KOÇ ÜNİVERSİTESİ, FİZİK BÖLÜMÜ, RUMELİFENERİ YOLU, 34450 SARIYER, İSTANBUL

FABED ESER TÜMEN ARAŞTIRMA ÖDÜLÜ

Su Tutmayan Yüzey Üzerinde Duran Tek Sıvı Mikrodamlalar ile Ultrayüksek Çözünürlükte Spektroskopi Uygulamaları

Proje Yürütücüsü: Doç. Dr. Alper Kiraz
Proje Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Eylül 2009 – 1 Eylül 2011

20 Ekim 2011

Önsöz

Bu raporda FABED tarafından desteklenen “Su Tutmayan Yüzey Üzerinde Duran Tek Sıvı Mikrodamlalar ile Ultrayüksek Çözünürlükte Spektroskopi Uygulamaları” başlıklı araştırma projesinde elde edilen sonuçlar özetlenmektedir. Proje kapsamında su tutmayan yüzey üzerinde duran su/gliserol mikrodamlalarının inceltilmiş fiberlerle ultrayüksek çözünürlükte optik spekjtroskopisi için gerekli deney düzenekleri kurulmuş ve bu mikrodamlaların temel mekanik rezonansları periyodik dikey mekanik ve yatay elektriksel uyarılar ile karakterize edilmiştir.

Projedeki çalışmalar Yrd. Doç. Dr. İbrahim Küçükkara, Yasin Karadağ, Dr. Nevin Taşaltın, ve Dr. Alexandr Jonáš’ın önemli katkıları ile Koç Üniversitesi Nano-Optik Araştırma Laboratuvarı’nda gerçekleştirilmiştir.

İçindekiler

Özet **8**

Abstract **8**

1 Harici Optik Salınıcılı Diyot Lazer Sisteminin Kurulumu ve Karakterizasyonu **11**

1.1 Harici Optik Salınıcılı Diyot Lazer Sisteminin Kurulumu 11

1.2 Harici Optik Salınıcılı Diyot Lazer Sisteminin Karakterizasyonu 13

2 İnceltilmiş Optik Fiber ile Mikrodamlaların Spektroskopisi **15**

2.1 Özgün Ters Mikroskop Sisteminin Tasarımı, Kurulumu ve Testi 15

2.2 İnceltilmiş Fiber Hazırlama Düzeneğinin Kurulumu ve Testi 17

2.3 Deneylerdeki Son Durum 20

3 Dikey Titreşimlerle Mikrodamla Mekanik Rezonanslarının İncelenmesi **22**

4 Yatay Titreşimlerle Mikrodamla Mekanik Rezonanslarının İncelenmesi **31**

5 Pozisyona Hassas Fotoalgılayıcı ile Mikrodamlaların Mekanik Rezonanslarının İncelenmesi **39**

6 Sonuç **41**

Kaynakça **42**

Proje Özet Bilgi Formu **46**

Ek-1: Satın Almalara İlişkin Belgeler **48**

1. Kızılötesi lazer diyodu 48

2.Kırınım Izgarası 49

3. Yüksek Voltaj DC Güç Kaynağı ve Piezoelektrik Hareketlendirici 50

Ek-2: Projeden Kaynaklanan Uluslararası Makaleler **51**

Şekiller Listesi

Şekil 1.1: Optik Salınıcılı Diyot Lazer Sistemi (HOSDLS) şematik gösterimi (üstten görünüş) 11

Şekil 1.2: (sol) HOSDLS'nin güç ölçümü ve spektral analizinin şematik gösterimi. GK: HOLDS için akım ve sıcaklık kontrollü güç kaynağı, OM: Odaklayıcı Mercek, FK: Frekans Katlayıcı Kristal, IB: Işın Bölücü, FL: 1064nm Optik Filtre, IS: Işık Sensörü, SIO: Sayısal Işık Ölçer. (sağ) HOSDLS'nin frekans katlamasından sonra spektral ölçümü. 527 nm'deki lazer tepesi görülmekte. Lazer tepesinin genişliği spektrometre çözünürlüğü ile sınırlıdır. 12

Şekil 1.3: HOSDLS karakterizasyon düzeneği..... 13

Şekil 1.4: HOSDLS'nin spectral bant genişliğinin Michelson İnterferometresi yöntemiyle ölçüm düzeneğin şematik gösterimi. 13

Şekil 1.5: (sol) HOSDLS band genişliğinin Michelson Interferometre yöntemi ile ölçülmesinden elde edilen ve kontrast ölçmek için kullanılan girişim görüntüsü. (sağ) HOSDLS Michelson İnterferometresi yöntemiyle bant genişliğini ölçme işleminde hareketli ayna mesafesinin girişim saçaklarının görünebilirliğine karşı grafiği. 14

Şekil 2.1: Tasarlanan ters mikroskobun mekanik çizimleri. **(a)** Fiber hizalama sistemi ile deneylerde kullanılacak nem odacığı (merkezde), üç boyutlu örnek hizalandırma sehpası (merkezde aşağıda) ve mikroskop aydınlatma sistemi (yukarıda) görülmektedir. **(b)** İnceltilmiş fiberin hizalanmasında kullanılacak çift konumlandırma sisteminin yakın görünümü. Üç boyutlu piezoelektrik hareket sehpası (aşağıda) fiberi tutan üç boyutlu mekanik hareket sehpasının (yukarıda) hassas hizalanmasında kullanılır. Tasarımımızda mikroskop objektifinin pozisyonu sabit kalır, örnek (fiberin altında görünen cam lamel) nem odacığı ile birlikte hareket ettirilir. **(c)** Örnek hizalandırma sistemi ile birlikte nem odacığının görüntüsü. **(d)** Tüm hizalama sistemleri, fiber tutucuları ile birlikte deneylerde kullanılacak nem odacığının görüntüsü. 15

Şekil 2.2: Üretimi tamamlanan ters mikroskobun görüntüsü. 16

Şekil 2.3: İnceltilmiş fiber hazırlama düzeneği. Kontrollü olarak hidrojen gazı ile ısıtılan fiber kontrollü bir şekilde çekilerek inceltilir. Profosyonel bir fotoğraf makinası ve uzun çalışma mesafesine sahip bir hava objektifi yardımı ile inceltme işlemi izlenmektedir. Daha sonraki

deneylerde inceltme işlemi sırasında fiberden lazer geçirilerek çıkan lazer tek mod özelliği taşıyana kadar inceltme işlemine devam edilecektir. 17

Şekil 2.4: Motorize hareket sehpalarını kontrol etmek için kullanılan LabVIEW programı. 18

Şekil 2.5: Üretilen inceltilmiş fiberlerin optik ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri. Fiber kalınlıkları A: 125 μm, B: 25 μm, C: 6 μm, D: 7 μm, E: 1.6 μm ve F: 0.6 μm. 19

Şekil 2.6: Fiber inceltme işlemi sırasında fiberin ışık geçirgenliği kaydedilmiştir. Geçen ışık şiddetindeki salınımların ani düşmesi fiberin tekrar tek kip çalışma rejimine geçtiğini göstermektedir. 20

Şekil 2.7: (sol) İnceltilmiş fiberin seçilen mikrodamlaya göre göreceli pozisyonunu mikron-altı düzeyde ayarlamak için kullanılan 3-D poziyon kontrol sistemi. (sağ) Yüzey üzerinde duran su/gliserol karışımından oluşan mikrodamlayla kenarındaki inceltilmiş fiberin optik görüntüsü. 20

Şekil 2.8: (sol) Kurulan mikroskop sistemindeki nem odacığında dört değişik fısıldayan galeri kipi (FGK)'nin zamanla spektral değişimi. (sağ) Bu spektral değişimden elde edilen yarıçapın zamana göre değişim eğrisi. 21

Şekil 3.1: Mikrodamla kontak açısı ölçümleri için deneysel düzenek. (üst) Kontrollü nem hücresinin gösterimi. (alt sol) Alttaşın, harmonik piezoelektrik dönüştürücü sürümüne frekans cevabı, bir yardımcı paralel lazer ışını ve bir dörtlü fotodiyotun kullanılmasıyla karakterize edilir. (alt sağ) Mikrodamla rezonans frekansının fiili algılanması, bir spektrografik ile karakterize edilen ters mikroskop konfigürasyonu ile gerçekleştirilir. 23

Şekil 3.2: Tek Kristal safir (sol) ve amorf cam (sağ) alttaşlar için sürücü frekansının bir fonksiyonu olarak alttaştan lazer ışını sapması. Işın sapması, altlık titreşim genliği ile doğrudan orantılıdır. 24

Şekil 3.3: Yüzeydeki mikrodamlaların harmonik salınıcı sürücüye cevabı. (sol) R = 5.0 μm yarıçaplı salınım yapan küresel bir damlacığın 3 farklı sürücü frekansındaki ışıma spektrumu. 602.3 nm'de merkezlenen fısıldayan galeri kipleri, yarı maksimumdaki tam genişlikleri ile karakterize edilirler (sağ). Yarı maksimumdaki tam genişlik, f frekansının bir fonksiyonudur. Deneysel verideki çarpı işaretleri ve Gaussian eğrisi, damlacığın f_{res}^{exp} = 141.1 kHz rezonans frekansını verir. 26

Şekil 3.4: En düşük-kip rezonans frekansının damlacık büyüklüğüne bağlılığı. LE1/etanol ve LE1/kloroform süperhidrofobik yüzeylerdeki damlacıklara ait deneysel veriler, sırasıyla daireler ve üçgenlerle gösterilmiştir. Doğrusal çizgiler, 177^0'lik kontak açısı (düşük frekans limiti), 160^0 kontak açısı (frekans ortaaralığı) ve 139^0 kontak açısı (üst frekans limiti) için Eşitlik 3.1'den hesaplanan rezonans frekans değerlerini göstermektedir. NaCl-su mikrodamlayı için diğer hesap parametreleri: γ = 74.62 mN/m [Marcus2010], yoğunluk ρ = 1144.7 kg/m^3, ve kırınım indisi n = 1.3677 [Kiraz2009, Lide2005]. 27

Şekil 3.5: Süperhidrofobik yüzeylerin kontak açısı ölçümleri. Bir NaCl-su damlacığının doğrudan görüntülemesi (a) LE1/etanol kaplı (b) LE1/kloroform kaplı süperhidrofobik yüzeyler. (c) LE1/etanol kaplı (70 ölçüm, θ_{etanol} =166.7^0) ve LE1/kloroform kaplı (68 ölçüm, $\theta_{kloroform}$ =153.8^0) süperhidrofobik yüzeylerin mikroskopik θ kontak açılarına ait histogram. Kontak açıları, Şekil 3.4'deki verilerden Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır. 29

Şekil 3.6: Çalışılan süperhidrofobik yüzeylerin SEM görüntüleri: (a) LE1/etanol kaplı süperhidrofobik yüzey ve (b) LE1/kloroform kaplı süperhidrofobik yüzey. SEM görüntülerinin içinde, aynı yüzeye ait daha yüksek büyütmeli SEM görüntüleri verilmiştir. 30

Şekil 4.1: Au elektrotların hazırlanma aşamaları. 32

Şekil 4.2: Koç Üniversitesi Nano-Optik Araştırma Laboratuvarı örnek hazırlama odasından görünüm. 33

Şekil 4.3: Mikrodamlaların hazırlanmasında kullanılan (sol) ultrasonik püskürtücünün (sağ) doymuş bir tuz/su çözeltisini içeren nem odacığının fotoğrafları. 34

Şekil 4.4: Au elektrotların arasındaki hidrofobik yüzey üzerindeki mikrodamlaların fotoğrafı. 34

Şekil 4.5: Titreşen mikrodamlaların kullanıldığı kontak açısı ölçümleri için deneysel düzenek. Damlacıklar, sıralı olarak piezoelektrik dönüştürücü kullanılarak AC elektrik alan ile sürülmektedir. 36

Şekil 4.6: (a) *R* = 5.4 μm küresel çaplı ve yatay AC elektrik alan ile 3 farklı f frekansında uyarılan bir damlacığın ışıma spektrumu. (b) yatay elektrik alanla (üstteki grafik) ve piezoelektrik dönüştürücü ile (alttaki grafik) sürülen aynı damlacığın (a)'daki fısıldayan galeri kiplerinin) f frekansının bir fonksiyonu olarak yarı maksimum tam genişliği. Deneysel verideki

çarpılar ve Gaussian eğrisi, sırasıyla $f^{exp}_{res;EF}$ = 119.3 kHz ve $f^{exp}_{res;PZT}$ = 119.5 kHz damlacık rezonans frekanslarını ortaya çıkarmaktadır. 37

Şekil 4.7: (a) Ölçülen mekanik rezonans frekanslarının (*f*res) damlacığın küresel *R* çapına bağlılığı. Deneysel verlerdeki daireler ve üçgenler, damlacığın sırasıyla yatay elektrik alan ve piezoelektrik dönüştürücü ile sürülmesine aittir. Düz eğriler, 178^0 (düşük frekans limiti) ve 152^0 (yüksek frekans limiti) kontak açıları için Strani-Sabetta teorisi kullanılarak hesaplanan *f*res değerlerini göstermektedir. NaCl-su mikrodamlalar için diğer hesap parametreleri: yüzey gerilimi = 80.1 mN/m, yoğunluk = 1144.7 kg/m^3 ve kırınım indisi *n* = 1.3677 [Kiraz2006, Marcus2010, Lide2005]. (b) Strani-Sabetta teorisi kullanılarak (a)'daki rezonans frekansları için hesaplanan kontak açıları [Strani1984]. 38

Şekil 5.1: Mikrodamlaların mekanik rezonanslarının belirlenmesi için kurulan deney düzeneğinin şematik görüntüsü. 39

Şekil 5.2: Bir mikrodamladan değişik uyarı şiddetlerinde elde edilen mekanik rezonans cevap eğrileri. 40

Özet

Proje kapsamında su tutmayan yüzey üzerinde duran mikrodamlaların inceltilmiş fiber ile ultrayüksek çözünürlükte spektroskopisi için gerekli tüm deney düzenekleri kurulmuştur. Bu düzenekler: Harici optik salınıcılı bir diyot lazeri, inceltilmiş fiber hazırlama düzeneği, ve inceltilmiş fiberin mikrodamlaya kontrollü yaklaştırılmasını sağlayan özgün ters mikroskop düzeneğidir. İnceltilmiş fiber ile mikrodamlaların optik bağlaşması deneylerine laboratuvarımızda başlanmıştır. Geleneksel ışıma spektroskopisi tekniği kullanılarak su tutmayan yüzey üzerinde duran mikrodamlaların temel mekanik rezonansları incelenmiş ve elde edilen sonuçlar mevcut analitik model ile karşılaştırmıştır. Temel mekanik rezonans frekansının ölçümü yöntemi ile mikrodamlaların su tutmayan yüzey üzerindeki kontak açılarının belirlenebildiği görülmüş ve bu sonuç uluslararası makalelerde yayınlanmıştır.

Abstract

With this project all the experimental setups required for ultrahigh resolution spectroscopy of microdroplets with tapered optical fibers have been built. These include: An external cavity diode laser system, a fiber tapering setup, and a home-built inverted microscope which enables controlled positioning of a tapered fiber next to a microdroplet. Studies on optical coupling between a tapered optical fiber and a microdroplet are currently underway in our laboratory. Using traditional fluorescence microscopy, fundamental mechanical resonances of microdrolets standing on a superhydrophobic surface have been characterized and the results have been compared with existing analytical models. Our studies showed that the measurement of the mechanical resonance frequency can serve as a novel method for contact angle determination of microdroplets standing on a superhydrophobic surface. This interesting finding has been reported in two international journal publications.

Ayarlanabilir büyüklüklere, şekillere ve kırınım indislerine sahip sıvı mikrodamlalara dayanan optik mikrokovuklar, yüksek kaliteli optik rezonansları (fısıldayan galeri kiplerini) barındırırlar [Fields2000]. Bu özellikleri, mikrokodamlalarıı, ışık kaynakları, kimyasal sensörler ve biyosensörler gibi çip entegreli optofluidik uygulamalarda kullanışlı hale getirmiştir [Tang2011]. Mikrodamlaların optofluidik sistemlerde kullanılmasını içeren pek çok yöntem geliştirilmektedir [Psaltis2006]. Bu yöntemler arasında su tutmayan (süperhidrofobik) yüzeylerin kullanımı önemli bir yer tutar [Kiraz2006]. Bu gibi bir yüzey üzerinde duran damlaların küresel simetrik şeklini çok az bozarak onların pozisyonlarını sabitler ve bununla birlikte entegre dalgakılavuzları gibi çip içinde laboratuvar tipi (lab-on-a-chip) cihazlarının damlalarla etkileşimine imkan sağlar.

Projenin amacı su tutmayan yüzey üzerinde duran tek sıvı mikrodamlaların ultrayüksek çözünürlükte optik spektroskopisinin gerçekleştirilmesi olmuştur. Proje kapsamında öncelikle bu deneyler için gerekli olan harici optik salınıcılı bir diyot lazeri kurulmuştur. Bu lazer kullanılarak mikrodamlaların ultrayüksek çözünürlükte spektroskopisi için en uygun yöntemin inceltilmiş fiber ile taranabilen bir lazerin mikrodamlaya optik bağlaşmasının sağlanması olduğu tespit edilmiş [Vahala2003, Kippenberg2005, Ma2007] ve proje kapsamında bu yönde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda optik fiber inceltmek için bir düzenek kurulmuş ve bu düzenek ile inceltilen fiberler test edilmiştir. İnceltilmiş fiberlerin bir mikrodamlaya kontrollü bir şekilde yaklaştırılması için gerekli ters mikroskop kurulmuş ve bu mikroskop ile bir inceltilmiş fiberin mikrodamlaya kontrollü yaklaşması gösterilmiştir. Çok yakın zamanda inceltilmiş fiberler ile mikrodamlaların optik bağlaşmasına laboratuvarımızda ulaşılacaktır.

Ayrıca, ultrayüksek çözünürlükte spektroskopi deneylerinde gözlenmesi planlanan optomekanik bağlaşma konusu ile ilgili olarak mikrodamlaların mekanik rezonanslarının karakterizasyonu konusunda ilerlenmiş ve su tutmayan yüzey üzerinde duran mikrodamlaların temel mekanik rezonansları karakterize edilmiştir. Bu çalışmalarda mekanik rezonanslar iki şekilde uyarılmıştır: Alttaşın belli bir frekansta sallanması ile mekanik olarak ve yatay bir elektrik alan uygulanması ile elektriksel olarak. Bu deneylerin sonuçları kuramsal çalışmalar ile karşılaştırılmış ve bu tekniğin mikrodamlaların kontak açılarının ölçülmesi için yeni bir yöntem olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar proje özet bilgi formunda belirtilen ve rapora eklenen uluslararası dergi makalelerii ve konferans sunumları ile uluslararası bilim topluluğuna sunulmuştur.

İki senelik proje süresince gerçekleştirilen çalışmalar aşağıdaki alt başlıklarda toplanmıştır:

a) Harici optik salınıcılı bir diyot lazeri sisteminin kurulumu

b) Fiber inceltme düzeneğinin tasarımı, kurulumu ve testi

c) Dikey titreşimlerle mikrodamla mekanik rezonanslarının incelenmesi

d) Yatay titreşimlerle mikrodamla mekanik rezonanslarının incelenmesi

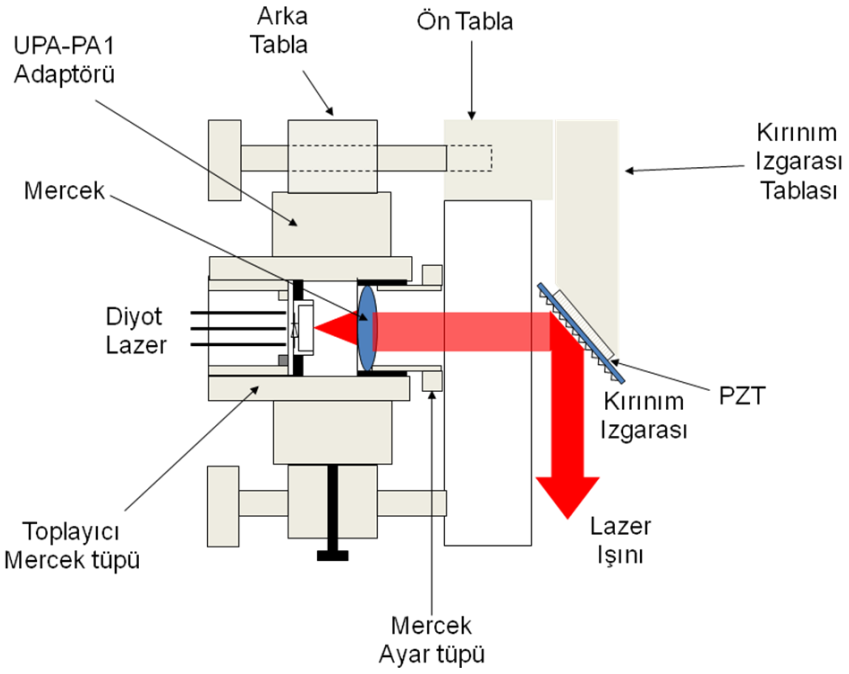
e) Pozisyona hassas fotoalgılayıcı ile mikrodamlaların mekanik rezonanslarının incelenmesi

Bu altbaşlıklar ilerleyen bölümlerde detaylandırılmaktadır.

1 Harici Optik Salınıcılı Diyot Lazer Sisteminin Kurulumu ve Karakterizasyonu

1.1 Harici Optik Salınıcılı Diyot Lazer Sisteminin Kurulumu

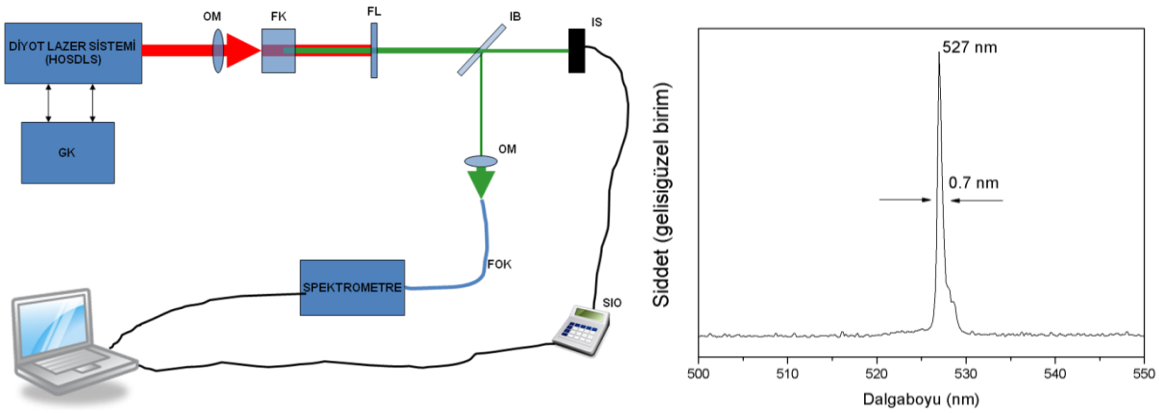
Projemiz kapsamında mikrodamlaların hacim yüksek hassasiyette sabitlemesi ve spektroskopik ölçümler için çok küçük spektral genişliğe sahip bir Harici Optik Salınıcılı Diyot Lazer Sistemi (HOSDLS) gerçekleştirilmiştir. HOSDLS için gerekli parçalar proje bütçesi ile tedarik edilmiş ve daha sonra kurulum gerçekleştirilmiştir. HOSDLS'nin temel testlerinin gerçekleştirilmesine başlanmıştır. HOSDLS'nin kurulumu laboratuvarımızda misafir öğretim üyesi olarak 1 Şubat 2010 – 1 Şubat 2011 tarihleri arasında görev yapan Yrd. Doç. Dr. İbrahim Küçükkara tarafından gerçekleştirilmiştir. Yrd. Doç. Dr. İbrahim Küçükkara'nın sürekli kadrosu Mersin Üniversitesi, Fizik Bölümü'ndedir ve kendisi TÜBİTAK doktora sonrası araştırma görevlisi destekleme programından elde edilen destek ile çalışmalarını sürdürmüştür.



Şekil 1.1: Optik Salınıcılı Diyot Lazer Sistemi (HOSDLS) şematik gösterimi (üstten görünüş)

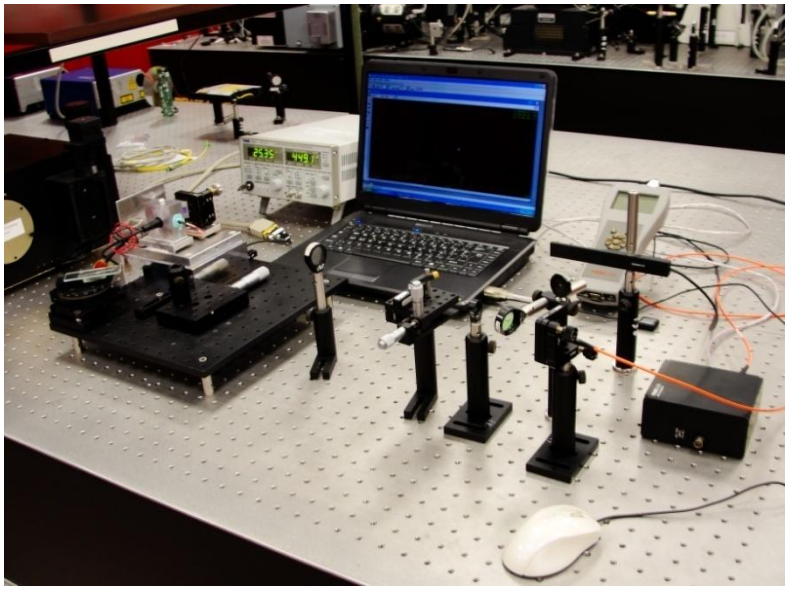
HOSDLS'nin temel tasarımı Şekil 1.1'de gösterilmektedir. Tasarımın temelinde bir diyot lazeri ve bu lazerin ışın demetinin yönlendirildiği bir kırınım ızgarası (grating) bulunur. Proje kapsamaında 1064 nm civarında ışıyan diyot lazeri Roithner Lasertechnik firmasından ve

kırınım ızgarası da Thorlabs firmasından satın alınmıştır (Satın alımlara ilişkin fatura ve makbuzlar raporun ekinde bulunmaktadır) . Diyot lazeri ışıması bir mercek ile paralel hale getirilir ve kırınım ızgarasına yönlendirilir. Böylece geniş bir spektral aralıkta ışıma yapan diyot lazerinin belli bir küçük spektral bölgesi seçilmiş olur. Böylece küçük spektral genişliğe sahip lazer elde edilir. Lazerin spektral genişliğinin küçük olarak korunması için bütün tasarımın sıcaklık kontrolü hassas bir şekilde yapılmaktadır.



Şekil 1.2: (sol) HOSDLS'nin güç ölçümü ve spektral analizinin şematik gösterimi. GK: HOLDS için akım ve sıcaklık kontrollü güç kaynağı, OM: Odaklayıcı Mercek, FK: Frekans Katlayıcı Kristal, IB: Işın Bölücü, FL: 1064nm Optik Filtre, IS: Işık Sensörü, SIO: Sayısal Işık Ölçer. (sağ) HOSDLS'nin frekans katlamasından sonra spektral ölçümü. 527 nm'deki lazer tepesi görülmekte. Lazer tepesinin genişliği spektrometre çözünürlüğü ile sınırlıdır.

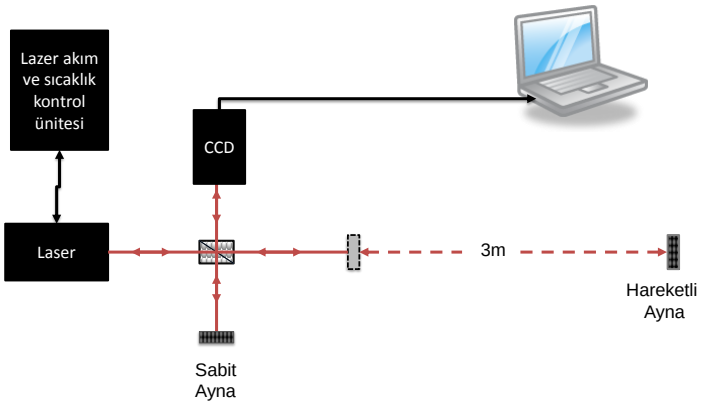
Kurulan HOSDLS'nin temel testlerinden spektral testi projemizin ilk 6 aylık döneminde gerçekleştirilmiştir. Bu test için kurulan deney düzeneği Şekil 1.2'de gösterilmektedir. Kurulan deney düzeneğinin ve HOSDLS'nin fotoğrafı Şekil 1.3'de gösterilmektedir. Spektral test deneylerinde kullanılan spektrometre görünür dalgaboyu aralığı (400-650 nm) için optimize edilmediği için lazerin çıkışına frekans katlama kristali yerleştirilmiştir. Frekans katlamadan sonra 532 nm civarındaki lazer ışıması ölçülmüştür. Spektral ölçüm sonucu Şekil 1.2(sağ)'da gösterilmektedir. Frekans katlamadan sonra 527 nm'de görünen lazer ışıması frekans katlamadan önce 1054 nm'de lazer ışıması elde edildiğini gösterir. Ayrıca 527 nm'de ölçülen spektral genişlik (0.7 nm) spektrometrenin çözünürlüğü ile sınırlıdır. Bu 1054 nm'deki lazer ışımasının spektral genişliğinin 1.4 nm'den küçük olduğunu gösterir.



Şekil 1.3: HOSDLS karakterizasyon düzeneği.

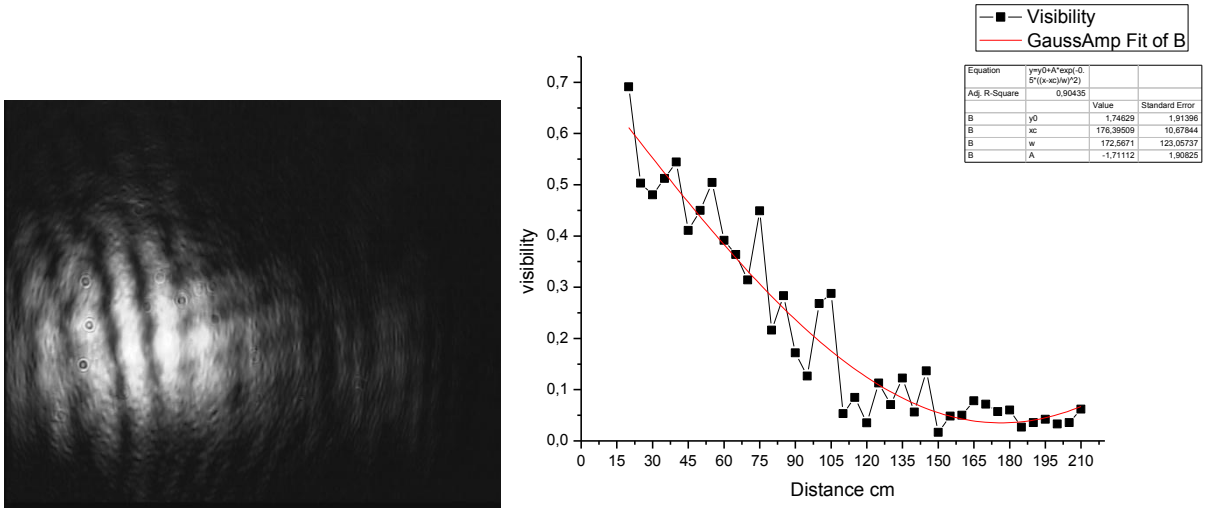
1.2 Harici Optik Salınıcılı Diyot Lazer Sisteminin Karakterizasyonu

Kurulan lazer sisteminin spektral bant genişliği ölçümü Şekil 1.4'de şematik gösterimi verilen Michelson Interferometresi düzeneği ile gerçekleştirilmiştir. Lazer sabit sıcaklık ve çıkış gücündeyken çıkan ışın küp ışın bölücü kullanılarak ikiye ayrılmış ve bu ışınlar biri sabit ve diğeri hareketli olan iki ayna yardımıyla bir CCD kamera üzerine düşürülmesi sağlanmıştır. Lazer ışımasına ait girişim deseni görüntüleri kameraya bağlı olan bir bilgisayara kaydedilmiş ve hareketli ayna *5cm* uzaklaştırılarak *3m* lik bir uzaklık işlem boyunca tekrarlanmıştır.



Şekil 1.4: HOSDLS'nin spectral bant genişliğinin Michelson İnterferometresi yöntemiyle ölçüm düzeneğin şematik gösterimi.

Aşağıdaki resimde lazer sisteminin band genişliğinin ölçümünde elde edilen girişim desenlerinden bir örnek görülmektedir (Şekil 1.5). Bu desenin üzerindeki kontrast ImageJ adlı bir resim işleme programı yardımıyla çıkartılmıştır. En yüksek ve en alçak parlaklığı izleyen komşu karanlık değer arasındaki fark bize kontrast oranını vermiştir. Buradan en yüksek parlaklık ve en düşük parlaklık farkının iki değerin toplamına oranı görünebilirliğe eşittir. Böylece her bir uzaklık için elde edilen değerin uzaklığa göre dağılımının belirlenmesi ile spectral genişlik ölçümü gerçekleştirilmiştir.

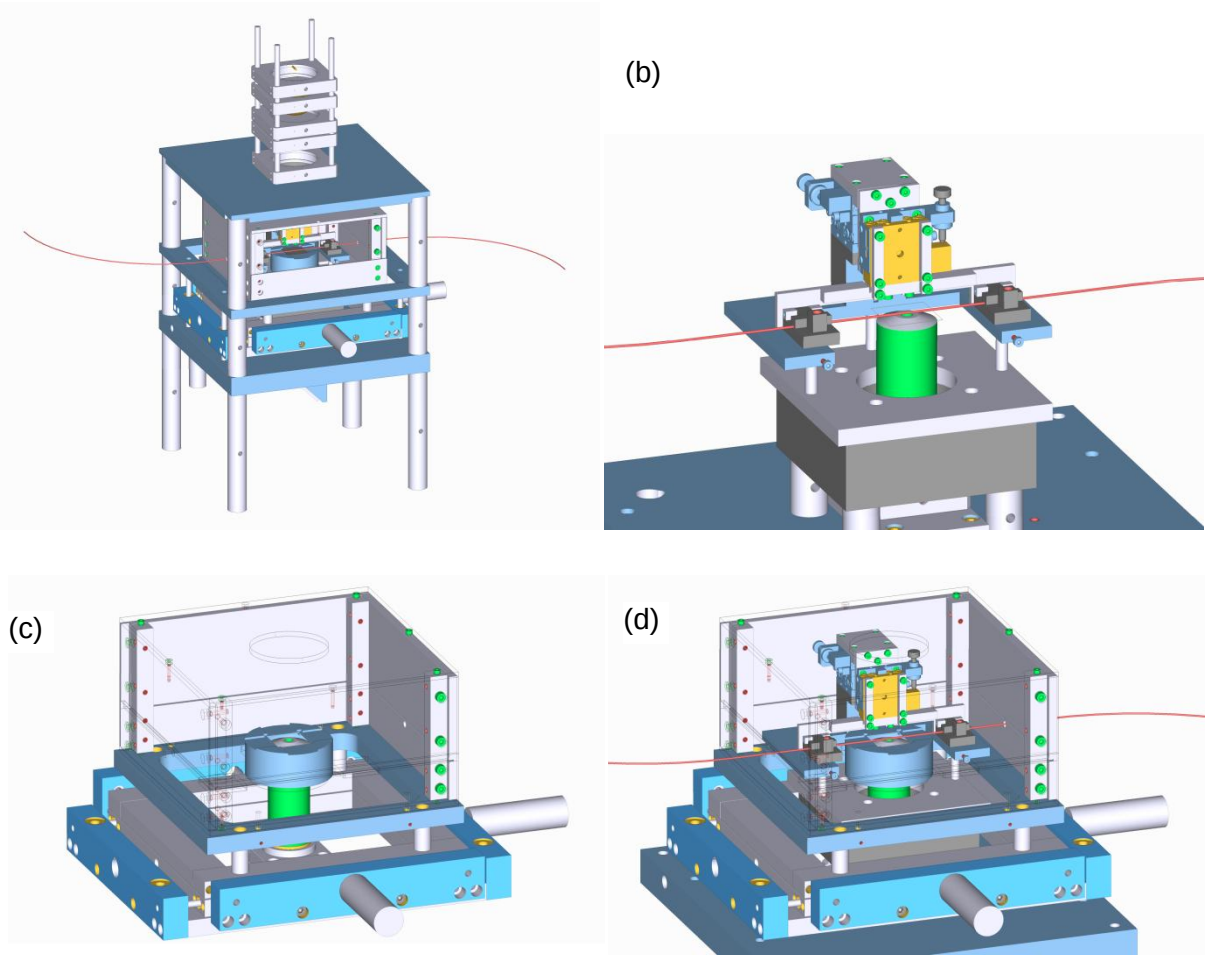


Şekil 1.5: (sol) HOSDLS band genişliğinin Michelson Interferometre yöntemi ile ölçülmesinden elde edilen ve kontrast ölçmek için kullanılan girişim görüntüsü. (sağ) HOSDLS Michelson İnterferometresi yöntemiyle bant genişliğini ölçme işleminde hareketli ayna mesafesinin girişim saçaklarının görünebilirliğine karşı grafiği.

Şekil 1.5'de lazer ışığı genişliğinin ölçümü için kurulan şematik görüntüsü Michelson Interfremoteresi deneyinin sonucunda elde edilen ve görünebilirlik ölçümünün ekrana (CCD kamera) uzaklığa karşı grafiği verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi görünebilirlik (visibility) uzaklıkla azalmaktadır. Bu grafiğin Gaussiyan fitinden elde edilen dağılımın tam-genişlikteki yarı-maksimum değerinden ışımanın ***bant genişliği 17MHz*** olarak ölçülmüştür. Bu bant genişliği planlanan yüksek kalite faktörü ölçümleri için yeterlidir.

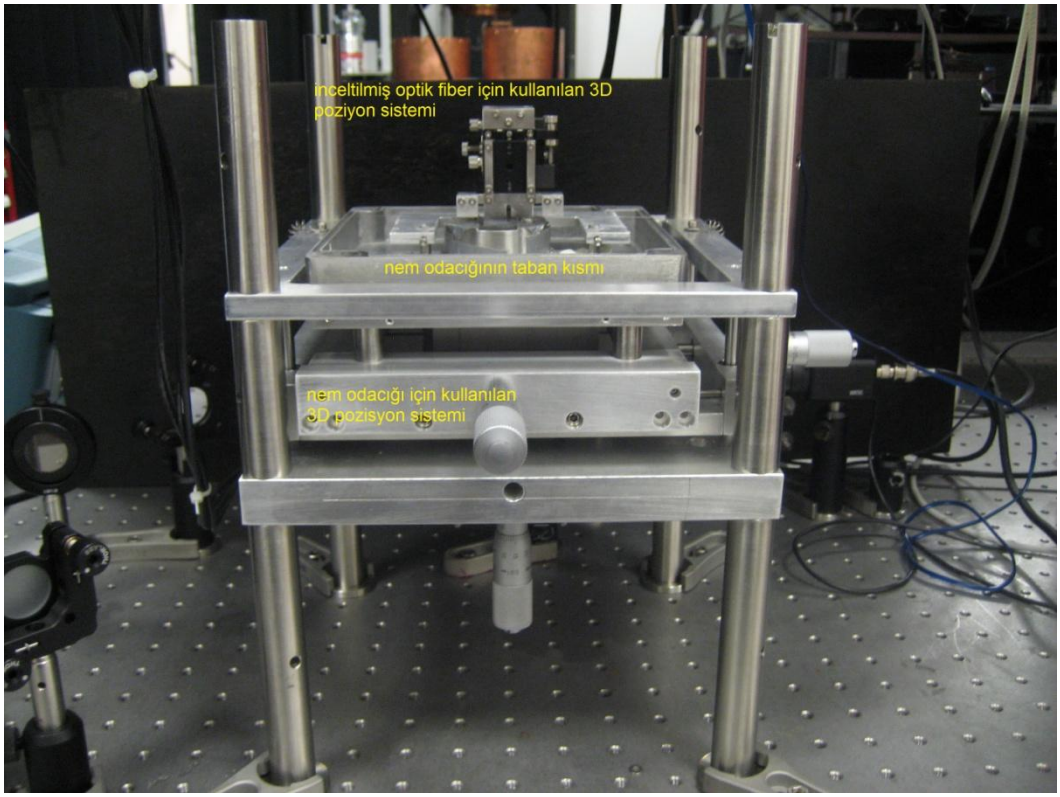
2 İnceltilmiş Optik Fiber ile Mikrodamlaların Spektroskopisi

2.1 Özgün Ters Mikroskop Sisteminin Tasarımı, Kurulumu ve Testi



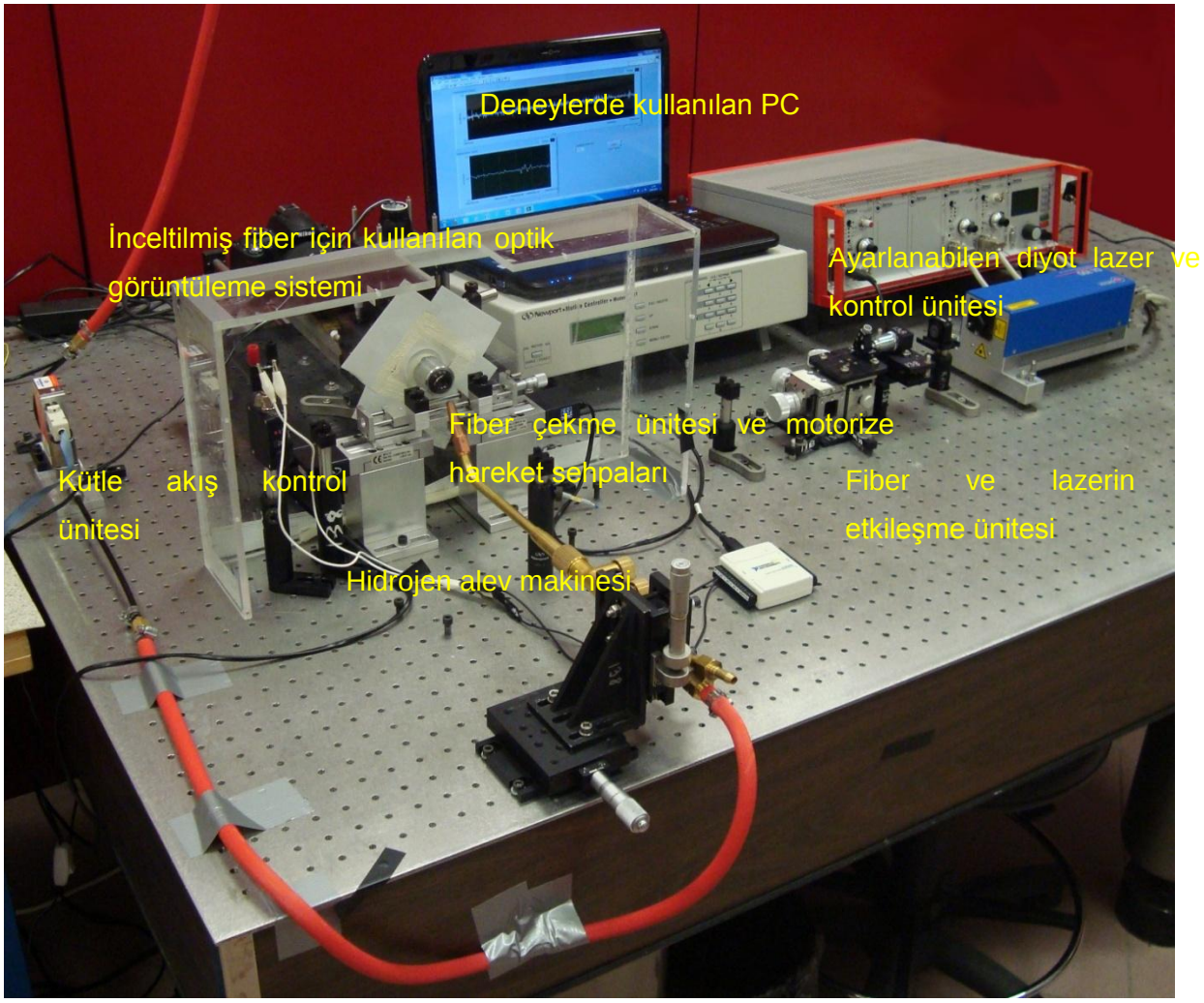
Şekil 2.1: Tasarlanan ters mikroskobun mekanik çizimleri. **(a)** Fiber hizalama sistemi ile deneylerde kullanılacak nem odacığı (merkezde), üç boyutlu örnek hizalandırma sehpası (merkezde aşağıda) ve mikroskop aydınlatma sistemi (yukarıda) görülmektedir. **(b)** İnceltilmiş fiberin hizalanmasında kullanılacak çift konumlandırma sisteminin yakın görünümü. Üç boyutlu piezoelektrik hareket sehpası (aşağıda) fiberi tutan üç boyutlu mekanik hareket sehpasının (yukarıda) hassas hizalanmasında kullanılır. Tasarımımızda mikroskop objektifinin pozisyonu sabit kalır, örnek (fiberin altında görünen cam lamel) nem odacığı ile birlikte hareket ettirilir. **(c)** Örnek hizalandırma sistemi ile birlikte nem odacığının görüntüsü. **(d)** Tüm hizalama sistemleri, fiber tutucuları ile birlikte deneylerde kullanılacak nem odacığının görüntüsü.

İnceltilmiş fiber ile mikrodamlaların ultrayüksek spektroskopisi [Vahala2003, Kippenberg2005, Ma2007] deneyleri için Şekil 2.1'de CAD çizimleri gösterilen özgün bir ters mikroskop geliştirilmiştir. Gerçekleştirilen özgün tasarım ile inceltilmiş fiberin üç boyutlu olarak örneğe göre hassas konumlandırılması, örnek bir nem odacığının içinde iken başarılabilecektir. Tasarlanan ters mikroskopta örnek, örnek odacığıyla birlikte üç boyutlu olarak hareket ettirilirken mikroskop objektifi sabit kalır. Buna paralel olarak inceltilmiş fiber mikroskop gövdesini çiftli bir hassas konumlandırma sistemi ile bağlanır. Bu hassas konumlandırma sistemi mikrometre hassasiyetinde hareket eden bir üç boyutlu hareket sehpası ile nanometre hassasiyetinde hareket eden bir piezoelektrik hareket sehpasının birleştirilmesi ile elde edilir. Tasarlanan tüm hareket sistemleri modüler bir yapıdadır, gerektiğinde hizalamalar rahatça yapılabilecektir. Geliştirilen bu ters mikroskop inceltilmiş fiberlerin cam lamel üzerinde duran tek mikrodamlalara nanometre çözünürlüğünde yaklaştırılmasına imkan verecektir. Geliştirdiğimiz ters mikroskopun mekanik CAD çizimlerini takiben parçalarının tümünün üretimi tamamlanmış ve parçaların laboratuvarımızda birleştirilerek mikroskop tümüyle işlevsel hale getirilmiştir (Şekil2.2).



Şekil 2.2: Üretimi tamamlanan ters mikroskobun görüntüsü.

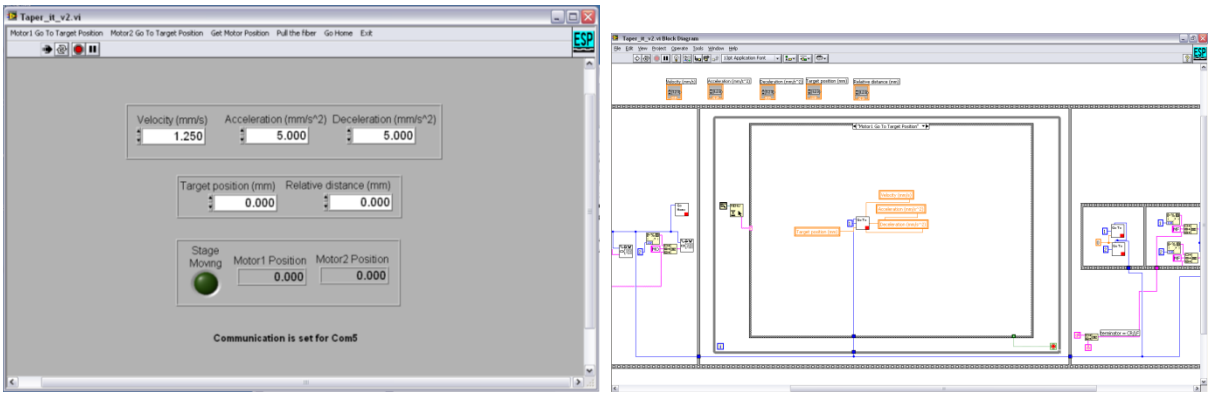
2.2 İnceltilmiş Fiber Hazırlama Düzeneğinin Kurulumu ve Testi



Şekil 2.3: İnceltilmiş fiber hazırlama düzeneği. Kontrollü olarak hidrojen gazı ile ısıtılan fiber kontrollü bir şekilde çekilerek inceltilir. Profosyonel bir fotoğraf makinası ve uzun çalışma mesafesine sahip bir hava objektifi yardımı ile inceltme işlemi izlenmektedir. Daha sonraki deneylerde inceltme işlemi sırasında fiberden lazer geçirilerek çıkan lazer tek mod özelliği taşıyana kadar inceltme işlemine devam edilecektir.

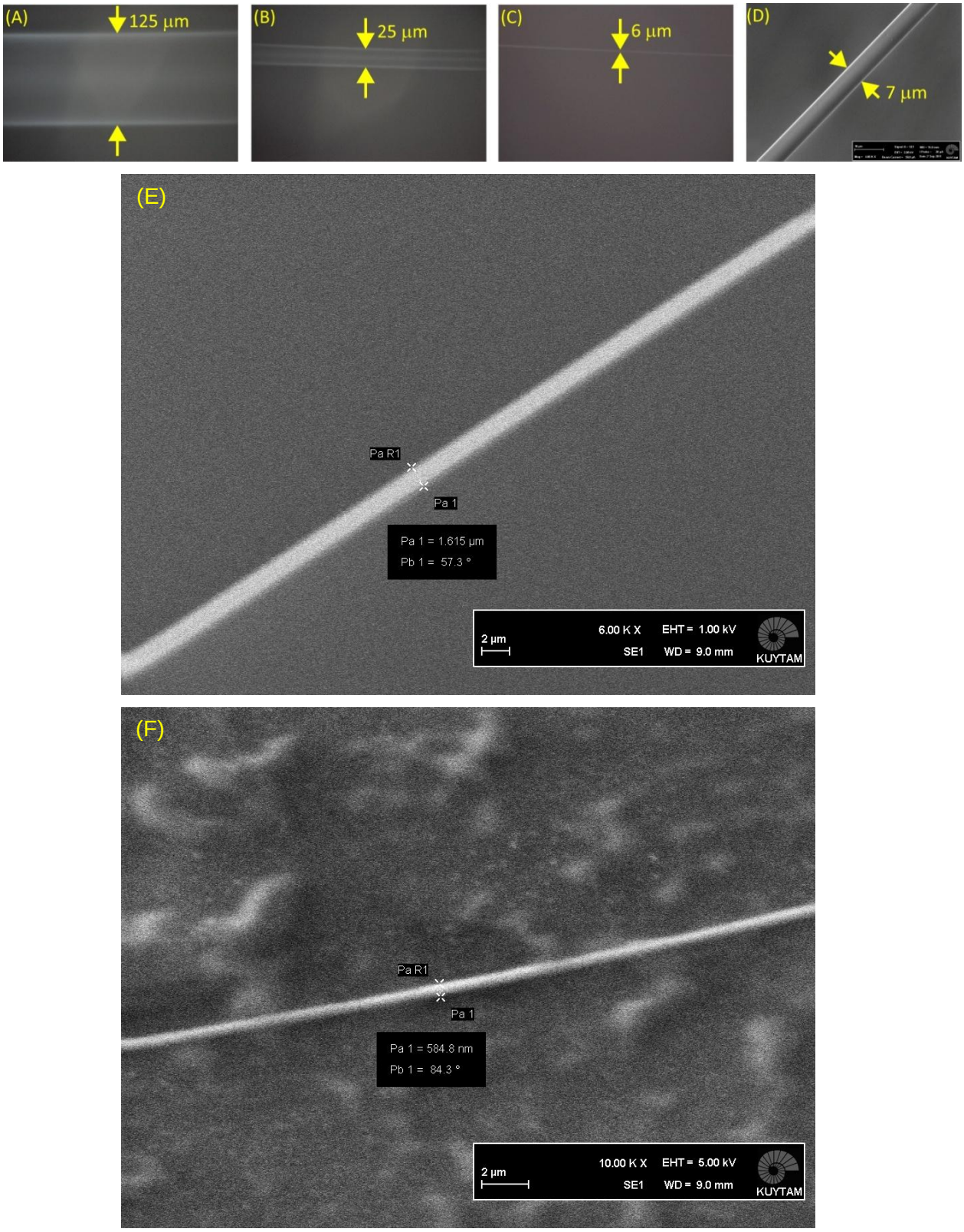
Fiber inceltme işlemi için kurulan düzenek Şekil 2.3'de görülmektedir. Fiber inceltme işlemi için lazer ile ışıtma gibi alternatiflere göre daha ucuz ve pratik olan hidrojen gazı kullanılmıştır. Fiber inceltme işlemine başlamadan önce fiberin dış kısmındaki plastik kaplama sıyırılarak kaldırılır. Isıtma işlemi sırasında fiber çekmek için iki tane motorize hareket sehpası (Newport MPA-PP) ve hareket kontrolörü (Newport, ESP301) kullanılmaktadır. Motorların hız, ivme ve pozisyonlarını kontrol etmek için Şekil 2.4'de gösterilen LabVIEW programı

kullanılmaktadır. Fiberin ne kadar inceldiği düzeneğe monte edilen profesyonel bir fotoğraf makinası (Nikon D5000) ve uzun çalışma mesafesi olan bir mikroskop objektifi ile (Mitutoyo, 50X, 0.55 NA) izlenmektedir.

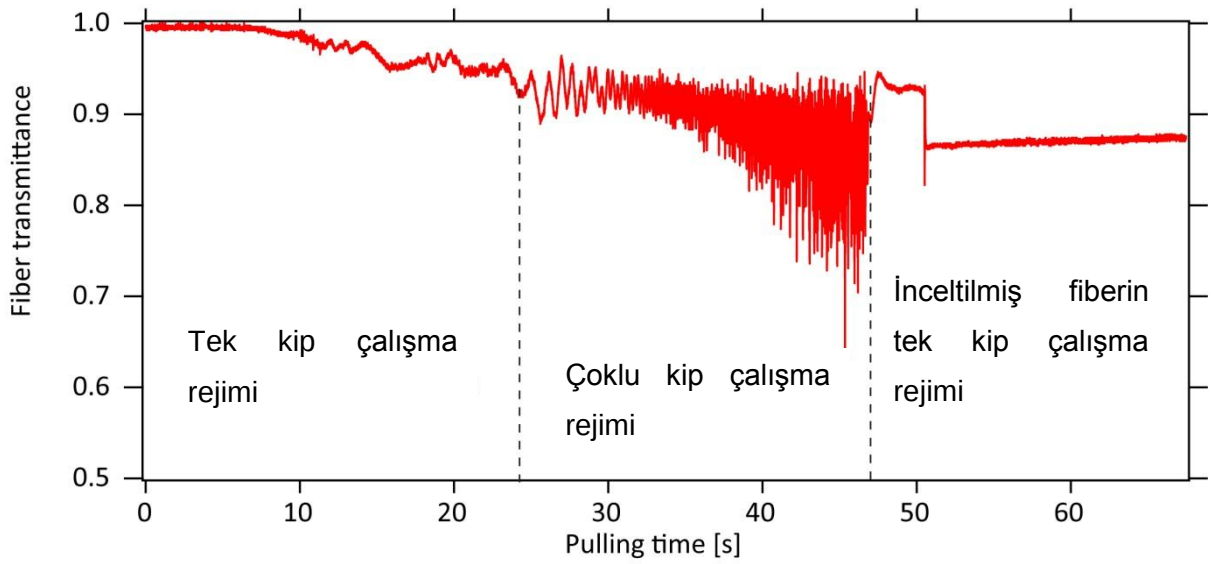


Şekil 2.4: Motorize hareket sehpalarını kontrol etmek için kullanılan LabVIEW programı.

İnceltilmiş fiber – mikrodamla optik bağlaşmasının sağlanması için gerekli olan kalınlığı sahip ve düşük kayıplı inceltilmiş fiber üretmek için kullanılıcak uygun deney parametrelerini (gaz akış miktarı, alev makinesinin yüksekliği, DC motorların hızı) bulmak üzere birçok deneme yapılmıştır. Bu denemeler sonucu fiber inceltmekte kullanılacak parametrelerin belirlenmesi tamamlanmıştır. Fiber inceltme deneylerinden elde edilen inceltilmiş fiberleri bazı optik ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 2.5'de sunulmaktadır. Şekil 2.5a'da, fiber inceltme işleminin başında fiber kalınlığının 125 μm olduğu görülmektedir. Fiber inceltme işlemi sırasında, motorların birinin hareket mesafesi arttıkça kaydedilen fiber görüntüleri Şekil 2.5b ve c'de gösterilmektedir. Motorların hareketiyle fiberin kalınlığının düzenli olarak inceldiği görülmektedir. Şekil 2.5'de görüldüğü gibi fiber kalınlığı yaklaşık 600 nm'ye kadar inceltilebilmiştir. Ulaşılan 1 μm altındaki fiber kalınlıkları mikrodamlaların optik rezonansları ile optik bağlaşma sağlanması için yeterli düzeydedir. Ayrıca fiber inceltme işlemi sırasında lazerin ışık geçirgenliği kaydedilerek fiberin tekrar tek kip çalışma rejimine geçtiği gözlemlenmiştir (Şekil 2.6) [Orucevic2007]. Elde edilen parametrelerle yapılan inceltme işlemi ile son geçen lazer ışık miktarının %90 dan fazla olduğu tespit edilmiştir.

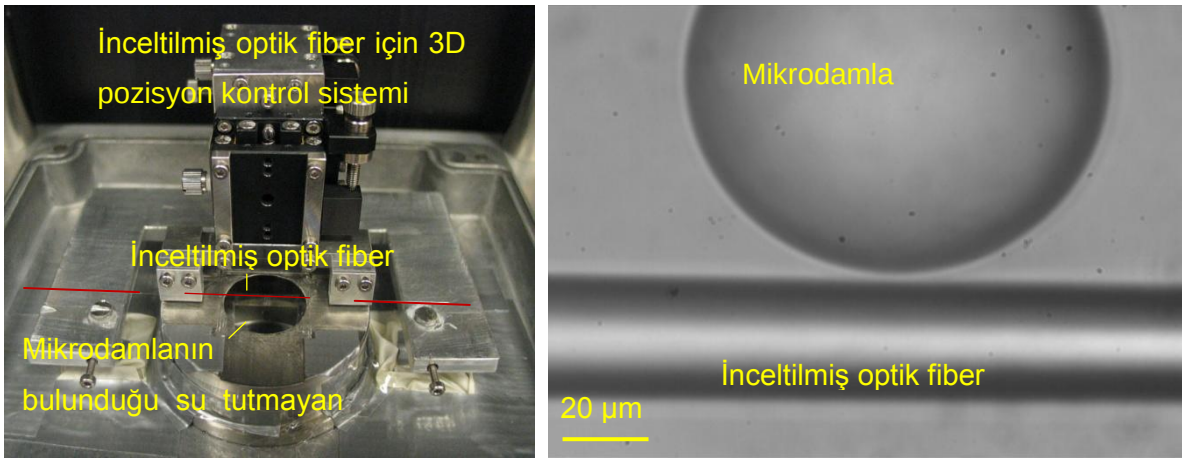


Şekil 2.5: Üretilen inceltilmiş fiberlerin optik ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri. Fiber kalınlıkları A: 125 µm, B: 25 µm, C: 6 µm, D: 7 µm, E: 1.6 µm ve F: 0.6 µm.



Şekil 2.6: Fiber inceltme işlemi sırasında fiberin ışık geçirgenliği kaydedilmiştir. Geçen ışık şiddetindeki salınımların ani düşmesi fiberin tekrar tek kip çalışma rejimine geçtiğini göstermektedir.

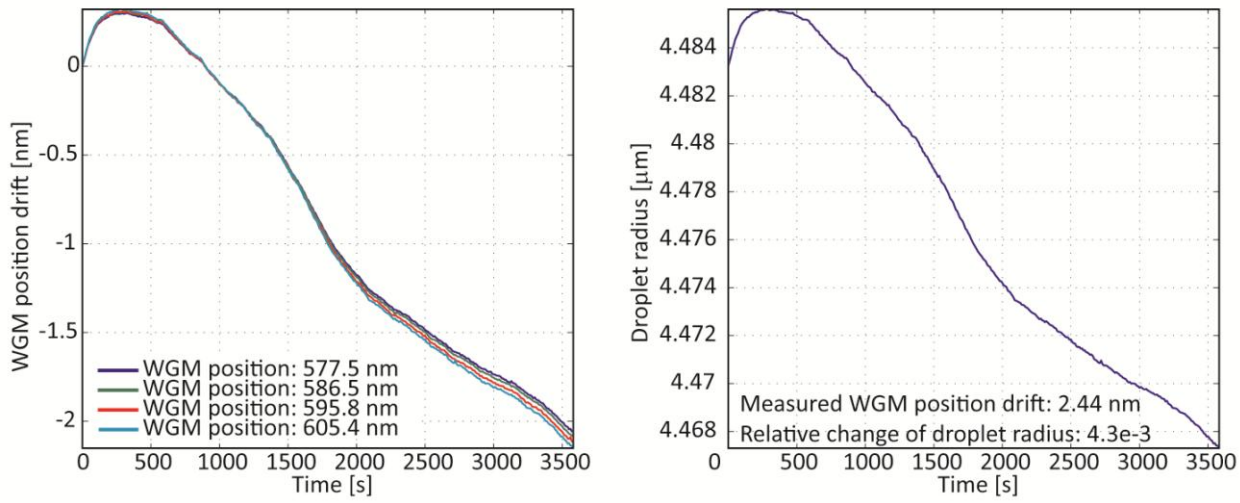
2.3 Deneylerdeki Son Durum



Şekil 2.7: (sol) İnceltilmiş fiberin seçilen mikrodamlaya göre göreceli pozisyonunu mikron-altı düzeyde ayarlamak için kullanılan 3-D poziyon kontrol sistemi. (sağ) Yüzey üzerinde duran su/gliserol karışımından oluşan mikrodamlayla kenarındaki inceltilmiş fiberin optik görüntüsü.

Yüzey üzerinde duran mikrodamlaların optik spektroskopisi için gerekli olan ısısal ve mekanik stabiliteyi sağlayan ve daha kullanışlı olan ters mikroskop tasarlanmış ve üretimi ile kurulumu gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.7, sol). Tasarlanan bu mikroskobun detayları bir önceki bölümlerde sunulmuştur. Projenin son döneminde bu mikroskop kullanılarak ilk ölçümler gerçekleştirilmiştir. Öncelikle inceltilmiş fiberin mikrodamlaya göre hassas konumlandırılması

denemeleri gerçekleştirilmiştir. Piezoelektrik bir hareket sehpasının yardımıyla su tutmayan yüzey üzerinde duran tek bir mikrodamlaya göre inceltilmiş fiberin 3-D pozisyonu mikron-altı çözünürlükte başarılmıştır (Şekil 2.7, sağ).



Şekil 2.8: (sol) Kurulan mikroskop sistemindeki nem odacığında dört değişik fısıldayan galeri kipi (FGK)'nin zamanla spektral değişimi. (sağ) Bu spektral değişimden elde edilen yarıçapın zamana göre değişim eğrisi.

Mikrodamlaların hacimlerindeki sabitliği sağlamak için mikroskopta doymuş inorganik tuz çözeltileri ile nemi ayarlanabilen odacık yer almaktadır. (Tipik bağıl nem oranı magnezyum nitrat ile %53'den potasyum sulfat ile %97'ye kadar değiştirilebilmektedir.) Kurulan mikroskobun performansı titreşen mikrodamlaların mekanik rezonanslarının ve nem odacığı içindeki damlacıkların hacimlerindeki sabitliğin zamana göre incelenmesiyle test edilmiştir (Şekil 2.8). Nem odacığı içindeki damlacığın fısıldayan galeri kiplerinin posizyonundaki tipik spektral kayma miktarının 3 nm/saat olduğu gözlemlenmiştir. Bu da mikrodamlanın hacimdeki değişimin 5e-3/saat ten daha küçük olmasına denk gelmektedir. Bu seviyelerde hacim sabitlenmesi takib eden çalışmalarımız için yeterli olacaktır.

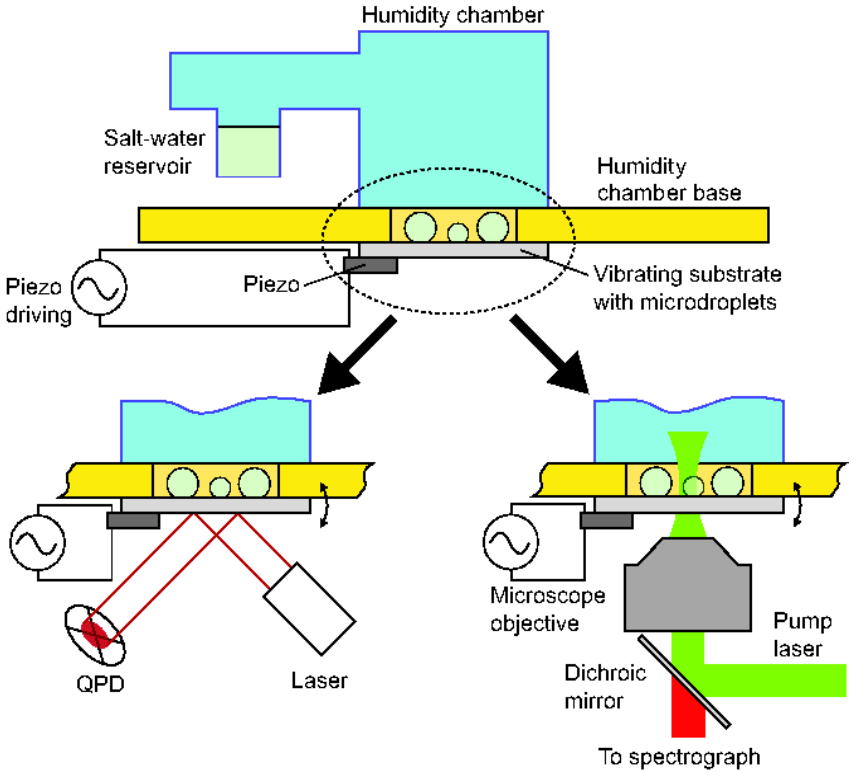
Yukarıda özetlendiği gibi fiber inceltme ve özgün ters mikroskop FABED projemiz kapsamında tam olarak hazır hale getirilmiştir. Bu düzenekler ile mikrodamlaların ultrayüksek çözünürlükte spektroskopisi çalışmalarına laboratuvarımızda önümüzdeki haftalarda başlanacaktır. Bu konuda bir sene içinde uluslararası literatürde özgün sonuçlar alınması beklenmektedir.

3 Dikey Titreşimlerle Mikrodamla Mekanik Rezonanslarının İncelenmesi

Mikroelektromekanik ve optofluidik sistemlerdeki potansiyel uygulamalarından dolayı süperhidrofobik yüzeylere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır [Nosonovsky2009, Bhushan2007, Rothstein2010, Kiraz2006]. Süperhidrofobik bir yüzeyin ıslanma özellikleri, sıvı-katı-gaz etkileşiminin ortalama enerji dengesiyle karakterize edilen θ kontak açısıyla açıklanabilir [DeGennes1985]. Süperhidrofobik yüzeylerin makroskopik ölçülerin üzerindeki (>100 μm) θ kontak açısı değerini ölçmek için birçok teknik mevcuttur, fakat bu teknikler, yüzeyin kimyası ve/veya topografisinin milimetre ölçekli farklılıklarından kaynaklanan θ değişimlerinin araştırılmasına imkan vermemektedir [Lau2003, Journet2005, Hung2010]. Atomik kuvvet mikroskopisine (AFM) [Checco2003] veya taramalı elektron mikroskopisi (SEM) [Cheng2005] görüntülemesine dayanan alternatif metotlar, sırasıyla θ kontak açısının elde edilebilir aralığı ($\theta < 90^0$) veya ortam atmosferinin nemi ile sınırlandırılmıştır.

Projemiz süresince, titreştirilen süperhidrofobik bir yüzey üzerinde bulunan mikrometre ölçekli bireysel sıvı damlalarının mekanik rezonanslarının analizine bağlı olarak mikroskopik kontak açılarının ölçümü için yeni bir metot bulunmuştur. Bu amaçla, bu çalışmada, damlacığın mekanik rezonanslarının ve büyüklüklerinin eşzamanlı olarak belirlenebilmesi için ışıyan boya içeren damlacıkların lazer ışınıyla uyarılmasıyla elde edilen fısıldayan galeri kiplerinin (FGM) optik spektroskopisi kullanılmıştır. Damlacıklar, optik mikrokovuk rolü üstlenmişlerdir [Kiraz2006] ve damlacıkların ışıma spektrumu, spektral genişlikleri damlacığın titreşim genliklerine bağlı olan fısıldayan galeri kiplerini karakterize eder. Fısıldayan galeri kipinin genişliğini, farklı büyüklüklü damlaların altlık titreşim frekanslarının bir fonksiyonu olarak izleyerek, damlacıkların maksimal fısıldayan galeri kiplerinin genişlemesinin olduğu frekanslardaki rezonans frekansları belirlenmiştir. Ardından, damlacık büyüklüğü, Lorenz-Mie saçılma teorisi kullanılmasıyla fısıldayan galeri kiplerin kip-eşleştirmesi ile belirlenmiştir. Verilen bir damlacık için, θ kontak açısı, yüzeyde duran damlacığın aksisimektrik salınımları için geliştirilen teori kullanılarak, damlacık mekanik rezonans frekansının ve büyüklüğünün bağımsız ölçümlerinden elde edilmiştir [Strani1984, Smithwick1989]. Bu çalışmada, bu teknik kullanarak, farklı seviyede süperhidrofobikliklere sahip iki altlık üzerindeki damlacıkların mikroskopik kontak açıları ölçülmüştür ve aynı yüzeydeki milimetrik damlacıkların ortalama kontak açıları arasında iyi bir korelasyon bulunmuştur. Damlacık titreşim frekansının ölçümü kullanılarak kontak açısının ölçülmesi daha önceden sadece milimetrik damlalar için

gösterilmiştir [Yamakita1999]. Ancak, ref. Yamakita1999'da, kontak açısı 110^{0}'den büyük değildir. Ayrıca, deneylerde, bir damlacığın mekanik rezonansının ve büyüklüğünün yüksek kesinlikle eşzamanlı olarak belirlenmesinde fısıldayan galeri kipleri kullanılmamıştır.

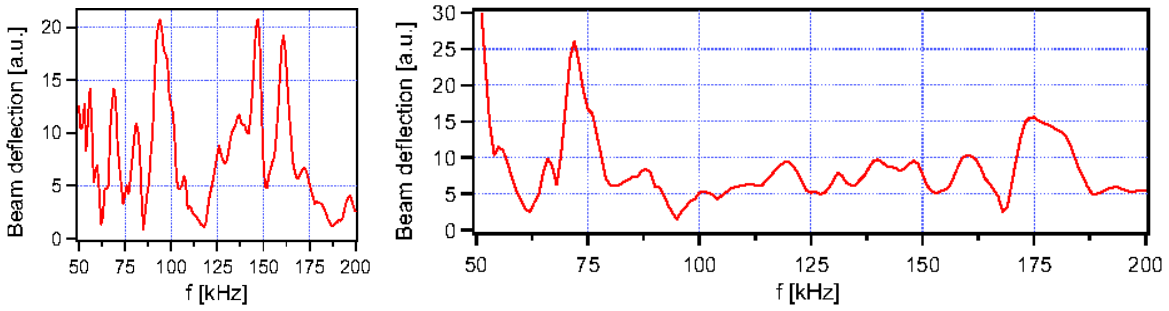


Şekil 3.1: Mikrodamla kontak açısı ölçümleri için deneysel düzenek. (üst) Kontrollü nem hücresinin gösterimi. (alt sol) Alttaşın, harmonik piezoelektrik dönüştürücü sürümüne frekans cevabı, bir yardımcı paralel lazer ışını ve bir dörtlü fotodiyotun kullanılmasıyla karakterize edilir. (alt sağ) Mikrodamla rezonans frekansının fiili algılanması, bir spektrografik ile karakterize edilen ters mikroskop konfigürasyonu ile gerçekleştirilir.

Deneylerde kullanılan süperhidrofobik yüzeyler, hidrofobik silika nanoparçacıklar (Aeroxide LE1, ortalama parçacık büyüklüğü 14nm; Evonik) içeren solüsyonun temiz lameller üzerine spin kaplama yöntemiyle kaplanmasıyla elde edilmiştir. Yüzeyin süperhidrofobiklik seviyesi, spin kaplama öncesinde nanoparçacıkların farklı çözücülerde çözünmesiyle hazırlanan çözeltiler (50 mg LE1/1 mL etanol veya kloroform) kullanılarak elde edilmiştir. Rhodamine B katkılı NaCl-su mikrodamlalar (2.5MNaCl, 100 μM Rhodamine B), süperhidrofobik yüzeye bir ultrasonik püskürtücü yardımıyla atmosferik ortam şartlarında püskürtülmüştür. Süperhidrofobik film kaplı lamelin diğer yüzeyine, lamele dik yönde damlacık salınımlarını uyaran bir piezoelektrik dönüştürücü yapıştırılmıştır (Şekil 3.1). Daha sonra,

yüzeyinde mikrodamlaları bulunduran örnek, % 84 sabit su-nemine sahip ve sulu KCl solüsyonu içeren ölçüm hücresinin alt kısmına tutturulmuştur. Optik spektroskopi deneyleri, ters mikroskop geometrisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1, alt sağ).

Deneylerde, seçilen bir damlacığın çeperine yakın bir bölgeye pompalı sürekli dalga yeşil lazeri (λ = 532 nm, 4.5mW maksimum güç) dar hüzmeyle odaklamak için bir hava mikroskop objektifi (sayısal ışık aralığı = 0.8, 60x; Nikon) kullanılmıştır. Damlacıkta uyarılan ışıma daha sonra aynı mikroskop objektifi ile toplanıp, ışığın spektroskopik bir CCD kamera ile algılanmasından önce dağıtılmasını sağlayan 1200 gr/mm parmaklıklı 500 mm monokromatöre (spektral çözünürlük = 0.07 nm, SpectraPro; Acton Research) gönderilmiştir. Bir yüksek gerilim yükselteci (WMA- 300; Falco Systems), bir sinyal jeneratörünün (33220A; Agilent) çıkışına bağlanarak piezoelektrik dönüştürücünün yaklaşık 300 V tepe-tepe sinus sinyali ile değişen frekanslarda sürülmesi sağlanmıştır. Hazırlanan her örnek hücresi için, altlığın titreşim cevabı, bir dörtlü fotodiyot kullanılarak titreşen altlıktan yansıyan bir lazer ışınının sapması ölçülerek karakterize edilmiştir. (Şekil 3.1, alt sol). Şekil 3.2, deneylerde kullanılan tek Kristal safir ve amorf cam alttaşların tipik titreşim cevapları gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Tek Kristal safir (sol) ve amorf cam (sağ) alttaşlar için sürücü frekansının bir fonksiyonu olarak alttaştan lazer ışını sapması. Işın sapması, altlık titreşim genliği ile doğrudan orantılıdır.

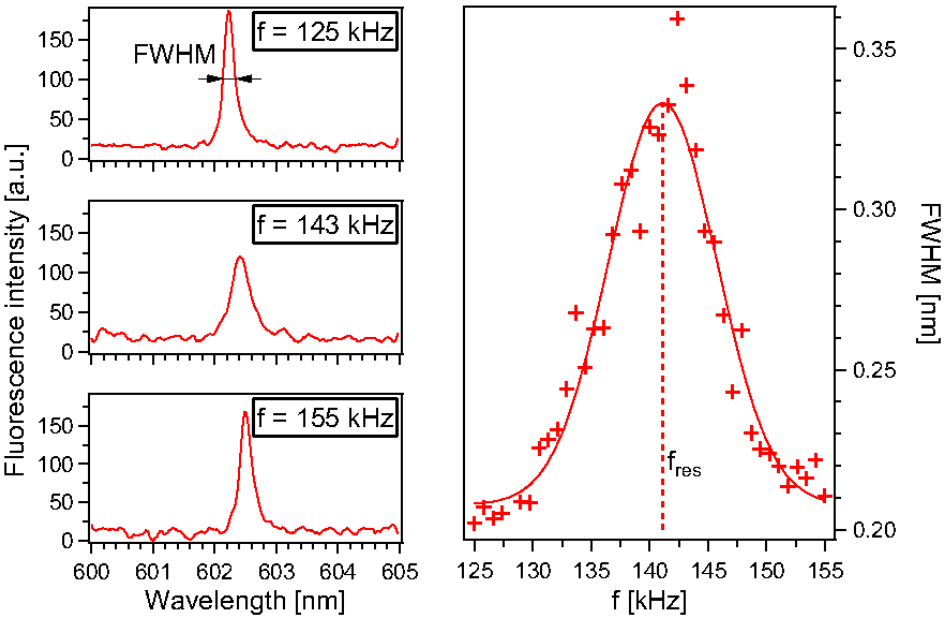
50 ile 200 kHz arasında oldukça büyük altlık titreşim genlikleri gözlenmiştir. Bu, bu çalışmadaki mikrometre büyüklüklü damlacıkların en düşük dereceli aksisimetrik mekanik rezonanslarını içeren kritik bir frekans aralığıdır [Strani1984]. Alttaşın elastiklik özelliğine ve yerleştirilmesine bağlı olarak, deneylerde kullanılan farklı alttaşların titreşim cevaplarında çeşitlilik gözlenmiştir (Şekil 3.2). Mümkün olduğunca düz titreşim cevabına sahip oldukları için deneylerde amorf cam alttaş tercih edilmiştir. Böylece çalışılan her bir damlacığın mekanik rezonans frekansının civarında yaklaşık olarak sabit salınım kuvveti sağlanmıştır. Her bir mikrodamladan ışıma spektrumu kaydedilirken gerçekleşen piezosürücü frekansının taranması ile kontak açısı ölçümleri uyum içindedir. Damlacık mekanik rezonansları, sürücü

frekansının bir fonksiyonu olarak fısıldayan galeri kiplerinin analiz edilmesiyle ortaya çıkarılmıştır. 50- 200 kHz frekans aralığında, her bir çalışılan damlacık için sadece tek bir mekanik rezonans frekansı gözlenmiştir. Şekil 3.3, bir NaCl-su mikrodamlanın fısıldayan galeri kipinin yarı maksimumdaki tam genişliğinin mekanik sürücü f frekansıyla nasıl değiştiğini göstermektedir. Titreşen damlacığın ışıma spektrumundaki fısıldayan galeri kipleri, mekanik rezonans frekansına yaklaşıldıkça önemli ölçüde genişleme göstermektedir. Bu durum, rezonansta, damlacık kovuğunun optik kalite faktörünü düşüren şekilsel salınımlardan kaynaklanmaktadır [Fields2000]. Ölçülen veriden elde edilen Gaussian eğrisindeki asıl rezonans, kendini açıkça f_{res}^{exp} = 141.1 kHz frekansında belli eder. Duran damlacıkların titreşimi oldukça yoğun şekilde çalışılmaktadır ve damlacık rezonans frekansları için çeşitli modeller öngörülüp önerilmektedir [Noblin2004, Celestini2006, McHale2009]. Deneylerde, şekilleri, tamamen yerçekiminin etkisinin ihmal edildiği yüzey gerilimiyle belirlenen, dikey olarak sürülen mikrometrik küresel damlacıklar kullanılmıştır, buna en uygun model ise Strani ve Sabetta tarafından geliştirilen salınım modelidir [Strani1984]. Bu modelde, en düşük aksisimetrik salınım frekansı f_{res},

$$f_{res} = (2\pi)^{-1}\left[\frac{\gamma}{\rho R^3 \lambda_1(\theta)}\right]^{1/2} \quad (3.1)$$

ile verilir. Burada γ, ρ ve R sırasıyla, sıvının yüzey gerilimi, sıvının yoğunluğu ve damlacığın küresel yarıçapına karşılık gelmektedir. $\lambda_1(\theta)$, θ kontak açısına bağlı olan en düşük frekans moduyla (mode sayısı 1) ilişkili olan özdeğerdir. Bu nedenle, malzeme özellikleri ve büyüklüğü bilinen bir damlacık için, θ kontak açısının değeri Eşitlik 3.1 ve ölçülen resonans frekansı f_{res}^{exp} kullanılarak belirlenebilir. Bununla birlikte, küçük damlacıkların titreşimleri oldukça hassas olduğunda, fısıldayan galeri kipleri, damlacığın küresel yarıçapı R ölçülebilir.

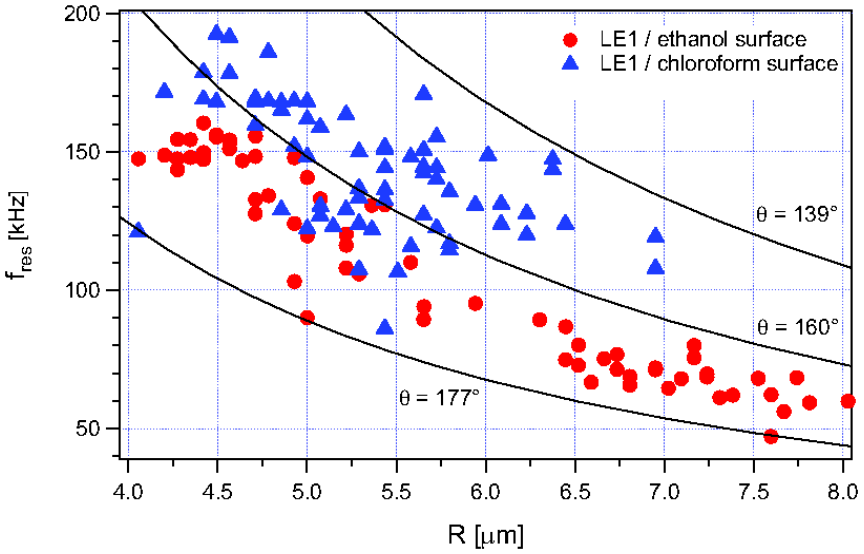
Deneylerimizde kaydedilen ışıma spektrumları, polarizasyon ve kip düzeni ile tanımlanan aynı kip ailesine sahip en az üç fısıldayan galeri kipini içeren 39.1 nm'lik bir spektral aralığı kapsamaktadır. Lorenz-Mie saçılma teorisi çerçevesinde, R'nin değeri, bu fısıldayan galeri kiplerinin doğrudan kip-eşleştirilmesiyle elde edilmiştir [Fields2000, Eversole1992, Eversole1995]. Bu yaklaşımda, R, ölçülen fısıldayan galeri kipi spektral pozisyonları arasındaki en iyi eşleşmeyi sağlayan damlacık büyüklük parametrelerinin $a_i = (2\pi R)/\lambda_i$ olarak bulunmasıyla belirlenmiştir ve bu parametreler, n = 1.3677 damlacık kırınım indisi için hesaplanmıştır. Burada, λ_i, verilen damlacık ışıma spektrumundaki fısıldayan galeri kiplerin deneysel olarak belirlenen vakum dalgaboylarını gösterir.



Şekil 3.3: Yüzeydeki mikrodamlaların harmonik salınıcı sürücüye cevabı. (sol) R = 5.0 μm yarıçaplı salınım yapan küresel bir damlacığın 3 farklı sürücü frekansındaki ışıma spektrumu. 602.3 nm'de merkezlenen fısıldayan galeri kipleri, yarı maksimumdaki tam genişlikleri ile karakterize edilirler (sağ). Yarı maksimumdaki tam genişlik, f frekansının bir fonksiyonudur. Deneysel verideki çarpı işaretleri ve Gaussian eğrisi, damlacığın f_{res}^{exp} = 141.1 kHz rezonans frekansını verir.

Şekil 3.3'deki durum için, Lorentz-Mie saçılması ile fısıldayan galeri modları eşleştirilerek yarıçap R = 5.0 μm olarak belirlenmiştir. R değerlerindeki belirsizliğin (esasen damlacık kırılma indisinin belirsizliğinden kaynaklanır) 100 nm'den az olacağı tahmin edilmiştir. Şekil 3.4, iki farklı süperhidrofobik yüzeyde (LE1/etanol kaplama, kırmızı daireler; LE1/kloroform kaplama, mavi üçgenler) duran çeşitli küresel R yarıçaplarına sahip mikrodamlalar için f_{res}^{exp} dağılımını gösterir. Çalışılan her iki yüzey için, deneysel veriler birçok altlık için kaydedilmiştir ve verilerin bir altlıktan diğer altlığa önemli bir değişiklik göstermediği görülmüştür. Ayrıca, grafikteki rezonans frekansları (f_{res}), kontak açısına bağlı $\lambda_1(\theta)$ özdeğerlerine sahip birçok kontak açısı için eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Ölçülen ve hesaplanan en düşük-kip rezonans frekansları kıyaslandığında, aslında damlacığın rezonans davranışının Strani ve Sabetta'nın geliştirdiği formalizm ile oldukça iyi açıklanabildiği anlaşılmıştır. R yarıçaplı damlacıklar için ölçülen rezonans frekanslarındaki dağılım, esasen ışık mikroskobu, AFM ve SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere, süperhidrofobik yüzeylerin yerel kimyasal yapısından ve/veya topografisinden kaynaklanmaktadır ve bu durum kontak

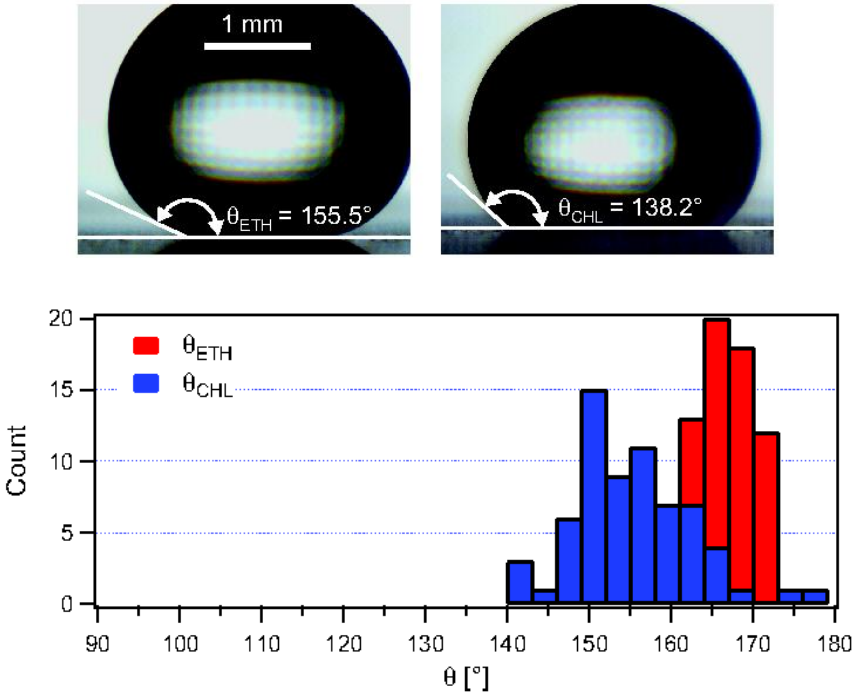
açısı histerisisine yol göstermektedir. Ayrıca, rezonans frekansındaki ilave belirsizlikler, örnek hücresinin mekanik olarak salınan sürücüye düzensiz cevabından kaynaklanmaktadır (Şekil 3.1). Şekil 3.4'de verilen deneysel veriler, damlacığın mekanik rezonans frekanslarının, LE1/etanol-kaplı ve LE1/kloroform-kaplı süperhidrofobik yüzeylerdeki damlacıklarınkinden farklı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.4: En düşük-kip rezonans frekansının damlacık büyüklüğüne bağlılığı. LE1/etanol ve LE1/kloroform süperhidrofobik yüzeylerdeki damlacıklara ait deneysel veriler, sırasıyla daireler ve üçgenlerle gösterilmiştir. Doğrusal çizgiler, 177^0'lik kontak açısı (düşük frekans limiti), 160^0 kontak açısı (frekans ortaaralığı) ve 139^0 kontak açısı (üst frekans limiti) için Eşitlik 3.1'den hesaplanan rezonans frekans değerlerini göstermektedir. NaCl-su mikrodamlayı için diğer hesap parametreleri: γ = 74.62 mN/m [Marcus2010], yoğunluk ρ = 1144.7 kg/m^3, ve kırınım indisi n = 1.3677 [Kiraz2009, Lide2005].

Her iki durumda da damlacık malzemesi aynı olduğu için, bu farklılık, iki yüzey üzerindeki sadece kontak açılarının arasındaki farklılıklarına atfedilebilir (Eşitlik 3.1). Kontak açılarının, süperhidrofobik yüzeyi hazırlamada kullanılan çözücülere bağımlılığı incelenmiştir [Yüce2005]. Şekil 3.5, çalışılan iki süperhidrofobik yüzeydeki makroskopik ve mikroskopik (titreşim esaslı) kontak açısı ölçümlerinin sonuçlarını özetlemektedir. θ makroskopik değerleri, bir şırınga yardımıyla yüzey üzerinde damlacıkların üretilip doğrudan görüntülenmesiyle elde edilmiştir (Şekil 4a, 4b). Bu yolla, LE1/etanol-kaplı süperhidrofobik yüzeydeki ortalama kontak açısı θ_{etanol}= (154.2 9.1)^0 (4 farklı damlacığın ölçümü için) ve LE1/kloroform-kaplı yüzeydeki ortalama kontak açısı $\theta_{kloroform}$= (139.4 3.6)^0 (4 farklı damlacığın ölçümü için) olarak elde edilmiştir. Şekil 3.4'deki veriden, Eşitlik 3.1 kullanılarak mikroskopik kontak açıları hesaplanmıştır. Mikroskopik kontak açılarının dağılımı, LE1/etanol-kaplı süperhidrofobik

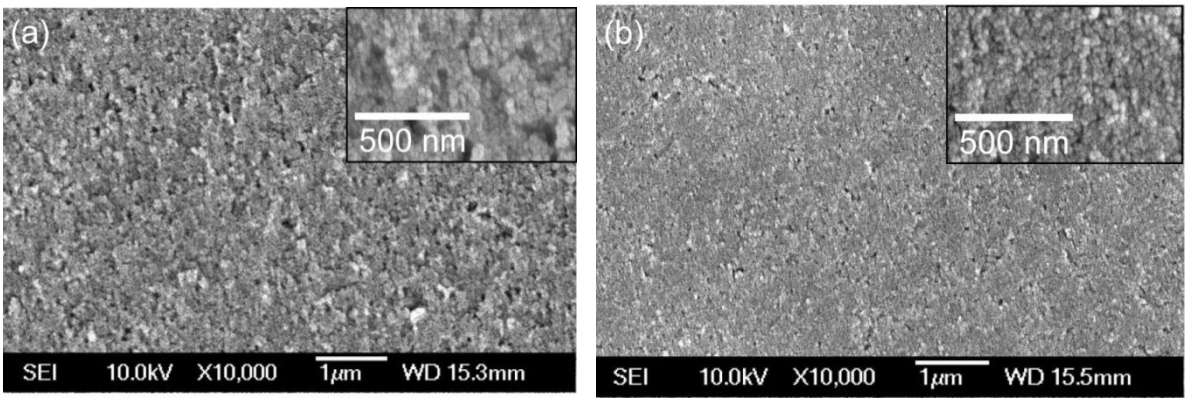
yüzey üzerindeki kontak açılarının ortalama değeri θ_{etanol} = 166.7^0 ve LE1/Kloroform-kaplı süperhidrofobik yüzey üzerindeki kontak açılarının ortalama değeri $\theta_{kloroform}$= 153.8 olmak üzere, Şekil 3.5'de verilmiştir. Bu değerler, elektriksel deformasyon kullanılarak benzer süperhidrofobik yüzeyler üzerindeki mikrodamlalar için belirlenen kontak açıları ile oldukça uyumludur [Yorulmaz2009]. Çalışılan her iki süperhidrofobik yüzey aynı hidrofobik silica nanoparçacıkların filmiyle kaplı olduğu için, bu yüzeyler üzerindeki kontak açılarının farklılığı, yüzeylerin kimyasal özelliklerinden kaynaklanmamaktadır. Çoklu pürüzlülüğe sahip süperhidrofobik yüzeylerdeki kontak açılarının aynı yüzey kimyasına sahip daha homojen yüzeylerdeki kontak açılarından daha yüksek olduğu kanıtlanmıştır [Nosonovsky2007, Schirtcliffe2004]. Örnek süperhidrofobik yüzeylerimizin SEM görüntülerinin Şekil 3.6'da kıyaslanmasıyla, LE1/etanol kaplı yüzeyin, LE1/kloroform kaplı yüzeye kıyasla daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu gözlenmiştir. Böylece, iki yüzey üzerindeki kontak açıları arasındaki farklılık aslında yüzey topografisinin değişiminden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Birçok araştırma grubu, bir yüzey üzerinde duran damlacığın kontak açısı azalmalarını veya yüzeyin ıslanma geçişini sağlamak için kontak açısı histerisisini göstererek altlık titreşimi uygulamaları yapmaktadır [Mettu2010, Meiron2004, Bormashenko2007]. Burada rapor edilen ölçümlerde, frekans taraması esnasında fısıldayan galeri kipinin pozisyonu gözlenerek belirlendiği ve mekaniksel olarak sürme işlemi bittikten sonra pek fazla ıslanma geçişi gözlenmemiştir. Eğer damlacık ıslanma geçişine gitseydi, damlacığın kontak açısı ve bununla birlikte kiresel R çapı, fısıldayan galeri kipinin pozisyonlarının ani değişiminden dolayı değişecekti. Ancak, tekrarlanan birkaç deneyde de ani değişimler gözlenmemekle birlikte, sıcaklık kaymalarından dolayı kipin spektral pozisyonlarında küçük kademeli kaymalar (< 0.5 nm) gözlenmiştir. Böylece, burada rapor ettiğimiz mikroskopik ölçümler sayesinde, damlacıkların, şekillerinde bir değişim olmaksızın yüzeyde oluşturulma süresinden kaynaklanan ıslanma durumları irdelenmiştir. Süperhidrofobik yüzeylerimiz kontak açısı histerisisi gösterdiği için, bu başlangıç ıslanma durumları, belki küresel enerji minimumuna [Mettu2010] karşılık gelmeyebilir.



Şekil 3.5: Süperhidrofobik yüzeylerin kontak açısı ölçümleri. Bir NaCl-su damlacığının doğrudan görüntülemesi (a) LE1/etanol kaplı (b) LE1/kloroform kaplı süperhidrofobik yüzeyler. (c) LE1/etanol kaplı (70 ölçüm, θ_{etanol} =166.7^0) ve LE1/kloroform kaplı (68 ölçüm, $\theta_{kloroform}$ =153.8^0) süperhidrofobik yüzeylerin mikroskopik θ kontak açılarına ait histogram. Kontak açıları, Şekil 3.4'deki verilerden Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

Mikroskopik ve makroskopik kontak açılarının kıyaslanması, mikroskopik ölçümlerin sistematik olarak kaydığını göstermektedir. Bunu, gözlemlenen ıslanma durumlarının, damlacığın yüzey üzerinde kolayca döndüğü ve hareket edebildiği makroskopik ölçümlerdeki küresel enerji minimumuna yakın olmasına atfedebiliriz. Bu ölçümlerde kontak açısındaki gevşeme, şırınganın geri çekilmesi esnasında, mekanik çalkalama ile kolaylaştırılır. Küçük damlacıkların ölçülen mikroskopik kontak açısı değerleri, yüzeyin ıslanma özelliklerini yansıtan mikrofluidik uygulamalar için daha uygundur. Süperhidrofobik yüzeydeki tipik damlacık yarıçapı ve kontak açısı değerleri için (R = 5 μm, θ = 165^0), damlacık ile altlık arasındaki kontak alanı, r = R sin(θ) ≈ 1.3 μm yarıçapına sahiptir ve bu değer kontak açısı ölçümlerinin uzaysal çözünürlük limitini belirler. Bu çözünürlük limiti, yüzey araştırmasında daha küçük damlacıkların kullanılmasıyla <1 μm indirgenebilir. Bunu başarmak için, damlacığın uyarılmasını 200 kHz'in üzerinde titreşim ile sağlayabilecek bir piezoelektrik dönüştürücü kullanılması gerekir. Sonuç olarak, süperhidrofobik yüzeyde duran her bir mikrometrik sıvı damlacığının mekanik rezonansları analiz ederek mikroskopik sıvı-katı

kontak açıları deneysel olarak karakterize edilmiştir. Farklı süperhidrofobiklik seviyelerine sahip iki yüzeyde, bu metotla, makroskopik damlacık görüntülemesiyle belirlenen kontak açıları kıyaslanmıştır, makroskopik ve mikroskopik kontak açısı ölçümleri arasında oldukça iyi bir uyum elde edilmiştir. Mikroskopik kontak açıları ve altlık-sıvı birleşimi için küresel enerji minimumları arasındaki ilişkiyi araştırmak için daha fazla araştırma gereklidir. Mevcut mikroskopik kontak açısı araştırması, özellikle hedef yüzey alanı üzerinde sıvı damlacıklarının belli istenilen pozisyonda birleşimi gibi geniş aralıktaki ortam atmosferi şartları altında karmaşık yüzey kimyası modeline sahip yüzeylerin karakterizasyonunda potansiyel uygulamalara sahiptir.



Şekil 3.6: Çalışılan süperhidrofobik yüzeylerin SEM görüntüleri: (a) LE1/etanol kaplı süperhidrofobik yüzey ve (b) LE1/kloroform kaplı süperhidrofobik yüzey. SEM görüntülerinin içinde, aynı yüzeye ait daha yüksek büyütmeli SEM görüntüleri verilmiştir.

4 Yatay Titreşimlerle Mikrodamla Mekanik Rezonanslarının İncelenmesi

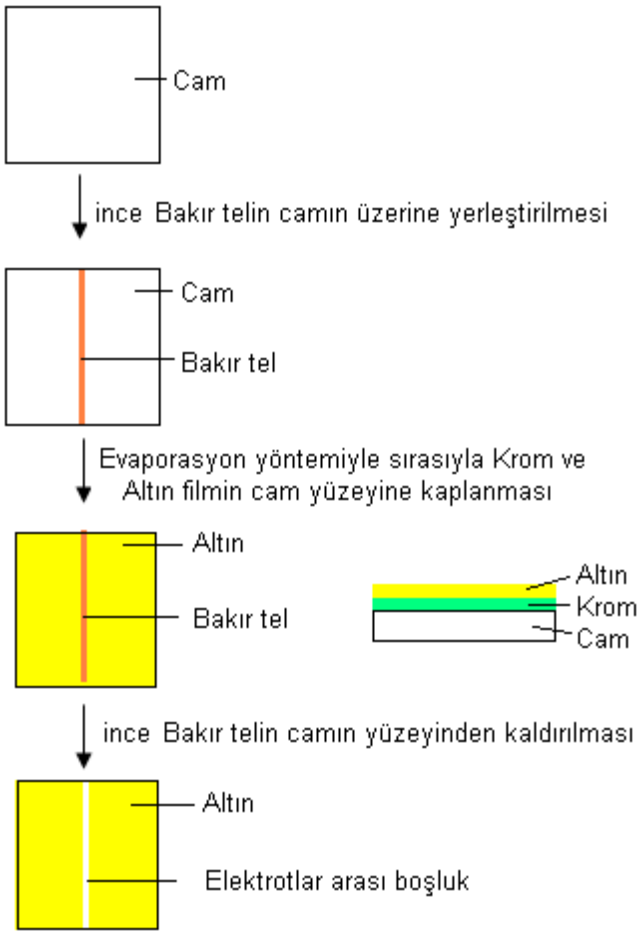
Bir önceki bölümde açıklandığı gibi araştırma grubumuz tarafından sıvı mikrokovuklar için, mikrometre-büyüklüklü kontak alanlarında θ sıvı-katı kontak açısının belirlenmesi için duran damlacık titreşimlerinin analizini kullanan yeni bir uygulama önerilmiştir [Jonas2011]. Bu yaklaşımda, yüzeyde duran mikrodamlalar, bir piezoelektrik dönüştürücü kullanılarak yüzeye dik olarak titreştirilmiştir ve duran damlacıkların aksisimetrik osilasyonlarının önceden geliştirilen teorisine göre küresel yarıçap ve damlacık mekanik rezonans frekansı kullanılarak θ değeri hesaplanmıştır [Strani1984]. Titreşim rezonansları, boya katkılı mikrodamlaların ışıma spektrumunda damlacık titreşim frekansının bir fonksiyonu olarak fısıldayan galeri kiplerin spektral genişliklerinin analiz edilmesiyle belirlenmiştir. Rezonans frekansı analizlerine dayanan mikroskopik kontak açısı ölçümleri, farklı süperhidrofobikliklere sahip yüzeyler arasında ayırım yapmaya olanak sağlar.

Bu bölümde detayları açıklanan çalışmada, titreşim esaslı kontak açısı ölçüm tekniği, mikrodamla mekanik salınımlarının elektrik alanla sürülmesiyle sağlanmıştır. Bu bağlamda, mikrodamlalar, süperhidrofobik yüzey üzerinde iki düzlemsel altın elektrot arasında oluşturulan kanalda üretilmişlerdir ve elektrotlara yatay AC elektrik alan uygulanarak uyarılmıştır. Sızıntı dilektrik modeline göre, bu durum, uygulanan elektrik alanın karesiyle orantılı olan periyodik damlacık deformasyonlarına sebep olur [Torza1971, Bentenitis2005]. AC elektrik alanın kullanılması, alttaşın direk mekanik sallanmasına göre mikrodamla titreşimlerini uyarmak için daha pratik alternatif bir mekanizma sağlar. AC elektrik alan uyarısı yönteminde alttaşın mekanik rezonansları gözlenen damlacık mekanik rezonanslarını etkilemez.

Önceki bölümde açıklandığı gibi Strani-Sabetta teorisi [Strani1984], yerçekimi etkisinin ihmal edildiği rejimde, yüzey üzerindeki sıvı damlacıkların aksisimetrik titreşimlerini açıklar. En düşük-seviyeli titreşim kipi için, f_1 rezonans frekansı, Eşitlik 3.1 ile ifade edilir. Bu eşitllikte γ, ρ ve R sırasıyla, sıvının yüzey gerilimi, yoğunluğu ve damlacığın küresel yarıçapına karşılık gelmektedir. Böylece, bu parametreler bilindiğinde, bu eşitlik kullanılarak en düşük-kip özdeğerinden kontak açısı belirlenebilir [Strani1984, Smithwick1989, Smithwick1992]. Yatay AC elektrik alanla sürülen damlacık salınımlarının, duran bir damlacığın simetri eksenine dik sürücü kuvveti olarak sadece aksisimetrik titreşim kiplerine sebep olmadığı açıkça söylenebilir. Ancak, burada, aksisimetrik olmayan küçük deformasyonların limitinde ve büyük

kontak açılarında, damlacık rezonans frekanslarının, aksisimetrik için piezoelektrik dönüştürücü ve aksisimetrik olmayan için yatay elektrik alan sürümünün ardı ardına kullanılmasıyla birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir. Böylece, Strani-Sabetta teorisinin kullanılması, bu çalışmadaki elektriksel olarak sürülen damlacık salınımlarına dayalı kontak açısı ölçümlerini doğrular.

Yatay elektrik alan geometrisinde elektriksel olarak sürülen salınımlar, milimetre büyüklüklü su damlacıklarının mekaniksel frekans cevabını karakterize etmek için daha önceden rapor edilmiştir [Yamada2003]. Ancak, önceki çalışmada, damlacıkların salınımı esnasında, damlacıkların büyük deformasyonlarının, kontak açılarının önemli ölçüde değişimine sebep olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, nispeten küçük kontak açılarına ($\theta < 124^0$) sahip damlacıklarla çalışılmıştır ve teorik bir modelle nicel bir kıyaslama yapılmamıştır.



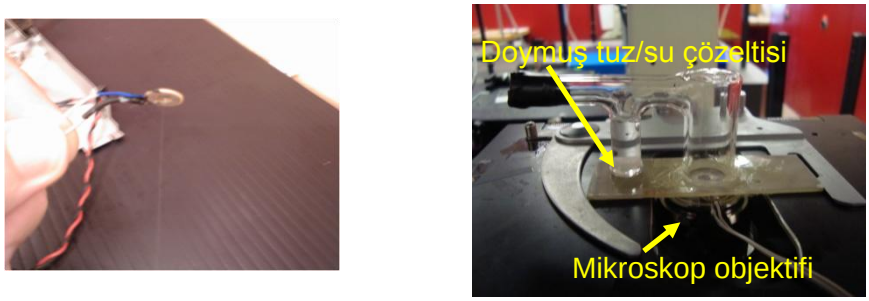
Şekil 4.1: Au elektrotların hazırlanma aşamaları.

Bu deneylerde mikrodamlalar iki elektrik kontrak arasındaki su tutmayan bir yüzeye konumlandırılmıştır. Kontaklar arasına uygulanan yüksek sinüsoydal elektrik alan ile mikrodamlaların mekanik rezonansları ölçülmüştür. Deneyler için, öncelikle yaklaşık 65 μm aralığa sahip Au elektrotlar üretilip elektrotların yüzeyi süperhidrofobik film ile kaplanmıştır ve süperhidrofobik filmin üzerinde duran tuz/su (NaCl/su) ve gliserol/su mikrodamlaları kullanılmıştır. Süperhidrofobik yüzeyler hidrofobik kaplamalı silika nanoparçacıkların (LE1, LE2) Au elektrotların üzerine spin kaplama yöntemi ile kaplanması ile elde edilmektedir. Süperhidrofobik yüzeyin üzerine kaplanacağı Au elektrotların üretimi için, öncelikle 2x2 cm lameller kimyasal temizleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Yaklaşık 65 μm aralıklı Au elektrotların üretilebilmesi için lamellerin her birinin üzerine 70 μm kalınlıklı Bakır teller yerleştirilmiştir. Ardından, evaporasyon sisteminde lamellerin üzerine sırasıyla 500 nm kalınlıklı Ti film ve 1 μm kalınlıklı Au film 10^{-7} Torr yüksek vakumda kaplanmıştır. Lameller sistemden çıkartıldıktan sonra, üzerine yerleştirilen Bakır teller kaldırılarak cam/Ti/Au yapısındaki lamellerin yüzeyinde yaklaşık 65 μm aralıklı Au elektrotlar elde edilmiştir. Au elektrotların hazırlanma aşamaları Şekil. 4.1'de verilmiştir.

Şekil 4.2: Koç Üniversitesi Nano-Optik Araştırma Laboratuvarı örnek hazırlama odasından görünüm.

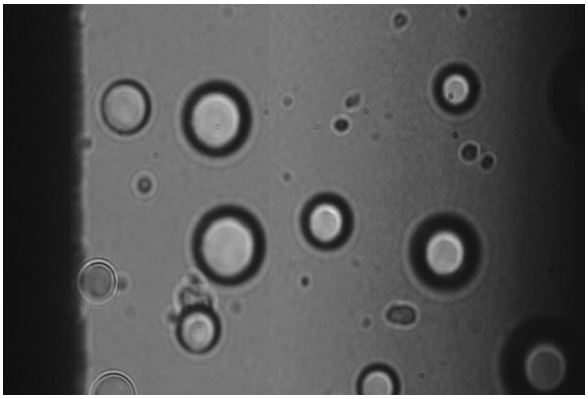
Düzlemsel elektrotlar, aralarında 70-90 μm- yalıtkan kanal oluşturulmak üzere, bakır maske kullanılarak 10^{-5} Pa vakumda lamel altlıklar üzerine Ti (kalınlık: 0.5 μm) and Au (kalınlık: 1 μm) metallerinin buharlaştırılmasıyla hazırlanmıştır. Süperhidrofobik yüzeyler, düzlemsel elektrotlara sahip lamellerin yüzeyine hidrofobik silica nanoparçacıklar içeren (50 mg Aeroxide LE1/1 mL etanol, ortalama parçacık büyüklüğü size: 14 nm; Evonik) solüsyonun

spin ile kaplama yöntemiyle kaplanmasıyla elde edilmiştir [Kiraz2006i Kiraz2009]. Laboratuvarımızda süperhidrofobik yüzey elde etmek için kullanılan cihazlar Şekil. 4.2'de verilmiştir. Bu yüzeylerin hazırlanması laboratuvarımızda rutin olarak gerçekleştirilmektedir. Hazırlanan yüzeylerin üzerinde duran milimetrik su damlalarının kontak açıları 150°-160° aralığında ölçülmektedir (180° ideal bir küreyi ifade eder).



Şekil 4.3: Mikrodamlaların hazırlanmasında kullanılan (sol) ultrasonik püskürtücünün (sağ) doymuş bir tuz/su çözeltisini içeren nem odacığının fotoğrafları.

Mikrodamlaların üretiminde laboratuvarımızda mevcut bulunan ultrasonik bir püskürtücü kullanılmıştır. Ultrasonik püskürtücü ile yarıçapları birkaç mikrometre ile yaklaşık 30 μm arasında değişen birçok mikrodamla aynı anda hazırlanabilmektedir. Sırasıyla, Şekil. 4.3'de mikrodamlaların hazırlanmasında kullanılan ultrasonik püskürtücünün, mikrodamlaları ve doymuş bir tuz/su çözeltisini içeren nem odacığının, Şekil. 4.4'de ise Au elektrotların arasındaki hidrofobik yüzey üzerindeki mikrodamlaların fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 4.4: Au elektrotların arasındaki hidrofobik yüzey üzerindeki mikrodamlaların fotoğrafı.

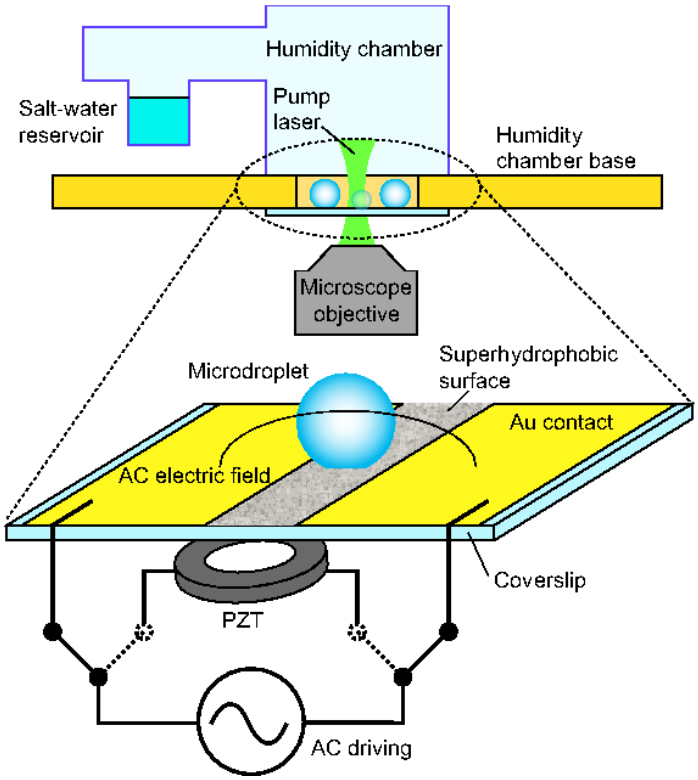
Ölçümlerde kullanılan nem kontrollü-hücre Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Au elektrotlar arasındaki kanal içinde Rhodamine B katkılı NaCl-su mikrodamlaları (2.5 M NaCl, 100 μM Rhodamine B) atmosferik ortam koşullarında ultrasonik püskürtücü kullanılarak

yerleştirilmiştir. Süperhidrofobik film kaplı lamelin diğer yüzeyine, lamele dik yönde damlacık salınımlarını uyaran bir piezoelektrik dönüştürücü yapıştırılmıştır (Şekil 4.3a). Daha sonra, yüzeyinde mikrodamlaları bulunduran örnek, % 84 sabit su-nemine sahip ve sulu KCl solüsyonu içeren ölçüm hücresinin alt kısmına tutturulmuştur. Ölçüm hücresinin sızdırmazlığı sağlandıktan ve damlacıkların büyüklüğü dengeye ulaştıktan sonra deneyler yaklaşık olarak bir saatte gerçekleştirilmiştir.

Boya katkılı damlacıkların fısıldayan galeri kipleri, ışıma spektroskopisi kullanılarak gözlenmektedir [Kiraz2006, Kiraz2009, Jonas2011]. Deneylerde, seçilen her bir damlacığın çeperine yakın bir bölgeye pompalı sürekli dalga yeşil lazeri (λ = 532 nm, 4.5mW maksimum güç) dar hüzmeyle odaklamak için bir hava mikroskop objektifi (sayısal ışık aralığı = 0.8, 60x; Nikon) kullanılmıştır. Damlacıkta uyarılan ışıma daha sonra aynı mikroskop objektifi ile toplanıp, ışığın spektroskopik bir CCD kamera ile algılanmasından önce dağıtılmasını sağlayan 1200 gr/mm kırınım ızgaralı 500 mm monokromatöre (spektral çözünürlük = 0.07 nm, SpectraPro; Acton Research) gönderilmiştir. Bir yüksek gerilim yükselteci, bir sinyal jeneratörünün çıkışına bağlanarak piezoelektrik dönüştürücünün yaklaşık 300 V tepe-tepe sinüs sinyali ile değişen frekanslarda sürülmesi sağlanmıştır. Deneyler süresince, mekanik rezonanslar, her bir mikrodamla için hem piezoelektrik dönüştürücü hem de yatay elektrik alan sürücü kullanılarak karakterize edilmiştir. Her iki durumda, ardı ardına ışıma spektrumları, uyarma frekansının bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir ve mekanik rezonanslar, fısıldayan galeri kipinin spektral genişliklerinin frekans bağlılığının analiz edilmesiyle ortaya çıkarılmıştır. Damlacıkların küresel yarıçapları, daha önceden tanımlandığı gibi [Jonas2011] fısıldayan galeri kiplerinin Lorentz-Mie saçılma teorisi kullanılarak kip-eşleştirmesiyle belirlenmiştir. Hazırlanan her örnek hücresi için, alttaşın titreşim cevabı, bir dörtlü fotodiyot kullanılarak titreşen alttaştan yansıyan bir lazer ışınının sapması ölçülerek karakterize edilmiştir.

Şekil 4.6a, 105 kHz, 119 kHz ve 135 kHz'lik frekanslarla yatay elektrik alan kullanılarak sürülen 5.4 μm küresel çaplı bir damlacığın kaydedilen örnek bir ışıma spektrumudur. Yatay elektrik alan ile sürme durumunda, uyarma frekansları, elektrotların arasına uygulanan AC gerilimin ikinci frekansına eşittir çünkü damlacık deformasyonu, elektrik alan kuvvetine ikinci dereceden bağlıdır. 600.2 nm de merkezlenen fısıldayan galeri kipi, damlacığın mekanik rezonansından dolayı 119 kHz'de maksimum genişlik gösterir. Mekanik rezonans frekansı, uyarma frekansının bir fonksiyonu olan fısıldayan galeri kipinin yarı maksimumdaki tam genişliğinin analiz edilmesiyle belirlenmiştir (Şekil 4.6b, üst). Deneysel veriden elde edilen Gaussian eğrisi, bu damlacık için bir mekanik rezonans frekansının 119.3 kHz olduğunu

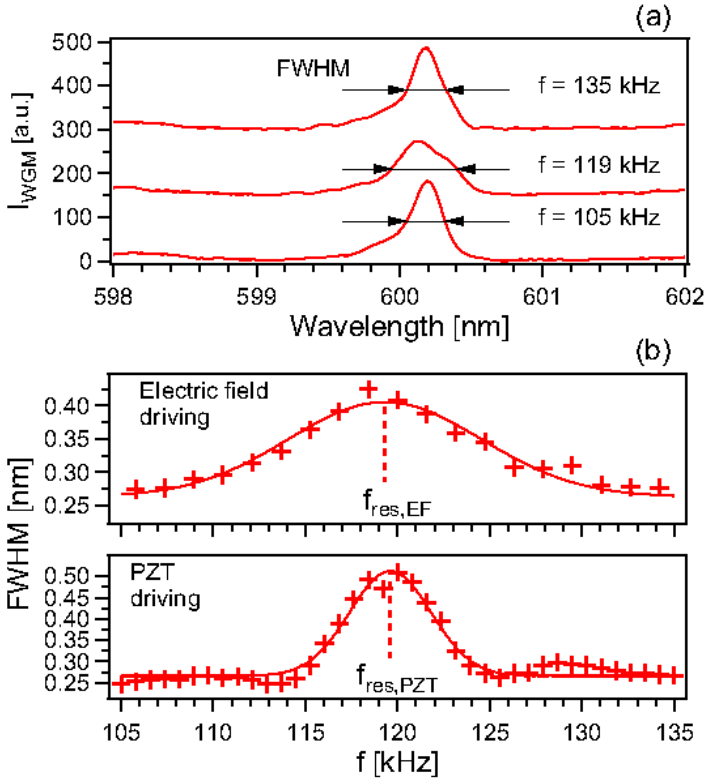
ortaya çıkarır. Kıyaslama için, Şekil 4.6b, alt, piezoelektrik dönüştürücü ile sürülen aynı damlacıktan elde edilen aynı fısıldayan galeri kipinin yarı maksimumdaki tam genişliğinin frekansa bağımlılığını gösterir. Bu durumda, Gaussian eğrisi, elektriksel uyarma ile elde edilen değere çok yakın olan 119.5 kHz'lik bir mekanik rezonans frekansını verir. Genelde, rezonansa yakında, elektrik alanla sürülen bir damlacığın mekanik frekans cevabı, piezoelektrik dönüştürücü ile sürüldüğündekinden daha geniştir. Bu, piezoelektrik dönüştürücü ile sürme durumunda, süperhidrofobik alttaşın spektral olarak düzensiz frekans cevabı tarafından damlacığın gözlenen frekans cevabının daralmasına atfedilmiştir [Jonas2011].



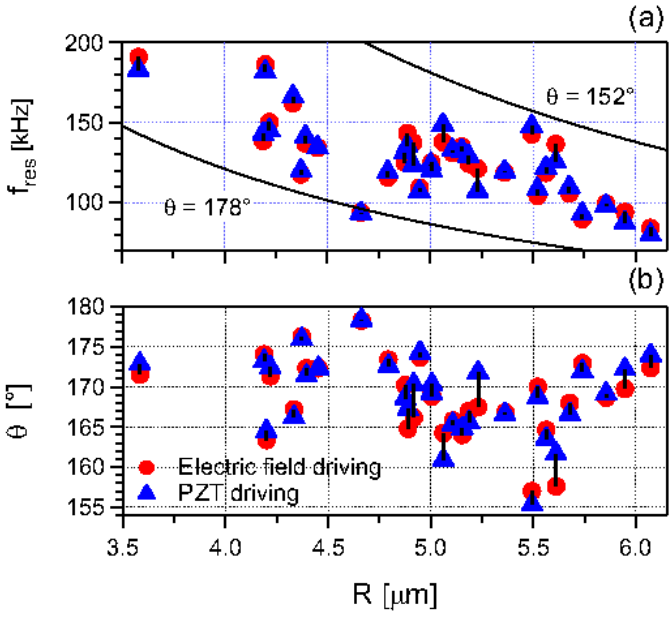
Şekil 4.5: Titreşen mikrodamlaların kullanıldığı kontak açısı ölçümleri için deneysel düzenek. Damlacıklar, sıralı olarak piezoelektrik dönüştürücü kullanılarak AC elektrik alan ile sürülmektedir.

Şekil 4.7a, 3.5 - 6 μm arasında değişen küresel yarıçaplara sahip damlacıkların, ardı ardına yatay elektrik alan (kırmızı daireler) piezoelektrik dönüştürücü (mavi üçgenler) ile sürümünden elde edilen rezonans frekanslarını göstermektedir. Şekil 4.7a'da gösterilen deneysel veriler ile Strani- Sabetta theory kullanılarak hesaplanan kontak açıları Şekil 4.7b'de gösterilmiştir. Yatay elektrik alan ve piezoelektrik dönüştürücü ile sürülen damlacıkların rezonans frekansları ve kontak açıları asasında sadece küçük göreli bir farklılık gözlenmiştir.

Bu küçük farklılık, piezoelektrik dönüştürücü ile sürüm esnasında, alttaşın düzensiz mekanik cevabına atfedilmiştir ve her iki durumda da Strani-Sabetta teorisinin öngördüğü yaklaşık aksisimetrik titreşimlerin uyarılmışdığı sonucuna varılmıştır. Bu sonuç, damlacığın sürülmesinde kullanılan elektrik alan şiddetlerinden dolayı damlacıkların aksisimetrik olmayan deformasyonlarının göreli olarak küçük (< % 0.2) oluşundan kaynaklanır [Yorulmaz2009]. Bu düşük yatay deformasyon rejiminde, Strani-Sabetta teorisinin, kontak açısı ölçümlerinde kullanılması oldukça uygundur.



Şekil 4.6: (a) R = 5.4 μm küresel çaplı ve yatay AC elektrik alan ile 3 farklı f frekansında uyarılan bir damlacığın ışıma spektrumu. (b) yatay elektrik alanla (üstteki grafik) ve piezoelektrik dönüştürücü ile (alttaki grafik) sürülen aynı damlacığın (a)'daki fısıldayan galeri kiplerinin) f frekansının bir fonksiyonu olarak yarı maksimum tam genişliği. Deneysel verideki çarpılar ve Gaussian eğrisi, sırasıyla $f^{exp}_{res;EF}$ = 119.3 kHz ve $f^{exp}_{res;PZT}$ = 119.5 kHz damlacık rezonans frekanslarını ortaya çıkarmaktadır.

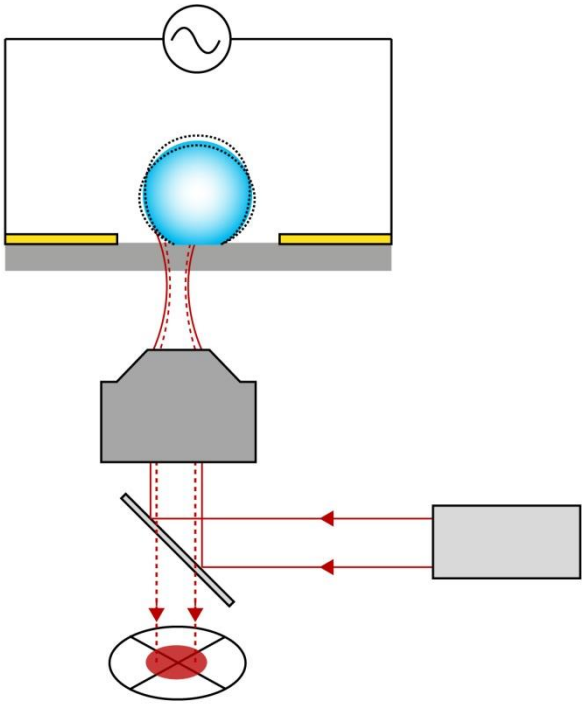


Şekil 4.7: (a) Ölçülen mekanik rezonans frekanslarının (*f*res) damlacığın küresel *R* çapına bağlılığı. Deneysel verlerdeki daireler ve üçgenler, damlacığın sırasıyla yatay elektrik alan ve piezoelektrik dönüştürücü ile sürülmesine aittir. Düz eğriler, 178^0 (düşük frekans limiti) ve 152^0 (yüksek frekans limiti) kontak açıları için Strani-Sabetta teorisi kullanılarak hesaplanan *f*res değerlerini göstermektedir. NaCl-su mikrodamlalar için diğer hesap parametreleri: yüzey gerilimi = 80.1 mN/m, yoğunluk = 1144.7 kg/m^3 ve kırınım indisi *n* = 1.3677 [Kiraz2006, Marcus2010, Lide2005]. (b) Strani-Sabetta teorisi kullanılarak (a)'daki rezonans frekansları için hesaplanan kontak açıları [Strani1984].

Sonuç olarak, bu çalışmada, hem yatay AC elektrik alanla hem de piezoelektrik dönüştürücü ile sürülen damlacık osilasyonları için, süperhidrofobik yüzeylerdeki mikrodamlaların en düşük-seviyeli titreşim rezonansları incelenmiştir. Deneysel sonuçlarımız, küçük deformasyonlar için, yatay elektrik alan sürümünün $\theta > 150^0$ kontak açıları için yaklaşık aksisimetrik damlacık titreşim modlarını uyardığını gösterir. Bu nedenle aksisimetrik damlacık salınımlarına ait teorik model, bu durum için damlacık-yüzey kontak açısını hesaplamada kullanılabilir. Piezoelektrik dönüştürücü sürümüne kıyasla, yatay elektrik alan sürümü, kontak açılarının ölçümü için, alttaşın mekaniksel cevabı tarafından etkilenme olmaksızın damlacıkların doğrudan salınıcı uyarımını sağlayan daha pratik bir mekanizma sağlar. Elektrik alan sürümü ayrıca, mikrofluidik sistemler içine kolaylıkla entegre edilebilen uygunca tasarlanmış elektrik alan geometrisi kullanılarak seçilen mikrodamlaların seçici uyarımına kolay bir erişim sağlar.

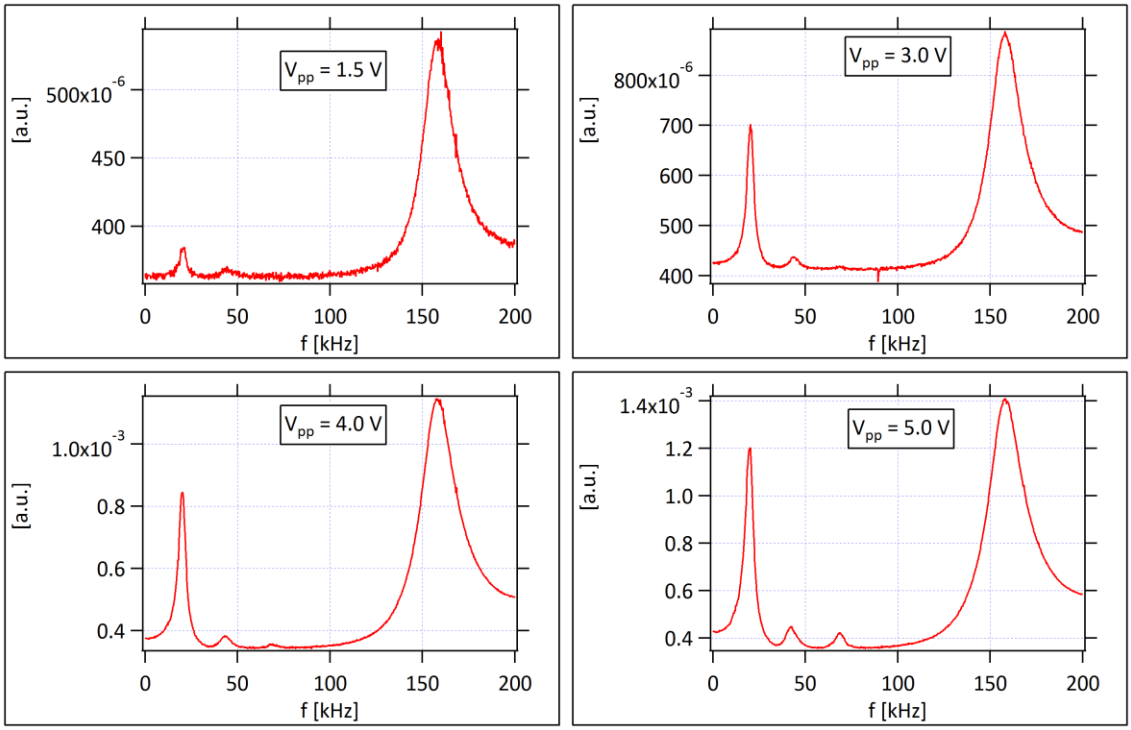
5 Pozisyona Hassas Fotoalgılayıcı ile Mikrodamlaların Mekanik Rezonanslarının İncelenmesi

Bu raporun 4. ve 5. bölümlerinde açıkladığımız ve araştırma grubumuzun iki yayınına konu olan mikrodamlaların mekanik rezonanslarının belirlenmesi çalışmalarına halen devam etmekteyiz. Daha önceki bölümlerde açıklanan çalışmalardan farklı olarak halen yürüttüğümüz çalışmalarda mikrodamlaların mekanik rezonansları harekete hassas bir fotodetektör (position sensitive detector - PSD) kullanılarak ölçülmektedir. Bu sayede mekanik rezonans ölçümleri küçük kontak açılarında dahi yapılabilmektedir ve ayrıca mikrodamlalardan elde edilen ışımaya dayanmadığı için ölçümler fotosönme (photobleaching) fenomeninden etkilenmeden uzun süre yapılabilmektedir. Bu çalışmalarda kulllanılan deneysel düzenek Şekil 5.1'de gösterilmektedir. Bu düzenekte elektrik kontakların arasına yerleştirilen mikrodamla sinüsoydal elektrik alanla uyarılır ve mikrodamla yüzeyindeki salınımların genliği PSD ile ölçülür.



Şekil 5.1: Mikrodamlaların mekanik rezonanslarının belirlenmesi için kurulan deney düzeneğinin şematik görüntüsü.

Deneylerimizden elde edilen örnek sonuçlar Şekil 5.2'de sunulmaktadır. Bu şekilde 4 değişik uyarı şiddetinde uyarılan bir mikrodamladan elde edilen frekans cevap eğrileri verilmektedir. Frekans cevap eğrilerinde bazı rezonansların belirdiği açık bir şekilde görülmektedir. En düşük uyarı genliğinde (V_{pp}=1.5 V) elde edilen eğride 20 kHz ve 160 kHz civarındaki rezonans tepeleri görülmektedir. Bu tepelerden 160 kHz civarında olan enstrümanların frekans cevabından kaynaklanmaktadır. 20 kHz civarında bulunan rezonans tepesi ise mikrodamlanın temel mekanik rezonansını gösterir. Uyarı genliği daha arttırıldığında (V_{pp}=3 V, 4 V ve 5 V için) frekans cevap eğrisinde 20-160 kHz arasında yüksek seviyeli mekanik rezonansların ortaya çıktığı da görülmektedir. Halen Koç Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nden Doç Dr. Metin Muradoğlu ile bir işbirliği içerisinde gözlenen mekanik rezonansların üç boyutlu akışkanlar dinamiği hesaplamaları ile karşılaştırılması gerçekleştirilmektedir. Hesaplamalar ile deney sonuçlarımız yeterli olgunluğa eriştiğinde çalışmalarımız bir yayına dönüştürülecektir.



Şekil 5.2: Bir mikrodamladan değişik uyarı şiddetlerinde elde edilen mekanik rezonans cevap eğrileri.

6 Sonuç

Bu proje ile su tutmayan yüzey üzerinde duran mikrodamlaların inceltilmiş fiberle spektroskopisi için gerekli tüm düzenekler kurulmuş ve ultrayüksek çözünürlükte spektroskopi deneylerine başlanmıştır. Bu deneylerden önümüzdeki kısa süre içinde heyacan verici sonuçların alınması beklenmektedir. Ayrıca bu deneylerde gözlenmesi beklenen optomekanik bağlaşmanın anlaşılması için, proje süresince mikrodamlaların mekanik rezonanslarınn karakterizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda dikey mekanik ve yatay elektriksel uyarılar ile mikrodamlaların temel mekanik rezonansları ölçülmüş ve bu ölçümler mikrodamlaların kontak açılarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu yeni kontak açısı belirleme yöntemi iki adet uluslararası makalede yayınlanmıştır. Hali hazırda laboratuvarımızda yürütülen çalışmalarda mekanik rezonansların geleneksel ışıma spektroskopisi yöntemiyle değil harekete hassas bir fotodetektör ile ölçülmesi başarılmıştır. Bu yöntem küçük kontak açısına ($\theta<150^{\circ}$) sahip mikrodamlaların incelenmesine izin verdiği gibi fotosönme (photobleaching) fenomeninden etkilenmemektedir. Bu sonuçlar Doç. Dr. Metin Muradoğlu ile ortak çalışmalar yürütülerek akışkan dinamiği hesaplamaları ile karşılaştırılmıştır. Çalışmarın önümüzdeki kısa sure içinde olgunluğa ulaşması ve yayına dönüştürülmesi beklenmektedir.

Kaynakça

[Bentenitis2005] Bentenitis N.; and Krause S. (2005) Droplet Deformation in DC Electric Fields: The Extended Leaky Dielectric Model, *Langmuir* **21**, 6194.

[Bhushan2007] Bhushan, B.; (2007), Nanotribology and Nanomechanics of MEMS/NEMS and BioMEMS/BioNEMS Materials and Devices, *Microelectron. Eng*., **84**, 387–412.

[Bormashenko2007] Bormashenko, E.; Pogreb, R.; Whyman, G.; Erlich, M. (2007) Resonance Cassie-Wenzel wetting transition for horizontally vibrated drops deposited on a rough surface, *Langmuir*, **23**, 12217–12221.

[Celestini2006] Celestini, F.; Kofman, R. (2006) Resonant control of spin dynamics in ultracold quantum gases by microwave dressing, *Phys. Rev. E*, **73**, 041602.

[Checco2003] Checco, A.; Guenoun, P.; Daillant, J. (2003) Nonlinear dependence of the contact angle of nanodroplets on contact line curvature, *Phys. Rev. Lett.,* **91**,186101.

[Cheng2005] Cheng, Y.-T.; Rodak, D. E.; Angelopoulos, A.; Gacek, T. (2005) Microscopic observations of condensation of water on lotus leaves, *Appl. Phys. Lett*., **87**, 194112.

[DeGennes1985] de Gennes, P. G.; (1985) Wetting: statics and Dynamics, Rev. Mod. Phys., **57**, 827–863.

[Eversole1992] Eversole, J. D.; Lin, H.-B.; Campillo, A. (1992) Cavity-mode identification of fluorescence and lasing in dye-doped microdroplets, *J. Appl. Opt.,* **31**, 1982–1991.

[Eversole1995] Eversole, J. D.; Lin, H.-B.; Campillo, A. J. (1995) Input/output resonance correlation in laser-induced emission from microdroplets, *J. Opt. Soc. Am. B*, **12**, 287.

[Fields2000] Fields, M. H.; Popp, J.; Chang, R. K. (2000) *Nonlinear Optics in Microspheres*. In Progress in Optics; Wolf, E., Ed.; *Elsevier: Amsterdam,; Vol*. **41**, pp 1-95.

[Hung2010] Hung, Y.-L.; Chang, Y.-Y.; Wang, M.-J.; Lin, S.-Y. (2010) A simple method for measuring the superhydrophobic contact angle with high accuracy, *Rev. Sci.Instrum*, **81**, 065105.

[Jonas2011] Jonas A.; Karadag Y.; Tasaltin N,; Kucukkara I,; and Kiraz A., (2011) Probing Microscopic Wetting Properties of Superhydrophobic Surfaces by Vibrated Micrometer-Sized Droplets, *Langmuir* **27,** 2150.

[Journet2005] Journet, C.; Moulinet, S.; Ybert, C.; Purcell, S. T.; Bocquet, L. (2005) Contact angle measurements on superhydrophobic carbon nanotube forests: Effect of fluid pressure, *Europhys. Lett.,* **71**, 104–109.

[Kippenberg2005] Kippenberg, T. J.; Rokhsari, H.; Carmon, T.; Scherer, A; and Vahala, K. J. (2005) Analysis of Radiation-Pressure Induced Mechanical Oscillation of an Optical Microcavity, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 033901.

[Kiraz2006] Kiraz, A.; Kurt, A.; Dundar, M. A.; Demirel, A. L. (2006) Simple largely tunable optical microcavity, *Appl. Phys. Lett*, **89**, 081118.

[Kiraz2009] Kiraz, A.; Karadag, Y.; Yorulmaz, S. C.; Muradoglu, M. (2009) Reversible photothermal tuning of a salty water microdroplet , *Phys. Chem. Chem. Phys*., **11**, 2597–2560.

[Lau2003] Lau, K. K. S.; Bico, J.; Teo, K. B. K.; Chhowalla, M.; Amaratunga,G. A. J.; Milne, W. I.; McKinley, G. H.; Gleason, K. K. (2003) Superhydrophobic carbon nanotube forests, *Nano Lett.,* **3**, 1701–1705.

[Lide2005] Lide D. R.; (2005) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press.

[Marcus2010] Marcus, Y.; (2010) Surface Tension of Aqueous Electrolytes and Ions*, J. Chem. Eng. Data,* **55**, 3641–3644.

[Ma2007] Ma, R.; Schliesser, A.; Del'Haye P.; Dabirian A.; Anetsberger G.; and Kippenberg, T. J. (2007) Radiation-pressure-driven vibrational modes in ultrahigh-Q silica microspheres, *Opt. Lett.*, **32**, 2200-2202.

[McHale2009] McHale, G.; Elliott, S. J.; Newton, M. I.; Herbertson, D. L.; Esmer, K. (2009) Levitation-Free Vibrated Droplets: Resonant Oscillations of Liquid Marbles, *Langmuir,* **25**, 529–533.

[Meiron2004] Meiron, T. S.; Marmur, A.; Saguy, I. S. (2004) Contact angle measurement on rough surfaces, *J. Colloid Interface Sci*., **274**, 637–644.

[Mettu2010] Mettu, S.; Chaudhury, M. K. (2010) Stochastic Relaxation of the Contact Line of a Water Drop on a Solid Substrate Subjected to White Noise Vibration: Roles of Hysteresis, *Langmuir*, **26**, 8131–8140.

[Noblin2004] Noblin, X.; Buguin, A.; Brochard-Wyart, (2004) Vibrated sessile drops: Transition between pinned and mobile contact line oscillations, *F. Eur. Phys. J. E*,**14**, 395–404.

[Nosonovsky2007] Nosonovsky, M.; (2007) Multiscale Roughness and Stability of Superhydrophobic Biomimetic Interfaces, *Langmuir,* **23**, 3157–3161.

[Nosonovsky2009] Nosonovsky, M.; Bhushan, B. Curr. Opin. (2009) Superhydrophobic surfaces and emerging applications: non-adhesion, energy, green engineering, Current Opinion in Coll, *Interface Sci,* **14**, 270–280.

[Orucevic2007] Orucevic, F.; Lefèvre-Seguin V.; and Hare, J. (2007) Transmittance and near-field characterization of sub-wavelength tapered optical fibers, *Opt. Express*, **15**, 13624-13629.

[Psaltis2006] Psaltis D.; Quake S. R.; and Yang C., (2006) Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics, *Nature* **442**, 381.

[Rothstein2010] Rothstein, J. P.; (2010) Slip on Superhydrophobic Surfaces, *Annual Review of Fluid Mechanics*., **42**, 89–109.

[Shirtcliffe2004] Shirtcliffe, N. J.; McHale, G.; Newton, M. I.; Chabrol, G.; Perry,C. C. (2004) Dual-scale roughness produces unusually water repellent surfaces, *Adv. Mater.,* **16**, 1929–1932.

[Smithwick1989] Smithwick, R. W.; Boulet, J. A. M. (1989) Vibrations of microscopic mercury droplets on glass, *J. Colloid Interface Sci.,* **130**, 588–596.

[Smithwick1992] Smithwick R. W.; and Boulet J. A. M., (1992) Electrically driven oscillations of a mercury-droplet electrode, *J. Colloid Interface Sci.* **150**, 567.

[Strani1984] Strani, M.; Sabetta, F. (1984) Free vibrations of a drop in partial contact with a solid support, *J. Fluid Mech*., **141**, 233–247.

[Tang2011] Tang S. K. Y.; Derda R.; Quan Q.; Loncar M.; and Whitesides G. M., (2011) Continuously Tunable Droplet-based Optical Microcavities, *Opt. Express* **19**, 2204.

[Torza1971] Torza S.; Cox R. G.; and Mason S. G., (1971) Electrohydrodynamic Deformation and Burst of Liquid Drops, *Phil. Trans. R. Soc. A* **269,** 295.

[Vahala2003] Vahala, K. J; (2003) Optical microcavities, *Nature*, **424**, 839-846.

[Yamakita1999] Yamakita, S.; Matsui, Y.; Shiokawa, S. (1999) New method for measurement of contact angle (droplet free vibration frequency method), *Jpn. J. Appl. Phys*., **38**, 3127–3130.

[Yamada2003] Yamada T.; Sugimoto T.; Higashiyama Y.; Takeishi M.; and Aoki T., (2003) Resonance phenomena of a single water droplet located on a hydrophobic sheet under AC electric field, *IEEE Transactions on Industry Applications* **39**, 59.

[Yorulmaz2009] Yorulmaz, S. C.; Mestre, M.; Muradoglu, M.; Alaca, B. E.; Kiraz, A. (2009) Controlled observation of nondegenerate cavity modes in a microdroplet on a superhydrophobic surface, *Opt. Commun*., **282**, 3024–3027.

[Yüce2006] Yuce, M. Y.; (2006) Preparation and Characterization of Hydrophobic Surfaces, *M.Sc. Thesis*, Koç University Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.

Proje Özet Bilgi Formu

Proje Başlığı: Su tutmayan yüzey üzerinde duran tek sıvı mikrodamlalar ile ultrayüksek çözünürlükte spektroskopi uygulamaları

Araştırmacının Adı Soyadı: Alper Kiraz

Çalıştığı Kuruluş: Koç Üniversitesi

Araştırmanın Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Koç Üniversitesi, Fizik Bölümü, Rumelifeneri Yolu 34450 Sarıyer, İstanbul

Araştırmanın Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Eylül 2009 – 1 Eylül 2011

Araştırmanın Özeti: Proje kapsamında su tutmayan yüzey üzerinde duran mikrodamlaların inceltilmiş fiber ile ultrayüksek çözünürlükte spektroskopisi için gerekli tüm deney düzenekleri kurulmuştur. Bu düzenekler: harici optik salınıcılı bir diyot lazeri, inceltilmiş fiber hazırlama düzeneği, ve inceltilmiş fiberin mikrodamlaya kontrollü yaklaştırılmasını sağlayan özgün ters mikroskop düzeneğidir. İnceltilmiş fiber ile mikrodamlaların optik bağlaşması deneylerine laboratuvarımızda başlanmıştır. Geleneksel ışıma spektroskopisi tekniği kullanılarak su tutmayan yüzey üzerinde duran mikrodamlaların temel mekanik rezonansları incelenmiş ve elde edilen sonuçlar mevcut analitik model ile karşılaştırmıştır. Temel mekanik rezonans frekansının ölçümü yöntemi ile mikrodamlaların su tutmayan yüzey üzerindeki kontak açılarının belirlenebildiği görülmüş ve bu sonuç uluslararası makalelerde yayınlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: mikrodamla, su tutmayan yüzey, süperhidrofobik yüzey, optofluidik, fısıldayan galeri modu, inceltilmiş fiber, lazer spektroskopi

Projeden Kaynaklanan Yayınlar:

Uluslararası Makaleler:

- A. Jonáš, Y. Karadag, N. Tasaltin, I. Kucukkara, and A. Kiraz, “Probing Microscopic Wetting Properties of Superhydrophobic Surfaces by Vibrated Micrometer-Sized Droplets”, Langmuir, **27**(6) 2150- 2154 (2011).

- Y. Karadag, A. Jonáš, N. Tasaltin, and A. Kiraz, “Determination of Microdroplet Contact Angles Using Electrically Driven Droplet Oscillations”, Appl. Phys. Lett. **98**, 194101 (2011).

Uluslararası Bildiriler:

- A. Jonáš, Y. Karadag, N. Tasaltin, I. Kucukkara, A. Kiraz, "Resonant Vibrations of Surface-Supported Microdroplets: An Optical Spectroscopy Study", 2011 IEEE Photonics Society Winter Topical Meetings, USA, (2011).

- A. Jonáš, Y. Karadag, N. Tasaltin, I. Kucukkara, and A. Kiraz, “Probing local wetting properties of superhydrophobic surfaces by vibrated micrometer-sized droplets”, 1st EOS Conference on Optofluidics (EOSOF 2011), June , 2011, Munich

Ek-1: Satın Almalara İlişkin Belgeler

1. Kızılötesi lazer diyodu

Fatura / *Invoice*

MALİYE BAKANLIĞI T.C. 06

Seri C
Sıra № 115904

CS ANALİTİK LABORATUAR CİHAZLARI SANAYİ ve TİCARET LİMİTED ŞİRKETİ
Ergin Sokak No:27/5 06580 Mebusevler - Tandoğan / ANKARA
Tel : +90 312 223 03 02 (Pbx) • Fax : +90 312 223 03 05
www.csanalitik.com.tr • e-mail:satis@csanalitik.com.tr
Maltepe Vergi Dairesi 215 022 4474

Sayın:

Eser Tümen
Çavuşbaşı Caddesi, No:33 81640
Kavacık / İSTANBUL

Sipariş Tarihi / No

Vergi Dairesi / No

Sariyer V.D. / V. No : 8740013791

İrsaliye Tarihi / No: ~~22.11.2009~~ 22.12.2009 / 556279

Tarih: ~~22.11.2009~~ 22.12.2009

Sıra No.	Açıklama / Description	Miktar	Fiyat	Tutar
	Infrared Laser Diode, 1060nm, 350mW, 9mm (Roithner Lasertechnik Marka, RLT1060-350G Model)	1 Adet	1,920.00.-	1,920.00.-

CS ANALİTİK LABORATUAR CİHAZLARI

Banka : Ziraat Bankası ODTÜ Şubesi
Hesap no: 46764554 - 5007
Şube Kodu : 1537
IBAN Numarası : TR360001001537467645545007

Açıklamalar

Y İkibinikiyüzaltmışbeşTLaltmışKr

Döviz Kuru

Döviz Tutarı

Toplam 1,920.00.-TL

KDV 18% 345.60.-TL

Genel Toplam 2,265.60.-TL

Basım Yeri : **RODOSLU** Matbaacılık Sar.ve Tic.Ltd.Şti. Ivedik O.S.Matbaacılar Sitesi 558.Sk.No.37 Tel.395 68 91 Yenimahalle V.D. 7350018996 Anlaşma Tarih ve No.25.02.09/520 B.Yıl:2009 ANKARA

2.Kırınım Izgarası

Fatura / *Invoice*

MALİYE BAKANLIĞI T.C. 06

Seri C
Sıra № 115864

CS ANALİTİK LABORATUAR CİHAZLARI SANAYİ ve TİCARET LİMİTED ŞİRKETİ
Ergin Sokak No:27/5 06580 Mebusevler - Tandoğan / ANKARA
Tel : +90 312 223 03 02 (Pbx) • Fax : +90 312 223 03 05
www.csanalitik.com.tr • e-mail:satis@csanalitik.com.tr
Maltepe Vergi Dairesi 215 022 4474

CS ANALİTİK LABORATUAR CİHAZLARI SAN. VE TİC. LTD. ŞTİ. Ergin Sk. No: 27/5 06580 Mebusevler/ANKARA Tel: 223 03 02 Faks: 223 03 05 ANKARA Maltepe V.D. 215 022 4474

Sayın:

Eser Tümen
Çavuşbaşı Caddesi, No:33 81640
Kavacık / İSTANBUL

Sipariş Tarihi / No

Vergi Dairesi / No
Sariyer V.D. / V. No : 8740013791

İrsaliye Tarihi / No: 16.11.2009 / 556239

Tarih: 16.11.2009

Sıra No.	Açıklama / Description	Miktar	Fiyat	Tutar
	Reflective Holografik Grating (Thorlabs Marka, GH13-18V Model)	1 Adet	162.60.-	162.60.-
	Reflective Holografik Grating (Thorlabs Marka, GH13-12V Model)	1 Adet	162.60.-	162.60.-
	Banka : Ziraat Bankası ODTÜ Şubesi **Hesap no: 46764554 - 5007** **Şube Kodu : 1537**			

Açıklamalar
Y.ÜçyüzseksenüçTLyetmişdörtKr

Döviz Kuru

Döviz Tutarı

Toplam 325.20.-TL

KDV 18% 58.54.-TL

Genel Toplam 383.74.-TL

Basım Yeri: RODOSLU Matbaacılık San.ve Tic.Ltd.Şti. İvedik O.S.Matbaacılar Sitesi 508.Sk.No.37 Tel:395 58 91 Yenimahalle V.D. 7350018995 Anlaşma Tarih ve No.25.02.09/526 B.Yıl:2009 ANKARA

3. Yüksek Voltaj DC Güç Kaynağı ve Piezoelektrik Hareketlendirici

Fatura / *Invoice*

MALIYE BAKANLIĞI T.C. 06

Seri C
Sıra № 116110

CS ANALİTİK LABORATUAR CİHAZLARI SANAYİ ve TİCARET LİMİTED ŞİRKETİ
Ergin Sokak No:27/5 06580 Mebusevler - Tandoğan / ANKARA
Tel : +90 312 223 03 02 (Pbx) • Fax : +90 312 223 03 05
www.csanalitik.com.tr • e-mail:satis@csanalitik.com.tr
Maltepe Vergi Dairesi 215 022 4474

Sayın:
Samra TÜMEN (T.C. Kimlik No: 51316188418)
F.S.M Caddesi No:33, P.K. 34810
Kavacık-Beykoz / İstanbul

Sipariş Tarihi / No

Vergi Dairesi / No

İrsaliye Tarihi / No: 30.11.2010 / 556471
Tarih: 30.11.2010

Sıra No.	Açıklama / Description	Miktar	Fiyat	Tutar
	2.5kV Power Supply (Stanford Research Marka, PS325 Model)	1 Adet	2,411.00.-	2,411.00.-
	Piezoelectric Actuator (Thorlabs Marka, AE0203D04F Model)	1 Adet	129.00.-	129.00.-
	Banka : Ziraat Bankası ODTÜ Şubesi **Hesap no: 46764554 - 5007** **Şube Kodu : 1537** **IBAN Numarası : TR360001001537467645545007**			

Açıklamalar
Y.İkibindokuzyüzdoksanyediTLyirmiKr

Döviz Kuru

Döviz Tutarı

Toplam 2,540.00.-TL
KDV 18% 457.20.-TL
Genel Toplam 2,997.20.-TL

Basım Yeri : RODOSLU Matbaacılık San.ve Tic.Ltd.Şti. İvedik O.S.Matbaacılar Sitesi 556.Sk.No.37 Tel:395 68 91 Yenimahalle V.D. 7350018996 Anlaşma Tarih ve No.25.02.09/520 B.Ye:2009 ANKARA

Ek-2: Projeden Kaynaklanan Uluslararası Makaleler

1. A. Jonáš, Y. Karadag, N. Tasaltin, I. Kucukkara, and A. Kiraz, “Probing Microscopic Wetting Properties of Superhydrophobic Surfaces by Vibrated Micrometer-Sized Droplets”, Langmuir, **27**(6) 2150- 2154 (2011).

2. Y. Karadag, A. Jonáš, N. Tasaltin, and A. Kiraz, “Determination of Microdroplet Contact Angles Using Electrically Driven Droplet Oscillations”, Appl. Phys. Lett. **98**, 194101 (2011).

Langmuir LETTER

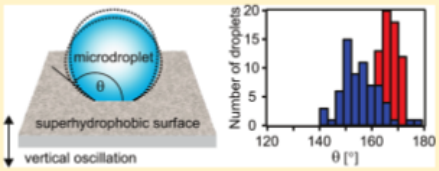
pubs.acs.org/Langmuir

Probing Microscopic Wetting Properties of Superhydrophobic Surfaces by Vibrated Micrometer-Sized Droplets

Alexandr Jonáš,* Yasin Karadag, Nevin Tasaltin, Ibrahim Kucukkara, and Alper Kiraz*

Department of Physics, Koç University, Rumelifeneri Yolu, 34450 Sariyer, Istanbul, Turkey

ABSTRACT: We determine contact angles of micrometer-sized NaCl−water droplets on superhydrophobic surfaces by analyzing their lowest-order axisymmetric vibrational resonances driven by vertical oscillations of the surface. Fluorescence spectra of the dye-doped droplets excited by laser light feature whispering-gallery modes (WGMs) whose spectral widths depend on the droplet vibration amplitude, thus enabling precise measurements of the droplet mechanical resonant frequency. Following droplet size determination by WGM mode-matching, we calculate the contact angles from the dependence of the measured mechanical resonant frequency on the droplet size for two surfaces with different superhydrophobicity levels, and find a good correlation with the values measured by direct imaging of millimeter-sized droplets.



Superhydrophobic (SH) surfaces are gaining increasing attention because of their potential applications in liquid nanotechnology, for example, in microelectromechanical and optofluidic systems.[1−4] The wetting properties of a SH surface can be described by the apparent contact angle θ that characterizes the overall energy balance of the liquid−solid−vapor interaction.[5] Several techniques exist for measuring the value of θ over the macroscopic length scales of SH surfaces (>100 μm);[6−8] however, these techniques do not allow probing of the variations of θ resulting from the micrometer-scale heterogeneity of the surface chemistry and/or topography. Alternative methods based on atomic force microscopy (AFM)[9] or electron microscopy imaging[10] are restricted by the accessible range of θ ($\theta < 90°$) or the ambient atmosphere humidity, respectively.

In this Letter, we introduce a novel method for the microscopic contact angle measurement that is based on the analysis of mechanical resonances of individual micrometer-sized liquid droplets supported by a vibrated SH surface. We exploit the spectroscopy of the optical whispering-gallery modes (WGMs) excited by laser light in the fluorescently stained droplets to simultaneously identify the droplet mechanical resonances and sizes. The droplets act as optical microcavities,[4] and their fluorescence spectra feature WGMs whose spectral widths depend on the droplet vibration amplitude. By monitoring the WGM width as a function of the substrate oscillation frequency for droplets of different sizes, we identify their mechanical resonances at the frequencies of the maximal WGM broadening. Droplet size is then determined by mode-matching of the WGMs using the Lorenz−Mie scattering theory. For a given droplet, the precise value of the contact angle θ is subsequently obtained from independent measurements of the droplet mechanical resonance frequency and size using the previously developed theory for the axisymmetric sessile droplet oscillations.[11,12] Using our technique, we measure microscopic contact angles on two substrates with different levels of superhydrophobicity and find a good correlation with the average contact angles of millimetric droplets observed on the same surfaces.

We note that contact angle determination using droplet vibrational frequency measurement has been demonstrated previously only with millimeter-sized droplets.[13] However, measurement of contact angles larger than 110° was not reported in ref 13. Moreover, the experiments did not employ WGMs to simultaneously determine the mechanical resonance and size of a droplet with high precision.

The model SH surfaces used in the experiments described here are prepared by spin-coating suspensions of hydrophobically coated silica nanoparticles (Aeroxide LE1, average particle size = 14 ± 3 nm; Evonik) onto a cleaned cover glass as described previously.[14] The superhydrophobicity level of the surface is adjusted by suspending the nanoparticles in different solvents (ethanol or chloroform at concentration of 50 mg/mL) before spin-coating. Rhodamine B doped NaCl−water microdroplets (2.5 M NaCl, 100 μM Rhodamine B) generated by an ultrasonic nebulizer are sprayed onto the SH surface in ambient atmospheric conditions. A piezoelectric transducer (PZT) that excites the droplet oscillations perpendicular to the plane of the cover glass is glued to the opposite surface of the cover glass using Entellan microscopy mounting medium (Merck Chemicals) so that it does not obstruct the observation of the droplets (see Figure 1a). Subsequently, the studied substrate bearing the microdroplets is attached to the bottom part of a home−made sample chamber whose relative water humidity is fixed at 84% with a saturated water solution of KCl. Optical spectroscopic experiments are performed in the inverted microscope geometry

Received: December 16, 2010
Revised: January 18, 2011
Published: January 31, 2011

ACS Publications © 2011 American Chemical Society

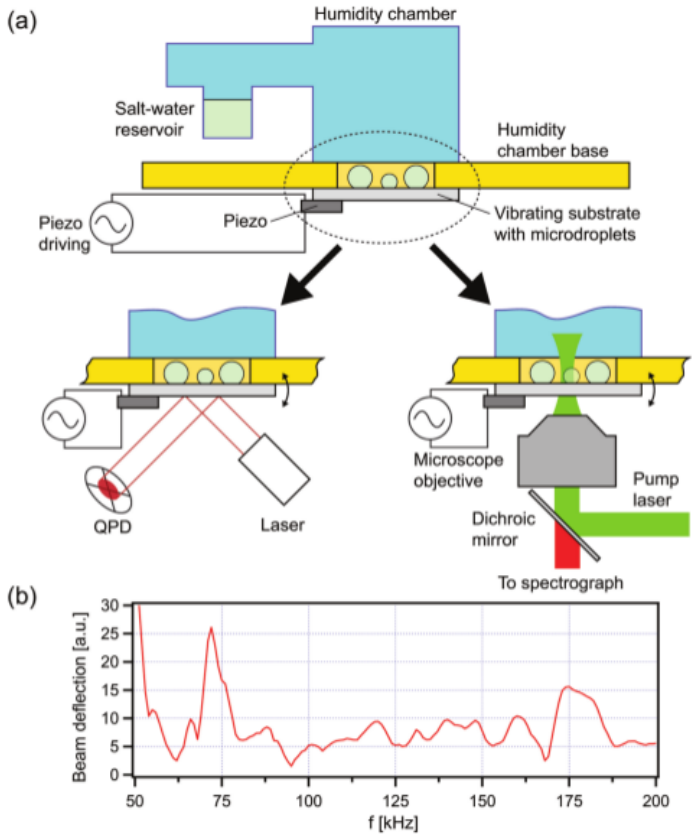


Figure 1. Experimental setup used for the microdroplet contact angle measurement. (a) Illustration of the controlled humidity sample chamber. (left) The frequency response of the mounted substrate to the harmonic PZT driving is characterized using an auxiliary collimated laser beam and a quadrant photodiode (QPD). (right) Actual detection of the microdroplet resonant frequency is carried out using inverted microscope configuration featuring a spectrograph. (b) Laser beam deflection from the substrate as a function of the driving frequency *f*. The beam deflection is directly proportional to the substrate vibration amplitude.

(see Figure 1a, right). An air microscope objective (NA = 0.8, 60×; Nikon) is used for tight focusing of the pump CW green laser (λ = 532 nm, 4.5 mW max power) onto the rim of a selected droplet. The fluorescence excited in the droplet is then collected by the same microscope objective and directed to a 500 mm monochromator with 1200 gr/mm grating (spectral resolution = 0.07 nm, SpectraPro; Acton Research) that disperses the light before detection by a spectroscopic CCD camera (Pixis 100F; Princeton Instruments). A high voltage amplifier (WMA-300; Falco Systems) connected to the output of a function generator (33220A; Agilent) is used to drive the PZT with a ~300 V peak-to-peak sinusoidal signal at varying frequencies.

For each prepared sample chamber, the vibrational response of the substrate was characterized by measuring the deflection of a laser beam reflected from the vibrating substrate with a quadrant photodiode (see Figure 1a, left). Figure 1b shows a typical vibrational response from a substrate used in the experiments. Considerable substrate vibration amplitudes are observed between 50 and 200 kHz. This is the critical frequency range that contains the lowest-order axisymmetric mechanical resonances of the micrometer-sized droplets studied here.[11] Some variations were observed in the vibrational responses of different substrates used in the experiments, mainly due to variations in the elastic properties and the mounting of the cover glasses. However, the peaks featured in the substrate vibrational responses were always broad due to the amorphous nature of the cover glasses. Hence, approximately constant oscillatory forcing was ensured in the vicinity of the mechanical resonant frequencies of individual studied droplets.

Contact angle measurements relied on sweeping the piezo-driving frequency while recording the fluorescence spectra from individual microdroplets. Droplet mechanical resonances were then revealed after an analysis of the WGM widths as a function of the driving frequency. It should be noted that, for each of the studied droplets, only a single mechanical resonant frequency was observed within the frequency range 50−200 kHz.

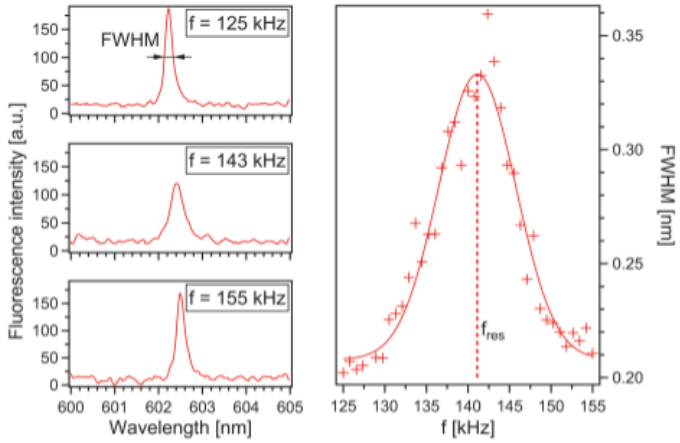


Figure 2. Response of surface-supported microdroplets to the harmonic oscillatory driving. (left) Fluorescence spectra of an oscillating droplet with spherical radius $R = 5.0\ \mu$m at three different driving frequencies f. The WGM centered at 602.3 nm is characterized by its full width at half-maximum (FWHM). (right) FWHM as a function of f. The crosses indicate experimental data points, and the continuous line is the Gaussian fit that gives the droplet resonant frequency $f_{res}^{exp} = 141.1$ kHz.

Figure 2 illustrates how the full width at half-maximum (FWHM) of a WGM from an exemplary NaCl−water microdroplet changes with the mechanical driving frequency f. The WGM in the fluorescence spectrum of the vibrated droplet displays a significant broadening when the mechanical resonant frequency is approached. This is caused by the intensified droplet shape oscillations at the resonance which lower the optical Q-factor of the droplet cavity.[15] The actual resonance at $f_{res}^{exp} = 141.1$ kHz is clearly revealed by a Gaussian fit of the measured data. Vibration of sessile droplets has been recently extensively studied, and various models predicting the droplet resonant frequencies have been proposed.[16−18] For our case of vertically driven micrometric spherical droplets whose shape is completely determined by surface tension with a negligible influence of gravity, the most appropriate model of oscillations is the one developed by Strani and Sabetta.[11] Within this model, the lowest axisymmetric oscillation frequency f_{res}^{th} is given by

$$f_{res}^{th} = (2\pi)^{-1}\left[\frac{\gamma}{\rho R^3 \lambda_1(\theta)}\right]^{1/2} \quad (1)$$

where γ, ρ, and R correspond to the surface tension of the liquid, the density of the liquid, and the droplet spherical radius, respectively. $\lambda_1(\theta)$ is the eigenvalue associated with the lowest-frequency mode (mode number 1) that strongly depends on the contact angle θ. Consequently, for a droplet of known material properties and size, the value of θ can be determined using eq 1 and the measured resonant frequency f_{res}^{exp}.

Besides being extremely sensitive to small droplet vibrations, WGMs also allow an independent measurement of the droplet spherical radius R. Fluorescence spectra recorded in our experiments cover a spectral range of 39.1 nm containing at least three WGMs belonging to the same mode family identified by polarization and mode order. Within the framework of the Lorenz−Mie scattering theory, the value of R can be obtained from direct mode-matching of these WGMs.[15,19,20] In this approach, R is determined by finding a set of droplet size parameters $a_i = (2\pi R)/\lambda_i$ which provide the best match between the measured WGM spectral positions and those calculated for the droplet refractive index $n = 1.3677$. Here, λ_i denote the experimentally determined vacuum wavelengths of the WGMs contained within the given droplet fluorescence spectrum. For the case shown in Figure 2, mode-matching gives $R = 5.0\ \mu$m. We estimate the uncertainty in R values (mainly given by the uncertainty in the droplet refractive index) to be less than 100 nm. Such precision cannot be obtained from the optical microscopy observation of the droplet, as the identification of the droplet equatorial plane where its spherical radius can be measured is to a large extent arbitrary.

Figure 3 shows the distributions of f_{res}^{exp} for microdroplets of various spherical radii R supported by two different SH surfaces (LE1/ethanol coating, red circles; LE1/chloroform coating, blue triangles). For both of the studied surfaces, the experimental data was recorded on several substrates prepared using the procedure described above and no significant substrate-to-substrate variations were observed. Also shown in the plot are the resonant frequencies f_{res}^{th} calculated from eq 1 for several contact angles with the contact-angle-dependent eigenvalues $\lambda_1(\theta)$ determined using a previously described procedure.[12] Comparison of the measured and calculated values of the lowest-mode resonant frequencies indicates that the droplet resonant behavior is indeed well described by the formalism developed by Strani and Sabetta in ref 11. The spread in the measured resonant frequencies for droplets of given R can be attributed mainly to the spot-to-spot variations of the local chemistry and/or topography of the studied SH surface that are also observed in light microscopy, AFM, and scanning electron microscopy (SEM) images of the surfaces[23] and that lead to the contact angle hysteresis.[24] Additional uncertainty of f_{res}^{exp} then stems from the nonuniform response of the sample chamber to the mechanical oscillatory driving (see Figure 1).

From the experimental data presented in Figure 3, it is evident that the mechanical resonant frequencies for the droplets of a

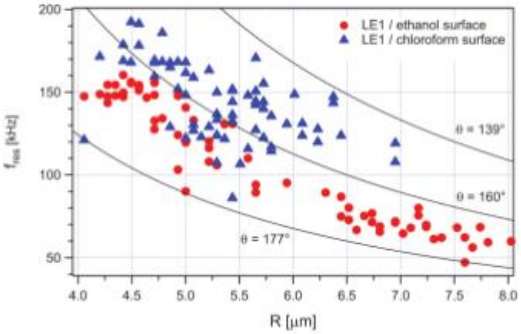


Figure 3. Dependence of the lowest-mode resonant frequency f_{res} on the droplet size. The circles and triangles indicate experimental data points obtained for droplets supported by the LE1/ethanol and LE1/chloroform SH surfaces, respectively. The lines show the resonant frequency values calculated from eq 1 for the contact angles of 177° (lower frequency limit), 160° (frequency midrange), and 139° (upper frequency limit). Other calculation parameters for the NaCl−water microdroplet: surface tension γ = 74.62 mN/m,[21] density ρ = 1144.7 kg/m^3, and refractive index n = 1.3677.[14,22]

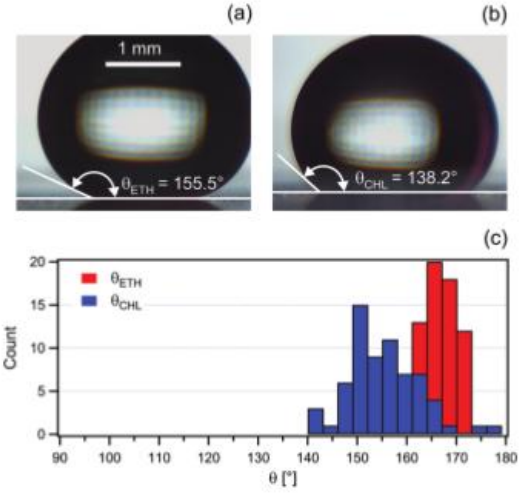


Figure 4. Contact angle measurements on SH surfaces. Direct imaging of an NaCl−water droplet on (a) LE1/ethanol-coated and (b) LE1/chloroform-coated SH surfaces. (c) Histogram of the microscopic contact angles θ for the LE1/ethanol-coated (70 measurements, $\bar{\theta}_{ETH}$ = 166.7°) and LE1/chloroform-coated (68 measurements, $\bar{\theta}_{CHL}$ = 153.8°) SH surfaces. The contact angles are calculated from the data presented in Figure 3 using eq 1.

given R differ for the LE1/ethanol-coated and LE1/chloroform-coated SH surfaces. Since the droplet material properties are identical for both cases, this deviation can only be attributed to contact angles differences between the two surfaces (see eq 1). Such dependence of the contact angle on the solvent used for the SH layer deposition has been previously reported.[25]

Figure 4 summarizes the results of both macroscopic and microscopic (vibration-based) contact angle measurements on

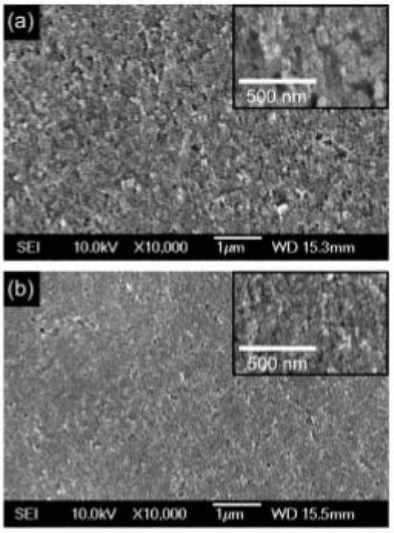


Figure 5. SEM images of the studied superhydrophobic surfaces: (a) LE1/ethanol-coated SH surface and (b) LE1/chloroform-coated SH surface. Image insets show surface details obtained at higher magnification.

the two studied SH surfaces. Macroscopic values of θ were obtained using direct imaging of stationary droplets generated on a horizontal surface with a syringe (see examples in Figure 4a,b). This procedure yielded average contact angles $\bar{\theta}_{ETH}$ = (154.2 ± 9.1)° on the LE1/ethanol-coated SH surface (four measurements) and $\bar{\theta}_{CHL}$ = (139.4 ± 3.6)° on the LE1/chloroform-coated SH surface (four measurements). From the data of Figure 3, microscopic contact angles were calculated through eq 1. Their distributions are shown in Figure 4c with the median values of the contact angles being $\tilde{\theta}_{ETH}$ = 166.7° on the LE1/ethanol-coated SH surface and $\tilde{\theta}_{CHL}$ = 153.8° on the LE1/chloroform-coated SH surface. These values agree well with the ranges of contact angles determined for microdroplets on a similar SH surface using electrical deformation.[26]

As both studied SH surfaces are formed by layers of the same hydrophobic silica nanoparticles, difference in their contact angles cannot be caused by their chemical properties. It is well established that SH surfaces with multiple scales of roughness display higher contact angles than more homogeneous surfaces with the same surface chemistry.[27,28] Comparison of the SEM images of our model SH surfaces presented in Figure 5 reveals a significantly higher variation in roughness of the LE1/ethanol-coated surface relative to the LE1/chloroform-coated surface. Thus, the observed contact angle difference between the two surfaces indeed stems from the surface topography change.

Several groups have applied substrate vibrations in order to induce a wetting transition or contact angle relaxation in a sessile droplet deposited on a surface displaying contact angle hysteresis.[29−31] In the measurements reported here, no such wetting transitions were observed, as verified by monitoring the WGM positions during a frequency sweep and also after the mechanical driving was turned off. If the droplet went through a wetting transition, its contact angle and, consequently, spherical radius would change abruptly resulting in an abrupt shift of the

WGM positions. However, except for a few cases that were excluded from further analysis, no such abrupt changes were observed; small gradual drifts (<0.5 nm) of the mode spectral positions are due to temperature fluctuations. Thus, we can assume that the microscopic measurements reported here probe the (metastable) wetting states of the droplets arising at their generation time without changing them. As our SH surfaces display contact angle hysteresis, these initial droplet wetting states may not correspond to the global energy minimum (the lowest energy metastable state[29]).

Comparison of the macroscopic and microscopic contact angles reveals a difference in the two values with microscopic measurements being systematically shifted to larger values by about 14°. We attribute this to observing wetting states that are closer to the global energy minimum[29] in macroscopic measurements where a droplet rolls easily on the surface and can readily move to the most hydrophilic region in the vicinity of the deposition point. Relaxation of the contact angle in these measurements is further facilitated by mechanical agitation during the syringe retraction.

From a practical point of view, it is worth noting that the microscopic contact angle values measured with small droplets are more appropriate for microfluidics applications as they reflect the wetting properties of the surfaces at the relevant length scale. For the typical droplet radius and contact angle values ($R = 5\ \mu$m, $\theta = 165°$) on a SH surface, the contact area between the droplet and the substrate has the radius $r = R\sin(\theta) \approx 1.3\ \mu$m; it is this radius that sets the spatial resolution limit of the contact angle measurement. We note that this resolution limit can be further reduced to <1 μm by employing smaller droplets for the surface probing. In order to accomplish this, a different PZT that allows efficient excitation of droplet vibrations above 200 kHz has to be used.

In conclusion, we have characterized experimentally the microscopic liquid−solid contact angles by analyzing the mechanical resonances of individual micrometric liquid droplets standing on a vibrated SH surface. For two surfaces with different superhydrophobicity levels, we have compared the contact angles determined with this method to the values obtained with macroscopic droplet imaging and found a good correlation between the microscopic and macroscopic contact angle measurements. Further investigations are needed to elucidate the relation between the measured microscopic contact angles and global wetting energy minimum for the studied substrate−liquid combination. The presented microscopic contact angle probing has potential applications in the characterization of structured surfaces with complex surface chemistry patterning under a wide range of ambient atmospheric conditions, especially if combined with a precise on-demand positioning of the liquid droplets over the target surface areas.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: ajonas@ku.edu.tr (A.J.); akiraz@ku.edu.tr (A.K.).

ACKNOWLEDGMENT

This work is partially supported by TÜBİTAK (Grant No 109T734), European Commission Marie Curie IEF (Contract No. PIEF-GA-2009-252579; A.J.), and FABED Young Investigator Research Award (A.K.). One of the authors (I.K.) further acknowledges support from the TÜBİTAK postdoctoral fellowship program.

REFERENCES

(1) Nosonovsky, M.; Bhushan, B. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 270–280.
(2) Bhushan, B. *Microelectron. Eng.* **2007**, *84*, 387–412.
(3) Rothstein, J. P. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **2010**, *42*, 89–109.
(4) Kiraz, A.; Kurt, A.; Dündar, M. A.; Demirel, A. L. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 081118.
(5) de Gennes, P. G. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 827–863.
(6) Lau, K. K. S.; Bico, J.; Teo, K. B. K.; Chhowalla, M.; Amaratunga, G. A. J.; Milne, W. I.; McKinley, G. H.; Gleason, K. K. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1701–1705.
(7) Journet, C.; Moulinet, S.; Ybert, C.; Purcell, S. T.; Bocquet, L. *Europhys. Lett.* **2005**, *71*, 104–109.
(8) Hung, Y.-L.; Chang, Y.-Y.; Wang, M.-J.; Lin, S.-Y. *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 065105.
(9) Checco, A.; Guenoun, P.; Daillant, J. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 186101.
(10) Cheng, Y.-T.; Rodak, D. E.; Angelopoulos, A.; Gacek, T. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 194112.
(11) Strani, M.; Sabetta, F. *J. Fluid Mech.* **1984**, *141*, 233–247.
(12) Smithwick, R. W.; Boulet, J. A. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *130*, 588–596.
(13) Yamakita, S.; Matsui, Y.; Shiokawa, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 3127–3130.
(14) Kiraz, A.; Karadag, Y.; Yorulmaz, S. C.; Muradoglu, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2597–2560.
(15) Fields, M. H.; Popp, J.; Chang, R. K. Nonlinear Optics in Microspheres. In *Progress in Optics*; Wolf, E., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2000; Vol. 41, pp 1−95.
(16) Noblin, X.; Buguin, A.; Brochard-Wyart, F. *Eur. Phys. J. E* **2004**, *14*, 395–404.
(17) Celestini, F.; Kofman, R. *Phys. Rev. E* **2006**, *73*, 041602.
(18) McHale, G.; Elliott, S. J.; Newton, M. I.; Herbertson, D. L.; Esmer, K. *Langmuir* **2009**, *25*, 529–533.
(19) Eversole, J. D.; Lin, H.-B.; Campillo, A. J. *Appl. Opt.* **1992**, *31*, 1982–1991.
(20) Eversole, J. D.; Lin, H.-B.; Campillo, A. J. *J. Opt. Soc. Am. B* **1995**, *12*, 287.
(21) Marcus, Y. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3641–3644.
(22) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2005; http://www.hbcnetbase.com.
(23) Yüce, M. Y.; Demirel, A. L.; Menzel, F. *Langmuir* **2005**, *21*, 5073.
(24) Marmur, A. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, *50*, 121–141.
(25) Yüce, M. Y. M.Sc. Thesis, Koç University, 2006.
(26) Yorulmaz, S. C.; Mestre, M.; Muradoglu, M.; Alaca, B. E.; Kiraz, A. *Opt. Commun.* **2009**, *282*, 3024–3027.
(27) Nosonovsky, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 3157–3161.
(28) Shirtcliffe, N. J.; McHale, G.; Newton, M. I.; Chabrol, G.; Perry, C. C. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1929–1932.
(29) Mettu, S.; Chaudhury, M. K. *Langmuir* **2010**, *26*, 8131–8140.
(30) Meiron, T. S.; Marmur, A.; Saguy, I. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *274*, 637–644.
(31) Bormashenko, E.; Pogreb, R.; Whyman, G.; Erlich, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 12217–12221.

Determination of microdroplet contact angles using electrically driven droplet oscillations

Y. Karadag, A. Jonáš,[a] N. Tasaltin, and A. Kiraz[b]
Department of Physics, Koç University, Rumelifeneri Yolu, 34450 Sariyer, Istanbul, Turkey

(Received 12 March 2011; accepted 15 April 2011; published online 9 May 2011)

Oscillatory deformations of micrometer-sized NaCl-water droplets by an AC electric field are used for contact angle measurements on superhydrophobic surfaces. Contact angles are determined from the dependence of the lowest-order resonant frequency of the electrically driven droplet oscillations on the droplet size. The resonant frequency and size of a droplet are found using whispering gallery mode spectroscopy. Measurements are compared with those performed with direct mechanical driving of the droplets using a piezoelectric transducer, and a good agreement is found. The demonstrated contact angle measurement method can be readily integrated into the planar architecture of microfluidic chips. © *2011 American Institute of Physics*. [doi:10.1063/1.3588034]

Optical microcavities based on liquid microdroplets with readily tunable size, shape, and refractive index and exceptionally smooth surfaces can host high-quality optical resonances—the whispering gallery modes (WGMs).[1] This property makes them well suited for on-chip integrated optofluidic applications, e.g., as reconfigurable optical switches, light sources, or chemical and biological sensors.[2] Several strategies have been developed for incorporating the microdroplets into optofluidic systems.[3] When dealing with droplets of aqueous (polar) liquids, it is advantageous to deposit them on a solid substrate with a superhydrophobic surface.[4] Such a surface deposition stabilizes the position of the droplets without disturbing significantly their shape and, simultaneously, enables interfacing of the droplets with other components of a lab-on-a-chip device, such as integrated waveguides and electronics.

Recently, an application of liquid-based microcavities has been proposed that uses the analysis of sessile droplet vibrations for determining the liquid-solid contact angle θ over micrometer-sized contact areas.[5] In this approach, surface-supported microdroplets were vibrated perpendicularly to the surface using a piezoelectric transducer (PZT) and the values of θ were subsequently calculated from the measured droplet mechanical resonant frequency and spherical radius using a previously developed theory of the sessile droplet axisymmetric oscillations.[6] Vibrational resonances were identified by analyzing the spectral width of the WGMs present in the fluorescence spectra of the dye-doped microdroplets as a function of the droplet vibration frequency. Microscopic contact angle measurements based on the resonant frequency analysis were able to discriminate between surfaces with different superhydrophobicity.

In this paper, we extend the vibration-based contact angle measurement technique by introducing electric field driving of the microdroplet mechanical oscillations. To this end, the microdroplets are deposited in a channel formed between two planar gold electrodes on a superhydrophobic surface and subsequently excited by horizontal AC electric field applied between the electrodes (see Fig. 1). According to the leaky dielectrics model, this causes periodic droplet deformations that are proportional to the square of the applied electric field.[7,8] The use of horizontal AC electric field offers an alternative, more practical mechanism for exciting the droplet vibrations. Since the direct mechanical driving of the droplet-bearing substrate with a PZT is eliminated, substrate resonances do not influence the observed droplet mechanical response. Consequently, the droplet excitation is more uniform over the range of the driving frequencies used in the experiments.

The Strani-Sabetta theory (Ref. 6) describes axisymmetric vibrations of inviscid liquid droplets whose shape is completely determined by surface tension with a negligible influence of gravity. For the lowest-order vibration mode, the resonant frequency f_1 is given by $f_1=(2\pi)^{-1}\times[\gamma/\rho R^3\lambda_1(\theta)]^{1/2}$. Thus, for a droplet of known surface ten-

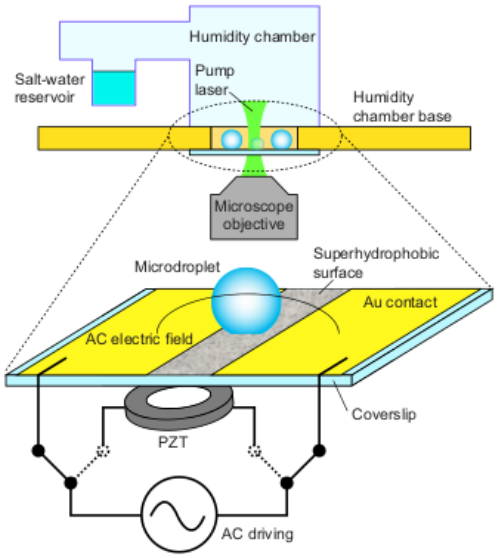


FIG. 1. (Color online) Experimental setup for contact angle measurements using vibrated microdroplets. Droplets are sequentially driven by a horizontal AC electric field and a PZT.

[a]Electronic mail: ajonas@ku.edu.tr.
[b]Electronic mail: akiraz@ku.edu.tr.

 © 2011 American Institute of Physics

Author complimentary copy. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

sion γ, density ρ, spherical radius R, and resonant frequency f_1, the contact angle θ can be determined from the lowest-mode eigenvalue $\lambda_1(\theta)$ calculated from the above equation.[6,9,10] Strictly speaking, driving the droplet oscillations with the horizontal AC electric field does not induce purely axisymmetric vibration modes as the driving force is perpendicular to the axis of symmetry of a sessile droplet. However, we show here that in the limit of small non-axisymmetric deformations and large contact angles, droplet resonant frequencies determined sequentially using PZT (axisymmetric) and horizontal field (non-axisymmetric) driving are very close. Hence, the use of the Strani-Sabetta theory is justified for the contact angle measurements based on electrically driven droplet oscillations, reported in this paper.

We note that electrically driven oscillations in the horizontal electric field geometry have been previously reported for characterizing the mechanical frequency response of millimeter-sized water droplets.[11] In that paper, however, large droplet deformations were observed that led to significant changes in the droplet contact angle during its oscillation. Also, droplets having relatively small contact angles ($\theta < 124°$) were studied and no quantitative comparison to a theoretical model was made.

Our experimental setup is depicted in Fig. 1. Planar electrodes are prepared by subsequent evaporation of Ti (thickness: 0.5 μm) and Au (thickness: 1 μm) on coverglass substrates in a 10^{-5} Pa vacuum chamber. A copper mask is used during evaporation in order to obtain 70–90 μm-wide insulating channels between the electrodes. Superhydrophobic surfaces are prepared by spin coating a suspension of hydrophobic silica nanoparticles (50 mg Aeroxide LE1 in 1 mL ethanol, average particle size: 14 ± 3 nm; Evonik) on coverglasses with electrodes.[12] Rhodamine B-doped NaCl-water microdroplets (2.5 M NaCl, 100 μM Rhodamine B) are then sprayed into the channel between the Au electrodes by an ultrasonic nebulizer in ambient atmospheric conditions. A PZT is glued beneath the coverglasses for direct mechanical excitation of the droplet vibrations. Prepared coverglasses are then attached to the base of a sealed humidity chamber whose relative humidity is fixed at 84% with a saturated water solution of KCl. Experiments are performed approximately one hour after sealing the chamber, once the droplets reach their equilibrium sizes.

WGMs of dye-doped droplets are observed using fluorescence spectroscopy.[5,12] Individual droplets are excited in the vicinity of their rim by a 532 nm CW green laser (maximal power 4.5 mW) that is focused by an air objective (NA = 0.8, 60x). The fluorescence emission is collected using the same objective and dispersed by a 500 mm monochromator with a 1200 gr/mm grating (spectral resolution: 0.07 nm). A cooled charge coupled device camera is used for recording fluorescence spectra with an exposure time of 750 ms. High voltage oscillatory driving of the electrodes or the PZT is achieved by a high voltage amplifier attached to the output of a function generator, providing ~300 V peak-to-peak sinusoidal voltage at varying frequencies. During the experiments, mechanical resonances are characterized using both the PZT and the horizontal electric field driving for each microdroplet. In both cases, consecutive fluorescence spectra are recorded as a function of the excitation frequency and the mechanical resonances are revealed by the analysis of the

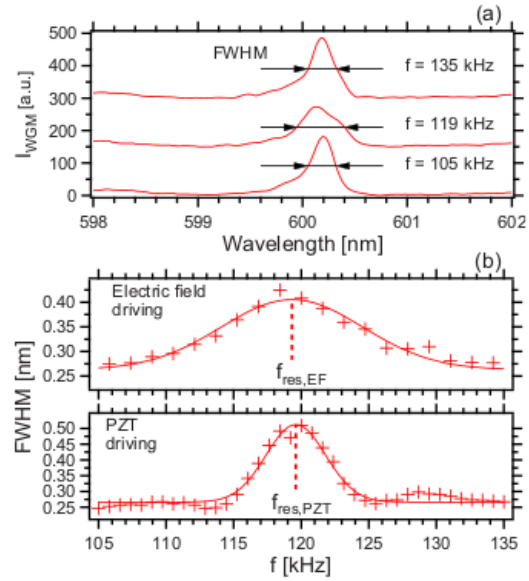


FIG. 2. (Color online) (a) Fluorescence spectra of a droplet with a spherical radius $R = 5.4$ μm excited by a horizontal AC electric field at three different frequencies f. (b) FWHM of the WGM in (a) as a function of f for horizontal electric field (top plot) and PZT (bottom plot) driving for the same droplet. Crosses indicate experimental data points, continuous lines are the Gaussian fits that reveal droplet resonant frequencies $f^{exp}_{res,EF} = 119.3$ kHz and $f^{exp}_{res,PZT} = 119.5$ kHz, respectively.

frequency dependence of the WGM spectral widths. The droplet spherical radii are determined by the WGM mode-matching as described previously.[5]

Figure 2(a) shows exemplary fluorescence spectra recorded from a droplet with a spherical radius of 5.4 μm upon horizontal electric field driving with frequencies of 105, 119, and 135 kHz. We note that, for the case of the horizontal electric field driving, excitation frequencies reported in this work are equal to twice the frequency of the AC voltage applied between the electrodes because of the quadratic dependence of the droplet deformation on the field strength. The WGM centered at ~600.2 nm shows maximal broadening at ~119 kHz due to the mechanical resonance of the droplet. The mechanical resonant frequency is determined by analyzing the full width at half maximum (FWHM) of the WGM as a function of the excitation frequency [Fig. 2(b), top]. A Gaussian fit to the experimental data reveals a mechanical resonant frequency of 119.3 kHz for this microdroplet. For comparison, Fig. 2(b), bottom, shows the frequency dependence of the FWHM of the same WGM obtained from the same microdroplet upon PZT driving. In this case, the Gaussian fit gives a mechanical resonant frequency of 119.5 kHz which is very close to the value obtained by the electrical excitation. In general, near resonance, the mechanical frequency response of a droplet obtained with the electric field driving is broader than that obtained with the PZT driving. We attribute this mainly to the fact that, for the case of the PZT driving, the observed frequency response of the droplet is narrowed by multiplication of its actual frequency response by the spectrally non-

Author complimentary copy. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

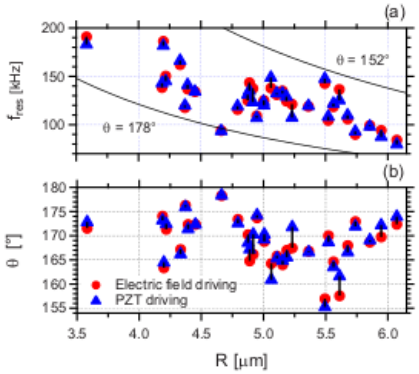


FIG. 3. (Color online) (a) Dependence of the measured mechanical resonant frequencies f_{res} on the droplet spherical radius R. Circles and triangles indicate data points obtained with horizontal electric field and vertical PZT driving, respectively. Lines show the values of f_{res} calculated using the Strani-Sabetta theory for contact angles of 178° (lower frequency limit) and 152° (upper frequency limit). Other calculation parameters for the NaCl-water microdroplets: surface tension $\gamma = 80.1$ mN/m, density $\rho = 1144.7$ kg/m^3, and refractive index $n = 1.3677$ (Refs. 12–14). (b) Contact angles calculated for the resonant frequencies in (a) using the Strani-Sabetta theory (Ref. 6).

uniform frequency response of the superhydrophobic substrate.[5]

Figure 3(a) shows the resonant frequencies of droplets with spherical radii varying between 3.5–6 μm obtained from sequential measurements performed using horizontal electric field (red circles) and PZT (blue triangles) driving. The contact angles calculated from the Strani-Sabetta theory for the experimental data presented in Fig. 3(a) are shown in Fig. 3(b). Only small relative differences between the horizontal electric field and PZT driving are observed in the measured resonant frequencies (max $\pm 10\%$) and contact angles (max $\pm 2\%$), with no systematic bias. These small differences that are mainly attributed to the substrate's non-uniform mechanical response during the PZT driving, indicate that in both cases, approximately axisymmetric vibrations predicted by the Strani-Sabetta theory are excited. This assumption is further justified by the relatively small ($<0.2\%$) non-axisymmetric deformations of the droplets due to the electric field intensities used for the droplet driving.[15] Hence, the Strani-Sabetta theory is well suited for the contact angle measurements reported in this paper.

In conclusion, we have studied the lowest-order vibrational resonances of microdroplets on superhydrophobic surfaces for droplet oscillations driven both horizontally with an AC electric field and vertically with a PZT. Our experimental results show that for small deformations, the horizontal electric field driving excites nearly axisymmetric droplet vibrational modes for contact angles $\theta > 150°$. Consequently, the theoretical model of the axisymmetric droplet oscillations can be used to calculate the droplet-surface contact angle. In comparison to the PZT driving, horizontal electric field driving offers a more practical mechanism for the contact angle measurement, enabling direct oscillatory excitation of the droplets, without being influenced by the substrate's mechanical response. Electric field driving can be applied to droplets immersed in another fluid instead of air. In such a situation, the amplitude of the driving will change depending on the material properties of both fluids (relative permittivity, conductivity, viscosity, and interfacial tension),[7] but the general contact angle measurement procedure is not altered. Electric field driving can also provide an easy access to the selective excitation of chosen microdroplets using suitably designed electric contact geometries which can be integrated into microfluidic systems in a straightforward way.

This work is partially supported by TÜBİTAK under Grant No. 109T734, European Commission Marie Curie IEF under Contract No. PIEF-GA-2009-252579 (A.J.), and FABED Young Investigator Research Award (A.K.).

[1] M. H. Fields, J. Popp, and R. K. Chang, in *Progress in Optics*, edited by E. Wolf (Elsevier, New York, 2000), Vol. 41, pp. 1–95.
[2] S. K. Y. Tang, R. Derda, Q. Quan, M. Loncar, and G. M. Whitesides, Opt. Express **19**, 2204 (2011).
[3] D. Psaltis, S. R. Quake, and C. Yang, Nature (London) **442**, 381 (2006).
[4] A. Kiraz, A. Kurt, M. A. Dündar, and A. L. Demirel, Appl. Phys. Lett. **89**, 081118 (2006).
[5] A. Jonáš, Y. Karadag, N. Tasaltin, I. Kucukkara, and A. Kiraz, Langmuir **27**, 2150 (2011).
[6] M. Strani and F. Sabetta, J. Fluid Mech. **141**, 233 (1984).
[7] S. Torza, R. G. Cox, and S. G. Mason, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **269**, 295 (1971).
[8] N. Bentenitis and S. Krause, Langmuir **21**, 6194 (2005).
[9] R. W. Smithwick and J. A. M. Boulet, J. Colloid Interface Sci. **130**, 588 (1989).
[10] R. W. Smithwick and J. A. M. Boulet, J. Colloid Interface Sci. **150**, 567 (1992).
[11] T. Yamada, T. Sugimoto, Y. Higashiyama, M. Takeishi, and T. Aoki, IEEE Trans. Ind. Appl. **39**, 59 (2003).
[12] A. Kiraz, Y. Karadag, S. C. Yorulmaz, and M. Muradoglu, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 2597 (2009).
[13] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC, Cleveland, 2005); Internet Version 2005, http://www.hbcnetbase.com.
[14] Y. Marcus, J. Chem. Eng. Data **55**, 3641 (2010).
[15] S. C. Yorulmaz, M. Mestre, M. Muradoglu, B. E. Alaca, and A. Kiraz, Opt. Commun. **282**, 3024 (2009).

Author complimentary copy. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp