

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Fisica



Realizzazione di una sorgente di luce coerente per Lab-On-a-Chip optofluidici

Relatore: Prof. Guglielmo LANZANI
Correlatore: Dott. Luigino CRIANTE

Tesi di Laurea di:
Silvio BONFADINI
Matr. 804807

Anno Accademico 2014-2015

“It is during our darkest moments that we must focus to see the light.”
Aristotele Onassis

Ringraziamenti

Innanzitutto vorrei ringraziare il Prof. Guglielmo Lanzani che mi ha dato l'opportunità di lavorare presso IIT@Polimi-CNST e di fare un'esperienza significativa sia a livello lavorativo che personale.

Uno speciale ringraziamento va al mio supervisor, Dott. Luigino Criante, che mi ha seguito in questi otto mesi di tesi, supportandomi nell'attività di ricerca e durante la scrittura della tesi, offrendo la sua esperienza e aiutandomi per ogni problema o dubbio. Ringrazio Sara Lo Turco e Simone Varo, che in questo periodo sono stati un aiuto prezioso e mi hanno insegnato l'arte della scrittura a femtosecondi.

Un ringraziamento va anche al Dott. Mario Caironi e il Prof. Francesco Simoni con i quali ho collaborato per la realizzazione del progetto di tesi, e specialmente ringrazio Sadir Bucella e Paolo Spegni i quali sono stati un supporto fondamentale per la buona riuscita del lavoro. E ringrazio anche tutte le persone dell'IIT che hanno reso piacevole questa esperienza.

Voglio esprimere profonda gratitudine ai miei genitori i quali mi hanno supportato economicamente e moralmente in questo percorso di studi e per tutte le lezioni di vita che mi hanno reso la persona che sono oggi. Ringrazio mia sorella per avermi sopportato ed essermi stata a fianco in questi anni. Voglio anche ringraziare i miei nonni, gli zii Fabrizia e Renzo e tutta la famiglia per gli insegnamenti che mi hanno dato e per il supporto morale. Ringrazio particolarmente i cugini Francesco e Fabrizio per avermi accompagnato nelle nostre pazze avventure sportive.

Un ringraziamento va anche a tutti gli amici che hanno condiviso con me questa esperienza: Emanuela che mi ha sopportato in questi anni di convivenza a Milano; Valentina e Sabrina che mi sono vicine dai tempi del liceo; Fabrizio, Mara e Fabio i quali sono stati un esempio e un aiuto nello studio oltre a condividere bei momenti fuori dall'università; Marco, Tommaso, Andrea, Francesca, Margherita, Alessandro, con i quali ho trascorso le lunghe ore di lezione con il sorriso e fatto ottime abbuffate; Giovanni, Valeria, Michele e Matteo che hanno condiviso con me l'esperienza di tesi.

Indice

Ringraziamenti	i
Elenco delle Figure	vi
Elenco delle Tabelle	vii
Sommario	viii
Abstract	ix
Introduzione	1
1 Principi di funzionamento dei laser a dye	5
1.1 Introduzione ai LASER	5
1.2 Proprietà fotofisiche del materiale attivo	6
1.2.1 Transizioni da S_0 a S_1	8
1.2.2 Transizioni da S_1 a S_0	9
1.2.3 Transizioni tra S_1 e S_2	10
1.2.4 Transizioni con stati di Tripletto	11
1.3 Rate equation	11
1.4 Guadagno dei laser a dye	13
1.4.1 Allargamento di riga Omogeneo	14
1.5 Rodamina 6G	15
1.6 Il risonatore ottico	16
1.6.1 Criteri di stabilità di un modo	19
1.6.2 Frequenza di risonanza di un risonatore ottico	21
1.7 Fabry-Perot laser	23
1.7.1 Frequenza di oscillazione	26
2 Micro-fabbricazioni con tecnica FLICE	29
2.1 Introduzione	29
2.2 Meccanismi di interazione radiazione-materia	29
2.2.1 Ionizzazione multi-fotone e tunneling	30
2.2.2 Ionizzazione a valanga	31
2.3 Modifica permanente del materiale	32

2.3.1	Regime-1: variazione d'indice debole e isotropica	33
2.3.2	Regime-2: generazione di nanogratings	33
2.3.3	Regime-3: formazione di nanovoid	34
2.4	Fabbricazione di canali micro-fluidici	34
3	Attività sperimentale	38
3.1	Scrittura laser a femtosecondi	38
3.1.1	Sorgente laser	38
3.1.2	Linea ottica di manipolazione del fascio	40
3.1.3	Focalizzazione del fascio	40
3.1.4	Movimentazione 3D del campione	41
3.2	Strumentazione per l'etching chimico	42
3.3	Ink-jet Printer	43
3.4	Il sistema di pompaggio	44
4	Realizzazione del dispositivo	46
4.1	Progetto del dispositivo	46
4.2	Realizzazione degli specchi metallici	47
4.2.1	Primi test riflettività	48
4.2.2	Secondo test riflettività	50
4.3	Primo prototipo di microcavità laser	51
4.3.1	Fabbricazione del dispositivo	51
4.3.2	Realizzazione degli specchi	54
4.3.3	Connetturazione del dispositivo	56
4.4	Test di funzionamento del primo prototipo di micro-laser	57
4.4.1	Prime evidenze sperimentali	58
4.5	Secondo prototipo di microcavità laser	60
4.5.1	Problemi del primo dispositivo e modifiche al progetto	60
4.5.2	Realizzazione dei nuovi dispositivi	62
4.6	Test di funzionamento del secondo prototipo di micro-laser	67
4.6.1	Caratterizzazione dei nuovi dispositivi	67
	Conclusioni	73
	Bibliografia	76

Elenco delle figure

1.1	Diagramma a bande e possibili transizioni della molecola di Rodamina 6G	7
1.2	Curva di guadagno per laser ad allargamento di riga omogeneo . . .	15
1.3	Formula chimica della Rodamina 6G	15
1.4	Spettro di assorbimento ed emissione della Rodamina 6G in etanolo	16
1.5	Andamento di un fronte d'onda e le linee del modo in propagazione .	18
1.6	Diagramma di stabilità di un risonatore ottico	20
1.7	Spettro dei modi in un risonatore a specchi quasi-paralleli	22
1.8	Perdite diffrattive dovute al troncamento del fascio a causa di una apertura finita	24
1.9	Schema del Fabry-Perot usato per l'analisi dell'oscillatore laser . . .	25
1.10	Andamento della frequenza di oscillazione laser influenzato dalla dispersione atomica	27
2.1	Schema dei processi di assorbimento non lineare	30
2.2	Regimi di modificazione indotti dalla scrittura femto in materiali trasparenti	32
2.3	Immagini al microscopio dei differenti regimi di modificazione nel fused silica	33
2.4	Etch-rate di canali microfluidici in funzione della energia degli impulsi e della polarizzazione di scrittura.	35
2.5	Schema e immagini del meccanismo di etching selettivo in fused silica	36
2.6	Esempio di compensazione del conical shape	36
3.1	Schema di un tipico sistema di scrittura laser a femtosecondi	39
3.2	Segnali di riflessione provenienti dai quattro fotodiodi delle sistema di Auto-Focus; immagine real-time della fabbricazione in vetro. . .	41
3.3	Tipica interfaccia del programma SCA di scrittura 3D	42
3.4	Cappa chimica dedicata al trattamento dell'HF	43
3.5	Stampante Inkjet DIMATIX utilizzata in laboratorio e schema di funzionamento	44
3.6	Schema dell'apparato sperimentale usato per il pompaggio del dispositivo	45

4.1	Immagini del campione per lo studio degli specchi prima e dopo il trattamento chimico	48
4.2	Spettri di trasmissione degli specchi in funzione del volume d'inchiostro stampato utilizzando il set-up Jetlab	49
4.3	Spettro di trasmissione degli specchi non nullo con volume di 80 pL di inchiostro, 8x10 gocce con set-up DIMATIX, e schema di stampa.	51
4.4	Disegno 3D per la scrittura del primo dispositivo micro-laser	52
4.5	Immagini di alcuni particolari del dispositivo prima e dopo l'attacco chimico in acido	53
4.6	Esempio di specchio stampato non uniformemente a causa di problemi di instabilità del getto.	55
4.7	Spettri di trasmissione degli specchi semitrasparenti dei primi prototipi	55
4.8	Set-up di connetturizzazione	57
4.9	Schema del primo prototipo di microlaser testato	58
4.10	Spettri di emissione dei primi prototipi al variare della densità di energia di pompaggio	59
4.11	Restringimento della larghezza di banda (FWHM) dello spettro di emissione dei primi prototipi (S1) dopo il superamento della soglia laser.	60
4.12	Funzione di trasferimento dell'energia di pompa all'uscita laser del primo prototipo (S1).	61
4.13	Immagini del punto di rottura dopo la sessione di test	62
4.14	Disegno 3D per l'irraggiamento dei nuovi prototipi	63
4.15	Immagini dei due prototipi dopo l'etching in HF	64
4.16	Spettri di trasmissione degli specchi semitrasparenti dei nuovi prototipi.	65
4.17	Scema dei dispositivi dopo la fase di connetturizzazione pronti per i test.	66
4.18	Spettri di emissione del prototipo LQ-1 al variare della densità di energia di pompaggio	67
4.19	Restringimento della larghezza di banda FWHM del campione LQ-1 dopo il superamento della soglia laser.	68
4.20	Funzione di trasferimento dell'energia di pompa all'uscita laser del prototipo LQ-1	69
4.21	Spettri di emissione del prototipo LQ-3 al variare della densità di energia di pompaggio	70
4.22	Restringimento della larghezza di banda FWHM del campione LQ-3 dopo il superamento della soglia laser.	71
4.23	Funzione di trasferimento dell'energia di pompa all'uscita laser del prototipo LQ-3	71

Elenco delle tabelle

1.1	Parametri fotofisici della Rodamina 6G	17
3.1	Efficienze di generazione di armonica dell'HIRO	40
3.2	Specifiche degli obbiettivi di scrittura	41
4.1	Dimensioni della microcavità ottica dei campioni realizzati (serie L45 e LQ).	64
4.2	Parametri di realizzazione degli specchi semitrasparenti dei rispettivi microlaser.	65

Sommario

La detection ottica è una delle tecniche di sensing più utilizzate nel campo biologico in quanto permette di fare analisi non invasive con elevata risoluzione e grande versatilità. Di recente si è cercato di implementare questo tipo di detection all'interno di dispositivi microfluidici detti Lab-On-a-Chip (LOC) per ridurre le perdite di accoppiamento e migliorare il S/N rispetto all'uso di sorgenti esterne con lo scopo di ottenere un dispositivo "all-in-one" autonomo. Questi sono dispositivi racchiudono al proprio interno funzionalità di diversi strumenti di laboratorio e permettono date le loro dimensioni ridotte di indagare fenomeni a livello microscopico con elevata sensibilità.

Questo lavoro di tesi è stato focalizzato sulla progettazione e realizzazione di una sorgente di luce coerente integrata sulla piattaforma microfluidica primo passo per realizzare questo tipo di detection all-in-one. È stato deciso di implementare un dye laser con risonatore ottico di tipo Fabry-Perot mediante la combinazione delle tecniche di fabbricazione Femtosecond Laser Irradiation followed by Chemical Etching e Inkjet Printing. L'attività, svolta principalmente nei laboratori del CN-ST dell'Istituto Italiano di Tecnologia di Milano, si è occupata di tutti gli aspetti della fabbricazione del chip microfluidico, compresa l'ottimizzazione del processo di realizzazione degli specchi metallici semitrasparenti all'interno del substrato. Ciò è stato reso possibile grazie alla stampa nel bulk del chip di inchiostri a base di complessi metallo organici d'argento, ottenendo un'ottima flessibilità nella riflettività ottenibile (10-100%). Abbiamo quindi realizzato su un substrato di fused silica un canale in cui fare fluire il materiale attivo affiancato da due tasche in cui realizzare gli specchi metallici e infine gli accessi in cui alloggiare le fibre ottiche che raccolgono la luce emessa.

La parte di test e caratterizzazione, svolta in collaborazione con l'Università Politecnica delle Marche, ha permesso di dimostrare il corretto funzionamento di lasing utilizzando come colorante la rodamina 6G, ottenendo nel migliore dei casi una qualità spettrale con un full width at half maximum ~ 3 nm.

Abstract

The optical detection is one of the sensing techniques most used in the biological field since it allows to make non-invasive analysis with high resolution and great versatility. With the aim to get an “all-in-one” self device, this type of detection has been recently tried to be implemented within Lab-On-a-Chip (LOC) microfluidic samples in order to reduce coupling losses and improve the S/N compared with the use of external sources. Taking advantage of their small size these devices show the peculiarity to integrate internally the operation of various laboratory macro instruments that allow to investigate phenomena at the microscopic level with high sensitivity.

This thesis has been focused on the design and implementation of a coherent light source integrated microfluidic platform, as it is the first step to achieve this type of detection all-in-one. As road maps design was chosen to implement a dye laser with optical resonator Fabry-Perot combining the Femtosecond Laser Irradiation Followed by Chemical Etching and Inkjet Printing manufacturing techniques. The activity has been mainly carried out in the laboratories of CNST Italian Institute of Technology in Milan and has covered all the aspects of the manufacture of microfluidic chip, including the optimization of the process of realization of the semi-transparent metal mirrors within the substrate. This was made possible by using of inks based on organic metal complexes of silver printed directly inside the chip, achieving a great flexibility in reflectivity (10-100%). The chip, entirely buried on fused silica substrate, is composed of a microchannel where the active material flows, two empty “basins” as the seat of the metallic mirrors and, finally, one optical fiber that collect the emitted light.

The optical characterization of the device, carried out in the labs of the Polytechnic University of Marche, allowed us to demonstrate the correct lasing operation using rhodamine 6G as dye. A good spectral quality with a full width half maximum ~ 3 nm and lasing threshold of few hundred $\mu\text{J}/\text{mm}^2$ has been the best performance, consistent with the best results reported in literature for this type of configuration.

Introduzione

L'argomento di questa tesi sperimentale di ricerca riguarda lo studio e la realizzazione di sorgenti di luce coerente integrate su piattaforme lab-on-a-chip microfluidiche, completamente "sepolte" all'interno di un substrato trasparente, nello specifico quarzo. In particolare si è sfruttata la combinazione delle tecniche di microfabbricazione con laser a femtosecondi e la stampa a ink-jet per realizzare una micro-cavità ottica flessibile e versatile, potenzialmente scalabile anche a livello industriale.

I lab-on-a-chips (LOCs) sono dei complessi microsistemi che permettono di integrare su una singola piattaforma micro-fluidica svariati processi fisico-chimici che compongono l'attività di analisi biologica normalmente effettuata in un laboratorio. Questi dispositivi si compongono perciò di tutti gli elementi che permettono il trasporto del campione biologico da analizzare (micro-canali, valvole, pompe), la sua preparazione (mixer, filtri, centri di reazione, ...) ed infine l'analisi vera e propria. La possibilità di sfruttare le potenzialità di analisi dei sistemi ottici ha costituito un deciso valore aggiunto in questi sistemi, incrementando sensibilità e capacità di analisi a tal punto da far nascere una nuova branca di ricerca chiamata *optofluidica*.

Nell'ultimo decennio l'interesse per le tecnologie optofluidiche è cresciuto molto sia da parte del mondo accademico che da quello industriale a causa delle enormi potenzialità offerte da questa tecnica e dai numerosi vantaggi che la miniaturizzazione comporta. Il primo vantaggio dello scalare le dimensioni è la riduzione dei volumi di campione e reagenti necessari per l'analisi, passando da qualche mL necessario con tecniche classiche a pochi nL fino ai pL in sistemi LOCs. Questo primo vantaggio oltre a far risparmiare componenti chimici e denaro, ha come importante conseguenza l'aumento della sensibilità dell'analisi permettendo di individuare componenti presenti in bassissime concentrazioni (fino a qualche parte per milione). Ulteriori benefici derivanti dalla miniaturizzazione sono certamente la velocizzazione dei tempi di analisi, un miglior controllo della dinamica dei fluidi (flusso non turbolento) e delle reazioni, il consumo minore di energia e il minor quantitativo di scarti prodotti.

I sistemi LOCs sono molto interessanti anche per il mondo industriale perché nascono con l'obiettivo di essere strumenti a basso costo, compatti, portatili e facili all'uso anche da parte di persone non esperte, in poche parole un oggetto dall'alto contenuto tecnologico a disposizione dell'utente medio.

Inoltre a favore di questa tecnologia vi sono tutti gli aspetti socio-economici quali ad esempio diagnosi veloci, non invasive, autonome e soprattutto a basso costo fruibili anche dalle società in fase di sviluppo dove l'assistenza medica è scarsa o assente, oppure la possibilità di spostare l'assistenza dai centri ospedalieri alla propria casa riducendo i costi sanitari e aumentando il benessere dei pazienti (anziani, persone con problemi di mobilità, ...).

Come si può intuire la principale applicazione dei LOCs è in campo biologico per la diagnosi medica [1, 2], ma ha possibili applicazioni anche nell'ambito del controllo qualità ad esempio nella filiera alimentare, oppure nel controllo ambientale (individuazione di agenti inquinanti in corsi d'acqua), o nella sicurezza domestica (controllo di agenti tossici). Si può comprendere facilmente come i numerosi vantaggi e le possibili applicazioni rendano lo sviluppo di questi sistemi uno degli argomenti di punta della ricerca tecnologica moderna.

Svariati materiali sono stati utilizzati come substrato per la fabbricazione dei lab-on-chip dal silicio a vari polimeri, ma quello che è utilizzato maggiormente è il vetro. Essendo chimicamente inerte, stabile nel tempo, idrofilico, non poroso e soprattutto trasparente su un ampio spettro, è il candidato perfetto come materiale con cui realizzare una piattaforma micro-optofluidica.

Mentre alcune funzionalità necessarie per la manipolazione e preparazione del campione biologico da analizzare sono già state implementate con risultati soddisfacenti, la realizzazione di un sistema all-in-one compreso del sistema di analisi ottica è ancora uno dei campi di ricerca su cui lavorare per far fare il salto di qualità da molti richiesto.

Per realizzare l'analisi ottica non invasiva e sfruttarne le proprietà di alta sensibilità e flessibilità, si deve riuscire innanzitutto ad integrare direttamente nel chip di analisi una sorgente di luce coerente e flessibile. Attualmente le sorgenti laser nel visibile e infrarosso di dimensioni ridotte più comuni sono quelle realizzate con semiconduttori (III-V) cristalli i quali però sono difficilmente integrabili in piattaforme microfluidiche. La ricerca sta perciò volgendo lo sguardo verso una soluzione alternativa più affine e adatta ad un sistema LOCs. I dye laser possono rappresentare una soluzione capace di risolvere numerosi problemi di compatibilità geometrica oltre ad offrire una vasta tunabilità delle proprie caratteristiche in base a quanto desiderato. I vantaggi della miniaturizzazione di queste sorgenti sono sostanzial-

mente tre: I) la combinazione della micro-fluidica con un materiale attivo liquido quale il dye consente performance uniche, non ottenibili con materiali a stato solido [3, 4, 5]. Ad esempio attraverso il ricircolo del materiale attivo si aumenta la vita utile del sistema evitando effetti di fotobleaching [6]. Oppure modificando l'indice di rifrazione della soluzione di dye (cambiando solvente o concentrazione) o sostituendo addirittura la molecola di dye si riesce ad ottenere un sistema di lasing altamente flessibile [7]. II) La struttura completamente bulk tipica delle piattaforme microfluidiche consente di evitare indesiderati problemi tipici delle strutture macroscopiche; ad esempio evitando il possibile contatto dell'utente con un eventuale dye tossico si rende il sistema safety e facile da usare. III) Infine una sorgente optofluidica come questa può facilmente integrarsi in sistemi lab-on-chip complessi potendo così usufruire di una fonte di luce in un punto particolare del sistema abbattendo le perdite di accoppiamento.

Per questi motivi negli ultimi anni la comunità scientifica ha focalizzato i propri sforzi e risorse nello sviluppo di sorgenti laser di varie geometrie, dalle più semplici cavità lineari [3, 8] alle cavità ad anello [6, 9], da strutture periodiche [10, 11, 5] a strutture dal design 3D [12, 13]. Nella maggioranza dei casi per la fabbricazione sono state utilizzate le ben note tecniche di tipo litografico che però soffrono di alcune limitazioni se applicate ai LOCs. Per iniziare è una tecnica per definizione bidimensionale, che richiede molti step e numerose maschere (che fanno lievitare i costi) con i problemi annessi di allineamento e sensibilità alle vibrazioni. Inoltre è una tecnica che richiede un ambiente ad atmosfera controllata e necessita infine di un ultimo passaggio di sigillamento del dispositivo. Negli ultimi anni un approccio innovativo a preso piede nel mondo dei lab-on-chip e si tratta della scrittura laser a femtosecondi. Questa tecnica presenta alcuni vantaggi unici che le permettono di superare i limiti delle tecniche litografiche quali: I) è una tecnica a scrittura diretta, non necessita perciò di maschere né di ambienti controllati; II) può creare strutture 3D di qualsiasi forma e geometria direttamente all'interno del substrato stesso; III) la stessa tecnologia permette la fabbricazione sia di circuiti microfluidici che di sistemi di guidaggio e interconnessione ottica, creando di fatto un dispositivo monolitico.

In questo panorama è nato, in collaborazione con il gruppo di ricerca del dipartimento SIMAU dell'Università Politecnica delle Marche (Ancona) guidato dal prof. Francesco Simoni, il progetto in cui è inserito questo lavoro di tesi. Durante l'attività principalmente svolta nei laboratori del CNST-IIT di Milano sono stati prodotti ed ottimizzati i primi prototipi di microcavità laser, mentre nell'unità di Ancona è avvenuta la loro caratterizzazione.

Nel *capitolo 1* sono illustrate la fisica di base dei laser a dye e le caratteristiche che li distinguono con particolare attenzione alle proprietà della cavità Fabry-Perot.

Nel *capitolo 2* sono spiegati i principi e i meccanismi fisici che stanno alla base della tecnica di fabbricazione FLICE, con particolare attenzione sulla realizzazione di sistemi microfluidici 3D di forma e dimensione controllata, utilizzati nel corso di questo lavoro di tesi.

Nel *capitolo 3* viene descritto in dettaglio il set-up di fabbricazione e caratterizzazione dei prototipi. Gli esperimenti di caratterizzazione sono stati svolti presso il dipartimento di Fisica dell'Università Politecnica delle Marche.

Infine nel *capitolo 4* vengono descritti tutti i passi per la realizzazione dei vari dispositivi, i primi risultati e come il progetto sia stato modificato in seguito alle criticità emerse ed infine l'analisi dei risultati sui nuovi prototipi.

Capitolo 1

Principi di funzionamento dei laser a dye

1.1 Introduzione ai LASER

Le sorgenti laser possono essere viste come dei risonatori ottici, ossia un dispositivo in grado di trasformare e amplificare l'energia acquisita, sotto varie forme (ottico, elettrico, chimico), da una sorgente di pompaggio in luce coerente.

Progettare un laser che possieda determinate proprietà ottiche e spettrali richiede di prendere in considerazione numerosi parametri geometrici e strutturali, diversi da sistema a sistema. Si può però affermare che la configurazione base di un sistema laser si compone di tre parti principali:

- sorgente di energia di pompa
- materiale attivo ($Im(\epsilon) > 0$)
- cavità ottica

Ovviamente i laser possono includere altri elementi ottici, quali ad esempio grating, prismi, etalon per nominarne alcuni, allo scopo di aumentare la coerenza spettrale della luce prodotta.

Allo stesso modo tutti i dispositivi laser seguono principi di funzionamento simili possedendo caratteristiche uniche che influiscono sul funzionamento specifico.

Nel caso di nostro interesse dei laser a dye il mezzo attivo è una molecola organica complessa disciolta in un solvente come ad esempio metanolo, etanolo, dimetilformaldeide o semplicemente acqua. La concentrazione di questa soluzione dipende da diversi parametri tra cui il flow rate, il pompaggio e la stessa configurazione della

cavità, e tipicamente assume valori tra 10^{-5} e 10^0 mol/L. L'interazione solvente-dye svolge un ruolo molto importante per la dinamica di emissione laser e, come analizzeremo in seguito, il solvente ha molteplici scopi tra cui aiutare a dissipare il calore in eccesso oppure modificare la lunghezza d'onda di emissione e il guadagno ottico.

Il meccanismo di pompaggio è tipicamente ottico, basato su luce proveniente da lampade oppure altri laser.

La molecola di dye dopo aver assorbito la luce di pompa può rilasciare questa energia attraverso tre processi differenti. Il primo processo è di tipo non radiativo e consiste nel *riscaldamento termico* della soluzione. Nel secondo ed il terzo processo le molecole di dye cedono energia immagazzinata emettendo luce e si differenziano per le caratteristiche dei fotoni emessi. Il secondo prende il nome di *emissione spontanea* e la fase dei fotoni emessi è incoerente. Questa energia come quella ceduta con processi termici è energia persa dal sistema. L'ultimo processo è quello dell'*emissione stimolata* ed avviene quando altri fotoni interagiscono con le molecole di dye facendo sì che queste emettano fotoni con le medesime caratteristiche di fase, energia e direzione.

La cavità ottica gioca un ruolo fondamentale perché permette di "sincronizzare" e agevolare i fotoni che causano l'emissione stimolata. Tale risonatore consiste in un sistema di specchi, prismi, reticoli ed altri elementi ottici organizzati in una geometria tale da permettere ai fotoni di ripassare attraverso il materiale attivo più volte lungo un cammino auto-ripetitivo. Questo cammino ottico può presentarsi in due tipi di geometrie diverse di cavità. Si possono sistemare gli specchi in modo tale che la luce viaggi avanti e indietro lungo lo stesso cammino; questa tipologia prende il nome di cavità *lineare*. Oppure nelle cavità ad *anello* si può avere una geometria nella quale la luce viaggi lungo un cammino chiuso.

Quando si progetta un laser si devono perciò gestire numerosi aspetti per minimizzare le perdite di potenza lungo la cavità ed ottenere un'azione laser efficiente con le caratteristiche ottiche desiderate.

1.2 Proprietà fotofisiche del materiale attivo

Le proprietà fotofisiche e chimiche delle molecole del materiale attivo sono, come anticipato, uno dei parametri da tenere in considerazione nella fase di design di un nuovo laser. Per analizzare queste proprietà ci avvaliamo del diagramma dei livelli energetici in Fig.1.1, che come si può facilmente immaginare è una semplificazione della reale struttura.

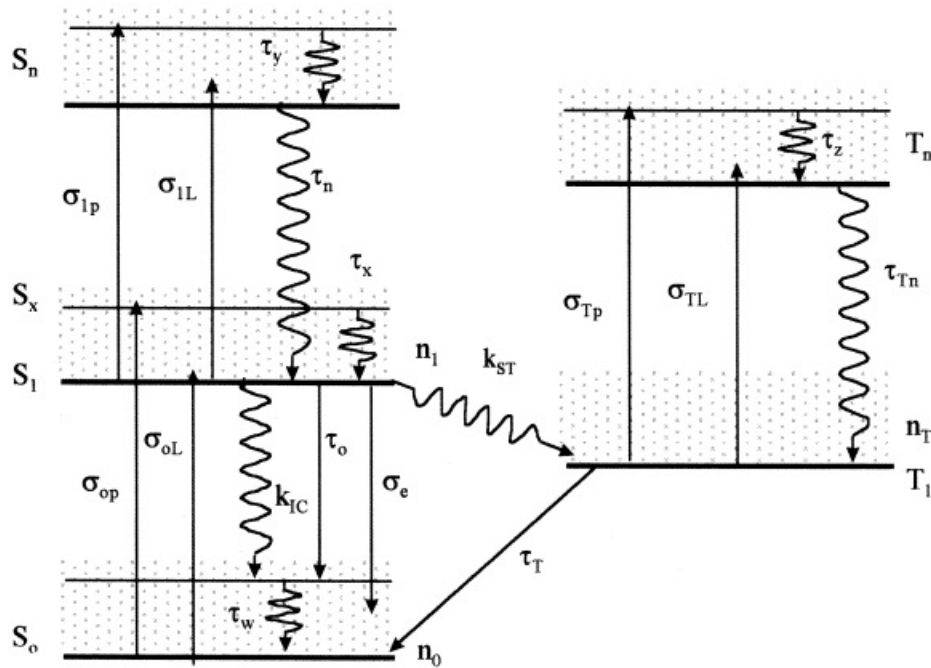


Figura 1.1: Diagramma a bande e possibili transizioni della molecola di Rodamina 6G. S_0 , S_1 , S_x e S_n rappresentano gli stati elettronici di singoletto mentre T_1 e T_n quelli di tripletto della molecola Rh6G. Con n_0 , n_1 e n_T isi indicano le popolazioni dei rispettivi livelli energetici. I coefficienti σ_{xy} rappresentano le cross-section di assorbimento dal livello x tramite assorbimento di fotoni y (p =di pompa, L =della radiazione laser) e σ_p è la cross-section di emissione stimolata. τ_w , τ_x , τ_y e τ_z sono i tempi di decadimento non radiativo intrabanda, τ_n , τ_{Tn} , K_{IC} e K_{ST} i coefficienti di decadimento non radiativo interbanda. Infine τ_0 e τ_T sono i tempi di decadimento radiativo di fluorescenza rispettivamente dallo stato di singoletto e da quello di tripletto.

Si può subito notare che i livelli energetici non sono semplicemente degli stati isolati ma formano delle bande per ogni stato elettronico, e ciò si può spiegare considerando la struttura chimica delle molecole di dye. Queste infatti sono grosse catene di atomi di carbonio collegati alternativamente da legami doppi e semplici ($=C-C=C-$) che consentono alla molecola organica di dye di avere molti gradi di libertà interni di tipo *vibrazionale* e *rotazionale*. Il modello è così composto da S_0 ground state, S_1 il primo livello eccitato e S_n il livello eccitato più alto. Questi sono tutti stati elettronici di *Singoletto* ossia con spin totale nullo. Gli stati T_1 e T_n invece sono rispettivamente il più basso e il più alto degli stati di *Tripletto* a spin totale unitario. Il tempo di rilassamento termico all'interno di queste bande (τ_w , τ_x , τ_y e τ_z ,) da parte degli elettroni eccitati è molto breve, tipicamente dell'ordine dei picosecondi o meno. Sono trasferimenti molto più rapidi di tutte le altre transizioni in gioco, ad esempio il fenomeno del decadimento spontaneo (τ_0) interbanda avviene su scala di qualche nanosecondo.

Nei paragrafi successivi andremo ad analizzare i principali processi che possono avvenire all'interno delle molecole organiche di dye e che sono di interesse per l'azione laser.

1.2.1 Transizioni da S_0 a S_1

Le transizioni che possono avvenire da S_0 a S_1 sono sostanzialmente di due tipi *pompaggio ottico* e *assorbimento stimolato*.

Il primo si verifica quando la radiazione di pompa, proveniente da un lampada o da un altro laser, colpisce le molecole di dye provocando la promozione di alcuni elettroni dal ground state S_0 ad un sublivello vibrazionale o rotazionale S_x (Frank-Condon state [14]) appartenente al primo stato di singoletto eccitato. Le molecole rilasceranno termicamente al fine di minimizzare il potenziale in modo molto rapido, come visto sopra, ridistribuendo gli elettroni al livello vibronico più basso di S_1 . Questa diminuzione di energia entra nel conto dell'energia persa e andrà a contribuire al riscaldamento del solvente.

In altre parole le molecole di dye immagazzinano energia assorbendo l'energia ottica fornita della pompa.

Il rate con il quale vengono eccitate le molecole di dye è proporzionale a tre quantità:

- n_0 , il numero delle molecole presenti nel ground state S_0
- I_P , intensità di pompa, il flusso di energia che dalla pompa arriva al materiale attivo

- $\sigma_{oP}(\lambda_P)$, cross section di assorbimento. È un fattore che tiene conto delle proprietà di assorbimento delle molecole che si trovano nel ground state e dipende dalla lunghezza d'onda della pompa.

Dato che le molecole rilassano in tempi dell'ordine dei femtosecondi al livello inferiore della banda S_1 , possiamo considerare il rate di pompaggio $S_0 \rightarrow S_x$ circa uguale al rate di eccitazione $S_0 \rightarrow S_1$ cioè pari a [15]:

$$R_{Pump} = n_0 \sigma_{oP} \frac{I_P}{h\nu_p} \quad (1.1)$$

con ν_p la frequenza della luce di pompa.

Il secondo processo di popolamento di S_1 da parte di elettroni provenienti da S_0 è simile al precedente con la differenza che la luce assorbita non proviene da una fonte esterna ma sono fotoni " laser ". Questi viaggiando all'interno della cavità ottica possono essere riassorbiti dalle molecole nel ground state con cross section di assorbimento $\sigma_{oL}(\lambda_L)$ ed un rate di assorbimento pari a [16]:

$$R_{stim. absorption} = n_0 \sigma_{oL} \frac{I_L}{h\nu_L} \quad (1.2)$$

1.2.2 Transizioni da S_1 a S_0

Gli elettroni da S_1 possono ritornare direttamente in S_0 attraverso tre modalità: decadimento non radiativo, emissione spontanea ed emissione stimolata.

Nel processo di *decadimento non radiativo* le molecole perdono l'energia immagazzinata dall'assorbimento della luce di pompa in modo incoerente. Attraverso una conversione interna di energia, tipicamente di tipo termico, le molecole tornano nello stato S_0 con rate [16] :

$$R_{relaxion S_1 \rightarrow S_0} = n_1 k_{IC} = \frac{n_1}{\tau_{IC}} \quad (1.3)$$

dove k_{IC} rappresenta il rate del processo di conversione interna di energia di tipo non radiativo.

Durante il processo di *emissione spontanea* le molecole di dye emettono fotoni incoerenti, ossia fotoni la cui fase e direzione è random. Il rate con cui questo fenomeno avviene dipende solo da due parametri: il numero di molecole presenti nello stato eccitato S_1 e dal coefficiente di Einstein tra i due livelli A_{12} [17].

$$R_{spont. emission} = n_1 A_{12} = \frac{n_1}{\tau_0} \quad (1.4)$$

dove la quantità $\tau_0 = (A_{12})^{-1}$ è tempo di vita del livello S_1 .

L'ultima modalità è l'*emissione stimolata*; questo è il processo che ci consente di avere un guadagno ottico coerente. Il rate di tale fenomeno è proporzionale a tre quantità come in precedenza:

- n_1 , il numero delle molecole in S_1
- I_L , intensità della luce laser in circolazione nella cavità ottica
- σ_e , cross section di emissione

ottenendo così un rate [16]:

$$R_{stim. emission} = n_1 \sigma_e \frac{I_L}{h\nu_L} \quad (1.5)$$

Durante l'emissione stimolata vengono emessi fotoni con le medesime caratteristiche di frequenza, polarizzazione e direzione. Questi sono indistinguibili e vanno ad incrementare l'energia accumulata all'interno della cavità ottica, mentre negli altri due processi l'energia può essere conteggiata nelle perdite del processo.

1.2.3 Transizioni tra S_1 e S_2

Le molecole nello stato S_1 possono assorbire anch'esse un fotone di pompa o un fotone laser portandosi ad uno stato vibrazionale S_2 del secondo stato di singoletto eccitato. Questo doppio processo prende il nome *assorbimento da stato eccitato*. Nuovamente l'elettrone eccitato si ridistribuirà in modo molto rapido in uno stato a più bassa energia minimizzando il potenziale interno. Il rate di tale fenomeno dipende, in modo analogo a quanto visto in precedenza, dal numero di molecole n_1 presenti in S_1 , dall'energia del fascio di pompa o di laser e dalle relative cross section di assorbimento.

La transizione da S_2 a S_1 è tipicamente solo di tipo non radiativo, poiché la scala di tempo con cui avviene questo processo è inferiore al picosecondo, mentre tutti gli altri processi che potrebbero avvenire avvengono in tempi più lunghi.

Queste considerazioni hanno come effetto che l'assorbimento da stato eccitato non ha alcun effetto sulla popolazione del livello S_1 [16]. Tuttavia tali processi contribuiscono al riscaldamento della soluzione e contribuiscono alle perdite energetiche del sistema laser.

1.2.4 Transizioni con stati di Tripletto

In ultimo dobbiamo prendere in considerazione le transizioni che coinvolgono stati di tripletto [16, 15].

Le molecole di dye possono lasciare lo stato S_1 rilassando in modo non radiativo allo stato dark T_1 . Lo spin in questi due stati, come anticipato, è diverso ($S_{tot,singoletto} = 0$, $S_{tot,tripletto} = 1$ [15]) e perciò la transizione singoletto-tripletto è proibita per la regola di selezione sullo spin $\Delta S = 0$. Per avere tale transizione si deve verificare una rotazione dello spin degli elettroni eccitati, ragione per cui tali processi avvengono con un rate relativamente lento ($1/k_{ST} \sim 100$ ns):

$$R_{intersistem\ crossing\ S_1 \rightarrow T_1} = n_1 k_{ST} = \frac{n_1}{\tau_{ST}} \quad (1.6)$$

Essendo lo stato T_1 metastabile, in modo analogo a quanto appena visto, le molecole possono decadere lentamente nello stato S_0 attraverso rilassamento termico o fluorescenza (tempo di vita $\tau_T \sim 100$ ns):

$$R_{intersistem\ crossing\ T_1 \rightarrow S_0} = \frac{n_T}{\tau_T} \quad (1.7)$$

Le molecole di dye che decadono nello stato di tripletto sono fonte di due importanti tipologie di perdite nel sistema laser. In primo luogo il tempo di vita di tripletto molto lungo fa sì che le molecole che vi cadano dentro rimangano intrappolate diminuendo così la popolazione disponibile nei livelli di singoletto e di conseguenza il guadagno del mezzo. Secondariamente la popolazione dello stato di tripletto T_1 può assorbire sia un fotone di pompa che un fotone laser promuovendo così tali molecole allo stato di tripletto superiore T_n . Questo processo prende il nome di *assorbimento di tripletto* e provoca delle perdite sull'efficienza del processo di emissione stimolata.

Inoltre le molecole nello stato T_n rilassano molto velocemente (su scale di picosecondi o meno) allo stato di partenza T_1 attraverso processi di riscaldamento della soluzione. Perciò si ha che la popolazione n_T non varia nel tempo in modo significativo a causa dell'assorbimento di tripletto, ma rimane causa di perdite energetiche nel sistema.

1.3 Rate equation

Combinando i diversi processi presi in analisi nella sezione precedente possiamo ottenere delle *rate equations* che descrivono l'evoluzione temporale delle popolazioni

dei vari livelli energetici e del modo laser in cavità. Per i laser a dye sono necessarie tre rate equations per descrivere correttamente la dinamica del sistema.

La prima serve a descrivere l'evoluzione temporale del flusso di fotoni del modo laser in cavità ϕ ($= I_L/h\nu_L$):

$$\frac{d\phi}{dt} = c \left[n_1\sigma_e - n_0\sigma_{0L} - n_T\sigma_{TL} - \frac{1}{ct_c} \right] \phi \quad (1.8)$$

dove t_c è il tempo di vita dei fotoni all'interno della cavità ottica dato da:

$$t_c = \frac{1}{c\alpha_r} \quad \text{con} \quad \alpha_r = \frac{\gamma}{L} \quad (1.9)$$

e

$$\gamma = \ln \frac{1}{\sqrt{1-t_1}} + \ln \frac{1}{\sqrt{1-t_2}} + \gamma_i \quad (1.10)$$

con α_r perdite per unità di lunghezza mentre γ sono le perdite per singolo passaggio nella cavità. Dove il termine γ_i rappresenta le perdite interne (diffrattive e scattering), mentre gli altri due termini sono dovuti ad imperfezioni degli specchi (trasmissione t_1 e t_2).

La seconda rate equation descrive l'andamento della popolazione dello stato di singoletto S_1 . Si compone di tutti i termini (1.1-1.6) che come visto in precedenza vanno a variare la popolazione dello stato:

$$\frac{dn_1}{dt} = R_{pump} + [n_0\sigma_{0L} - n_1\sigma_e] \phi - \frac{n_1}{\tau_0} - n_1k_{IC} - n_1k_{ST} \quad (1.11)$$

L'ultima rate equation rappresenta l'evoluzione della popolazione dello stato di tripletto T_1 che come spiegato nel paragrafo precedente non tiene conto delle transizioni tra T_1 e T_2 :

$$\frac{dn_T}{dt} = n_1k_{ST} - \frac{n_T}{\tau_T} \quad (1.12)$$

Infine ricordiamo la conservazione del numero totale di molecole nel sistema:

$$n = n_0 + n_1 + n_T = cost \quad (1.13)$$

Si possono ora usare tali equazioni per ricavare vari parametri utili per l'ingegnerizzazione del sistema.

1.4 Guadagno dei laser a dye

Seguendo la trattazione di Shank (1975) [18] e prendendo in considerazione i processi mostrati in Fig.1.1 che influenzano il guadagno e la dinamica della popolazione dei livelli, possiamo scrivere il coefficiente di guadagno $\alpha(\nu)$ come:

$$\alpha(\nu) = \sigma_e n_1 - \sigma_{0L} n_0 - \sigma_{TL} n_T \quad (1.14)$$

dove come in precedenza le σ_x sono le cross section delle varie transizioni moltiplicate per le corrispondenti popolazioni dei livelli interessati. Implicitamente in questa equazione sono state fatte delle semplificazioni. È stato assunto in primis che l'assorbimento della radiazione laser da parte del primo stato eccitato di singoletto ($\sigma_{1L} \sim 0$) sia trascurabile, come anche l'assorbimento della radiazione di pompa da parte delle molecole in stato di tripletto o nel primo stato di singoletto eccitato ed infine è stata ignorata la distribuzione spaziale della pompa. Tutte queste sono approssimazioni corrette nella maggior parte dei laser a dye e nel caso di pompaggio trasversale.

Utilizzando le rate equation (1.8), (1.11), (1.12), (1.13) e l'eq.(1.14) è possibile ricavare l'equazione finale del guadagno¹:

$$\alpha = \left(\alpha_0 - \xi \frac{I_e}{I_s} \right) / \left(1 + \frac{I_e}{I_s} \right), \quad (1.15)$$

dove α_0 è il guadagno di piccolo segnale dato da:

$$\alpha_0 = \frac{n[\beta_p I_p (\sigma_e - k_{ST} \tau_T \sigma_{TL}) - \sigma_{0L}]}{1 + \beta_p I_p (1 + k_{ST} \tau_T)}, \quad (1.16)$$

mentre I_s è il parametro di saturazione che descrive la riduzione del guadagno quando l'intensità dell'emissione laser cresce:

$$I_s = \frac{1 + \beta_p I_p (1 + k_{ST} \tau_T)}{\beta_e + \beta_a (1 + k_{ST} \tau_T)}. \quad (1.17)$$

Da notare come l'intensità di saturazione I_s è dipendente dall'intensità della radiazione di pompa. Al crescere di I_p cresce anche l'intensità della radiazione laser necessaria per saturare il guadagno. Altri parametri di non ovvia interpretazione

¹Per semplicità qui le intensità I_x rappresentano quelle che nella notazione usata precedentemente sono indicate come $I_x/h\nu$.

sono:

$$\beta_p = \sigma_{0p}\tau_0\phi_e \quad e \quad \beta_e = \sigma_e\tau_0\phi_e \quad (1.18)$$

$$\phi_e = 1/[1 + (k_{ST} + k_{IC})\tau_0]. \quad (1.19)$$

dove è stata definita per convenienza l'efficienza di fluorescenza ϕ_e come la probabilità che una molecola dopo aver assorbito un fotone emetta a sua volta un altro fotone. Infine abbiamo il termine ξ dato da:

$$\xi = nk_{ST}\tau_T\sigma_{TL} / \left(1 + \frac{\sigma_e}{\sigma_{0L}} + k_{ST}\tau_T \right) \quad (1.20)$$

il quale è un parametro che tiene conto delle perdite di tripletto.

1.4.1 Allargamento di riga Omogeneo

Una delle caratteristiche più importanti che deve avere un materiale attivo per poter realizzare un laser tunabile è quella di avere un guadagno spettralmente ampio, ed i dye sono tra i materiali che posseggono questa peculiarità. Il processo che maggiormente influenza tale larghezza spettrale è l'*allargamento di riga omogeneo*.

Nei materiali caratterizzati da questo tipo di allargamento tutte le molecole eccitate sono effettivamente equivalenti l'un l'altra, con un guadagno dalla tipica forma Lorenziana. Una volta che inizia ad oscillare un modo laser e l'intensità di questo tende all'intensità di saturazione si ha che il guadagno visto da altri modi più deboli inizia a ridursi in ampiezza mantenendo però la stessa forma come mostrato schematicamente in Fig.1.2. Ciò ha come conseguenza che solo il modo principale, quello che prima raggiunge regime, mantiene un guadagno sufficiente da compensare le perdite γ mentre tutti gli altri no. Grazie a questo principio tali laser dovrebbero oscillare in singolo modo ma in realtà tendono comunque ad oscillare su più modi. Questo fenomeno prende il nome di *spatial hole burning effect*.

Brevemente si può spiegare tale fenomeno considerando che differenti modi oscillanti, ad esempio in una cavità Fabry-Perot, hanno ognuno una distribuzione spaziale diversa ed è possibile che vicino ai piani nodali del modo principale le molecole non siano saturate e perciò possano supportare l'oscillazione di un altro modo, il quale avrà a sua volta dei piani nodali e così via. Una più completa trattazione di entrambi i fenomeni può essere trovata in [18], [19], [14].

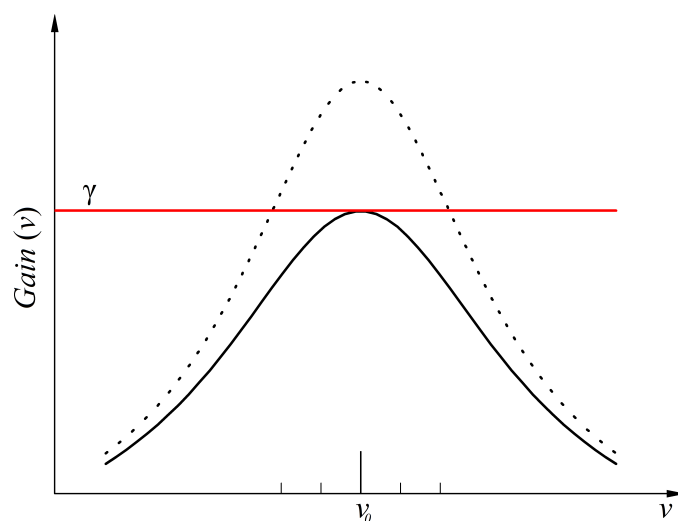


Figura 1.2: Profilo di guadagno per un laser ad allargamento di riga omogenea. Con la curva continua si ha il guadagno in saturazione con un unico modo ν_0 che può oscillare (trascurando l'effetto di hole-burning). La curva tratteggiata invece rappresenta il profilo di guadagno non saturato.

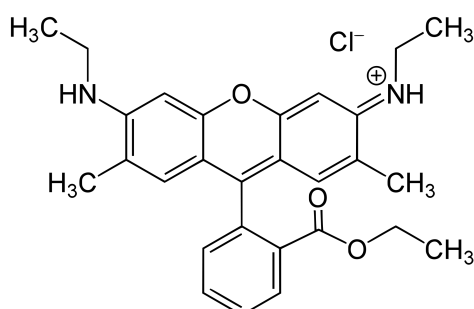


Figura 1.3: Formula chimica della Rodamina 6G

1.5 Rodamina 6G

In conclusione di questa breve analisi sui laser a dye riportiamo alcune caratteristiche e parametri (tabella 1.1) trovati in letteratura specifici della molecola di dye utilizzata in questo progetto, ossia la *Rodamina 6G*.

La rodamina 6G è nella famiglia degli xanthene dyes una delle molecole a più alta efficienza di fluorescenza (quantum yield 0,93-0,95 [20]).

Come si vede in Fig.1.3 è composta da una lunga catena di atomi di carbonio legati tra loro da legami semplici e doppi in modo alternato che danno origine a numerosi gradi di libertà (rotazionali e vibrazionali) che sono, come visto in precedenza, la causa dell'allargamento in bande degli stati elettronici.

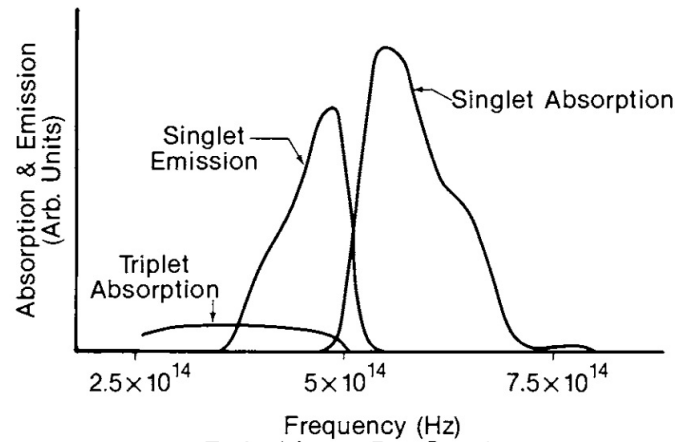


Figura 1.4: Rappresentazione del tipico spettro di assorbimento ed emissione della Rodamina 6G in etanolo. L'emissione di singoletto è shiftata a frequenze minori (red-shift).

Siccome questa molecola tende ad aggregarsi in soluzioni acquose viene dissolta tipicamente (anche nei nostri esperimenti) in etanolo in concentrazioni variabili da $10^{-5} \div 10^{-1}$ M.

In Fig.1.4 è rappresentato lo spettro di assorbimento ed emissione della rodamina 6G disciolta in etanolo. Si può subito notare che la banda di emissione è shiftata a frequenze basse rispetto alla banda di assorbimento, rimanendo comunque leggermente sovrapposta e presentando il tipico fenomeno dell'andamento simmetrico tra le due dovuto al principio di Frank-Condon[14]. In aggiunta è rappresentata anche la banda di assorbimento tra gli stati di tripletto; anche se molto più bassa rispetto alla banda di emissione è interessante notare che si estende spettralmente sul medesimo intervallo andando a giustificare le perdite discusse in precedenza.

Si può osservare dai parametri riportati in tabella 1.1 che il passaggio di una molecola dallo stato di singoletto a quello di tripletto avviene su tempi di almeno un ordine di grandezza più grandi rispetto al tempo di vita dello stesso stato di singoletto. Ciò nonostante il rate 1.6 essendo moltiplicato per la popolazione di S_1 diventa non trascurabile nel caso in cui si aumentasse di molto la potenza di pompa.

1.6 Il risonatore ottico

Come brevemente visto nel paragrafo introduttivo i risonatori ottici rivestono un ruolo principale nel determinare le caratteristiche di un laser. Per la trattazione analitica di questo argomento si rimanda ai testi di Svelto C. [14] e di Yariv A. [21], [22] da cui sono stati tratti alcuni importanti risultati teorici.

Tabella 1.1: Parametri fotofisici della Rodamina 6G

Parametro	Descrizione	Valore
τ_0	tempo di vita del primo stato eccitato di singoletto	3.8 ns
τ_n, τ_{Tn}	tempo di rilassamento inter-banda ($S_n \rightarrow S_1$ e $T_n \rightarrow T_1$)	<1 ps
$\tau_w, \tau_x, \tau_y, \tau_z$	tempo di rilassamento intra-banda	≤ 1 ps
k_{ST}	costante di intersystem crossing rate	$1.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
τ_T	tempo di rilassamento del primo stato di tripletto	50 ns
$\sigma_{0P}(\lambda_{534nm})$	ground-state cross section alla lunghezza d'onda di pompa	$4.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$
$\sigma_{Tp}(\lambda_{534nm})$	cross section del primo stato di tripletto alla lunghezza d'onda di pompa	$2.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$
$\sigma_{0L}(\lambda_{580nm})$	ground-state cross section alla lunghezza d'onda corrispondente al picco della curva di guadagno	$1.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$
$\sigma_{TL}(\lambda_{580nm})$	cross section del primo stato di tripletto alla lunghezza d'onda corrispondente al picco della curva di guadagno	$5.9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$
$\sigma_e(\lambda_{580nm})$	cross section di emissione stimolata	$2.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$
$I_{P,th}$	intensità di pompa di soglia	$2 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$
α	guadagno	$1.66 \text{ cm}^{-1} \text{ kW}^{-1}$

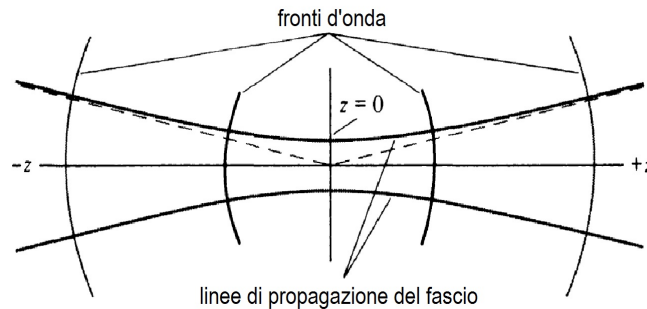


Figura 1.5: Andamento di un fronte d'onda e le linee del modo in propagazione

Il risonatore ottico è un elemento necessario per due motivi principalmente: (1) produrre un'intensità di campo E.M. ad una specifica frequenza (di risonanza) avendo a disposizione una potenza in ingresso moderata; (2) comportarsi come un filtro spaziale e di frequenza che risponda selettivamente ad un campo che varia spazialmente e nelle frequenze.

L'abilità con cui un risonatore svolge questi due compiti viene misurata dalla figura di merito che prende il nome di fattore di qualità Q definito come:

$$Q = \omega \times \frac{\text{Energia E.M. immagazzinata nella cavità}}{\text{Potenza tot. dissipata nella cavità}} = -\frac{\omega \xi}{d\xi/dt} \quad (1.21)$$

dove ξ è l'energia immagazzinata, ω è la frequenza di risonanza e $P = -\frac{d\xi}{dt}$ è la potenza dissipata.

Come è noto esistono le più disparate e complesse configurazioni con cui può essere realizzata una cavità ottica, ed ognuna di esse andrebbe studiata nelle sue particolarità, ma non è questo il nostro obiettivo. Ci occuperemo in via del tutto generale di un risonatore composto da una coppia di specchi sferici opposti di apertura infinita posti tra loro ad una distanza L ; questa è una configurazione in grado di limitare dimensionalmente nello spazio il campo in propagazione tra i due specchi ed evitando che si disperda. Per una teoria completa si dovrebbe tenere in considerazione la natura finita degli specchi, come vedremo a pag.24, ma questo approccio ci sarà utile per determinare la natura ottica dei possibili modi in propagazione all'interno del risonatore, nonché la loro condizione di stabilità e esistenza, ed infine determinare analiticamente la frequenza in cui la cavità andrà in risonanza.

Il problema di trovare i modi trasversi è stato affrontato in diversi modi, quello seguito in questa trattazione parte dalla ricerca di una soluzione semplice delle equazioni di Maxwell ed imporre una condizione di fase sui fronti d'onda che vengono riflessi, garantendo così la riflessione dell'onda esattamente su se stessa. La

distribuzione di campo all'interno del risonatore corrispondente al generico modo trasverso (indici l e m) ricavata per mezzi omogenei è:

$$E_{lmq} = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} H_l \left(\frac{\sqrt{2}x}{\omega(z)} \right) H_m \left(\frac{\sqrt{2}y}{\omega(z)} \right) \exp \left[-\frac{x^2 + y^2}{\omega^2(z)} \right] \times \exp \left[-jk \frac{x^2 + y^2}{2R(z)} - jkz + j(l + m + 1)\eta \right] \quad (1.22)$$

dove la dimensione dello spot $\omega(z)$ è

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right] \quad (1.23)$$

$$z_0 = \frac{\pi\omega_0^2 n}{\lambda}.$$

e ω_0 rappresenta la dimensione minima dello spot (nel fuoco dei due specchi, $z=0$ in Fig.1.5). E infine si ha il termine di fase η :

$$\eta = \tan^{-1} \left(\frac{\lambda z}{\pi\omega_0^2 n} \right) = \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right) \quad (1.24)$$

che entrerà in gioco nella determinazione della condizione di risonanza. Interessante notare che l'eq.1.22 oltre a dipendere esplicitamente dagli indici l e m , dipende anche dall'indice q che, come vedremo tra poco, è contenuto nella frequenza di risonanza ($k = 2\pi\nu/c$).

1.6.1 Criteri di stabilità di un modo

Affinchè un risonatore sia in condizione, dal punto di vista spaziale, di supportare un modo (ossia avere un alto fattore Q) devono essere verificate almeno due condizioni. Primo i rispettivi raggi di curvatura R_1 e R_2 degli specchi devono adattarsi alla forma dei fronti d'onda $R(z)$. Secondariamente la dimensione spaziale dello specchio deve essere sufficiente da coprire lo spot in quel punto limitando così perdite aggiuntive. Perciò data una determinata configurazione della cavità solo determinati modi potranno candidarsi come possibile modo in propagazione.

Tali requisiti vengono riassunti nella condizione di stabilità generale²

$$\left| \frac{A + D}{2} \right| < 1 \quad (1.25)$$

²Dove A e D sono gli elementi della nota matrice ABCD.

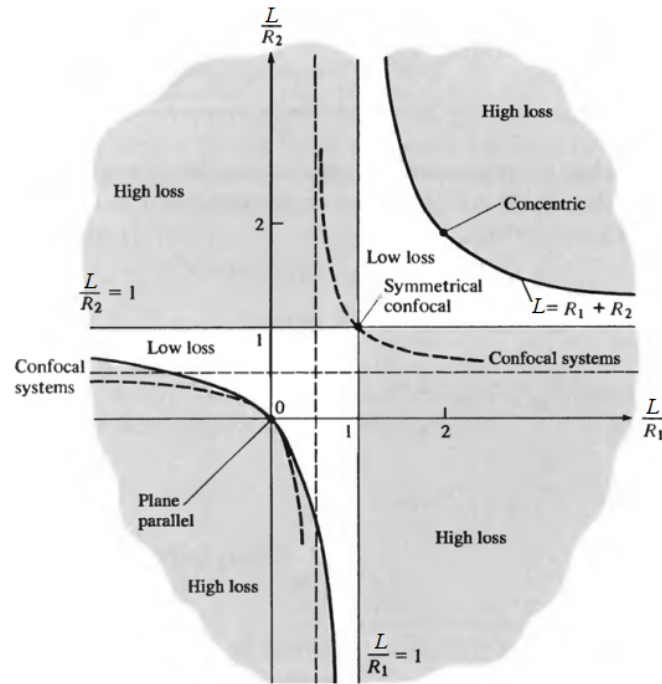


Figura 1.6: Diagramma di stabilità di un risonatore ottico, le zone grigie rappresentano i sistemi con alte perdite quindi instabili, al contrario le zone bianche quelli con basse perdite dove la condizione 1.26 è soddisfatta.

forse più nota nella sua forma particolare

$$0 \leq \left(1 - \frac{L}{R_1}\right) \left(1 - \frac{L}{R_2}\right) \leq 1 \quad (1.26)$$

In Fig.1.6 troviamo un utile rappresentazione della condizione di stabilità 1.26. Il gruppo di risonatori che si trovano sulla diagonale a 45° del primo quadrante sono caratterizzati dal avere gli specchi simmetrici, ossia con il medesimo raggio di curvatura. Da notare in particolare tra questi i tre risonatori evidenziati, con specchi paralleli ($R_1=R_2=\infty$), concentrici ($R_1=R_2=L/2$) e confocali ($R_1=R_2=L$). Questi, come si nota, sono al confine tra le zone di stabilità e instabilità ed hanno la particolarità di avere solo alcuni raggi (ad esempio quelli normali nel risonatore a specchi paralleli) che non divergono durante la propagazione. Per questa ragione sono risonatori con alte perdite la cui stabilità può essere persa facilmente dalla variazione di un altro parametro.

1.6.2 Frequenza di risonanza di un risonatore ottico

L'analisi appena fatta sulle condizioni di esistenza spaziale dei modi non garantisce che questi sopravvivano all'interno della cavità, infatti solo quelli che hanno una frequenza di risonanza corretta non si esauriscono e quindi possono autosostenersi. Diventa perciò necessario fare anche un'analisi di esistenza spettrale.

Le frequenze possibili sono determinate dalla condizione per cui l'onda nel viaggio di andata e ritorno tra i due specchi della cavità subisca uno sfasamento multiplo di 2π , il che è equivalente a dire che la lunghezza del risonatore L deve essere un multiplo di $\lambda/2$.

Se consideriamo il solito risonatore a specchi sferici (nelle posizioni generiche z_1 e z_2) tale condizione per il modo l, m diventa:

$$\theta_{l,m}(z_2) - \theta_{l,m}(z_1) = q\pi \quad (1.27)$$

dove q è un intero e $\theta_{l,m}(z)$ lo shift di fase sugli assi nell'eq. (1.22) pari a:

$$\theta_{l,m}(z) = kz - (l + m + 1)\tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right) \quad (1.28)$$

Considerando $L = z_2 - z_1$ come la lunghezza del risonatore possiamo riscrivere la condizione (1.27) nella forma:

$$k_q L - (l + m + 1) \left(\tan^{-1} \frac{z_2}{z_0} - \tan^{-1} \frac{z_1}{z_0} \right) = q\pi \quad (1.29)$$

da cui, considerando che la costante di propagazione $k = 2\pi\nu n/c$, e attraverso numerosi passaggi matematici si può ottenere:

$$\nu_{q,l,m} = \frac{c}{2nL} \left[q + \frac{l + m + 1}{\pi} \cos^{-1} \pm \sqrt{\left(1 - \frac{L}{R_1}\right) \left(1 - \frac{L}{R_2}\right)} \right] \quad (1.30)$$

dove il segno $+$ o $-$ viene scelto in accordo con il segno di $(1 - L/R_1)$ che è anche lo stesso di $(1 - L/R_2)$. Questa equazione è un'importante risultato teorico che ci consentirà di interpretare inseguito i risultati sperimentali.

Si può osservare immediatamente che la frequenza di risonanza ν dipende dai tre indici q , l e m , ma è importante notare come questi influenzino tale frequenza.

Al variare dell'indice q , fissi l e m , si ha origine ad una serie di modi longitudinali separati da una distanza intermodale in frequenza

$$\Delta\nu_q = \frac{c}{2nL} \quad (1.31)$$

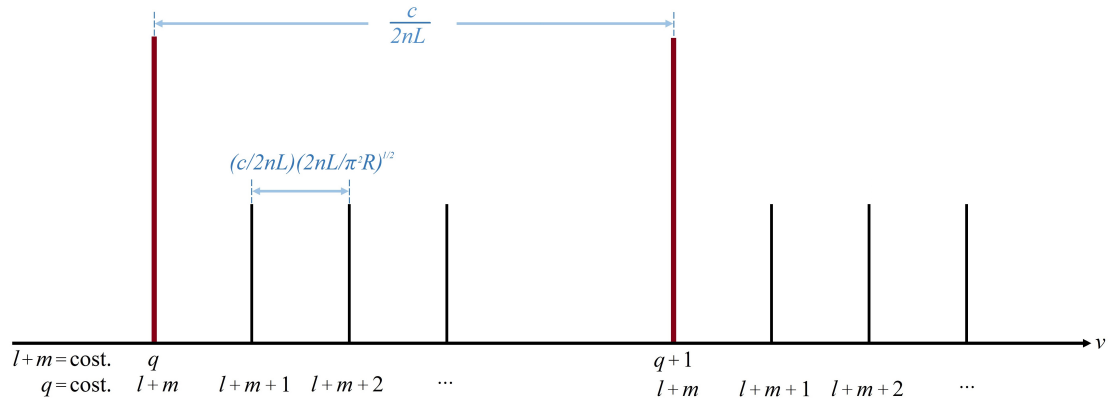


Figura 1.7: Spettro dei modi in un risonatore a specchi quasi-paralleli ($L \ll |R_1|$ e R_2) in funzione degli indici dei modi l, m e q

Invece fisso q e variando l e m si crea una serie di modi trasversali. È interessante notare che la frequenza $\nu_{q,l,m}$ non dipende da l e m separatamente ma dalla loro somma ($l+m$), perciò per un dato valore di q tutti i modi che hanno il medesimo valore come somma sono degeneri (hanno ossia la stessa frequenza). Si ha così che la distanza tra modi trasversali consecutivi sia pari a

$$\Delta\nu_{l+m} = \frac{c}{2\pi nL} \cos^{-1} \pm \sqrt{\left(1 - \frac{L}{R_1}\right) \left(1 - \frac{L}{R_2}\right)} \quad (1.32)$$

Come esempio andiamo ad osservare lo spettro in frequenza dei possibili modi in un risonatore a specchi quasi-paralleli (con $L \ll |R_1|$ e R_2). In questo caso la distanza intermodale tra i modi trasversali diventa

$$\Delta\nu_{//, l+m} = \frac{c}{2nL} \left(\frac{2L}{\pi^2 R}\right)^{1/2} \quad (1.33)$$

andando a disegnare lo spettro in Fig.1.7.

Oss.1.1: Modi Trasversali e Longitudinali

L'uso dei termini modo "trasversale" e "longitudinale" in letteratura è stato talvolta piuttosto travolgente, inducendo l'impressione (sbagliata) che esistano due tipi distinti di modi. In realtà ogni modo è caratterizzato da tre indici, q, l e m . Il campo elettrico e magnetico dei modi sono perpendicolari all'asse del risonatore, la variazione di questi lungo la direzione trasversale viene indicata dagli indici l e m mentre una variazione nella direzione longitudinale è specificata da q . Perciò quando ci si riferisce, in modo generale, ad un dato modo trasversale si vuole indicare che un modo in cui si presta particolare attenzione al variare degli indici l, m e un dato valore di q . Una simile interpretazione può essere applicata anche modi longitudinali, considerando consecutivi due modi con valori consecutivi dell'indice longitudinale q .

1.7 Fabry-Perot laser

Dopo aver trattato separatamente le caratteristiche del materiale attivo e della cavità ottica andiamo ad analizzare nella sezione successiva come la combinazione dei due elementi dia origine alla configurazione base di un LASER.

Un risonatore ottico con all'interno un mezzo attivo con $\text{Im}(\epsilon) > 0$ di fatto costituisce potenzialmente un oscillatore laser. La presenza delle molecole di materiale responsabile del guadagno (e alle transizioni tra i livelli coinvolti nell'azione laser) fa sì che l'indice di rifrazione n' dipenda anche dalla suscettibilità dielettrica complessa $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - j\chi''(\omega)$. Si può perciò scrivere la costante complessa di propagazione del mezzo come:

$$k'(\omega) = k_0 n' - j \frac{\gamma_i}{2} \cong k + k \frac{\chi'(\omega)}{2n^2} - jk \frac{\chi''(\omega)}{2n^2} - j \frac{\gamma_i}{2} \quad (1.35)$$

con $k_0 = \omega/c$, $k = n\omega/c$ e $k - j\gamma_i/2$ è la costante di propagazione del mezzo a frequenze ben diverse da quella della transizione laser. Mentre il termine γ_i indica le perdite interne (come visto nell'eq.(1.10)), ottenendo che $\exp(-\gamma_i L)$ rappresenti le perdite di intensità per passaggio in cavità.

In Fig.1.9 è rappresentata la struttura base di un laser Fabry-Perot, composto da due specchi piani separati da una distanza L in cui è presente il mezzo attivo. Con t_i e r_i indichiamo rispettivamente i coefficienti di trasmissione e di riflettività (applicabili

Oss.1.2: Effetti di un'apertura finita

Nella pratica non esistono elementi ottici che hanno aperture infinite, quindi si devono prendere in considerazione gli effetti che queste comportano. In prima approssimazione consideriamo un modo TEM₀₀ Gaussiano che incide su un'ottica con una apertura di diametro $2a$.

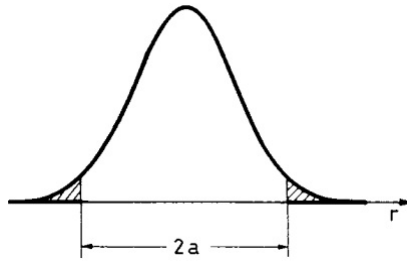


Figura 1.8: Perdite diffrattive dovute al troncamento del fascio a causa di una apertura finita

La prima cosa che si coglie, osservando anche la Fig.1.8, è che l'apertura tronchi le code del modo causando inevitabilmente delle perdite aggiuntive. Questa descrizione come detto è solo un'approssimazione poiché limitando l'apertura si va a modificare anche la distribuzione di campo, che non sarà più strettamente Gaussiano.

Per fare un'analisi corretta si dovrebbe risolvere l'equazione integrale di Fredholm omogenea

$$\tilde{\sigma}\tilde{E}(x, y, 0) = \int_{-a}^{+a} \int_{-a}^{+a} K(x, y, x_1, y_1)\tilde{E}(x_1, y_1, 0)dx_1dy_1 \quad (1.34)$$

Risolvere l'eq. 1.34 implica l'utilizzo di procedure iterative complesse che normalmente richiedono l'aiuto di un computer (es. metodo Fox-Li). È spesso utilizzato perciò il metodo approssimato dato che l'elevato numero di iterazioni fa crescere inevitabilmente i tempi computazionali.

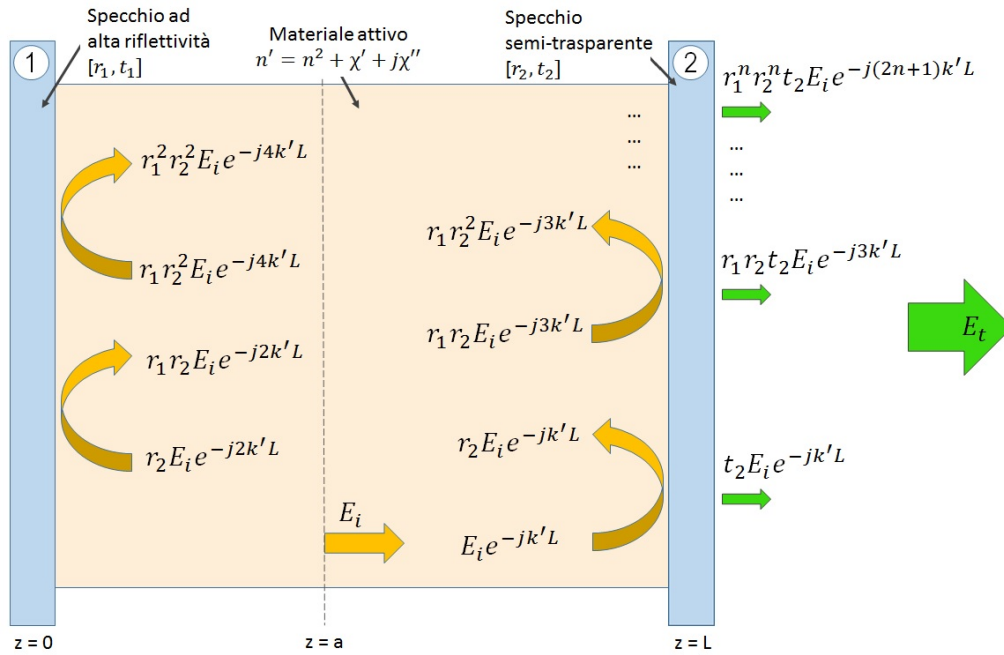


Figura 1.9: Schema del Fabry-Perot usato per l'analisi dell'oscillatore laser

ai campi E) degli specchi. Lo specchio 1 è ad alta riflettività ($t_1 \sim 0$) mentre lo specchio 2 è semi-trasparente. Il campo E_i ogni qualvolta si propaga all'interno del materiale attivo acquista un termine di propagazione pari a $\exp(-jk'L)$ ed ad ogni riflessione sullo specchio 2 in parte viene trasmesso. Si può così affermare che il campo totale trasmesso E_t è il risultato della sommatoria di infiniti termini:

$$E_t = t_2 E_i e^{-jk'L} [1 + (r_1 r_2 e^{-j2k'L})^1 + (r_1 r_2 e^{-j2k'L})^2 + \dots + (r_1 r_2 e^{-j2k'L})^{n-1} + (r_1 r_2 e^{-j2k'L})^n] \quad (1.36)$$

Tale successione corrisponde ad una serie con progressione geometrica convergente la cui somma è:

$$E_t = E_i \left[\frac{t_2 e^{-jk'L}}{1 - r_1 r_2 e^{-j2k'L}} \right] = E_i \left[\frac{t_2 e^{-j(k+\Delta k)L} e^{(\alpha-\gamma)L/2}}{1 - r_1 r_2 e^{-j2(k+\Delta k)L} e^{(\alpha-\gamma)L}} \right] \quad (1.37)$$

Dove dato che χ'' è legato al coefficiente di guadagno è stato possibile riscrivere l'eq.(1.35) come:

$$k' = k + \Delta k + j(\alpha - \gamma)/2 \quad (1.38)$$

con

$$\Delta k = k \frac{\chi'(\omega)}{2n^2} \quad , \quad \alpha = -k \frac{\chi''(\omega)}{n^2} = (N_2 - N_1) \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 \tau_{spont}} g(\nu) \quad (1.39)$$

Fisicamente Δk è la correzione della costante di propagazione dovuta alla presenza delle molecole attive, mentre α è il coefficiente di guadagno delle stesse molecole.

Nelle condizioni di inversione di popolazione ($N_2 > N_1$ quindi $\alpha > 0$) il denominatore dell'eq.(1.37) può diventare sempre più piccolo facendo crescere il guadagno in potenza $|E_t/E_i|^2$. La condizione per cui questo rapporto tenda ad esplodere si ha per:

$$r_1 r_2 e^{-j2(k+\Delta k)L} e^{(\alpha-\gamma)L} = 1 \quad (1.40)$$

che corrisponde ad avere un'onda d'uscita E_t finita a fronte di un'onda di sorgente ($E_i \cong 0$) infinitesimale. Tale condizione rappresenta il caso in cui l'onda dopo aver completato un round trip all'interno del risonatore torna sul piano di partenza con la medesima ampiezza e la stessa fase (a meno di un multiplo di 2π). Si può perciò dividere la condizione (1.40) in due, una sulla parte reale che da origine alla condizione di *ampiezza*:

$$r_1 r_2 e^{(\alpha-\gamma)L} = 1 \quad (1.41)$$

e una quella che origina la condizione sulla *fase* sulla parte immaginaria:

$$2[k + \Delta k(\omega)]L = 2m\pi \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (1.42)$$

Da cui invertendo la (1.41) si può ricavare il guadagno di soglia:

$$\alpha_{th} = \gamma_i - \frac{1}{L} \ln r_1 r_2 \quad (1.43)$$

1.7.1 Frequenza di oscillazione

Dalle condizioni di oscillazione appena enunciate emerge che può esserci un numero elevato di frequenze che le soddisfino, per determinarle partendo dalla condizione di fase (1.42) ed usando la (1.39) si ottiene

$$kL \left[1 + \frac{\chi'}{2n^2} \right] = m\pi \quad (1.44)$$

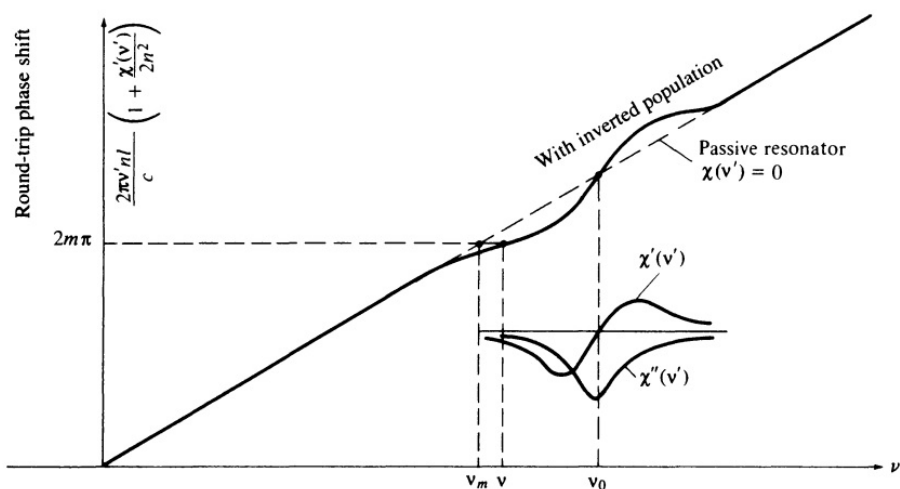


Figura 1.10: Andamento della frequenza di oscillazione laser influenzato dalla dispersione atomica χ' che fa traslare l'oscillazione laser ν dal valore del risonatore passivo ν_m verso ν_0

Introducendo l' m -esima frequenza di risonanza $\nu_m = m \frac{c}{2nL}$ di un risonatore passivo ($N_2 - N_1 = 0$) ed usando la relazione:

$$\chi'(\nu) = \frac{2(\nu_0 - \nu)}{\Delta\nu} \chi''(\nu) \quad (1.45)$$

si ottiene dalla (1.44)

$$\nu \left[1 - \frac{(\nu_0 - \nu)\alpha(\nu)}{\Delta\nu k} \right] = \nu_m \quad (1.46)$$

con $\Delta\nu$ la larghezza FWHM della curva di guadagno e ν_0 la frequenza centrale della funzione di linea $g(\nu)$ (e quindi anche del guadagno $\alpha(\nu)$).

Assumendo che la larghezza del risonatore L sia tale per cui solo una delle frequenze ν_m sia veramente vicina a ν_0 e sfruttando la debole variabilità di $\alpha(\nu)$ nell'intorno di ν_0 si può riscrivere l'eq.(1.46) ottenendo:

$$\nu = \nu_m - (\nu_m - \nu_0) \frac{\alpha(\nu_m)c}{2n\pi} \frac{1}{\Delta\nu} \quad (1.47)$$

come frequenza di oscillazione del laser. L'eq.(1.47) mostra come la presenza di un materiale a dispersione atomica χ' influenzi la frequenza di oscillazione laser. In particolare osserviamo che se la frequenza di risonanza del risonatore passivo ν_m coincide con il centro della linea di guadagno ν_0 , allora ha luogo un'oscillazione a $\nu = \nu_0$. Invece se $\nu_m \neq \nu_0$, l'oscillazione che avrà luogo sarà vicino a ν_m ma spostata verso ν_0 . Tale fenomeno prende il nome di *frequency pulling* ed è mostrato

in Fig.1.10.

Essendo il frequency pulling il risultato della dispersione nel regime spettrale vicino al centro della linea di guadagno. Si può così riscrivere il free spectral range (FSR):

$$\Delta\nu_{FSR} = \frac{c}{2n_g L} \quad (1.48)$$

con n_g indice di gruppo dato da

$$n_g = n_a + \nu \frac{dn_a}{d\nu} \quad (1.49)$$

dove n_a è l'indice di rifrazione che include il contributo del materiale attivo.

Capitolo 2

Micro-fabbricazioni con tecnica FLICE

2.1 Introduzione

Negli ultimi due decenni grazie allo sviluppo di sorgenti laser ultra veloci con intensità superiori ai 10^{20} Wm^{-2} a livello commerciale, è stato possibile esplorare le potenzialità della tecnica del femto-machinig per lo sviluppo di sistemi lab-on-a-chips (LOCs).

Il grande interesse che il femto-machinig smuove è principalmente dovuto alla possibilità di realizzare strutture 3D embedded ad alta definizione in materiali dielettrici trasparenti. In particolare nel corso di questa tesi è stata utilizzata la tecnica conosciuta con il nome di Femtosecond Laser Irradiation followed by Chemical Etching (FLICE) che si compone di due step: 1) modifica permanente delle proprietà morfologiche-fisiche del substrato; 2) etching delle zone modificate tramite soluzioni chimiche.

2.2 Meccanismi di interazione radiazione-materia

Per capire al meglio i fenomeni fisici che si celano dietro la tecnica FLICE è necessario analizzare il processo di assorbimento di luce laser intensa da parte di materiali dielettrici trasparenti.

Dato che l'energy gap E_g dei materiali trasparenti è tipicamente molto più largo dell'energia che possiede un singolo fotone nel vicino IR o nel visibile o anche nella regione dell'UV, non è possibile che nel regime di interazione lineare un foto-

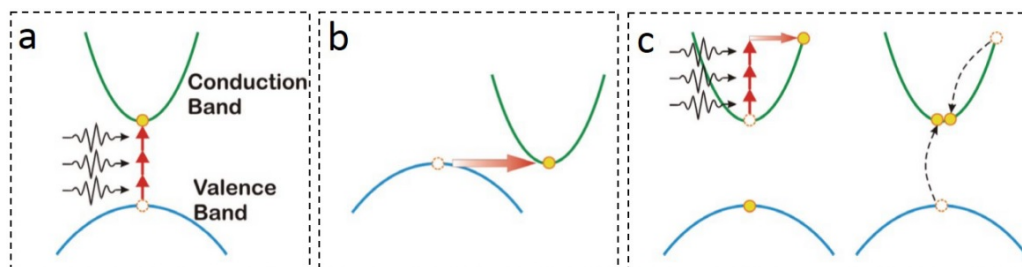


Figura 2.1: Schema dei processi di assorbimento non lineare indotti da impulsi laser femto in materiali trasparenti. a) assorbimento multi-fotone, b) ionizzazione tunneling e c) ionizzazione a valanga [24]

ne provochi una transizione inter-banda¹. Tuttavia, se l'intensità della radiazione è sufficientemente elevata, la transizione dalla banda di valenza a quella di conduzione può avvenire grazie a fenomeni *non-lineari*. Questo processo, denominato breakdown ottico, si basa sul trasferimento dell'energia ottica agli elettroni e di conseguenza al reticolo, causandone una modificazione strutturale. In particolare tre processi non-lineari possono avvenire: 1) assorbimento multi-fotone, 2) ionizzazione tunneling e 3) ionizzazione a valanga.

2.2.1 Ionizzazione multi-fotone e tunneling

Il fenomeno della ionizzazione multi-fotone si verifica a causa dell'assorbimento di molti fotoni da parte di un elettrone in banda di valenza, come schematizzato in Fig.2.1.a. Affinchè ciò possa avvenire è necessario che sia verificata la condizione:

$$mh\nu \geq E_g \quad (2.1)$$

dove ν è la frequenza della luce laser incidente e m è il minimo numero intero di fotoni che soddisfa la relazione. Il rate $R_m(I)$ con cui avviene la fotoionizzazione multi-fotoni, come ovvio, dipende fortemente dall'intensità del laser ed è dato da:

$$R_m(I) = \sigma_m I^m \quad (2.2)$$

con σ_m il coefficiente di assorbimento multi-fotone per l' m -esimo fotone assorbito.

La fotoionizzazione per effetto tunneling, in Fig.2.1.b, è un effetto dovuto all'alta intensità del del campo elettrico degli impulsi laser incidenti. Questo riesce ad

¹Ad esempio E_g del fused silica è di circa 9 eV, mentre l'energia di un fotone alla lunghezza d'onda di 1030 nm è solo 1.2 eV [23]

abbassare la barriera energetica del potenziale di Coulomb permettendo agli elettroni di passare per effetto tunneling dalla banda di valenza a quella di conduzione.

Normalmente questi due processi sono in competizione e possono essere descritti dal medesimo parametro adiabatico γ , noto come parametro di Keldysh [25]:

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \sqrt{\frac{m_e c n_0 \epsilon_0 E_g}{I}} \quad (2.3)$$

dove m_e è la massa effettiva dell'elettrone ed e la sua carica, ϵ_0 la permittività del vuoto, ed I l'intensità del fascio oscillante alla frequenza ω . Se γ è molto minore di 1.5 il fenomeno dominante è la ionizzazione per effetto tunneling, mentre se supera molto 1.5 domina l'assorbimento multi-fotone. Tipici valori per fabbricazioni in fused silica sono prossimi a $\gamma \sim 1$, indicando cioè un processo in cui c'è una compartecipazione dei due fenomeni.

2.2.2 Ionizzazione a valanga

Il terzo processo è quello della ionizzazione a valanga, questo nasce dall'interazione della luce laser con le cariche libere presenti nel fondo della banda di conduzione. Come rappresentato in Fig.2.1.c gli elettroni in banda di conduzione possono assorbire fotoni tramite processi lineari aumentando così la propria energia cinetica. Quando l'energia assorbita è sufficientemente alta da superare il minimo della banda di almeno E_g questo può promuovere un secondo elettrone in banda di conduzione tramite collisione. Si ottengono così due elettroni sul fondo della banda di conduzione che possono a loro volta ripetere il ciclo di trasferimento di energia accrescendo la popolazione esponenzialmente. Ciò fintanto che è presente il campo della radiazione, in linea di principio perciò l'effetto a valanga è più efficiente per impulsi lunghi. La densità di cariche libere generata viene descritta dall'equazione:

$$\eta_{AV} = \eta_0 2^{\rho_{imp} t} \quad (2.4)$$

con η_0 la densità di elettroni liberi di partenza e ρ_{imp} la probabilità di ionizzazione per impatto. Una delle richieste per la ionizzazione a valanga è la presenza di un numero sufficiente di elettroni "seme". Se si usano impulsi laser lunghi (> 1 ps) l'intensità di picco è troppo bassa per permettere una ionizzazione multi-fotone o tunneling, ottenendo così una modifica del materiale poco riproducibile. Invece utilizzando impulsi a sub-picosecondi i due processi non lineari diventano efficienti fornendo così un numero tale di elettroni seme da rendere il processo deterministico.

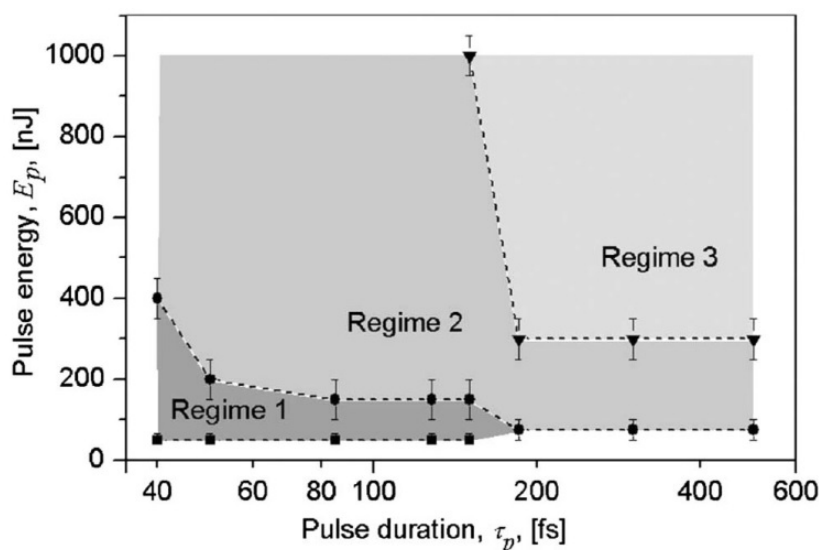


Figura 2.2: Regimi di modificazione indotti dalla scrittura femto in materiali trasparenti in funzione dell'energia E_p e della durata temporale τ_p dell'impulso. Regime-1) variazione d'indice debole e isotropica; Regime-2) generazione di nano-gratings, strutture periodiche birifrangenti; Regime-3) formazione di nanovoid e ablazione

Quando η_{AV} si avvicina a $\sim 10^{29}\text{m}^{-1}$ la frequenza del plasma di elettroni diventa risonante con la frequenza del laser e il materiale diventa fortemente assorbente.

2.3 Modifica permanente del materiale

È comunemente accettato che i meccanismi di fotoionizzazione non-lineare dovuti all'assorbimento di impulsi laser femto sono responsabili della creazione del plasma di elettroni liberi e che i danni permanenti sul materiale sono collegati alla concentrazione critica dello stesso. Tuttavia i fenomeni fisici che, a fronte della cessione da parte di un elettrone della propria energia al reticolo, causano la modifica dell'indice di rifrazione di materiali trasparenti non sono tuttora a pieno compresi.

Superata la soglia di danneggiamento si ha luogo ad una modifica morfologica del materiale nel punto di fuoco. Questo cambiamento dipende sia dai parametri di esposizione (energia, durata degli impulsi, repetition rate, lunghezza d'onda, polarizzazione, velocità di scrittura,...) sia dalle proprietà del materiale (bandgap, conduttività termica,...). Variando questi parametri² si possono individuare, come mostrato in Fig.2.2, tre tipologie di modifiche strutturali:

²Nel fused silica puro, che è il materiale più comunemente utilizzato, queste tre morfologie possono essere osservate semplicemente modificando la fluenza della radiazione laser incidente.

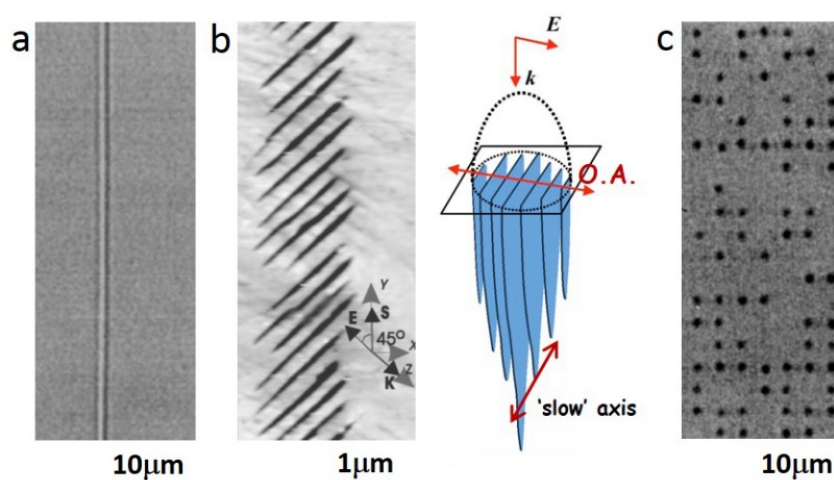


Figura 2.3: Immagini al microscopio dei differenti regimi di modificazione nel fused silica: a) guida d'onda; b) nanogratings perpendicolari al campo E di scrittura; c) array di micro-void

- Regime-1: variazione d'indice debole e isotropica
- Regime-2: generazione di nanogratings
- Regime-3: formazione di nanovoid

2.3.1 Regime-1: variazione d'indice debole e isotropica

Per fluenze di poco superiori alla soglia di danneggiamento permanente si può osservare una leggera modifica omogenea ed isotropica dell'indice di rifrazione nelle zone scritte. In tale fenomeno gioca un ruolo fondamentale lo stress indotto dagli impulsi laser focalizzati che causa un riassetto della struttura di SiO_2 ed la conseguente densificazione del materiale.

Questa modifica dell'indice di rifrazione, seppure molto debole (nel fused silica $\Delta n \sim 10^{-3}$), può essere utilizzata per realizzare, sfruttando la riflessione totale interna, guide d'onda direttamente in bulk (Fig.2.3.a) e con geometria 3D a piacere e caratterizzate da perdite di trasmissione $< 1\text{dB/cm}$ [24].

2.3.2 Regime-2: generazione di nanogratings

Per valori di fluenza superiori si ha la transizione dell'indice di rifrazione da isotropico a birifrangente dovuta alla comparsa di strutture periodiche chiamate nanogratings. Queste strutture, come si può vedere in Fig.2.3.b, sono composte da un alternanza di

zone chiare (materiale ad alta densità) e zone scure (bassa densità), le cui dimensioni³ variano in funzione dei parametri di scrittura.

Oltre alla chiara periodicità con cui questa struttura si ripete (mediamente con periodo $\sim \lambda/2n$) si osserva che i nanograting si orientano tutti perpendicolarmente al campo E del fascio laser di scrittura originando così la struttura birifrangente caratteristica di questo regime.

2.3.3 Regime-3: formazione di nanovoid

Per valori di fluensa ancor più elevati, con picchi di intensità superiori a 10^{14}Wcm^{-1} , nel volume focale si genera una pressione maggiore del modulo di Young causando così onde di shock che danno luogo a microesplosioni. Ciò che ne risulta sono dunque delle micro-cavità vuote circondate da materiale densificato. Questo si autodefinisce perciò il regime utilizzato per l'ablazione di materiali trasparenti (ad esempio fused silica, quarzo, diamante) e opachi (come metalli, polimeri)[26].

2.4 Fabbricazione di canali micro-fluidici

Come già anticipato i canali micro-fluidici sono un elemento chiave per la realizzazione di sistemi lab-on-a-chip. La fotolitografia è tecnica maggiormente utilizzata negli ultimi anni ma ha lo svantaggio di richiedere numerosi step e maschere per ottenere strutture 3D complesse. Al contrario la tecnica FLICE permette un più rapido e facile processo di fabbricazione, specialmente nella fase di sviluppo precompetitivo del campione finale.

Durante la scrittura con impulsi femto non solo si vanno a modificare le proprietà fisiche del materiale ma anche quelle chimiche. Il cambiamento di maggior interesse in relazione alla nostra tecnica di fabbricazione è l'aumento etching-rate delle zone irradiate. Questa selettività dell'HF è dovuta principalmente a due caratteristiche del materiale irradiato: 1) la struttura chimica; 2) la conformazione fisica.

L'enorme pressione idrostatica e lo stress compressivo causato dal laser nella zona focale causa una modifica dell'angolo di legame Si-(O)-Si delle molecole di silica. Questa riduzione dell'angolo oltre a causare un aumento della densità e quindi dell'indice di rifrazione aumenta anche la reattività dell'ossigeno rendendo queste zone più propense all'attacco chimico.

Il secondo fattore che influenza etching-rate è la presenza di nanogratings ordinati che favoriscono sia la diffusione della soluzione chimica che dei prodotti della reazione

³La struttura in Fig.2.3.b hanno dimensioni di $\sim 20\text{nm}$ e $\sim 200\text{nm}$ per zona scura e chiara rispettivamente.

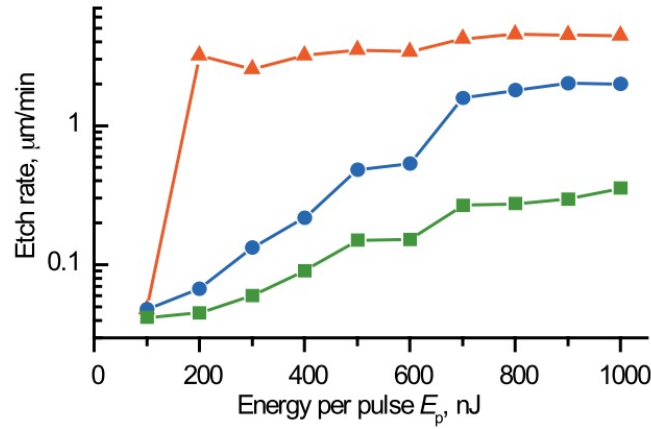
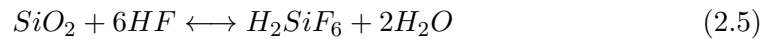


Figura 2.4: Etch-rate di canali microfluidici in funzione della energia degli impulsi e della polarizzazione di scrittura. (\blacktriangle) direzione del campo elettrico della radiazione $\vec{E} \perp$ a quella di scrittura \vec{S} , (\bullet) \vec{E} a 45° rispetto a \vec{S} , (\blacksquare) $\vec{E} \parallel \vec{S}$ [27].

attraverso la zona irradiata. Come visto in precedenza queste strutture periodiche ed auto-organizzate dipendono dalla polarizzazione del fascio di scrittura e come si può osservare dalla Fig.2.4 a seconda della direzione in cui si formano si misura un diverso etch-rate. In particolare si osserva che quando i nanogratings sono orientati, come in Fig.2.5.A, perpendicolarmente alla direzione di scrittura \vec{S} (quindi con $\vec{E} \parallel \vec{S}$) la velocità di etching è bassa. Mentre se i nanogratings si allineano nella medesima direzione di \vec{S} ($\vec{E} \perp \vec{S}$) l'etching procede molto più velocemente nelle zone scritte (Fig.2.5.B), anche a causa della migliore diffusione della soluzione. Da queste osservazioni si può dedurre che il Regime-2 è il perfetto candidato per la scrittura di canali microfluidici per quanto descritto nel paragrafo precedente.

Dalle immagini di destra della Fig.2.5 si può anche notare la tipica forma conica dell'etching con HF. Questo poiché, sebbene l'acido fluoridrico aggredisce in maniera preferenziale le zone irradiate, corrode chimicamente anche il vetro puro, secondo la reazione:



La possibilità di realizzare strutture 3D interrate è comunque garantito dal diverso etch-rate dell'HF, in particolare la velocità di etching del vetro puro è circa il 4% di quella della silica irraggiata. Ai fini pratici, tenendo in considerazione il rapporto delle velocità, il *conical shape* è un problema che può essere aggirato durante la fase di progetto. Per compensare questo effetto si può procedere, come rappresentato in Fig.2.6.A, realizzando in fase di scrittura non un canale uniforme ma aumentarne la sezione man a mano che ci si allontana dal punto di ingresso dell'HF in modo da

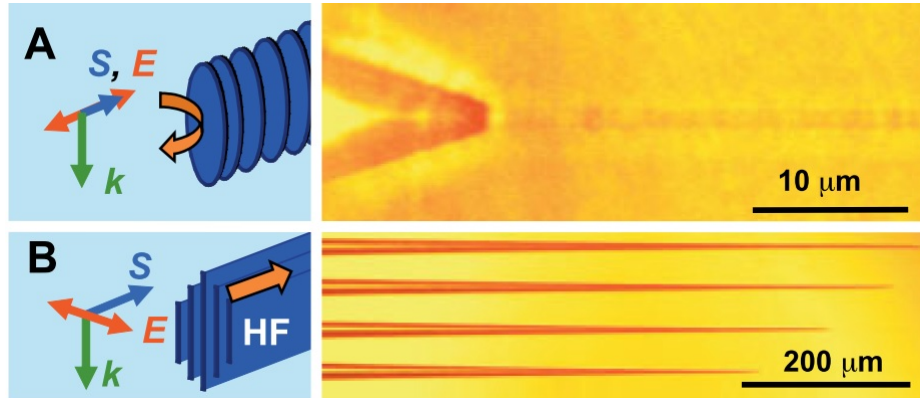


Figura 2.5: Schema e immagini del meccanismo di etching selettivo in fused silica. Nelle figure di sinistra osserviamo lo schema del etch-rate nel caso nelle due polarizzazioni opposte (A: $\vec{E} \parallel \vec{S}$, B: $\vec{E} \perp \vec{S}$). Di fianco le immagini post-etching di canali scritti con le rispettive polarizzazioni. Parametri di scrittura $EP=100\text{nJ}$, $\tau_P=130\text{fs}$, 900 min HF 5% per tutti i campioni e velocità di scrittura: $v_A = 30\mu\text{m/s}$, $v_B = 3,10,20$ e $30\mu\text{m/s}$ dal canale più in alto.[27]

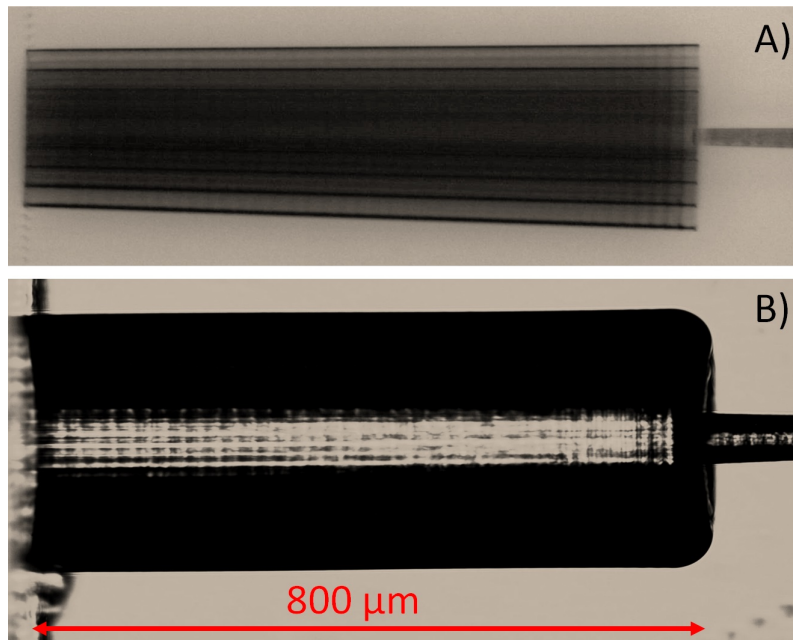


Figura 2.6: Esempio di compensazione del conical shape. Nei pannelli (A) e (B) è rappresentato rispettivamente un canale compensato in scrittura e il risultato circa uniforme post-etching.

ottenere post-etching un canale omogeneo come in Fig.2.6.B [28]. Questo fenomeno comporta però delle limitazioni sul *aspect ratio* (lunghezza/diametro) del canale, poiché seppure compensando non si riescono a raggiungere lunghezze troppo elevate mantenendo la sezione uniforme e sufficientemente piccola sia per il fatto che la stessa reazione chimica di corrosione dopo una certa profondità satura.

Concludendo ci sono chiaramente numerosi altri parametri che influenzano etching-rate, la concentrazione di HF nella soluzione, la temperatura durante l'etching, l'agitazione della soluzione per citarne alcuni, ma rimandiamo questa trattazione ai numerosi articoli presenti in letteratura.

Capitolo 3

Attività sperimentale

I dispositivi prodotti durante l'attività di tesi sono stati realizzati nei laboratori del CNST-IIT di Milano e caratterizzati nei laboratori del dipartimento SIMAU dell'Università Politecnica delle Marche. In questo capitolo prenderemo brevemente in considerazione i principali set-up sperimentali utilizzati.

3.1 Scrittura laser a femtosecondi

Nei laboratori del CNST-IIT è presente un sistema di scrittura a femtosecondi installato da *Altechna l.t.d.*. È uno strumento particolarmente complesso ma appositamente modificato dal gruppo FemtoFab-IIT affinché le operazioni quotidiane pre-scrittura di controllo e riallineamento del fascio siano molto veloci e non coinvolgano tutta la linea ottica ma solo 2 o 3 punti chiave al fine di garantire piena operatività anche ad user abilitati ma non specializzati.

Come rappresentato in Fig.3.1, un tipico sistema di micromachining a femtosecondi è composto da:

- sorgente laser
- linea ottica di manipolazione del fascio
- focalizzazione del fascio
- movimentazione 3D del campione

3.1.1 Sorgente laser

Il cuore del sistema è ovviamente la sorgente di impulsi laser a femtosecondi e nel nostro caso si tratta di un *Pharos Light Conversion*. È un laser commerciale com-

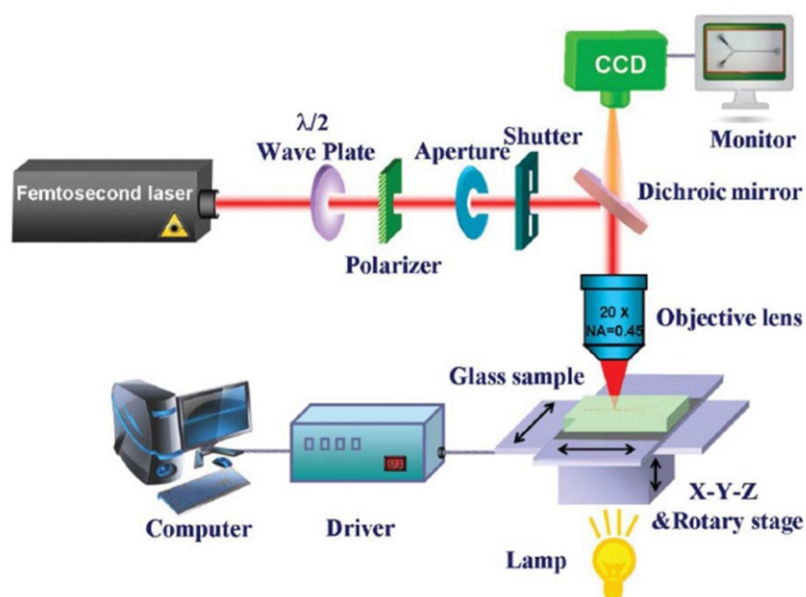


Figura 3.1: Schema di un tipico sistema di scrittura laser a femtosecondi

patto e con la possibilità di variare diversi parametri tra cui: durata degli impulsi (240fs - 10ps), repetition rate (1kHz - 1MHz), energia degli impulsi (fino a $\sim 0.2\text{mJ}$) e la potenza media (fino a $\sim 10\text{W}$)¹. Per ottenere impulsi così corti ed ad alta potenza è necessario un sistema di amplificazione chirped-pulse standard così composto: I) oscillatore ad impulsi corti; II) modulo di stretcher/copressor degli impulsi; III) un amplificatore rigenerativo. Sia per l'oscillatore laser che per l'amplificatore rigenerativo il materiale attivo è un cristallo di potassio-gadolinio tungstato (KGW) drogato al 5% con itterbio (Yb) con lunghezza d'onda di emissione nel vicino-IR ($\lambda = 1030\text{nm}$) e popato a diodi. In particolare l'oscillatore funzionante in Kerr-lens mode-locking genera impulsi stabili di 80fs e repetition-rate 67MHz, ma solo una parte di questi viene selezionato dalla cella di Pockels BBO per entrare l'amplificatore². Prima di entrare nell'amplificatore l'impulso deve ovviamente essere allargato temporalmente, al fine di ridurne la larghezza di banda e conseguentemente le possibili distorsioni, ed infine dopo essere stato amplificato verrà ri-compresso da una coppia di gratings. Infine attraverso uno shutter meccanico può essere selezionato il repetition rate con cui gli impulsi laser escono dal sistema senza modificare però le caratteristiche della cavità laser.

¹Informazioni reperibili dal sito della compagnia produttrice www.lightcon.com

²Il massimo repetition rate dell'amplificatore è 1MHz

Tabella 3.1: Efficienze di generazione di armonica dell'HIRO

	SH (515nm)	TH (343nm)	4H (257nm)
η	21%	12%	2%

3.1.2 Linea ottica di manipolazione del fascio

Durante il percorso dall'uscita del laser al sistema di focalizzazione il fascio laser incontra vari elementi necessari per il controllo delle sue caratteristiche. Il primo importante elemento è il generatore di armoniche (*HIRO*, Light Conversion) che permette in maniera molto user-friendly di selezionare una delle armoniche aggiuntive alla fondamentale ($1^aH=1030\text{nm}$, $2^aH=515\text{nm}$, $3^aH=342\text{nm}$, $4^aH=257\text{nm}$). Ciò avviene all'interno del sistema grazie a tre distinti cristalli di BBO in geometria collineare che rispetta le condizioni di phase-matching. In tab.3.1 troviamo le efficienze del processo di generazione delle armoniche.

Altri elementi di importanza sono gli attenuatori di potenza per ogni linea ottica e i rispettivi polarizzatori che permettono di controllare i parametri del fascio direttamente via software in modo semplice e veloce.

3.1.3 Focalizzazione del fascio

Infine il fascio viene fatto passare attraverso un obiettivo da microscopio che permette di focalizzare il fascio in un punto preciso. A seconda del substrato da lavorare si possono scegliere obiettivi diversi, in particolare il sistema è accessorato con quattro obiettivi infinite-corrected adatti per il NIR e le cui specifiche sono riportate in tab.3.2. Questi obiettivi per come sono realizzati permettono una riduzione delle aberrazioni sferiche e la possibilità di lavorare a distanze dell'ordine del centimetro con spot di dimensioni da qualche micron (ellissoide $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) fino a submicrometrica ($0,8\mu\text{m} \times 0,8\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$) per l'obiettivo più spinto.

Un volta selezionato l'obiettivo opportuno, il passo successivo è quello di individuare la superficie del substrato, per fare ciò il nostro sistema ha disposizione due metodi: 1) l'individuazione manuale tramite la vision offerta da una telecamera CMOS (μEye) posizionata prima dell'obiettivo e che condivide l'ultimo tratto del fascio laser; oppure 2) tramite il sistema automatizzato di AutoFocus. Quest'ultimo sistema raccoglie su quattro fotodiodi, posizionati anch'essi prima dell'obiettivo, le retroriflessioni con relative polarizzazioni di un fascio laser rosso provenienti dalle superfici del campione. Scansionando finemente l'asse Z si ottiene ai fotodiodi

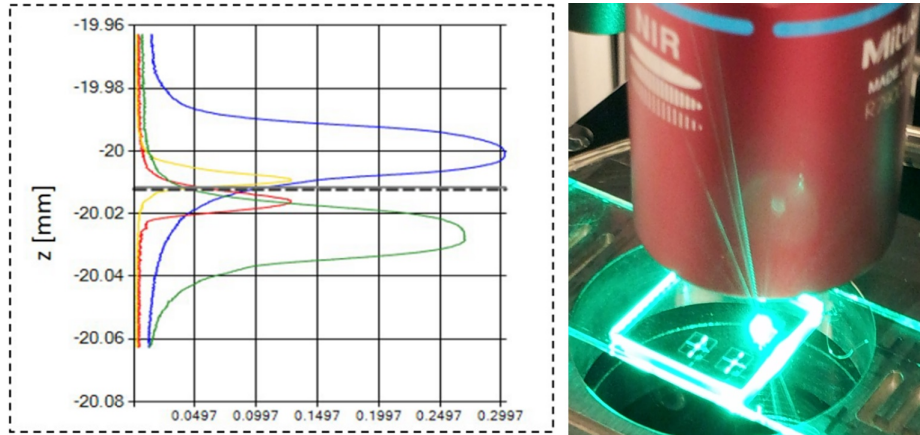


Figura 3.2: Segnali di riflessione provenienti dai quattro fotodiodi delle sistema di Auto-Focus; immagine real-time della fabbricazione in vetro.

Tabella 3.2: Specifiche degli obiettivi di scrittura. NA apertura numerica, WD working distance, CL diametro di ingresso dell'obiettivo, $NA_{eff} = NA \cdot beamsize/CL$

Mag.	NA	WD (mm)	CL (mm)	$NA_{eff,515nm}$
20X	0.4	20.0	9	0.14
50X	0.42	17.0	3.5	0.39
100X	0.5	12.0	3.2	0.5
100X-Oil	1.25	0.15	8	0.66

un segnale che è massimo quando il sistema risulta a fuoco sulla superficie superiore del substrato. Facendo una media pesata dei quattro segnali, funzione dei relativi massimi (Fig.3.2), si ottiene la misura della distanza focale tra obiettivo e campione.

3.1.4 Movimentazione 3D del campione

Al fine di sfruttare adeguatamente il set-up di scrittura laser è necessario un sistema di movimentazione del fascio molto preciso. In questo genere di sistemi è però preferibile mantenere il fascio laser focalizzato in un punto fisso e traslare invece il campione lungo i tre assi in modo da evitare difetti nella qualità del fascio e disallineamenti. Il sistema è quindi dotato di uno stage (Fiber-Clide3D, Aerotech) su cui viene fissato il campione tramite aspirazione a vuoto, in grado di muoversi lungo i tre assi con risoluzione sub-micrometrica. Il movimento è permesso da motori retroazionati e supportati da cuscinetti d'aria che permettono movimenti precisi,

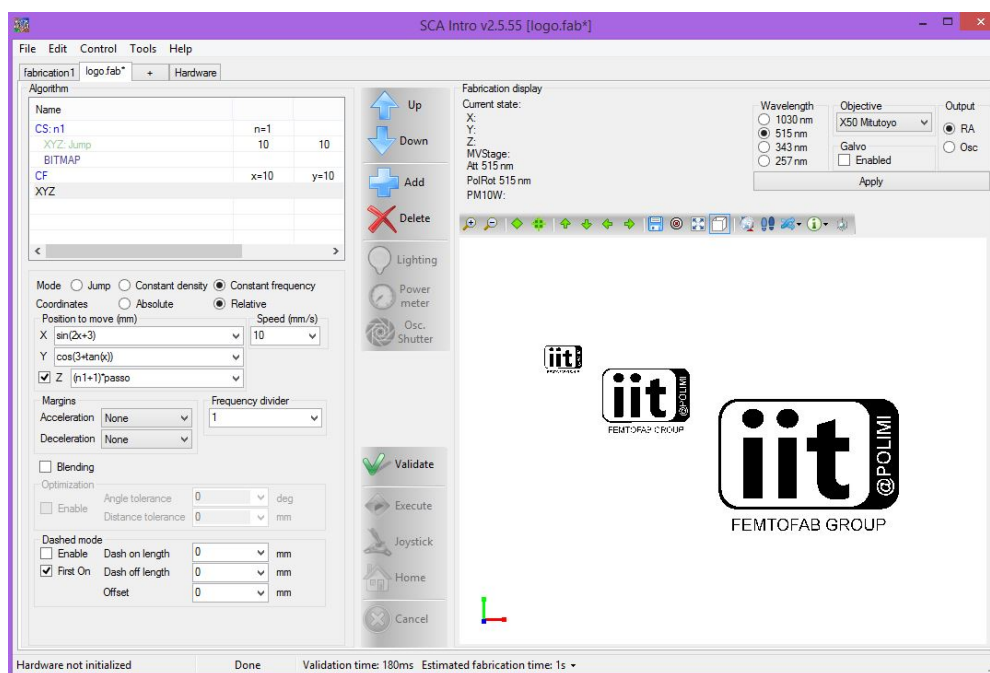


Figura 3.3: Tipica interfaccia del programma SCA di scrittura 3D

veloci e a basso attrito. Il sistema è controllato tramite computer con linguaggio di programmazione di basso livello G-Code. L'utente è però facilitato dall'utilizzo del software di controllo *SCA*, che con un'interfaccia semplificata, come si può vedere in Fig.3.3, permette la progettazione di strutture 3D utilizzando comandi standard e nascondendo così la complessa struttura del G-Code.

3.2 Strumentazione per l'etching chimico

Come descritto nel cap.2 la facilities (micromachining) permette tre regimi di modificazione del materiale che possono essere riassunti in: 1) bassa fluensa $\rightarrow \Delta n$ positivo; 2) fluense intermedie \rightarrow nanogratings; 3) alta fluensa \rightarrow nanovoid. Il secondo regime è quello a noi più utile perché tramite trattamento chimico permette la realizzazione di microcanali buried in vetro. Siccome il trattamento chimico viene effettuato con acido fluoridrico che oltre ad essere pericoloso per l'uomo è anche volatile, è necessario per la sicurezza degli operatori un ambiente dedicato, nello specifico una cappa chimica. Inoltre per lo stesso motivo tutti gli strumenti necessari al trattamento devono essere scelti di materiali opportuni. Normalmente il trattamento viene effettuato con HF al 20% in quantitativi molto ridotti, è necessario perciò un dispenser dedicato che permetta di estrarre quantitativi di acido piccoli in ma-



Figura 3.4: Cappa chimica dedicata al trattamento dell'HF

niera sicura, per poi unirli al quantitativo di acqua deionizzata opportuno. Inoltre per ottimizzare il processo questo deve avvenire a temperatura controllata ($35 \div 36$ °C) ed assistito da ultrasuoni in maniera da mettere in agitazione la soluzione, e perciò utilizziamo un sistema come in Fig.3.4 con un controllo retroazionato sulla temperatura. Dopo ogni trattamento (~ 1 h) i campioni vengono estratti dall'acido e lavati in acqua deionizzata e alcol isopropilico per eliminare potenziali residui di HF e poter maneggiare il campione in sicurezza nelle fasi di controllo dimensionale al microscopio ottico. Ovviamente per operare in questo ambiente sono necessarie altre precauzioni per la sicurezza quali camici, guanti, occhiali appositamente trattati.

3.3 Ink-jet Printer

Un altro strumento fondamentale per la realizzazione dei dispositivi su cui è incentrata questa tesi è la stampante a getto d'inchiostro fujifilm DIMATIX. La tecnica dell'Inkjet-Printing è nata come alternativa low-cost alle classiche tecniche di deposizione e litografia per la stampa di diversi materiali funzionali per l'elettronica e i circuiti integrati[29]. Uno dei punti forti della tecnica è la versatilità, infatti possono essere processate soluzioni di materiali organici (semiconduttori, dielettrici e conduttori) e inorganici (a base di nanoparticelle metalliche).

Il principio di funzionamento è ben noto, infatti è il medesimo che sta alla base delle stampanti a getto d'inchiostro che sono in commercio per la stampa di immagini. Il sistema è sostanzialmente composto da un dispenser di inchiostro che può essere traslato sul piano xy tramite controllo software e dall'ugello che permette il getto di inchiostro sul substrato. Vi sono due modalità di funzionamento del sistema: 1) in continua, ovvero con un getto continuo d'inchiostro; 2) in Drop-On-Demand

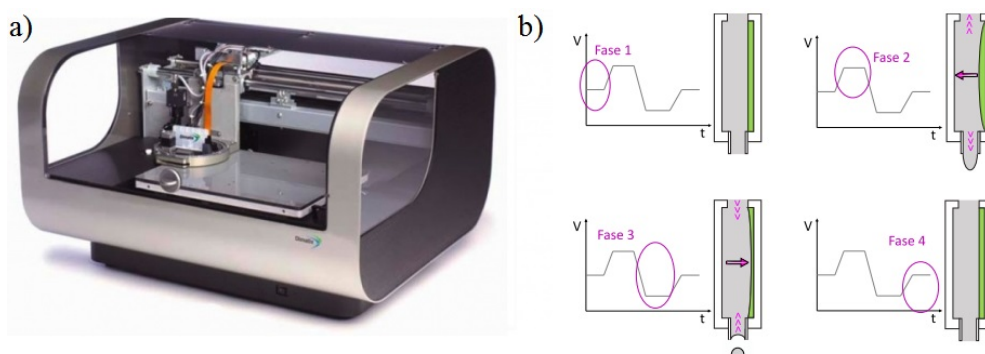


Figura 3.5: Stampante Inkjet DIMATIX utilizzata in laboratorio e schema di funzionamento

(DOD), in cui tramite un attuatore l'inchiostro viene gettato solo quando è necessario per la stampa. Il secondo regime è quello più adatto alle necessità di laboratorio data la sua migliore risoluzione di stampa ed un più preciso controllo dei volumi.

Il modo con cui l'inchiostro viene fatto fuoriuscire dipende molto da strumento a strumento dato che ve ne sono in commercio varie tipologie. Nella stampante usata Fig.3.5.a il trasduttore ha proprietà piezoelettriche, perciò a seguito di un impulso elettrico, cambia la forma della cavità contenente inchiostro, creando una variazione di pressione nella camera. Come si può vedere nello schema di Fig.3.5.b la conseguente formazione di onde acustiche permette la fuoriuscita del getto d'inchiostro.

3.4 Il sistema di pompaggio

Quest'ultima parte dell'attività sperimentale è stata svolta principalmente nei laboratori del dipartimento di Fisica dell'Università Politecnica delle Marche. Il pompaggio come visto precedentemente è di tipo ottico, in Fig.3.6 possiamo osservare lo schema dell'apparato sperimentale utilizzato per il pompaggio e la caratterizzazione. In particolare si compone di tre elementi chiave:

- **La sorgente:** la radiazione laser utilizzata proviene da un laser impulsato a Nd:Yag che emette ad una lunghezza d'onda di 1064 nm impulsi di una durata di circa 4 ns.
- **Linea di modifica del fascio:** come noto dalla teoria la rodamina 6G presenta un maggiore assorbimento nella regione del verde. Perciò il fascio di pompa deve passare attraverso un cristallo di seconda armonica, per generare la frequenza a 532 nm, ed infine per una lamina $\lambda/2$ ed un polarizzatore per

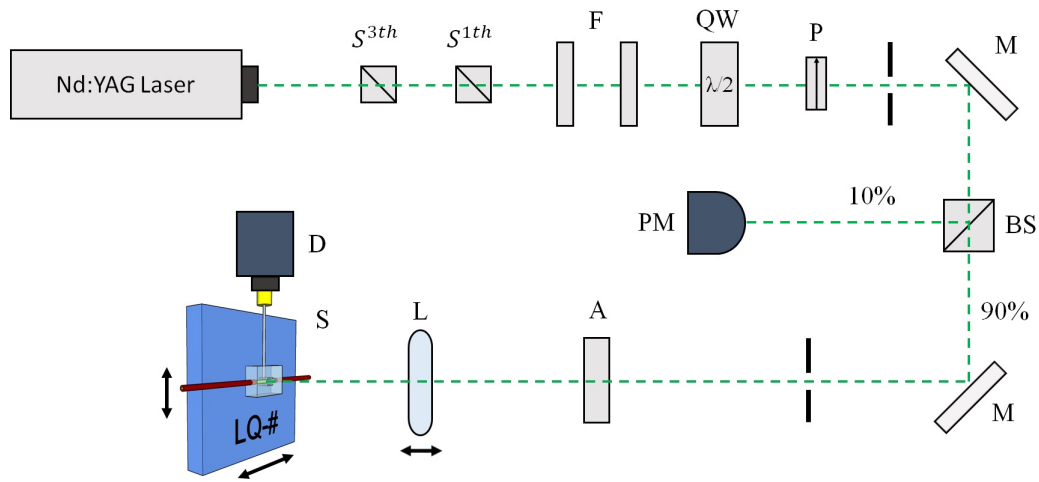


Figura 3.6: Schema dell'apparato sperimentale usato per il pompaggio del dispositivo. M: specchio, S^{1th} : separatore prima armonica, S^{3th} : separatore terza armonica, F: filtro, P: polarizzatore, QW: lamina mezza onda, BS: beam splitter, L: lente cilindrica, D: detector, PM: power meter.

un controllo delle potenze degli impulsi. Vengono poi usati una serie di filtri per esplorare potenze di pompa ancora più basse, ottenendo un range che va da poche centinaia di μJ fino ai 30mJ massimi e che ci permette di indagare la soglia di innesco del micro-laser a dye.

- **Monitoraggio real-time della potenza del fascio:** per essere sicuri della potenza di pompa degli impulsi che raggiungono il campione parte del fascio viene deviata verso un power meter.
- **Focalizzazione:** infine il fascio viene fatto passare attraverso una lente che permette di focalizzare la radiazione sulla regione attiva del campione.

Capitolo 4

Realizzazione del dispositivo

4.1 Progetto del dispositivo

Come visto nel capitolo introduttivo nel mondo “*macro*”, dove le quantità di materiale a disposizione non costituiscono un fattore limitante per la sensibilità di una misura sperimentale, è vasto l’insieme delle tecniche di analisi a cui attingere per effettuare analisi sempre più approfondite. Non è comunque un caso se molte di esse riguardano tecnologie sviluppate su piattaforme fotonica per i conclamati e incredibili risultati già dimostrati. Le cose sono però diverse se consideriamo il mondo “*micro*” dove a fronte di una minima quantità di materiale da analizzare si esige una elevata sensibilità di detection. Affinché la tecnologia LOCs permetta la realizzazione di un mini laboratorio all-in-one, portatile e che sfrutti l’enorme potenzialità delle analisi ottiche e fotoniche, la tecnologia deve fare un consistente passo avanti per quanto concerne l’integrazione di tutte le componenti ottiche macro (usate oggi comunemente in tutti i laboratori) in una piattaforma micro. In altre parole i già avanzati sistemi microfluidici devono poter essere “accoppiati” facilmente con tutte quelle componenti ottiche necessarie ad eseguire analisi e caratterizzazioni spinte. Con questo lavoro di tesi si è voluto iniziare questo percorso scientifico/tecnologico dalla sorgente luminosa, ovvero abbiamo voluto integrare e caratterizzare una sorgente luminosa di detection direttamente all’interno del dispositivo di analisi.

Negli ultimi anni vari tentativi sono stati fatti in questa direzione, soprattutto con tecniche litografiche, dando dimostrazione che la miniaturizzazione delle sorgenti riduce le perdite di accoppiamento ed aumenta la selettività del dispositivo, senza però puntare sull’ottimizzazione delle caratteristiche del laser ed il tuning delle stesse. Ma ancor più non è stata dimostrata la flessibilità di fabbricazione oggi indispensabile per aspirate alla piena “compatibilità CMOS” tanto cara al mondo

industriale. Proprio sulla flessibilità di fabbricazione, oltre che sulle performance della sorgente, affonda le radici questo lavoro.

Un laser per sistemi microfluidici per essere considerato una “buona” sorgente deve soddisfare dei requisiti specifici:

- 1) poter essere fabbricato facilmente
- 2) integrabile sulla piattaforma LOCs dei micro-dispositivi
- 3) permettere la selezione (tuning) delle proprie caratteristiche in lunghezza d’onda, intensità e polarizzazione.

Per realizzare un dispositivo innovativo sulla base di questi vincoli di progetto è stato pensato di sfruttare le potenzialità offerte dall’unione della tecnica di fabbricazione con impulsi a femtosecondi e dell’ink-jet printing. A tale scopo abbiamo progettato una cavità laser di tipo Fabry-Perot con specchi metallici pompata trasversalmente, in cui il materiale attivo fosse una molecola di dye in soluzione liquida.

La struttura del risonatore è chiaramente una delle più semplici anche se la realizzazione non è del tutto scontata e banale, la miniaturizzazione e la fabbricazione con scrittura femto è stata di persé una sfida, ma ancora di più lo è stato realizzare gli specchi metallici direttamente all’interno della struttura bulk. Per fare ciò la geometria di base del chip si compone di un canale microfluidico centrale, a sezione costante ma selezionabile nella forma, con ai suoi lati due tasche rettangolari vuote parallele collegate verso l’esterno con un canale che oltre a permettere il riempimento della tasca con l’inchiostro è sede delle fibre ottiche che raccolgono la luce laser. La scelta del materiale attivo è ricaduta sulla rodamina 6G a causa delle sue proprietà (cap.1.5), specialmente al suo alto guadagno su uno spettro che va dai 300nm ai 900nm. La problematica legata al suo breve tempo di vita [10], è stato invece risolto facilmente sfruttando una delle peculiarità dei circuiti microfluidici: il *ricircolo*. Abbiamo così utilizzato il canale posizionato tra le due tasche il canale non solo per inserire il dye ma farlo scorrere durante il funzionamento. La struttura *tasca-canale-tasca* deve essere il più vicina possibile in modo da realizzare da un lato una cavità abbastanza selettiva nei modi (permettendo un minor numero di modi oscillanti possibili) e dall’altro avere a disposizione un discreto quantitativo di materiale attivo, considerando il fatto che il guadagno ottico α è proporzionale alla sua lunghezza L .

4.2 Realizzazione degli specchi metallici

Il primo passo per la realizzazione di questo laser microfluidico è stato quello di verificare la fattibilità del processo di stampa degli specchi metallici ed individuarne

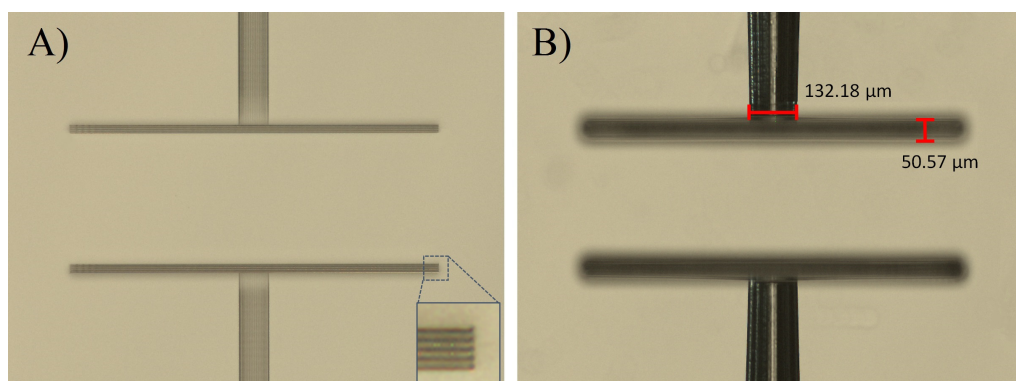


Figura 4.1: Immagini del campione per lo studio degli specchi prima e dopo il trattamento chimico. Nell'immagine A) possiamo notare i 5 piani di cui è costituita la tasca, mentre comparando le due figure possiamo vedere come le strutture scavate siano più larghe di quelle scritte.

i parametri di processo.

Come detto in precedenza questa parte dell'attività sperimentale è stata molto delicata, infatti dalla letteratura è noto che già con spessori metallici di circa 150 nm la trasmissione dello specchio diventa sostanzialmente nulla [3, 12]. L'utilizzo della tecnica di ink-jet printing offre da un lato ampia versatilità e scalabilità ma allo stesso tempo non è un processo altamente controllato come possono essere i metodi di deposizione classici da laboratorio (es. evaporazione), ma cosa più importante non è mai stata utilizzata per la realizzazione di specchi metallici. È stato perciò necessario settare i parametri di processo per via sperimentale.

4.2.1 Primi test riflettività

Durante i primi test i campioni realizzati avevano una geometria semplificata, erano cioè composti unicamente dalle due tasche parallele ed i rispettivi accessi per le fibre. In particolare sono stati scritti otto campioni con tasche sufficientemente profonde ($600\mu\text{m}$) e larghe (1mm) da non causare problemi nella fase di stampaggio, e con spessori differenti. I campioni a coppie sono stati realizzati con tasche costituite da diversi piani verticali (1, 2, 3 e 5 piani) distanziati tra loro di $5\mu\text{m}$. L'irraggiamento è stato effettuato con polarizzazione lineare, una potenza media di 150 mW e repetition rate di 500 kHz alla lunghezza d'onda di 515 nm (seconda armonica del laser a 1030 nm).

In Fig.4.1 A e B, possiamo vedere rispettivamente l'immagine di un campione dopo la scrittura e il risultato ottenuto dopo la fase di etching (circa 4 ore in soluzione di HF al 20% in acqua). Dopo l'attacco chimico si sono ottenuti dei campioni molto

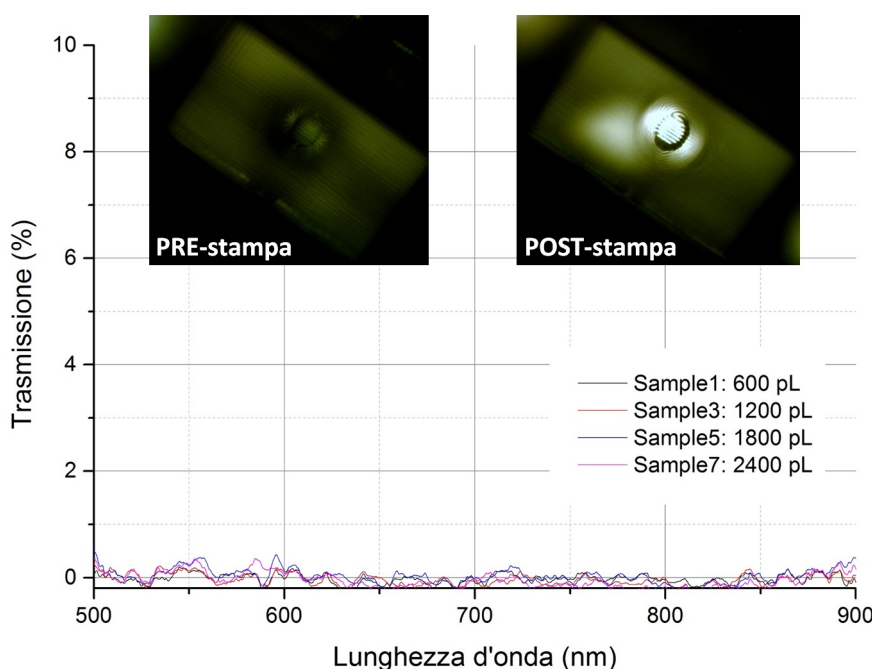


Figura 4.2: Spettri di trasmissione degli specchi in funzione del volume d’inchiostro stampato utilizzando il set-up Jetlab. Gli spettri vengono completamente nascosti dal rumore di fondo dello strumento.

simili tra loro, con tasche di spessore di circa $40\text{-}50\ \mu\text{m}$, è stato perciò deciso di testare la stampa degli specchi con un numero crescente di gocce d’inchiostro al fine di individuare le condizioni che permettessero una trasmissione dell’ordine di qualche unità percentuale.

Per lo stampaggio è stato utilizzato un inchiostro commerciale (*inktec ij 010*) composto da complessi metallo organici d’argento. Dopo la deposizione il substrato viene trattato termicamente su hotplate (a circa $150\ ^\circ\text{C}$ per qualche minuto) causando una degradazione di queste molecole e lasciando sul campione un sottile strato di argento metallico. Sebbene la tecnica e gli inchiostri siano ben noti e da tempo usati dal mondo scientifico per la realizzazione di circuiti integrati non abbiamo trovato in letteratura alcuna informazione sull’uso della tecnica di inkjet printing per la realizzazione di specchi metallici semitrasparenti, dovendo perciò affrontare il problema dalle basi. Per i primi test abbiamo deciso di usare, tra le due stampanti presenti nei nostri laboratori, la Jetlab 4xl-A, più semplice nell’utilizzo, con un ugello che permette il getto di gocce da $\sim 60\ \text{pL/goccia}$ ¹. Abbiamo così stampato per ogni campione uno solo degli specchi con un numero crescente di gocce da 10 a 40 con

¹Per comodità di esposizione d’ora in poi indicheremo questo set-up di stampa con il nome stesso della stampante “Jetlab”

incremento di cinque gocce tra un campione e l'altro, depositando quindi un volume di inchiostro da 600pL fino a 2400pL per specchio.

La caratterizzazione degli specchietti è stata effettuata utilizzando uno spettrometro. Per questa misura è stato necessario inserire, utilizzando un particolare set-up con traslatori micrometrici appositamente realizzato per la connetturizzazione, due fibre ottiche nelle apposite sedi realizzate nel campione. Sottolineiamo che grazie alla tecnologia di scrittura micromachining l'allineamento delle sedi fa sì che facilmente le fibre risultino già allineate perfettamente l'un l'altra. Una delle due fibre è stata collegata ad una lampada a spettro bianco mentre l'altra, di raccolta, collegata allo spettrometro. Dopo aver calibrato il sistema spettrofotometro con un campione senza specchietti abbiamo proceduto ad inserire la coppia di fibre in ogni campione stampato ed acquisire gli spettri di trasmissione.

Come si può vedere dal grafico di trasmissione in Fig.4.2, tutti gli specchi sono risultati avere una trasmissione nulla, al di sotto del rumore stesso dello strumento. Da questo primo test abbiamo tratto due insegnamenti, innanzitutto la quantità di inchiostro usata è stata chiaramente eccessiva per i nostri obiettivi. In secondo luogo dall'osservazione al microscopio del risultato della stampa è emerso che nei campioni con tasche più strette effetti di aderenza delle gocce con le due pareti della tasca condizionano fortemente il risultato finale, suggerendo così che tasche più ampie potessero essere migliori.

4.2.2 Secondo test riflettività

Dai risultati ottenuti nei primi test abbiamo deciso di realizzare un set di campioni con tasche più spesse, in particolare abbiamo scritto quattro campioni con tasche composte da 7, 9, 11 e 13 piani sempre distanziati $5 \mu\text{m}$ l'un l'altro. I parametri di scrittura sono stati leggermente modificati per velocizzare la fase di etching, in particolare la potenza media con cui sono stati irraggiati i campioni è stata di 200 mW. Dopo la fase di etching con i medesimi parametri visti precedentemente abbiamo ottenuto quattro campioni con delle tasche ampie tra i 100 e i 140 μm come voluto.

Le principali modifiche sono ovviamente state effettuate sulla fase di stampa. Abbiamo infatti utilizzato l'altra stampante in dotazione, la DIMATIX descritta nel paragrafo 3.3, più performante che ci permette di avere gocce molto più piccole (fino a $\sim 1\text{pL}$) e un getto di stampa più stabile. Utilizzando l'ugello che permette le gocce di volume inferiore e variando il numero di gocce, ed in particolare la distanza relativa tra gocce consecutive (dropspacing) e quindi la sovrapposizione delle stesse, abbiamo dimostrato la possibilità di ottenere una trasmissione dell'ordine di qualche

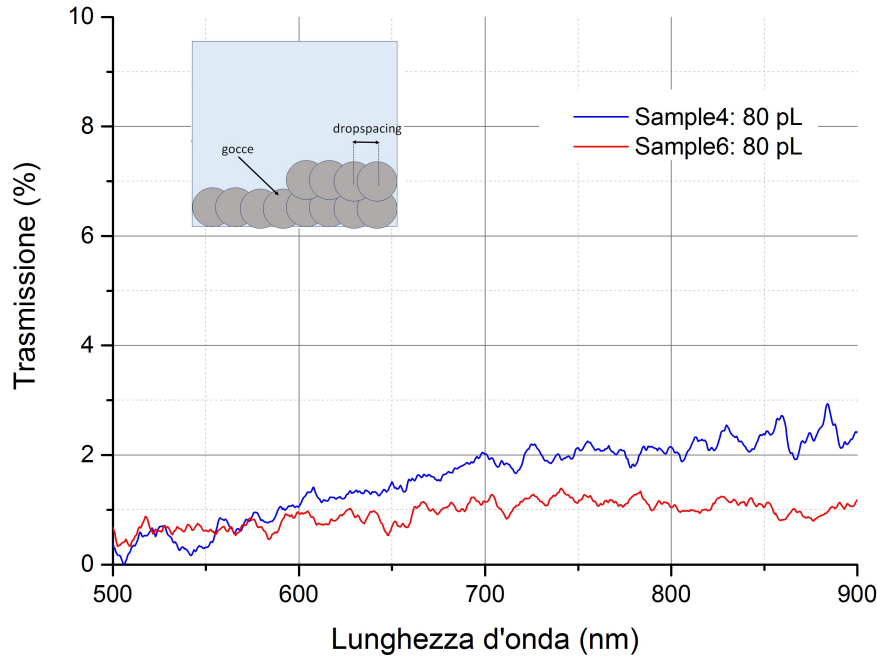


Figura 4.3: Spettro di trasmissione degli specchi non nullo con volume di 80 pL di inchiostro, 8x10 gocce con set-up DIMATIX, e schema di stampa.

unità percentuale². In particolare usando un volume di 80pL (8x10 gocce) su tutta la superficie del condotto d'ingresso, con un drospacing di 20 μm siamo riusciti ad ottenere in maniera riproducibile una trasmissione di circa 1-2% come mostrato in Fig.4.3. Ovviamente il tipo d'inchiostro, il processo di sintering e di caratterizzazione è stato il medesimo descritto precedentemente.

Tornando al concetto di flessibilità, espresso all'inizio del capitolo, tale tecnologia permette la realizzazione di qualsiasi riflettività desiderata regolando i parametri del sistema di stampa e la concentrazione dei vari inchiostri.

4.3 Primo prototipo di microcavità laser

4.3.1 Fabbricazione del dispositivo

Individuati i parametri ottimali che permettono di realizzare lo specchio semiriflettente, abbiamo potuto procedere nella realizzazione del dispositivo completo. Questo come descritto durante la discussione del progetto del dispositivo si compone di due specchi paralleli posti ai lati di un canale in cui passa il dye liquido, non facendo

²Come per il set-up di stampa precedente d'ora in poi ci riferiremo a questo utilizzando il nome della stampante "DIMATIX".

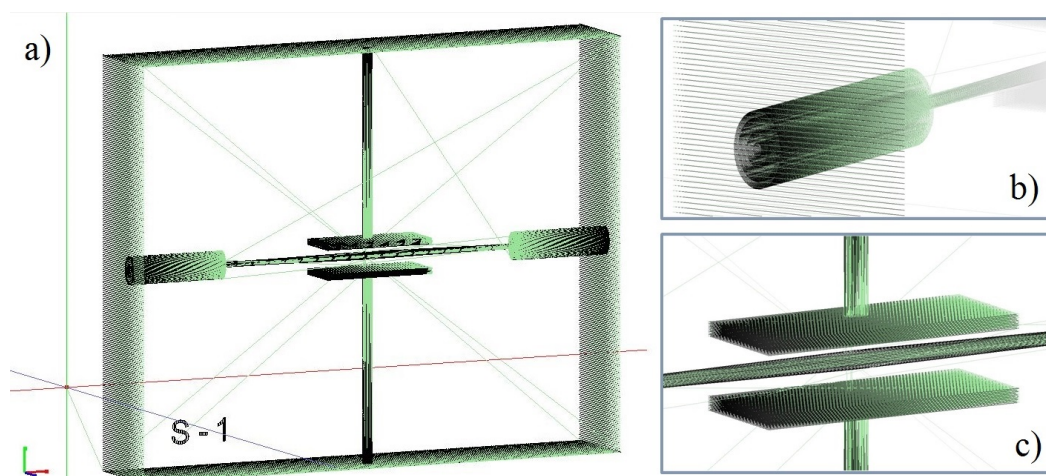


Figura 4.4: Disegno 3D per la scrittura del primo dispositivo micro-laser. Sulla sinistra vediamo il progetto, ottenuto tramite il software SCA, di un dispositivo nel suo complesso; nelle figure di destra invece vediamo due particolari della struttura ed in cui si possono osservare i percorsi seguiti dal laser per irraggiare il campione.

mai venire a contatto gli specchi con esso. La peculiarità di avere il circuito del dye, ricircolante e soprattutto completamente isolato dal resto del chip è sicuramente un valore aggiunto in termini di sicurezza e possibilità di testare dye innovativi, anche bio e persino “pericolosi” (es. dye batterici).

In Fig.4.4.a possiamo osservare un design di un tipico dispositivo nel suo complesso. In particolare ciò che stiamo osservando è l’interfaccia grafica del software SCA di progettazione e comando della macchina di scrittura, ossia vediamo i percorsi che il laser copierà durante l’irraggiamento del substrato. Nelle figure di destra b) e c) sono rappresentati due particolari della struttura, rispettivamente gli accessi per i tubi in cui verrà fatto fluire il dye ed un ingrandimento del risonatore vero e proprio.

La struttura deve soddisfare vari vincoli dimensionali che ne rendono la progettazione impegnativa. Innanzitutto gli accessi dei tubi devono avere un diametro minimo di $360 \mu\text{m}$, poiché i microtubi standard per la connessione del chip con il mondo esterno hanno quella dimensione come diametro esterno. Ulteriore vincolo è quello sull’accesso delle fibre ottiche, infatti affinché dopo l’inserimento le fibre si trovino già perfettamente allineate è necessario che il canale d’accesso sia più grande delle dimensioni minime delle fibre ($125 \mu\text{m}$ diametro esterno del cladding) ma anche che non sia eccessivamente largo ($+5 \div 6 \mu\text{m}$). Abbiamo infine le condizioni sulla cavità, in particolare il canale nella sua parte centrale deve essere il più possibile uniforme indipendentemente dalla forma (circolare, quadrata, rettangolare), mentre

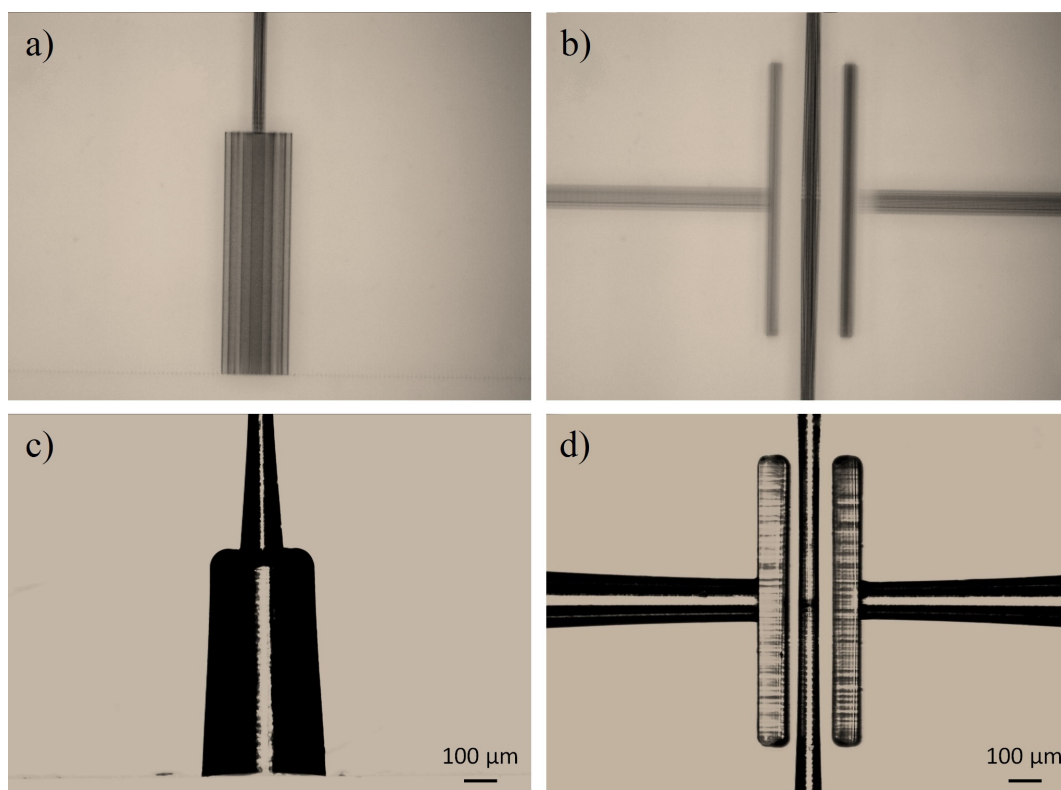


Figura 4.5: Immagini dei particolari visti in Fig.4.4 b) e c) dispositivo prima e dopo l'attacco chimico in acido. Si può notare come le dimensioni delle strutture scavate siano visibilmente maggiori rispetto a quelle delle strutture irraggiate, e le sezioni dei canali siano maggiori verso gli imbocchi dei canali a causa del conical shape.

le due tasche devono costituire la più piccola cavità (pochi modi in oscillazione \Rightarrow maggiore qualità spettrale) che avvolga il canale del dye garantendo comunque una barriera in vetro sufficientemente spessa da supportare la pressione del fluido che scorre nel canale.

Tenendo in considerazione questi vincoli ed il fenomeno del conical shape, descritto nel paragrafo 2.4, è stato necessario una profonda analisi con svariati test riguardanti i tempi di etching studiando con particolare attenzione le compensazioni da effettuare in fase di scrittura. I risultati finali ci hanno permesso di ottenere un chip molto compatto, delle dimensioni di 4,1x3,2 mm, al cui interno vi è integrata una micro-cavità di circa 130 μm , con al centro un canale circolare di diametro 60 μm uniforme su una lunghezza di 2,5 mm.

Per questi test abbiamo realizzato un set di tre dispositivi (serie S), di cui si può vedere un esempio in Fig.4.5 a) e b), scritti con i seguenti parametri:

- polarizzazione lineare
- potenza media 210 mW
- repetition rate di 500 kHz alla lunghezza d'onda di 515 nm
- obiettivo con magnificazione 50X (NA 0.42)
- velocità di scrittura 1 mm/s

Può essere interessante notare che durante la fabbricazione è stato realizzato attorno ad ogni campione un muro perimetrale costituito da linee verticali che attraversano tutto lo spessore del substrato. Questa è stata una scelta di progetto che, oltre a fornire un chip di qualsivoglia forma, elimina anche le fasi preliminari di taglio e polishing del substrato necessarie prima dell'etching, permettendo così che l'attacco chimico parta simultaneamente da ogni accesso. Tale comportamento molto difficile da ottenere altrimenti, se non considerato è fonte di grandi disomogeneità casuali nell'etching.

Attraverso un bagno chimico con HF in soluzione al 20% in acqua per circa 6-7 ore, ad una temperatura controllata di circa 35-36 °C ed aiutato da un bagno in ultrasuoni abbiamo ottenuto la struttura scavata mostrata in Fig.4.5 c) e d). Comparando le immagini si può notare come le strutture dopo la fase di etching abbiano dimensioni maggiori rispetto a quelle delle strutture irraggiate, e inoltre che le sezioni dei canali sono maggiori verso gli imbocchi dei canali, imperfezione intenzionalmente non corretta per favorire la connetturizzazione dei microtubi successiva.

4.3.2 Realizzazione degli specchi

Dopo aver trattato chimicamente e caratterizzato dimensionalmente ogni dispositivo sfruttando una analisi al microscopio ottico abbiamo potuto procedere con la fase di realizzazione degli specchi.

Come primo passo abbiamo realizzato gli specchi semitrasparenti, in modo da poter caratterizzare di volta in volta la trasmissione degli stessi avvalendoci della medesima tecnica esposta precedentemente. Utilizzando la "ricetta" DIMATIX abbiamo cercato di realizzare tre gradi di riflettività diversi compresi tra il 90% e il 99.9%. Purtroppo essendo la macchina molto delicata e sensibile alle variazioni ambientali e lavorando noi ai limiti della sua risoluzione, il primo campione che abbiamo stampato ha presentato uno specchio non uniforme come si vede in Fig.4.6.

Questo inconveniente ci ha vincolato a prestare maggiore attenzione alla stabilizzazione del getto di stampa prima di procedere alla realizzazione degli specchi

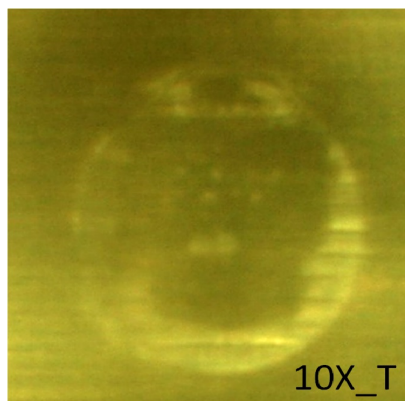


Figura 4.6: Esempio di specchio stampato non uniformemente a causa di problemi di instabilità del getto.

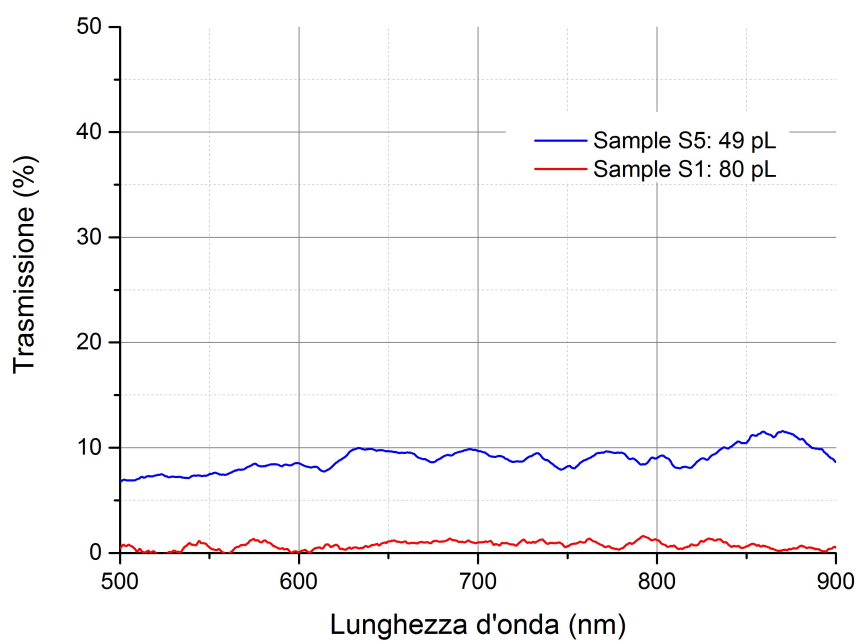


Figura 4.7: Spettri di trasmissione degli specchi semitrasparenti dei primi prototipi (serie S) al variare del volume di inchiostro. S1:8x10 gocce e dropspacing di 20 μm , $T \sim 1\%$; S5:7x7 gocce e dropspacing di 30 μm , $T \sim 10\%$ realizzati con set-up DIMATIX.

semitrasparenti degli altri campioni. Il primo (sample S1) è stato realizzato con un volume di inchiostro pari a 80 pL, ossia 8x10 gocce e dropspacing di 20 μm ottenendo una trasmissione (Fig.4.7) di $\sim 1\%$ (riflessione $R\sim 99\%$). Il secondo campione (sample S5) invece l'abbiamo realizzato diminuendo il volume, solo 49 pL (7x7 gocce) e con un dropspacing aumentato fino a 30 μm riportando una trasmissione di circa il 10% ($R\sim 90$) come si vede in Fig.4.7.

Infine una volta realizzati e caratterizzati gli specchi semitrasparenti abbiamo potuto stampare i rispettivi specchi al 100%. Questi sono stati realizzati con la medesima tecnica, ma ripetendo il ciclo di stampaggio (con un numero di gocce elevato) e sintering su hotplate a 150 °C per 1 minuto per almeno 3 o 4 volte, in modo da assicurarci che lo spessore del film metallico depositato fosse sufficiente a garantire una trasmissione nulla.

Ricordiamo che nella stima della riflettività percentuale $R[\%]$ abbiamo trascurato eventuali assorbimenti propri dell'inchiostro post trattamento termico. Sebbene non siano trascurabili a partire da ~ 450 nm fino a tutto l'UV, lo diventano nel nostro range spettrale (visibile-IR) di indagine, permettendo di ricavare $R[\%] = 1 - T[\%]$.

4.3.3 Connetturizzazione del dispositivo

Una volta realizzato il chip microfluidico in tutte le sue parti, lo si deve connettere al "mondo esterno" sia a livello fluidico che ottico per poterlo utilizzare in un sistema più complesso. Per compiere questo lavoro di alta precisione ci siamo avvalsi di un set-up apposito (Fig.4.8), costituito da due traslatori micrometrici (con risoluzione 0.05 μm) a 3 assi su cui vengono fissati tubi o fibre, ed uno a 4 assi su cui è montato il campione. Inoltre uno stereo-microscopio aiuta nelle operazioni di connetturizzazione permettendo una visione real-time tridimensionale del campione sia dagli oculari che da computer grazie alla telecamera incorporata.

Dopo aver inserito fibre e tubi negli appositi accessi si deve procedere con la fase molto delicata di fissaggio. Per fare ciò utilizziamo una particolare colla fotosensibile, che dopo un illuminazione di qualche minuto con lampada UV solidifica, fissando in maniera solida le varie componenti. Questo processo come detto è molto delicato, soprattutto per quanto riguarda il fissaggio dei tubi, perché come ci si può aspettare c'è il rischio che la colla per capillarità ostruisca il tubo rendendo inutilizzabile il chip. Diventa a questo punto essenziale la visione real-time magnificata del sistema, che permette di controllare e poter bloccare l'avanzamento della colla all'interno dell'accesso nelle posizioni desiderate. Infine dopo il fissaggio si procede sempre con una fase di test di tenuta, facendo scorrere all'interno del tubo dell'acqua in modo da controllare la presenza di eventuali ostruzioni o perdite.

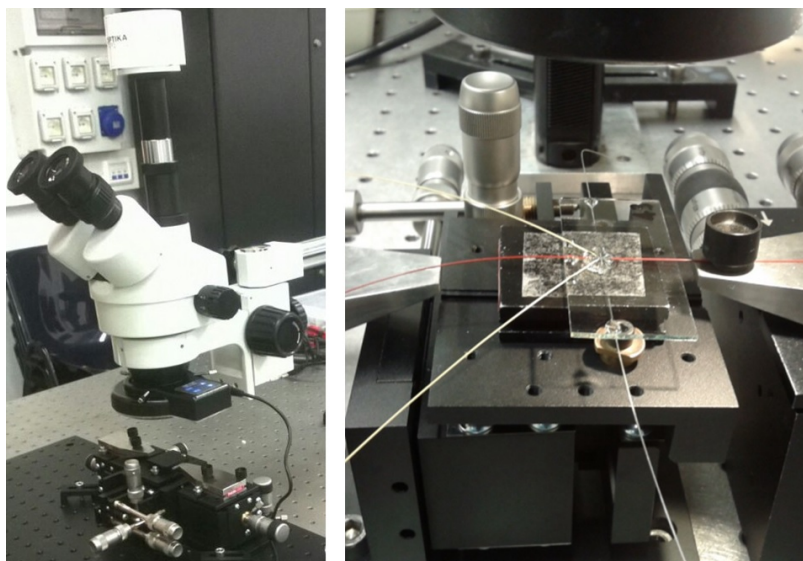


Figura 4.8: Setup di connetturizzazione, con microtraslatori e stereomicroscopio, sulla destra un esempio di microchip con fibre e tubi.

4.4 Test di funzionamento del primo prototipo di micro-laser

Una volta finita la preparazione dei primi prototipi abbiamo ottenuto un dispositivo molto compatto schematizzato in Fig.4.9 che abbiamo spedito nei laboratori di Ancona per i test di pompaggio.

Per la caratterizzazione iniziale del dispositivo è stata preparata una soluzione di rodamina 6G disciolta in etanolo con una concentrazione di 10^{-3} mol/L. Dato che questa molecola di dye ha il massimo di assorbimento intorno ai 530 nm abbiamo utilizzato per il pompaggio ottico la seconda armonica di un laser a Nd:Yag (vedi sezione 3.4). Il sistema di pompaggio funziona in regime impulsato emettendo impulsi di circa 4 ns e con uno spot di qualche millimetro. Siccome le dimensioni della cavità sono molto inferiori dello spot laser abbiamo posto prima del campione una lente preferibilmente cilindrica, in modo da ottenere uno spot allungato in una direzione e focalizzato nell'altra, cercando di investire con il fascio tutto il canale microfluidico centrale. Il pompaggio trasversale è una specifica scelta in accordo con la teoria dei laser a dye presentata nel paragrafo 1.4.

Il campione è invece stato posizionato su microtraslatore a due assi in modo da poter traslare e centrare la micro-cavità ottica con il fascio di pompa proveniente dalla lente, mentre un terzo traslatore è stato inserito sotto il supporto della lente per regolare la posizione del fuoco rispetto al campione. Inoltre il dispositivo è stato

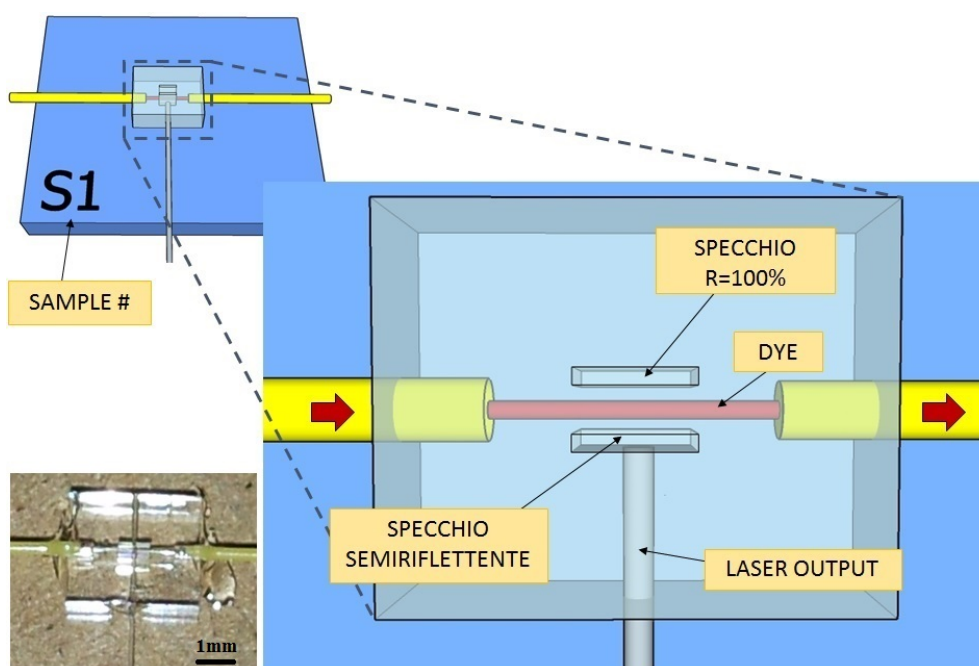


Figura 4.9: Schema del primo prototipo di microlaser testato nel funzionamento.

collegato attraverso la fibra ottica ad uno spettrometro (HR4000 Ocean Optics) e attraverso uno dei due tubi ad una pompa stepper microfluidica.

Al fine di evitare eventuali problemi di bleaching o fotodegradazione del materiale attivo [30] abbiamo impostato un flow rate di $Q = 200 \mu\text{L}/\text{h}$, in modo che il dye nella zona di interesse sia sostituito svariate volte ogni secondo.

4.4.1 Prime evidenze sperimentali

Una volta messo in circolo il dye abbiamo iniziato a pompare il sistema con l'energia minima (poche centinaia di μJ) muovendo poi il campione con i micro-traslatori per centrare il fascio di pompa con la cavità.

La prima questione affrontata è stata acquisire il diagramma di emissione della rodamina circolante in una geometria confinata come il nostro chip, senza però la presenza della cavità. Essendo la rodamina 6G un dye ad elevato guadagno era importante verificare che nessun effetto di restringimento della banda potesse essere legato alle varie riflessioni interne del dispositivo. In effetti testando il campione senza i due specchi abbiamo constatato che anche salendo in potenza non si instaurava nessuna strana oscillazione che dimostrasse un aumento di ASE nel sistema, a dimostrazione che la sola struttura scavata nel vetro non è sufficiente a favorire una azione laser. È comunque stato utile acquisire questi spettri perché ci hanno

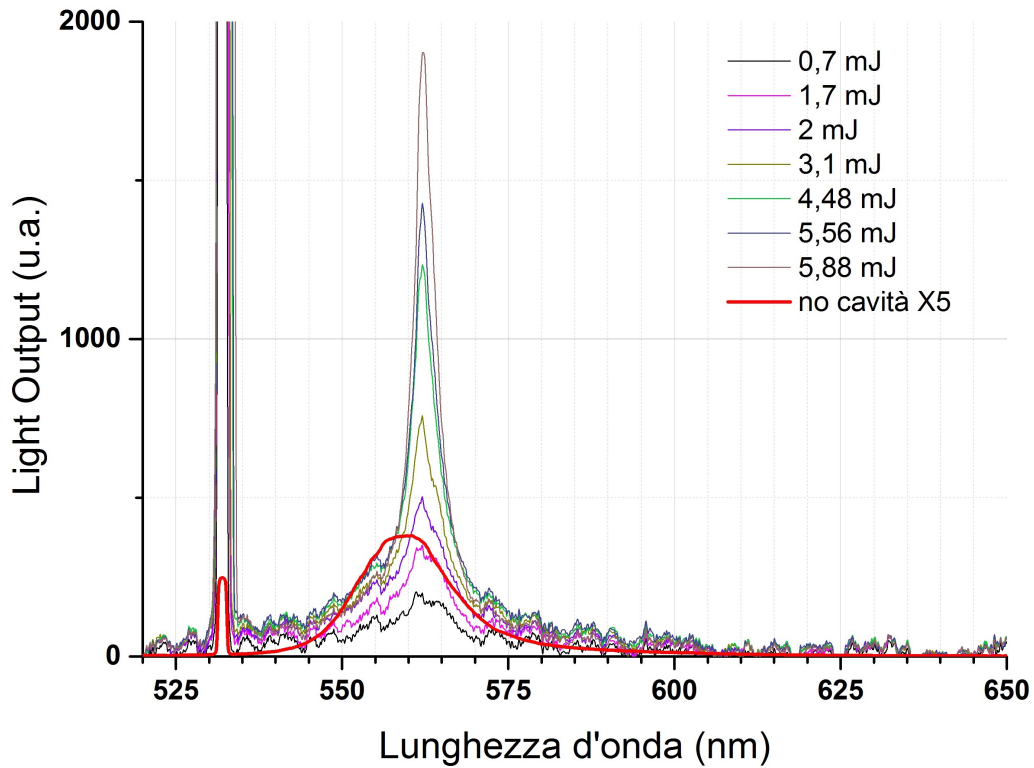


Figura 4.10: Spettri di emissione dei primi prototipi di micro-laser (sample S1) al variare della densità di energia di pompaggio. La curva rossa spessa rappresenta lo spettro di emissione massima del campione senza gli specchi moltiplicato per un fattore 5.

fornito i parametri di massima emissione e larghezza di banda utili per il confronto con l'emissione delle cavità vere.

La caratterizzazione ottica dei dispositivi microlaser (con entrambi gli specchi a fare la cavità) è stata eseguita acquistando gli spettri di emissione al variare dell'energia degli impulsi.

Ciò che si può osservare dalla Fig.4.10 è la presenza di un picco di emissione alla lunghezza d'onda 562 nm già a basse energie di pompaggio, seguito da un suo rapido innalzamento con successivo restringimento di banda come si può anche osservare nella Fig.4.11.

A conferma che si tratti effettivamente delle prime evidenze di azione laser, il restringimento di banda è condizione necessaria ma non sufficiente. La conferma la si ha nell'analisi della funzione di trasferimento del dispositivo (E_{in} vs E_{out}) da cui deve emergere un cambio di pendenza dopo la soglia di innesco. Anche se non è il nostro caso, ricordiamo qui che si può avere un enorme restringimento di banda in

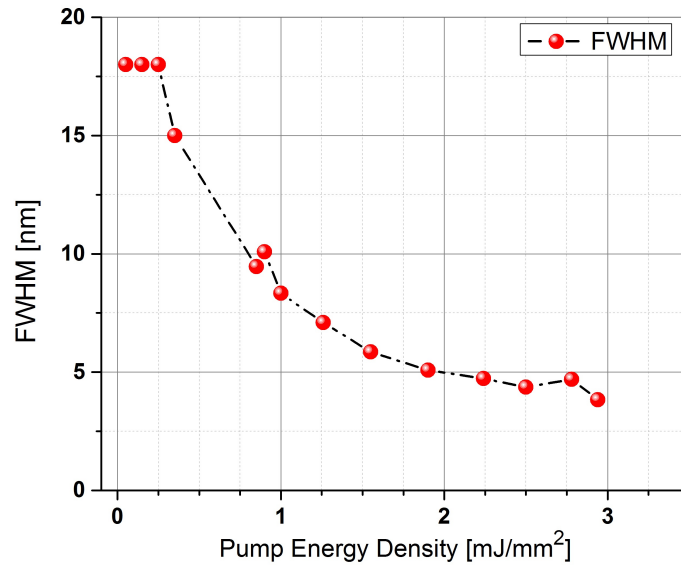


Figura 4.11: Restringimento della larghezza di banda (FWHM) dello spettro di emissione dei primi prototipi (S1) dopo il superamento della soglia laser.

cavità molto corte (di dimensioni sub-micrometriche e con elevati fattori Q) ed a elevato confinamento del campo a causa di un dominante effetto ASE. Infatti se in una cavità molto corta la luce riesce a fare numerose riflessioni tra gli specchi nel tempo medio di decadimento spontaneo (τ_0) la dualità tempo-frequenza fa sì di avere tempo lungo = banda stretta. La funzione di trasferimento dell'energia di pompaggio è rappresentata in Fig.4.12 si osserva un andamento crescente, con un deciso cambio di pendenza a conferma che stiamo osservando effettivamente una oscillazione laser seppur con qualche difetto non grave. Ad esempio il punto sperimentale sul ginocchio della curva, che si allontana dall'andamento ideale, è una tipica evidenza di difetti sperimentali in una cavità ottica.

In conclusione abbiamo avuto la prima dimostrazione sperimentale che un dispositivo con questa geometria, realizzato tramite la fusione della tecnica femto machining e inkjet printing può effettivamente funzionare.

4.5 Secondo prototipo di microcavità laser

4.5.1 Problemi del primo dispositivo e modifiche al progetto

In seguito alle misure eseguite durante la caratterizzazione del primo prototipo sono state evidenziate alcune criticità soprattutto per quanto riguarda la tenuta e la robustezza del chip. Sebbene la zona del risonatore ottico in se abbia resistito bene

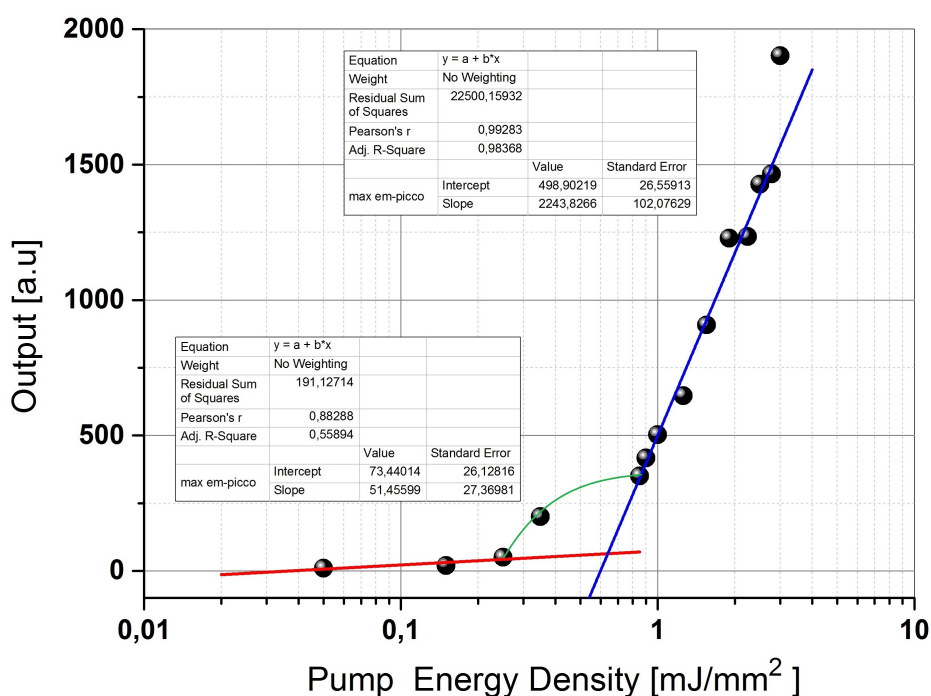


Figura 4.12: Funzione di trasferimento dell'energia di pompa all'uscita laser del primo prototipo (S1).

a tutta la sessione di test, abbiamo registrato che in due campioni su tre, dopo svariate ore di intenso pompaggio, si sono formati dei fori vicino alle zone di accesso dei tubi.

Come si vede in Fig.4.13.a non era stato possibile inserire il tubo fino in fondo al suo alloggiamento a causa delle non perfette dimensioni dell'accesso, ciò ha fatto sì che in quella zona, non rinforzata dalla presenza del tubo, lo spessore del vetro fosse molto sottile e fragile. Molto probabilmente a causa del rilassamento termico, dovuto ad una lunga sessione di pompaggio, e alla fragilità del substrato in quel punto si è creato un piccolo foro (Fig.4.13.b) che ha permesso la fuoriuscita del dye.

Per correggere questo difetto oltre ovviamente ad avere un migliore controllo sulle dimensioni degli accessi, è stato pensato di modificare leggermente la geometria inclinando a 45° gli alloggiamenti dei tubi (vedi Fig.4.14.a). Cosicché durante la fase di posizionamento del campione, nella quale si scansiona orizzontalmente e verticalmente il chip alla ricerca del centro della cavità ottica non ci sia il rischio di soffermarsi troppo su una zona fragile.

Un'ulteriore significativa miglioria apportata al progetto è stata la modifica della geometria del canale in modo da aumentare il volume di materiale attivo presente in cavità e di conseguenza il guadagno del laser. Abbiamo perciò progettato due nuove

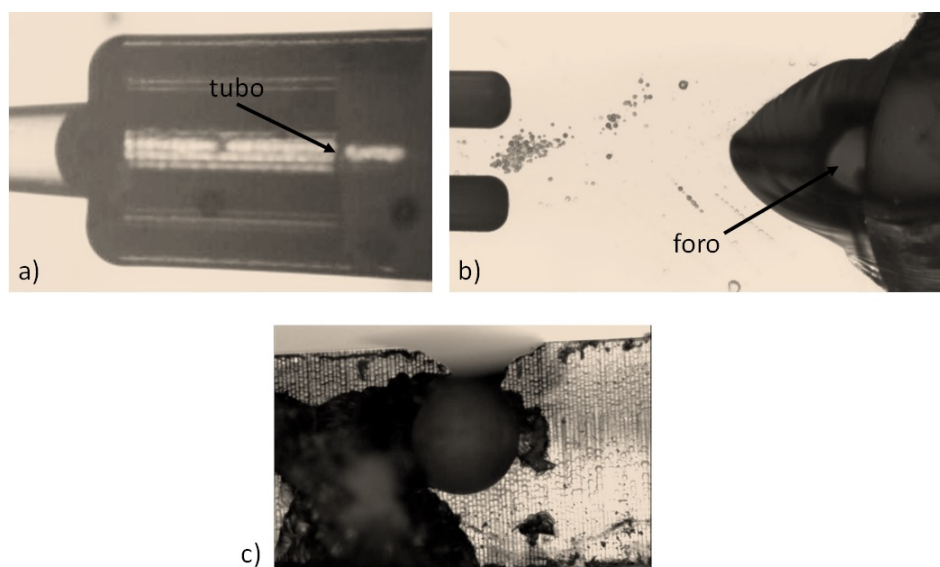


Figura 4.13: Immagini del punto di rottura del campione dopo la sessione di test. a) si può notare che il tubo non raggiunge il fondo del suo alloggio; b) dopo la sessione di test si è creato un foro nella zona dell'accesso in cui non era presente il tubo; c) immagine laterale del foro dopo l'estrazione del tubo.

geometrie, che si possono osservare in Fig.4.14:

- nella serie L45 (Fig.4.14.a e c), oltre ad inclinare gli accessi a 45° , abbiamo modificato la sezione del canale, passando da circolare (diametro in scrittura $\sim 50 \mu\text{m}$) a rettangolare (dimensione in scrittura $50 \times 140 \mu\text{m}$) in modo mantenere la medesima lunghezza della cavità ma avendo molto più materiale attivo in direzione trasversale che può guadagnare.
- nella seconda geometria, serie LQ (Fig.4.14.b e d), abbiamo esteso questa idea realizzando un canale di sezione quadrata di dimensione in scrittura $140 \times 140 \mu\text{m}$, aumentando quindi anche la lunghezza del risonatore stesso.

4.5.2 Realizzazione dei nuovi dispositivi

Definite le modifiche da apportare al dispositivo si è potuto procedere alla realizzazione delle due nuove versioni del microlaser, serie L45 e LQ, che come appena visto differiscono l'un l'altra per la geometria del microcanale fluidico centrale. Seguendo i medesimi step della precedente fabbricazione abbiamo prima irraggiato, eseguito la fase di etching, stampato gli specchi, caratterizzato la loro riflettività ed infine connetturizzato ogni dispositivo.

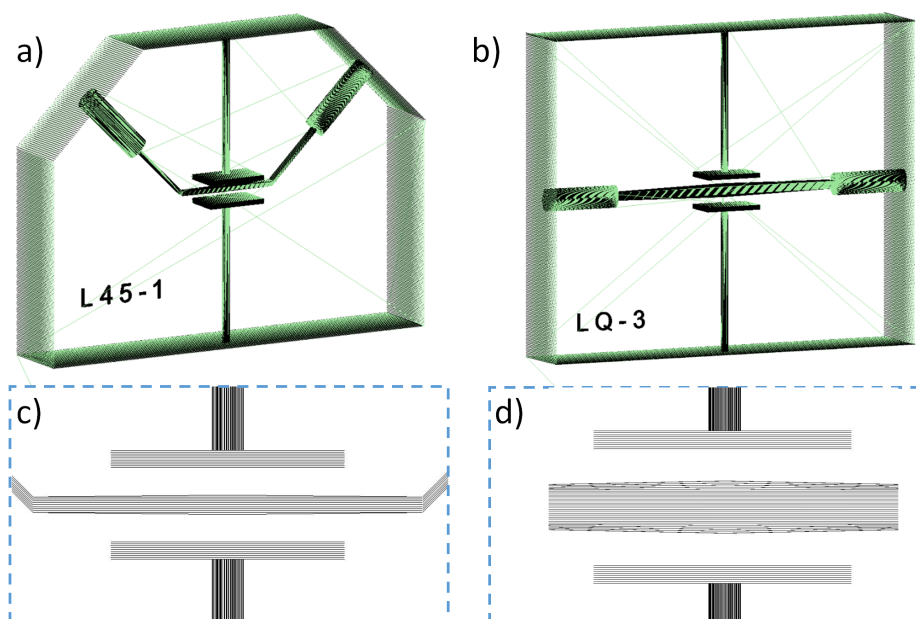


Figura 4.14: Disegno 3D per l'irraggiamento dei nuovi prototipi. a) design della serie L45 con gli accessi dei tubi inclinati e canale centrale a sezione rettangolare; b) design della serie LQ con canale centrale a sezione quadrata e distanza specchi aumentata; c) e d) ingrandimenti dei rispettivi risonatori.

Per la fase di irraggiamento abbiamo usato gli stessi parametri di scrittura dei primi prototipi (vedi pag.53), scrivendo per ognuna delle due geometrie tre campioni identici. Oltre alle modifiche descritte abbiamo anche aumentato leggermente la dimensione in scrittura degli accessi tubo in modo da riuscire ad inserire completamente i tubicini nelle loro sedi.

L'etching eseguito sempre con HF al 20% a 35-36 °C in ultrasuoni ha richiesto all'incirca 6 ore per ogni campione (compreso il tempo di distacco del chip dal substrato). Dobbiamo riportare che, dopo che le strutture sono state scavate, i campioni sono stati rimessi a bagno nell'acido in modo da allargare la struttura. A trattamento finito abbiamo quindi ottenuto un canale centrale più largo a discapito dello spessore di vetro che lo separa dalle tasche vicine, in Fig.4.15 possiamo vedere le immagini di alcuni particolari delle due geometrie mentre in tabella 4.1 troviamo le dimensioni delle microcavità post etching.

Per la stampa degli specchi metallici ci si è avvalsi nuovamente della "ricetta" DIMATIX, utilizzando (gocce da ~ 1 pL) abbiamo realizzato gli specchi semitrasparenti su cinque campioni. In tabella 4.2 possiamo trovare i parametri di stampa degli specchi trasparenti mentre in Fig.4.16 troviamo i loro spettri di trasmissione. Caratterizzati tutti gli specchi semitrasparenti si sono poi realizzati i corrisponden-

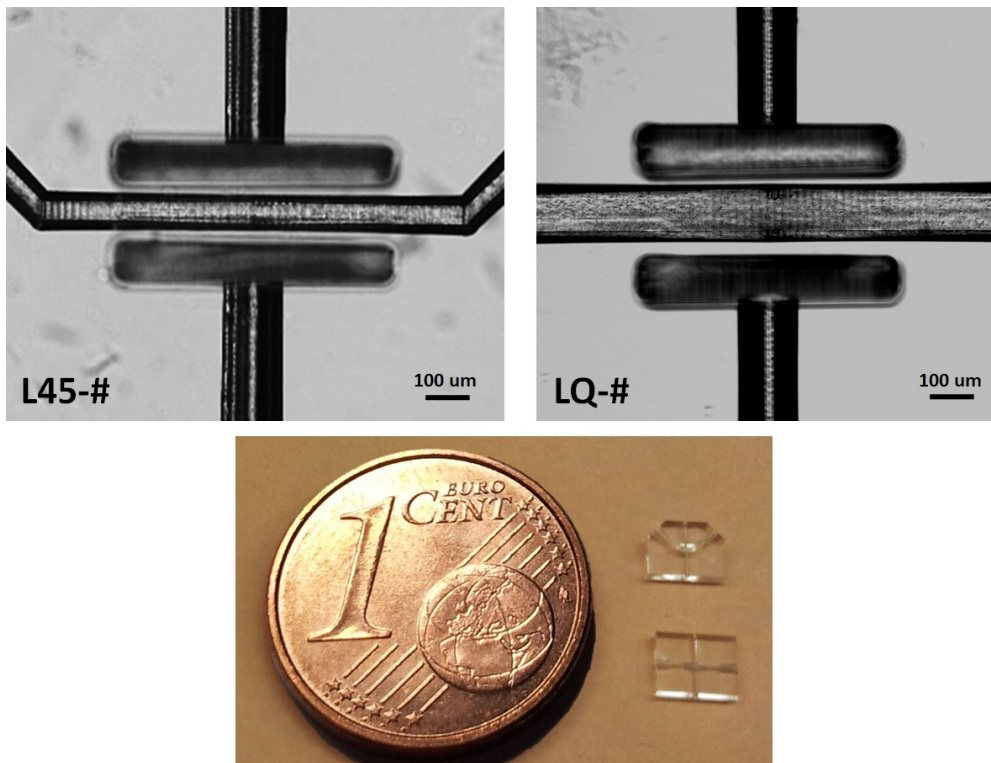


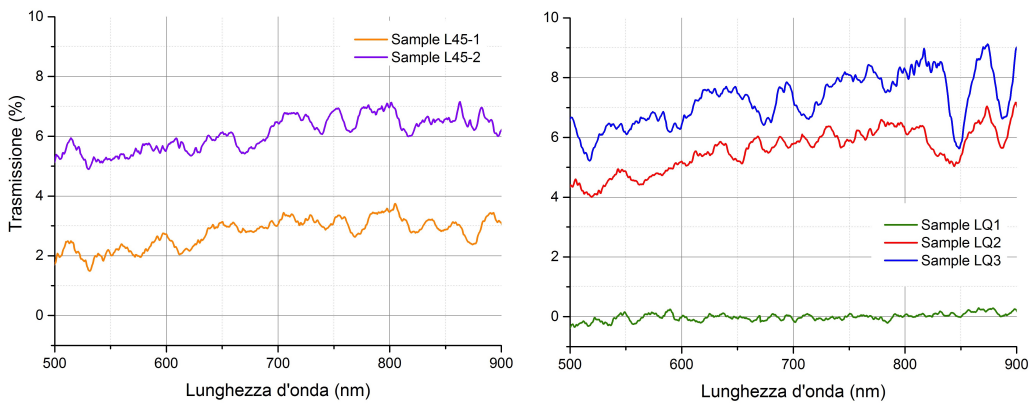
Figura 4.15: Immagini dei due prototipi dopo l'etching in HF

Tabella 4.1: Dimensioni della microcavità ottica dei campioni realizzati (serie L45 e LQ).

Sample name	Distanza specchio-specchio	Larghezza microcanale
L45-1	131 μm	89.68 μm
L45-2	120 μm	87.36 μm
L45-3	125 μm	83.94 μm
LQ-1	212 μm	150 μm
LQ-2	218 μm	158 μm
LQ-3	210 μm	152 μm

Tabella 4.2: Parametri di realizzazione degli specchi semitrasparenti dei rispettivi microlaser.

Sample name	Volume d'inchiostro (numero di gocce 1pL)	Dropspaceing	Trasmissione specchio (500-900 nm)
L45-1	63 pL (9x7)	25 μm	3%
L45-2	49 pL (7x7)	30 μm	6%
LQ-1	490 pL (7x7 da 10pL)	30 μm	$\sim 0\%$
LQ-2	49 pL (7x7)	30 μm	5-6%
LQ-3	49 pL (7x7)	30 μm	6-7%

**Figura 4.16:** Spettri di trasmissione degli specchi semitrasparenti dei nuovi prototipi.

ti a riflettività 100%. Specifichiamo che il campione LQ-1 ha una configurazione $R_1 = 100\%$ e $R_2 > 99,8\%$, trasmissione percentuale non apprezzabile causa la sensibilità dello spettrometro. Infine utilizzando l'apposito set-up abbiamo potuto procedere ad inserire i tubi e le fibre negli appositi accessi e fissarli opportunamente con la colla UV.

Conclusa anche quest'ultima fase della realizzazione, i dispositivi sono pronti per i nuovi test di funzionamento e caratterizzazione presso i laboratori di Ancona.

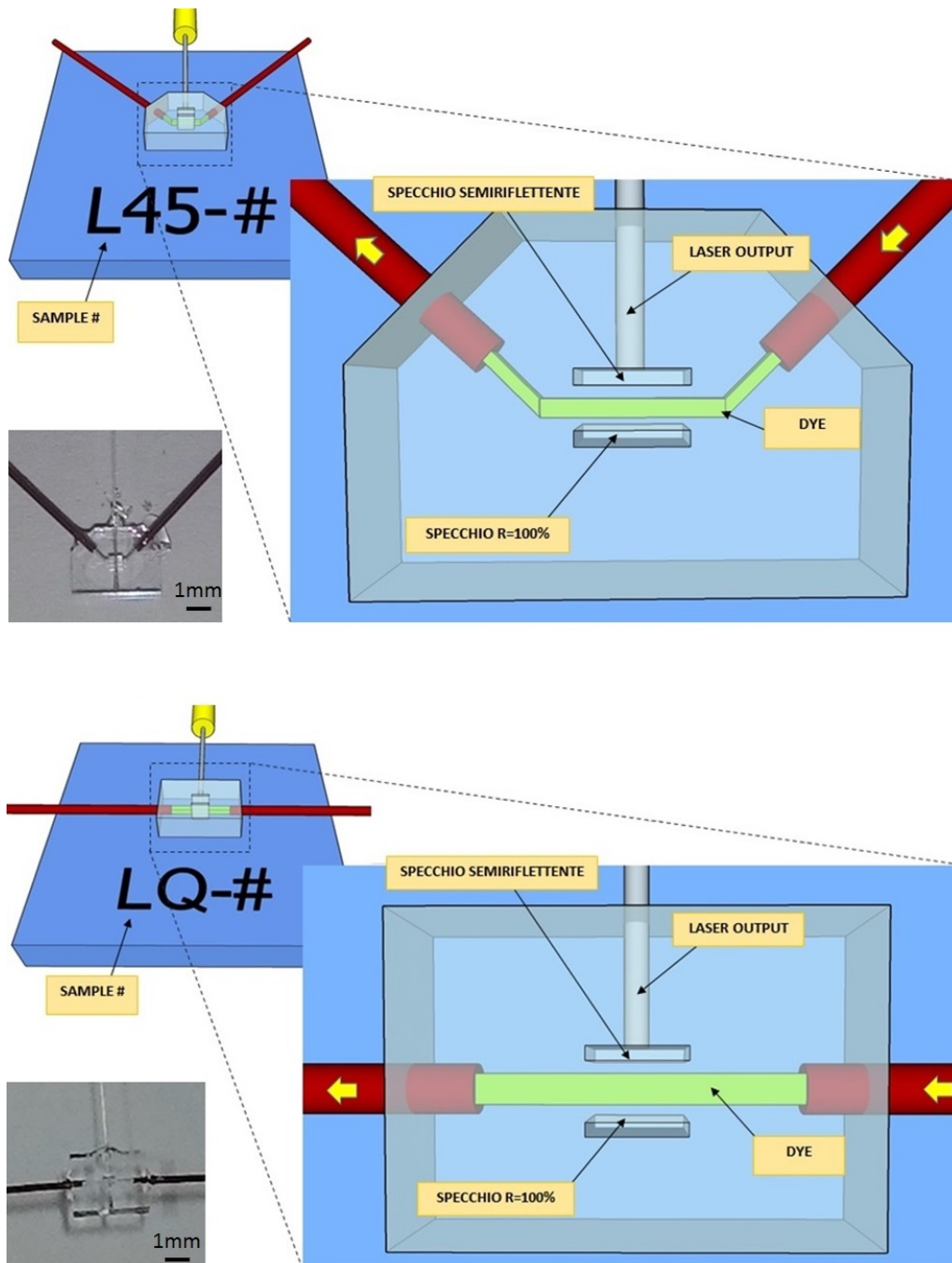


Figura 4.17: Scema dei dispositivi dopo la fase di connetturizzazione pronti per i test.

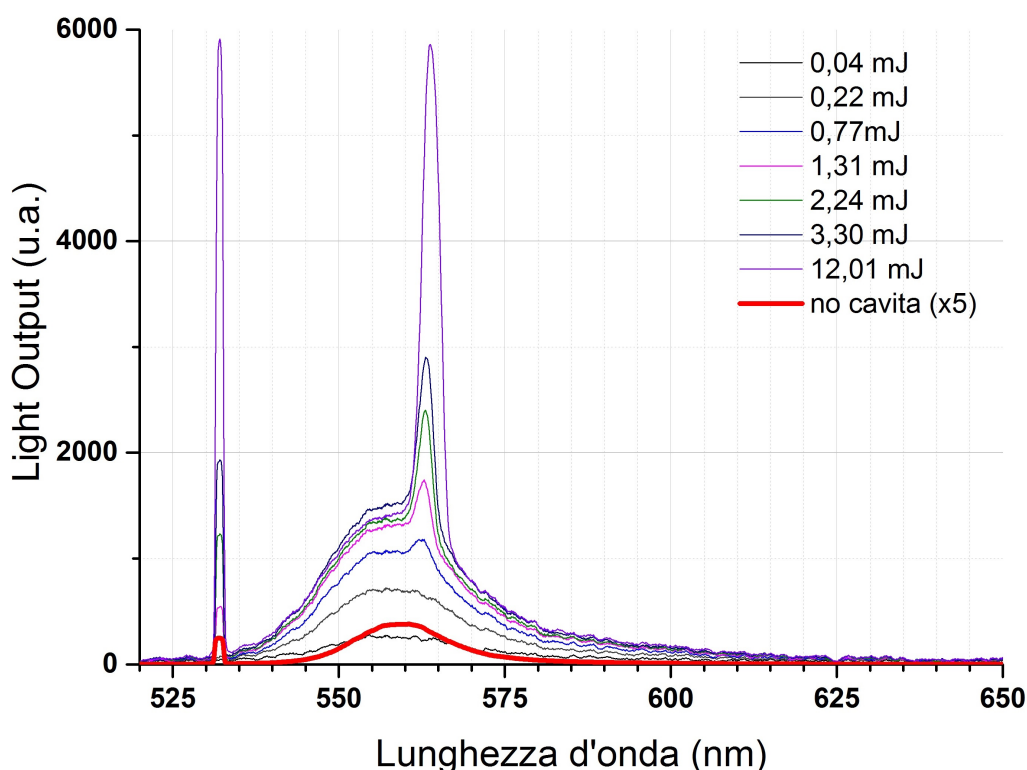


Figura 4.18: Spettri di emissione del prototipo di micro-laser LQ-1 al variare della densità di energia di pompaggio. La curva rossa spessa rappresenta lo spettro di emissione massima del campione senza gli specchi moltiplicato per un fattore 5.

4.6 Test di funzionamento del secondo prototipo di micro-laser

4.6.1 Caratterizzazione dei nuovi dispositivi

Per i test di caratterizzazione di questi nuovi dispositivi si sono utilizzate le stesse condizioni delle prime prove, nello specifico si è utilizzata la rodamina 6G come colorante disciolta in etanolo con una concentrazione di 10^{-3} mol/L fatta fluire nel canale ad una velocità di $200 \mu\text{L/h}$. Il sistema di pompaggio ottico invece è stato leggermente migliorato, in particolare sulla linea sono stati inseriti, su un apposito supporto a ruota, degli attenuatori che permettono di scegliere attenuazioni del fascio di pompa variabili e spaziare su un range di energie più ampio (da poche decine di μJ fino a $\sim 35\text{mJ}$).

Dopo le consuete fasi di preparazione ed allineamento del campione abbiamo iniziato a fare i test di pompaggio ed acquisire i relativi spettri di emissione. Durante

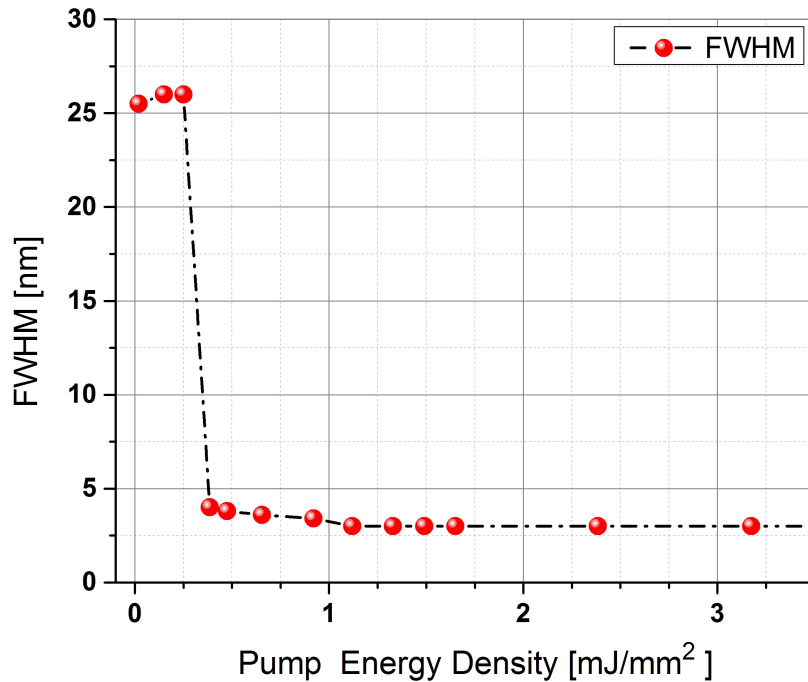


Figura 4.19: Restringimento della larghezza di banda FWHM del campione LQ-1 dopo il superamento della soglia laser.

questi test varie prove sono state fatte per ottimizzare il pompaggio (dall'utilizzo di lenti circolari a cilindriche, allo spostamento longitudinale del fuoco rispetto al campione). A conferma di quanto evidenziato nel capitolo teorico (pag. 13) i migliori risultati sono stati ottenuti con un pompaggio trasversale rispetto all'asse della cavità, e con un fascio leggermente defocalizzato (posizione del fuoco prima del campione).

In Fig.4.18 possiamo osservare gli spettri di emissione del campione LQ-1 al crescere della densità di energia di pompaggio. Notiamo come inizialmente ad energie di pompaggio basse non ci sia alcun effetto laser, presentando un andamento spettrale di emissione simile al sistema senza cavità. Successivamente, aumentando l'energia si evidenzia il nascere di un picco di emissione che va ad aumentare sempre più. Infatti al superamento della soglia di innesco laser, come descritto nel paragrafo 1.4, per effetto dell'utilizzo di un mezzo attivo ad allargamento di riga omogeneo il primo modo a raggiungere la soglia diventa l'unico il cui guadagno uguaglia e/o supera le perdite, facendo sì che tutta l'energia degli altri modi venga dirottata su di esso.

Dall'andamento della larghezza di banda spettrale (FWHM) di Fig.4.19 possiamo notare la buona qualità spettrale del sistema, con un netto restringimento di circa 3 nm, ottimo anche paragonato alla larghezza spettrale del laser di pompa vista dallo

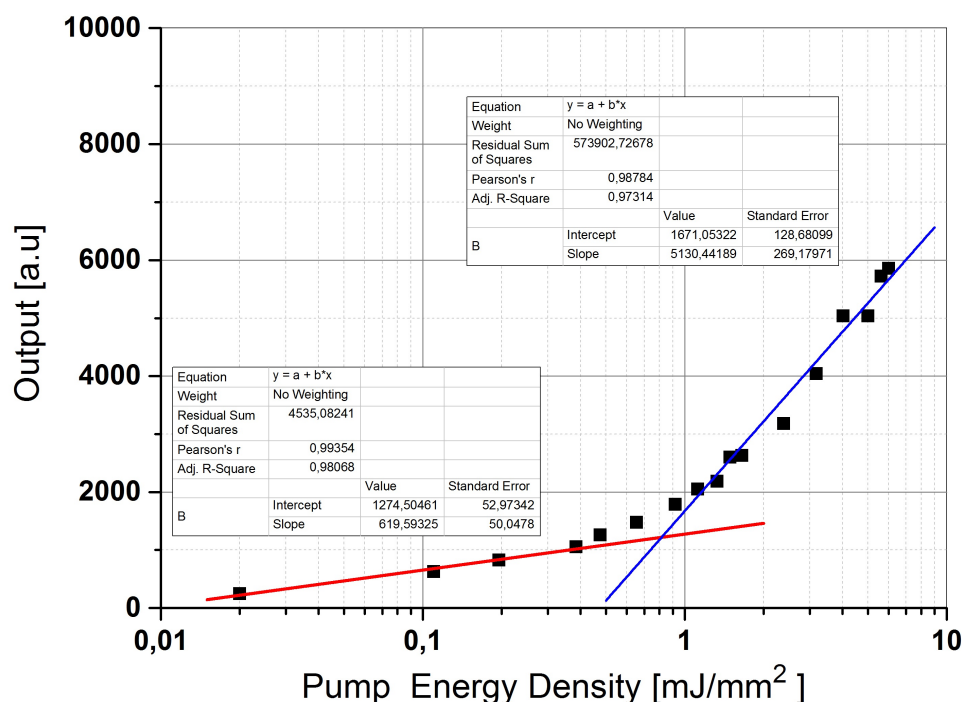


Figura 4.20: Funzione di trasferimento dell'energia di pompa all'uscita laser del prototipo LQ-1

stesso strumento, che è di circa 1,5-1,6 nm.

Osservando poi, anche in questo caso, la funzione di trasferimento dell'energia di pompa (Fig.4.20), possiamo distinguere il tipico cambio di pendenza al raggiungimento della soglia di innesco laser. A supporto della validità del nostro sistema possiamo osservare che la pendenza della curva è molto simile a quelle che si trovano in letteratura per sistemi a base di rodamina 6G dando ancora prova delle ottime qualità del nostro processo di fabbricazione. Possiamo notare positivamente che anche l'intensità del picco di emissione, comparabile con il laser di pompa che si accoppia in fibra, è molto più elevata rispetto ai test sui primi dispositivi come ci aspettavamo aumentando la quantità di materiale attivo.

In Fig.4.21 possiamo osservare invece lo spettro di emissione del campione LQ-3, che si differenzia da LQ-1 (appena descritto) solo per la riflettività dello specchio semitrasparente ($T[\%]$ 6-7%). Anche qui notiamo che inizialmente non è presente alcun effetto laser, e solo all'aumentare dell'energia di pompa nasca un picco di emissione alto e stretto, mentre l'emissione ad altre lunghezze d'onda rimanga pressapoco invariata. A testimonianza di ciò possiamo osservare in Fig.4.22 proprio questa diminuzione repentina della larghezza spettrale di banda al superamento della soglia

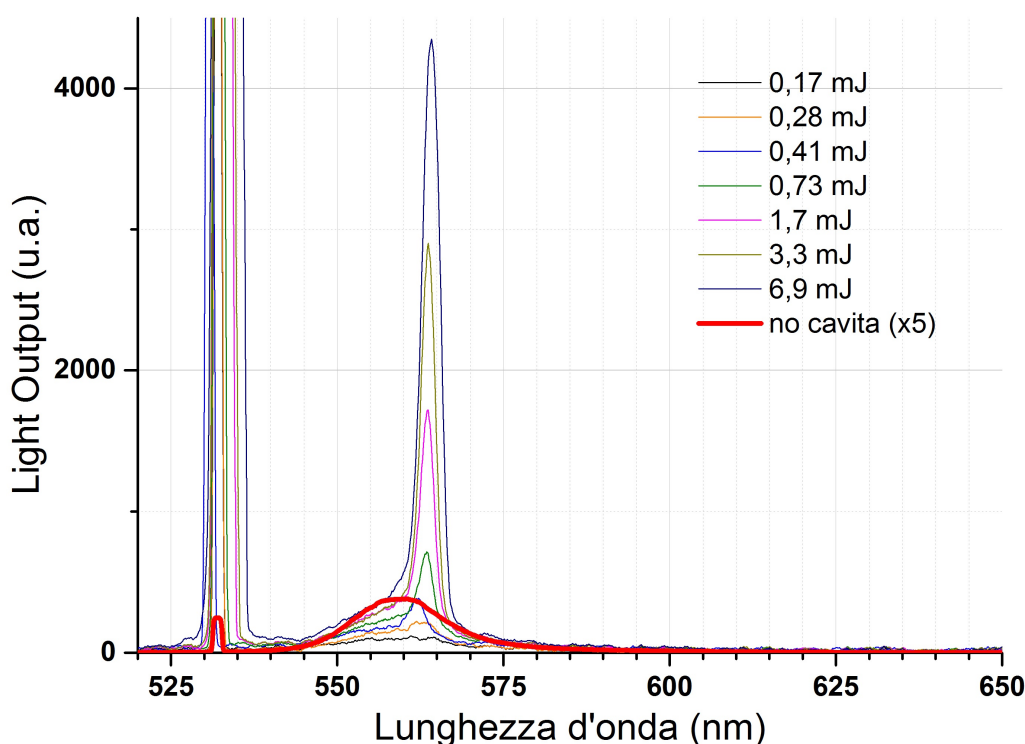


Figura 4.21: Spettri di emissione del prototipo di micro-laser LQ-3 al variare della densità di energia di pompaggio. La curva rossa spessa rappresenta lo spettro di emissione massima del campione senza gli specchi moltiplicato per un fattore 5.

laser, ottenendo come nel caso precedente di LQ-1 un ottimo FWHM inferiore a 3 nm.

Infine dal grafico in Fig.4.23, possiamo individuare sempre nell'intorno di qualche centinaia di $\mu\text{J}/\text{mm}^2$ la soglia di innesco laser (50% inferiore del precedente). Pur esprimendo entrambi i dispositivi paragonabili caratteristiche di qualità dell'effetto laser, sottolineiamo che nel caso in cui lo specchietto semitrasparente è a più bassa riflettività scende considerevolmente il valore dell'area sottesa alla banda di fluorescenza esterna al picco, facendo quasi preferire tale configurazione per alcune applicazioni mirate. Si può notare anche qui come in Fig.4.12 un leggero scostamento dall'andamento ideale sul ginocchio della della curva, evidenza di lievi difetti sperimentali che permangono nella cavità ottica.

Infine poniamo l'attenzione sul leggero spostamento della frequenza di oscillazione laser rispetto al massimo di emissione della fluorescenza della rodamina 6G presente in entrambi questi campioni (LQ-1 e LQ-3) e anche in maniera più lieve nei primi prototipi testati (S1). La spiegazione a questo fenomeno non è stata ancora chiarita completamente ma ci sono varie ipotesi in fase di verifica. Si rafforza sempre

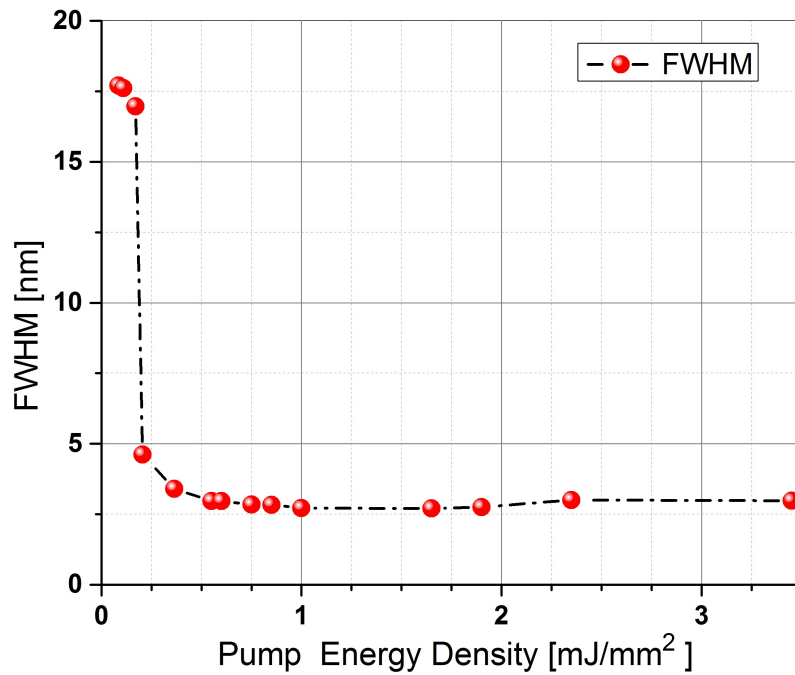


Figura 4.22: Restringimento della larghezza di banda FWHM del campione LQ-3 dopo il superamento della soglia laser.

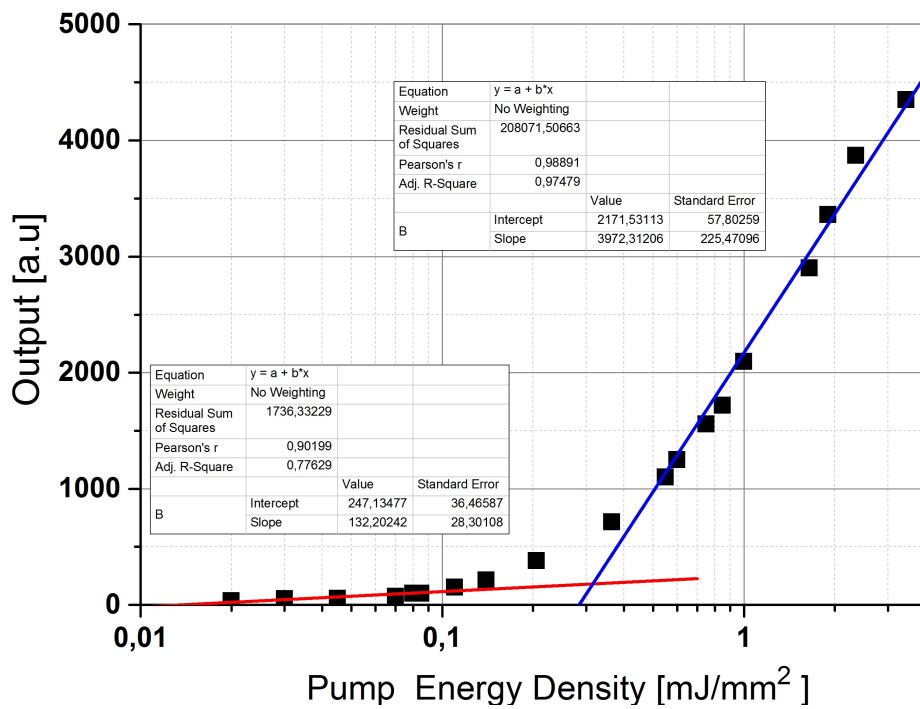


Figura 4.23: Funzione di trasferimento dell'energia di pompa all'uscita laser del prototipo LQ-3

più l'idea che l'effetto del frequency pulling descritto nel paragrafo 1.7.1 possa spiegare questo spostamento della frequenza di oscillazione ν ed il perché questo sia più marcato negli ultimi prototipi con una cavità più lunga. Oppure effetti di assorbimento del materiale con cui sono stati fabbricati gli specchi (che sono stati trascurati nella trattazione) potrebbero modificare la curva delle perdite del sistema favorendo le frequenze alte. Altra ipotesi, ancora in fase di studio, è l'interazione della radiazione con la rugosità della superficie delle tasche, la quale potrebbe influenzare nel regime delle frequenze spaziali sia la riflessione che la trasmissione della luce incidente sullo specchietto, giocando un ruolo significativo sullo sfasamento dell'onda riflessa e trasmessa.

Concludendo possiamo affermare di essere riusciti a fabbricare un dispositivo monolitico con al suo interno una sorgente laser funzionante e dalle buone qualità spettrali. Con l'ulteriore aspetto positivo di aver già integrato il sistema di raccolta della luce (fibra ottica) subito dopo gli specchi, che raccoglie un buon quantitativo di luce convogliandola potenzialmente in qualsiasi punto ci sia bisogno per un'analisi.

Conclusioni

Questo lavoro di tesi focalizzato sullo studio e la realizzazione di una sorgente di luce coerente per piattaforme LOCs conclude un intenso e interessante percorso di studi sviluppatosi nell'ambito della Nanoottica e Fotonica del corso di laurea magistrale in ingegneria Fisica svoltosi presso il Politecnico di Milano.

Quello dei lab-on-a-chip è un settore in forte sviluppo grazie alle enormi potenzialità e vantaggi che questa tecnologia offre. In questi ultimi anni molte parole sono state spese circa la possibilità di miniaturizzare ed integrare su queste piattaforme tutti gli strumenti presenti in un laboratorio "macroscopico", ma dal punto di vista della fabbricazione resta ancora molta strada da fare specialmente per quanto riguarda l'integrazione dei sistemi fotonici di detection (sorgenti, lenti, sistemi di raccolta del segnale e fotorivelatori).

L'obiettivo della linea di ricerca nel quale è inserita questa tesi è appunto lo sviluppo di un sistema di detection ottica perfettamente integrato in piattaforme LOCs. La scelta di un sistema di analisi ottica è dovuta alla alta flessibilità e sensibilità di misura oltre agli ottimi risultati che questa tecnica ha già dimostrato nel mondo macroscopico. Il primo passo per raggiungere questo obiettivo è la realizzazione di una sorgente di luce coerente che sia flessibile nella struttura e nelle performance ed integrabile in questo nuovo tipo di piattaforme di analisi. Allo scopo di soddisfare tutti questi requisiti si è cercato di implementare una nuova strategia di fabbricazione combinando due tecniche particolari: la Direct Writing Femto Laser Machining e l'Inkjet Printing. L'obiettivo di tale studio è stato perciò quello di implementare un micro laser a dye con cavità ottica di tipo Fabry-Perot.

La tecnica di scrittura con impulsi a femtosecondi seguita da un trattamento chimico ci permette di realizzare circuiti microfluidici 3D, pressoché di qualsiasi geometria, direttamente sepolti all'interno di substrati semitrasparenti (comunemente vetro o quarzo), semplificando la fase di prototipizzazione e permettendo una flessibilità nella geometria altrimenti impossibile (o molto onerosa nella migliore delle ipotesi) con altre tecniche come la litografia.

La tecnica di stampa inkjet invece è stata utilizzata nella realizzazione degli specchi metallici del risonatore poiché offre anch'essa un'ottima flessibilità e rapidità di fabbricazione oltre ad essere una tecnica che si adatta alla realizzazione di specchi buried di qualsiasi forma (piani, curvi, parabolici) a cui accoppiare in via del tutto naturale un circuito stampato per l'applicazione di una differenza di potenziale ai loro capi e creare quello che possiamo definire un "*active mirror*".

Una delle sfide iniziali è stata dimostrare la fattibilità del processo produttivo dell'intero chip, compresa la realizzazione del tutto nuova di specchi metallici semitrasparenti attraverso la tecnica inkjet printing direttamente all'interno di una struttura bulk. Infatti questa è una tecnica ormai consolidata e ampiamente usata per componenti elettronici e circuiti integrati stampati sulla superficie di svariati substrati (anche flessibili), mentre non era ancora stato provato il suo utilizzo per la realizzazione di componenti ottici. Dopo la fase di ottimizzazione del processo siamo riusciti a realizzare, con buona ripetibilità, degli specchi metallici con una riflettività (e di conseguenza trasmissività) di qualsiasi valore ottenendo così degli specchi con proprietà consone alla realizzazione di una cavità laser. Questa peculiarità, propria di questo processo di fabbricazione, potenzialmente permette di realizzare qualsiasi grado di riflettività modificando solo i parametri di stampa (tipo d'inchiostro e volumi).

Nella seconda parte dell'attività sperimentale abbiamo utilizzato le capacità acquisite nella fabbricazione di strutture sepolte in vetro e nella realizzazione di specchi metallici per realizzare i primi prototipi di micro-cavità laser. Su un unico chip abbiamo integrato componenti:

- fluidiche: costituite dal microcanale in cui far scorrere il materiale attivo (dye)
- ottiche: il risonatore, costituito da due tasche parallele al microcanale in cui realizzare gli specchietti metallici
- di connessione: costituite da micro-tubi e fibre ottiche che collegano il chip con il mondo macroscopico

le quali hanno comportato vincoli dimensionali restringenti, complicando così il processo di fabbricazione. A tal proposito ci preme sottolineare che affinché il chip finale possa dare i risultati sperati tutte e tre le componenti sopra esposte devono essere perfettamente integrate e allineate tra loro all'interno del dispositivo. Caso contrario ogni piccola variazione si ripercuote direttamente in perdite di segnale e quindi in abbassamento del fattore di qualità della cavità.

Ottenuti dei prototipi completi abbiamo testato il loro funzionamento nei laboratori dell'Università Politecnica delle Marche (Ancona), utilizzando come materiale

attivo la rodamina 6G. Dai risultati ottenuti in questi test è stato possibile individuare la soglia di innesco dell'azione laser con un restringimento di banda netto, FWHM~3 nm, in linea con i dye laser a specchi metallici che si trovano in letteratura. Il dispositivo inoltre si è dimostrato molto robusto e capace di raccogliere direttamente in fibra un ottimo quantitativo di luce, convogliandola potenzialmente in qualsiasi punto ci sia bisogno per un'analisi. Il tutto all'interno di un substrato "hard" come il quarzo, grazie al quale è stato possibile implementare una perfetta non contaminazione tra dye e specchietti metallici, incrementando il grado di isolamento del chip.

Concludendo, con il presente lavoro di tesi abbiamo dimostrato la fattibilità di un processo produttivo che fonda nella flessibilità di fabbricazione il suo punto di forza. Ad ulteriore testimonianza di ciò, la stessa facilities (micromachining) usata per la scrittura del circuito microfluidico, se settata sui parametri del regime-1 (pag. 33), permette la scrittura di guide d'onda direttamente dentro il substrato, realizzando in un unico step sia la componente microfluidica sia quella ottica.

Per l'immediato futuro ci aspettiamo di sfruttare le qualità conduttive degli inchiostri utilizzati per gli specchi e la tecnica inkjet per la loro fabbricazione per creare una cavità in cui "tunare" l'emissione laser elettricamente, applicando una differenza di potenziale direttamente all'interno della cavità. In particolare utilizzando un materiale attivo in cui sono disciolti anche materiali che rispondono a stimoli elettrici (es. cristalli liquidi) si potrebbe modificarne il loro indice di rifrazione e quindi le proprietà della cavità. Cavità che nell'uso diretto può modificare le sue proprietà di emissione, ma che nel suo uso "sensoristico" può diventare molto sensibile ai minimi cambiamenti del materiale che circola al suo interno, creando così un sensore ad alta sensibilità. Ci aspettiamo inoltre che questo sistema fabbricazione venga usato anche per la realizzazione di risonatori più complessi e con materiali attivi classificati come azardus data sia la flessibilità e compattezza dei dispositivi così realizzati sia e soprattutto il fatto di avere un circuito a dye circolante fisicamente isolato (al 100%) dagli specchietti che di fatto delimitano la cavità.

Bibliografia

- [1] Curtis D Chin, Vincent Linder, and Samuel K Sia. Lab-on-a-chip devices for global health: Past studies and future opportunities. *Lab on a Chip*, 7(1):41–57, 2007.
- [2] Curtis D Chin, Vincent Linder, and Samuel K Sia. Commercialization of microfluidic point-of-care diagnostic devices. *Lab on a Chip*, 12(12):2118–2134, 2012.
- [3] Bjarne Helbo, Anders Kristensen, and Aric Menon. A micro-cavity fluidic dye laser. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13(2):307, 2003.
- [4] Zhenyu Li, Zhang Zhaoyu, Scherer Axel, and Demetri Psaltis. Mechanically tunable optofluidic distributed feedback dye laser. *Optics express*, 14(22):10494–10499, 2006.
- [5] Morten Gersborg-Hansen and Anders Kristensen. Tunability of optofluidic distributed feedback dye laser. *Optics express*, 15(1):137–142, 2007.
- [6] J. C. Galas, J. Torres, M Belotti, Q Kou, and Y. Chen. Microfluidic tunable dye laser with integrated mixer and ring resonator. *Applied Physics Letters*, (86):137–142, 2005.
- [7] Bjarne Helbo, Søren Kragh, BG Kjeldsen, JL Reimers, and Anders Kristensen. Investigation of the dye concentration influence on the lasing wavelength and threshold for a micro-fluidic dye laser. *Sensors and Actuators A: Physical*, 111(1):21–25, 2004.
- [8] Wuzhou Song and Demetri Psaltis. Pneumatically tunable optofluidic dye laser. *Applied physics letters*, 96(8):081101, 2010.
- [9] M. Gersborg-Hansen, S. Balslev, N.A. Mortensen, and A Kristensen. A coupled cavity micro-uidic dye ring laser. *Microelectronic Engineering*, 78:185–189, 2005.
- [10] Wienhold Tobias and et al. Diffusion driven optofluidic dye lasers encapsulated into polymer chips. *Lab on a Chip*, 12(19):3734–3739, 2012.
- [11] Zhenyu Li, Zhang Zhaoyu, Emery Teresa, Scherer Axel, and Demetri Psaltis. Single mode optofluidic distributed feedback dye laser. *Optics express*, 14(2):696–701, 2006.
- [12] Y Yang, AQ Liu, L Lei, LK Chin, CD Ohl, QJ Wang, and HS Yoon. A tunable 3d optofluidic waveguide dye laser via two centrifugal dean flow streams. *Lab on a Chip*, 11(18):3182–3187, 2011.

-
- [13] D. V. Vezenov, B. T. Mayers, R. S. Conroy, G. M. Whitesides, P.T. Snee, Y. Chan, D. G. Nocera, and M. G. Bawendi. A low-threshold, high-efficiency microfluidic waveguide laser. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:8952–8953, 2005.
- [14] Orazio Svelto and David C Hanna. *Principles of lasers*. Springer, 1998.
- [15] Zhenyu Li and Demetri Psaltis. Optofluidic dye lasers. *Microfluidics and Nanofluidics*, 4(1-2):145–158, 2008.
- [16] J Barroso, A Costela, I Garcia-Moreno, and R Sastre. Wavelength dependence of the nonlinear absorption properties of laser dyes in solid and liquid solutions. *Chemical physics*, 238(2):257–272, 1998.
- [17] Peter F Liao, Paul Kelley, Frank J Duarte, and Lloyd W Hillman. *Dye Laser Principles: With Applications*. Elsevier, 2012.
- [18] CV Shank. Physics of dye lasers. *Reviews of Modern Physics*, 47(3):649, 1975.
- [19] Tang C L. *Methods of experimental physics: Quantum Electronics*. Academic Press, 1979.
- [20] M Fischer and J Georges. Fluorescence quantum yield of rhodamine 6g in ethanol as a function of concentration using thermal lens spectrometry. *Chemical Physics Letters*, 260(1):115–118, 1996.
- [21] A Yariv. *Quantum Electronics: third edition*. John Wiley & sons, 1989.
- [22] Amnon Yariv and Pochi Yeh. *Photonics: optical electronics in modern communications*, volume 6. Oxford University Press New York, 2007.
- [23] Martynas Beresna, Mindaugas Gecevičius, and Peter G Kazansky. Ultrafast laser direct writing and nanostructuring in transparent materials. *Advances in Optics and Photonics*, 6(3):293–339, 2014.
- [24] Roberto Osellame, Hugo JWM Hoekstra, Giulio Cerullo, and Markus Pollnau. Femtosecond laser microstructuring: an enabling tool for optofluidic lab-on-chips. *Laser & Photonics Reviews*, 5(3):442–463, 2011.
- [25] LV Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP*, 20(5):1307–1314, 1965.
- [26] MD Shirk and PA Molian. A review of ultrashort pulsed laser ablation of materials. *Journal of Laser Applications*, 10(1):18–28, 1998.
- [27] Rod Taylor, Cyril Hnatovsky, and Eli Simova. Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass. *Laser & Photonics Reviews*, 2(1-2):26–46, 2008.
- [28] Krishna Chaitanya Vishnubhatla, Nicola Bellini, Roberta Ramponi, Giulio Cerullo, and Roberto Osellame. Shape control of microchannels fabricated in fused silica by femtosecond laser irradiation and chemical etching. *Optics express*, 17(10):8685–8695, 2009.

- [29] Sadir G Bucella, Giorgio Nava, Krishna Chaitanya Vishunubhatla, and Mario Caironi. High-resolution direct-writing of metallic electrodes on flexible substrates for high performance organic field effect transistors. *Organic Electronics*, 14(9):2249–2256, 2013.
- [30] S Sinha, S Sasikumar, AK Ray, and K Dasgupta. The effect of dye photodegradation on the performance of dye lasers. *Applied Physics B*, 78(3-4):401–408, 2004.
- [31] Mrinmoyee Basu, Arun Kumar Sinha, Mukul Pradhan, Sougata Sarkar, Yuichi Negishi, and Tarasankar Pal. Evolution of hierarchical hexagonal stacked plates of cus from liquid- liquid interface and its photocatalytic application for oxidative degradation of different dyes under indoor lighting. *Environmental science & technology*, 44(16):6313–6318, 2010.
- [32] G Somasundaram and A Ramalingam. Gain studies of rhodamine 6g dye doped polymer laser. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 125(1):93–98, 1999.
- [33] Roberto Osellame, Giulio Cerullo, and Roberta Ramponi. *Femtosecond Laser Micromachining: Photonic and Microfluidic Devices in Transparent Materials*, volume 123. Springer Science & Business Media, 2012.
- [34] Koji Sugioka and Ya Cheng. Femtosecond laser processing for optofluidic fabrication. *Lab on a Chip*, 12(19):3576–3589, 2012.
- [35] Stefan Haeberle and Roland Zengerle. Microfluidic platforms for lab-on-a-chip applications. *Lab on a Chip*, 7(9):1094–1110, 2007.
- [36] Søren Balslev, AM Jorgensen, B Bilenberg, Klaus Bo Mogensen, Detlef Snakenborg, Oliver Geschke, Jörg Peter Kutter, and Anders Kristensen. Lab-on-a-chip with integrated optical transducers. *Lab on a Chip*, 6(2):213–217, 2006.
- [37] Sadir G. Bucella. Fabbricazione di transistor organici ad effetto di campo tramite l’uso combinato di tecniche di direct-writing: inkjet printing e femtosecond laser ablation, 2010-2011.
- [38] Sara Lo Turco. Femtosecond laser micromachining for advanced manufacturing of microfluidic devices, 2011-2014.
- [39] Luigino Criante. Studio di reticoli olografici per microlaser e memorie ottiche, 2004-2005.