

Capitolo 3

Niobato di litio, scambio protonico, scambio protonico inverso.

3.1. Il niobato di litio

Il niobato di litio, LiNbO_3 , è un cristallo sintetico ferroelettrico, di largo impiego per la realizzazione di circuiti ottici integrati grazie alle sue proprietà ottiche.

La banda di trasparenza si estende dai 5 μm ai 350 nm, ricoprendo il largo spettro di frequenze dall'infrarosso all'estremità superiore del visibile. La sua temperatura di Curie si aggira intorno ai 1200 °C, consentendo dunque di sottoporre il materiale a processi tecnologici a elevate temperature, senza provocare l'alterazione dell'orientamento dei domini ferroelettrici.

La cella elementare del cristallo ha struttura tale da consentirne la classificazione nel gruppo delle Perovskiti: essa gode di una triplice simmetria di rotazione attorno ad un asse cristallografico (c), e di simmetria di riflessione rispetto a tre piani passanti per tale asse.

Il niobato di litio manifesta birifrangenza. E' un cristallo anisotropo uniassico negativo, con l'indice di rifrazione straordinario n_e inferiore all'indice ordinario n_o . L'asse ottico coincide con l'asse di simmetria rotazionale della cella elementare. Inoltre si assume come direzione x una delle direzioni ortogonali ai tre piani di simmetria speculare. L'asse y resta individuato dal rispetto della consueta chiralità destrogira.

Gli andamenti degli indici di rifrazione straordinario ed ordinario del cristallo massivo sono bene approssimati, nella loro dipendenza dalla lunghezza d'onda (dispersione cromatica) e dalla temperatura del cristallo, dalle relazioni di Sellmeier (3.1a) e (3.1b) nelle quali λ è espressa in μm e T in °C. Si diagrammano tali equazioni in figura 3.1, alla temperatura di 25 °C, per l'intervallo di lunghezze d'onda di interesse.

$$n_o^2 = 4,9048 + \frac{0,11775 + 2,2314 \cdot 10^{-8}(T - 24,5)(T + 24,5 + 546)}{\lambda^2 - [0,21802 - 2,9671 \cdot 10^{-8}(T - 24,5)(T + 24,5 + 546)]^2} + 2,1429 \cdot 10^{-8}(T - 24,5)(T + 24,5 + 546) - 0,027153 \cdot \lambda^2 \quad (3.1a)$$

$$n_e^2 = 4,5820 + \frac{0,09921 + 5,2716 \cdot 10^{-8}(T - 24,5)(T + 24,5 + 546)}{\lambda^2 - [0,21090 - 4,9143 \cdot 10^{-8}(T - 24,5)(T + 24,5 + 546)]^2} + 2,2971 \cdot 10^{-7}(T - 24,5)(T + 24,5 + 546) - 0,021940 \cdot \lambda^2 \quad (3.1b)$$

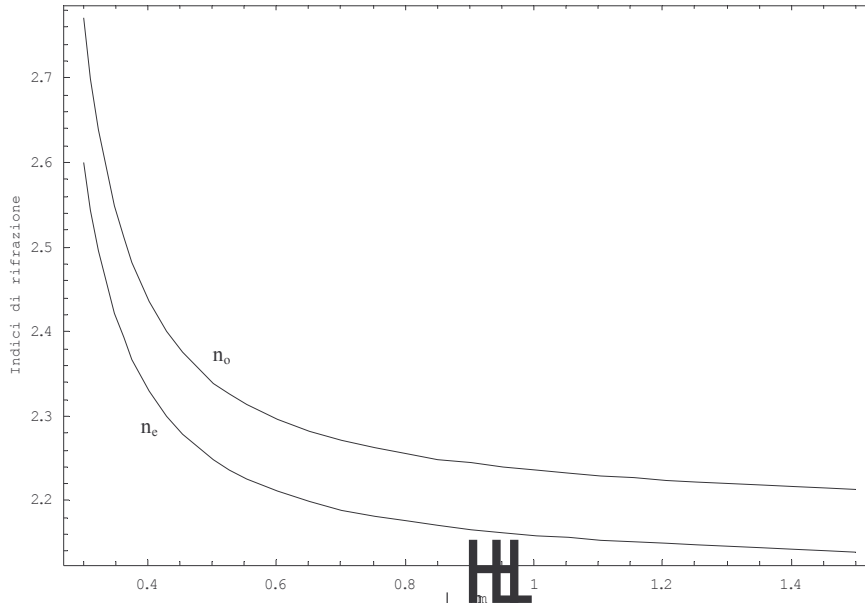


Figura 3.1: Dispersione degli indici straordinario ed ordinario del niobato di litio

Il legame tra la polarizzazione lineare ed il campo elettrico nel cristallo è descritto dalla relazione costitutiva tensoriale:

$$\underline{\mathbf{P}} = \varepsilon_0 \underline{\underline{\chi}}^{(1)} \underline{\mathbf{E}} \quad \underline{\mathbf{D}} = \varepsilon_0 \underline{\mathbf{E}} + \underline{\mathbf{P}} = \varepsilon_0 \underline{\underline{\varepsilon}}_r \underline{\mathbf{E}} \quad (3.2)$$

nelle quali $\underline{\underline{\chi}}^{(1)}$ assume forma diagonale, con i primi due elementi concidenti, se si fissa il sistema di riferimento descritto sopra. Si avrà allora una permittività dielettrica tensoriale di forma diagonale:

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

con

$$n_o^2 = \varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} \quad n_e^2 = \varepsilon_{33} . \quad (3.4)$$

Il niobato di litio viene realizzato per crescita da fusione (metodo Czochralski), ed è disponibile commercialmente sotto forma di wafer con superfici ortogonali agli assi cristallografici e finitura di grado ottico. Sono dunque reperibili wafer di Niobato di Litio a taglio x, y, z. Le condizioni di accrescimento del cristallo sono critiche. In particolare il cristallo può pensarsi come composto di ossido di litio e pentossido di niobio. Da un fuso a composizione stechiometrica si ottengono i cristalli di migliore qualità ottica, sebbene la composizione del materiale vada cambiando nel corso del tiraggio. Le proporzioni delle parti restano invece costanti se il fuso ha una particolare composizione, 48,60% di Li_2O e 51,40% di Nb_2O_5 , indicandosi questa come *crescita congruente*. Il cristallo

siffatto è detto niobato di litio congruente, in contrapposizione a quello *stechiometrico*. L'allineamento dei domini ferroelettrici è garantito dall'applicazione di un campo elettrico durante l'accrescimento o al termine della crescita, previo riscaldamento al di sopra del punto di Curie.

Il niobato di litio manifesta proprietà acusto-ottiche, elettro-ottiche, piezo-elettriche, termo-ottiche. Queste proprietà lo collocano in una posizione privilegiata per la realizzazione di strutture e dispositivi per il controllo della radiazione ottica nonché nella realizzazione di circuiti ottici integrati.

Sono oggi sviluppate, con un ragionevole grado di maturità, diverse tecnologie per la realizzazione di guide ottiche su substrati di niobato di litio, con strutture realizzate per alterazione delle caratteristiche ottiche superficiali del cristallo mediante, ad esempio, i processi di in-diffusione di Titanio, out-diffusione di Litio, scambio protonico.

Le guide realizzate con tali tecnologie consentono un elevato grado di confinamento dei campi unitamente a perdite di propagazione abbastanza limitate, fino a valori di qualche decimo di dB per cm.

L'ottima qualità delle guide ottiche assegna al niobato di litio un ruolo da protagonista nelle attuali tecnologie per la realizzazione di circuiti ottici integrati (OI, Ottica Integrata), essendo realizzati su tale materiale una moltitudine di dispositivi lineari per il controllo della radiazione.

Il fenomeno al centro di questo studio, la duplicazione di frequenza, si manifesta in materiali caratterizzati da un contributo significativo del termine non lineare quadratico alla polarizzazione del mezzo, secondo quanto discusso nel capitolo precedente; è questo il caso del niobato di litio, che possiede un tensore di suscettività dielettrica del secondo ordine \mathbf{d} con elementi elevati rispetto a quelli di altri mezzi non centro-simmetrici.

Per il tensore $\underline{\mathbf{d}}$ si ha:

$$\mathbf{P}_{NL} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x E_x \\ E_y E_y \\ E_z E_z \\ E_y E_z \\ E_x E_z \\ E_x E_y \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

Il tensore \mathbf{d} possiede una forma particolare a causa delle simmetrie del cristallo. Ammettendo la simmetria di Kleinman, per la lontananza della pulsazione del campo dalle risonanze del mezzo, soltanto 5 elementi dei 18 necessari ad esprimere \mathbf{d} nella notazione di Voigt adottata nella (3.5) sono non nulli ed assumono i valori:

$$\begin{cases} d_{15} = d_{24} = d_{31} = d_{32} = -5,9 \\ d_{33} = -34 \end{cases} \quad [pm/V] \quad (3.6)$$

Si osservi che la massima risposta non lineare si ha se il campo elettrico è polarizzato lungo z; la polarizzazione non lineare è polarizzata in questo caso nella stessa

direzione. E' inferiore di 5 volte la risposta non lineare in direzione z se il campo elettrico forzante è polarizzato lungo x o y (d_{31} o d_{32}); quest'ultima interazione sarà considerata più in dettaglio nel seguito.

3.2. Le guide a scambio protonico (PE) e le guide “annealed” (APE)

Una delle tecnologie di successo per la realizzazione di guide ottiche in niobato di litio è lo scambio protonico (PE, Proton Exchange). Si tratta di un processo di scambio ionico nel corso del quale si ha la sostituzione di una frazione x degli ioni Li^+ degli strati superficiali del cristallo con ioni H^+ (protoni). Il composto $\text{H}_x\text{Li}_{(1-x)}\text{NbO}_3$ così ottenuto presenta un incremento dell'indice di rifrazione straordinario fino a valori dell'ordine di 0,12 rispetto al valore di substrato ($n_e=2,2$ @ $\lambda=633$ nm, $T=25$ °C), e si forma così uno strato in grado di confinare la polarizzazione straordinaria (figura 3.1a).

Si osserva invece una diminuzione dell'indice ordinario dello strato scambiato, di modulo pari all'incirca ad un terzo del salto straordinario, $\Delta n_o = -1/3 \Delta n_e$. Una guida PE, nelle condizioni citate, non può dunque guidare modi ordinari (figura 3.1b).

Il processo fu dimostrato da Jackel e Rice dei Bell Labs nel 1982 [Jackel, 1982]. Le guide ottenute destarono subito grande interesse per l'elevato salto d'indice ed il conseguente maggior confinamento rispetto alle guide realizzate per in-diffusione di Titanio (TI).

Nel corso del ventennio successivo numerosi studi hanno fatto luce su diversi aspetti del processo, rivelandone la natura abbastanza complessa e fornendo stimoli per ulteriori sviluppi della tecnologia del niobato di litio.

Lo scambio protonico viene realizzato immergendo campioni monocristallini, a finitura ottica e delle dimensioni tipiche di 20x10x1 mm, in una sorgente di protoni in fase liquida; si utilizzano all'uopo acido pirofosforico, idrosolfato di potassio in glicerina, di-idrosolfato di ammonio, acido benzoico.

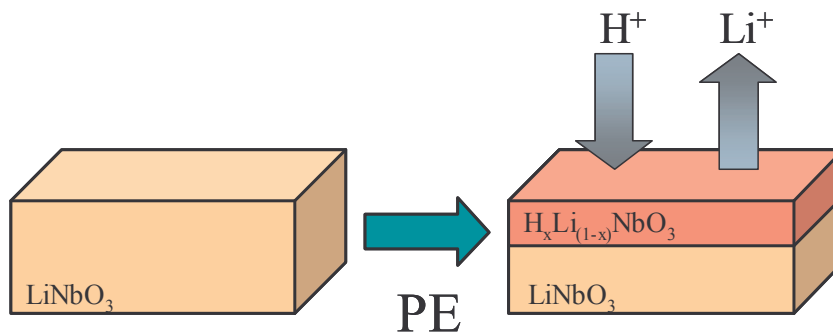


Figura 3.1(a): Guide ottiche a scambio protonico.

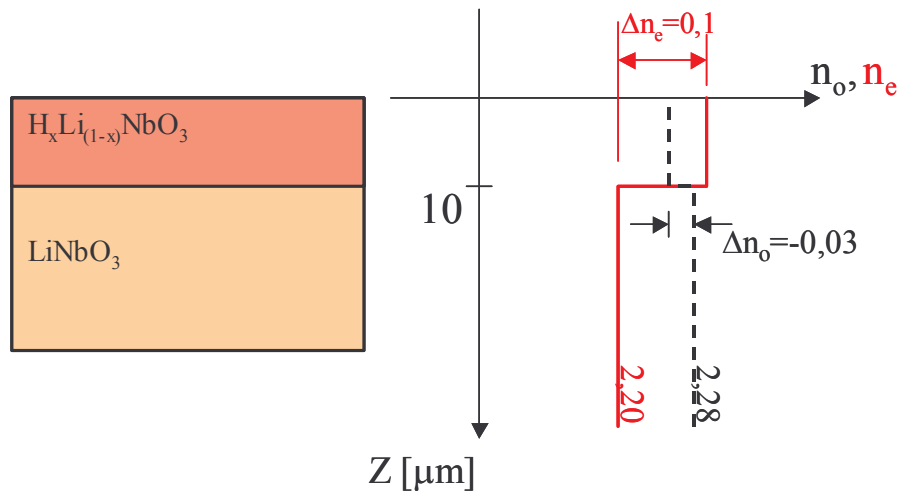


Figura 3.1(b): I profili d'indice ordinario e straordinario nelle guide PE.

L'acido benzoico fuso fu utilizzato da Jackel e Rice e costituisce forse la sorgente più diffusamente adoperata. La sua elevata temperatura di ebollizione (249 °C) consente di condurre il processo a temperatura elevata, aumentandone la rapidità.

Il fuso di acido benzoico e il campione sono posti all'interno di un'ampolla sigillata e si usa l'accorgimento di consentire l'immersione del cristallo nella fusione solo al raggiungimento del regime termico.

I protoni diffondono nella matrice cristallina, sostituendo una parte degli ioni Li^+ , i quali diffondono al di fuori del campione. Si può così formare uno strato superficiale, dello spessore di alcuni micron, con indice di rifrazione straordinario più elevato di quello del substrato.

Lo scambio protonico può avvenire esclusivamente attraverso le superfici di taglio x o z ; le superfici di taglio y sono danneggiate nel processo. Si avranno dunque guide x -cut e z -cut.

La ricostruzione del profilo d'indice straordinario in funzione della profondità si basa sulla misura degli indici efficaci dei modi in propagazione, realizzabile mediante il metodo dei prismi o con accoppiamento a reticolo, e sulla ricostruzione dell'andamento dell'indice mediante IWKB.

Il profilo ottenibile è a gradino. La profondità d della guida dipende dai parametri di scambio, temperatura e durata, secondo una legge quadratica:

$$d = \sqrt{D(T) \cdot t} \quad (3.7)$$

nella quale figura una costante di diffusione efficace $D(T)$ funzione della temperatura.

Già dopo alcuni minuti di scambio a 240 °C si ottengono guide monomodali a $\lambda=633$ nm. L'entità dell'incremento d'indice risulta indipendente dalle condizioni di scambio, saturando intorno al valore $\Delta n_e=0,12$. La diminuzione di n_o si assesta intorno al 30% di Δn_e ; si riduce quindi la birifrangenza del materiale, che nella regione scambiata presenta indice straordinario maggiore dell'ordinario (figura 3.1(b)).

Soltanto di recente sono stati proposti metodi per la valutazione accurata del profilo d'indice ordinario, a partire da misure della potenza accoppiabile in modi di radiazione di substrato. Ciò ha permesso di aggiungere ai modelli delle guide PE la dispersione cromatica del salto d'indice ordinario. Le variazioni con la lunghezza d'onda degli incrementi d'indice sono esprimibili mediante le seguenti espressioni [Ramponi et al., 2001], nelle quali λ è espresso in μm :

$$\Delta n_o(\lambda) = -\sqrt{1,763 \cdot 10^{-3} - \frac{1,1279 \cdot 10^{-4}}{\lambda^2 - 0,11416}} \quad (3.8a)$$

$$\Delta n_e(\lambda) = \sqrt{7,8806 \cdot 10^{-3} - \frac{1,3791 \cdot 10^{-3}}{\lambda^2 - 0,11053}} \quad (3.8b)$$

Le guide PE sono profonde, con elevato salto d'indice e presentano minore sensibilità al danneggiamento fotorifrattivo se confrontate con le guide a in-diffusione di titanio. La tecnologia per la loro realizzazione è semplice, rapida ed economica.

Maschere metalliche depositate sui campioni durante la fase di scambio sono usate per la definizione di geometrie (guide a canale).

Sono stati inoltre sviluppati dei modelli abbastanza accurati del processo PE, consentendo un elevato grado di controllo sulle caratteristiche delle guide [Clark et al., 1983], [Vohra et al., 1989].

Le guide a scambio protonico mostrano però alcuni limiti, quali elevate perdite di scattering (fino a 4,5 dB/cm nei casi peggiori), riduzione dei coefficienti elettro-ottici e non lineari. Si trovano in letteratura risultati discordanti sull'effettivo ammontare delle perdite delle guide PE. Si ha inoltre grande variabilità delle caratteristiche ottiche al variare dei parametri di scambio.

La situazione si complica ulteriormente con lo sviluppo di metodi di scambio meno aggressivi, nonché per l'aggiunta di nuove fasi, quali la ricottura (*annealing*) delle guide al termine dello scambio.

Lo scambio protonico in acido benzoico (BA) può essere reso più "docile" aggiungendo al fuso benzoato di litio (LB) fino al 5% in peso. Si riduce così l'acidità della miscela e si allungano i tempi di scambio, ma le caratteristiche delle guide ottenibili, che dipendono pure dalla concentrazione ρ del sale di litio, possono essere esaltate.

In figura 3.2(a) [El Hadi et al, 1998] sono visibili le variazioni di Δn_e alla superficie dei campioni in funzione di ρ , e in 3.2(b) i profili ottenibili mediante scambio protonico in acido puro o diluito.

Per $0 \leq \rho \leq 1\%$ si ottengono guide PE_I con profilo a gradino, con il massimo salto d'indice possibile ($\Delta n_e = 0,12$ @ $\lambda = 633$ nm).

Per $1\% \leq \rho \leq 2,6\%$ il profilo permane a gradino, sebbene mostri una graduale diminuzione verso il substrato; le guide di questo tipo si indicano con PE_{II}.

Per $\rho > \rho_{th} = 2,6\%$ si osserva una brusca transizione: le guide PE_{III} così realizzate sono a profilo graduale e con bassi valori del salto d'indice ($\Delta n_e = 0,03$ @ $\lambda = 633$ nm). Lo

scambio condotto in fusione a bassissima acidità (ρ elevata) è chiamato SPE (Soft Proton Exchange).

Le guide PE_I consentono il massimo confinamento dei modi e la massima sovrapposizione (*overlap*) dei campi nelle interazioni non lineari, ma presentano elevate perdite di inserzione e propagazione, nonché una riduzione dei coefficienti di non linearità quadratica.

Al contrario, le guide PE_{III} , sebbene meno confinanti, presentano bassissime perdite e nessuna riduzione delle proprietà non lineari.

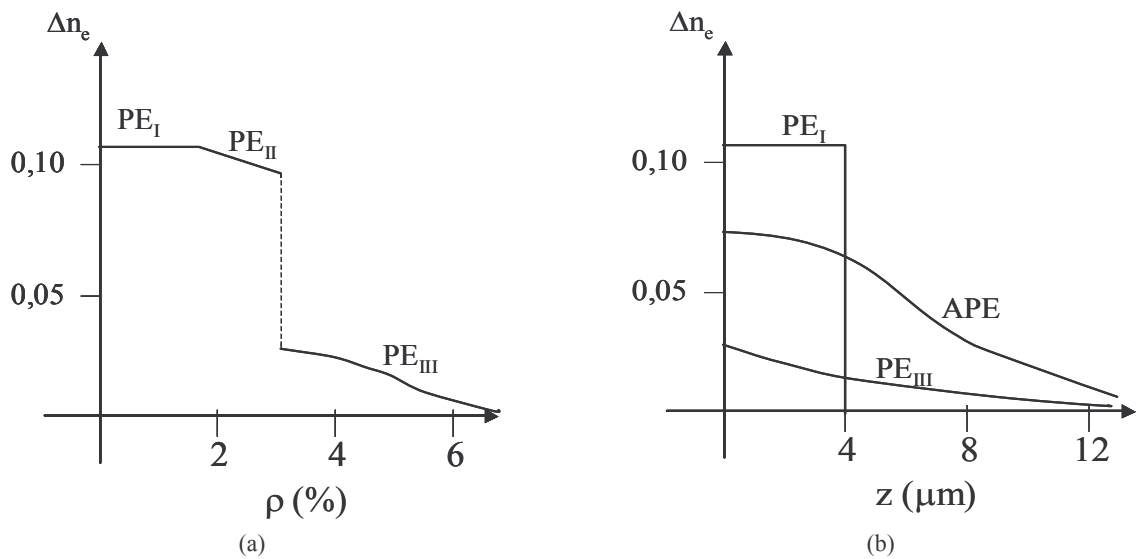


Figura 3.2: (a) Salto d'indice superficiale al variare di ρ . (b) Profili d'indice di guide PE ed APE.

Le guide PE_I e PE_{II} possono vantaggiosamente essere sottoposte ad un processo di ricottura (*Annealing*). Nei campioni così realizzati si formano guide APE (*Annealed Proton Exchange*), caratterizzate da profili d'indice gradualmente.

La ricottura è condotta in aria, eventualmente arricchita in ossigeno, riscaldando il campione fino ad una temperatura superiore a quella dello scambio. Non si superano comunque i 400 °C per evitare alterazioni delle superfici del cristallo, osservate a temperature superiori.

Durante l'annealing si ha la diffusione in profondità degli ioni H^+ nella matrice cristallina. La profondità della guida aumenta e il salto d'indice alla superficie tende, nel lungo termine, a diminuire. Inoltre il profilo d'indice assume un andamento sempre più graduale in funzione della profondità (figura 3.3).

3.3. Ricostruzione dei profili d'indice, cinetica dello scambio, legame fra concentrazione protonica e caratteristiche ottiche

La possibilità di realizzare guide con profili d'indice sostanzialmente differenti dagli andamenti a gradino (*step-like*), ha reso necessario lo sviluppo di modelli accurati per le guide PE e APE.

Dalle misure degli indici efficaci dei modi della guida si possono ricostruire i profili reali ipotizzando un particolare andamento di $\Delta n_e(z)$, l'incremento d'indice in funzione della profondità, e aggiustandone i parametri fino ad ottenere la migliore corrispondenza fra i valori calcolati risolvendo il problema agli autovalori con il profilo ipotetico, ed il set di indici efficaci misurati.

Si propone [Nikolopoulos, Gar Lam Yip, 1991] un andamento "standard" per il profilo d'indice a *gaussiana generalizzata*. Si assume in particolare che:

$$\begin{aligned} n(z) &= n_b + \Delta n \cdot f(z) \\ \Delta n &= n_s - n_b \\ f(z) &= \exp\left[-\left(\frac{z}{d}\right)^a\right] \end{aligned} \quad (3.9)$$

dove n_b è l'indice del substrato, n_s l'indice superficiale, Δn l'incremento d'indice fra il substrato e la superficie, d la profondità efficace della guida ed a un parametro che consente di agire sulla "rapidità" della diminuzione in funzione della profondità. Al crescere di a si può ottenere una dipendenza esponenziale ($a=1$), gaussiana ($a=2$), a gradino ($a \gg 10$). Con questo tipo di curva è possibile ottenere un'ottima corrispondenza con i valori degli indici efficaci misurati per una grande varietà di guide annealed. Inoltre lo studio citato fornisce utili indicazioni sull'evoluzione tipica dei profili d'indice durante l'annealing, osservando le variazioni di d ed a con la temperatura e la durata della ricottura.

Si osserva sistematicamente l'incremento di d col tempo e la diminuzione di Δn_e . La tendenza tipica è quella di un incremento della profondità più rapido delle diminuzioni del salto d'indice, visto che si osservano l'incremento del numero dei modi guidati nel corso della prima parte del processo di ricottura, e la successiva diminuzione dei valori di tutti gli indici efficaci prolungando il processo.

L'evoluzione di a è più complessa. La transizione da profilo a gradino (a elevata) a profilo graduale ($a \cong 2$) è tanto più marcata e rapida quanto maggiore è la temperatura; con T intorno ai 200-250 °C il profilo permane praticamente a gradino, con T prossimo ai 400 °C si ha una transizione rapida.

Ad esempio si riportano nelle figure 3.3(a), (b), (c) i profili ricostruiti per diverse temperature e durate del processo di annealing.

L'area sottesa dalla curva del profilo d'indice non si mantiene costante durante il processo. Questo evidenzia l'assenza di proporzionalità fra le concentrazioni degli ioni H^+ nel cristallo e il salto d'indice. Infatti l'integrale della concentrazione rispetto alla

profondità deve mantenersi costante durante l'annealing vista l'assenza di scambio di ioni con l'esterno. La variazione dell'integrale del profilo d'indice non è pertanto compatibile con l'ipotesi di stretta proporzionalità fra concentrazione di protoni $C_H^+(z)$ e salto $\Delta n_e(z)$.

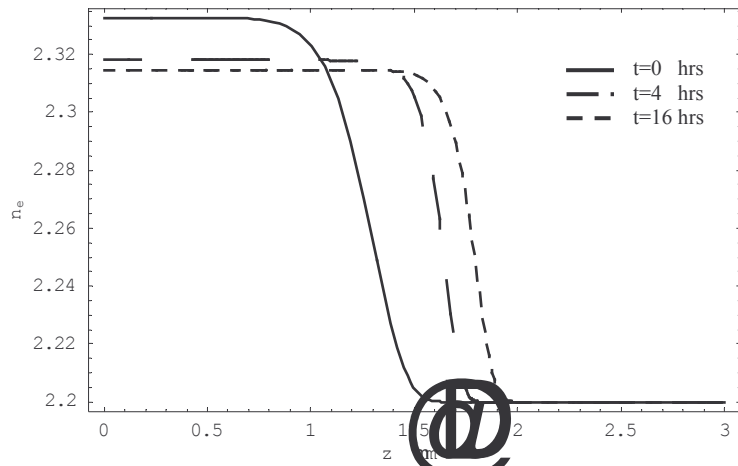


Figura 3.3(a): Profili d'indice vs profondità in guide APE. $T=200\text{ }^\circ\text{C}$.

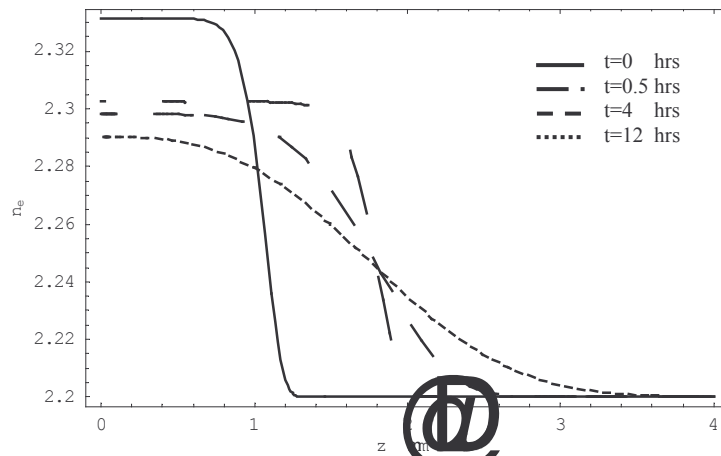


Figura 3.3(b): Profili d'indice vs profondità in guide APE. $T=300\text{ }^\circ\text{C}$.

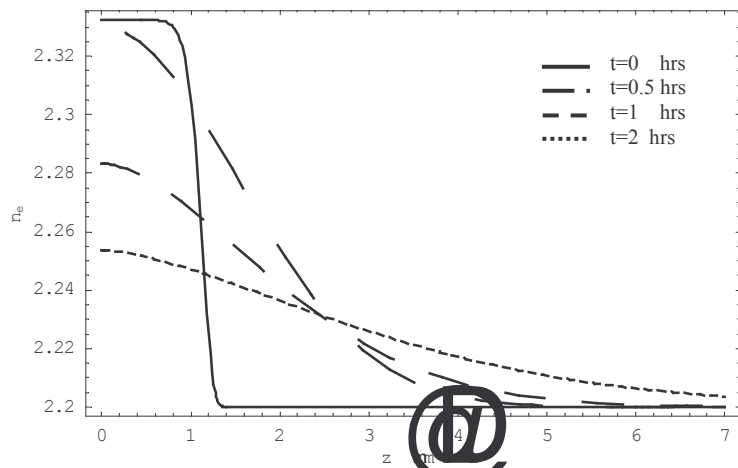


Figura 3.3(c): Profili d'indice vs profondità in guide APE. $T=400\text{ }^\circ\text{C}$.

La misura diretta delle concentrazioni di H^+ e Li^+ in funzione della profondità con l'impiego della SIMS (Secondary Mass Ion Spectroscopy), ha reso possibile lo sviluppo di un modello di cinetica dello scambio protonico nel niobato di litio [Vohra et al., 1989].

Le equazioni dello scambio forniscono i flussi delle specie ioniche coinvolte a partire dal gradiente del potenziale chimico, somma dei gradienti di concentrazione della specie e di potenziale elettrico:

$$\Phi_H = -D_H \left[\frac{\partial C_H}{\partial z} + C_H \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right] \quad (3.10a)$$

$$\Phi_{Li} = -D_{Li} \left[\frac{\partial C_{Li}}{\partial z} + C_{Li} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right] \quad (3.10b)$$

dove Φ è il flusso della specie ionica, D il coefficiente di autodiffusione, C la concentrazione, φ il potenziale elettrico, F la costante di Faraday, R la costante dei gas perfetti, T la temperatura assoluta.

Il campo elettrico dovuto ad un eventuale squilibrio locale di carica è tale da agevolare il moto degli ioni lenti ed opporsi a quello dei più veloci. Quindi i flussi si riequilibrano e si conserva la neutralità di carica. Occorre imporre le condizioni:

$$C_H + C_{Li} = C_0 = \text{cost} \quad (3.11a)$$

$$\Phi_H + \Phi_{Li} = 0 \quad (3.11b)$$

Queste consentono di ricavare il legame fra il flusso e la concentrazione di una specie, definendo il coefficiente di interd diffusione D_i :

$$\Phi_H = - \left(\frac{D_H D_{Li} (C_H + C_{Li})}{D_H C_H + D_{Li} C_{Li}} \right) \frac{\partial C_H}{\partial z} = -D_i \frac{\partial C_H}{\partial z}. \quad (3.12)$$

La variazione della concentrazione nel tempo è legata, nel caso unidimensionale in esame, alla derivata spaziale del flusso per la conservazione della quantità di ioni (continuità):

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = - \frac{\partial \Phi_H}{\partial z}. \quad (3.13)$$

Potendosi infine scrivere

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(C) \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (3.14)$$

mediante le posizioni

$$C = \frac{C_H}{C_0} \quad ; \quad D(C) = \frac{D_H}{(1-\alpha C)} \quad ; \quad \alpha = 1 - \frac{D_H}{D_{Li}}$$

Si è dimostrato che per ottenere la fedele corrispondenza dei profili di concentrazione ottenuti con la (3.14) con le misure sui campioni, è sufficiente ammettere che i coefficienti di autodiffusione di ciascuna specie dipendano dalla concentrazione dell'altra, anziché essere costanti.

Si introduce così la dipendenza delle diffusività dalle caratteristiche locali del materiale. Gli autori citati [Vohra et al., 1989] hanno proposto una dipendenza "a gradino" della diffusività degli ioni H^+ dalla concentrazione di ioni litio; essi diffondono con difficoltà (D_H^+ molto piccolo) finché la concentrazione di Li^+ non si riduce al di sotto di una soglia critica, intorno a 0,2, di concentrazione normalizzata del litio disponibile per lo scambio, il quale è solo il 70% del totale.

Per quanto riguarda le variazioni della diffusività del litio, la si può considerare lentamente decrescente al crescere della concentrazione degli ioni H^+ .

Il modello fornisce, per la profondità del profilo di concentrazione protonica, una fedele dipendenza dalla radice quadrata del tempo di scambio, analogamente alla (3.7), legge della penetrazione del salto d'indice straordinario.

Le equazioni risultano pure adatte alla ricostruzione dei profili di concentrazione in funzione della profondità delle guide *annealed*.

Al termine dello scambio protonico gli ioni H^+ hanno concentrazione pressoché costante fino alla profondità h . L'annealing consente la diffusione in profondità dei protoni, i quali si distribuiscono secondo la legge:

$$C_H(z,t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{h-z}{2\sqrt{D_p t}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{h+z}{2\sqrt{D_p t}} \right) \right] \quad (3.15)$$

dove C_0 è la concentrazione iniziale della regione scambiata, z la profondità, t il tempo, D_p la diffusività efficace.

Si è potuta dunque valutare, per confronto coi risultati sperimentali, la diffusività D_p ; il modello consente di determinare i parametri di scambio e annealing necessari ad ottenere un desiderato profilo di concentrazione ionica.

Ciò non consente tuttavia, almeno in via diretta, "l'ingegnerizzazione" delle caratteristiche ottiche della guida. Si rivela infatti errato il presupposto di una corrispondenza biunivoca (e in special modo lineare) fra la concentrazione protonica e le caratteristiche ottiche.

Detto in altro modo, guide con profili d'indice coincidenti possono avere diversi profili di concentrazione protonica e differire, per esempio, nell'ammontare delle perdite per scattering.

Il legame tra concentrazione di protoni H^+ e proprietà ottiche è complesso. Le prime indagini si devono agli stessi Jackel e Rice. Un primo modello fu proposto in [Howerton et al, 1991], ma i contributi di Korkishko, Fedorov, Baldi, El Hadi, De

Micheli sono stati determinanti [Korkishko et al., 1996], [Baldi et al., 1998]. Essenziali si sono mostrati l'analisi cristallografica a raggi X e lo studio degli spettri di assorbimento nell'infrarosso dopo lo scambio.

L'esame di una varietà di guide ottenute al variare dei parametri di scambio e annealing ha portato all'individuazione di 7 fasi cristallografiche nel niobato di litio PE. Esse sono indicate con α , κ_1 , κ_2 , β_1 , β_2 , β_3 , β_4 .

Tali fasi sono facilmente individuabili in un piano nel quale si rappresentino in ascissa l'elemento ϵ_{33} del tensore di stress del cristallo (espressione della deformazione relativa della cella elementare nella direzione dell'asse cristallografico) e in ordinata il salto d'indice straordinario Δn_e .

La deformazione ϵ_{33} è pressoché proporzionale alla concentrazione di idrogeno x. Si riporta in figura 3.4 il "diagramma delle fasi", secondo la denominazione adottata in [Korkishko et al., 1996].

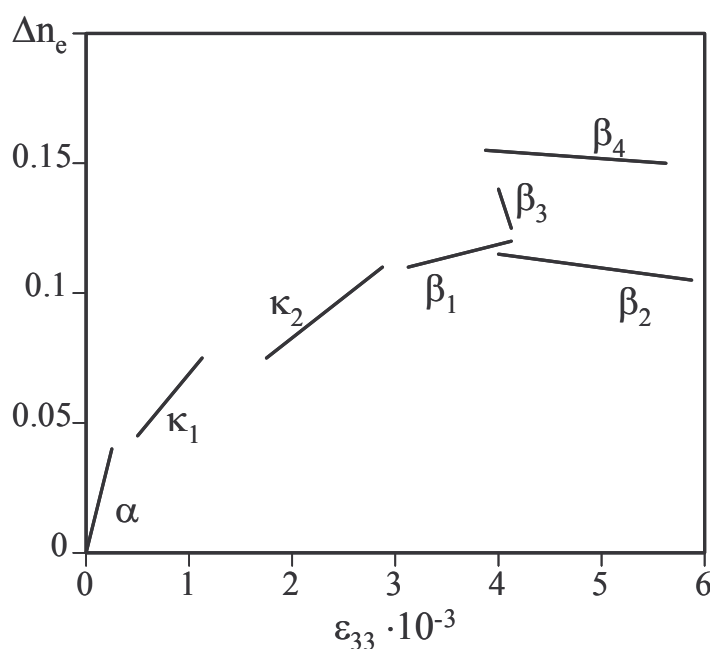


Figura 3.4: Salto d'indice in funzione dello stress; diagramma delle fasi cristallografiche dell' $H_xLi_{(1-x)}NbO_3$.

In ciascuna delle fasi la dipendenza del salto d'indice con l'ascissa è lineare, ma le pendenze cambiano nel passaggio dall'una all'altra.

La fase α presenta un basso incremento d'indice (0,03). E' ottenibile con scambio in fusi di bassa acidità (SPE), ad esempio AB+pBL con $\rho > 2,6\%$; in tale condizione si trova il niobato di litio delle guide PE_{III} citate in precedenza. Le perdite di propagazione sono basse (<0,5 dB/cm), e il legame tra salto d'indice e concentrazione x di ioni H^+ praticamente lineare. La scarsa alterazione dei parametri della cella giustifica l'assenza di apprezzabili variazioni dei coefficienti elettro-ottici e non lineari rispetto al cristallo non scambiato.

Le fasi β sono pure ottenibili per scambio diretto in bagni di elevata acidità ($\rho < 2\%$ per AB+pBL) e le guide sono con indice a gradino. La fase β_1 può esistere da sola. β_2 e β_3 si osservano esclusivamente sovrapposte a uno strato intermedio β_1 di transizione verso il substrato. La fase β_4 è sempre sovrapposta a due strati intermedi β_3 e β_1 .

Anche la fase β_1 presenta basse perdite (0,5 dB/cm), mentre alle restanti sono associate perdite elevate (>1 dB/cm).

Questa complessità delle caratteristiche chimiche giustifica le discrepanze fra le proprietà ottiche di guide realizzate con parametri anche lievemente differenti e magari dotate di profili d'indice confrontabili.

Il degrado delle proprietà elettro-ottiche e non lineari del materiale è correlabile all'occupazione da parte degli ioni H^+ di siti reticolari diversi da quelli degli ioni Li^+ (siti sostituzionali).

Le fasi κ_1 e κ_2 si riscontrano in guide annealed. Non possono essere ottenute tramite PE in sorgente liquida senza una seguente ricottura. La κ_2 si riscontra esclusivamente sovrapposta ad uno strato intermedio nella fase κ_1 . Le perdite di propagazione delle guide in queste fasi sono le più elevate, raggiungendo i 4 dB/cm.

Note le leggi delle variazioni delle concentrazioni ioniche durante gli scambi, il legame fra le concentrazioni e le caratteristiche chimico-fisiche delle guide e le proprietà ottiche delle varie fasi, appare verosimile il controllo di queste ultime agendo opportunamente sui parametri di scambio (acidità, temperatura, durata) e di annealing (temperatura, durata). L'evoluzione delle caratteristiche delle guide durante i processi diviene, alla luce di queste conoscenze, meglio prevedibile.

In particolare, i processi di ricottura, agevolando la diffusione degli ioni H^+ nel cristallo, consentono la "migrazione" delle regioni dello strato scambiato da una fase all'altra, nel verso di una diminuzione della concentrazione protonica, cioè da destra verso sinistra nel diagramma di figura 3.4.

Sono pure comprensibili le ambiguità e le discordanze presenti in letteratura sulle caratteristiche di guide realizzate con processi poco differenti; pur avendo gli stessi profili d'indice, possono mostrare inconciliabili differenze se confrontate dal punto di vista delle perdite, del comportamento elettro-ottico e delle proprietà non lineari.

L'influenza dello scambio protonico sulle proprietà non lineari del niobato di litio è stata oggetto di controversie, con parti opposte a sostenere e negare la possibilità di riportare i coefficienti non lineari a valori tipici del materiale non scambiato mediante trattamenti ad alta temperatura, assunto che nella maggior parte delle circostanze si osserva un significativo degrado della risposta non lineare.

Sebbene questo risulti vero per il cristallo scambiato nella fase β , si sono già sottolineate le buone proprietà non lineari del materiale in fase α .

3.4. Scambio protonico inverso

L'impossibilità di guidare modi con polarizzazione ordinaria nelle guide PE ha stimolato l'evoluzione della tecnologia dello scambio protonico. Per esempio, si sono realizzate guide sovrapponendo l'indiffusione di titanio allo scambio protonico (guide TIPE), trattamento che consente l'innalzamento sia dell'indice ordinario che dell'indice straordinario.

Risale al 1993 [Olivares, Cabrera, 1993] l'introduzione dello scambio protonico inverso per realizzare guide ordinarie su niobato di litio PE. Con il processo di scambio inverso si intende ricostruire alla superficie del cristallo, sottoposto in precedenza a PE, le caratteristiche fisiche ed ottiche del substrato, realizzando dunque uno strato superficiale nel quale l'indice ordinario, recuperando il valore del *bulk*, presenti un massimo locale.

Lo scambio protonico inverso (Reverse Proton Exchange, RPE) consiste di un duplice processo di scambio ionico.

La prima fase consiste in uno scambio protonico (PE) descritto nei paragrafi precedenti. Il secondo passo consiste nell'immersione del cristallo in una sorgente di ioni Li^+ . Essi diffondono nel cristallo, arricchendo gli strati superficiali di Li, mentre l'idrogeno diffonde verso l'esterno. Si riduce così la frazione molare x di ioni H^+ nella regione superficiale della guida costituita da $\text{H}_x\text{Li}_{(1-x)}\text{NbO}_3$, con il recupero delle proprietà del niobato di litio *bulk*, non scambiato. In particolare, l'indice ordinario cresce e l'indice straordinario diminuisce. In figura 3.5(a) si schematizza il processo.

Al termine del doppio scambio si ottiene dunque una struttura a due strati: al di sopra del substrato si ha una regione PE e, sovrapposta ad essa, si trova uno strato a scambio inverso. La polarizzazione straordinaria è confinata nella guida sepolta, la polarizzazione ordinaria nella guida superficiale (figura 3.5(b)).

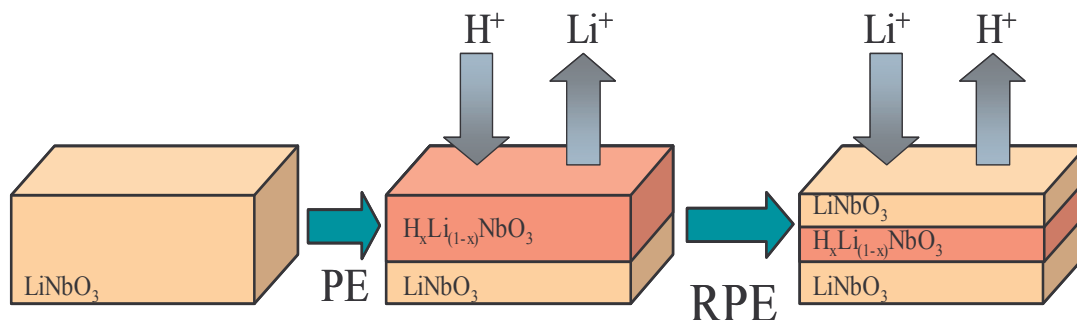


Figura 3.5(a): Scambio protonico inverso. Le due fasi del processo tecnologico.

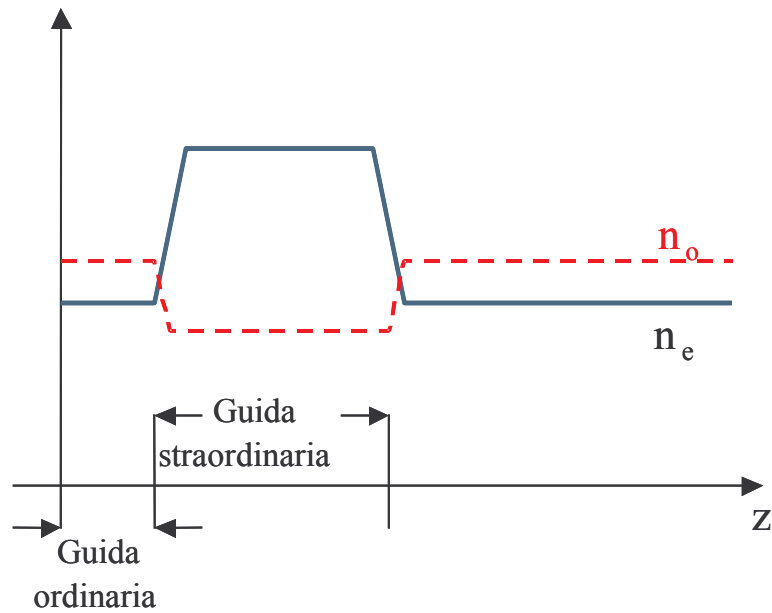


Figura 3.5(b): Andamento qualitativo degli indici di rifrazione con la profondità in guide RPE planari.

La guida sepolta manifesta, rispetto al semplice PE, una riduzione delle perdite di propagazione, attribuibile al minore scattering superficiale, oltre che ad un'eventuale variazione della fase cristallografica (es. $\beta_2 \rightarrow \beta_1$). Il campo è ben confinato in profondità nel cristallo ed interagisce debolmente con le imperfezioni di superficie.

La maggiore simmetria dei profili modali straordinari della guida sepolta, grazie alla maggiore simmetria del profilo d'indice, consente un migliore accoppiamento delle guide sepolte con le fibre ottiche, tipicamente a simmetria cilindrica.

I vantaggi delle guide RPE si arricchiscono considerando le possibili interazioni non lineari fra i modi della guida superficiale (ordinaria) e della guida sepolta; prima di procedere, tuttavia, esaminiamo i dettagli tecnologici e le metodologie di modello e caratterizzazione per le guide RPE.

La necessità di realizzare, con lo scambio inverso, una barriera d'indice ordinario sufficiente a confinare la radiazione ottica, non consente di effettuare lo scambio diretto in maniera "soffice" (SPE), poiché la guida PE_{III} ottenuta non presenterebbe una diminuzione di indice ordinario tale da costituire una barriera significativa dopo il recupero superficiale del valore di n_o di substrato. Lo scambio diretto avviene allora in bagni di acidità "elevata". Considerando lo scambio in acido benzoico (BA), sono utilizzabili soluzioni diluite con aggiunta di benzoato di litio (LB) all'1% in peso.

Lo scambio diretto è realizzato su campioni x-cut o z-cut. Se il campione è z-cut, la guida straordinaria può sostenere esclusivamente modi TM, la guida ordinaria soltanto modi TE. L'opposto vale per campioni x-cut. Nel seguito si farà riferimento a campioni z-cut.

Sono state sperimentate diverse alternative per la sorgente di ioni Li^+ dello scambio inverso: fuso di $LiNO_3$, di acido benzoico (BA) e benzoato di litio (LB) in proporzione del 10-30%, miscela di $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 in proporzioni 1:10:10.

La temperatura dello scambio inverso varia dai 250 ai 350 °C, la durata può essere di molte ore.

Il profilo ordinario ottenuto dipende dal taglio del cristallo; per cristalli z-cut si ha un andamento di tipo gaussiano del tratto superficiale di incremento, per gli x-cut risulta parabolico.

Lo studio del profilo straordinario nella regione profonda, dove il materiale non subisce lo scambio inverso (ad esempio per graduale asportazione degli strati superficiali della guida RPE) evidenzia che il profilo $\Delta n_e(z)$ è alterato durante lo scambio inverso: esso mostra la tendenza ad addolcirsi, allontanandosi dall'andamento a gradino tipico della guida PE e assumendo una dipendenza graduale.

Questo è spiegabile considerando che lo scambio inverso avviene ad alta temperatura, e il cristallo viene dunque simultaneamente "ricotto" (*annealed*).

Lo scambio inverso influenza anche le regioni non raggiunte dagli ioni Li^+ che indiffondono nel cristallo. Si aggiunge così un ulteriore grado di libertà nella tecnologia, consentendo un elevato grado di controllo, almeno in linea di principio, sulle caratteristiche delle guide, agendo sui parametri delle due fasi di scambio: composizione delle miscele, temperatura e durata. Da questo punto di vista non si può prescindere da un modello cinetico delle reazioni di diffusione e scambio ionico per entrambi i processi, né dalla conoscenza delle proprietà ottiche delle varie fasi cristallografiche dell' $\text{H}_x\text{Li}_{(1-x)}\text{NbO}_3$.

Si riporta in figura 3.6 un esempio di profilo realistico degli indici di rifrazione di una guida RPE.

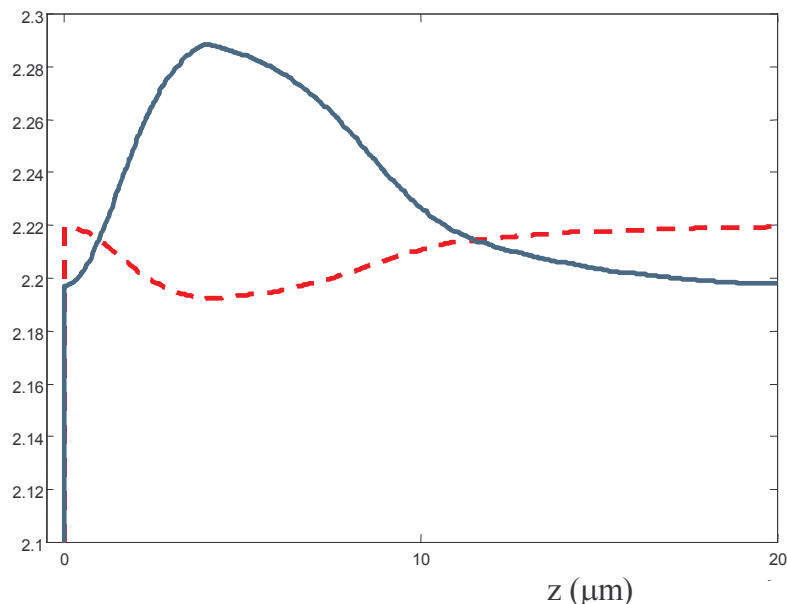


Figura 3.6: Indici di rifrazione in funzione della profondità in una guida planare RPE. Curva continua: indice straordinario. Curva tratteggiata: indice ordinario.

Utilizzando opportune maschere (film sottili metallici, SiO_2) sui campioni durante le fasi di scambio, si possono realizzare geometrie complesse: mascherando il solo scambio diretto si possono realizzare guide a canale “straordinarie” sepolte. Adoperando le maschere solamente durante lo scambio inverso si ottengono canali ordinari sovrapposti ad una regione planare con incremento dell’indice straordinario. Se la maschera viene adoperata durante entrambi i processi si possono costruire guide RPE a canale (figura 3.7).

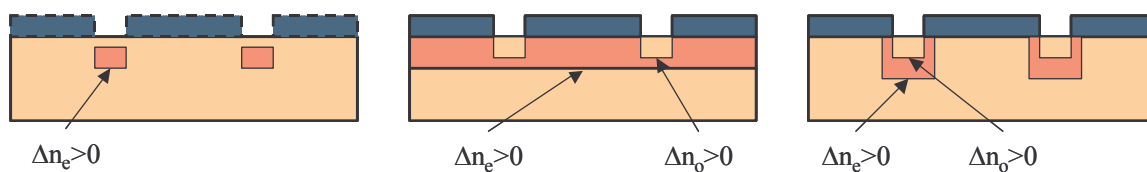


Figura 3.7 : Mascheramento dei processi di scambio per la realizzazione di guide a canale.

3.5. Caratterizzazione lineare delle guide RPE

La caratterizzazione delle guide RPE non è semplice. L’eccitazione dei modi della guida straordinaria mediante prisma o reticolo ha bassissima efficacia, visto che le code evanescenti dei campi dei modi sepolti raggiungono la superficie del cristallo con ampiezza trascurabile.

La misura degli indici efficaci mediante accoppiamento distribuito è dunque inabborabile. Inoltre il profilo straordinario non è monotonicamente decrescente e non si può utilizzare la ricostruzione mediante IWKB.

La piccola profondità della guida superficiale ordinaria non le consente di guidare che pochi modi nel visibile. Pertanto la ricostruzione del profilo è affetta da notevole incertezza. In [El Hadi et al., 1997] si propongono due metodi complementari per la caratterizzazione.

La prima procedura prevede la costruzione di due campioni: il campione RPE ed un campione di “controllo” APE (campione omologo) che subisca, al posto dello scambio inverso, un processo di annealing di pari temperatura e durata dello scambio inverso del primo campione.

Mediante le usuali tecniche di ricostruzione dei profili (IWKB da misure di indici efficaci) si valutano il profilo d’indice straordinario del campione APE di controllo ed il profilo ordinario superficiale del campione RPE. La profondità di penetrazione z_0 del campo del modo ordinario di ordine massimo della guida RPE viene assunta come la profondità fino alla quale si realizza lo scambio inverso (figura 3.8).

La spettroscopia SIMS mostra la completa ricostruzione del niobato di litio alla superficie. Allora si assumono come valori superficiali di n_e ed n_o quelli del substrato. E’ così determinato il salto d’indice Δn_o , nonché il profilo ordinario in superficie e la

profondità z_0 . Per $z > z_0$ (z cresce con la profondità) si assume che il salto d'indice straordinario della guida RPE coincida con quello della guida APE, misurabile direttamente. Alla profondità z_0 si avrà il massimo indice straordinario. Le curve degli indici saranno completate per simmetria l'una rispetto all'altra.

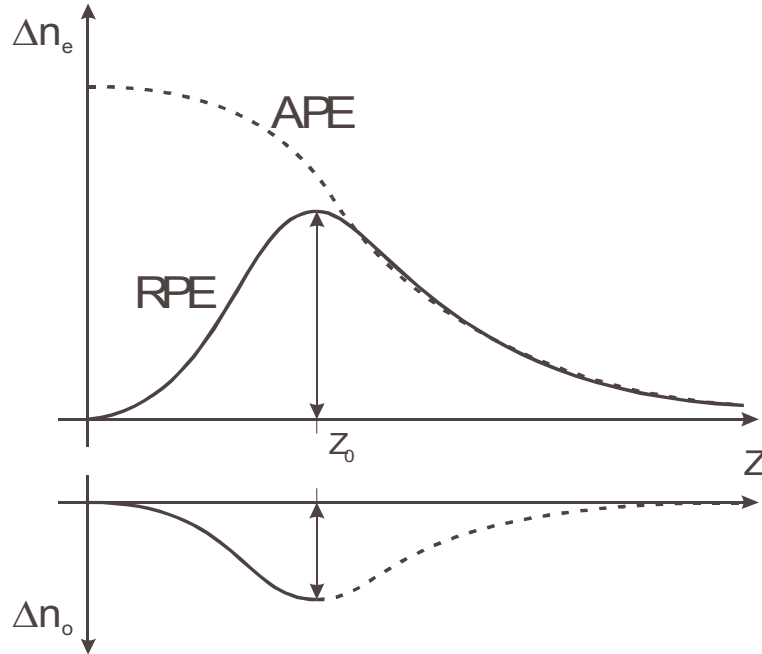


Figura 3.8: Ricostruzione dei profili d'indice RPE col metodo del campione APE omologo.

Il secondo metodo, più complesso, consente di completare e verificare i risultati del primo. Si possono eccitare i modi straordinari della guida sepolta mediante accoppiamento end-fire. Un prisma può in questo caso disaccoppiare dai modi guidati una frazione di potenza sufficiente a generare “*m-lines*” rilevabili. Dalla misura degli angoli di trasmissione si ottengono gli indici efficaci dei modi straordinari.

Si assume un profilo quasi-simmetrico (figura 3.9) per l'indice straordinario, caratterizzato dal salto massimo Δn , dalla profondità z_m del punto di massimo incremento, andamenti gaussiani o esponenziali nelle regioni $0 < z < z_m$ e $z > z_m$. Si ottimizzano i parametri della curva fino ad ottenere la migliore corrispondenza degli indici efficaci calcolabili dall'andamento teorico con l'insieme di indici efficaci misurati sul campione, minimizzando cioè la grandezza:

$$\sum_{i=1}^K (n_{m,eff}(i) - n_{c,eff}(i))^2 \quad (3.16)$$

essendo K il numero di modi, $n_{m,eff}(i)$ l'indice efficace i -mo misurato, $n_{c,eff}(i)$ quello calcolato.

Il profilo stimato con questo metodo è in accordo con quello valutato con la metodologia del campione omologo.

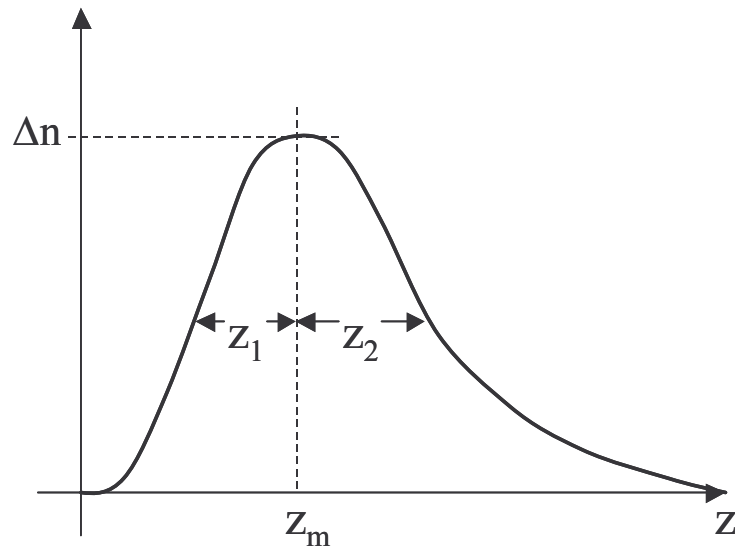


Figura 3.9: Profilo d'indice a campana. Parametri della curva.

La risposta non lineare del niobato di litio sottoposto a scambio protonico dipende dalla fase cristallografica del materiale. Lo scambio inverso introduce un'ulteriore incertezza. Lo scambio del litio e l'annealing del campione provocano la mutazione delle condizioni del materiale che “migra” da una fase all'altra.

Lo scambio protonico con miscela acida, preliminare allo scambio inverso, provoca la riduzione dei coefficienti non lineari. Manca in effetti un'analisi dettagliata degli effetti dello scambio inverso sulle proprietà non lineari. Uno studio in proposito [Rams et al., 1997] suggerisce la possibilità di recuperare valori del coefficiente non lineare d_{33} prossimi a quelli del substrato grazie all'RPE, almeno nella regione superficiale. In particolare si ha evidenza dell'irreversibile effetto di uno scambio iniziale ad elevata acidità ($\rho=0\%$) sul cristallo, che al termine dello scambio inverso presenta d_{33} in superficie prossimo al 50% di quello del substrato.

Qualora invece lo scambio iniziale avvenga in presenza di diluizione con benzoato di litio all'1%, il recupero della non linearità d_{33} è pressoché totale.

La dipendenza del coefficiente d_{31} (di interesse in questo studio) dai parametri del processo non è nota; se però il cristallo alla superficie del campione recupera completamente le caratteristiche del substrato, si può inferire il ripristino anche del valore di d_{31} .

L'attrattiva delle guide a scambio inverso per i processi non lineari è dovuta pure ad un'altra interessante proprietà evidenziata in [El Hadi, De Micheli]. La guida sepolta (straordinaria), grazie alla simmetria dei modi, consente una maggiore sovrapposizione dei profili modali, fornendo valori dell'integrale di overlap (vedi equazione (2.40)) significativamente maggiori che in guide PE o APE. Si ha dunque l'incremento dei rendimenti nei fenomeni di non linearità quadratica.

3.6. Duplicazione di frequenza in guide RPE

Nelle guide RPE sono possibili interazioni non lineari di differenti tipologie. Il salto d'indice straordinario ottenibile per le guide sepolte ed il salto ordinario superficiale sono tali da consentire il phase-matching, a temperature prossime a quella ambiente, tra due modi copolarizzati straordinari simultaneamente guidati dalla guida sepolta (phase-matching modale) oppure tra due modi con polarizzazioni ortogonali guidati l'uno dalla guida straordinaria sepolta e l'altro dalla guida ordinaria superficiale (phase-matching birifrangente e modale). L'accoppiamento tra le due polarizzazioni è in questo secondo caso reso possibile dall'elemento d_{31} del tensore di non linearità quadratica, essendo invece attribuibile all'elemento d_{33} nel primo. La birifrangenza del cristallo è, nelle guide RPE, pienamente compensabile mediante l'incremento di indice straordinario.

Adottando un tipico salto d'indice straordinario ottenibile nelle guide RPE è possibile tracciare la curva di dispersione degli indici straordinario ed ordinario e dei corrispondenti incrementi (figura 3.10). Si possono individuare gli intervalli di lunghezze d'onda del campo a fondamentale per i quali è possibile avere il phase-matching nelle due configurazioni. Si sono considerate le equazioni di Sellmeier per il substrato, salti d'indice tipici per campioni RPE, e le dispersioni dei salti d'indice con λ (3.8) moltiplicate per un fattore di scala per ottenere, a $\lambda=633\text{nm}$, i valori misurati. Si sovrappongono a queste, in tratteggio, le curve relative alla seconda armonica a $\lambda/2$.

Poiché i valori di substrato e massimo (o minimo per l'indice ordinario) delimitano l'intervallo dei possibili indici efficaci dei modi guidati, si possono individuare le lunghezze d'onda per le quali si può conseguire il phase-matching in una delle due configurazioni descritte, valutando gli intervalli di sovrapposizione delle regioni delimitate dalle curve.

Se risulta $\lambda > 1,05 \mu\text{m}$ può aversi phase-matching fra un modo a fondamentale straordinario (di basso ordine dovendo avere valore elevato dell'indice efficace secondo il diagramma) e un modo a $\lambda/2$ straordinario (di ordine elevato, indice efficace prossimo all'estremo inferiore).

Risulta limitato in questo caso il valore dell'integrale di overlap per i citati fenomeni di cancellazione dovuti alle numerose variazioni del segno del profilo modale a seconda armonica.

E' pure possibile il phase-matching fra modo a fondamentale ordinario e a seconda armonica straordinario, guidato nella regione sepolta, nel caso in cui sia $\lambda > 1,075 \mu\text{m}$.

Un'indagine su questo secondo tipo di interazione è stata condotta in [Di Lallo et al., 2001]. In tale studio si è messo a punto un modello numerico di SHG nelle guide RPE. Si sono esaminati diversi profili d'indice, ottenendo interessanti rendimenti di conversione, anche a temperatura ambiente.

Occorre dire che, oltre alla descritta generazione di SH in modi guidati, può aversi il trasferimento di potenza verso modi di radiazione di substrato (generazione Cerenkov) oppure verso modi peculiari delle guide RPE, non confinati (leaky-modes).

La propagazione dei campi e la generazione di SH sono stati studiati mediante due modelli: un simulatore BPM ed un risolutore numerico per le equazioni dei modi accoppiati (CMT, Coupling Mode Theory).

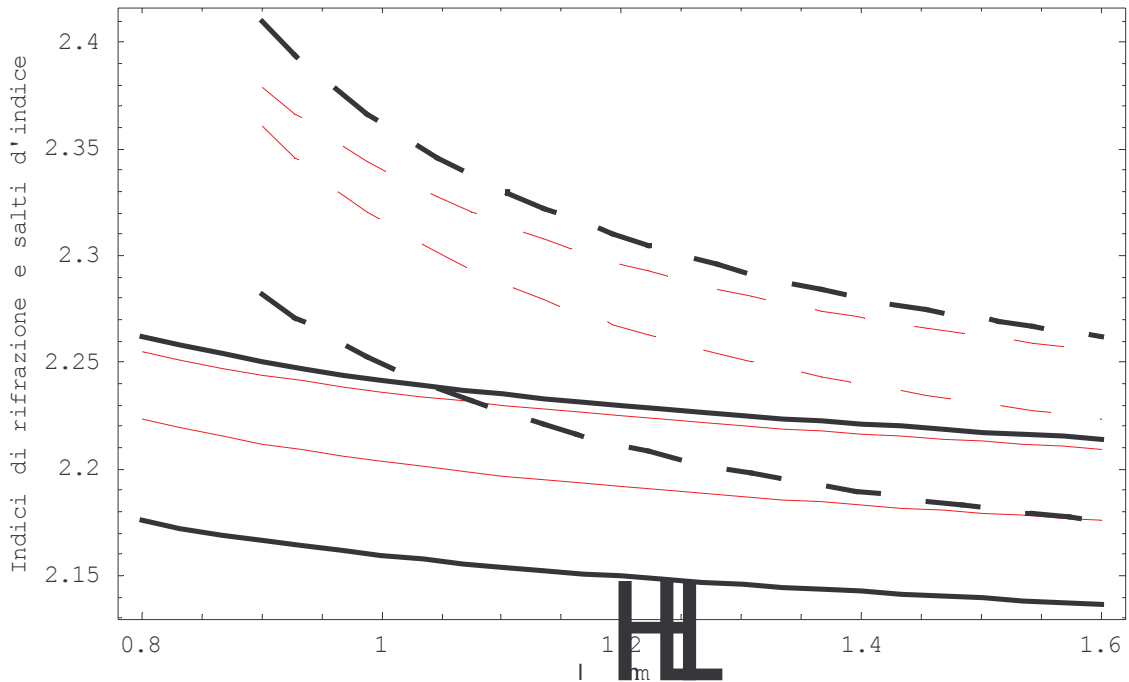


Figura 3.10: Tratto sottile continuo: $n_o(\lambda)$ e $n_o(\lambda)+\Delta n_o(\lambda)$. Tratto spesso continuo: $n_e(\lambda)$ e $n_e(\lambda)+\Delta n_e(\lambda)$. In tratteggio i valori a $\lambda/2$.

Nel BPM si risolvono numericamente le equazioni dei campi senza alcuna ipotesi preliminare sui modi interagenti, imponendo esclusivamente, come condizione iniziale, l'ampiezza del modo ordinario a fondamentale e valutando l'evoluzione dei campi nel corso della propagazione.

Con la CMT lo studio si concentra sulle interazione fra il modo a fondamentale e alcuni dei modi guidati a seconda armonica.

Si trascura così l'eventualità del trasferimento di potenza fra modi non strettamente "confinati", fenomeno che la simulazione BPM ha messo in evidenza, sottolineandone l'importanza. Esistono infatti "quasi-modi" della guida ordinaria che non sono confinati nella guida superficiale e penetrano nel substrato per *tunnelling* attraverso la debole barriera d'indice ordinario; questi presentano un'elevata sovrapposizione con i modi di seconda armonica, contribuendo significativamente al rendimento di conversione.

L'analisi su 5 diversi profili RPE di campioni z-cut ha mostrato che solo in 3 casi la seconda armonica generata è confinata dalla guida straordinaria, ed i rendimenti valutati col BPM sono in tutti i casi superiori di qualche ordine di grandezza ai risultati del modello CMT.

