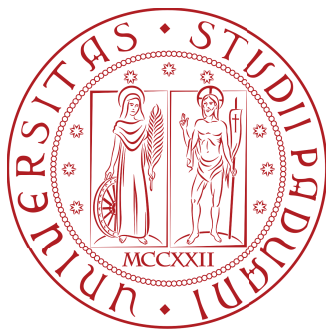




UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Opto-microfluidica: studio di fenomeni fotoindotti in cristalli liquidi

Relatore

Prof. Cinzia Sada

Correlatore

Prof. Annamaria Zaltron

Laureando

Vittoria Pavanello

Anno Accademico 2020/2021

Indice

Introduzione	v
1 Niobato di Litio	1
1.1 Composizione e struttura cristallina	1
1.2 Proprietà fisiche	2
1.2.1 Birifrangenza	2
1.2.2 Effetto elettro-ottico	3
1.2.3 Piroelettricità	3
1.2.4 Effetto fotovoltaico	4
1.2.5 Effetto fotorifrattivo	4
1.3 Drogaggio del niobato di litio - Fe:LiNbO_3	4
1.3.1 Effetto fotorifrattivo: modello a un centro	5
2 Apparato e tecniche sperimentali	7
2.1 Dispositivo opto-microfluidico in Fe:LiNbO_3	7
2.2 Set-up sperimentale	8
2.3 Cristalli liquidi	9
2.3.1 Cristalli liquidi 5CB	9
2.3.2 Ancoraggio	11
2.3.3 Misure di orientazione dei cristalli liquidi	11
3 Analisi di orientamento dei cristalli liquidi tramite misure di trasmittanza ottica in luce polarizzata	13
3.1 Misure preliminari	13
3.1.1 Processo di misura	13
3.1.2 Analisi tramite legge di Malus	14
3.2 Misure con cristalli liquidi	17
3.2.1 Processo di misura e legge di Malus	17
3.2.2 Stima dell'angolo di rotazione	20
Conclusioni	21

Introduzione

In tempi recenti l'attenzione verso il campo della microfluidica ha permesso un sempre più ampio sviluppo delle sue applicazioni, basate sul controllo e sulla manipolazione di sostanze liquide su scale micrometriche. Una specifica branca di interesse riguarda la microfluidica a gocce, che sfrutta singoli volumi microscopici di liquido allo scopo di realizzare confinamento in regioni straordinariamente limitate di spazio. Un simile meccanismo fornisce la potenzialità di inglobare campioni di materiale biologico o sintetizzare reazioni chimiche in volumi micrometrici.

Le possibilità applicative della microfluidica possono ulteriormente ampliarsi grazie all'integrazione di sistemi ottici. L'opto-microfluidica permette infatti la creazione di dispositivi *Lab-on-a-Chip* (LOC), ossia dispositivi miniaturizzati con capacità di analisi in diversi possibili settori, da quello chimico a quello medico, con estrema semplicità di trasporto dell'apparato intero. Al microcircuito fluidico è solitamente affiancato uno stadio ottico esterno atto ai processi di misura e campionamento, che in campo opto-microfluidico risulta integrato nel chip stesso. In questo modo si è in grado di eliminare ingombranti apparecchiature esterne che limitano i vantaggi di un sistema LOC. Proprio per questi e ulteriori vantaggi, l'opto-microfluidica sta riscontrando negli ultimi anni crescente interesse nella comunità scientifica, alla ricerca di soluzioni che coinvolgano una sempre migliore sintesi tra le conoscenze fluidiche e ottiche.

Il dispositivo opto-microfluidico in esame consiste in un *Lab-on-a-Chip* atto alla generazione e rivelazione di gocce. Esso è realizzato in niobato di litio (LiNbO_3), un cristallo diffusamente utilizzato nell'ambito ottico e caratterizzato da singolari proprietà elettro-ottiche, piroelettriche, fotovoltaiche e fotorifrattive. Il dispositivo sfrutta inoltre, alla sua sommità, un substrato otticamente attivo di niobato di litio drogato con ferro (Fe:LiNbO_3): il processo di doping ha il vantaggio di accrescere l'effetto fotorifrattivo, aumentando la capacità del LiNbO_3 di implementare campi elettrici fotovoltaici. Grazie alle sue proprietà, il cristallo è infatti in grado di convertire campi ottici ottenuti tramite illuminazione esterna in campi fotovoltaici, i quali possono essere opportunamente regolati. Un simile sistema permette di rimuovere la necessità di includere elettrodi, evitando il contatto con materiali esterni.

Il presente lavoro di tesi si propone di studiare le applicazioni di questo materiale. L'approccio considerato per quantificare e qualificare il campo elettrico fotovoltaico prodotto dal Fe:LiNbO_3 sfrutta l'inserimento di cristalli liquidi confinati all'interno delle gocce che percorrono i canali microfluidici dell'apparato. Grazie alla specifica sensibilità di tali cristalli alla presenza di un campo elettrico è possibile combinare la proprietà di allineamento di queste molecole con la capacità del Fe:LiNbO_3 di generare campo elettrico quando illuminato; è così possibile misurare l'effetto di ri-orientamento indotto dal campo fotovoltaico e quantificarne l'entità in base a misure di allineamento dei cristalli liquidi stessi.

L'obiettivo è allora analizzare i fenomeni fotoindotti sui cristalli liquidi contenuti nei canali microfluidici (confinati in gocce) del dispositivo basato su niobato di litio in esame. In particolare, ci si propone di caratterizzare il fenomeno di allineamento dei cristalli, sfruttando dati raccolti mediante misure di trasmittanza in luce polarizzata attraverso guide di luce integrate nel LiNbO_3 e trasversali al canale microfluidico.

Capitolo 1

Niobato di Litio

1.1 Composizione e struttura cristallina

Il niobato di litio (LiNbO_3) è un materiale cristallino artificiale non reperibile in natura, sintetizzato per la prima volta in laboratorio nel 1928. La sua struttura e le sue proprietà sono state successivamente studiate e approfondite nei laboratori Bell durante gli anni '60.

A temperatura ambiente il niobato di litio si presenta come un solido cristallino insolubile in acqua. Esso rappresenta un composto all'interno del sistema pseudo-binario Li_2O - Nb_2O_5 (unico per le sue possibilità applicative in campo ottico), il cui diagramma di fase è presentato in Figura 1.1. Solitamente questa sostanza è coltivata tramite tecnica di crescita Czochralski; tale metodo permette di ottenere la composizione congruente del LiNbO_3 , corrispondente al massimo della curva solido-liquido e caratterizzata da una proporzione 51.55 mol% Nb_2O_5 – 48.45 mol% Li_2O .

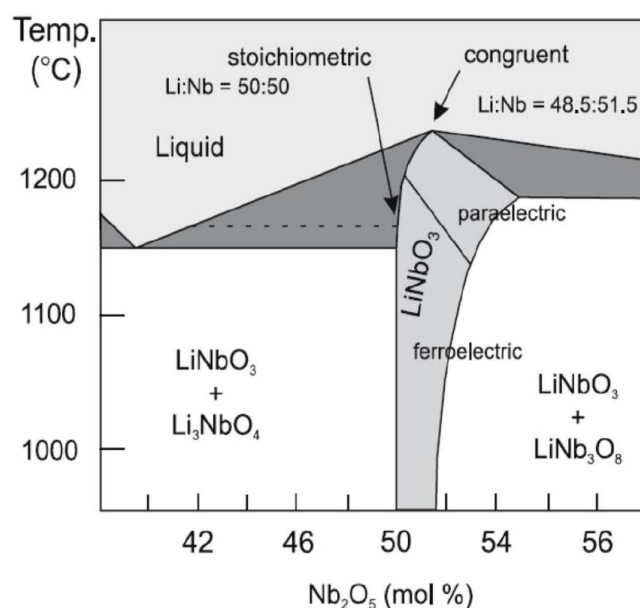


Figura 1.1: Diagramma di fase del sistema pseudo-binario Li_2O - Nb_2O_5

Il niobato di litio è un materiale la cui struttura cristallina è fortemente influenzata dalla temperatura del campione stesso. Gli ioni di ossigeno si ripartiscono in distribuzioni planari triangolari ruotate tra loro di piano in piano, definendo un reticolo simile alla configurazione esagonale compatta. La collocazione degli ioni niobato e litio risulta dipendente dalla temperatura del cristallo, con riferimento al punto di Curie (la temperatura di Curie del LiNbO_3 si aggira attorno a un valore di $T_{\text{Curie}} \sim 1140^\circ\text{C}$). Nel caso in cui $T > T_{\text{Curie}}$ il materiale si trova nella sua fase paraelettrica per cui la polarizzazione del cristallo è nulla. In questo caso la struttura cristallina alterna ioni di niobio, di litio e vacanze secondo collocazioni simmetriche in riferimento ai piani di ossigeno: gli ioni di Li sono inseriti al centro dei triangoli formati dagli O^{2-} mentre gli ioni di Nb si collocano al centro di strutture tetraedriche definite da due triangoli di ossigeno su piani consecutivi. Tale configurazione è raffigurata in Figura 1.2(b) [2].

Per temperature inferiori al punto di Curie entrambe le specie ioniche di Nb e Li risultano traslate lungo la direzione ortogonale ai piani degli ioni O^{2-} (individuata nello specifico come direzione $\hat{c}$), secondo due percorsi a lunghezza diversa; la struttura è riassunta in Figura 1.2(b) [1]. In questa situazione il materiale presenta comportamento ferroelettrico, contraddistinguendosi per una specifica polarizzazione. Nella fase ferroelettrica si individuano una simmetria rotazionale attorno alla direzione $\hat{c}$ e simmetria planare rispetto a tre possibili piani passanti per $\hat{c}$ ottenuti ciascuno ruotando il precedente piano di 60° .

Il cristallo di niobato di litio permette di considerare diverse conformazioni per la cella unitaria cristallina (romboedrico, esagonale e ortoesagonale). In generale viene presa a riferimento la cella ortoesagonale. Nella seguente trattazione si vuole individuare l'asse $\hat{c}$ come asse z per il sistema di riferimento, l'asse y appartenente a un piano di simmetria del cristallo e l'asse x conseguentemente individuato. Tale sarà il sistema di riferimento considerato nelle sezioni successive.

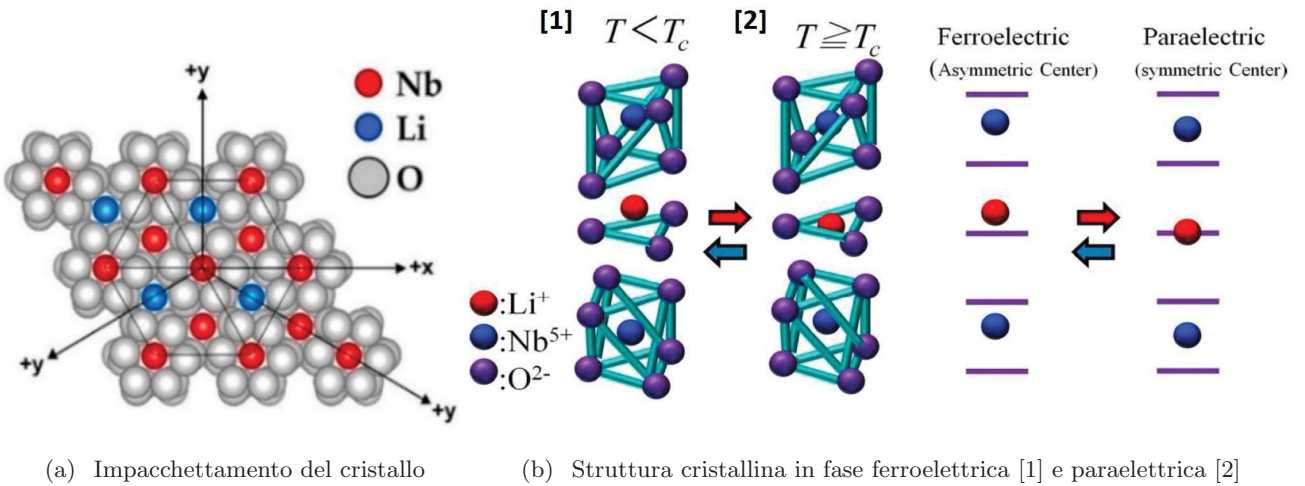


Figura 1.2: Disposizione atomica del LiNbO_3

1.2 Proprietà fisiche

1.2.1 Birifrangenza

Per via della sua struttura, il niobato di litio è un materiale otticamente anisotropo: conseguentemente, il vettore spostamento $\vec{D}$ che si sviluppa all'interno del cristallo è in dipendenza dal campo elettrico

esterno $\vec{E}$ applicato e dal tensore (di ordine 2) di permittività elettrica $\hat{\epsilon}$. Il tensore $\hat{\epsilon}$ assume forma secondo

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

Nel sistema di riferimento scelto è inoltre possibile rappresentare i due indici di rifrazione ordinario e straordinario rispettivamente come

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

Mentre n_o individua l'indice di rifrazione per radiazione incidente polarizzata lungo la direzione perpendicolare a $\hat{c}$, n_s stima l'indice di rifrazione nel caso di polarizzazione incidente parallela a $\hat{c}$ stesso. I due indici dipendono dalla lunghezza d'onda incidente, dalla composizione specifica del cristallo e dalla temperatura e possono stimarsi con buon accordo attraverso formula di Sellmeier.

1.2.2 Effetto elettro-ottico

Gli indici di rifrazione n_o , n_s del materiale risultano modificati quando viene applicato un campo elettrico esterno. Nell'ipotesi di campi elettrici poco intensi (tipicamente $E < 65 \frac{\text{kV}}{\text{mm}}$) si dimostra che, in caso di campo con sola componente lungo l'asse z $\vec{E} = (0, 0, E_z)$, l'alterazione di n_o , n_s per il LiNbO_3 ha andamento lineare in E_z secondo:

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

in cui r_{ijk} è la componente ijk -esima del tensore di effetto ottico lineare. Nell'eventualità di un campo elettrico con sola componente non nulla perpendicolare all'asse ottico $\hat{c}$, secondo $\vec{E} = (E_x, 0, 0)$, le espressioni diventano

$$\Delta n_o = -\frac{1}{2}n_o^3 r_{22} E_x \quad \Delta n_s = 0$$

1.2.3 Piroelettricità

La disposizione degli ioni niobato e litio è in dipendenza dalla temperatura della struttura cristallina. Al di sotto del punto di Curie il niobato di litio manifesta polarizzazione spontanea $\vec{P} = P\vec{u}$. Tale polarizzazione dipende dalla temperatura ed è regolata dal tensore piroelettrico

$$\hat{p} = \begin{bmatrix} \frac{\partial P_x}{\partial T} \\ \frac{\partial P_y}{\partial T} \\ \frac{\partial P_z}{\partial T} \end{bmatrix}$$

Nel caso del niobato di litio si verifica che il solo coefficiente $\frac{\partial P_z}{\partial T}$ (dunque riferito all'asse z precedentemente identificato con la direzione $\hat{c}$) è non nullo e definisce la costante piroelettrica $\lambda = -4.0 \cdot 10^{-5} \text{ C}/(\text{K} \cdot \text{m}^2)$. Il segno negativo evidenzia che durante il raffreddamento la polarizzazione ha verso parallelo all'asse z di riferimento, individuando come superficie positivamente carica la faccia superiore del cristallo.

La formazione di distribuzioni superficiali di carica determina l'insorgere di un campo elettrico $\vec{E}_{\text{piro}}$

la cui espressione esplicita può trovarsi a partire dalla variazione di temperatura ΔT

$$\vec{E}_{\text{piero}} = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0}\lambda\Delta T\vec{u}$$

Il campo ha medesima direzione ma verso opposto a $\vec{P}$.

Oltre alla variazione termica si dimostra che anche uno sforzo esterno può dar origine a polarizzazione, evidenziando la piezoelettricità del LiNbO_3 .

1.2.4 Effetto fotovoltaico

Un'ulteriore proprietà caratterizzante del niobato di litio è messa in evidenza quando questo è esposto a una sorgente luminosa. La presenza di un'illuminazione esterna determina l'insorgere di effetto fotovoltaico per il cristallo: in tal caso il LiNbO_3 sviluppa al suo interno una corrente stazionaria. Di fatto, il materiale può descriversi ipotizzando una buca di potenziale che confina gli elettroni in banda di valenza più bassa nella direzione dell'asse ottico $\hat{c}$, stabilendo una direzione preferenziale lungo la quale gli elettroni eccitati da fotoni incidenti e liberati tendono a muoversi. La corrente elettrica generata può stimarsi secondo

$$j_{phv} = \beta_{ijk}e_j e_k^* I \quad (1.1)$$

La formulazione coinvolge le componenti del tensore fotovoltaico $\hat{\beta}$, i vettori polarizzazione della radiazione incidente e_j , e_k e la sua intensità I .

1.2.5 Effetto fotorifrattivo

In conseguenza al simultaneo verificarsi degli effetti elettro-ottico e fotovoltaico nel LiNbO_3 , il cristallo manifesta un'ulteriore proprietà distintiva: la combinazione dei due meccanismi dà infatti origine all'effetto fotorifrattivo che consiste nell'alterazione degli indici di rifrazione del materiale quando questo è esposto a una sorgente luminosa non uniforme.

L'illuminazione esterna disomogenea del niobato di litio conduce a una fotoeccitazione dei portatori di carica, permettendo a questi di raggiungere la banda di conduzione e muoversi nel materiale. Nello specifico, l'effetto è strettamente legato alla presenza di impurità, intrinseche o estrinseche, che determinano la possibile cessione di portatori di carica eccitati (donatori) e il successivo intrappolamento di questi (accettori). I portatori tendono a raggiungere una zona di buio, generando così una densità di carica spaziale (negativa). La presenza di zone distinte a densità di carica netta positiva e negativa dà vita a un campo elettrico definito di carica spaziale. Tale campo impone per effetto elettro-ottico una variazione degli indici di rifrazione.

All'interno del niobato di litio, gli ioni Nb ricoprono il ruolo di impurezze, sia in quanto donatori nella specie Nb^{4+} sia da accettori con gli ioni Nb^{5+} . Di frequente il LiNbO_3 viene appositamente drogato con ferro: esso può sia assumere lo stato Fe^{2+} con comportamento donore sia Fe^{3+} da accettore, accentuando in tal modo l'effetto fotorifrattivo del cristallo.

1.3 Drogaggio del niobato di litio - $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$

Come appena anticipato, il drogaggio tramite un metallo di transizione a più stati di valenza come il ferro apporta vantaggiose modifiche al materiale in esame, amplificando l'effetto rifrattivo e condizio-

nando i processi di trasporto. Allo scopo di analizzare in completo il comportamento del Fe:LiNbO_3 e capire come questo sia in grado di produrre segnali elettrici, si vuole descrivere la panoramica dei fenomeni di trasporto che lo contraddistinguono.

La densità di corrente totale che percorre il cristallo è principalmente definita dai contributi di deriva, di diffusione e fotovoltaico di volume, secondo la relazione vettoriale $\vec{j}_{tot} = \vec{j}_{drift} + \vec{j}_{diff} + \vec{j}_{phv}$.

Il campo elettrico esterno $\vec{E}$ impone un moto di deriva per elettroni e lacune, comportando la generazione di una densità di corrente espressa tramite relazione di Ohm

$$\vec{j}_{drift} = q\hat{\mu}N\vec{E} = \hat{\sigma}\vec{E}$$

dove $\hat{\mu}$ è il tensore di mobilità mentre $\hat{\sigma} := q\hat{\mu}N$ il tensore di conducibilità elettrica dei portatori di carica in considerazione.

La presenza di gradienti di densità dei portatori di carica N all'interno del materiale, con la determinazione di una distribuzione non omogenea di N , implica la formazione di una corrente di diffusione secondo

$$\vec{j}_{diff} = -q\hat{D}\nabla N$$

con $\hat{D}$ tensore di diffusione (nel caso isotropo semplicemente $D = \frac{\mu k_B T}{q}$).

Il contributo di effetto fotovoltaico alla $\vec{j}_{tot}$ più significativo è associato alla componente parallela all'asse ottico $\hat{c}$; in questo caso, per il Fe:LiNbO_3 , l'espressione 1.1 già ricavata nella Sezione 1.2.4 assume una formulazione specifica per la componente lungo $\hat{c}$

$$j_{phv} = \alpha k_G I$$

α è costante di assorbimento del Fe:LiNbO_3 , in dipendenza dalla composizione del cristallo in esame; k_G è la costante di Glass, influenzata dall'anisotropia del materiale ($k_{G_{\text{Fe:LiNbO}_3}} = 2.8 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}}{\text{V}}$).

1.3.1 Effetto fotorifrattivo: modello a un centro

Il primo modello teorico per la spiegazione dell'effetto fotorifrattivo fu individuato da Vinetskii e Kukhtarev sfruttando una descrizione a un centro. La soluzione proposta risolve in maniera efficace il comportamento del niobato di litio dopato quando illuminato con sorgenti a bassa intensità. Gli unici centri rifrattivi valutati applicando il modello sono gli ioni Fe^{2+} , in grado di liberare un elettrone in banda di conduzione quando fotoeccitati; questo può ricombinarsi con l'altro tipo di ione del ferro aggiunto al materiale, gli accettori Fe^{3+} . Complessivamente tale dinamica si può tradurre in delle condizioni che coinvolgono le densità dei portatori di carica N_i ($i = e, h$) e degli ioni $N_{\text{Fe}^{2+}}$, $N_{\text{Fe}^{3+}}$, riassunte nel sistema

$$\begin{cases} \frac{\partial N_i}{\partial t} = (sI + \beta_T)N_{\text{Fe}^{2+}} - \gamma_i N_i N_{\text{Fe}^{3+}} - \frac{\nabla \cdot \vec{j}_{tot}}{q} \\ \frac{\partial N_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = -\frac{\partial N_{\text{Fe}^{3+}}}{\partial t} = -(sI + \beta_T)N_{\text{Fe}^{2+}} + \gamma_i N_i N_{\text{Fe}^{3+}} \\ \vec{j}_{tot} = q\mu_i N_i \vec{E} - qD_i \nabla N_i + sN_{\text{Fe}^{2+}} k_G I \hat{j} \end{cases}$$

s è sezione d'urto dell'assorbimento fotonico, I l'intensità della radiazione incidente, γ_i il coefficiente di ricombinazione; le altre grandezze sono definite come nei paragrafi precedenti.

In aggiunta si può dedurre l'entità del campo elettrico di carica spaziale $\vec{E}_{sc}$ risentito per effetto

fotorifrattivo grazie alla risoluzione dell'equazione di Poisson

$$\nabla \cdot (\hat{\epsilon}\epsilon_0 \vec{E}) = q(N_i + \Delta N_{Fe^{2+}})$$

La risoluzione del sistema è semplificata se si considerano ipotesi aggiuntive, come l'approssimazione adiabatica: in questo caso il passaggio da stato iniziale a condizione di quasi equilibrio è estremamente rapido, per cui si può supporre che $\frac{\partial N_i}{\partial t} = 0$. Allora, si ottiene che anche la variazione temporale di densità di ioni Fe^{2+} è molto contenuta (anche se non nulla per il continuo processo di liberazione di elettroni), ovvero $\frac{\partial N_{Fe^{2+}}}{\partial t} \sim 0$. In tali ipotesi si ricava la densità costante dei portatori di carica

$$N_i = \frac{sI + \beta_T}{\gamma_i} \frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}}$$

Con questo calcolo si deriva un'espressione per la conducibilità del $Fe:LiNbO_3$

$$\sigma_i = q\mu_i \frac{sI}{\gamma_i} \frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} + q\mu_i \frac{\beta_T}{\gamma_i} \frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}}$$

La scrittura mette in luce due contributi alla σ_i : il primo termine rappresenta la fotoconducibilità, proporzionale all'intensità della sorgente luminosa introdotta (nulla nel caso di assenza di illuminazione); il secondo è la conducibilità di buio, indipendente da radiazione incidente ma sensibile all'eccitazione termica dei portatori di carica.

Capitolo 2

Apparato e tecniche sperimentali

2.1 Dispositivo opto-microfluidico in Fe:LiNbO₃

Il sistema LOC opto-microfluidico in esame può schematizzarsi come sintesi di diverse componenti. L'elemento principale del set-up sperimentale è il dispositivo microfluidico (in grigio nella rappresentazione di Figura 2.1 e 2.2). Complessivamente esso ha dimensione di (3×2) cm ed è realizzato in LiNbO₃ (cristallo x-cut). Il dispositivo si concentra sullo studio della microfluidica a gocce, sfruttando un generatore passivo di gocce e un circuito a giunzione T per l'inserimento di queste nella fase dispersiva che percorre il canale principale, data da acqua purificata tramite sistema Milli-Q® Reference. Come visibile in Figura 2.3, il circuito a giunzione T è formato dall'intersezione di due appositi canali posti perpendicolarmente tra loro. Entrambi hanno ampiezza $w = 200 \mu\text{m}$ e altezza $h = 100 \mu\text{m}$, permettendo il passaggio di volumi micrometrici di sostanze fluide. Il canale di immissione per le gocce risulta sigillato in una delle due estremità realizzando così la configurazione a giunzione T attesa. Le gocce sono costituite di esadecano 5, con aggiunta di un tensioattivo (SPAN R 80)6 in fase continua allo 0.08% per aumentare la tensione superficiale che si sviluppa tra i due liquidi. Oltre ai canali interni, sul dispositivo sono state costruite delle guide d'onda ottenute tramite processo di diffusione termica con titanio. Queste consentono la propagazione guidata di un fascio laser rosso che permette di eseguire misure di trasmittanza ottica sul fenomeno di interesse, ovvero il processo di ri-orientamento di cristalli liquidi in presenza di campo elettrico fotoindotto.

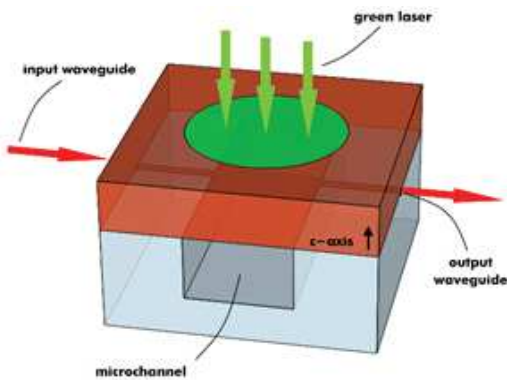


Figura 2.1: Schematizzazione dettagliata del dispositivo opto-microfluidico

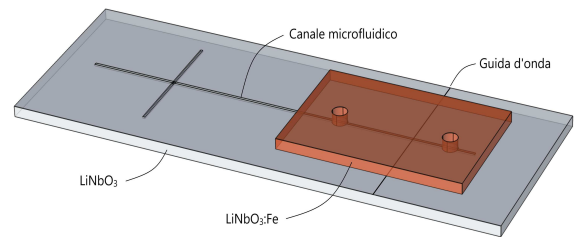


Figura 2.2: Panoramica del dispositivo

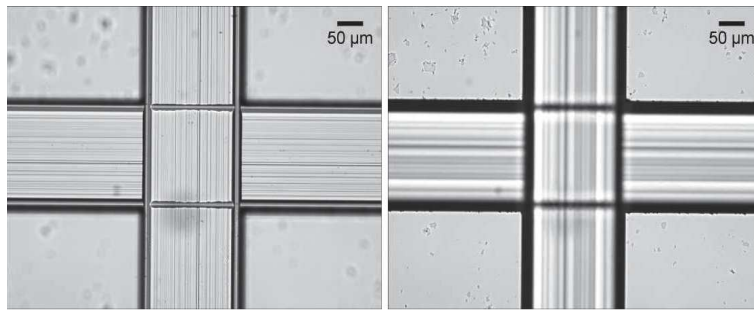


Figura 2.3: Ingrandimento della giunzione T tra canali microfluidici. A destra la visione dal basso, a sinistra dall'alto

Un cristallo z-cut di Fe:LiNbO_3 ricopre la parte superiore del dispositivo microfluidico tramite un substrato sottile. Il materiale drogato è stato cresciuto tramite tecnica Czochralski; in tal modo si è potuto anche regolare il processo di doping del materiale ottenendo un prodotto finale con 0.1 *mol%* di ferro. Su questo substrato sono operati sue fori che permettono l'eventuale inserimento dei cristalli liquidi all'interno del canale microfluidico principale.

2.2 Set-up sperimentale

Il dispositivo opto-microfluidico descritto è al centro di un ampio set-up sperimentale che permette di estrarre le informazioni di interesse. Per stimolare le proprietà fotovoltaiche del Fe:LiNbO_3 viene imposta un'illuminazione esterna incidente al substrato superiore. La radiazione è prodotta da un laser diodo (LD) di $\lambda = 532 \text{ nm}$ e potenza di lavoro 66.3 mW, eventualmente modificabile tramite un attenuatore inserito in immediata successione (*Att* in Figura 2.4). Il fascio incidente ha sezione

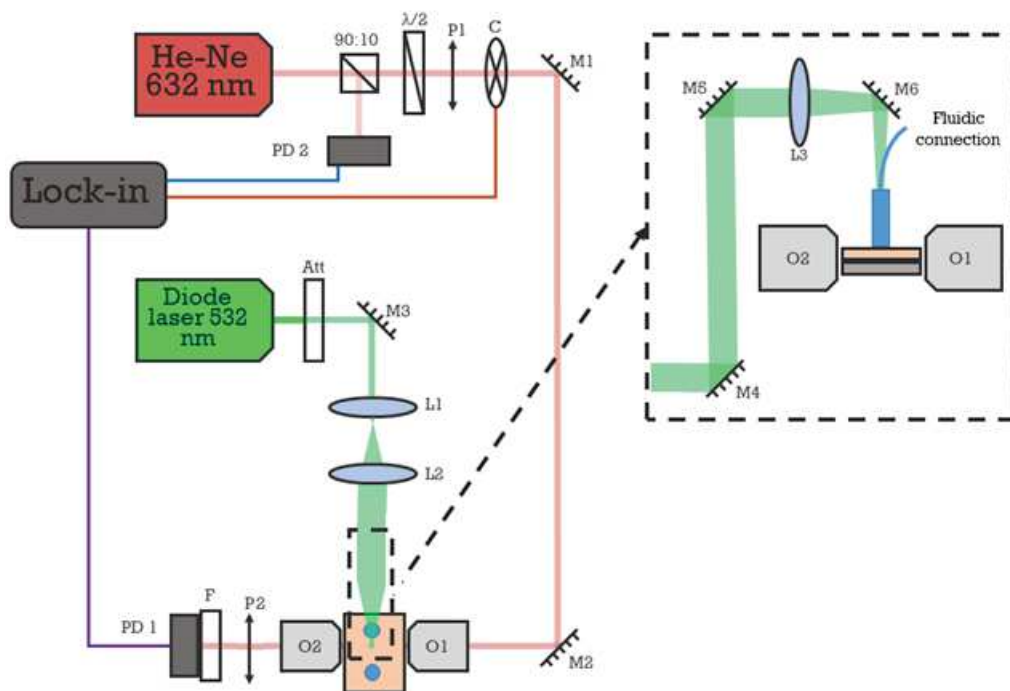


Figura 2.4: Schema riassuntivo del set-up sperimentale. $\lambda/2$: lamina di ritardo; P: polarizzatori; PD: fotodiodo; L: lenti; O: obiettivi; Att: attenuatore; M: specchi.

ellittica, con assi di lunghezza $955 \pm 1 \mu\text{m}$ e $817 \pm 1 \mu\text{m}$ rispettivamente. È interessante notare che la scelta di far incidere il fascio sulla sommità del dispositivo permette il miglior controllo del processo di illuminazione e dunque dell'effetto fotovoltaico stesso; questo poiché il passaggio del fascio attraverso il dispositivo microfluidico avrebbe potuto modificare il profilo del fascio stesso.

Allo scopo di quantificare e qualificare l'effetto del campo elettrico fotovoltaico fotoindotto che viene promosso nel dispositivo si impiegano dei cristalli liquidi (LCs) confinati in gocce all'interno del canale microfluidico. La loro capacità di reagire a un campo $\vec{E}$ esterno consente di studiare l'azione del campo elettrico di carica spaziale che viene imposto all'interno del dispositivo quando è illuminato; a tal fine si misura il processo di ri-orientamento che caratterizza i cristalli liquidi quando si inserisce il campo. Il monitoraggio dei LCs avviene tramite misure di trasmittanza ottica ottenute grazie al passaggio di un fascio laser esterno. Il laser impiega una sorgente di He-Ne, con potenza $4 \mu\text{W}$ e lunghezza d'onda $\lambda = 633 \text{ nm}$. A partire dalla sorgente, il fascio attraversa in successione un beam splitter, che permette di acquisire una misura della radiazione incidente grazie a un fotodiodo, una lamina a mezz'onda, un polarizzatore e infine un obiettivo, che collima il fascio poi inserito nella guida d'onda presente nel dispositivo. Il segnale è quindi rilevato tramite fotodiodo dopo che il fascio in uscita attraversa un nuovo obiettivo e un otturatore.

2.3 Cristalli liquidi

Il ruolo dei cristalli liquidi è centrale nel processo di analisi dei fenomeni fotoindotti dall'apparato opto-microfluidico in esame. Come anticipato, la sensibilità che questi dimostrano alla presenza di un campo elettrico esterno si può combinare con la produzione di campi elettrici fotovoltaici da parte del niobato di litio drogato quando illuminato. Studiando l'orientazione che questi assumono nel canale si è in grado di caratterizzare la corretta regolazione del dispositivo opto-microfluidico in modo da implementare il tipo di campo elettrico fotoindotto utile per future applicazioni.

I cristalli liquidi sono sostanze organiche le cui molecole sono tipicamente composte da uno o più anelli aromatici. Si distinguono in quanto sostanze fluide in cui è possibile individuare una certa disposizione spaziale (più o meno ordinata) delle molecole. Negli esperimenti in analisi si considerano cristalli liquidi 5CB.

2.3.1 Cristalli liquidi 5CB

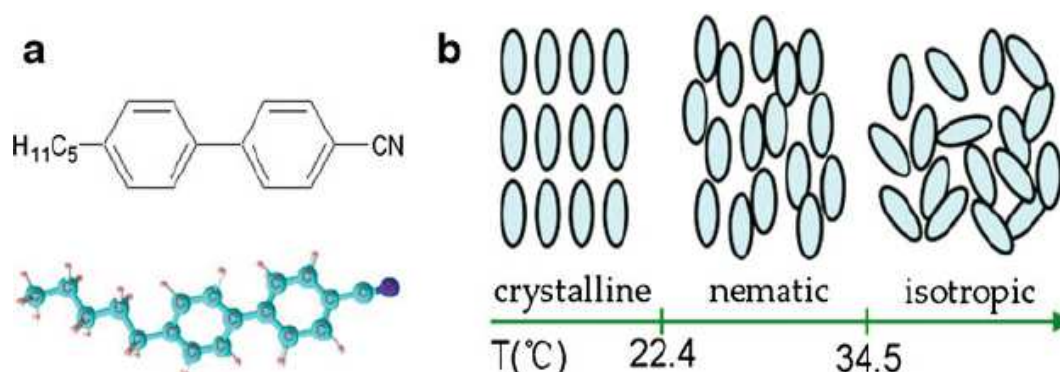


Figura 2.5: (a) Struttura chimica dei cristalli liquidi 5CB (b) Disposizione molecolare dei cristalli liquidi 5CB a diverse temperature

I cristalli liquidi di 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl, $C_{18}H_{19}N$ (in genere definiti cristalli liquidi 5CB) sono cristalli uniassiali, la cui struttura chimica è rappresentabile come Figura 2.5(a). La fase in cui questi si presentano è fortemente influenzata dalla temperatura: come riassunto in Figura 2.5(b), a temperature ambiente si verifica la fase cristallina, per $22.4^\circ C < T < 34.5^\circ C$ quella nematica, per alte temperature quella isotropica.

La fase nematica vede i cristalli disporsi spazialmente senza un ordine a lungo raggio; è però possibile individuare una direzione preferenziale $\hat{n}$ lungo la quale le molecole tendono ad orientarsi. Tale fase si distingue rispetto alle fasi cristallina e isotropica attraverso il parametro d'ordine che la caratterizza. Per trattare la definizione di questo parametro in relazione ai cristalli liquidi 5CB si sfrutta un approccio microscopico. Grazie alla loro simmetria cilindrica e in ipotesi di impenetrabilità, si può procedere caratterizzando la direzione assiale dei singoli cristalli in un sistema di riferimento in cui l'asse z viene fatto coincidere con la direzione $\hat{n}$ (con riferimento a Figura 2.6), secondo il versore

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

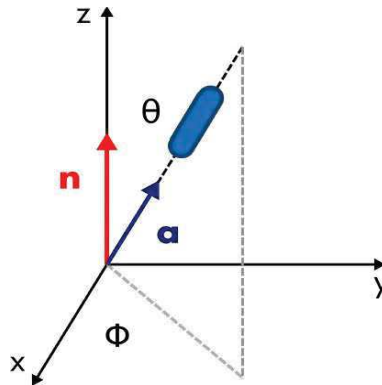


Figura 2.6: Descrizione cartesiana dell'orientazione del cristallo liquido 5CB

La funzione di distribuzione angolare $f(\theta, \phi)$ che descrive nel complesso la disposizione dei cristalli liquidi in fase nematica gode di simmetria rotazionale attorno ad $\hat{n}$, in modo che $\langle \hat{a} \cdot \hat{n} \rangle = \langle \cos \theta \rangle = 0$. Questo termine rappresenta il primo di uno sviluppo di multipolo, cui segue il termine non nullo di quadrupolo

$$S = \frac{\langle 3 \cos^2 \theta_i - 1 \rangle}{2}$$

Esso definisce il parametro d'ordine in quanto misura di allineamento: le tre fasi vanno allora a distinguersi a partire dal valore S assunto, notando che per la fase isotropica $S = 0$. In effetti S riesce a quantificare il grado di anisotropia che contraddistingue un sistema di più molecole, permettendo un'eventuale misura dell'allineamento che i cristalli liquidi realizzano in presenza di un campo elettrico esterno.

È rilevante notare che le molecole di 5CB hanno costante dielettrica anisotropica $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, mostrando una differente suscettività elettrica in direzione parallela e ortogonale al direttore $\hat{n}$. Tale condizione determina la proprietà di birifrangenza per i cristalli liquidi 5CB.

2.3.2 Ancoraggio

In assenza di campi elettrici esterni non è univocamente determinata la direzione comune che l'asse $\hat{n}$ assume. Solo nel caso in cui questi non siano in condizione statica si verifica per ciascuna molecola la tendenza di allinearsi lungo la direzione di flusso.

L'isotropia spaziale è tuttavia rimossa quando i cristalli liquidi sono volutamente confinati all'interno di volumi: l'interazione con superfici di separazione da altri materiali stabilisce una direzione preferenziale di allineamento per le molecole, caratterizzando il fenomeno di ancoraggio. L'ordine finale che i cristalli raggiungono risulta come condizione d'equilibrio tra l'ingombro sterico di questi e l'interazione elastica che le molecole sviluppano tra loro.

Tre sono le principali modalità di ancoraggio: ometropico, quando il direttore $\hat{n}$ è perpendicolare all'interfaccia; planare uniforme, quando le molecole tendono ad allinearsi lungo una specifica direzione parallela all'interfaccia; planare non-uniforme, quando la direzione di allineamento preferenziale è parallela all'interfaccia ma risulta distribuita casualmente sui singoli cristalli.

Una tecnica molto utilizzata per imporre un ancoraggio planare uniforme a cristalli liquidi confinati sfrutta lo sfregamento meccanico con pareti appositamente rivestite di sostanze polimeriche. La creazione di interfacce scanalate permette tramite attrito di orientare le molecole approssimativamente lungo la direzione desiderata (parallela alle scanalature).

Questo genere di ancoraggio intrusivo non può realizzarsi per dispositivi microfluidici. In questi casi vanno studiate specifiche modalità per il materiale e il dispositivo a disposizione: nel tipo di esperimento in analisi si è sfruttata la pressione prodotta dalle pareti del canale microfluidico per ottenere l'allineamento desiderato. Nello specifico si è realizzato un ancoraggio planare uniforme in cui la direzione di riferimento $\hat{n}$ è ortogonale al campo elettrico fotoindotto promosso grazie all'illuminazione del Fe:LiNbO₃. Come visibile in Figura 2.7, tale campo risulta perpendicolare al substrato di copertura del dispositivo, per cui si è richiesto che l'orientazione iniziale dei cristalli liquidi fosse parallela alla superficie di Fe:LiNbO₃ stessa.

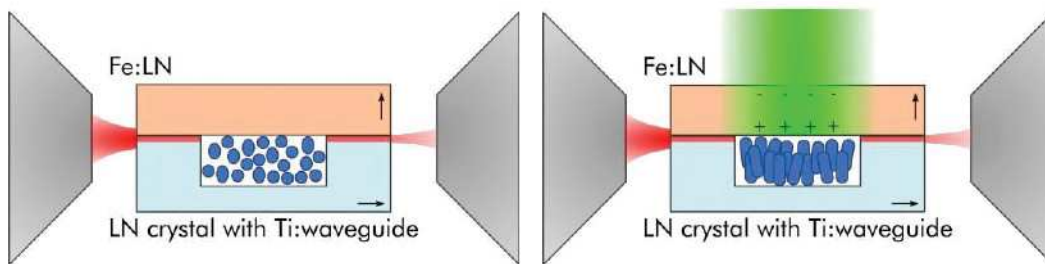


Figura 2.7: Disposizione spaziale dei cristalli liquidi in assenza e in presenza di campo elettrico fotoindotto all'interno del dispositivo

2.3.3 Misure di orientazione dei cristalli liquidi

Dal momento che i cristalli liquidi 5CB presentano due distinte costanti dielettriche, $\epsilon_{\parallel}$ lungo la direzione dell'asse ottico e $\epsilon_{\perp}$ lungo le direzioni perpendicolari ad esso, si distinguono due diversi indici di rifrazione: $n_o = \sqrt{\epsilon_{\perp}}$ indice ordinario associato alle direzioni ortogonali a $\hat{n}$, $n_s = \sqrt{\epsilon_{\parallel}}$ indice straordinario relativo alla direzione parallela. Nelle condizioni sperimentali di lavoro (luce incidente a $\lambda = 633$ nm e temperature ambientali) i cristalli liquidi 5CB soddisfano $\Delta n = 0.164$.

Questo tipo di differenza influenza la trasmissione del fascio polarizzato che viene fatto incidere sui cristalli liquidi, la quale risulta sensibile all'orientamento delle molecole di 5CB. Ciascuna delle due componenti di polarizzazione del fascio (parallela e ortogonale a $\hat{n}$) risente infatti di un diverso indice di rifrazione. L'illuminazione rossa polarizzata che incide trasversalmente sui LCs viene quindi trasmessa più o meno efficientemente a seconda della direzione reciproca tra polarizzazione del fascio e asse dei cristalli liquidi. Di conseguenza, le misure di intensità effettuabili sulla luce trasmessa in funzione della sua polarizzazione sono in dipendenza dall'orientazione dei LCs. Si riesce perciò a caratterizzare tramite misure di trasmittanza ottica la rotazione dei cristalli liquidi dovuta all'accensione del campo elettrico fotovoltaico fotoindotto, distinguendo tra posizione iniziale imposta dall'ancoraggio e posizione finale di allineamento con il campo stesso (trasversale alla precedente).

Si può in ultimo osservare che la rotazione dei cristalli liquidi è estremamente rapida se confrontata con le scale temporali degli altri fenomeni in atto. In particolare il tempo di allineamento dei cristalli liquidi risulta trascurabile in relazione al tempo necessario per lo sviluppo del campo elettrico fotovoltaico fotoindotto, legato ai tempi di liberazione e trasporto dei portatori di carica nel Fe:LiNbO₃.

Capitolo 3

Analisi di orientamento dei cristalli liquidi tramite misure di trasmittanza ottica in luce polarizzata

L'analisi dei dati raccolti si propone di esaminare come i cristalli liquidi all'interno del canale microfluidico reagiscono all'introduzione di un campo fotovoltaiico realizzato tramite illuminazione opportuna del substrato di Fe:LiNbO_3 . Per stimare il grado di allineamento dei cristalli liquidi indotto dall'esposizione al campo elettrico di carica spaziale fotoindotto sono state condotte misure di trasmittanza ottica. A tal fine i LCs contenuti nel canale microfluidico sono stati illuminati trasversalmente mediante l'uso di guide di luce integrate. Il fascio di luce incidente modifica la sua polarizzazione dopo l'incidenza sui cristalli liquidi. Mantenendo costante la polarizzazione incidente e impostando diversi angoli di polarizzazione su un polarizzatore in uscita, per ogni angolazione si sono raccolti i plateau di intensità che si formano quando è attivo il campo elettrico che orienta i LCs e quando invece è assente. Attraverso tali misure è così possibile quantificare il tipo di shift che l'accensione del campo elettrico esterno impone sui cristalli liquidi.

3.1 Misure preliminari

Si è anzitutto interessati a studiare come l'apparato risponde quando nel canale microfluidico è presente sola acqua, mezzo in cui i cristalli liquidi sono poi dispersi. Si vogliono riscontrare eventuali effetti imprevisti che l'illuminazione del substrato di Fe:LiNbO_3 può provocare sul sistema. Ricordando che l'acqua rappresenta una sostanza polare (dunque una singola molecola realizza nei suoi legami chimici dei dipoli, potenzialmente sensibili all'introduzione di un campo elettrico), è necessario controllare che tale mezzo non introduca contributi quando all'interno del canale è promosso il campo elettrico. Si verifica quindi che la polarizzazione in output e la sua conseguente variazione all'accensione dell'illuminazione esterna non siano influenzate da questo genere di effetti.

3.1.1 Processo di misura

A tal fine, si procede con la raccolta di misure di trasmittanza ottica, secondo set up sperimentale descritto in Sezione 2.2. Sul canale viene fatta incidere trasversalmente radiazione laser a $\lambda = 532 \text{ nm}$:

si raccolgono le intensità uscenti dal canale microfluidico in assenza e presenza di illuminazione esterna. Mentre il polarizzatore in ingresso è fissato, ad ogni intervallo di 60 s si varia di 20° la direzione del polarizzatore in uscita (con riferimento alla direzione definita dall'asse ottico del polarizzatore), ricavando per ogni angolo dei set di misure ripetute. In totale si sono ricavati 4 raccolte dati, nei primi due casi riferiti ad assenza di illuminazione verde sul dispositivo, nei secondi in presenza di campo elettrico fotovoltaico prodotto da Fe:LiNbO_3 illuminato. In Figura 3.1 si presenta un esempio di andamento dei set raccolti.

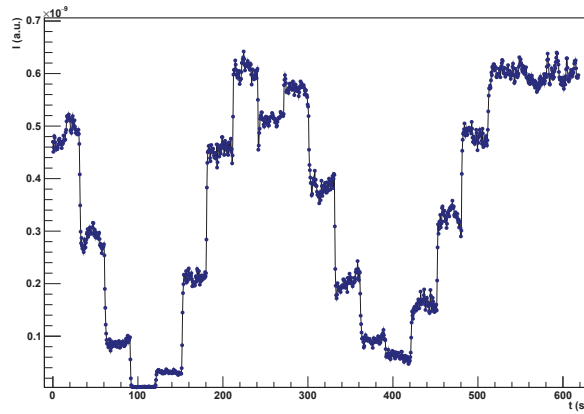


Figura 3.1: Andamento delle misure di intensità in acqua raccolte in assenza di illuminazione verde

3.1.2 Analisi tramite legge di Malus

Per ogni set acquisito si opera una valutazione preliminare delle intensità in corrispondenza di ciascun angolo selezionato. Come visibile in Figura 3.1, i dati raccolti per ciascuna orientazione del polarizzatore in uscita rispetto quello di ingresso descrivono dei plateau, ognuno associato all'intensità di luce rossa trasmessa a quel dato angolo.

Allo scopo di ottenere un valore di intensità univoco per ogni intervallo temporale si considera una media per ogni plateau registrato, associando al risultato il rispettivo errore sulla media. In tal modo si definiscono nuovi set di dati che raccolgono i valori di intensità ben determinati ricavati a una data angolazione; si ricavano così le risposte che il sistema ha fornito in termini di intensità in funzione dell'angolo di polarizzazione.

Lo studio degli andamenti ottenuti avviene attraverso una verifica della legge di Malus, che regola l'intensità in uscita attesa per radiazione che incide su un polarizzatore in funzione dell'angolo a cui questo viene impostato. La legge prevede che:

$$\frac{I}{I_0} = \cos^2 \theta \quad (3.1)$$

in cui I e I_0 sono rispettivamente intensità uscente e in ingresso, θ è l'angolazione regolata in riferimento all'asse ottico del polarizzatore di ingresso.

L'analisi delle intensità in uscita è allora ricavata operando un fit basato sulla formula 3.1. Si valutano sin da principio valori di ordinata definiti come le intensità normalizzate, $\frac{I}{I_0} \equiv y$, in cui I_0 è dato dall'intensità massima acquisita; l'errore in ordinata è calcolato tramite propagazione degli errori come $\sigma_y = y \sqrt{(\frac{\sigma_I}{I})^2 + (\frac{\sigma_{I_0}}{I_0})^2}$. Si considerano due parametri liberi, l'uno che tenga conto di una possibile

traslazione lungo l'asse x (definito b), l'altro moltiplicativo di fronte ai valori di ascissa (parametro c): l'espressione che viene interpolata è allora

$$\frac{I}{I_0} = \cos^2(c \cdot \theta + b) \quad (3.2)$$

Nelle diverse interpolazioni svolte si è tenuto conto delle fasi transienti tra un'impostazione del polarizzatore e l'altra (i punti relativi sono stati trascurati nella determinazione delle intensità medie), nonché di eventuali risposte impreviste del sistema. In questo senso alcuni plateau sono stati scartati alla luce dell'andamento previsto e rilevato generalmente nei set. A titolo di esempio si riporta l'analisi operata sul secondo set di dati raccolto in assenza di illuminazione verde incidente, riportato in Figura 3.1: in questo caso in corrispondenza del massimo centrale si vede una chiara inversione del trend, con un tratto di valori sistematicamente più bassi rispetto agli altri dati e all'andamento atteso. Si è quindi proceduto trascurando queste misure centrali nel calcolo della media del plateau centrale, ipotizzando che possano essere legate a una momentanea anomalia del polarizzatore in uscita. Il fit eseguito singolarmente su questo set di dati è riportato a titolo esemplificativo in Figura 3.2.

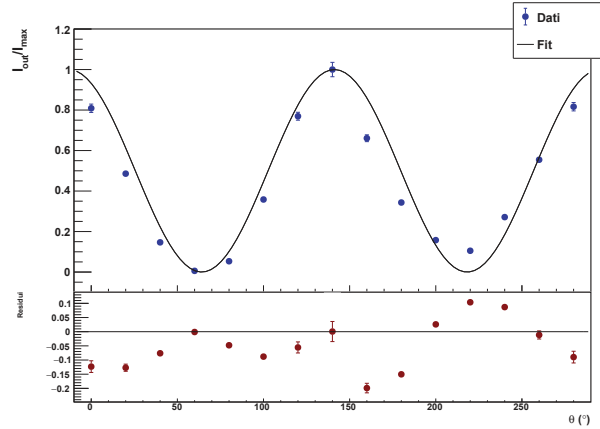


Figura 3.2: Interpolazione delle intensità normalizzate ottenute in acqua in assenza di illuminazione verde (*no light 2*)

Si riassumono gli esiti delle interpolazioni svolte sui 4 set di dati per misure in sola acqua, in assenza ("*no light*") e presenza ("*green light*") del campo elettrico fotoindotto prodotto dal Fe:LiNbO_3 tramite illuminazione esterna. In Tabella 3.1 si sintetizzano i parametri ottenuti, in Figura 3.3 e Figura 3.4 si mostrano i fit applicati a un singolo picco per ciascun set.

SET	b	c
<i>No light 1</i>	12.8 ± 0.2	1.276 ± 0.002
<i>No light 2</i>	15.1 ± 0.2	1.168 ± 0.002
<i>Green light 1</i>	14.8 ± 0.1	1.277 ± 0.003
<i>Green light 2</i>	13.6 ± 0.1	1.1754 ± 0.0005

Tabella 3.1: Tabella d'interpolazione $\frac{I}{I_0} = \cos^2(c \cdot \theta + b)$

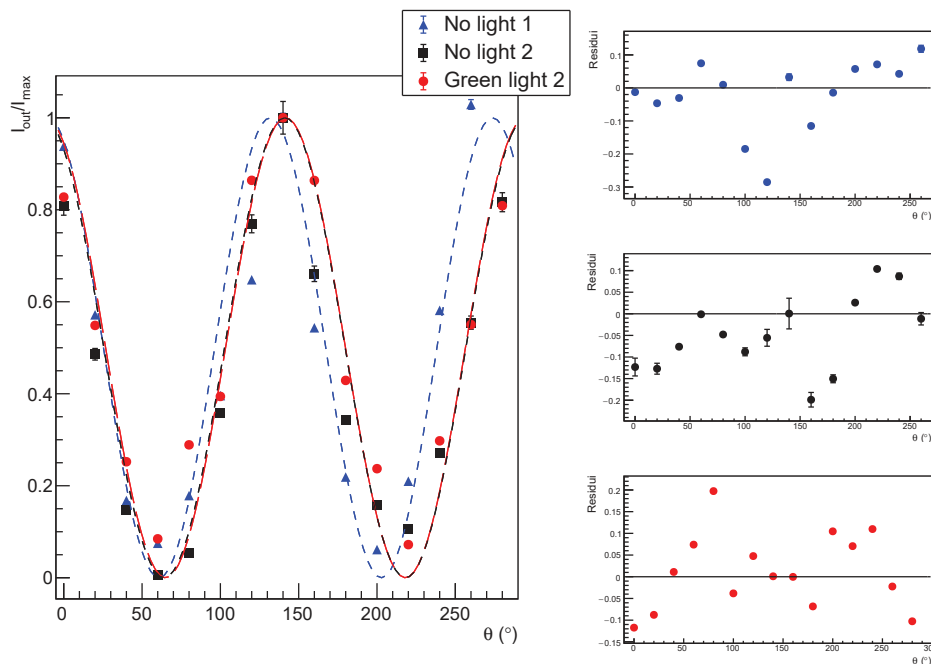


Figura 3.3: Interpolazioni delle intensità normalizzate ottenute in acqua (assenza cristalli liquidi) secondo legge di Malus.

È necessario evidenziare che un set di misure (*Green light 1*) è stato raccolto a partire da impostazioni iniziali differenti rispetto alle altre prese dati. Specificatamente si è regolato il polarizzatore in uscita su un angolo iniziale differente rispetto alle precedenti impostazioni. Di conseguenza le intensità acquisite sono traslate rispetto agli altri set analizzati, definendo un parametro d'interpolazione di traslazione lungo le ascisse, b , necessariamente distinto dagli altri esiti. Per ottenere una panoramica completa sui dati raccolti in acqua e poter realizzare un confronto tra questi, si è interessati a forzare una traslazione dei punti in modo da realizzare un andamento analogo agli altri 3 set anche per questo insieme di dati. Precisamente, si è imposto che il primo massimo

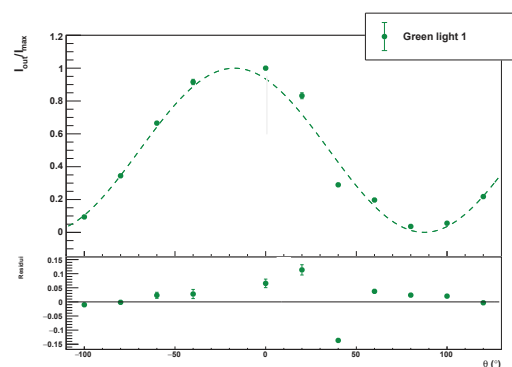


Figura 3.4: Interpolazione delle intensità normalizzate ottenute in acqua in presenza di illuminazione esterna (set *Green light 1*).

corrisponda a $x = 0$. Solo successivamente a questa operazione si è svolto il fit anche su questo set, ricavando i parametri presentati in Tabella 3.1. L'interpolazione coinvolge diversi punti ad ascissa negativa mentre un numero più contenuto rispetto agli altri fit ad ascissa positiva; è allora presentata in una figura a parte (Figura 3.4) per maggiore chiarezza espositiva.

Le interpolazioni operate permettono di riportare alcune osservazioni. In primis si sottolinea che il numero di dati per set a disposizione è piuttosto contenuto, non superando mai le due decine; in simili condizioni si riscontra che alcuni test statistici, come ad esempio il test di Pearson, risultano provanti in maniera limitata nella stima di bontà dei fit.

Si dà evidenza a una soddisfacente distribuzione dei residui, i quali indicano in media una disposizione casuale attorno allo zero e solo qualche punto a ampia distanza dall'interpolazione applicata (come visibile in Figura 3.3 e 3.4). Complessivamente si nota l'assenza di sistematiche nel confronto tra i diversi fit.

Le distribuzioni dei residui suggeriscono inoltre che l'approccio adottato per il calcolo delle incertezze sottostimi parzialmente l'errore. Di norma infatti i dati inseriti nei fit appaiono caratterizzati da errore di molto contenuto. Si ipotizza che valutando le incertezze delle singole intensità sulla base degli errori sulla media dei plateau si possa incorrere in una sottostima d'errore per i punti poi trattati nelle interpolazioni. È interessante osservare che tale sottostima comporta anche una limitazione nella probatorietà di test statistici come il test del χ^2 . La sottovalutazione delle incertezze comporta di fatto un immediato aumento delle variabili χ^2 risultanti per i fit, modificando inevitabilmente gli esiti del test.

Per stimare l'entità di tale sottostima di incertezza si è sfruttato il risultato ideale del test di Pearson. Si è introdotto l'errore teorico casuale atteso in assenza di sovrastime/sottostime σ_{th} : assumendo l'ipotesi della presenza di un errore sistematico di scala, si è richiesto che $\sigma_{sper} := k\sigma_{th}$ dove σ_{sper} è errore casuale misurato sperimentalmente. Per ogni fit, si è quindi imposto che la variabile casuale tendesse al numero di gradi di libertà ν in gioco (per valori contenuti di ν corrispondente all'incirca al valore più probabile della distribuzione di probabilità χ^2). In tal modo, il fattore k può dedursi risolvendo

$$\chi_{sper}^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - \cos^2(c \cdot x_i + b)}{\sigma_{sper,i}} \right)^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - \cos^2(c \cdot x_i + b)}{k\sigma_{th,i}} \right)^2 = \chi_{th}^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - \cos^2(c \cdot x_i + b)}{\sigma_{th,i}} \right)^2 = E[\chi^2] \sim \nu$$

da cui deriva direttamente $k = \sqrt{\frac{\nu}{\chi_{sper}^2}}$. In media si è ricavato $k \sim 6\%$, verificando quindi l'ipotesi di sottostima. La stima di incertezza proposta, legata alla dispersione dei punti nei plateau, non è quindi sufficiente a descrivere l'errore reale: esso potrebbe richiedere di non trascurare la correlazione tra punti nei singoli plateau e sarà oggetto di approfondimento futuro.

Per concludere si evidenzia come tutti i parametri d'interpolazione moltiplicativi c , pur rappresentando variabili di minore interesse rispetto ai parametri di traslazione, tendono a distribuirsi attorno a un unico valore di circa 1.22. I fit restituiscono incertezze corrispondenti sottostimate in base alle considerazioni di prima; si nota però che tali parametri hanno semidispersione massima contenuta, pari a 0.05.

3.2 Misure con cristalli liquidi

3.2.1 Processo di misura e legge di Malus

Terminate le misure preliminari in sola acqua, si è proseguito con l'inserimento dei cristalli liquidi all'interno del canale microfluidico. Il processo di misura è analogo al precedente (Sezione 3.1.1): si sono raccolte misure di trasmittanza ottica sfruttando un fascio laser a polarizzazione fissata incidente al canale, sia in assenza che in presenza del campo elettrico di carica spaziale ottenuto tramite illuminazione del Fe:LiNbO₃. A intervalli di 60 s è stato variato di 20° l'angolo di impostazione del polarizzatore in uscita; tale angolazione è in riferimento all'asse ottico del primo polarizzatore.

In presenza dei cristalli liquidi si osserva che la loro rotazione all'interno del canale influenza il passaggio della luce attraverso la guida d'onda da una parte all'altra del canale stesso. La polarizzazione del fascio uscente è infatti differente nei due casi di orientazione dei cristalli, notando che quando i due polarizzatori sono paralleli all'asse di orientazione dei cristalli allora si ha trasmittanza massima. Si vogliono quindi studiare separatamente le due condizioni ed esaminare la risposta dell'apparato per

dedurre l'efficienza di orientamento dei cristalli liquidi e l'angolo che descrive la rotazione cui essi sono sottoposti.

Si sono raccolti due set di dati distinti, in assenza e in presenza del campo elettrico fotoindotto. Anche in questo caso per ogni plateau si è individuata una corrispettiva intensità calcolata come media sui valori. Le misure grezze ottenute sono rappresentate in Figura 3.4. È d'interesse notare che i dati acquisiti in presenza di cristalli liquidi hanno sfruttato in entrambi i casi medesime condizioni iniziali del set up sperimentale in riferimento all'angolo impostato sul polarizzatore finale.

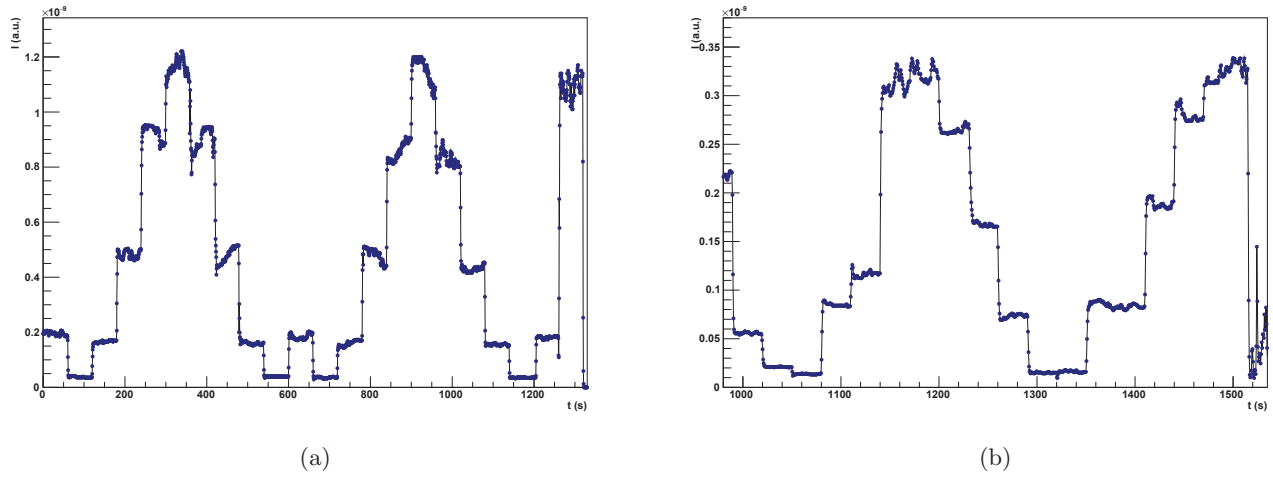


Figura 3.4: Andamento delle misure di intensità con cristalli liquidi raccolte in assenza (a) e presenza (b) di illuminazione verde

Nuovamente si è proceduto con una stima dei valori medi di plateau. In alcuni casi, come riconoscibile in Figura 3.4(b), i tratti costanti sono anticipati da alcuni picchi, associabili ai tempi di assestamento del sistema. Tali picchi sono stati perciò rimossi dal calcolo delle medie.

Una volta ricavati i due andamenti delle intensità in funzione dell'angolo si è svolta un'interpolazione basata sulla legge di Malus, del tutto simile a quelle precedenti. Il fit ha coinvolto due parametri secondo formula 3.2.

Si vuole sottolineare come nel fit del set in presenza di illuminazione verde esterna viene trascurato un punto, probabile outlier: come già visibile in Figura 3.4 (b), il secondo plateau di prima salita mostra una controtendenza rispetto agli altri tratti registrati. Alla luce di alcun prove di interpolazione si preferisce trascurare tale punto, forse acquisito con errata angolazione del polarizzatore in uscita.

Si presentano i risultati grafici e numerici in Tabella 3.2 e Figura 3.5.

SET	b (°)	c
<i>LCs no light</i> (LC 1)	63.39 ± 0.05	1.1628 ± 0.0002
<i>LCs green light</i> (LC 2)	100.7 ± 0.2	1.268 ± 0.002

Tabella 3.2: Tabella d'interpolazione $\frac{I}{I_0} = \cos^2(c \cdot \theta + b)$

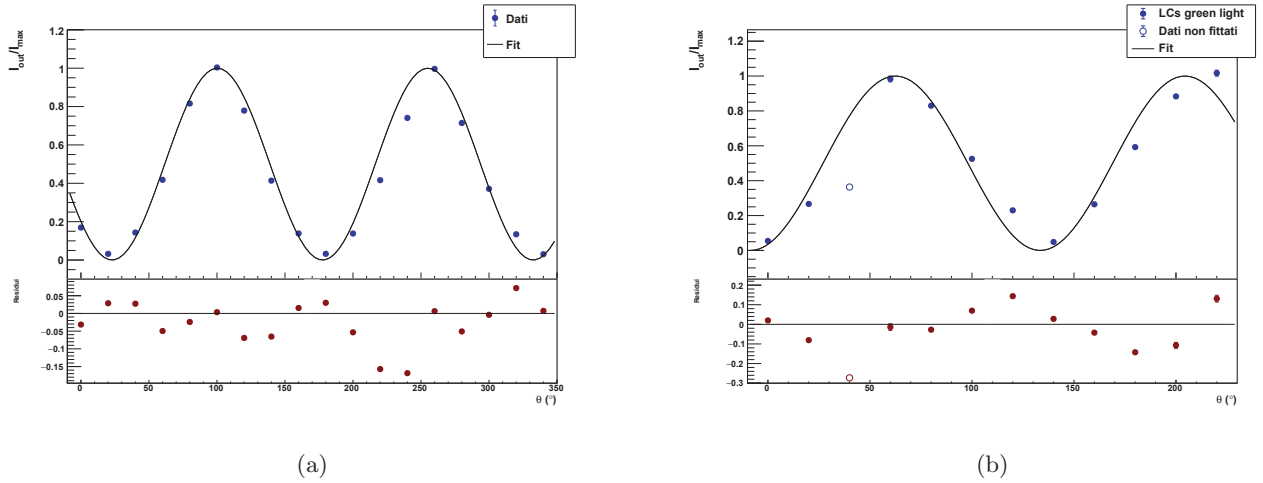


Figura 3.5: Fit delle intensità con cristalli liquidi raccolte in assenza (a) e presenza (b) di illuminazione verde

Le distribuzioni dei residui, a meno di qualche eccezione (in un caso il punto è stato anche escluso), non sembrano presentare ampie oscillazioni. Di nuovo si riscontra una sottostima delle incertezze relative ai punti considerati, del tutto analizzabili come presentato in Sezione 3.1.2.

I risultati ottenuti permettono inoltre di dedurre un confronto con le misure raccolte in assenza di LCs. Prima di considerare un confronto tra gli esiti delle analisi nelle diverse condizioni sperimentali è necessario osservare gli andamenti delle intensità. Ciascuna delle due prese dati con cristalli liquidi è stata svolta con stessa impostazione dell'angolo iniziale di riferimento (rispetto all'asse ottico) del polarizzatore in uscita; tuttavia, tale angolazione differisce dal primo angolo selezionato nelle raccolte di misure in acqua. Allo scopo di ottenere un confronto globale tra tutti gli andamenti in esame, si esegue una traslazione del parametro (b). È di particolare interesse imporre tale traslazione sul risultato del fit eseguito sulle intensità raccolte in presenza di LCs a campo elettrico esterno spento: in questo caso infatti, sulla base del tipo di ancoraggio realizzato, ci si attende che non vi siano significative differenze di risultato. La condizione richiesta in riferimento agli andamenti dei dati in acqua è che il primo massimo corrisponda a ascissa nulla. Alla luce dell'andamento visibile in Figura 3.5(a) si ricava che va applicata una traslazione verso destra di -60° ; così facendo si posiziona il massimo più vicino allo zero di ascissa (a sinistra dell'asse di ordinata virtualmente) proprio in $x = 0$. Si rileva che la traslazione così sviluppata può introdurre una componente sistematica d'errore legata al corretto posizionamento del massimo, la quale risulta di non banale valutazione. Si suppone, osservando i range di distanza orizzontale dei punti rispetto alle interpolazioni svolte, che l'incertezza così introdotta possa aggirarsi attorno ai $\sim 2^\circ$.

Una volta applicata l'operazione, il parametro di traslazione angolare del set LC1 viene trasformato in

$$b'_{LC1} = 3 \pm 2^\circ$$

Tale risultato può essere correttamente confrontato con gli esiti riassunti in Tabella 3.2.

Si riporta in ultimo che i parametri moltiplicativi c ottenuti in queste interpolazioni tendono a distribuirsi intorno a valori del tutto analoghi a quelli visti nella Sezione 3.1.2. Pur nei limiti di incertezze sottostimate, si ritrova quindi continuità con i risultati precedenti.

3.2.2 Stima dell'angolo di rotazione

Grazie alle interpolazioni prodotte è possibile calcolare lo shift angolare che interessa i cristalli liquidi nel canale microfluidico all'accensione del campo elettrico fotoindotto. In effetti, i massimi di intensità ottenuti sono in corrispondenza della condizione di trasmittanza ottica massima; ciò si verifica quando il polarizzatore in uscita ha asse parallelo alla direzione di orientazione dei cristalli liquidi. Si può dunque stimare l'angolo α che definisce la rotazione dei LCs a partire dallo shift che si verifica tra massimi di intensità delle due configurazioni. Per farlo si sfruttano i parametri b di traslazione desunti attraverso le interpolazioni (in assenza LC1 e presenza di campo elettrico applicato LC2), secondo una differenza

$$\alpha = |b_{LC1} - b_{LC2}|$$

L'incertezza associata viene calcolata tramite propagazione degli errori e trascurando le correlazione, secondo $\sigma_\alpha = \sqrt{\sigma_{b_{LC1}}^2 + \sigma_{b_{LC2}}^2}$. L'angolo di rotazione si calcola allora come $\alpha = 37.4 \pm 0.2^\circ$.

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi si è proposto di studiare l'efficacia di risposta del dispositivo opto-microfluidico in analisi. L'obiettivo è quello di caratterizzare l'azione del campo elettrico di carica spaziale prodotto da uno strato di Fe:LiNbO_3 e promosso all'interno del canale microfluidico; un simile approfondimento vuole qualificare come tale campo agisce sui materiali inseriti nel canale tramite confinamento a gocce, con lo scopo di ottenere informazioni utili per future applicazioni dell'apparato. A tal fine, si sono indagati gli effetti del campo elettrico fotoindotto su cristalli liquidi introdotti all'interno del canale medesimo, esaminando il processo di riorientamento dei LCs quando veniva imposta una sollecitazione ottica esterna sul substrato.

Anzitutto si sono svolte analisi preliminari della risposta dell'apparato con sola acqua presente nel canale microfluidico. Dallo studio di più set di misure si constata che l'introduzione del campo elettrico esterno non sembra modificare il comportamento del mezzo polare. Il parametro di traslazione angolare che definisce gli andamenti delle intensità ricavati non verifica alterazioni sistematiche quando viene accesa l'illuminazione esterna sul substrato di Fe:LiNbO_3 . I parametri calcolati risultano in media compatibili tra loro, distribuendosi casualmente attorno a un valore di $b \sim 14^\circ$ (con semidispersione massima di 1°).

Le misure preliminari sono di interesse anche alla luce di un confronto con i dati acquisiti in presenza di cristalli liquidi, nella condizione di assenza di campo elettrico fotoindotto. In questo caso si osserva che l'introduzione dei LCs nel canale influisce sulle misure di trasmittanza ottica. Comparando gli andamenti dei dati raccolti in assenza di illuminazione verde si nota che la presenza dei cristalli liquidi impone una traslazione delle intensità in uscita dall'apparato. Tale traslazione risulta di $\sim 10^\circ$. Il tipo di ancoraggio imposto ai cristalli liquidi è idealmente tale da non alterare le misure quando il campo elettrico non è introdotto; tuttavia la traslazione risultante, seppur contenuta, evidenzia un limite sperimentale nella realizzazione della disposizione iniziale attesa per i LCs. Ci si aspetta quindi che l'allineamento nematico sia in parte ruotato rispetto alla direzione (parallela al canale microfluidico stesso) prevista dall'ancoraggio applicato.

In ultimo è stata caratterizzata la rotazione dell'asse dei cristalli liquidi quando è introdotto il campo di carica spaziale prodotto dal Fe:LiNbO_3 . L'angolo che descrive il processo di riorientamento dei LCs una volta inserito il campo elettrico viene stimato di $\sim 37^\circ$. Tenendo conto di un limite nell'allineamento orizzontale ipotizzato per i cristalli liquidi quando il campo elettrico è assente, si evidenzia che una rotazione della direzione preferenziale in fase nematica di $\sim 10^\circ$ influisce sul successivo riorientamento all'accensione del campo elettrico. Inoltre si può considerare la presenza di limitazioni sperimentali che potrebbero interferire con l'allineamento dei cristalli liquidi con il campo elettrico promosso; in questo modo la rotazione che avviene può essere caratterizzata da angolo inferiore.

Si conclude che il campo elettrico fotovoltaico fotoindotto è in grado di operare un'efficiente azione

di orientamento sui cristalli liquidi nonostante la sua intensità sia attenuata dalla presenza di mezzi che si interpongono. Dato che le linee di campo fotovoltaico non sono parallele tra loro e assumono una geometria che dipende dall'area illuminata, l'orientamento dei LCs può non essere realizzato al 100%. L'esperimento condotto dimostra in modo inequivocabile come e con che efficienza è possibile orientare i cristalli liquidi e controllarne il processo.

Seppur ancora in fase di ulteriori sviluppi, il *Lab-on-a-Chip* in esame rappresenta un'applicazione originale della sintesi delle conoscenze ottiche e microfluidiche. I risultati ottenuti appaiono delineare prospettive applicative stimolanti, con l'ulteriore proposito di estendere l'utilizzazione di un simile dispositivo anche a campi di studio distinti dalla fisica.

Bibliografia

- [1] George M. Whitesides, *The origins and the future of microfluidics*. Nature volume 442, pp. 368–373 (2006).
- [2] Demetri Psaltis, Stephen R. Quake, Changhuei Yang, *Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics*. Nature volume 442, pp. 381–386 (2006)
- [3] Christelle Monat, Benjamin Eggleton, P. Domachuk, *Integrated optofluidics: A new river of light*. Nature photonics volume 1 (2007)
- [4] Xiaoxi Qiao, Xiangjun Zhang, Yanbao Guo, Shikuan Yang, *Boundary layer viscosity of CNT-doped liquid crystals: Effects of phase behavior*. Rheologica Acta volume 52, pp.10-12 (2013)
- [5] Giacomo Bettella, Gianluca Pozza et al., *Lithium Niobate Micromachining for the Fabrication of Microfluidic Droplet Generators*. Micromachines 8.6, p. 185 (2017).
- [6] Sergey V. Pasechnik, Vladimir G. Chigrinov, Dina V. Shmeliova, *Liquid crystals*. WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA (2009).
- [7] Fabrizio Ciciulla, Annamaria Zaltron, Cinzia Sada et al., *Optofluidic Platform Based on Liquid Crystals in X-Cut Lithium Niobate: Thresholdless All-Optical Response*. Crystals 2021 volume 11(8), p. 908 (2021).
- [8] Paolo Mazzoldi, Massimo Nigro, Cesare Voci, *Fisica. Elettromagnetismo, onde (Vol. 2)*. Edises (2001)
- [9] Riccardo Zamboni, *Study of light driven phenomena for optofluidic applications in Lab-on-a-chip platforms in lithium niobate*. Tesi di dottorato, Università degli studi di Padova, Padova (XXXII ciclo)
- [10] Margherita Altin, *Studio di fenomeni fotoindotti su cristalli liquidi microconfinati in un dispositivo opto-microfluidico di LiNbO_3* . Tesi triennale, Università degli studi di Padova, Padova (a.a. 2017/2018)