

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Sensore opto-microfluidico di indice di rifrazione

Relatore

Prof.ssa Cinzia Sada

Correlatore

Dr. Riccardo Zamboni

Laureando

Giovanni Piccolo

Anno Accademico 2018/2019

Introduzione

Con opto-microfluidica intendiamo lo studio e la manipolazione di quantità di fluido su scala micrometrica in cui componenti ottici e circuiti microfluidici vengono integrati in un unico setup sperimentale molto compatto: questa tecnologia permette di realizzare dispositivi miniaturizzati chiamati Lab-On-a-chip (LOC), capaci di realizzare diverse operazioni ed analisi in molteplici campi.

Nella maggioranza dei casi l'integrazione di "ottica" con "microfluidica" è effettuata utilizzando sistemi ottici massivi ed eventualmente accoppiando la luce mediante fibre ottiche. Gli stadi multifunzionali che si ottengono richiedono perciò strumentazione il cui uso necessita esperienza e non sono facilmente trasportabili. Per questo motivo, sono stati fatti enormi sforzi per realizzare dispositivi multifunzionali portabili che potessero quindi coniugare le prestazioni delle indagini ottiche con la microfluidica, ma in un piattaforma dell'ordine di non più di qualche decina di centimetro di lato. Il termine portabile è da intendersi in senso lato: non si parla solo di dispositivi che occupano uno spazio molto limitato e che siano autonomi nelle relative funzionalità, bensì vengono considerati portatili anche tutti quei dispositivi che possono esser trasportati e inseriti facilmente in un sistema preesistente ed essere eventualmente rimossi senza alcun danneggiamento all'apparato e che non richiedano eccessive manutenzioni di ripristino. Quest'ultimo caso gioca un ruolo determinante specialmente nelle applicazioni di calibrazione e *referencing* di grande interesse nell'ambito sensoristico. La verifica della performance di uno strumento di impiego industriale richiede sempre più spesso la taratura e la verifica delle performance a valore nominale dichiarato: tale procedura necessita di analisi in loco, on-line e che creino la minor perturbazione possibile al sistema esistente. In quest'ambito uno dei problemi maggiormente sentiti è il monitoraggio delle soluzioni di impiego in ambito di analisi chimiche, biochimiche e biologiche giacché un cambio della composizione, anche di minor entità, può avere un impatto drastico sul prodotto finale. Un esempio tipico è il controllo della basicità o acidità di un soluzione di impiego biologico, la miscelazione di composti a energia chimica di formazione piuttosto elevata, che richiedono il controllo ottimale delle condizioni di lavoro, o la sintesi di sostanze farmacologiche rare ed il cui spreco (seppur minimo) di materiale comporta costi di produzione elevatissimi. Per rispondere a queste esigenze, è sempre crescente la necessità di realizzare dispositivi multifunzionali di facile impiego che riescano a rispondere a quesiti base quali eventuali cambiamenti in atto delle condizioni chimico-fisiche di un dato sistema sotto osservazione. L'approccio vincente per rispondere a tale richiesta è il sensing ottico che non perturbi il sistema stesso, che sia altamente efficiente e che necessiti del minor quantitativo possibile di materiale per l'analisi. La strada per poter conseguire tale obiettivo è sfruttare l'ottica integrata e il trasporto di luce confinato in guide d'onda per sondare la risposta ottica su un quantitativo di materia ridottissimo, come permesso dalla microfluidica dove si lavora tipicamente nell'intervallo di pL al nL rispettivamente. Si impiegano perciò piattaforme opto-microfluidiche generalmente costituite da una serie di stadi interconnessi in modo ottimale per il trasporto della luce presso la regione in cui il fluido è raccolto e trasportato e la relativa rivelazione dell'interazione luce-fluido. Il numero di stadi implementabili è variabile e può portare alla realizzazione di circuiti opto-microfluidici particolarmente complessi e multifunzionali. Ad oggi sono state già dimostrate applicazioni che impiegano le fibre ottiche per illuminare il fluido confinato in canali microfluidici, ma esse sono sempre un elemento esterno non integrabile monoliticamente con il circuito microfluidico. Nella maggioranza dei casi il circuito microfluidico è realizzato in materiali polimerici come PPMA e PDMS, meno frequentemente in vetro. In questi casi il costo di produzione è molto limitato ma specialmente nel caso dei materiali polimerici, la durata e la performance non è stabile nel tempo e spesso è addirittura focalizzata ad un impiego usa-e-getta. Il progetto di ricerca in cui si inserisce il presente lavoro di tesi si colloca nel contesto di fornire uno sensore opto-fluidico

multifunzionale ma monolitamente integrato in un unico substrato, le cui performance siano stabili nel tempo, riproducibili e ripetibili (e quindi non usa e getta). Tra i vari materiali competitor, è stato scelto il niobato di litio. Si tratta di un cristallo sintetico altamente trasparente in una finestra spettrale molto ampia (350-3500 nm circa), biocompatibile e dotato di molte altre eccellenti proprietà, tra cui la piezoelettricità, l'effetto elettro-ottico e l'essere caratterizzato da elevati coefficienti ottici non lineari. Grazie a queste sue proprietà è di largo impiego nelle telecomunicazioni, dove è la base per la realizzazione dei modulatori ottici commerciali e di PPLN oggi ampiamente utilizzati. Tali caratteristiche lo rendono particolarmente interessante in quanto apre la possibilità di implementare multifunzioni che spaziano in vari ambiti in cui l'ottica integrata è il mattone fondamentale.

Il presente lavoro di tesi si è focalizzato sullo studio di fattibilità di realizzazione di un sensore opto-fluidico di nuova generazione, capace di distinguere fluidi diversi in base all'indice di rifrazione. Tale sensore consiste in una piattaforma opto-microfluidico totalmente integrata in niobato di litio in cui la luce è confinata in un array di guide d'onda che illuminano i canali microfluidici in una geometria non ortogonale al bordo del canale stesso. È noto che la luce risente dei fenomeni della rifrazione quando attraversa mezzi di indice di rifrazione: dallo studio dell'intensità della luce trasmessa attraverso il fluido è quindi possibile discernere l'indice di rifrazione del fluido stesso purché tutti gli altri parametri, anche geometrici, siano noti e stabili nel tempo. La tipica configurazione già studiata ed ottimizzata dal gruppo di fisica di materia sperimentale presso UNIPD è quella in cui la guida di luce che illumina il fluido (*input waveguide*) ha di fronte, autoallineata, una seconda guida (*output waveguide*) che raccoglie la luce trasmessa in modo collineare. In tal modo si effettua una misura diretta della trasmittanza, sensibile alle proprietà del fluido attraversato. Nel presente lavoro di tesi si è utilizzata una geometria non convenzionale poiché la luce trasportata da una guida d'onda non incide in modo normale al bordo del canale microfluidico. Il fenomeno di rifrazione porta il fascio trasmesso ad accoppiarsi con guide non geometricamente opposte a quella di input: variazioni di indice di rifrazione del fluido vengono quindi viste in modo più efficiente giacché la rifrazione porta fluidi diversi a rifrazioni ad angoli differenti, che possono anche non trovare una guida di output disponibile. Lo studio della trasmittività diviene dunque più complicato ma nativamente più sensibile. La piattaforma qui proposta riguarda varie funzioni di sensing per applicazioni biologiche, mediche e di analisi chimico-fisica rispettivamente sebbene qui si sia limitata l'attenzione al solo indice di rifrazione. Lo studio di fattibilità condotto ha permesso di dimostrare che tale configurazione è idonea alla rilevazione dell'indice di rifrazione, in modo stabile nel tempo e altamente riproducibile. In particolare permette di rilevare variazioni di indice di rifrazione dell'ordine di 1/100, ulteriormente migliorabili ottimizzando in futuro la geometria.

La presente tesi è quindi organizzata come segue:

- nel primo Capitolo viene presentata una breve introduzione riguardante il niobato di litio, in cui viene prestata particolare attenzione per quanto riguarda la sua composizione chimica, la sua cristallografia e le sue proprietà fisiche ed ottiche.
- Il secondo Capitolo illustra le modalità con cui è stato fabbricato il campione.
- Il Capitolo Tre contiene una descrizione del sensore opto-microfluidico di indice di rifrazione e del setup sperimentale utilizzato per realizzarlo. Vengono infine esposti ed analizzati i risultati trovati.

Indice

Introduzione	iii
1 Il Niobato di Litio	1
1.1 Composizione chimica e cristallografia	1
1.2 Proprietà fisiche ed ottiche	3
1.2.1 Birifrangenza	3
1.2.2 Effetto piroelettrico	3
1.2.3 Effetto piezoelettrico	4
2 Fabbricazione del campione	5
2.1 Fabbricazione dei canali microfluidici	5
2.2 Fabbricazione delle guide ottiche	6
2.3 Chiusura del campione	8
3 Sensore opto-microfluidico di indice di rifrazione	9
3.1 Strumentazione utilizzata	10
3.1.1 Setup ottico	10
3.1.2 Setup microfluidico	11
3.1.3 Setup sperimentale	11
3.1.4 Procedura operativa	12
3.2 Presentazione e analisi dei dati	13
4 Conclusioni	19
5 Appendice	21

Capitolo 1

Il Niobato di Litio

Il niobato di litio (LiNbO_3) è un materiale artificiale, sintetizzato per la prima volta nel 1928 da William Holder Zachariasen e ampiamente analizzato presso i *Bell Laboratories* durante gli anni Sessanta [8]. È un cristallo cresciuto mediante tecnica Czochralski a diverse concentrazioni di Li_2O rispetto a quella stechiometrica¹ e ricopre un ruolo molto importante nel campo delle telecomunicazioni: le sue proprietà fisiche, tra cui la birifrangenza, l'effetto piezoelettrico, piroelettrico ed elettro-ottico lo rendono un materiale principe per la produzione di guide di luce, trasduttori di onde acustiche, modulatori di ampiezza ottici, filtri acustici ed di molti altri dispositivi acustici e circuiti ottici integrati [4].

1.1 Composizione chimica e cristallografia

Il niobato di litio è un dielettrico² che a temperatura ambiente si presenta incolore ed insolubile in acqua ed appartiene al sistema binario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ insieme a $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$, Li_3NbO_4 , LiNb_3O_8 .

La composizione del cristallo è detta *congruente* se la struttura Li-deficiente è caratterizzata dalle seguenti frazioni molari: 48,6% *mol* di Li_2O e 51,4% *mol* di Nb_2O_5 . Un cristallo cresciuto con composizione congruente ha massima uniformità nelle sue proprietà fisiche, mentre gli altri composti sopra citati non presentano importanti applicazioni pratiche in ottica [2]. In Figura 1.1 è riportato il diagramma di fase del niobato di litio.

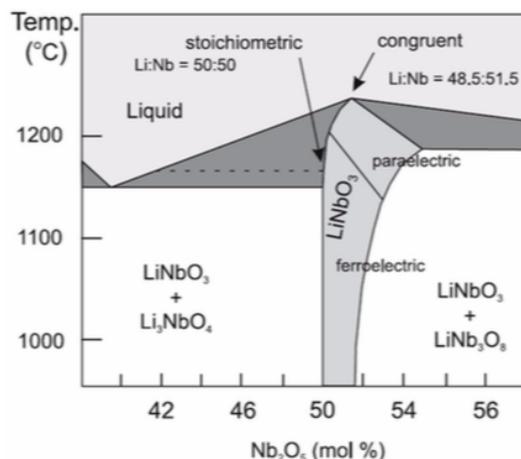


Figura 1.1: Diagramma di fase del niobato di litio.

¹50% Li_2O , 50% Nb_2O_5 .

²Energy gap $\sim 4\text{ eV}$.

La cella unitaria più utilizzata per descrivere il cristallo è quella ortoesagonale, alla quale è associato il seguente sistema di riferimento: \hat{z} è definito come l'asse rispetto al quale la struttura cristallina di LiNbO_3 presenta una triplice simmetria di rotazione e la cui direzione viene fissata per convenzione sfruttando la piezoelettricità e comprimendo o raffreddando il cristallo³ [4], l'asse \hat{y} giace su uno dei piani di simmetria del niobato di litio (perpendicolare all'asse \hat{z}), mentre l'asse \hat{x} viene preso ortogonale ad \hat{y} e \hat{z} . In Figura 1.2.a è rappresentato il sistema di riferimento che descrive la cella ortoesagonale.

La struttura atomica consiste in sei piani di ossigeno equidistanti e distribuiti lungo \hat{z} , dove ogni piano contiene tre atomi di ossigeno disposti in modo da formare triangoli equilateri. Questi triangoli non hanno i vertici allineati, bensì ruotati di 180° : in questo modo si origina una struttura ottaedrica il cui riempimento segue l'ordine $Nb - Li - vacanza$ e così via lungo l'asse \hat{z} .

La cristallografia del niobato di litio dipende inoltre dalla temperatura: vi è una transizione da fase ferroelettrica⁴ a paraelettrica per temperature superiori a quella di Curie T_C , pari circa a 1210°C . Come si può notare in Figura 1.2.b in fase paraelettrica gli atomi di niobio si collocano equidistanti da due piani limitrofi di ossigeno, mentre gli atomi di litio rimangono paralleli ai loro rispettivi piani e hanno dunque la stessa probabilità di trovarsi al di sopra o al di sotto degli strati di ossigeno. In fase ferroelettrica si ha invece uno spostamento degli atomi di litio e di niobio dalle posizioni reticolari di simmetria⁵, causando una polarizzazione spontanea all'interno del materiale⁶.

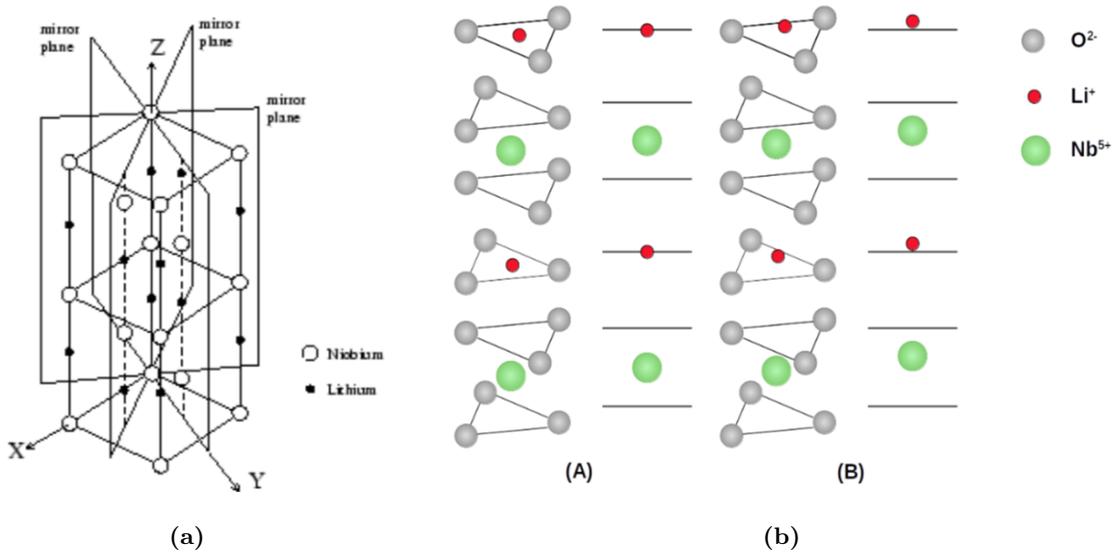


Figura 1.2: *Struttura cristallina di LiNbO_3 : in (a) sono stati evidenziati i piani di simmetria ed il sistema di riferimento della cella del niobato di litio, mentre in (b) possiamo osservare la sua struttura atomica in fase paraelettrica (A) e ferroelettrica (B).*

³ $+\hat{z}$ è orientato verso la superficie carica negativamente nel momento in cui il materiale è sottoposto a una compressione. Inoltre, poiché l'asse \hat{z} è piezoelettrico, la direzione positiva è orientata verso la superficie che si carica positivamente nel momento in cui si raffredda il cristallo.

⁴Le proprietà ferroelettriche di LiNbO_3 furono scoperte per la prima volta nel 1949 [7].

⁵In particolare gli atomi di litio sono spostati di 44 pm lungo l'asse \hat{z} dai piani di ossigeno e quelli di niobio di 27 pm dal centro dell'ottaedro.

⁶A 20°C polarizzazione spontanea pari a 0.71 C m^{-2} .

1.2 Proprietà fisiche ed ottiche

LiNbO₃ presenta numerose proprietà fisiche ed ottiche che lo rendono un ottimo materiale per applicazioni opto-microfluidiche. Di seguito ne riportiamo le principali.

1.2.1 Birifrangenza

Il niobato di litio è un materiale anisotropo e, in quanto tale, la sua risposta in seguito allo stimolo di un campo elettrico esterno \vec{E} viene descritta dal vettore spostamento elettrico \vec{D} , individuato dalla relazione:

$$\vec{D} = \bar{\epsilon}\vec{E} \quad (1.1)$$

con $\bar{\epsilon}$ tensore dielettrico:

$$\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

dove ϵ_{11} e ϵ_{33} sono coefficienti di permittività elettrica. I due indici di rifrazione di LiNbO₃, *ordinario* (polarizzazione del campo parallela al piano xy) e *straordinario* (polarizzazione del campo perpendicolare al piano xy), posso essere descritti mediante l'utilizzo dei parametri presenti in (1.2) come:

$$n_o = \sqrt{\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_0}} \quad n_s = \sqrt{\frac{\epsilon_{33}}{\epsilon_0}} \quad (1.3)$$

indicando con ϵ_0 la permittività elettrica del vuoto.

Sia l'indice ordinario che quello straordinario dipendono da temperatura, composizione e lunghezza d'onda e sono ben approssimati dall'equazione di dispersione di Sellmeier [9].

1.2.2 Effetto piroelettrico

La peculiare struttura del niobato di litio fa sì che sia sensibile alla temperatura: la variazione di questa (ΔT) causa una polarizzazione spontanea (ΔP) secondo (1.4):

$$\Delta P = \hat{p}\Delta T; \quad \hat{p} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ p_3 \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

dove $p_3 = -4 \cdot 10^5 \text{ Cm}^{-2}\text{K}$ e \hat{p} viene chiamato tensore piroelettrico. Il fatto che $p_1 = p_2 = 0 \neq p_3$ è congruente con quanto spiegato in 1.1: lo spostamento degli atomi di niobio e di litio lungo l'asse z in fase ferroelettrica è appunto causato dalla temperatura ed il segno negativo è dovuto al fatto che, riducendo la temperatura, la faccia del cristallo corrispondente al verso positivo dell'asse z si carica positivamente [3].

1.2.3 Effetto piezoelettrico

La polarizzazione P che si ottiene sottoponendo il cristallo ad uno sforzo esterno viene descritta da (1.5):

$$P_i = \sum_{j,k} d_{ijk} \sigma_{jk}; \quad d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

dove P_i è la polarizzazione indotta nella direzione i , σ_{jk} è il tensore degli sforzi e d_{ijk} è il tensore piezoelettrico (le componenti indipendenti sono 4 a causa della simmetria del niobato di litio). Questo tensore descrive anche la deformazione del materiale sotto effetto di un campo elettrico esterno [3].

Capitolo 2

Fabbricazione del campione

Al fine di ottenere il dispositivo opto-microfluidico utilizzato per compiere le misure si è studiato a fondo il processo di fabbricazione del campione (si veda [1] e [2]) in modo tale da ottimizzare e rendere riproducibili i singoli passaggi che ne compongono la realizzazione. Questi risultano essere:

- fabbricazione di canali microfluidici;
- fabbricazione di un array di guide di luce;
- chiusura con vetro del campione;
- chiusura con PDMS del campione;

2.1 Fabbricazione dei canali microfluidici

I canali microfluidici sono stati realizzati sulla superficie del substrato di LiNbO_3 attraverso un processo di microlavorazione meccanica con una lama di precisione DISCO DAD 3350 (*Disco Corporation*, Tokyo, Japan) in collaborazione con l'Università di Franche-Comté, Besançon in Francia.

Per ottenere un buon accoppiamento tra canale microfluidico-guida d'onda e ridurre la perdita dell'intensità luminosa diffusa è richiesto che sia le facce di entrata ed uscita della guida che le facce laterali del canale microfluidico siano lucidate. Per questo motivo la macchina è stata equipaggiata con una lama polimerica autolucidante, rivestita con particelle di diamante. La lama ha un diametro di 56 mm , spessore di $200\ \mu\text{m}$ e si muove con una velocità di rotazione di 10000 rpm .

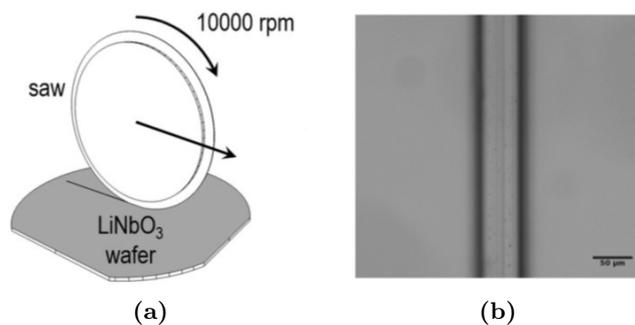


Figura 2.1: *Fabbricazione dei canali: in (a) si osserva una schematizzazione del lavoro micromeccanico della lama, in (b) una foto del fondo del canale tagliato sul campione.*

Per evitare surriscaldamento della lama e del campione e per rimuovere il materiale asportato durante il taglio è stato utilizzato un flusso costante d'acqua ad alta pressione, mentre per verificare che i suddetti canali fossero adatti ad ospitare un array di guide di luce è stata effettuata un'analisi con un microscopio a forza atomica (AFM) della rugosità delle superficie inferiore e laterali del campione, come si può osservare in Figura 2.2.

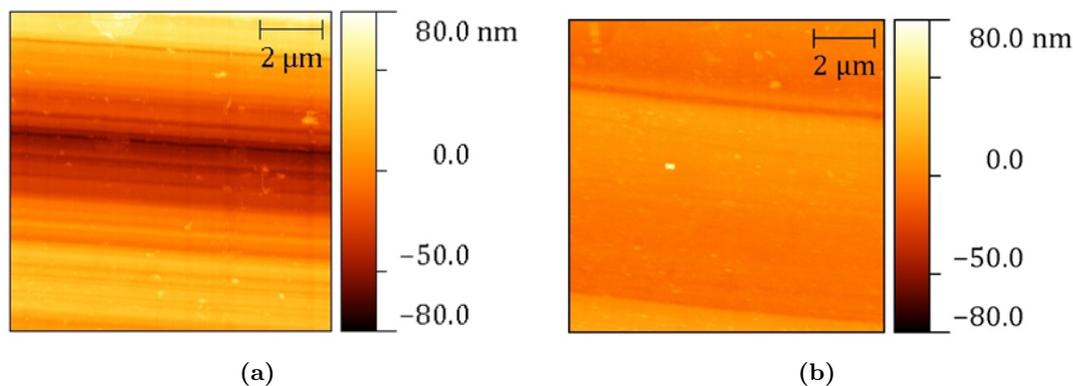


Figura 2.2: Immagini AFM $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ del canale studiato in [3]. In (a) osserviamo la superficie inferiore del canale ed in (b) quella laterale.

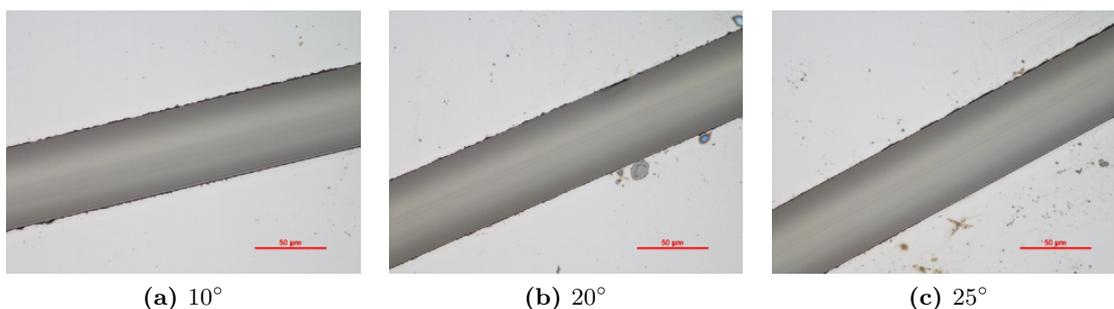


Figura 2.3: Immagini al microscopio di diversi canali angolati (rispetto all'asse y) ottenute con un ingrandimento 50x.

In particolare, per ottenere superfici laterali con rugosità compatibili con quelle richieste per uno stadio ottico, il campione su cui sono state effettuate le misure ha subito un processo di *lapping* e *polishing* mettendo a contatto la superficie laterale da sottoporre a trattamento mediante un apposito supporto con un disco rotante¹ bagnato con una soluzione acquosa contenente inizialmente particelle di diametro di circa $9 \mu\text{m}$ e successivamente di $3 \mu\text{m}$ al fine di diminuire la rugosità e ottenere valori tipici di superfici ottiche ($< 1/10$ della lunghezza d'onda). Si procede analogamente per la seconda parte del processo utilizzando particelle nanometriche in modo da ottenere una superficie completamente trasparente.

2.2 Fabbricazione delle guide ottiche

Le guide d'onda del campione utilizzato sono state realizzate sul substrato di LiNbO_3 attraverso il processo schematizzato in Figura 2.4. Questo consiste nei seguenti passaggi:

- **Fotolitografia:** viene depositato del fotoresist sul substrato e impiegata una maschera per l'esposizione ai raggi UV con il pattern di guide desiderato, di norma con una larghezza che varia da pochi μm ad una decina di μm .

¹Velocità di rotazione di circa 40 rpm.

- **Deposizione del titanio:** viene depositato uno strato di titanio di spessore che varia dalla decina alle centinaia di nm con la tecnica dello *sputtering*. Lo spessore dello strato definisce il trattamento di diffusione termica.
- **Lift-Off:** tecnica con cui si rimuovono le strisce di titanio che presentano al di sotto fotoresist non illuminato, lasciando in questo modo uno strato con il pattern descritto dalla maschera sul substrato.
- **Diffusione termica:** a questo punto la diffusione del titanio è dovuta ad un trattamento termico con temperature tra i $980^{\circ}C$ e $1050^{\circ}C$ per tempi compresi tra le 4 e le 12 ore.

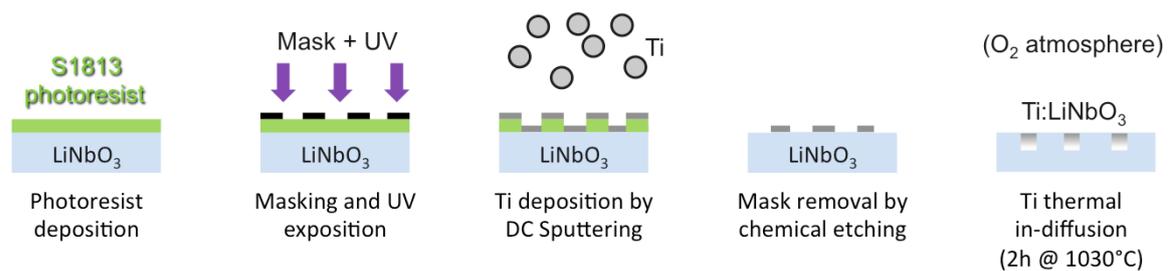


Figura 2.4: Schematizzazione del processo di fabbricazione delle guide d'onda.

Le maschere sono state realizzate con guide ottiche di larghezza e distanza differente in modo da ottenere diverse configurazioni da utilizzare in varie applicazioni, come si può evincere dalle foto riportate in Figura 2.5.

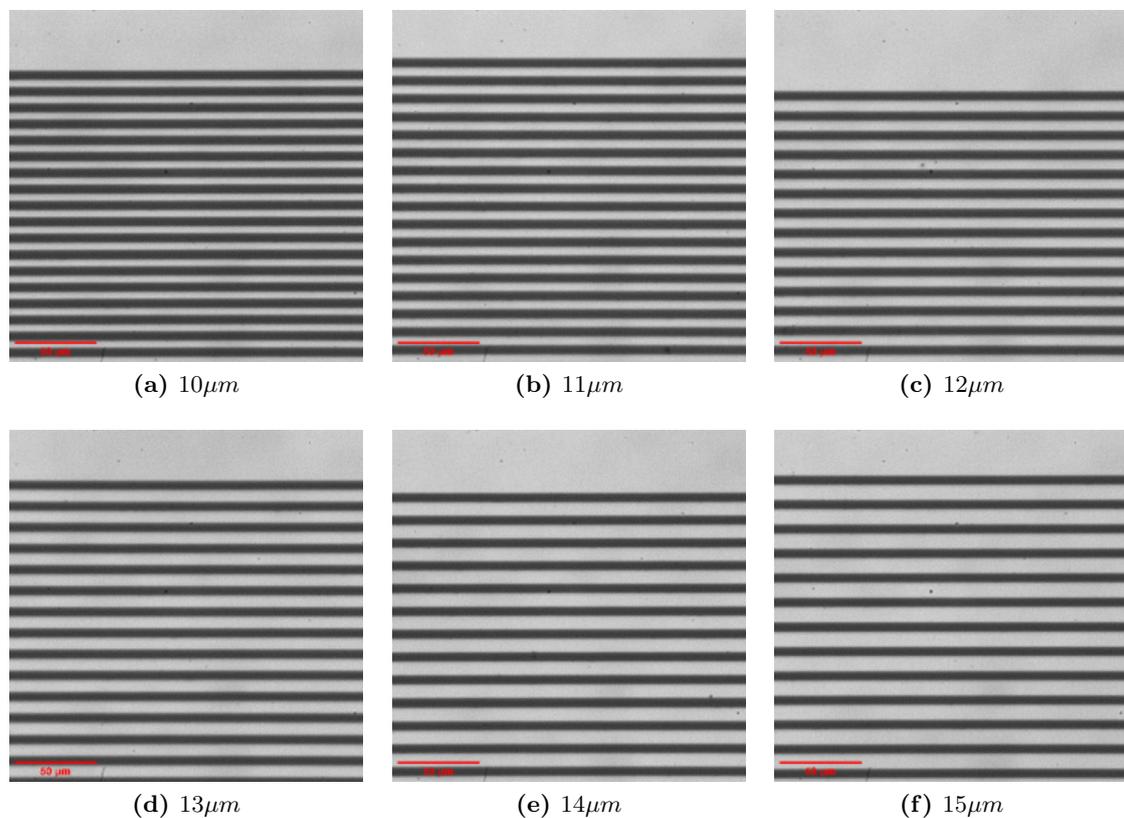


Figura 2.5: Immagini al microscopio di pattern di guide d'onda ottenute con un ingrandimento 60x. La scala indicata in rosso è pari a $50\mu m$.

Nelle singole fotografie riportate in Figura 2.5 è stata riportata la distanza nominale tra le guide in μm .

2.3 Chiusura del campione

Poiché i canali sui campioni di $LiNbO_3$ sono stati realizzati sulla sua superficie, per ottenere un circuito microfluidico sigillato è stato necessario chiudere i canali con un "coperchio" appunto. I campioni sono stati quindi sigillati con vetro in quanto materiale facilmente reperibile, malleabile e per la sua ottima adesione con il polimero Polidimetilsilossano (PDMS), utilizzato come collante tra vetro e niobato di litio per le sue proprietà elastiche²: il PDMS ancora liquido viene unito e mescolato per una parte su dieci di peso con il suo catalizzatore e successivamente inserito in una pompa rotativa³ per eliminare le bolle d'aria formatesi durante il mescolamento con il reticolatore. Al fine di velocizzare il processo di reticolazione del PDMS, gli stampi sono stati poi posti in un forno ad una temperatura di $80^\circ C$ per due ore.

Per completare l'operazione di chiusura del campione, è necessario preparare il vetrino tagliandolo nella forma desiderata e praticando dei fori di diametro opportuno in corrispondenza dei pozzetti di entrata ed uscita dei microcanali. In seguito si tagliano dei tubicini in silicone *Masterflex* che saranno incollati al dispositivo depositando con una bacchetta del PDMS lungo questi, in modo da sigillarli con il vetro.

Per legare al meglio il PDMS⁴ al $LiNbO_3$, dopo un'attenta pulizia a base di acetone, propanolo ed isopropanolo, entrambe le superfici sono state funzionalizzate grazie ad un trattamento in plasma di O_2 (camera al plasma FEMTO) in cui avviene un processo di ossidazione tale per cui vengono esposti i gruppi ossidrilici OH sulla superficie del niobato ed il gruppo silanolo Si-OH per quanto riguarda il PDMS. Adagiando un substrato contro l'altro i gruppi ossidrilici presenti in entrambe le superfici iniziano a reagire formando un forte legame covalente O-Si-O.

L'esposizione al plasma di ossigeno è durata per $48 s$ a $600W$. Le due superfici sono state poi lasciate aderire per alcune ore. Si riporta in Figura 2.6 uno schema in sezione del dispositivo opto-microfluidico pronto per l'utilizzo.

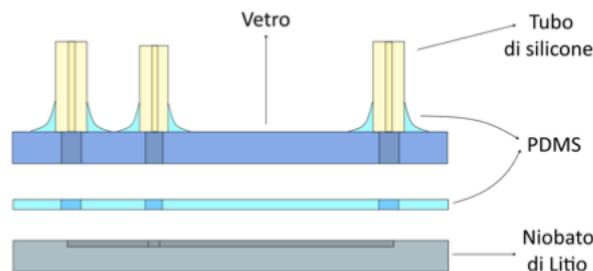


Figura 2.6: Chiusura del campione con vetro e PDMS: schema in sezione del dispositivo.

²Polimero siliconico formato da monomeri del tipo C_2H_6OSi ; CAS number: 63148-62-9.

³Pressione inferiore al *mbar*.

⁴PDMS Sylgard®184 (*Dow Corning*, Midland, Michigan, United States).

Capitolo 3

Sensore opto-microfluidico di indice di rifrazione

La struttura del chip utilizzato per il lavoro di questa tesi è basato su un pattern di guide d'onda integrate in un cristallo di niobato di litio (attraverso le quali viene fatto passare un fascio laser) ed interrotte da un canale microfluidico orientato obliquamente rispetto al reticolo di guide. Questo canale induce una rifrazione della luce proveniente dalla guida (*input waveguide* in Figura 3.1.b) che si riaccoppia in un'altra guida d'onda (*output waveguide* in Figura 3.1.b) dopo la trasmissione attraverso il microcanale. Il fatto che le guide non siano orientate normalmente alla parete del canale fa sì che la luce quando attraversa il canale stesso subisca una rifrazione che possa accoppiare input di una guida con output di quella adiacente a seconda dell'indice di rifrazione n_L del liquido introdotto nel canale microfluidico; in particolare detta d la distanza tra la guida in entrata e in uscita, essa è data da:

$$d(L, n_{LN}, n_L, \theta) = \frac{\sin\left(\sin^{-1}\left(\frac{n_{LN}}{n_L} \sin \theta\right) - \theta\right) L}{\cos\left(\sin^{-1}\left(\frac{n_{LN}}{n_L} \sin \theta\right)\right)} \quad (3.1)$$

dove con n_L si indica l'indice di rifrazione all'interno del microcanale, con n_{LN} l'indice di rifrazione ordinario del niobato di litio, con L la larghezza del canale, mentre θ ed $\alpha(\theta, n_L, n_{LN}) = \sin^{-1}\left(\frac{n_{LN}}{n_L} \sin \theta\right)$ sono gli angoli rappresentati in Figura 3.1.a.

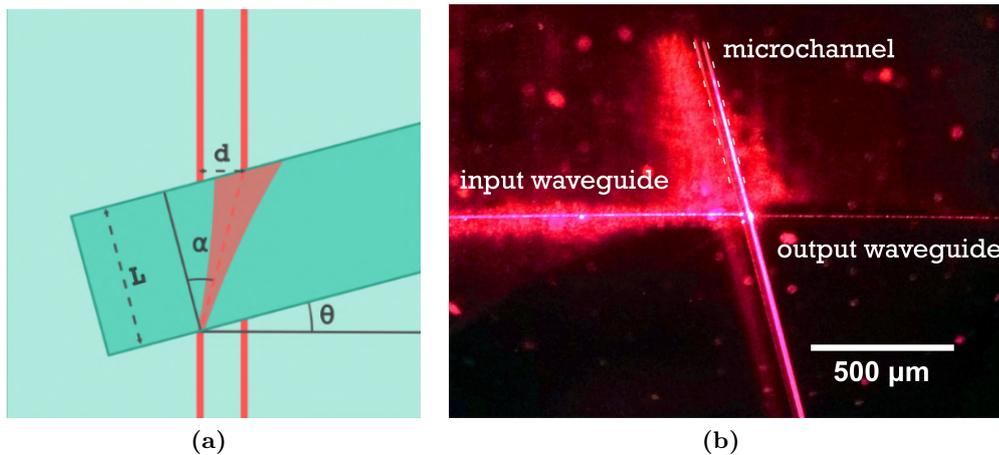


Figura 3.1: Sensore opto-microfluidico di indice di rifrazione.

Questa geometria permette di correlare α ad n_L e quindi fissato d , L e θ per costruzione il sistema diviene sensibile ad n_L . Solo valori opportuni di n_L permettono la trasmissione della luce emessa dalla guida di input attraverso il canale microfluidico.

3.1 Strumentazione utilizzata

Il sensore studiato nel lavoro di questa tesi combina le potenzialità dell'ottica integrata con quelle della microfluidica al fine di misurare la trasmittività in funzione di n_L , stimando infine anche i limiti di sensibilità. Di seguito riportiamo una descrizione separata del setup ottico e microfluidico del dispositivo utilizzato.

3.1.1 Setup ottico

Il setup ottico utilizzato, rappresentato in Figura 3.2, include:

- **Laser He-Ne** alla lunghezza d'onda $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ e con potenza nominale massima di 4 mW .
- **Piattaforma di movimentazione a sei gradi di libertà** in cui porre il campione ed in grado di ruotare e traslare con sensibilità pari a $1 \mu\text{m}$.
- **Sensore di immagini CCD (Charge-Coupled Device)** 1280×1024 , *LaserCam-HR*, prodotto dalla Coherent Inc.
- **Beam-splitter** che divide l'intensità del fascio alla percentuale 50%-50% (BS in Figura 3.2).
- **Obiettivo 20x** utilizzato per focalizzare il fascio laser sulla superficie del campione e garantire un accoppiamento in guida (OB1 in Figura 3.2).
- **Obiettivo 50x** che raccoglie i fasci uscenti dal dispositivo e li parallelizza dirigendoli verso il beam-splitter (OB2 in Figura 3.2).
- **Optical chopper** che consiste in un disco di metallo in grado di interrompere il passaggio del fascio laser periodicamente, modulando l'intensità di questo ad una frequenza impostata.
- **Lente cofocale** per garantire la collimazione del fascio (L1 in Figura 3.2).
- **Fotodiodo al silicio** utilizzato per rilevare l'intensità luminosa all'uscita delle guide d'onda (FD in Figura 3.2).
- **Amplificatore lock-in** in grado di amplificare l'ampiezza del segnale isolandolo dal rumore di background indesiderato.
- **Attenuatore variabile** regolato in modo da non far lavorare il CCD in zona di saturazione (ASS in Figura 3.2).

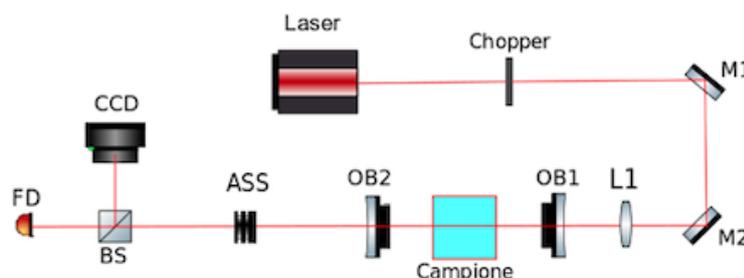


Figura 3.2: Schematizzazione del setup ottico.

3.1.2 Setup microfluidico

Per controllare e regolare i flussi all'interno del canale microfluidico è stato utilizzato un sistema di due pompe per siringhe ELVEFLOW OB1 MK3 con sensori di controllo sia in pressione che in flusso. Le due siringhe contenevano rispettivamente H_2O e una soluzione di H_2O e $CaCl_2$ al 30%. Il setup microfluidico è stato gestito interamente tramite un apposito software, prodotto sempre dall'azienda ELVEFLOW: in questo modo è stato possibile regolare il flusso di acqua e della seconda soluzione così da poter regolare a piacimento la concentrazione di $CaCl_2$ in H_2O all'interno del canale microfluidico.

Le caratteristiche tecniche del sistema di pompaggio sono le seguenti:

- *OB1 MK3 pressure driver pump* con 3 canali a 0–8 bar e uno a 0–200 mbar, risoluzione dei sensori: 0.006%, stabilità: 0.005%, tempo di risposta: 9 ms;
- Flussimetri *BFS Coriolis Bronkhorst* integrati in un sistema PID (*Proportional - Integral - Derivative*) messi in feedback con il controllore in pressione, flusso minimo: 1.6 $\mu L/min$, flusso massimo 3.3 mL/min , accuratezza 0.2%, tempo di risposta: 35ms.

In Figura 3.3 possiamo osservare uno schema del setup microfluidico precedentemente descritto.

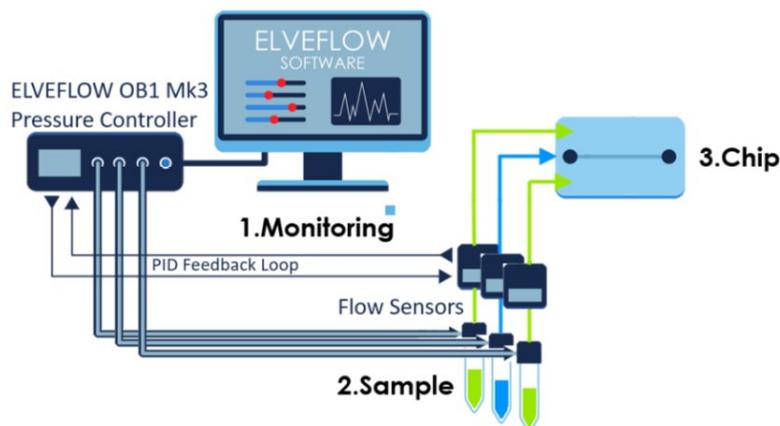


Figura 3.3: Schematizzazione del sistema di controllo dei flussi all'interno del canale microfluidico.

3.1.3 Setup sperimentale

Dopo una serie di indagini sistematiche su come operare variando i parametri sperimentali, si è riscontrato fosse opportuno rimuovere la fenditura mobile dall'apparato (implementata per isolare le singole guide) a causa di motivi legati a fenomeni di diffrazione che si potevano presentare alle lunghezze d'onda qui in uso. È d'uopo sottolineare che ad altre lunghezze d'onda non confrontabili con la dimensione della fenditura, tale scelta non sarebbe stata necessaria.

La soluzione applicata è stata quella di misurare l'intensità di tutte le guide che si potevano distinguere con il CCD e iniziare l'analisi dei dati proprio a partire dalle immagini acquisite. Per poter utilizzare il sensore di immagini è stato necessario inserire nel setup ottico un

attenuatore con potere assorbente regolabile in modo continuo¹, in modo che questo non saturasse il rivelatore.

L'utilizzo del suddetto assorbitore ha reso necessario il calcolo dei fattori di attenuazione M utilizzati in modo che i set di dati acquisiti a diverso indice di rifrazione fossero confrontabili tra di loro, garantendo così la possibilità di eseguire misure differenziali tra un set e l'altro. Ciò è stato possibile effettuando la misura dell'intensità delle guide due volte per ogni soluzione, una volta con attenuatore e una volta senza attenuatore e computandone il rapporto. I valori dei coefficienti di assorbimento calcolati sono riportati in Tabella 3.1, mentre un esempio dei grafici ottenuti attraverso il lock-in si possono osservare in Figura 3.4.

Misure di intensità ed acquisizione di immagini sono state effettuate simultaneamente grazie all'utilizzo del beam-splitter.

Tabella 3.1: *Calcolo dei fattori di assorbimento M per i vari indici di rifrazione n_L dei liquidi introdotti.*

% CaCl ₂	n_L	M	σ_M
0	1.33	3.9 ± 0.3	
2	1.3378	3.2 ± 0.1	
5	1.3451	3.3 ± 0.3	
10	1.3575	3.8 ± 0.1	
14	1.3677	5.2 ± 0.2	
20	1.3839	4.7 ± 0.1	
26	1.4008	3.6 ± 0.2	
30	1.4121	2.9 ± 0.1	

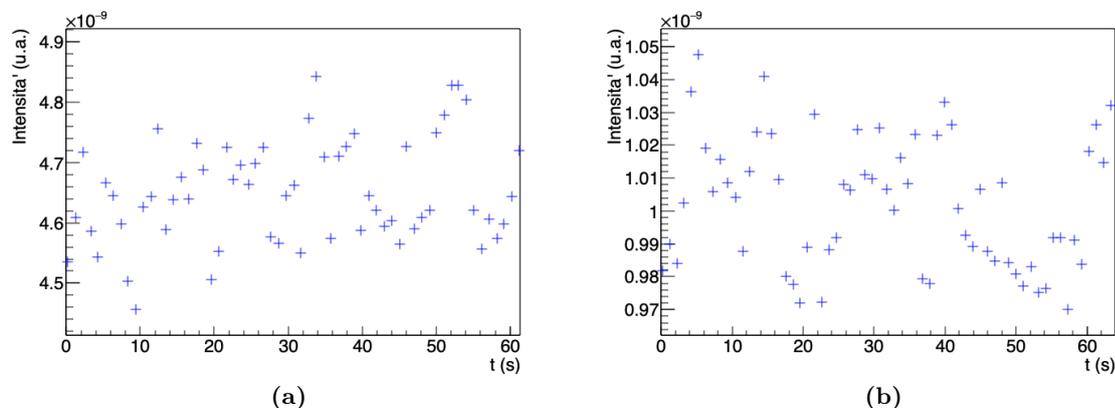


Figura 3.4: *Esempio di misure effettuate attraverso l'acquisizione dell'intensità delle guide con l'amplificatore lock-in. In (a) è visibile lo spettro ottenuto con una soluzione di CaCl₂ al 20% senza assorbitore, mentre in (b) l'assorbitore è stato inserito nel circuito ottico.*

3.1.4 Procedura operativa

Per procedere con l'acquisizione dei dati è di fondamentale importanza l'accoppiamento iniziale tra fascio laser e canale microfluidico: una volta collegato il chip sulla piattaforma a sei gradi di libertà lo si posiziona (agendo sui micrometri) alla distanza focale della lente, dove il

¹La scelta è stata dettata da una comodità pratica: invece di dover cambiare filtro per ogni nuovo liquido introdotto si è optato per l'utilizzo di un singolo assorbitore variabile, nonostante questo abbia implicato un necessario calcolo dei fattori di assorbimento per ogni set di dati.

fascio laser converge². Successivamente si mette a fuoco l'interfaccia superiore niobato-vetro compiendo spostamenti di qualche decimo di mm (l'incertezza indotta dalla sensibilità dei micrometri è dell'ordine di $1\ \mu m$) fino a quando non si riesce a distinguere (aiutandosi in questa fase con uno schermo mobile posto prima del beam splitter) un punto molto luminoso, corrispondente alla guida d'onda eccitata dal laser. La procedura di accoppiamento tra laser e canale microfluidico si conclude aggiustando l'altezza ed il fuoco del secondo obiettivo, in modo tale che il fascio laser collimato colpisca le zone "sensibili" del CCD e del fotodiodo.

Si procede con l'introduzione del liquido della concentrazione di $CaCl_2$ desiderata all'interno del dispositivo come spiegato in sezione 3.1.2. Successivamente viene acquisita l'intensità I_1 ³ senza l'utilizzo dell'attenuatore variabile, tramite apposito software, per un periodo di circa $60\ s$. Tale intervallo di tempo è stato identificato come ottimale a seguito di indagini sistematiche condotte in precedenza al presente lavoro di tesi. In questa fase bisogna procedere con cautela oscurando il CCD in modo tale da non danneggiare la strumentazione. Si prosegue inserendo nel circuito ottico l'attenuatore e variando il suo potere assorbente fino a quando il CCD non c'è più saturazione. A questo punto è possibile acquisire sia l'intensità I_2 che l'immagine 2D della distribuzione spaziale dell'intensità del fascio luminoso grazie al beam-splitter. Le immagini delle guide d'onda ottenute ed i rispettivi grafici di intensità in funzione della distanza si possono osservare in Figura 3.5.

3.2 Presentazione e analisi dei dati

Lo studio dei set di dati acquisiti inizia dall'osservazione delle immagini registrate con il CCD: dalle fotografie stesse sono state estrapolate le intensità dalle guide illuminate dal laser grazie ad un'analisi dei pixel ottenuti.

Poiché le curve ottenute da questa analisi hanno un profilo gaussiano si è proceduto con uno studio sistematico di ogni picco rilevato dal CCD attraverso dei fit gaussiani effettuati per ogni guida rilevata e per ogni valore dell'indice di rifrazione n_L ⁴: la stima dei centroidi X_{C_g} trovati (dove con il pedice g indico la guida analizzata) ha permesso il calcolo del fattore $\Delta := |X_{C_g} - X_{C_{g+1}}|$ per ogni set di dati. Una media pesata di tutti i Δ ha consentito una buona stima della distanza tra due centroidi contigui:

$$\bar{\Delta} = (181.31 \pm 0.02)\ px$$

A questo punto, nota la distanza nominale tra due guide d'onda contigue (stima data da una previsione teorica basata sulla progettazione del chip e non effettivamente misurata, pari a $10.5\ \mu m$), è stato possibile calcolare il parametro di conversione k da pixel a μm , pari a

$$k = (5.7914 \pm 0.0006) \cdot 10^{-2}\ \mu m/px$$

in modo da poter svolgere successivamente l'analisi dati in funzione della distanza. In Figura 3.5 si riportano due esempi del lavoro svolto: alla fotografia delle guide è stato associato un plot delle curve di intensità acquisite in funzione della distanza.

Il fascio laser utilizzato per il lavoro di questa tesi è con buona approssimazione gaussiano, il cui raggio w (*waist*) segue l'equazione (3.2) in funzione della direzione di propagazione z :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}; \quad z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.2)$$

²Distanza focale: circa $1\ mm$.

³L'integrazione del segnale in uscita dal fotodiodo fornisce una quantità proporzionale all'intensità della radiazione rivelata.

⁴Analisi non riportata in questa tesi per mancanza di spazio.

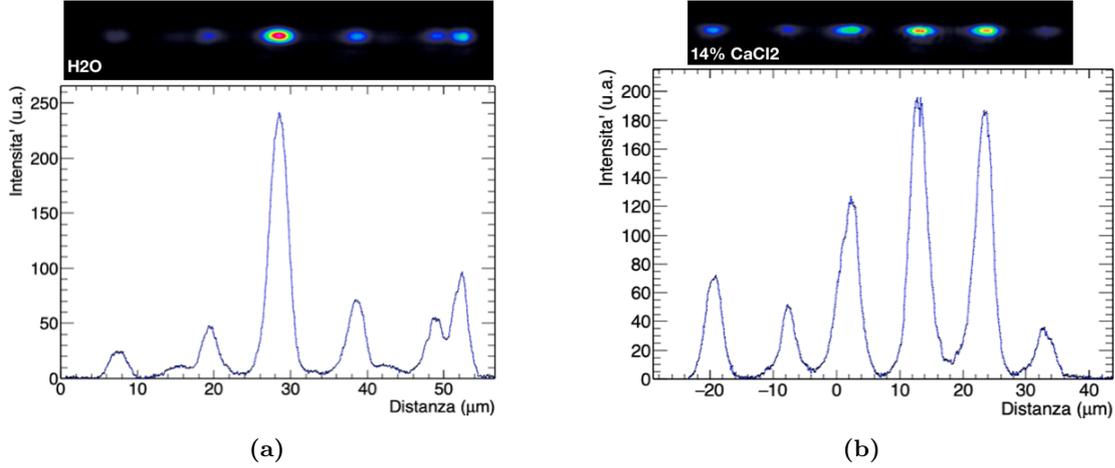


Figura 3.5: Spettro delle intensità delle guide rilevate dal CCD in funzione della distanza. In (a) il fluido introdotto all'interno del canale microfluidico è acqua, mentre in (b) una soluzione di CaCl_2 in H_2O al 14%.

dove z_R viene chiamato *range di Rayleigh*, λ è la lunghezza d'onda e $w_0 := w(z = 0)$. Con questa approssimazione è stato possibile calcolare dei valori attesi per w e per d (attraverso la formula (3.1)) e grazie ai valori nominali di L , θ . I dati ottenuti sono stati riportati in Tabella 3.2.

Tabella 3.2: Valori attesi della distanza d tra guida in entrata e in uscita e della waist w in funzione dell'indice di rifrazione n_L presente nel canale microfluidico, calcolati rispettivamente attraverso la formula (3.1) e (3.2). I dati sono stati riportati senza incertezza in quanto utilizzati come valori di riferimento e poiché ottenuti da valori nominali.

% CaCl_2	n_L	d [μm]	w [μm]
0	1.33	179.7	12.8
2	1.3378	174.4	12.6
5	1.3451	169.6	12.4
10	1.3575	162.1	12.2
14	1.3677	156.3	11.9
20	1.3839	147.6	11.6
26	1.4008	139.4	11.3
30	1.4121	134.3	11.1

I parametri così stimati hanno permesso di calcolare lo spostamento delle guide illuminate per ogni set di dati rispetto allo spettro dell'acqua: computando la quantità

$$\delta_d(n_L) := |d_{\text{H}_2\text{O}} - d_{n_L}| \quad (3.3)$$

è stato possibile ottenere l'offset sulla posizione introdotto per ogni valore di n_L da sottrarre ai dati grezzi. Il risultato finale ottenuto è visibile in figura 3.6, in cui si può osservare lo spostamento dei centroidi delle gaussiane (e di conseguenza anche la variazione della distanza d tra *input waveguide* e *output waveguide*) a seconda del fluido introdotto nel canale microfluidico.

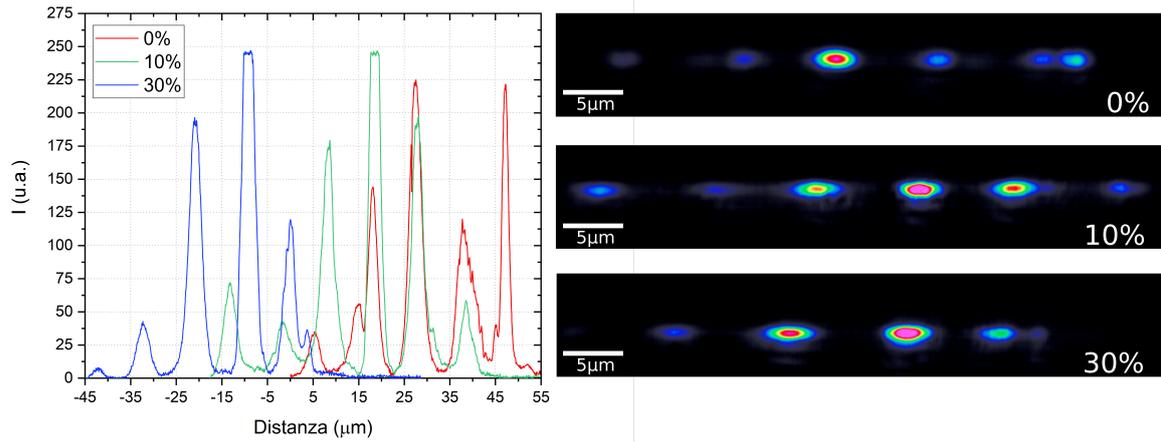


Figura 3.6: Curve di intensità delle guide d'onda in funzione della distanza, dove di fianco sono state inserite le fotografie dei set raffigurati scattate dal CCD. I set rappresentati sono tre e non otto per alleggerire la lettura dell'immagine. I valori percentuali presenti in figura si riferiscono alla concentrazione di CaCl_2 in acqua.

Definita $\mathcal{I}_{n_L,g}$ l'intensità dell'*output waveguide* g rilevata ad un dato indice di rifrazione n_L , possiamo costruire la Tabella 5.1, riportata in appendice, in cui vengono mostrate le intensità delle guide I_g in funzione dell'indice di rifrazione introdotto a seconda della percentuale di CaCl_2 presente in acqua. Le $I_{n_L,g}$ sono state normalizzate sulla somma di tutte le intensità acquisite ad un certo indice di rifrazione n_L , ovvero:

$$I_{n_L,g} := \frac{\mathcal{I}_{n_L,g}}{\sum_g \mathcal{I}_{n_L,g}} \quad (3.4)$$

con g numero della guida analizzata ed n_L indice di rifrazione del fluido introdotto nel circuito microfluidico.

Dopo un'indagine preliminare sullo studio delle intensità delle guide rilevate (si veda la Tabella 5.1) in funzione della posizione e/o dell'indice di rifrazione attraverso l'utilizzo di fit gaussiani (come riportato in Figura 3.7) si è constatato che questo approccio applicato alla configurazione corrente poteva introdurre un errore sistematico. L'errore in questione è connesso al computo del contributo di intensità trasmesso in ogni guida a partire dall'intensità accoppiata grazie alla rifrazione in funzione di n_L : le guide di luce sono infatti attraversate da un canale microfluidico la cui larghezza influenza il cammino ottico e perciò il "potere dispersivo" del sistema. La misura dell'intensità trasmessa da ogni guida di output fornisce l'immagine campionata in alcuni punti definiti (corrispondenti alla posizione di ciascuna guida di output in analisi): un canale più largo permette infatti di illuminare più guide e infittire perciò la campionatura nella intensità trasmessa. Se la larghezza del canale è limitata, vengono di fatto illuminate un numero basso di guide in output e, conseguentemente, la stima dell'intensità trasmessa⁵ non fornisce direttamente la stima corretta poiché a partire dall'analisi delle singole gaussiane più soluzioni possibili sono ammesse. Per ridurre tale artefatto di misura, sarebbe necessario aumentare il numero di guide (e conseguentemente la campionatura) o almeno aumentare la larghezza del canale microfluidico.

La statistica sarebbe stata migliorata con un numero superiore di punti, ovvero "infit-tendo" il campione di LiNbO_3 con un numero maggiore di guide d'onda, oppure allargando

⁵La stima dell'intensità trasmessa è data dalla convoluzione delle singole intensità trasmesse da ogni guida di output.

il canale microfluidico in modo tale da poter illuminare più guide di luce ed osservare una curva gaussiana più ampia.

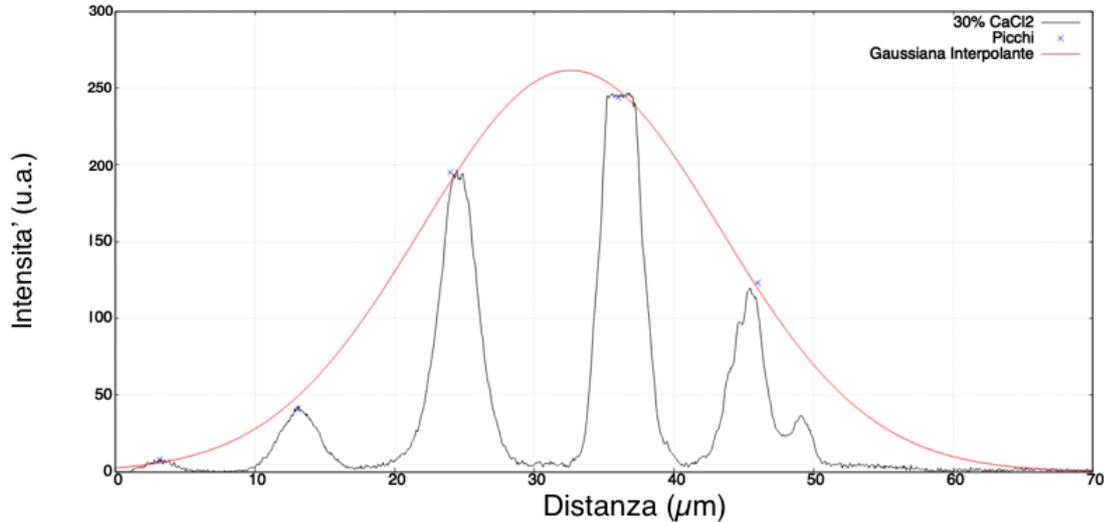


Figura 3.7: Interpolazione dei picchi d'intensità delle guide d'onda ottenuti in soluzione di CaCl_2 al 30% con una curva gaussiana. In questa Figura l'asse delle distanze non è stato riscaldato della quantità definita in (3.3) ed parametri del fit non sono stati riportati in quanto questa immagine è stata mostrata solo a scopo illustrativo e non contribuisce all'analisi dati.

Per questo motivo, invece di procedere attraverso delle interpolazioni dei dati con una curva gaussiana, si sono considerate solo alcune guide significative fissate: in particolare lo step successivo nell'analisi dati è stato compiuto calcolando la distanza d in funzione dell'indice di rifrazione n_L per le guide "a sinistra" della gaussiana (ovvero la prima guida vista attraverso il CCD), per le guide "a destra" della curva (cioè l'ultima guida vista dal CCD) e per le guide con intensità massima al variare del fluido introdotto nel canale microfluidico, ottenendo i valori riportati in Tabella 3.3. L'errore associato alla distanza è stato calcolato come la differenza in valore assoluto tra waist massima e minima (si veda Tabella 3.2): il fatto di utilizzare nell'analisi i centroidi delle singole guide e non il centroide che si sarebbe ottenuto con un fit gaussiano simile a quello rappresentato in Figura 3.7 introduce un'incertezza che dipende dalla larghezza della gaussiana, stimabile con $\Delta w := |w_{max} - w_{min}|$.

Per verificare che l'andamento dei dati sperimentali fosse in accordo con la legge (3.1) è stato eseguito un fit dei dati sperimentali con la seguente funzione:

$$d(x) = A \cdot \frac{\sin(\sin^{-1}(\frac{n_{LN}}{x} \sin \theta) - \theta) L}{\cos(\sin^{-1}(\frac{n_{LN}}{x} \sin \theta))} + B \quad (3.5)$$

dove θ , L , n_{LN} sono parametri noti, mentre A e B sono i parametri d'interpolazione. I risultati ottenuti sono stati riportati in Tabella 3.4, mentre le funzioni interpolanti ed i dati sperimentali si possono osservare in Figura 3.8.

Tabella 3.3: Valori della distanza d ottenuti dai dati sperimentali per le guide a sinistra (d_{sx}), destra (d_{dx}) e per le guide con intensità massima (d_{max}) al variare dell'indice di rifrazione n_L del fluido introdotto. I valori contrassegnati con (*) sono stati presentati con due cifre significative per apprezzare la complessiva variazione casuale dell'incertezza associata alla grandezza.

n_L	d_{sx} [μm]	d_{max} [μm]	d_{dx} [μm]
1.33	7 ± 2	27 ± 2	50 ± 2
1.3378	$-0.7 \pm 1.7^*$	22 ± 2	41 ± 2
1.3575	-13 ± 2	8 ± 2	39 ± 2
1.3677	-19 ± 2	2 ± 2	33 ± 2
1.3839	-32 ± 2	1 ± 2	21 ± 2
1.4008	-37 ± 2	-4 ± 2	5 ± 2
1.4121	-43 ± 2	-10 ± 2	$0.1 \pm 1.7^*$

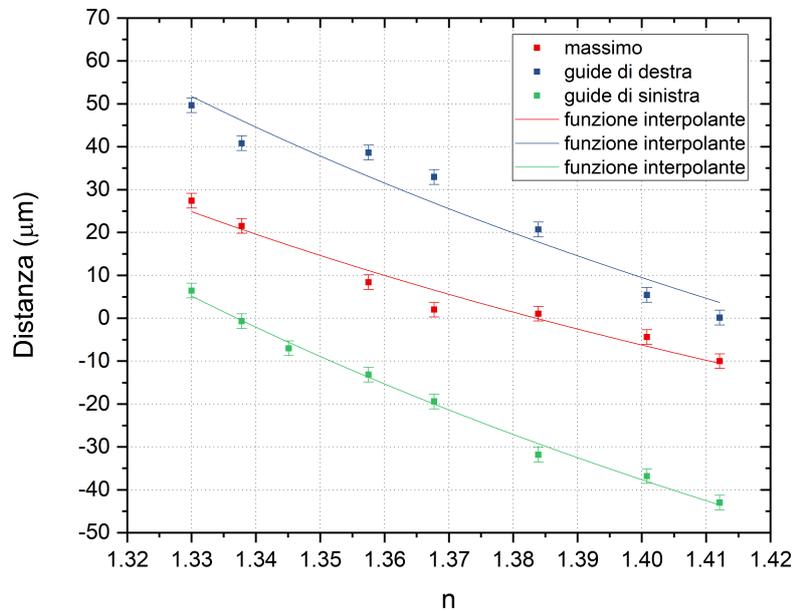


Figura 3.8: Plot dell'interpolazione dei dati riportati in Tabella 3.3 con la funzione definita in (3.5).

Tabella 3.4: Parametri ottenuti dall'interpolazione dei dati in Tabella 3.3.

	Sinistra	Massimo	Destra
A	0.78 ± 0.07	1.1 ± 0.1	1.07 ± 0.03
B	-115 ± 11	-138 ± 19	-187 ± 5
$\chi^2/g.d.l.$	2.8	9.1	0.7

I parametri ottenuti dal fit ci confermano l'accordo complessivo dei dati sperimentali con la legge (3.1). L'interpolazione presenta tuttavia delle compatibilità non ottimali con il valore atteso 1 per quanto riguarda il parametro A: nel caso delle guide di sinistra $\lambda_{sx} = 3.1$ (incompatibile), per quelle di destra $\lambda_{dx} = 2.3$ (compatibilità pessima) e per le guide con

intensità massimale $\lambda_{max} = 1$ (compatibilità ottima).

Per quanto riguarda i valori del χ^2 normalizzato sui gradi di libertà si può notare che l'estimatore che si discosta maggiormente dall'unità è quello che descrive il fit delle guide ad intensità massimale: lo studio dei residui e i risultati qui esposti suggeriscono di fatto che l'analisi dati deve esser perfezionata ma sicuramente l'uso delle guide di massimo è affetto da una componente di errore sistematico maggiore rispetto alle singole analisi eseguite prendendo le guide di sinistra separatamente da quelle di destra.

L'interpolazione sarebbe risultata più soddisfacente se la popolazione statistica analizzata fosse stata più ampia e se si fosse condotto uno studio sistematico dei parametri θ ed L , presenti (3.5), invece di utilizzare valori nominali. L'obiettivo del lavoro di tesi è stato comunque pienamente raggiunto, trattandosi dello studio di fattibilità dell'impiego di questo sistema come sensore di indice di rifrazione con una sensibilità che si può quantificare come:

$$S := \frac{\Delta n}{\Delta d} \sim 0.028 \frac{1}{\mu m}$$

L'analisi dati rivela che ci sono ampi margini di miglioramento ed ottimizzazione sia della procedura di elaborazione dati, sia della progettazione del sensore affinché si possa spingere la sensibilità ben oltre ai valori qui riportati, ma tale ottimizzazione oltre gli scopi della presente tesi.

Capitolo 4

Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi era quello di verificare il funzionamento, la validità e l'affidabilità di un sensore opto-microfluidico di indice di rifrazione completamente integrato in un cristallo di niobato di litio, in grado di sfruttare le potenzialità dell'ottica integrata in combinazione con quelle della microfluidica.

La prima parte di questo lavoro ha coinvolto la fabbricazione del dispositivo opto microfluidico, in particolare la chiusura del campione con PDMS e vetro, e successivamente la funzionalizzazione delle superfici dei canali.

Completata tale fase preliminare si è passati alla realizzazione del circuito ottico e del setup microfluidico: per verificare che la geometria del sistema permettesse di correlare i parametri costruttivi in gioco (si veda Figura 3.1) all'indice di rifrazione n_L del fluido introdotto nel canale microfluidico e dunque per scoprire se l'analisi ottica delle guide d'onda fosse sensibile ad n_L , si è studiato il segnale laser uscente dal chip in modo tale da poter esaminare la luce rifratta a causa dell'interazione di questa con il microcanale. L'apparato utilizzato all'inizio di questo lavoro, dotato di una fenditura mobile per isolare le singole guide illuminate, si è rivelato insoddisfacente: la confrontabilità della lunghezza d'onda della *output waveguide* con la larghezza della fenditura introduceva problemi di diffrazione durante l'acquisizione dell'immagine. Tale problema avrebbe dunque falsato la successiva analisi delle fotografie e ha imposto la conseguente eliminazione della fenditura stessa.

I dati raccolti sono stati acquisiti attraverso l'utilizzo di un fotodiodo e di un amplificatore lock-in in grado di amplificare l'ampiezza del segnale e di isolarlo dal rumore di background indesiderato, e nel medesimo intervallo di tempo sono state scattate fotografie 2D delle guide rilevate attraverso l'utilizzo del CCD.

I dati acquisiti hanno mostrato che il sensore opto-microfluidico di indice di rifrazione oltre ad essere sensibile al passaggio di un fluido, risulta anche essere un "rivelatore di indice di rifrazione" performante con una sensibilità alla variazione di indice che permette di apprezzare sempre almeno 1/100 e nei casi migliori 1/1000. Il presente lavoro di tesi ha anche permesso di evidenziare quale siano gli artefatti di misura che potenzialmente possono influire sulle misure stesse, mostrando anche la migliore strada per minimizzarli e quali parametri di fabbricazione è opportuno ottimizzare (larghezza del canale e numero di guide di output).

Come si può osservare dalla Tabella 3.4 dal test del χ^2 si evince che le interpolazioni effettuate tramite la funzione (3.5) non possono essere considerate ottimali nonostante si noti un accordo complessivo tra dati sperimentali e legge teorica attesa.

Le motivazioni di questo disaccordo possono essere individuate sicuramente in una indagine statistica molto limitata: per eseguire il fit abbiamo utilizzato sette punti corrispondenti a sette diversi valori percentuali di concentrazione di CaCl_2 in acqua, in particolare 0%, 2%, 10%, 14%, 20%, 26%, 30%.

Il presente lavoro di tesi mirava a dimostrare la fattibilità dell'impiego di tale dispositivo come sensore di indice di rifrazione e non la sua ottimizzazione e ne consegue dunque che non

era oggetto della presente tesi quello di effettuare un'indagine statistica ampia e dettagliata.

L'analisi condotta ha però fornito importanti spunti evidenziando che l'indagine statistica può essere migliorata agendo direttamente sul design del circuito opto-microfluidico integrato nel niobato di litio. Una soluzione potrebbe essere quella di "infittire" le guide d'onda durante il processo di fabbricazione del cristallo, in modo da ottenere più punti di campionatura a parità di distanze considerate; un'altra soluzione è quella di allargare il canale microfluidico in modo tale da ottenere una curva gaussiana con maggior ampiezza.

Questo lavoro di tesi oltre ad aver raggiunto alcuni degli obiettivi prefissati, ha anche aperto nuove prospettive per l'implementazione ed il miglioramento di un sensore opto-microfluidico di indice di rifrazione più preciso ed accurato in modo da poter sviluppare ulteriormente quanto già osservato in questa tesi. Queste nuove modalità di utilizzo sono interessanti anche a livello interdisciplinare, diventando quindi oggetto di possibili studi futuri.

Capitolo 5

Appendice

Tabella 5.1: Intensità delle singole guide d'onda normalizzate sulla somma dell'intensità totale per ogni valore percentuale della concentrazione di $CaCl_2$ in acqua. dove I_g si riferisce alla guida numero g . Gli errori associati sono stati calcolati tramite propagazione degli errori.

n_L	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_6	I_6	I_6
1.33	0.042 ± 0.002	0.213 ± 0.004	0.318 ± 0.004	0.221 ± 0.004	0.21 ± 0.01	—	—	—	—
1.3378	0.040 ± 0.002	0.11 ± 0.02	0.46 ± 0.02	0.16 ± 0.03	0.24 ± 0.01	—	—	—	—
1.3451	—	0.063 ± 0.003	0.23 ± 0.02	0.26 ± 0.01	0.30 ± 0.02	0.14 ± 0.01	—	—	—
1.3575	—	0.093 ± 0.004	0.068 ± 0.007	0.24 ± 0.01	0.28 ± 0.03	0.26 ± 0.01	0.062 ± 0.004	—	—
1.3677	—	—	0.097 ± 0.004	0.306 ± 0.004	0.20 ± 0.02	0.3 ± 0.02	0.27 ± 0.02	0.052 ± 0.004	—
1.3839	—	—	—	0.051 ± 0.007	0.068 ± 0.007	0.082 ± 0.005	0.31 ± 0.01	0.43 ± 0.03	0.065 ± 0.003
1.4008	—	—	—	—	0.027 ± 0.004	0.061 ± 0.004	0.33 ± 0.01	0.46 ± 0.02	0.12 ± 0.02
1.4121	—	—	—	—	0.008 ± 0.001	0.069 ± 0.002	0.331 ± 0.006	0.42 ± 0.01	0.17 ± 0.01

Bibliografia

- [1] Giacomo Bettella, Gianluca Pozza, Sebastian Kroesen, et al., *Lithium niobate micro-machining for the fabrication of microfluidic droplet generators*, *Micromachines*, 8:185, 2017.
- [2] Giacomo Bettella, *Integrated opto-microfluidics lab-on-a-chip in lithium niobate for droplet generation and sensing*, Tesi di dottorato, Università di Padova, 2016.
- [3] Riccardo Zamboni, *Study of light driven phenomena for optofluidic applications in Lab-On-a-Chip platforms in lithium niobate*, Tesi di dottorato, Università di Padova, 2019.
- [4] R. S. Weis e T. K. Gaylord, *Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure*, School of Electrical Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta (USA), 1985.
- [5] Peter R. Lang, Yi Liu, *Soft matter at aqueous interfaces*, Springer, Berlino (Germania), 2016.
- [6] Armin Rauber, *Chemistry and physics of lithium niobate*, *Current topics in materials science* 1, 1978.
- [7] B.T. Matthias e J.P. Remeika, *Phys. Rev.* **76**, pp. 1886-1887, 1949.
- [8] K. Nassau, H.J. Levinstein e G.M. Loiacono, *Photonic applications of lithium niobate crystals*, *J. Chem. Phys. Solids* **27**, pp. 983-988, 1966.
- [9] RS Weis and TK Gaylord, *Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure*, *Applied Physics A*, 37(4), 1985.
- [10] Bettella, Zamboni, Pozza, Zalton, Montevecchi, Pierno, Mistura, Sada, Chauvet, *LiNbO₃ integrated system for opto-microfluidic sensing*, *SENSOR AND ACTUATOR B: Chemical*, Volume **282**, pp. 391-398, 1 Marzo 2019.