così come una descrizione dei polaroni e delle loro energie caratteristiche, lo studio vergerà sulla risposta in assorbimento ottico dei materiali tramite uso di spettrofotometro con lo scopo di investigare i vari tipi di polaroni osservabili e l'impatto di trattamenti termici sotto vuoto o atmosfera inerte sulla loro concentrazione.

Descriveremo le modalità di acquisizione di tali spettri sia a temperatura ambiente che in condizioni non standard, soffermandoci sulle eventuali dipendenze dello spettro di assorbimento dalla temperatura. Per creare difetti di tipo polaronico nella struttura dei cristalli, andremo a ridurre ripetutamente i nostri materiali con trattamenti in forno di varia durata e temperatura, facendoli raffreddare di volta in volta e studiandoli nelle varie fasi della riduzione per osservare la presenza di eventuali difetti e, se possibile, studiarli. In particolare, per il niobato di litio verificheremo i risultati già analizzati e studiati nel dettaglio da altri autori ([1], [2], [3]). Per il tantalato di litio, sul quale la letteratura è meno estesa, cercheremo invece di individuare energie e caratteristiche di difetti polaronici.

Infine, andremo ad analizzare due ossidi misti di niobio e tantalio a concentrazioni differenti, riducendoli in modo analogo ai campioni puri per verificare la presenza di difetti polaronici e le eventuali differenze.

2 Il niobato e il tantalato di litio

Il niobato di litio ed il tantalato di litio sono minerali del gruppo delle perovskiti aventi peculiari caratteristiche ottiche non lineari, ferroelettriche, piroelettriche e piezoelettriche. Il niobato di litio, avente formula chimica LiNbO_3 , ha riscontrato un grande interesse da diversi decenni sia dal punto di vista teorico che da quello applicativo per i suoi elevati coefficienti elettro-ottici e ottici non lineari (NLO). I campi di applicazione di questo materiale sono molteplici e spaziano dalle guide d'onda ottiche ai sensori piezoelettrici, all'utilizzo nell'ambito della telefonia o ancora negli ultimi anni nel campo delle memorie olografiche. Il tantalato di litio, avente formula chimica LiTaO_3 e caratteristiche simili a quelle del niobato, ha una diffusione di studi e di utilizzi molto ridotte rispetto al LiNbO_3 ma sta attirando molta attenzione negli ultimi anni per la sua resistenza a danni fotorifrattivi e per la sua maggiore stabilità in temperatura. Le applicazioni includono dispositivi ad onde acustiche superficiali, memorie olografiche, guide d'onda, strutture polarizzate periodicamente e deflettori elettro-ottici [4].

2.1 Struttura cristallina

I due materiali presentano qualitativamente la stessa struttura cristallina.

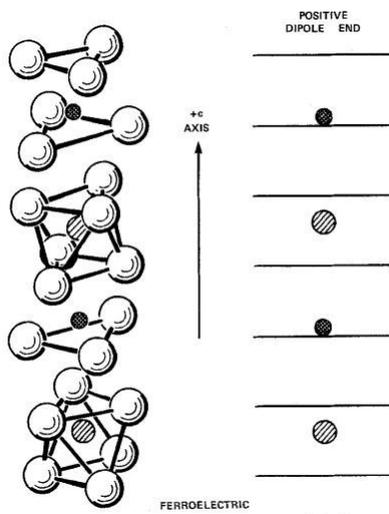


Figure 1: Posizione degli atomi di litio (doppio tratteggio) e di niobio o tantalio (singolo tratteggio) rispetto all'ottaedro dell'ossigeno in configurazione ferroelettrica ($T < T_c$). Le linee orizzontali nel diagramma rappresentano gli strati di ossigeno.

al quale sono calcolati di solito i tensori delle proprietà fisiche principali è quello basato sull'uso della cella unitaria ortoesagonale. La struttura base di questa cella è costituita da sei piani di ossigeno equidistanziati tra loro e distribuiti lungo un asse, che chiamiamo c. Le posizioni di

Lo studio più completo di questi cristalli è stato fatto da Abrahams [5] per temperature al di sotto di quella di Curie. In tale fase ferroelettrica, le strutture cristalline presentano una simmetria rotazionale tripla attorno ad un asse, pertanto sono membri del sistema cristallino trigonale. Inoltre, presentano una simmetria speculare sui tre piani che sono inclinati a 60° l'uno dall'altro e si intersecano formando un triplo asse di rotazione come mostrato in figura 1. Queste due operazioni di simmetria classificano sia LiNbO_3 che LiTaO_3 come membri del gruppo puntuale $3m$ in notazione di Hermann-Mauguin (o C_{6v} in notazione di Schönflies). Fanno parte inoltre del gruppo spaziale $R3c$ (notazione internazionale). Nel sistema trigonale, possono essere scelte due celle unitarie differenti: esagonale o romboedrica; la prima contiene in tutto sei molecole per unità di cella, mentre la seconda ne contiene solo due.

Il sistema più comunemente utilizzato e rispetto

questi piani vengono normalmente individuate dividendo l'asse c in dodici parti ed assegnando le posizioni $\frac{1}{12}, \frac{3}{12}, \frac{5}{12}, \frac{7}{12}, \frac{9}{12}$ e $\frac{11}{12}$ a questi strati. Ogni piano contiene tre atomi di ossigeno che formano dei triangoli ruotati in modo alternato in ogni strato. Gli atomi di niobio/tantalio e litio si trovano in posizioni caratteristiche rispetto a questi strati di ossigeno, ed è proprio la loro posizione a determinare le proprietà del materiale. Sopra la temperatura di Curie, Nb/Ta si trovano nella zona centrale di un ottaedro formato da due triangoli di ossigeno consecutivi, in particolare nelle posizioni $0, \frac{6}{12}$ e $\frac{12}{12}$, mentre il Li è situato nel centro di un piano di ossigeno, occupando le posizioni $\frac{3}{12}$ e $\frac{9}{12}$. Al diminuire della temperatura, i triangoli di ossigeno non variano le posizioni reciproche mentre gli altri atomi del reticolo trovano una configurazione più stabile trasladandosi uniformemente nel verso positivo dell'asse c , ottenendo le posizioni schematizzate in figura 1. Questo fenomeno, ed in generale lo spostamento di questi atomi lungo l'asse c se sottoposto a compressione o dilatazione, è alla base delle proprietà ferroelettriche e piezoelettriche di questi materiali a temperatura inferiore a quella di Curie.

2.2 Proprietà fisiche e composizione

Il tantalato di litio ed il niobato di litio (chiamati spesso LT ed LN) hanno molte proprietà in comune, dovute alla loro peculiare struttura. Entrambi sono materiali piroelettrici, cioè producono polarizzazione spontanea lungo l'asse c che dipende dalla temperatura. In particolare, sia LT che LN caricano positivamente la faccia $+c$ del cristallo quando raffreddati. Sono inoltre piezoelettrici, cioè modificano la polarizzazione anche quando sottoposti a stress. Presentano entrambi effetto elettro-ottico (effetto Pockels), cioè il loro indice di rifrazione varia in funzione del campo elettrico applicato; l'indice di rifrazione di questi materiali varia anche in funzione della sforzo (strain) a cui è sottoposto il materiale (effetto fotoelastico). Per finire, presentano un effetto fotovoltaico di volume (o fotogalvanico), cioè il generarsi di brevi correnti elettriche all'interno del cristallo quando illuminato. Questo fenomeno insieme all'effetto elettro-ottico produce significativi effetti fotorifrattivi, cioè modifiche dell'indice di rifrazione indotte dalla radiazione incidente [[6].

I cristalli di LT ed LN vengono chiamati congruenti quando presentano una carenza di litio rispetto alla loro configurazione stechiometrica LiTaO_3 o LiNbO_3 . Per cristalli non stechiometrici l'elevata concentrazione di difetti associati al sottoreticolo cationico gioca un ruolo importante nel determinare le proprietà elettriche del materiale. In particolare, i difetti associati alla carenza di Li del materiale congruente sono dei difetti sostituzionali di antisito in cui un atomo di niobio o tantalio Nb(Ta) sostituisce uno di litio Li, indicati come $\text{Nb(Ta)}_{\text{Li}}$. Nel materiale sono presenti anche vacanze di litio V_{Li} per garantire la compensazione dell'eccesso di carica associato ai difetti $\text{Nb(Ta)}_{\text{Li}}$. Come riporta Vyalikh [7], mentre sono presenti numerosi modelli per la struttura dei difetti nel niobato di litio, il tantalato mostra una variabilità di strutture maggiore, spesso differente da campione a campione, pertanto non è stato ancora possibile determinarne un modello univoco.

Oltre a questi difetti intrinseci, nel LN è praticamente sempre presente un certo numero di impurezze. Tra esse la più importante dal punto di vista elettrico è lo ione Fe che si sostituisce al Li. Questo ione può esistere all'interno del reticolo in due stati di valenza, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, può quindi fungere sia da trappola che da donore e si localizza nel reticolo ad un'energia di 2.62 eV sotto il livello della banda di conduzione [1].

2.3 Assorbimento e legge di Lambert-Beer

La quantità di luce assorbita da un materiale al variare della sua lunghezza d'onda λ è correlata alla struttura ed allo spessore dalla legge empirica di Lambert-Beer:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda) d} \quad (1)$$

dove d è lo spessore del materiale attraversato ed $\alpha(\lambda)$ il coefficiente di assorbimento specifico del materiale.

Questa equazione raccoglie in se, in particolare nel coefficiente $\alpha(\lambda)$, un insieme di fenomeni di vario tipo che avvengono all'interno del materiale che vanno a diminuire il numero di fotoni uscenti da un materiale rispetto a quelli entranti.

I fotoni che interagiscono con il niobato ed il tantalato di litio vengono assorbiti in modo differente in base alla loro energia (o lunghezza d'onda). Per energie dai 1 ai 4 eV in su, la radiazione viene principalmente assorbita dagli elettroni del reticolo che passano dalla banda energetica di valenza alla banda di conduzione.

Tale assorbimento per fotoni di energia vicina all'energy gap (riportato in figura 1) si manifesta nella cosiddetta soglia di assorbimento (absorption edge). Questo fenomeno è legato alla composizione del materiale [9], [10] ma anche alla sua temperatura [8]. In prossimità della soglia, l'assorbimento diventa esponenziale: questa regione è denominata coda di Urbach ed è causata da un aumento delle probabilità di transizione elettroniche dovuta alla mediazione di stati fotonici.

<i>Crystal</i>	T(K)	E_g (eV)
<i>LiNbO₃</i>	200	3.780
	300	3.635
	373	3.305
<i>LiTaO₃</i>	210	3.985
	300	3.930
	373	3.895

Table 1: Energy gap E_g dei due materiali a diverse temperature, come riportato da Çabuk [8].

2.4 Polaroni

I polaroni sono quasi-particelle composte da un portatore di carica (solitamente un elettrone) confinato in un potenziale negativo generato dalla ri-disposizione degli ioni del reticolo dovuta alla presenza dell'elettrone stesso. La trattazione teorica di questi fenomeni è affrontata in modo estensivo, ad esempio, in Emin [3] mentre una trattazione più specifica per il niobato di litio è presente in Schirmer [1].

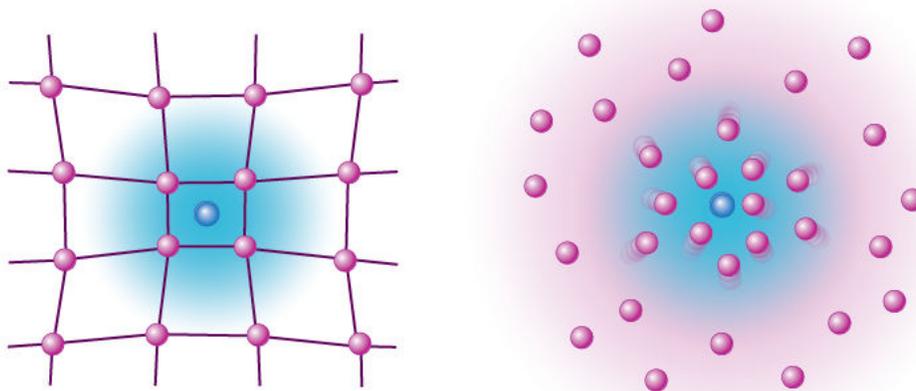


Figure 2: Schema 2D dell'adattamento del reticolo alla presenza di un portatore di carica auto-localizzato.

Il confinamento dell'elettrone aumenta la sua energia cinetica rispetto alla configurazione con reticolo rigido. Per stabilizzare il polarone è quindi necessario che questa energia sia compensata dall'aumento dell'interazione a corto raggio con gli ioni del reticolo nelle loro nuove posizioni e dall'eventuale presenza di ulteriori interazioni a lungo raggio di tipo coulombiano. In questo modo, l'energia viene diminuita di $-VQ$, dove V è l'interazione con i cationi vicini mentre Q rappresenta la distanza alla quale questi sono disposti (questo parametro può essere considerato come uno spostamento collettivo e viene usato per semplificare la trattazione). L'energia totale, inclusa quella elastica $+KQ^2$ che limita la distorsione, è di:

$$E = KQ^2 - VQ \quad (2)$$

Avendo questa energia un andamento parabolico, è possibile trovarne il minimo, che corrisponde ad una deformazione di $Q_{min} = V/2K$ ed ha il valore:

$$E_{min} = -V^2/4K = -E_p \quad (3)$$

Dove si è introdotta l'energia caratteristica del polarone E_p , parametro caratteristico della quasi-particella.

Nell'intervallo di energie del visibile o infrarosso, la luce è assorbita direttamente solo dai polaroni che occupavano un livello energetico intermedio all'interno del band gap. Questo assorbimento ottico effettuato da un polarone elettronico consiste nella transizione del portatore di carica da un sito del reticolo ad un altro equivalente, con l'assorbimento del fotone. Queste transizioni foto-indotte possono avvenire sotto ipotesi di reticolo "fisso" nel senso del principio di Franck-Condon, cioè ipotizzando che le variazioni della posizione dei nuclei avvengano molto più lentamente rispetto a quelle degli elettroni. Considerando questa ipotesi semplificativa, la differenza di energia che ci aspettiamo per il trasferimento elettronico foto-indotto è semplicemente la differenza di energia

elettronica tra lo stato finale e lo stato iniziale:

$$E_{fin}^{el} - E_{iniz}^{el} = 0 - (-VQ_{min}) = 2E_p \quad (4)$$

La banda di assorbimento corrispondente sarà quindi centrata intorno a $2E_p$. Dopo che il salto è avvenuto, il reticolo si adeguerà alla presenza dell'elettrone ricollocato.

Per determinare ora la forma di questa banda di assorbimento, consideriamo l'accoppiamento della carica stessa con il reticolo, tralasciando i possibili effetti di tunnel quantistico tra i siti di localizzazione che danno effetti trascurabili. La larghezza di banda in questo contesto è determinata dalla proiezione della funzione vibrazionale del sito iniziale, $\langle \lambda |$, al possibile stato vibrazionale di quello finale, $\langle \rho_n | : |\langle \lambda_g | \rho_n \rangle|^2$.

In questa proiezione è stato assunto per semplicità che: 1) solo una vibrazione rappresentativa è legata al sistema e che 2) il sistema si trova a temperatura $T=0K$, cioè solo il livello fondamentale delle vibrazioni è occupato nel sito iniziale (indicato con il suffisso g, ground). Il contributo per $T \neq 0$ verrà poi specificato.

Con queste approssimazioni, come viene analizzato da Lax [11], il quadrato della proiezione riportata sopra rappresenta una distribuzione Poissoniana, $S^n e^{-S}/n!$, con il fattore di Huang-Rhys $S=2E_p/\hbar\omega_0$, dove $\hbar\omega_0$ è una energia rappresentativa dei fononi del sistema. Per $S \gg 1$, la distribuzione può essere rappresentata dall'esponenziale:

$$\alpha(\nu) \propto \exp(-w(\hbar\nu - S\hbar\omega_0)^2) = \exp(-w(\hbar\nu - 2E_p)^2) = \exp(-w(\hbar\nu - M)^2) \quad (5)$$

dove $w = 1/(2S(\hbar\omega_0)^2) = 1/(4E_p\hbar\omega_0)$. Il parametro $M=2E_p$ qui introdotto sarà poi il valore di riferimento per il calcolo dell'energia del polarone. Come si può notare, la forma assunta dallo spettro di assorbimento è una gaussiana centrata in M ; considerando la metà della larghezza a metà altezza, $HWHM = W$, e dividendo il quadrato del suo valore per quello del centro della gaussiana M , si ottiene:

$$W^2/M = \ln(2)4E_p\hbar\omega_0/2E_p = 2\ln(2)\hbar\omega_0 \quad (6)$$

cioè, una volta fissato il valore di $\hbar\omega_0$, un valore universale valido per tutti i polaroni dello stesso tipo. Assumendo un valore noto per gli ossidi di questo tipo, $\hbar\omega_0 = 0.1eV$ da Schrimmer [1], tale rapporto per polaroni singoli liberi vale

$$W^2/M \simeq 0.14eV \quad (7)$$

A temperature $T>0$ in principio la larghezza $w(T)$ varia come $w^{-1}(T) = w^{-1}(0)\coth(\hbar\omega_0/2k_bT)$ [11], ma questa correzione per $S \gg 1$ influenza molto poco la curva risultante (la larghezza W aumenta meno del 0.1%) pertanto non verrà considerata.

Un ultimo fenomeno che modifica sostanzialmente la forma della curva di assorbimento è la presenza di una deviazione dalla gaussiana attesa per energie maggiori del picco di assorbimento. Questo viene spiegato considerando la possibilità dell'elettrone di non passare direttamente da un sito all'altro del reticolo, ma di "saltare" su tutti i siti adiacenti a quello di partenza prima che il reticolo si rilassi e lo intrappoli in una singola configurazione.

2.4.1 Varietà polaroniche

La trattazione affrontata sopra riguarda unicamente polaroni singoli liberi, cioè composti da un singolo portatore di carica (nel caso di questa tesi, un elettrone) e da una deformazione del reticolo non carica. Questi tuttavia non sono gli unici tipi di polaroni che possono popolare il niobato e il tantalato di litio.

Alcune varietà di polaroni che possono esistere nei materiali in considerazione sono:

- I polaroni singoli legati (Bound polarons): sono quasiparticelle in cui l'elettrone viene catturato da un difetto ionico caricato positivamente rispetto al normale catione presente nel reticolo. Quindi, in aggiunta alla normale stabilizzazione di tipo polaronico studiata in precedenza, è presente una componente di potenziale extra E_l che deve essere aggiunta al computo delle energie (tabella 2). Il processo di assorbimento della radiazione luminosa avviene con le stesse modalità discusse al paragrafo precedente, restituendo quindi una banda di assorbimento avente forma:

$$\alpha_b(\nu) \propto \exp(-w(2E_p' + E_l - \hbar\nu)^2) = \exp(-w(M - \hbar\nu)^2). \quad (8)$$

La proporzione tra W ed M ricavati dalla gaussiana di cui sopra assume un valore minore rispetto al caso non legato, infatti:

$$W^2/M = \ln(2)4E_p\hbar\omega_0/(2E_p' + E_l) < 2\ln(2)\hbar\omega_0 \quad (9)$$

- Bipolaroni liberi (Free bipolarons): sono quasi-particelle costituite da una coppia di elettroni con spin opposti autolocalizzati nella medesima buca di potenziale generata dalla deformazione del reticolo. Le due cariche possono essere localizzate sullo stesso sito reticolare o su due siti adiacenti.

L'energia risultante sarà modificata per la presenza di due elettroni che deformano il sito, a cui va aggiunta la repulsione reciproca tra le due cariche di segno uguale indicata come U (tabella 2). L'assorbimento ottico in questo caso procede a trasferire uno dei due elettroni del bipolarone in un sito cationico equivalente, lasciando un polarone singolo nel sito iniziale. L'elettrone sbalzato dal sito di partenza può trovare nuove configurazioni stabili o talvolta tornare nello stesso sito, riformando un bipolarone. La curva di assorbimento per questi difetti avrà forma

$$\alpha_{bip}(\nu) \propto \exp(-w(4E_p - U - \hbar\nu)^2) = \exp(-w(M - \hbar\nu)^2) \quad (10)$$

con $w=1/(8E_p\hbar\omega_0)$ nel caso in questione. Il rapporto caratteristico W^2/M sarà quindi maggiore di 0.14eV.

- Bipolaroni legati (Bound bipolarons): Analoghi ai bipolaroni liberi, ma il sito in cui viene a formarsi il difetto è carico positivamente. All'energia andrà quindi a sommarsi sia la repulsione tra elettroni U che l'energia di legame al sito, E_l (tabella 2); si nota che normalmente

la componente U ha valori di energia simili in modulo a quella attrattiva, pertanto il coefficiente W^2/M è nettamente più vicino a 0.14 eV rispetto ai bipolaroni liberi. La curva di assorbimento avrà forma

$$\alpha_{bbip}(v) \propto \exp(-w(4E_p + E_l - U - \hbar v)^2) = \exp(-w(M - \hbar v)^2) \quad (11)$$

con $w=1/(8E_p\hbar\omega_0)$.

Riportiamo in tabella 2 un riassunto delle grandezze caratteristiche per le varietà polaroniche analizzate.

	Energia totale	Centro di assorbimento M	W^2/M
polaroni singoli liberi	$E=KQ^2 - VQ$	$2E_p$	$\simeq 0.14$ eV
polaroni singoli legati	$E=KQ^2 - VQ - E_l$	$2E_p + E_l$	< 0.14 eV
bipolaroni liberi	$E=KQ^2 - 2VQ + U$	$4E_p - U$	> 0.14 eV
bipolaroni legati	$E=KQ^2 - 2VQ - E_l + U$	$4E_p + E_l - U$	$\simeq 0.14$ eV

Table 2: Schema riassuntivo delle grandezze caratteristiche per le varietà polaroniche analizzate sopra.

Nel caso particolare del niobato di litio, è nota la presenza di una serie di difetti polaronici [1]: un polarone libero che si forma in siti Nb_{Nb}^{5+} , un polarone legato in difetti di antisito Nb_{Li}^{4+} ed un bipolarone legato $Nb_{Li}^{4+} - Nb_{Nb}^{4+}$, aventi banda di assorbimento centrata rispettivamente a 1.09 eV, 1.69 eV e 2.50 eV, oltre a quelli indotti dai difetti di ferro e dalle vacanze di ossigeno. Si riporta uno schema degli assorbimenti del niobato di litio prodotto da Reichnbach [12] che mostra bene il posizionarsi delle configurazioni energetiche degli elettroni tra le bande di conduzione e valenza in presenza dei diversi difetti.

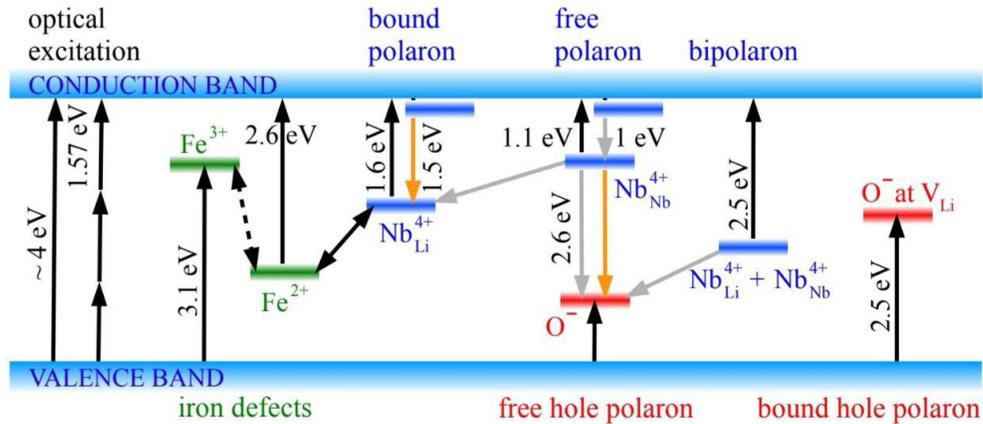


Figure 3: Schema del gap energetico e dei livelli energetici dei polaroni (in blu) nel niobato di litio. Le transizioni tra gli stati sono riportate con frecce colorate (le frecce nere sono quelle relativo all'assorbimento ottico).

3 Procedure sperimentali

I campioni utilizzati nel corso di questa tesi sono stati forniti da Anton Pfannstiel dell'università di Osnabrueck in Germania. Le boule di partenza sono state prodotte con tecnica Czochralski, da cui sono stati successivamente tagliati in forma rettangolare (circa 3mm x 4mm) con spessori riportati in nella tabella 3. I campioni sono stati lucidati, con le superfici ottiche tagliate perpendicolarmente all'asse c.

Per studiare i diversi campioni di tantalato e niobato di litio usati nel corso di questa tesi, è stato innanzitutto necessario attribuire ad essi dei codici univoci per semplificare la notazione, come riportato in tabella 3.

Composizione	Classificazione	Spessore
Tantalato di litio (LiTaO_3)	LT80	0.43 ± 0.01 mm
Tantalato di litio (LiTaO_3)	LT81	0.43 ± 0.01 mm
Niobato di litio (LiNbO_3)	LN79	0.42 ± 0.01 mm
Niobato di litio (LiNbO_3)	LN80	0.43 ± 0.01 mm
5% Tantalio, 95% Niobio ($\text{LiNb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_3$)	LNT	0.84 ± 0.01 mm
86% Tantalio, 14%Niobio ($\text{LiTa}_{0.86}\text{Nb}_{0.14}\text{O}_3$)	LTN	1.84 ± 0.01 mm

Table 3: Composizioni, classificazione e spessori dei campioni utilizzati

3.1 Processi di riduzione termica

Per aumentare la concentrazione di difetti polaronici all'interno dei nostri campioni è stato necessario trattarli ad elevate temperature con atmosfere controllate povere di ossigeno (riducenti). Per farlo si è utilizzato un forno Gero D-75242, capace di raggiungere fino a 1600°C in atmosfera regolare ed in vuoto e di regolare la durata del trattamento tanto quanto la velocità di salita e discesa della temperatura (nei nostri trattamenti, $300^\circ\text{C}/\text{h}$ per entrambe). All'interno di questa fornace è possibile mantenere il vuoto tramite una pompa Varian Turbo-Dry 70, dotata di pompa primaria a membrana e pompa turbomolecolare di alto vuoto; nei trattamenti effettuati, la pressione raggiunta a regime è stata di $(1.3 \pm 0.1) 10^{-5}$ mbar. Per inserire i campioni nella camera riscaldata, è stata utilizzata un'asta con navicella, entrambi in quarzo, con un foglio in platino per appoggiare il campione. Una foto di questa strumentazione è riportata in figura 4. Si riportano quindi in tabella 5 i diversi trattamenti effettuati ed i codici assegnati ai campioni così ottenuti. I dati ricavati da questi saranno trattati nel dettaglio nei prossimi capitoli.

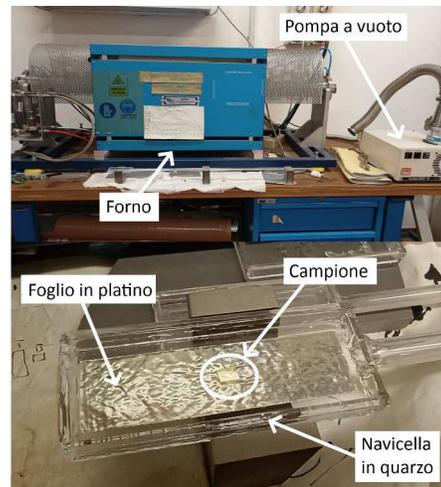


Figure 4: Asta e forno utilizzati per i trattamenti termici

Codice campione	Temp °C	Durata (h)	Atmosfera(mbar)
LT81_1	1100	5	vuoto ($1.3 \cdot 10^{-5}$)
LT81_2	1100	5	vuoto ($1.3 \cdot 10^{-5}$)
LT81_3	1100	5	vuoto ($1.3 \cdot 10^{-5}$)
LT81_4	1100	10	vuoto ($1.3 \cdot 10^{-5}$)
LT81_5	1150	10	vuoto ($1.3 \cdot 10^{-5}$)
LT81_6	1150	10	aria (1022)

Table 4: Classificazione e caratteristiche delle riduzioni sullo stesso campione LT81.

Codice campione	Temp °C	Durata (h)	Atmosfera(mbar)	Campione di partenza
LN79	800	2	vuoto ($1.3 \cdot 10^{-5}$)	LN79_1
LNT_1	800	2	vuoto ($1.3 \cdot 10^{-5}$)	LNT
LTN_1	1150	10	vuoto ($1.3 \cdot 10^{-5}$)	LTN

Table 5: Classificazione e caratteristiche delle riduzioni sui diversi campioni utilizzati.

3.2 Acquisizione degli spettri

L'acquisizione degli spettri di assorbimento è stata effettuata tramite l'utilizzo di uno spettrofotometro Jasco V-670, del quale è riportato uno schema compositivo in figura 5:

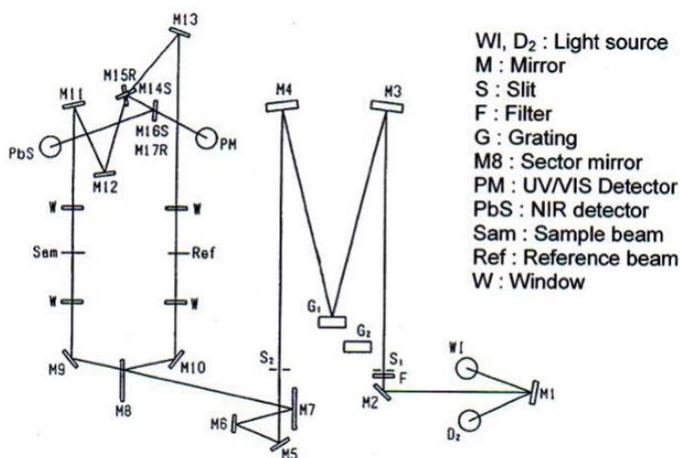


Figure 5: Schema compositivo dello spettrofotometro Jasco V-670

Lo strumento utilizza due sorgenti di luce diverse: una lampada al deuterio per lunghezze d'onda nella regione dell'ultravioletto (UV) tra 187 e 350nm ed una lampada alogena usata nella regione del visibile e dell'infrarosso (vis/NIR) tra 330 e 2700 nm; le due lampade vengono cambiate tramite un meccanismo automatico a 330 nm (regolabile). La luce emessa viene concentrata

ed entra nel monocromatore, dove viene dispersa e selezionata da un reticolo di diffrazione (grating) per poi uscire a lunghezza d'onda definita da una fessura d'uscita (exit slit). Tale processo è schematizzato in figura 6. Nel nostro strumento sono presenti due diversi reticoli piani, uno a 1200 linee/mm per la regione UV/vis ed uno a 300 linee/mm per la regione NIR.

La luce uscente dal monocromatore viene successivamente divisa in due fasci da un apposito specchio, uno diretto verso il campione da analizzare e l'altro verso un ostacolo di riferimento non modificabile, ad esempio un solvente. Questo due raggi poi terminano alternativamente su due detector: il primo è un tubo fotomoltiplicatore ed il secondo è un rivelatore fotoconduttivo di solfuro di piombo (PbS).

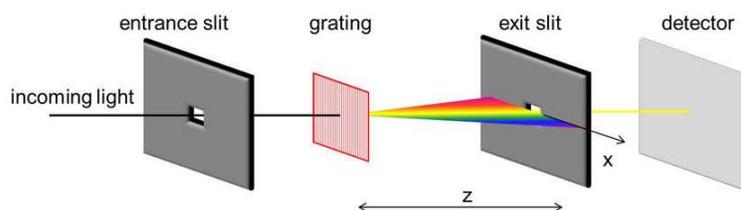


Figure 6: Schema di funzionamento di un monocromatore

Lo spettrofotometro in dotazione ci permette di modificare una serie di parametri in modo tale ottenere la misura più adatta alle nostre necessità; in particolare è possibile modificare:

- Modalità fotometrica: la tipologia di misura che si desidera acquisire;
- Velocità di risposta: quanto tempo impiega in media il reticolo di selezione per cambiare lunghezza d'onda;
- Larghezza di banda: indica la larghezza spettrale che colpisce il campione;
- Velocità di acquisizione: indica la rapidità con cui eseguire la scansione in lunghezza d'onda;
- Range spettrale: indica il limite massimo e minimo delle lunghezze d'onda entro cui eseguire la misura;
- Intervallo di acquisizione: indica l'intervallo tra due lunghezze d'onda consecutive;
- Valore cambio della fonte di luce: lunghezza d'onda a cui far avvenire la commutazione tra lampada al deuterio e quella alogena;
- Grating/Detector: lunghezza d'onda a cui far avvenire la commutazione tra le due tipologie di detector. Il cambio della griglia di diffrazione è impostata a questa stessa lunghezza d'onda.

Considerate le caratteristiche delle nostre misure e dei campioni da analizzare sono stati scelti i seguenti parametri:

- Modalità fotometrica: Assorbanza (Abs);
- Velocità di risposta: Medio (0.25s in media per effettuare il movimento);
- Larghezza di banda: 10.0 nm della regione UV/visibile e 40.0 nm nella regione infrarossa;
- Velocità di acquisizione: 200 nm/min;
- Range spettrale: da 250 a 1300 nm;

- Intervallo di acquisizione: 1 nm;
- Valore cambio della fonte di luce: 330 nm;
- Grating/Detector: 900 nm.

La scelta di acquisire le misure in assorbanza (Abs) ci permette di ricavare direttamente il coefficiente di assorbimento $\alpha(\lambda)$ dalla relazione

$$Abs = \alpha(\lambda) \cdot d \quad (12)$$

con d spessore del campione. Per il range di lunghezze d'onda è stato scelto un valore conservativo che permettesse eventualmente sia l'analisi dell'absorption edge per i campioni di LiTaO_3 sia il picco del polarone legato per il LiNbO_3 come attesi in letteratura; essendo tale intervallo discretamente ampio, si è scelto una velocità di risposta media. Sempre considerando il range di acquisizione ma volendo comunque ottenere la risoluzione migliore possibile, dopo una serie di analisi si sono scelte le velocità di acquisizione di 200 nm per minuto e l'intervallo di 1 nm. Le larghezze di banda di 10 e 40 nm, per le regioni visibili e infrarosse rispettivamente, sono state rese necessarie in quanto il foro che permette il passaggio della luce nel supporto utilizzato ha diametro di 2.0 ± 0.1 mm e le larghezze scelte sono le uniche selezionabili che investono completamente il foro utilizzato. Utilizzando queste impostazioni, l'accuratezza fotometrica delle misure è di ± 0.002 per valori di assorbanza tra 0 e 0.5, ± 0.003 per valori maggiori, valori ottenuti dalla tabulazione allegata allo strumento stesso.

L'analisi stessa dei campioni è stata effettuata verificando in primo luogo che la porzione interessata dal passaggio del fascio di luce fosse priva di imperfezioni o danneggiamenti (pulendo con etanolo se necessario) in quanto la presenza di questi può influenzare l'assorbimento del campione. I cristalli sono quindi stati fissati ad un supporto (completamente nero) in alluminio in modo tale che la regione investita rimanesse la stessa per tutta la durata dell'analisi.

Volendo ottenere delle misure di assorbanza, dalla formula 2.3 è evidente che sia necessario conoscere lo spettro del fascio incidente $I_0(\lambda)$, misurato dal fascio di riferimento; questo a livello teorico coincide con quello emessa dalla sorgente, ma a causa dei dettagli del cammino ottico che possono differire fra il fascio di sonda e quello di riferimento, è necessaria un'ulteriore normalizzazione. Per far conto di ciò, prima di ogni misura si effettua una misura dello spettro con il supporto inserito ma senza la presenza del campione, che sarà chiamata Baseline I_{Bas} . Il programma di acquisizione elabora poi in maniera indipendente i dati fornendoci direttamente misure di assorbanza.

Un'ulteriore correzione potrebbe essere quella di tenere in considerazione l'intensità di luce riflessa dal campione o la correzione per riflessioni multiple che avvengono all'interno della struttura del campione. Tali effetti però sono eliminabili considerando la differenza tra due spettri dello stesso campione dei quali uno dei due possa essere preso come riferimento, ad esempio uno stesso cristallo misurato prima e dopo un trattamento riducente; in tutti i casi in cui sarà necessario ottenere risultati quantitativi dalle analisi degli spettri nel corso di questa tesi si andranno ad analizzare i grafici di tale differenze, eliminando così i possibili errori sovraccitati.

3.3 Misure di assorbimento con temperatura variabile

Oltre alle misure di assorbimento a temperatura costante, sono state effettuate misure con un setup che permettesse il variare controllato della temperatura, sempre utilizzando per la misura lo stesso spettrofotometro. Questo strumento è stato realizzato utilizzando una termocoppia inserita in un materiale conduttore di calore, collegata ad un regolatore di temperatura Harrick capace di erogare potenza tale da raggiungere e mantenere le temperature impostate. Allo stesso regolatore è stato collegata una termocoppia per la misura della temperatura inserita vicino allo scomparto dove si inserisce il campione, in modo tale da misurare il calore dello stesso. Tutte le misure sono state acquisite dopo aver atteso che la temperatura del blocco riscaldante e quella del campione (in questo caso fissato ad un supporto in alluminio) si fosse stabilizzate allo stesso valore.

Date le modalità di regolazione della temperatura, è possibile notare come questa flutti di circa $\pm 1^\circ\text{C}$ intorno al valore impostato, pertanto si è aumentata la velocità di acquisizione dei dati a 400 nm/min per risentire meno possibile di questo errore.

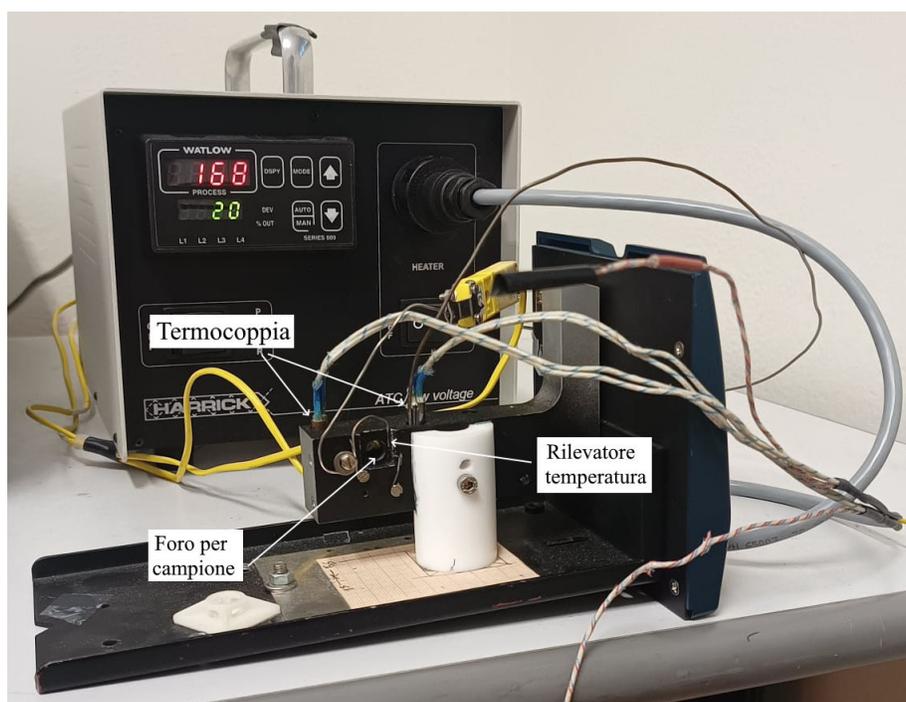


Figure 7: Apparato utilizzato per l'analisi dei campioni a temperatura variabile

Gli spettri acquisiti in questo modo sono stati codicizzati con il loro nome (da tabella 3 e 5) seguiti dal suffisso _Txx con xx la temperatura di acquisizione in gradi centigradi.

4 Analisi degli spettri

4.1 Procedura di analisi

I dati ottenuti dallo spettrofotometro sono, come spiegato nella sezione precedente, di assorbanza Abs alla relativa lunghezza d'onda λ . Questi sono stati utilizzati in primo luogo per ottenere i valori di α , ricavato da

$$\alpha = \text{Abs}/d$$

con d spessore del campione (in tabella 3) e della energia E in eV, ottenuta dalla nota relazione per l'energia dei fotoni

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239.84[eV \cdot nm]}{\lambda}$$

con h costante di planck e c velocità della luce aventi valori noti.

Con i dati ricavati da questa prima elaborazione sono stati ricavati gli spettri di assorbimento per tutti i campioni in uso, riportati nuovamente in tabella 6.

Composizione	Codice	Spessore
Tantalato di litio (LiTaO ₃)	LT79	0.43 ± 0.01 mm
Tantalato di litio (LiTaO ₃)	LT80	0.43 ± 0.01 mm
Tantalato di litio (LiTaO ₃)	LT81	0.43 ± 0.01 mm
Niobato di litio (LiNbO ₃)	LN79	0.42 ± 0.01 mm
Niobato di litio (LiNbO ₃)	LN80	0.43 ± 0.01 mm
5% Tantalio, 95% Niobio (LiNb _{0.95} Ta _{0.05} O ₃)	LNT	0.84 ± 0.01 mm
86% Tantalio, 14% Niobio (LiTa _{0.86} Nb _{0.14} O ₃)	LTN	1.84 ± 0.01 mm

Table 6: Composizioni, codici e spessori dei campioni utilizzati

Riportiamo ora in via esemplificativa lo spettro di assorbimento per due dei campioni analizzati, LT81 e LN79.

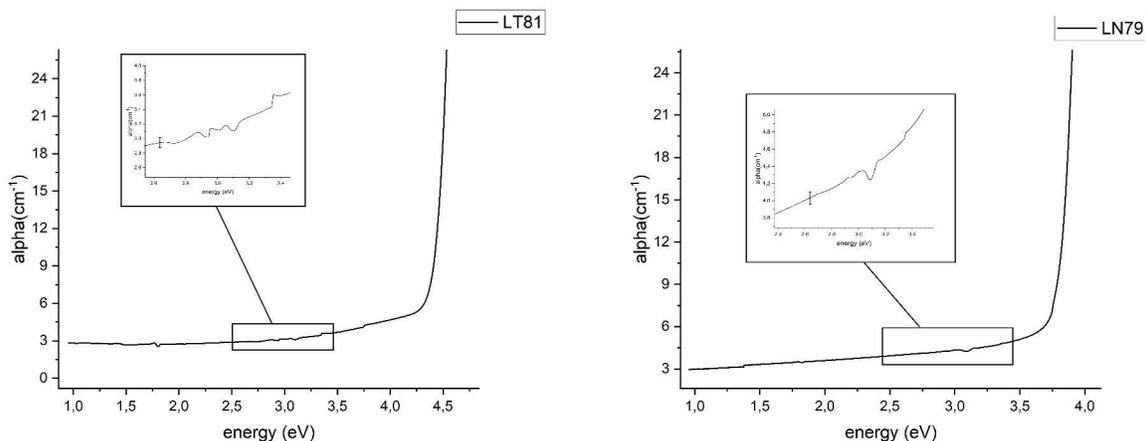


Figure 8: Spettro di assorbimento di tantalato e niobato di litio (LT81 e LN79 rispettivamente) congruenti e non trattati, a temperatura ambiente.

Notiamo subito la soglia di assorbimento (absorption edge) attorno a 4.5 eV per LT e 3.9 eV per LN, discussa nella sezione teorica. Un'analisi piú dettagliata delle curve sperimentali mette in evidenza piccole strutture sistematicamente presenti. Questi, confrontabili con l'errore sperimentale come riportato in figura 8, vengono attribuiti ad imperfezioni dello strumento di misura e pertanto non verranno considerate nell'analisi.

Un'attenzione particolare è necessaria per l'analisi dei campioni al variare della temperatura. Si riportano qui sotto i grafici degli spettri di uno stesso cristallo a temperature differenti, riportate con colori diversi (sono stati scelti questi quattro campioni perchè saranno i piú rilevanti nelle analisi successive).

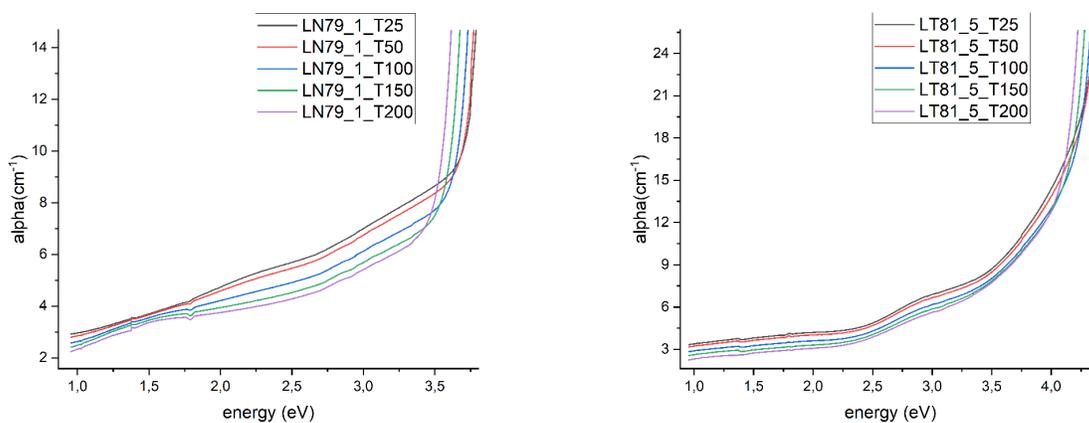


Figure 9: Spettro di assorbimento per i campioni LN79_1, LT81_5, al variare della temperatura.

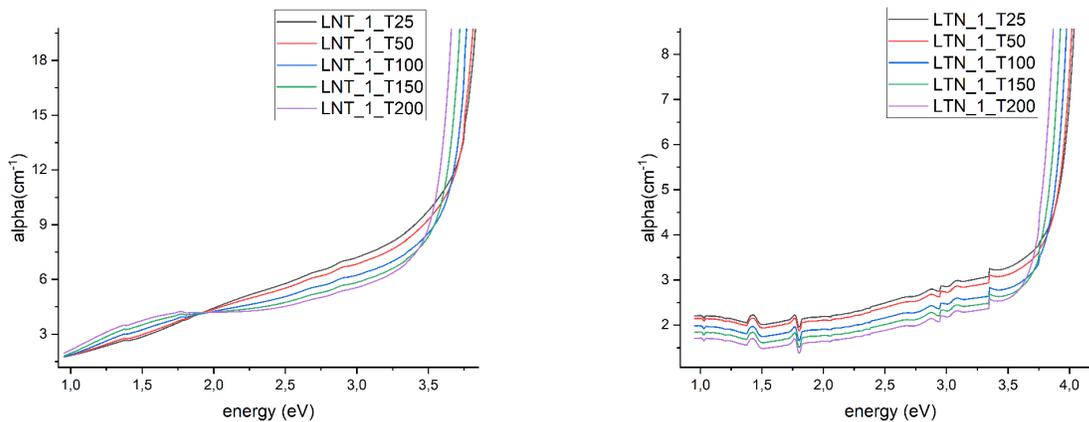


Figure 10: Spettro di assorbimento per i campioni LNT_1 ed LTN_1 al variare della temperatura.

Come è possibile vedere dai grafici sopra, nei campioni LN79_1, LT81_5 e LTN_1 è presente un comportamento sistematico al variare della temperatura: la soglia di assorbimento si sposta ad energie sempre più basse (verso sinistra), mentre il valore di α a parità di energie diminuisce sistematicamente con l'aumentare di T.

La letteratura sul primo fenomeno è ricca: studiato per primo da Urbach [13], è legato al disordine provocato dalla presenza dei fononi per energie di assorbimento vicine a quelle dell'energy gap e si ritrova in molti materiali isolanti e semiconduttori. Il secondo al contrario non ha riscontro in altri studi. Un dato ulteriore è che questo abbassamento dell'assorbimento con la temperatura avviene in maniera simile in quasi tutti i campioni analizzati, anche in quelli non ridotti, pertanto si esclude possa essere indotto dal trattamento termico.

Per proseguire l'analisi lo si deve considerare un fondo caratteristico dei campioni, e quindi rimuoverlo dallo spettro per evidenziare altri effetti. Per farlo, sottrarremo a parità di energia e temperatura il valore di alpha del campione ridotto con quello di un campione di riferimento dello stesso materiale non trattato: LT80 per il tantalato di litio e LN80 per il niobato. Un'ultima considerazione da fare è che il campione di LNT_1 sembra mostrare un comportamento diverso, pertanto al suo spettro non verrà effettuata nessuna correzione.

4.2 Spettri di assorbimento

I difetti ottici attesi nel nostro materiale sono principalmente, come discusso al capitolo 2, di natura polaronica. In presenza di centri di assorbimento di questo tipo, l'andamento teorico del coefficiente $\alpha(E)$ è una sovrapposizione di quello del materiale senza difetti ed una componente gaussiana tipica del comportamento polaronico (equazioni 8 e 11). Andiamo quindi ora ad analizzare campione per campione quali effetti hanno avuto i processi di riduzione e se sono riscontrabili centri di assorbimento riconducibili a polaroni.

4.2.1 Niobato di litio

L'analisi dello spettro di assorbimento del niobato di litio LiNbO_3 è ampiamente discusso in letteratura, si vedano ad esempio Schirmer [1] o Dhar [2]. Si è cercato quindi di riprodurre tali risultati con gli strumenti a nostra disposizione, anche per avere un riferimento con cui confrontare il comportamento dei campioni successivi.

Il campione di niobato di litio utilizzato in questa sezione è LN79, congruente e z-cut. Dopo una prima analisi del cristallo non trattato allo spettrofotometro, si è ridotto in vuoto ($1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar) ad una temperatura di 800°C per 2 ore, per poi analizzarlo nuovamente. Riportiamo gli spettri di assorbimento prima e dopo il trattamento in figura 11.

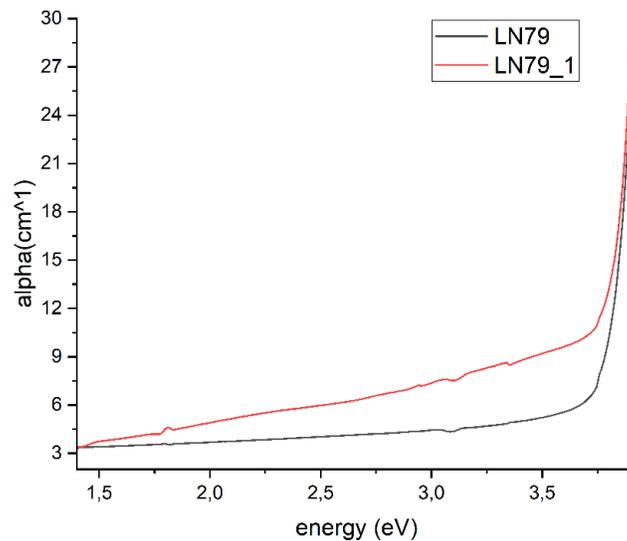


Figure 11: Coefficiente alpha di assorbimento in funzione dell'energia del fotone per il campione di niobato di litio puro (LN79) e ridotto (LN79_1) a 800°C per 2h in vuoto.

Nel campione ridotto, è immediato notare come, oltre alla soglia di assorbimento ad alte energie, sia presente un'ampia struttura di assorbimento che rende complessa l'analisi di eventuali bande gaussiane ad energie inferiori. Tra gli altri, Dhar [2] ha riscontrato fenomeni simili per gli stessi gradi di riduzione; analizzandoli con spettroscopia ESR ha individuando la presenza di impurità ioniche, ma il meccanismo di assorbimento nella sua interezza rimane complesso e difficilmente interpretabile.

Per ottenere maggiori informazioni, andiamo a studiare l'evoluzione delle curve al variare della temperatura. Si riportano in figura 12 i dati ottenuti sottraendo, per ogni temperatura, allo spettro del campione LN79_1 uno spettro di riferimento ottenuto in un campione non trattato (LN80) come discusso nella sezione precedente.

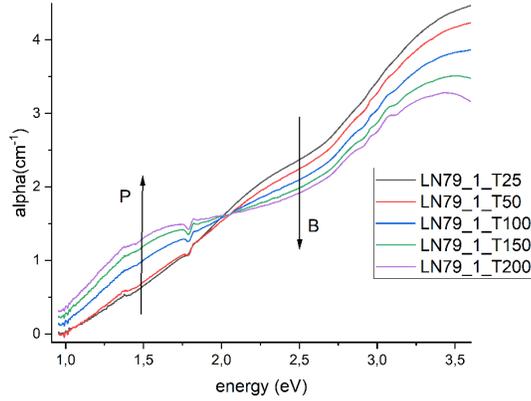


Figure 12: Spettri di assorbimento a temperatura variabile del campione di niobato di litio LN79_1, ridotto a 800°C per 2h in vuoto.

Il comportamento mostrato al variare della temperatura è più caratteristico: tralasciando il range di energie interessato dalla soglia di assorbimento e conseguente coda esponenziale, è presente ad un energia di circa 2eV un punto isosbastico, cioè un punto in cui tutte le curve si incontrano con inclinazioni diverse. In particolare, è possibile notare che a destra del punto isosbastico $\alpha(E)$ tenda a diminuire a parità di energia con l'aumentare della temperatura, mentre al contrario a sinistra dello stesso tenda ad aumentare. Questo comportamento inoltre è reversibile anche dopo diversi cicli di riscaldamento/raffreddamento.

Questo risultato, osservato e discusso tra gli altri da Koppitz *et al.* [14], può essere spiegato in termini di variazione della concentrazione polaronica all'aumentare della temperatura. Interpretiamo la banda a destra del punto isosbastico come la presenza di una certa concentrazione di bipolaroni B mentre la banda a sinistra è attribuita al polarone di antisito P. Queste due specie polaroniche sono in equilibrio termico tra loro, cioè all'aumentare della temperatura avviene una dissociazione secondo la relazione $B \longleftrightarrow P+P$. In particolare, sotto questa assunzione, la presenza del punto isosbastico dimostra che le due concentrazioni in equilibrio termico tra loro, cioè che la somma delle due aree rimane costante al variare della temperatura.

Riportiamo per completezza i valori caratteristici del polarone legato e del bipolarone legato come calcolati da Schirmer [1] (gli errori non sono riportati) che seguono un comportamento del tutto analogo a quanto osservato.

Tipo di polarone	M (eV)	W (eV)	E_p (eV)	W^2/M (eV)
P: polarone legato (Nb_{Li}^{4+})	1.69 eV	0.40	0.58	0.09
B: bipolarone legato ($Nb_{Li}^{4+}-Nb_{Nb}^{4+}$)	2.50	0.55	0.55	0.12

Table 7: Dove M è il centro della banda di assorbimento, W è la metà larghezza a metà altezza HWHM ed E_p è l'energia del polarone o bipolarone.

Quindi, una volta corretti gli spettri a temperatura variabile rimuovendo il fondo di assorbimento che diminuisce all'aumentare della temperatura, si ottiene esattamente quanto aspettato dalla letteratura [1], [14]. Questo metodo sarà utilizzato pertanto anche nelle sezioni successive.

4.2.2 Tantalato di litio

L'analisi dell'assorbimento ottico del tantalato di litio TaLiO_3 e l'effetto della riduzione termica sulla sua struttura sono molto meno presenti in letteratura rispetto al più comune niobato di litio, e soprattutto risulta poco studiata la possibile formazione di polaroni nella struttura del LiTaO_3 .

Il campione maggiormente utilizzato in questa sezione è il LT81, congruente e z-cut. Dalla letteratura, ad esempio si veda Görelick [15], risulta chiaro che la struttura del tantalato di litio ha una resistenza alla riduzione termica molto maggiore rispetto a quella del niobato, e che le temperature necessarie per portare ad una colorazione del nostro cristallo debbano essere di conseguenza nettamente maggiori. Per seguire un approccio graduale, il campione è stato inizialmente sottoposto a tre trattamenti termici successivi di 5h in vuoto ($1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar) ad una temperatura di 1100°C , misurandone lo spettro di assorbimento dopo ogni trattamento di riduzione. I tre set di dati così ottenuti sono chiamati LT81_1, LT81_2 ed LT81_3 (prima riduzione, seconda riduzione e terza riduzione rispettivamente) e sono riportati nel grafico a sinistra in figura 13. Successivamente è stata aumentata prima la durata del trattamento portandola a 10h e mantenendo i 1100°C , per poi aumentare anche la temperatura e portarla a 1150°C per 10h; i valori di $\alpha(E)$ di questi ultimi due trattamenti sono stati chiamati LT81_4 e LT81_5 rispettivamente e sono riportati nel grafico a destra in figura 13.

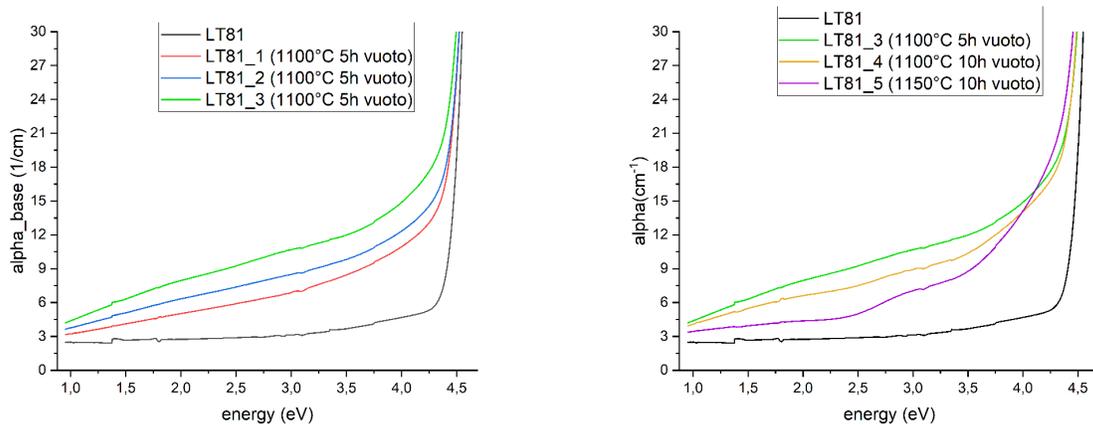


Figure 13: Spettri di assorbimento del campione LT81 progressivamente ridotto in vuoto a temperature e tempi variabili.

Analizzando i due grafici, è immediato notare la presenza di un ampio fondo di assorbimento. Questo, pur mancando di letteratura in merito, può essere associato al fenomeno osservato da Dhar [2] trattato nella sezione precedente, cioè un aumento generalizzato dell'assorbimento

all'aumentare della riduzione a causa di fenomeni complessi. Il comportamento in seguito ai trattamenti però si discosta parzialmente da quello atteso: mentre per i set LT81_1, LT81_2 ed LT81_3 questo fondo di assorbimento cresce in maniera pressochè uniforme all'aumentare dei processi di riduzione effettuati sul cristallo, quando si aumenta la durata dell'esposizione o la temperatura, l'assorbimento diminuisce progressivamente. Oltre a questo, è possibile notare già dal set LT81_3, poi sempre con maggiore definizione in LT81_4 ed infine in maniera inconfondibile nel set LT81_5 una banda di assorbimento intorno a 3eV. Confrontando qualitativamente i vari spettri, si nota in LT81_4 ed LT81_5 un progressivo aumento dell'assorbimento verso l'absorption edge a circa 4eV. Per studiare meglio il comportamento di questi campioni è stato condotto uno studio a temperatura variabile: ci si aspetta che se sono presenti difetti la cui concentrazione dipende dalla temperatura, questi vengano evidenziati dalle differenze in funzione della temperatura. Riportiamo in grafico 14 solo i dati relativi alla riduzione LT81_5 alle varie temperature di acquisizione, in quanto è l'unico in cui si nota un comportamento sistematico rispetto alla variazione della temperatura: per LT81_1,2,3 lo spettro rimane invariato entro l'errore sperimentale per l'intero range di temperature utilizzate, mentre in LT81_4 è presente in comportamento simile a quello riportato in figura 14 ma meno accentuato.

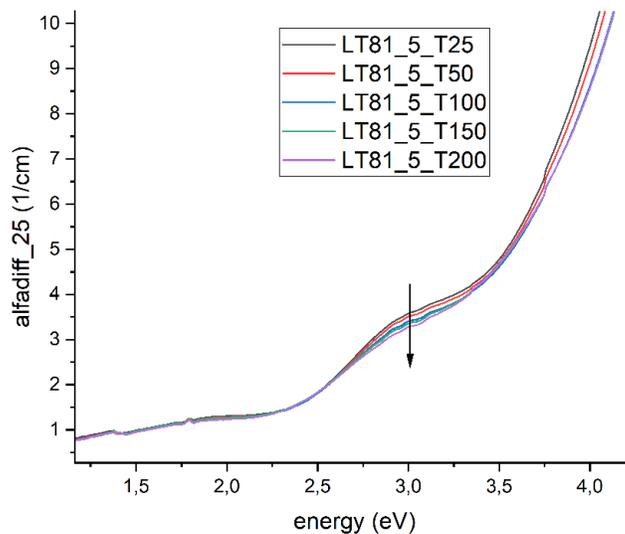


Figure 14: Spettro di assorbimento del campione LT81_5, ridotto in vuoto per 10h a 1150°C, al variare della temperatura di acquisizione dello spettro.

Come è possibile apprezzare dal grafico 14, la banda di assorbimento a 3 eV presenta un comportamento differente rispetto al resto dello spettro: $\alpha(E)$ infatti cala all'aumentare della temperatura in maniera evidente, mentre rimane invariata entro l'errore sperimentale in tutte le altre parti del grafico. Questo fenomeno è inoltre reversibile, cioè è specifico per la temperatura scelta indipendentemente dalle misure precedenti.

Possiamo quindi concludere che un trattamento termico prolungato ad alta temperatura (1150°C,

10h) in vuoto è in grado di indurre nel LiTaO_3 la formazione di un difetto con una energia caratteristica di circa 3eV osservabile a temperatura ambiente. La concentrazione di tale difetto appare inoltre essere dipendente dalla temperatura in quanto la banda di assorbimento tende a diminuire in modo reversibile all'aumentare della temperatura.

Per comprendere meglio l'effetto dell'atmosfera di trattamento sul difetto appena menzionato abbiamo quindi effettuato un nuovo trattamento in atmosfera ossidante sul campione, portandolo a 1150°C per 10h ma mantenendolo a contatto con l'aria (il forno è stato tenuto aperto da entrambi i lati per permettere il ricambio di ossigeno). Allo spettro del campione così ottenuto è stato dato il nome LT81_6. I dati raccolti da questa ultima analisi, confrontati con il campione base e quello ottenuto dall'ultimo trattamento di riduzione LT81_5 sono riportati in figura 15 a sinistra, mentre a destra è riportata l'analisi dello stesso al variare della temperatura di acquisizione (già corretto per abbassamento termico come discusso ad inizio capitolo).

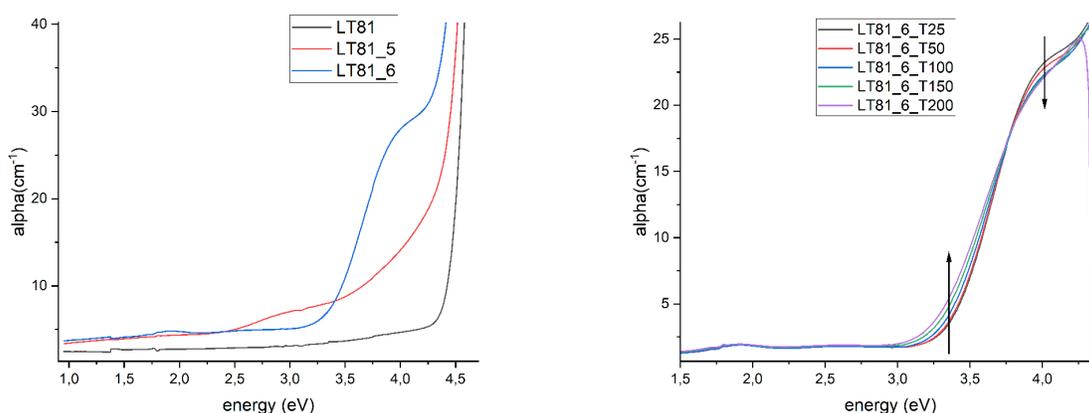


Figure 15: Spettro del campione LT81_6, trattato a 1150°C per 10h in aria dopo ripetuti processi di ossidazione. A destra sono riportate le sue variazioni con la temperatura.

Osservando gli spettri, si può notare in primo luogo che il trattamento ossidante elimina la banda a 3eV osservata in precedenza. La seconda cosa più evidente è la formazione di una nuova banda di assorbimento ad un energia di circa 4eV. Questa banda non sembra essere stata riportata in letteratura. Lo studio a temperatura variabile rivela che questa banda dipende dalla temperatura, con un apparente punto isobestico a circa 3.7eV. (fig. 15 a destra). Questo potrebbe essere interpretando immaginando che la banda a 4eV sia dovuta a qualche tipo di difetto che a temperatura superiore all'ambiente tende a dissociarsi in altri centri assorbenti a energia inferiore (in questo caso 3.3eV circa). Ad energie più basse l'andamento ricalca perfettamente quello del campione ridotto.

4.2.3 Ossido misto di Niobio e Tantalio

Tra i campioni a disposizione, erano presenti anche due ossidi misti di niobio e tantalio, LNT ed LTN. La composizione mista di questi due materiali si adatta bene a mettere in evidenza l'impatto di una diversa composizione sui comportamenti osservati in LiNbO_3 e LiTaO_3 . Il primo campione (LNT) ha una percentuale del 95% di niobio rispetto al 5% di tantalio e quindi si adatta bene ad essere comparato col niobato di litio, mentre il secondo (LTN) è composto dal 84% di tantalio e 16% di niobio, rendendolo più confrontabile col tantalato di litio.

Prendendo in considerazione in questa sezione il primo, si è innanzitutto cercato di ridurlo in modo simile a quanto fatto con il campione LN79. Per farlo, lo si è inserito nel forno durante lo stesso trattamento, a debita distanza nella navicella, e pertanto ha ricevuto una riduzione per 2h a 800°C in vuoto ($1.3 \cdot 10^{-5}\text{mbar}$). Lo spettro del campione ridotto analizzato con spettrofotometro a temperatura ambiente è riportato in figura 16 a sinistra. In seguito, è stato eseguito lo studio a temperatura variabile sul campione ridotto, producendo i dati riportati in figura 16 nel grafico a destra.

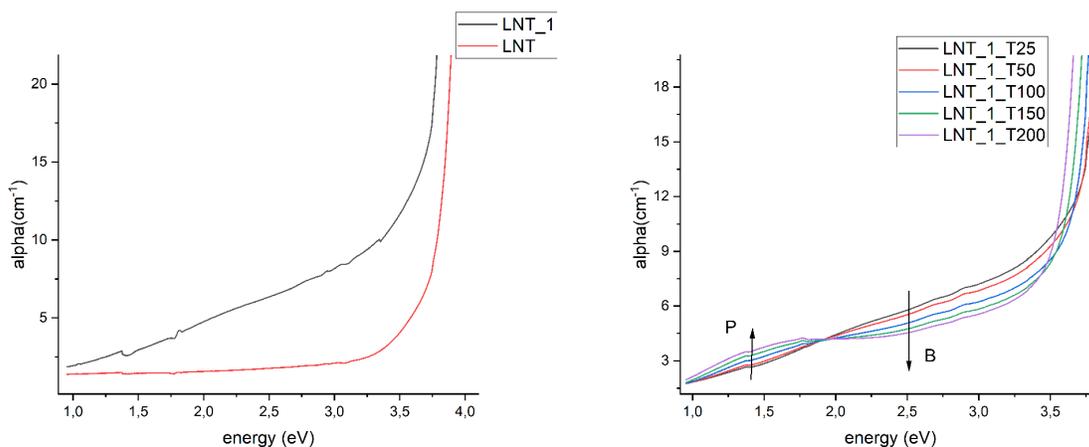


Figure 16: A sinistra, confronto tra il campione di ossido misto LNT prima e dopo la riduzione a 800°C per 2h in vuoto. A destra, studio a temperatura variabile dello stesso campione ridotto.

Come già anticipato all'inizio di questo capitolo, al contrario di tutti i campioni analizzati nel corso di questa tesi, questo ossido misto è l'unico che non presenta una dipendenza della curva di assorbimento intrinseca rispetto al variare della temperatura. Per questo motivo non è stato necessario, per il caso in esame, correggere i dati sperimentali sottraendo l'andamento del "fondo" a temperature diverse, dato che quest'ultima curva rimane sostanzialmente invariata. Anche senza correzione, si può quindi osservare chiaramente il punto isosbastico a 1.9eV che era già stato osservato nel campione LN79_1. Questa apparente stabilità termica del campione LNT, unica fra i campioni esaminati, merita di essere oggetto di futuri approfondimenti. Potrebbe infatti indicare che il drogaggio con Ta in quantità opportune abbatte la dipendenza dalla temperatura di alcune proprietà fisiche del materiale quali ad esempio il bandgap, l'espansione termica etc. .

Tornando all'analisi del grafico in se, è naturale interpretare l'andamento riportato in figura 15

secondo lo stesso modello stabilito per il niobato di litio: l'aumento della temperatura provoca la decomposizione di bipolaroni con centro d'assorbimento intorno a 2.5eV in polaroni legati con assorbimento centrato attorno a 1.6 eV.

Con queste concentrazioni di niobio e tantalio quindi il materiale si comporta in modo qualitativamente analogo al niobato di litio per quanto riguarda i difetti polaronici.

4.2.4 Ossido misto di Tantalio e Niobio

L'ultimo campione preso in analisi è un ossido misto di tantalio al 84% e niobio al 16%, chiamato LTN. Considerato la composizione simile al tantalato di litio, si è cercato di trattare il materiale in modo simile a quest'ultimo per andare a individuarne eventuali differenze od analogie. Il trattamento di riduzione eseguito è stato quindi un annealing in vuoto ($1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar) per 10h a 1150°C, cioè la stessa durata e temperatura sperimentate in ultima istanza sul tantalato di litio. I risultati dell'analisi del campione così ridotto sono riportati in figura 17.

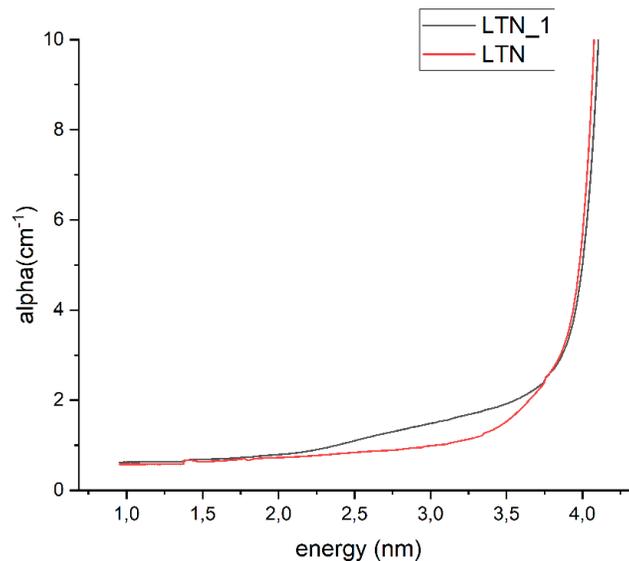


Figure 17: Confronto tra lo spettro di assorbimento ottico del ossido misto di tantalio e litio prima e dopo riduzione in vuoto a 1150°C per 10h.

Anche in questo campione, come per LT81_5, si può osservare la formazione di una banda di assorbimento a 3eV, mentre il fondo di assorbimento rimane sostanzialmente invariato. Rimane da confermare con ulteriori esperimenti se questa specifica composizione consenta di eseguire trattamenti termici come quello descritto pur senza manifestare un aumento generalizzato dell'assorbimento. Tuttavia questa circostanza ci permette di analizzare più in dettaglio la forma spettrale della nuova banda; per evidenziare meglio quanto indotto dalla riduzione, riportiamo in figura 18 la differenza tra i due spettri LTN_1 e LTN.

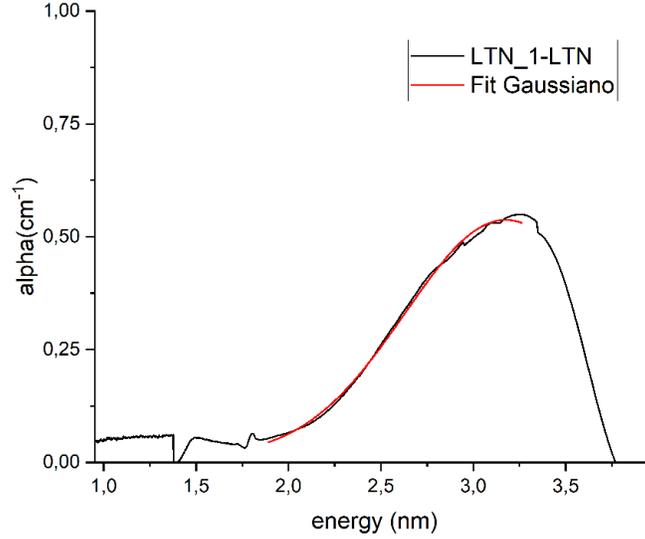


Figure 18: Differenza tra LTN ridotto in vuoto a 1150°C per 10h e non ridotto.

Dal grafico si nota che la larghezza della gaussiana a sinistra del picco e quella a destra del picco sono differenti, probabilmente a causa della coda ad alte energie per le bande di assorbimento polaroniche descritte al capitolo 2. Come riportato in figura quindi si esegue un fit sulla metà gaussiana di sinistra, ottenendo i valori:

Centro M (eV)	Dev. std. σ (eV)	Ampiezza (cm^{-1})	Offset (cm^{-1})
3.176 ± 0.002	0.545 ± 0.005	0.525 ± 0.002	0.012 ± 0.002

Table 8: Parametri di fit gaussiano del grafico in figura 18.

A partire da questi valori, come descritto al capitolo 2, è possibile distinguere il tipo di difetto polaronico, osservando il rapporto caratteristico W^2/M , con $W = \text{HWHM} = \sqrt{2 \ln(2)} \sigma$ e $M = E_C$. Per questa curva esso vale:

$$W^2/M = 0.13 \pm 0.02 \text{ eV}.$$

Questo valore è caratteristico dei bipolaroni legati, come indicato anche da Schirmer [1] nel caso del niobato di litio. Sotto queste ipotesi possiamo quindi calcolare l'energia caratteristica E_p del bipolarone utilizzando la relazione $W = \sqrt{\ln(2) 8 E_p \hbar \omega_0}$ (dove $\hbar \omega_0 = 0.1$, valore tipico usato da Schirmer [1]) e la energia di legame al sito meno l'energia di repulsione $E_l - U$ (da $M = 2E_p + E_l - U$).

$$E_p = \frac{W^2}{\ln(2) 8 \hbar \omega_0} = 0.74 \pm 0.01 \text{ eV},$$

$$E_l - U = M - 2E_p = 1.70 \pm 0.01 \text{ eV}.$$

Dato che la stessa banda qui analizzata è stata rilevata anche nel campione LT81_5, è naturale concludere che in entrambi i campioni un trattamento termico a 1150°C per 10 h in vuoto sia in grado di favorire la formazione di bipolaroni. L'osservazione riportata in figura 14, secondo cui la banda a 3.2 eV diminuisce la propria intensità in dipendenza dalla temperatura, si potrebbe dunque interpretare come la dissociazione di questi bipolaroni in polaroni liberi o legati, se non fosse che non è stata osservata nello spettro di assorbimento la manifestazione di altre bande di assorbimento in concomitanza alla diminuzione della banda a 3.2 eV. Queste osservazioni possono suggerire che forse esistono in LiTaO₃ dei difetti che si originano come prodotti di dissociazione dei bipolaroni ma "invisibili" in quanto non appaiono nello spettro di assorbimento.

5 Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi era quello di verificare la presenza di alcune delle varietà polaroniche riportate in letteratura per il niobato di litio e di cercare di mettere in evidenza difetti analoghi nel tantalato di litio, per il quale la letteratura a proposito è meno estesa.

Per il niobato, il comportamento corrisponde a quello atteso: in seguito ad una riduzione a 800°C per 2h in vuoto si osserva la formazione di una banda di assorbimento a 2.5 eV che sulla scorta della letteratura esaminata può essere attribuita al bipolarone $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$. L'andamento dello spettro di assorbimento in temperatura conferma inoltre la dissociazione del bipolarone in polaroni legati $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$. Tale comportamento si presenta in maniera analoga anche nell'ossido misto di niobio e tantalio $\text{LiNb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}$ (LNT) una volta sottoposto alla stessa riduzione termica.

Una differenza importante tra i due campioni, tuttavia, è il diverso comportamento dell'assorbimento intrinseco del materiale rispetto alla temperatura. Nel niobato puro LN79 la soglia di assorbimento così come il fondo di assorbimento a energie prossime a quelle di soglia dipendono dalla temperatura. Per mettere correttamente in evidenza il processo di trasformazione dei bipolaroni in polaroni singoli è stato quindi necessario correggere i dati sperimentali rispetto a tale dipendenza. L'ossido misto LNT non presenta invece questo tipo di dipendenza dalla temperatura, al punto che il processo di trasformazione $\text{B} \longleftrightarrow \text{P}+\text{P}$ è chiaramente visibile anche nei dati non elaborati. Questo potrebbe suggerire una maggiore stabilità alla variazione termica di questo secondo materiale dovuto al drogaggio con tantalio e pertanto potrebbe essere un punto di partenza interessante per studi futuri.

Per il tantalato di litio (campione LT81), dopo numerose riduzioni di cui l'ultima a 1150°C per 10h in vuoto si è osservata la formazione di una banda di assorbimento centrata a $M = 3.176 \pm 0.002$ eV. Tale banda ha un comportamento dipendente dalla temperatura, suggerendo la sua attribuzione a un centro con concentrazione dipendente da temperatura. La stessa banda dopo lo stesso processo di riduzione è stata osservata anche nell'ossido misto di tantalio e niobio $\text{LiTa}_{0.84}\text{Ta}_{0.16}$ (LTN). In questo secondo materiale è stato possibile analizzare la forma dello spettro con un modello polaronico. I risultati suggeriscono che la nuova banda sia da attribuire ad un difetto di tipo bipolarone legato con una energia caratteristica è di:

$$E_{bbip} = 0.74 \pm 0.01 \text{ eV.}$$

Infine, un trattamento ossidante eseguito sul campione LT81 a 1150°C per 10h in aria provoca la completa scomparsa del picco a 3.2 eV e la comparsa di un centro di assorbimento a circa 4eV, di cui si esclude la natura polaronica. Questo nuovo picco è dipendente dalla temperatura e sembra essere in equilibrio termico con un altro centro a 3.5 eV. Al momento l'origine di queste nuove bande di assorbimento è ancora incerta e nuove indagini sono richieste per approfondire questa tematica.

Per quanto riguarda progressi futuri di questo studio, sarebbe interessante verificare le proprietà ottiche ma anche termiche degli ossidi misti di niobio e tantalio, che nel corso di questo studio hanno mostrato comportamenti interessanti per future applicazioni.

References

- [1] C. Merschjann B. Schoke O. F. Schirmer, M. Imlau. Electron small polarons and bipolarons in LiNbO_3 . *J. Phys. : Condens. Matter*, 21(123201), 2009.
- [2] A. Mansingh A. Dhar. Optical properties of reduced lithium niobate single crystals. *J. Appl. Phys.*, 68(5804), 1990.
- [3] David Emin. Optical properties of large and small polarons and bipolarons. *Physical Review B*, 35(6):pp. 34–40, 1982.
- [4] H. Hesse D. Xue, K. Betzler. Dielectric properties of lithium niobate-tantalate crystals. *Solid State Communications*, 115(11):pp. 581–585, 2000.
- [5] J.Reddy S. Abrahams, W.C. Hamilton. Ferroelectric lithium niobate. *J. Phys. Chem. Solids*, 27(6-7):pp. 1013–1018, 1966.
- [6] T.K. Gaylord R.S. Weis. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure. *Appl. Phys.*, 37:pp. 191–203, 1985.
- [7] T. Kohler A. Vyalikh, M. Zschornak. Analysis of the defect clusters in congruent lithium tantalate. *Physical review materials*, 2(1):pp. 1–10, 2018.
- [8] A. Mamedov S. Cabuk. A study of the LiNbO_3 and LiTaO_3 absorption edge. *Turkish Journal of Physics*, 22(1):pp. 41–45, 1998.
- [9] L. Kovacs; G. Ruschhaupt; K. Polgar et Al. Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium niobate. *J. Appl. Phys*, 70(21):pp.: 2801–2803, 1997.
- [10] A. Tunyagi et Al. Ch. Baumer, C. David. Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium tantalate. *J. Appl. Phys*, 93(5):pp.: 3102–3104, 2003.
- [11] Melvin Lax. The franck condon principle and its application to crystals. *J. Chem. Phys*, 20(11):pp. 1752–1760, 1952.
- [12] A. Haussmann et Al. P. Reichenbach, T. Kampe. Polaron-mediated luminescence in lithium niobate and lithium tantalate and its domain contrast. *MPDI*, 214(8), 2018.
- [13] F. Urbach. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review*, 92(5):p. 1324, 1953.
- [14] O. F. Schirmer J. Koppitz and A. I. Kuznetsov. Thermal dissociation of bipolarons in reduced undoped LiNbO_3 . *Europhysics Letters*, 4(9):pp. 1055–1059, 1987.
- [15] N. V. Sidorov V. S. Gorelik and A. I. Vodchits. Optical properties of lithium niobate and lithium tantalate crystals with impurities and defects. *Physics of Wave Phenomena*, 25(01):pp. 10–19, 2017.