



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”**

**Corso di Laurea in Fisica**

**Tesi di Laurea**

**Studio di fenomeni fotoindotti su cristalli liquidi**

**microconfinati in un dispositivo**

**opto-microfluidico di  $\text{LiNbO}_3$**

**Relatore**

Prof.ssa Cinzia Sada

**Correlatore**

Riccardo Zamboni

**Laureando**

Margherita Altin

**Anno Accademico 2017/2018**



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>5</b>
<b>1 Niobato di Litio</b>	<b>7</b>
1.1 Composizione chimica . . . . .	7
1.2 Struttura cristallina . . . . .	8
1.3 Proprietà piroelettriche . . . . .	8
1.4 Birifrangenza . . . . .	9
1.5 Effetto fotovoltaico di volume . . . . .	9
1.6 Effetto elettro-ottico . . . . .	10
1.7 Effetto fotorifrattivo . . . . .	10
1.8 Effetto fotorifrattivo in Fe:LiNbO <sub>3</sub> . . . . .	10
1.8.1 Modello ad un centro . . . . .	11
1.9 Fabbricazione e drogaggio dei campioni . . . . .	13
<b>2 Cristalli liquidi</b>	<b>15</b>
2.1 Descrizione generale . . . . .	15
2.2 Viscosità . . . . .	17
2.3 Ancoraggio . . . . .	17
2.4 Comportamento in presenza di campi elettrici esterni . . . . .	18
<b>3 Misure di riorientazione dei cristalli liquidi in presenza di campo elettrico fotoindotto</b>	<b>19</b>
3.1 Apparato sperimentale . . . . .	20
3.1.1 Disaccoppiamento . . . . .	21
3.2 Procedura sperimentale . . . . .	22
3.2.1 Misure con acqua . . . . .	23
3.2.2 Determinazione della posizione iniziale dei cristalli liquidi . . . . .	24
3.2.3 Configurazione definitiva . . . . .	24
3.3 Presentazione e discussione dei risultati . . . . .	25
3.3.1 Misure ripetute alla stessa potenza . . . . .	26
3.3.2 Misure a potenza crescente . . . . .	28
3.4 Precedenti configurazioni e problematiche . . . . .	30
3.4.1 Configurazione 1 . . . . .	30

<b>Indice</b>	<b>4</b>
<hr/>	
3.4.2 Configurazione 2 . . . . .	30
<b>Conclusioni</b>	<b>33</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>35</b>

# Introduzione

Da molti anni il niobato di litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) è tra i materiali maggiormente utilizzati nel campo dell'ottica integrata, grazie alle sue particolari caratteristiche fisiche, come ad esempio le sue proprietà elettro-ottica, elettro-acustica, piezoelettrica e i suoi coefficienti ottici non lineari; è inoltre molto semplice da produrre in uno stato a singolo dominio.

In aggiunta, questo materiale è stato recentemente proposto come substrato otticamente attivo per la realizzazione di apparati microfluidici, aprendo quindi la strada al suo impiego anche nel campo dell'optofluidica.

L'integrazione di ottica e fluidica permette la realizzazione di dispositivi miniaturizzati (*lab-on-a-chip*) per procedure di *sensing* ottico e manipolazione dei fluidi, che sono stati sfruttati con successo in diverse aree di ricerca, dalla biologia alla chimica [1] [2].

D'altro canto i cristalli liquidi sono noti per la loro sensibilità agli stimoli esterni, tra cui anche i campi elettrici : proprietà sfruttata ampiamente in fotonica e per la realizzazione di *display* [3] [4], poichè provoca il riorientamento delle molecole dei cristalli liquidi, variando quindi l'indice di rifrazione del materiale. Sfortunatamente, la maggior parte delle applicazioni tecnologiche basate sui cristalli liquidi richiedono l'utilizzo di elettrodi metallici esterni, che limitano significativamente la geometria del dispositivo finale e la possibilità di realizzare *chips* portatili di scala micrometrica.

Dunque, la possibilità di combinare i cristalli liquidi con le potenzialità offerte dal niobato di litio è di grande interesse per la comunità scientifica, per la realizzazione di dispositivi optofluidici dove i cristalli liquidi sono controllati e manipolati solamente attraverso fenomeni indotti da illuminazione. In effetti il niobato di litio è stato già impiegato per manipolare liquidi e particelle sulla sua superficie, sfruttando il noto effetto fotovoltaico di volume, che in questo materiale può essere notevolmente amplificato attraverso il drogaggio con metalli di transizione, ad esempio ferro. Tale effetto fotovoltaico consiste nella formazione di correnti elettriche fotoindotte all'interno del substrato quando quest'ultimo è illuminato con luce di lunghezza d'onda appropriata e può portare alla cancellazione di grandi accumuli di carica o a campi elettrici (fino a  $10^7$  V/m) sulle superfici principali del cristallo.

È evidente che la possibilità di convertire campi ottici in campi elettrici offerta da  $\text{LiNbO}_3$  si combina con la sensibilità dei cristalli liquidi a campi applicati dall'esterno. Di conseguenza, questo effetto può essere sfruttato anche per realizzare elettrodi virtuali sulla superficie di niobato di litio drogato con ferro (Fe:LN), che agiscono sulle

molecole dei cristalli liquidi e sono in grado di riorientarne il direttore in celle optofluidiche appositamente progettate.

In [5] e [6] sono presentati e discussi alcuni tentativi in cui il controllo ottico della riorientazione dei cristalli liquidi avviene in una cella avente  $\text{LiNbO}_3$  come substrati attivi.

Con lo scopo di investigare ulteriormente questo argomento, nel seguente lavoro si è studiata la risposta di cristalli liquidi in fase nematica all'applicazione di un campo elettrico fotoindotto nel niobato di litio in una configurazione microfluidica. In particolare, per la prima volta, nel substrato di  $\text{LiNbO}_3$  utilizzato sono integrati sia il circuito microfluidico che i componenti per il *sensing* ottico. Il circuito microfluidico è accoppiato con guide d'onda realizzate nel niobato tramite la diffusione termica di Titanio, che permettono il monitoraggio e l'analisi dell'evoluzione temporale dell'orientamento dei cristalli liquidi all'interno del canale microfluidico. Infine, il circuito optofluidico è chiuso con un cristallo di niobato di litio drogato con ferro che è impiegato come substrato attivo dove si crea il campo elettrico necessario per la riorientazione attraverso l'illuminazione con un laser a 532nm.

La tesi è strutturata come segue:

- Nel primo capitolo vengono introdotte le proprietà fisiche del niobato di litio e viene approfondita la realizzazione del drogaggio con ferro e il fenomeno fotorifrattivo tipico di substrati.
- Nel secondo capitolo vengono descritte le proprietà fisiche e chimiche dei cristalli liquidi, in particolare nella fase nematica.
- Nel terzo capitolo è presentato l'apparato ottico utilizzato, le diverse modalità di acquisizione dei dati sperimentali e i risultati ottenuti.

# Capitolo 1

## Niobato di Litio

### 1.1 Composizione chimica

Il niobato di litio è un materiale sintetico scoperto nel 1928 come uno dei quattro composti di  $\text{Li}_2\text{O} - \text{NbO}_5$ ; a differenza di  $\text{LiNbO}_3$ , gli altri composti non hanno rilevanti applicazioni pratiche in ottica e fotonica.

A temperatura ambiente il materiale si presenta allo stato solido, incolore, insolubile in acqua e si comporta come un isolante (*energy gap*  $\sim 4\text{eV}$ ). È di norma cresciuto con tecnica Czochralski a diverse concentrazioni di  $\text{Li}_2\text{O}$ : viene definito congruente quando le frazioni molari di  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sono pari rispettivamente a 48.6 mol% e 51.4 mol%.

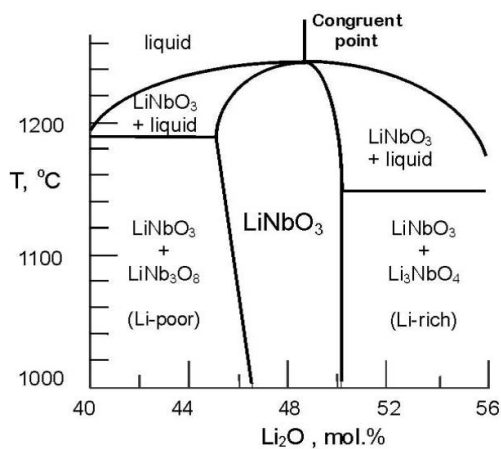


Figura 1.1: Diagramma di fase del niobato di litio.

## 1.2 Struttura cristallina

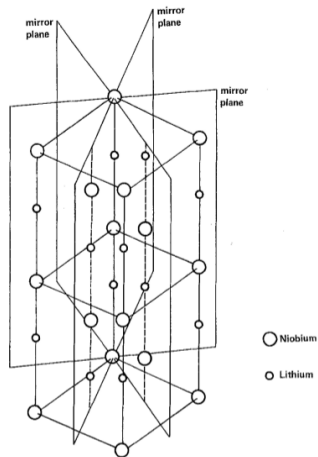


Figura 1.2: Struttura cristallina del LiNbO<sub>3</sub> con piani di simmetria.

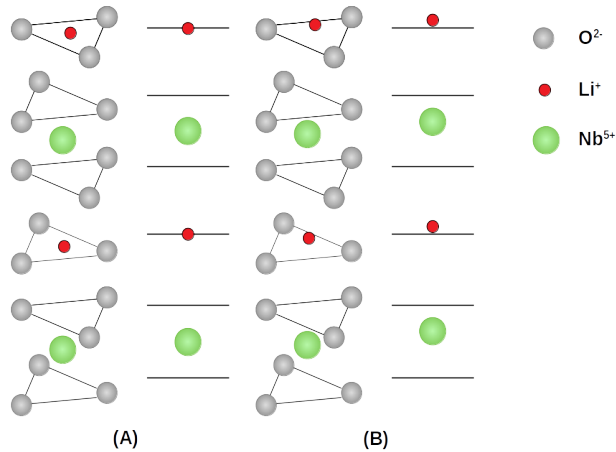


Figura 1.3: Struttura cristallina del niobato di litio in fase paraelettrica (A) e ferroelettrica (B).

La struttura cristallina del niobato di litio può essere rappresentata da piani equidistanti su cui si trovano gli atomi di ossigeno posti a formare triangoli equilateri e ruotati tra loro di circa 180°: tra i vari piani si dispongono Li, Nb e siti vacanti come mostrato in Fig.1.3 (A). In tale struttura la posizione degli ioni niobio e litio dipende dalla temperatura [7].

Per temperature superiori a quella di Curie il niobato si trova nella fase paraelettrica, con gli ioni litio al centro dei triangoli di ossigeno e gli ioni niobio al centro dell'ottaedro formato da due triangoli su piani adiacenti (vd. Figura 1.3 (A)).

Per temperature inferiori a quella di Curie litio e niobio si spostano leggermente lungo l'asse  $\hat{c}$  del cristallo (vd. Fig. 1.3 (B)), dando luogo ad una polarizzazione netta diversa da zero all'interno del cristallo. In tale fase, detta ferroelettrica, esso gode di simmetria di rotazione di ordine tre attorno all'asse cristallografico  $\hat{c}$  e simmetria per riflessione rispetto a tre piani passanti per l'asse  $\hat{c}$  e separati di 60° l'uno dall'altro.

Per descrivere il cristallo si utilizza come cella unitaria quella ortoesagonale: in una cella sono presenti sei piani di ossigeni; l'asse  $\hat{z}$  è definito lungo l'asse cristallografico  $\hat{c}$ , l'asse  $\hat{y}$  appartiene invece ad uno dei piani di simmetria, mentre  $\hat{x}$  completa la terna.

Un cristallo si dice z-cut se la superficie esposta al taglio è perpendicolare all'asse c; sarà altrimenti detto x o y-cut.

## 1.3 Proprietà piroelettriche

Come sopra citato, al di sotto di  $T_c$  il niobato di litio presenta una polarizzazione spontanea,  $\vec{P}_s = P_s \cdot \hat{k}_s$ , lungo l'asse polare  $\hat{c}$ , che varia in funzione della temperatura. La costante piroelettrica ( $\lambda$ ) è definita come:

$$\lambda = \frac{\partial P_s}{\partial T}$$



e vale  $\lambda = -4,0 \cdot 10^{-5} C/(m^2 \cdot K)$ . Il segno meno indica che, nel processo di raffreddamento, la faccia che corrisponde al verso positivo dell'asse  $\hat{c}$  si carica positivamente. Questa distribuzione di carica porta alla formazione di un campo piroelettrico che dipende dalla variazione di temperatura  $\Delta T$  secondo la relazione:

$$\vec{E}_{pyro} = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0}\lambda\Delta T\vec{k}_s \quad (1.1)$$

ed ha orientazione antiparallela alla direzione della polarizzazione spontanea del cristallo ( $\vec{k}_s$ ). Tale campo può essere generato in un cristallo sotto illuminazione a causa del riscaldamento locale che porta ad un cambiamento della polarizzazione spontanea  $\vec{P}_s$ .

### 1.4 Birifrangenza

Il niobato di litio è un materiale anisotropo, pertanto, in presenza di un campo elettrico esterno  $\vec{E}$ , il vettore spostamento elettrico  $\vec{D}$  all'interno del materiale, nel sistema di riferimento degli assi cristallografici descritto precedentemente, è individuato dalla relazione:

$$\vec{D} = \hat{\epsilon}\vec{E} \quad (1.2)$$

dove  $\hat{\epsilon}$  è il tensore dielettrico:

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Gli indici di rifrazione ordinario e straordinario possono essere espressi in funzione dei coefficiente di permittività dielettrica come

$$n_o = \sqrt{\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_0}} \quad n_s = \sqrt{\frac{\epsilon_{33}}{\epsilon_0}} \quad (1.4)$$

In letteratura si trova che per i cristalli di niobato di litio composti dal 47% al 50% di  $Li_2O$ , a  $\lambda = 532nm$  e  $T = 20^\circ C$  si hanno [8]:

$$n_o = 2,31 \quad n_s = 2,22$$

La legge di dispersione dipende da temperatura e concentrazione del litio nel cristallo, con un espressione formalizzata da Sellmeier [9].

### 1.5 Effetto fotovoltaico di volume

L'effetto fotovoltaico di volume consiste nella formazione di una corrente elettrica nel cristallo in seguito ad un'opportuna illuminazione.

Tale fenomeno si verifica poichè la buca di potenziale vista dagli elettroni del materiale

presenta una barriera più bassa nella direzione positiva dell'asse polare (asse  $c$ ) e ciò fa sì che l'elettrone, eccitato dal fotone, si muova preferenzialmente in tale direzione, portando alla formazione di una corrente fotovoltaica, che verrà descritta nella sezione 1.8.

### 1.6 Effetto elettro-ottico

L'effetto elettro-ottico consiste nella variazione dell'indice di rifrazione del materiale in seguito all'applicazione di un campo elettrico. Per il niobato, per campi inferiori a 65 kV/mm  $\Delta n$  dipende linearmente dal campo elettrico applicato  $\vec{E}$ . Se tale campo elettrico ha una componente non nulla lungo l'asse ottico del cristallo (asse  $\hat{z}$ ), allora:

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

Se invece il campo è perpendicolare a tale asse:

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

In entrambe le espressioni  $r_{ijk}$  è il tensore dell'effetto ottico lineare (effetto Pockels).

### 1.7 Effetto fotorifrattivo

Si dice effetto fotorifrattivo il fenomeno per cui l'indice di rifrazione del materiale varia in seguito ad illuminazione disomogenea del campione.

Illuminando il cristallo di niobato di litio, i portatori di carica fotoeccitati promossi alla banda di conduzione si possono muovere fino a quando non vengono ricatturati da una buca di potenziale; se il materiale è illuminato disomogeneamente, tale elettrone continua a spostarsi in seguito a continue rieccitazioni finchè non viene ricatturato in una zona di buio. Questo fa sì che, in presenza di illuminazione non omogenea nel materiale si creino zone con densità di carica netta positiva e zone, quelle di buio, con densità di carica netta negativa. Il campo elettrico che si instaura a causa della disomogeneità di carica elettrica è detto campo di carica spaziale.

Per effetto elettro-ottico si creano quindi zone a indice di rifrazione diverso.

Oltre che da impurità presenti nel materiale è possibile che il ruolo di donori e accettori venga svolto da ioni presenti naturalmente nello stesso; nel caso del niobato di litio si tratta degli ioni  $Nb_{Li}^{5+}$  e  $Nb_{Li}^{4+}$ . È possibile inoltre aumentare l'effetto fotorifrattivo sensibilmente drogando il materiale con metalli di transizione, in particolare ferro [10] [11].

### 1.8 Effetto fotorifrattivo in Fe:LiNbO<sub>3</sub>

Nel niobato di litio drogato con ferro il metallo si trova in due stati di valenza:  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , che fungono rispettivamente da donori e accettori di elettroni. Tali ioni, in un

cristallo di  $\text{LiNbO}_3$  in fase congruente, occupano i siti lasciati vacanti dagli ioni  $\text{Li}^+$  mancanti.

Gli ioni  $\text{Fe}^{2+}$ , se fotoeccitati, possono infatti emettere un elettrone in banda di conduzione, può esser intreppolato in un sito accettore quale il  $\text{Fe}^{3+}$ .

L'entità del fenomeno dipende dalle concentrazioni dei due ioni e dal grado di riduzione, definito come  $R = \frac{N_{\text{Fe}^{2+}}}{N_{\text{Fe}^{3+}}}$  (rapporto delle concentrazioni dei due ioni).

### Processi di trasporto di carica

Nel cristallo illuminato disomogeneamente si instaura una densità di corrente dovuta a tre contributi: effetto fotovoltaico ( $\vec{j}_{phv}$ ), processi di diffusione ( $\vec{j}_{diff}$ ) e deriva dovuta alla presenza di un campo elettrico ( $\vec{j}_{drift}$ ) [12].

La *densità di corrente di drift* è definita dall'espressione

$$\vec{j}_{drift} = q\hat{\mu}_{e,h}N_{e,h}\vec{E} \quad (1.5)$$

dove  $\hat{\mu}_{e,h}$  è il tensore mobilità dei portatori di carica nel materiale.

Il campo elettrico  $\vec{E}$  è dato da tre contributi: il campo di carica spaziale ( $\vec{E}_{sc}$ ), il campo piroelettrico ( $\vec{E}_{pyro}$ ) e un eventuale campo elettrico esterno ( $\vec{E}_0$ ).

La presenza di una *densità di corrente di diffusione* è dovuta alla disomogeneità spaziale della densità di portatori di carica nel materiale ed è legata al gradiente di tale densità dalla relazione:

$$\vec{j}_{diff} = -q\hat{D}\nabla N_{e,h} \quad \hat{D} = \frac{\hat{\mu}_{e,h}k_B T}{q}$$

dove  $D$  è il tensore diffusione.

La *densità di corrente fotovoltaica* è proporzionale all'intensità dell'illuminazione secondo la relazione:

$$\vec{j}_{phv} = \beta_{ijk}e_j e_k I$$

dove  $e_j$  ed  $e_k$  sono i vettori unitari di polarizzazione della luce,  $I$  l'intensità luminosa e  $\beta_{ijk}$  i coefficienti del tensore fotovoltaico. Delle tre componenti di  $\vec{j}_{phv}$ , quella lungo l'asse  $\hat{z}$  del cristallo è maggiore delle altre due di circa due ordini di grandezza e può essere scritta come

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

La costante di assorbimento ( $\alpha$ ) in  $\text{Fe:LiNbO}_3$  dipende direttamente dalla concentrazione di ioni  $\text{Fe}^{2+}$ , mentre  $k_G$  è detta costante di Glass ed è caratteristica dell'attività fotovoltaica di una data impurezza in un particolare reticolo (nel caso del  $\text{Fe:LiNbO}_3$  vale  $2,8 \cdot 10^{-11}$  m/V).

#### 1.8.1 Modello ad un centro

La descrizione teorica del fenomeno può essere trattata con il modello ad un centro, in cui è considerato centro rifrattivo un solo ione ( $\text{Fe}^{2+}$ ): tali ioni, eccitati dai fotoni dell'illuminazione, emettono un elettrone in banda di conduzione, il quale, libero di

muoversi, può ricombinarsi con gli ioni accettori ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Tale modello è risultato ben approssimare il comportamento del materiale. La variazione del numero di portatori di carica nel cristallo è espresso da

$$\frac{\partial N_{e,h}}{\partial t} = (sI + \beta_T)N_{Fe^{2+}} - \gamma_{e,h}N_{e,h}N_{Fe^{3+}} - \frac{1}{q}\nabla\vec{j} \quad (1.6)$$

dove  $s$  è la sezione d'urto di assorbimento di fotoni,  $\beta_T$  è il coefficiente di generazione termica,  $I$  l'intensità luminosa del fascio utilizzato per l'illuminazione e  $\gamma_{e,h}$  il coefficiente di ricombinazione.

Inoltre,

$$\frac{\partial N_{Fe^{2+}}}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Fe^{3+}}}{\partial t} = -(sI + \beta_T)N_{Fe^{2+}} + \gamma_{e,h}N_{e,h}N_{Fe^{3+}} \quad (1.7)$$

$$\vec{j} = \vec{j}_{drift} + \vec{j}_{diff} + \vec{j}_{phv} = q\mu_{e,h}N_{e,h}\vec{E} - qD\nabla N_{e,h} + sIk_G N_{Fe^{2+}} \quad (1.8)$$

in cui  $k_G$  è la costante di Glass. La densità di corrente e il campo elettrico sono entrambi orientati lungo l'asse ottico  $\hat{z}$  del cristallo.  $\vec{E}$  contiene anche un contributo dovuto al campo di carica spaziale, che è possibile calcolare risolvendo l'equazione di Poisson e ricordando l'anisotropia del niobato:

$$\nabla(\hat{\epsilon}\epsilon_0\vec{E}) = \rho = q(N_{e,h} + N_{Fe^{2+}} - N_{Fe^{2+}}(0)) \quad (1.9)$$

dove  $N_{Fe^{2+}}(0)$  è la concentrazione iniziale di ioni  $Fe^{2+}$  nel materiale.

La densità di corrente si ricava invece dall'equazione di continuità:

$$\nabla\vec{j} = -q\left(\frac{\partial N_{e,h}}{\partial t} + \frac{\partial N_{Fe^{2+}}}{\partial t}\right) \quad (1.10)$$

Mentre  $N_{e,h} \ll N_{Fe^{2+}}$ , lo stesso non vale per le rispettive variazioni rispetto al tempo, che invece hanno lo stesso ordine di grandezza.

Adottando l'approssimazione adiabatica, ovvero considerando che il transiente da stato iniziale del sistema e stato di quasi equilibrio sia molto rapido (tipicamente dell'ordine dei picosecondi) e quindi trascurabile, possiamo continuare l'analisi considerando  $\frac{\partial N_{e,h}}{\partial t} = 0$  e quindi, per quanto sopra affermato sugli ordini di grandezza,  $\frac{\partial N_{Fe^{2+}}}{\partial t} \approx 0$ .

Da (1.7) si ricava

$$N_{e,h}(\vec{r}, t) = \frac{sI + \beta_T}{\gamma_{e,h}} \frac{N_{Fe^{2+}}(\vec{r}, t)}{N_{Fe^{3+}}(\vec{r}, t)}$$

mentre dalla definizione di conducibilità elettrica:

$$\sigma = q\mu \frac{sI}{\gamma_{e,h}} \frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} + q\mu \frac{\beta_T}{\gamma_{e,h}} \frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} = \sigma_{ph} + \sigma_{dark}$$

dove  $\sigma_{ph}$  è detta fotoconducibilità poichè è proporzionale all'intensità dell'illuminazione, mentre  $\sigma_{dark}$  è detta conducibilità di buio e dipende dal coefficiente di eccitazione termica degli elettroni. Durante l'illuminazione del campione vale  $\sigma_{ph} \gg \sigma_{dark}$ , mentre in assenza di illuminazione la conducibilità di buio governa lo spegnimento del campo elettrico nel campione di niobato.

Nell'ipotesi che  $E_{phv} \gg E_D$ , valida se le concentrazioni dei dopanti sono sufficientemente alte, e che il campo applicato dall'esterno ( $E_0$ ) sia nullo è possibile esprimere il campo elettrico di carica spaziale in funzione del tempo come:

$$E_{sc} = E_{sc}^{sat}(1 - e^{-t/\tau_{sc}}) \quad (1.11)$$

Le relazioni di dipendenza

$$j_{phv} \propto IN_{Fe^{2+}}, \quad \tau_{sc} \propto \frac{N_{Fe^{3+}}}{N_{Fe^{2+}}}, \quad E_{sc} \propto N_{Fe^{3+}} \quad (1.12)$$

previste dal modello ad un centro sono state verificate sperimentalmente [10].

Ipotizzando che il profilo della densità di carica che si accumula in corrispondenza dello spot del laser sia gaussiano, è possibile dimostrare che il campo elettrico che si forma in un cristallo di niobato di litio z-cut drogato con 0,1% mol di ferro è dell'ordine di  $10^5 - 10^6$  V/m ed è sostanzialmente uniforme nella direzione  $\hat{z}$  [6].

## 1.9 Fabbricazione e drogaggio dei campioni

I campioni utilizzati in laboratorio sono stati cresciuti utilizzando la tecnica Czochralsky, che si basa sulla solidificazione da fase liquida controllata attorno ad un seme del cristallo che si vuole crescere.

Il materiale di cui si vuole costituire il cristallo viene portato a fusione all'interno di un forno, nel caso del  $\text{LiNbO}_3$  la temperatura raggiunta è di  $1260^\circ$ . Successivamente il germe del campione, sorretto da un opportuno portagerme, viene abbassato fino alla superficie del materiale fuso: l'asta viene quindi sollevata lentamente (alla velocità di circa un millimetro all'ora) e la temperatura variata in modo da mantenere l'equilibrio dinamico tra fase solida e fase liquida del niobato: questo processo garantisce la solidificazione del materiale attorno al seme e la formazione di ciò che viene chiamata boule. L'asta esegue inoltre un movimento di rotazione per contrastare i moti convettivi all'interno del materiale fuso dovuti alla differenza di temperatura tra parte superiore e inferiore del materiale nel crogiolo.

Al di sotto della temperatura di Curie la posizione degli ioni di litio e niobio si spostano inducendo una polarizzazione non nulla del cristallo; nel cristallo appena formato sono presenti sia domini con polarizzazione parallela che antiparallela all'asse  $\hat{z}$ . Per indurre una polarizzazione uniforme viene effettuata la procedura di poling.

Il cristallo viene quindi tagliato utilizzando un processo iterativo che prevede taglio e verifica dell'orientazione della superficie rispetto al piano cristallografico desiderato utilizzando un diffrattometro a raggi-X.

Per drogare il cristallo (e realizzare il campione di  $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$ ) i droganti vengono inclusi già in prima battuta all'interno del crogiolo prima della crescita del cristallo, ma il drogaggio può essere in seguito variato utilizzando diverse tecniche dopo la creazione del campione.

Nel caso particolare del drogaggio con ferro è possibile variare il grado di riduzione del

materiale riscaldandolo in atmosfera riducente ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ) o ossidante ( $\text{O}_2$ ), che causa rispettivamente l'aumento o la diminuzione del grado di riduzione  $R = \frac{N_{\text{Fe}^{2+}}}{N_{\text{Fe}^{3+}}}$ .

È possibile variare localmente il drogaggio depositando un sottile film del materiale drogante desiderato sul substrato da trattare (utilizzando la tecnica dello sputtering) e promuovendone l'incorporazione sfruttando un meccanismo di diffusione termica.

Nel campione di  $\text{LiNbO}_3$  (senza drogaggio), sono state realizzate delle guide ottiche, elementi fondamentali di ogni circuito ottico integrato, che attraversano il campione e incrociano il canale microfluidico. La tecnica più semplice e versatile che permette di implementarle nel campione è quella della diffusione di titanio, che si articola in diversi *steps*. Innanzitutto è depositato sul campione uno strato di materiale fotosensibile; su di esso è applicata una maschera, che lascia scoperte solo le regioni (estremamente sottili) che si desidera adibire a guide ottiche. A questo punto il campione è illuminato con luce UV, che degrada il materiale fotosensibile solo nelle zone prive di protezione. Utilizzando la tecnica dello sputtering<sup>1</sup> un sottile strato di titanio viene depositato sul substrato dal quale viene poi eliminato lo strato di materiale fotosensibile utilizzando appositi solventi: in questo modo gli unici strati di titanio che rimangono sono quelli depositatisi direttamente sul campione. Il materiale viene quindi fatto diffondere termicamente all'interno del campione per una profondità di circa  $(1,13 \pm 0,05)\mu\text{m}$ ; il profilo di densità del titanio nel niobato di litio è semigaussiano con valore massimo in prossimità della superficie del campione. La variazione di indice di rifrazione sulla superficie della regione drogata con titanio è pari a  $\Delta n_e = (1,12 \pm 0,03) \times 10^{-2}$  lungo l'asse ottico del cristallo e  $\Delta n_o = (0,66 \pm 0,02) \times 10^{-2}$  perpendicolarmente ad esso [13].

---

<sup>1</sup>La tecnica dello sputtering sopra citata consiste nel depositare su un campione scelto un sottile strato di atomi di un altro materiale che sono stati erosi da un *target*. L'erosione avviene all'interno di una camera a vuoto, nella quale è introdotto del gas (tipicamente argon) e nella quale viene posto il *target* da erodere; tra *target* e pareti della camera è applicata una differenza di potenziale che ionizza il gas e porta alla formazione di un plasma. Gli ioni del gas accelerati collidono con il *target* causandone l'erosione, ovvero l'emissione nella camera di ioni che ne costituiscono il reticolo.

## Capitolo 2

# Cristalli liquidi

### 2.1 Descrizione generale

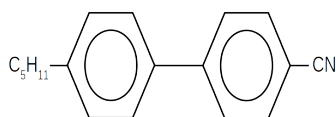


Figura 2.1: Struttura molecolare dei cristalli liquidi 5CB.

I cristalli liquidi sono molecole organiche che presentano uno o più anelli aromatici; le proprietà elettriche dei cristalli sono principalmente dovute agli anelli di atomi di carbonio, che presentano molti elettroni delocalizzati.

I cristalli liquidi più utilizzati nell'ambito

di ricerca (scelti anche per questo lavoro di tesi) sono i *4-Cyano-4'-pentylbiphenyl*, comunemente chiamati 5CB, la cui struttura è mostrata in Fig.2.1.

I cristalli possono essere osservati in tre fasi, dipendentemente dalla temperatura in cui si trovano.

A temperatura ambiente (in un range che copre circa 10-20 gradi centigradi) la maggior parte dei cristalli liquidi si trova nella fase nematica, in cui la loro forma gode di simmetria assiale (sono cristalli uniassiali) e possono essere visualizzati come cilindri di lunghezza 2-3 nm e diametro circa 0,5 nm [14]. In particolare, i cristalli 5CB si trovano nella fase nematica per temperature comprese tra 22,4 °C e 34,5 °C [15].

È detto direttore del cristallo il vettore unitario parallelo al suo asse di simmetria; il verso del direttore è arbitrario.

A temperature più basse i cristalli si trovano nella fase solida o *smectic*, quest'ultima caratterizzata dall'organizzazione dei cristalli in strati paralleli gli uni agli altri (vedi Fig. 2.2); a temperature più alte, invece, si trovano nella fase isotropica, in cui sono orientati in modo casuale.

Il parametro d'ordine che definisce il passaggio da fase nematica a fase isotropica è dato da :

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

In cui  $\theta_i$  è l'angolo formato da una data molecola e una direzione scelta arbitrariamente e la media è eseguita su tutti i cristalli liquidi contenuti nel sistema considerato.  $S$  è non nullo per la fase nematica, mentre è uguale a zero per la fase isotropica.

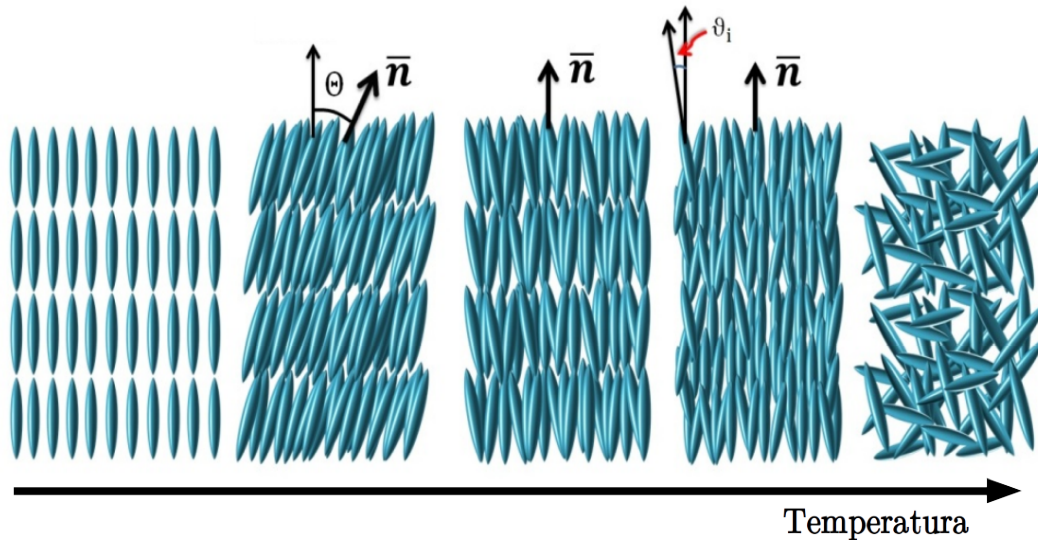


Figura 2.2: Fase dei cristalli liquidi in funzione della temperatura.

In un campione di cristalli liquidi di dimensioni almeno micrometriche, le forze agenti sul sistema possono risultare in variazioni continue del direttore  $\vec{n}(\vec{r})$  a seconda della posizione  $\vec{r}$  nel campione.

Tali variazioni possono essere descritte come deformazioni elastiche di un mezzo continuo; ai tre tipi (splay, twist e bend, mostrate in Fig.2.3) di deformazione sono associati tre diverse costanti elastiche  $K_1, K_2, K_3$  (che valgono tipicamente  $10^{-11}$  N/m)[16], da cui dipende la densità di energia libera del sistema  $f(\vec{r})$  in assenza di *driving forces* (come quelle generate dalla presenza di un campo elettrico esterno), descritta dalla legge di Frank:

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{2}K_1[\nabla \cdot \vec{n}(\vec{r})]^2 + \frac{1}{2}K_2\{\vec{n}(\vec{r}) \cdot [\nabla \times \vec{n}(\vec{r})]\}^2 + \frac{1}{2}K_3\{\vec{n}(\vec{r}) \times [\nabla \times \vec{n}(\vec{r})]\}^2 \quad (2.1)$$

La configurazione di equilibrio del sistema (ovvero la determinazione di  $\vec{n}(\vec{r})$ ) è quella per cui il valore minimo dell'energia libera è raggiunto. [14]

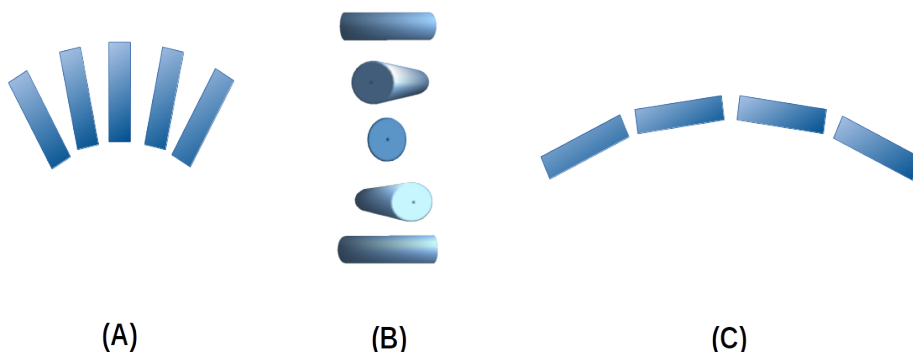


Figura 2.3: Rappresentazione schematica delle deformazioni splay (A), twist (B) e bend(C).



## 2.2 Viscosità

La viscosità è anisotropa e descritta da tre coefficienti a seconda della direzione del direttore rispetto alla velocità del flusso e al gradiente di velocità;  $\eta_1$  descrive la viscosità per  $\vec{n}$  parallelo a  $\vec{v}$ ,  $\eta_2$  per  $\vec{n}$  parallelo a  $\nabla\vec{v}$  e  $\eta_3$  per  $\vec{n}$  perpendicolare ad entrambi.

Il momento di viscoso associato alla rotazione del direttore dei cristalli senza spostamento del centro di massa dello stesso è descritto da un quarto coefficiente indicato da  $\gamma_1$ . La relazione tra il momento viscoso specifico e la velocità rotazionale del direttore è data da

$$\frac{M}{V} = \gamma_1 \omega \quad (2.2)$$

per velocità angolari sufficientemente basse, mentre superato un valore critico si osservano grandi oscillazioni.[17] Esiste un'espressione del generico coefficiente  $\eta(\theta, \phi)$  per una qualsiasi direzione del direttore, data da Ericksen, Leslie e Parodi, dipendente da sei parametri ( $\alpha_1, \dots, \alpha_6$ ) detti parametri di Leslie.

## 2.3 Ancoraggio

È possibile, agendo sulle superfici di interfaccia con i cristalli o sui cristalli stessi, definire un'orientazione privilegiata del direttore; i casi più frequenti sono: ancoraggio omeotropico (cristalli perpendicolari all'interfaccia), ancoraggio planare uniforme (cristalli paralleli alla superficie e ad una direzione definita su tale piano) e ancoraggio planare randomico (cristalli paralleli alla superficie, ma con direzioni randomiche di  $\vec{n}$  su tale piano). Le condizioni al contorno imposte trattando la superficie devono essere incluse attraverso un termine di superficie della densità di energia libera nell'equazione di Frank (2.1).

Per garantire un forte ancoraggio planare uniforme è possibile trattare la superficie con catene polimeriche orientate nella direzione desiderata: i cristalli liquidi tenderanno ad allinearsi con tali molecole. [14] È tuttavia possibile ottenere tale allineamento attraverso una procedura di *rubbing* della superficie, in modo da creare su di essa delle scanalature nella direzione di ancoraggio voluta (irregolarità in 1 dimensione). È infatti dimostrato che la configurazione dei cristalli corrispondente al minimo di energia libera è caratterizzata dai direttori  $\vec{n}$  orientati nella direzione delle scanalature. [18]

Se invece le irregolarità introdotte sono in 2 dimensioni, l'allineamento indotto è quello omeotropico.[19]

Inoltre, nel caso di cristalli liquidi in movimento, il direttore dei cristalli tende, in assenza di forze esterne (campi elettrici e/o magnetici), ad allinearsi con la direzione del flusso: l'angolo formato da  $\vec{n}$  con  $\vec{v}$  è dato da

$$\theta = \arctan \sqrt{\frac{\alpha_3}{\alpha_2}} \quad (2.3)$$

ed è tipicamente pari a circa  $10^\circ$ . [14]

## 2.4 Comportamento in presenza di campi elettrici esterni

In presenza di un campo elettrico è aggiunto il termine

$$f_{e.s.} = -\frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon(\vec{n}\vec{E})^2 \quad (2.4)$$

all'espressione della densità di energia libera; in tale espressione compare  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ , che è diverso da zero a causa dell'anisotropia dei cristalli. Tale caratteristica permette di definire due indici di rifrazione, uno straordinario (relativo all'asse ottico del cristallo) e uno ordinario (relativo all'asse ad esso perpendicolare), che assumono i valori:  $n_s = \sqrt{\epsilon_{\parallel}}$  e  $n_o = \sqrt{\epsilon_{\perp}}$ .

Per il composto 5CB, a temperatura ambiente e per  $\lambda = 633nm$  essi valgono [15]

$$n_s = 1,682 \quad n_o = 1,518$$

Per la maggiorparte dei cristalli liquidi vale  $\Delta\epsilon > 0$ , e ciò risulta nell'allineamento del loro direttore nella direzione del campo elettrico applicato[14].

La riorientazione dei cristalli può avvenire solamente se il campo elettrico esterno supera un valore di soglia detto soglia di Freedericksz  $E_{soglia,i} \propto \frac{1}{d} \left(\frac{K_i}{\Delta\epsilon}\right)^{1/2}$ , dove  $d$  è lo spessore dello strato di cristalli liquidi attraversato[20].

È stato verificato che i campi elettrici creati tramite illuminazione di substrati di Fe:LiNbO<sub>3</sub>, dell'ordine di grandezza di  $10^5 - 10^6$  V/m sono sufficienti per causare la riorientazione dei cristalli liquidi nel canale. [5]

Il tempo impiegato dai cristalli liquidi per orientarsi lungo il campo è dato da

$$\tau_{on} \approx \frac{\gamma}{\epsilon_0|\Delta\epsilon|E^2} \quad (2.5)$$

mentre il tempo impiegato per ritornare alla configurazione iniziale una volta spento il campo elettrico è pari a

$$\tau_{off} = \frac{\gamma d^2}{K\pi^2} \quad (2.6)$$

dove  $d$  è la spessore dello strato di cristalli e  $K$  è la costante elastica ad essi associata, assumendo  $K_1 = K_2 = K_3$ .

## Capitolo 3

# Misure di riorientazione dei cristalli liquidi in presenza di campo elettrico fotoindotto

L'obiettivo delle misure eseguite è di osservare l'effetto di riorientazione dei cristalli liquidi all'interno di un canale microfluidico, monitorandoli mediante illuminazione da guida d'onda.

Il campione di  $\text{LiNbO}_3$  utilizzato è mostrato in Fig.(3.1). La base è costituita da un campione di niobato di litio x-cut di dimensioni  $(3 \times 2)\text{cm}$  su cui sono state realizzate le guide d'onda tramite la diffusione di titanio e un canale microfluidico di altezza pari a  $(97,5 \pm 0,3)\mu\text{m}$  e larghezza  $(209 \pm 1)\mu\text{m}$ <sup>1</sup>; su di esso è stato montato un cristallo z-cut di  $\text{Fe:LiNbO}_3$  cresciuto con tecnica Czochralski con 0,1 mol% di ferro. Su quest'ultimo sono stati praticati dei fori di diametro pari a circa 2mm per permettere l'inserimento dei cristalli liquidi nel canale.

Il canale microfluidico presenta delle scanalature di profondità non costante prodotte dal meccanismo di intagliamento dello stesso nel niobato ( Fig. (3.16)) : l'orientazione di tali irregolarità favorisce l'allineamento planare uniforme dei cristalli liquidi inseriti.

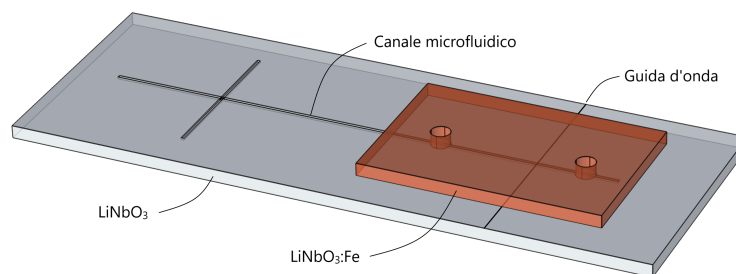


Figura 3.1: Rappresentazione del campione utilizzato per le misure.

<sup>1</sup>Le dimensioni del canale sono state misurate servendosi del profilometro Tencor P-10 eseguendo 5 misure ripetute per ogni posizione lungo il canale. Si sono considerate 5 posizioni diverse.

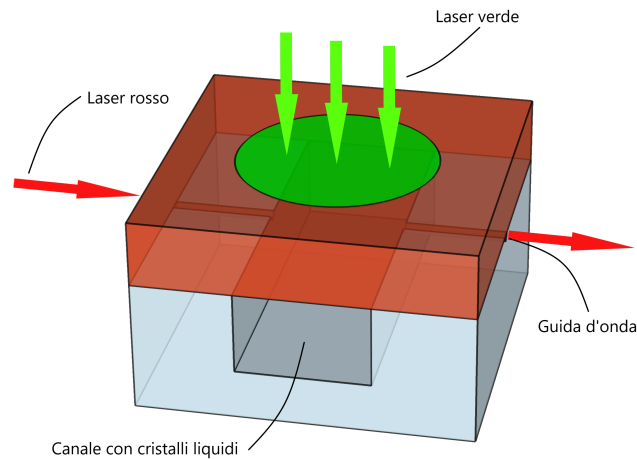


Figura 3.2: Rappresentazione schematica della configurazione finale utilizzata per acquisire le misure.

### 3.1 Apparato sperimentale

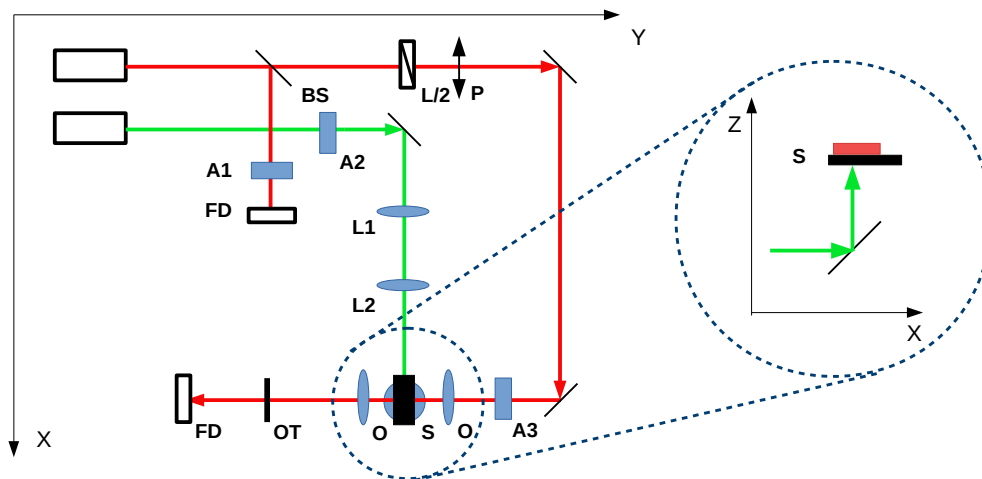


Figura 3.3: Schema dell'apparato sperimentale usato: P polarizzatore; L/2 lamina di ritardo; FD fotodiodo; L1,L2 lenti; O obbiettivi; OT otturatore; A1, A2 attenuatori; BS beam splitter.

Per variare l'orientazione dei cristalli liquidi nel canale microfluidico si è sfruttato il campo elettrico indotto dalle cariche spaziali prodotte per effetto fotovoltaico nel Fe:LiNbO<sub>3</sub>. Per generare tale campo si è illuminato il campione con un fascio laser verde.

Per monitorare la variazione dell'orientazione i cristalli liquidi sono stati illuminati con un fascio laser rosso, che attraversa il canale microfluidico tramite guida di luce.

Il laser verde utilizzato è caratterizzato da potenza massima pari a 66,3 mW e  $\lambda = 532nm$ . La sezione del fascio che, nella configurazione finale, incide su campione è el-

littica con assi di  $(954,7 \pm 0,4)\mu m$  e  $(816,5 \pm 0,7)\mu m$ <sup>2</sup>.

Le configurazioni di tale fascio utilizzate per le misure sono tre e consistono nella variazione del verso di entrata del laser rispetto al campione drogato ferro. Esse saranno descritte approfonditamente in seguito.

Il laser rosso utilizzato è proveniente da sorgente (He-Ne) con  $\lambda = 633nm$  e potenza nominale di  $4 \mu W$ .

Il percorso seguito dal laser è rappresentato in Fig. 3.3. Esso è separato da un beam-splitter in due direzioni. In una di queste è posto un fotodiodo che fornisce il valore di normalizzazione del segnale in uscita. Tale procedura è resa necessaria dall'instabilità del segnale in uscita dal laser.

Nella seconda direzione il fascio attraversa una lamina di ritardo  $\frac{\lambda}{2}$  e un polarizzatore (mantenuto durante il corso di tutte le misure a  $0^\circ$ ) ed è poi condotto tramite riflessioni su specchi ad un obiettivo, che focalizza il fascio nella guida che attraversa il canale microfluidico del campione. Il supporto del campione è dotato di movimentatori micrometrici che permettono di spostarlo lungo gli assi x,y e z, ottenendo così una corretta focalizzazione della guida utilizzando il metodo butt-coupling. Il segnale in uscita dalla guida attraverso poi un obiettivo, un otturatore ed è acquisito da un fotodiodo.

L'apparato permette anche l'inserimento di un secondo polarizzatore prima del fotodiodo.

### 3.1.1 Disaccoppiamento

A causa di difetti meccanici dei movimentatori micrometrici, che risultano instabili in alcune posizioni, è possibile che l'accoppiamento della guida con il fascio luminoso rosso peggiori durante l'esecuzione di una misura. Ciò risulta nella riduzione dell'intensità acquisita dal fotodiodo.

Sono state eseguite diverse misure, di 10 minuti ciascuna, per comprendere forma ed entità di tale fenomeno. Nella maggior parte dei casi il disaccoppiamento si manifesta con una decrescita lineare del segnale. In tutti i campioni analizzati tale decrescita non supera il 3% del valore iniziale di intensità.

Si è osservato inoltre, in un caso, un brusco calo dell'intensità acquisita; un controllo visivo della guida ha rivelato che essa era completamente disaccoppiata al termine della misura.

---

<sup>2</sup>La sezione dello spot del laser è stata misurata utilizzando un CCD nella posizione in cui si trovava originariamente il campione. Sono state acquisite 10 misure ripetute.

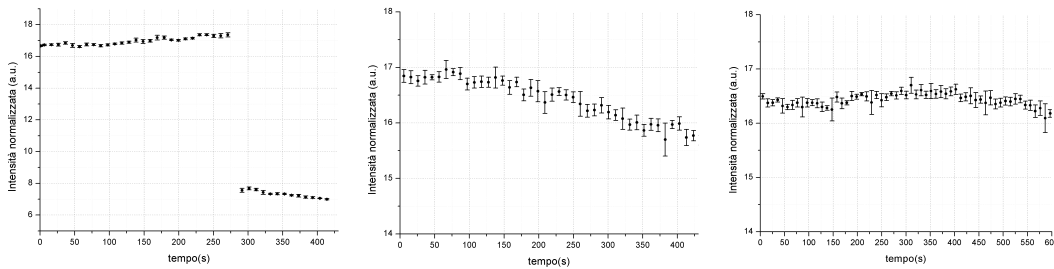


Figura 3.4: Possibili andamenti del segnale acquisito con acqua nel canale.

### 3.2 Procedura sperimentale

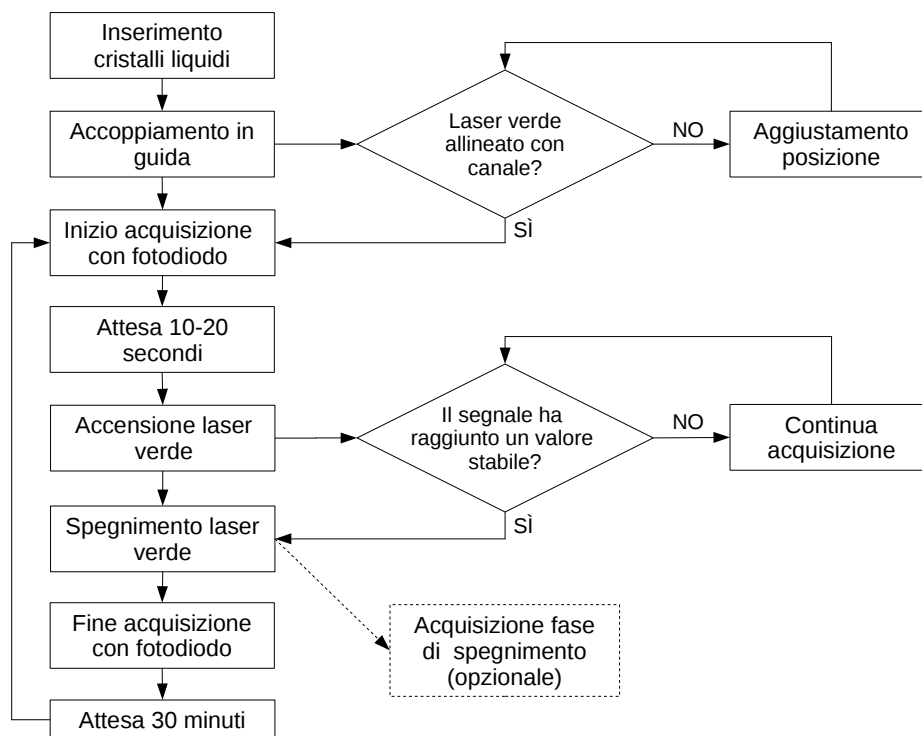


Figura 3.5: Diagramma di flusso rappresentante la procedura adottata.

Servendosi di una micropipetta si sono inseriti, attraverso l'apposito foro praticato sul substrato di  $\text{Fe:LiNbO}_3$ ,  $2 \mu\text{l}$  di cristalli liquidi 5CB nel canale microfluidico. Considerate le dimensioni del canale, tale quantità è sufficiente a riempirlo completamente.

Dopo aver effettuato l'accoppiamento in guida ci si è accertati che la posizione dello spot di illuminazione del laser verde corrispondesse con il punto di passaggio della guida nel canale; per fare ciò e non rischiare di inficiare la misura, il laser veniva attenuato fortemente.

All'inizio di ogni misura è stata acquisita l'intensità del segnale rosso in assenza di illuminazione verde per alcune decine di secondi, per avere una stima del valore iniziale

di tale grandezza.

L'accensione del verde avveniva attraverso la rimozione di un otturatore nero dallo stesso, poichè l'accensione da interruttore era leggermente ritardata.

Una volta raggiunto un plateau di intensità del segnale rosso per un tempo sufficientemente lungo (un centinaio di secondi), il laser verde veniva nuovamente spento e si monitorava la variazione di orientamento dei cristalli liwuidi in assenza di luce verde.

Al termine di ogni misura il campione è stato lasciato al buio per un tempo variabile tra 30 minuti e 1 ora, per permettere la cancellazione del campo creatosi per effetto fotorifrattivo.

### 3.2.1 Misure con acqua

Per verificare che l'illuminazione del niobato con il laser a lambda 532nm non comporti sensibili variazioni di intensità del segnale in assenza di cristalli liquidi, sono state acquisite alcune misure con acqua all'interno del canale.

In tutti i casi l'illuminazione è stata accesa a 300s.

	$\chi^2$	t	gdl
1	11,25	1,35	18
2	5,65	6,33	18
3	9,70	6,96	18
4	6,29	2,24	18

Tabella 3.1: Valori di  $\chi^2$  e  $t$  calcolati per i 4 campioni acquisiti.

Per ogni misura acquisita si è poi scelto di interpolare con una retta l'andamento dei 100s prima e dopo dell'accensione del laser: per verificare che l'accensione del laser non abbia influito sull'intensità misurata del segnale si è eseguito il test del chi-quadro (per accertarsi dell'assenza di deviazioni sistematiche dalla retta), il test t-Student (per accertarsi della correlazione tra i dati acquisiti) e si è verificato graficamente l'andamento casuale dei

residui normalizzati.

Come si può dedurre dai risultati in Tab.3.1 l'accensione del laser verde non provoca alcuna variazione del segnale rosso trasmesso dal canale se all'interno di esso c'è acqua.

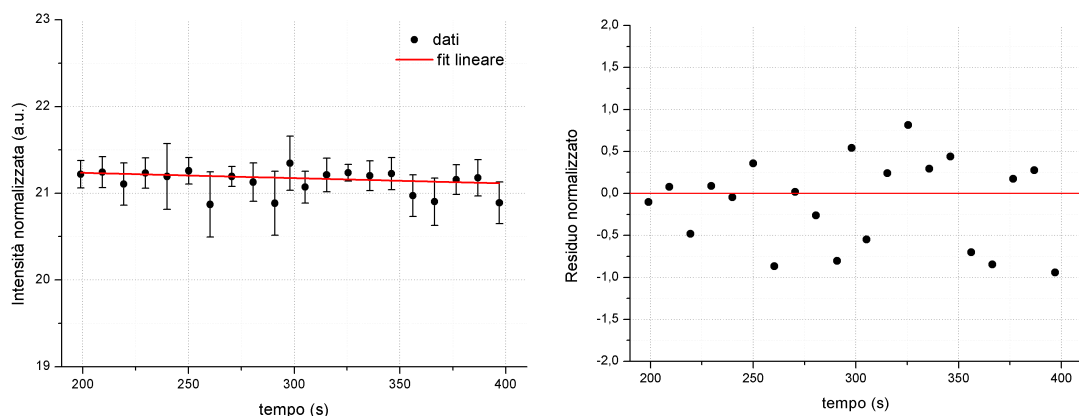


Figura 3.6: Esempio di andamento dell'intensità misurata con corrispondente grafico dei residui.

### 3.2.2 Determinazione della posizione iniziale dei cristalli liquidi

Per cercare di determinare l'orientazione dei cristalli nel canale prima di effettuare la misura di illuminazione sono state acquisite misure di intensità al varia della polarizzazione del laser rosso in entrata nella guida. Per far ciò si è variata la posizione sia del polarizzatore che della lamina a mezz'onda prima di esso, tra  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , passando per  $20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$  e  $80^\circ$ . Queste misure rivelano dei picchi di intensità per le polarizzazioni a  $0^\circ$  e  $90^\circ$ . È tuttavia necessario tener conto dell'allargamento del fascio all'interno del canale, a seconda dell'indice di rifrazione caratteristico nella direzione della polarizzazione dell'onda elettromagnetica e del fatto che tale fascio non è quindi totalmente raccolto dalla guida d'onda in uscita dal canale.

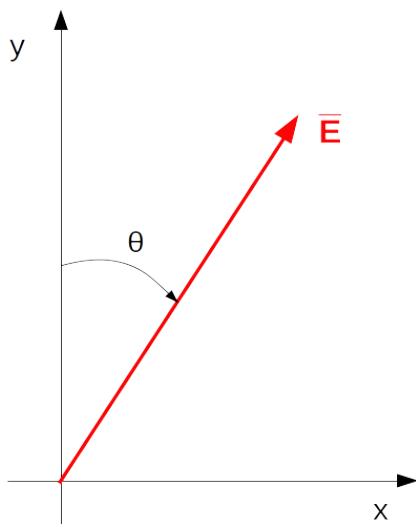


Figura 3.7: Rappresentazione della polarizzazione del laser rosso.

Tale normalizzazione deve però tener conto della possibilità che l'orientazione dei cristalli non sia omogenea, ma essendo essa a noi ignota, non è possibile determinarne l'esatta entità. Possiamo però effettuarla assumendo orientazione planare o orientazione omeotropica dei cristalli. L'intensità relativa del segnale per polarizzazione a  $0$  o  $90$  gradi non varia sensibilmente.

Pur non potendo ricavare il valore dell'orientazione media dei cristalli nel canale, otteniamo comunque l'informazione che essa non sia omogenea.

### 3.2.3 Configurazione definitiva

Per permettere un controllo più preciso sulla posizione dello spot di illuminazione del laser verde sul campione si sono disposti gli specchi in modo che la luce verde arrivasse al Fe:LiNbO<sub>3</sub> dall'alto. Per ovviare al calo di intensità del fascio dovuta all'assorbimento degli specchi esso è stato focalizzato utilizzando una lente con distanza focale pari a 50cm.

La lunghezza di Rayleigh del laser focalizzato è stata stimata utilizzando la formula

$$z_0 = \frac{\pi W_0'^2}{\lambda} \quad W_0' = \frac{W_0}{\sqrt{1 + (z_0/f)^2}} \quad (3.1)$$

dove  $W_0'$  è il raggio dello spot del laser focalizzato,  $W_0$  quello del laser non focalizzato,  $f$  è la distanza focale della lente e  $\lambda$  la lunghezza d'onda del laser utilizzato.  $z_0$  è stato stimato dell'ordine di qualche centimetro, il che ci permette di essere certi che il laser incida sul campione alla distanza dalla lente tale per cui l'area di incidenza è la minore



possibile, nonostante gli spostamenti micrometrici effettuati per accoppiare laser rosso e guida d'onda del campione. Inoltre, dato che il campione drogato ferro ha altezza dell'ordine del millimetro, ciò ci garantisce che le dimensioni della sezione del fascio siano sostanzialmente costanti su tutto lo spessore del campione.

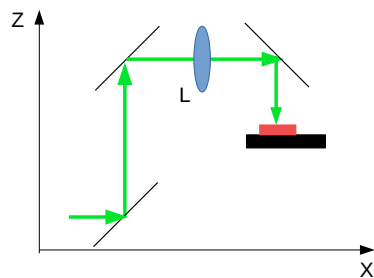


Figura 3.8: Percorso del laser verde prima di raggiungere il campione nel caso della terza configurazione; è indicata con L la lente focalizzante.

In questa configurazione sono state eseguite misure con illuminazione come descritte precedentemente, seguendo due approcci diversi. Il primo approccio consiste nell'acquisire misure ripetute con la stessa potenza di illuminazione con laser verde, per verificare la riproducibilità delle misure effettuate.

Il secondo approccio consiste invece nell'eseguire in sequenza misure a intensità diverse, per verificare la dipendenza tra intensità di illuminazione e tempo caratteristico di crescita. Le misure si sono effettuate a quattro potenze differenti: 65

mW, 50 mW, 40 mW e 30 mW. Misure a potenza inferiore risultano molto rumorose e troppo lunghe per poter trascurare un possibile disaccoppiamento della guida.

La potenza del laser verde è stata misurata subito dopo l'attenuatore variabile.

### 3.3 Presentazione e discussione dei risultati

Tutte le misure acquisite sono state analizzate interpolando i dati con la funzione:

$$I(t) = I_0 + A(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau}}) \quad (3.2)$$

dove  $I_0$  è l'intensità iniziale del segnale trasmesso dalla guida di luce,  $A$  è l'ampiezza della crescita del segnale,  $t_0$  l'istante in cui si è accesa l'illuminazione e  $\tau$  il tempo caratteristico del fenomeno. Il tempo caratteristico che viene misurato è dato da due contributi: il tempo impiegato dai cristalli ad allinearsi lungo il campo e il tempo necessario per la creazione del campo stesso per effetto fotorifrattivo.

Si è quindi calcolata la crescita percentuale del segnale usando l'espressione:

$$A_{\%} = \frac{|A|}{I_0} \quad (3.3)$$

Si è poi eseguito per ogni misura un'interpolazione lineare locale dei primi 10 secondi in seguito all'accensione dell'illuminazione:  $I(t) = I_0 + r \cdot t$ , dove  $I_0$  è l'intensità iniziale del segnale trasmesso dalla guida di luce e  $r$  il rate di crescita di quest'ultimo subito

dopo l'accensione del laser verde.

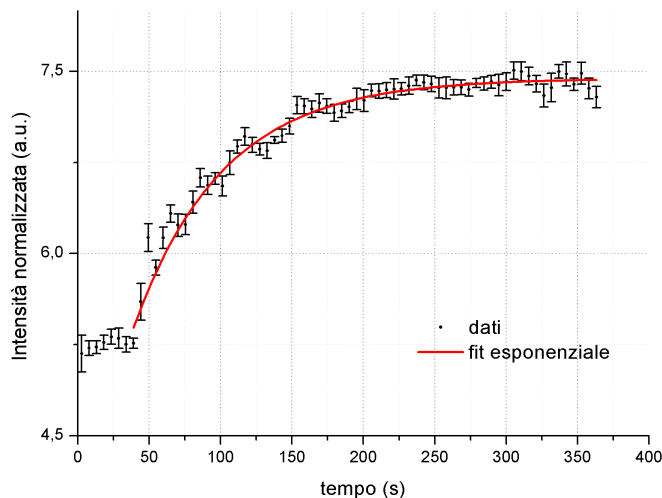


Figura 3.9: Esempio di fit esponenziale su una misura. I dati appaiono campionati (un punto ogni 10 s) per rendere più leggibile la figura. Il campionamento è stato eseguito calcolando il valor medio di intensità ogni 10 secondi di acquisizione. L'errore mostrato nel grafico è l'errore su tale media.

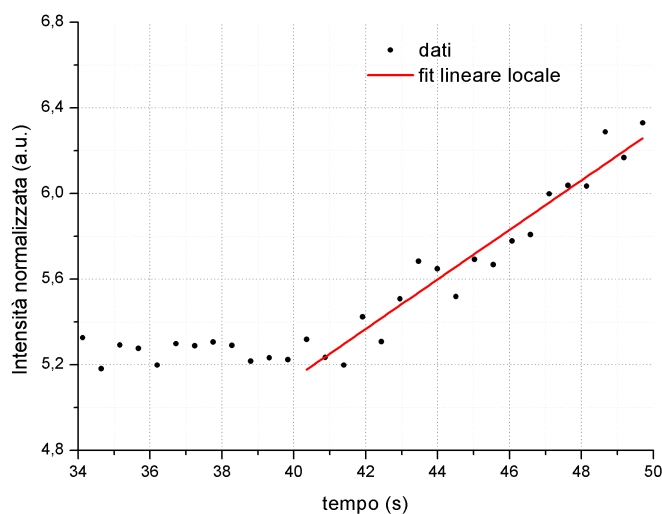


Figura 3.10: Esempio di fit lineare locale.

### 3.3.1 Misure ripetute alla stessa potenza

Di seguito sono presentate misure acquisite in giornate differenti. Ciascun campione di misure corrisponde ad una giornata e per ogni giornata il numero di misure acquisite varia tra 3 e 5.

Per ogni campione si è calcolato il valore medio e la deviazione standard del tempo caratteristico e della crescita percentuale del segnale, ottenendo i valori riportati in Tab.3.2.

giorno	P (mW)	$A_{\%}$	$\tau(s)$
<b>1</b>	$66,3 \pm 0,1$	$15,1 \pm 0,7$	$22 \pm 5$
<b>2</b>	$66,3 \pm 0,1$	$30 \pm 5$	$24 \pm 2$
<b>3</b>	$66,3 \pm 0,1$	$13 \pm 2$	$84 \pm 6$
<b>4</b>	$66,3 \pm 0,1$	$45 \pm 8$	$111 \pm 7$
<b>5</b>	$49,8 \pm 0,1$	$37 \pm 6$	$32 \pm 2$
<b>6</b>	$49,8 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,4$	$36 \pm 1$

Tabella 3.2: Risultati ottenuti a diverse potenze del laser verde in diverse giornate.

Dai dati presentati si evince che la crescita percentuale del segnale dovuta alla riorientazione dei cristalli e il tempo caratteristico del fenomeno assumono valori compatibili all'interno della stessa giornata, mentre possono variare sensibilmente se si considerano diversi campioni.

Infine, è stata acquisita una misura che mostra una sequenza di accensioni e spegnimenti dell'illuminazione del dispositivo microfluidico con laser verde; le accensioni sono avvenute agli istanti 70s, 1240s e 2350s, mentre gli spegnimenti sono avvenuti agli istanti 770s, 1900s e 2950s. Per ogni accensione si è calcolato tempo caratteristico e crescita percentuale del segnale.

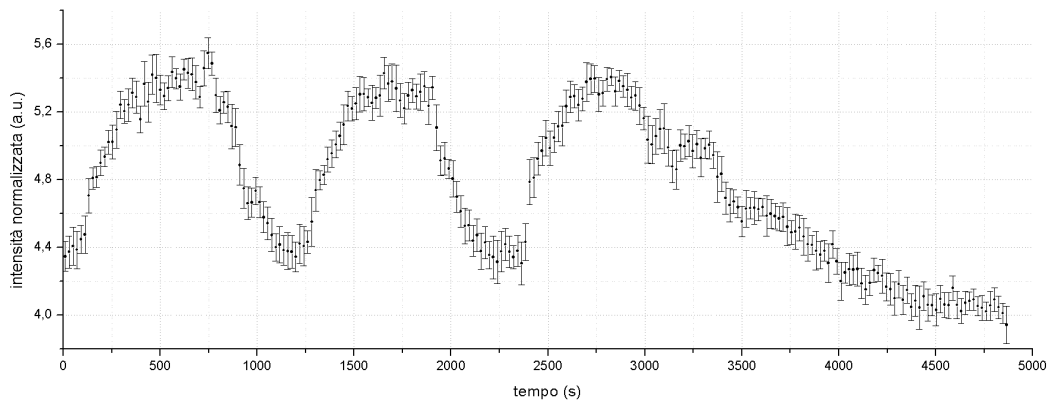


Figura 3.11: Segnale generato dalla serie di accensioni e spegnimenti.

	$A_{\%}$	$\tau(s)$
<b>1</b>	$24,5 \pm 0,6$	$130 \pm 10$
<b>2</b>	$23 \pm 3$	$117 \pm 7$
<b>3</b>	$28 \pm 1$	$120 \pm 10$

Tabella 3.3: Parametri relativi alle tre curve acquisite in sequenza.

Le tre misure consecutive di accensione e spegnimento sono caratterizzate da valori di  $\tau$  e  $A_{\%}$  compatibili tra di loro.

### 3.3.2 Misure a potenza crescente

Presentiamo di seguito le misure acquisite partendo da una potenza del laser verde di 66,3 mW, misurata con il potenziometro *Coherent FieldMax II* con fondo scala 30 mW, fino alla potenza di 30 mW (o 20 mW) nel caso dell'ultima serie.

In una stessa serie il campione non è stato mosso, così come la posizione dello spot di illuminazione, mentre tra una serie e l'altra si sono modificate leggermente le posizioni per esigenze di accoppiamento del laser rosso con la guida d'onda. La guida utilizzata è diversa da quella usata nella precedente sezione, in quanto quest'ultima è stata danneggiata e non permetteva un'osservazione del segnale.

Di seguito presentiamo tempi caratteristici ( $\tau$ ) e rate di crescita iniziale del segnale ( $r$ ) in funzione della potenza del laser verde.

In entrambi i casi si è effettuata un'interpolazione lineare e si è calcolato  $\chi^2$ ; si è inoltre valutata la correlazione servendosi del test del T-Student.

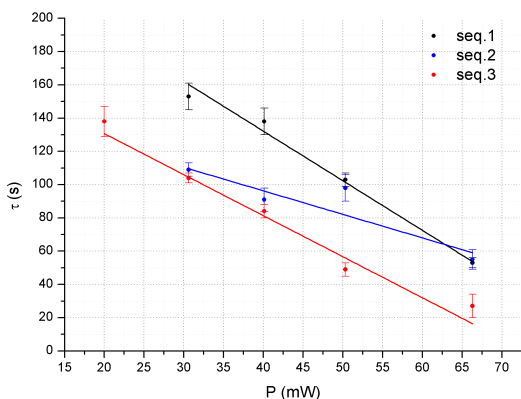


Figura 3.12: Valori dei tempi caratteristici in funzione della potenza di illuminazione e fit lineare.

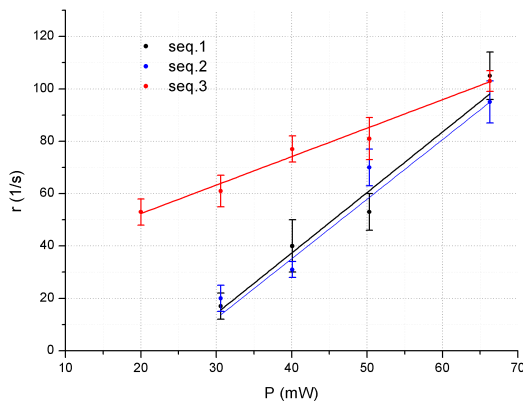


Figura 3.13: Valori dei rate di crescita in funzione della potenza di illuminazione e fit lineare.

	Serie 1	Serie 2	Serie 3
$q$ (s)	$250 \pm 10$	$150 \pm 10$	$180 \pm 10$
$m$ ( $\frac{s}{mW}$ )	$-3,0 \pm 0,2$	$-1,4 \pm 0,3$	$-2,5 \pm 0,2$
$t$	1,58	1,30	2,23
$\chi^2$	1,6	5,2	6,5
<b>g.d.l.</b>	2	2	3

Tabella 3.4: Risultati del fit lineare di  $\tau(P) = q + m \cdot P$ .

	Serie 1	Serie 2	Serie 3
$q \left(\frac{1}{s}\right)$	$-60 \pm 10$	$-60 \pm 10$	$31 \pm 3$
$m \left(\frac{1}{smW}\right)$	$2,3 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,4$	$1,09 \pm 0,07$
$t$	1,55	1,53	2,24
$\chi^2$	2,1	6,3	0,8
<b>g.d.l.</b>	2	2	3

Tabella 3.5: Risultati del fit lineare di  $r(P) = q + m \cdot P$ .

Tempo caratteristico e rate iniziale di crescita del segnale dipendono linearmente dalla potenza dell'illuminazione: il test del chi quadro ci permette di ritenere valida quest'ipotesi con un *confidence level* del 95% in tutti i casi considerati; il test t-Student permette di rigettare l'ipotesi di non correlazione tra potenza e tempo caratteristico con *confidence level* di 85% per le prime due serie e del 90% per la terza. Lo stesso vale per la correlazione tra  $P$  e  $r$ .

Tuttavia, l'andamento di  $\tau(P)$  e  $r(P)$  è poco riproducibile. Delle tre serie di misure, solamente due presentano un andamento compatibile (dove si intende il valore del coefficiente angolare della retta interpolante, poichè l'intercetta dipende dalle condizioni iniziale della sequenza di misure).

Per scartare o accettare l'ipotesi di un andamento riproducibile è necessario disporre di un campione più esteso, mentre è evidente la linearità del fenomeno.

È questo un risultato che verifica quanto previsto dalle leggi fisiche che governano l'effetto fotovoltaico.

Infine, presentiamo l'andamento dell'aumento percentuale del segnale trasmesso dalla guida in funzione della potenza di illuminazione. Poichè risulta evidente l'assenza di un andamento riconoscibile, non è stato effettuato alcun tipo di fit; per confermare l'ipotesi di assenza di correlazione tra  $A\%$  e  $P$  si è eseguito il test t-Student.

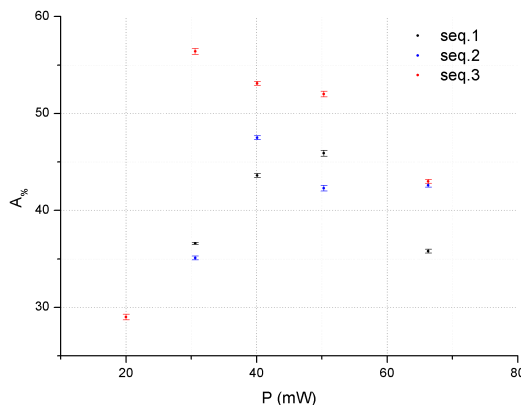


Figura 3.14: Valori della crescita di intensità percentuale in funzione della potenza di illuminazione.

	Serie 1	Serie 2	Serie 3
$t$	0,14	0,42	0,40
<b>g.d.l.</b>	2	2	3
$A\%$	$40 \pm 3$	$42 \pm 3$	$47 \pm 6$

Tabella 3.6: Valori della variabile  $t$  di Student, gradi di libertà di ciascun campione e valori medi con errore della crescita percentuale del segnale per ogni serie.

I valori di  $t$  permettono di accettare l'ipotesi di non correlazione tra potenza e  $A\%$  con

confidence level di 95%.

### 3.4 Precedenti configurazioni e problematiche

#### 3.4.1 Configurazione 1

Nella prima configurazione utilizzata il fascio luminoso di laser verde per la creazione del campo elettrico viene indirizzato verso il campione da un specchio sottostante ad esso e incide, nell'ordine, su vetrino di appoggio, substrato di niobato non drogato e substrato di niobato drogato ferro.

Nell'attraversare i due oggetti prima del Fe:LiNbO<sub>3</sub>, sul quale viene creato il campo elettrico per indurre il cambio di orientazione dei cristalli, l'intensità del fascio viene sensibilmente ridotta, provocando una riduzione dell'effetto desiderato.

Inoltre risulta in tale configurazione difficile controllare la zona illuminata dal laser sul campione drogato ferro poichè, come mostrato schematicamente in Fig. 3.15, il fascio viene diffuso dalle irregolarità della superficie del canale.

In tale configurazione non sono state ottenute misure soddisfacenti che permettesero una valutazione delle grandezze fisiche quali tempo caratteristico e ampiezza dell'aumento del segnale.

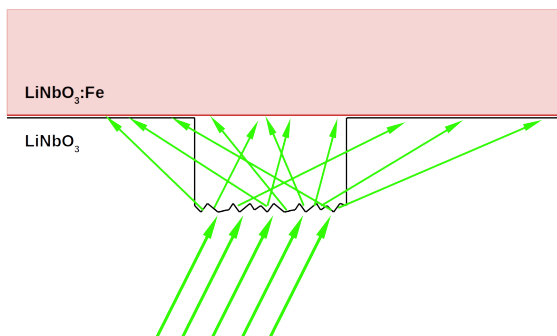


Figura 3.15: Rappresentazione schematica dello scattering della luce sul fondo del canale.

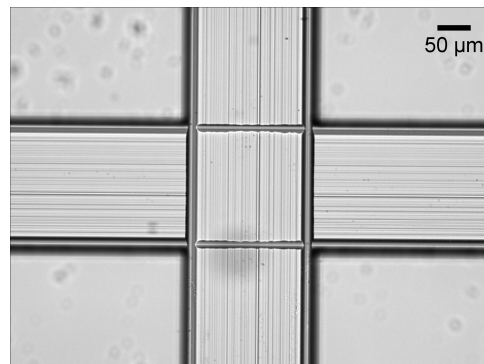


Figura 3.16: Immagine dall'alto del canale microfluidico.

#### 3.4.2 Configurazione 2

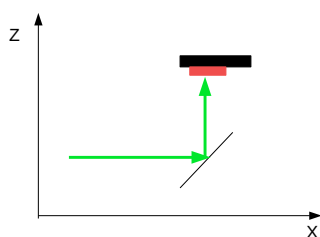


Figura 3.17: Percorso del laser verde nel caso della seconda configurazione.

Il primo approccio adottato per correggere i difetti della prima configurazione è stato quello di inserire il campione in modo che il Fe:LiNbO<sub>3</sub> fosse rivolto verso il basso e che il laser lo colpisse direttamente. La maggiore criticità di questa configurazione è la difficoltà nel controllo della posizione dello spot di illuminazione e l'inserimento dei cristalli nel campione che può essere fatto solamente smontandolo dal supporto.

In questa configurazione le variazioni di intensità

della luce trasmessa sono state osservate, tuttavia non in maniera riproducibile, poichè, come si è visto dall'analisi effettuata, la variazione delle condizioni di illuminazione del campione con il laser verde determina un sensibile cambiamento delle grandezze fisiche rilevanti del fenomeno.

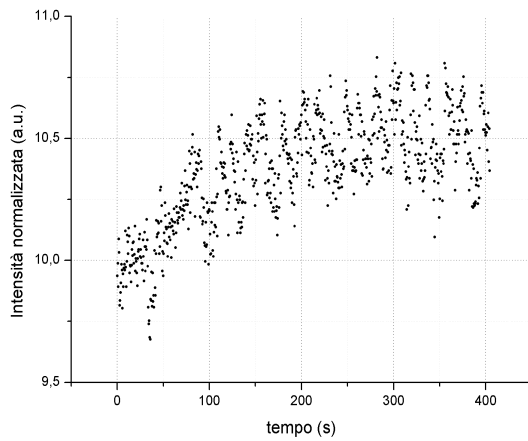


Figura 3.18: Esempio di segnale acquisito con la prima configurazione.

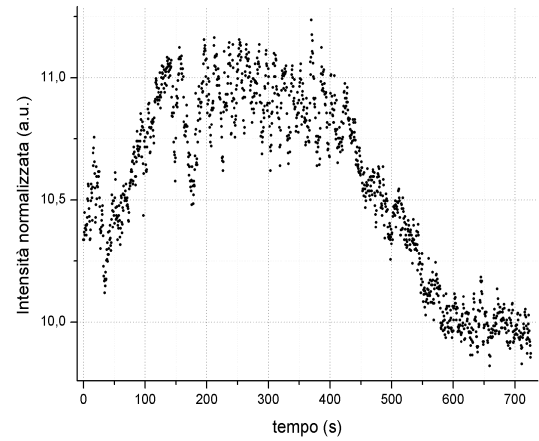


Figura 3.19: Esempio di segnale acquisito con la seconda configurazione.





# Conclusioni

La configurazione impiegata per l'acquisizione delle misure è una novità nell'ambito dello studio del comportamento dei cristalli liquidi e pertanto gli obiettivi del lavoro eseguito sono stati: dimostrare la fattibilità dell'esperienza, raggiungere una disposizione ottimale dell'apparato e caratterizzare il fenomeno osservato. Dai risultati ottenuti si evince che è possibile indurre la riorientazione dei cristalli liquidi all'interno di un canale microfluidico utilizzando l'illuminazione con laser verde di niobato di litio drogato ferro ed è inoltre possibile osservare tale fenomeno utilizzando una guida d'onda: esso comporta un aumento del segnale trasmesso dalla guida del 20% in media per la prima guida utilizzata e del 40% in media della seconda guida utilizzata.

Le misure effettuate con acqua del canale permettono di escludere altri effetti come cause dell'aumento del segnale trasmesso.

La procedura di ottimizzazione dell'apparato ha mostrato che per un risultato riproducibile l'illuminazione con laser verde deve soddisfare due condizioni: essere intenso ed essere posizionato in maniera precisa in corrispondenza del punto del canale osservato dalla guida d'onda. Una debolezza del nostro apparato, anche nella configurazione finale, sta nella scarsa controllabilità della posizione del primo specchio sul quale riflette il laser verde: non è dotato di movimentatore micrometrico che permetta di riportarlo alla posizione originale in caso di spostamento. Questo problema è eliminabile semplificando il setup sperimentale, in particolare riducendo il numero di specchi utilizzati.

Un'altra fonte di variabilità è la posizione dei cristalli liquidi prima dell'accensione del campo elettrico: dato che la superficie del canale non è stata trattata in alcun modo non è possibile controllare l'orientazione dei cristalli in assenza di *driving forces* e ciò comporta la variazione dell'ampiezza di crescita dell'intensità trasmessa del laser rosso e del tempo caratteristico del fenomeno. In questo caso è possibile cercare di monitorare a dinamica dei cristalli nel canale, per avere un riscontro di eventuali anomalie nel loro comportamento oppure trattare le pareti meccanicamente o chimicamente in modo da favorire l'orientamento desiderato dei cristalli.

È stato mostrato che i tempi caratteristici di crescita, nel range di potenze considerate, dipendono linearmente dalla potenza con la quale viene illuminato il niobato drogato ferro, dunque ottimizzando la posizione dello spot di illuminazione è possibile ridurre il tempo di crescita del segnale se si aumenta la potenza del laser verde.

Infine, si è verificato che la crescita del segnale trasmesso non dipende dalla potenza con la quale è illuminato il campione, ma da altre variabili, quali, ad esempio, la con-

figurazione iniziale dei cristalli.

Nonostante l'apparato sperimentale utilizzato sia ancora in fase di sviluppo e rappresenti una novità nell'ambito dello studio dei cristalli liquidi, i risultati ottenuti sono incoraggianti e aprono prospettive di miglioramento sia del setup che del chip microfluidico.

# Bibliografia

- [1] C. Monat, P. Domachuk e B.J. Eggleton. «Integrated optofluidics: A new river of light». In: *Nature photonics* 1 (2006).
- [2] D. Psaltis, S. R. Quake e C. Yang. «Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics». In: *Nature* 442 (2006).
- [3] I.C. Khoo. «DC-field-assisted grating formation and nonlinear diffractions in methyl-red dye-doped blue phase liquid crystals.» In: *Opt.Lett.* 40 (2015).
- [4] D.-K. Yang. *Fundamentals of liquid crystal devices*. John Wiley e Sons, 2014.
- [5] L.Lucchetti et al. «Light controlled phase shifter for optofluidics». In: *Optics Letters* 41 (2016).
- [6] L.Lucchetti et al. «Light-induced electric field generated by photovoltaic substrates investigated through liquid crystal reorientation». In: *Optical Materials* 73 (2017), pp. 64–69.
- [7] R.S. Weis e T.K.Gaylord. «Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure». In: *Appl. Phys. A* 37 (1985).
- [8] U. Schlarb e K. Betzel. In: *Phys. Rev. B* 48 (1993).
- [9] G.J. Edwards e M. Lawrence. «A temperature-dependent dispersion equation for congruently grown lithium niobate». In: *Optical and quantum electronics* 16 (1984).
- [10] R.Sommerfeldt et al. «Influence of Mg doping and composition on the light-induced charge transport in  $\text{LiNbO}_3$ ». In: *Phys. Status Solidi A* 106.89 (1988).
- [11] K.Peithman, A. Wiebrock e K.Buse. «Photorefractive properties of highly-doped lithium niobate crystals in the visible and near-infrared». In: *Applied Physics B* 68 (1999), pp. 777–784.
- [12] K.Buse. In: *Appl. Phys. B* 64 (1997), pp. 273–291.
- [13] A. Zaltron et al. «Integrated optics on Lithium Niobate for sensing applications». In: (2015).
- [14] A. Sengupta, S. Herminghaus e Christian Bahr. «Liquid crystal microfluidics: surface, elastic and viscous interactions at microscales». In: *Liquid Crystals Reviews* (2014).

- 
- [15] P.P. Karat e N.V. Madhusudana. «Elastic and optical properties of some 4'-n-alkyl-4-cyanobiphenyls». In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 35 (1976).
- [16] I.C. Khoo. *Liquid Crystals*. 2<sup>a</sup> ed. Wiley-Interscience, 2007.
- [17] H. Kneppel, F. Schneider e N.K. Sharma. «Rotational viscosity  $\gamma_1$  of nematic liquid crystals». In: *The Journal of Chemical Physics* 77 (1982).
- [18] S.V. Pasechnik, V.G. Chigrinov e D.V. Shmeliova. *Liquid Crystals. Viscous and Elastic Properties*. Wiley-Vch, 2009.
- [19] L.T. Creagh e A.R. Kmetz. «Mechanism of Surface Alignment in Nematic Liquid Crystals». In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 24 (1973).
- [20] S. Chandrasekhar. *Liquid crystals*. 2<sup>a</sup> ed. Cambridge University Press, 1992.