



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Controllo del moto di gocce su cristalli di  $\text{Fe:LiNbO}_3$

mediante fasci laser

Relatore

Prof. Giampaolo Mistura

Laureando

Giacomo Paganini

Anno Accademico 2018/2019



# Indice

<b>1</b>	<b>Niobato di Litio</b>	<b>2</b>
1.1	Composizione chimica . . . . .	2
1.2	Effetto fotovoltaico . . . . .	2
1.3	Modello centrale di trasporto di carica . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Concetti di wetting e LIS</b>	<b>4</b>
2.1	Tensione superficiale . . . . .	4
2.2	Wetting . . . . .	5
2.3	Electrowetting . . . . .	5
2.4	Optowetting . . . . .	6
2.5	LIS . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Metodo sperimentale</b>	<b>8</b>
3.1	Preparazione del campione . . . . .	8
3.2	Funzionalizzazione idrofoba . . . . .	10
3.3	Set up sperimentale . . . . .	11
3.4	Metodologia di acquisizione delle misure . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Risultati</b>	<b>16</b>
4.1	Angolo di contatto statico . . . . .	16
4.2	Distanza di attrazione . . . . .	17
4.3	Scivolamento . . . . .	18
4.4	Pinning . . . . .	19
4.5	Traccia rettilinea . . . . .	21



# Introduzione

Sin dall'avvento della microfluidica, avvenuto circa due decenni fa, c'è stato un incremento importante nell'interesse, nello studio e nello sviluppo di strumenti che permettessero il controllo, a scale micrometriche, di flussi fluidici di vario genere. Questo successo è dovuto principalmente alla capacità, che queste nuove tecnologie mettevano a disposizione, di ridurre i volumi dei reagenti in gioco, fino alle unità di nanolitri e femtolitri, con una conseguente riduzione dei tempi necessari per l'esecuzione di una comune operazione di laboratorio.

Fra le numerose tecniche sviluppate, l'elettrowetting (EW) si è distinto per la possibilità di manipolare efficacemente la bagnabilità di singole gocce di un elettrolita, utilizzando differenze di potenziale [6]. In particolare, con l'applicazione di uno strato dielettrico su un elettrodo (EWOD), è possibile manipolare una goccia d'acqua applicando della tensione tra un elettrodo e un generatore elettrico.

L'elettrowetting necessita l'implementazione di un pattern di elettrodi all'interno di un chip microfluidico; tale struttura risulta poi fissata e non rimuovibile o rimappabile, e per poter modificare le modalità di manipolazione del fluido è necessario modificare gli elettrodi nel substrato del chip.

La soluzione a questo impedimento è fornita dall'optofluidica, che si occupa della manipolazione di fluidi mediante fasci luminosi.

In questo lavoro di tesi si sfrutta l'innovativo concetto di *optowetting* per la realizzazione e la caratterizzazione di un dispositivo dedicato. L'obiettivo del progetto consiste nello studio del niobato di litio, come substrato del dispositivo, e lo studio delle sue proprietà fotovoltaiche come mezzo per la realizzazione di un elettrodo virtuale temporaneo. In particolare si vuole investigare il comportamento di un layer dielettrico che, diversamente dalla maggioranza delle applicazioni in EWOD, non sia solido, bensì fluido, e quindi presenti una bassa isteresi dell'angolo di contatto. Ciò permette una migliore manipolazione dinamica della goccia.

L'effetto fotovoltaico consiste nella creazione di una corrente elettrica all'interno di un materiale, qualora sia esposto ad un fascio di luce coerente di specifica lunghezza d'onda. I portatori di carica eccitati si muovono all'interno della regione illuminata, accumulandosi ai bordi del cristallo, in corrispondenza della zona illuminata, le cariche generano un campo elettrostatico locale. Viene inoltre scelto un cristallo drogato con ferro, che viene incorporato nei suoi ioni  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ : questi agiscono come donori e accettori di carica, rendendo possibile l'ottenimento di campi elettrici fino a  $10^6$  V/m. Il principale vantaggio del niobato di litio come substrato, è la sua alta riconfigurabilità: la distribuzione di carica generata da una precedente illuminazione può essere facilmente cancellata con una illuminazione uniforme sulla superficie del campione.

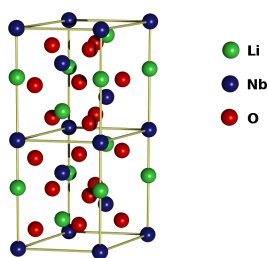
# Capitolo 1

## Niobato di Litio

*In questo capitolo si discutono le principali caratteristiche fisiche, chimiche e ottiche del cristallo di niobato di litio. Nel paragrafo finale si approfondisce la proprietà più rilevante nel lavoro di tesi, l'effetto fotovoltaico, e la sua dipendenza dal drogaggio di ferro.*

### 1.1 Composizione chimica

Il niobato di litio ( $\text{LiNbO}_3$ ), è il sale di litio dell'acido niobico ( $\text{HNB}_3$ ). È un materiale sintetico originato dal sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ . È incolore, insolubile in acqua o in solventi organici e presenta un'ottima stabilità chimica. La sua densità è pari a 4.65 g/mol e possiede una struttura cristallina trigonale, priva di simmetria di inversione. Dal punto di vista ottico, il cristallo possiede qualità di birifrangenza, dipendente in minima parte dalla temperatura, ed è trasparente a lunghezze d'onda fra 350 nm e 5200 nm. Quest'ultimo parametro si mostra molto importante nei seguenti capitoli, quando si andrà a illuminare il niobato con luce coerente nel visibile. Il niobato presenta importanti proprietà di piezoelettricità, piroelettricità e fotoelettricità. Di quest'ultima in particolare ne verranno utilizzati gli effetti, ai fini del lavoro di tesi, come spiegato nei successivi capitoli.



**Figura 1.1:** Reticolo del Niobato di Litio

### 1.2 Effetto fotovoltaico

L'effetto fotovoltaico di bulk, osservabile nel niobato di litio in seguito all'esposizione del cristallo ad una sorgente di luce coerente, consiste nell'insorgere di una corrente stazionaria proporzionale al tempo di esposizione e al coefficiente di assorbimento del materiale. È un effetto che si origina dall'asimmetria della struttura cristallina, con conseguente asimmetria delle bande di energia degli ioni adiacenti. Gli elettroni fotoeccitati, dunque, si muoveranno verso una direzione preferenziale, rappresentata

dalla direzione positiva dell'asse ottico del materiale ( $\hat{z}$  o  $\hat{c}$ ). La densità di corrente totale  $j_{\text{TOT}}$  si ottiene dal contributo di tre componenti distinte. La prima è la corrente di drift, descritta dalle seguenti relazioni:

$$j_{\text{drift}} = \hat{\sigma}E \quad (1.1) \quad \hat{\sigma} = e\hat{\mu}_{e,h}N_{e,h} \quad (1.2)$$

dove  $\hat{\sigma}$  è il tensore conduttività,  $N_{e,h}$  la densità dei portatori di carica,  $E$  è il campo dato dai contributi di carica spaziale, piroelettrico e esterno; la seconda è la componente di diffusione  $j_{\text{diff}}$  che dipende dalle dimensioni del pattern di luce usato ed è trascurabile per pattern di dimensioni superiori al micrometro. Infine si deve considerare la componente fotovoltaica  $j_{\text{ph}} = \beta_{ijk}e_j e_k^*$  dove  $\beta$  rappresenta il tensore fotovoltaico e  $e_j$  e  $e_k$  sono i versori delle onde elettromagnetiche che illuminano il substrato.

### 1.3 Modello centrale di trasporto di carica

Un aspetto notevole, che incide significativamente sull'effetto fotoelettrico, è il comportamento del niobato di litio sotto l'azione di un drogaggio. I campi locali generati dalla carica fotoelettrica in assenza di drogaggio, infatti, risultano dell'ordine di grandezza di  $10^4 - 10^5$  V/m. È stato mostrato in letteratura che, drogando il niobato di litio tramite metalli di transizione, in particolare il ferro, si è riusciti a raggiungere intensità del campo fino a  $10^6$  V/m [7]. Il meccanismo di trasporto di carica, per intensità luminose inferiori a  $10^6$  W/m<sup>2</sup>, è ben descritto dal modello ad un centro <sup>1</sup>, che si può riassumere come segue. All'interno del reticolo di LiNbO<sub>3</sub>, le impurità di ferro si presentano in due stati di valenza, Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup>, che sono rispettivamente gli accettori e i donori dei portatori di carica negativa, e ne governano il trasporto. Siano  $N_{\text{Fe}^{2+}}$  e  $N_{\text{Fe}^{3+}}$  rispettivamente le concentrazioni di donori e accettori, con  $N_{\text{Fe}^{2+}}(0)$  la concentrazione iniziale in assenza di illuminazione, considerando  $N_{e,h} \ll N_{\text{Fe}^{2+}}$ , si può applicare una *approssimazione adiabatica*:  $N_{e,h}$  raggiunge istantaneamente l'equilibrio dopo l'accensione della sorgente luminosa. Inoltre è possibile considerare  $\frac{\partial N_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} \sim 0$  e, utilizzando la (1.2), è possibile ricavare che la conduttività totale nel niobato di litio drogato con ferro risulta:

$$\sigma = e\hat{\mu}_{e,h} \frac{sI}{\gamma_{e,h}} \frac{N_{\text{Fe}^{2+}}}{N_{\text{Fe}^{3+}}} + e\hat{\mu}_{e,h} \frac{\beta_{\text{T}}}{\gamma_{e,h}} \frac{N_{\text{Fe}^{2+}}}{N_{\text{Fe}^{3+}}} = \sigma_{\text{dark}} + \sigma_{\text{light}} \quad (1.3)$$

con  $\gamma_{e,h}$  il fotone eccitatore,  $s$  la sua sezione d'urto,  $I$  l'intensità luminosa e  $\beta_{\text{T}}$  il rate di produzione termico. Entrambi i termini dipendono dal grado di riduzione  $\frac{N_{\text{Fe}^{2+}}}{N_{\text{Fe}^{3+}}}$  che, insieme all'intensità della luce usata, determina i tempi di risposta del materiale. Inoltre, a temperatura ambiente, l'eccitazione termica è trascurabile, e dunque  $\sigma_{\text{dark}} \ll \sigma_{\text{light}}$ . Inoltre l'intensità dei campi elettrici indotti dalla luce dipendono dalla parità di ioni accettori Fe<sup>2</sup> nel materiale ed è stato già dimostrato in letteratura [9] che la risposta del materiale risulta ottimizzata per una concentrazione di ferro pari a 0.1% mol.

<sup>1</sup> Modello nel quale si considera che solo un tipo di ioni contribuiscono all'effetto fotovoltaico. Nel caso del Fe:LiNbO<sub>3</sub> il ruolo dominante è svolto dal ferro..

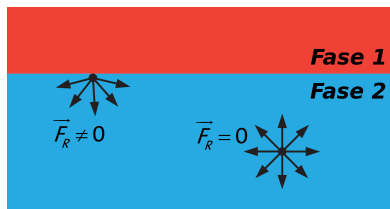
## Capitolo 2

# Concetti di wetting e LIS

*In questo capitolo si introduce il concetto di tensione superficiale e si descrive il meccanismo di wetting di una superficie da parte di un fluido. Si espongono poi i metodi di elettrowetting e di optowetting, per la modifica della bagnabilità e infine si descrive la struttura della superficie dielettrica utilizzata, la LIS.*

### 2.1 Tensione superficiale

La tensione superficiale è una dell'interfaccia presente fra due fluidi immiscibili, e ne rappresenta la propensione a occupare la minore area possibile. Si può pensare alla superficie di una delle due fasi come una membrana elastica tesa, una bolla di sapone o un palloncino. L'origine della tensione superficiale è da ricercarsi quasi esclusivamente nelle forze di attrazione fra molecole dello stesso fluido (Van der Waals, London, legami a idrogeno, etc.) e si definisce come la densità superficiale di energia.



**Figura 2.1:** Forze intermolecolari in presenza di interfaccia

Prendiamo in esame il caso specifico che si andrà a caratterizzare nei prossimi capitoli: una goccia d'acqua circondata da aria. Una molecola nella fase liquida, isotropicamente circondata da altre molecole della stessa specie chimica, sarà soggetta a un'energia di legame  $E$ , mentre una molecola in prossimità dell'interfaccia, sarà soggetta a un'energia pari a  $E/2$ , come mostrato in figura 2.1. La tensione superficiale  $\gamma$  si può ricavare come in lavoro speso, per unità d'area, per trasportare una goccia dal bulk alla superficie.

Risulta dunque che:

$$\gamma \simeq \frac{E}{2a}$$

dove  $a$  è l'area esposta. Diventa dunque evidente che la goccia, immersa in un altro fluido (nel nostro caso l'aria), tenderà a diminuire il rapporto fra volume e superficie, avvicinandosi quanto più possibile ad una sfera [1].



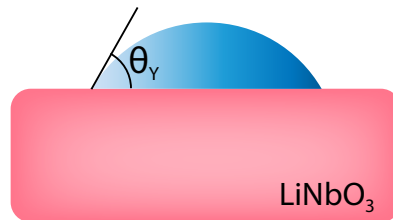
Un'importante conseguenza della tensione superficiale è la differenza di pressione  $\Delta p$  che si genera tra le due regioni dell'interfaccia a causa della sua curvatura di capillarità. Questa è descritta dalla legge di Laplace:

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.1)$$

dove  $R_1$  e  $R_2$  sono i raggi di curvatura dell'interfaccia

## 2.2 Wetting

La nozione di *wetting*, enunciata per la prima volta due secoli fa da Young, descrive come una goccia di liquido si dispone, una volta depositata su una superficie solida, in un sistema caratterizzato da tre differenti interfacce: solido-liquido, solido-vapore e liquido-vapore, come mostrato in figura 2.2.



**Figura 2.2:** Goccia d'acqua su niobato di litio

La linea sulla quale sono presenti le tre fasi è definita *linea di contatto* e delimita l'area del solido che è bagnata dal liquido. Il wetting può essere quantificato dall'angolo di contatto che insiste fra il piano solido e la tangente al profilo della goccia nel punto di contatto fra le tre interfacce [2]. Questo si definisce come *angolo di Young* o angolo di contatto statico  $\theta_Y$ , e si ricava dall'equilibrio dinamico fra le tensioni superficiali delle tre interfacce, espresso dalla relazione di Young [3]:

$$\gamma_{SV} = \cos(\theta_Y)\gamma_{LV} + \gamma_{SL} \quad (2.2)$$

La *wettability* è definita a partire dall'angolo di contatto come segue, scegliendo come fase liquida l'acqua pura:

- $\theta_Y < 90^\circ$  la superficie si dice *idrofila*
- $90^\circ < \theta_Y < 150^\circ$  la superficie si dice *idrofoba*
- $\theta_Y > 150^\circ$  la superficie si dice *super idrofoba*

## 2.3 Electrowetting

Il fenomeno dell'*elettrowetting* emerge per la prima volta in uno studio condotto da Lippmann nel 1875, e venne successivamente sviluppato negli anni novanta da Berge [4]. La tecnica è basata sull'applicazione di una differenza di potenziale tra

due elettrodi metallici, uno in contatto con un goccia di liquido, e uno in contatto con un materiale metallico, sul quale è poggiata la goccia. Quando la tensione viene applicata, si genera una distribuzione di carica sull'interfaccia solido-liquido. Grazie all'applicazione di un dielettrico sulla superficie si può rimuovere l'effetto dell'elettrolisi sull'acqua, ottenendo dunque un meccanismo di funzionamento noto come EWOD (*electrowetting on dielectric*). La bagnabilità subisce una variazione locale a causa dell'effetto della forza elettrostatica. Si assume il sistema come due condensatori in serie: l'interfaccia solido-dielettrico e il dielettrico. La capacità per unità d'area che si ottiene per l'interfaccia è  $c_H = \varepsilon_0 \varepsilon_1 / d_H$ , con  $\varepsilon_1$  costante dielettrica del liquido e  $d_H$  lo spessore della distribuzione. Mentre per il secondo condensatore si ottiene  $c_H = \varepsilon_0 \varepsilon_d / d$  con  $\varepsilon_d$  costante dielettrica del dielettrico e  $d$  spessore del dielettrico. Si dimostra che, assumendo  $d_H \ll d$ , si può ricavare, al variare del voltaggio  $V$ , un valore efficace di tensione superficiale tra l'interfaccia solido-liquido, e da questa, utilizzando la (2.2), si ottiene:

$$\cos(\theta) = \cos(\theta_Y) + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_d}{2d\gamma_{LV}} V^2$$

Questa relazione è valida solo per bassi voltaggi, in quanto l'angolo di contatto del liquido raggiunge la saturazione molto velocemente.

## 2.4 Optowetting

Come già menzionato l'electrowetting permette una alterazione della bagnabilità di un substrato da parte di un fluido polare. Tuttavia, nonostante l'electrowetting sia una delle tecnologie più sviluppate nel campo della manipolazione di liquidi, presenta alcuni svantaggi che impediscono una semplice implementazione nelle operazioni più svariate. Gli esperimenti basati su EWOD necessitano la fabbricazione di elettrodi specifiche non sono modificabili e riadattabili a una diversa applicazione. La tesi dunque si propone di sfruttare una metodologia alternativa all'electrowetting, denominata *optowetting*: questa consiste nell'attivazione ottica di un campo elettrostatico locale per effetto fotoelettrico, tramite utilizzo di luce coerente polarizzata.

Come menzionato in 1.2, l'effetto fotovoltaico aumenta significativamente utilizzando cristalli di niobato di litio drogati con ferro, dunque si utilizzerà, nella fase di acquisizione di misure, un cristallo di questa tipologia.

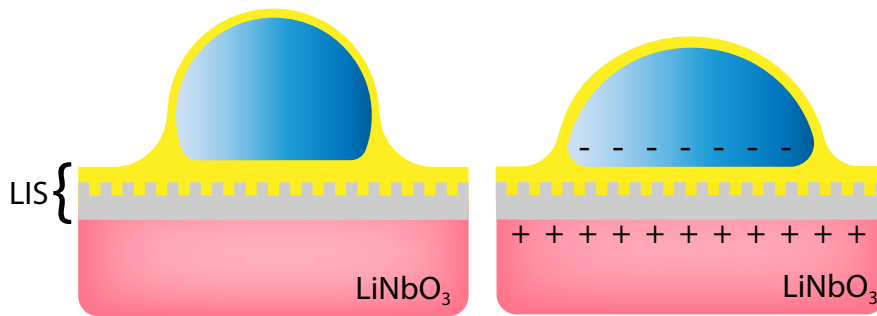
## 2.5 LIS

La tesi si propone di osservare il fenomeno di optowetting e della bagnabilità modulabile. Per una efficace modulazione è necessario depositare sul niobato di litio, un layer dielettrico che impedisca alla carica accumulata sul substrato di disperdersi, in seguito alla deposizione della goccia.

Nella scelta del materiale dielettrico è necessario tenere in considerazione il volume delle gocce d'acqua e l'isteresi dell'angolo di contatto: per un coating idrofobo solido,

come per esempio l'OTS<sup>1</sup>, l'isteresi è tale da permettere lo scivolamento, a 90° gradi di inclinazione, per volumi d'acqua prossimi ai 10 µl o superiori. Tuttavia lavoro di tesi si avvale, nella prima parte, di misure di angoli di contatto, che perderebbero di significato se la goccia si allontanasse in modo evidente da un profilo a sezione sferica. Questo accade sotto effetto della forza peso della goccia, per volumi maggiori di 5 – 6 µl. Durante la seconda parte si vuole studiare il moto delle gocce, per effetto della forza peso, sul campione di niobato di litio inclinato. Per rendere le due parti consistenti tra di loro, è necessario realizzare un coating che permetta lo scivolamento di volumi di 1 – 2 µl a angoli di inclinazione di circa 45°,

Per questo lavoro di tesi si sceglie quindi una LIS (*Liquid impregnated surface*). Questo coating è costituito di due fasi distinte: un filtro poroso o una superficie sulla quale è disegnato un pattern regolare (colonnine o fori) di dimensioni micrometriche, e un olio, più viscoso dell'acqua, che sia chimicamente affine al materiale del filtro. Una volta impregnato il filtro con l'olio si ottiene una superficie virtualmente fluida e quindi atomicamente piana; il vantaggio rispetto a una comune superficie lubrificata è la possibilità di evitare il drenaggio dell'olio, che rimane diffuso nel filtro e non è portato a scivolare via.



**Figura 2.3:** Wetting della goccia d'acqua su LIS, prima e dopo la fotoeccitazione

<sup>1</sup> Abbreviazione di *Tricloro(octadecil)silano*, un composto chimico inorganico di formula bruta C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Cl<sub>3</sub>Si. Presenta una molecola anfipatica con lunga catena alchilica, perciò si presta alla funzionalizzazione idrofoba di superfici idrofile.

## Capitolo 3

# Metodo sperimentale

*Questo capitolo è dedicato inizialmente ad alcuni cenni sulla preparazione dei campioni. La seconda parte contiene una descrizione delle due componenti dell'apparato: la prima per la deposizione della goccia e la seconda per la registrazione delle immagini. Infine si descrive la metodologia di acquisizione dati.*

### 3.1 Preparazione del campione

Il substrato di niobato di litio utilizzato in questo lavoro di tesi è un campione del cristallo, ottenuto dal taglio e successiva lappatura di una *boule* precedentemente drogata con ferro.

La *boule* viene cresciuta tramite tecnica Czochralski, la cui paternità si deve al chimico polacco Jon Czochralski, che per primo la utilizzò, nel 1916. Questa tecnica si basa sul principio della solidificazione controllata della fase liquida, intorno a un *germe* del cristallo che si desidera ottenere. Il germe viene posizionato su un sostegno di alluminio all'interno di una fornace verticale, che permette il raggiungimento del punto di fusione del niobato di litio, a circa 1260°C. I vari elementi del cristallo sono posizionati all'interno della fornace, pronti per essere cristallizzati; fra questi è anche incluso il ferro drogante, in concentrazione del 0.1%, cioè  $18.8 \cdot 10^{18}$  at/cm<sup>3</sup>. Una volta raggiunta la temperatura critica, maggiore di quella di fusione, il germe è lentamente inserito all'interno della fornace, fino al contatto con i materiali fusi. A questo punto il supporto di alluminio è sollevato a una velocità costante, nell'ordine dei mm all'ora: se l'equilibrio termico è tale per cui il rate di fusione è vicino al rate di solidificazione, si induce una solidificazione controllata del materiale fuso, che si dispone in modo da riprodurre la struttura cristallina del germe. Nel caso del niobato di litio, terminata la solidificazione si ottiene una *boule* del diametro di circa 2cm, che presenta un cristallo con poche parti per milione di impurità; questa viene tagliata ortogonalmente alla direzione cristallografica  $\hat{z}$ , che corrisponde anche alla direzione di crescita, ricavando un campione grezzo dello spessore di circa 2mm e diametro uguale a quello della *boule* originale.

Il processo di lappatura, che consiste nell'abrasione e lucidatura del campione, viene effettuato tramite lappatrice Logitech PM5, con dischi di ferro o poliuretano. Il campione viene fissato, tramite resina, a uno strumento detto *jig*, necessario per modulare la forza esercitata dal campione sui dischi abrasivi, e misurare quale spessore è stato abraso dal campione. Il primo passo della lappatura consiste nell'utilizzo del disco di ferro, bagnato con una soluzione contenente particelle di alluminio del diametro di 9  $\mu\text{m}$ : si procede con questo set up, erodendo un massimo spessore di 10  $\mu\text{m}/\text{min}$ , per un totale di 100  $\mu\text{m}$ . Si assume quindi che i difetti introdotti da

questa prima procedura non eccedano il triplo del diametro delle particelle di alluminio, cioè 30  $\mu\text{m}$ . Il secondo passo è analogo al primo, ma si procede con l'utilizzo di una soluzione con sospensione di particolato di diametro inferiore, pari a 3  $\mu\text{m}$ ; per rimuovere i difetti introdotti dalla precedente lavorazione, si erode uno spessore pari a 40  $\mu\text{m}$ . Infine si procede con la lucidatura, tramite disco di poliuretano e sospensione di diametro 0.01  $\mu\text{m}$ : lo spessore abraso in processo è di 10  $\mu\text{m}$ , in modo da rimuovere i difetti introdotti dalla fase antecedente. Si ottiene uno spessore definitivo del campione pari a  $1.231 \pm 0.001$  mm.

A questo punto la superficie del campione è resa sufficientemente trasparente, da rendere possibile uno studio della composizione tramite assorbimento ottico.

Gli ioni ferro  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  fungono da centri foto rifrattivi, dato che agiscono come accettori e donori di carica elettrica. Il cristallo di niobato di litio è trasparente a lunghezze d'onda fra 350 nm e 4500 nm; tuttavia la presenza di drogante introduce delle bande di assorbimento nello spettro del visibile, generate da differenti processi di transizione elettronica, fra  $\text{Fe}^{3+}$  e ossigeno,  $\text{Fe}^{2+}$  e niobio, o fra le stesse famiglie di ioni ferro: le bande si collocano rispettivamente in corrispondenza di 400 nm, 477 nm, 426 – 483 nm (solo  $\text{Fe}^{3+}$ ) e 1128 nm (solo  $\text{Fe}^{2+}$ ).

La misura dello spettro di assorbimento viene eseguita tramite spettrofotometro V-670. Il campione viene illuminato con lunghezze d'onda fra i 190 nm e i 2700 nm. L'intensità trasmessa di una radiazione di intensità incidente  $I_0$  risulta  $I = I_0 \gamma e^{-\alpha d}$ , dove  $\gamma$  è il coefficiente di prima riflessione,  $\alpha$  è il coefficiente di assorbimento e  $d$  è lo spessore del campione. Si dimostra sperimentalmente che, per basse concentrazioni di drogaggio, la legge di Beer-Lambert descrive accuratamente l'effetto sopra enunciato:

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}}^{(\lambda)} = [\text{Fe}^{2+}] \sigma_{\text{Fe}^{2+}}^{(\lambda)} \quad (3.1)$$

dove  $[\text{Fe}^{2+}]$  è la concentrazione di donori di drogante e  $\sigma_{\text{Fe}^{2+}}^{(\lambda)}$  è la sezione d'urto che, per  $\lambda = 532$  nm si dimostra sperimentalmente essere  $(3.95 \pm 0.08) \cdot 10^{-18}$  [8]. Per ottenere il valore del coefficiente di assorbimento si osservano i dati di trasmittanza  $T = \frac{I}{I_0}$  ottenuti dallo spettrofotometro. Per rimuovere il problema del coefficiente di riflessione, indipendente dal drogaggio del campione, si normalizza  $T$  con il valore di trasmittanza  $T_{exp}$  ottenuta dall'analisi dello spettro di assorbimento di un campione di niobato di litio puro; si sceglie inoltre un campione puro di spessore  $d_{exp}$ , uguale a quello del campione drogato. Si può dunque ottenere la seguente semplificazione:

$$\frac{T_{exp}}{T} = \frac{\gamma_{exp} e^{-\alpha_{exp} d_{exp}}}{\gamma e^{-\alpha d}} = e^{-\alpha_{exp} d + \alpha d} = e^{-d(\alpha_{exp} + \alpha)} \quad (3.2)$$

Infine, introducendo l'assorbanza  $A = \log\left(\frac{T_{exp}}{T}\right)$  è possibile ricavare il valore del coefficiente di assorbimento dalla (3.2), come  $\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = A/\ln(10) \cdot d$ .

Dalla legge di Beer-Lambert (3.1) e dalla densità nominale di atomi di ferro nel campione (vedi paragrafo 3.1) si ottiene il seguente grado di riduzione pari a  $R = 9.9 \pm 0.6$ .

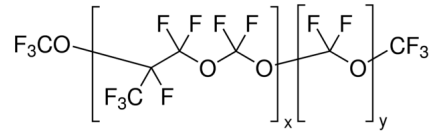
## 3.2 Funzionalizzazione idrofoba

In questo lavoro di tesi sono stati applicati due trattamenti differenti, entrambi non invasivi e non permanenti: il primo è il *parafilm* e il secondo è una LIS fluorurata (vedi paragrafo 2.5). Il primo dei due è stato utilizzato come strumento preliminare per verificare qualitativamente il buon funzionamento del campione e le sue risposte a diversi stimoli luminosi. Il secondo è stato scelto come trattamento definitivo, necessario per una caratterizzazione fine e sistematica dell'effetto fotoelettrico in diverse manipolazioni, anche dinamiche, delle gocce d'acqua.

**Parafilm** Il parafilm è una pellicola semi trasparente composta di cera paraffinica e poliolefine ( $C_nH_{2n}$ ). È una termo plastica autosigillante duttile, malleabile e idrofoba. Viene comunemente utilizzata per sigillare beakers, provette e altri contenitori in vetro, dato che è facilmente adattabile a qualsiasi superficie e la temperatura di attivazione è di circa  $90^\circ\text{C}$ , quindi più bassa del punto di ebollizione di molte soluzioni comuni da laboratorio. Il metodo di applicazione sul niobato consiste in due parti: inizialmente si lava accuratamente il campione di niobato con solventi organici (etanolo o acetone), e si applica sulla faccia  $\hat{z}$  un ritaglio di parafilm precedentemente dilatato, in modo da coprire tutta la superficie. Dopo aver accuratamente pressato il parafilm, per far fuoriuscire ogni traccia d'aria, si pone il campione su una piastra e la si porta a  $90^\circ\text{C}$ . In questa fase è stato posto un portacampione di metallo, della massa approssimativa di 1 kg, fra il niobato e la superficie della piastra, in modo da aumentare l'inerzia termica del sistema e evitare che, per effetto piroelettrico, il campione si danneggi. Raggiunta la temperatura di lavoro si spegne la piastra e si lascia raffreddare il niobato di litio per circa 15 minuti.

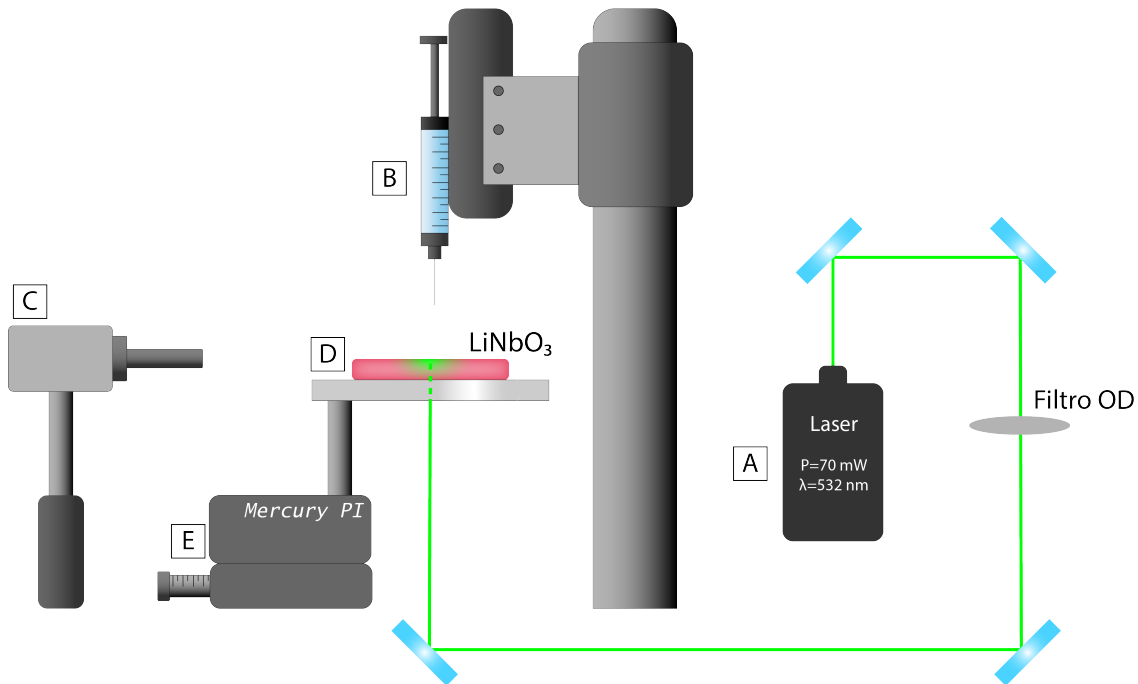
**LIS** La LIS (*Liquid impregnated surface*) scelta per il lavoro è una LIS a base di olio Fomblin<sup>1</sup>, nome commerciale di un olio fluorurato a base di PFPE, di formula  $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2-\text{O})_n-(\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O})_m-\text{CF}_2-\text{OCF}_3$  (vedi figura 3.1). La densità dell'olio è  $1.82 \text{ kg/cm}^3$  e la sua viscosità a  $20^\circ\text{C}$  è pari a 10 cS. Il filtro che si è utilizzato per la realizzazione della LIS è un filtro di spessore  $0.2 \mu\text{m}$  in PTFE ultralaminato (*Steriltech Corporation*), un polimero molto affine al fluoro e dunque molto semplice da impregnare. Per l'applicazione del coating si è depositato, e delicatamente pressato, un ritaglio di filtro sulla superficie del niobato di litio; il ritaglio è stato scelto sufficientemente grande da coprire tutta la faccia del campione. Si è poi generosamente bagnato il filtro con etanolo, così da rendere possibile la rimozione, con minima pressione, delle sacche d'aria intrappolate fra il campione e il filtro. Si è poi lasciato asciugare il filtro per 20 minuti e si è impregnato con circa  $20 \mu\text{l}$  di olio, tramite l'ausilio di micropipetta, mantenendo il campione in posizione orizzontale. Una volta diffuso l'olio su tutto il filtro si è disposto il campione in posizione verticale, per lasciare sgocciolare l'olio in eccesso.

<sup>1</sup> Prodotto in Italia dall'azienda Solvay Specialty Polymers.  
[www.solvay.com/en/brands/fomblin-pfpe-lubricants](http://www.solvay.com/en/brands/fomblin-pfpe-lubricants)



**Figura 3.1:** Struttura chimica del Fomblin

### 3.3 Set up sperimentale



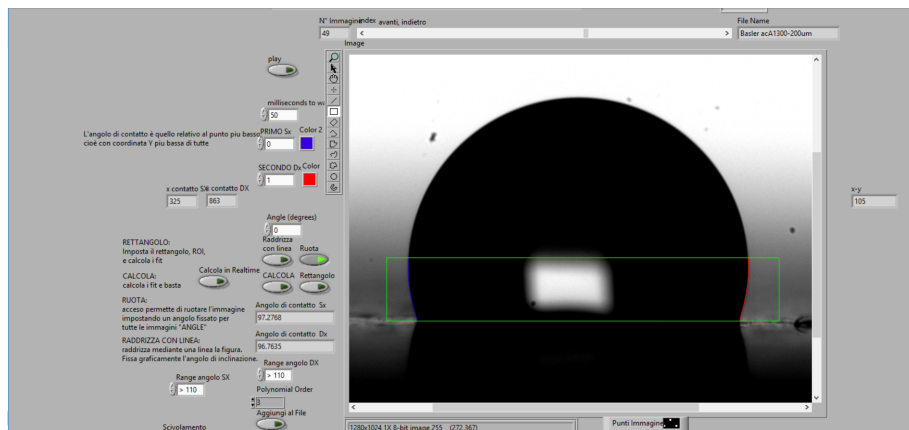
**Figura 3.2:** Apparato sperimentale

Le principali componenti dell'apparato sperimentale sono riportate di seguito. Si osservino i riferimenti in lettera, per l'immagine 3.2:

- Laser allo stato solido Nd:YAG con lunghezza d'onda  $\lambda = 532 \text{ nm}$  e potenza  $70 \pm 3 \text{ mW}$  (misurata di seguito). [vedi **A**]
- Pompa a siringa (*SGE Analytical Science*) con controllo digitale, provvista di tre differenti aghi di diametro 0.2 mm, 0.7 mm e 1.27 mm. Le diverse dimensioni saranno usate per tre diversi intervalli di volume delle gocce d'acqua. [vedi **B**]
- Micro-controller per la pompa (*World Precision Instruments*), per produrre e depositare gocce di liquido di volume controllato. Minimo volume possibile: 50 nl.
- Fotocamera CCD (*Basler acA1300-200um*) necessaria per registrare immagini ingrandite di gocce sul campione. Si ha la disposizione di due differenti

ottiche: un obiettivo telecentrico (ingrandimento ottico  $\times 2$ ) a focale fissa e un teleobiettivo (*Linos MeVis-C* f/1.8 50 mm) con fuoco e apertura modulabili. [vedi **C**]

- Lampada a LED bianca (*Phlox*) con diffusore, per fornire uno sfondo illuminato che contrasti efficacemente con il profilo delle gocce.
- Porta campione A in alluminio con foro di diametro  $d_A = 11.9 \pm 0.4$  mm, necessario per fissare la posizione del campione durante l'illuminazione, che avviene dal basso.
- Porta campione B in polietilene, progettato ad hoc e realizzato tramite stampante 3D, con foro di diametro  $d_B = 14.8 \pm 0.2$  mm e foro longitudinale con alloggiamento per vite di tipo M4. Questo secondo porta campione viene utilizzato per inclinare il niobato di litio ad un angolo fisso, mantenendo l'allineamento con l'asse ottico. [vedi **D**]
- Base di sostegno del porta campione e movimentazione del porta campione. La base di sostegno dispone di tre differenti moduli separati: un sistema di movimentazione macroscopica verticale, un sistema composto da tre micrometri manuali allineati a tre assi ortonormali e un sistema costituito da due micrometri digitali (*Mercury PI M-126.CG*) allineati, il primo all'asse ottico della videocamera e il secondo ortogonale ad esso. [vedi **E**]
- Filtro ottico ( $\lambda = 532$  nm) necessario a schermare il CCD dalla luce, altrimenti troppo intensa, de laser incidente sul campione.
- Lente cilindrica (*Thor Labs*) con raggio di curvatura di 55 mm.



**Figura 3.3:** Interfaccia grafica per misura degli angoli

Il percorso ottico dispone di quattro differenti specchi: i primi due, ciascuno orientato a  $45^\circ$  rispetto al cammino ottico del laser, sono necessari per far compiere al laser una rotazione di  $180^\circ$  rispetto alla direzione di uscita. Dopo i primi due specchi è disposto un sistema rotativo che permette l'introduzione nel cammino ottico di filtri OD, necessari a diminuire l'intensità del laser. In particolare si farà uso di OD 1 e OD 0.5. Gli ultimi due specchi servono rispettivamente per ruotare di altri  $90^\circ$



il cammino del laser e per proiettarlo in verticale, verso il campione di niobato di litio. La lunghezza totale del cammino ottico è di circa 3.2 m

Il laser viene caratterizzato tramite un power meter *FieldMaxII-TO (Coherent)*: la potenza della radiazione emessa risulta  $P_0 = 70 \pm 3$  mW, con errore dato da fluttuazioni temporali sistematiche. Si è inoltre misurata la potenza del laser una volta attraversato il niobato di litio, a pochi millimetri dal campione e risulta  $P_1 = 13.3 \pm 0.7$  mW. Il diametro dello spot del laser, nella posizione in cui verrà poi collocato il niobato di litio, risulta invece  $d = 1.35 \pm 0.01$  mm. L'intensità complessiva e relativo errore da propagazione, rispettivamente prima e dopo il campione, risultano:

$$I_0 = 48.9 \pm 0.4 \text{ W/cm}^2$$

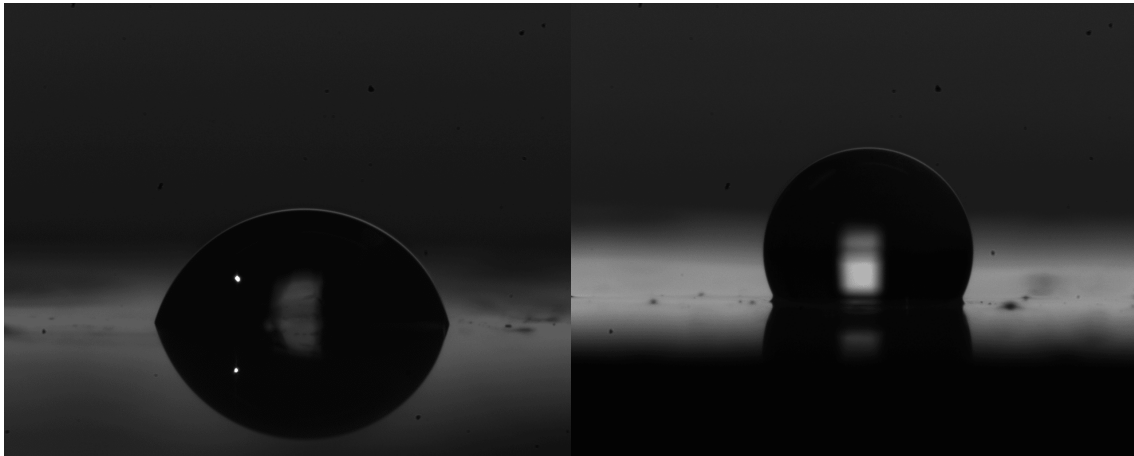
$$I_1 = 9.3 \pm 0.1 \text{ W/cm}^2$$

Si ripete lo stesso procedimento intromettendo nel cammino ottico un filtro ottico OD 0.5. Le intensità ottenute sono le seguenti:

$$I_0^{(0.5)} = 11.3 \pm 0.1 \text{ W/cm}^2$$

$$I_1^{(0.5)} = 0.22 \pm 0.07 \text{ W/cm}^2$$

### 3.4 Metodologia di acquisizione delle misure



(a) Goccia sul semplice niobato di litio

(b) Goccia in presenza di LIS

Dopo la caratterizzazione del niobato di litio, si è testata la bagnabilità del campione, per entrambi i coatings. Il setup in figura 3.2, quando correttamente allineato, permette la deposizione di gocce interamente nel campo visivo della fotocamera. Una volta registrate le immagini si è utilizzato un programma a interfaccia grafica, scritto in LabVIEW<sup>®</sup> (figura 2.1), per la misura degli angoli di contatto; il calcolatore, tramite algoritmi di riconoscimento dell'immagine, interpola il profilo della goccia e, tracciando la retta tangente punto per punto, ricava l'angolo di contatto. Per le misure nelle quali si è resa necessaria una stima delle distanze all'interno del

fotogramma, è stata eseguita una conversione da pixel a millimetri, a partire da una dimensione precedentemente nota che comparisse nel fotogramma interessato.

Le misure preliminari, atte a verificare l'effettivo funzionamento del niobato, sono state fatte su parafilm. Queste consistono nella deposizione sulla superficie, di gocce del volume di 1  $\mu\text{l}$ , inizialmente in assenza di illuminazione e per diversi tempi di esposizione al laser.

Una volta stabilito l'ordine di grandezza dei tempi, tale per cui il fenomeno di wetting sia apprezzabile e riproducibile, si è proceduto con la caratterizzazione dei seguenti parametri, utilizzando sul niobato di litio, il coating LIS:

- **(1.1)** angolo di contatto statico in funzione del tempo di illuminazione
- **(1.2)** angolo di contatto statico in funzione del temp di rilassamento, per tempi di illuminazione intorno ai 30 s
- **(1.3)** distanza massima di attrazione orizzontale, per tempi di illuminazione intorno ai 30 s
- **(1.4)** velocità di scivolamento di gocce di diversi volumi
- **(1.5)** forza di pinning del campione inclinato

Si è infine analizzata la risposta del campione a una illuminazione di forma rettilinea ottenuta introducendo nel cammino ottico la lente cilindrica; dopo di essa il fascio presenta un angolo di divergenza di  $45^\circ$  circa. In questo modo è possibile creare direttamente un pattern di illuminazione, evitando una movimentazione dell'apparato a laser acceso. Si osservi che questa analisi è stata eseguita su parafilm. Le grandezze caratterizzate sono:

- **(2.1)** Angolo di contatto, in assenza di illuminazione
- **(2.2)** Angolo di contatto, per tempi di illuminazione intorno a 1 min
- **(2.3)** Uniformità dell'effetto della traccia, entro la porzione di laser scelta

**Misure per fotoeccitazione** La procedura di acquisizione delle misure di angolo statico segue il medesimo protocollo, sia nel caso il niobato di litio venga precedentemente fotoeccitato, che nel caso in cui si stiano registrando gocce sul niobato scarico:

1. illuminazione del campione per il tempo prestabilito
2. deposizione della goccia in corrispondenza dello spot illuminato
3. registrazione di una serie di immagini, durante e appena dopo la deposizione, per poter osservare l'interrezza del fenomeno
4. asciugatura della goccia tramite foglio ottico assorbente
5. reilluminazione per il tempo prestabilito

Questa procedura è integralmente adottata e reiterata, per le misure **(1.1)**, **(1.2)**, **(1.3)**, **(2.1)**, **(2.2)**, **(2.3)**, con l'eccezione che nel **(1.1)** il tempo di illuminazione è

di volta in volta aumentato, nel (2.1) l'illuminazione non è stata eseguita, nel (1.3) la goccia non è stata depositata in corrispondenza del laser bensì a una distanza variabile nota. Si è poi scelta come distanza di azione del campo la Nel (2.3) invece, le gocce sono state depositate sia al centro che agli estremi della traccia; questo, come si vedrà nel successivo capitolo, è stato necessario per determinare l'uniformità della traccia.

**Misure per scivolamento** La seconda campagna di misure è stata indirizzata all'osservazione della goccia sul niobato di litio, e in particolare sulla LIS, mentre il campione veniva mantenuto in posizione progressivamente più inclinata, agli angoli 30°, 45°, 60° e 75°. Il protocollo adottato è il seguente:

1. illuminazione del campione per il tempo prestabilito
2. inclinazione del portacampione B all'angolo prestabilito
3. movimentazione del portacampione in una posizione che permetta la visualizzazione del campione nella sua interezza, all'interno del frame della videocamera

Questa procedura è integralmente adottata e reiterata, per le misure (1.4) e (1.5) con l'eccezione che nel primo dei due l'illuminazione non è stata eseguita.

Per questa fase di acquisizione si è usato l'obbiettivo a campo largo. Inoltre per la fase (1.4) è stato necessario servirsi di una variante del programma in LabView, che registrasse la posizione della goccia, su frame consecutivi, con periodo di 0.2 ns.

Durante le fasi di illuminazione campione si è utilizzato un supporto nero di plastica che l'operatore faceva scivolare orizzontalmente, intromettendosi nel cammino ottico del laser, per iniziare o terminare un certo periodo di fotoeccitazione. Si stima che il tempo di risposta dell'operatore fosse di 0.5 s e si è deciso di utilizzare questo valore come errore massimo per ciascun tempo di illuminazione del campione. Diversamente, i tempi stimati come multipli del frame rate di acquisizione del CCD, portano un errore che si è supposto trascurabile, essendo la scheda di timing della fotocamera precisa fino a 7 ordini di grandezza in meno dei tempi caratteristici del lavoro in tesi, i decimi di secondi.

# Capitolo 4

## Risultati

*In questo capitolo si riassumono i risultati sperimentali, suddivisi per metodologia di acquisizione e ordinati dal più genericamente descrittivo, cioè il semplice angolo di contatto, fino al più caratteristico per il lavoro di tesi, cioè l'uniformità della traccia rettilinea.*

### 4.1 Angolo di contatto statico

Come descritto nel paragrafo 3.4, è stato necessario caratterizzare l'angolo di contatto *a riposo*  $\theta_0$  delle gocce, in presenza della LIS e in assenza di alcuna eccitazione, fotoelettrica o gravitazionale. La misura ripetuta di 20 gocce restituisce il seguente risultato:

$$\theta_0 = 112^\circ \pm 2^\circ$$

Questo valore è stato misurato ad una temperatura di 27°C e una umidità ambientale intorno al 65%. Dato che l'oscillazione di questi parametri, nell'ambiente di misura, si è mantenuta entro il 10%, si considera  $\theta_0$  come buona stima di angolo di contatto statico a riposo, per tutta la durata del lavoro di tesi.

Per la caratterizzazione dell'angolo di contatto statico in funzione del tempo di illuminazione, è stata condotta una misura sistematica dell'angolo di contatto, per 7 differenti tempi di illuminazione: per ciascuno di essi si sono acquisiti gli angoli di contatto di 10 gocce.

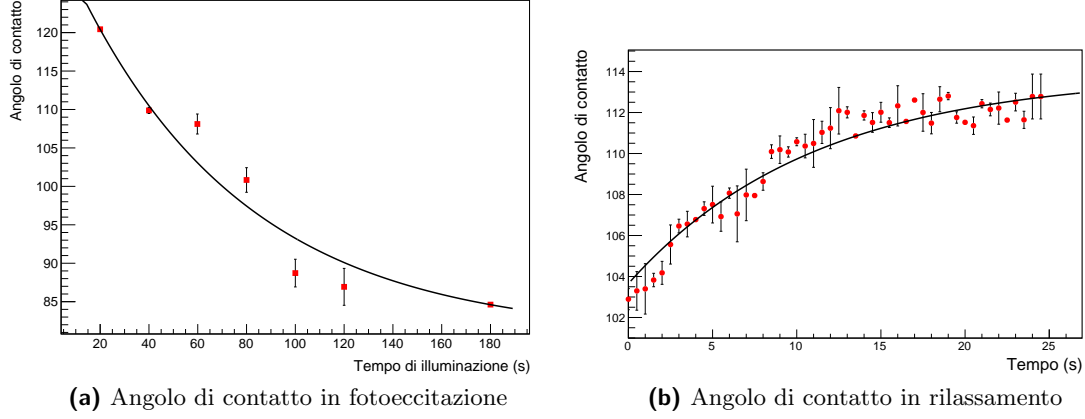
Si è dunque eseguita una regressione esponenziale, tramite il metodo di convergenza *NonLinearModelFit*, fornito da Wolfram<sup>TM</sup> Mathematica<sup>®</sup>; la regressione è data da:

$$\theta(x) = A + Be^{Cx} \tag{4.1}$$

Si riportano i punti, in sovrapposizione al fit, in figura 4.1a; i parametri, con relativo errore, si riportano in tabella 4.1. Si ottiene dunque un andamento esponenziale dell'angolo di contatto, con il valore di saturazione rappresentato dal parametro **A** del fit. Si può affermare che l'angolo di contatto raggiunge saturazione in circa 3 minuti, e che la risoluzione, data da  $\Delta\theta = \theta_0 - A$ , risulta di circa 30°.

**Tabella 4.1:** parametri del fit di eccitazione

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C(1/s)</b>
$81^\circ \pm 2^\circ$	$53^\circ \pm 1^\circ$	$-0.014 \pm 0.002$

**Figura 4.1**

Per le misure di rilassamento si è seguito lo stesso procedimento e la regressione esponenziale data da (4.1) si è dimostrata una buona descrizione del fenomeno. Si osservi che questo campione di misure è sensibilmente più fitto, numericamente, degli angoli durante fotoeccitazione. Questo è dovuto in parte alla difficoltà che presenta la fase di illuminazione e alla bassa riproducibilità dell'angolo di contatto, per tempi intorno ai 120 s o maggiori: in alcuni casi le misure di angolo venivano falsate fino a un fattore 2.

Si riporta in figura 4.1b le misure di angolo di contatto, in sovrapposizione al fit che ne deriva, mentre in tabella 4.2 sono riportati i parametri del fit. Si osservi che l'angolo in saturazione, rappresentato nuovamente dal parametro **A**, risulta di una compatibilità  $\lambda = 0.9$  con l'angolo  $\theta_0$ , confermando l'ipotesi che fosse correttamente assumibile come angolo di contatto massimo, in condizione a riposo. Inoltre in tempi di circa 30 s dalla deposizione si raggiungono valori di angolo di contatto compatibili in modo ottimo ( $\lambda < 1$ ) con  $\theta_0$ : si assume  $t = 30$  s il tempo necessario per raggiungere rilassamento completo del campo fotovoltaico.

**Tabella 4.2:** Parametri del fit di rilassamento

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C(1/s)</b>
$113.8^\circ \pm 0.5^\circ$	$-10.2^\circ \pm 0.3^\circ$	$-0.091 \pm 0.009$

## 4.2 Distanza di attrazione

Per caratterizzare la distanza di attrazione, si è scelto di considerare nullo, ad una certa distanza, l'effetto del campo fotovoltaico del niobato nel caso in cui, dopo la deposizione della goccia (1  $\mu$ l) a quella specifica distanza  $D_0$ , non si fossero nota-

te variazioni della sua posizione entro 40 s dalla deposizione. Si sono acquisiti 15 campionamenti, illuminando un punto diverso del substrato per ogni goccia depositata, in modo da eliminare eventuali errori sistematici introdotti da una possibile anisotropia del campo fotovoltaico o della LIS. Il tempo di illuminazione scelto è 30 s. La distanza di azione del campo, ricavata come media delle quindici misure, con relativo errore, risulta:

$$D_0 = 4.1 \pm 0.5 \text{ mm}$$

È stato scelto un tempo di illuminazione di 30 secondi perchè, illuminando il niobato di litio per tempi maggiori, dell'ordine dei minuti, si sono osservati evidenti fenomeni di repulsione, incompatibili con il modello rappresentato dall'effetto fotoelettrico. Se il campione di niobato di litio veniva illuminato per tempi maggiori di 1 min, durante la deposizione della goccia a distanze di circa 4 – 5 mm, questa subiva l'attrazione, come previsto, verso il punto precedentemente illuminato; una volta arrivata a toccare il punto però, eseguiva una rapidissima decelerazione, non apprezzabile a 50 fps di acquisizione, e "rimbalzava" in un punto del campione distante fino a 7 – 8 mm. Si associa questo effetto a un possibile fenomeno di carica e scarica elettrica, che non è stato investigato più approfonditamente.

Da questa analisi si conclude che, per le misure di *pinning* sul piano inclinato è opportuno depositare le gocce ad almeno 5 mm e limitare i tempi di illuminazione al di sotto di 30 s.

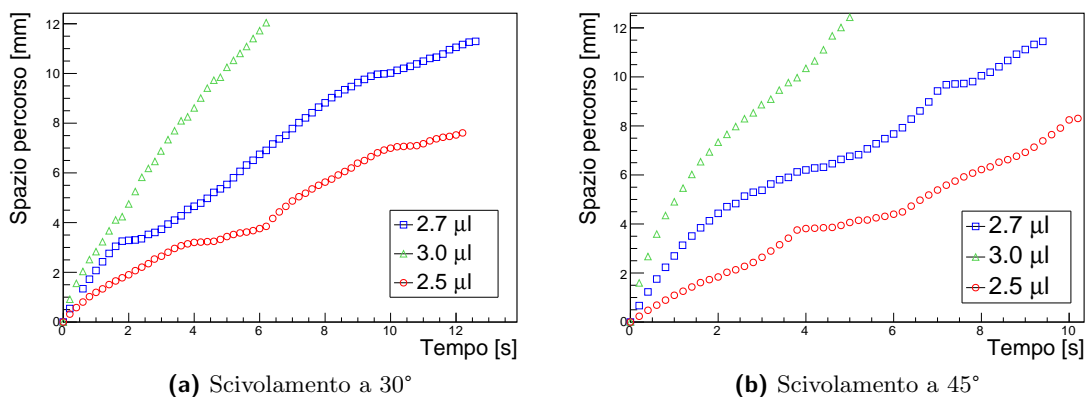
Si esclude che, per il valore di  $D_0$ , sia da considerare un possibile contributo dell'olio della LIS, in quanto l'unica possibile interazione di questo con le gocce depositate è di tipo viscoso. Dal momento che le gocce venivano depositate verticalmente sulla LIS, e acceleravano orizzontalmente solo alcuni secondi dopo, in seguito all'azione del campo fotovoltaico, un contributo viscoso sul moto orizzontale delle gocce all'istante della deposizione è da escludersi.

### 4.3 Scivolamento

Per la caratterizzazione della forza di attrazione del niobato di litio sulla goccia, si è utilizzato il campione in configurazione inclinata, per poter sfruttare come *driving force* costante e uniforme la forza peso.

Per garantire l'assenza di errori sistematici è stata necessaria una analisi preventiva, dedicata alla ricerca del volume d'acqua minimo ottimale, che potesse scivolare efficacemente sulla LIS. Si è studiato il moto di gocce per volume crescente, a partire da 1  $\mu\text{l}$  fino a 5  $\mu\text{l}$ , a step di 0.2 o 0.3  $\mu\text{l}$ . Gli angoli di inclinazione scelti sono i due angoli più bassi ai quali si sarebbe poi fatta l'analisi di pinning, cioè 30° e 45°. Così facendo si ha un limite inferiore del volume necessario a vincere forze interfacciali tra la goccia e la LIS. Si è registrata la posizione delle gocce con la metodologia e il software descritto in paragrafo 3.4.

Il volume minimo che si muove di moto uniforme, risulta essere 3  $\mu\text{l}$ , come evidente dai grafici 4.2a e 4.2b, che riportano il moto per tre volumi differenti: 2.5  $\mu\text{l}$ , 2.7  $\mu\text{l}$ , 3.0  $\mu\text{l}$ . Come previsto inoltre, la velocità media aumenta all'aumentare del volume e all'aumentare dell'angolo di inclinazione. Si procederà, nella fase di pinning, a utilizzare volumi che superino i 3  $\mu\text{l}$ .



**Figura 4.2:** Moto delle gocce sul campione inclinato

**Tabella 4.3:** Velocità di scivolamento, in millimetri al secondo

[mm/s]	2.5 µl	2.7 µl	3 µl
30°	$0.6 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$	$1.5 \pm 0.1$
45°	$0.7 \pm 0.1$	$1.2 \pm 0.1$	$2.1 \pm 0.2$

Lo scivolamento avviene alle velocità riportate in tabella 4.3, calcolate come media delle velocità fra punti consecutivi. È importante precisare che, nonostante si siano scartati alcuni volumi perchè troppo bassi per poter compiere un moto uniforme riproducibile, la LIS costituisce comunque un notevole miglioramento rispetto ai coating solidi. Lo scivolamento a 30° e 45°, seppur con oscillazioni di velocità ben più alte della soglia scelta, risulta comunque apprezzabile su scala millietrica per volumi di 2 µl, diversamente da un coating solido come il Parafilm o l’OTS, che non permette uno scivolamento per volumi inferiori a 10 µl [10].

## 4.4 Pinning

Si riportano in questo paragrafo i risultati necessari a ricavare la forza di pinning esercitata dal campo fotovoltaico del niobato di litio. Si è tenuto conto, durante la fase di misure e di analisi, dei risultati sulla distanza d’azione del campo e sul volume delle gocce, esposti rispettivamente nei paragrafi 4.2 e 4.3

Si è illuminato il campione e, una volta inclinato all’angolo desiderato, si sono depositate le gocce su di esso, circa 4 mm a monte dello spot di illuminazione, utilizzando volumi crescenti, a partire da 1 µl. Si è continuato a reilluminare e depositare volumi di goccia sempre maggiori, fino a raggiungere il *breaking point*, ovvero il punto in cui la goccia si staccava entro 5 secondi dalla deposizione.

Si sono costruiti dei diagrammi di fase per poter distinguere e classificare il comportamento delle gocce: se le gocce aderivano alla superficie e non si staccavano entro 5 secondi dalla deposizione, si considerava questo un pinning avvenuto con successo; se le gocce, dopo aver aderito, si staccavano poco dopo 5 secondi, oppure cominciavano la fase di discesa del campione ad una velocità troppo lenta per

essere rilevata, si considerava questo un *transiente*; se infine le gocce, una volta a contatto col niobato di litio, non presentavano la minima adesione e scivolavano dal campione istantaneamente, questo si considerava pinning non avvenuto. Si riporta il diagramma di fase per inclinazione di  $45^\circ$  come esempio in figura 4.3b.

Sapendo che la forza peso delle gocce è l'unico contributo, dal momento che l'attrito viscoso entra in gioco solo in condizioni dinamiche, possiamo scrivere:

$$\sin(\alpha) = \frac{F}{g} \cdot m^{-1} \quad (4.2)$$

con  $F$  la componente parallela al piano, della forza generata dal campo fotoelettrico sulla goccia. I *breaking point* sono riportati in tabella 4.4; gli errori massimi sulle masse si sono stimati come metà dell'ampiezza della regione di transiente.

Per una stima della forza si è proceduto interpolando le quattro coppie di punti  $(m_i^{-1}, \sin(\alpha_i))_{i=1,\dots,4}$ , e, come inteso dall'equazione 4.2, si è ottenuta la forza di pinning dal coefficiente angolare del suddetto fit, riportato in figura 4.3a. I parametri ricavati dal fit  $y = a + bx$ , con relativi errori da propagazione, risultano:

$$a = 0.059 \pm 0.002 \quad b = (9.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-6} \text{ kg}$$

La forza  $F$  dunque si ricava come  $F = b \cdot g$  e risulta  $F = 91 \pm 1 \mu\text{N}$

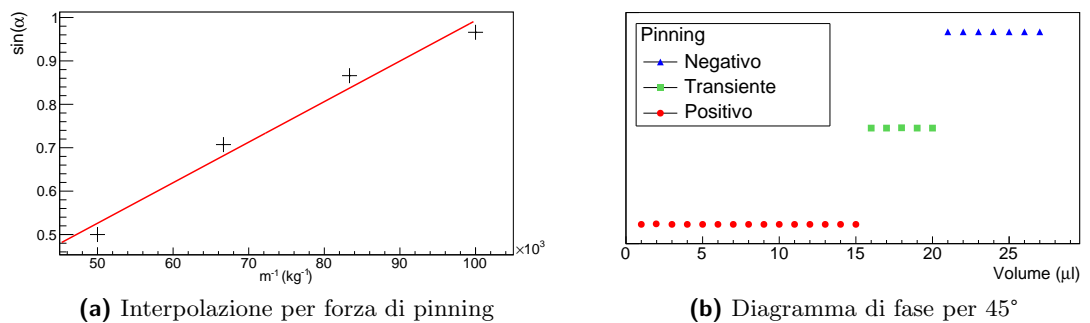


Figura 4.3

Tabella 4.4: Braking points per ogni angolo

Inclinazione	Br Pt. ( $\mu\text{l}$ )
$30^\circ$	$20 \pm 1$
$45^\circ$	$15 \pm 3$
$60^\circ$	$11 \pm 2$
$75^\circ$	$9 \pm 1$



## 4.5 Traccia rettilinea

L'ultima sezione di misure, proposta come metodologia di manipolazione dinamica delle gocce, è dedicata alla caratterizzazione della traccia rettilinea che è possibile proiettare sul campione di niobato di litio, facendo uso di una lente cilindrica.

Inizialmente si è proceduto in modo analogo a come già fatto in paragrafo 4.1, con l'unica differenza di aver utilizzato come coating dielettrico il parafilm invece che la LIS: si è acquisita una misura di angolo di contatto in assenza cioè di illuminazione  $\theta_0$ , e una misura con 1 minuto di illuminazione  $\theta_1$ . I risultati ottenuti sono i seguenti:

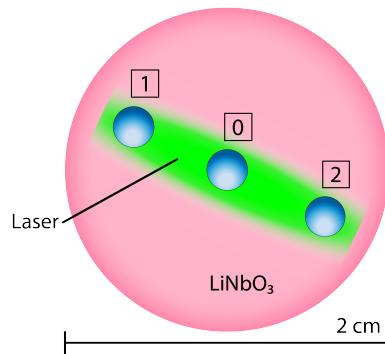
$$\theta_0 = 98^\circ \pm 2^\circ \quad \theta_1 = 82^\circ \pm 2^\circ$$

Si è poi proceduto con la proiezione della traccia direttamente sul campione. Dato che l'illuminazione arriva sul niobato di litio dal basso, la proiezione della striscia ha come estensione massima il diametro del foro sul portacampione, in direzione ortogonale all'asse ottico. Si sono dunque misurati gli angoli di contatto agli estremi e al centro della proiezione, per un totale di 10 misure per ciascun posizionamento. In particolare, come mostrato in figura 4.4, che  $\theta_{x0}$  è stato misurato posizionando la goccia al centro, mentre  $\theta_{x1}$  e  $\theta_{x2}$  sono stati misurati depositando la goccia rispettivamente a sinistra e a destra, a 7 mm dal centro.

$$\theta_{x0} = 85^\circ \pm 2^\circ \quad \theta_{x1} = 87^\circ \pm 2^\circ \quad \theta_{x2} = 89^\circ \pm 2^\circ$$

Le compatibilità incrociate dei tre risultati, sono tutte inferiori a  $1.4\sigma$ , dunque si considerano compatibili. È quindi possibile affermare che la traccia rettilinea così costituita, generi nel niobato di litio un campo fotovoltaico costante, entro un compatibilità  $\lambda = 1.4$ .

È importante considerare il fatto che le gocce sono state selezionate con un diametro inferiore rispetto alla larghezza della traccia. Ciò ha garantito che non venissero deformate e allungate nella direzione della striscia, introducendo un errore sistematico sulla misura dell'angolo.



**Figura 4.4:** Traccia laser rettilinea sul niobato di litio

# Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è realizzato un substrato lubrificato dedicato all'optowetting, composto da niobato di litio ricoperto da una superficie LIS. L'obiettivo è di manipolare gocce di acqua dell'ordine di microlitri di volume, tramite l'utilizzo di laser, così da poter modificare la bagnabilità del substrato, in modo analogo a come fatto per l'elettrowetting. Il campione utilizzato, di niobato di litio drogato ferro, presenta un drogaggio pari a 0.1% e grado di riduzione  $9.9 \pm 0.6$  %.

Si è caratterizzato l'angolo di contatto a riposo  $\theta_0$ , di gocce d'acqua del volume 1  $\mu\text{l}$ ; si è poi studiato l'angolo di contatto al variare del tempo di illuminazione e si è interpolato con un fit esponenziale decrescente, che satura in circa 3 minuti, raggiungendo il valore  $\theta_1$ , ricavato dal parametro di intercetta del fit di interpolazione. La risoluzione, in termini di angolo di contatto, può descrivere la capacità dell'apparato di distinguere una zona illuminata da una zona non illuminata e si ottiene dunque da  $\Delta\theta = \theta_0 - \theta_1$ :

$$\theta_0 = 112^\circ \pm 2^\circ \quad \theta_1 = 81^\circ \pm 2^\circ \quad \Delta\theta = 31^\circ \pm 3^\circ$$

Si è poi analizzato il tempo di rilassamento del campo, con una misura indiretta, che osservasse la variazione dell'angolo di contatto di una goccia in funzione del tempo trascorso dalla deposizione. Si è osservato che, per tempi di illuminazione di 30 s, l'angolo di contatto raggiunge un valore compatibile con  $\theta_0$  in circa 30 s dalla deposizione della goccia.

Per caratterizzare dinamicamente il comportamento del campo si è inizialmente misurata la distanza massima  $D_0$  dell'attrazione orizzontale del campo fotoelettrico, depositando gocce a distanza crescente: si è osservata l'attrazione dello spot del laser fino a una distanza di  $4.1 \pm 0.5$  mm, per tempi di illuminazione di 30 secondi circa.

In secondo luogo si è determinato il volume minimo di una goccia tale per cui la velocità di scivolamento sul campione inclinato (coperto con LIS) fosse uniforme, entro fluttuazioni del 15%: si è trovato che il volume è 3  $\mu\text{l}$ . Si è dunque riusciti a dimostrare che il coating di tipo LIS introduce un notevole miglioramento della manipolazione dinamica, dato che le gocce possono essere fino a un ordine di grandezza inferiori, in volume, rispetto a quelle gocce che scivolano su un coating dielettrico solido, come il Parafilm o l'OTS [10]. Risulta decisivo, per successivi sviluppi e perfezionamenti dell'apparato, mantenere un coating di tipo LIS sul niobato di litio.

In ultima analisi si è determinata la forza di richiamo massima che, dopo un tempo di illuminazione di 30 secondi, il campo fotoelettrico potesse generare per trattene-re le gocce. Si è analizzata la goccia di volume massimo che venisse trattenuta dal niobato a vari angoli di inclinazione e, dopo una interpolazione lineare dei risultati, si è ottenuto il valore di 91  $\mu\text{N}$ .

Infine, si è verificata la possibilità di proiettare un pattern luminoso rettilineo sul niobato, tramite l'ausilio di una lente cilindrica: si sono analizzati gli angoli di

contatto, dopo 1 minuto di illuminazione, in vari punti del pattern e si è verificato che, entro una compatibilità di  $\lambda = 1.4$  questi si mantengono costanti.

# Bibliografia

- [1] L. D. Landau, E. M. Lifšic, *Fisica Statistica*, Editori Riuniti, Roma, 1978.
- [2] D. H. Everett, *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*. Pure and Applied Chemistry, 31(4):577-638. Retrieved 8 Nov. 2019.
- [3] K. Y. Law, H. Zhao, *Surface wetting: characterization, contact angle, and fundamentals.*, Cambridge University Press, 41(8):635-636, 2015.
- [4] B. Berge, *Electrocapillarité et mouillage de films isolants par l'eau*. Comptes Rendus de L'Academie des Sciences Paris, Serie, II, 317:157–163, 1993.
- [5] He, Xiaodong and Zhang, Jianfeng and Zhang, Xiaoping and Deng, Youquan, *Droplet manipulation with polarity-dependent low-voltage electrowetting on an open slippery liquid infused porous surface*". Soft Matter, 15(26):5211-5219, 2019.
- [6] F. Mugele and J.C. Baret. *Electrowetting: from basics to applications*. Journal of physics: condensed matter, 17(28):R705, 2005.
- [7] T.Volk and M.Wöhlecke. *Lithium niobate: defects, photorefraction and ferroelectric switching*, volume 115. Springer Science & Business Media, 2008.
- [8] D. Berben, K. Buse, S. Wevering, P. Herth, M. Imlau, e T. Woike, *Lifetime of small polarons in iron-doped lithium–niobate crystals*. Journal of Applied Physics, 87(3):1034–1041, 2000.
- [9] K. Peithmann, A. Wiebrock, K. Buse, *Photorefractive properties of highly-doped lithium niobate crystals in the visible and near-infrared*. Applied Physics B, 68:777, 1999.
- [10] S. Saoncella, *Optical control of droplet motion on Fe-doped lithium niobate crystals via photovoltaic effect*