



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Scienze MM.FF.NN

Corso di laurea in Fisica
Dipartimento di Fisica e Astronomia

Caratterizzazione di guide di luce accoppiate a canali microfluidici in niobato di litio per applicazioni in optical sensing

Tesi di laurea

Artur Kryzhanovskyy

Matricola

1051156

Relatore

Prof.ssa **Cinzia Sada**

Correlatore

Dr. **Bettella Giacomo**

A.A. 2014-2015

Grazie al sostegno della mia famiglia

Introduzione

La microfluidica si sta sempre più affermando come campo di ricerca interdisciplinare, grazie all'ampio potenziale di utilizzo in ambiti come la medicina, la chimica, la biologia, le scienze ambientali. La possibilità di integrazione di sistemi per il controllo dei flussi e la loro analisi sarebbe quindi strategica. La ricerca, in questo senso, è indirizzata verso lo studio di nuovi materiali da applicare alla microfluidica, con proprietà specifiche che permettano di diversificare le applicazioni dei dispositivi. Ad esempio il niobato di litio si prospetta essere uno di questi, viste le sue molteplici proprietà ottiche ed elettro-ottiche.

Il presente lavoro di tesi mira a realizzare un prototipo di dispositivo optofluidico completamente integrato in niobato che sia in grado di distinguere due liquidi con indici di rifrazione diversi, attraverso l'analisi ottica. Tale dispositivo comprenderà uno stadio di generazione delle gocce, ciascuna agente come microreattore, una giunzione optofluidica in cui la singola goccia sarà illuminata tramite una guida d'onda e la luce trasmessa raccolta da una seconda guida d'onda. In figura 1 si mostra uno schema del dispositivo. Lo stadio ottico (in blu) è la parte di cui ci si occupa in questa tesi. L'obiettivo posto è stato quello di fabbricare e caratterizzare un chip microfluidico su un substrato in niobato di litio, sul quale sono state realizzate delle guide d'onda drogando localmente il niobato con titanio. Ci si è proposti dunque di realizzare dei canali microfluidici sul niobato di litio delle dimensioni tipiche per le applicazioni microfluidiche in una configurazione a T-junction, per poi sfruttare l'interazione di 2 liquidi immiscibili per poter formare delle gocce e analizzarle attraverso lo stadio ottico. I canali microfluidici sono stati scavati con una lama polimerica, inoltre sono stati trattati con varie metodologie per completare il dispositivo, mentre le guide d'onda sono state eseguite drogando LiNbO_3 con il titanio ad alte temperature.

Quindi gli scopi di questo lavoro di tesi sono quelli di fornire un metodo valido per

realizzare un dispositivo di questo tipo su niobato di litio e di caratterizzare le sue prestazioni dal punto di vista optofluidico.

In quest'ottica la tesi è suddivisa in 3 parti:

- nel primo Capitolo si descrivono le tecniche e le metodologie utilizzate per la fabbricazione del dispositivo microfluidico e delle guide d'onda;
- nel secondo Capitolo l'apparato e gli strumenti adoperati per analizzare le gocce, o i singoli liquidi, attraverso la tecnica del Near-Field;
- nel terzo ed ultimo Capitolo sono presentati l'analisi e i risultati ottenuti.

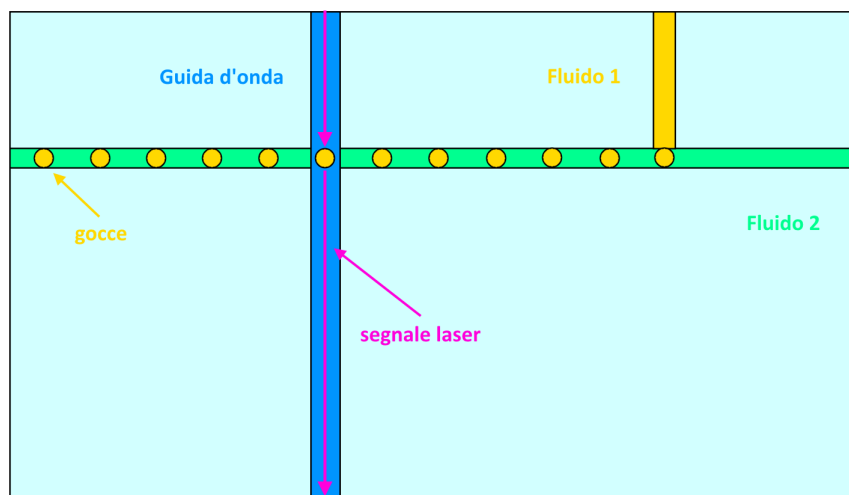


Figura 1: *Schema del prototipo del dispositivo integrato microfluidico. In blu è rappresentato lo stadio ottico.*

Indice

1	Fabbricazione T-junction e guide d'onda in niobato di litio	1
1.1	Il niobato di litio	2
1.2	T-junction e generatori di gocce in microfluidica	5
1.3	Realizzazione dei canali microfluidici tramite lama polimerica	9
1.4	Integrazione con vetro	10
1.5	Guide d'onda	14
1.6	Fabbricazione delle guide	17
1.7	Near-Field	19
2	Apparato sperimentale e procedura di misurazione	21
2.1	Apparato sperimentale	22
2.2	Liquidi adoperati	24
2.3	Procedura di misurazione	26
3	Presentazione e discussione dei dati	28
3.1	Caratterizzazione optofluidica	29
3.1.1	Sensibilità del dispositivo al passaggio di un fluido	29
3.1.2	Analisi dati	30
3.1.3	Sensibilità del dispositivo alla variazione dell'indice di rifrazione	32
3.1.4	Analisi gocce	34
	Conclusioni	35
	Bibliografia	37

Capitolo 1

Fabbricazione T-junction e guide d'onda in niobato di litio

In questo primo capitolo si espone come si è realizzato una T-junction a partire da un campione in LiNbO_3 . In 1.1 si è descritto brevemente il materiale e le sue proprietà mentre nella sezione successiva (1.2) è presente un rapido excursus sui metodi di generazione gocce più utilizzati e un elenco dei parametri fondamentali che caratterizzano le T-junction. Nelle due sezioni successive, invece, si espone il metodo di fabbricazione dei canali microfluidici (1.3) e la loro sigillatura con il vetro (1.4). Infine nelle ultime sezioni si descrivono le guide d'onda (1.5), la loro fabbricazione (1.6) e caratterizzazione attraverso la tecnica del Near-Field (1.7).

1.1 Il niobato di litio

Composizione chimica e struttura cristallina

Il niobato di litio (LiNbO_3) è un cristallo sintetico con un energy gap di 4eV e si presenta come un materiale incolore e resistente agli attacchi chimici. Questo materiale può essere cresciuto da solidificazione controllata in forma cristallina tramite la tecnica Czochralski. Il LiNbO_3 fa parte del sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ insieme a Li_3NbO_4 , $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$ e LiNb_3O_8 . La concentrazione di Li_2O nel LiNbO_3 può variare tra il 44.5 mol% e il 50.5 mol%. Usualmente il materiale viene cresciuto con una composizione ove Li_2O è pari a circa 48.6 mol% e di Nb_2O_5 prossimo a 51.4 mol%: tale composizione è definita congruente¹ e corrisponde ad una struttura Li-deficiente che si differenzia da quella stechiometrica (in cui il rapporto tra le concentrazioni di Li_2O e Nb_2O_5 è pari a 1). In particolare in questo lavoro di tesi si è utilizzato del niobato di litio commerciale da wafer forniti dalla Crystal Technology, per i quali si ha una concentrazione di $48.38\% \pm 0.01$ mol% di Li_2O e di $51.62\% \pm 0.01$ mol% di Nb_2O_5 [1]. Il niobato si comporta come un materiale ferroelettrico a temperatura inferiore di quella di Curie ($T_C \sim 1160$ °C), mentre a temperature superiori esibisce un comportamento paraelettrico. Per quanto riguarda la struttura cristallina il cristallo presenta una triplice simmetria di rotazione rispetto all'asse cristallografico \hat{c} , e simmetria di riflessione speculare rispetto a tre piani passanti per tale asse e formanti tra loro angoli di 60° . Il niobato appartiene quindi al gruppo romboedrico spaziale $R3c$ e al gruppo puntuale $3m$. Le possibili scelte della cella unitaria e degli assi di riferimento sono tre: la cella romboedrica, la cella esagonale e la cella ortoesagonale. Il sistema più comunemente usato, rispetto al quale sono espressi i tensori rappresentanti la maggior parte delle proprietà fisiche, è quello riferito alla cella unitaria ortoesagonale. Questa è descritta mediante l'utilizzo di un sistema di riferimento, in cui il vettore di base \hat{z} costituisce l'asse ottico del sistema e corrisponde all'asse straordinario. Gli assi ordinari sono rappresentati dai vettori \hat{x} e \hat{y} . In figura 1.1 è mostrata un'immagine degli assi della cella ortoesagonale. La struttura base della cella è composta da sei piani di ossigeno equidistanti e distribuiti lungo l'asse \hat{z} . Ogni piano contiene tre atomi di ossigeno vertici di triangoli, per ogni cella. Questi 6

¹Questa permette al materiale di mantenersi omogeneo (per quanto riguarda le due frazioni molari) tra la fase liquida e la fase solida, durante la fase di crescita del cristallo.

triangoli, uno per ogni piano, non hanno i vertici allineati, bensì ruotati tra loro. Inoltre i triangoli adiacenti al niobio e al litio hanno dimensioni diverse, dovute proprio alle differenti caratteristiche dei due elementi. Questa differenza comporta che gli atomi formino un reticolo esagonale ad impacchettamento stretto distorto.

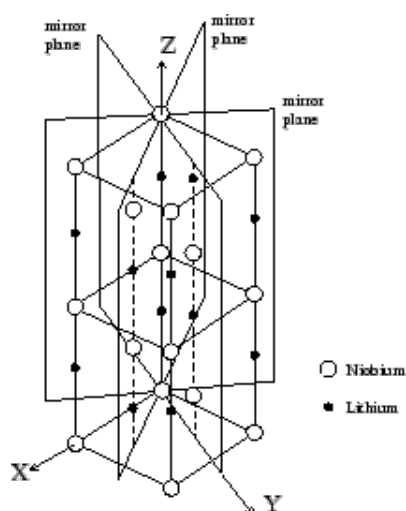


Figura 1.1: Schema di struttura di LiNbO_3 con indicati i piani di simmetria e il sistema di riferimento della cella ortoesagonale.

I siti interstiziali degli ottaedri di ossigeno sono per un terzo riempiti con atomi di niobio, per un altro di litio, e infine per un terzo sono vuoti. Il riempimento degli ottaedri segue così la sequenza Nb-Li-V (dove V indica un ottaedro vuoto), la quale individua convenzionalmente l'asse principale del cristallo \hat{c} . In figura 1.2 si illustra la suddivisione tra i piani e le loro forme. In fase paraelettrica gli atomi di niobio si collocano equidistanti da due piani limitrofi di ossigeno, mentre gli atomi di litio rimangono paralleli ai loro rispettivi piani (più precisamente hanno uguale probabilità di trovarsi al di sopra o al di sotto degli strati di ossigeno). Mentre in fase ferroelettrica si osserva uno spostamento degli atomi di litio e di niobio dalle posizioni reticolari di simmetria. Ogni cella elementare viene così ad avere un momento di dipolo elettrico spontaneo orientato lungo l'asse \hat{c} (a 20 °C Polarizzazione spontanea pari a 0.71 m^{-2} [1]).

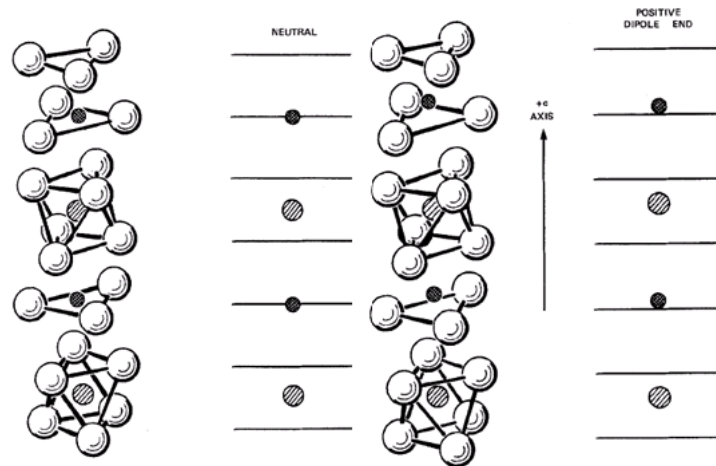


Figura 1.2: Schema della cella unitaria ortoesagonale, in cui è messa in evidenza la disposizione dei cationi di litio e niobio rispetto ai piani di ossigeni. La figura a destra è riferita a LiNbO_3 in fase ferroelettrica, mentre a sinistra in fase paraelettrica.

Proprietà del materiale

Il niobato di litio presenta numerose proprietà fisiche di rilievo: è un materiale piroelettrico e piezoelettrico, ovvero si ha un movimento di cariche elettriche nelle zone rispettivamente sottoposte a gradiente di temperatura o a pressione. Queste proprietà sono importanti anche per riconoscere gli assi \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} , di cui si è discusso in precedenza. Gli assi \hat{x} e \hat{y} devono giacere in uno dei piani di riflessione speculare ed, essendo direzioni piezoelettriche, il loro verso positivo è orientato verso la superficie carica negativamente, nel momento in cui il materiale sia sottoposto ad una compressione. Inoltre l'asse \hat{z} è piroelettrico e la direzione positiva è orientata verso la superficie che si carica positivamente, nel momento in cui si sta raffreddando il materiale.

Il materiale in questione è anche dotato di elevate proprietà elettro-ottiche e ottiche non lineari, si presenta come anisotropo, uniassico e trasparente nell'intervallo spettrale compreso tra $0.35\mu\text{m}$ e $5\mu\text{m}$. Il niobato presenta birifrangenza negativa, infatti è caratterizzato da due diversi indici di rifrazione, uno ordinario, lungo gli assi \hat{x} e \hat{y} del cristallo, e uno straordinario, lungo l'asse \hat{z} . Per questi indici è stata osservata una dipendenza dalla temperatura e dalla presenza di droganti. In particolare l'indice di rifrazione straordinario risulta maggiormente influenzato da queste condizioni.

La struttura con vacanze, caratteristica fondamentale del LiNbO_3 , favorisce il drogaggio del materiale. A seconda del drogante, le proprietà del niobato si modificano: alcuni elementi aumentano l'indice di rifrazione, altri ne migliorano le proprietà fotorifrattive, altri le peggiorano. Una proprietà molto importante del materiale da citare è, appunto, l'effetto fotorifrattivo, che consiste in una variazione dell'indice di rifrazione del materiale quando viene sottoposto ad una illuminazione non omogenea con luce visibile. Tale effetto rende il niobato di litio un materiale ben noto nell'ambito dell'ottica integrata per la creazione di reticoli olografici, filtri interferenziali e dispositivi per la manipolazione di particelle [2]. L'inibizione dell'effetto fotorifrattivo è invece necessaria quando il trasporto di luce deve mantenersi inalterato, come ad esempio richiesto nell'ambito delle telecomunicazioni.

1.2 T-junction e generatori di gocce in microfluidica

La formazione delle gocce nei dispositivi microfluidici avviene primariamente attraverso il mescolamento di fluidi immiscibili mentre la forma e la composizione delle gocce dipende dal controllo dei flussi indipendenti di questi fluidi. Si denota come fase continua, il liquido in cui sono formate le gocce e come fase dispersa quello di cui le gocce sono formate. Le due fasi vengono fatte interagire attraverso dei micro-canali per generare gocce tramite varie metodologie, divisibili in due categorie: attive e passive. Nei generatori attivi vi sono agenti esterni (parti mobili o interruttori) che determinano la formazione delle gocce. Nei generatori passivi invece si sfrutta l'interazione di due o più fluidi in modo tale che le gocce vengano naturalmente prodotte quando essi vengono a contatto. Considerato l'ordine di grandezza delle dimensioni in cui si lavora in microfluidica, i generatori passivi sono molto meno complessi e delicati di quelli attivi, per questo motivo sono anche quelli più utilizzati. Ciò che differenzia i vari generatori passivi è la geometria con cui i due canali vengono collegati, in modo da avere un'interazione tra i 2 liquidi. Si riportano in figura 1.3 alcuni degli esempi di geometrie di generatori passivi microfluidici di gocce più frequentemente adoperate: in sezione (a) è raffigurata la geometria di Co-flow streams, che consiste nello scorrimento parallelo tra i due liquidi; la tecnica del Flow focusing è mostrata in sezione (b), si basa sulla formazione di gocce tramite il passaggio dei fluidi attraverso una strozzatura; in sezione

(c), infine, è rappresentata la configurazione di T-junction, che consiste nell'aver una giunzione a T tra i canali delle 2 fasi.

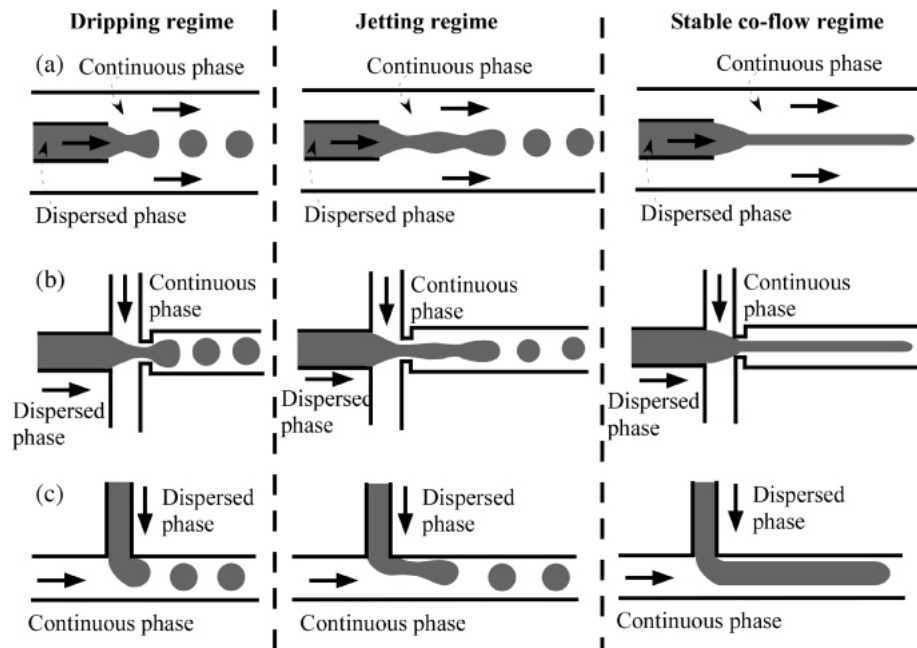


Figura 1.3: Schema in cui vengono raffigurati i metodi di generazione di gocce passivi: (a) Co-flow streams, (b) Flow focusing, (c) T-junction. In sequenza orizzontale si distinguono i regimi: a destra è presente il regime di dripping, in centro quello di jetting e a sinistra quello di co-flow.

Inoltre nella figura 1.3 sono presentati 3 esempi di regimi di lavoro dripping, jetting e co-flow (rispettivamente da destra verso sinistra in figura) dei 3 sistemi di generazione gocce suddetti. Il primo consiste nella generazione di gocce in una zona vicina all'incontro tra i canali delle due fasi, nel secondo invece si ha il distacco della goccia da una coda di liquido della fase dispersa uscente dal canale della stessa, e infine il terzo consiste nel flusso parallelo dei 2 liquidi senza la produzione di gocce. La presenza di uno dei tre regimi è dovuta a molteplici parametri (tra i quali la geometria dei canali, le proprietà fisiche dei liquidi), una trattazione completa dell'argomento è presente in [3]. Un quarto regime si riscontra solo nel caso della T-junction, lo squeezing. Il regime è caratterizzato dalla dimensione delle gocce, formate nella giunzione a T, paragonabile alla grandezza del canale di uscita. Nello specifico si parla di regime di squeezing, quando non è presente liquido della fase dispersa tra la goccia e la superficie laterale del

canale, salvo un sottilissimo film (un esempio è mostrato in figura 1.4 nella sezione in basso).

La geometria realizzata per il dispositivo microfluidico in LiNbO_3 in questo lavoro di tesi, è quella della giunzione a T (T-junction). Le motivazioni di questa scelta sono la semplicità della geometria, tale da renderla realizzabile su un campione di LiNbO_3 e l'ampia letteratura a disposizione su tale metodo.

In letteratura, nella maggior parte dei casi, i dispositivi microfluidici a T-junction vengono realizzati con canali di sezione rettangolare e di uguale profondità. I parametri geometrici importanti che caratterizzano la produzione di gocce in una T-junction con micro-canali di sezione rettangolare sono: la profondità h , e le larghezze w_C e w_D dei canali (dove i pedici D e C sono riferiti rispettivamente al liquido di fase dispersa e continua). Infatti il rapporto tra le due larghezze $x = \frac{w_C}{w_D}$ caratterizza la presenza del regime di squeezing o meno, il caso in cui $x \rightarrow 1$ è infatti la condizione più favorevole per ottenere tale regime.

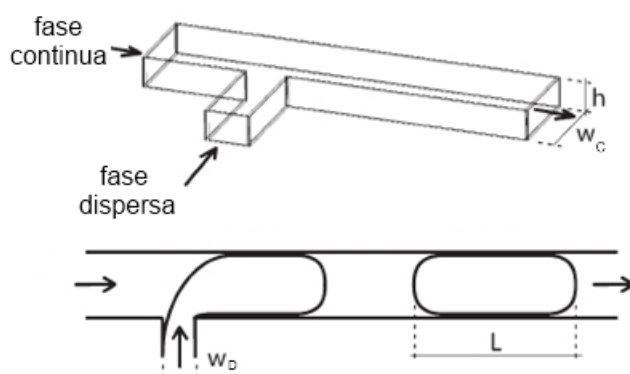


Figura 1.4: Schema in cui vengono raffigurati: in alto una visuale assonometrica di una T-junction e in basso invece un schema grafico di una sezione di T-junction.

Il tipico ordine di grandezza delle dimensioni geometriche, appena descritte, è della centinaia di micron. Questa quantità implica numeri di Reynolds abbastanza bassi da essere in regime laminare. Il flusso è quindi governato dalla forze viscosive, da cui si intuisce come la viscosità dei due liquidi influisca sulla formazione delle gocce. In generale le proprietà chimico-fisiche dei liquidi adoperati che influiscono nel processo di formazione della goccia sono: le viscosità μ_C e μ_D , e la tensione superficiale σ . Queste grandezze sono fondamentali nel calcolo delle forze in gioco nel momento della

rottura della goccia, ovvero il momento in cui la goccia, ancora legata al canale della fase dispersa, si stacca dallo stesso per poi scorrere nel canale della fase continua. La scelta dei liquidi da utilizzare in una T-junction quindi assume un ruolo importante. Tipicamente in letteratura sono utilizzati acqua distillata per la fase dispersa e vari tipi di oli per la fase continua, con l'aggiunta di tensioattivi. I tensioattivi o surfattanti sono sostanze che hanno la proprietà di abbassare la tensione superficiale di un liquido, in microfluidica sono utilizzati per avere la possibilità di variare con maggior libertà la tensione superficiale. Altre caratteristiche importanti riguardo alle due fasi, in una T-junction, sono le portate Q_C e Q_D , con cui i 2 liquidi scorrono nei canali. Queste influenzano direttamente le dimensioni delle gocce create.

I parametri fin qui descritti caratterizzano il regime di produzione delle gocce in una T-junction, visto il loro numero in microfluidica si è soliti utilizzare dei valori adimensionali, che diano una semplice e immediata lettura del processo in questione. Il più importante di questi, nonché il più citato in letteratura, è sicuramente il numero di Capillarità Ca , che nel caso della T-junction è $Ca = \frac{\mu_C Q_C}{\sigma \omega_C h}$. Questo valore identifica la relativa importanza dello stress viscoso rispetto alla pressione di capillarità.

Infine per avere produzione di gocce in un dispositivo microfluidico è necessario che si eviti un regime di Co-flow. Le condizioni principali perché questo avvenga sono dovute alla relazione tra materiale, in cui il dispositivo è realizzato, e liquidi utilizzati. Nello specifico è necessario che la fase continua bagni le pareti dei canali e quella dispersa no. Per questo motivo la scelta del materiale in cui il dispositivo è realizzato assume un'importanza notevole. Tipicamente in microfluidica sono utilizzati materiali polimerici di tipo organico, tra i quali i più citati sono PDMS e PMMA, mentre tra i materiali non organici i più utilizzati sono vetro e silicio. In generale la scelta del materiale è fatta in modo che sia soddisfatta la condizione di bagnabilità sopra citata, e in modo che le integrazioni di canali microfluidici sulla sua superficie siano il più semplice possibile (e ovviamente in modo da soddisfare le esigenze di eventuali applicazioni particolari del dispositivo).

Funzionalizzazione dei canali microfluidici

Le prime prove di generazione di gocce in questi dispositivi, effettuate senza alcun trattamento preventivo sulle superfici dei canali di LiNbO_3 , mostrarono il regime di

co-flow tra le due fasi, dispersa e continua (rispettivamente acqua ed esadecano). Variando inoltre tutti i possibili parametri di controllo (portata dei flussi, concentrazione di surfattante) il regime riscontrato è stato sempre quello di co-flow delle due fasi. La soluzione, quindi, è stata quella di modificare la bagnabilità delle pareti dei canali, funzionalizzando le superfici con un monolayer idrofobo, per permettere al solo esadecano di bagnarle. Per questa funzionalizzazione si è adoperato il tricloro octadecilsilano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ OTS concentrazione $\geq 90\%$). L'OTS aderisce chimicamente per legame ossigeno-silicio sia sul PDMS (esponde naturalmente dei gruppi ossidrilici sulla superficie) che sul LiNbO_3 . Per ottenere ciò si è fatto fluire all'interno dei canali l'OTS in soluzione di Toluene (Metilbenzene $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). La pulizia dei canali, in caso di necessità, si può effettuare con isopropanolo ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ concentrazione $\geq 95\%$). Questa scelta è stata fatta per il ridotto coefficiente di swelling² dell'isopropanolo sul PDMS (di soli 1.09 [4]), e per la possibilità di farlo evaporare completamente, mantenendo il dispositivo ad una temperatura di 70 °C per un paio d'ore.

1.3 Realizzazione dei canali microfluidici tramite lama polimerica

I canali microfluidici vengono realizzati con una lama di precisione (Disco DAD 321) all'università di Franche-Comté, Besançon (Francia), per assicurare un'incisione di qualità ottica elevata. In particolare l'accoppiamento della guida d'onda con il canale microfluidico richiede che siano lucidate le facce di entrata ed uscita della guida e anche le facce laterali del canale microfluidico. In tal modo è possibile ridurre la perdita dell'intensità luminosa diffusa e assicurarsi un accoppiamento migliore. A tale scopo è stata usata una lama polimerica con alla superficie particelle di diamante. I parametri di taglio sono stati determinati sperimentalmente per assicurarsi tagli di qualità ottica elevata in LiNbO_3 , in particolare la lama, avente un diametro di 56 mm e spessore di 200 μm , ruota ad una velocità di 10 krpm e trasla a 0.2 mm s^{-1} . Inoltre è stato utilizzato un flusso costante ad alta pressione di acqua per rimuovere il materiale asportato e mantenere la lama ed il campione di niobato di litio ad una temperatura bassa durante il taglio per

²Esso misura il grado di rigonfiamento del polimero dovuto all'assorbimento da parte di questo di un fluido.

evitare stress termici. Con tale processo è possibile simultaneamente scavare e lucidare il canale microfluidico di $200\ \mu\text{m}$ di larghezza e $50\ \mu\text{m}$ di profondità. Il taglio del canale microfluidico è stato in seguito caratterizzato con AFM (figura 1.5) in modo da misurare la rugosità delle facce laterali e del fondo del canale. I risultati sono riportati in tabella 1.1

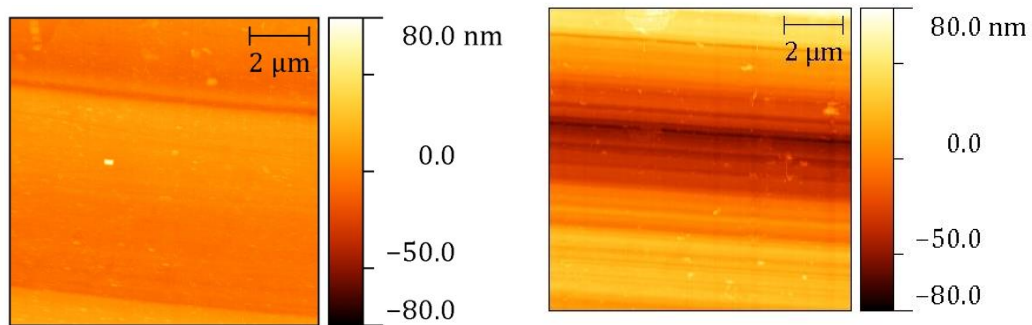


Figura 1.5: Misura tramite AFM della faccia laterale (a sinistra) e del fondo (a destra) del canale microfluidico realizzato con la lama di precisione Disco DAD 321.

	Faccia laterale (nm)		Fondo (nm)	
	Media	Errore	Media	Errore
Ra	6.8	0.5	19	6
Rq	8.5	0.9	23	7

Tabella 1.1: Misure dei valori di rugosità media della faccia laterale e del fondo del canale microfluidico realizzato con la lama di precisione Disco DAD 321.

1.4 Integrazione con vetro

I canali sui campioni di LiNbO_3 sono stati realizzati sulla sua superficie, pertanto è stato necessario sigillarli coprendo la faccia scoperta dei canali. La configurazione definitiva del dispositivo è stata completata, quindi, sigilando i campioni con vetro (sono stati utilizzati substrati BK7 di impiego in microscopia). E' stato scelto tale materiale per la chiusura in quanto facilmente reperibile e malleabile, inoltre possiede un'ottima adesione con il Polidimetilsilossano (PDMS, polimero siliconico formato da monomeri del tipo $\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi}$, CAS number: 63148-62-9), usato come collante fra il niobato di litio e il vetro. Il PDMS è stato scelto come strato per la chiusura grazie alle sue proprietà

elastiche, infatti il suo modulo elastico relativamente basso consente un ottimo contatto conformazionale con il cristallo. Tale procedura di chiusura è stata sviluppata ad hoc dal nostro gruppo di ricerca durante il mio internato di laurea dal momento che in niobato di litio non sono stati riportati in letteratura circuiti microfluidici chiusi a parte in G.Pozza et al.[5].

Trattamento del vetro

Per prima cosa si è proceduto ad unire e mescolare 1 parte ogni 10 in peso di PDMS, ancora liquido e non reticolato, con il suo reticolatore, anch'esso in forma liquida. Si è poi fatto degasare il composto ad una pressione dell'ordine di $8 \cdot 10^{-1}$ mbar con una pompa rotativa, per evitare la formazione di bolle d'aria nello strato finale. Nel frattempo si è preparato il vetrino, per chiudere il campione di LiNbO_3 , tagliandolo nella forma voluta, praticando dei fori di diametro opportuno in corrispondenza dei pozzi di entrata e uscita dei microcanali e infine pulendolo con acetone ed etanolo. A questo punto si sono tagliati dei tubicini di silicone con una lametta (è necessario che la superficie tagliata del tubo abbia un'ottima planarità), e gli si è fatti adagiare in posizione verticale sopra i fori. Con una bacchetta di vetro dunque si sono depositate piccole quantità di PDMS liquido lungo i tubicini in modo che questo scendendo gli sigilli al vetrino. Per velocizzare il processo di reticolazione del PDMS il vetrino così trattato è stato posto in forno ad una temperatura di 70°C per 2 ore.

Silanizzazione e spin-coating

In seguito a questo viene depositato su un wafer di silicio silanizzato uno strato di PDMS di $3\ \mu\text{m}$ mediante spin-coating, la tecnica standard utilizzata per applicare un film sottile e uniforme ad un substrato solido piano. L'uso del silicio come base garantisce un'ottima planarità della superficie inferiore dello strato di PDMS, planarità necessaria alla buona adesione tra PDMS e niobato di litio. Inoltre la silanizzazione è un processo di funzionalizzazione superficiale, che serve a rendere idrofoba la lastra di silicio, in modo da facilitare il distacco del polimero reticolato. In generale questo processo consiste nella creazione di legami Ossigeno-Silicio per condensazione tra lo strato di ossido naturalmente presente sulla superficie del silicio e achilsilani. Nel nostro caso è stato usato il triclورو(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroottil)silano ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ TPFOS CAS

number:78560-45-9 concentrazione $\geq 97\%$). La lastra e il TPFOS sono stati posti in una camera da vuoto a $8 \cdot 10^{-1}$ mbar per far evaporare il TPFOS, il quale, depositandosi sul silicio, crea un monolayer tramite una reazione di condensazione. La tecnica dello spin-coating, invece, prevede di spargere la specie che si vuole depositare (PDMS) sul substrato (silicio silanizzato), messo successivamente in rapida rotazione tramite un apposito spincoater, al fine di distribuire il fluido sul substrato per effetto della forza centrifuga. Il processo dello spin-coating è generalmente suddiviso nelle seguenti fasi principali:

- deposizione del fluido sul substrato: se ne deposita in eccesso rispetto alla quantità effettivamente richiesta, cercando di ricoprire tutta la superficie interessata, in modo da ottenere uno strato omogeneo. Il substrato viene ancorato al disco rotante dello spincoater tramite una piccola pompa da vuoto, e il tutto viene coperto per evitare dispersioni del fluido nell'ambiente;
- accelerazione del substrato fino alla velocità di rotazione scelta: questa fase è caratterizzata dall'espulsione del liquido in eccesso (circa il 90%) e dalla formazione di vortici a spirale;
- rotazione del substrato a velocità costante: lo strato di fluido si assottiglia gradualmente per effetto della forza centrifuga, cui si oppongono le forze di tipo viscoso. Il moto del fluido sul substrato è ora di tipo laminare e con un basso tasso di scorrimento. Il liquido continua ad essere espulso finché le due forze in gioco non si equivalgono, per questo bisogna aspettare un tempo sufficiente affinché lo strato diventi uniforme. Lo spessore finale è quindi funzione della velocità di rotazione.

Lo spinner usato è prodotto dalla Specialty Coating Systems e copre un range da 100 a 8000 giri al minuto (rpm) e per ottimizzare l'espulsione del materiale dal substrato può lavorare su tre rampe di velocità gradualmente. Lo strato finale di PDMS sul silicio, oltre ad essere funzione della velocità di rotazione, dipenderà anche dal polimero stesso. Per questo è stata fatta una caratterizzazione sperimentale dello spinner, misurando con un profilometro di superficie (KLA Tencor P-10) lo spessore di alcuni strati di PDMS sul silicio, in funzione della velocità di rotazione durante la terza fase dello spin-coating. Si è concluso che la scelta ottimale è utilizzare una velocità di 6000 rpm (abbiamo impostato tale velocità per 90s). Con questi valori lo spessore di PDMS sul silicio risulta essere di $3.24 \pm 0.04 \mu m$.

Chiusura del campione

La base di silicio con lo spessore di PDMS ancora liquido viene in seguito posta in una camera da vuoto (la stessa usata per degasare il composto) e si tiene sospeso il vetrino con i tubicini di silicone sopra il PDMS all'interno della camera tramite due piccoli magneti, uno fissato ai tubicini, l'altro fuori dalla camera. Raggiunto il vuoto si fa cadere il vetrino sopra la base di silicio ricoperta dal polimero affinché vi aderisca. E' stato adottato tale procedimento in quanto eseguendolo in atmosfera si formavano inevitabilmente bollicine nello strato di PDMS nel momento in cui vi si appoggiava il vetrino. Dunque si inserisce il sistema dentro il forno come prima in modo che il PDMS si solidifichi. Una volta solidificato si stacca il vetrino dalla base di silicio e si praticano con un ago i buchi nello strato di PDMS rimasto sul vetrino in corrispondenza dei pozzi. Si funzionalizzano le superfici che si vuole far aderire, ossia lo strato di PDMS sul vetrino e il campione di niobato di litio con i canali, ponendoli in UVO-cleaner (prodotto dalla Jelight Inc.) per 15 minuti: un'apparecchiatura costituita da una camera in cui avviene un processo di ossidazione indotta da una lampada a mercurio grazie alla quale le molecole organiche vengono eccitate e dissociate. La lampada emette due lunghezze d'onda (184,9nm e 253,7nm): la prima eccita l'ossigeno molecolare che si dissocia formando ozono, mentre la seconda viene assorbita sia dagli idrocarburi che dall'ozono appena formato, dando come prodotti acqua e anidride carbonica. Dunque si preme il vetrino con il PDMS sopra il campione di niobato per 2 minuti e lo si pone così sigillato nel forno a 70 °C per 10 minuti per migliorarne l'adesione. In seguito le due superfici si lasciano aderire per un paio d'ore. Sotto in figura 1.6 si riporta lo schema in sezione del dispositivo così sigillato.

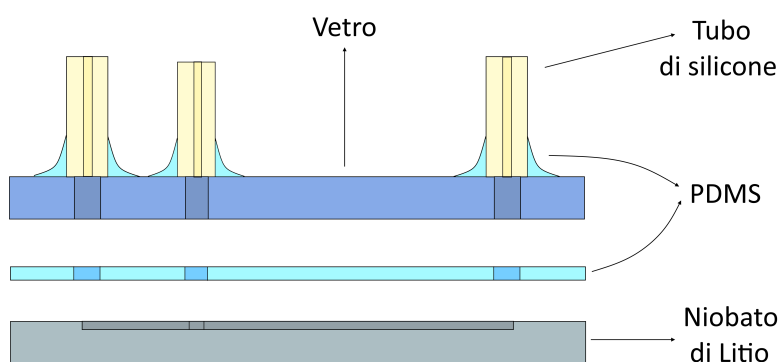


Figura 1.6: *Schema finale in sezione del dispositivo microfluidico: T-junction su uno strato di Niobato di Litio e copertura in vetro con lo strato di PDMS in mezzo in chiaro, con i canali e le connessioni di uscita e entrata in scuro.*

1.5 Guide d'onda

Le guide d'onda sono elementi di base nei dispositivi di ottica integrata e in particolare nei sistemi realizzati in Niobato di Litio. Per guida d'onda si intende una regione che confina onde elettromagnetiche all'interno di un percorso compreso fra le due estremità consentendone cioè una propagazione guidata che sfrutta il fenomeno della riflessione totale interna. Il LiNbO_3 è uno dei materiali dielettrici più usati per l'ottica integrata, in quanto è caratterizzato da un basso assorbimento ottico (~ 0.1 dB/cm). Le guide vengono sfruttate per connettere differenti stadi del nostro dispositivo optofluidico, in particolare l'accoppiamento con il canale microfluidico, il raccoglimento della luce emessa dal canale e la sua trasmissione.

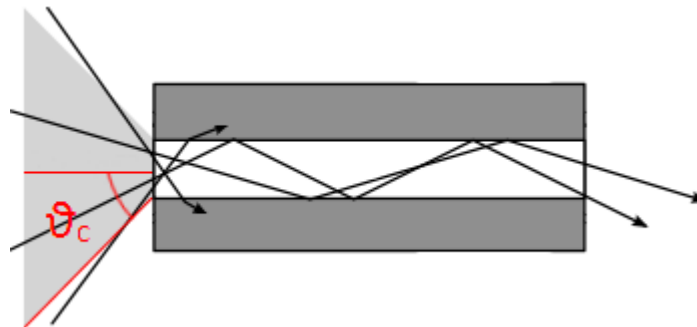


Figura 1.7: *Rappresentazione del confinamento di raggi luminosi in una guida d'onda. L'angolo critico ϑ_c definisce il cono di accettazione oltre il quale i raggi non vengono più confinati.*

Il campo elettromagnetico totale che si propaga in una guida d'onda assume delle distribuzioni spaziali dipendenti dalla geometria del sistema e viene pensato come una combinazione lineare di modi di propagazione. Ogni modo di propagazione è una configurazione semplice di campo che si propaga nella guida. Le guide d'onda monomodali sono guide d'onda in grado di propagare una sola configurazione di campo. La descrizione matematica della propagazione elettromagnetica in guida d'onda fa uso delle equazioni di Maxwell:

$$\begin{cases} \nabla \cdot (\epsilon_r \mathbf{E}) = \frac{\rho_e}{\epsilon_0} \\ \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \\ \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}_e + \epsilon_0 \frac{\partial (\epsilon_r \mathbf{E})}{\partial t} \end{cases}$$

La soluzione delle equazioni di Maxwell in assenza di cariche libere, cioè con $\rho_e = 0$ $\mathbf{j}_e = 0$, per il campo elettrico \mathbf{E} è data dall'equazione vettoriale:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \epsilon_r \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} + \nabla (\mathbf{E} \cdot \nabla \ln \epsilon_r) = \mathbf{0}$$

e analogamente per il campo magnetico \mathbf{B} . Imponendo le condizioni al contorno, ovvero gli indici n_1 dell'ambiente circostante (generalmente aria), n_2 della guida, n_3 del substrato in cui è realizzata e lo spessore d della guida, l'equazione diventa:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial x^2} + (k_0^2 n_1 - k^2) \mathbf{E} = 0 & \text{per } x \in \text{ regione con } n_1 \\ \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial x^2} + (k_0^2 n_2 - k^2) \mathbf{E} = 0 & \text{per } x \in \text{ regione con } n_2 \\ \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial x^2} + (k_0^2 n_3 - k^2) \mathbf{E} = 0 & \text{per } x \in \text{ regione con } n_3 \end{cases}$$

dove k è il numero d'onda del segnale luminoso dentro la guida e $k_0 = \omega/c$ nel vuoto. In figura seguente è mostrato uno schema della situazione:

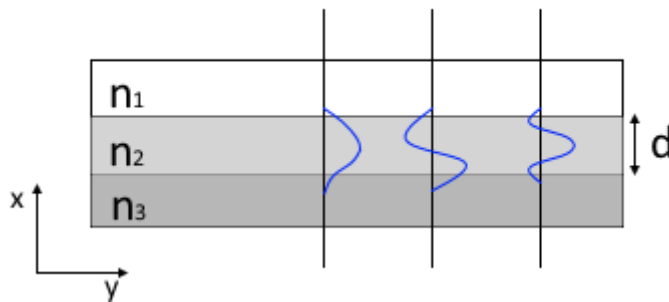


Figura 1.8: Schema di un sistema in cui la propagazione di luce è confinata nella regione 2. Nel nostro caso $n_2 > n_3 > n_1$, con n_1 indice dell'aria, n_2 indice della guida d'onda realizzata drogando con il titanio il niobato di litio e n_3 l'indice di rifrazione del niobato di litio. In figura inoltre sono riportati tre esempi di profili di campo elettrico dei modi normali, in particolare il primo profilo rappresenta la distribuzione assunta del campo nel caso in cui la guida è monomodo.

Risolvendo tale sistema si ha che nel caso particolare in cui $k_0 n_3 < k < k_0 n_2$ le soluzioni del sistema corrispondono a modi confinati nella zona ad indice di rifrazione più alto e per questo motivo tali modi sono indicati come guidati. In generale il numero di modi dipende dallo spessore d della guida d'onda, da ω , n_1 , n_2 e n_3 . Inoltre qualora risultassero fissati d , n_1 , n_2 e n_3 esiste un valore di ω al di sotto del quale non è possibile osservare alcun modo propagantesi nella guida: si dirà tale valore frequenza di taglio ω_c . Dunque non esistono sempre soluzioni corrispondenti a modi guidanti. Lo strato guidante deve infatti avere uno spessore superiore a:

$$d_{min} = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_{eff}^2 - n_3^2}} \quad \text{con} \quad n_{eff} = \frac{k_0}{k}$$

affinché possa supportare almeno un modo. Nel nostro caso sono state scelte le condizioni per propagazione monomodo dove la distribuzione è prossima ad una gaussiana. Ricapitolando avere una guida monomodo corrisponde a trovare un'unica soluzione alle equazioni di Maxwell con le condizioni al contorno d , n_1 , n_2 e n_3 . Nel caso vi siano più soluzioni la guida è detta multimodo.

Le guide d'onda inoltre sono caratterizzate da due indici di rifrazione: uno straordinario n_s che corrisponde nel nostro caso all'asse ottico del cristallo di niobato di litio, e uno ordinario n_o ortogonale all'asse ottico. L'aumento dell'indice di rifrazione per realizzare una guida d'onda sulla superficie del LiNbO_3 è ottenuta drogando localmente il campione con il titanio[6]. È stata scelta tale tecnica per produrre le guide in quanto il comportamento della diffusione del titanio, la relazione tra la sua concentrazione e la variazione dell'indice di rifrazione sono state ampiamente studiate negli anni passati[7]. Nella prossima sezione discutiamo la fabbricazione di una guida d'onda in LiNbO_3 , fornendo una procedura completa per la realizzazione di una guida monomodo, grazie all'uso di diverse tecniche: fotolitografia, trattamento termico, deposizione attraverso lo sputtering.

1.6 Fabbricazione delle guide

La diffusione termica di una sottile striscia di titanio, precedentemente depositato sulla superficie del campione [8], è un metodo ampiamente utilizzato per la produzione di guide d'onda sul LiNbO_3 . I parametri per la diffusione e la larghezza della striscia depositata sono stati scelti in modo da ottenere una guida monomodo, in particolare è stata usata una simulazione numerica per stimare tali parametri. Dunque fu usata una larghezza di $5 \mu\text{m}$ e una temperatura di diffusione di 1030°C per 2.2 ore per una concentrazione totale di titanio di $1.5 \cdot 10^{17}$ atomi/ cm^2 . Tutti i passaggi, tranne il taglio del campione, sono stati eseguiti in una camera bianca di classe ISO 7. E' stata adottata la seguente procedura:

- *Preparazione dei campioni:* per prima cosa i campioni di niobato, wafer commerciali (Crystal Tech.) di spessore di 1mm e con entrambe le superficie lucidate, sono stati tagliati per ottenere le dimensioni volute con la macchina da taglio South Bay 540 dotata di lama in diamante. I campioni sono stati dunque tagliati lungo le direzioni cristallografiche \hat{y} e \hat{z} . Dopodiché sono stati lavati con sapone e acqua distillata, poi puliti con il propanolo e infine immersi in acetone in un bagno a ultrasuoni per circa 10 minuti.
- *Deposizione del fotoresist (rivestimento per rotazione):* prima di depositare il fotoresist (si è usato S1813 della serie Microposit S1800 G2), al fine di migliorare l'adesione tra questo e la superficie del niobato di litio si è rivestito il campione di un reagente chimico chiamato *primer* (Microposit primer basato su esametildisilazano-HMDS). Tra le due deposizioni sono stati aspettati 10s per permettere l'adesione del primer al campione.
- *Il posizionamento della maschera:* la maschera è stata progettata con il software CAD e realizzata dalla compagnia specializzata Delta Mask B.V..In particolare è stata progettata con un motivo tale da produrre strisce di titanio di larghezza di $5 \mu\text{m}$ e distanti tra loro 3mm. Un punto critico di questa procedura è l'avvicinamento della maschera al campione, in quanto è necessario ridurre il più possibile la separazione tra i due senza rompere il campione. Infatti la luce prodotta dalla lampada è parzialmente diffratta sulla superficie del fotoresist e se il motivo

della maschera è piccolo ($10\mu\text{m}$ o meno), l'effetto d'interferenza può alterare seriamente il motivo prodotto sul fotoresist.

- *Esposizione ai raggi UV*: l'esposizione del fotoresist coinvolge l'assorbimento di radiazione e il susseguente cambio fotochimico, risultando generalmente in una modificazione delle proprietà di dissoluzione. La lampada, al vapore di mercurio, utilizzata ha una potenza di $9\text{mW}/\text{cm}^2$ (si è tenuto conto dell'assorbimento della maschera) ed è seguita da uno specchio e da una lente al quarzo, di modo che i raggi di luce siano paralleli tra loro fino alla maschera. La *sizing energy* per il fotoresist S1813 Microposit è di $150\text{mJ}/\text{cm}^2$, da ciò è stato stimato un tempo di esposizione di 17s.
- *Sviluppo*: dopo l'esposizione il campione è stato delicatamente staccato dalla maschera e immerso per 20-40s in una soluzione delicatamente agitata, apposta per lo sviluppo (Microposit MF-300). In seguito è stato immerso in acqua distillata. Alla fine tutti i campioni sono stati asciugati con un flusso di azoto.
- *Deposizione per sputtering*: la macchina adoperata è stata procurata dalla Thin Film Technology ed è equipaggiata con tre sorgenti: un magnetron DC per targhette metalliche e due magnetron RF per quelle semiconduttrici. Nella camera cilindrica la condizione di vuoto è raggiunta usando due pompe: una pompa rotativa raggiunge la pressione di $9 - 10 \cdot 10^{-2}\text{mbar}$, in seguito subentra una pompa turbomolecolare che raggiunge e mantiene una pressione di $3 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ all'interno della camera. I campioni sono montati su un supporto e posizionati di fronte la targhetta di titanio e durante il processo di deposizione sono ruotati per ottenere una buona omogeneità nello spessore della striscia così depositata sul niobato di litio. Il processo è eseguito in atmosfera di Argon e prima della deposizione è solitamente eseguito un pre-sputtering di 2 minuti, ciò per rimuovere tutte le possibili impurità presenti sulla superficie della targhetta. Finito il processo, per raggiungere la pressione atmosferica viene introdotto Argon all'interno della camera.
- *Lift-off*: in seguito i campioni sono stati immersi in acetone in un bagno a ultrasuoni per un paio di minuti per rimuovere il fotoresist e il titanio in eccesso, rivelando così le strisce di titanio depositate (si veda figura 1.9(a)).

- *Trattamento termico*: dopo la deposizione delle strisce di titanio, il drogante diffonde completamente dentro il LiNbO_3 . Il processo avviene dentro un forno tubolare modello F-VS 100-500/13 fornito da Gero Hochttemperaturofen GmbH. La diffusione può avvenire in vuoto o in diversi gas. Nel nostro caso il gas usato durante il processo fu l'ossigeno, ciò per ridurre il danno alla superficie del campione[9]. In figura 1.9(b) è esposto uno schema del risultato finale.
- *Lappatura e la lucidatura*: la caratterizzazione delle guide attraverso la tecnica del Near-Field necessita di superfici laterali del campione con una ruvidezza di qualità ottica, dunque in seguito alla realizzazione delle guide i campioni sono stati lappati e lucidati sulle superfici laterali su cui si affacciano le guide. La macchina adoperata a tale scopo è una macchina professionale costruita da Logitech.

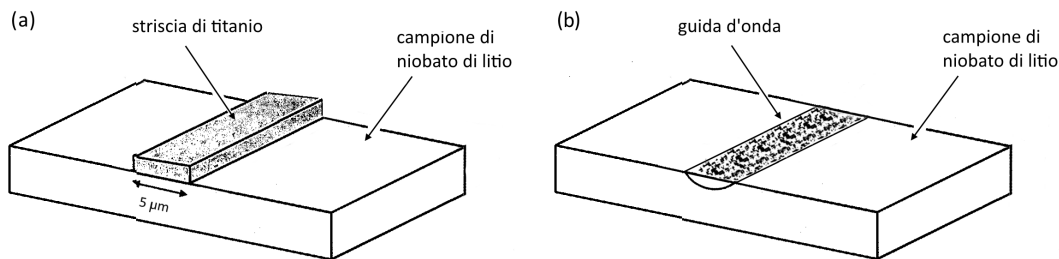


Figura 1.9: (a) Situazione prima del trattamento termico.(b) Dopo il trattamento termico.

1.7 Near-Field

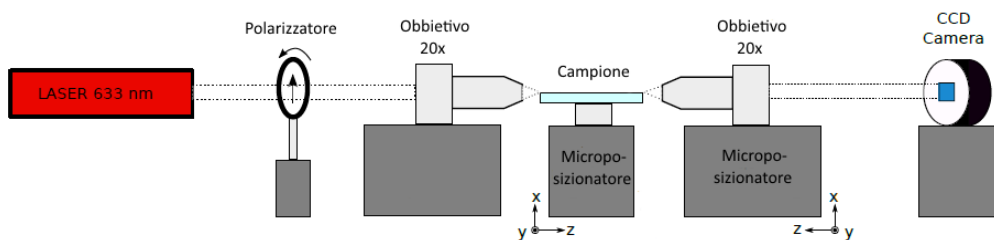


Figura 1.10: Schema dell'apparato utilizzato per il Near-Field.

Le guide d'onda a forma di canale realizzate sono state caratterizzate usando la tecnica del Near-Field[10]. Il metodo, si faccia riferimento alla figura 1.10, consiste in un laser He-Ne di lunghezza d'onda 633nm il cui segnale laser è polarizzato TE o TM e poi focalizzato 20x con un obiettivo all'ingresso della guida sulla superficie del campione di niobato di litio. All'uscita della guida d'onda l'immagine di near-field è raccolta da un tubo Vidicon usando un obiettivo 20x ($f=10\text{mm}$) e infine registrata da una camera digitale (LaserCam-HR, Coherent), che permette di misurare la distribuzione dell'intensità del fascio uscente e pertanto il numero di modi trasmessi.

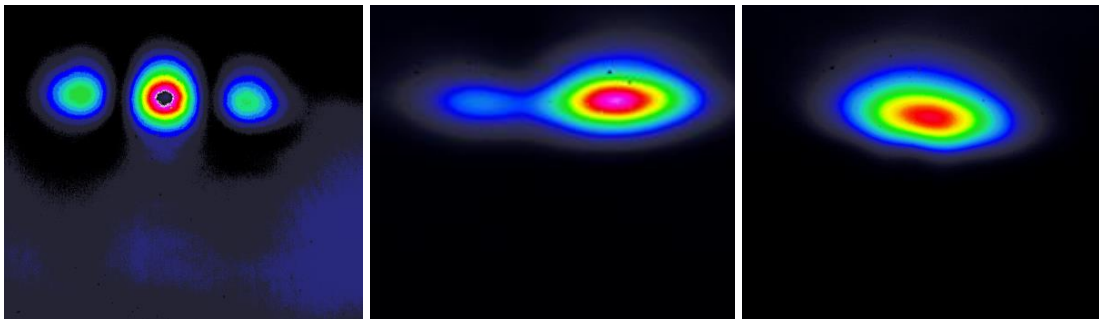


Figura 1.11: Immagini near-field di tre guide d'onda lungo la direzione \hat{y} di spessore $1.4\ \mu\text{m}$ su un campione x -cut ($\lambda = 633\text{nm}$, senza polarizzazione). A sinistra una guida multimodo (larghezza nominale $11.5\ \mu\text{m}$). Al centro un'altra guida multimodo (larghezza nominale $10\ \mu\text{m}$). A destra una guida monomodo (larghezza nominale $5\ \mu\text{m}$).

In figura 1.11 tre campioni con differenti larghezze delle guide sono confrontate, e si può facilmente notare che la riduzione della larghezza da 11.5 a $5\ \mu\text{m}$ permette di passare da una guida multimodo ad una monomodo.

In questa tesi ci proponiamo, attraverso un'analisi ottica con questa tecnica, di verificare se il nostro dispositivo optofluidico sia sensibile alla variazione dell'indice di rifrazione dei diversi liquidi che si possono far fluire all'interno del canale microfluidico. Tale studio è importante in vista delle future applicazioni del dispositivo optofluidico completamente integrato in Niobato di Litio, che potrà essere applicato nei campi della medicina per l'analisi del sangue, in problemi agro-alimentari per l'individuazione della presenza dei batteri e in molti altri campi tra cui quello farmaceutico e chimico[11]. Nel prossimo capitolo viene discussa la procedura sperimentale adottata, i liquidi e gli strumenti utilizzati per raggiungere tale obiettivo.

Capitolo 2

Apparato sperimentale e procedura di misurazione

In questo capitolo si descrivono le caratteristiche dell'apparato sperimentale. In 2.1 si descrivono le componenti ottiche, meccaniche e tecnologiche come filtri, obiettivi microposizionatori, una pompa e un oscilloscopio, utilizzate per mettere a punto l'apparato di misura. Inoltre è stato argomentato il motivo per cui si è deciso di sviluppare la chiusura con il vetro dei campioni in LiNbO_3 . Nella sezione 2.2 si presentano i liquidi utilizzati per produrre gli indici di rifrazioni in un range ristretto e si argomenta brevemente la scelta del soluto utilizzato. Infine nell'ultima sezione 2.3 si descrive la metodologia di misura adottata per acquisire i dati dalla cui analisi, esposta nell'ultimo capitolo, si è tentato di capire se l'apparato, in particolare il campione di niobato di litio ove sono stati integrati uno stadio ottico e uno microfluidico, sia sensibile alla variazione degli indici di rifrazione delle soluzioni analizzate.

2.1 Apparato sperimentale

Per acquisire le misure si sono sfruttate due tecniche: End Butt Coupling per accoppiare il fascio laser alla guida d'onda a canale (descritta in sezione 1.5) e la tecnica del Near Field per raccogliere il segnale in uscita dalla guida e trasmetterlo ad un apparato di lettura. La guida d'onda è realizzata con il procedimento descritto in 1.6 sulla superficie di un campione di niobato di litio a canale singolo scavato con la lama polimerica (descritta in sezione 1.3). Il canale è stato chiuso dunque con il coperchio in vetro (vedere la 1.4) e vi si sono fatte fluire le soluzioni di acqua-2-propanolo a varie concentrazioni (vedere la sezione successiva) utilizzando una pompa peristaltica collegata al campione di niobato tramite tubi in polietilene da 0.5 mm. La chiusura in vetro del campione di LiNbO_3 è stata sviluppata nel corso di questa tesi per andare a risolvere un problema legato alla vecchia chiusura, realizzata totalmente in PDMS. Nelle prime prove effettuate ci si è infatti resi conto che il segnale laser all'uscita dalla guida, visualizzato in forma di tensione sul nostro apparato di lettura, dipendeva fortemente dalla pressione all'interno del canale microfluidico, pressione direttamente collegata alla portata impostata sulla pompa e alla viscosità del fluido che vi scorreva dentro. Il motivo era l'elasticità del PDMS stesso che poteva rigonfiarsi verso l'interno del canale o nel verso opposto a seconda di quanta pressione il fluido esercitava sulle pareti del canale microfluidico. Tale dipendenza è scomparsa totalmente con la nuova chiusura in vetro in quanto lo strato di PDMS di circa $3 \mu\text{m}$ che funge da collante tra il vetro e il niobato di litio, essendo molto sottile e compreso tra due superfici rigide, risente in maniera del tutto trascurabile eventuali effetti di pressione. Lo si è verificato provando a cambiare la portata in un range ampio, da $5 \mu\text{l}$ fino a 2 ml al minuto, senza notare alcuna oscillazione o cambiamento nel segnale. Questo è stato anche il motivo di aver scelto di usare una pompa peristaltica in quanto sebbene non mantenesse la portata perfettamente costante era sufficiente ai nostri fini essendo il segnale scorrelato dalla portata con la nuova chiusura. L'apparato sperimentale utilizzato per acquisire le misure è dunque costituito da:

- *Campione di LiNbO_3* in cui sono integrati uno stadio ottico (guida d'onda) e uno microfluidico (canale microfluidico).
- *Laser He-Ne* ($P = 4\text{mW}$) che produce un fascio monocromatico di lunghezza d'onda 633nm.

- *Una lamina $\lambda/2$* per polarizzare il segnale laser nella direzione voluta.
- *Un attenuatore* che riflette parte del segnale su un *fotodiodo* collegato all'oscilloscopio. E' utilizzato per avere un segnale di feedback che misuri l'andamento del fascio proveniente direttamente dal laser. In questo modo si possono confrontare il segnale proveniente dal laser e quello raccolto dal campione di niobato e verificare se vi siano correlazioni tra i due per poter capire se un eventuale oscillazione del segnale che ha attraversato il campione sia dovuto alle oscillazioni del laser o al campione stesso.
- *Un polarizzatore* per polarizzare il segnale laser TE o TM e dunque controllare quali direzioni del campo elettrico e magnetico vengono mandate dentro la guida d'onda.
- *Un obiettivo 20x* posto prima del campione di LiNbO_3 per poter focalizzare il fascio laser all'entrata della guida.
- *Un microposizionatore* su cui fissare il campione e posizionarlo in modo tale da mettere l'ingresso della guida sul fuoco dell'obiettivo 20x.
- *Un tubo Vidicon con obiettivo 20x* ($f=10\text{mm}$) montato su un microposizionatore per poter mettersi a fuoco sulla faccia laterale del LiNbO_3 e raccogliere il segnale in uscita dalla guida.
- *Un secondo fotodiodo* fissato alla Vidicon che converte il segnale laser in un segnale elettrico e lo trasmette all'oscilloscopio.
- *Un oscilloscopio* (Agilent MSO-X 2012A) su cui visualizzare i segnali dei due fotodiodi e poter acquisire le misure di tensione in funzione del tempo.
- *Una pompa peristaltica* (Miniplus 3, Gilson) collegata al campione tramite tubi di polietilene di diametro 0.5 mm per flussare le soluzioni che si vogliono analizzare all'interno del campione di niobato di litio.
- *Soluzioni di acqua-2-propanolo* a varie concentrazioni in modo da avere un range di indici di rifrazione controllato.

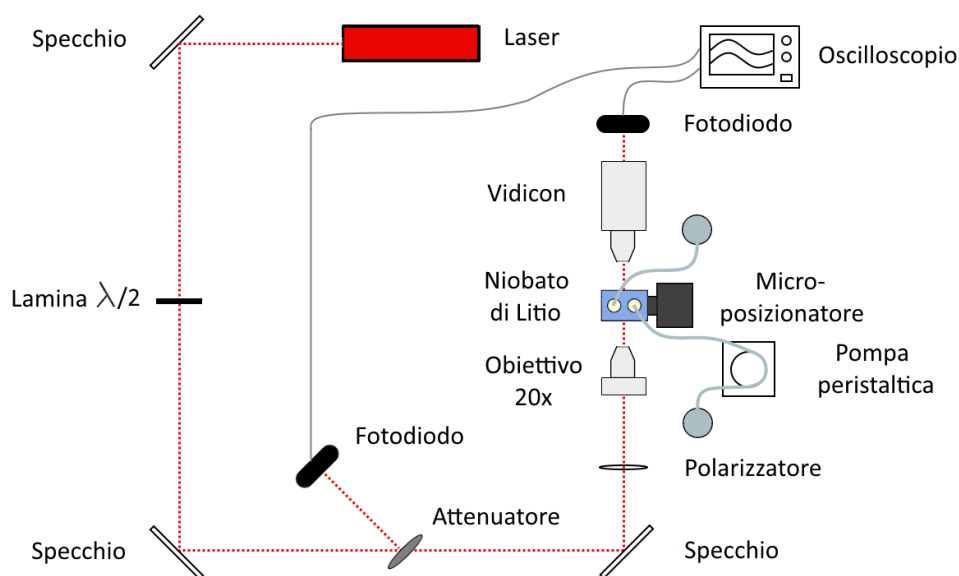


Figura 2.1: *Schema dell'apparato sperimentale.*

2.2 Liquidi adoperati

Per ottenere liquidi con un range di indici di rifrazione della spaziatura voluta si è utilizzata una soluzione di acqua Milli-Q e 2-propanolo ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ CAS number: 67-63-0, viscosità 2.04 mPa s e densità 0.78 g cm^{-3} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) a varie concentrazioni. In particolare sono state utilizzate concentrazioni in peso di 2-propanolo di 0, 10, 16, 20, 40, 60, 100% (dati presi dalla letteratura in tabella 2.1). Il delta % dei valori pesati rispetto a quelli presi dalla letteratura sono tutti inferiori allo 0.03%, i valori degli indici di rifrazione utilizzati risultano essere significativi alla terza cifra dopo la virgola.

Peso %	n	Peso %	n
0	1.333	40	1.364
10	1.342	60	1.372
16	1.348	100	1.378
20	1.351		

Tabella 2.1: *Concentrazioni percentuali in peso di 2-propanolo in acqua con i relativi indici di rifrazione.*

La Milli-Q è un'acqua che è stata purificata e deionizzata ad un alto livello. Il sistema di purificazione usa filtri a resine e deionizzazione, e monitora la concentrazione degli ioni misurando la resistenza elettrica dell'acqua, più alta è la resistenza più pura è l'acqua. Questo sistema è in grado di fornire acque pure abbastanza da avere riproducibilità e accuratezze nell'ordine dei ppm. Il 2-propanolo è stato scelto per preparare i liquidi in base alla sua ottima solubilità in acqua, basso coefficiente di viscosità e soprattutto un'ottima bagnabilità sul niobato di litio. Quest'ultima proprietà si è verificata essere necessaria ai fini della misura. Inizialmente infatti fu scelto glicerolo come solvente. Per osservare il comportamento della soluzione acqua-glicerolo dentro il canale microfluidico, in particolare il passaggio tra questa e l'aria che fungeva da separatore tra passaggi successivi della soluzione con concentrazioni di glicerolo diverse, si è utilizzata una videocamera veloce (Phantom VRI v7.3) accoppiata ad un microscopio inverso (Eclipse Ti-E, Nikon). Si è subito notato che tra il passaggio dalla soluzione acqua-glicerolo all'aria, la soluzione lasciava dietro di sé goccioline che aderivano alle superfici del canale. Variando la portata dell'aria queste rimanevano ferme e non venivano trascinate dal flusso fuori dal canale. La stessa situazione si osservava anche al successivo passaggio della soluzione con una concentrazione di glicerolo diversa rispetto a prima. Le goccioline lasciate dalla soluzione precedente non si mescolavano con quella successiva indipendentemente dalla portata a causa del flusso laminare all'interno del canale. Si riportano le due situazioni in figura 2.2.

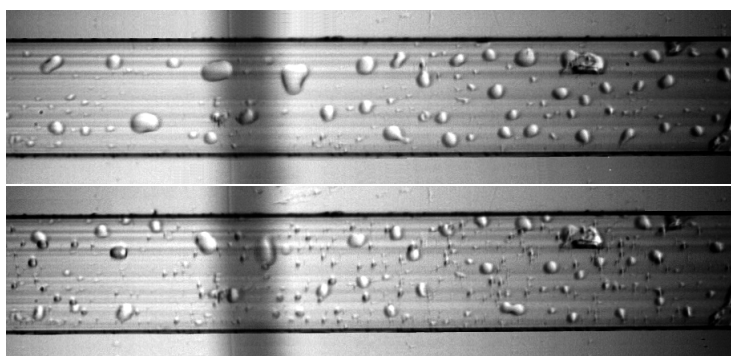


Figura 2.2: Foto del canale microfluidico (di spessore di $200\mu\text{m}$) riprese con obiettivo $10\times$. Nella foto in alto nel canale scorre una soluzione di acqua-glicerolo al 40% dopo che era passata una soluzione di acqua-glicerolo al 20%. In basso nel canale scorre l'aria dopo l'acqua-glicerolo al 40%.

Ciò presentava un serio problema per poter rilevare la variazione del segnale laser dovuta al cambio dell'indice di rifrazione in quanto vista la casualità della formazione delle goccioline che aderivano alle pareti del canale e le loro dimensioni (di qualche decina di micrometri), era molto probabile che almeno una di queste si formasse lungo il percorso del laser in uscita dalla guida d'onda (che ha le dimensioni di qualche micrometro), e dunque falsasse le misure. Situazione verificatasi nelle prime prove della presa dati.

Nel caso delle soluzioni preparate con il 2-propanolo si è osservato che grazie all'ottima bagnabilità sul LiNbO_3 in seguito al passaggio di acqua-2-propanolo si formavano solo alle volte le goccioline e comunque in quantità minore e di dimensioni più ridotte rispetto all'acqua-glicerolo ma soprattutto al passaggio successivo della soluzione con una diversa concentrazione di 2-propanolo le goccioline diffondevano molto velocemente (in meno di 1 minuto) in quest'ultima soluzione lasciando il canale microfluidico riempito con un'unica soluzione con concentrazione definita. Inoltre facendo fluire dentro il canale 2-propanolo puro, questo scalzava i residui della soluzione di acqua-glicerolo, quindi 2-propanolo poteva anche essere usato per ripulire il canale microfluidico da altri fluidi flussati in precedenza.

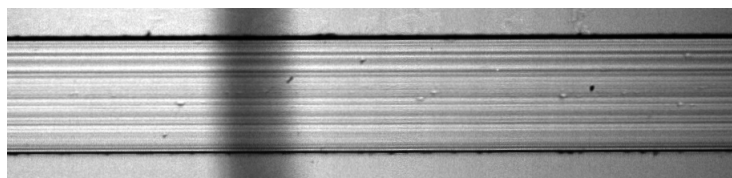


Figura 2.3: Foto del canale microfluidico (di spessore di $200\mu\text{m}$) ripresa con obiettivo $10\times$. Nel canale scorre una soluzione di acqua-2-propanolo al 40% dopo che era passata una soluzione di acqua-2-propanolo al 10%.

2.3 Procedura di misurazione

Una volta allineato e collimato il fascio laser come in figura 2.1 si è montato il campione a canale singolo sul microposizionatore e lo si è allineato in modo da mettere la faccia laterale e in particolare l'entrata della guida sul fuoco dell'obiettivo $20\times$. Dunque si è allineata la Vidicon focalizzandola sull'uscita della guida per raccogliere il segnale e trasmetterlo al fotodiodo. Il segnale luminoso viene convertito in segnale elettrico

e visualizzato sull'oscilloscopio con il quale si possono registrare i dati di tensione in funzione del tempo. In particolare si è scelto di registrare i segnali, tenendo conto della portata del flusso di circa $8 \mu\text{l}/\text{min}$ impostando $0.1 \text{ giri}/\text{min}$ sulla pompa peristaltica, a intervalli di tempo di 200 s in cui veniva registrato un unico "salto" del segnale. È stato scelto tale tempo per poter acquisire un numero di dati sufficienti prima e dopo il passaggio da un fluido ad un altro, ed eventualmente per permettere al segnale di stabilizzarsi in seguito al passaggio. Si è scelto di far fluire all'interno del canale di volta in volta una stessa soluzione con concentrazione di 2-propanolo fissa intervallata con aria, in modo tale da registrare tanti "salti" del segnale visualizzato sull'oscilloscopio nel passaggio tra aria e la soluzione in questione. Infatti passando dall'aria ($n=1.000$) alla soluzione ($n \geq 1.333$) l'indice di rifrazione aumenta e quindi aumenta anche l'intensità del segnale laser che passava attraverso il canale microfluidico. Ciò si traduce in un improvviso aumento della tensione visualizzata sull'oscilloscopio producendo nel segnale un "gradino" come mostrato in figura seguente.

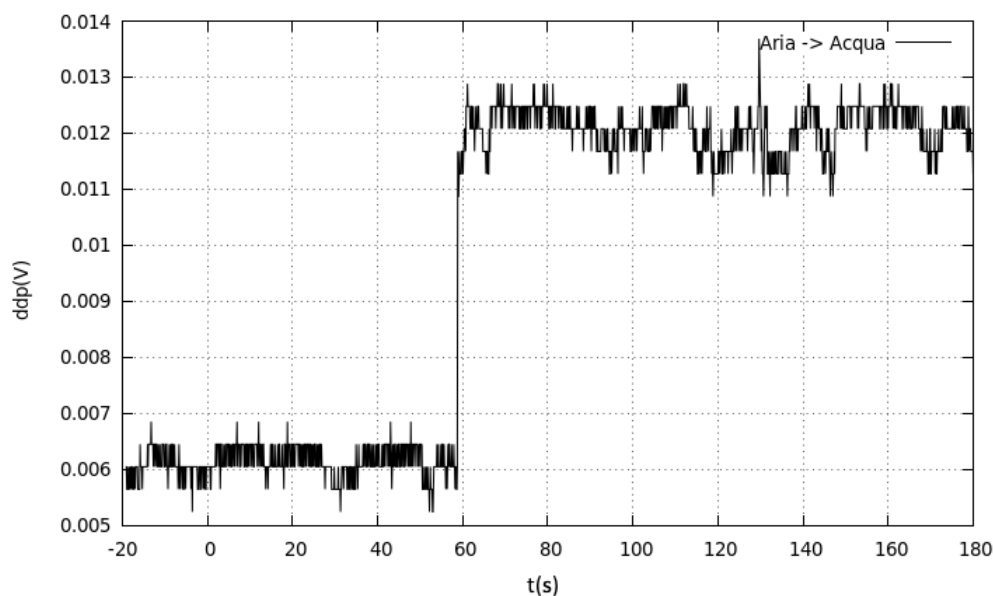


Figura 2.4: Esempio di segnale registrato con l'oscilloscopio nel passaggio tra aria ed acqua.

In questo modo si sono acquisiti un set di 6 variazioni di segnale per tutte le concentrazioni di 2-propanolo di 0, 10, 16, 20, 40, 60, 100% in peso in acqua.

Capitolo 3

Presentazione e discussione dei dati

In questo capitolo si presentano le analisi dei dati e i risultati ottenuti. In particolare nella sezione iniziale 3.1.1 si discute della sensibilità del dispositivo optofluidico completamente integrato in LiNbO_3 al passaggio di un fluido nel canale microfluidico e di come questo passaggio viene rilevato dai nostri strumenti di misura. Nella sezione successiva 3.1.2 si presenta l'analisi eseguita e il parametro scelto per quantificare la variazione dell'intensità luminosa in corrispondenza del passaggio tra due diversi fluidi. In sezione 3.1.3 viene discussa la sensibilità del dispositivo agli indici di rifrazione delle soluzioni descritte in 2.2, obiettivo primo di questa tesi, e di come questa sensibilità possa dipendere dalle proprietà dei soluti e in particolare dalla solubilità di questi nei solventi. Infine nella sezione 3.1.4 si parla brevemente delle potenzialità del dispositivo optofluidico per l'analisi ottica delle gocce.

3.1 Caratterizzazione optofluidica

3.1.1 Sensibilità del dispositivo al passaggio di un fluido

Il primo obiettivo di questa tesi è stato quello di verificare se il dispositivo optofluidico realizzato in LiNbO_3 fosse sensibile al passaggio di un fluido. La verifica diretta è stata eseguita acquisendo un'immagine del Near Field del segnale laser all'uscita dalla guida d'onda prima e dopo aver fatto fluire acqua pura all'interno del canale microfluidico, come mostrate in figura sottostante. In particolare si nota che l'intensità luminosa trasmessa dalla guida d'onda aumenta per l'acqua rispetto al canale vuoto, comportamento atteso dato che l'indice di rifrazione dell'acqua è maggiore di quello dell'aria e quindi la luce viene dispersa di meno all'interno del canale microfluidico.

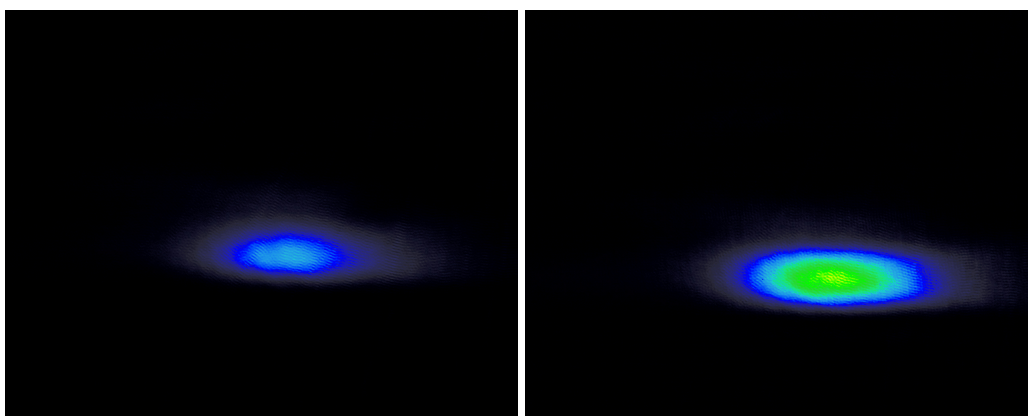


Figura 3.1: Immagini Near Field della stessa guida d'onda con il canale microfluidico pieno di aria (a sinistra) e acqua (a destra).

Una verifica quantitativa è stata eseguita registrando la variazione dell'intensità del segnale laser con un oscilloscopio tramite un fotodiodo. Un tipico esempio esplicativo è mostrato in figura 3.2. Si può notare la stabilità del segnale allo scorrere del fluido all'interno del canale microfluidico e come il passaggio tra i due fluidi sia molto veloce e senza transienti di stabilizzazione del segnale. Inoltre, si ha un aumento di circa 50% dell'intensità luminosa che attraversa il canale microfluidico. È stata condotta un'ulteriore verifica della stabilità del segnale andando a variare la portata del flusso del fluido in modo tale da evidenziare eventuali oscillazioni del segnale dovute alla pressione. In tutte le prove effettuate, in cui si è variata la portata in un range ampio che va da $5 \mu\text{m}/\text{min}$ fino a $2 \text{ ml}/\text{min}$, non si è evidenziata alcuna modifica nell'andamento del

segnale. Le fluttuazioni dell'intensità del segnale laser per un determinato fluido non superano mai il 15%-20% nella singola acquisizione di dati.

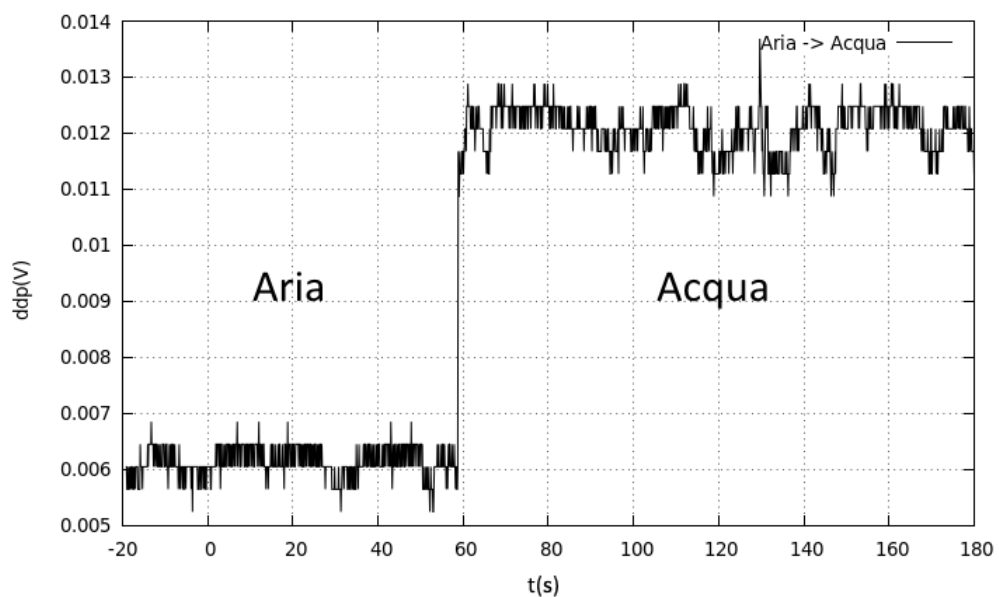


Figura 3.2: Segnale registrato con l'oscilloscopio nel passaggio tra aria (segnale a sinistra) ed acqua (segnale a destra).

3.1.2 Analisi dati

Per analizzare i dati raccolti tramite acquisizione con l'oscilloscopio per prima cosa se ne è verificata la distribuzione. Si sono presi dunque separatamente i dati dell'aria e della soluzione che la seguiva e gli si è graficati tramite un istogramma. Come si può vedere dall'esempio in figura i dati seguono la distribuzione gaussiana.

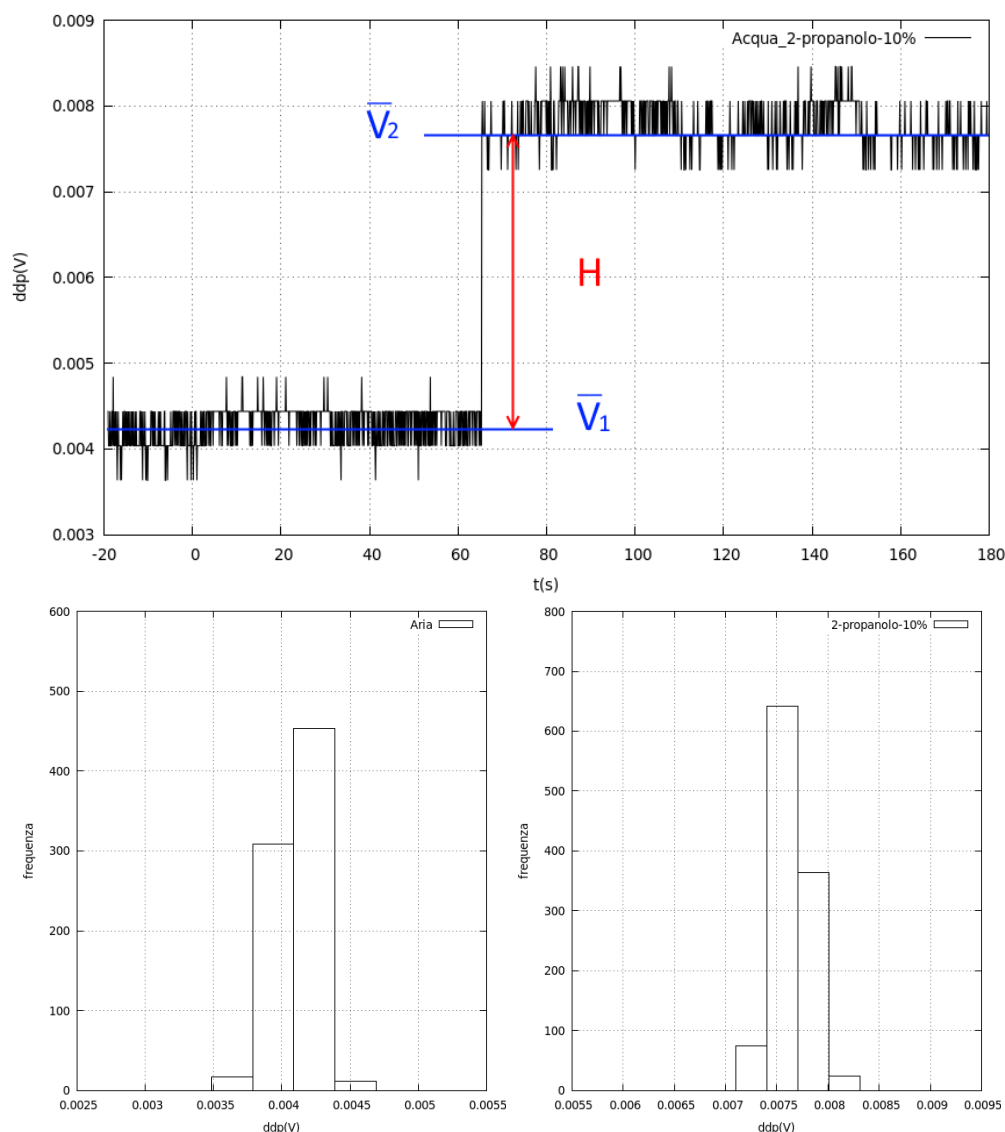


Figura 3.3: Le due immagini in basso rappresentano le distribuzioni dei dati in aria (a sinistra) e in soluzione acqua-2-propanolo al 10% (a destra) riferite al segnale in alto.

Si è provveduto a stimare la variazione dell'intensità luminosa dovuta al passaggio di fluidi diversi, in particolare di soluzioni di acqua-2-propanolo con concentrazioni di quest'ultimo di 0, 10, 16, 20, 40, 60, 100 % in peso. Il valore da noi utilizzato per quantificare l'aumento dell'intensità è H definito come la differenza tra il valor medio del segnale prima e dopo la variazione, indicati rispettivamente con \bar{V}_1 e \bar{V}_2 , $H_i = \{|\bar{V}_2 - \bar{V}_1|\}_i$ con $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. La dispersione sui valori \bar{V}_1 e \bar{V}_2 non è mai superiore al 8%. Per stimare H sono stati acquisiti 6 spettri come in figura 3.3, per

ciascuno spettro è stato stimato H . Con questo procedimento inoltre si vanno ad azzerare eventuali offset del segnale. I valori così trovati sono stati in seguito riscaldati tramite una proporzione rispetto ad un valore \bar{V}_1 di riferimento scelto in modo convenzionale, prendendo come riferimento di ciascun valore H il suo valore dell'aria \bar{V}_1 . Si è reso necessario tale riscaldamento in quanto su periodi di tempo di 3-4 ore il campione di niobato fissato al microposizionatore si disallineava. Infatti la guida è larga $5 \mu m$ e profonda $1 \mu m$, quindi anche un minimo disallineamento tra il fuoco dell'obiettivo che precedeva il campione e l'entrata della guida d'onda produceva un'attenuazione nel segnale. Una volta ricavati 6 valori riscaldati per ogni concentrazione di 2-propanolo ci si è calcolati la media per ogni concentrazione $\bar{H} = \frac{\sum_{i=1}^N H_i}{N}$ con $N=6$ nel nostro caso.

3.1.3 Sensibilità del dispositivo alla variazione dell'indice di rifrazione

Per stimare la sensibilità dell'apparato all'indice di rifrazione di un fluido, oltre che al passaggio del fluido stesso, sono stati analizzati i dati acquisiti. Graficando infatti i dati del passaggio dall'aria ($n=1.333$) al liquido, in particolare due soluzioni di acqua-2-propanolo con concentrazione di quest'ultimo di 10% e 20%, con indici di rifrazione rispettivamente $n=1.342$ e $n=1.351$, si può notare subito la variazione in intensità, come riportato in figura sottostante.

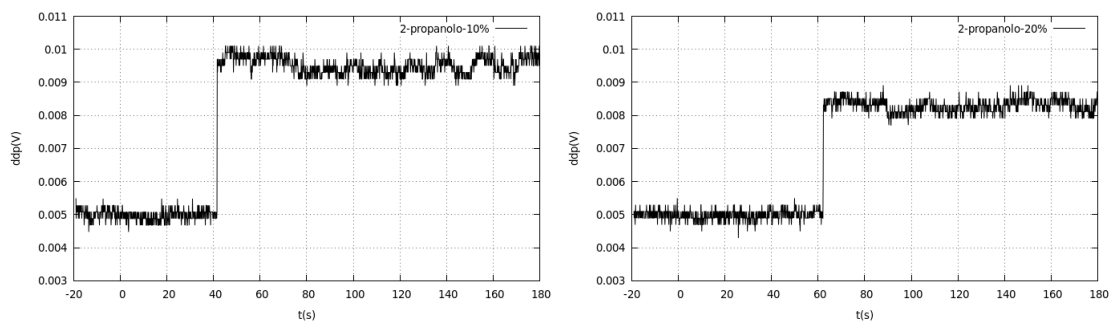


Figura 3.4: Esempio della variazione del segnale dovuto al passaggio dall'aria ($n=1.333$) alla soluzione di acqua-2-propanolo al 10% (a sinistra) e 20% (a destra).

Andando dunque a graficare le variazioni del segnale a gradino \bar{H} , stimati usando la procedura descritta nella sezione 3.1.2, in funzione dell'indice di rifrazione delle soluzioni di acqua-2-propanolo si ricava l'andamento tra H ed n in un range di $n = [1.333, 1.378]$.

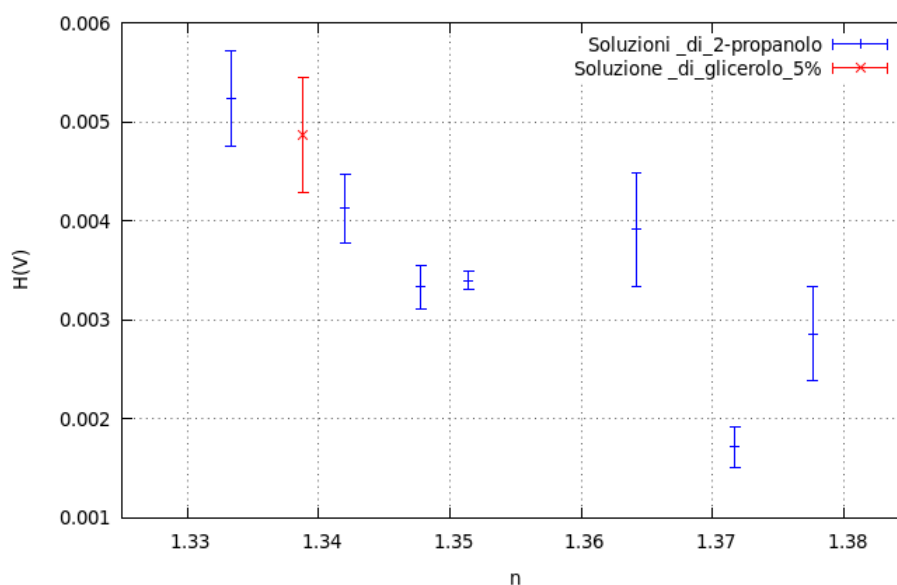


Figura 3.5: In figura è rappresentato l'andamento del parametro \bar{H} che stima la variazione dell'intensità del segnale laser dovuta alla variazione dell'indice di rifrazione, in funzione di quest'ultimo. E' stato inoltre aggiunto il valore della soluzione di acqua-glicerolo al 5% per ottenere più punti nel range iniziale di n .

Da questo grafico si può vedere che il dispositivo risponde linearmente alla variazione dell'indice di rifrazione nel range $n = [1.333, 1.351]$, ovvero fino ad una concentrazione di 20% di 2-propanolo in acqua. Per concentrazioni $> 20\%$ intervengono proprietà legate al mescolamento e solubilità delle due fasi che vanno ad influenzare non solo l'omogeneità ma anche la tensione superficiale della goccia. Non è quindi possibile comparare i risultati con quelli ottenuti come nel caso di concentrazioni inferiori al 20% da una fase omogenea. Ciò si ripercuote sulle misure dell'intensità del fascio laser che prima di uscire dalla guida d'onda passa attraverso tale liquido.

Per stimare la tolleranza dell'apparato si interpolano i valori di \bar{H} nella regione di $n = [1.333, 1.351]$ con una retta pesata. Si ricava dunque il valore del coefficiente angolare $\frac{dH}{dn} = (-0.09 \pm 0.02)V$ e da questo la tolleranza come $T_n = \frac{dn}{dH} 3\Delta H$, dove ΔH è il valore picco picco dell'oscillazione del segnale per un determinato fluido e risulta essere mediamente $T_n = 0.04$. La sensibilità dello strumento sulla stima di \bar{H} è data da $S_H = \frac{1}{\delta H} = 2487 V^{-1}$, con δH la più piccola variazione di segnale rilevabile dall'oscilloscopio, mentre la sensibilità dello strumento sulla stima di n si calcola come $S_{n|strumento} = \frac{dn}{dH} \delta H$ e si trova $S_{n|strumento} = 0.004$. Infine la sensibilità della misura sul-

la stima di n è data dalla relazione $S_{n|misura} = \frac{dn}{dH} \sigma$, con σ l'errore quadratico medio. Risulta essere $S_{n|misura} = 0.0026$.¹

Tale analisi dimostra che il dispositivo optofluidico completamente integrato in LiNbO_3 risulta essere un buon rivelatore degli indici di rifrazione di soluzioni di 2-propanolo a basse concentrazioni in acqua. Il range di rivelazione varierà a seconda delle proprietà del soluto preso in esame, in particolare in base alla concentrazione di tale soluto in un dato solvente e alle proprietà di solubilità dei due liquidi. A tale merito sono necessarie analisi e ricerche più approfondite per comprendere in che modo e da quali di questi parametri dipende l'ampiezza del range.

3.1.4 Analisi gocce

L'obiettivo finale di questo dispositivo optofluidico è quello di riuscire a misurare varie proprietà delle gocce che si possono produrre con la T-junction realizzata in niobato di litio (come discusso in sezione 1.2). Proprietà come la lunghezza, frequenza, velocità e l'indice di rifrazione. In questo lavoro di tesi si è dimostrato che è possibile rilevare, con una data precisione, la variazione dell'indice di rifrazione della goccia rispetto la fase continua in cui è immersa. Inoltre tale studio potrà in seguito essere perfezionato per ricavare anche le altre grandezze dall'analisi ottica della goccia tramite la guida d'onda. In figura sottostante è mostrato un esempio di segnale raccolto dell'arrivo della goccia di acqua-2-propanolo al 10% e del suo passaggio.

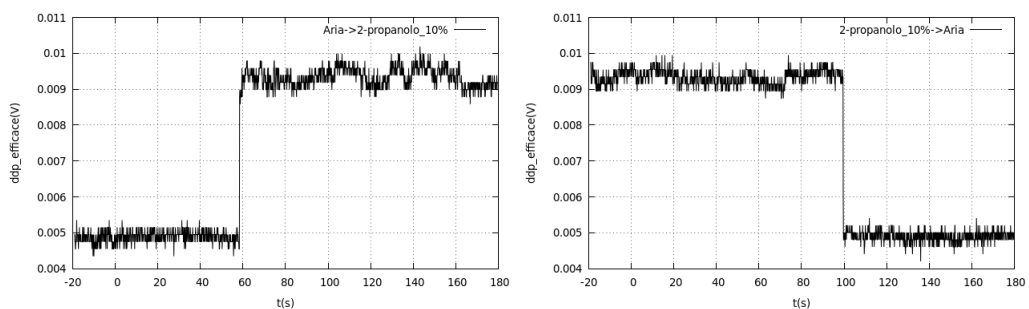


Figura 3.6: *Esempio di passaggio di una goccia. A destra l'arrivo della goccia in cui il segnale aumenta passando dall'aria alla soluzione. A destra il passaggio della goccia con la caduta del segnale.*

¹L'errore quadratico medio è ricavato mediamente da un campione di 1000 misure.

Conclusioni

Gli obiettivi del presente lavoro erano la fabbricazione del dispositivo optofluidico completamente integrato in niobato di litio e la caratterizzazione delle guide d'onda realizzate drogando la superficie del niobato di litio con il titanio. La fabbricazione è stata svolta in tre fasi. La prima consisteva nell'incidere il campione con una lama polimerica per scavare e contemporaneamente lucidare i canali microfluidici. La seconda trattava della chiusura del campione con il vetro, tecnica sviluppata ad hoc durante questa tesi (non vi sono risultati simili in letteratura per il niobato di litio). Infine la terza consisteva nella fabbricazione delle guide d'onda utilizzando tecniche come la litografia, deposizione attraverso lo sputtering e il trattamento termico.

Per caratterizzare le guide d'onda, in particolare per scoprire se l'analisi ottica del fluido che si faceva scorrere all'interno dei canali microfluidici, accoppiati alle guide d'onda, fosse sensibile alla variazione dell'indice di rifrazione del fluido in questione si è andati ad analizzare il segnale laser, confinato dalla guida d'onda, che passava attraverso il fluido nel canale. I dati raccolti hanno mostrato che oltre che essere sensibile al passaggio di un fluido, il dispositivo risulta essere un buon rivelatore degli indici di rifrazione delle soluzioni che si sono analizzate e risponde linearmente alla variazione dell'indice in funzione dell'aumento dell'intensità luminosa raccolta. È stato evidenziato un particolare importante di tale procedura, ovvero che ad alte concentrazioni del soluto le proprietà legate al mescolamento e solubilità delle due fasi va ad influenzare il segnale laser raccolto e dunque non è più possibile distinguere gli indici di rifrazione a diverse concentrazioni del soluto. A tale merito sono necessarie analisi e ricerche più approfondite per comprendere in che modo e da quali parametri dipende l'ampiezza del range di rivelazione. In ultima analisi è stato evidenziato come perfezionando tale procedimento sia possibile misurare, oltre che l'indice di rifrazione, anche altre proprietà delle gocce, generate con la T-junction, quali la velocità, la frequenza e la lunghezza.

Alla luce dei risultati ottenuti possiamo perciò confermare la validità, l'efficacia e la duttilità del niobato di litio utilizzato come substrato per un circuito optofluidico.

Questo lavoro di tesi ha raggiunto quindi gli obiettivi prefissati, ma anche aperto nuove prospettive per ricerche e approfondimenti futuri sull'utilizzo del niobato in optofluidica. Per quel che riguarda gli scopi del progetto di ricerca in cui si inserisce questo lavoro, si sono soddisfatte le prerogative necessarie al sottosistema ottico legato alle guide d'onda del prototipo finale.

Bibliografia

- [1] T. Volk and M. Woehlecke. Lithium Niobate. Springer, p. 2-4, 2008.
- [2] Yu.N. Korkishko and V.A. Fedorov. Ion exchange in single crystals for integrated optics and optoelectronics. Cambridge international science publishing, p. 4, 1999.
- [3] G. F. Christopher and S. L. Anna. Microfluidic methods for generating continuous droplet streams. Journal of Physics D:Applied Physics, 40, p. 6, 2007.
- [4] Jessamine Ng Lee, Cheolmin Park, and George M. Whitesides. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. American Chemical Society, p. 16, 2003.
- [5] G. Pozza, S. Kroesen, G. Bettella, A. Zaltron, M. Esseling, G. Mistura, P. Sartori, E. Chiarello, M. Pierno, C. Denz, and C. Sada. T-junction droplet generator realised in lithium niobate crystals y laser ablation. Optofluidics, Microfluidics and Nanofluidics, p. 10, 2014.
- [6] D. P. Birnie, "Analysis of diffusion in lithium niobate." J. Mater. Sci., vol. 28, no. 2, pp. 302–315, 1993.
- [7] M. Minakata, S. Saito, M. Shibata, and S. Miyazawa, "Precise determination of refractive-index changes in Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguides," J. Appl. Phys., vol. 49, no. 9, p. 4677, 1978.
- [8] R. V. Schmidt, "Metal-diffused optical waveguides in LiNbO₃," Appl. Phys. Lett., vol. 25, no. 8, p. 458, 1974.
- [9] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, "Water Vapor Effects on Titanium Diffusion into LiNbO₃ Substrates," vol. 2180.

- [10] G.L. Yip, P.C. Noutsios, and L. Chen Improved propagation-mode near-field method for refractive-index profiling of optical waveguides, Optical Society of America, p. 1, 1996.
- [11] J. P. McMullen and K. F. Jensen, “Integrated microreactors for reaction automation: new approaches to reaction development.,” *Annu. Rev. Anal. Chem.* (Palo Alto, Calif.), vol. 3, pp. 19–42, Jan. 2010.