

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Caratterizzazione di pattern ottici prodotti tramite un
modulatore spaziale di luce su cristalli di niobato di litio

Relatore

Prof. Giampaolo Mistura

Correlatore

Dr. Davide Ferraro

Laureando

Luca Soravia

Anno Accademico 2019/2020

Abstract

La funzionalizzazione di superfici è ampiamente sfruttata in dispositivi microfluidici per controllare i flussi. L'optowetting è un nuovo meccanismo che potrebbe potenzialmente garantire questo obiettivo. Si basa sull'illuminazione di substrati fotoelettrici come il Fe:LiNbO_3 , per creare degli elettrodi virtuali sulla loro superficie. Per mezzo di questi elettrodi virtuali, il cui pattern è facilmente riconfigurabile, è possibile manipolare la bagnabilità e il moto di gocce di liquidi polari come l'acqua. In tale contesto questo lavoro di tesi si propone di indagare l'utilizzo dell'innovativa tecnologia di un SLM (modulatore spaziale di luce) per creare e caratterizzare pattern luminosi di forme diverse con i quali illuminare un wafer di LiNbO_3 drogato in Fe. Tale studio è svolto nell'ottica di affinare il controllo del moto di piccoli volumi (μl) di gocce d'acqua su del materiale fotoelettrico. Per caratterizzare il funzionamento dell'apparato sperimentale nel quale è inserito l'SLM e che modula la luce laser utilizzata per l'optowetting, sono state eseguite misure di potenza in diversi punti del cammino ottico. Inoltre è stata indagata la variabilità della distribuzione dell'intensità luminosa del fascio laser modulato, introdotta dall'utilizzo del modulatore spaziale di luce. Infine il campo di forze dielettroforetiche, dovuto all'interazione di gocce d'acqua in prossimità degli elettrodi virtuali alla superficie del niobato di litio, generati da illuminazione, è stato studiato tramite misure di caduta di gocce appese alla punta di una siringa e della loro risposta all'interazione con la forza, in termini di allungamento e orientazione.

Indice

Introduzione	2
1 Niobato di Litio	3
1.1 Composizione chimica	3
1.2 Struttura cristallina	4
1.3 Effetto fotovoltaico in Fe:LiNbO ₃	4
1.3.1 Trasporto delle cariche: modello centrale	5
1.4 Optowetting sul niobato di litio	6
2 Apparato sperimentale	8
2.1 Setup	8
2.2 Cammino ottico	9
2.3 Spatial Light Modulator (SLM)	10
2.4 Caratterizzazione del setup	12
2.4.1 Power meter: determinazione della regione di funzionamento lineare	12
2.4.2 Calibrazione della lamina a mezz'onda	14
2.4.3 Potenza utile al campione: determinazione e variabilità	15
3 Misure di irraggiamento del Fe:LiNbO₃	18
3.1 Altezza di caduta	18
3.2 Caratterizzazione qualitativa del campo dielettroforetico	20
4 Conclusioni	23
Bibliografia	24

Introduzione

La microfluidica è la scienza e la tecnologia di sistemi che processano e manipolano piccole quantità di fluidi che vanno da qualche μl alle scale dei fl. Dal suo avvento negli anni '90 ci sono stati importanti sviluppi nella microfabbricazione di dispositivi portatili di dimensioni micrometriche (il cosiddetto Lab-on-a-chip) che permettono la sintesi, l'analisi e il trasporto di piccole quantità di fluido. Il successo della tecnologia microfluidica è dovuto essenzialmente ai modesti volumi dei reagenti e alla riduzione dei tempi richiesti per realizzare tipiche operazioni di analisi di laboratorio, portando così ad una ottimizzazione dei processi e ad un abbassamento dei costi.

Nel caso di dispositivi microfluidici aperti, dove gocce di liquido si muovono su una superficie, è fondamentale controllare il moto dei liquidi. Una tecnica che permette ciò è l'*elettrowetting* (EW) [9]. Questo metodo consente di direzionare gocce di liquido polare depositate su di un substrato, tramite degli elettrodi che creano densità di cariche sulla superficie. In tal modo è possibile studiare e sfruttare fenomeni come la dielettroforesi (DEP) o l'elettro-osmosi. Per evitare che abbia luogo l'elettrolisi è necessario introdurre uno strato di materiale dielettrico isolante (*Elettrowetting on a dielectric*). La tecnica più adatta a manipolare il moto di gocce risulta essere l'*elettrowetting on a liquid-infused film* (EWOLF) [6] che sfrutta come strato dielettrico una LIS (*Liquid-infused surface*). Grazie alla completa reversibilità della LIS, data dalla trascurabilità del pinning della linea di contatto all'interfaccia goccia-olio, le gocce risultano essere più manovrabili. Il limite di questa tecnica risiede nel fatto che in tale configurazione del chip microfluidico gli elettrodi metallici, impiegati per creare il campo elettrico di manipolazione, sono fissi. Dunque il relativo pattern una volta implementato in un apparato, non può essere facilmente modificato senza rimuovere o aggiungere nuovi elettrodi.

Una soluzione a questa limitazione è fornita dall'optofluidica [10]. L'*optowetting* (OW) è la tecnica che sfrutta la creazione di elettrodi virtuali e temporanei su di un opportuno substrato, indotti tramite l'effetto fotovoltaico. L'effetto fotovoltaico infatti permette che in determinate regioni del substrato si accumulino rilevanti densità di cariche con l'insorgere di campi elettrici [7]. I vantaggi fondamentali di questo metodo risiedono nella variabilità dei pattern di manipolazione foto-indotti che si possono creare e nel loro elevato grado di riconfigurabilità. Un ottimo candidato per la realizzazione di chip optofluidici è il niobato di litio (LiNbO_3), materiale dalle svariate proprietà ottiche e fisiche come la birifrangenza, la piroelettricità, la piezoelettricità e in particolare la fotoelettricità. L'effetto fotovoltaico può essere intensificato dall'aggiunta di drogante in ferro (Fe:LiNbO_3), il quale è presente con ioni in due stati di valenza: Fe^{2+} e Fe^{3+} che agiscono da donatori e accettori di portatori di carica. L'aggiunta degli ioni di Fe permette di aumentare il campo fotovoltaico fino a 10^6 V/m e di controllare la costante di tempo tipica per la separazione dei portatori di carica, dipendente dal grado di riduzione del materiale, definito dal rapporto tra le concentrazioni $\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}}$.

Questo lavoro di tesi si inserisce all'interno di un contesto più generale nel quale il goal principale è il controllo del moto di gocce sfruttando l'innovativa tecnica dell'optowetting su cristalli di Fe:LiNbO_3 . L'obiettivo principale è quello di caratterizzare un apparato sperimentale innovativo nel quale un fascio laser gaussiano a potenza variabile viene modificato da un modulatore spaziale di luce (SLM) prima di incidere su di un campione di Fe:LiNbO_3 . Il ruolo chiave dell'SLM risiede nel poter creare, a partire da un fascio laser collimato (532 nm), potenzialmente qualsivoglia pattern luminoso sul campione. Dunque sarebbe possibile modificare a piacere il moto di una goccia guidato ad esempio dalla forza di gravità, come dimostrato in altri esperimenti [4, 6]. In questa tesi si vuole caratterizzare il pattern ottico prodotto dall'SLM, in particolare la potenza luminosa in arrivo al campione e la sua eventuale dipendenza dal pattern luminoso scelto. Infine ci si propone di eseguire delle misure di interazione di gocce d'acqua sospese sopra al campione, con il campo evanescente creato in seguito all'esposizione del campione al laser.

Capitolo 1

Niobato di Litio

Questo primo capitolo ha lo scopo di presentare le caratteristiche fondamentali del niobato di litio, quali la sua composizione chimica, la sua struttura cristallina e le sue proprietà chimico-fisiche. In particolare se ne vuole mettere in luce l'effetto fotovoltaico in presenza di drogaggio in Fe, effetto utilizzato per la manipolazione di gocce d'acqua tramite radiazione luminosa.

1.1 Composizione chimica

Il niobato di litio (LiNbO_3 , scritto anche LN) è un materiale solido prodotto sinteticamente a partire dal sistema binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Ha un elevato punto di fusione (1260°C), è incolore e insolubile in acqua e in solventi organici. Presenta svariate proprietà fisiche come la piroelettricità, la piezoelettricità e la fotoelettricità e proprietà ottiche non lineari come la birifrangenza, che lo rendono un materiale largamente conosciuto e impiegato nei campi dell'ottica integrata e della fotonica. È inoltre trasparente al 70-75% per lunghezze d'onda comprese tra i 350 e i 4500 nm.

I cristalli di niobato di litio in generale possono presentarsi in composizioni che differiscono per le frazioni dei loro costituenti. In particolare dal diagramma di fase in Figura 1.1 si può osservare come la curva di coesistenza degli stati solido e liquido dei due ossidi del sistema binario, evidenzia un picco in temperatura per una concentrazione di Nb_2O_5 intorno al 51.5%. Questo tipo di cristalli è detto *congruente* e differisce per una deficienza di litio dalla composizione *stechiometrica*, la quale contiene nella stessa percentuale i due ossidi. I wafer congruenti sono quelli in generale preferiti sia nelle applicazioni pratiche che nella produzione commerciale per via dell'alta stabilità e uniformità del cristallo, derivante dal suo processo di crescita tramite il metodo Czochralski [6].

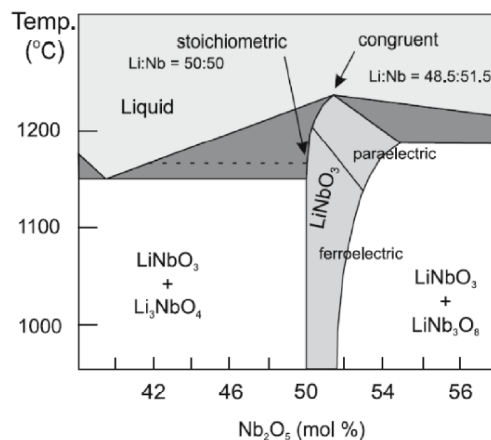


Figura 1.1: Dettaglio del diagramma di fase del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ in prossimità delle composizioni congruente e stechiometrica del LiNbO_3 [3].

Infatti in questo caso, alle alte temperature, la parte solida e quella fusa del cristallo hanno la stessa composizione garantendo in questo modo la massima uniformità possibile diversamente da quello che

accade nel caso stechiometrico in cui la composizione del cristallo può leggermente variare durante la formazione, in particolare lungo l'asse di crescita (\hat{z}). L'omogeneità è un elemento importante da tenere in considerazione, dal momento che varie proprietà come la temperatura della transizione di fase solido-liquido e il limite di assorbimento degli UV dipendono dal rapporto delle concentrazioni di Li e Nb.

1.2 Struttura cristallina

La struttura cristallina del niobato di litio può essere descritta tramite tre tipologie differenti di celle unitarie: quella romboedrica o trigonale, quella esagonale e quella ortoesagonale. Per semplicità di visualizzazione si è scelto di rappresentare in Figura 1.2 l'ortoesagonale. A temperatura ambiente questa configurazione è caratterizzata da tre piani di simmetria ruotati di 60° l'uno rispetto all'altro, la cui intersezione coincide con l'asse cristallografico (asse di simmetria senario). I tre assi cartesiani di riferimento sono disposti in modo tale che l'asse \hat{z} corrisponda all'asse ottico, l'asse \hat{y} sia contenuto in un piano di simmetria e l'asse \hat{x} sia scelto di conseguenza. La direzione positiva dei primi è convenzionalmente scelta puntare verso la superficie che si carica negativamente in seguito a compressione uniassiale (*effetto piezoelettrico*). Inoltre essendo l'asse \hat{z} anche piroelettrico, sulla stessa faccia realizza un accumulo di cariche positive quando il cristallo viene raffreddato [3]. Al di sotto della temperatura critica di Curie T_c (circa 1140°C nel caso congruente) il niobato di litio ha un comportamento ferroelettrico che si manifesta in una polarizzazione spontanea del materiale, invertibile solo applicando un opportuno campo elettrico esterno. Diversamente a temperature superiori diventa paraelettrico [2]. Tutto ciò trova corrispondenza nella disposizione degli atomi nel reticolo. Nel caso paraelettrico gli atomi di ossigeno si distribuiscono su fogli planari equispaziati a formare configurazioni triangolari ruotate di circa 180° l'una rispetto all'altra (Figura 1.3). Gli atomi di Li si pongono al centro dei triangoli di ossigeno mentre quelli di Nb al centro di ottaedri formati da due triangoli consecutivi. Quando il cristallo diventa ferroelettrico si assiste a una parziale migrazione lungo l'asse ottico degli atomi di Li e Nb tale da creare un momento di dipolo netto all'interno del cristallo. Inoltre nel niobato di litio con composizione congruente, essendoci una carenza di Li, gli spot lasciati vacanti vengono occupati dagli atomi di Nb in eccesso, che prendono il nome di antisiti di niobio Nb_{Li} .

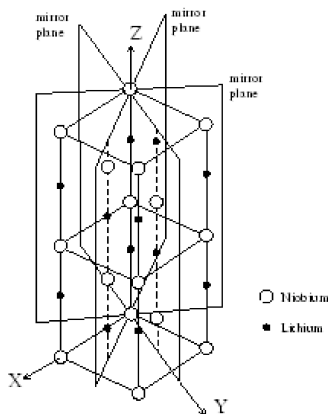


Figura 1.2: Struttura ortoesagonale [2].

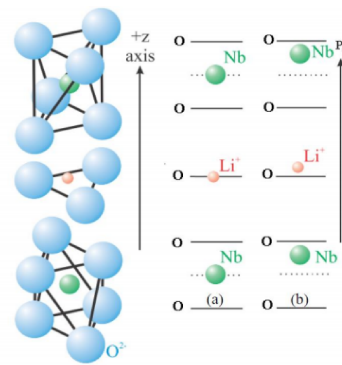


Figura 1.3: Diagramma della disposizione degli atomi di Nb e Li relativamente ai piani definiti dagli atomi di O, per la fase paraelettrica (a) e la fase ferroelettrica (b).

1.3 Effetto fotovoltaico in Fe:LiNbO_3

I cristalli di niobato di litio, se esposti a una sorgente luminosa come un laser, danno luogo ad uno spostamento dei portatori di carica liberi e quindi ad una corrente stazionaria proporzionale all'intensità della radiazione e al coefficiente di assorbimento α del materiale (dipendente dalla lunghezza d'onda). Tale effetto prende il nome di *effetto fotovoltaico* di bulk (o *foto galvanico*), scoperto da *Glass et al.* nel 1964 [7]. Questo fenomeno è dovuto all'asimmetria della struttura cristallina che si rispecchia in un'asimmetria delle bande energetiche di ioni adiacenti all'interno del reticolo. Per tale motivo i portatori

di carica fotoeccitati sono portati a muoversi lungo una direzione preferenziale: l'asse cristallografico \hat{c} . Tale moto di cariche dà origine, unitamente ad altri due contributi, ad una densità di corrente totale responsabile di una redistribuzione delle cariche all'interno del materiale e di una modulazione dell'indice di rifrazione (*effetto fotorifrattivo*). La corrente totale nel mezzo si può scrivere:

$$\mathbf{j}_{tot}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}_{drift} + \mathbf{j}_{ph} + \mathbf{j}_{diff} \quad (1.1)$$

La componente di drift \mathbf{j}_{drift} (Eq. 1.2) deriva dall'interazione coulombiana degli elettroni nella banda di conduzione e delle lacune nella banda di valenza con il campo elettrico totale \mathbf{E} . Questo è dovuto principalmente ad un eventuale campo elettrico esterno \mathbf{E}_0 e a quello generato dalla redistribuzione spaziale di carica \mathbf{E}_{sc} (interno).

$$\mathbf{j}_{drift} = \hat{\sigma} \mathbf{E} \quad \hat{\sigma} = q \hat{\mu}_{e,h} N_{e,h} \quad (1.2)$$

qui $\hat{\sigma}$ è il tensore conduttività, q la carica elementare, $\hat{\mu}_{e,h}$ il tensore mobilità e $N_{e,h}$ le densità dei portatori di carica. Il contributo di diffusione \mathbf{j}_{diff} dipende dalle dimensioni della zona illuminata ed è legato ad un gradiente di densità di carica, ma risulta trascurabile per pattern di dimensioni superiori al μm . Infine la densità di corrente fotovoltaica \mathbf{j}_{ph} , che dipende linearmente dall'intensità del fascio luminoso, può essere descritta dalla seguente formula:

$$j_{ph,i} = \beta_{ijk} e_j e_k^* \quad i, j, k = 1, 2, 3 \quad (1.3)$$

con β il tensore fotovoltaico, e_j e e_k^* le componenti del vettore complesso campo elettrico della radiazione incidente. A differenza dell'asse \hat{z} , gli assi \hat{x} e \hat{y} sono percorsi da una corrente di un ordine di grandezza inferiore, che varia a seconda dell'angolo di polarizzazione della radiazione. La corrente fotovoltaica, come detto precedentemente, dipende anche linearmente dall'intensità luminosa nel modo seguente:

$$j_{ph} = \alpha k_G I = \alpha \frac{\mu \tau_{ph} E_{ph}}{h\nu} I \quad (1.4)$$

dove τ_{ph} è il tempo impiegato dalle cariche per produrre il campo fotovoltaico, $h\nu$ è l'energia dei fotoni incidenti e E_{ph} è un campo fenomenologico introdotto per descrivere l'azione dell'effetto fotovoltaico sui portatori di carica [4]. Queste quantità determinano la costante di Glass k_G che descrive l'anisotropia del trasporto delle cariche e per il Fe:LiNbO₃ (cristallo drogato con atomi di Fe) vale $2.8 \cdot 10^{-11} \text{ m/V}$. Il coefficiente di assorbimento α dipende dalla concentrazione di ioni donatori di elettroni del cristallo (nel nostro caso Fe²⁺) e dalla loro sezione d'urto in assorbimento $s_{Fe^{2+}}$:

$$\alpha = s_{Fe^{2+}} [F e^{2+}] \quad (1.5)$$

1.3.1 Trasporto delle cariche: modello centrale

L'utilizzo di drogante (metalli di transizione) nei cristalli di niobato è rilevante al fine di intensificare e favorire gli effetti fotovoltaico e fotorifrattivo. Infatti queste impurità estrinseche, che vanno a eccedere quelle intrinseche, aggiungono bande energetiche intermedie tra quelle di valenza e conduzione (Figura 1.4), agendo da donatori e accettori di cariche libere generate tramite irraggiamento. Il meccanismo microscopico che regola il trasporto di elettroni fotoeccitati¹, valido per intensità luminose inferiori a 10^6 W/m^2 , è ben descritto da un sistema di equazioni derivate da Vinetskii e Kukhtarev [8]. Tale modello detto *ad un centro* si basa sull'assunzione che solo un tipo di ioni influisca in maniera sostanziale nell'effetto fotovoltaico. Dunque sebbene nella composizione *congruente* del niobato di litio siano presenti impurità intrinseche che agiscono da donatori (Nb_{Li}⁴⁺) e accettori (Nb_{Li}⁵⁺), in questo caso il contributo dominante è dato dagli ioni di Fe. Le impurità di Fe nel reticolo di LiNbO₃ si presentano in due stati di valenza: Fe³⁺ e Fe²⁺, rispettivamente accettori e donatori di elettroni. Siano $N_{Fe^{3+}}$ e $N_{Fe^{2+}}$ le densità degli accettori e dei donatori, e $N_{Fe^{2+}}(0)$ la concentrazione iniziale di

¹Nei cristalli di niobato di litio drogati in Fe e illuminati con radiazione nel visibile solo gli elettroni partecipano al trasporto della carica [6]

donatori in assenza di eccitazioni luminose. Il tasso di variazione delle concentrazioni è regolato dalle seguenti relazioni:

$$\begin{aligned}\frac{\partial N_e}{\partial t} &= (sI + \beta_T)N_e - \gamma_e N_e N_{Fe^{3+}} - \frac{\nabla \cdot \mathbf{j}_{tot}}{q} \\ \frac{\partial N_{Fe^{2+}}}{\partial t} &= -\frac{\partial N_{Fe^{3+}}}{\partial t} = -(sI + \beta_T)N_e + \gamma_e N_e N_{Fe^{3+}}\end{aligned}\quad (1.6)$$

di cui i parametri non ancora introdotti sono la costante di ricombinazione γ_e e il tasso di generazione termica di portatori di carica β_T , con \mathbf{j}_{tot} come in Eq. 1.1. Se vale la condizione $N_{e,h} \ll N_{Fe^{2+}}$ e la durata dell'impulso luminoso è superiore al tempo di salita e assestamento di N_e , si può applicare un' *approssimazione adiabatica*. La stessa cosa vale per $N_{Fe^{2+}}$. Dunque la concentrazione N_e raggiunge quasi istantaneamente (in scale di tempi dell'ordine dei ps) un valore di quasi-equilibrio con la distribuzione degli accettori intrinseci, una volta accesa la sorgente luminosa. Inoltre si può considerare $\frac{\partial N_{Fe^{2+}}}{\partial t} \approx 0$. Dalle suddette considerazioni discende la formula:

$$N_e(\mathbf{r}, t) = \frac{(sI(\mathbf{r} + \beta_T))}{\gamma} \frac{N_{Fe^{2+}}(\mathbf{r}, t)}{N_{Fe^{3+}}(\mathbf{r}, t)} \quad (1.7)$$

da cui si ricava un valore per la conduttività totale del mezzo:

$$\sigma = e\hat{\mu}_{e,h} \frac{sI}{\gamma_{e,h}} \frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} + e\hat{\mu}_{e,h} \frac{\beta_T}{\gamma_{e,h}} \frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} = \sigma_{light} + \sigma_{dark} \quad (1.8)$$

La fotoconduttività risulta quindi descritta da un termine proporzionale all'intensità luminosa e da un termine legato all'eccitazione termica dei portatori di carica. Comunque per intensità inferiori a $10^4 W/m^2$ e a temperatura ambiente, gli effetti termici diventano trascurabili. Diversamente in assenza di luce σ_{dark} domina e porta a una cancellazione della separazione di cariche indotte dall'illuminazione. Entrambe le conduttività dipendono dal grado di riduzione del materiale $R = \frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$, cioè dal rapporto tra le concentrazioni di donatori e accettori. Dunque aumentando la concentrazioni di donatori è possibile accrescere la conduttività e l'entità dell'effetto fotovoltaico. Inoltre è già stato dimostrato in letteratura [1] che la risposta del materiale è ottimizzata nel caso di una concentrazione di Fe dello 0.1% mol.

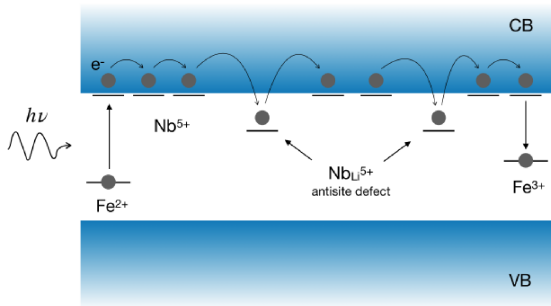


Figura 1.4: Schema di generazione (in corrispondenza degli ioni Fe^{2+} e Nb_{Li}^{4+}) e di intrappolamento (presso gli ioni Fe^{3+} e Nb_{Li}^{5+}) di cariche libere attraverso un processo di fotoeccitazione.

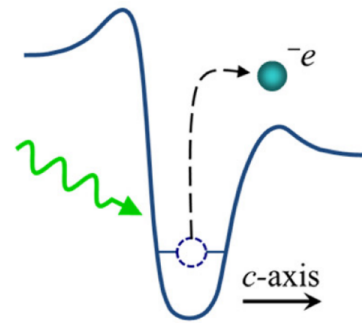


Figura 1.5: Elettrone fotoeccitato promosso in banda di conduzione.

1.4 Optowetting sul niobato di litio

Una delle tecnologie più sviluppate per la manipolazione di liquidi è l'*electrowetting on a dielectric*. Tale tecnica consiste nell'applicazione di una differenza di potenziale tra un elettrodo metallico e una goccia di liquido, opportunamente separati da uno strato dielettrico (Figura 1.6). Il voltaggio produce un addensamento di cariche di segno opposto alle interfacce elettrodo-dielettrico e dielettrico-liquido,

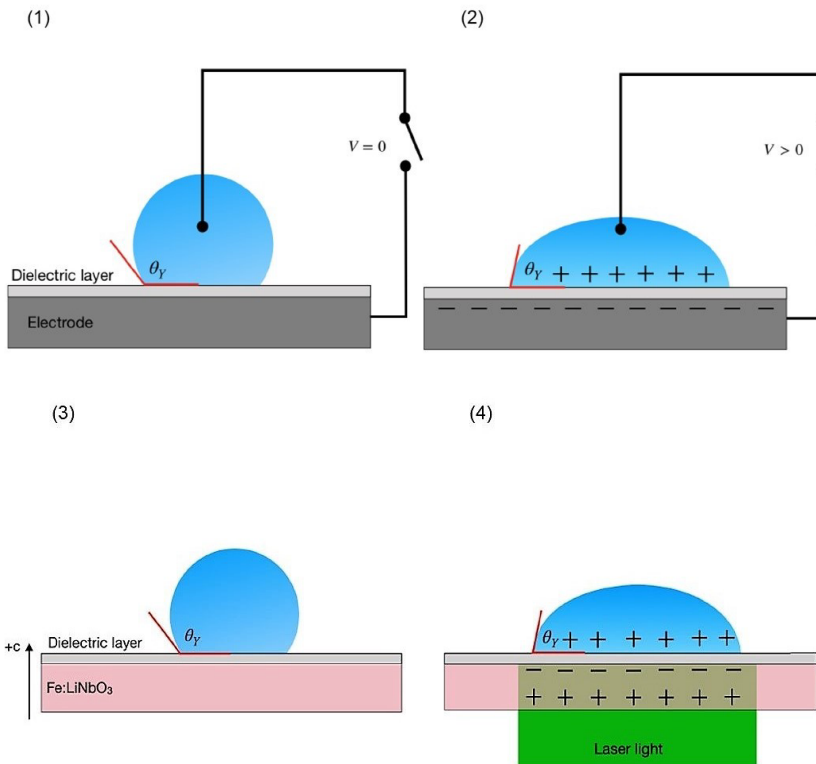


Figura 1.6: Schema di setup per l'elettrowetting on a dielectric. (1) goccia di liquido idrofobica ($\theta_Y > 90^\circ$) in assenza di voltaggio e (2) goccia di liquido idrofila ($\theta_Y < 90^\circ$) in presenza di alto voltaggio.

Figura 1.7: Schema di setup per l'optowetting. (3) goccia di liquido con un angolo di contatto elevato in assenza di illuminazione; (4) l'angolo di contatto diminuisce quando gli elettroni del cristallo sono eccitati con un laser.

con la conseguente generazione di un campo elettrico locale che modifica la bagnabilità della goccia rendendola più filica. Però presenta alcune limitazioni e svantaggi: tipicamente gli esperimenti basati sull'EWOD necessitano di geometrie degli elettrodi complesse e non facilmente riconfigurabili, inoltre in diversi casi la creazione degli elettrodi può risultare costosa e delicata.

Un modo per superare questi limiti risiede nello sfruttare l'effetto fotovoltaico del niobato di litio per modulare la bagnabilità della superficie del cristallo. Questa tipologia di EW basata sull'attivazione ottica di campi elettrici locali alla superficie del cristallo è chiamata *optowetting*. Il vantaggio di questa tecnica risiede nella possibilità di creare elettrodi virtuali facilmente riconfigurabili.

Nello specifico il cristallo utilizzato in questo lavoro di tesi è del tipo *z-cut*, cioè è caratterizzato dall'aver le due facce superiore e inferiore parallele all'asse \hat{z} . In un wafer *z-cut*, fotoeccitato con luce ad una certa lunghezza d'onda, la separazione di carica avviene tra la superficie superiore ($-z$), che si carica negativamente e la superficie inferiore ($+z$) che si carica positivamente. Come nel caso dell'EW, l'insorgere di densità di carica alle superfici, induce una polarizzazione nelle molecole di un liquido polare (in questo caso l'acqua) determinando una decrescita dell'angolo di contatto θ_Y (Figura 1.7). Gli *elettrodi virtuali* creati tramite illuminazione non sono permanenti e una volta che la sorgente luminosa è spenta gli elettroni tendono a ridistribuirsi nel campione, ristabilendo la configurazione iniziale di equilibrio. Ciò avviene in un tempo caratteristico τ che dipende solo dalla σ_{dark} del materiale (come riportato nell'Equazione 1.8). A seconda delle proprietà composizionali del materiale il tempo di ricombinazione può variare da frazioni di secondi a giorni. Per questa ragione il dispositivo è completamente riconfigurabile: una volta svanito un elettrodo virtuale se ne può creare un'altro con una differente geometria senza danneggiare il materiale.

Figura 1.8: Principali caratteristiche del campione.

Tipo di campione	Dopaggio (% mol)	Grado di riduzione (%)
z-cut commerciale	0.1	32.4 ± 0.5

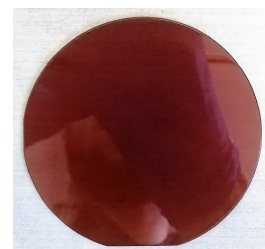


Figura 1.9: Foto del campione z-cut commerciale.

Capitolo 2

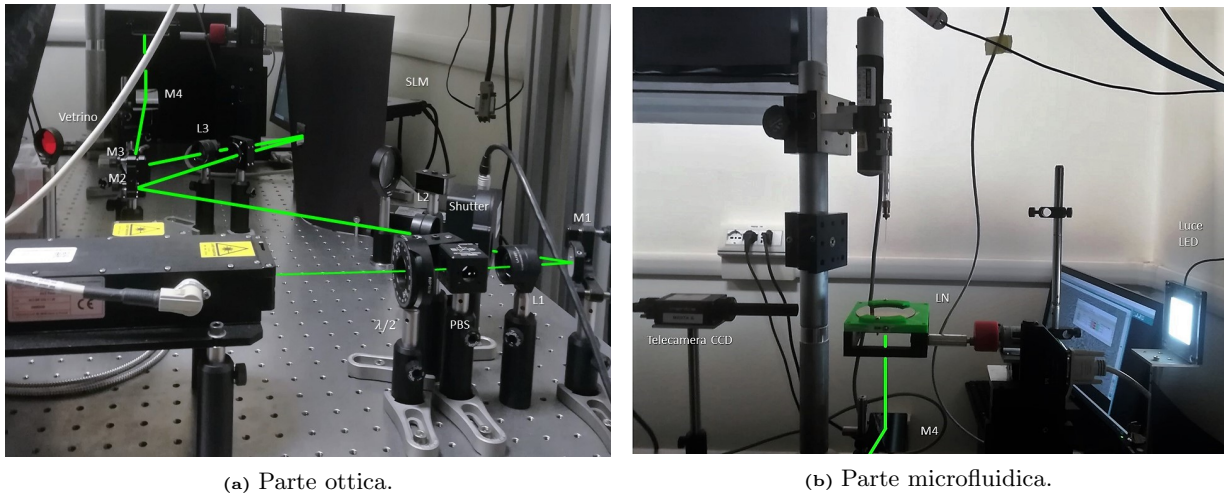
Apparato sperimentale

In questo capitolo si presenta e si descrive l'apparato sperimentale, progettato con lo scopo di poter illuminare un campione di niobato di litio con un pattern luminoso variabile di luce laser verde (532 nm). Particolare attenzione è dedicata alla struttura e al funzionamento dell'SLM, utilizzato per modificare la forma del fascio laser. L'ultima sezione del capitolo è dedicata alle misure eseguite per la caratterizzazione di alcuni costituenti del setup, come la lamina a mezz'onda e l'SLM, e del power meter, strumento utilizzato per monitorare la potenza luminosa inviata al campione.

2.1 Setup

Il setup utilizzato in questo lavoro è costituito da una prima parte rivolta alla manipolazione ottica del fascio luminoso (Figura 2.1a) e una seconda dedicata agli esperimenti di microfluidica (Figura 2.1b). I principali componenti sono elencati e descritti in dettaglio di seguito:

- PARTE OTTICA (Figura 2.1a)
 1. un laser diode-pumped CW allo stato solido, ad alta potenza e dotato di un amplificatore in fibra ottica (*ALS-GR-532-1-I-SF*). Opera ad una lunghezza d'onda $\lambda=532$ nm, con un diametro del fascio di circa 1.5 mm e una potenza nominale variabile fino ad un massimo di 1 W;
 2. quattro specchi per direzionare il fascio laser;
 3. una lamina a mezz'onda dotata di un goniometro per regolare l'orientazione dell'asse della lamina, con una risoluzione di 1°;
 4. un beam splitter (PBS), un beam expander (per espandere il fascio a 8 mm di diametro), uno shutter elettronico, un vetrino con spot assorbente;
 5. un phase only spatial light modulator (*PLUTO-NIR-011* della ditta *Holoeye*);
- PARTE MICROFLUIDICA (Figura 2.1b)
 1. una siringa dotata di ago con diametro esterno di 0.2 mm. Questa è azionata da una pompa a controllo digitale (*World Precision Instruments Inc.*), utilizzata per produrre gocce di liquido di volume controllato;
 2. una luce a LED bianca (*Phlox*), impiegata come sorgente di retroilluminazione per fornire il contrasto e la luminosità adeguate all'acquisizione delle immagini;
 3. un portacampione realizzato ad hoc per sostenere un wafer di Fe:LiNbO_3 di 7 cm di diametro, con un foro per permettere l'illuminazione del campione dal basso;



(a) Parte ottica.

(b) Parte microfluidica.

Figura 2.1: Foto del setup sperimentale.

4. un sostegno e un movimentatore del portacampione. Il movimentatore è costituito da tre micrometri motorizzati a controllo digitale (software: *PIMikroMove (R) 2.0.7.12*), allineati ciascuno lungo un asse cartesiano e aventi un range di movimento di 2.5 cm;
5. una telecamera CCD (*Basler acA1300-200um*) per l'acquisizione delle immagini delle gocce pendenti sospese sopra al campione, unitamente ad un obiettivo telecentrico (ingrandimento ottico 2x) con lunghezza focale fissa di 11 cm, due distanziatori da 2.5 cm e 1 cm, e un teleobiettivo (*Baumer Linos MeVis-C, 50 mm/f1.8*) con un fuoco e un'apertura variabili;

2.2 Cammino ottico

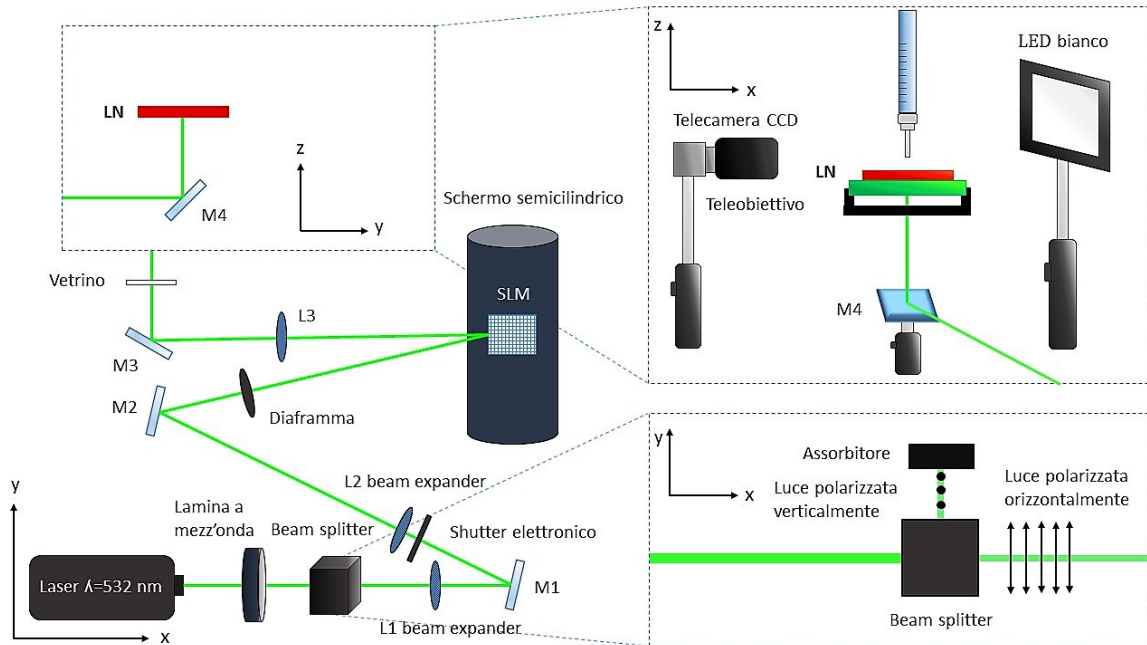


Figura 2.2: Cammino ottico con dettaglio della regione del campione (in alto a destra) e schema di funzionamento del beam splitter (in basso a destra).

Il laser emette in modo continuo (CW) un fascio gaussiano di potenza variabile e lunghezza d'onda di 532 nm. Questo attraversa in successione una lamina a mezz'onda dotata di goniometro per ruotarne l'asse e dunque modificare l'inclinazione della polarizzazione lineare della luce che ne esce, e un beam splitter, che divide il fascio in due: uno polarizzato verticalmente (deviato ad un assorbitore) e uno polarizzato orizzontalmente che continua la sua propagazione lungo il cammino ottico. Quindi un

beam expander (costituito dalle lenti L1 e L2) allarga il fascio da 1.5 mm a circa 8 mm per poter sfruttare al meglio la superficie utile dell'SLM. Dopo essere stato deviato due volte (M1 e M2) il fascio, il cui cammino può essere eventualmente interrotto da uno shutter elettronico controllato dallo sperimentatore, arriva all'SLM dove può venire modulato in fase. Per eliminare gli ordini di diffrazione dell'SLM superiori al primo, si utilizza uno schermo semicilindrico con un'apertura centrata sull'SLM. Prima di arrivare al campione, il fascio viene deviato da altri due specchi (M3 e M4) dei quali l'ultimo lo proietta verticalmente sul LiNbO₃. La lente L3 (lunghezza focale: 500 mm) e il vetrino dotato di spot nero assorbente (Figura 2.2) hanno la funzione di far convergere il fascio prima del campione e bloccare una riflessione spuria e sistematica dovuta alla struttura dell'SLM.

2.3 Spatial Light Modulator (SLM)

Per modificare la forma del fascio laser da inviare al campione di LiNbO₃, si è usato un LCOS-SLM, un dispositivo capace di agire sulla fase della radiazione luminosa incidente preservandone l'ampiezza e la polarizzazione. Grazie a tale strumento è stato possibile creare i pattern di luce utilizzati per le analisi delle sezioni successive, a partire da un fascio laser collimato.

L'LCOS-SLM (liquid-crystal-on-silicon spatial light modulator) è un modulatore spaziale di luce basato sulla tecnologia dei cristalli liquidi su substrato al silicio. In particolare è controllato elettricamente e opera in riflessione. Lo si può considerare costituito da due componenti fondamentali: il driver che pilota l'elettronica ed è collegato al computer tramite un cavo DVI/HDMI come monitor esterno, e un display che opera l'effettiva modulazione della luce (Figura 2.3).

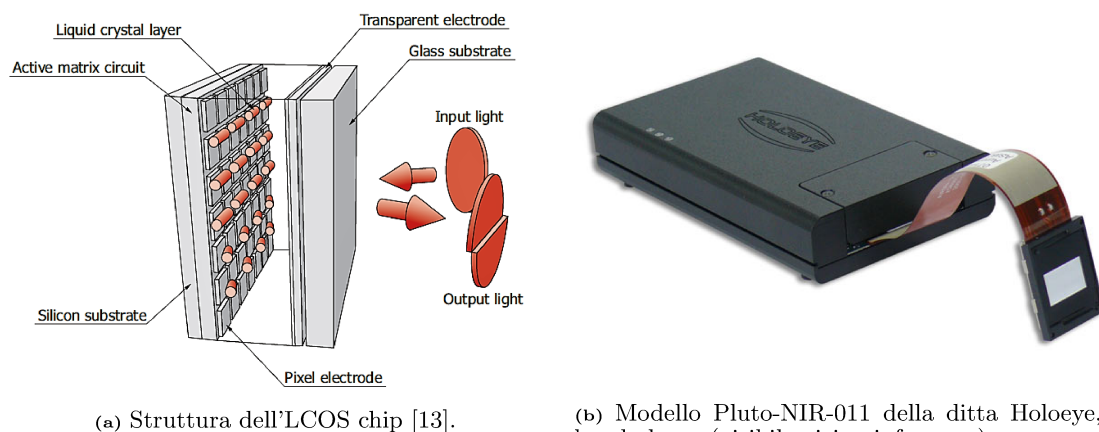


Figura 2.3: LCOS-SLM utilizzato in questo esperimento.

Il chip si struttura in più layer. Il primo è costituito da un substrato in silicio, sul quale viene sfruttata la tecnologia CMOS per creare un circuito di indirizzamento delle informazioni provenienti dal driver. Un secondo strato, che costituisce la parte superiore del circuito, è formato da elettrodi a forma di pixel di alluminio, ai quali è possibile assegnare un potenziale in maniera indipendente. Infine tra il circuito e un doppio strato realizzato da un elettrodo trasparente e un vetrino, sono contenuti dei cristalli liquidi, allineati orizzontalmente come in Figura 2.3a, in modo da poter modulare il fronte d'onda di luce polarizzata orizzontalmente (tipo di polarizzazione impiegata in questo esperimento). Sfruttando l'anisotropia elettrica delle molecole di cristallo liquido, viene applicata una certa differenza di potenziale all'interno di ciascuna cella (corrispondente a un pixel), che induce le molecole a inclinarsi rispetto alla direzione parallela agli elettrodi. Questo meccanismo permette di modificare localmente l'indice di rifrazione dei cristalli liquidi a causa del loro comportamento ottico anisotropo. Dunque la luce che attraversa i cristalli liquidi modifica localmente il proprio cammino ottico, cambiando di conseguenza la forma del fronte d'onda in uscita. Le informazioni che vengono fornite al driver, per assegnare un certo potenziale elettrico a ciascun pixel, sono codificate in scala di grigi (valori da 0 a 255) in base a una curva di calibrazione propria della lunghezza d'onda utilizzata. L'interfaccia del PC che consente di comunicare con il driver, consistente nel software dell'SLM (*SLM Pattern Gene-*

rator), permette di creare a partire da immagini in 8-bit delle funzioni di fase. Queste sono chiamate DOE (Diffraction Optical Element) o CHG (Computer Generated Hologram) e vengono calcolate dal software tramite un algoritmo. Il calcolo produce una certa funzione di fase a partire dall'immagine in ingresso, tale da ottenere all'infinito la sua trasformata di Fourier con una distribuzione dell'intensità della forma dell'immagine di partenza. Una volta applicata questa funzione di fase (DOE) all'SLM, il fronte d'onda in uscita ricreerà l'immagine all'infinito o nel piano focale di una lente utilizzata per farla convergere (Figura 2.5). Inoltre è possibile sovrapporre alle DOE ulteriori funzioni di fase. Tra le varie possibili scelte ci sono quelle che producono gli stessi effetti, nella manipolazione del fronte d'onda, di dispositivi ottici come prismi o lenti. In questo modo è possibile deviare, di determinati angoli rispetto alla direzione originale, in verticale o orizzontale, il fascio e modificare la distanza del piano focale dell'immagine dall'SLM. Osserviamo che la struttura a pixel del display agisce da reticolo di diffrazione che distribuisce l'intensità in più ordini di diffrazione, ripetendo in ciascuno di essi la stessa immagine e disperdendo parte della potenza in direzioni diverse da quella principale. Un ulteriore limite si ha quando viene applicato un pattern di fase simile a un reticolo di diffrazione blazed (prisma). Infatti, ad angoli di deviazione del primo ordine (quello con la massima intensità) crescenti, corrisponde un'efficienza di diffrazione minore (data dal rapporto tra le intensità del primo ordine e dell'ordine zero) [13].

Nel setup sperimentale, come precedentemente detto, è stato utilizzato l'SLM *Pluto-NIR-011*, le cui principali caratteristiche sono: un display da 15.62 x 8.70 mm, un pixel pitch di 8 μm , una risoluzione di 1920 x 1080 pixel e un riflettività media del 65-75%. È inoltre caratterizzato da un funzionamento in banda larga (dal visibile al vicino infrarosso) e un tempo di risposta del driver agli input rapido. Nell'apparato sperimentale l'SLM è posto in una posizione del cammino ottico intermedia tra il beam expander e il vetrino, e viene usato principalmente come beam shaper (Figura 2.5) in abbinamento alla sovrapposizione di una funzione di fase a forma di lente, per modificare il fuoco del fronte d'onda a seconda delle necessità. Con questa configurazione è stato utilizzato sia per le misure della potenza luminosa tra vetrino e campione (argomento delle prossime sezioni) sia per l'irraggiamento del niobato in relazione all'indagine qualitativa del campo dielettroforetico, dell'ultimo capitolo.

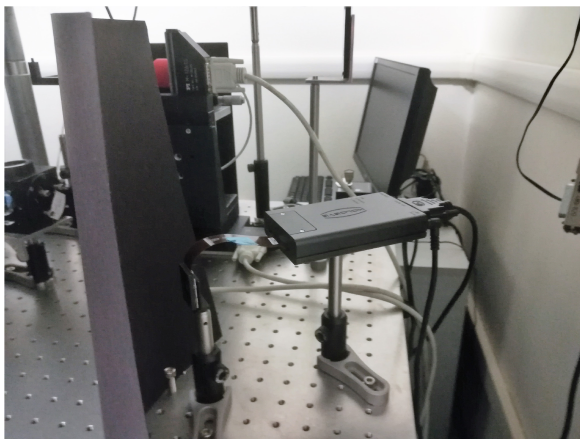


Figura 2.4: Fotografia dell'SLM nell'apparato sperimentale.

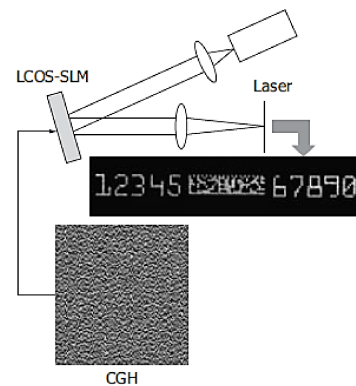


Figura 2.5: Schema di applicazione dell'SLM per un beam shaping.

Nell'ottica di rendere più efficiente l'utilizzo dell'SLM sono stati presi tre accorgimenti. Il primo riguarda le dimensioni del fascio laser d'ingresso: per sfruttare a pieno la superficie del display, la larghezza del fascio ha un diametro di circa 8 mm. Il secondo concerne una riflessione spuria dell'SLM che, come detto precedentemente, è dovuta alla superficie in vetro del chip, la quale genera una riflessione non manipolabile con funzioni di fase. Per tale ragione dopo l'SLM sono state poste una lente e un vetrino: la prima focalizza la riflessione in uno spot nero assorbente posto sul secondo. Infine per sfruttare l'ordine di diffrazione con la maggiore intensità, viene posto uno schermo con un'apertura centrata sull'SLM in modo tale da bloccare gli altri ordini e trasmettere solo quello più intenso, come si vede in Figura 2.4.

2.4 Caratterizzazione del setup

Un importante elemento da conoscere e controllare, è la potenza luminosa che viene inviata al campione. Infatti, a seconda del tempo di esposizione del campione ad una certa intensità luminosa, hanno luogo in esso fenomeni di migrazione di carica e conseguenti campi elettrici evanescenti, differenti. Poiché la potenza nominale, indicata dal display del laser, non corrisponde a quella reale (è soggetta ad una certa variabilità non banalmente determinabile, che si aggira attorno al 10-20% del valore indicato) e poiché parte della luce viene dispersa nelle riflessioni delle ottiche, è necessario misurare la potenza in modo diretto con un power meter.

2.4.1 Power meter: determinazione della regione di funzionamento lineare

Per le misure dirette di potenza del laser è stato utilizzato il power meter *FieldMaxII-TO* della ditta Coherent: lo strumento è costituito essenzialmente da un sensore a fotodiode collegato ad un display di lettura. L'obiettivo delle misure preliminari di potenza è quello di determinare il limite superiore entro il quale la risposta dello strumento allo stimolo luminoso è lineare. Ciò risulta necessario per evitare di sottostimare i valori effettivi, in quanto oltre ad una certa potenza il sensore entra in una regione di saturazione. Dunque si è posizionato il sensore dopo la seconda lente del beam expander (L2) e si è utilizzata una lente supplementare di lunghezza focale 150 mm per far convergere il fascio nel sensore assicurandosi che tutta la potenza venisse rilevata. Sono stati raccolti sette set di misure, ognuno per una potenza nominale diversa, ad angoli diversi della lamina a mezz'onda.

Al crescere dell'angolo della lamina si ha un aumento della frazione di luce polarizzata orizzontalmente che è l'unica a propagarsi lungo il cammino ottico. Dalla legge di Malus si evince che la potenza in uscita dal beam splitter per un certo angolo θ della lamina è $P_{out} = P_1 \cos(90^\circ - 2\theta)^2$. Ma risultando non nulla la potenza per $\theta = 0^\circ$ la formula è stata corretta sommando al termine di destra un valore di fondo P_0 . Volendo stimare l'inizio della regione di saturazione del sensore, si è scelto di fittare i dati con la seguente formula: $\ln(P_{out} - P_0) = a + m \ln(\sin(2\theta))$. Per tale operazione si è dovuto scegliere un valore di soglia (50 mW) sopra al quale escludere i dati per i fit in quanto si discostavano da un andamento lineare. I risultati per i parametri a e m della suddetta formula sono riportati in Tabella 2.1. Di quest'ultima in particolare, la quinta colonna, che si riferisce alle potenze nominali del

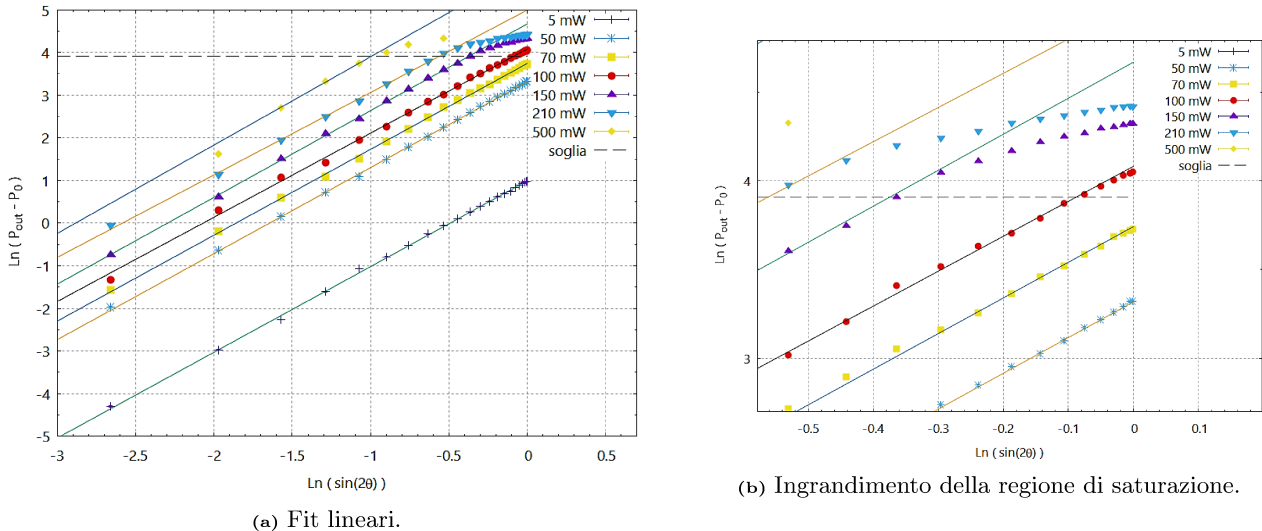


Figura 2.6: Fit lineari e relativi dati, dei sette set di misure di potenza ad angoli crescenti della lamina (da 0° a 45°) e per diversi valori nominali della potenza emessa dal laser. Indicazione del valore di soglia scelto (50 mW) per i fit lineari e la determinazione del limite superiore della regione di funzionamento lineare.

laser, ha il solo scopo di etichettare le potenze selezionate per la raccolta delle misure, in quanto come detto precedentemente le potenze reali possono discostarsi considerevolmente da quelle impostate. Come riportato in Tabella 2.1, la compatibilità delle pendenze delle rette con il valore atteso, pari a 2, risulta essere buona per il primo, il terzo e il settimo set (i valori ottenuti distano 1σ dal valore atteso), mentre è scarsa per il secondo, il quarto e il sesto (distanza di 2σ dal valore atteso) ma comunque

Tabella 2.1: Stime dei parametri dei fit lineari e delle potenze massime.

m	Compatibilità con m_{atteso}	a	Stima di P_{Max} (mW)	Potenza nominale (mW)
2.01 ± 0.01	1	0.989 ± 0.009	2.69 ± 0.02	5
2.016 ± 0.007	2	3.318 ± 0.005	27.7 ± 0.1	50
2.01 ± 0.01	1	3.743 ± 0.009	42.4 ± 0.4	70
1.97 ± 0.02	2	4.08 ± 0.02	59 ± 1	100
2.03 ± 0.02	2	4.67 ± 0.02	107 ± 2	150
1.93 ± 0.03	2	4.99 ± 0.04	147 ± 6	210
2.07 ± 0.08	0.9	6.0 ± 0.1	400 ± 40	500

accettabile. Da questo risultato si conferma valida la scelta di porre il limite superiore della regione di funzionamento lineare del sensore a 50 mW.

Inoltre, a partire dai valori dei parametri a ottenuti, è possibile fornire delle stime delle potenze massime, disponibili dopo il beam expander, dalla formula $P_{Max} = P_1 + P_0$ (Tabella 2.1). A conferma di quanto già detto, si ottengono dei valori che variano tra il 50 e l'80 % di quelli nominali. Ciò è in parte spiegabile in termini delle riflessioni e delle dispersioni introdotte dalle ottiche del tratto considerato. Infatti, trascurando le riflessioni della lamina e del PBS, le lenti e gli specchi producono un'attenuazione di circa il 25% della potenza in uscita dal laser. Per quanto riguarda i valori nominali al di sotto di 100 mW, essi sono soggetti a una maggiore variabilità e rientrano in un range di valori in cui il laser è meno stabile ed efficiente. Per poter confrontare l'andamento delle potenze in funzione dell'angolo della lamina, dei diversi campioni di misure, si sono riscaldati i dati secondo la formula $\frac{(P_{out}-P_0)}{P_1} = \sin(2\theta)^2$. In Figura 2.7 sono rappresentati solo i dati riscaldati che seguono l'andamento previsto dal funzionamento della lamina.

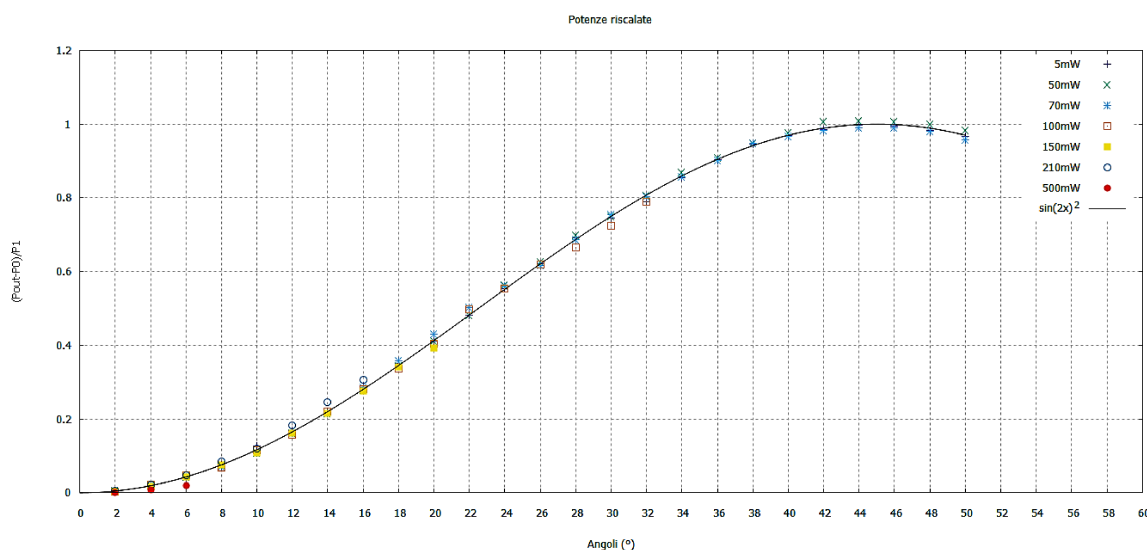


Figura 2.7: Potenze riscalate.

Si può osservare come a meno di piccole fluttazioni, tutti i dati che non superano la soglia di saturazione si distribuiscono correttamente lungo la curva derivata dalla legge di Malus. La Tabella 2.2 vuole fornire un'idea della dispersione dei dati rispetto al valor medio per ciascun angolo della lamina. Ciò che si evince è che i valori di potenza affetti da maggiore incertezza sono quelli relativi ad angoli della lamina piccoli (tra gli 0° e i 20°) e centrali. Infatti, per quest'ultimi in particolare, un'imprecisione sulla posizione del goniometro si riflette in un errore maggiore sulla potenza misurata, data la maggiore pendenza della curva nella regione centrale rispetto che agli estremi.

Tabella 2.2: Valori medi e dispersione massima rispetto ai valori medi, per i sette set di misure riscalate.

Angolo (°)	Valor medio	Dispersione sulla media (%)	Angolo (°)	Valor medio	Dispersione sulla media (%)
4	0.0193 ± 0.0004	80	28	0.692 ± 0.006	4.5
8	0.073 ± 0.003	22	32	0.799 ± 0.009	2.2
12	0.164 ± 0.004	15	36	0.904 ± 0.005	1.0
16	0.284 ± 0.006	11	40	0.970 ± 0.005	0.9
20	0.42 ± 0.01	8.6	44	0.998 ± 0.009	1.8
24	0.559 ± 0.005	1.7	48	0.99 ± 0.01	1.9

2.4.2 Calibrazione della lamina a mezz'onda

Data la necessità di impiegare potenze elevate (superiori a 50 mW) per irradiare il niobato di litio e l'impossibilità di misurare direttamente il loro valore, si è dovuto procedere con una calibrazione della lamina a mezz'onda. In questo modo, misurando la potenza dopo il beam expander per un paio di valori non in saturazione (angoli piccoli, ad esempio $P(0^\circ)$ e $P(4^\circ)$), è possibile determinare quella ad un angolo qualsiasi della lamina seguendo la relazione $P_{out} = P_1 \sin(2\theta)^2 + P_0$.

Per verificare che questa fosse la corretta relazione che lega la potenza all'angolo della lamina si sono eseguite misure ripetute di potenze per alcuni angoli e fittati i valori medi, ai quali è stato assegnato un errore massimo, data la bassa numerosità di ciascun campione. I risultati del fit sono riportati in Tabella 2.3.

Tabella 2.3: Stime dei parametri del fit e compatibilità tra $P_0^{misurato}$ e $P_0^{estrapolato}$.

P_1 (mW)	P_0 (mW)	Compatibilità con $P_0^{misurato}$
38.21 ± 0.03	0.07 ± 0.02	2

La compatibilità tra $P_0^{misurato}$ e $P_0^{estrapolato}$ non è ottimale: ciò può essere dovuto al fatto che il fondo P_0 , che era stato supposto in precedenza, non sia lo stesso per ogni angolo della lamina. Il motivo potrebbe essere legato ad un difetto della lamina o del beam splitter che lascerebbe passare, nella direzione di propagazione del cammino ottico, parte della radiazione polarizzata verticalmente. Nonostante questo, per angoli superiori a 8° , l'errore introdotto dal metodo adottato è inferiore al 4% (per angoli superiori a 23° , inferiore all'0,6%), dunque trascurabile per gli obiettivi di questa tesi.

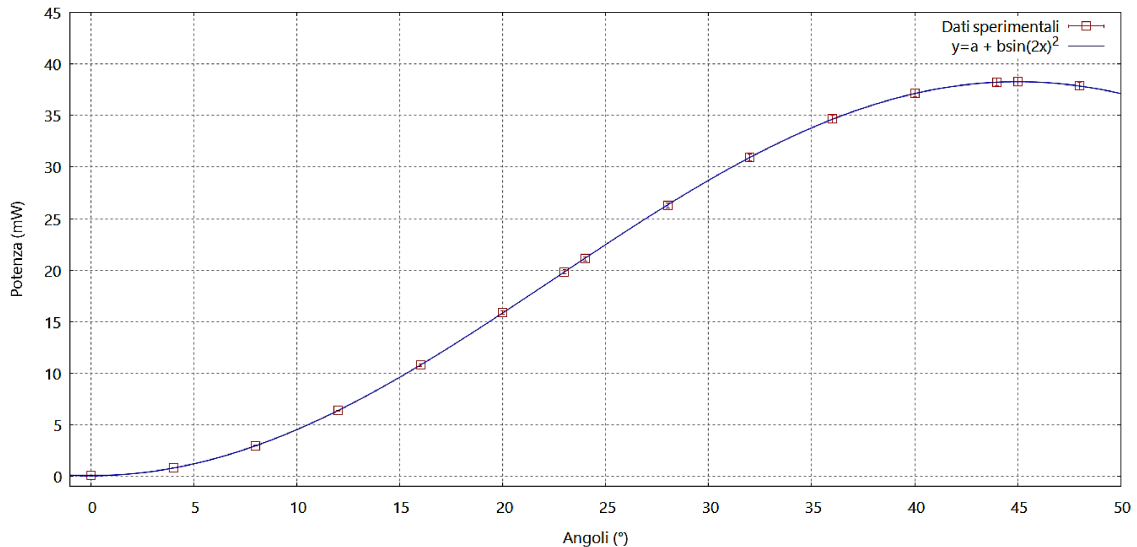


Figura 2.8: Curva di calibrazione della lamina per le potenze dopo il beam expander.

2.4.3 Potenza utile al campione: determinazione e variabilità

Una volta calibrata la lamina a mezz'onda, si è analizzata la potenza del laser dopo il vetrino (Figura 2.2). Sfruttando la capacità dell'SLM di modulare spazialmente la radiazione, si sono fatti assumere al fascio laser i pattern di Figura 2.9. Misurando con il power meter la potenza dei soli pallini della regione centrale di ciascun pattern si è potuto valutare, qualitativamente, in che modo la potenza venga ridistribuita.

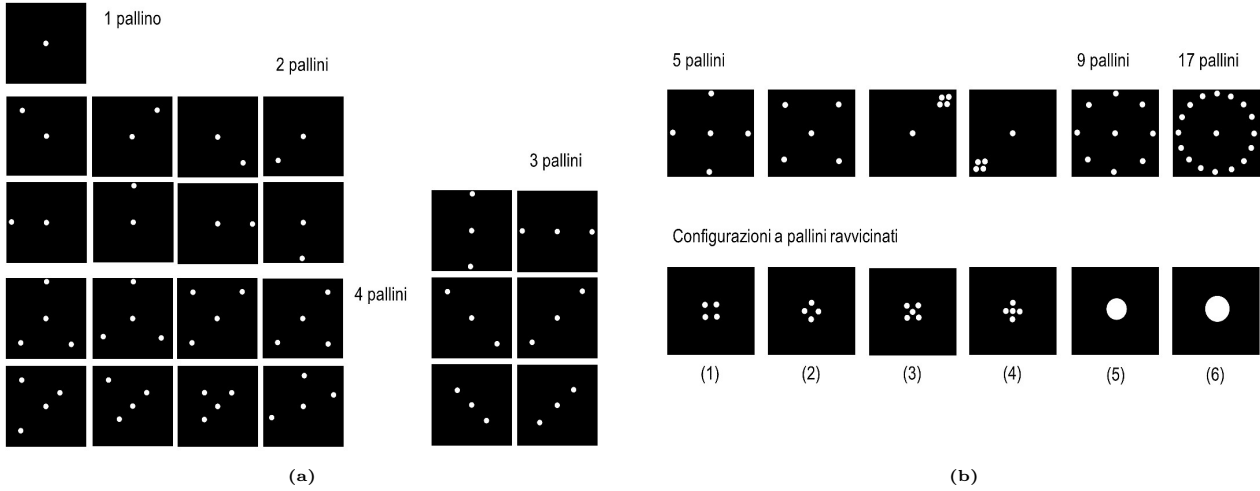


Figura 2.9: Diverse configurazioni di pallini per i pattern luminosi.

Proiettando l'immagine con un pallino (diametro di circa 2 mm), della Figura 2.9a, si sono ottenuti i valori di potenza contenuti in Tabella 2.4, i quali mostrano una riduzione della potenza utile al campione, tra prima e dopo l'SLM, variabile dal 60% al 75%. Ciò è dovuto principalmente alla perdita di potenza nei vari ordini di diffrazione superiori all'ordine zero, che vengono bloccati dallo schermo semicilindrico (Figura 2.2). Considerando le configurazioni a pallini ravvicinati della Figura 2.9b, la potenza totale varia entro un 5% della media. Si può osservare che i valori più bassi si trovano in corrispondenza delle configurazioni (3) e (4), aventi un pallino centrale: un fatto probabilmente legato alla struttura del sensore.

Tabella 2.4: Potenze prima e dopo l'SLM, per una potenza nominale di 100 mW.

Angolo (°)	Potenze prima dell'SLM (mW)	Potenza dopo l'SLM (mW)	Potenza utile (%)
0	0.203 ± 0.002	0.0515 ± 0.0006	25
20	23.4 ± 0.2	6.44 ± 0.06	27
42	37.9 ± 0.4	14.7 ± 0.1	39

Tabella 2.5: Potenze relative alle configurazioni a pallini ravvicinati.

N° figura	Potenza (mW)
1	22.7 ± 0.2
2	22.2 ± 0.2
3	21.0 ± 0.2
4	20.5 ± 0.2
5	21.7 ± 0.2
6	21.3 ± 0.2

Per comprendere come la potenza venga distribuita al variare del pattern, si sono utilizzate delle configurazioni tali da poter misurare il solo pallino centrale, modificando il numero totale di pallini in cui a livello teorico si distribuisce la potenza totale. Confrontando i valori misurati con quelli attesi (Figura 2.10a), si evince che i primi sono sempre inferiori ai secondi a causa della diffrazione dell'SLM, che disperde parte della potenza in aloni diffusi attorno ai singoli puntini. In Tabella 2.6 sono riportati i valori delle potenze attese, calcolate a partire dalla perfetta suddivisione della potenza relativa a "1 pallino" (Figura 2.9a) nei vari pallini, e quelle misurate, espresse come la media dei valori misurati per diverse configurazioni con lo stesso numero di pallini. Dunque le potenze misurate risultano attenuate di un valore tra il 20% e il 36% di quello atteso. Per quanto riguarda la variabilità delle potenze all'interno di ciascun gruppo di pattern con un certo numero di pallini, si osserva che è un 18-25%

Tabella 2.6: Potenza del pallino centrale per pattern con un diverso numero di pallini: valori misurati e valori attesi.

$1/(n \text{ pallini})$	Media delle potenze (mW)	Dispersione sulla media (%)	Valore atteso (mW)	Attenuazione (%)
1	14.1 ± 0.1	—	14.1 ± 0.1	—
1/2	5.6 ± 0.4	21	7.03 ± 0.05	20
1/3	3.8 ± 0.4	24	4.68 ± 0.03	19
1/4	2.4 ± 0.1	18	3.51 ± 0.03	32
1/5	2.1 ± 0.2	25	2.81 ± 0.02	25
1/9	1.00 ± 0.01	—	1.56 ± 0.01	36
1/17	0.540 ± 0.006	—	0.83 ± 0.006	35

della media. Inoltre per il gruppo “2 pallini” (Figura 2.9a) le disposizioni destra/sinistra sull’orizzontale restituiscono valori di potenza più elevati rispetto a quelle alto/basso e in generale il lato sinistro rileva più energia. La stessa cosa si osserva per i gruppi “3 pallini” e “4 pallini” con l’aggiunta di un difetto di energia per le configurazioni più ravvicinate. Per il gruppo “5 pallini” invece si osserva una potenza più elevata relativamente alle disposizioni a croce verticale e ad agglomerati. Queste differenze osservate (non trascurabili), in particolare relative alle diverse disposizioni alto/basso e lati destro/sinistro, sono probabilmente da imputare ad una non uniformità del sensore e ad un possibile sbilanciamento della sua posizione, a favore del lato sinistro.

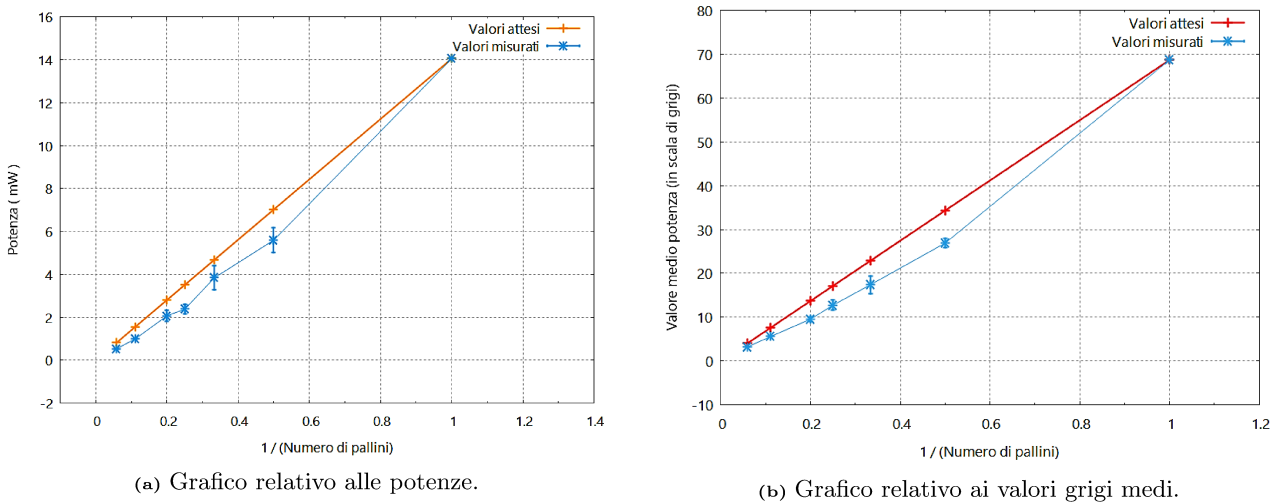


Figura 2.10: Grafici relativi ai valori dello spot centrale, attesi e misurati, per configurazioni con uno e più spot circolari.

Per una seconda verifica e una conferma dei risultati ottenuti dall’analisi dei dati registrati con il power meter, sono state raccolte tramite la telecamera CCD e il relativo software di acquisizione *Pylon Viewer*, delle fotografie dei pattern, proiettati su uno schermo di carta (Figura 2.11). Quello che si vede nelle fotografie è una rappresentazione della distribuzione spaziale dell’intensità luminosa tradotta in scala di grigi: ad ogni pixel dell’immagine viene assegnato un valore intero tra 0 e 255, corrispondente a sfumature diverse di grigio. Di questi valori il più piccolo è associato al colore nero e il più grande al bianco. Tramite il software *Image-J* è stato possibile calcolare la potenza totale (in scala di grigi) raccolta in ciascuna immagine, data dall’integrale dell’intensità (in questo caso chiamato *integrale densità*), la quale è proporzionale al valor grigio medio della stessa.

Tabella 2.7: Media degli integrali densità delle varie fotografie.

Media dell’integrale densità	Dispersione sulla media (%)
$(197 \pm 9) \cdot 10^3$	23

Come riportato in Tabella 2.7, il coefficiente di variazione relativo alla media degli integrali densità delle varie immagini è del 23%, dunque la potenza totale relativa alla regione di spazio considerata

nelle fotografie, ha una certa variabilità.

In maniera analoga a quanto fatto per le misure di potenza si sono confrontati i valori grigi medi (proporzionali all'integrale densità e di conseguenza alla potenza totale) del solo spot centrale per i pattern dei gruppi denominati "n pallini". In Tabella 2.8 sono riportati i risultati dell'analisi, la seconda colonna in particolare indica la media per un certo gruppo di immagini con n pallini, dei valori grigi medi di ciascuna. Inoltre il primo e gli ultimi due valori sono privi di un errore associato, in quanto misure singole.

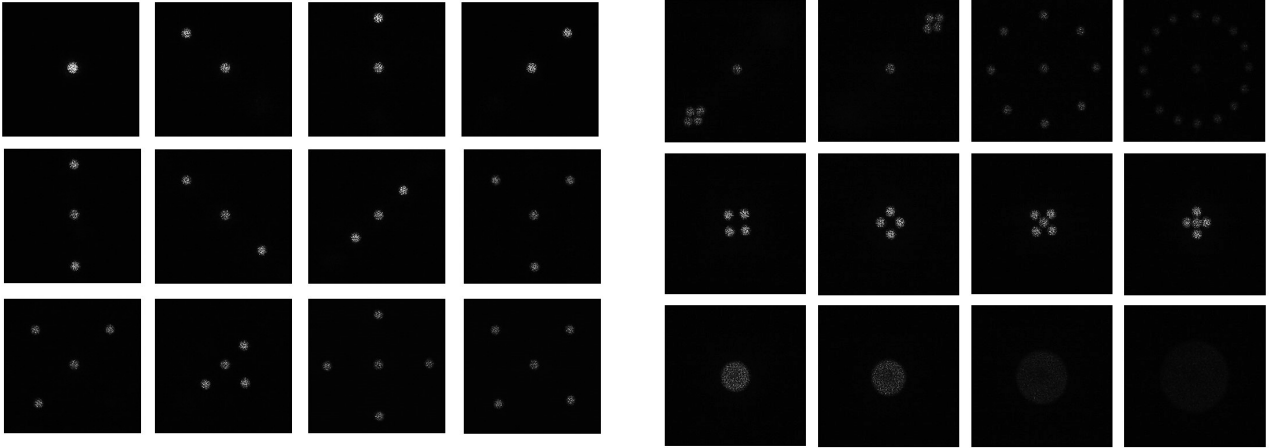


Figura 2.11: Fotografie di alcuni dei pattern luminosi indagati.

Tabella 2.8: Intensità del pallino centrale per pattern con un diverso numero di pallini: valori misurati e valori attesi.

$1/(n \text{ pallini})$	Media dei valori grigi medi	Dispersione sulla media (%)	Valore atteso (mW)	Attenuazione (%)
1	67.35	—	67.35	—
1/2	26 ± 1	8	33.68	22
1/3	16 ± 2	25	22.45	26
1/4	11 ± 1	20	16.84	28
1/5	8.3 ± 0.6	14	13.47	33
1/9	4.30	—	7.48	32
1/17	1.91	—	3.96	30

Ciò che si osserva è qualcosa di analogo a quanto ottenuto dall'analisi sulle potenze: la variabilità all'interno di ciascun gruppo di immagini si aggira tra l'8% e il 25%, mentre l'attenuazione rispetto al valore atteso, dovuta alla dispersione della radiazione in aloni diffusi, è compresa tra il 22% e il 33%. Inoltre, a conferma dei risultati ottenuti, l'andamento del grafico (b) della Figura 2.10 è del tutto simile a quello del grafico (a) della stessa.

Capitolo 3

Misure di irraggiamento del Fe:LiNbO₃

In questo capitolo si presentano i risultati relativi alle misure di irraggiamento del campione al variare della potenza del laser e del tempo di esposizione. Valutando l'altezza di caduta di gocce d'acqua e la loro orientazione, si fornisce una descrizione qualitativa del campo di forze dielettroforetica dovuto all'interazione delle gocce con la densità superficiale di cariche del campione. Questi risultati vengono poi confrontati con altri risultati presenti in letteratura e di precedenti esperimenti.

L'effetto fotovoltaico su cristalli di Fe:LiNbO₃ può essere indagato osservando il comportamento di gocce d'acqua soggette alla presenza di accumulazione di cariche alla superficie di un campione illuminato. Le gocce d'acqua appese ad un ago in prossimità della superficie del campione, risentono dell'azione di tre forze: la forza gravitazionale F_g , quella capillare F_c e quella dielettroforetica F_{dep} dovuta all'interazione dell'acqua (liquido polare dielettrico) con il campo elettrico evanescente, generato dalle cariche alla superficie (Figura 3.1). Avvicinando la goccia al campione carico, questa si allunga fino a staccarsi nel momento in cui la forza capillare non riesce più a compensare le altre due:

$$F_g + F_{dep} > F_c \approx \gamma l \quad (3.1)$$

dove γ è la tensione superficiale dell'acqua (rispetto all'aria) e l la lunghezza della circonferenza della sezione dell'ago. Per poter focalizzare le osservazioni sulla forza dielettroforetica si utilizzano piccoli volumi di liquido (2 μ l) in modo da ridurre il più possibile l'influenza della gravità.

La separazione di cariche alle superfici illuminate del campione, superiore e inferiore, è comparabile alla distribuzione di cariche di un condensatore a facce piane parallele, e così il campo elettrico che ne deriva. La presenza di tale campo elettrico evanescente polarizza la goccia d'acqua e in quanto non uniforme genera la forza dielettroforetica che la attrae verso le regioni in cui \mathbf{E} è più intenso. Per una goccia d'acqua approssimativamente sferica la forza dielettroforetica è data da:

$$\mathbf{F}_{dep} = 2\pi r^3 \epsilon_w \frac{\sigma_w - \sigma_a}{\sigma_w + 2\sigma_a} \nabla(E^2) \quad (3.2)$$

dove r è il raggio della goccia, E il campo elettrico, ϵ_w la costante dielettrica dell'acqua, σ_w e σ_a le conduttività dell'acqua e dell'aria [12]. Dal momento che $\sigma_a \approx 10^{-9} S/m \ll \sigma_w \approx 5 \cdot 10^{-6} S/m$ la forza risulta attrattiva.

3.1 Altezza di caduta

Un metodo per valutare l'intensità della forza indotta dall'illuminazione è quello di misurare l'altezza di caduta delle gocce d'acqua al variare del tempo di esposizione del campione e della potenza utilizzata. Infatti all'aumentare della dose di energia fornita al campione (*intensità · tempo di esposizione*), cresce l'intensità del campo elettrico e la densità di cariche superficiali. Per queste misure è stato utilizzato uno spot circolare del diametro di 3 mm e tre potenze diverse (30 mW, 85 mW, 157 mW). Una volta generata la goccia da 2 μ l, il campione precedentemente illuminato viene avvicinato fino a quando la goccia non si stacca (Figura 3.1). L'evento viene ripreso in una sequenza di fotografie, successivamente

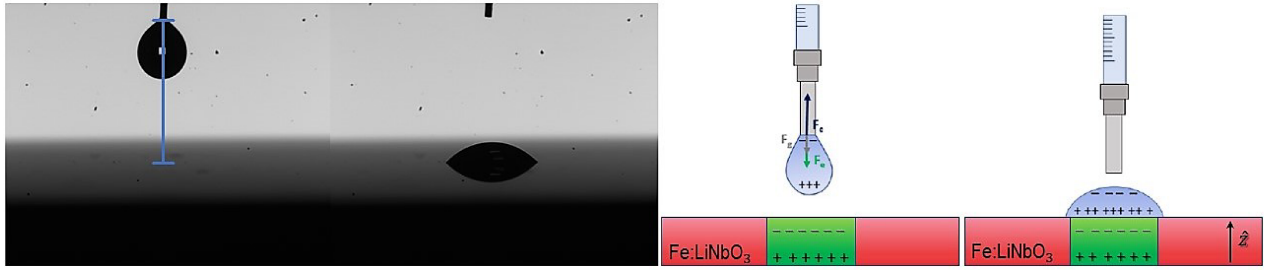
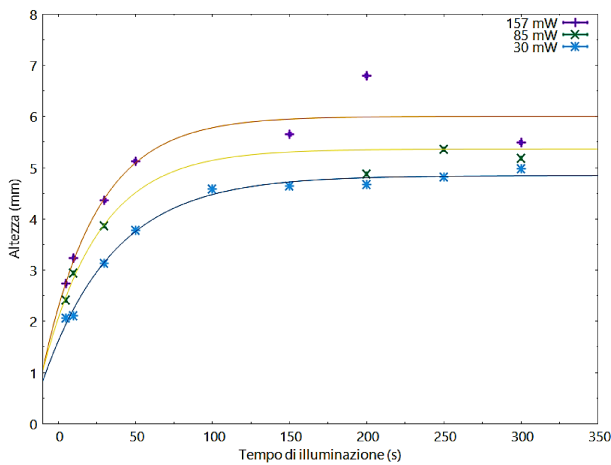


Figura 3.1: Effetto fotovoltaico su un campione di Fe:LiNbO₃ z-cut. Altezza di caduta di una goccia d'acqua e schema del fenomeno: fase di avvicinamento e fase di distacco. Le foto sono relative ad una goccia di 2 μ L e un campione illuminato per 150 s con una potenza di 85 mW.

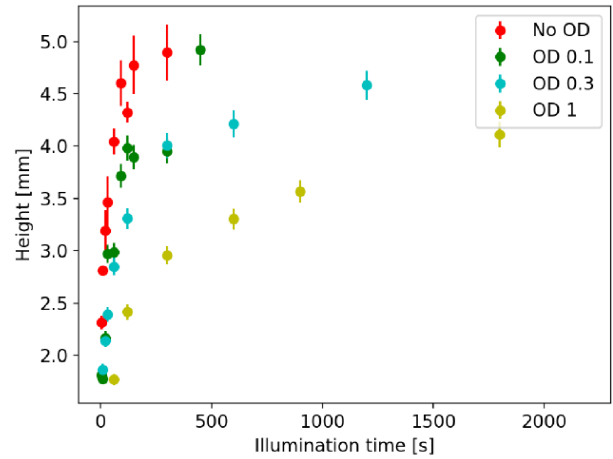
analizzate con il software *Image-J*. Come analisi preliminare i dati sono stati interpolati con una curva esponenziale, in quanto l'andamento dell'altezza di caduta in funzione del tempo di illuminazione del campione riflette quello dell'accumulazione di cariche alla superficie. La funzione utilizzata per il fit ha la seguente forma:

$$h = a + b(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (3.3)$$

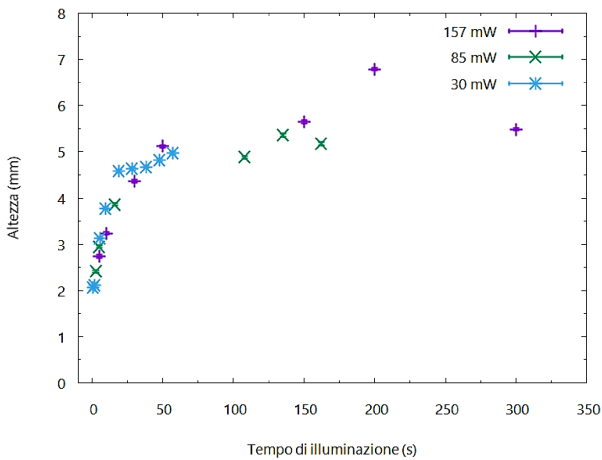
in cui t è il tempo di illuminazione, a è la distanza ago-campione quando la goccia viene depositata senza cadere e b la differenza tra l'altezza massima di caduta (alla saturazione del cristallo) e a .



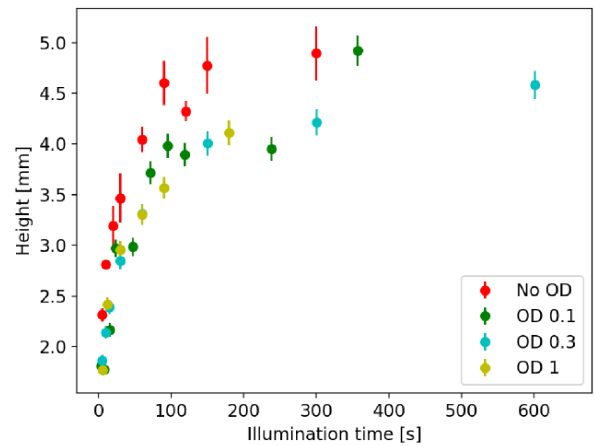
(a) Dati originali.



(b) Dati da [6] per una potenza comparabile a 30 mW e per sue attenuazioni con filtri OD.



(c) Dati riscaldati.



(d) Dati riscaldati da [6].

Figura 3.2: Confronto tra le altezze di caduta di gocce d'acqua per tempi crescenti di illuminazione e per potenze diverse. Confronto tra le nuove misure e quelle di un esperimento precedente [6]. In figura (c) i tempi sono riscaldati di un fattore di attenuazione: 1.85 per i dati relativi alla potenza intermedia e 5.23 per quelli relativi alla potenza minore.

I risultati dell'analisi sono riportati in Figura 3.2 e in Tabella 3.1. Come si può osservare dai valori in

Tabella 3.1: Parametri dei fit esponenziali.

Potenza (mW)	a (mm)	b (mm)	τ (s)
157 mW	2.3 ± 0.6	3.7 ± 0.6	35 ± 14
85 mW	2.1 ± 0.2	3.3 ± 0.2	37 ± 6
30 mW	1.6 ± 0.1	3.2 ± 0.1	46 ± 5

tabella, il parametro a estrapolato non corrisponde esattamente alla distanza dell'ago dal campione, alla quale la goccia viene depositata senza cadere, ma ne è una sovrastima. Questo può essere dovuto ad una sovrastima dell'altezza di caduta per tempi di esposizione piccoli, a causa dell'allungamento della goccia. Inoltre si osserva che al diminuire dell'intensità, il tempo necessario per raggiungere la stessa densità di carica alla superficie cresce, come ci si aspetta dalla teoria sull'effetto fotovoltaico. Per i dati relativi alla potenza di 30 mW si realizza un andamento del tutto simile a quello ottenuto in un precedente esperimento [6] per una potenza comparabile (Figure 3.2a e 3.2b), confermato da tempi caratteristici τ compatibili, rispettivamente di 45 s e 46 s. La Figura 3.2c mostra come riscaldando i tempi dei dati relativi alle potenze inferiori, con un fattore di attenuazione, i dati collassano sulla stessa curva. Tale andamento sembra ben riprodurre quello di risultati precedenti, come si vede dal confronto delle Figure 3.2c e 3.2d, e dunque confermarlo per queste nuove potenze, superiori rispetto a quelle impiegate in [6].

3.2 Caratterizzazione qualitativa del campo dielettroforetico

Per fornire una caratterizzazione qualitativa del campo di forze dielettroforetico, si è scelto di osservare il comportamento di una goccia d'acqua sospesa in prossimità della superficie di un campione di Fe:LiNbO_3 precedentemente caricato. Muovendo la goccia verticalmente rispetto alla superficie del campione e disallineandola rispetto al centro dello spot luminoso, questa modifica la propria inclinazione e il proprio allungamento per l'azione della forza dielettroforetica (Figura 3.1). In questo modo registrando le immagini della goccia a posizioni diverse rispetto al campione è possibile realizzare una mappa delle intensità e delle orientazioni della forza F_{dep} . Per le osservazioni si è scelto di illuminare il substrato con uno spot gaussiano di forma: $I(r) = I_p e^{-\frac{r^2}{2\sigma_G^2}}$, con $I_p = 168 \text{ mW}$ e $\sigma_G = 3.6 \text{ mm}$. Lo spot è stato creato nella forma di un'immagine la quale è stata applicata e focalizzata al campione tramite l'SLM (Figura 3.3). L'esperimento è stato eseguito per tre diversi tempi di esposizione del

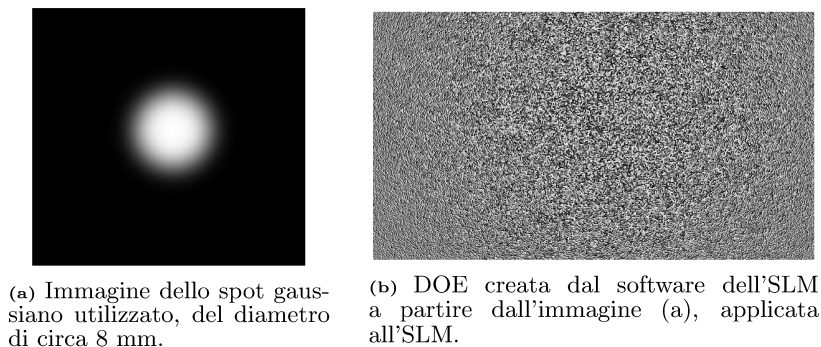


Figura 3.3: Spot gaussiano.

LiNbO_3 (corrispondenti a tre differenti dosi): 2 min, 20 min, 75 min. Questi sono stati scelti in modo tale da poterli confrontare con i risultati in letteratura di [11].

Considerando la goccia d'acqua in prima approssimazione un fluido elastico, il suo stiramento è proporzionale alla forza che la allunga, in questo caso la somma di F_{dep} e di una forza costante F_g . In quest'ottica, per ogni dose fornita al campione, si sono raccolti dei set di fotografie della goccia ad altezze e posizioni differenti. Quindi le immagini sono state analizzate con *Image-J*: sono stati misurati l'angolo di inclinazione e l'allungamento in diverse configurazioni, rappresentati in forma di vettori

come si vede in Figura 3.4. Questo tipo di analisi ha permesso la realizzazione di tre mappe della

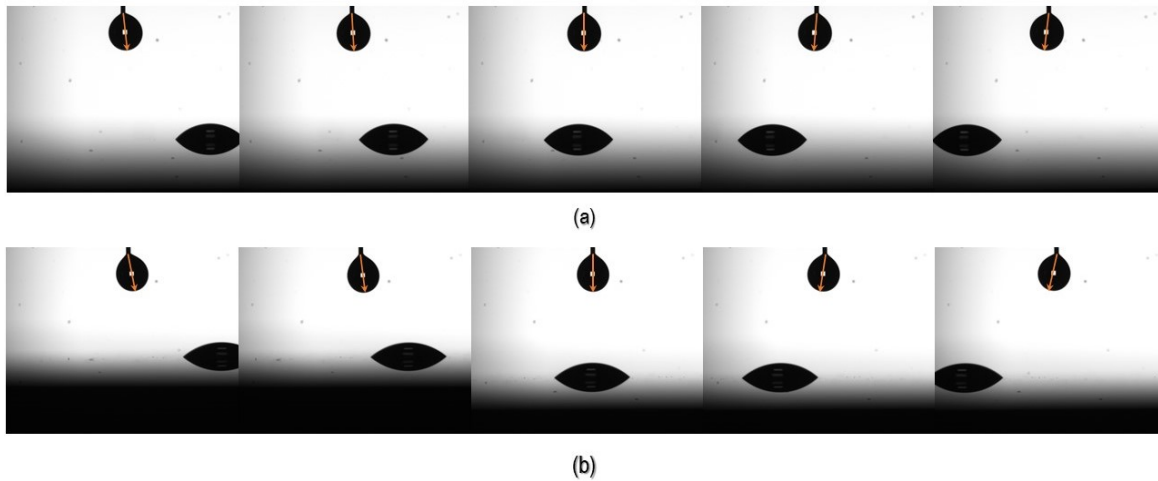
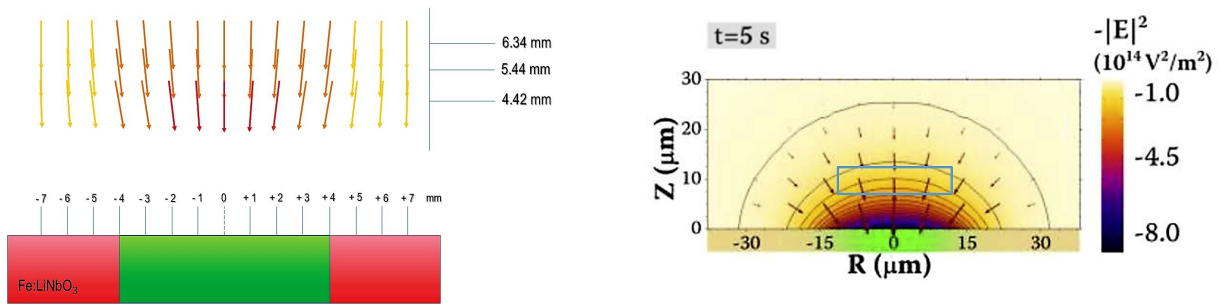


Figura 3.4: Foto di gocce con relative elongazioni e orientazioni per le posizioni centrale e a 2 mm e 4 mm di distanza rispetto al centro dello spot; potenza del laser di circa 168 mW; (a) altezza di 5.44 mm e tempo di illuminazione di 2 min; (b) altezza di 4.51 mm e tempo di illuminazione di 75 min.

distribuzione qualitativa delle intensità e delle orientazioni della forza dielettroforetica (Figure 3.5a, 3.6a, 3.6c). Le intensità crescenti dei vettori (lunghezze) sono rappresentati in scala di colori dal più chiaro al più scuro per una migliore interpretazione dei diagrammi. Per confrontare i risultati con



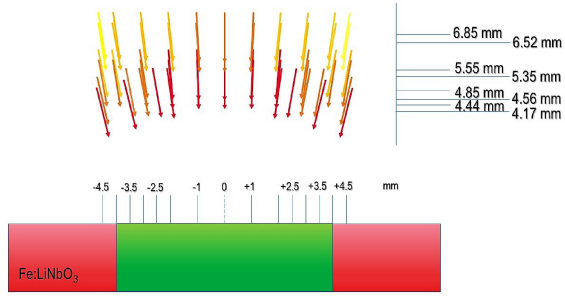
(a) Rappresentazione grafica spaziale qualitativa di $F_{dep} + F_g$.

(b) Campo di forze dielettroforetiche e relativa energia potenziale per una dose comparabile a quella di 2 min dell'esperimento, della simulazione numerica di [11].

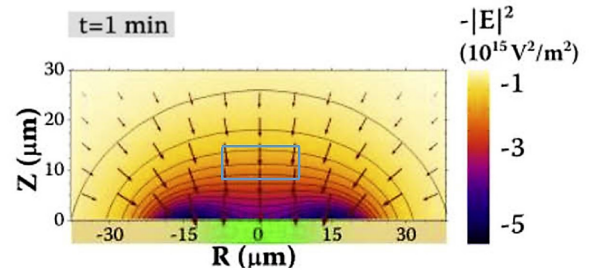
Figura 3.5: Campo dielettroforetico per un'esposizione di 2 min.

quelli in letteratura [11] è stato necessario riscaldare i tempi di esposizione di un fattore 11. Infatti per fornire una dose comparabile a quella di [11] disponendo di un'intensità luminosa inferiore e di un grado di riduzione del campione diverso, si devono aumentare i tempi di illuminazione. Dal confronto delle mappe con i diagrammi delle simulazioni numeriche si può osservare una buona somiglianza tra le distribuzioni, nonostante la regione interessata dal confronto sia una porzione ridotta nel caso dei diagrammi numerici e quindi meno dettagliata delle mappe qui realizzate. Questa restrizione sull'estensione della regione indagata del campo di forze, è dovuta al limitato range di movimento dei micrometri motorizzati (2.5 cm) e all'impossibilità di avvicinarsi oltre una certa altezza dalla superficie del campione senza che la goccia si stacchi dall'ago. Un elemento importante che si riscontra in entrambe le rappresentazioni è l'espansione della regione di influenza della forza dielettroforetica per esposizioni dei campioni a tempi di illuminazione crescenti. Fatto che rispecchia l'evoluzione temporale della densità superficiale delle cariche. Altre caratteristiche che accomunano i diagrammi sono: l'aumento dell'intensità del campo all'avvicinarsi della goccia alla superficie, la sua diminuzione per una certa altezza quando ci si allontana dal centro dello spot e la diminuzione dell'inclinazione rispetto alla verticale della direzione della goccia, per altezze decrescenti.

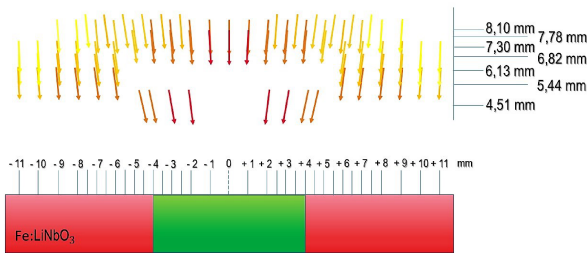
Infine dal confronto della Figura 3.6c con la Figura 3.6d si osserva che ai bordi delle mappe le frecce



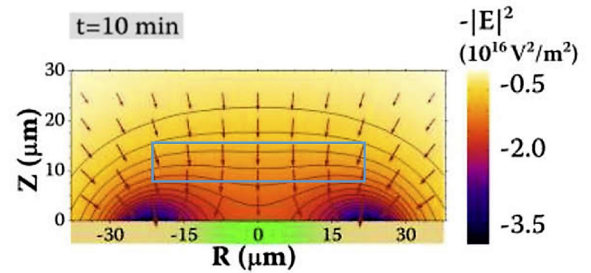
(a) Rappresentazione grafica spaziale qualitativa di $F_{\text{dep}} + F_g$.



(b) Campo di forze dielettroforetiche e relativa energia potenziale per una dose comparabile a quella di 20 min dell'esperimento, della simulazione numerica di [11].



(c) Rappresentazione grafica spaziale qualitativa di $F_{\text{dep}} + F_g$.



(d) Campo di forze dielettroforetiche e relativa energia potenziale per una dose comparabile a quella di 75 min dell'esperimento, della simulazione numerica di [11].

Figura 3.6: Campo dielettroforetico per un'esposizione rispettivamente di 20 e 75 min.

della prima sono meno inclinate, rispetto alla verticale, di quelle della seconda. Tale differenza è attribuibile a due fattori. Il primo è la minore dose, sebbene confrontabile, fornita al campione in questo esperimento rispetto alla simulazione numerica considerata, che conduce a porre la relativa mappa in una fase intermedia tra quelle delle Figure 3.6b e 3.6d. Il secondo fattore è da attribuire alla presenza dell'azione della forza di gravità nella rappresentazione 3.6c che, per intensità minori della forza dielettroforetica, non è trascurabile e produce angoli rispetto alla verticale minori in quanto orientata verso $-\hat{z}$. Un ulteriore passo in avanti per questa indagine sarà quello di illuminare il campione per tempi superiori a 75 min in modo tale da raggiungere delle distribuzioni di cariche e del campo di forze più simili a quelle di Figura 3.6d. Inoltre sarebbe interessante osservare il cambiamento di inclinazione destra/sinistra della goccia in prossimità dei bordi della distribuzione di cariche della medesima figura, dove per uno spot gaussiano ci si aspetta un anello con un picco di densità di cariche ad una certa distanza dal centro (Figura 3.7) [11].

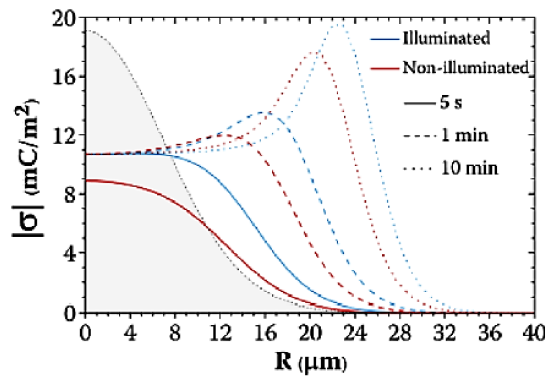


Figura 3.7: Densità superficiale di carica per uno spot gaussiano con $\sigma_G = 7 \mu\text{m}$ [11].

Capitolo 4

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è caratterizzato un nuovo apparato sperimentale per la manipolazione di gocce d'acqua tramite la tecnica dell'optowetting basata sull'uso del Fe:LiNbO_3 come substrato attivo. In questo contesto un obiettivo primario è stato caratterizzare due elementi fondamentali del set up: il laser a potenza variabile e modulabile tramite il sistema costituito dalla lamina a mezz'onda e dal beam splitter, e l'SLM impiegato per modificare la forma del fascio e creare pattern luminosi diversi. L'intensità del fascio inviato al campione di niobato e la sua distribuzione determinano infatti la distribuzione di carica superficiale e il conseguente campo elettrico per manipolare le gocce d'acqua. Le misure relative alle potenze dopo il beam expander e la calibrazione della lamina a mezz'onda hanno mostrato che il valore massimo di potenza trasmesso all'SLM si aggira attorno al 70% del valore nominale, in particolare per potenze nominali maggiori o uguali a 100 mW, alle quali il laser ha una maggiore efficienza. Ciò è dovuto in parte al funzionamento del laser e in parte alle riflessioni delle ottiche attraversate nel cammino ottico dalla lamina al beam expander. Grazie alla calibrazione della lamina a mezz'onda è stato possibile stimare la potenza trasmessa all'SLM per un certo angolo della lamina senza misurarla direttamente con il power meter, data la sua risposta non lineare per potenze superiori a 50 mW. L'analisi dei pattern luminosi creati dall'SLM ha permesso di comprendere la frazione di potenza che viene trasmessa all'ordine zero di diffrazione, utilizzato per irraggiare il campione, la quale corrisponde a circa il 30% della potenza dopo il beam expander. Invece dall'osservazione della potenza dello spot circolare centrale per un pattern a più cerchi, si è ricavato che mediamente un 30% della potenza viene dispersa rispetto ad un pattern con un solo spot centrale. Inoltre per pattern con lo stesso numero di cerchi ma disposizioni diverse e non ravvicinate e centrali, si registra una variabilità attorno al 20% del valor medio di potenza.

Infine, sono state eseguite delle misure di irraggiamento del campione z-cut di Fe:LiNbO_3 per manipolare gocce d'acqua (2 μl). Le misure dell'altezza di caduta di gocce sospese in prossimità della superficie carica per tempi di esposizione diversi e potenze fino a 160 mW, hanno riprodotto andamenti compatibili a quelli di esperimenti precedenti con potenze minori [6]. Ciò conferma che l'andamento dell'altezza di caduta in funzione del tempo rispecchia quello dell'accumulo di carica alla superficie del niobato e dell'intensità del relativo campo elettrico evanescente. Per l'osservazione della risposta di gocce d'acqua alla forza dielettroforetica generata dal campo elettrico fotovoltaico, è stato utilizzato uno spot gaussiano del diametro di poco meno di 8 mm e tempi di illuminazione crescenti. I diagrammi risultanti, rappresentanti l'allungamento e la deviazione delle gocce sottoposte a forza di gravità e forza dielettroforetica, hanno mostrato strutture simili a quelli della forza dielettroforetica ricavati da calcoli numerici in [11], sebbene la regione di indagine del campo per l'esperimento fosse più limitata a causa dell'impossibilità di avvicinarsi alla superficie oltre una certa altezza senza far staccare la goccia dall'ago. In questo modo è stato possibile dare una caratterizzazione qualitativa del campo di forze DEP e si sono poste le basi per un'indagine più approfondita che impieghi dosi maggiori e pattern di luce diversi.

Bibliografia

- [1] K. Peithmann, A. Wiebrock, K.Buse, *Photorefractive properties of highly-doped lithium niobate crystals in the visible and near-infrared*. Applied Physics B, 68(2):777, 1999.
- [2] R.S. Weis, T.K.Gaylord, *Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure*. Applied Physics A, 37(4):191-203, 1985.
- [3] T. Volk, M.Wöhlecke, *Lithium niobate: defects, photorefraction and ferroelectric switching*, volume 115. Springer Science & Business Media, 2008.
- [4] S. Saoncella, *Optical control of droplet motion on Fe-doped lithium niobate crystals via photovoltaic effect*. Master Thesis, Università degli Studi di Padova, 2019.
- [5] G. Paganini, *Controllo del moto di gocce su cristalli di Fe:LiNbO₃ mediante fasci laser*. Tesi triennale, Università degli Studi di Padova, 2019.
- [6] A. Meggiolaro, *Motion control of water droplets by means of optical patterns imprinted on Fe:LiNbO₃ crystals*. Master Thesis, Università degli Studi di Padova, 2020.
- [7] T.J. Negran, A.M. Glass, D. Von der Linde, *High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in linbo₃*. Applied Physics Letters, 25(4):233-235, 1974.
- [8] N.V. Kukhtarev, *Kinetics of hologram recording and erasure in electrooptic crystals*. Prisma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 2:1114-1119, 1976.
- [9] F. Mugele, J.C. Baret, *Electrowetting: from basics to applications*. Journal of Physics: Condensed Matter, 17(28):705-774, 2005.
- [10] M.F. Schatz, N. Garnier, R.O. Grigoriev, *Optical manipulation of microscale fluid flow*. Physical Review Letters, 91, 2003.
- [11] J.F. Muñoz-Martínez, A. Alcázar, M. Carrascosa, *Time evolution of photovoltaic fields generated by arbitrary light patterns in z-cut LiNbO₃:Fe: application to optoelectronic nanoparticle manipulation*. Optics Express, 28(12):18085-18102, 8 giugno 2020.
- [12] Clyde E. Stauffer, *Highly reduced iron-doped lithium niobate for optoelectronic tweezers*. Applied Physics B, 113:191-197, 2013.
- [13] Hamamatsu Photonics K.K., *Hamamatsu Opto-Semiconductor Handbook*, Chapter 12:294-307, 2014, https://www.hamamatsu-news.de/hamamatsu-optosemiconductor_handbook/298/.