



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA**



DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA ELETTRONICA

**NANOANTENNE OTTICHE: PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO E
APPLICAZIONI**

Relatore: Prof. Andrea Galtarossa

**Laureando: Matteo Piva
1220989**

ANNO ACCADEMICO 2021 – 2022

Data di laurea: 19/09/2022

Sommario

Con questo lavoro di tesi si intende analizzare il funzionamento delle nanoantenne ottiche evidenziandone l'utilità e il ruolo strategico per la nanotecnologia. In primo luogo, viene fatta un'introduzione atta a delineare il processo storico di evoluzione delle antenne e i principi basilari di funzionamento. Successivamente, si entrerà più nello specifico andando ad affrontare il tema proprio della tesi ovvero le nanoantenne ottiche. Di quest'ultime viene approfondito il funzionamento nel dettaglio illustrando il processo di fabbricazione su scala nanometrica. Inoltre, vengono presentate varie tipologie e configurazioni di nanoantenne. In ultimo, si esaminano alcune importanti applicazioni attuali e future delle nanoantenne ottiche, studiando le peculiarità e i vantaggi che contraddistinguono ogni ambito pratico di utilizzo.

Indice

Indice	1
Introduzione	4
1 Antenne RF	5
1.1 Cenni storici	5
1.2 Principi fisici	6
1.3 Geometrie di antenne a confronto	9
2 Nanoantenne plasmoniche	12
2.1 Proprietà dei metalli alle frequenze ottiche	12
2.2 Ridimensionamento della lunghezza d'onda	15
2.3 Risonanze plasmoniche di nanoantenne isolate	16
2.3.1 Teoria di Mie	16
2.3.2 Modello massa e molla	17
2.3.3 Modello di Fabry-Pèrot	18
3 Caratterizzazione sperimentale di nanoantenne	20
3.1 Nanoantenne a singolo e a doppio filo	20
3.1.1 Simulazioni elettromagnetiche FDTD	23
3.2 Principali geometrie e peculiarità	27
3.3 Tecniche di fabbricazione: progettazione top-down e bottom-up	29
3.3.1 Litografia a fascio di elettroni	29
3.3.2 Fascio ionico focalizzato	30
3.3.3 Assemblaggio di nanoantenne basato su microscopia a forza atomica	30
4 Nanoantenne dielettriche	32
4.1 Proprietà di nanostrutture dielettriche	32
4.1.1 Risonanze di Mie in nanoparticelle	33
4.1.2 Scattering direzionale della luce	34
4.2 Nanoantenne plasmoniche e dielettriche a confronto	35

5	Applicazioni tecnologiche di nanoantenne	37
5.1	Fotovoltaico	37
5.2	Emissione di luce	39
5.3	Nano-imaging e spettroscopia	40
	Conclusioni	42

Introduzione

La nanotecnologia rappresenta un importante settore della scienza in cui avvengono manipolazioni della materia sulla scala dei nanometri, al fine di ottenere sistemi con caratteristiche fortemente migliorate. È dunque la scienza dell'infinitamente piccolo, in cui il rapporto tra un nanometro e un metro corrisponde al rapporto di grandezza che esiste tra il diametro di una pallina da tennis e il diametro del pianeta Terra. A differenza di materiali convenzionali che possiedono proprietà fisico-chimico costanti e indipendenti dalla loro massa, per i nanomateriali la situazione è diversa. Infatti, i vantaggi di lavorare con ordini di grandezza così ridotti sono correlati ai cambiamenti che le caratteristiche fisiche, chimiche e strutturali dei materiali subiscono nel momento stesso in cui passano dalle loro forme naturali a quelle nanometriche. Nonostante ci siano fonderie soprattutto in USA, Giappone, Cina e Taiwan che già fabbricano miliardi di chip con la precisione del nanometro, si tratta di un ambito ancora in fase di sviluppo, soprattutto perché la tecnologia richiesta è molto avanzata. Sono però molti i settori in cui la miniaturizzazione dei dispositivi è un concetto potenzialmente applicabile, uno di questi è sicuramente quello delle antenne. Le antenne sono presenti in quasi tutte le aree delle moderne tecnologie, spaziando dalle comunicazioni satellitari ai moderni smartphone. Nonostante la diffusione nell'utilizzo di antenne basate su onde radio e microonde, l'analoga controparte ottica non ha ancora fatto il suo debutto nelle applicazioni tecnologiche, principalmente per i requisiti relativi alle dimensioni molto piccole. Le misure di un'antenna infatti, sono paragonabili alla lunghezza d'onda della radiazione, e per le nanoantenne ottiche questo si traduce in accuratezza di fabbricazione fino a pochi nanometri. Tuttavia, ricerche recenti nei campi della nano-ottica e della plasmonica, hanno generato interessi considerevoli nel concetto di nanoantenna ottica e numerosi studi sono focalizzati proprio sulla ricerca di un modo per tradurre le teorie consolidate delle antenne radio e a microonde all'interno dello spettro di frequenze ottiche. Risulta dunque evidente, come lo sviluppo di nuovi materiali con proprietà innovative e rivoluzionarie sia un punto chiave per lo sviluppo tecnologico futuro. Le nanoantenne ottiche sono già l'oggetto principale di un numero crescente di studi che potranno promettere nel futuro la realizzazione di nuovi dispositivi optoelettronici con caratteristiche fortemente prestazionali. I campi di applicazione sono moltissimi, tra questi si possono trovare la spettroscopia, i foto rivelatori, emettitori di luce e sensori. Per poter cogliere l'importanza di questa tecnologia, basti pensare che secondo le stime più recenti il mercato delle nanotecnologie soltanto per il settore energetico, dovrebbe crescere dai 5.7 miliardi del 2018 fino a circa 10 miliardi nel 2023, con un tasso

annuale di crescita composto del 12.0% per il periodo 2018-2023.[7]

Capitolo 1

Antenne RF

1.1 Cenni storici

L'antenna è un trasduttore tra un'onda guidata che si propaga in una linea di trasmissione e un'onda elettromagnetica che si propaga in un mezzo illimitato, che di solito è lo spazio libero, o viceversa. Nel 1983, IEEE definì le antenne come "un mezzo per irradiare o ricevere onde radio"[1]. Le antenne, infatti, possono essere trasmittenti o riceventi a seconda dell'uso cui sono destinate, oppure possono svolgere tutti e due le funzioni anche contemporaneamente.

Dal punto di vista storico, le prime antenne furono costruite nel 1887 dal fisico tedesco Heinrich Hertz nei suoi esperimenti pionieristici al fine di dimostrare l'esistenza delle onde elettromagnetiche previste dalla teoria di James Clerk Maxwell (figura 1.1). Hertz riuscì a dimostrare sperimentalmente che segnali elettromagnetici prodotti da correnti impulsive potevano essere ricevuti ad una certa distanza. Tuttavia, nonostante Hertz sia stato il primo nella storia a creare un'antenna, nel significato proprio del termine conosciuto oggi, fu Guglielmo Marconi a introdurre il termine "*antenna*" nel contesto radio quando nel 1895 realizzò uno dei primi esperimenti di comunicazione senza fili presso la cittadina svizzera Salvan. Il termine si diffuse poi per via orale trovando ampio impiego soprattutto nella lingua inglese. Ci vollero però circa 10 anni prima che la parola fosse usata nei lavori scientifici. Lo stesso Marconi non si riferisce mai propriamente con il termine *antenna* nei suoi brevetti, soltanto nel 1909 lo utilizza in un contesto ufficiale, ovvero in occasione del discorso di premiazione per il Premio Nobel. Da allora sono state sviluppate moltissime geometrie di antenne e sono stati scritti altrettanti libri che ne descrivono la teoria alla base.

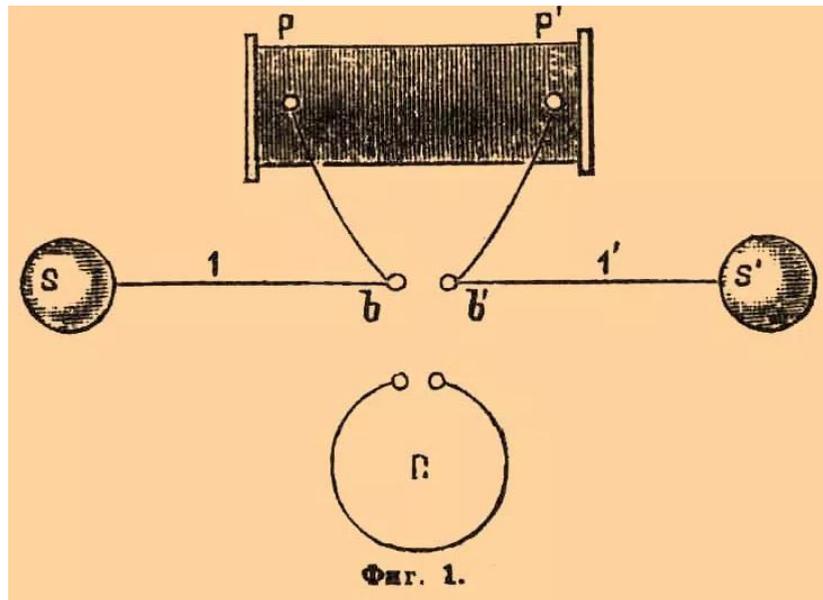


Figura 1.1: Apparato sperimentale utilizzato da Hertz: dipolo Hertziano

1.2 Principi fisici

Al giorno d'oggi, le antenne sono più efficienti di quelle costruite da Marconi e Hertz e sono realizzate con una grande varietà di forme e dimensioni. Trovano largo utilizzo sia in trasmissione che in ricezione di segnali radiotelevisivi, nei sistemi di comunicazione via radio, nei telefoni cellulari, nei sistemi radar, nei sensori anticollisione per automobili e in altri ambiti di utilizzo.

La teoria classica delle antenne usa le equazioni di Maxwell per descrivere l'interazione tra una corrente variabile nel tempo e dei campi elettromagnetici. Utilizzando questa teoria si fanno due importanti ipotesi:

1. I fili che costituiscono le antenne possono essere considerati dei conduttori perfetti.
2. La lunghezza della linea di alimentazione e lo spessore dei fili possono essere considerati trascurabili rispetto alla lunghezza d'onda.

Inoltre, per ragioni di semplicità, si analizzano vari parametri d'antenna sotto l'ipotesi che la distribuzione di corrente in un'antenna a dipolo è una forma d'onda sinusoidale ereditata dal modello di onda stazionaria, costituito da una linea di trasmissione a due fili e terminata da un circuito aperto, alimentato da un generatore ad alta frequenza. Questo tipo di circuito è il più frequentemente usato per alimentare un'antenna.

Nel momento in cui si inizia a piegare la linea a una certa distanza $L/2$ dal circuito aperto, si approssima che la distribuzione di corrente non è significativamente cambiata ed è rimasta sempre sinusoidale. L'intensità di radiazione più grande per un tale sistema di lunghezza $\sim L$ si ottiene per un angolo di piegatura pari a 90° , come illustrato in Figura 1.2. Per antenne con fili sottili rispetto alla lunghezza d'onda la corrente può essere descritta molto bene da

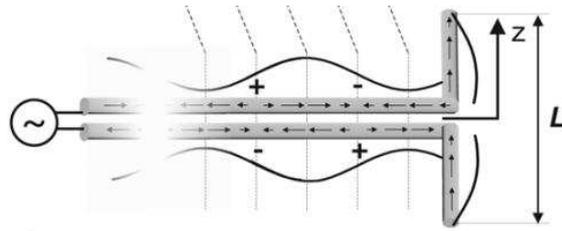


Figura 1.2: Per un dato istante di tempo, le frecce indicano intensità e direzione della corrente, i segni più e meno indicano l'accumulo locale di carica e le linee continue indicano la forma d'onda propagante.

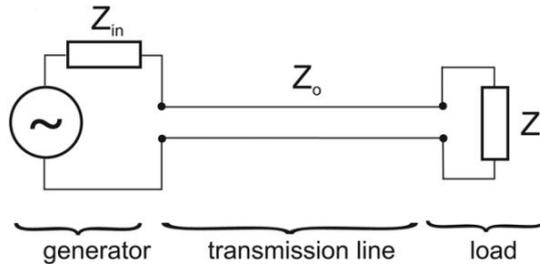


Figura 1.3: Circuito equivalente del sistema.

una distribuzione sinusoidale del tipo

$$I(z) = I_{max} \sin \left[k \left(\frac{1}{2}L - |z| \right) \right], \quad (1.1)$$

dove $k = 2\pi/\lambda_0$, con λ_0 pari alla lunghezza d'onda nel vuoto. L'ampiezza dell'onda diventa $I_{max} = I(0)/\sin(\frac{1}{2}kL)$. Tuttavia, l'ampiezza di corrente trovata differisce da quella di una linea non piegata e terminata da un circuito aperto. La ragione di questo comportamento è che l'antenna ora può essere pensata come un circuito risonante con un'impedenza totale $Z_L \neq Z_0$, dove Z_0 è l'impedenza caratteristica della linea, portando in generale a una riflessione nel punto dove è collocata la piegatura. È dunque naturale definire l'impedenza di un'antenna come il rapporto tra la tensione misurata ai suoi capi e la corrente che scorre in ogni braccio: $Z_L = V(0)/I(0) = R_L + jX_L$. Il circuito equivalente di quest'antenna illustrato in Figura 1.3 presenta una risonanza per la frequenza in cui $Im(Z_L) = X_L = 0$, che porta anche a un massimo nell'ampiezza di corrente. Questo tipo di risonanza viene detta *risonanza di antenna*. Quando l'antenna opera in condizioni di risonanza l'energia elettrica media e l'energia magnetica media immagazzinate nel suo campo vicino reattivo sono uguali. In generale, la discontinuità tra l'impedenza della linea e quella del carico, dà luogo alla riflessione dell'onda proveniente dal generatore, con un coefficiente di riflessione dato da:

$$\Gamma = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} \quad (1.2)$$

Poichè le impedenze di solito presentano una parte immaginaria il coefficiente di riflessione è una quantità complessa che descrive sia l'ampiezza dell'onda riflessa sia la relazione di

fase con l'onda diretta. Dall'equazione (1.2), è chiaro che il coefficiente di riflessione si annulla quando l'impedenza caratteristica della linea uguaglia quella dell'antenna, ovvero $Z_L = Z_0$. In una situazione di disadattamento è possibile che l'antenna sia in risonanza, però soltanto poca potenza viene trasferita dalla linea di trasmissione verso quest'ultima, a causa del grande divario di impedenza. Allo scopo di riuscire a trasferire efficientemente energia ad un'antenna, sono state sviluppate delle strategie per riuscire a realizzare l'adattamento di impedenza tra l'antenna e il generatore. Questo risultato viene spesso raggiunto attraverso l'utilizzo di circuiti esterni, come ad esempio stub passivi, i quali non sono altro che pezzi di linea di trasmissione connessi in serie o in parallelo al punto di alimentazione dell'antenna. Questa tipologia di circuiti, agiscono come dei risonatori, immagazzinando una quantità considerevole di energia e modificando la fase e l'ampiezza dell'onda riflessa. Per buoni conduttori, soltanto una piccola quantità di potenza è dissipata da questi elementi passivi. La potenza assorbita dal carico è determinata dalla parte reale dell'impedenza, R_L , che include perdite Ohmiche, R_{nr} , così come perdite dovute alla resistenza di radiazione, R_r

$$R_L = R_r + R_{nr} \quad (1.3)$$

Nota la resistenza di radiazione, è possibile calcolare la potenza irradiata come $P_r = \frac{1}{2}R_r I(0)^2$. La potenza dissipata in calore è calcolabile attraverso un'analogia relazione: $P_{nr} = \frac{1}{2}R_{nr} I(0)^2$. L'efficienza di radiazione di un'antenna può essere dunque definita come:

$$\eta = \frac{R_r}{R_r + R_{nr}} \quad (1.4)$$

Poichè le perdite Ohmiche per un'antenna RF sono molto piccole, l'efficienza di radiazione è tipicamente maggiore del 99%.

Allo scopo di quantificare e confrontare la potenza irradiata da un'antenna in una certa direzione, si introduce la *direttività*:

$$D(\theta, \phi) = \frac{p(\theta, \phi)}{P_r/4\pi} \quad (1.5)$$

che è definita come il rapporto tra l'intensità di radiazione e la totale potenza irradiata per unità di angolo solido. Un altrettanto importante parametro è il guadagno d'antenna, definito nel seguente modo:

$$G(\theta, \phi) = \frac{p(\theta, \phi)}{(P_r + P_{nr})/4\pi} = \eta D(\theta, \phi) \quad (1.6)$$

Il guadagno G e la direttività D sono relazionate attraverso l'efficienza di radiazione η . Questi parametri sono fortemente dipendenti dalla frequenza, motivo per cui nel design di antenne è di fondamentale importanza definire la banda su cui una certa performance è ottenuta.

[2]

1.3 Geometrie di antenne a confronto

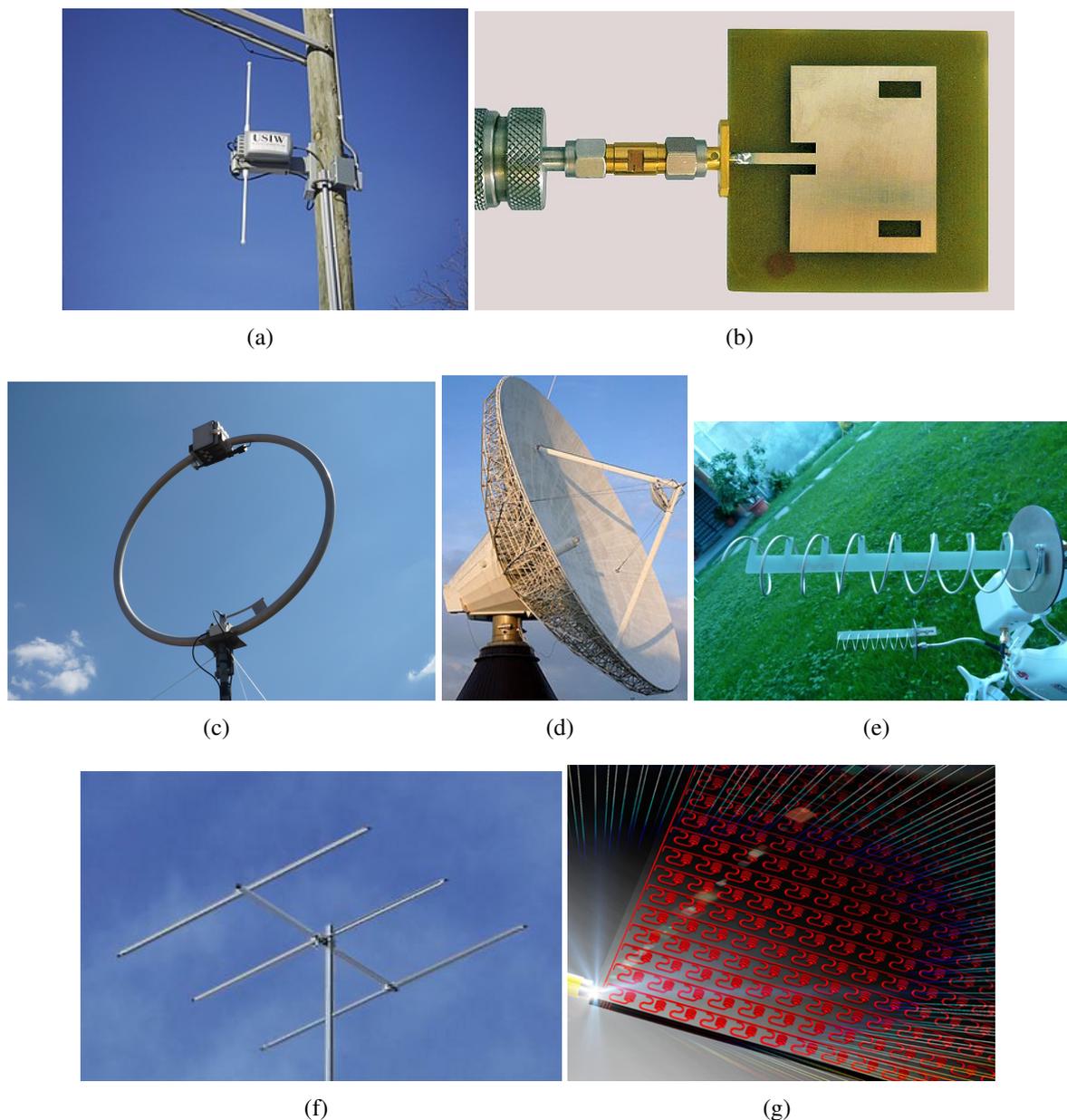


Figura 1.4: Vari tipi di antenne: (a)Antenna a dipolo, (b)Antenna a striscia, (c)Antenna a loop, (d)Antenna parabolica, (e)Antenna a spirale, (f)Antenna yagi, (g)Nanoantenne.

Esistono molte tipologie di antenne che si distinguono per forma, principi di funzionamento e ambito di utilizzo. In Figura 1.4 vengono illustrate svariate geometrie di antenna. In generale, possono essere raggruppate in delle categorie, ciascuna delle quali presenta delle peculiarità che la contraddistinguono dalle altre:

- Antenne a monopolo

L'antenna monopolo fu inventata nel 1895 dal pioniere della radio Guglielmo Marconi; per questo motivo viene talvolta chiamata antenna Marconi. È una classe di antenne radio, costituite da un conduttore a forma di asta dritta di lunghezza $\lambda/4$, e montato su un piano di terra che fa da superficie riflettente, in modo da risultare per il trasmettitore

o ricevitore come un elemento doppio. Un tipico esempio sono le antenne per ricetrasmittenti montate sulle automobili, caso in cui, peraltro, l'antenna non necessita di alcun conduttore radiale alla base del suo elemento radiante, in quanto è la carrozzeria metallica a fare da piano di terra.

- Antenne a dipolo

È il tipo più semplice di antenna ed è costituita da uno o più conduttori rettilinei di lunghezza infinitesima posti in successione, ciascuno dei quali è talmente corto da poter considerare uniforme, lungo tutta la sua lunghezza la corrente che lo percorre. Il campo generato da tutta l'antenna si può ottenere integrando i campi prodotti da tutte le antenne infinitesime, tenendo conto delle rispettive ampiezze e fasi. Ognuna delle antenne infinitesime viene detta *dipolo Hertziano* ed è formato da un sottile conduttore rettilineo la cui lunghezza l è molto piccola in rapporto alla lunghezza d'onda λ : per soddisfare l'ipotesi di corrente uniforme l non deve essere maggiore di $\frac{\lambda}{50}$.

- Antenne a schiera

Una schiera di antenne (anche chiamate antenna array) è, per definizione, un insieme o allineamento di antenne non necessariamente tutte identiche, disposte linearmente (su una linea) o planarmente (su un piano), equi-orientate, alimentate in generale con ampiezza e fase distinte per ogni elemento della schiera. Una schiera può essere di tipo "passivo", ovvero con un solo radiatore e gli altri elementi passivi che svolgono funzioni di direttori e/o riflettori, oppure di tipo "attivo" dove ciascun elemento è radiante. Il vantaggio di usare una configurazione a schiera sta nella possibilità di ottenere un diagramma di radiazione configurabile quasi a piacere, variando le ampiezze e le fasi delle singole antenne componenti.

- Antenne ad apertura

Si tratta di antenne nelle quali l'irradiazione del campo elettromagnetico è realizzata mediante una apertura praticata in una struttura chiusa. Osservando l'andamento dell'area efficace di un'antenna ad apertura, si nota come essa sia strettamente legata alla sua area geometrica, mentre il guadagno di queste antenne cresce con il quadrato della frequenza, a differenza di quanto accade per le antenne filiformi, rendendo questo tipo di antenne adatte per ottenere elevate direttività. Sono antenne ad apertura le antenne a tromba, le antenne a fessure (slot) e le antenne paraboliche.

- Antenne ad elica

Un'antenna elicoidale è un tipo di antenna che utilizza un filo conduttore avvolto a forma di elica a spirale montato su un piano di massa. Un'antenna a elica è un tipo di antenna direzionale: il campo elettromagnetico ruota tipicamente attorno all'asse dell'elica in senso orario o antiorario. Semplici e pratiche, le antenne a elica sono state essenzialmente progettate per sostituire antenne molto più grandi mantenendo le stesse caratteristiche di ampia larghezza di banda. Un'antenna elicoidale viene spesso

utilizzata con dispositivi di comunicazione satellitare portatili come telefoni, radio e sistemi di posizionamento globale.

- Antenne a loop

Le antenne cosiddette "loop magnetico" sono costituite da una bobina o un filo di rame (o altro materiale conduttivo) ripiegato sotto forma di anello, con entrambe le estremità collegate allo stesso condensatore. La capacità del condensatore e la frequenza di funzionamento sono regolate da una legge di proporzionalità diretta. Più la capacità del loop è alta più la frequenza aumenterà. Ciò significa che più a lungo il condensatore mantiene una carica, più le onde radio dell'antenna si diffondono e più bassa sarà la frequenza. Queste antenne sono caratterizzate da un basso rumore e da una marcata direttività, inoltre sono semplici e versatili trovando per questi motivi un'ampia gamma di applicazioni.

- Antenna a microstriscia

Un'antenna a microstriscia è costituita da una patch di lamina metallica di varie forme sulla superficie di un PCB, con un piano di massa in lamina metallica dall'altra parte. La maggior parte delle antenne a microstriscia è costituita da più patch in un array bidimensionale. L'antenna è solitamente collegata al trasmettitore o al ricevitore tramite linee di trasmissione a microstriscia a foglio. Le antenne a microstriscia sono diventate molto popolari negli ultimi decenni grazie al loro sottile profilo planare che può essere incorporato nelle superfici di prodotti di consumo, aerei e missili.

- Nanoantenne

Le nanoantenne ottiche sono dispositivi sottilissimi di dimensione inferiore al millesimo di millimetro, i quali convertono la radiazione incidente in energia localizzata in un volume estremamente piccolo e viceversa. A differenza delle antenne radio che furono sviluppate principalmente per le telecomunicazioni le nanoantenne ottiche trovarono le loro prime applicazioni nella microscopia. Questi dispositivi hanno delle proprietà che verranno approfondite nei capitoli successivi in quanto rappresentano un grande potenziale per lo sviluppo di sensori ottici, celle solari, sistemi di comunicazione quantistica e tecniche di spettroscopia.

Capitolo 2

Nanoantenne plasmoniche

Nel 1959 Richard Feynman tenne un discorso al congresso annuale dell'American Physical Society intitolato *"There's plenty of room at the bottom"*. In questo discorso visionario Feynman anticipò molti dei temi e degli ambiti di ricerca che più di vent'anni dopo sarebbero diventati emblematici nella comprensione dei fenomeni su scala nanometrica. Egli infatti, parlando della possibilità di costruire circuiti su scala nanometrica, pose il seguente interrogativo: *"...is it possible, for example, to emit light from a whole set of antennas, like we emit radio waves from an organized set of antennas to beam the radio programs to Europe? The same thing would be to beam the light out in a definite direction with very high intensity..."*. [2] Oggi, si può sicuramente confermare che l'intuizione di Feynman era ben fondata tanto da diventare successivamente realtà. La ricerca sulle nanoantenne funzionanti a frequenze ottiche è diventata una grossa branca della nanoscienza, la nano-ottica in particolare, con prospettive importanti per il futuro.

2.1 Proprietà dei metalli alle frequenze ottiche

Alle frequenze ottiche i metalli non si comportano più come conduttori perfetti: la differenza principale rispetto alle interazioni tra onde elettromagnetiche a bassa frequenza e gli elettroni di conduzione dei metalli sta nella massa finita degli elettroni. Infatti, è proprio per via del valore finito di massa che gli elettroni reagiscono con un ritardo di fase sempre più grande a mano a mano che la frequenza del campo elettromagnetico aumenta. Questo comportamento è analogo a quello di un sistema costituito da una massa con collegata una molla sollecitata da una forza esterna; per basse frequenze, gli elettroni seguono le oscillazioni senza alcun ritardo di fase, per alte frequenze invece si inizia a notare un aumento dell'ampiezza di oscillazione così come un ritardo di fase via via crescente. Quando il ritardo di fase raggiunge i 90° , l'ampiezza di oscillazione della carica si trova in un massimo ed è limitata solo dallo smorzamento interno del sistema. Nelle nanoparticelle metalliche, questa situazione corrisponde ad una risonanza plasmonica localizzata, che per certi materiali si può collocare anche in prossimità dello spettro del visibile. La risonanza plasmonica non si verifica nei conduttori "perfetti", dal momento che in questi materiali non esiste ritardo di fase tra la

sollecitazione esterna e la risposta della carica. La presenza di una risonanza plasmonica localizzata è pertanto caratteristica delle frequenze ottiche, e può essere sfruttata per bilanciare certi effetti che si verificano nei sistemi di antenne in questa gamma di frequenza, come ad esempio maggiori perdite Ohmiche rispetto al regime di radiofrequenza.

La risposta ottica dei metalli può essere descritta da una funzione dielettrica complessa dipendente dalla frequenza,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega) \quad (2.1)$$

la quale mette in relazione il campo elettrico $E(\omega)$ e il vettore polarizzazione elettrica in questo modo $P(\omega) = \varepsilon_0[\varepsilon(\omega) - 1]E(\omega)$. Affinché questa formula possa essere usata nelle antenne ottiche, le perdite Ohmiche nel metallo devono essere molto basse. Per ridurre le perdite presenti nelle nanostrutture metalliche, è sufficiente scegliere un metallo con una parte reale (negativa) molto grande, in modo da ridurre lo spessore di penetrazione, oppure mantenere la parte immaginaria di $\varepsilon(\omega)$ a un valore basso.

Nei metalli la risposta ottica è dominata dal comportamento collettivo del gas di elettroni liberi. Utilizzando il modello di Drude-Sommerfield la funzione dielettrica del metallo può essere espressa come:

$$\varepsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\gamma\omega} \quad (2.2)$$

dove ω_p è la frequenza plasmatica volumetrica, che aumenta all'aumentare delle densità di carica, e γ è una costante di smorzamento. Tipicamente per metalli nobili alle frequenze ottiche, $\omega < \omega_p$, e quindi questo modello risulta valido per (i) parte reale negativa, significando che gli elettroni di conduzione non oscillano in fase con il campo esterno, e (ii) una parte immaginaria significativa. Tuttavia il modello di Drude-Sommerfield non tiene conto del fatto che i fotoni con un'energia sufficientemente alta possono provocare delle transizioni interbanda, promuovendo degli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione. Questo grado di libertà può essere descritto da una serie di oscillatori armonici smorzati con una ben precisa frequenza di risonanza ω_0 , portando un contributo alla funzione dielettrica del tipo:

$$\varepsilon_{Lorentz}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - j\tilde{\gamma}\omega} \quad (2.3)$$

con $\tilde{\omega}_p$ dipendente dalla densità di elettroni legati. Questo fattore induce un forte scostamento dal modello del gas libero di elettroni vicino a ω_0 , portando a un massimo nella parte immaginaria di $\varepsilon(\omega)$, e quindi a uno smorzamento molto accentuato. In figura 2.1 è rappresentato il contributo degli elettroni liberi e di quelli legati alla costante dielettrica complessa all'interno dello spettro del visibile di un metallo tipico.

La scelta del materiale plasmonico migliore risulta dunque un tema molto importante e fonte di ricerche approfondite. Fino ad oggi i metalli usati per le nanoantenne ottiche sono stati prevalentemente oro, argento, alluminio e rame. Oro e rame hanno costanti dielettriche molto simili, con una risposta di Drude inferiore a 2.1eV ($\lambda > 600nm$) e una transizione di banda che si verifica a circa 2.3eV(530-550nm). Queste caratteristiche li rendono candidati perfetti per

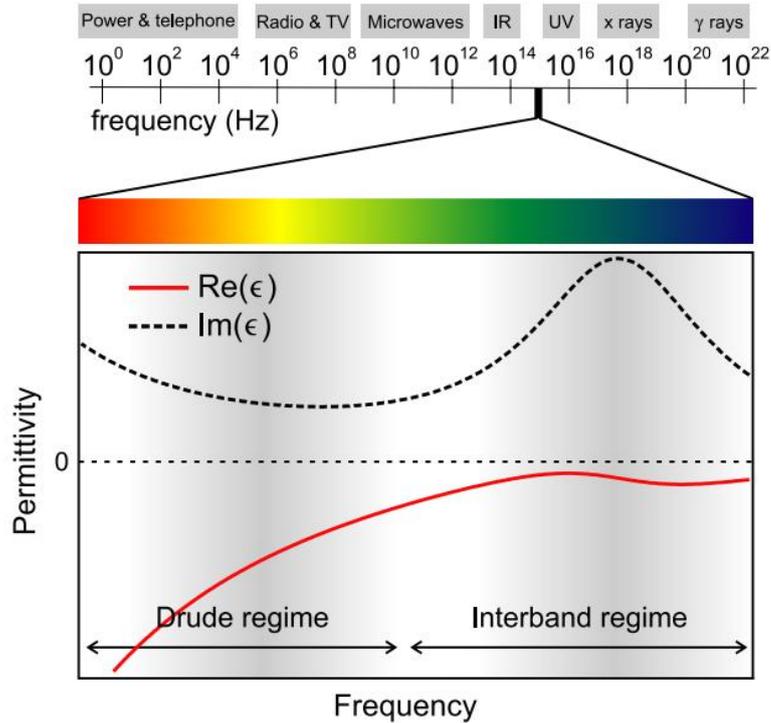


Figura 2.1: Funzione dielettrica di un metallo alle frequenze ottiche

costruire antenne per la regione spettrale del rosso e vicino infrarosso. Per l'argento invece, la prima transizione interbanda è collocata sopra i 3.1eV ($\lambda < 400\text{nm}$), richiedendo perciò una quantità di energia maggiore rispetto all'oro per lunghezza d'onda attorno ai $450\text{-}550\text{ nm}$. Tuttavia, oltre alle proprietà spettrali della funzione dielettrica, anche la stabilità chimica dei materiali è un tema rilevante: ad esempio, argento e rame si corrodono facilmente in condizioni ambientali, mentre l'alluminio forma un film sottile di ossido. L'oro risulta essere il materiale maggiormente utilizzato sperimentalmente, dal momento che coniuga una funzione dielettrica favorevole nello spettro del rosso e vicino infrarosso con un'eccellente stabilità chimica.[2]

2.2 Ridimensionamento della lunghezza d'onda

Le antenne radio sono realizzate attraverso dei principi di progettazione che si interfacciano con la lunghezza d'onda della radiazione incidente. Ad esempio, un dipolo a semionda ha una lunghezza L pari a $\lambda/2$, mentre un'antenna Yagi-Uda ha una separazione tra i vari elementi che corrisponde a una certa frazione di λ . Poiché le dimensioni di tutti gli elementi sono proporzionali a λ , è semplice scalare l'antenna da una certa lunghezza d'onda ad un'altra. Tuttavia, questa proprietà non è più valida alle frequenze ottiche dal momento che lo spessore di penetrazione della radiazione all'interno del metallo non può più essere trascurato. A causa della densità finita di elettroni, c'è un ritardo tra il campo incidente e la risposta degli elettroni, risultando in uno spessore di penetrazione che è tipicamente più grande rispetto al diametro degli elementi dell'antenna. Di conseguenza gli elettroni non rispondono più alla lunghezza d'onda λ della radiazione incidente, ma bensì a una lunghezza d'onda effettiva, λ_{eff} , che è determinata da una semplice regola di scala lineare:

$$\lambda_{eff} = a + b \left(\frac{\lambda}{\lambda_p} \right) \quad (2.4)$$

dove a e b sono costanti geometriche e λ_p è la lunghezza d'onda del plasma. In base a questa legge di scala, un'antenna ottica a semionda non è lunga $\lambda/2$ ma è più corta con una lunghezza pari a $\lambda_{eff}/2$. La differenza tra λ e λ_{eff} è dell'ordine di 2-5 nm per la maggior parte dei metalli utilizzati nelle nanoantenne ottiche. I metalli non sono più la scelta migliore quando gli elementi dell'antenna iniziano ad avere diametri inferiori a 5nm, dal momento che la conduttività crolla drasticamente. Su scale dimensionali molto piccole, materiali composti dal carbonio come ad esempio il grafene e i nanotubi, diventano i blocchi costitutivi principali delle nanoantenne. [6]

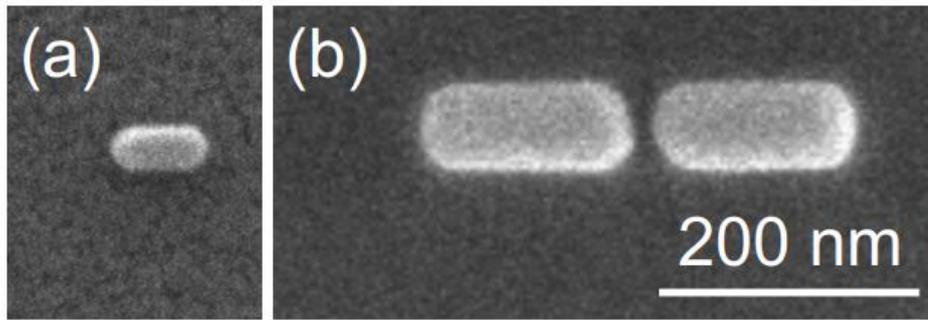


Figura 2.2: (a) nanoantenna a filo singolo costituita da una nanobarra in oro colloidale (b) nanoantenna a filo doppio

2.3 Risonanze plasmoniche di nanoantenne isolate

I polaritoni plasmonici di superficie sono delle onde magnetiche trasversali che si propagano lungo un'interfaccia dielettrico metallo ed evanescenti, decadono nella direzione perpendicolare ad essa. Inoltre, hanno natura mista di onde elettromagnetiche e carica superficiale a causa dell'interazione tra la luce e l'oscillazione collettiva degli elettroni di conduzione all'interno del metallo. Gli effetti plasmonici che si verificano in una nanoparticella di metallo sono solitamente denominati risonanze plasmoniche localizzate di superficie, le quali sono delle oscillazioni collettive risonanti della nuvola di elettroni che si originano dalla risposta dielettrica dei metalli alle frequenze ottiche. Spesso, sono accompagnate da effetti di polarizzazione e di conseguenza scattering e assorbimento migliorati, così come intensità di campo vicino più accentuate.[3]

Le geometrie più semplici di nanoantenna sono a filo singolo e a filo doppio, costituite rispettivamente da una singola nanobarra e da due nanobarre allineate e separate da un piccolo gap. In figura 2.2 sono presenti due immagini osservate al microscopio delle due tipologie. La nanoantenna a singolo filo può essere vista come il blocco costitutivo di strutture più complesse e per questo motivo si analizza in primis la risonanza ottica di una singola particella. [2]

2.3.1 Teoria di Mie

La teoria di Mie descrive la risposta di una sfera a un'onda piana che la investe e risulta valida soltanto per particelle con dimensione molto inferiore alla lunghezza d'onda incidente. Si considera una particella sferica di un materiale polarizzabile con raggio r e costante dielettrica, ϵ , inserita in un mezzo con costante dielettrica, ϵ_{env} , sotto l'influenza di un campo elettrico statico E_0 . Il momento di dipolo indotto nella sfera dal campo esterno può essere espresso come:

$$\mu_p = 4\pi r^3 \epsilon_0 \frac{\epsilon - \epsilon_{env}}{\epsilon + 2\epsilon_{env}} E_0 \quad (2.5)$$

Nel caso in cui mezzo sia l'aria $\epsilon_{env} = 1$ questa espressione presenta una risonanza quando la parte reale di ϵ tende a -2. Alle frequenze ottiche e considerando un'onda piana con una lun-

ghezza d'onda $\lambda_0 \gg r$ il campo elettrico esterno può essere considerato costante su tutta la particella. In questa approssimazione quasi statica gli effetti di ritardo di fase possono essere trascurati. Perciò l'equazione 2.5 è ancora valida ma la costante dielettrica ϵ è sostituita con $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)$. La condizione di risonanza $\epsilon_1(\omega) \rightarrow -2$ è ancora soddisfatta per particelle di oro, argento e rame attorno allo spettro del visibile e per l'alluminio nel vicino ultravioletto. In condizione di risonanza, la parte reale del denominatore dell'equazione 2.5 porta a forte dipolo indotto e quindi a forti campi locali e a scattering.

Considero ora la risonanza plasmonica in particelle ellissoidali allungate: a partire dall'equazione 2.5 è possibile ottenere il momento di dipolo indotto per un'ellissoide prolato di volume V :

$$\mu_p = V\epsilon_0 \frac{\epsilon - \epsilon_0}{P_j\epsilon + (1 - P_j)\epsilon_{env}} E_0 \quad (2.6)$$

dove P_j è una funzione legata al fattore di *proporzione* R , inteso come rapporto tra il semiasse maggiore $d/2$ e il semiasse minore r della particella. La posizione della risonanza nello spettro delle frequenze dipende linearmente dal fattore di proporzione cosicché all'aumentare del fattore di proporzione la risonanza si sposta verso le frequenze del rosso. [2]

2.3.2 Modello massa e molla

La teoria di Mie non spiega il motivo per cui il livello di energia di risonanza scala con il fattore di proporzione. Per comprendere la fisica di una particella plasmonica non sferica si utilizza un modello costituito da una molla e una massa con frequenza di risonanza $\omega_{res} = \sqrt{D/m}$, dove D è la costante elastica e m la massa del sistema di elettroni. Si considera una particella di forma cilindrica come quella illustrata in figura 2.3. Quando la nuvola di elettroni attorno alla particella è delocalizzata su una distanza pari a Δx , alle estremità della particella si accumulano delle cariche opposte $\pm q$ il cui valore dipende dalla densità superficiale di carica e dall'area della sezione trasversale dal momento che $q = neA\Delta x$.

La forza di Coulomb del sistema di due cariche risulta dunque:

$$W(\Delta x) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{d} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(neA)^2}{d} \Delta x^2. \quad (2.7)$$

La forza di richiamo è così determinata:

$$F(\Delta x) = -\frac{\partial W(\Delta x)}{\partial \Delta x} = -\frac{1}{2\pi\epsilon_0} (ne)^2 \frac{A^2}{d} \Delta x = -D\Delta x. \quad (2.8)$$

La relazione lineare tra la delocalizzazione Δx degli elettroni e la forza di richiamo porta a un'oscillazione armonica del sistema analoga a quella del modello "massa-molla". La massa considerata in questo caso è pari a quella dell'intera nuvola di elettroni, $m = nm_eAd$, dove m_e è la massa di un elettrone. È possibile dunque ricavare la frequenza di risonanza ω_{res} della

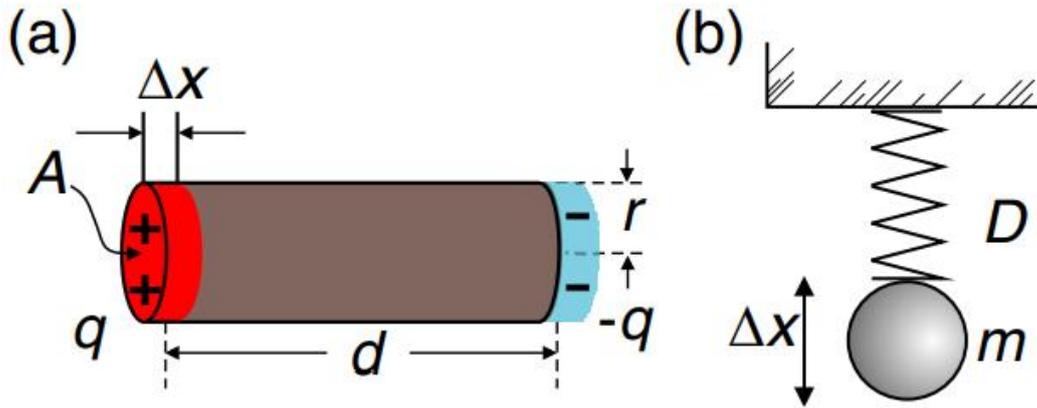


Figura 2.3: (a) Particella plasmonica con nuvola di elettroni delocalizzata di Δx . Alle estremità sono presenti delle cariche puntiformi di segno opposto. (b) Oscillazione della nuvola di elettroni modellata come un sistema formato da una molla di costante elastica D con attaccata una massa m .

particella. Dopo una serie di passaggi algebrici si ottiene:

$$\omega_{res} = \frac{\omega_p}{2\sqrt{2}} \frac{1}{R} \quad (2.9)$$

con $\omega_p^2 = ne^2/(\epsilon_0 m_e)$ e $A = \pi r^2$. La frequenza di risonanza trovata è calcolata con l'ipotesi che le due cariche alle estremità della particella siano puntiformi. Nel caso di particelle molto piccole il risultato fornito dalla formula 2.9 potrebbe non risultare preciso, tuttavia il trend di proporzionalità inversa tra frequenza di risonanza e fattore di proporzionalità R è comunque rispettato. [2]

2.3.3 Modello di Fabry-Pèrot

Una nanoantenna a singolo filo, di lunghezza L , può essere pensata come un pezzo finito di una guida d'onda. Mentre la propagazione su un filo di lunghezza infinita non è accompagnata da emissione di radiazione, una nanoantenna a singolo filo può irradiare in maniera significativa per via dall'asimmetria traslazionale. Le due estremità aperte hanno un coefficiente di riflessione circa unitario per la modalità TM₀. Ogni volta che la fase accumulata tra andata e ritorno è pari a 2π si forma un'onda stazionaria. In altre parole, la risonanza di Fabry-Pèrot si forma se è scelta una lunghezza di risonanza corretta per il filo troncato. Per un filo di un certo materiale e con una data sezione trasversale la condizione di risonanza, nell'ipotesi di riflessione perfetta alle estremità, deve soddisfare la seguente relazione $\beta L_{res} = n\pi$, dove $n = 1, 2, \dots$ è l'ordine di risonanza. Tuttavia per nanoantenne plasmoniche a singolo filo, poichè le due estremità aperte hanno un comportamento reattivo alle frequenze ottiche, il campo si estende anche al di fuori della struttura metallica, dando luogo a uno sfasamento ϕ_r alla riflessione. La situazione è illustrata in figura 2.4. Un tale sfasamento ha lo stesso effetto di un pezzo aggiuntivo sulla linea di propagazione. Di conseguenza, la

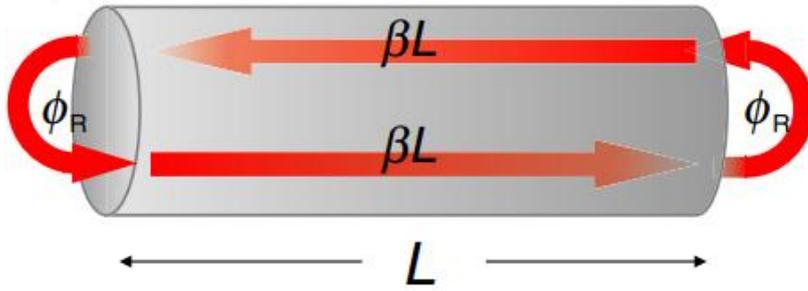


Figura 2.4: Fase accumulata attraverso la propagazione e la riflessione in un filo troncato, dando luogo alla risonanza di Fabry-Pèrot

lunghezza effettiva della linea dal punto di vista della guida d'onda è diversa dalla lunghezza della nanoantenna e si deve perciò aggiungere un offset per considerare lo sfasamento. Una semplice relazione tra la lunghezza dell'antenna L_{res} e la lunghezza d'onda $\lambda = 2\pi/\beta$ per la risonanza di ordine n è data da:

$$\beta L_{res} + \phi_r = n\pi \quad (2.10)$$

dove ϕ_r dipende dalla geometria alle due estremità della nanoantenna. [2]

Capitolo 3

Caratterizzazione sperimentale di nanoantenne

3.1 Nanoantenne a singolo e a doppio filo

Una buona nanoantenna dovrebbe avere due caratteristiche fondamentali: un'ampia sezione trasversale al fine di collezionare l'energia elettromagnetica della radiazione incidente con un'elevata efficienza; un'emissione in campo vicino molto accentuata per poter trasferire molta dell'energia ricavata dalla radiazione incidente in piccoli volumi vicini alla nanoantenna. Una strategia particolarmente efficace per migliorare le performance di un'antenna ottica a nanobarra consiste nel tagliarla al centro, aprendo dunque un gap lungo il suo asse. Questo consentirà di aumentare la capacità di emissione di campo della struttura senza ridurre la sua sezione trasversale efficace. L'effetto di aprire un gap nella struttura di una nanoantenna è già stato studiato sperimentalmente attraverso la microscopia a due fotoni. Questa tecnica genera una fluorescenza proporzionale all'intensità del campo elettrico locale $|E|^2$. In figura 3.1 sono illustrate le misurazioni di fluorescenza effettuate per tre tipi di nanoantenne d'oro posizionate su un substrato di vetro alla lunghezza d'onda $\lambda = 730\text{nm}$. In figura 3.1(a) è raffigurata la distribuzione di campo per una nanobarra singola lunga 500 nm, con un massimo all'estremità della struttura. In figura 3.1(b) è presente una nanoantenna costituita da due fili lunghi 500 nm, separati da un gap di 40 nm. La risonanza plasmonica porta a un'emissione di campo più accentuata nella zona del gap. Questo concetto risulta evidente considerando la figura 3.1(c) in cui è presente una nanobarra fuori risonanza e con un'emissione drasticamente ridotta rispetto ai casi (a) e (b). S'intuisce, perciò, che le proprietà di risonanza dell'antenna in figura 3.1(b) sono interamente controllate dalle risonanze plasmoniche di superficie localizzate, sostenute da ciascun braccio e dal loro accoppiamento attraverso il gap, piuttosto che dai modi plasmonici di una nanoantenna senza gap e con la stessa lunghezza complessiva. La condizione di continuità sulle componenti normali del campo di spostamento alle pareti del gap, fornisce una relazione interessante tra l'ampiezza

del campo nel gap, $|E_{gap}|$ e dentro il braccio dell'antenna, $|E_{arm}|$,

$$\frac{|E_{gap}|}{|E_{arm}|} = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_d} \quad (3.1)$$

$\varepsilon(\omega)$ e ε_d sono la permittività della nanoantenna metallica e del mezzo dielettrico che riempie il gap. L'equazione 3.1 non tiene conto dell'accoppiamento fra i campi presenti in ciascun braccio dell'antenna attraverso il gap. Infatti, questi effetti portano a un aumento dell'intensità di emissione pari a un fattore 1000 nelle nanoantenne metalliche composite costituite da gap di poche decine di nanometri. Pertanto, l'ottimizzazione della geometria del gap e l'utilizzo di materiali dielettrici per riempirlo consentono di sviluppare nuove tecniche per regolare la risposta elettromagnetica di una nanoantenna, come dimostrato sperimentalmente di recente. [3]

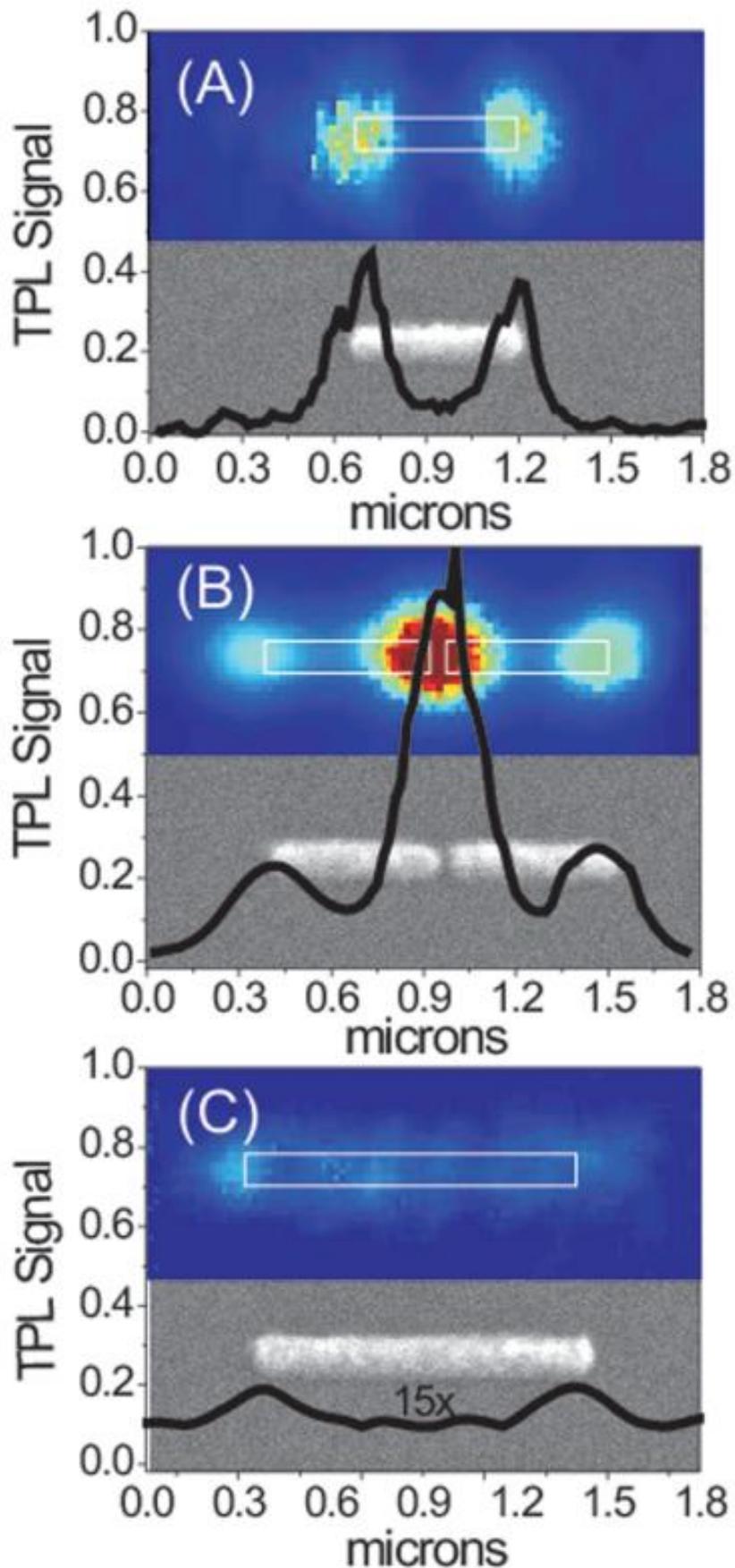


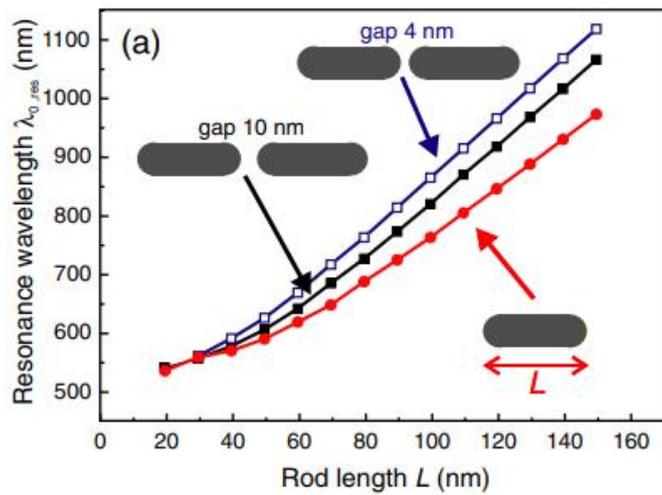
Figura 3.1: Microscopia a due fotoni per tre nanoantenne d'oro diverse con le rispettive immagini al microscopio elettronico: (A) nanobarra lunga 500 nm, (B) nanobarre lunghe 500 nm separate da un gap di 40 nm, (C) nanobarra lunga 1 μm . TPL Signal si riferisce al segnale di luminescenza generato dall'assorbimento di due fotoni.

3.1.1 Simulazioni elettromagnetiche FDTD

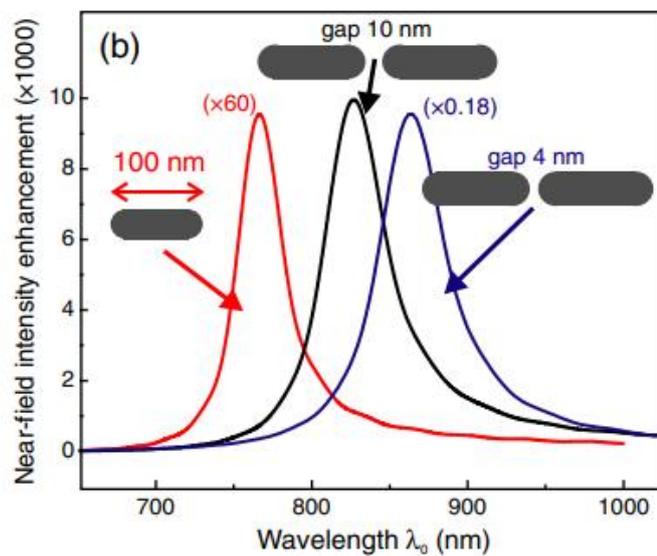
Nel seguito vengono illustrate delle simulazioni elettromagnetiche FDTD di nanoantenne ottiche a singolo e a doppio filo. Ogni filo della nanoantenna è modellato come un cilindro d'oro con le estremità emisferiche e un raggio di 10 nm. Il sistema è illuminato simmetricamente con un fascio Gaussiano centrato, linearmente polarizzato lungo l'asse del filo. L'intensità del campo vicino è misurata a una distanza di 5 nm dal bordo del singolo filo, oppure al centro del gap nel caso di nanoantenna a doppio filo. Le misurazioni vengono effettuate sia con un gap di 4 nm che di 10 nm. Attraverso le simulazioni viene determinato lo spettro di campo vicino, la lunghezza d'onda di risonanza e il fattore di qualità (figura 3.2). In figura 3.2(a) è raffigurata la lunghezza d'onda di spazio libero $\lambda_{0,res}$ a cui la nanoantenna è risonante in funzione della lunghezza del filo L , per una nanoantenna a singolo e a doppio filo. Nella porzione del rosso e vicino infrarosso dello spettro si nota un comportamento lineare, mentre nel verde si notano scostamenti dalla linearità, dal momento che si verificano delle transizioni interbanda. Le pendenze dei segmenti più lineari sono diverse nel caso di nanoantenna a singolo e a doppio filo. Attraverso la teoria sulle risonanze di Fabry-Pèrot, questo fenomeno può essere attribuito, nel caso della configurazione a doppio filo, alla modificazione del coefficiente di riflessione alle estremità a causa della vicinanza dell'altro filo. In figura 3.2(b) sono raffigurati gli spettri delle intensità in campo vicino nel caso di fili lunghi 100 nm. Si può chiaramente osservare che a causa dell'accoppiamento tra i fili c'è uno spostamento del picco di emissione verso il rosso. In particolare, la lunghezza d'onda di risonanza si sposta da circa 770 nm a 830 nm, passando da una struttura a singolo filo a una a doppio filo con gap di 10 nm, per arrivare a 845 nm quando il gap è ridotto a 4 nm. In figura 3.2(c) è raffigurato il fattore di qualità Q come funzione della lunghezza d'onda di risonanza $\lambda_{0,res}$. Può essere approssimativamente calcolato come rapporto $Q \simeq \lambda_{0,res}/\Delta\lambda_0$, dove $\Delta\lambda_0$ è la larghezza di banda rispetto al massimo di risonanza. Più alto è il fattore di qualità e conseguentemente più energia potrà essere immagazzinata all'interno del risuonatore. Nel caso in analisi, i fattori di qualità sono confrontati con i risultati di calcoli analitici per un'approssimazione quasi statica, dove per un oscillatore plasmonico puntiforme sono considerate soltanto le perdite Ohmiche. I fattori di qualità Q simulati seguono il trend ottenuto con approssimazione quasi statica rendendo evidente che le perdite Ohmiche sono dominanti in queste strutture. È necessario precisare che l'approssimazione quasi statica risulta valida soltanto per piccole particelle, mentre per sistemi più grandi gli effetti di ritardo portano a uno scostamento da questo modello idealizzato.

Dopo aver discusso le proprietà spettrali della risonanza d'antenna, si studia l'andamento del campo elettrico, della corrente e della distribuzione di carica. La figura 3.3 illustra l'intensità del campo vicino in risonanza, che si verifica per le nanostrutture già considerate precedentemente. Tutte le intensità sono normalizzate rispetto alla sorgente. Per la nanoantenna a doppio filo, in figura 3.3(b), l'intensità del campo è più alta nella zona del gap, compresa tra i due fili. Allo stesso tempo il volume di emissione aumenta rispetto al caso di singolo filo. Confrontando le figure 3.3(b) e (c) è anche evidente un aumento dell'emissione di campo

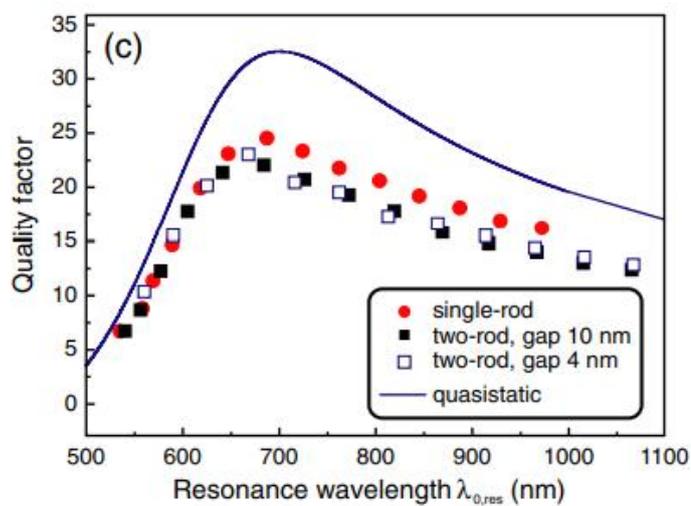
quando la larghezza del gap diminuisce. Tuttavia, è importante sottolineare che il campo irradiato da una nanoantenna lineare risonante è fortemente polarizzato lungo l'asse dell'antenna, a causa della simmetria e delle condizioni al contorno. L'interazione luce materia attraverso il campo vicino dell'antenna è dunque limitata a transizioni di dipolo elettrico ben determinate. La distribuzione di corrente per una nanoantenna a singolo filo in risonanza (figura 3.3(d)) ricorda molto quella di un'antenna RF a semionda $\lambda/2$. Per una nanoantenna a doppio filo in risonanza la distribuzione di corrente è illustrata in figura 3.3(e) ed (f), dove sono presenti due picchi di corrente, assimilando il suo comportamento a quello di un'antenna a onda intera λ . In particolare, confrontando il gap di 10 nm (figura 3.3(e)) con quello di 4 nm (figura 3.3(f)), si può vedere che per il gap più piccolo i due massimi sono spostati verso il gap, provocando un maggiore accumulo di carica e un campo più intenso. Infine, nei pannelli (g)-(i) sono raffigurati i profili delle distribuzioni di carica normalizzate, dove la separazione di carica dipolare è chiaramente visibile. Nuovamente, l'effetto di restringere il gap porta a un aumento dell'accumulo di carica in quest'ultimo. [2]



(a)

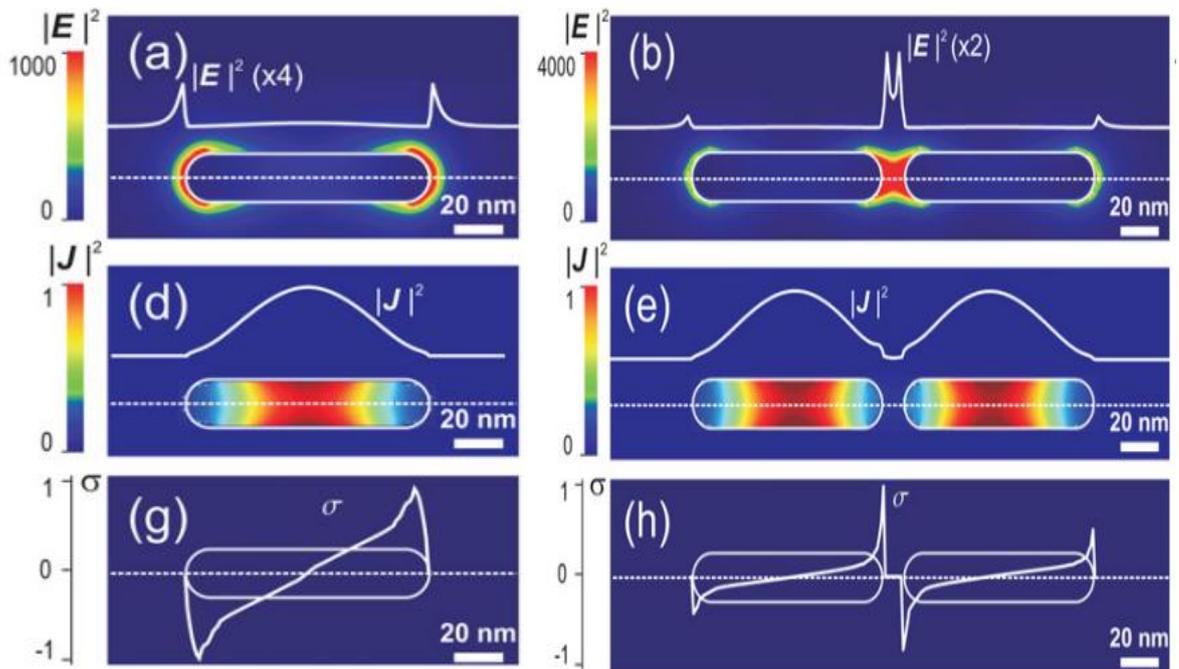


(b)



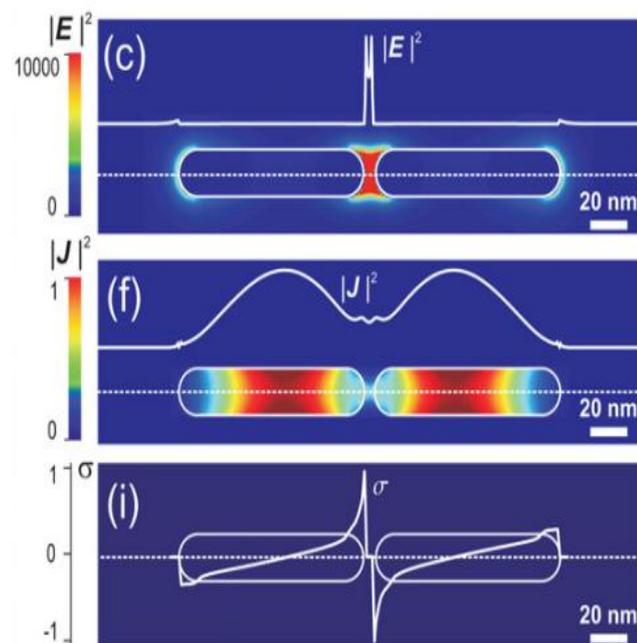
(c)

Figura 3.2: Simulazioni FDTD per nanoantenne d'oro a singolo e doppio filo. (a) lunghezza d'onda di risonanza come funzione della lunghezza della nanobarra, (b) spettro dell'emissione in campo vicino per un'antenna con fili lunghi 100 nm, (c) fattore di qualità in funzione della lunghezza d'onda



(a)

(b)



(c)

Figura 3.3: Simulazioni FDTD per nanoantenne d'oro costituite da fili di 100 nm, gap di 10 nm (b), 4 nm (c) e immerse nel vuoto. (a)-(c) Intensità di campo vicino, (d)-(f) densità di corrente normalizzata, (g)-(i) densità di carica normalizzata

3.2 Principali geometrie e peculiarità

Le geometrie di nanoantenna esistenti sono molteplici e ciascuna presenta delle caratteristiche e delle proprietà che la contraddistinguono. Le strutture più semplici che si possono riconoscere sono sicuramente nanosfere e nanobarre singole. Il loro utilizzo è motivato principalmente dalle tecniche facili e ben consolidate con cui è possibile produrre nanoparticelle cristalline in soluzione. Inoltre, grazie alla loro geometria molto semplice rappresentano il banco di prova perfetto per testare le performance di nanoantenne in presenza di emettitori quantistici. Sono state applicate con successo nel migliorare la sensibilità della fluorescenza e della spettroscopia Raman ad un singolo livello molecolare. L'accoppiamento di due nanoparticelle porta a un aumento dell'intensità del campo vicino, il quale viene confinato nel gap. Inoltre, è presente anche un ulteriore grado di libertà nella regolazione della frequenza di risonanza e una maggiore efficienza di radiazione.

Le nanoantenne Bow-tie sono un'altra possibile configurazione e sono costituite da due triangoli affacciati punta a punta. Sono utilizzate principalmente per aumentare la fluorescenza delle molecole e lo scattering di Raman. Inoltre, possiedono una larghezza di banda piuttosto ampia poiché rappresentano l'analogo bidimensionale di un'antenna biconica e nella zona del gap dovrebbero avere un'emissione di campo sicuramente più alta delle nanoantenne a due fili, grazie all'effetto parafulmine più accentuato che viene esercitato dalle punte. Tuttavia, tenendo conto dei processi di fabbricazione risulta che quest'ultimo effetto è limitato dal raggio di curvatura delle punte. Per questo motivo, confrontando una nanoantenna a due fili e una nanoantenna bow-tie con la stessa lunghezza totale (300 nm), gap (30 nm) e raggio di curvatura (10 nm) l'emissione di campo risonante più grande si ottiene per la nanoantenna a due fili, dal momento che le strutture bow-tie hanno perdite maggiori per via di un volume più grande che fa diminuire il fattore di qualità (figura 3.4).

Un'ultima nanostruttura che risulta particolarmente utilizzata per la sua buona direttività è la nanoantenna Yagi-Uda. La sua risposta unidirezionale è una caratteristica interessante in termini di maggiore sensibilità per i detector, possibile utilizzo per sorgenti di fotoni e pattern di eccitazione modificati. Similmente alla sua controparte RF, è formata da una nanoantenna a singolo filo risonante, disposta in mezzo tra un riflettore e un set di direttrici. La distanza tra i vari elementi è un aspetto importante per riuscire a ottenere l'interferenza desiderata tra la radiazione diretta e quella riflessa. [2] In figura 3.5 è raffigurato lo schema di una nanoantenna Yagi-Uda formata da nanobarre d'oro, con tutte le possibili dimensioni in relazione alla lunghezza d'onda incidente λ . Questa geometria di nanoantenna risulta essere un candidato ideale per il controllo del pattern di emissione di emettitori quantistici isolati. Al fine di ottenere un forte accoppiamento in campo vicino è fondamentale la scelta di posizionare l'emettitore in un punto con un'alta densità di carica, come ad esempio l'estremità dell'elemento di alimentazione (figura 3.6(a)). La caratteristica più importante che contraddistingue le nanoantenne Yagi-Uda è però il pattern angolare di emissione che è direzionato in un cono stretto all'interno del mezzo otticamente più denso (figura 3.6(b)).[5]

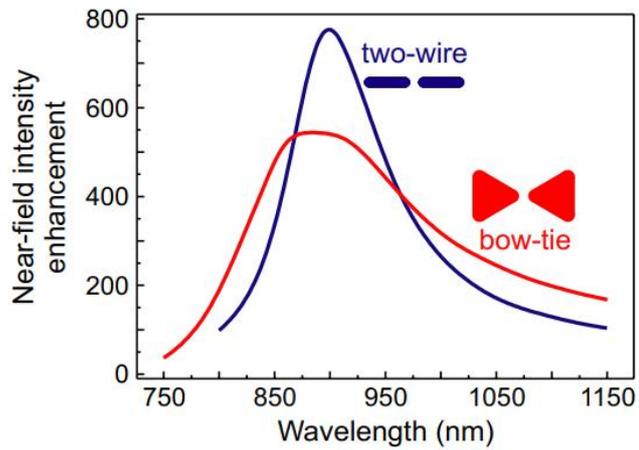


Figura 3.4: Simulazioni FDTD dello spettro di emissione in campo vicino al centro del gap per una nanoantenna bow-tie e una a doppio filo.

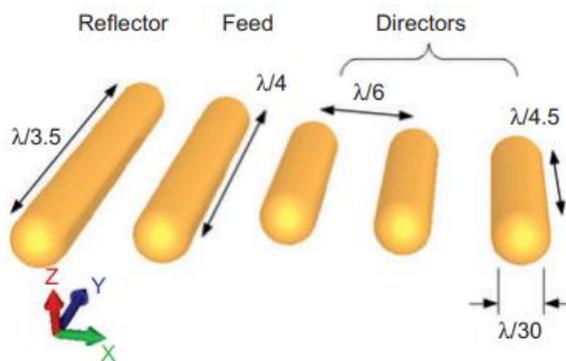


Figura 3.5: Schema di una nanoantenna Yagi-Uda formata da nanobarre d'oro.

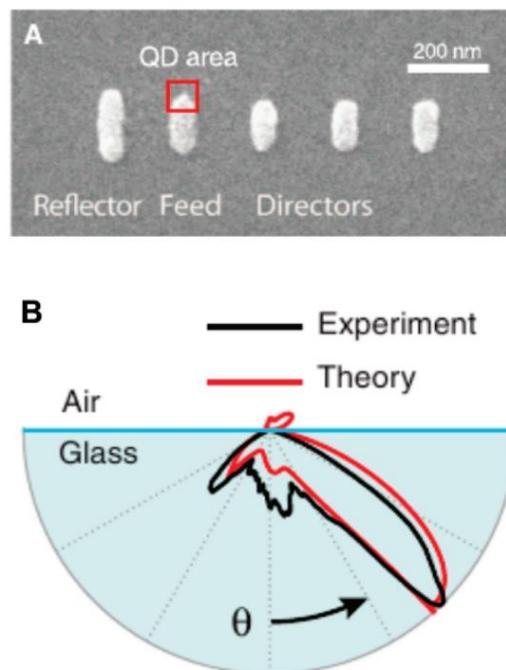


Figura 3.6: (a) Nanoantenna Yagi-Uda con punto quantico posizionato all'estremità del braccio di alimentazione (b) Pattern di radiazione sperimentale (linea nera) e teorico (linea rossa).

3.3 Tecniche di fabbricazione: progettazione top-down e bottom-up

Negli ultimi decenni c'è stata un'evoluzione tecnologica importante nella fabbricazione di nanostrutture metalliche e in particolare nanoantenne. Questo tipo di strutture hanno delle dimensioni dell'ordine di 100 nm e richiedono delle tecniche di fabbricazione con risoluzione tipicamente inferiore ai 10 nm, al fine di poter definire accuratamente elementi critici come ad esempio la larghezza del gap di alimentazione oppure la lunghezza del braccio dell'antenna. In fase di definizione del processo di fabbricazione si possono distinguere due strategie diverse: bottom-up oppure top-down.

Il metodo top-down non richiede la sintesi chimica o l'auto-assemblaggio e può essere per questo visto come un'estensione delle tecniche di microfabbricazione. La litografia a fascio di elettroni (EBL) e il fascio ionico focalizzato (FIB), sono delle tecnologie di fabbricazione di tipo top-down. In generale con questo tipo di tecnologie si inizia da un sottile film metallico multicristallino, posto sopra un substrato trasparente ma elettricamente conduttivo, al fine di evitare effetti di carica. È possibile realizzare grandi array di nanostrutture quasi uguali con orientazioni e distanze ben precise.

La strategia bottom-up, invece, sfrutta proprio la sintesi chimica e l'auto-assemblaggio delle nanoparticelle metalliche in soluzione, la quale dà luogo a delle strutture simmetriche e cristalline che possono essere applicate su qualsiasi substrato. Tuttavia, per essere efficaci le tecniche di fabbricazione bottom-up richiedono elevata precisione nel nanoposizionamento così come strategie di assemblaggio per creare strutture complesse. In questo senso, ci sono sforzi crescenti sia per migliorare la risoluzione e l'affidabilità della nanostrutturazione, sia per meglio comprendere il ruolo del grado di cristallinità nel conseguimento di una risposta ottica migliorata per le strutture plasmoniche. [2]

3.3.1 Litografia a fascio di elettroni

Una delle strategie più conosciute per la fabbricazione di nanoantenne su un substrato piatto è la litografia a fascio di elettroni (EBL). Nella tipica implementazione di questa strategia (figura 3.7(a)), una resina fotosensibile, quale il PMMA, è modellata per mezzo di un fascio di elettroni. Successivamente, i pattern vengono lavorati e selettivamente rimossi. Uno strato sottile di metallo, dello spessore desiderato, viene poi fatto evaporare ricoprendo sia gli spazi vuoti che la resina. Infine, il campione viene immerso in un solvente, che rimuove la resina rimanente e lascia inalterate le strutture metalliche (lift-off). La risoluzione spaziale di questa tecnica di fabbricazione è tipicamente inferiore ai 5 nm. Tuttavia, a causa della multicristallinità dello strato metallico che viene depositato, la risoluzione finale della struttura non è così buona. Al fine di migliorare la stabilità della nanostruttura fabbricata durante la fase di lift-off, viene utilizzato un sottile strato di titanio o di cromo (tipicamente con spessore inferiore ai 5 nm) come strato di adesione, il quale può aumentare significativamente lo smorzamento dei plasmoni di superficie. [2]

3.3.2 Fascio ionico focalizzato

Un'altra tecnica efficace per la realizzazione di nanoantenne è il fascio ionico focalizzato (FIB). Il fascio ionico focalizzato è basato sulla polverizzazione catodica localizzata del materiale, utilizzando ioni di gallio accelerati, estratti da una sorgente di ioni di metallo liquido. Gli ioni emessi sono accelerati, focalizzati in un fascio con uno spot di pochi nanometri, e indirizzati verso un substrato conduttivo per produrre il pattern desiderato. Le collisioni degli ioni producono un effetto cascata all'interno del solido, con atomi che vengono strappati dalla loro posizione di equilibrio, generando erosioni localizzate di superficie (figura 3.7(b)). Questa tecnica di fabbricazione consente di coniugare la risoluzione su scala nanometrica con la grande versatilità dell'approccio a patterning diretto. I vantaggi principali sono la grande applicabilità a quasi ogni tipo di materiale conduttivo e la risoluzione molto buona, che permette di realizzare gap nel range di 10-20 nm. Inoltre, dal momento che si tratta di un processo a polverizzazione catodica parte del materiale che viene rimosso può essere depositato nuovamente sulla superficie. [2]

3.3.3 Assemblaggio di nanoantenne basato su microscopia a forza atomica

Oltre alle tecniche di nanofabbricazione top-down, anche quelle di tipo bottom-up sono largamente utilizzate per ottenere nanostrutture metalliche monocristalline. Nanoparticelle colloidali create chimicamente forniscono una forma altamente controllabile, elevata purezza e una cristallinità ben definita. Attraverso l'utilizzo di tensioattivi nei processi redox sono state sintetizzate nanoparticelle fatte di diversi materiali e in svariate forme. Per l'utilizzo di nanoparticelle sintetizzate chimicamente come nanoantenne, è necessario disporle su una superficie con dei pattern ben precisi al fine di ottenere determinate proprietà ottiche. Un assemblaggio di questo tipo può essere ottenuto per mezzo di nanomanipolazione, elettroforesi, allineamento fluidico oppure stampa a micro-contatti. Recentemente, sono stati introdotti anche dei distanziatori polimerici per controllare la distanza tra le particelle nei cluster di nanoparticelle. [2]

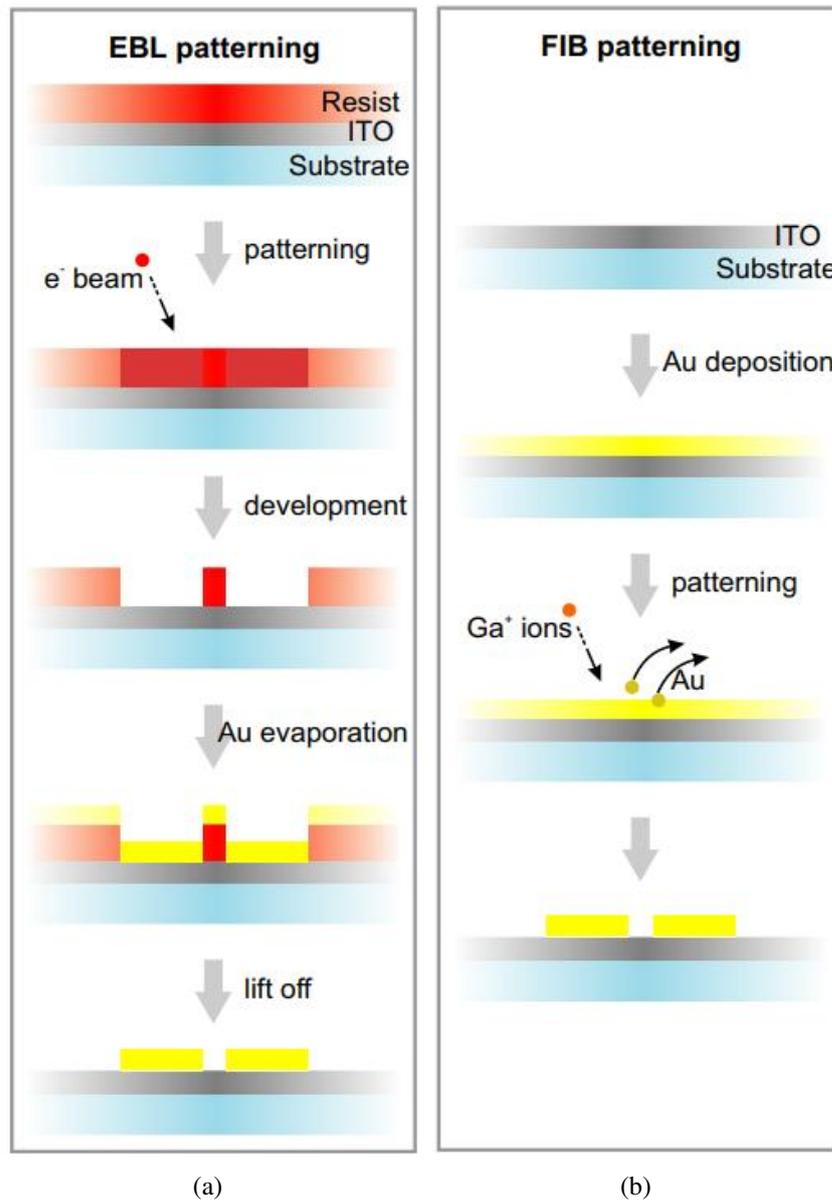


Figura 3.7: Passaggi principali per (a) litografia a fascio di elettroni standard e (b) fascio ionico focalizzato .

Capitolo 4

Nanoantenne dielettriche

L'ottica su scala nanometrica è molto spesso riconducibile a strutture plasmoniche fabbricate con materiali quali oro e argento. Tuttavia, la plasmonica soffre di perdite molto alte, surriscaldamento e incompatibilità con il processo di fabbricazione CMOS. Gli studi e gli sviluppi nell'ambito dell'ottica fisica su scala nanometrica hanno portato alla nascita di una nuova branca della nanofotonica, il cui scopo è quello di controllare le risonanze ottiche di Mie che si verificano nelle nanoparticelle dielettriche e semiconduttrici con alto indice di rifrazione. Infatti, questo tipo di particelle possiedono delle proprietà che consentono di ridurre le perdite dissipative e allo stesso tempo aumentare l'emissione risonante dei campi vicini sia elettrico che magnetico. Queste innovazioni, che di recente hanno riscontrato un grande sviluppo, sono strettamente collegate alla natura delle risonanze ottiche, su come quest'ultime possano essere manipolate e controllate in entità singole oppure in strutture più complesse come ad esempio le metasuperfici. Le nanostrutture dielettriche risonanti ad alto indice di rifrazione formano dei blocchi costitutivi importanti per la realizzazione di funzionalità uniche e nuovi dispositivi fotonici.

4.1 Proprietà di nanostrutture dielettriche

La risonanza ottica che si verifica in nanostrutture dielettriche ad alto indice di rifrazione e in nanostrutture a semiconduttore consente di facilitare la manipolazione della luce al di sotto del limite di diffrazione dello spazio libero. Queste strutture hanno delle perdite molto basse, una varietà di risonanze ottiche distinte e la possibilità di controllarle attraverso il drogaggio del materiale. È dunque importante analizzare quali caratteristiche hanno queste nanostrutture e dove effettivamente possono dare un valore aggiunto rispetto alle loro controparti metalliche.

4.1.1 Risonanze di Mie in nanoparticelle

Si consideri una particella sferica illuminata da un'onda piana per la quale esiste una soluzione analitica esatta delle equazioni di Maxwell. In accordo con la teoria di Mie, sia le particelle sferiche metalliche che dielettriche possiedono delle forti risonanze di scattering. Nel caso di materiali senza perdite e non magnetici le loro proprietà di scattering dipendono solo da due parametri: la permittività dielettrica ϵ e un parametro di dimensione q , proporzionale al rapporto tra il raggio della nanoparticella R e la lunghezza d'onda della luce λ ($q = 2\pi R/\lambda$). Dato un certo parametro di dimensione, la differenza tra le particelle metalliche e quelle dielettriche è il segno della permittività dielettrica, che è negativa per i metalli e positiva per i dielettrici. Piccole sfere metalliche ($q < 1$) producono soltanto risonanze plasmoniche localizzate di tipo elettrico, mentre la loro risposta magnetica rimane quasi trascurabile a causa del campo evanescente presente all'interno della sfera (figura 4.1(a)). Per particelle dielettriche, si può osservare che sia la risposta elettrica che quella magnetica sono di intensità comparabile. La risposta di tipo magnetico è originata dall'accoppiamento tra la luce in ingresso e le correnti circolari di spostamento del campo elettrico. Questo fenomeno si verifica quando la lunghezza d'onda dentro la particella diventa comparabile con il diametro $2R \approx (\lambda/n)$ (figura 4.1(b)). Le quattro modalità di risonanza più importanti in particelle dielettriche ad alto indice di rifrazione sono: dipolo magnetico, dipolo elettrico, quadripolo magnetico e quadripolo elettrico (figura 4.1(c)). Alla lunghezza d'onda della risonanza magnetica, il dipolo magnetico di una sfera dielettrica ad alto indice di rifrazione fornirà un contributo maggiore all'efficienza di scattering rispetto a quello delle altre modalità. Dunque, l'efficienza massima di scattering ottenibile per una specifica eccitazione multipolare di una particella di dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda, dipende soltanto dalla frequenza di risonanza e non dal tipo di materiale. Si può perciò intuire che molti effetti plasmonici osservati per lo scattering della luce nelle nanoparticelle metalliche possono essere realizzati con nanoparticelle dielettriche ad alto indice di rifrazione. [4]

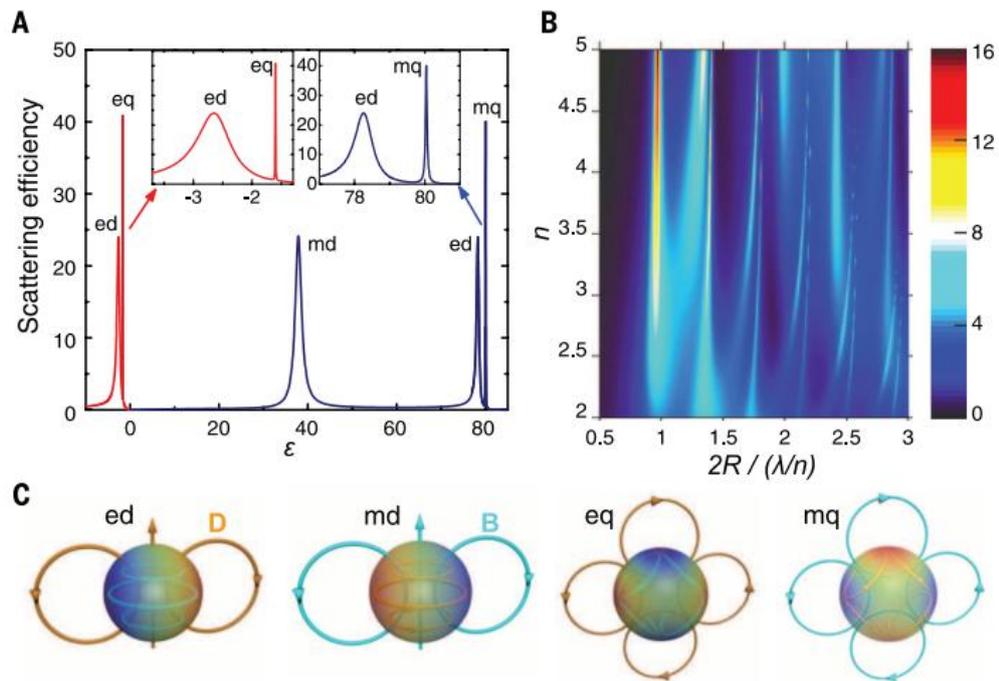


Figura 4.1: (a) Efficienza di scattering rispetto a permittività dielettrica (b) Efficienza di scattering rispetto all'indice di rifrazione e al fattore di dimensione (c) Struttura del campo elettrico e magnetico per diverse risonanze.

4.1.2 Scattering direzionale della luce

Qualsiasi particella molto più piccola della lunghezza d'onda della luce ($R \ll \lambda$) si comporta come un dipolo elettrico che diffonde la luce simmetricamente nel piano trasversale all'asse del dipolo. Per ottenere un'asimmetria nello scattering della luce è necessario sfruttare le differenti modalità di risonanza. Nelle particelle plasmoniche questo effetto è scarsamente osservabile poiché le perdite nei metalli tipicamente utilizzati sono troppo alte per consentire una visione distinta di questo effetto. In una nanoparticella sferica ad alto indice di rifrazione è chiaramente visibile un forte scattering direzionale della luce, il quale è il risultato dell'interferenza tra la risposta del dipolo elettrico e di quello magnetico.[4] Questo effetto può avere molteplici applicazioni, una di queste è sicuramente strutture di nanoantenne particolarmente efficienti.

4.2 Nanoantenne plasmoniche e dielettriche a confronto

Il controllo della luce su scala nanometrica riveste un ruolo importante in molte applicazioni emergenti come ad esempio interconnessioni ottiche 3D in chip multistrato, aumento della fluorescenza nei segnali utilizzati per il bioimaging, modulatori spaziali di luce ad alta risoluzione e concentrazione della luce per *Heat-Assisted magnetic recording*, una tecnologia che registra dati magneticamente con alta stabilità utilizzando un laser termico. Alle dimensioni della lunghezza d'onda, elementi nanometrici come ad esempio nanoantenne ottiche offrono un approccio innovativo per il design di nuovi dispositivi fotonici. Nonostante questi progressi, le nanoantenne plasmoniche sono ancora molto distanti in termini prestazionali rispetto alle antenne RF, principalmente per le perdite che si verificano nei metalli. Per questo motivo, le antenne dielettriche sono viste come un'alternativa alle strutture plasmoniche. Antenne dielettriche, realizzate con componenti in ceramica di svariate forme sono utilizzate soprattutto nelle banda di frequenza delle microonde. I vantaggi che introducono sono molteplici tra cui perdite basse, dimensioni piccole, alta efficienza di radiazione e una larghezza di banda ragionevole. Alle frequenze ottiche i dielettrici hanno basse perdite così come si verifica nel regime delle microonde; tuttavia il loro indice di rifrazione è più basso imponendo delle limitazioni sulle dimensioni della nanoantenna che scala proporzionalmente a λ/n . Un'altra importante proprietà delle nanoantenne è la loro capacità di concentrare l'energia elettromagnetica su volumi molto piccoli, dell'ordine dei nanometri. Le nanoantenne plasmoniche possono raggiungere elevati valori di emissione di campo elettrico nella regione di campo vicino, mantenendo però bassi valori di campo magnetico. Le nanostrutture dielettriche invece consentono di aumentare i campi elettrici vicini ma allo stesso tempo possono comportarsi anche come concentratori di campo magnetico. È stato previsto teoricamente e dimostrato sperimentalmente, per le microonde e la radiazione visibile, che un dimero composto da due particelle dielettriche ad alto indice di rifrazione e un gap di dimensioni pari alla lunghezza d'onda, può incrementare l'intensità del campo magnetico anche di due ordini di grandezza. Allo stesso tempo anche l'intensità del campo elettrico può essere accentuata. Risulta, dunque, evidente che le nanoantenne dielettriche grazie alle basse perdite e a una risposta magnetica accentuata offrono delle nuove opportunità nella dimostrazione di effetti nanofotonici mai studiati prima. Le nanostrutture dielettriche ad alto indice di rifrazione permettono, grazie alle loro proprietà di risonanze elettriche e magnetiche otticamente indotte, di integrare ed eventualmente sostituire i componenti plasmonici in svariate applicazioni. Le basse perdite consentono di realizzare molti effetti di risonanza senza troppe dissipazioni di energia in calore. Inoltre, la coesistenza di forti risonanze elettriche e magnetiche, la loro interferenza e il miglioramento dell'emissione di campo magnetico in risonanza per le nanoparticelle dielettriche può portare a funzionalità completamente nuove e a geometrie semplici, in gran parte inesplorate nelle strutture plasmoniche. Nella banda del visibile i principali materiali utilizzati sono silicio, germanio, biossido di titanio, arseniuro di gallio e altri semiconduttori con alti valori dell'indice di rifrazione. Questi materiali sono estensivamente utilizzati nei dispositivi tecnologici, permettendo dunque di integrare molte

delle proprietà offerte dalla fisica delle nanostrutture dielettriche nelle linee di produzione industriali. [4]

Capitolo 5

Applicazioni tecnologiche di nanoantenne

5.1 Fotovoltaico

L'approccio tradizionale al fotovoltaico consiste nell'usare la luce per generare portatori di carica in un semiconduttore. La separazione spaziale delle cariche definisce una corrente in un circuito esterno. Per massimizzare l'efficienza è necessario assorbire la maggior parte della radiazione incidente, necessitando dunque un minimo spessore del materiale, che rappresenta il costo principale. Ci sono almeno tre modi distinti con cui una nanoantenna può interagire con un substrato fotoattivo quando posta in prossimità di esso, come illustrato in figura 5.1. Le nanoparticelle plasmoniche hanno una larga sezione trasversale e possono efficientemente raccogliere e diffondere fotoni in campo vicino, alcuni dei quali possono accoppiarsi in una guida d'onda all'interno del materiale fotoattivo. Questo porta a un aumento della lunghezza del cammino ottico ed a una probabilità di assorbimento dei fotoni aumentata. In secondo luogo, i fotoni di campo vicino ad alta quantità di moto, creati nell'immediata vicinanza di una nanoantenna, possono eccitare direttamente coppie elettrone lacuna nel semiconduttore, portando a un aumento dell'assorbimento di luce per unità di spessore. Infine, c'è la possibilità di iniettare direttamente le cariche dalla nanoparticella dentro il semiconduttore. Sfruttando i primi due effetti, Stuart e Hall dimostrarono per primi nel 1998 l'aumento di assorbimento che avviene in uno strato di silicio su isolante spesso 165 nm con sopra nanoparticelle metalliche. [1] Di recente, sono stati condotti ulteriori studi i quali confermano che le strutture plasmoniche possono migliorare il fotoassorbimento generato nelle celle solari in diverse situazioni fisiche. La figura 5.2 illustra l'aumento della fotocorrente presente nelle celle solari plasmoniche. Il sistema è costituito da nanoparticelle d'argento depositate in un substrato di silicio posto su un isolante spesso $1.25\mu\text{m}$ con uno strato di ossido intermedio alto 30 nm. In questo esperimento, le nanoparticelle metalliche che hanno risonanze plasmoniche localizzate nel visibile e nel vicino infrarosso diffondono la luce portando alla formazione di guide d'onda, che aumentano la quantità di luce intrappolata nello strato di silicio. La fotocorrente risultante è normalizzata a quella generata dallo strato di silicio, come mostrato in figura 5.2. La fotocorrente generata corrisponde a circa un 33% della corrente totale presente nel dispositivo ed è particolarmente accentuata alle grandi

lunghezze d'onda, dove il silicio è meno assorbente.

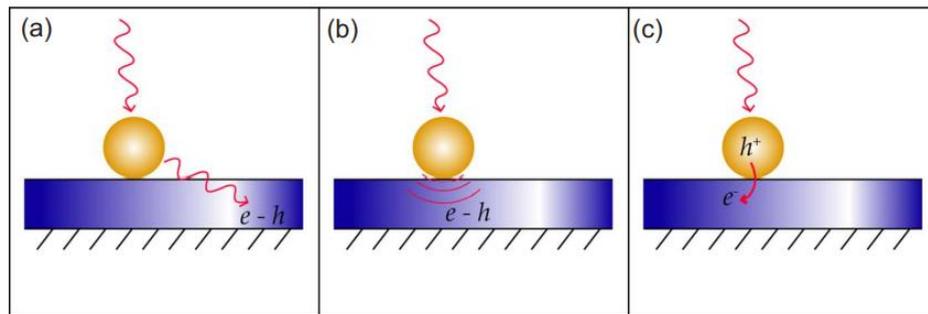


Figura 5.1: (a) Scattering in campo vicino che porta a un cammino ottico prolungato. (b) Scattering in campo vicino che porta a un assorbimento locale aumentato. (c) Iniezione diretta di cariche fotoeccitate all'interno del semiconduttore.

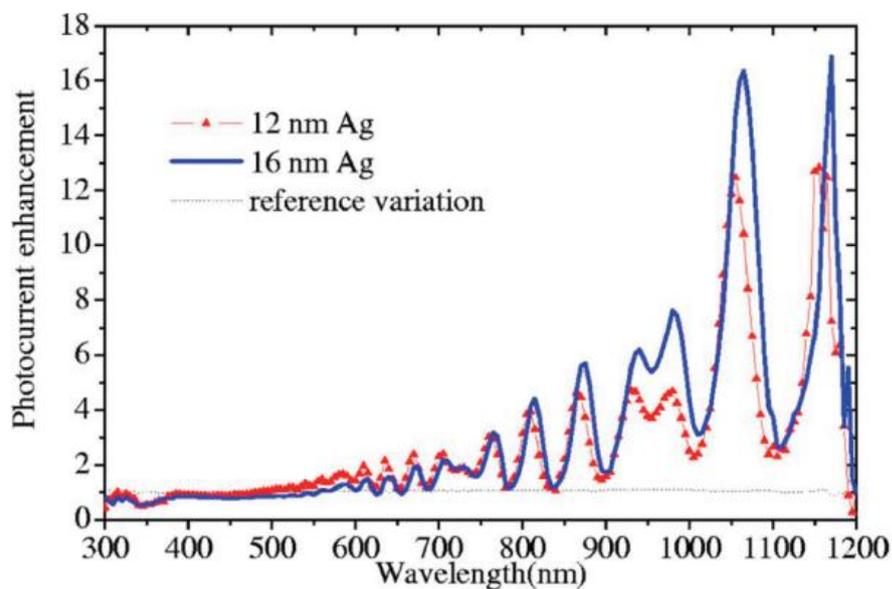


Figura 5.2: Aumento delle fotocorrente in una cella solare formata da uno strato di silicio su isolante con depositate nanoparticelle di argento di diverse dimensioni.

Negli ultimi anni sono state fatte molte ricerche sperimentali nell'ambito della plasmonica per il fotovoltaico, le quali hanno portato a sforzi crescenti nell'identificare il limite teorico di fotoassorbimento delle celle fotovoltaiche. Dagli studi portati avanti da Yablonovitch è emerso che il massimo aumento di assorbimento in un mezzo attivo non può superare il così detto limite ergodico di $2n^2$, dove n è l'indice di rifrazione. Questo limite è stato calcolato attraverso le leggi dell'ottica geometrica, considerando superfici strutturate in modo casuale. Tuttavia, queste ipotesi non sono più valide per le strutture plasmoniche, le quali hanno dimensioni dell'ordine della lunghezza d'onda e possiedono superfici con strutture ben definite; questo significa che tale approccio non è adatto per descrivere lo scattering della luce da parte di una cella solare plasmonica. A conferma di questo, i ricercatori stanno studiando

il limite di assorbimento in queste strutture anche se hanno già dimostrato che il limite ergo-
dico può essere oltrepassato.[3]

In tutti questi esempi, è evidente che l'inserimento di nanoparticelle nella struttura della cel-
la solare porta a una riduzione dello spessore necessario per l'assorbimento. Soprattutto nei
semiconduttori organici, uno spessore ridotto è molto favorevole perché consente a una fra-
zione maggiore di cariche elettriche fotogenerate di raggiungere l'esterno (elettrodi) senza
essere coinvolte in processi di ricombinazione.

5.2 Emissione di luce

Grazie alla proprietà di reciprocità, le nanoantenne ottiche non solo aumentano l'efficienza
della luce assorbita, ma anche di quella emessa. Per questo motivo, questi dispositivi potran-
no essere utilizzati per migliorare sistemi di illuminazione intrinsecamente a bassa efficienza
come i LED organici (OLED). Tipicamente un OLED comprende un semiconduttore orga-
nico attivo, inserito tra due elettrodi. Le cariche iniettate dagli elettrodi si ricombinano come
coppie elettrone-lacuna (eccitoni), e quindi trasferiscono la loro energia a emettitori di luce
droganti. Nonostante la semplicità del sistema, la tecnologia OLED affronta diverse sfide e
la struttura della nanoantenna potrebbe fornire delle soluzioni per alcuni di esse. Le nanoan-
tenne, infatti, permettono di aumentare la stabilità a lungo termine degli OLED. Un'altra
limitazione degli OLED è che parte dell'energia rilasciata nel processo di ricombinazione
tra elettroni e lacune viene intrappolata negli elettrodi conduttori come plasmoni di superfi-
cie e viene infine dissipata in calore. Attraverso il deposito di uno strato di nanoparticelle
d'argento sulla superficie, questa energia può essere rilasciata dai plasmoni di superficie ed
emessa nello spazio libero. Pillai dimostrò sperimentalmente questo effetto nel 2005, evi-
denziando un aumento della elettroluminescenza di tre volte. In figura 5.3 è raffigurato un
dispositivo parzialmente ricoperto da gruppi di nanoparticelle, rendendo chiaro l'aumento di
elettroluminescenza che si verifica. [1]

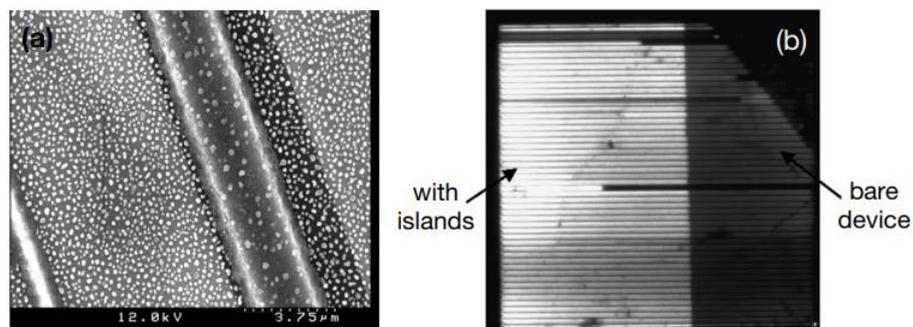


Figura 5.3: (a) LED con nanoparticelle d'argento sulla sua superficie. (b) Elettroillumine-
scenza di un LED parzialmente ricoperto da nanoparticelle d'argento

5.3 Nano-imaging e spettroscopia

La caratteristica distintiva delle nanoantenne ottiche è la loro capacità di controllare la luce su scala nanometrica, portando naturalmente ad applicazioni di nanoimaging. In questo contesto, una nanoantenna rappresenta una sonda ottica in campo vicino, utilizzata per interagire localmente con una superficie del campione sconosciuta. Per acquisire un'immagine in campo vicino, la nanoantenna viene portata in stretta prossimità alla superficie del campione e per ogni pixel dell'immagine viene rilevata una risposta ottica. In generale, un'immagine in campo vicino acquisita in questo modo rende conto della distribuzione spaziale della forza di interazione antenna-campione e non delle proprietà del campione. L'imaging attraverso nanoantenne rispettivamente bowtie e $\lambda/4$ è realizzato in questo modo, con quest'ultime che consentono di raggiungere una risoluzione fino a 25 nm. In esperimenti correlati, sono state attaccate delle sfere d'oro a una punta dielettrica in modo da realizzare delle sonde d'antenna ben controllate. Queste sonde sono state utilizzate per l'imaging di singole molecole a una risoluzione inferiore al diametro della molecola. Utilizzando nanoantenne sferiche sulla punta di sonde di campo vicino in fibra ottica, sono state visualizzate, con risoluzioni molto alte, proteine e nanodomini presenti nelle membrane cellulari (figura 5.4). [2][6]

La spettroscopia ad alta risoluzione rappresenta un'altra area chiave per l'applicazione di nanoantenne. L'antenna, infatti, è in grado di interagire fortemente con la radiazione incidente, portando a un campo fortemente localizzato. Il campo localizzato così ottenuto viene poi utilizzato come fonte di eccitazione per un'analisi spettroscopica locale, che sfrutta la fluorescenza, l'assorbimento nell'infrarosso e lo scattering di Raman. La fluorescenza eccitata da laser è uno strumento largamente utilizzato e anche se tipicamente non rivela informazioni sulla molecola e le particelle di colorante non hanno una vita lunga, consente di ottenere buone risoluzioni anche senza una nanoantenna grazie alla larga sezione trasversale di assorbimento delle particelle di colorante. In presenza di una nanoantenna, il tasso di fluorescenza aumenta grazie all'aumento dell'intensità del campo vicino.

Diversamente dal caso della fluorescenza, lo scattering di Raman fornisce degli spettri vibrazionali che definiscono un'impronta chimica unica per il materiale analizzato. Tuttavia, le sezioni trasversali nello Raman scattering sono 10-15 volte più piccole rispetto a quelle della fluorescenza di molecole di colorante, perciò l'effetto è generalmente più debole da rilevare. Lo scattering di Raman coinvolge l'assorbimento e l'emissione di fotoni di energia identica, e una nanoantenna, posta in vicinanza, può amplificare sia il campo entrante che quello uscente. L'intensità dello scattering di Raman è proporzionale alla quarta potenza del campo elettrico. Studi recenti sulla spettroscopia Raman rivelano che cluster di nanoparticelle colloidali possono portare a un consistente aumento del campo elettrico ($> 10^3$), con un aumento dello scattering pari a 10^{14} , sufficiente addirittura per rilevare una singola molecola. [1]

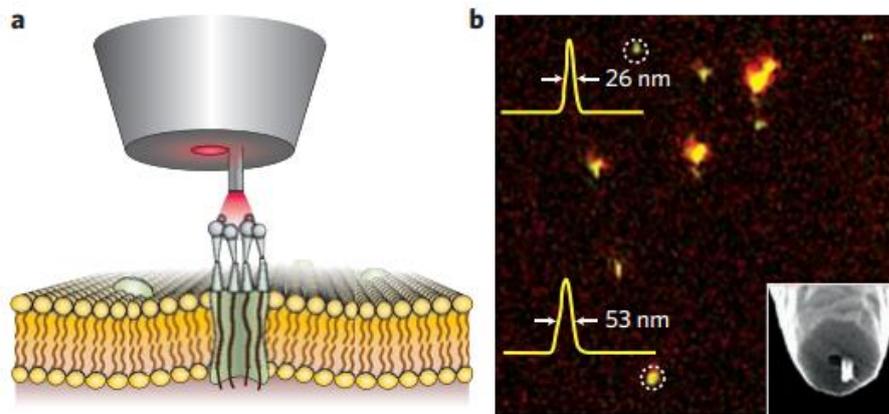


Figura 5.4: Imaging biologico con nanoantenne. (a) Illustrazione schematica della sonda di campo vicino. (b) Anticorpi marcati con fluorescenza visualizzati attraverso una sonda d'antenna.

Conclusioni

Al giorno d'oggi le nanoantenne offrono l'opportunità di controllare la luce su scala nanometrica, e per questo motivo sono già diventate una realtà in molte applicazioni. In generale, la loro funzione è quella di aumentare l'interazione tra un assorbitore/emettitore locale e la radiazione libera, rendendo in tal modo l'interazione tra luce e materia più efficiente. Come visto nel corso di questa tesi, alcune delle loro proprietà derivano dalla teoria classica delle antenne anche se, tuttavia, altre si differenziano poiché i metalli alle frequenze ottiche presentano delle proprietà particolari dovute alle oscillazioni collettive del plasma. Si verifica quindi che il principio di ridimensionamento della struttura di un'antenna largamente utilizzato nel dominio della radiofrequenza non può essere applicato nel regime ottico perché il materiale risponde a una lunghezza d'onda diversa da quella incidente.

Analogamente alle antenne RF non esiste un unico design d'antenna ma bensì ci sono svariate geometrie, ognuna delle quali con caratteristiche e proprietà ben definite che la rendono ottimizzata per una specifica applicazione. La ricerca della massima efficienza e della minima dissipazione di energia interna resta un punto cruciale anche per le nanoantenne. Per questo motivo le nanoantenne dielettriche hanno trovato di recente una larga diffusione, grazie alle perdite ridotte che permettono di affiancare quelle plasmoniche in svariati contesti. In tutto questo lavoro sono state inoltre evidenziate le potenziali applicazioni di nanoantenne quali microscopia, spettroscopia e il fotovoltaico, anche se ne esistono molte altre. È emerso quindi che le potenzialità delle nanoantenne sono molto promettenti, ma allo stesso tempo la ricerca su questi dispositivi è ancora poco diffusa. Inoltre, sono sicuramente necessari molti passi in avanti soprattutto nelle tecnologie di fabbricazione e in un sistema industriale che permetta di garantire una produzione di massa. Nuove idee e sviluppi stanno emergendo molto rapidamente, ed è dunque evidente che le nanoantenne offriranno delle opportunità per la creazione di dispositivi optoelettronici.

Bibliografia

- [1] P. Bharadwaj e B. Deutsch. «Optical Antennas». In: *Advances in Optics and Photonics 1* (2009), pp. 443, 446–448, 461–469.
- [2] P. Biagioni, J. Shing Huang e B. Hecht. «Nanoantennas for visible and infrared radiation». In: *Reports on Progress in Physics* (2012), pp. 2, 5–11, 13–15, 16–17, 21, 22, 24, 29.
- [3] V. Giannini et al. «Plasmonic Nanoantennas: Fundamentals and Their Use in Controlling the Radiative Properties of Nanoemitters». In: *Chemical Reviews* (2011), pp. 3891, 3893, 3894, 3899–3901.
- [4] A.I. Kuznetsov et al. «Optically resonant dielectric nanostructures». In: *Science* 354 (2016), pp. 1–4, 7.
- [5] I.S. Maksymov et al. «Optical Yagi-Uda nanoantennas». In: *Nanophotonics 1* (2012), p. 67.
- [6] L. Novotny e N. van Hulst. «Antennas for light». In: *Nature photonics* (2011), pp. 85, 86.
- [7] S. Pleutin. «Nanotechnology in Energy Applications». In: *BCC Publishing* (2019).