

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione



Corso di laurea specialistica in
INGEGNERIA FISICA

MICRORISONATORI OTTICI FABBRICATI MEDIANTE POLIMERIZZAZIONE A DUE FOTONI

Relatore: Dott. Roberto OSELLAME

Correlatore: Dott.ssa Rebeca MARTINEZ

Tesi di laurea di:
Riccardo GOTTI
Matr. 780542

Anno Accademico: 2012/2013

A Cristina

Indice

Sommario	1
Abstract	3
Introduzione	5
1 Microlavorazioni mediante laser a femtosecondi	7
1.1 Polimerizzazione a due fotoni	7
1.1.1 Meccanismi fisici alla base della polimerizzazione a due fotoni	7
1.1.2 Parametri di fabbricazione e Risoluzione	13
1.1.3 Stato dell'arte nella polimerizzazione a due fotoni	18
1.2 Scrittura di guide d'onda con sistemi laser a femtosecondi	22
1.2.1 Meccanismi fisici alla base della formazione di strutture ottiche guidanti	22
1.2.2 Metodi di scrittura di guide d'onda con un sistema laser a femtosecondi	25
1.2.3 Stato dell'arte dei dispositivi fotonici passivi	30
2 Apparato sperimentale per la fabbricazione e caratterizzazione dei dispositivi	35
2.1 Preparazione dei campioni	35
2.1.1 Preparazione della resina SZ2080	36
2.1.2 Preparazione della resina SU8	39
2.2 Sviluppo dei campioni	41
2.3 Setup di fabbricazione	42
2.3.1 Oscillatore laser Yb:KYW pompato a diodi con cavity dumping	43
2.3.2 Sorgente laser Femto Fiber pro Near-InfraRed: Toptica	47
2.3.3 Sistemi di traslazione a tre assi	51
2.4 Strumentazione per l'analisi delle strutture	54
2.4.1 Microscopio ottico	55
2.4.2 Microscopio in fluorescenza	56
2.4.3 Microscopio a scansione elettronica (SEM)	57
2.4.4 Spettrofotometro	57
2.5 Apparato per la validazione dei dispositivi	58
2.5.1 Caratterizzazione delle guide d'onda	58
2.5.2 Caratterizzazione dei risonatori	62

3	Proprietà delle resine per la polimerizzazione a due fotoni	64
3.1	La resina SZ2080	64
3.1.1	Proprietà generali del materiale	65
3.1.2	Assorbimento e fluorescenza dopo polimerizzazione	66
3.1.3	Parametri di scrittura utilizzati	72
3.2	La resina SUS	76
3.2.1	Proprietà generali del materiale	77
3.2.2	Assorbimento e fluorescenza dopo polimerizzazione	78
3.2.3	Parametri di scrittura utilizzati	81
4	Microrisonatori ottici	84
4.1	Il risonatore ad anello	84
4.1.1	Whispering gallery modes	85
4.1.2	Accoppiamento tra guide curve e guide dritte	86
4.1.3	Accoppiamento tra guida dritta e risonatore	90
4.1.4	Considerazioni preliminari per l'accoppiamento dei micro- risonatori	93
4.2	Fabbricazione di guide d'onda ad arco mediante TPP	95
4.2.1	Parametri sperimentali	97
4.2.2	Caratterizzazione delle guide d'onda polimeriche	101
4.3	Fabbricazione di strutture circolari guidanti attraverso TPP	104
4.3.1	Ottimizzazione dei parametri sperimentali	104
4.4	Fabbricazione di guide d'onda superficiali in vetro	110
4.4.1	Parametri sperimentali	111
4.4.2	Caratterizzazione delle guide d'onda	113
4.4.3	Strutture accoppiate mediante guide d'onda superficiali	114
	Conclusioni	118
	A Microrisonatori utilizzati per <i>label-free sensing</i>	120
	Ringraziamenti	123
	Bibliografia	127

Elenco delle figure

1.1	Schemi di assorbimento lineare e a due fotoni	8
1.2	Fluorescenza della Rodamina B eccitata a singolo fotone e a due fotoni	10
1.3	Immagine SEM di "voxel" polimerizzati	15
1.4	Coefficiente di assorbimento lineare e non lineare	15
1.5	Variazione diametro di "voxel" in funzione dell'intensità	17
1.6	Lavorazioni biomediche con TPP	20
1.7	Cristallo fotonico con TPP	20
1.8	MEMS fabbricati con TPP	21
1.9	Processo di scrittura di guide in vetro	22
1.10	Effetto dell'accumulo di calore	27
1.11	Configurazioni di scrittura di guide d'onda	28
1.12	Splitter tridimensionale	31
1.13	Risonatore ad anello	32
1.14	Accoppiatore per fibra multicore	32
1.15	Interferometro Mach-Zehnder integrato	34
2.1	Funzionamento del silano	37
2.2	Processo di spin-coating	40
2.3	Setup di scrittura	42
2.4	Schema dell'oscillatore ad itterbio	43
2.5	Fotografia dell'oscillatore ad itterbio	44
2.6	Segnale intra-cavità dell'oscillatore ad itterbio	46
2.7	Schema dell'oscillatore in fibra Toptica	48
2.8	Funzione di autocorrelazione dell'impulso della sorgente Toptica .	49
2.9	Schema del processo di generazione della seconda armonica	50
2.10	Sistema di traslazione Aerotech [®]	53
2.11	Sistema di traslazione PICMA-NanoCube [®]	55
2.12	Schema di un microscopio a fluorescenza	56
2.13	Schema dell'accoppiamento di guide d'onda con obiettivi	59
2.14	Schema dell'accoppiamento di guide con fibra in ingresso e obiettivo di raccolta	60
2.15	Schema per l'accoppiamento dei risonatori	63
3.1	Esempio di polimerizzazione radicalica	65
3.2	Spettro di assorbimento della resina SZ2080	67
3.3	Spettro di assorbimento della resina SZ2080-BIS	68
3.4	Spettro di eccitazione della fluorescenza della resina SZ2080	70
3.5	Spettro di eccitazione della fluorescenza della resina SZ2080-BIS	71

3.6	Immagine di trasmissione e fluorescenza delle strutture in SZ2080-BIS	71
3.7	Immagine di trasmissione e fluorescenza delle strutture in SZ2080	72
3.8	Geometria di scrittura per la resina SZ2080	73
3.9	Regimi di polimerizzazione della resina SZ2080	75
3.10	Movimentazione delle slitte per struttura ad arco con supporto	76
3.11	Esempio di polimerizzazione cationica	77
3.12	Spettro di assorbimento della resina SU8	78
3.13	Emissione di fluorescenza della resina SU8 per eccitazione a 485nm	80
3.14	Geometrie di scrittura per la resina SU8	80
3.15	Regimi di scrittura per resina SU8	81
4.1	Transizione di un <i>bend guided mode</i> verso un <i>whispering gallery mode</i>	86
4.2	Profili dei primi tre <i>whispering gallery modes</i>	86
4.3	Modello per l'accoppiatore tra guida curva e guida dritta	87
4.4	Configurazione geometrica per l'accoppiamento tra guida dritta e risonatore ad anello	90
4.5	Funzione di trasmissione di una guida dritta accoppiata con un risonatore	91
4.6	Funzione filtrante di un microrisonatore	92
4.7	Rappresentazione di una fibra <i>centered-tapered</i>	94
4.8	Simulazione di accoppiamento tra guida e risonatore	96
4.9	Configurazione di microrisonatore e guida d'onda ad arco per l'accoppiamento	96
4.10	Immagine SEM delle guide d'onda ad arco in SZ2080-BIS	99
4.11	Immagine SEM delle guide d'onda ad arco in SZ2080	100
4.12	Immagine SEM delle guide d'onda ad arco in SU8	101
4.13	Schema del sistema di accoppiamento delle guide d'onda in resina	102
4.14	Realizzazione della struttura a disco tramite cerchi concentrici o segmenti accostati	105
4.15	Immagine SEM di una struttura a disco rialzato e di un arco con supporto in resina SZ2080-BIS	106
4.16	Immagine SEM di strutture a disco in resina SZ2080-BIS con guide ad arco	107
4.17	Immagine SEM di dischi in resina SZ2080 con diametro 20 e 35 μ m	107
4.18	Immagine SEM di dischi rialzati da piedistalli in varie geometrie in resina SZ2080	108
4.19	Immagine SEM di dischi in SU8 con diametri 20 e 35 μ m	109
4.20	Immagine SEM di risonatori ellittici in SU8	109
4.21	Immagine SEM di strutture a disco in SU8 con piedistalli di diversa altezza	110
4.22	Schema di fabbricazione di risonatori a disco e guide d'onda superficiali	111
4.23	Immagine della sezione longitudinale di guide per il visibile e l'infrarosso	112
4.24	Immagine a microscopio ottico della sezione longitudinale di un campione con guide superficiali	113
4.25	Immagine del modo della fibra in ingresso e della guida superficiale	114
4.26	Schema e immagine SEM di una struttura a disco inclinato di 45°	115

4.27 Immagine SEM del bordo di una struttura a disco senza trattamento e di una con trattamento termico	116
A.1 Schemi di integrazione dei microrisonatori	122

Elenco delle tabelle

2.1	Valori dei parametri principali della sorgente laser ad itterbio . . .	47
2.2	Valori dei parametri principali della sorgente laser in fibra Toptica	51
3.1	Parametri ottimali di scrittura per la resina SZ2080-BIS	74
3.2	Parametri ottimali di scrittura per la resina SZ2080	75
3.3	Parametri ottimali di scrittura per la resina SU8	81
4.1	Perdite delle guide d'onda in resina SZ2080-BIS	103
4.2	Perdite delle guide d'onda in resina SZ2080	103
4.3	Perdite delle guide d'onda in resina SU8	104
4.4	Parametri di scrittura di guide superficiali	112
4.5	Perdite delle guide d'onda superficiali	113

Sommario

Negli ultimi anni tra le tecniche litografiche per la fabbricazione di strutture sub-micrometriche con elevata risoluzione spaziale si è affermata la polimerizzazione a due fotoni (*Two Photon Polymerization, TPP*). La TPP si basa sul processo di assorbimento non lineare che avviene in resine trasparenti quando si è in presenza di impulsi laser ad elevata intensità di picco. Queste intensità sono raggiungibili utilizzando sorgenti laser a femtosecondi, si parla così di *Femtosecond Laser Micromachining, FLM*.

La possibilità di realizzare strutture con elevate risoluzioni e con geometrie tridimensionali è molto interessante per quanto riguarda applicazioni in micro-ottica, in micro-fluidica, in micro-meccanica e in fotonica. In particolare le microfabbricazioni di elementi ottici passivi hanno ottenuto crescente interesse per quanto riguarda l'ambito della rivelazione biologica senza l'uso di marcatori o coloranti (*Label Free Sensing*). Questo tipo di rivelazione si basa su elementi ottici che modificano alcune loro caratteristiche in presenza delle molecole o delle sostanze da analizzare. Un esempio di questi elementi sono i microrisonatori: un microrisonatore è una cavità ottica passiva che ha funzione filtrante per alcune lunghezze d'onda in base alla geometria della struttura stessa.

Una variazione nel mezzo circostante al microrisonatore dovuta alla sostanza da analizzare o alla presenza delle molecole da rivelare comporta una traslazione misurabile delle lunghezze d'onda di risonanza, questa traslazione è più marcata maggiore è la selettività dell'azione filtrante della cavità. Microrisonatori ad elevato fattore di qualità (*High-Q Resonators*) permettono una rivelazione di

molecole anche di poche parti per milione sfruttando solo la variazione delle risonanze.

La realizzazione di microrisonatori attraverso tecniche litografiche classiche richiederebbe molti passaggi di fabbricazione poiché si basano tipicamente su lavorazioni bidimensionali, non è così invece nel caso della TPP. Infatti grazie alla capacità intrinseca di realizzare strutture tridimensionali traslando opportunamente il campione si riducono i passaggi di fabbricazione, ottenendo strutture ad elevata qualità con una tecnologia *cost-effective*.

In questo lavoro di tesi si è utilizzata la TPP per la realizzazione di microrisonatori nelle resine SZ2080 e SU8, sono discussi i passaggi di fabbricazione e caratterizzazione che hanno portato alla scelta della resina migliore per questo tipo di microfabbricazioni. Sono mostrati anche i risultati di fabbricazione delle strutture ottiche guidanti per accoppiare radiazione nei microrisonatori per poterli sfruttare in modo applicativo.

Abstract

In recent years, Two Photon Polymerization (TPP) has gained an important role among lithographic techniques providing sub-micron spatial resolution. TPP is based on non-linear processes that occur in transparent resist when they are exposed to high-peak intensity pulses. Focusing these pulses, achieved with femtosecond laser sources, permanent changes in the material are obtained; this method of fabrication is called Femtosecond Laser Micromachining (FLM).

The possibility to realize structures with high resolution and tridimensional geometries is very interesting for applications in micro-optics, micro-fluidics, micro-mechanics and photonics. In particular, the microfabrication of optical passive elements has gained importance in optical revelation without markers or labels (Label Free Sensing). This kind of revelation is based on the change of the characteristics of optical elements due to the presence of particular molecules or analytes. Microresonators are an example: a microresonator is an optical cavity which has the function of a filter for precise wavelenght determined by the geometry of the structure.

A variation in the surrounding medium, induced by the analyte solution or the molecules, causes a translation of the resonance condition which can be measured, the more the resonator is selective the more this shift is higher. High-Q microresonators achieve sensing resolution of a few *ppm* only using the resonance shift.

The realization of microresonators using classic lithographic techniques requires many fabrication steps due to their intrinsic bidimensionality. Instead

TPP can reduce the number of fabrication steps thanks to its capability of tridimensional fabrication by the translation of the sample, achieving high quality structures with a cost-effective technology.

In this work TPP has been used to realize resonant microstructures in the SZ2080 and SU8 photoresists. This thesis describes the fabrication process of the microresonators and of the optical guiding structures, used to couple radiation in them, the characterization of the microstructures and in the end the results reached.

Introduzione

Negli ultimi anni la polimerizzazione a due fotoni (TPP) si è affermata tra le tecniche litografiche per la fabbricazione di strutture sub-micrometriche con elevata risoluzione spaziale. La TPP permette di ottenere microstrutture tridimensionali con una serie limitata di passaggi di fabbricazione, fattore molto importante per quanto riguarda lo sviluppo di prototipi di nuovi dispositivi.

Le microstrutture che vengono fabbricate attraverso TPP possono trovare impiego in numerosi campi come ad esempio in micro-ottica, in micro-fluidica, in micro-meccanica e fotonica.

La polimerizzazione a due fotoni avviene tramite la focalizzazione di impulsi laser molto energetici all'interno di resine che assorbono solo radiazione ultravioletta. Gli impulsi laser utilizzati devono avere elevate potenze di picco, per questo sono generati tipicamente da sorgenti a femtosecondi in regime di *Mode Locking*.

Utilizzando sorgenti laser nelle regioni di trasparenza delle resine si ha polimerizzazione solo attraverso processi di assorbimento non lineari, tra cui l'assorbimento a due fotoni. La polimerizzazione avviene solo nella regione prossima al volume focale del fascio, questo permette di ottenere geometrie tridimensionali traslando opportunamente il campione. Un'altra caratteristica fondamentale della TPP è quella di essere un processo a soglia: ciò permette di superare il limite di diffrazione ottenendo risoluzioni dell'ordine di decine di nanometri usando fasci laser con lunghezze d'onda dell'ordine delle centinaia di nanometri.

In questo lavoro ci si è concentrati sulla fabbricazione attraverso polimeriz-

zazione a due fotoni di strutture circolari guidanti tali da funzionare come cavità ottiche risonanti. Queste cavità funzionano come filtri passivi per determinate lunghezze d'onda, dette di risonanza, che sono le uniche sostenute all'interno della struttura.

Per ottenere strutture ad elevata qualità sono state testate tre differenti resine in modo da selezionare quella tale da offrire le caratteristiche ottimali in fabbricazione. L'attività principale si è rivolta verso la caratterizzazione delle strutture realizzate sia per quanto riguarda la fase di fabbricazione che quella validazione.

Nel *primo capitolo* vengono presentati gli aspetti teorici riguardanti le microlavorazioni attraverso laser a femtosecondi, tra cui la polimerizzazione a due fotoni e la scrittura di guide d'onda, illustrandone i principi fisici e lo stato dell'arte di queste tecniche.

Nel *secondo capitolo* sono esposti gli apparati sperimentali usati per la fabbricazione, la caratterizzazione e l'analisi delle strutture.

Nel *terzo capitolo* ci si concentra sulle tre resine utilizzate per la polimerizzazione a due fotoni elencandone i parametri di fabbricazione e le caratteristiche principali.

Nel *quarto capitolo* viene descritta la teoria relativa alle cavità ottiche risonanti e vengono mostrate le metodologie per l'accoppiamento e caratterizzazione delle strutture.

Nell'*appendice A* viene mostrato un esempio di come traslazioni delle lunghezze d'onda di risonanza, indotte da variazioni nel mezzo circostante, possano essere sfruttate per rivelazione *label free*.

Capitolo 1

Microlavorazioni mediante laser a femtosecondi

In questo capitolo sono introdotti gli aspetti teorici delle microlavorazioni con laser a femtosecondi svolte durante l'attività di tesi. Nella prima parte del capitolo è trattata la polimerizzazione a due fotoni, con particolare riferimento alla fisica del processo, ai parametri rilevanti per la fabbricazione e allo stato dell'arte di questa tecnica. Nella seconda parte viene descritta la fabbricazione di guide d'onda, spiegando i meccanismi fisici alla base della formazione di strutture guidanti, i metodi e i parametri di scrittura e lo stato dell'arte dei dispositivi fotonici passivi.

1.1 Polimerizzazione a due fotoni

1.1.1 Meccanismi fisici alla base della polimerizzazione a due fotoni

L'assorbimento a due fotoni

In un materiale un elettrone può essere promosso dal livello energetico di *ground* ad uno eccitato se si incide con un fotone di energia pari al salto quantico tra

i due livelli, questo in breve è ciò che accade nell'assorbimento lineare [1]. Nell'assorbimento non lineare del secondo ordine invece si incide sul materiale con fotoni ad energia inferiore rispetto al caso lineare; quando i fotoni assorbiti sono due si parla di assorbimento a due fotoni. Dopo l'assorbimento di un fotone l'elettrone passa ad uno stato virtuale con tempo di vita di ordine dei femtosecondi, se in questo intervallo di tempo viene assorbito un secondo fotone l'elettrone può essere promosso all'auto-stato superiore. Dall'auto-stato i meccanismi di diseccitazione seguono poi le stesse dinamiche e hanno gli stessi tempi caratteristici come per l'assorbimento lineare, il confronto tra i due processi è mostrato in Figura 1.1 .

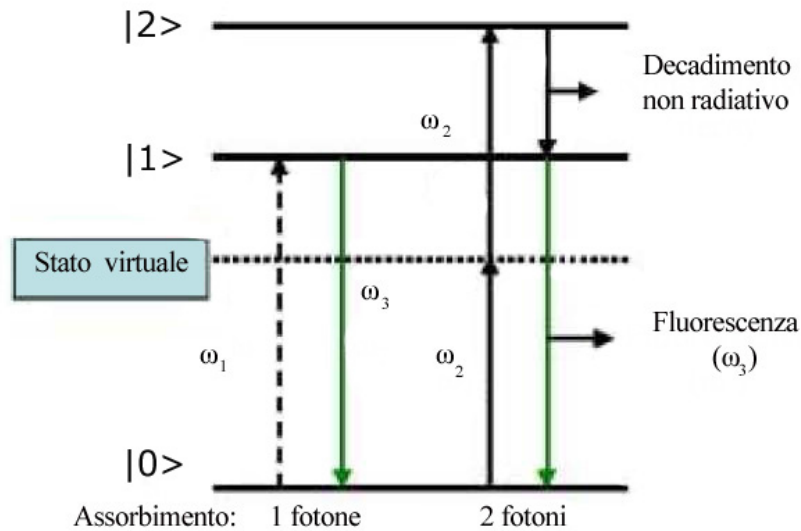


Figura 1.1: *Schema del processo di assorbimento a singolo fotone e a due fotoni [2].*

Siccome il tempo di vita dello stato virtuale è estremamente breve è necessario che i fotoni siano temporalmente e spazialmente vicini, questo è possibile solo con fasci laser di intensità elevata in modo da avere un'alta probabilità di assorbimento a due fotoni. Infatti il processo di assorbimento a due fotoni è un processo non lineare a soglia e si manifesta solo oltre un preciso livello di intensità. Usando un obiettivo da microscopio è possibile focalizzare il fascio su

dimensioni confrontabili con la sua lunghezza d'onda per superare la soglia di intensità nella sola regione della macchia focale, il processo ha così risoluzione tridimensionale.

Viene ora descritta brevemente la teoria dell'assorbimento a due fotoni: si consideri un materiale soggetto all'azione di un campo elettrico E , la sua polarizzazione P è descritta dalla relazione

$$P = P_0 + \chi^{(1)} * E + \chi^{(2)} * E^2 + \chi^{(3)} * E^3 + \dots \quad (1.1)$$

dove $\chi^{(1)}$ è la suscettività lineare, $\chi^{(2)}$ quella di secondo ordine e $\chi^{(3)}$ quella di terzo ordine. $\chi^{(3)}$ è un numero complesso la cui parte reale $\text{Re}(\chi^{(3)})$ rappresenta l'indice di rifrazione non lineare, mentre la parte immaginaria $\text{Im}(\chi^{(3)})$ contiene le proprietà di assorbimento non lineare del materiale; quest'ultimo termine è fondamentale per la descrizione dell'assorbimento a due fotoni. Il tasso di energia assorbita W nell'unità di tempo può essere espresso come

$$\frac{dW}{dt} = \frac{8\pi^2\nu}{n^2c^2} * I^2 * \text{Im}(\chi^{(3)}) \quad (1.2)$$

dove n è l'indice di rifrazione del materiale, c la velocità della luce nel vuoto, ν ed I la frequenza e l'intensità ottica della luce incidente. Nella formula precedente si nota la dipendenza quadratica del tasso W rispetto all'intensità I , questa dipendenza è presente pure nella densità di fotoni assorbiti n_{ph} nell'unità di tempo

$$\frac{dn_{ph}}{dt} = \sigma_2 * N * F^2 \quad (1.3)$$

dove F è il flusso di fotoni definito come $F=I/h\nu$, σ_2 la sezione d'urto per l'assorbimento a due fotoni e N la densità di molecole assorbenti.

La dipendenza quadratica dall'intensità fa sì che sia necessario focalizzare all'interno del materiale impulsi laser ultrabrevi per ottenere un assorbimento a due fotoni significativo. Se si considera un campione con distribuzione omogenea delle molecole assorbenti ($N \propto \text{Area}^{-1}$), il tasso di assorbimento è costante

per ogni sezione trasversa del fascio focalizzato per via della dipendenza lineare dall'intensità. Invece nel caso di assorbimento a due fotoni la dipendenza quadratica dall'intensità fa sì che il tasso di assorbimento scali inversamente con l'area e che quindi la massima densità di molecole eccitate N sia fortemente localizzata all'interno del volume focale, vedi Figura 1.2 [3]. L'assorbimento a due fotoni può avvenire anche usando sorgenti laser in continua, ma l'uso di sorgenti ad impulsi ultrabrevi permette di avere un tasso di assorbimento maggiore con potenze di gran lunga inferiori.

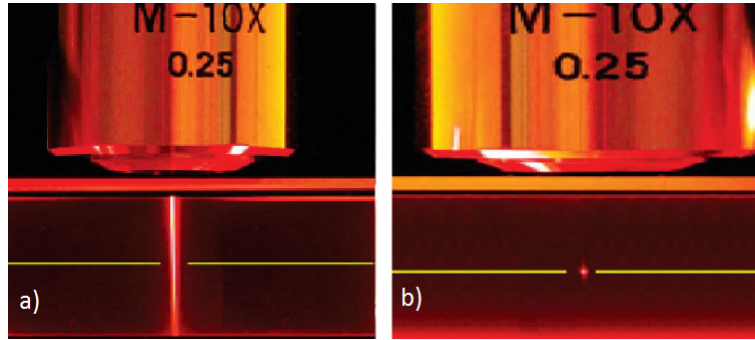


Figura 1.2: *Fluorescenza della Rodamina B eccitata da singolo fotone e due fotoni. L'obiettivo a sinistra focalizza 405 nm di un fascio laser in continua a), quello a destra 800 nm di un laser Ti:zaffiro in Mode Locking b) [3]. La linea gialla indica il piano focale dell'obiettivo.*

Tornando a considerare la sezione d'urto, partendo dalla definizione di tasso d'energia assorbita per unità di tempo si ha la seguente equazione

$$\frac{dW}{dt} = \frac{h\nu}{N} * \frac{dn_{ph}}{dt} \quad (1.4)$$

che uguagliata alla [1.2] permette di riscrivere σ_2 come

$$\sigma_2 = \frac{8\pi^2 h}{n^2 \lambda^2} * Im(\chi^{(3)}). \quad (1.5)$$

Tale sezione d'urto è il principale parametro con il quale si descrive la capacità di una molecola di assorbire due fotoni, inoltre la dipendenza di σ_2 da $Im(\chi^{(3)})$ contiene tutte le proprietà di assorbimento non lineare del materiale.

In molti materiali usati per la polimerizzazione a due fotoni il compito di assorbire due fotoni non è svolto direttamente dalle resine monomeriche ma da opportuni fotoiniziatori. Questi solitamente hanno sezioni d'urto d'assorbimento a due fotoni elevate per avere basse intensità di soglia di assorbimento e polimerizzazione. Un'altra qualità dei fotoiniziatori è quella di avere un'alta soglia di intensità di danneggiamento, limite oltre il quale intervengono i processi puramente termici che bruciano il materiale. Più questa soglia ha un valore elevato più è possibile aumentare la risoluzione del processo focalizzando maggiormente il fascio, inoltre il processo diviene insensibile ad eventuali fluttuazioni di potenza [4].

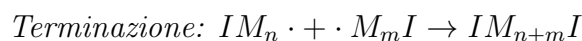
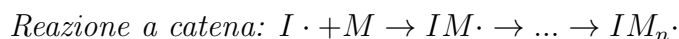
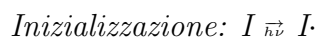
I processi e le resine per la polimerizzazione a due fotoni

Per la polimerizzazione a due fotoni vengono utilizzate resine composte da un pre-polimero, cioè un insieme di monomeri e oligomeri, e da un fotoiniziatore. Oltre a questi componenti possono essere presenti degli inibitori per controllare l'efficienza quantica di polimerizzazione, dei solventi per facilitare l'applicazione della resina al substrato e dei coiniziatori nel caso in cui il solo fotoiniziatore sia insufficiente ad innescare la reazione.

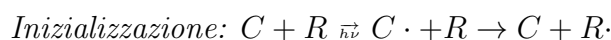
Una prima classificazione delle resine per la polimerizzazione a due fotoni è quella tra resine positive e resine negative: nelle resine positive la parte irraggiata non viene polimerizzata ed è rimovibile durante lo sviluppo, mentre nelle resine negative la sola parte irraggiata è quella che viene polimerizzata. In questo lavoro le resine utilizzate sono di tipo negativo, resine di tipo positivo solitamente vengono sfruttate in ambiti quali la micro-fluidica per la formazione di strutture cave in tempi brevi ma non sono trattate in questa tesi.

Una seconda classificazione delle resine riguarda i meccanismi di polimerizzazione dai quali dipendono le modalità di fabbricazione da adottare e le caratteristiche finali delle strutture. Si distinguono due categorie: la *polimerizzazione radicalica* e la *polimerizzazione cationica*.

Nella *polimerizzazione radicalica* il fotoiniziatore, dopo l'assorbimento a due fotoni, diviene un radicale libero, cioè una molecola neutra con un elettrone spaiato. Dato che un radicale libero è molto reattivo questo tende a legarsi ad un monomero che viene così radicalizzato a sua volta, si crea un processo a catena che termina solo quando due radicali si uniscono tra loro. Il processo può essere suddiviso in tre fasi: *fotoiniziazione*, *polimerizzazione a catena* e *terminazione* [1]. Detto I il fotoiniziatore, M il monomero ed indicando i loro radicali con $I\cdot$ e $M\cdot$ si può schematizzare la reazione come segue:



Quando l'uso di un fotoiniziatore non è sufficiente per innescare il processo, si usa una coppia costituita da un cromoforo C che assorbe la luce e trasmette l'energia ad un coiniziatore R che radicalizza, dando inizio alla polimerizzazione [5].



Le resine usate per la polimerizzazione radicalica sono tipicamente composte da gruppi acrilici e vengono depositate per *spin coating* o *drop casting*; un esempio è la resina SZ2080 utilizzata in questo lavoro. Dopo l'irraggiamento le resine vengono sviluppate in opportuni solventi per rimuovere le parti non polimerizzate. I vantaggi di queste resine sono la buona resistenza meccanica, termica e chimica, la trasparenza e l'elevata velocità di polimerizzazione. Gli svantaggi sono il restringimento delle strutture in fase di sviluppo e la difficoltà nel depositarle sul substrato per la fabbricazione essendo in fase liquida.

Nella *polimerizzazione cationica*, invece, le specie attive sono ioni e non radicali liberi. Dopo l'assorbimento i fotoiniziatori si ionizzano perdendo un elet-

trone, in questo modo i legami che si formano sono di tipo ionico e perciò molto resistenti.

Inizializzazione: $I \xrightarrow{\hbar\nu} I^+$

Dopo la formazione dei legami, per la polimerizzazione vera e propria è necessaria molta energia, questa può essere fornita attraverso riscaldamento del campione. Terminata questa operazione si può immergere il campione nei solventi per lo sviluppo rimuovendo solo le parti non irraggiate. Tra queste resine un esempio è l'SU-8, materiale trasparente nel visibile, biocompatibile, stabile termicamente e meccanicamente; questa resina è stata utilizzata in questa attività e verrà descritta successivamente. Resine di tipo cationico risultano solitamente facili da gestire in fase di fabbricazione, di contro presentano forti restringimenti in fase di sviluppo e richiedono varie fasi di lavorazione.

1.1.2 Parametri di fabbricazione e Risoluzione

I parametri importanti per i processi di polimerizzazione a due fotoni

I parametri che influenzano la fabbricazione sono molti e la finestra di lavoro per la polimerizzazione si trova sperimentalmente, si possono però elencare i principali che influenzano la qualità della fabbricazione:

- *Lunghezza d'onda* \rightarrow essa determina la fisica del processo, cioè se l'assorbimento è lineare o non lineare a due o più fotoni. Il numero di fotoni che devono essere assorbiti si può determinare dallo spettro di assorbimento della resina, più questo è alto più il processo è non lineare e meno efficiente. La lunghezza d'onda determina poi il limite di diffrazione e l'intensità di picco dell'impulso.
- *Durata temporale dell'impulso* \rightarrow come già accennato si può avere assorbimento a due fotoni anche con laser in continua, sono però preferiti laser impulsati poiché la potenza di picco necessaria è inferiore rispetto a quella di laser non impulsati.

- *Frequenza di ripetizione* → essa determina sia l'energia dell'impulso che l'eventuale manifestarsi di effetti termici. A parità di potenza media, aumentando di n volte la frequenza di ripetizione diminuisce di n volte l'energia di picco. Più la frequenza di ripetizione è alta maggiore è l'accumulo di energia nella macchia focale, questo può causare il superamento della soglia di danneggiamento con formazione di bolle e bruciature all'interno della resina. Un eccessivo accumulo di calore porta anche all'attivazione non fotoindotta dei radicali precursori della polimerizzazione riducendo la risoluzione.
- *Apertura numerica* → in linea teorica all'aumentare dell'apertura numerica si dovrebbe avere un forte miglioramento della risoluzione e una diminuzione dell'anisotropia fra sezione longitudinale e trasversale nel volume polimerizzato. In realtà la risoluzione risente maggiormente dei fattori come l'intensità e la frequenza di ripetizione del fascio ottenendo comunque miglioramenti per $N.A. \propto 1$.
- *Potenza del laser* → da essa dipendono le dimensioni del volume polimerizzato in maniera tanto più sensibile quanto l'intensità nel punto di fuoco è vicina al valore di soglia di polimerizzazione.
- *Velocità di scrittura* → al suo diminuire si incrementa la probabilità di indurre effetti termici non voluti, al suo crescere si può passare in condizioni sotto soglia di polimerizzazione soprattutto per resine cationiche. I valori di velocità di scrittura sono nell'ordine delle decine di $\mu m/s$ e sono individuati sperimentalmente per le varie resine utilizzate.
- *Polarizzazione della sorgente laser* → essa non influenza l'efficienza del processo ma influenza la forma finale del volume polimerizzato. Infatti è stato dimostrato che questo risulta "allungato" nella direzione della polarizzazione della luce, vedi Figura 1.3 [3].

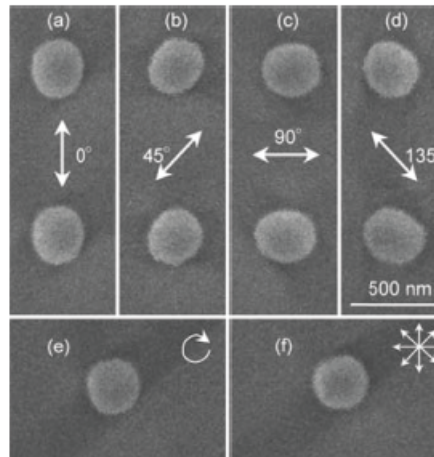


Figura 1.3: Immagini SEM dall'alto di "voxel" creati con laser Ti:zaffiro, obiettivo con $NA=1.4$. In (a), (b), (c), (d) la polarizzazione è lineare, in (e) è circolare mentre in (f) è assente [3].

La risoluzione del processo di polimerizzazione a due fotoni

Come anticipato, la natura non lineare della polimerizzazione a due fotoni fa sì che l'assorbimento avvenga solo in una porzione del volume focale, permettendo di raggiungere risoluzioni anche dell'ordine delle decine di nanometri. La dipendenza dal quadrato dell'intensità della sezione d'urto per assorbimento non lineare fa sì che il coefficiente di assorbimento sia rilevante solo dove si hanno elevate intensità a differenza del caso lineare, vedi Figura 1.4 [6].

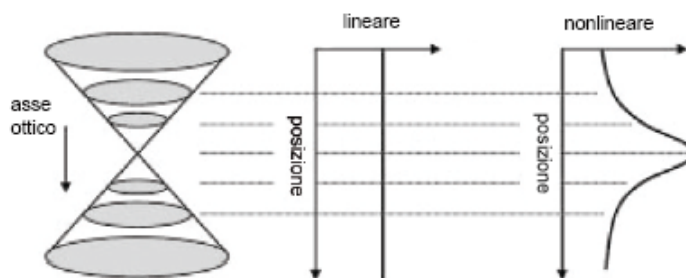


Figura 1.4: Andamento del coefficiente di assorbimento lineare e non lineare di un fascio focalizzato in un materiale [6].

I limiti minimi di risoluzione della tecnica di polimerizzazione a due fotoni

sono dipendenti sia dalla focalizzazione del fascio laser che dalla chimica del processo di polimerizzazione stesso della resina. Nella trattazione seguente si utilizzerà l'approssimazione parassiale valida per lenti o obiettivi con apertura numerica minore di 0.4, durante l'attività però sono stati utilizzati obiettivi con aperture numeriche maggiori per cui non vale l'approssimazione precedente. Le formule mostrate in seguito, però, permettono di comprendere qualitativamente come la lunghezza d'onda del laser e l'apertura numerica dell'obiettivo influenzino la risoluzione.

Nel caso di *assorbimento lineare*, supponendo di avere un fascio laser con modo $TEM_{0,0}$, lunghezza d'onda λ nell'infrarosso e potenza P , l'intensità è scrivibile come

$$I(r, z) = \frac{2P}{\pi w(z)^2} * e^{-2 * \left(\frac{r}{w(z)}\right)^2} \quad (1.6)$$

e la dimensione di macchia come

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.7)$$

dove w_0 è la dimensione di macchia minima, o limite di diffrazione, nella coordinata trasversale r definita come

$$w_0 = \frac{\lambda}{\pi NA} \quad (1.8)$$

Si può anche definire la profondità di fuoco come

$$\Delta z = \frac{\lambda}{\pi NA^2} \quad (1.9)$$

Si capisce come l'apertura numerica dell'obiettivo influenzi sia la dimensione di macchia minima che la profondità di fuoco, la scelta di obiettivi con apertura numerica alta permette di diminuire le dimensioni della macchia focale ma riduce pure la profondità di fuoco.

Nel caso di *assorbimento a due fotoni* la risoluzione non dipende solo dal

limite di diffrazione ma anche dall'intensità. Dato che solo nella regione prossima alla macchia focale si supera l'intensità di soglia di polimerizzazione I_{thr} , si scala di alcuni ordini di grandezza il limite di diffrazione. Come risultato si ha che nella resina si polimerizza un ellissoide, detto "voxel", in cui risoluzione longitudinale e trasversale differiscono. In corrispondenza del fuoco l'intensità varia trasversalmente come

$$I(r, 0) = \frac{2P}{\pi w_0^2} * e^{-2\left(\frac{r}{w_0}\right)^2} \quad (1.10)$$

dove solo per $I_{r,0} > I_{thr}$ si ha assorbimento. Uguagliando $I_{r,0}$ a I_{thr} si ha

$$-2\left(\frac{r}{w_0}\right)^2 = \ln\left(\frac{I_{thr}\pi w_0^2}{2P}\right) \quad (1.11)$$

da cui è possibile ricavare il diametro efficace di assorbimento [6]

$$d = 2r = \frac{\lambda}{\pi NA} \sqrt{2 \ln\left(\frac{2\pi P NA^2}{I_{thr} \lambda^2}\right)} \quad (1.12)$$

in cui sono riassunti tutti i parametri fondamentali di fabbricazione e in cui si nota come al crescere di I_{thr} si possa superare il limite di diffrazione, vedi in Figura 1.5 [4]. Per quanto riguarda la risoluzione longitudinale si può calcolare

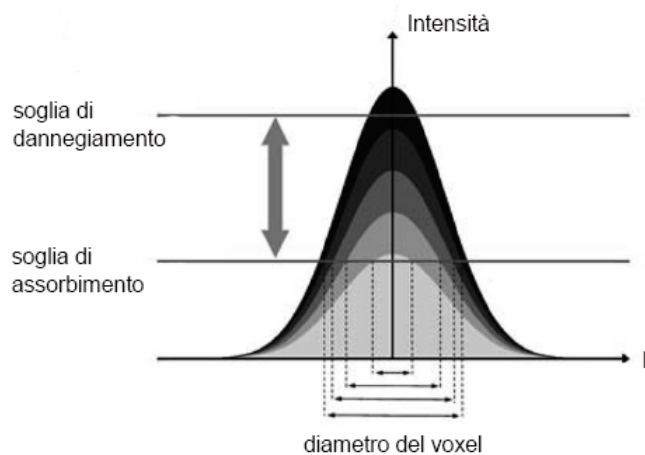


Figura 1.5: *Variazione del diametro del "voxel" in funzione dell'intensità [4].*

la coordinata z_1 in cui inizia la polimerizzazione uguagliando $I(0, z)$ ad I_{thr}

$$z_1 = -\frac{\lambda}{\pi NA^2} \sqrt{\frac{2\pi NA^2 P}{I_{thr} \lambda^2} - 1} \quad (1.13)$$

mentre è più difficile calcolare la coordinata z_2 dove termina la polimerizzazione, questo perché bisogna tener conto della diminuzione di intensità causata sia dall'allargamento del fascio sia dall'assorbimento delle molecole. Da osservazioni sperimentali si può approssimare la risoluzione longitudinale come tre volte maggiore di quella trasversale anche per obiettivi con alte aperture numeriche.

Da studi teorici e osservazioni sperimentali sono state notate due differenti modalità di crescita dei voxel in funzione del tempo di irraggiamento: una è la *duplicazione della macchia focale* e la seconda *crescita del voxel*. Per tempi di irraggiamento molto brevi si verifica la *duplicazione della macchia focale*, in cui il voxel assume la forma e le dimensioni del volume focale sopra soglia; la risoluzione è strettamente dipendente dal quadrato dell'intensità e scalabile usando quest'ultima mentre è poco sensibile alla velocità di scrittura. Per tempi di irraggiamento maggiori invece si è nel regime di *crescita del voxel*, in cui dopo il superamento della soglia nel volume focale si accumula molta energia che porta all'attivazione termica dei monomeri e alla polimerizzazione crescente del volume limitrofo.

La risoluzione è anche influenzata da tutti quei parametri che riguardano la chimica di polimerizzazione delle resine. Infatti l'intensità di soglia, l'efficienza di radicalizzazione del fotoiniziatore e l'efficienza di polimerizzazione possono essere ingegnerizzati per ottenere le dimensioni minime volute entro un certo grado di approssimazione.

1.1.3 Stato dell'arte nella polimerizzazione a due fotoni

La capacità di avere una risoluzione sub-micrometrica, la possibilità di fabbricare strutture tridimensionali e la vasta scelta di resine rendono la polimerizzazione a due fotoni una tecnica con molte applicazioni possibili. Allo stato

dell'arte attuale le applicazioni maggiori si hanno nelle scienze biomediche, in micro-meccanica e in micro-fluidica.

Applicazioni in scienze biomediche

In ambito biomedico la polimerizzazione a due fotoni trova applicazione soprattutto nella creazione di protesi, nell'ingegneria tessutale e nella somministrazione di farmaci [7]. Ad esempio si possono creare protesi delle ossa dell'orecchio danneggiate attraverso resine biocompatibili, queste protesi richiedono tempi di fabbricazione molto brevi e sono di un materiale economico, Figura 1.6 (a).

Il processo di differenziazione delle cellule staminali e di proliferazione di quelle adulte si ritiene dipendano dalle caratteristiche chimiche e meccaniche dell'ambiente che le circonda. La polimerizzazione a due fotoni permette di creare impalcature, solitamente dette *scaffolds*, di dimensioni arbitrarie in cui far differenziare e proliferare le colture cellulari.

La somministrazione transdermica di farmaci è una metodologia che rispetto alla somministrazione intra-venosa ha i vantaggi di essere meno dolorosa e di non creare traumi nella zona di iniezioni, in aggiunta è più sicura e permette di dosare meglio la quantità di farmaco. Il problema di questa metodologia risiede nel fatto che lo strato superficiale del derma rappresenta una barriera per le sostanze da iniettare. Grazie alla polimerizzazione a due fotoni si può superare questa barriera attraverso la fabbricazione di micro-aghi che facilitano il passaggio del farmaco nella zona desiderata, vedi Figura 1.6 (b).

Applicazioni per cristalli fotonici

Un cristallo fotonico tridimensionale è una struttura artificiale che presenta una variazione periodica dell'indice di rifrazione nelle tre dimensioni. Questa variazione periodica dell'indice di rifrazione ha sui fotoni lo stesso effetto che ha un a barriera di potenziale per gli elettroni [7]. Si ha così la formazione di un *band gap* fotonico in cui per alcune frequenze è vietata la propagazione. La frequenza centrale del *band gap* dipende sia dall'indice di rifrazione che dalla periodicità

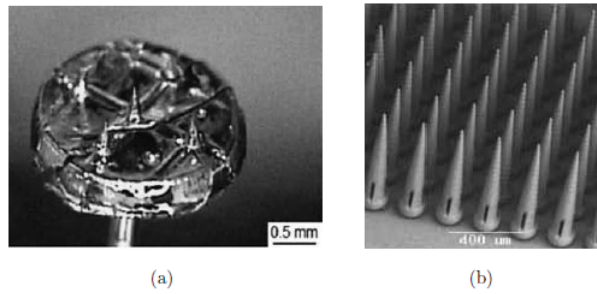


Figura 1.6: *Protesi di un osso dell'orecchio fatta con ORMOCER (a) e matrice di microaghi (b) [7].*

della struttura, questi ultimi sono parametri variabili in fase di fabbricazione. Per poter lavorare con lunghezze d'onda nell'infrarosso è necessario avere una periodicità inferiore al μm . La tecnica di polimerizzazione a due fotoni si applica bene in questo campo perché la risoluzione tridimensionale è nell'ordine dei nanometri e si ha un controllo totale sulla forma della struttura da fabbricare, Figura 1.7.

Quando è necessario un indice di rifrazione che non è ottenibile con nessuna resina per polimerizzazione a due fotoni è possibile creare gli stampi in cui poi verranno iniettati i materiali con l'indice di rifrazione voluto.

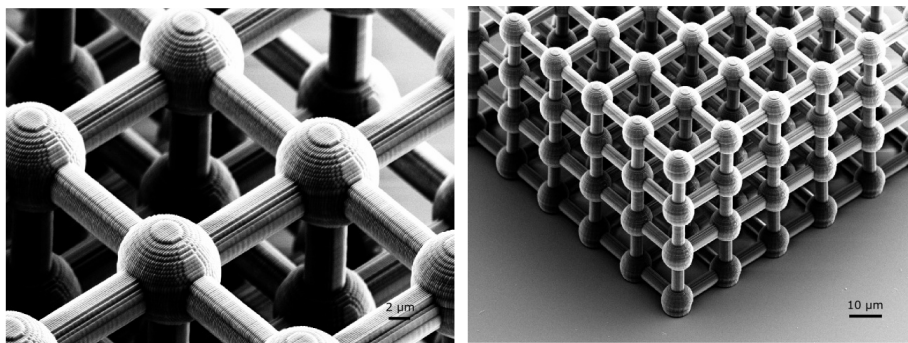


Figura 1.7: *Cristallo fotonico con struttura reticolare.*

Applicazioni per microstrutture meccaniche

Grazie alla possibilità di usare modelli CAD in fase di fabbricazione si può creare una vastissima gamma di micro-strutture meccaniche con innumerevoli

applicazioni.

Ad esempio nelle tecnologie MEMS sono importanti le micro-pinze e i motori ottici, elementi manipolabili attraverso radiazione coerente, figura Figura 1.8(a,b). Per la micro-fluidica si possono creare delle valvole che si aprono e si chiudono a seconda della direzione di scorrimento del liquido. Sono riproducibili anche delle punte per microscopi a forza atomica e micro-induttori. Alcuni esempi anche di oggetti non funzionali ma con elevato fattore di qualità sono mostrati in Figura 1.8 (c).

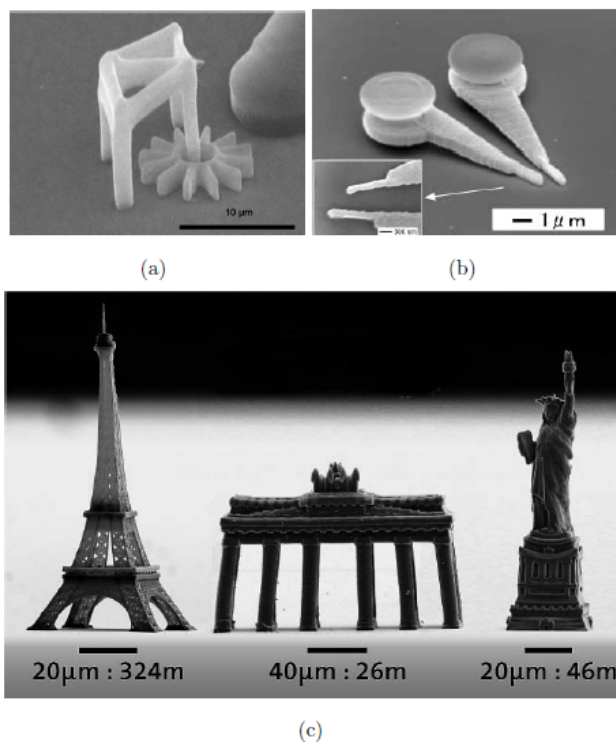


Figura 1.8: *Motore ottico (a) , accanto si nota la fibra ottica che porta la radiazione necessaria per la sua rotazione. Micro pinze (b). Riproduzioni di monumenti famosi (c) [4].*

1.2 Scrittura di guide d'onda con sistemi laser a femtosecondi

1.2.1 Meccanismi fisici alla base della formazione di strutture ottiche guidanti

La fabbricazione di strutture ottiche guidanti attraverso tecniche tradizionali richiede numerose e lunghe procedure, con scarsa flessibilità e con la capacità di realizzare solo strutture bidimensionali.

Per far fronte a queste limitazioni numerosi gruppi di ricerca hanno indirizzato la loro attenzione su una nuova tecnica di fabbricazione di guide d'onda basata sull'impiego di impulsi laser di durata nell'ordine delle decine o centinaia di femtosecondi. Focalizzando fortemente impulsi laser a femtosecondi all'interno di un materiale trasparente è possibile indurre una modificazione permanente dell'indice di rifrazione del materiale stesso; tale incremento avviene solo nella zona focale dell'impulso. Si può così paragonare questo tipo di fabbricazione con una vera e propria scrittura di guide d'onda all'interno del substrato, vedi Figura 1.9.

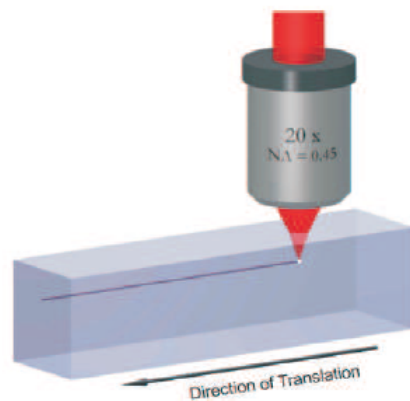


Figura 1.9: *Rappresentazione del processo di scrittura di guide d'onda mediante impulsi laser a femtosecondi [8].*

Questo processo di fabbricazione ha alcuni notevoli vantaggi tra cui: sem-

plicità dell'apparato strumentale di scrittura, singola fase di processo di produzione che non necessita di ulteriori fasi litografiche o di consolidamento termico, bassi costi dell'impianto, alta flessibilità e la possibilità di realizzare dispositivi tridimensionali.

Interazione tra impulsi laser a femtosecondi e materia

L'incremento d'indice di rifrazione a seguito dell'irraggiamento attraverso impulsi laser a femtosecondi è stato verificato utilizzando laser con lunghezza d'onda nell'infrarosso, tipicamente $\lambda = 800 - 1000nm$, incidenti su materiali dielettrici trasparenti in tale intervallo.

Questi materiali presentano un salto energetico tra livello di valenza e livello di conduzione maggiore dell'energia trasportata da un singolo fotone della sorgente laser, perciò anche nel caso di scrittura di guide d'onda entrano in gioco fenomeni non lineari di assorbimento come nel caso della polimerizzazione a due fotoni [9].

Per prima cosa si può avere *l'assorbimento multifotone*: come già spiegato per l'assorbimento a due fotoni in questo caso vengono assorbiti più fotoni che portano un elettrone in vari stati virtuali fino all'autostato perturbato se giungono durante il tempo di vita dell'eccitazione. La probabilità che avvenga questo fenomeno è tanto più elevata quanto è alta l'intensità della luce incidente e questa condizione può essere soddisfatta nel punto focale di fasci laser a femtosecondi.

Successivamente può avvenire la *ionizzazione a valanga*: dopo la promozione di un elettrone in banda di conduzione, questo può ricevere un'elevata energia cinetica se sottoposto ad un intenso campo elettrico. Questo elettrone può cedere la propria energia cinetica urtando con gli altri elettroni in banda di valenza promuovendoli in banda di conduzione. Il processo si ripete facendo sì che gli elettroni liberi ionizzino altri per impatto finché permane l'elevato campo elettrico.

Tramite questi due fenomeni non lineari all'interno del materiale irraggiato viene a formarsi un gruppo di elettroni liberi nella zona focale. Questi elettroni liberi costituiscono un plasma altamente energetico che, rilassando, cede parte della sua energia al substrato. L'energia così rilasciata provoca un innalzamento di temperatura e pressione tale da modificare l'indice di rifrazione in modo permanente nell'ordine di $\Delta n \approx 10^{-3} - 10^{-2}$.

Affinché il processo sia controllabile sono necessarie elevate intensità di picco nel fascio, queste intensità sono ottenibili solo attraverso impulsi laser a femtosecondi. Infatti se venissero utilizzati impulsi a nanosecondi o picosecondi, a parità di energia, l'intensità di picco non sarebbe sufficiente per attivare l'assorbimento multifotone e la ionizzazione a valanga sarebbe attivata solo da elettroni liberi presenti nel materiale; la formazione del plasma non sarebbe un processo riproducibile.

Tramite la focalizzazione del fascio è possibile indurre la variazione d'indice in modo selettivo all'interno del substrato, ottenendo strutture guidanti con le geometrie tridimensionali desiderate.

Il principio fisico per la formazione di guide d'onda

Come accennato in precedenza, impulsi laser generano un plasma altamente energetico attraverso fenomeni non lineari. E' noto che la zona in cui si creano questi elettroni liberi coincide con la zona in cui si viene a formare la guida d'onda.

Si può descrivere l'evoluzione temporale della densità di elettroni liberi $n(t)$ attraverso la seguente equazione differenziale

$$\frac{dn}{dt} = \alpha I(t)n(t) + \sigma_m I(t) \quad (1.14)$$

in cui α è il coefficiente di ionizzazione a valanga, m è il numero di fotoni da assorbire per promuovere un elettrone dalla banda di valenza, σ_m il coefficiente di assorbimento del m-esimo fotone e $I(t)$ rappresenta l'andamento temporale

le dell'intensità dell'impulso laser. Solitamente si considera un impulso laser gaussiano espresso come

$$I(t) = I_0 * e \left[-\left(\frac{t}{\tau_p}\right)^2 \right] \quad (1.15)$$

in cui I_0 è l'intensità di picco e τ_p è la larghezza della curva gaussiana.

L'equazione per l'evoluzione della densità di fotoni va risolta per $t \rightarrow \infty$ e la soluzione va calcolata in tutto il volume di interesse; si trova così la zona spaziale in cui vengono creati gli elettroni liberi. Sperimentalmente è stato verificato che questa zona coincide con la geometria della guida d'onda fabbricata [10].

Il passaggio successivo tra trasferimento di energia del plasma al substrato per l'incremento di indice di rifrazione è ancora oggetto di studi. Teorie sugli effetti termici, sulla formazione di centri di calore e sulla variazione strutturale della matrice vetrosa sono state prese in considerazione, nessuna però sembra in grado di fornire una spiegazione esauriente del fenomeno.

1.2.2 Metodi di scrittura di guide d'onda con un sistema laser a femtosecondi

Regimi di scrittura

Si possono definire tre regimi di irraggiamento del campione in funzione del rapporto tra la frequenza di ripetizione del laser e il tempo in cui il substrato diviene oggetto di meccanismi termici. Per ognuno di essi è possibile definire un tempo di rilassamento termico T_{th} : questo parametro indica il tempo necessario per dissipare il calore fuori dalla zona investita dal fascio. Se il tempo fra un impulso laser e il successivo, T_{rep} , è inferiore al tempo di rilassamento termico il calore non verrà dissipato e si verificheranno effetti di accumulo di calore. Se accade il contrario, invece, allora il calore ha il tempo di dissiparsi e i fenomeni

cumulativi divengono trascurabili. Per comodità di confronto si definisce

$$f_{th} = \frac{1}{T_{th}} \quad (1.16)$$

in modo da poter distinguere tre regimi di funzionamento in base alla frequenza di ripetizione; valori tipici da considerare per substrati vetrosi sono $T_{th} \approx 1\mu s$ da cui $f_{th} \approx 1MHz$.

- *Regime a bassa frequenza:* f_{rep} da $1KHz$ a $200KHz$ ($f_{rep} \ll f_{th}$). In questo regime la modificazione d'indice di rifrazione è dovuta ad un solo impulso. Solitamente si utilizzano cavità laser Ti:zaffiro in *Mode Locking* con amplificazione a valle per ottenere impulsi molto energetici dell'ordine del μJ . La focalizzazione non è molto spinta, il fascio ha nel punto focale dimensioni di circa $3 - 5\mu m$, e la velocità di traslazione è relativamente bassa per ottenere strutture uniformi nell'ordine delle decine di $\mu m/s$.
- *Regime ad alta frequenza:* f_{rep} da $2MHz$ a $30MHz$ ($f_{rep} \gg f_{th}$). In questo regime la modificazione è dovuta all'azione di diversi impulsi. Anche in questo caso si utilizzano sorgenti Ti:zaffiro in configurazione di oscillatore laser a cavità allungata, gli impulsi forniti sono meno energetici ed hanno energie dell'ordine delle decine di nJ . Per raggiungere le intensità di picco necessarie, però, si ha una focalizzazione molto spinta, il fascio ha nel punto focale dimensioni di circa $1\mu m$. Gli effetti di diffusione del calore rendono maggiore la zona modificata, si può però incrementare la velocità di traslazione nell'ordine di qualche cm/s .
- *Regime a media frequenza:* f_{rep} da $200KHz$ a $2MHz$ ($f_{rep} \approx f_{th}$). Questo regime è intermedio ai precedenti ed è stato preso in considerazione di recente grazie allo sviluppo di efficienti sorgenti laser a femtosecondi in itterbio (*Yb*). In questi oscillatori gli impulsi laser generati in *Mode Locking* sono estratti attraverso tecniche di *cavity-dumping* in grado di fornire in uscita impulsi con energia dell'ordine dei nJ ad una frequenza

di ripetizione regolabile. Si ha così la possibilità di sfruttare i benefici di entrambi i regimi precedenti selezionando propriamente i parametri di focalizzazione e velocità di scrittura. L'energia dell'impulso è sufficiente per modificare il materiale senza una focalizzazione eccessiva e mantenendo una velocità di scrittura tra le centinaia di $\mu\text{m}/\text{s}$ e qualche cm/s [11].

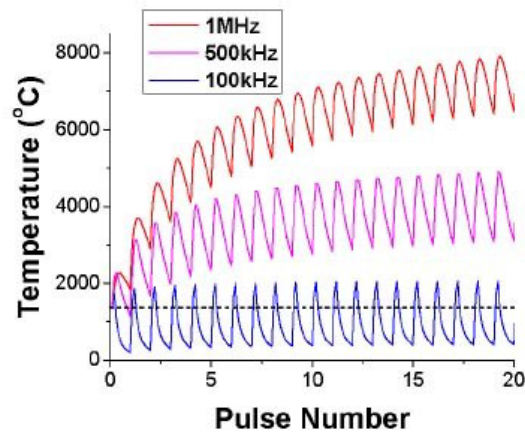


Figura 1.10: *Effetto dell'accumulo di calore in regime di media frequenza di ripetizione. La linea tratteggiata indica il punto di lavoro del substrato [11].*

Configurazione di scrittura

Le *configurazioni di scrittura* sono due, in base alla direzione di traslazione del substrato rispetto alla direzione di propagazione del fascio. Questa differenza è da sottolineare nel regime a bassa frequenza di ripetizione in cui la modifica è dovuta all'azione di un solo impulso laser; infatti l'incremento d'indice avviene esattamente nella zona in cui il fascio è focalizzato.

Supponendo che il fascio sia gaussiano e con una dimensione di macchia minima pari a w_0 le configurazioni per la fabbricazione sono

- *Scrittura longitudinale:* La traslazione del campione avviene parallelamente alla direzione di propagazione del fascio, in questo modo la sezione della guida risulta circolare con dimensione $2w_0$ lungo entrambi gli assi

del piano. Lo svantaggio risiede nella poca flessibilità dovuta alla limitata distanza focale dell'obiettivo e quindi alla limitata lunghezza della guida.

- *Scrittura trasversale*: La traslazione del campione avviene perpendicolarmente alla direzione di propagazione del fascio, la sezione della guida in questo caso è fortemente asimmetrica. Infatti mentre su un asse la dimensione è pari a $2w_0$ sull'altro è pari a $\frac{2\pi w_0^2}{\lambda}$ che è il parametro confocale del fascio. Il vantaggio però è notevole in quanto in questa configurazione non si hanno limitazioni di movimento.

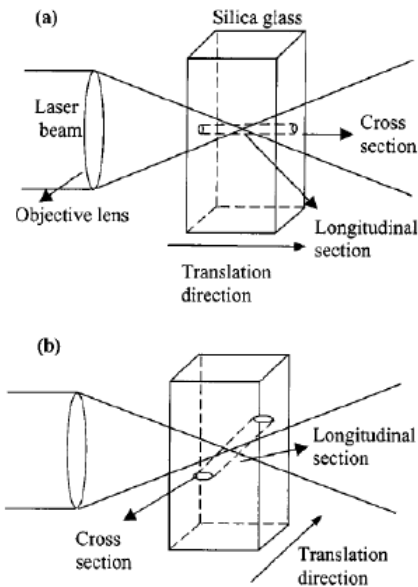


Figura 1.11: *Diverse configurazioni geometriche di scrittura: a) configurazione longitudinale e b) configurazione trasversale.*

Ovviamente la scrittura trasversale è preferita per il vantaggio della fabbricazione senza limitazioni di lunghezza.

Nel regime a bassa frequenza di ripetizione il problema della forma ellittica è stato affrontato con diversi approcci, in uno di questi è stato utilizzato un telescopio cilindrico per rendere il fascio di scrittura astigmatico e di conseguenza ottenendo una forma della guida regolabile [12]. In un altro caso è stata sperimentata una scrittura a diverse scansioni distanziate di qualche μm per

compensare l'asimmetria del fascio [13]. E' stata realizzata anche una scrittura attraverso una fenditura per controllare indipendentemente le due dimensioni del fascio e così le due sezioni della guida [14].

Nei regimi a media e alta frequenza di ripetizione questo problema è meno evidente. Infatti in questo regime sono presenti fenomeni di accumulo di calore: è la loro successiva diffusione attorno al punto focale ad essere isotropa e a rendere pressoché circolare la sezione della guida d'onda.

Parametri di scrittura

Il processo di fabbricazione di guide d'onda mediante impulsi laser a femtosecondi può essere controllato agendo sia sui parametri riguardanti la sorgente laser che la traslazione del campione. I parametri principali sono:

- *Velocità di traslazione del campione* → può influenzare l'omogeneità della guida insieme alla frequenza di ripetizione e al volume focale. Infatti in funzione sua si può capire se la modificazione è dovuta all'azione di un singolo impulso laser o alla sovrapposizione di più impulsi successivi. Le perdite di propagazione e il numero di modi in guida dipendono a loro volta dalla velocità di traslazione [15].
- *Polarizzazione della sorgente laser* → questo parametro può influenzare la funzione di trasmissione della guida d'onda. In particolare è stato verificato che guide fabbricate con polarizzazione circolare hanno una trasmissione maggiore rispetto a quelle fabbricate con polarizzazione lineare [16].
- *Direzione di traslazione del campione* → è stato riscontrato che la qualità della guida dipende da questo parametro, ciò può essere dovuto al sistema stesso di traslazione del campione o all'inclinazione del fronte dell'impulso causata da una distribuzione spaziale anisotropa delle frequenze [17].

1.2.3 Stato dell'arte dei dispositivi fotonici passivi

Negli ultimi anni, la tecnica di microfabbricazione attraverso laser a femtosecondi è risultata una soluzione promettente per la fabbricazione di microstrutture tridimensionali quali componenti microottiche, microfluidiche, microbiochip e guide d'onda ottiche con elevata precisione e riproducibilità.

In particolare la possibilità di realizzare strutture con geometrie tridimensionali è sfruttata anche nel caso di dispositivi fotonici passivi, ad esempio per la fabbricazione di divisori di fascio, accoppiatori direzionali e interferometri che richiederebbero molte fasi di fabbricazione nel caso delle tecniche litografiche classiche.

Di seguito sono mostrati alcuni esempi applicativi di realizzazione di dispositivi fotonici in cui si evidenzia l'estrema flessibilità della fabbricazione attraverso laser a femtosecondi.

Fabbricazione di uno splitter tridimensionale

E' stato possibile realizzare uno splitter tridimensionale 1x3 su un substrato in *fused silica* impiegando un laser in Ti:zaffiro amplificato con bassa frequenza di ripetizione (1KHz) e una traslazione trasversale del campione ad una velocità di $125\mu\text{m/s}$. L'obiettivo di focalizzazione utilizzato è un 20X con apertura numerica 0.45, vedi Figura 1.12 [18].

In questo genere di splitter la forma del punto di diramazione è molto importante, inoltre in questo caso nessuna delle tre guide giace sullo stesso piano della guida in ingresso. Le tre diramazioni sono separate in uscita da un angolo di 120° e da una distanza di $100\mu\text{m}$. Il rapporto di divisione del fascio in uscita a $1.05\mu\text{m}$ è stato misurato e confrontato con una simulazione di campo vicino. Con buona approssimazione la divisione del fascio di ingresso è avvenuta in tre parti uguali.

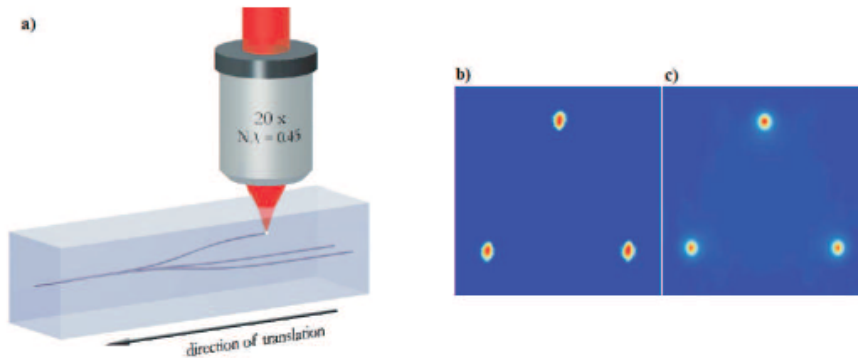


Figura 1.12: a) Configurazione geometrica di scrittura dello splitter tridimensionale 1×3 . b) Immagine di campo vicino dei modi in uscita a $1.05 \mu\text{m}$. c) Simulazione di campo vicino dei modi in uscita basata sul valore misurato del salto d'indice indotto [18].

Fabbricazione di un risonatore ad anello

Un risonatore ad anello con guide laterali per l'accoppiamento del fascio in ingresso e in uscita è fabbricabile attraverso l'uso di un laser a femtosecondi [19]. La scrittura è stata eseguita con un oscillatore Ti:zaffiro in cavità allungata ad alta frequenza di ripetizione (5.85 MHz) con velocità di traslazione pari a 10 mm/s ; la focalizzazione è stata effettuata con un obiettivo 100X avente apertura numerica 0.86 .

Il risonatore è formato da un anello e da due guide di accoppiamento situate sui lati opposti dell'anello. Il risonatore è un anello composto da due mezzecirconferenze e due parti lineari, esso presenta un perimetro di 7.3 mm . Le guide di ingresso e uscita distano dall'anello $10 \mu\text{m}$ mentre lontano dalla zona di accoppiamento distano $100 \mu\text{m}$ per evitare interferenze, Figura 1.13. Quando un segnale ad ampio spettro è inviato nella guida d'ingresso, solo le lunghezze d'onda di risonanza sono accoppiate nell'anello e vengono portate in uscita; la funzione di trasferimento ottenuta sperimentalmente è in accordo con risultati teorici basati sulla geometria del risonatore.

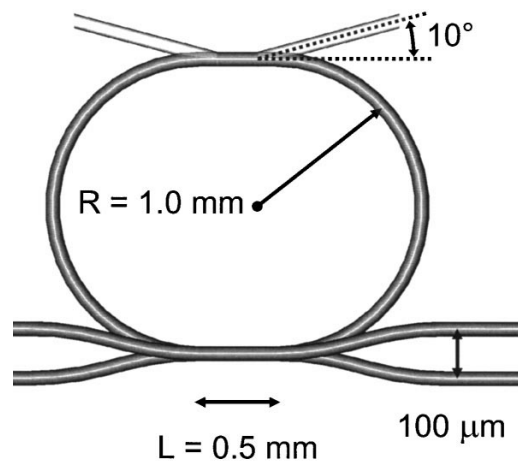


Figura 1.13: *Risonatore ad anello e guide di accoppiamento [19].*

Fabbricazione di accoppiatori per fibre multicore

Negli ultimi anni fibre multicore hanno trovato applicazioni nel campo dei laser e dei sensori. Si è realizzato così un dispositivo per accoppiare luce tra fibre multicore e fibre monomodali [20]. La scrittura su *fused silica* è stata eseguita con una sorgente laser Ti:zaffiro amplificata a bassa frequenza di ripetizione (5KHz) e con velocità di traslazione di $400\mu\text{m/s}$; la focalizzazione è stata ottenuta con un obiettivo 50X con apertura numerica 0.42. Questo dispositivo è

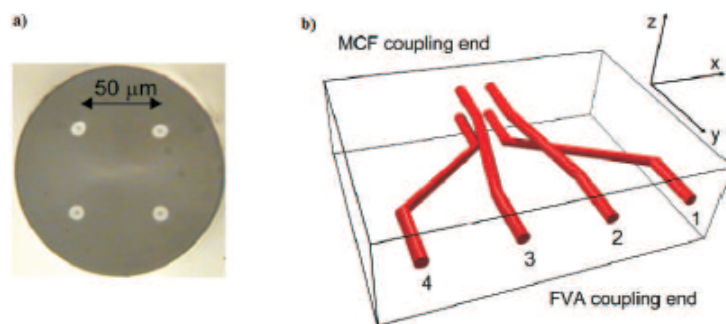


Figura 1.14: a) *Vista in sezione della fibra multicore.* b) *Schema del dispositivo di accoppiamento; il quadrato sul lato della fibra multicore (MCF) ha lato pari a $50\mu\text{m}$; la distanza fra le guide sul lato array (FVA) è pari a $250\mu\text{m}$ [20].*

stato progettato per accoppiare quattro modi posizionati ai vertici di un qua-

drato in una fibra multicore (MCF) con un array di quattro fibre monomodali (FVA) disposte in linea, vedi Figura 1.14. In questo modo è possibile spedire o ricevere quattro segnali utilizzando la stessa fibra multicore e successivamente elaborare questi quattro segnali singolarmente attraverso fibre monomodali. Le guide fabbricate attraverso scrittura con laser a femtosecondi sono disposte 2x2 dal lato della fibra multicore e 4x1 dal lato delle fibre monomodali; questo dispositivo integrato è realizzato su un unico substrato di vetro e solo tramite questa tecnica è possibile la sua fabbricazione.

Fabbricazione di un interferometro Mach-Zehnder in un chip micro-fluidico

L'applicazione più importante della tecnica di scrittura di dispositivi ottici guidanti attraverso laser a femtosecondi è sicuramente la possibilità che hanno di essere integrati in *chip* micro-fluidici. Di seguito viene mostrato un esempio di come sia possibile integrare un interferometro Mach-Zehnder all'interno di un *chip* micro-fluidico per avere una rivelazione spaziale di molecole campione senza l'uso di coloranti [21].

La fabbricazione del dispositivo prevede la formazione di un micro-canale all'interno di *fused silica* tramite irraggiamento laser a femtosecondi e successivamente attacco chimico. Si procede poi alla fabbricazione di strutture guidanti nella configurazione di interferometro Mach-Zehnder, in cui un ramo è usato come riferimento mentre l'altro attraversa il canale micro-fluidico ed è sensibile alle molecole al suo interno, vedi Figura 1.15.

Il canale micro-fluidico è stato fabbricato con una sorgente laser Ti:zaffiro amplificata con impulsi di 150fs a 800nm e frequenza di ripetizione di 1KHz ; l'obiettivo usato per la scrittura ha un'apertura numerica di 0,6 . L'attacco chimico è stato effettuato usando acido fluoridrico che oltre al canale ha permesso di ottenere gli accessi per le connettorizzazioni. L'interferometro è stato fabbricato con un laser ad itterbio con impulsi di durata 350fs a 1030nm ; l'obiettivo usato è un 50X con apertura numerica 0,6 . E' stata dimostrata la possibilità

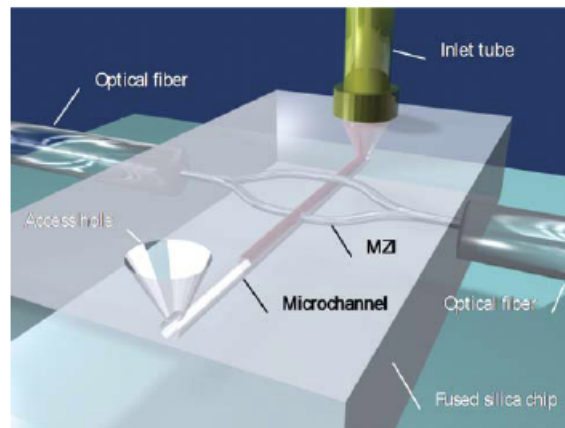


Figura 1.15: *Schema del dispositivo con canale micro-fluidico e interferometro Mach-Zehnder integrato.*

di fabbricare anche il canale micro-fluidico utilizzando la sorgente laser ad itterbio, questo permette di realizzare l'intero dispositivo con un'unica sorgente per l'irraggiamento a femtosecondi.

Facendo scorrere delle molecole in una soluzione campione all'interno del micro-canale è stato possibile ottenere una risoluzione spaziale di $10\mu m$ e un limite di rivelazione di $10^{-4} RIU$ senza l'uso di coloranti ma solo sfruttando la variazione d'indice dovuta al campione stesso e rivelabile dall'interferometro.

Capitolo 2

Apparato sperimentale per la fabbricazione e caratterizzazione dei dispositivi

In questo capitolo vengono descritti i metodi di preparazione e di sviluppo dei campioni per la polimerizzazione a due fotoni. Sono poi mostrati i sistemi di fabbricazione e caratterizzazione sia delle strutture polimeriche che delle guide d'onda, ponendo attenzione alle proprietà che le contraddistinguono e che ne hanno motivato l'impiego.

2.1 Preparazione dei campioni

Per la fabbricazione di guide d'onda si usa un substrato di vetro boro-allumino silicato chiamato *Eagle 2000*. La fabbricazione è ottimale in questo substrato se si ha un elevato grado di pulizia superficiale, ogni imperfezione può causare interruzioni nella guida stessa.

Anche per quanto riguarda la polimerizzazione a due fotoni la preparazione del campione è fondamentale per ottenere strutture di elevata qualità. Una buona preparazione del campione dipende sia dalle specifiche proprietà chimiche della resina che dalla geometria del supporto che la contiene. Al fine di evitare qualsiasi tipo di perturbazione che porti alla polimerizzazione del materiale non voluta, la preparazione deve avvenire in un ambiente privo di radiazione ultravioletta. I trattamenti termici delle resine si eseguono in cappe aspiranti per il controllo dell'evaporazione dei solventi; solo per questa fase e quella di sviluppo è necessario un ambiente controllato, non è così per le restanti parti del processo.

Per la fabbricazione delle micro-strutture in resina sul substrato *Eagle 2000* si seguono i metodi di preparazione, in funzione del materiale scelto, usando una configurazione detta a "sandwich". La resina è posta sopra il substrato e per permetterne la scrittura usando obiettivi ad immersione si pone sopra di essa un vetrino sottile; si evitano così eventuali contaminazioni dovute all'olio di *index matching*. Una limitazione è dovuta alla distanza di lavoro dell'obiettivo, in particolare l'obiettivo usato 100x con NA 1,4 ha una distanza di lavoro di $170\mu m$ se come separatore tra olio e campione si usa un vetrino di $170\mu m$.

Di seguito sono elencate le modalità di preparazione delle due resine utilizzate nel corso della tesi.

2.1.1 Preparazione della resina SZ2080

Affinché le strutture ottenute mediante polimerizzazione a due fotoni aderiscano al substrato è necessario silanizzarlo, altrimenti in fase di sviluppo le strutture potrebbero andare perse.

Silanizzazione del substrato

Per poter effettuare la silanizzazione del substrato, è necessario un elevato grado di pulizia di quest'ultimo. Il substrato viene lasciato in una soluzione chimica fortemente acida che rimuove le impurità presenti su di esso. La soluzione per questo trattamento è una miscela 3:1 di acido solforico (H_2SO_4) e di acqua

ossigenata (H_2O_2) detta *Piranha* vista l'elevata aggressività. Dopo aver lasciato il substrato per una notte nella soluzione si può procedere alla silanizzazione.

Spieghiamo ora la motivazione dell'uso di un silano per migliorare l'adesione delle strutture in SZ2080 al substrato. Un silano può essere utilizzato come agente legante tra un materiale inorganico, con chimica superficiale analoga a quella del silicio (ad esempio vetro), e un materiale organico, come la resina polimerica.

In Figura 2.1 viene mostrato un esempio dell'azione del silano tra substrato e polimero.

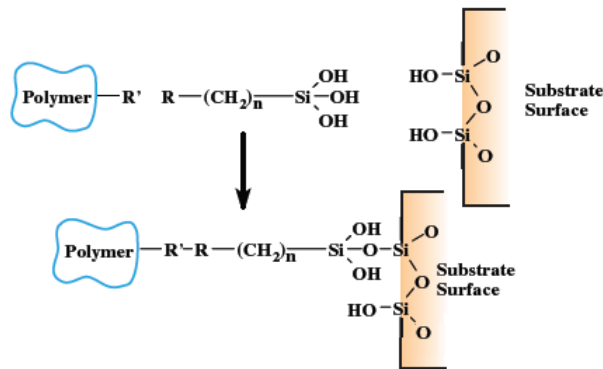


Figura 2.1: *Funzionamento del silano come legante tra substrato e polimero.*

La formula generale per un silano è la seguente



in cui sono mostrate due classi di funzionalità. X rappresenta un gruppo idrolizzabile che permette la formazione di un legame duraturo tra silano e substrato. R è un radiale organico non idrolizzabile con funzionalità particolari in base a ciò che si vuole depositare sul substrato.

Di seguito vengono brevemente descritte le fasi del processo di silanizzazione:

- *Idrolisi* → inizialmente i silani in fase liquida subiscono idrolisi dei tre

gruppi X.

- *Condensazione* → in questa fase gli oligomeri dei silani condensano tra loro formando un legame stabile e orientando i gruppi OH verso gli analoghi sulla superficie del substrato.
- *Formazione legame idrogeno* → i gruppi OH degli oligomeri e quelli del substrato formano legami idrogeno ancora deboli fintanto che non si ha asciugatura del substrato.
- *Formazione legame stabile* → dopo un trattamento termico o dopo l'asciugatura del substrato si ha la formazione di un legame stabile tra silano e substrato.

A questo punto è il gruppo R che permette la formazione di un legame covalente diretto tra la resina polimerica e il silano legato al substrato. La formazione del legame è possibile sia con la resina polimerizzata che con la resina in soluzione, attraverso una reazione di co-polimerizzazione con i monomeri.

Questo trattamento è risultato necessario al fine di garantire l'adesione delle strutture polimerizzate ottenute con la resina SZ2080 al termine dello sviluppo del campione.

Deposizione della resina e trattamento termico

Dato che la resina SZ2080 è disciolta in solventi che la rendono liquida, si può depositarla tramite *drop casting* sul substrato. Successivamente per far evaporare i solventi si pongono substrato e resina su di una piastra o fornello a $105^{\circ}C$ per circa un'ora. Così facendo la sua consistenza passa da liquida a semi-solida evitando che le strutture scorrano all'interno del resist in fase di scrittura.

Lo spessore dei vetrini usati come substrato dipende dalla distanza di lavoro dell'obiettivo che si decide di usare; la somma dello spessore del substrato più l'altezza voluta della struttura non può superare questo valore.

Questa configurazione è la più semplice e non presenta particolari problemi se non quello di evitare che nella fase di deposizione ed evaporazione si formino delle bolle d'aria nella goccia.

2.1.2 Preparazione della resina SU8

La resina SU8 è una resina molto viscosa, la sua deposizione è più difficile rispetto all'SZ2080 e in funzione del suo spessore variano di molto i tempi di riscaldamento per la sua solidificazione. L'adesione al substrato vetroso è però maggiore e non è necessario un trattamento di silanizzazione.

Spin-coating sul substrato

Come anticipato, la deposizione della resina SU8 è una fase del processo difficile a causa della sua viscosità; infatti non risulta riproducibile se effettuata attraverso *drop casting*. E' necessario l'uso di uno spin-coater, in modo da avere una copertura omogenea del substrato per permetterne una solidificazione ottimale.

I tempi di riscaldamento su piastra dipendono dallo spessore stimato dello strato di resina sul substrato, lo stesso vale per i tempi di *post exposure baking* e di sviluppo descritti successivamente. Senza un controllo accurato dello spessore depositato sul substrato il processo di fabbricazione delle micro-strutture può risultare compromesso e non riproducibile.

Durante l'attività lo spessore della resina voluto è stato scelto attorno agli $80\mu m$, tutti i parametri per del processo sono funzionali a questo valore.

Il processo di deposizione attraverso spin-coating consiste di tre fasi, visibili in Figura 2.2:

- *Deposizione* → si preleva della resina in quantità consigliata per ottenere lo spessore voluto, nel nostro caso circa $1ml$ di resina. Questa deposizione è analoga al *drop casting* dell'SZ2080 e prevede la formazione di una goccia sul substrato.

- *Prima rampa di spin-coating* → la prima fase di spin-coating prevede un'accelerazione di 5s fino a 500rpm, si mantiene questa velocità di rotazione per 10s in modo da eliminare la resina in eccesso che renderebbe impossibile una distribuzione omogenea.
- *Seconda rampa di spin-coating* → la seconda fase è quella che permette di ottenere lo spessore voluto della resina su quasi tutto il substrato. Si accelera in 8s fino a 1000rpm e si mantiene questa velocità per 30s.

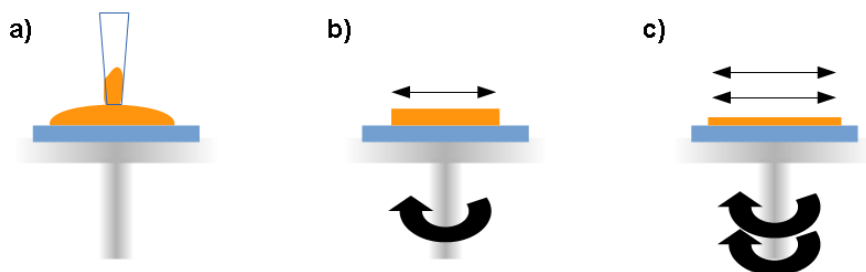


Figura 2.2: Fasi del processo di spin-coating: a) deposizione, b) prima rampa di spin-coating e c) seconda rampa di spin-coating.

Trattamenti termici di *soft-baking* e di *post-exposure baking*

Dopo la fase di spin-coating si passa alla fase di riscaldamento iniziale detta di *soft baking*. Per lo spessore della resina di circa $80\mu m$, i parametri di riscaldamento su piastra o fornello sono di 95° per un periodo tra i dieci e i trenta minuti. Al fine di ottenere una buona solidificazione durante il lavoro di tesi questa fase è stata eseguita per trenta minuti.

Una semi-solidificazione non ottimale della resina in questa fase può essere critica, infatti le strutture possono essere soggette a distorsioni dopo la fase di irraggiamento.

Conclusa la fase di *soft-baking* è possibile irraggiare il campione. Siccome l'SU8 è una resina cationica è necessaria una fase di riscaldamento dopo l'esposizione alla luce laser per innescare le reazioni di polimerizzazione. Si parla di *post-exposure baking*, anche questa fase dipende dallo spessore della resina sul

substrato. Nel caso dello spessore considerato precedentemente, è consigliato un riscaldamento a 95° per $5min$ del campione con successivo raffreddamento fino alla temperatura ambiente sulla piastra per evitare shock termici. Si può così passare alla fase di sviluppo, descritta successivamente.

2.2 Sviluppo dei campioni

La fase di sviluppo dei campioni fabbricati attraverso polimerizzazione a due fotoni è fondamentale per la rimozione delle parti non irraggiate; questo processo è svolto in una cappa aspirante ed è l'ultimo da svolgere in un ambiente controllato. Tipicamente questa fase prevede l'immersione del campione in un solvente opportuno per tempi dettati dallo spessore dello strato di resina e dalla sua estensione. Nel caso in cui il campione sia montato in modo che la resina sia poco esposta all'attacco del solvente è possibile movimentare la soluzione in modo controllato usando un rotatore magnetico. Questo accade se il campione è in configurazione "sandwich" o se la resina è all'interno di un canale.

- Per lo sviluppo dei campioni in SZ2080, indipendentemente dal fotoiniziatore con cui è miscelato, si utilizza una soluzione 50:50 di 2-propanolo e metil-pentanone. Il campione viene immerso in questa soluzione per circa 20 minuti, in modo da rimuovere completamente le sole parti non irraggiate.
- Lo sviluppo dei campioni in SU8 si effettua attraverso un solvente a base di diacetone ed etil-lattato; questo solvente è molto aggressivo e i tempi di sviluppo sono critici poiché si possono attaccare anche le strutture polimerizzate. Per terminare lo sviluppo si usa alcool isopropilico che neutralizza l'effetto del solvente.

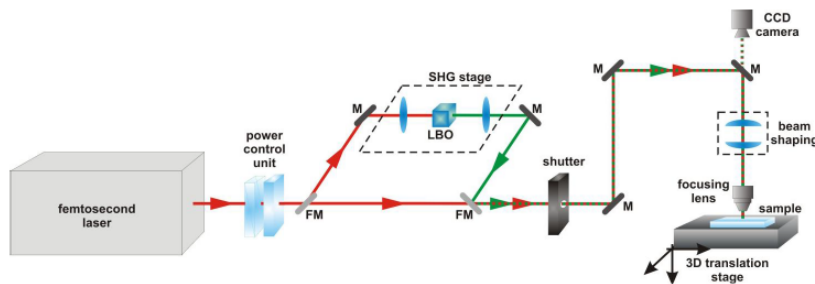


Figura 2.3: *Schema del setup di scrittura. Le sigle M ed FM si riferiscono rispettivamente agli specchi semplici e agli specchi reclinabili.*

2.3 Setup di fabbricazione

La realizzazione di micro-lavorazioni mediante l'utilizzo di impulsi laser a femtosecondi è caratterizzata dalla flessibilità del setup di fabbricazione. Infatti utilizzando la stessa sorgente laser è possibile realizzare sia micro-strutture attraverso polimerizzazione a due fotoni usando luce nell'infrarosso, sia dispositivi ottici guidanti usando la seconda armonica nel visibile.

Altra caratteristica importante risiede nella semplicità del setup di fabbricazione, illustrato in Figura 2.3. Partendo dalla sorgente laser a femtosecondi, il fascio di scrittura attraversa una lamina lambda mezzi e un polarizzatore, che costituiscono a tutti gli effetti un controllo di potenza. Si tratta di un controllo manuale che consente di variare la potenza incidente, sfruttando il fatto che la luce è polarizzata linearmente. Successivamente uno specchio reclinabile presenta un bivio al fascio che permette di scegliere se utilizzare la fondamentale o se passare da uno stadio di generazione di seconda armonica. Uno *shutter* meccanico (Thorlabs®) consente di fermare a comando l'irraggiamento del campione tramite il software che controlla anche il sistema di movimentazione. Tramite tre specchi il fascio viene inviato dall'alto sull'obiettivo di focalizzazione e quindi sul campione. Prima dell'obiettivo è possibile inserire una coppia di lenti cilindriche per modificare opportunamente le dimensioni del fascio in funzione del tipo di lavorazione.

2.3.1 Oscillatore laser Yb:KYW pompato a diodi con cavity dumping

La sorgente laser utilizzata per la realizzazione delle guide d'onda e delle microstrutture con la resina SZ2080 è la stessa. Per le strutture in SU8 è utilizzata un'altra sorgente descritta in seguito.

Il materiale attivo è costituito da un cristallo $1 \times 1.5 \times 4\text{mm}^3$ in potassio-ittrio-wolframio (KYW) drogato al 5% con Itterbio (Yb) dando luogo al materiale denominato $\text{Yb}^{3+} : \text{KY}(\text{WO}_4)_2$. Al fine di mantenere stabile il funzionamento dell'oscillatore laser, il cristallo deve essere controllato in temperatura attorno ai 25°C tramite un sistema di raffreddamento ad acqua.

La lunghezza d'onda d'emissione laser λ corrisponde a 1030nm , passando da uno stadio di generazione di seconda armonica la lunghezza d'onda diviene λ 530nm . Il pompaggio di tale materiale avviene con buona efficienza a 980nm ,

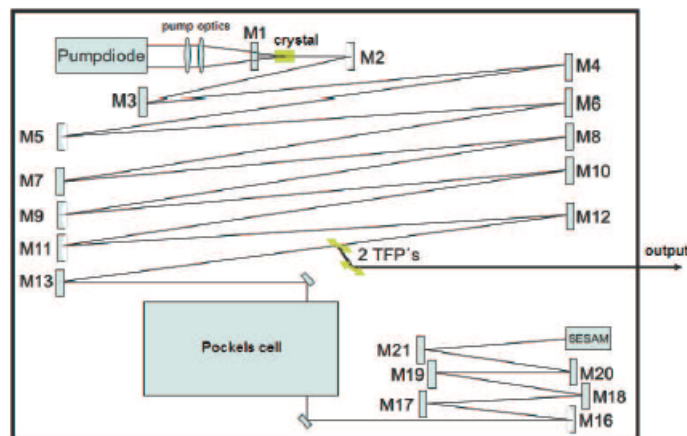


Figura 2.4: Schema dell'oscillatore laser Yb : KYW pompato a diodi con cavity-dumping [22].

per attuarlo è usata una pompa ad array di diodi (*multiemitter diode bar*) in arseniuro di gallio-indio (InGaAs). Questo array di diodi di pompa fornisce una potenza massima di 35W , ma per il funzionamento a regime è sufficiente una potenza di 18W .

Il funzionamento in *mode-locking* passivo del laser è ottenuto mediante l'u-

utilizzo di un assorbitore saturabile a semiconduttore, SESAM (*SEmiconductor Saturable Absorber Mirror*). Grazie ad un coefficiente di assorbimento α dipendente dell'intensità del fascio incidente I , un assorbitore saturabile è in grado di assorbire fortemente le basse intensità e riflettere invece i picchi più intensi. Chiamando α_0 il coefficiente di assorbimento in assenza dell'onda incidente alla frequenza di lavoro e I_{sat} intensità di saturazione, si ha che

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_{sat}} \quad (2.2)$$

che spiega come dopo pochi passaggi in cavità rimanga soltanto l'impulso più intenso a scapito di quelli meno energetici.

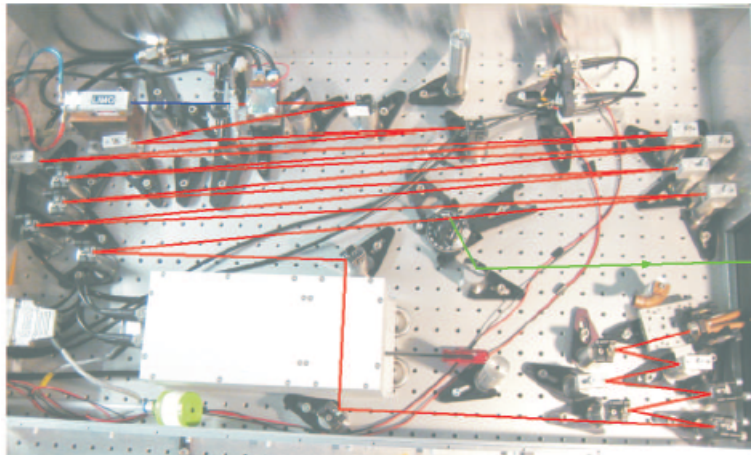


Figura 2.5: Fotografia dell'oscillatore laser $Yb : KYW$ pompato a diodi con *cavity-dumping*. In rosso è tracciato il cammino del fascio in cavità, in blu il fascio di pompa e in verde la parte estratta in uscita [22].

La cavità allungata è composta da numerosi specchi (5 sferici e 16 piani) e presenta una lunghezza L di $8.9m$ garantendo una frequenza degli impulsi di *mode locking* $\Delta\nu$ pari a $17MHz$:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2L} \quad (2.3)$$

in cui c rappresenta la velocità della luce nel vuoto.

L'estrazione di parte dell'energia dalla cavità è ottenuta tramite la tecnica del *cavity-dumping* con una cella di Pockels. Un cristallo elettro-ottico in beta-borato di bario ($\beta - BaB_2O_4, BBO$) presenta caratteristiche birifrangenti quando sottoposto ad un elevato campo elettrico esterno. La differenza dell'indice di rifrazione Δn fra asse straordinario e asse ordinario permette di ruotare lo stato di polarizzazione del fascio in funzione del campo elettrico ϵ applicato all'esterno

$$\Delta n = n^3 * r * \epsilon \quad (2.4)$$

in cui n rappresenta l'indice di rifrazione ed r il coefficiente elettro-ottico del materiale. Applicando un'alta tensione regolabile da 0 a 2.2KV alla cella di Pockels è possibile ruotare la polarizzazione del fascio.

In cavità è posizionato un polarizzatore a film sottile (*Thin Film Polarizer, TFP*). Quando non viene applicata nessuna tensione alla cella di Pockels, la polarizzazione rimane invariata e il fascio viene trasmesso totalmente dal TFP e prosegue in cavità; invece quando viene applicata una certa tensione alla cella di Pockels, la polarizzazione viene ruotata e una parte del fascio è riflessa dal TFP e spedita verso l'uscita. Quindi solamente quando viene applicato un segnale ad alta tensione sulla cella di Pockels si ottiene un impulso in uscita.

Un driver elettronico sincronizzato sugli impulsi di *mode locking* controlla l'alta tensione sulla cella di Pockels. Questo driver consente di selezionare la frequenza di applicazione del segnale ad alta tensione e quindi la frequenza di estrazione degli impulsi in uscita f_{rep} . Inoltre permette anche di regolare l'intensità della tensione applicata alla cella di Pockels, cioè l'angolo di rotazione della polarizzazione, che influisce direttamente sull'energia E dell'impulso in uscita.

La tecnica del *cavity-dumping* permette di partire da un treno di impulsi a 17MHz fornito dall'oscillatore laser in *mode locking* e di ottenere in uscita un altro treno di impulsi ma con frequenza di ripetizione f_{rep} regolabile da 400KHZ a 1.2MHz circa. L'intensità dell'impulso in cavità subisce un forte calo quando

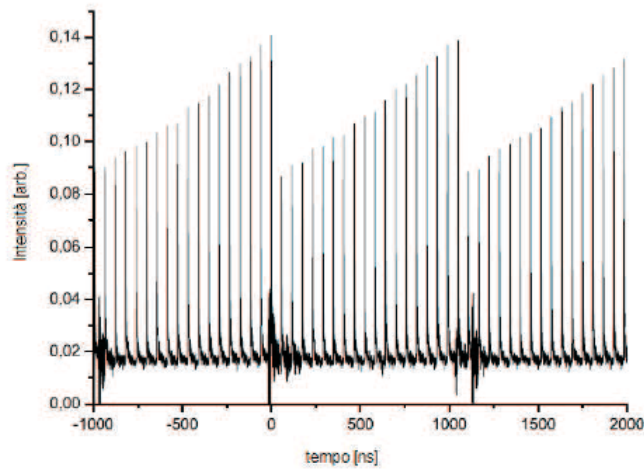


Figura 2.6: Visualizzazione del segnale di intensità intra-cavità per una frequenza di ripetizione di 1MHz [22].

si estrae parte dell'energia, cioè nel momento di applicazione dell'alta tensione sulla cella di Pockels; successivamente durante il periodo di assenza dell'alta tensione, l'impulso riacquista energia tramite successivi passaggi attraverso il materiale attivo in cavità, Figura 2.6. In uscita l'energia dell'impulso E ha un valore massimo di circa $1.35\mu\text{J}$.

L'alta intensità degli impulsi presenti in cavità dà luogo al fenomeno della *self-phase modulation (SPM)*. In questo modo le varie componenti spettrali dell'impulso viaggiano a velocità diversa e si accumula un termine di dispersione positiva. La compensazione di questo effetto è effettuata utilizzando appositi specchi multistrato (*chirped mirrors*) ad alta dispersione negativa. Il laser funziona così in regime solitonico: la compensazione dei fattori di dispersione consente di ottenere un impulso che si auto-genera uguale a sé stesso dopo un passaggio completo in cavità.

La durata dell'impulso in uscita τ è di circa 350fs , il prodotto di questa durata per la banda spettrale è di circa 0.34 . Con questi dati è possibile stimare una potenza di picco P_p superiore a 3MW .

Solitamente per le micro-lavorazioni mediante impulsi laser a femtosecondi

Parametro	Valore
Lunghezza d'onda λ	1030 nm
Durata dell'impulso τ	≈ 350 fs
Frequenza di ripetizione f_{rep}	400kHz - 1.2MHz
Energia per impulso E	1.35 μ J
Potenza di picco P_p	> 3MW

Tabella 2.1: Valori dei parametri principali della sorgente laser Yb : KYW a femtosecondi utilizzata.

sono utilizzate sorgenti in Ti:zaffiro per la larga banda spettrale e la possibilità di ottenere impulsi molto brevi. Questi laser però necessitano di un laser ad Argon o a stato solido per essere pompati. Il sistema diviene poi piuttosto complesso se si desidera avere un regime di scrittura ad alta energia poiché è necessario un ulteriore stadio di amplificazione con corrispondente laser di pompa. Viceversa, la sorgente laser Yb:KYW utilizzata per questi esperimenti è piuttosto compatta (91 x 51 x 19cm³) e di semplice manutenzione grazie al sistema di pompaggio a diodi e all'assenza di uno stadio di amplificazione. Con questo sistema la realizzazione di dispositivi avviene in regime di media frequenza di ripetizione.

2.3.2 Sorgente laser Femto Fiber pro Near-InfraRed: Top-tica

Per le micro-strutture fabbricate con la resina SU8 è stato necessario l'utilizzo di una sorgente laser differente dalla precedente. Questa sorgente ha permesso la lavorazione della resina SU8 con maggiore efficienza e riproducibilità in quanto ha lunghezza d'onda e frequenza di ripetizione ottimali per questa resina.

La sorgente laser Toptica ha l'oscillatore principale e il sistema di amplificazione completamente in fibra. Questo riduce tutti gli effetti di disallineamento e rende il sistema estremamente robusto rispetto ad una cavità con cammino ottico libero controllato da specchi.

La sorgente lavora in regime solitonico: gli impulsi si auto-generano all'interno della fibra compensando il fattore di dispersione positiva. Gli impulsi ad elevata potenza di picco sono amplificati in uno stadio consistente in una fibra

di terre rare dopata ad elevato guadagno. In questa sorgente si usa una fibra in erbio(Er) così che la lunghezza d'onda fondamentale è attorno a $1560nm$ e la frequenza di ripetizione è di $80MHz$.

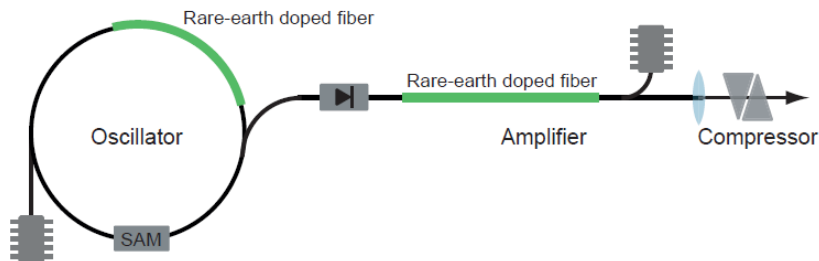


Figura 2.7: *Schema dell'oscillatore laser in fibra Topica.*

Il funzionamento della sorgente laser si basa su un oscillatore ad anello SAM(*Saturable Absorber Mirror*) in *mode locking*. Questa configurazione, protetta da un isolatore ottico, è la migliore contro ogni tipo di riflessione.

I principali vantaggi di questa sorgente sono i seguenti:

- Sistema completamente in fibra \rightarrow non si ha necessità di allineamento manuale.
- Fibre a mantenimento di polarizzazione \rightarrow si ha la conservazione dello stato di polarizzazione in ogni circostanza; l'operatività del laser non è influenzata dalla temperatura, umidità o altri disturbi ambientali.
- Tecnologia SAM per avvio automatico in *mode locking* \rightarrow il *mode locking* è riproducibile e ad auto avvio, la modalità Q-switching è soppressa con efficienza poiché solo impulsi laser solitonici sono stabilizzati e supportati dal SAM.
- Nessun sistema di raffreddamento \rightarrow non è necessario un controllo in temperatura della cavità, questo controllo invece è molto importante ad esempio nel caso dell'oscillatore laser ad itterbio con *cavity-dumping*.

- Compattezza della sorgente → le dimensioni sono attorno ai $23.5 \times 31.5 \times 14 \text{ cm}^3$, il peso della sorgente è minore di 10Kg e il peso dell'unità di controllo è minore 4.5Kg , questo rende la sorgente molto compatta e facilmente trasportabile.
- Costo del sistema → sistema produttivo e senza costi di manutenzione ordinaria.

L'oscillatore Toptica ha la possibilità di utilizzare la seconda armonica a 780nm con impulsi ad ottima autocorrelazione, inferiore ai 100fs ; la durata temporale degli impulsi τ è inferiore ai 100fs . Più del 70% della potenza risiede nel picco principale e si ha un buon spettro di emissione lineare. La potenza media $P_{average}$ in uscita dalla cavità è di 140mW .

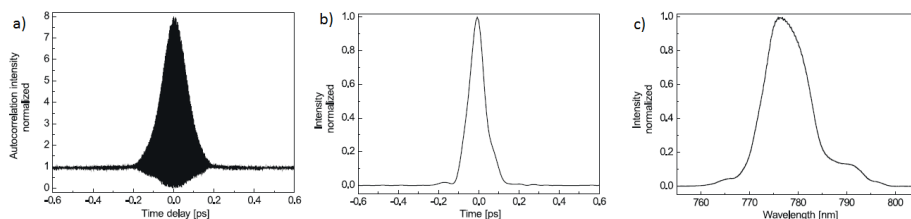


Figura 2.8: a) Funzione di auto-correlazione dell'impulso a 780 nm , b) distribuzione della potenza per impulso e c) spettro di emissione lineare.

Dato che in questa sorgente è stata utilizzata in prevalenza la seconda armonica viene spiegato brevemente il suo processo di generazione (SHG: *Second Armonic Generation*): i fotoni a lunghezza d'onda minore, e perciò frequenze maggiori, hanno energia maggiore per la nota relazione $E = h\nu$; per questi fotoni i processi di assorbimento non lineare divengono più efficienti, come ad esempio quello di generazione della seconda armonica. Si può ottenere la seconda armonica di un fascio laser facendolo passare attraverso un cristallo come LBO (triborato di litio, LiB_3O_5) o di BBO(beta-borato di bario). In questi materiali si sfrutta il fenomeno della birifrangenza: si può ottenere un fascio a frequenza doppia se vengono rispettate contemporaneamente la condizione di conservazione dell'energia e la conservazione della quantità di moto, detta anche di *phase*

matching. La condizione di conservazione dell'energia è

$$\hbar * \omega + \hbar * \omega = \hbar * 2\omega \quad (2.5)$$

mentre quella di conservazione della quantità di moto è

$$\vec{K}_\omega + \vec{K}_\omega = \vec{K}_{2\omega} \quad (2.6)$$

da cui

$$n_\omega = n_{2\omega}. \quad (2.7)$$

Si capisce subito che il processo è non lineare poiché prevede la compresenza di due fotoni all'interno del materiale nella stessa regione spaziale e nello stesso intervallo di tempo.

La condizione di *phase matching* può essere raggiunta sia variando l'angolo di incidenza del fascio o agendo sulla temperatura del cristallo. Nel caso della sorgente Toptica, la seconda armonica viene ottenuta tramite l'uso di una cavità raddoppiante in cui viene controllata l'incidenza del fascio sul cristallo con angolo corretto attraverso un fotodiodo, vedi Figura 2.9.

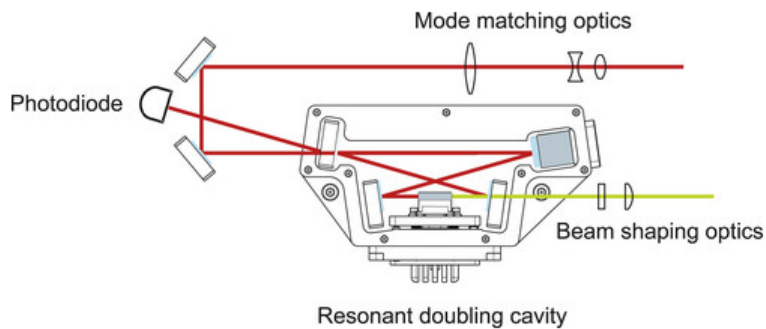


Figura 2.9: Schema del processo di generazione di seconda armonica della sorgente Toptica.

Parametro	Valore
Lunghezza d'onda λ	780 nm
Durata dell'impulso τ	minore di 100fs
Frequenza di ripetizione f_{rep}	80MHz
Potenza media $P_{average}$	140mW

Tabella 2.2: Valori dei parametri principali della sorgente laser in fibra Toptica.

2.3.3 Sistemi di traslazione a tre assi

Per sfruttare la capacità della micro-fabbricazione attraverso laser a femtosecondi di realizzare dispositivi tridimensionali è necessario un sistema di traslazione adeguato. Tipicamente il fascio laser viene focalizzato sempre in un unico punto o traslato solo in direzione verticale durante la fabbricazione; è il campione ad essere spostato opportunamente. E' così possibile mantenere un allineamento costante tra il laser di scrittura e le ottiche di focalizzazione.

Con le due sorgenti laser utilizzate sono stati sfruttati due sistemi di traslazione differenti: uno basato su un sistema di movimentazione a tre assi su cuscinetti d'aria (Aerotech®FiberGlide™3D) per l'oscillatore laser in itterbio, mentre un traslatore piezoelettrico (P-611.3 NanoCube®XYZ Piezo Stage) per la sorgente laser in fibra.

Sistema Aerotech®3D

Il sistema Aerotech®prevede l'utilizzo di tre motori elettrici *brushless*: nei motori elettrici l'inversione della corrente nel rotore è garantita da spazzole a contatto dello statore, non è così nel caso di motore *brushless* in cui le spazzole sono eliminate, i magneti fissi sono montati sul rotore e un circuito di controllo elettronico inverte opportunamente il verso della corrente sullo statore. Si riducono attriti e rumori elettromagnetici, inoltre le tre slitte mobili sono sospese su cuscinetti d'aria per aumentare la precisione del movimento anche a velocità elevate.

Un sistema in retroazione con controllore permette di regolare posizione e velocità delle tre slitte tramite un apposito software (Automation 3200). Il

grande vantaggio di questo sistema è la capacità di coordinare il moto lungo i tre assi per mantenere la velocità tangenziale di spostamento sempre costante. Questo è molto importante ad esempio nella realizzazione di guide d'onda di qualità uniforme lungo tutto il dispositivo.

Gli spostamenti consentiti da questo sistema lungo gli assi x,y e z sono rispettivamente 15,10 e 5 *cm* con risoluzione dell'ordine dei nanometri; la velocità massima consentita è di 150*mm/s*. I comandi di movimento sono forniti via software tramite linguaggio G-code, comunemente usato nelle macchine utensili a controllo numerico. Uno shutter meccanico è controllato anch'esso via software, in modo da interrompere l'irraggiamento coerentemente con la geometria della struttura desiderata.

Tramite un sistema a tre specchi, il fascio laser viene fatto incidere dall'alto sul campione. La focalizzazione avviene tramite un obiettivo da microscopio montato su un porta obiettivi munito di micrometro lungo le tre direzioni. Il campione viene sistemato su un supporto solidale al sistema di traslazione; si ha così ampia libertà di movimento lungo i tre assi. Per ridurre l'effetto delle vibrazioni, il sistema di traslazione è stato montato su una base in granito, vedi Figura 2.10.

PICMA-NanoCube[®]XYZ Piezo Stage

Il sistema PICMA[®]Nano Cube 611.3-SF consiste in un traslatore piezo-elettrico ad elevata precisione. Il sistema è versatile, stabile e con la possibilità di posizionamento nanometrico di precisione nei tre assi spaziali, il tutto tramite uno strumento compatto delle dimensioni di 44 x 44 x 44*mm*.

Il range di movimentazione è limitato a 100 μ *m* nelle tre direzioni, questo limite può essere superato utilizzando un traslatore micrometrico per la movimentazione preliminare con risoluzione di 10 μ *m* in un intervallo di 10*mm*.

Il traslatore è dotato di un robusto sistema di movimentazione senza frizione o adesione, la risoluzione negli spostamenti è di 1*nm* con un tempo di assestamento di pochi millisecondi, la velocità massima di traslazione è di 1*mm/s*

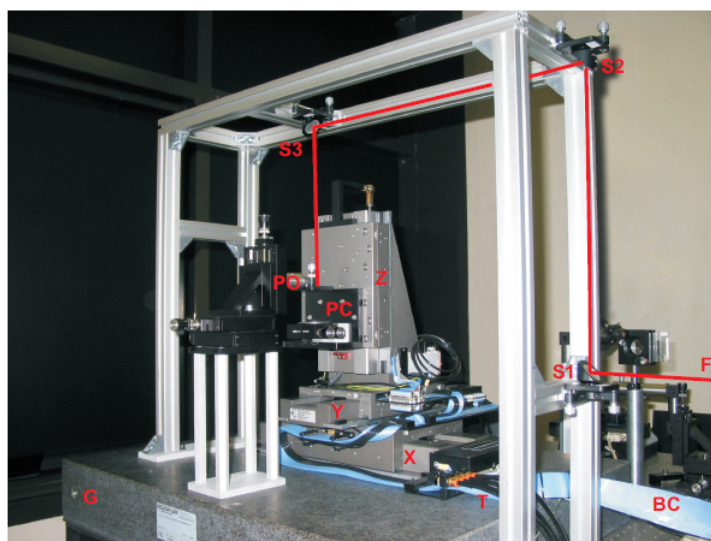


Figura 2.10: *Fotografia del sistema di traslazione Aerotech®. E' possibile osservare in rosso il cammino del fascio incidente (F) che incide su tre specchi piani (S1, S2, S3) prima di giungere sull'obiettivo di focalizzazione dall'alto. Il porta-obiettivo (PO) è indipendente dal sistema di traslazione, mentre il portacampione (PC) è solidale a tale sistema di traslazione. La movimentazione avviene lungo tre assi (X, Y, Z) ed è sincronizzata tramite un software di controllo che ne comanda i movimenti mediante un bus di invio dati (BC). L'aria compressa necessaria per la sospensione delle tre slitte viene trasportata al sistema tramite tubi di nylon (T). Infine per assorbire le vibrazioni, l'intera struttura è montata su una base di granito (G).*

ma solitamente in fase di fabbricazione non si superano i $500\mu m/s$ altrimenti l'accelerazione potrebbe essere problematica.

Gli spostamenti sono controllati in retroazione e modificabili via software, il limite di spostamento permette la fabbricazione solo all'interno dell'intervallo di $100nm$ ed è utilizzato in modo efficiente per la scrittura di micro-strutture polimeriche. Uno shutter meccanico per l'interruzione dell'irraggiamento del campione è controllabile via software, la frequenza massima a cui può lavorare è di $20KHz$.

Anche in questo caso un sistema a tre specchi fa incidere il fascio su un obiettivo che lo focalizza sul campione, quest'ultimo viene movimentato tramite il traslatore piezoelettrico. Prima dell'indirizzamento verso l'obiettivo è montato un telescopio per ingrandire le dimensioni del fascio, in questo modo la dimensione di macchia copre completamente l'apertura dell'obiettivo e il fascio viene focalizzato sul campione con riduzione degli effetti di aberrazione, vedi Figura 2.11.

2.4 Strumentazione per l'analisi delle strutture

Vengono ora descritti i sistemi e gli strumenti per la caratterizzazione delle strutture.

Una prima analisi è di tipo visivo tramite *microscopio ottico* in trasmissione per controllare le strutture irraggiate attraverso polimerizzazione a due fotoni e la scrittura delle guide d'onda. Una seconda analisi per le strutture polimeriche avviene attraverso un *microscopio a scansione elettronica* dove è possibile visualizzare il campione con la risoluzione più alta disponibile.

Terminate le fasi di analisi si può procedere alla caratterizzazione dei dispositivi fabbricati: si testano le qualità come le perdite delle guide d'onda e delle strutture polimeriche attraverso setup di accoppiamento ottico.

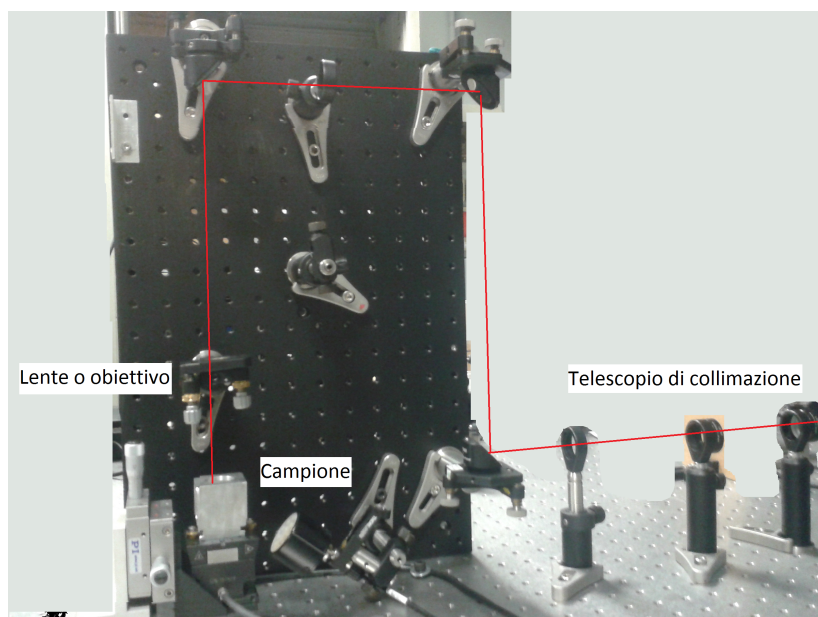


Figura 2.11: *Fotografia del sistema di traslazione PICMA-NanoCube[®]. In rosso è mostrato il cammino del fascio incidente, per prima cosa attraversa un telescopio per ingrandire le dimensioni del fascio, poi incide su tre specchi piani per raggiungere la lente o l'obiettivo di focalizzazione. Il porta obiettivo è indipendente dal sistema di traslazione, mentre il campione è posto sul traslatore piezo-elettrico a sua volta su un traslatore micrometrico.*

2.4.1 Microscopio ottico

Il microscopio ottico utilizzato è Eclipse ME600 Nikon[®], con la capacità di ottenere immagini bidimensionali e di prendere misure relative al campione. Tramite una tecnologia a contrasto d'indice (DIC) si sfruttano fenomeni di interferenza per risaltare salti d'indice di rifrazione molto piccoli. Gli obiettivi disponibili sono 4X (NA 0.20), 10X (NA 0.30), 20X (NA 0.50) e 40X (NA 0.75). Al crescere della magnificazione aumenta il potere risolutivo e diminuisce la profondità di fuoco; per un'immagine completa delle strutture fabbricate sono necessari ingrandimenti bassi mentre ingrandimenti elevati permettono di ottenere dettagli maggiori e di verificare la tridimensionalità della struttura utilizzando la differenza di fuoco tra piani differenti.

Il microscopio può funzionare sia in trasmissione che in riflessione a seconda dell'indagine che si vuole effettuare, in funzione dell'assorbimento o riflessio-

ne del campione. L'immagine è catturata da una telecamera CCD e trattata con software dedicato con cui è possibile ottenere misure delle dimensioni delle strutture ottenute.

Usando un filtro per luce ultravioletta è anche possibile avere immagini delle strutture ottenute mediante polimerizzazione a due fotoni prima dello sviluppo, questo è utile per un'analisi della correttezza delle varie fasi di fabbricazione.

2.4.2 Microscopio in fluorescenza

Il microscopio in fluorescenza utilizzato è Leica[®]DMI3000M, esso permette di catturare il segnale di fluorescenza o fosforescenza indotto. E' usato per le strutture polimeriche, infatti per resine fluorescenti oltre alla distinzione delle varie componenti è possibile qualificarne le concentrazioni dei componenti organici, strettamente legate all'intensità di fluorescenza.

Per l'analisi del campione si sfrutta lo spostamento in lunghezza d'onda del picco di fluorescenza emessa rispetto al picco di assorbimento.

Grazie ad opportuni filtri è possibile eccitare il campione ad una lunghezza d'onda fissata, usando poi uno specchio dicroico si può isolare la fluorescenza dal campione e rilevarla con una telecamera CCD., vedi Figura 2.12.

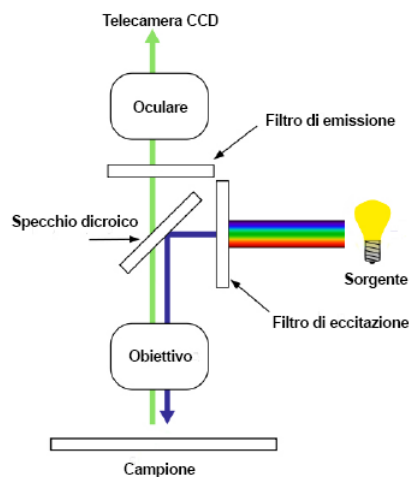


Figura 2.12: *Schema concettuale del microscopio in fluorescenza.*

2.4.3 Microscopio a scansione elettronica (SEM)

Per una caratterizzazione completa delle strutture polimeriche è stato utilizzato un microscopio a scansione elettronica offerto dal SAMM (Servizio Analisi Microstrutturali dei Materiali) nel Dipartimento di Chimica del Politecnico.

La differenza principale con i microscopi precedenti è che esso non sfrutta la luce come sorgente di radiazione ma un fascio di elettroni primari focalizzati. Il fascio viene fatto scandire punto dopo punto, riga dopo riga, su una piccola zona rettangolare del campione; nell'interazione del fascio primario con gli atomi del campione vengono emesse numerose particelle fra le quali gli elettroni secondari. Questi elettroni sono catturati da un rivelatore che li converte in impulsi elettrici indirizzabili su uno schermo dove viene eseguita una scansione analoga a quella del fascio primario. Si ottiene così un'immagine in bianco e nero della zona di interazione tra fascio e campione.

Con questo strumento è possibile superare il limite di diffrazione arrivando anche a risoluzioni dell'ordine del nanometro, per ottenere queste risoluzioni però il campione deve essere metallizzato e posto in alto vuoto. Di recente sono stati introdotti microscopi a scansione elettronica che non richiedono né la metallizzazione del campione né la presenza dell'alto vuoto raggiungendo risoluzioni dell'ordine dei 5 nanometri.

Tramite una angolazione del campione è possibile ottenere immagini tridimensionali del campione quasi in tutta la sua interezza, è possibile ottenere un'immagine e delle misure con un ottimo livello di precisione.

2.4.4 Spettrofotometro

Lo strumento utilizzato per l'analisi degli spettri di assorbimento è uno spettrofotometro Jasco[®]V-570 UV/Vis/IR la cui lampada alogena copre lo spettro dai 150 ai 2500 *nm*. La luce viene suddivisa in un fascio di riferimento e l'altro d'analisi del campione per ottenere un confronto diretto tra campione e riferimento; la lunghezza d'onda viene cambiata tramite un monocromatore a

reticoli. Il rivelatore è costituito da una fotocellula di solfuro di piombo (PbS) con risoluzione di $0,5nm$.

2.5 Apparato per la validazione dei dispositivi

Per la validazione dei dispositivi sono utilizzati dei sistemi sperimentali in cui si accoppia radiazione laser all'interno delle strutture fabbricate e si misurano le perdite in uscita.

2.5.1 Caratterizzazione delle guide d'onda

Le proprietà di confinamento della radiazione delle guide d'onda fabbricate possono essere indagate stimando le perdite e osservando il profilo di intensità in uscita quando sono accoppiate con luce laser.

L'accoppiamento può avvenire mediante obiettivo o mediante fibra ottica: il primo metodo è rapido e flessibile, si può focalizzare la luce in profondità evitando problemi dovuti ad irregolarità nel profilo del campione, il secondo è più critico nella fase di allineamento tra campione e fibra ma permette una stima più accurata delle perdite del dispositivo.

Le sorgenti laser impiegate nella fase di accoppiamento sono un laser He:Ne a $633nm$ con potenza massima di $7mW$ e un laser nell'infrarosso a $1550nm$ in fibra con potenza massima di $10mW$.

Siccome l'ottimizzazione dell'accoppiamento è molto importante, obiettivi, fibre e campioni sono posti su traslatori micro-metrici Melles-Griot® con risoluzione di $50\mu m$; in particolare il campione è posto su un traslatore in grado di regolarne l'inclinazione in direzione orizzontale e verticale.

E' possibile misurare la potenza trasmessa dalle strutture guidanti inserendo a valle del sistema di accoppiamento un sensore ottico connesso ad un rivelatore di potenza.

Accoppiamento tramite obiettivo

L'accoppiamento delle guide d'onda avviene focalizzando luce laser tramite un obiettivo sulla superficie del campione, la raccolta a valle della luce guidata avviene anch'essa attraverso un obiettivo. Per evitare retro-riflessioni indesiderate il campione è solitamente lucidato e pulito.

L'obiettivo usato per la focalizzazione è tipicamente un 25X con apertura numerica 0,50 mentre un 16X con apertura numerica 0,32 in raccolta.

Lo schema del sistema è visibile in Figura 2.13.

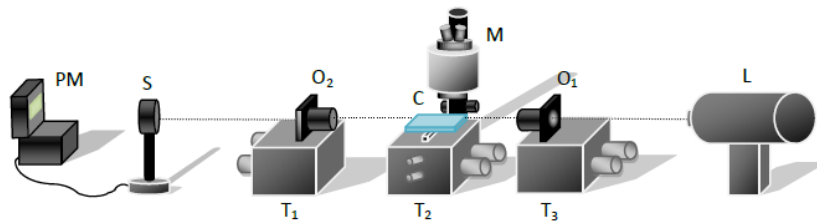


Figura 2.13: *Schema del sistema di accoppiamento delle guide d'onda focalizzando il fascio laser in ingresso con un obiettivo e misurando la potenza trasmessa a valle. L: laser, O1: obiettivo di lancio, O2: obiettivo di raccolta, T1 e T3:traslatori in x,y,z , T2: traslatore in x,y,z con regolazione dell'inclinazione del campione, M: microscopio, C: campione, S: sensore ottico e PM: rilevatore di potenza (power meter).*

Accoppiamento tramite fibra

L'accoppiamento delle guide d'onda avviene avvicinando la fibra in ingresso alla superficie del campione, in questo caso è fondamentale avere una regolazione molto precisa della distanza tra campione e fibra e per questo viene oltre ai traslatori micrometrici viene usato un microscopio stereoscopico (MZ 12.5 Leica Microsystem[®]). E' possibile utilizzare olio da *index matching* all'interfaccia del campione con la fibra per ridurre l'effetto di retro-riflessione presente.

Lo schema del sistema è visibile in Figura 2.14.

Dato che la dimensione del modo guidato in fibra è nota, è possibile analizzare l'immagine del modo in uscita dalla guida tramite un telecamera vidicon

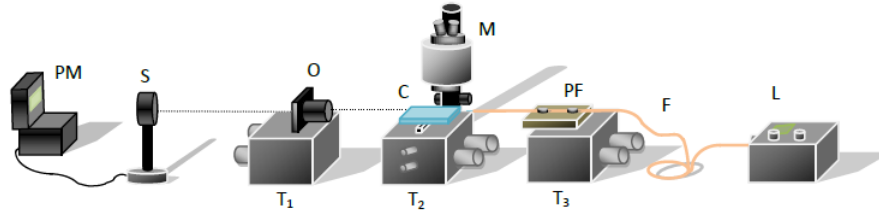


Figura 2.14: Schema del sistema di accoppiamento delle guide d'onda lanciando in fibra il fascio laser in ingresso e misurando la potenza trasmessa a valle. *L*: laser in fibra, *F*: fibra di lancio, *PF*: porta fibra, *O*: obiettivo di raccolta, *T1* e *T3*: traslatori in *x,y,z*, *T2*: traslatore in *x,y,z* con regolazione dell'inclinazione del campione, *M*: microscopio, *C*: campione, *S*: sensore ottico e *PM*: rilevatore di potenza (power meter).

(Hamamatsu[®] C2400-030A) collegata ad un computer. La dimensione a $\frac{1}{e^2}$ del modo della fibra è $10,4\mu m$, confrontando questa dimensione con quella dei modi registrati si può risalire alle loro dimensioni effettive.

Calcolo delle perdite delle guide d'onda

Fenomeni come riflessioni, rifrazioni e dispersioni influenzano la propagazione della radiazione luminosa in mezzi guidanti diversi dal vuoto. In una struttura come una guida d'onda le perdite possono essere suddivise in perdite di accoppiamento, perdite di Fresnel alle interfacce e perdite di propagazione; questo per guide senza curvature altrimenti sono da considerare anche le perdite dovute al raggio di curvatura della struttura. Le perdite totali di inserimento del campione (*Insertion Loss*, *IL*) sono dovute a tutti i contributi di perdita introdotti dal dispositivo rispetto al caso in cui si raccolga tutta la radiazione in ingresso dalla fibra o dall'obiettivo.

Il calcolo delle perdite totali *IL* si basa sul confronto tra potenza incidente in ingresso e potenza trasmessa in uscita. il coefficiente di trasmissione della struttura guidante è

$$T_{IL} = \frac{P_{in}}{P_{out}} \quad (2.8)$$

che espresso in decibel rappresenta le perdite totali di inserimento

$$IL_{(dB)} = -10 * \text{Log}(T_{IL}) \quad (2.9)$$

Considerando un dispositivo privo di curvature, un contributo rilevante alle perdite è dato dalle perdite di accoppiamento (*Coupling Loss*, CL) che sono legate alla sovrapposizione tra il modo in uscita dalla fibra di lancio e quello guidato dalla struttura sotto analisi. L'entità di questa perdita è calcolabile mediante un integrale di sovrapposizione dei due modi:

$$CL_{(dB)} = -10 * \text{Log} \left[\frac{\left(\iint E_g E_f^* dx dy \right)^2}{\iint E_g E_g^* dx dy * \iint E_f E_f^* dx dy} \right] \quad (2.10)$$

dove E_f è il profilo di campo in fibra mentre E_g quello in guida. Siccome l'ampiezza dei campi è proporzionale alla radice dell'intensità, ottenibile dall'analisi dei modi catturati tramite telecamera, si riesce a stimare il valore dell'integrale. In particolare si può effettuare il calcolo tramite sovrapposizione dei picchi dei modi, oppure tramite la convoluzione tra le due distribuzioni prendendone il massimo. Questa analisi però non tiene conto di eventuali disallineamenti tra fibra e guida.

Un secondo contributo è dato dalle perdite di Fresnel (*Fresnel Loss*, FL) che tengono conto delle riflessioni del fascio all'interfaccia tra aria e vetro in ingresso al campione e tra vetro e aria in uscita. Viene stimato il contributo di perdita di una singola riflessione come

$$FL_{(dB)} = -10 * \text{Log} \left(1 - \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \right) \quad (2.11)$$

dove n_1 ed n_2 rappresentano gli indici di rifrazione rispettivamente del materiale in cui si propaga il fascio e quello da cui viene riflesso.

Il terzo contributo considerato è quello delle perdite per propagazione in guida (*Propagation Loss*, PL). Ogni materiale assorbe parte della radiazione lu-

minosa in un certo intervallo di lunghezze d'onda in base alla sua composizione. Si può ovviare a questo fatto usando materiali trasparenti alle lunghezze d'onda d'interesse, restano comunque presenti altri fattori di perdita come fenomeni diffusivi e riflessioni dovute al danneggiamento del substrato o alla rugosità delle guide d'onda. Per guide superficiali il maggior contributo è dato da perdite di diffusione; infatti piccole impurità o leggere imperfezioni agiscono da centri di dispersione per la luce. Per guide sepolte invece le perdite diffusive dipendono dalle vibrazioni del sistema di traslazione che rende disomogenea la superficie della guida. Inoltre l'irraggiamento laser che causa la variazione d'indice di rifrazione e perciò la guida stessa può causare danneggiamenti strutturali nel substrato che sono un altro fattore di perdita della guida. Le perdite di propagazione scalano con la lunghezza del dispositivo e possono essere stimate sottraendo alle perdite totali, ricavabili sperimentalmente, gli altri contributi di perdita precedenti:

$$PL_{(dB)} = \frac{IL_{(dB)} - 2 * FL_{(dB)} - CL_{(dB)}}{L_{(cm)}}. \quad (2.12)$$

2.5.2 Caratterizzazione dei risonatori

La proprietà di intrappolamento di radiazione per particolari lunghezze d'onda dei risonatori è analizzabile accoppiando varie lunghezze d'onda nella struttura tramite guide d'onda e studiando la trasmissione per ciascuna di esse. Per questo tipo di analisi si può utilizzare una sorgente tunabile, che immette in ingresso singole lunghezze d'onda in un determinato intervallo, e misurare la potenza trasmessa in uscita, oppure si può utilizzare una sorgente a banda larga che invia un intervallo di lunghezze d'onda contemporaneamente e osservarne lo spettro in uscita tramite un analizzatore. Lo schema del sistema è analogo a quello di accoppiamento attraverso fibra ottica Figura 2.15.

La sorgente tunabile utilizzata è Agilent[®]08164B che emette nel range dai 1460 ai 1580nm, l'accuratezza in lunghezza d'onda è di 0,01 nm mentre la ripetibilità tipica è di 0.5pm, il tempo minimo di stabilizzazione durante un

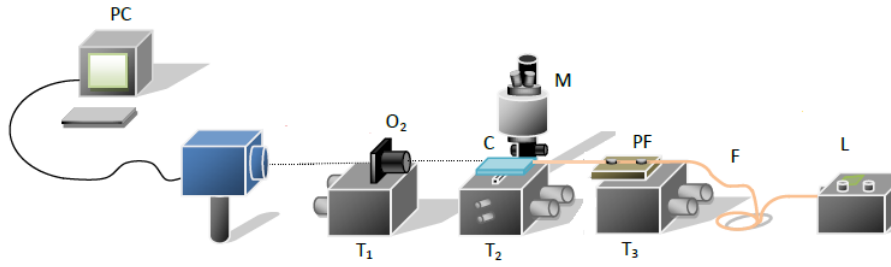


Figura 2.15: *Schema del sistema di accoppiamento dei risonatori, il fascio laser in ingresso è inviato in fibra e in uscita si misurano la potenza trasmessa o lo spettro. L: laser in fibra, F: fibra di lancio, PF: porta fibra, O: obiettivo di raccolta, T1 e T3: traslatori in x,y,z, T2: traslatore in x,y,z con regolazione dell'inclinazione del campione, M: microscopio, C: campione, PC: rivelatore di potenza o analizzatore di spettro).*

scansione di lunghezze d'onda è inferiore ai 100ms.

Per strutture circolari guidanti in resina polimerica, le perdite di curvatura non sono le principali. Si può stimare un raggio di curvatura critico per strutture guidanti multimodo oltre il quale non è possibile scendere per poter mantenere proprietà di confinamento della radiazione:

$$R_C = \frac{3n_1^2\lambda}{4\pi [n_1^2 - n_2^2]^{\frac{3}{2}}} \quad (2.13)$$

dove n_1 è l'indice del materiale e n_2 l'indice del mezzo circostante. Il raggio critico per le resine a disposizione è di circa 600nm considerando le lunghezze d'onda usate in accoppiamento, due ordini di grandezza inferiore rispetto a quelli realizzati in fabbricazione.

Le perdite principali in strutture guidanti polimeriche sono quelle di scattering dovuto alla rugosità superficiale: infatti è stata stimata una perdita di 50dB/cm per una rugosità di 20nm su di un risonatore con raggio 30μm. Per raggiungere alti fattori di qualità è necessario ridurre queste perdite, ad esempio tramite tecniche di rimodellazione termica sfruttabili nei materiali polimerici [23].

Capitolo 3

Proprietà delle resine per la polimerizzazione a due fotoni

In questo capitolo vengono descritte le resine oggetto di studio durante l'attività di tesi. Nella prima parte viene considerata la resina radicalica SZ2080 nelle varianti con e senza foto-iniziatore; sono descritte le proprietà generali e la finestra di scrittura utilizzata. Nella seconda parte viene mostrata la resina cationica SU8; sono descritte le proprietà che la distinguono dalle resine precedenti e viene indicata la finestra di scrittura scelta.

3.1 La resina SZ2080

La resina SZ2080 risulta essere una delle più versatili tra quelle di tipo foto-negativo, infatti è facilmente polimerizzabile attraverso assorbimento non lineare, caratteristica importante per la prototipazione dei dispositivi fabbricati attraverso laser a femtosecondi.

Essendo una resina biocompatibile che non danneggia ambienti organici, negli ultimi anni è stata utilizzata per la fabbricazione di impalcature per culture cellulari in modo da poterne studiare l'evoluzione in fase di crescita.

La resina SZ2080 è stata utilizzata allo stato puro o miscelata con il fotoiniziatore 4,4'-bis, esistono anche altre varianti in funzione del fotoiniziatore scelto ma non sono state indagate durante questa attività.

3.1.1 Proprietà generali del materiale

La resina SZ2080 viene sintetizzata tramite un processo *sol-gel* in cui le unità inorganiche ossidabili vengono connesse molecularmente alle parti organiche. Questa resina è una miscela 20:80 di silicio-zirconio e metacrilato, durante l'attività di tesi è stata usata sia a livello puro che con il fotoiniziatore 4,4'-bis(dietil-ammino benzo-fenone). La polimerizzazione di questa resina è di tipo radicalica: la radiazione laser nel volume focale causa la formazione di radicali liberi che innescano una reazione a catena tra i vari monomeri portando alla formazione di un polimero. Un esempio di reazione di polimerizzazione radicalica è riportato in Figura 3.1 :

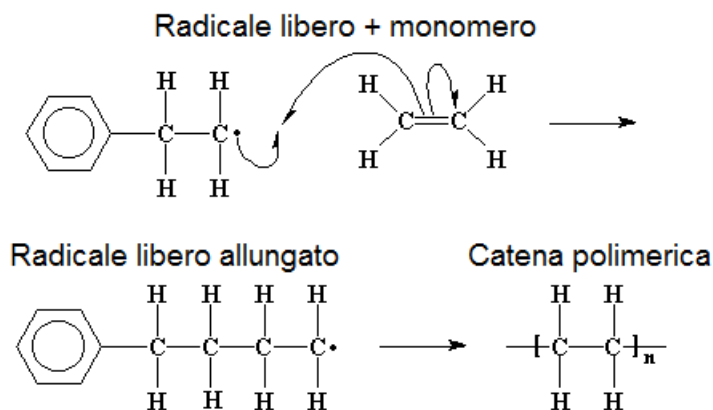


Figura 3.1: *Esempio di polimerizzazione radicalica: dall'alto un radicale libero molto reattivo si lega ad un monomero generando così un radicale libero di dimensioni maggiori, l'unione di due radicali liberi termina la formazione della catena polimerica.*

Al termine dei trattamenti di preparazione della resina sul substrato è possibile misurarne l'indice di rifrazione che risulta di 1.50 .

La qualità strutturale degli oggetti fabbricati in questa resina è buona, infatti si possono ottenere con elevata riproducibilità strutture di altezza nell'ordine delle decine di micrometri e spessore dai 2 ai $4\mu m$. La risoluzione migliore è ottenibile utilizzando la resina allo stato puro, quando è miscelata con fotoiniziatore si ha però una finestra di scrittura più ampia e di conseguenza una maggiore facilità di lavorazione.

Oltre al fotoiniziatore 4,4'bis la resina SZ2080 è compatibile anche con un il fotoiniziatore IRG (Irgacure). Con il fotoiniziatore IRG si ha un miglioramento nella risoluzione rispetto al caso con fotoiniziatore BIS, è però la resina allo stato puro senza fotoiniziatori quella che ha offerto una qualità nelle strutture maggiore con buona risoluzione longitudinale stimata attorno ai $2\mu m$.

La minima separazione tra linee polimerizzate è stimata attorno a $0,4\mu m$ per la resina con fotoiniziatore, mentre per la resina senza fotoiniziatore è stimata inferiore a $0,1\mu m$; questa caratteristica si traduce in una migliore qualità superficiale per le strutture fabbricate con la resina senza fotoiniziatore.

3.1.2 Assorbimento e fluorescenza dopo polimerizzazione

Le proprietà ottiche delle resine variano dopo la polimerizzazione, in particolare variano l'indice di rifrazione e gli spettri di assorbimento e fluorescenza. Queste caratteristiche sono state indagate in quanto fondamentali per un uso applicativo dei campioni fabbricati.

Per prima cosa abbiamo analizzato gli spettri di assorbimento prima e dopo polimerizzazione per comprendere meglio il processo di polimerizzazione; successivamente abbiamo raccolto le emissioni di fluorescenza dei campioni, in modo da poter selezionare la resina migliore per lo scopo di questo lavoro.

Spettro di assorbimento della resina SZ2080

In Figura 3.2 è mostrato lo spettro di assorbimento della resina SZ2080 senza foto-inziatore:

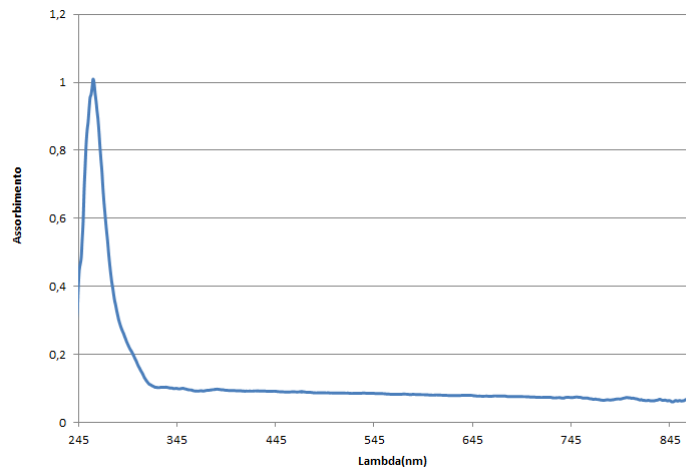


Figura 3.2: *Spettro di assorbimento di uno strato sottile di resina SZ2080.*

Il materiale ha un forte picco di assorbimento attorno a 290nm mentre è quasi completamente trasparente nella regione $350\text{-}900\text{nm}$, lo stesso vale nella regione $1400\text{-}1800\text{nm}$ non mostrata in figura. Utilizzando come sorgente laser di irraggiamento l'oscillatore ad itterbio con lunghezza d'onda 1030nm si esclude l'assorbimento lineare (a singolo fotone), sono però possibili i processi di assorbimento non lineare. In questo caso l'assorbimento a due fotoni risulta poco efficiente (corrisponderebbe all'assorbimento di un fotone a 515nm , regione in cui la resina è trasparente); si ipotizza che la polimerizzazione venga innescata da un assorbimento a tre fotoni dove si è in prossimità del forte picco di assorbimento della resina.

Accade però che per elevate energie incidenti sia possibile anche un fenomeno di polimerizzazione per ionizzazione a valanga. In questo caso l'eccitazione di un elettrone per assorbimento non lineare lo porta ad un livello energetico virtuale tale che, trascorso il tempo di vita, esso decada ed ecciti più elettroni. Questo regime è previsto per intensità nella zona della macchia focale attorno ai

$10^{12} - 10^{13} W/cm^2$ corrispondenti ad un'energia media per impulso maggiore di $4nJ$ [24]. L'assorbimento non lineare è comunque presente ed è necessario per l'eccitazione degli elettroni che poi danno inizio alla valanga, anche se non è più il processo dominante. La zona polimerizzata cresce linearmente con l'intensità del laser e si ha una perdita di risoluzione rispetto al caso in cui sia presente solo l'assorbimento non lineare.

Mantenendo l'irradianza del laser prossima a quella della soglia di polimerizzazione si può rendere poco probabile l'avvenimento della ionizzazione a valanga. La risoluzione longitudinale ottenibile è così inferiore ai $2\mu m$ e non si ha un andamento lineare crescente con la potenza incidente previsto solo per elevate energie.

Spettro di assorbimento della resina SZ2080 con foto-iniziatore

In Figura 3.3 è mostrato lo spettro di assorbimento della resina SZ2080 con foto-iniziatore BIS:

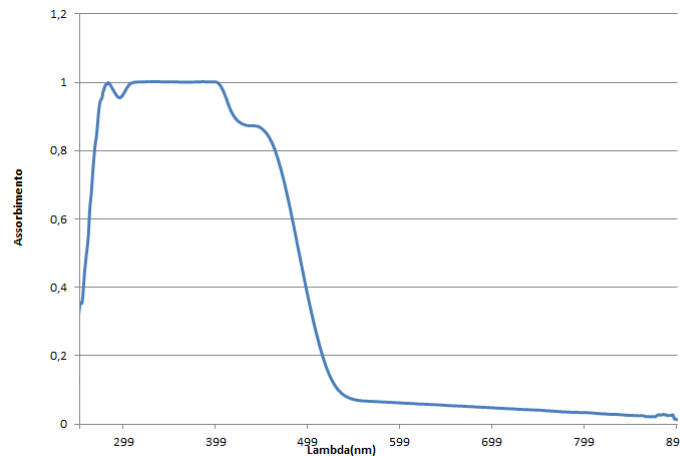


Figura 3.3: *Spettro di assorbimento di uno strato sottile di resina SZ2080 con foto-iniziatore 4,4'bis.*

Il materiale presenta un elevato assorbimento nella regione tra i 200 e i $450nm$, attorno ai $550nm$ l'assorbimento decade e la resina diviene trasparente per lunghezze d'onda maggiori. Usando come sorgente laser a femtosecondi

l'oscillatore ad itterbio con lunghezza d'onda $1030nm$ si esclude l'assorbimento lineare, è però possibile che accada con efficienza l'assorbimento non lineare a due e a tre fotoni. In particolare si suppone che l'assorbimento a due fotoni sia il processo principale per la polimerizzazione di questa resina.

La risoluzione longitudinale ottenibile in polimerizzazione è maggiore di $3\mu m$, questo perchè il foto-inziatore incrementa la zona che viene polimerizzata anche se esterna al volume focale. Inoltre è comunque possibile avere processi di assorbimento a tre fotoni, questo causa ulteriori attivazioni del foto-inziatore peggiorando la risoluzione ottenibile.

Rispetto alla resina senza foto-inziatore però si ha una notevole riduzione della soglia di polimerizzazione ed un incremento della soglia di danneggiamento, questo rende la resina SZ2080-BIS ideale per studi prototipali nell'ambito della polimerizzazione a due fotoni.

Fluorescenza dopo polimerizzazione

Sono ora mostrate le emissioni di fluorescenza della resina SZ2080 senza foto-inziatore e con foto-inziatore BIS.

Considerando la resina senza foto-inziatore, è possibile eccitarne la fotoluminescenza usando luce nelle regioni spettrali dai 290 ai $400 nm$. Per eccitazione attorno ai $290nm$ l'emissione è a spettro ampio tra i 300 e i $600nm$, mentre per eccitazione attorno ai $350nm$ si ha il massimo di fotoluminescenza nella regione dei $400nm$, vedi Figura 3.4 [25].

Passando ora al caso della resina con foto-inziatore BIS, è possibile avere eccitazione usando radiazione in una regione spettrale molto più ampia rispetto al caso precedente, in particolare dai 250 ai $520 nm$. In questo caso la fotoluminescenza è compresa nella regione dai 500 ai $600nm$, il massimo si ottiene con eccitazione attorno ai $520nm$, vedi Figura 3.5 [25].

Dai grafici precedenti si notano le principali differenze tra le due resine:

- Variano le regioni spettrali di eccitazione della fluorescenza → mentre quella senza foto-inziatore ha un massimo di intensità per eccitazione

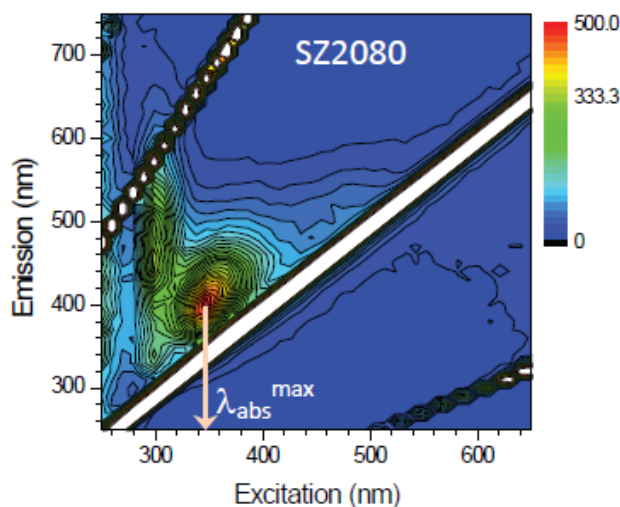


Figura 3.4: *Spettro di eccitazione di fluorescenza della resina SZ2080 senza fotoiniziatore. In corrispondenza di eccitazione a λ_{abs} si ha il massimo di emissione di foto-luminescenza [25].*

con lunghezze d'onda vicine al violetto quella con fotoiniziatore BIS lo ha per eccitazione nel rosso. Questa differenza, dovuta in prevalenza al fotoiniziatore, è riconducibile al diverso processo di assorbimento e polimerizzazione delle due resine.

- Variano le regioni di emissione di fluorescenza → la resina senza fotoiniziatore emette in una regione più ampia rispetto a quella con fotoiniziatore che emette in prevalenza nel verde e nel rosso.

Siccome per l'accoppiamento delle micro-strutture è stato utilizzato anche un laser He:Ne, si nota subito che può essere problematica la fluorescenza nel caso di SZ2080 con fotoiniziatore: infatti il segnale di fluorescenza può sovrapporsi a quello della radiazione laser generando disturbi e artefatti, difficilmente eliminabili soprattutto nelle analisi spettrali. Questi problemi però non sono presenti nel caso di utilizzo di luce infrarossa, in particolare a $1550nm$.

Vengono ora mostrate delle immagini a microscopio in fluorescenza per due campioni con micro-strutture nella resina SZ2080 con e senza fotoiniziatore.

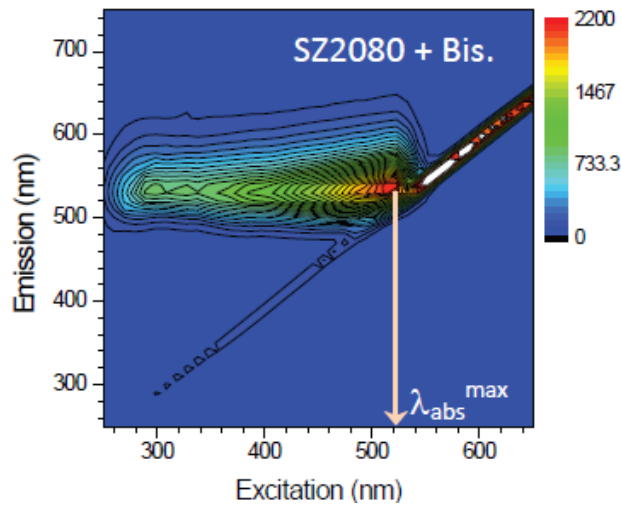


Figura 3.5: Spettro di eccitazione di fluorescenza della resina SZ2080 con fotoiniziatore BIS. In corrispondenza di eccitazione a λ_{abs} si ha il massimo di emissione di foto-luminescenza [25].

In Figura 3.6 viene mostrata a sinistra un'immagine con una serie di strutture viste in trasmissione con luce bianca e tempo di esposizione di 105ms. A destra si ha un'immagine di fluorescenza utilizzando come lunghezza d'onda di eccitazione 660nm (Leica[®] Filter Cube Y5); le strutture sono chiaramente visibili, il segnale ha una buona intensità nella regione compresa tra il verde e il rosso.

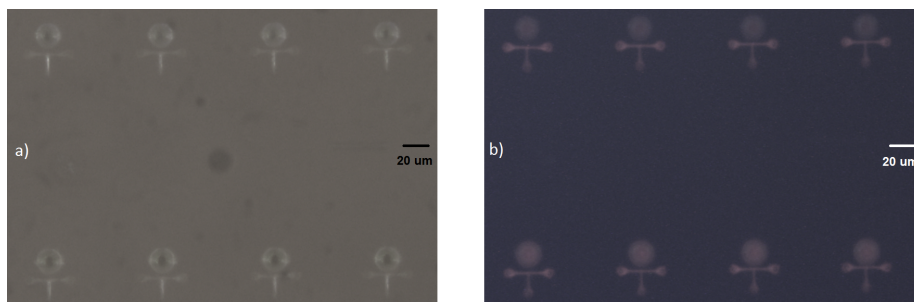


Figura 3.6: a) immagine in trasmissione delle micro-strutture, il tempo di esposizione è di circa 105ms, b) immagine dell'emissione in fluorescenza per eccitazione nel rosso; la scale-bar è di 20 μ m.

In Figura 3.7 viene mostrata a sinistra un'immagine in trasmissione di una

serie di strutture analoghe a quelle dell'immagine precedente, il tempo di esposizione è di circa $50ms$. A destra si ha un'immagine in fluorescenza con eccitazione a $660nm$, in questo caso non si nota nessun segnale anche aumentando di molto il tempo di esposizione.

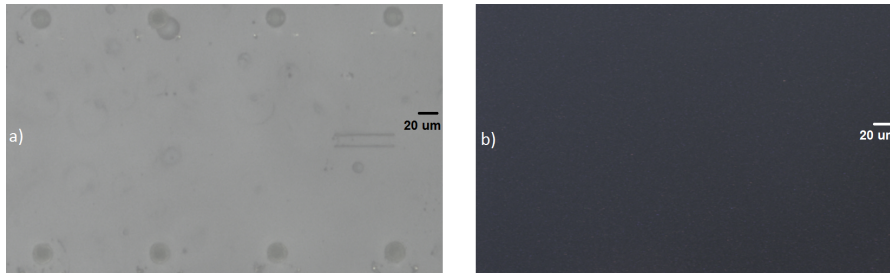


Figura 3.7: a) immagine in trasmissione delle micro-strutture, il tempo di esposizione è di circa $50ms$, b) immagine per eccitazione nel rosso, le strutture non sono visibili anche per elevati tempi di integrazione; la scale-bar è di $20\mu m$.

3.1.3 Parametri di scrittura utilizzati

Sono ora descritti i parametri scelti per una fabbricazione ottimale delle micro-strutture nelle due resine SZ2080, ponendo attenzione alle problematiche affrontate e alle motivazioni della scelta effettuata in questo lavoro di tesi.

Per parlare dei parametri di scrittura utilizzati si può fare riferimento a tre regioni in cui il materiale è soggetto a fenomeni differenti:

- *Regione sotto la soglia di polimerizzazione* → in questa regione l'intervallo di potenza e di velocità di traslazione scelto non è sufficiente alla polimerizzazione delle strutture, oppure le strutture sono polimerizzate ma risultano instabili e soggette ad un forte restringimento in fase di sviluppo.
- *Regione di polimerizzazione ottimale* → i parametri di scrittura portano alla polimerizzazione del materiale senza effetti di distorsione delle strutture e senza nessun tipo di danneggiamento.
- *Regione di danneggiamento* → in questa regione i parametri di scrittura sono tali da essere in prossimità o oltre la soglia di danneggiamento ter-

mico, il materiale viene polimerizzato ma le micro-strutture presentano bruciature e sono soggette a distorsioni dopo la fase di sviluppo.

Parametri per la resina SZ2080-BIS

Come già anticipato, la resina SZ2080 con foto-inziatore BIS risulta essere molto versatile per la micro-fabbricazione attraverso polimerizzazione a due fotoni. Grazie alla presenza del foto-inziatore la finestra di polimerizzazione copre un intervallo di potenze e velocità di scrittura molto ampio, inoltre sono efficienti processi di assorbimento non lineare anche utilizzando sorgenti differenti. In questa attività la polimerizzazione della resina con foto-inziatore BIS è stata effettuata prevalentemente con la sorgente laser ad itterbio, sono state effettuate anche delle prove con la sorgente laser in fibra ad erbio ottenendo buoni risultati. Per entrambe le sorgenti si è utilizzata la stessa geometria di scrittura: il laser viene focalizzato nella resina tramite un obiettivo 100X ad immersione d'olio, con apertura numerica 1.4, passando attraverso un vetrino di spessore $170\mu m$ e le strutture aderiscono sulla superficie di quest'ultimo; vedi Figura 3.8

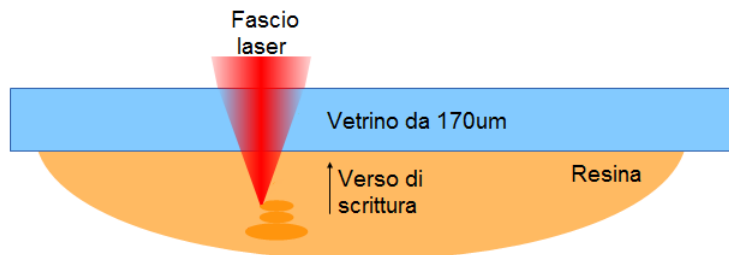


Figura 3.8: Geometria di scrittura del campione in SZ2080 per polimerizzazione a due fotoni.

Con la sorgente laser ad itterbio, con frequenza di ripetizione di $1MHz$, le energie per impulso per ottenere una polimerizzazione delle strutture si trovano nell'intervallo tra i 4 e i $15nJ$, le velocità di traslazione del campione sono nell'intervallo tra i 0,05 e $0,1mm/s$. La soglia di polimerizzazione è sotto ai $4nJ$ con velocità di $0,1mm/s$, la soglia di danneggiamento si ha al di sopra di $15nJ$ con velocità $0,05mm/s$; gli altri valori di potenza e velocità intermedi por-

tano ad una polimerizzazione senza effetti indesiderati e possono essere variati in funzione della risoluzione che si vuole ottenere. Per la fabbricazione delle micro-strutture in questa attività i parametri ottimali sono una potenza di $5nJ$ e velocità di $0,1mm/s$; questo per evitare tutti gli effetti di danneggiamento che possono accadere anche per impurità presenti nella resina e per evitare l'instabilità delle strutture dopo la fase di sviluppo. La risoluzione longitudinale ottenuta con questi parametri è di circa $3\mu m$.

Con la sorgente laser in fibra di erbio e frequenza di ripetizione $80MHz$ la soglia di polimerizzazione è al di sotto dei $2nJ$ per velocità $0,1mm/s$, mentre la soglia di danneggiamento sale fino ai $20nJ$ con velocità nell'intervallo $0,05:1mm/s$; si ha una forte variazione nella risoluzione longitudinale rispetto al caso della sorgente ad itterbio, infatti essa è maggiore di $4\mu m$ e per questo non indagata ulteriormente.

	Energia per impulso	Velocità
Soglia di polimerizzazione	$4nJ$	$0,1mm/s$
Polimerizzazione ottimale	$5nJ$	$0,1mm/s$
Soglia di danneggiamento	$15nJ$	$0,05mm/s$

Tabella 3.1: *Parametri ottimali di scrittura per la resina SZ2080-BIS con la sorgente laser ad itterbio(@1MHz).*

Parametri per la resina SZ2080 senza foto-iniziatore

La resina SZ2080 senza foto-iniziatore ha una finestra per i parametri di scrittura limitata rispetto al caso con foto-iniziatore, si ha una riduzione della soglia di danneggiamento e un aumento della soglia di polimerizzazione che rendono più difficile la lavorazione di questa resina. Il vantaggio sta però in una migliore risoluzione trasversale e longitudinale ottenibile.

Con la sorgente laser ad itterbio i parametri di energia per impulso per ottenere polimerizzazione sono nell'intervallo tra i 16 e i $18nJ$, l'intervallo di velocità è tra i $0,05$ e $0,1mm/s$; l'incremento di energia rispetto al caso con foto-iniziatore è relativo anche al differente processo fisico di assorbimento che

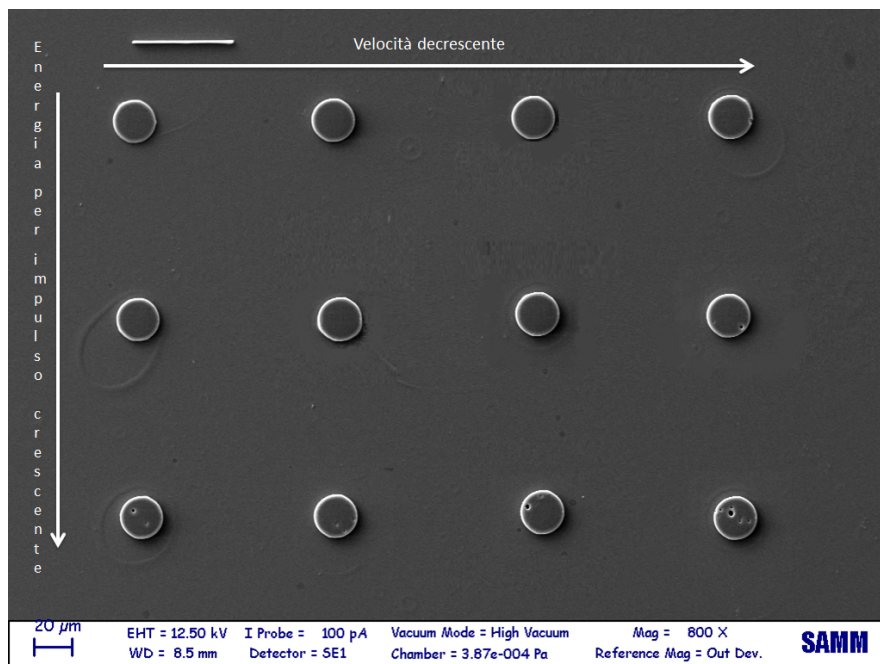


Figura 3.9: Immagine SEM di strutture in resina SZ2080-BIS in cui sono stati variati i parametri di energia per impulso da 4 a 5nJ e velocità di traslazione da 0,1 a 0,05mm/s; si nota il passaggio dal regime di polimerizzazione ottimale a quello di danneggiamento termico.

per questa resina è a tre fotoni invece che due, infatti una non linearità maggiore richiede maggiore intensità incidente. La soglia di polimerizzazione è stimata al di sotto dei 15nJ anche per velocità inferiori ai 0,025mm/s, la soglia di danneggiamento termico invece è attorno ai 19nJ per velocità di 0,1mm/s. I parametri ottimali per avere strutture polimerizzate stabili sono una potenza di 17nJ e velocità di 0,1mm/s; in questo modo le strutture hanno una buona robustezza e non sono soggette a distorsioni.

	Energia per impulso	Velocità
Soglia di polimerizzazione	15nJ	0,025mm/s
Polimerizzazione ottimale	17nJ	0,1mm/s
Soglia di danneggiamento	19nJ	0,1mm/s

Tabella 3.2: Parametri ottimali di scrittura per la resina SZ2080 con la sorgente laser ad itterbio(@1MHz).

Problematiche nella fabbricazione

Con entrambe le resine SZ2080, i maggiori problemi riscontrati in fase di fabbricazione sono relativi soprattutto alla fase di sviluppo, in cui le strutture presentano una debole adesione al substrato. Questo ha portato alla necessità del processo di silanizzazione descritto nel capitolo 2, e anche allo studio di geometrie alternative per le strutture soprattutto per la resina senza foto-iniziatore.

Ad esempio nel caso di strutture polimeriche ad arco è stata utilizzato un mezzo arco supplementare nella zona centrale della struttura come supporto, inoltre la traslazione del fascio viene continuata in via precauzionale per pochi micrometri all'interno del substrato in prossimità dell'interfaccia con la resina.

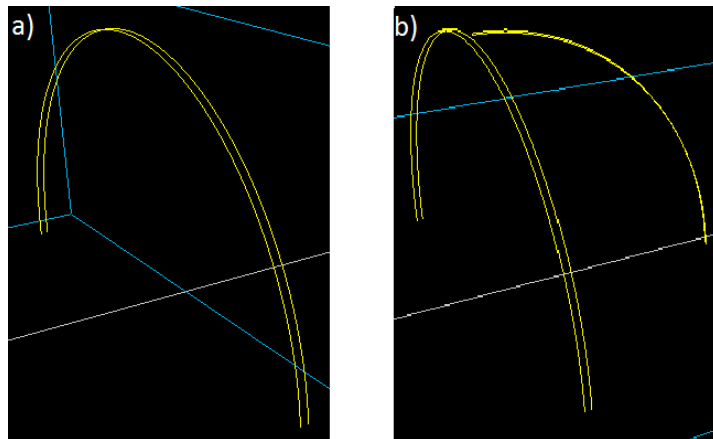


Figura 3.10: a) immagine della movimentazione delle slitte di traslazione per la fabbricazione di una guida polimerica ad arco e b) implementazione della stessa guida con archetto di supporto.

3.2 La resina SU8

La resina SU8 è una resina epossidica negativa ad alto contrasto, è utilizzata in molte applicazioni per micro-fabbricazioni e micro-elettronica in cui si ha la necessità di oggetti stabili termicamente e chimicamente. Questa resina viene lavorata in prevalenza tramite tecniche litografiche con sorgenti UV, a raggi X o elettroniche (EBL, *Electron Beam Lithography*); tuttavia negli ultimi anni sono

stati effettuati studi sulla possibilità di usarla per micro-fabbricazioni attraverso assorbimento a due fotoni.

In questa attività è stata utilizzata la variante SU8-3000, rispetto alla resina SU8 classica o alla variante SU8-2000 l'adesione a substrati vetrosi è maggiore e permette la lavorazione senza trattamenti quali la silanizzazione.

3.2.1 Proprietà generali del materiale

La resina SU8-3000 è un materiale fotosensibile epossidico con polimerizzazione cationica; dopo l'esposizione il processo di formazione dei legami polimerici avviene in due fasi principali: la prima consiste nella generazione di un forte acido durante l'esposizione stessa, la seconda consiste nella catalizzazione acida guidata termicamente che conduce alla polimerizzazione vera e propria nella fase di riscaldamento dopo esposizione.

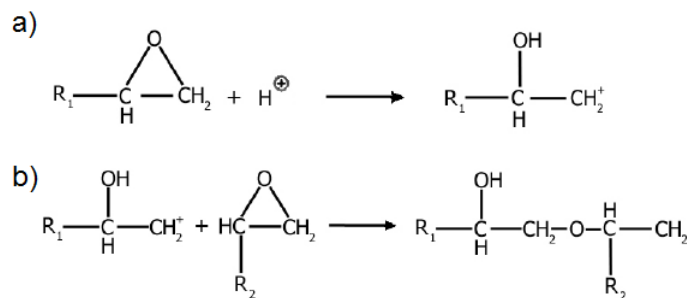


Figura 3.11: *Reazione di polimerizzazione cationica della resina SU8: a) catalizzazione acida che porta alla formazione di un ione e b) propagazione della reazione che porta alla formazione dei legami polimerici nella fase di post-exposure baking.*

Al termine della fase di preparazione descritta nel capitolo 2, si può misurare l'indice di rifrazione della resina che nella regione tra i 900 e i 1800 nm è di circa 1.56 .

La qualità strutturale ottenibile con questa resina è elevata in particolare si ha un'ottima qualità superficiale, infatti anche mantenendo una separazione tra linee polimerizzate di 0,3μm non si notano linee di separazione. La risol-

zione longitudinale stimata è inferiore ai $2\mu m$, la minima separazione tra linee polimerizzate invece è stimata inferiore a $0,5\mu m$.

Rispetto alla resina SZ2080 i trattamenti e le fasi di fabbricazione sono maggiori, però la resistenza delle strutture e l'elevata adesione al substrato sono un notevole vantaggio che consente un alto grado di riproducibilità del processo.

3.2.2 Assorbimento e fluorescenza dopo polimerizzazione

Viene ora mostrato lo spettro di assorbimento della resina SU8 in modo da poterne spiegare il processo di polimerizzazione, infine viene trattata l'emissione di fluorescenza della resina.

In Figura 3.12 è mostrato lo spettro di assorbimento della resina :

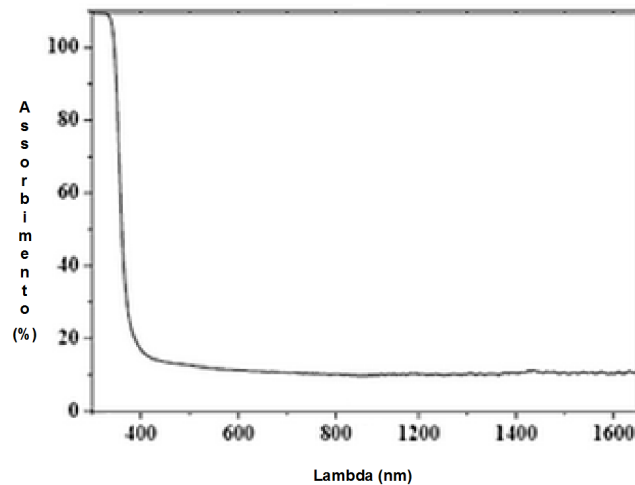


Figura 3.12: *Spettro di assorbimento di uno strato di $80\mu m$ di SU8.*

La resina SU8 assorbe per lunghezze d'onda inferiori ai $390nm$, mentre è quasi completamente trasparente per la regione dai 400 ai $1600nm$.

L'utilizzo della sorgente laser ad itterbio con lunghezza d'onda $1030nm$ condurrebbe ad una polimerizzazione attraverso il processo di assorbimento a tre fotoni, se fosse a due fotoni si cadrebbe nella regione dei $515nm$ in cui la resina è trasparente. La sorgente ad itterbio ha però una frequenza di ripetizione massima di $1,2MHz$ che risulta essere critica per questa resina; sono infatti

necessarie frequenze di ripetizione maggiori di almeno un ordine di grandezza per poter essere in regime termico e poter avere la reazione di catalisi acida che porta alla polimerizzazione. Si suppone che nel caso di frequenza di ripetizione di $1MHz$ l'innalzamento di temperatura indotto dall'assorbimento di un impulso laser svanisca prima dell'arrivo di un secondo impulso, non si raggiunge così il regime termico necessario per avere polimerizzazione cationica. Nel caso di frequenza di ripetizione di $80MHz$ invece si può avere accumulo termico grazie agli impulsi che si susseguono velocemente [26].

E' stato così necessario utilizzare la sorgente in fibra ad erbio con lunghezza d'onda di $780nm$ e frequenza di ripetizione di $80MHz$. Con questa sorgente è l'assorbimento a due fotoni ad essere il processo più probabile per la polimerizzazione, nel limite di intensità di picco inferiori a quella di ionizzazione a valanga nell'ordine di $10^{12}W/cm^2$, analoga al caso della resina SZ2080. Grazie a questa sorgente è stato possibile ottenere strutture altamente riproducibili anche con potenze medie dell'ordine dei milliwatt con velocità nell'ordine delle decine di micrometri al secondo.

Per quanto riguarda la fluorescenza della resina SU8, l'eccitazione avviene per lunghezze d'onda inferiori a $450nm$. Infatti si ha un'elevata fluorescenza se come sorgente di eccitazione si usano lunghezze d'onda nell'intervallo del blu. Eccitando la fluorescenza con una sorgente a lunghezza d'onda $485nm$ si può rivelare il segnale nell'intervallo tra i 490 e i $650nm$, in particolare il massimo di fluorescenza si ha in prossimità di $550nm$ [27]. Questo è visibile in Figura 3.13:

Nonostante questo segnale sia molto intenso non è causa di disturbo nelle misure effettuate anche con la sorgente He:Ne, situazione analoga a quella della resina SZ2080 senza foto-iniziatore.

Geometrie di scrittura

Per la resina SU8 sono state adottate due differenti geometrie di scrittura in funzione delle applicazioni. La prima configurazione del campione è analoga a

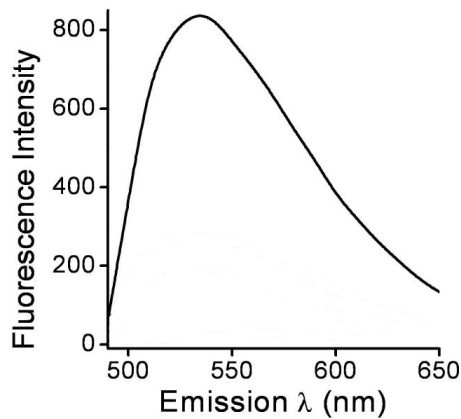


Figura 3.13: *Spettro di emissione di fluorescenza della resina SU8 per eccitazione a lunghezza d'onda 485nm [27].*

quelle utilizzata per le resine SZ2080, in cui si focalizza luce laser nella resina attraverso un obiettivo 100X ad immersione con apertura numerica 1.4, passando per un vetrino di spessore $170\mu\text{m}$ su cui aderiranno le strutture. In questa configurazione ci si è concentrati sulla fabbricazione delle strutture e sulla loro ottimizzazione.

La seconda configurazione è a "sandwich": si utilizza ancora un obiettivo 100X ad immersione (N.A.=1,4), però non si polimerizzano le strutture sulla superficie del vetrino da $170\mu\text{m}$ ma si raggiunge la seconda interfaccia con un substrato Eagle2000 in cui sono fabbricate guide d'onda superficiali. In questa configurazione viene effettuata un'inversione del verso di scrittura della struttura, vedi Figura 3.14.

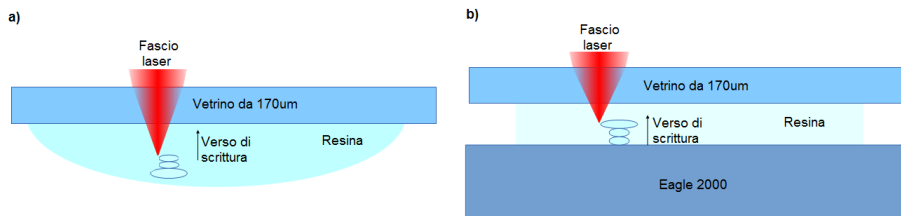


Figura 3.14: *Geometria di scrittura del campione: a) configurazione standard e b) configurazione a "sandwich".*

3.2.3 Parametri di scrittura utilizzati

I parametri per la fabbricazione delle micro-strutture con la resina SU8, che vengono descritti di seguito, sono relativi alla sola sorgente laser in fibra ad erbio (@80MHz), le problematiche avute utilizzando la sorgente laser ad itterbio (@1MHz) per la polimerizzazione di questa resina sono esposte in seguito.

I parametri di energia per impulso scelti per la polimerizzazione delle strutture si trovano nell'intervallo tra i 62,5 e i 87,5 pJ, le velocità di traslazione del campione sono tra gli 0,03 e gli 0,05mm/s. La soglia di polimerizzazione è sotto i 62,5pJ con velocità di 0,1mm/s, la soglia di danneggiamento si ha al di sopra di 112,5pJ con velocità 0,05mm/s. Per la fabbricazione delle micro-strutture in questa attività i parametri ottimali sono un'energia di 87,5pJ e velocità di 0,05mm/s per riuscire ad avere una buona polimerizzazione delle strutture senza distorsioni dopo lo sviluppo. La risoluzione trasversale ottenuta con questi parametri è inferiore a 0,3μm mentre quella longitudinale è inferiore ad 1μm.

	Energia per impulso	Velocità
Soglia di polimerizzazione	62,5pJ	0,1mm/s
Polimerizzazione ottimale	87,5pJ	0,05mm/s
Soglia di danneggiamento	112,5pJ	0,05mm/s

Tabella 3.3: Parametri ottimali di scrittura per la resina SU8 con la sorgente laser ad erbio(@80MHz).

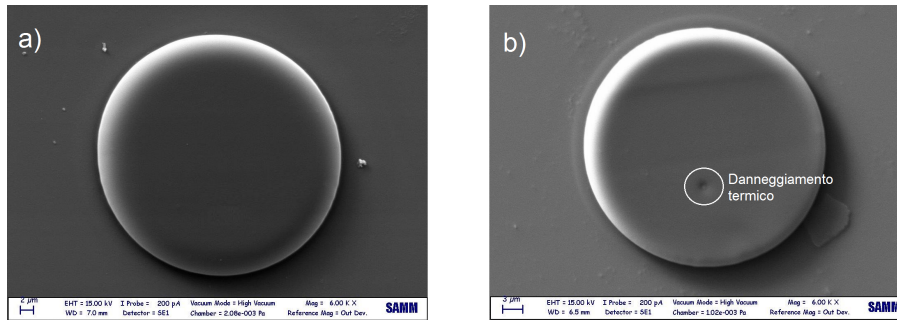


Figura 3.15: Immagine SEM di strutture circolari in SU8: a) struttura con parametri per polimerizzazione ottimale e b) struttura con danneggiamento termico presente; la scale-bar è di 2μm.

Problematiche nella fabbricazione

Durante la fabbricazione delle strutture utilizzando la resina SU8 sono state riscontrate alcune problematiche prima di poter ottenere un processo riproducibile.

Innanzitutto è stata riscontrata una difficoltà nella polimerizzazione delle strutture utilizzando la sorgente laser ad itterbio. Come già anticipato per riuscire ad essere in regime termico e far avvenire la catalisi degli acidi nella resina è stato necessario l'utilizzo di un'altra sorgente laser con frequenza di ripetizione di $80MHz$, la sorgente laser in fibra ad erbio. Sono stati effettuati tentativi di lavorazione con la sorgente laser ad itterbio con frequenza di ripetizione di $1MHz$ riducendo di molto la velocità di traslazione fino a $0,01mm/s$ e riducendo la potenza fino a pochi milliwatt per poter polimerizzare le strutture. Esse risultavano però non completamente polimerizzate, fragili e soggette a distorsione già dopo la fase di riscaldamento dopo l'esposizione.

Una seconda problematica critica per la riproducibilità delle strutture è stata la scelta dei parametri per il riscaldamento dopo esposizione. Come descritto nel capitolo 2 i tempi di riscaldamento sia prima che dopo irraggiamento dipendono dallo spessore dello strato di resina. La deposizione avviene tramite l'uso di uno spin-coater in modo da essere controllata e riproducibile. Nella fase di riscaldamento dopo l'esposizione alla sorgente laser però, oltre ai parametri corretti di temperatura e tempo utilizzati è stato riscontrato che le strutture sono soggette a distorsioni dovute a shock termico se il campione è prelevato dalla piastra senza un intervallo di attesa. Per questo dopo il riscaldamento è necessario attendere il raffreddamento graduale del substrato con la resina sulla piastra fino a temperatura ambiente. E' da sottolineare che i parametri di scrittura sono stati ottimizzati dopo aver scelto adeguatamente i parametri per il riscaldamento dopo l'esposizione.

Un'altra problematica è stata riscontrata nella fase di sviluppo dei campioni. Il solvente utilizzato per questa resina risulta essere molto aggressivo anche con le strutture polimerizzate, è stato così necessario controllare precisamente i

tempi di sviluppo. Per questo motivo al termine dello sviluppo si risciacqua il campione in alcool isopropilico in modo da terminare tutti gli effetti del solvente non voluti.

Capitolo 4

Microrisonatori ottici

In questo capitolo vengono presentati gli aspetti teorici riguardanti i risonatori ad anello, facendo particolare riferimento alle caratteristiche di questi risonatori e alle possibilità di accoppiamento della radiazione laser in essi. Vengono descritte le microfabbricazioni effettuate attraverso polimerizzazione a due fotoni per ottenere strutture tali da essere microrisonatori, soffermandosi sull'ottimizzazione dei parametri sperimentali. Vengono mostrate le strutture realizzate per l'accoppiamento di radiazione tra cui guide ad arco in resina e guide superficiali in vetro insieme ai parametri sperimentali. Infine sono esposti i risultati di caratterizzazione delle strutture, le problematiche riscontrate e le possibili soluzioni future.

4.1 Il risonatore ad anello

Le microcavità circolari sono viste come risonatori ad onda propagante, questi microrisonatori sono largamente utilizzati come filtri in lunghezza d'onda compatti e versatili e negli ultimi anni l'interesse verso di essi è notevolmente cresciuto. I microrisonatori possono essere rappresentati da un accoppiatore direzionale in cui una guida è dritta mentre l'altra curva e attraverso la teoria

dei modi accoppiati possono essere descritte le condizioni di accoppiamento tra i modi e i loro profili di ampiezza.

Di seguito viene mostrata la transizione di un *bend guided mode* in un *whispering gallery mode* che è il modo guidato in un risonatore, successivamente viene trattata la teoria dei modi accoppiati tra guide curve e guide dritte, infine viene mostrato il caso di accoppiamento tra una guida e un risonatore ad anello.

4.1.1 Whispering gallery modes

Nel caso di guide d'onda è noto che al crescere del *core* della guida il profilo del modo venga modificato fino a che non si passi ad una condizione di multimodalità. Per guide d'onda curve però accade un altro fenomeno rispetto al caso di guide dritte, che consiste nel raggiungimento del regime di *whispering gallery mode*.

Il regime di *whispering gallery mode* si raggiunge aumentando progressivamente la larghezza del *core* di una guida curva. I modi sono guidati solamente dall'interfaccia dielettrica esterna mentre diventa irrilevante la posizione dell'interfaccia dielettrica interna.

Senza considerare l'effetto della diminuzione del raggio di curvatura della guida, che comporta un incremento di multimodalità e un minor confinamento del modo stesso all'interfaccia, viene mostrata la transizione di un *bend guided mode* fino al regime di *whispering gallery mode* in Figura 4.1:

E' interessante mostrare come per gli ordini superiori a quello fondamentale si abbia un incremento nell'attenuazione, uno spostamento del picco massimo di intensità, una maggiore estensione radiale del profilo modale e una crescita del livello di campo esterno. In Figura 4.2 si nota come nel caso di cavità monomodale il confinamento del modo sia maggiore e il picco massimo di intensità sia in prossimità dell'interfaccia dielettrica esterna, fattore che può essere rilevante in fase di accoppiamento.

Dato che un *whispering gallery mode* è confinato all'interfaccia esterna della struttura curva guidante, è possibile ottenere risonatori ad anello in varie

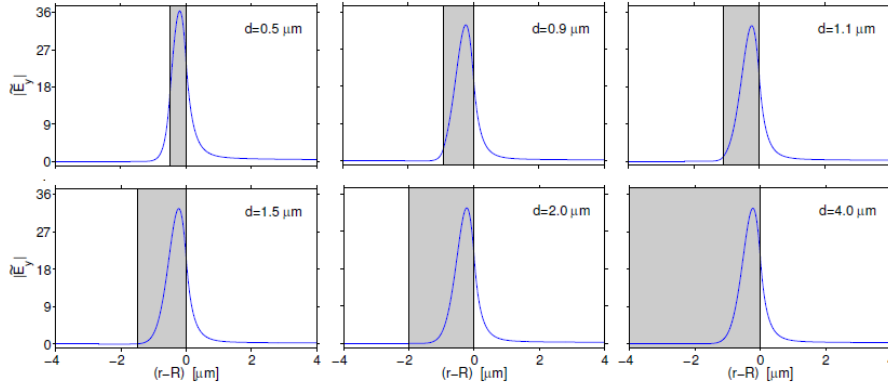


Figura 4.1: *Transizione di un bend guided mode verso un whispering gallery mode. La larghezza d della guida viene aumentata da $0.5\mu\text{m}$ fino a $4\mu\text{m}$; i parametri della simulazione sono indice efficace $n_{eff} = 1.5$, indice del mezzo esterno $n_c = 1$, raggio della guida $R = 4.0\mu\text{m}$ e lunghezza d'onda del modo $\lambda = 1.0\mu\text{m}$ [28].*

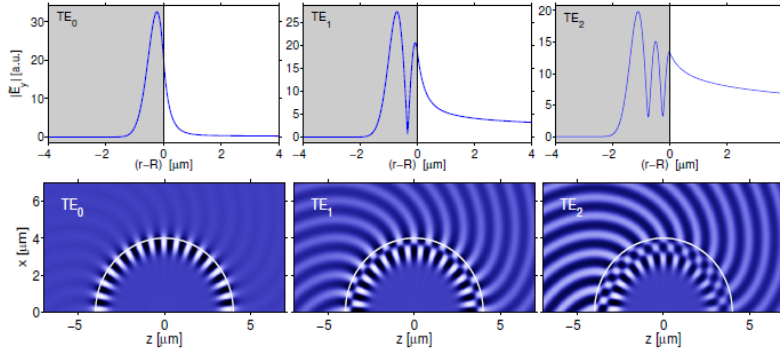


Figura 4.2: *In alto si hanno i profili modali dei primi tre whispering gallery modes per polarizzazione TE, in basso si ha l'evoluzione spaziale del campo [28].*

geometrie tra cui quella a forma toroidale o a disco pieno. In quest'ultima situazione è facile sopraelevare il disco tramite un piedistallo, rendendo possibile l'incremento di contrasto d'indice tra interfaccia del risonatore e mezzo esterno che comporta un aumento delle proprietà guidanti della struttura.

4.1.2 Accoppiamento tra guide curve e guide dritte

Per la descrizione dell'accoppiamento tra guide d'onda curve e dritte si basa su una variante della teoria dei modi accoppiati, la Figura 4.3 mostra la con-

figurazione dell'accoppiatore che viene considerata per la trattazione seguente.

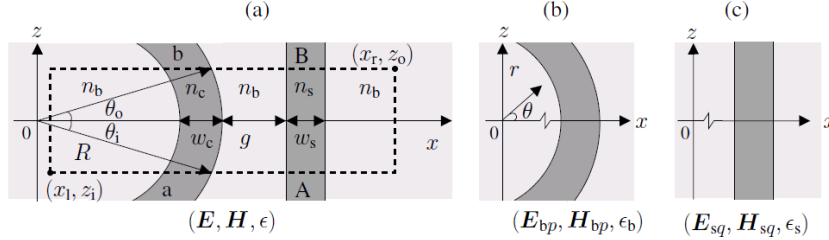


Figura 4.3: a) Modello per l'accoppiatore tra guida curva e guida dritta. Si assume che l'interazione tra i modi supportati dalle guide sia ristretta alla zona rettangolare tratteggiata, in questa regione il campo ottico può essere rappresentato da una combinazione lineare dei modi della guida d'onda curva e di quella dritta [28].

Considerando la Figura 4.3, la descrizione attraverso la teoria dei modi accoppiati inizia specificando le soluzioni armoniche dei modi nella guida curva e dritta isolate Figura 4.3 b) e c). Per semplificare la trattazione verranno considerati solo i modi propaganti nella direzione dell'asse z positiva, inoltre verrà omessa la dipendenza temporale dei modi $\propto e^{i\omega t}$.

Indicando con E_{bp} e H_{bp} il campo elettrico ed il campo magnetico modale della guida curva, essi possono essere descritti in coordinate polari r e θ grazie alla loro simmetria rotazionale. Per poter trattare il problema attraverso la teoria dei modi accoppiati le coordinate polari vengono espresse nel sistema Cartesiano $x-z$, cosicché le basi per la descrizione dei campi risultano:

$$\begin{pmatrix} E_{bp} \\ H_{bp} \end{pmatrix}(x, z) = \begin{pmatrix} \tilde{E}_{bp} \\ \tilde{H}_{bp} \end{pmatrix}(r(x, z))e^{-i\gamma_{bp}R\theta(x, z)}. \quad (4.1)$$

\tilde{E}_{bp} e \tilde{H}_{bp} sono le componenti dei profili del modo p dipendenti dalla coordinata radiale, R il raggio di curvatura della guida e γ_{pb} la costante di propagazione complessa che stabilisce la dipendenza armonica sulla coordinata angolare.

Analogamente nel caso della guida dritta le basi per la descrizione dei campi

E_{sq} e H_{sq} possono essere espresse come:

$$\begin{pmatrix} E_{sq} \\ H_{sq} \end{pmatrix}(x, z) = \begin{pmatrix} \tilde{E}_{sq} \\ \tilde{H}_{sq} \end{pmatrix}(x) e^{-i\beta_{sq}z} \quad (4.2)$$

in cui \tilde{E}_{sq} e \tilde{H}_{sq} sono i profili dei modi che dipendono solo dalla coordinata laterale x e sono moltiplicati dal fattore relativo alla dipendenza armonica nella coordinata lungo z con costante di propagazione β_{sq} .

Con le basi precedenti è possibile descrivere i campi elettrico e magnetico E ed H all'interno della regione di accoppiamento attraverso una loro combinazione lineare:

$$\begin{pmatrix} E \\ H \end{pmatrix}(x, z) = \sum_{v=b,s} \sum_{i=1}^v C_{vi}(z) \begin{pmatrix} E_{vi} \\ H_{vi} \end{pmatrix}(x, z) \quad (4.3)$$

in cui le ampiezze incognite C_{vi} possono variare durante la propagazione lungo la direzione z . Si sottolinea che in questa trattazione non è stata introdotta nessuna condizione di *phase matching*, questo perché tramite la trasformazione in coordinate polari viene considerato esplicitamente l'angolo di inclinazione dei *bend guided modes*.

Per la determinazione delle incognite in seguito viene descritto un approccio che si basa sul principio variazionale: si consideri il funzionale

$$F(E, H) = \int \int [(\nabla \times E)H^* - (\nabla \times H)E^* + i\omega\mu_0 HH^* + i\omega\epsilon_0 EE^*] dx dz \quad (4.4)$$

le cui derivate parziali lungo y sono nulle considerando sia il campo E che H , questo funzionale deve essere visto come dipendente dalle sei componenti dei campi precedenti. Se F diviene stazionario rispetto a variazioni arbitrarie delle componenti dei campi E ed H allora si soddisfano le equazioni di Maxwell in forma differenziale:

$$\nabla \times E = -i\omega\mu_0 H, \nabla \times H = -i\omega\epsilon_0 E. \quad (4.5)$$

Al fine di essere stazionario, la derivata del funzionale F rispetto alle incognite C deve annullarsi per variazioni arbitrarie dC ; imponendo dunque $\frac{dF}{dC} = 0$ si può arrivare all'equazione dei modi accoppiati seguente

$$\sum_{v=b,s} \sum_{i=1}^v M_{vi,wj} d_z C_{vi} - \sum_{v=b,s} \sum_{i=1}^v F_{vi,wj} C_{vi} = 0 \quad (4.6)$$

dove

$$M_{vi,wj} = \int a_z (E_{vi} \times H_{wj}^* + E_{wj}^* \times H_{vi}) dx, \quad (4.7)$$

$$F_{vi,wj} = -i\omega\epsilon_0 \int (\epsilon - \epsilon_v) E_{vi} E_{wj}^* dx \quad (4.8)$$

e a_z è il versore nella direzione z .

Risolvendo numericamente l'equazione dei modi accoppiati si può ricavare la matrice di trasferimento T che relaziona le ampiezze dei modi accoppiati al piano in uscita $z = z_o$ con quello in ingresso $z = z_i$ della regione di accoppiamento:

$$C(z_o) = TC(z_i). \quad (4.9)$$

Utilizzando poi le condizioni di ortogonalità tra i modi e il fatto che l'interazione sia trascurabile al di fuori della regione di accoppiamento mostrata in Figura 4.3 si può ottenere la matrice di scattering S che descrive tutte le dipendenze dei campi E ed H :

$$S = QTP^{-1}; \quad (4.10)$$

le matrici Q e P sono opportune matrici diagonali contenenti i termini esponenziali dipendenti dalle costanti di propagazione dei modi e dalla coordinata radiale e angolare per la guida curva e da quella spaziale per la guida dritta.

Con questo formalismo è possibile trattare l'accoppiamento tra le strutture con una relazione universale indipendente da tutti i parametri specifici di ogni diversa situazione.

4.1.3 Accoppiamento tra guida dritta e risonatore

Grazie al formalismo introdotto, è possibile descrivere il caso di accoppiamento tra una guida dritta e un risonatore ad anello tramite la matrice di scattering, ricavando così le grandezze rilevanti per la trattazione che sono le lunghezze d'onda di risonanza e il fattore di qualità Q .

Si consideri il caso semplice di accoppiamento tra una guida dritta e un risonatore ad anello in cui l'accoppiamento è limitato solo per onde propaganti in una direzione, cioè trascurando eventuali riflessioni, e in cui la potenza entrante nella regione di accoppiamento sia uguale a quella in uscita. Facendo riferimento

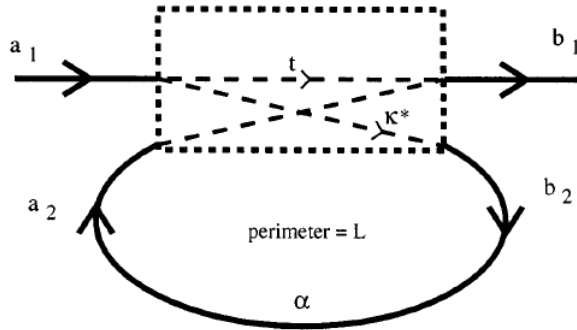


Figura 4.4: Configurazione geometrica per l'accoppiamento tra guida dritta e risonatore ad anello, la regione tratteggiata è quella descrivibile tramite il formalismo della matrice di scattering [29].

alla Figura 4.4, l'accoppiamento può essere descritto utilizzando una matrice di scattering unitaria nella forma:

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t & k \\ k^* & -t^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

dove vale

$$t^2 + k^2 = 1. \quad (4.12)$$

Le relazioni precedenti sono supportate da quella per il caso specifico del risonatore ad anello

$$a_2 = b_2 \alpha e^{i\theta} \quad (4.13)$$

dove α e θ sono due numeri reali rappresentanti rispettivamente le perdite e lo sfasamento per ogni giro completo dell'anello.

Con le equazioni esposte si può ricavare il coefficiente di trasmissione per la guida di input:

$$\frac{b_1^2}{a_1^2} = \frac{\alpha^2 + t^2 - 2\alpha t \cos\theta}{1 + \alpha^2 t^2 - 2\alpha t \cos\theta} \quad (4.14)$$

che, nel caso in cui si consideri come potenza incidente $a_1^2 = 1$ e si sia in risonanza $\theta = 2m\pi$, diviene

$$b_1^2 = \frac{(\alpha - t)^2}{(1 - \alpha t)^2}. \quad (4.15)$$

L'espressione precedente ha due caratteristiche fondamentali:

1. In condizione di risonanza, la potenza trasmessa dalla guida è nulla per il valore di $t = \alpha$, condizione detta di accoppiamento critico.
2. Guardando il grafico in Figura 4.5 si nota che per α prossimo all'unità la curva di trasmissione presenta una buca sempre più stretta, tendente ad una funzione delta per la condizione di accoppiamento critico.

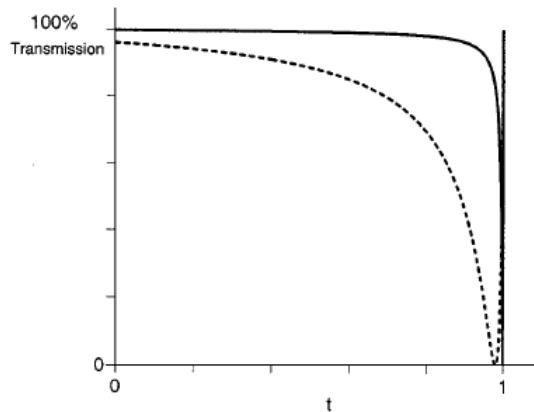


Figura 4.5: Funzione di trasmissione per lo schema di Figura 4.4, la linea continua rappresenta il caso di $\alpha = 0.999$ mentre quello tratteggiato $\alpha = 0.98$ [29].

Un risonatore ad anello offre così una funzione filtrante tendente a quella di un filtro *notch* nella condizione di accoppiamento critico. Questa condizione, come già accennato, è ottenibile quando si è in condizione di risonanza,

cioè quando lo sfasamento θ della radiazione circolante nell'anello è pari ad un multiplo di 2π . Esprimendo lo sfasamento introdotto dall'anello come

$$\theta = \frac{2\pi n_{eff} L}{\lambda} \quad (4.16)$$

si ottiene l'espressione per le lunghezze d'onda di risonanza

$$\lambda_{ris} = \frac{n_{eff} L}{m} = \frac{2\pi R n_{eff}}{m}. \quad (4.17)$$

Per queste lunghezze d'onda il risonatore ha una funzione filtrante che è tanto più selettiva quanto più il fattore α è prossimo all'unità.

In un determinato intervallo spettrale si possono avere più lunghezze d'onda di risonanza in cui la trasmissione della guida è minima. La separazione tra queste lunghezze d'onda è detta *Free Spectral Range* proprio come per le cavità ottiche filtranti, vedi Figura 4.6. [23] Qualsiasi effetto che comporti una varia-

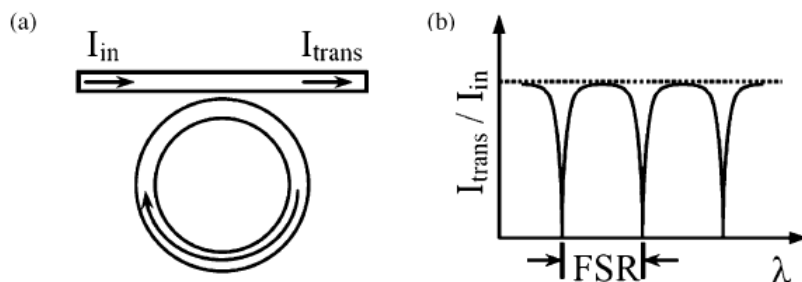


Figura 4.6: a) Schema di accoppiamento di un risonatore ad anello tramite guida dritta, b) funzione di trasmissione della guida in cui si hanno le lunghezze d'onda di risonanza, per cui si ha trasmissione minima, spaziate di un free spectral range (FSR) [23].

zione delle perdite nell'anello modifica la condizione di accoppiamento critico traslando così le lunghezze d'onda di risonanza. Questa traslazione può essere ben rilevata se la funzione di filtraggio è estremamente piccata nelle risonanze.

E' possibile introdurre un parametro che indica il grado di selettività di un

risonatore che è il fattore di qualità Q definito come:

$$Q = \frac{\lambda_{ris}}{FWHM(\lambda_{ris})} \quad (4.18)$$

in cui $FWHM(\lambda_{ris})$ rappresenta la larghezza a metà altezza del picco di attenuazione. Il fattore Q è direttamente proporzionale al tempo di vita dei fotoni all'interno dell'anello, così utilizzando strutture con un elevato fattore Q è possibile misurare una variazione nelle risonanze anche con un basso numero di fotoni in ingresso. Per risonatori con fattore di perdite α tendente ad 1, si ha una maggiore selettività nella funzione di trasmissione e perciò sono misurabili anche piccole traslazioni nelle risonanze; in questo caso si parla di *High-Q Resonators*.

E' chiaro che trovandosi in condizioni in cui è possibile modificare il fattore α di un risonatore si possano selezionare le risonanze, caratteristica utilizzabile in molte applicazioni. Se è possibile conoscere con precisione le lunghezze d'onda di risonanza di un risonatore ad anello in condizioni imperturbate, si può modificare il mezzo circostante e misurando lo spostamento delle risonanze si può risalire alla variazione d'indice di rifrazione con elevata precisione. Quest'ultimo approccio è molto interessante per applicazioni di *label-free sensing*, in cui è possibile riconoscere una determinata sostanza in funzione della variazione indotta nelle lunghezze d'onda di risonanza. Questi esempi, uniti alla capacità di fabbricare risonatori con volumi micrometrici e perciò facilmente integrabili, ha portato ad un crescente interesse verso i microrisonatori.

4.1.4 Considerazioni preliminari per l'accoppiamento dei microrisonatori

La configurazione di microrisonatori sulla quale ci si è focalizzati è stata quella di disco sopraelevato da un piedistallo, in questo modo il fattore di qualità Q viene incrementato dalla possibilità di avere un maggiore confinamento della radiazione rispetto al caso di disco superficiale.

Come già mostrato in precedenza questi microrisonatori vengono accoppiati tramite il campo evanescente di strutture guidanti. In questo lavoro di tesi sono state adottate tre diverse strategie di accoppiamento :

- *Accoppiamento tramite fibra centered-tapered*: una fibra *centered-tapered* è realizzata in modo tale da avere una parte in cui il *cladding* è gradualmente rimosso e in cui è possibile interagire con il *core* della fibra mantenendo una trasmissione tra il 50 e il 60%, vedi Figura 4.7.

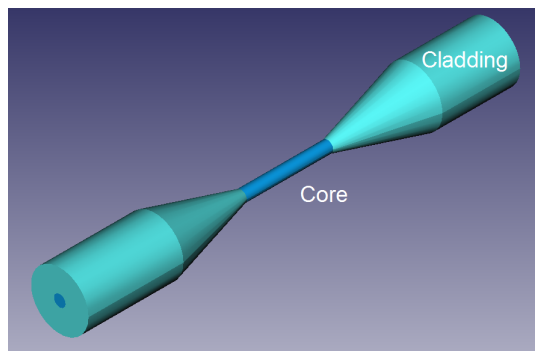


Figura 4.7: *Rappresentazione di una fibra centered-tapered in cui nella parte centrale il cladding viene progressivamente rimosso permettendo così un'interazione con il core stesso.*

L'utilizzo di questa fibra è finalizzato solamente alla caratterizzazione dei microrisonatori per stimarne il fattore di qualità Q , non sono permesse altre applicazioni.

- *Accoppiamento mediante guide d'onda ad arco*: tramite una guida d'onda ad arco è possibile inviare radiazione alla struttura a disco in modo da poter funzionare come cavità risonante.

Questa configurazione possiede alcuni vantaggi tra cui la possibilità di realizzare sia le guide d'onda che la struttura risonante in resina polimerica e la possibilità di integrazione delle strutture in un dispositivo ottico. Uno degli svantaggi principali risiede però nelle elevate perdite che hanno le guide d'onda polimeriche, descritte nei paragrafi successivi.

- *Accoppiamento tramite guide d'onda superficiali:* sono state realizzate guide d'onda sepolte nel substrato Eagle 2000 in modo da essere le più superficiali possibili, realizzando la struttura a disco sopra di esse è possibile avere un'interazione mediante campo evanescente.

Anche in questo caso si avrebbe il vantaggio di una possibile integrazione in un dispositivo ottico, inoltre guide in un substrato vetroso possiedono perdite inferiori rispetto a guide d'onda polimeriche e sono per questo preferibili. Lo svantaggio principale è nella forte caduta di campo evanescente che si ha all'interfaccia tra substrato e mezzo circostante che richiede alcuni accorgimenti in fase di fabbricazione delle strutture.

In queste tre tipologie la struttura a disco funziona come cavità ottica filtrante per le lunghezze d'onda di risonanza: in uscita dalla fibra o dalla guida ci si aspetta di rilevare uno spettro nel quale l'intensità trasmessa cala nelle condizioni di risonanza.

La larghezza a metà di altezze di questi picchi di filtraggio è direttamente correlabile al fattore di qualità Q , come già descritto in precedenza, e dipende dall'efficienza nell'accoppiamento evanescente. Per avere un'ottima interazione con il campo evanescente il fattore fondamentale da ingegnerizzare è la distanza tra la guida e la struttura a disco: infatti se questa è superiore alla lunghezza di penetrazione della coda di campo evanescente non è possibile l'accoppiamento, però può anche accadere che una distanza troppo piccola faccia sì che la radiazione si riaccoppi nella guida rendendo non rivelabile l'effetto del risonatore, vedi Figura 4.8 [28].

4.2 Fabbricazione di guide d'onda ad arco mediante TPP

Nei paragrafi seguenti vengono mostrate le geometrie di fabbricazione di strutture a disco attraverso polimerizzazione a due fotoni e delle strutture guidanti

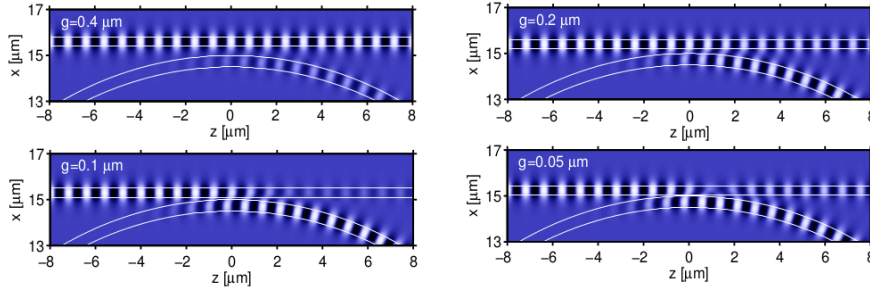


Figura 4.8: *Simulazione di accoppiamento evanescente tra guida e risonatore in cui viene progressivamente ridotta la distanza tra le strutture da $0,4\mu\text{m}$ a $0,05\mu\text{m}$. In questa simulazione l'indice di rifrazione della guida e del risonatore sono di $1,5$ mentre il mezzo circostante ha indice di rifrazione unitario, i diametri della guida e del risonatore ad anello sono di $0,5\mu\text{m}$ e il raggio di curvatura è di $15\mu\text{m}$; la lunghezza d'onda considerata è di $1,05\mu\text{m}$ che è una delle risonanze dell'anello. Con i valori precedenti si vede che le condizioni ottimali si hanno per $0,1\mu\text{m}$, mentre per distanze maggiori o inferiori non è possibile una buona rivelazione dell'effetto del risonatore [28].*

per accoppiarne radiazione in modo da funzionare come microrisonatori.

Come prima metodologia per l'accoppiamento di radiazione viene descritta quella attraverso guide d'onda ad arco mostrata in Figura 4.9:

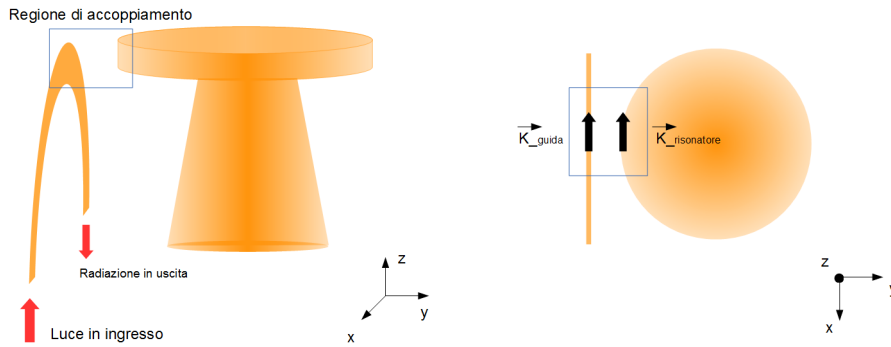


Figura 4.9: *Configurazione di microrisonatore e guida d'onda ad arco per l'accoppiamento.*

L'uso di una guida d'onda ad arco permette di inviare luce laser in prossimità del disco sovrelevato per accoppiarne radiazione. L'accoppiamento è possibile nel punto di massimo della guida ad arco in cui i vettori d'onda \vec{K}_{guida} e $\vec{K}_{risonatore}$ hanno la stessa direzione e verso.

Utilizzando la sorgente a femtosecondi per la realizzazione di una guida d'on-

da ad arco in resina è possibile fabbricare sia la struttura per l'accoppiamento di radiazione, che quella tale da funzionare come risonatore, in resina polimerica. Questa modalità di fabbricazione è molto interessante per quanto riguarda la possibilità di integrazione delle microstrutture, infatti si può pensare di realizzarle all'interno di un canale micro-fluidico.

Per poter eccitare solo il modo fondamentale o i primi vicini nel disco risonante, una prima condizione è la realizzazione di guide d'onda prossime alla condizione di monomodalità. Facendo riferimento alla frequenza normalizzata o parametro V di una struttura guidante definito come

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (4.19)$$

dove a è il raggio del *core* della guida, n_1 l'indice di rifrazione della guida e n_2 quello del *cladding*, si ha che la condizione di monomodalità è raggiunta per $V = 2.405$.

Considerando per i tre materiali polimerici utilizzati come indice $n_1 = 1.55$, $n_2 = 1$ e raggio $a \approx 1\mu m$ si è prossimi alla condizione di monomodalità utilizzando in accoppiamento sorgenti laser che emettono nell'intono di $1550nm$.

4.2.1 Parametri sperimentali

La fabbricazione di guide d'onda ad arco è stata effettuata utilizzando le resine SZ2080 con e senza fotoiniziatore e la resina SU8. Di seguito ne vengono riassunti i parametri sperimentali insieme ai diversi approcci per la loro ottimizzazione.

Guide d'onda in SZ2080-BIS

La resina SZ2080 con fotoiniziatore 4,4'bis offre la finestra di scrittura più ampia per la fabbricazione di guide d'onda ad arco stabili e senza eccessive difettosità.

La polimerizzazione delle strutture ad arco con la sorgente laser ad itterbio (@1MHz) avviene con energie per impulso nell'intervallo dai 7 ai 12 nJ con

velocità da 0,025 a 0,1 mm/s , questi parametri permettono di ottenere un arco in resina attraverso una singola traslazione del campione. Come già accennato però la risoluzione trasversale differisce di circa $3\mu m$ da quella longitudinale, in particolare per una risoluzione trasversale di circa $2\mu m$ quella longitudinale è poco maggiore di $4\mu m$.

Per rendere più omogenea la guida d'onda si è utilizzata una scrittura a scansioni multiple spaziate di $0,5\mu m$ nella direzione trasversale della guida. Si è ridotta l'energia media per impulso fino a $5nJ$ con velocità $0,1mm/s$, in questo modo le strutture rimangono stabili e con una differenza nelle dimensioni trasversale e longitudinale di circa $1\mu m$.

Con la sorgente laser in fibra di erbio (@ $80MHz$) sono stati effettuati tentativi di scrittura: in questo caso si usano energie per impulso minori nell'intorno dei $62pJ$ con velocità $0,1mm/s$ ma i valori in risoluzione sono maggiori di $1\mu m$ circa rispetto a quelli ottenuti con la sorgente in itterbio a causa del differente processo di polimerizzazione e non sono stati indagati ulteriormente.

Con questa resina non sono stati necessari altri accorgimenti per ottenere una buona riproducibilità nella fabbricazione, un esempio di guide d'onda ad arco è mostrato in Figura 4.10.

Guide d'onda in SZ2080

La resina SZ2080 senza fotoiniziatore offre una risoluzione e una qualità migliore rispetto al caso con fotoiniziatore, la stabilità delle strutture però è più critica.

Per la polimerizzazione di questa resina è stata utilizzata la sorgente laser ad itterbio (@ $1MHz$): le energie per impulso utilizzate sono nell'intervallo da 16 a $18nJ$ mentre le velocità nell'intervallo da 0,025 a $0,1mm/s$. In questo materiale il processo di polimerizzazione è più omogeneo nelle tre direzioni, infatti per una risoluzione trasversale nell'intorno di $1,3\mu m$ si ha una risoluzione trasversale di circa $2,1\mu m$.

Le strutture ad arco fabbricate in questa resina però non hanno sufficiente stabilità e sono soggette a distorsione durante lo sviluppo. Sono stati effettuati

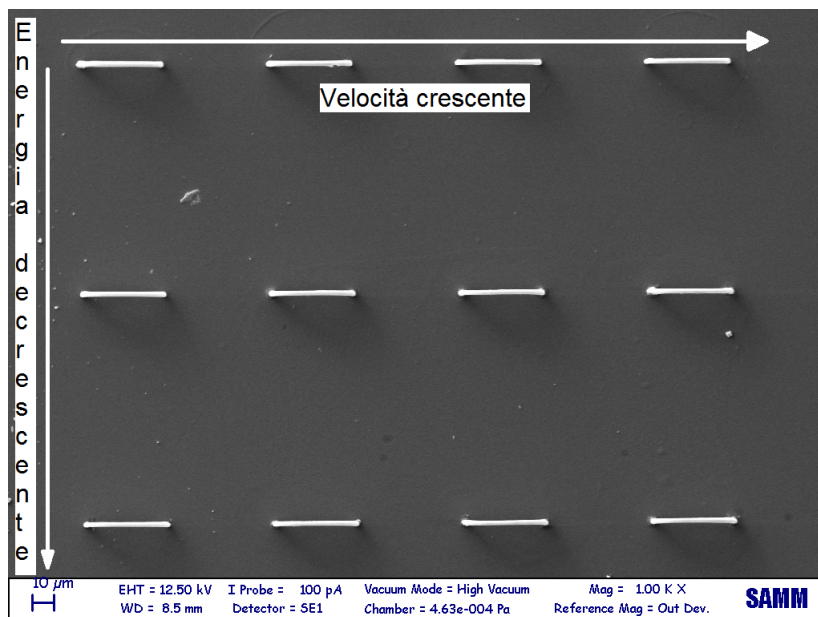


Figura 4.10: Immagine SEM delle guide d'onda ad arco in SZ2080 con fotoinziatore 4,4'bis. Dall'alto verso il basso l'energia per impulso decresce da 7 a 5 nJ mentre da sinistra a destra la velocità di traslazione cresce da 0,025mm/s fino a 0,1mm/s.

tentativi utilizzando scansioni multiple spaziate di 0,3 e 0,1 μ m ma la stabilità non è stata raggiunta.

Si è così ricorsi all'utilizzo di un mezzo arco di supporto alla struttura. La parte di supporto ha una separazione di 0,3 μ m dalla struttura principale in modo che la sua polimerizzazione non possa distorcere l'arco stesso. Le strutture sono risultate più stabili e la fabbricazione è divenuta riproducibile. In Figura 4.11 è mostrata un'immagine SEM delle strutture in SZ2080.

Guide d'onda in SU8

Con la resina SU8 sono state fabbricate guide d'onda ad arco semplici, ma anche in questo caso le strutture non erano sufficientemente stabili ed è stato necessario l'utilizzo dell'arco di supporto.

La sorgente laser che ha permesso una riproducibilità in fabbricazione delle strutture in questo materiale è stata quella in fibra di erbio (@80MHz); sono

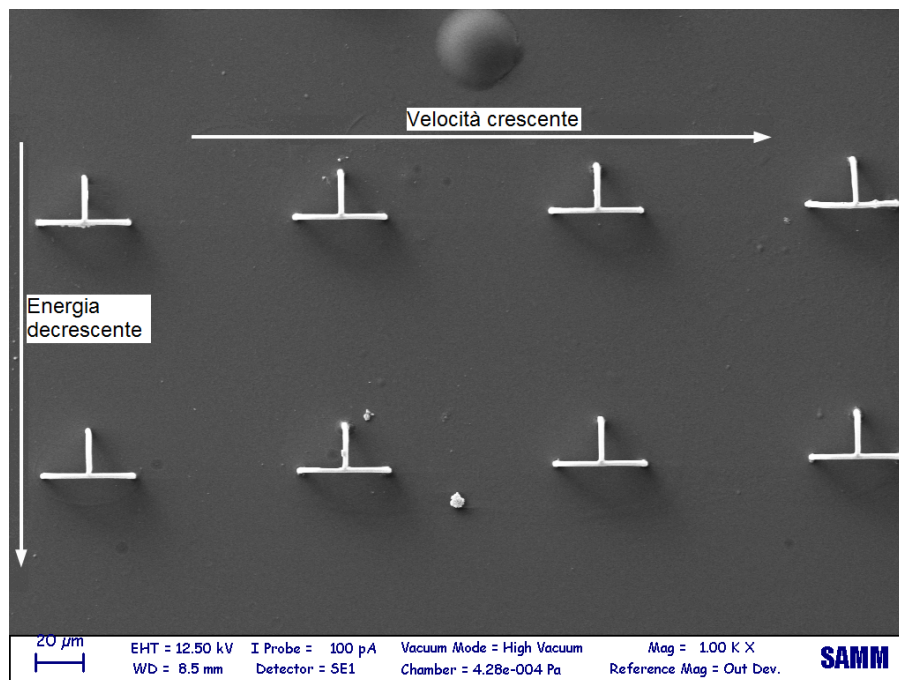


Figura 4.11: Immagine SEM delle guide d'onda ad arco in SZ2080 senza fotoiniziatore. Dall'alto verso il basso l'energia per impulso passa da 17 a 16nJ mentre la velocità di traslazione passa da 0,1 a 0,0025mm/s.

state effettuate prove anche con la sorgente laser ad itterbio (@1MHz) ma queste non hanno offerto risultati soddisfacenti e non verranno esposte.

Per la polimerizzazione di questa resina i parametri di energia per impulso sono nell'intorno dei 90pJ con velocità tra 0,05 e 0,1mm/s, con energie per impulso maggiori di 100pJ iniziano a manifestarsi effetti di danneggiamento termico anche per velocità maggiori di, mentre per energie minori di 80pJ non si ha polimerizzazione della struttura ad arco anche riducendo la velocità di traslazione a 0,15mm/s.

In questo materiale si ha una buona omogeneità nelle tre dimensioni, infatti la risoluzione trasversale è dell'ordine di 1,5μm mentre quella longitudinale è di circa 2,2μm. Alcune guide d'onda ad arco sono mostrate nell'immagine SEM in Figura 4.12.

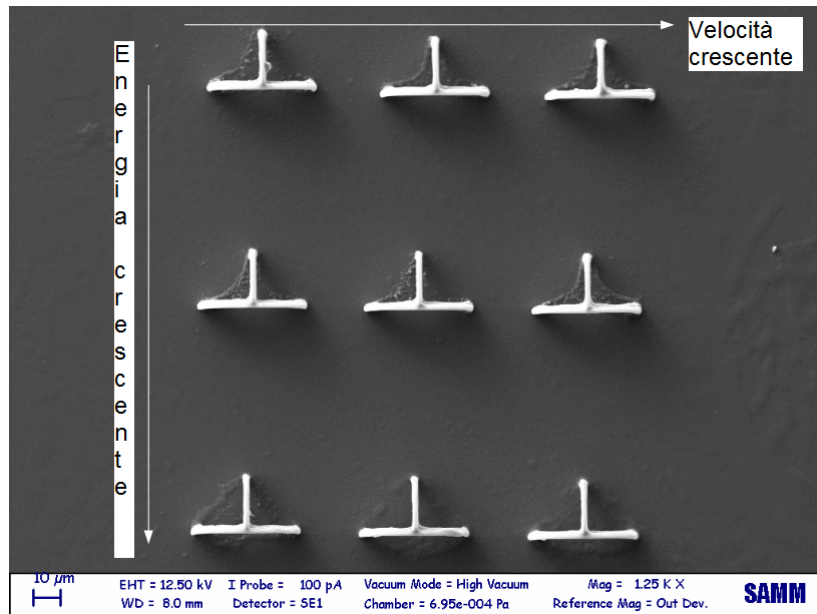


Figura 4.12: Immagine SEM delle guide d'onda ad arco in SU8. Dall'alto verso il basso si ha un incremento dell'energia per impulso da 87,5 a 93pJ, mentre da sinistra verso destra si ha un aumento della velocità di traslazione che cresce da 0,05 a 0,1mm/s.

4.2.2 Caratterizzazione delle guide d'onda polimeriche

La caratterizzazione delle guide ad arco è stata effettuata tramite misura delle perdite utilizzando come sorgenti per l'accoppiamento un laser He:Ne(@633nm) e un laser infrarosso(@1550nm). Ci si concentrerà sui risultati di accoppiamento nel caso di luce infrarossa, in cui si è vicini alla condizione di monomodalità delle guide ad arco.

Guide d'onda in resina a sé stanti fabbricate tramite polimerizzazione a due fotoni possono avere un'apertura numerica molto elevata in funzione del mezzo circostante. Si consideri l'espressione dell'apertura numerica

$$N.A. \approx \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (4.20)$$

dove n_1 è l'indice di rifrazione della guida e n_2 del mezzo circostante. Prendendo come n_2 l'indice di rifrazione dell'aria e come n_1 1,5 per la resina SZ2080 e 1,56

per la resina SU8, l'apertura numerica delle guide è prossima all'unità.

Guide con un'elevata apertura numerica sono strutture ottiche molto confinananti, per questo le perdite di inserzione vengono minimizzate utilizzando obiettivi ad alta apertura numerica. Per la caratterizzazione delle guide ad arco è stata sviluppata una particolare variante del setup di accoppiamento tramite obiettivo descritto nella sezione 2.5.1. Lo schema del sistema è mostrato in Figura 4.13: l'accoppiamento e la raccolta in uscita della guida viene effettuata con un obiettivo ad elevata apertura numerica (60X con N.A. 0,65). Il divisore di fascio è posizionato prima dell'obiettivo in modo da deviare di 90° l'uscita della guida permettendo di misurare la potenza trasmessa.

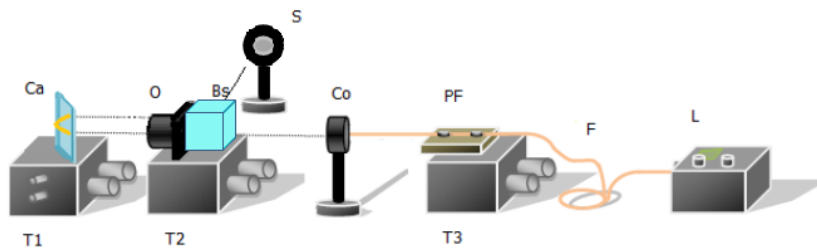


Figura 4.13: *Schema del sistema di accoppiamento delle guide d'onda in resina lanciando con obiettivo il fascio laser in ingresso e misurando la potenza trasmessa raccolta dallo stesso obiettivo. L: laser in fibra, F: fibra di lancio, PF: porta fibra, Co: collimatore, O: obiettivo di lancio e raccolta, T2 e T3: traslatori in x,y,z , T1: traslatore in x,y,z con regolazione dell'inclinazione del campione, C: campione, S: sensore ottico (misuratore di potenza o telecamera).*

Le perdite di strutture ad arco in polimero sono dovute principalmente a perdite per *scattering* superficiale,

che nei materiali polimerici sono considerate le principali e difficilmente eliminabili.

Di seguito vengono elencati brevemente i risultati della caratterizzazione delle guide ad arco fabbricate con le tre resine: sono elencate le perdite di inserzione (IL) e le perdite di propagazione (PL) avendo stimato quelle di accoppiamento con obiettivo (CL). Le perdite di Fresnel (FL) sono approssimate a $0,15dBm$ e la lunghezza delle guide ad arco considerata è di circa $56,54\mu m$.

- *Guide in SZ2080-BIS:* (Tabella 4.1)

Nel caso di accoppiamento con laser He:Ne le perdite di inserzione medie sono di $18,43dB$, confrontando il modo delle guide con un riferimento retroriflesso dal campione si stimano le perdite di accoppiamento medie in $1,74dB$ ottenendo così le perdite di propagazione di $0,60dB/\mu m$.

Per accoppiamento con radiazione infrarossa a $1550nm$ le perdite totali medie sono di $54,79dB$, quelle di accoppiamento di $5,17dB$ e quelle di propagazione di $1,56dB/\mu m$.

	He:Ne	IR@1550nm
IL[dB]	18,43	54,79
CL[dB]	1,74	5,17
PL[dB/ μm]	0,60	1,56

Tabella 4.1: *Perdite delle guide d'onda in resina SZ2080 con fotoiniziatore.*

- *Guide in SZ2080:* (Tabella 4.2)

Accoppiando le guide con laser He:Ne le perdite di inserzione sono $16,89 dB$, quelle di accoppiamento di $2,33 dB$ e quelle di propagazione medie sono di $0,54 dB/\mu m$.

Con radiazione infrarossa a $1550 nm$ invece le perdite totali sono di $33,09 dB$, quelle di accoppiamento $7,46 dB$ e quelle di propagazione di $0,80 dB/\mu m$.

	He:Ne	IR@1550nm
IL[dB]	16,89	33,09
CL[dB]	2,33	7,46
PL[dB/ μm]	0,54	0,80

Tabella 4.2: *Perdite delle guide d'onda in resina SZ2080.*

- *Guide in SU8:* (Tabella 4.3)

Per accoppiamento con laser He:Ne le perdite totali medie sono $26,40 dB$, quelle di accoppiamento sono di $3,49 dB$ e quelle di propagazione sono di $0,40 dB/\mu m$.

Invece con radiazione infrarossa a 1550 nm le perdite di inserzione sono di 35,79 dB , quelle di accoppiamento 2,20 dB e quelle di propagazione di 0,80 $dB/\mu m$.

	He:Ne	IR@1550nm
IL[dB]	26,40	35,79
CL[dB]	3,49	2,20
PL[$dB/\mu m$]	0,40	0,59

Tabella 4.3: *Perdite delle guide d'onda in resina SU8.*

Analizzando le perdite totali e le perdite di propagazione nel caso di radiazione infrarossa si nota come le guide d'onda nelle resine SZ2080 senza fotoinziatore e nelle resina SU8 abbiano i valori minori. Infatti le guide in queste due resine risultano più omogenee nelle tre direzioni e presentano una minore rugosità superficiale, permettendo così di avere delle migliori proprietà guidanti.

4.3 Fabbricazione di strutture circolari guidanti attraverso TPP

L'attività principale è stata rivolta alla fabbricazione di strutture circolari guidanti attraverso polimerizzazione a due fotoni, in particolare ci si è concentrati sulla fabbricazione di dischi sopraelevati per poter ottenere strutture in grado di funzionare come microrisonatori ad elevato fattore di qualità Q .

Di seguito sono mostrati i risultati ottenuti nella fabbricazione delle strutture con le tre resine, concentrandosi sulle geometrie ottenibili e sulle differenze principali nei diversi materiali.

4.3.1 Ottimizzazione dei parametri sperimentali

I parametri di scrittura relativi alle energie per impulso e velocità di traslazione per le tre resine sono quelli descritti nel capitolo 3, in questo paragrafo vengono esposti gli altri parametri per una fabbricazione ottimale delle strutture.

Nella realizzazione di una struttura a disco sono stati adottati inizialmente due approcci: il primo quello di fabbricare la struttura polimerizzando linee circolari concentriche con raggio crescente fino al valore desiderato, la seconda quella di polimerizzare linee rette con lunghezze variabili in modo da ottenere un cerchio, vedi Figura 4.14. Il primo metodo però presentava difetti superficiali in presenza dei punti di chiusura dello *shutter* meccanico per l'interruzione dell'irraggiamento. Si è perciò deciso di adottare il secondo approccio che ha fornito risultati migliori.

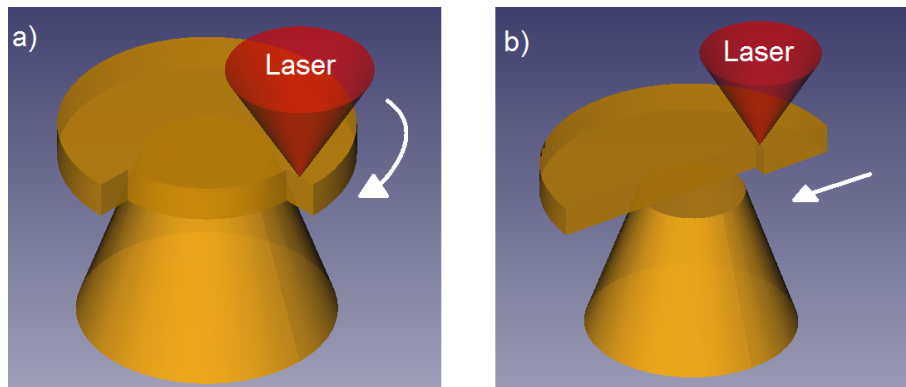


Figura 4.14: a) Realizzazione della struttura a disco tramite linee concentriche e b) tramite segmenti rettilinei accostati; la freccia bianca indica la direzione in cui procede l'irraggiamento.

Strutture in SZ2080-BIS

Per la resina SZ2080 con fotoinziatore le dimensioni trasversali per singola linea polimerizzata sono di circa $1\mu m$, per questo la separazione tra le linee nel piano è stata impostata tra gli $0,4$ e gli $0,5\mu m$. Nella realizzazione del piedistallo per rialzare il disco invece la separazione tra le linee deve considerare la dimensione longitudinale per singola linea polimerizzata pari a $3\mu m$. I piedistalli hanno dimensioni attorno ai $16\mu m$ e sono composti da dischi sovrapposti. Per le strutture a disco in questa resina si notano una rugosità superficiale maggiore ai bordi delle strutture e difetti dovuti alla fase di sviluppo, oltre alla visibilità

della separazione tra le linee realizzate durante la fabbricazione della struttura, vedi Figura 4.15:

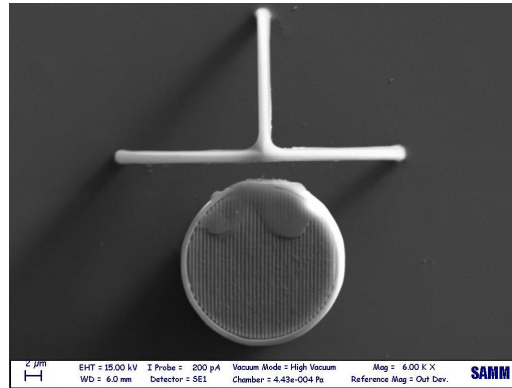


Figura 4.15: Immagine SEM di una struttura a disco rialzato e di un arco con supporto in resina SZ2080-BIS, si notano difetti al bordo e sulla superficie delle strutture.

In Figura 4.16 viene mostrata un'immagine SEM in cui si hanno diverse strutture a disco con piedistallo con guide ad arco adiacenti a diverse distanze. Si può notare che dopo lo sviluppo le guide ad arco semplici tendono ad inclinarsi verso il disco, probabilmente per attrazione elettrostatica. Per evitare queste distorsioni si è introdotto l'archetto di supporto per le guide ad arco. La fabbricazione non ha presentato ulteriori problemi ed è stato possibile realizzare guide ad arco con distanze variabili dai 2 ai $5\mu m$ rispetto ai dischi.

Strutture in SZ2080

La resina SZ2080 senza fotoiniziatore presenta dimensioni trasversali per singola linea polimerizzata inferiori a $0,8\mu m$, la separazione tra linee nel piano è così impostata tra gli 0,1 e gli $0,2\mu m$. Per il piedistallo invece la separazione è inferiore a $2\mu m$ dato che le dimensioni longitudinali in media sono di $1,8\mu m$. Con questa resina si hanno meno difetti dopo la fase di sviluppo e le strutture presentano una migliore qualità superficiale.

Sono state fabbricate strutture con geometrie differenti a partire dal diametro del disco, per avere risonanze differenti, e piedistalli di forma differente per

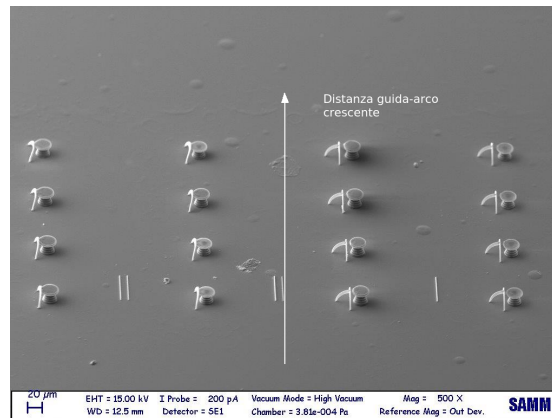


Figura 4.16: Immagine SEM di strutture a disco in resina SZ2080-BIS con guide ad arco semplici a sinistra e con guide ad arco modificate a destra. Dal basso verso l'alto incrementa la distanza tra la guida e il disco dai 2 ai 5 μ m, si nota che solo le guide ad arco con supporto non subiscono distorsioni; da sinistra a destra si incrementa l'energia per impulso.

studiare la stabilità delle strutture :

- *Strutture con diametro di 20 μ m*: mostrata in Figura 4.17 a).

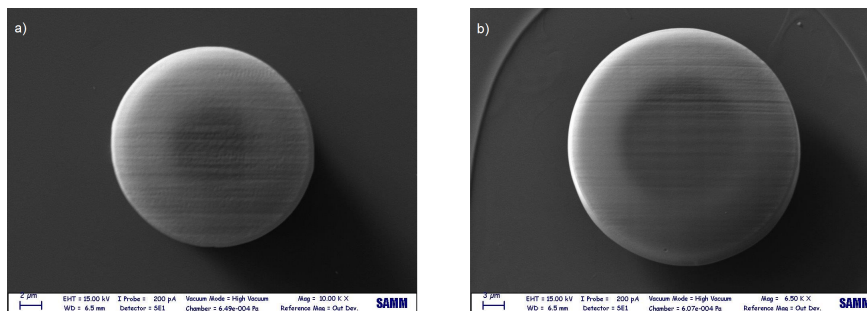


Figura 4.17: a) Immagine SEM di una struttura a disco rialzato in resina SZ2080 con diametro di circa 20 μ m e b) immagine di un disco di diametro 35 μ m.

- *Strutture con diametro di 35 μ m*: come quella in Figura 4.17 b).
- *Strutture con piedistallo a tronco di cono*: un esempio è mostrato in Figura 4.18 a)
- *Strutture con piedistallo cilindrico*: visibile in Figura 4.18 b)

Le strutture hanno mostrato una buona qualità e un'ottima stabilità in tutte queste configurazioni.

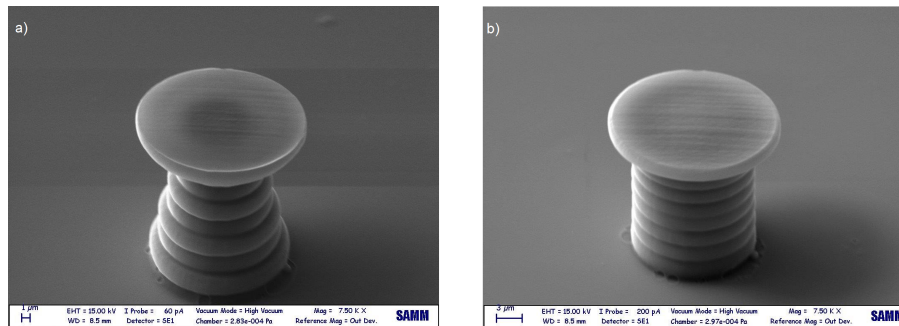


Figura 4.18: Immagine SEM di dischi rialzati da piedistalli a) a tronco di cono e b) a cilindro in resina SZ2080, il diametro dei dischi è di $20\mu\text{m}$.

Sono stati effettuati tentativi di fabbricazione di guide d'onda ad arco vicine alle strutture a disco, le guide mostrano instabilità per distanze inferiori ai $2\mu\text{m}$ e necessitano di distanze superiori per non essere distorte.

Strutture in SU8

La resina SU8 è un materiale polare, i problemi di attrazione di strutture vicine sono molto più marcati rispetto alle resine precedenti e per ottenere una separazione senza contatti sono necessarie distanze maggiori di $5\mu\text{m}$. Per l'accoppiamento dei dischi si è pensato ad una differente metodologia, rispetto a quella dell'utilizzo di guide d'onda ad arco, che verrà esposta nel paragrafo successivo.

Dato che il processo di polimerizzazione di questa resina avviene in regime termico si ha un'elevata qualità superficiale dovuta alla reazione di polimerizzazione stessa che si diffonde in modo uniforme nella regione irraggiata. Le dimensioni trasversali per singola linea polimerizzata sono dell'ordine di $1\mu\text{m}$ e la separazione imposta in fabbricazione può essere variata da $0,1$ a $0,5\mu\text{m}$ senza differenze evidenti. Le dimensioni longitudinali sono nell'ordine dei $2\mu\text{m}$ e in questo caso la separazione tra i dischi che compongono il piedistallo può essere variata da $1,3$ a $1,8\mu\text{m}$ senza causare instabilità delle strutture.

Con questi parametri di fabbricazione sono state realizzate diverse geometrie per migliorare la risposta ottica del risonatore, in particolare:

- *Variazione del diametro del disco:* sono state realizzate strutture con dischi di diametro dai 20 ai $35\mu\text{m}$, in modo da avere strutture con lunghezze d'onda di risonanza differenti, vedi Figura 4.19.

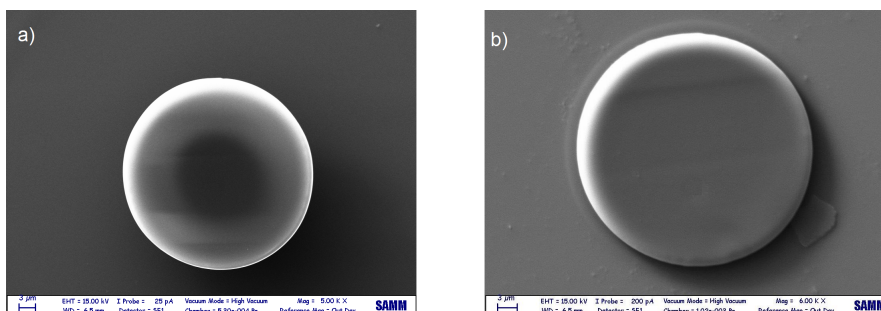


Figura 4.19: a) Immagine SEM di un disco in SU8 di diametri $20\mu\text{m}$ e b) immagine di un disco di diametro $35\mu\text{m}$.

- *Variazione della forma del risonatore:* oltre a strutture circolari sono state fabbricate strutture ellittiche, in modo da aumentare la lunghezza di interazione tra la guida d'onda ed il risonatore per migliorarne l'accoppiamento, vedi Figura 4.20.

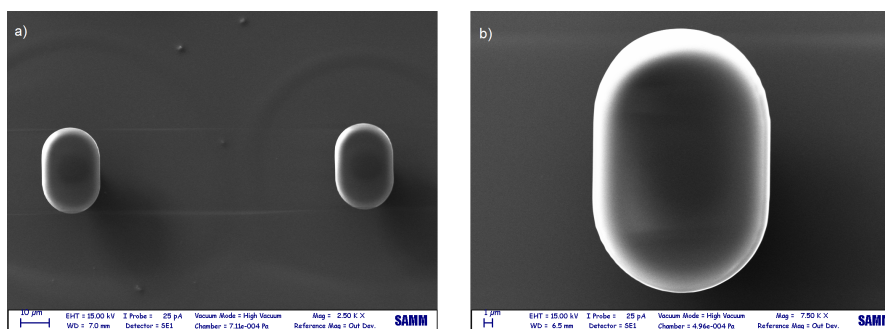


Figura 4.20: a) Immagine SEM di risonatori ellittici in SU8 e b) zoom su una di queste strutture.

- *Variazione dell'altezza del piedistallo:* sono stati fabbricati dischi con piedistalli di altezza differente, un esempio è mostrato in Figura 4.21 a). La separazione minima possibile è inferiore ai $2\mu\text{m}$, vedi Figura 4.21 b).

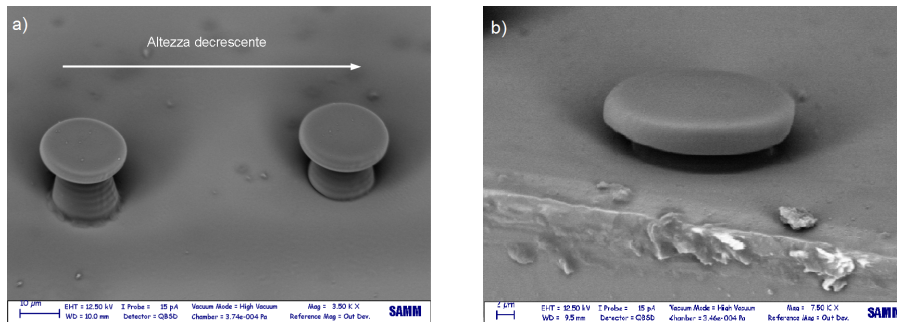


Figura 4.21: a) Immagine SEM di dischi sopraelevati da piedistalli di 10 e 8 μm e b) immagine di un disco sopraelevato da un piedistallo di dimensioni minime inferiori a 2 μm . Le scale-bar rispettive sono di 10 e 2 μm .

La qualità superficiale e in particolare la rugosità del bordo del disco sono fondamentali per avere un confinamento della radiazione, la resina SU8 è quella che offre i risultati migliori ed è la preferibile tra quelle utilizzate.

La realizzazione di guide ad arco vicine alle strutture a disco con questa resina è risultata poco riproducibile a causa dell'elevata attrazione tra le strutture che comporta distorsioni delle guide. Si è pensato così ad un differente approccio per l'accoppiamento delle strutture a disco tramite l'uso di guide superficiali in vetro.

4.4 Fabbricazione di guide d'onda superficiali in vetro

In questo paragrafo sono mostrati i passaggi per la fabbricazione di guide superficiali in vetro insieme ai risultati di fabbricazione.

Realizzando guide nel substrato Eagle 2000 il più vicino possibile alla superficie è possibile un trasferimento verso l'esterno di una parte della radiazione confinata tramite accoppiamento evanescente. Questo accoppiamento può avvenire se la coda del campo si estende fino alla struttura a disco. Uno schema della disposizione delle strutture è mostrato in Figura 4.22.

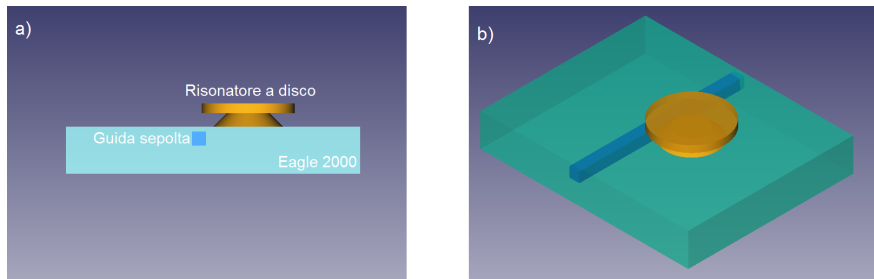


Figura 4.22: a) Schema 2D in cui si mostra un risonatore a disco su piedistallo sopra una guida sepolta, fabbricata in modo da essere il più vicino possibile alla superficie, e b) schema 3D della stessa configurazione.

I passaggi di fabbricazione in questo caso divengono due e si utilizza la configurazione a "sandwich" descritta nella sezione 3.2.1:

1. Scrittura di guide superficiali nel substrato Eagle 2000
2. Deposizione, scrittura e sviluppo delle strutture in resina sopra il substrato

4.4.1 Parametri sperimentali

La fabbricazione delle guide d'onda superficiali è stata effettuata tramite la seconda armonica della sorgente laser ad itterbio ($\lambda 515nm$). L'obiettivo utilizzato per la focalizzazione del fascio d'irraggiamento è un 50X con apertura numerica 0,6.

Guide superficiali in grado di guidare radiazione visibile a $632nm$ sono fabbricabili con energie per impulso a partire da $60nJ$ con velocità di traslazione di $20mm/s$, queste guide però non confinano radiazione infrarossa. I parametri di energia per impulso utilizzati per avere buone proprietà di confinamento di luce a $1550nm$ sono nell'intervallo dai 120 ai $150nJ$ con velocità di traslazione del campione dai 20 ai $40mm/s$. Per energie inferiori ai $110nJ$ le caratteristiche di confinamento non sono ottimali, mentre per energie maggiori di $150nJ$ si incorre in danneggiamenti termici della guida. I parametri sono riassunti in Tabella 4.4.

In Figura 4.23 è mostrata un'immagine della sezione longitudinale di una guida monomodale per luce visibile e di una per luce infrarossa. La guida per il

	Energia per impulso	Velocità di traslazione
Debole confinamento	$110nJ$	$20mm/s$
Confinamento ottimale	$120-140nJ$	$20-40mm/s$
Danneggiamento guida	$150nJ$	$40mm/s$

Tabella 4.4: Parametri di scrittura di guide superficiali per confinamento di radiazione infrarossa (@1550nm) nel substrato Eagle 2000.

confinamento nell'infrarosso ha una forma allungata nella direzione di incidenza del fascio di irraggiamento, mentre la guida per il visibile risulta più omogenea.

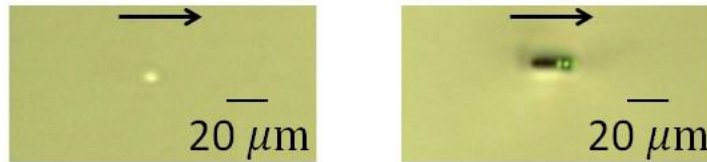


Figura 4.23: Immagine della sezione longitudinale di una guida per confinamento di radiazione visibile (a sinistra) e di una per confinamento di radiazione infrarossa (a destra). La freccia indica la direzione di incidenza del fascio di scrittura.

Al fine di avere una fabbricazione riproducibile di guide superficiali si è approssimata la superficie del campione attraverso una curva quadrica. Questo perché il substrato in vetro non è perfettamente piano ed eventuali curvature devono essere tenute in considerazione durante la fabbricazione. La guida viene realizzata con una traslazione del campione tale da seguire al primo ordine la curva quadrica approssimante la superficie.

La profondità delle guide è stata variata dai 14 ai $5\mu m$, quella più vicina alla superficie senza incorrere in difetti è prossima ai $7\mu m$. Per profondità minori si incorre in bruciature della parte guidante stessa a causa della non simmetria nella forma della guida, vedi Figura 4.24. Questa è la limitazione principale nella fabbricazione di guide superficiali per radiazione infrarossa.

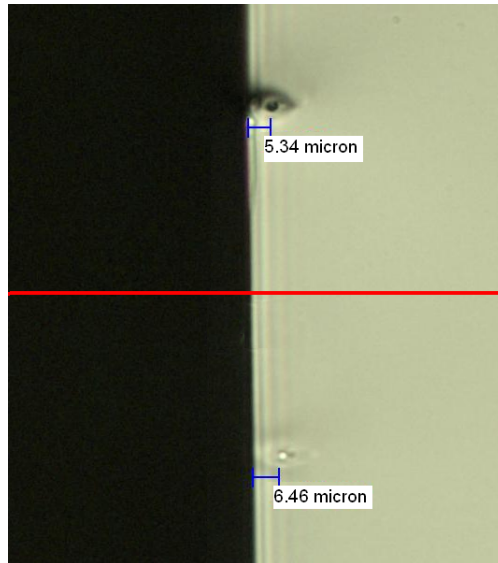


Figura 4.24: Immagine a microscopio ottico della sezione longitudinale di un campione con guide superficiali. In basso la profondità impostata da programma è di $7\mu\text{m}$ mentre in alto è di $6\mu\text{m}$. Per profondità minori di $7\mu\text{m}$ si incorre in danneggiamenti e bruciature.

4.4.2 Caratterizzazione delle guide d'onda

La caratterizzazione delle guide d'onda superficiali è stata effettuata utilizzando lo schema di accoppiamento con fibra riportato in sezione 2.5.1 .

Siccome la modifica dell'indice di rifrazione del substrato nell'ordine di $10^{-2}/10^{-3}$, le guide hanno un'apertura numerica bassa, il che permette la raccolta con un obiettivo 16X con apertura numerica 0,32.

Le perdite delle guide sono state misurate utilizzando luce infrarossa a 1550 nm (Tabella 4.5): Considerando guide superficiali di profondità tra i 7 e i $10\mu\text{m}$ le perdite medie totali sono di $3,85\text{ dB}$, quelle di accoppiamento medie di $2,20\text{ dB}$ e quelle di propagazione di $0,74\text{ dB/cm}$. Si sono approssimate le perdite di Fresnel a $1,5\text{ dB}$ e si è considerata una lunghezza delle guide di circa $1,9\text{ cm}$.

	IR@1550nm
IL[dB]	3,85
CL[dB]	2,20
PL[dB/cm]	0,64

Tabella 4.5: Perdite delle guide d'onda superficiali.

I modi delle guide sono abbastanza simmetrici, con in media un diametro di $13\mu m$ lungo la direzione trasversale mentre di $15\mu m$ in direzione longitudinale. In Figura 4.25 è mostrato il modo della fibra in ingresso insieme al modo della guida.

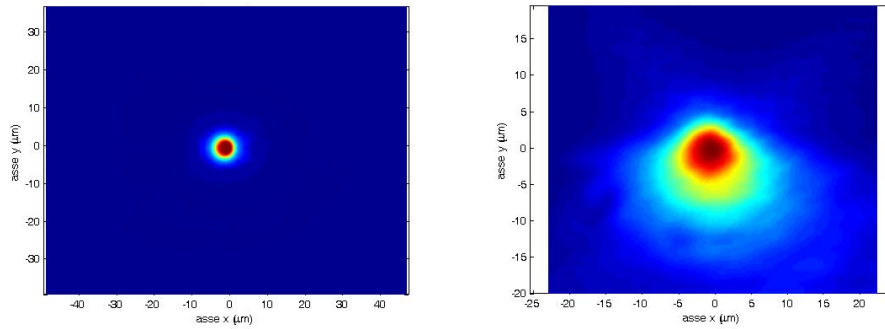


Figura 4.25: a) Immagine del modo della fibra in ingresso (diametro $10,4\mu m$) e b) modo di una guida superficiale a $7\mu m$ di profondità.

4.4.3 Strutture accoppiate mediante guide d'onda superficiali

Per poter accoppiare radiazione all'interno dei dischi si è pensato di fabbricare le strutture rialzate da un piedistallo di dimensioni minime rispetto alla superficie in modo da poter interagire con le guide nel substrato.

Se si considera la lunghezza di estensione della coda di campo evanescente

$$d_p = \frac{\lambda}{2 * \pi * \sqrt{(\text{sen}\theta)^2 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (4.21)$$

dove θ è l'angolo di incidenza normale alla superficie, n_1 è l'indice di rifrazione della guida e n_2 del mezzo circostante, nel caso di $n_2 = 1$, $n_1 = 1.5$, $\lambda = 1.55\mu m$ e θ di poco maggiore dell'angolo critico $\theta_c = \text{sen}^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \approx 42^\circ$ si ha d_p dell'ordine di $1\mu m$. Più precisamente, per $\theta = \theta_c$ si ha $d_p = 4,3\mu m$, siccome questa condizione è difficilmente raggiungibile l'angolo di incidenza normale alla superficie è però maggiore dell'angolo critico. Si ha che per valori di θ compresi

tra 90° e θ_c l'estensione della coda evanescente d_p passa da $400nm$ a più di un micrometro. Visto che la separazione minima possibile con la resina SU8 è di circa $1\mu m$ l'accoppiamento evanescente potrebbe essere una delle problematiche più rilevanti.

Nelle misure effettuate con la sorgente tunabile nell'infrarosso, descritta nella sezione 2.5.2, non sono state rivelate le risonanze delle strutture a disco. Le motivazioni e le possibili soluzioni sono esposte in seguito:

- *Bassa efficienza nell'accoppiamento evanescente*: la distanza della struttura a disco dalla superficie minima realizzata è inferiore ai $2\mu m$ e può non permettere un buon trasferimento di radiazione per campo evanescente. Per questo tra gli sviluppi futuri si cercherà di ridurre questa separazione modificando i parametri di fabbricazione in modo da realizzare dischi stabili a distanze minori di $1\mu m$. Una prima strategia sarà quella di fabbricare i dischi inclinati, come mostrato nello schema in Figura 4.26 a). La geometria del risonatore sarà tale per cui il disco toccherà la superficie del substrato in prossimità della guida sepolta. In questo caso il campo evanescente dovrà propagare per pochi micrometri all'interno del substrato prima di arrivare alla struttura risonante. In Figura 4.26 b) è mostrata un'immagine SEM di una delle prime strutture fabbricate, il processo è in fase di miglioramento.

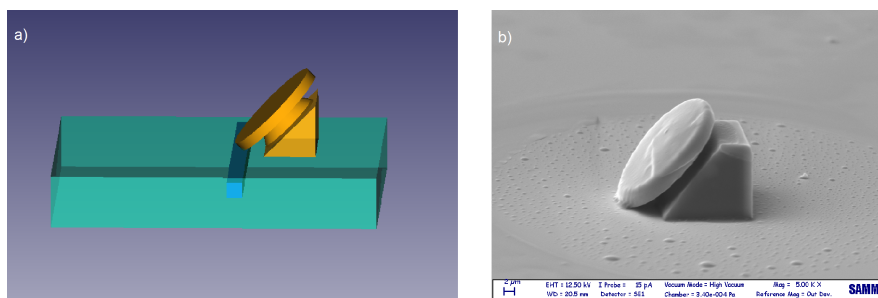


Figura 4.26: a) Schema di una struttura a disco inclinato di 45° posta sopra una guida d'onda e b) immagine SEM di una delle prime strutture così realizzate.

- *Qualità superficiale al bordo della struttura non ottimale*: il confinamento

della radiazione all'interfaccia del disco con il mezzo circostante è massima solo se la rugosità del bordo è minima. Sottoporre le strutture a trattamenti termici in cui si ha riscaldamento del materiale, potrebbe ridurre la rugosità superficiale della struttura grazie ad effetti di rimodellazione dei legami polimerici. Riscaldando le strutture fino a $95^{\circ}C$ per circa un minuto ha mostrato risultati promettenti, come si può vedere in Figura 4.27 dove sono a confronto i bordi di due strutture identiche di cui una sottoposta a questo trattamento.

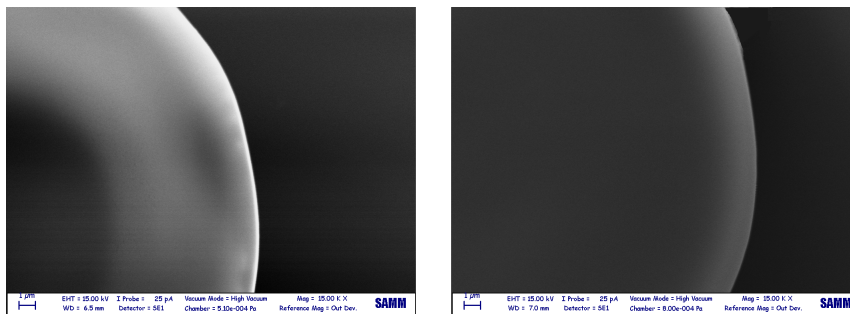


Figura 4.27: Immagine SEM del bordo di una struttura a disco senza trattamento termico dopo lo sviluppo e del bordo di una sottoposta a riscaldamento a $95^{\circ}C$ per circa un minuto.

Questo processo è molto delicato poiché una temperatura eccessiva (anche maggiore di circa $20^{\circ}C$) indebolirebbe di molto le strutture causando deformazioni indesiderate.

- *Possibile interferenza multimodale:* i modi supportati dalla struttura a disco variano in funzione della polarizzazione e tra loro può avvenire interferenza distruttiva. Nelle misure è stata utilizzata luce polarizzata per l'eccitazione dei soli modi TE all'interno del disco, se la cavità però non è monomodale può accadere che vengano eccitati anche i modi primi vicini a quello fondamentale. La loro interferenza può ridurre la probabilità di accoppiamento tra la coda evanescente del modo della guida e il modo della struttura a disco. Tra gli sviluppi futuri si cercherà di ridurre le

dimensioni longitudinali della struttura a disco per eliminare gli effetti di multimodalità nella cavità.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state presentate microfabbricazioni attraverso polimerizzazione a due fotoni per la realizzazione di microrisonatori ottici.

Sono stati descritti i passaggi di fabbricazione in tre resine polimeriche differenti sottolineando le principali caratteristiche e proprietà. La fabbricazione dei campioni in resina richiede dei passaggi di preparazione sia prima che dopo l'irraggiamento, questo ha richiesto un ampio lavoro di ottimizzazione per rendere riproducibile il processo in tutte le sue fasi. Particolare attenzione è stata data ai parametri sperimentali per l'irraggiamento mediante laser a femtosecondi, in modo da ottenere strutture stabili attraverso TPP con buona risoluzione nelle tre dimensioni. Per le tre resine sono indicati i regimi di irraggiamento per cui si ha instabilità delle strutture, polimerizzazione ottimale e infine danneggiamento termico. Il materiale che ha fornito i risultati migliori per questo tipo di lavorazioni è stato la resina SU8, con cui si sono ottenute strutture ad elevata qualità.

Sono stati mostrati anche i risultati di fabbricazione e caratterizzazione di strutture ottiche guidanti tali da accoppiare radiazione nel risonatore, tra cui guide d'onda ad arco in resina polimerica e guide superficiali in vetro. Per le guide d'onda in resina sono indicati i parametri sperimentali e le strategie adottate al fine di ottenere una fabbricazione ottimale, mentre per le guide d'onda in vetro sono mostrati i parametri di irraggiamento e i risultati di fabbricazione per poter ottenere guide sepolte le più prossime alla superficie.

Siccome non è stato possibile validare il funzionamento dei microrisonatori

con le strutture realizzate per l'accoppiamento, sono state proposte alternative per effettuare miglioramenti negli sviluppi futuri sia per quanto riguarda le strutture per l'accoppiamento che per i microrisonatori stessi. In particolare si è pensato ad una modifica della geometria dei risonatori per permettere un accoppiamento migliore e l'utilizzo di trattamenti termici per migliorarne la qualità superficiale.

Appendice A

Microrisonatori utilizzati per *label-free sensing*

Il monitoraggio ottico di specie chimiche e biologiche è uno degli argomenti più importanti nel campo della fotonica per l'elevato numero di applicazioni pratiche che può conseguire e che spaziano dall'ambiente alla biomedicina.

In generale si hanno due protocolli di implementazione per questo tipo di analisi:

- *Rivelazione in fluorescenza*
- *Rivelazione senza l'uso di coloranti (Label-Free Detection)*

Nel caso di rivelazione in fluorescenza, le molecole da analizzare sono marcate con coloranti fluorescenti; in base all'intensità di fluorescenza si può dedurre la presenza o meno delle molecole. Questo tipo di indagine è molto sensibile, con limiti di rivelazione fino alla singola molecola, ma richiede processi di funzionalizzazione e marcatura delle molecole che possono interferire con i loro meccanismi biologici. In contrasto, nella rivelazione *label free*, le molecole sono rivelate nella loro forma naturale sfruttando fenomeni indotti dalla presenza delle molecole. Questo protocollo è relativamente semplice e poco costoso da implementare, e permette analisi di tipo quantitativo.

L'uso di microrisonatori come rivelatori per applicazioni di *sensing* risiede nel fatto che le lunghezze d'onda di risonanza subiscono una traslazione se si modifica il mezzo circostante alla cavità. Questa traslazione è direttamente correlabile con la variazione d'indice di rifrazione rispetto alle condizioni iniziali e inversamente proporzionale al fattore di qualità Q del risonatore [23]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{\delta\lambda_{ris}}{\lambda_{ris}} = \frac{\delta n_{eff}}{n_{eff}}. \quad (\text{A.1})$$

Se il fattore di qualità Q del microrisonatore è molto elevato, nell'intervallo di $10^6 - 10^8$, lo spostamento nelle lunghezze d'onda di risonanza rilevabile è nell'ordine delle decine o centinaia di picometri. E' stata verificata la possibilità di rilevare una variazione di indice di rifrazione pari a $10^{-7} RIU$ (*refractive index unit*) [30] direttamente correlabile alla presenza di poche parti per milione delle molecole da rivelare.

Microrisonatori ad anello ad elevato fattore di qualità Q hanno capacità di rivelazione analoghe a quella di plasmoni superficiali, metodologia detta *SPR (Surface Plasmon Revelation)*. Quest'ultimi hanno limiti di rivelazione di $10^{-7}-10^{-8} RIU$ [30], tali che rendono la SPR una delle tecniche di rivelazione più precisa. Anche se le modalità di eccitazione e rivelazione di plasmoni superficiali sono molteplici, questo tipo di analisi ha alcuni svantaggi rispetto all'utilizzo di microrisonatori: innanzitutto la rivelazione di un plasmone risente molto delle perdite della strumentazione per la misura, inoltre il plasmone stesso ha una piccola lunghezza di penetrazione all'interno del mezzo circostante. Questi due fattori costringono ad una ingegnerizzazione dei dispositivi per effettuare misure SPR di gran lunga più complicata rispetto a quelli che utilizzano le microcavità risonanti.

Uno dei più importanti vantaggi dei microrisonatori è la capacità di integrare questi dispositivi all'interno di chip con canali microfluidici: il fluido da analizzare o la soluzione contenente le molecole può essere inviata direttamente nella zona in cui si trova il microrisonatore permettendone la rivelazione.

Le configurazioni esplorate in questa tesi permetterebbero l'integrazione dei microrisonatori all'interno di un dispositivo microfluidico secondo le tipologie mostrate di seguito. La prima prevede la realizzazione di un *chip* ibrido in vetro-plastica: per prima cosa si scrivono guide sepolte prossime alla superficie del substrato vetroso, poi si fabbrica il microrisonatore; infine il *chip* viene ricoperto da un rivestimento in PDMS a forma di canale microfluidico ottenendo lo schema mostrato in Figura A.1 a). Nella seconda invece il microrisonatore viene fabbricato direttamente all'interno di un microcanale in un *chip* di vetro insieme a guide d'onda in resina per l'accoppiamento; la configurazione è detta "Ship in a Bottle", vedi Figura A.1 b). Queste due geometrie mostrano come l'integrazione dei microrisonatori all'interno di dispositivi ottici permetta di realizzare dei veri e propri *Lab On a Chip* per *Label-free Sensing*.

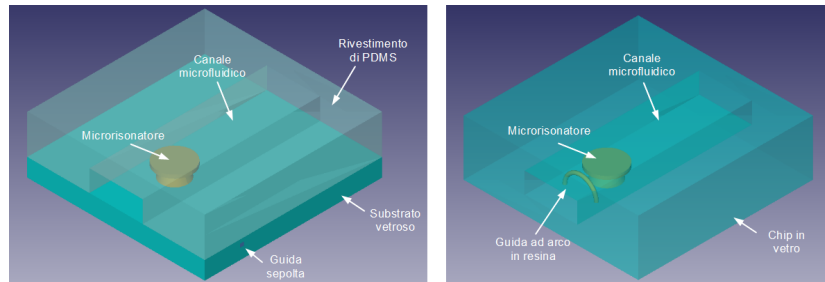


Figura A.1: a) Schema di integrazione di un microrisonatore all'interno di un canale microfluidico realizzato con un rivestimento di PDMS, l'accoppiamento di radiazione viene effettuato tramite guida sepolta nel substrato vetroso. b) Schema di integrazione di un microrisonatore all'interno di un microcanale realizzato in un chip in vetro, l'accoppiamento avviene mediante guide d'onda ad arco; le strutture in questo caso vengono fabbricate direttamente all'interno del canale microfluidico.

Ringraziamenti

Ringrazio il Dott. Roberto Osellame, mio relatore, per avermi dato l'opportunità di svolgere la tesi presso i laboratori di ricerca del Dipartimento di Fisica del Politecnico e per avermi offerto preziosi consigli durante questa attività.

Un grande ringraziamento lo rivolgo alla Dott.ssa Rebeca Martinez, mia correlatrice, per avermi seguito con pazienza in questi mesi, per avermi offerto la sua esperienza e il suo prezioso aiuto nell'attività sperimentale, senza dimenticare il duro lavoro di lettura della tesi; non ce l'avrei fatta senza la sua positività.

Un ringraziamento sentito va ad Arianna, che mi ha seguito e dato tutta la sua disponibilità nell'insegnarmi l'arte della polimerizzazione a due fotoni e dell'accoppiamento di guide d'onda.

Ringrazio i miei compagni di lavoro in laboratorio: ringrazio Andrea per aver sopportato i miei sbalzi d'umore e per tutte le ore che ha dovuto trascorrere al buio per non rovinare i miei campioni. Ringrazio Diego per avermi fatto scoprire nuovi generi musicali che hanno reso più leggere le ore di lavoro. Ringrazio Daniel per avermi fatto divertire e per aver cercato di risollevarmi il morale nei momenti difficili in laboratorio. Ringrazio Vanessa, che ha affrontato le difficoltà della polimerizzazione a due fotoni come me.

Ringrazio le persone che ho incontrato in laboratorio: ringrazio Giacomo, per l'aiuto offerto spontaneamente e per le risate che ci siamo fatti durante le pause. Ringrazio Petra, per la sua disponibilità, onestà e semplicità che ha dimostrato in questi mesi. Ringrazio Tommaso, che ha sempre cercato di offrire una soluzione ai miei problemi di programmazione. Ringrazio Riccardo, per il supporto morale che mi ha fornito durante l'attività. Ringrazio il Dott. Andrea Crespi, grazie ai suoi preziosi consigli ho potuto evitare molti errori sperimentali. Ringrazio la Dott.ssa Francesca Bragheri, per la sua cordialità e capacità di trasmettere motivazione nel lavoro. Ringrazio il Dott. Shane Eaton, per la sua esperienza nella polimerizzazione a due fotoni e nella fabbricazione di guide d'onda.

Ringrazio i miei colleghi in questi anni di politecnico: ringrazio Luca, Iacopo, Davide, Andrea, Mauro, Riccardo e Marcello, con i quali ho trascorso le lunghe ore di lezione con il sorriso.

I ringraziamenti più sentiti sono per la mia fidanzata Cristina, che mi ha supportato in questi anni e che ha sempre cercato di rendermi felice affrontando con me i vari problemi della vita.

Ringrazio la mia famiglia per aver creduto sempre in me, per avermi aiutato in tutti i modi possibili e per non aver mai ostacolato le mie scelte in questi anni.

Bibliografia

- [1] Maria Farsari, Maria Vamvakaki, and Boris N Chichkov. Multiphoton polymerization of hybrid materials. *Journal of Optics*, 12(12):124001, 2010.
- [2] Kwang-Sup Lee, Ran Hee Kim, Dong-Yol Yang, and Sang Hu Park. Advances in 3d nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization. *Progress in Polymer Science*, 33(6):631 – 681, 2008.
- [3] Satoshi Kawata, Hong-Bo Sun, Tomokazu Tanaka, and Kenji Takada. Finer features for functional microdevices. *Nature*, 412(6848):697–698, 2001.
- [4] Tommaso Baldacchini. *Three-Dimensional Microfabrication by Two-Photon Polymerization*, pages 107–140. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [5] Hong-Bo Sun and Satoshi Kawata. *Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication*, pages 169–273. Springer, 2004.
- [6] Kwang-Sup Lee, Dong-Yol Yang, Sang Hu Park, and Ran Hee Kim. Recent developments in the use of two-photon polymerization in precise 2d and 3d microfabrications. *Polymers for advanced technologies*, 17(2):72–82, 2006.
- [7] Aleksandr Ovsianikov and Boris N Chichkov. *Two-Photon Polymerization—High Resolution 3D Laser Technology and Its Applications*, pages 427–446. Springer, 2008.
- [8] Alexander Szameit, Felix Dreisow, Thomas Schreiber, Stefan Nolte, Andreas TRnnermann, et al. Nonlinear refractive index of fs-laser-written waveguides in fused silica. *Optics Express*, 14(6):2151–2157, 2006.
- [9] JW Chan, Thomas Huser, S Risbud, and DM Krol. Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses. *Optics Letters*, 26(21):1726–1728, 2001.
- [10] Sung-Hak Cho, Hiroshi Kumagai, and Katsumi Midorikawa. In situ observation of dynamics of plasma formation and refractive index modification in silica glasses excited by a femtosecond laser. *Proc. SPIE*, 4830:557–566, 2003.
- [11] Shane Eaton, Haibin Zhang, Peter Herman, Fumiyo Yoshino, Lawrence Shah, James Bovatsek, and Alan Arai. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate. *Optics Express*, 13(12):4708–4716, 2005.

- [12] Roberto Osellame, Stefano Taccheo, Marco Marangoni, Roberta Ramponi, Paolo Laporta, Dario Polli, Sandro De Silvestri, and Giulio Cerullo. Femtosecond writing of active optical waveguides with astigmatically shaped beams. *J. Opt. Soc. Am. B*, 20(7):1559–1567, Jul 2003.
- [13] Jiaren Liu, Zhiyi Zhang, Costel Flueraru, Xingping Liu, Shoude Chang, and Chander P Grover. Waveguide shaping and writing in fused silica using a femtosecond laser. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 10(1):169–173, 2004.
- [14] Martin Ams, GD Marshall, DJ Spence, MJ Withford, et al. Slit beam shaping method for femtosecond laser direct-write fabrication of symmetric waveguides in bulk glasses. *Opt. Express*, 13(15):5676–5681, 2005.
- [15] Matthias Will, Stefan Nolte, Boris N Chichkov, and Andreas Tünnermann. Optical properties of waveguides fabricated in fused silica by femtosecond laser pulses. *Applied Optics*, 41(21):4360–4364, 2002.
- [16] M Ams, GD Marshall, and MJ Withford. Study of the influence of femtosecond laser polarisation on direct writing of waveguides. *Opt. Express*, 14(26):13158–13163, 2006.
- [17] Peter G Kazansky, Weijia Yang, Erica Bricchi, James Bovatsek, Alan Arai, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura, and Kazuyuki Hirao. Quill writing with ultrashort light pulses in transparent materials. *Applied physics letters*, 90(15):151120–151120, 2007.
- [18] S. Nolte, M. Will, J. Burghoff, and A. Tuennermann. Femtosecond waveguide writing: a new avenue to three-dimensional integrated optics. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 77:109–111, 2003.
- [19] AM Kowalevicz, V Sharma, EP Ippen, James G Fujimoto, and K Mino-shima. Three-dimensional photonic devices fabricated in glass by use of a femtosecond laser oscillator. *Optics letters*, 30(9):1060–1062, 2005.
- [20] Robert R Thomson, Henry T Bookey, Nicholas D Psaila, Amanda Fender, Stuart Campbell, William N Macpherson, James S Barton, Derryck T Reid, and Ajoy K Kar. Ultrafast laser inscription of a three-dimensional fan-out device for multicore fiber coupling applications. In *Quantum Electronics and Laser Science Conference*. Optical Society of America, 2008.
- [21] Andrea Crespi, Yu Gu, Bongkot Ngamsom, Hugo J. W. M. Hoekstra, Chaitanya Dongre, Markus Pollnau, Roberta Ramponi, Hans H. van den Vlek-kert, Paul Watts, Giulio Cerullo, and Roberto Osellame. Three-dimensional mach-zehnder interferometer in a microfluidic chip for spatially-resolved label-free detection. *Lab Chip*, 10:1167–1173, 2010.
- [22] Alexander Killi, Andy Steinmann, Jochen Dorring, Max J. Lederer, Daniel Kopf, and Uwe Morgner. Microjoule femtosecond laser pulses from a cavity-dumped yb:kyw oscillator. *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science and Photonic Applications Systems Technologies*, page CTuI3, 2005.

- [23] Chung-Yen Chao, Wayne Fung, and L Jay Guo. Polymer microring resonators for biochemical sensing applications. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 12(1):134–142, 2006.
- [24] Quan Sun, Saulius Juodkazis, Naoki Murazawa, Vygantas Mizeikis, and Hiroaki Misawa. Freestanding and movable photonic microstructures fabricated by photopolymerization with femtosecond laser pulses. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20(3):035004, 2010.
- [25] Mangirdas Malinauskas, Albertas Žukauskas, Gabija Bičkauskaitė, Roaldas Gadonas, and Saulius Juodkazis. Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses. *Opt. Express*, 18(10):10209–10221, May 2010.
- [26] Joachim Fischer, Jonathan B Mueller, Johannes Kaschke, Thomas JA Wolf, Andreas-Neil Unterreiner, and Martin Wegener. Three-dimensional multi-photon direct laser writing with variable repetition rate. *Optics express*, 21(22):26244–26260, 2013.
- [27] Jeng-Hao Pai, Yuli Wang, Gina To’A Salazar, Christopher E Sims, Mark Bachman, GP Li, and Nancy L Allbritton. Photoresist with low fluorescence for bioanalytical applications. *Analytical chemistry*, 79(22):8774–8780, 2007.
- [28] KR Hiremath, R Stoffer, and M Hammer. Modeling of circular integrated optical microresonators by 2-d frequency domain coupled mode theory. *Optics communications*, 257(2):277–297, 2006.
- [29] Amnon Yariv. Critical coupling and its control in optical waveguide-ring resonator systems. *IEEE Photonics Technology Letters*, 14(4):483–485, 2002.
- [30] Xudong Fan, Ian M White, Siyka I Shopova, Hongying Zhu, Jonathan D Suter, and Yuze Sun. Sensitive optical biosensors for unlabeled targets: A review. *analytica chimica acta*, 620(1):8–26, 2008.