

Università degli Studi di Padova

DIPARTIMENTO DI FISICA ED ASTRONOMIA
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Tesi di Laurea Magistrale

**Sintesi, caratterizzazione e studio
delle proprietà ottiche nonlineari di array 2D
di nanostrutture plasmoniche**

Candidato:
Marco Manca
Matricola 1082697

Relatore:
Dr. T. Cesca

Correlatore:
Ch.mo Prof. G. Mattei

Estratto

Negli ultimi anni lo studio del comportamento della materia alla nanoscala ha subito un notevole incremento a causa delle nuove ed inaspettate proprietà che essa presenta e che promettono di essere applicate in un gran numero di settori, dagli strumenti diagnostici e terapeutici alla creazione di computer interamente ottici.

In particolare un forte interesse è rivolto ai mezzi nanocompositi ovvero materiali al cui interno è presente una distribuzione (ordinata o irregolare) di nanostrutture. Tali mezzi presentano forti proprietà ottiche nonlineari di tipo elettronico che possono essere sfruttate in molteplici ambiti tra i quali la limitazione ottica, il *Q-switching*, il *mode-locking*, l'*imaging* o l'*upconversion lasing*.

Per ottenere un qualunque dispositivo è però necessario un controllo fine sulla sintesi dei materiali alla nanoscala ed una estrema ripetibilità, in modo che sia possibile associare in modo univoco le proprietà morfologiche a quelle ottiche ed ottiche nonlineari.

In particolare in questo lavoro di tesi campioni di array esagonali bidimensionali di nanoprismi a base triangolare di oro ed argento sono stati sintetizzati con la tecnica della litografia a nanosfere seguita dalla deposizione del metallo tramite evaporazione termica e *magnetron sputtering*. L'altezza delle nanostrutture è stata variata nell'intervallo tra 10 e 60 nm mentre le dimensioni laterali sono state mantenute costanti. Successivamente si è studiata in modo sistematico la loro morfologia al variare della tecnica e dei parametri di deposizione e della temperatura dei trattamenti termici cui sono stati sottoposti, compresa tra 100 ed 800 °C.

La morfologia dei campioni, indagata per mezzo di microscopia elettronica a scansione, è stata poi sistematicamente correlata alle loro proprietà ottiche lineari verificando gli spostamenti previsti del picco plasmonico al variare dell'altezza, della forma e della composizione chimica delle nanostrutture.

Infine si sono analizzate le proprietà ottiche nonlineari di queste nanostrutture alla frequenza di risonanza dipolare dei plasmoni localizzati di superficie. Tale analisi è stata eseguita tramite la tecnica *z-scan* in cui si è utilizzato un laser impulsato al picosecondo e tasso di ripetizione di 10 Hz. Questo ha permesso lo studio della risposta nonlineare di tipo elettronico eliminando i contributi di tipo termico. Inoltre grazie all'utilizzo di un amplificatore ottico parametrico è stato possibile variare la lunghezza d'onda del fascio laser per accordarla opportunamente alla frequenza di risonanza plasmonica di ciascun nanosistema.

Abstract

In the last few years the behaviour of the matter at the nanoscale has been studied with increasing interest because of the new and unexpected properties exhibited, which promise to be applied in a lot of fields as diagnosis and therapeutics or optical computing.

In particular, a strong interest is oriented towards nanocomposite media, that is materials which contain an ordered or random distribution of nanostructures. These media show strong nonlinear electronic optical properties which can be exploited for optical limiting, Q-switching, mode-locking, imaging or upconversion lasing.

In order to successfully obtain a working device a fine control on the nanoscale materials synthesis process and a great repeatability are necessary: just in this way it is possible to univocally associate the morphological properties to the linear and nonlinear optical ones.

Particularly in this MSc. degree thesis work 2D exagonal arrays of triangular nanoprisms of gold and silver have been synthesized using the nanosphere lithography technique followed by metal deposition performed by thermal evaporation or magnetron sputtering. The height of the nanostructures ranged between 10 to 60 nm while the in-plane diameter has been kept constant and was about 120 nm. Later the morphology of the synthesized nanoprism arrays has been systematically investigated as a function of the technique and deposition parameters and the temperature of thermal annealing, ranged between 100 ed 800 °C.

The morphology of the samples has been studied using a scanning electron microscope and has been then systematically correlated with their linear optical properties, verifying the expected shift of the plasmon peak with the change of height, shape and chemical composition of the nanostructures.

Finally the nonlinear optical properties of these nanostructures have been analyzed at the dipolar localized surface plasmon resonance frequencies. This analysis has been performed with the z-scan technique using a picosecond pulsed laser with repetition rate of 10 Hz which has allowed the study of electronic nonlinearities, removing the more intense thermal effects. Moreover using an optical parametric amplifier it has been possible to tune the wavelenght of the laser beam with the surface plasmon resonance of each investigated nanoprism array.

Indice

Introduzione	1
1 Fondamenti teorici	5
1.1 Proprietà plasmoniche di nanostrutture metalliche	5
1.2 Proprietà ottiche nonlineari di mezzi nanocompositi	13
2 Array 2D di nanostrutture	21
2.1 Formazione della maschera colloidale	23
2.2 Deposizione del metallo	25
2.2.1 Evaporazione termica	25
2.2.2 Magnetron Sputtering	26
2.3 Trattamenti termici	27
3 Caratterizzazioni e modellizzazione	29
3.1 Caratterizzazione strutturale	29
3.1.1 Microscopia a forza atomica	29
3.1.2 Microscopia elettronica a scansione	31
3.2 Spettroscopia UV-VIS	35
3.3 Simulazioni agli elementi finiti	37
3.4 Caratterizzazione ottica nonlineare	38
3.4.1 La tecnica z-scan	38
3.4.2 Apparato sperimentale	42
3.4.3 Procedura di analisi dati	46
4 Risultati e discussione	49
4.1 Proprietà ottiche lineari	49
4.1.1 Array ottenuti per evaporazione termica	49
4.1.2 Array ottenuti per sputtering	65
4.2 Simulazioni FEM	69
4.3 Proprietà ottiche nonlineari	73
5 Conclusioni	81
Bibliografia	82

Introduzione

Lo studio delle proprietà ottiche lineari e nonlineari di singole o molteplici nanostrutture metalliche ed in particolare di metalli nobili come Au e Ag ha costituito di recente un interessante e prolifico settore di ricerca. Ciò è dovuto alla grande varietà di potenziali applicazioni che la comprensione dettagliata dei fenomeni ad esse correlati ed il loro controllo può fornire. In particolare, promettenti sviluppi sono previsti nella costruzione di dispositivi ottici alla nanoscala [1], biosensori [2, 3], circuiti fotonici [4], strumenti per la diagnosi e terapeutici [5, 6], dispositivi fotovoltaici [7, 8, 9] e dispositivi per la catalisi [10, 11].

Tutti questi possibili sviluppi derivano dal fatto che le nanostrutture di metalli nobili presentano le cosiddette *localized surface plasmon resonances* (LSPRs) ovvero delle oscillazioni collettive degli elettroni di conduzione le quali vengono eccitate quando una radiazione elettromagnetica a specifica frequenza incide sulla nanoparticella. Tale frequenza e l'intensità del fenomeno dipendono intimamente dalla composizione chimica della nanoparticella, dalla sua forma e dimensione, e dall'ambiente dielettrico in cui essa si trova [12].

In particolare queste LSPRs si manifestano come stretti picchi nelle misure di assorbanza delle nanostrutture e possono dar luogo a fenomeni di incremento locale del campo elettrico che possono essere ulteriormente accresciuti controllando forma, dimensione e composizione delle nanostrutture e sfruttando le interazioni tra esse [13]. Da qui la necessità di studiare non solo nanostrutture isolate e non interagenti ma anche insiemi ordinati (*nanosarray*) e non, in cui l'interazione tra le singole unità costituenti diventa importante. Un mezzo in cui è presente un gran numero di queste nanostrutture viene detto *mezzo nanocomposito*.

Il vantaggio nell'utilizzo dei metalli nobili è che in essi la frequenza che eccita le LSPRs si manifesta nel range dello spettro che va dal visibile al vicino infrarosso.

Lo studio delle LSPRs, oltre ad essere estremamente importante per la comprensione fisica del comportamento della materia su scala nanometrica, riveste anche particolare interesse perché utilizzando le nanostrutture plasmoniche risulta possibile controllare la luce oltre il limite di diffrazione, ovvero su scale minori di quelle della lunghezza d'onda utilizzata [14, 15].

Il controllo di questo fenomeno promette di rivelarsi estremamente utile nella creazione di elementi circuitali ottici [1], nanoantenne [16], switch ultraveloci interamente ottici [17], nel trasporto di energia ottica [18] e nel confinamento della luce in piccoli volumi [9].

Il picco di assorbimento presentato da nanostrutture di metalli nobili è un fenomeno ottico lineare. Esso è una conseguenza delle LSPRs e quindi dell'accoppiamento tra fotoni ed elettroni di conduzione della nanoparticella. In

particolare tale picco è profondamente legato all'incremento del campo locale associato alle LSPRs. Tuttavia la presenza di queste ultime comporta anche profonde variazioni nel comportamento ottico nonlineare di un mezzo nanocomposito ovvero nella modifica di tutti quei fenomeni che dipendono da potenze del campo elettrico superiori alla prima. In particolare tali variazioni risultano più intense rispetto a quelle lineari. Inoltre la risposta nonlineare di un mezzo nanocomposito può variare fortemente, quando la forma e le dimensioni delle nanostrutture presenti al suo interno vengono modificate.

Ciò rende tali mezzi degli interessanti materiali per l'indagine e lo sfruttamento di tutti i fenomeni di ottica nonlineare in quanto hanno dimostrato di poter essere utili in numerosi campi della scienza e della tecnologia. Si citano ad esempio la spettroscopia nonlineare [19], il *Q-switching* ed il *mode-locking* [20, 21], l'*imaging* per fluorescenza [22], l'*upconversion lasing* [23] e la limitazione ottica [24].

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato la sintesi e la caratterizzazione delle proprietà ottiche di array bidimensionali ordinati di nanostrutture plasmoniche formate da oro o argento. In particolare, per quanto concerne le proprietà ottiche nonlineari ci si è concentrati sull'*effetto Kerr ottico* e si è cercato di determinare il valore dei due importanti parametri nonlineari ad esso associati: l'indice di rifrazione nonlineare del prim'ordine n_2 ed il coefficiente di assorbimento nonlineare del prim'ordine β . Grande attenzione è stata dedicata inoltre allo studio della risposta ottica lineare delle nanostrutture sintetizzate ed alla loro caratterizzazione morfologica al fine di correlare questi parametri con la risposta ottica nonlineare.

Nel primo capitolo verranno trattate le basi teoriche necessarie alla comprensione del lavoro svolto. In particolare nella prima sezione si analizzano le proprietà lineari di nanostrutture metalliche isolate seguendo la trattazione di Gustav Mie in un caso semplificato. Si accenna poi al modo in cui questa trattazione può essere raffinata considerando anche il caso di strutture interagenti. Nella seconda parte, dopo una breve introduzione, in cui si dimostra come il comportamento nonlineare dell'indice di rifrazione e del coefficiente di assorbimento sorga naturalmente dalla generalizzazione della legge che lega polarizzazione e campo elettrico, si discute come sia possibile approcciarsi allo studio del comportamento ottico nonlineare di mezzi nanocompositi.

Nel secondo capitolo si descrivono le procedure sperimentali utilizzate per creare array bidimensionali di nanostrutture metalliche che sono state poi studiate dal punto di vista ottico e morfologico. In particolare si accenna alla litografia a nanosfere (*nanosphere lithography*, NSL), tecnica che permette la realizzazione di array di nanoprismi a base triangolare grazie all'ausilio di un monostrato compatto (*monolayer close-packed*) di nanosfere che fungono da maschera litografica per la deposizione del metallo. Si discutono poi due diverse tecniche di deposizione del metallo ed i trattamenti termici che permettono la modifica della forma delle nanostrutture.

Nel terzo capitolo sono introdotte le principali tecniche di indagine utilizzate per la caratterizzazione strutturale ed ottica, sia delle proprietà lineari che nonlineari, dei campioni sintetizzati. In particolare la microscopia a forza atomica e la microscopia elettronica a scansione vengono trattate nella prima sezione mentre la seconda è dedicata alla strumentazione utilizzata per l'analisi ottica mediante spettroscopia UV-VIS. Si introduce poi la tecnica di simulazione agli elementi finiti e nella sezione successiva si descrive la tecnica detta *z-scan* che

permette, per mezzo di un singolo fascio laser, la misura dei parametri nonlineari dei campioni realizzati. Il laser e l'apparato sperimentale utilizzato per le misure sono invece trattati nelle sottosezioni successive insieme alla procedura di analisi dei dati.

Infine nell'ultimo capitolo vengono riassunti tutti i risultati sperimentali raggiunti.

Capitolo 1

Fondamenti teorici

Questo capitolo tratta in maniera sintetica alcune delle basi teoriche su cui si regge l'intero lavoro svolto in questa tesi ed in particolare le proprietà ottiche lineari e nonlineari di nanostrutture metalliche e l'origine dei fenomeni nonlineari studiati.

1.1 Proprietà plasmoniche di nanostrutture metalliche

La Plasmonica è quel ramo della Fotonica che studia l'interazione di un campo elettromagnetico con gli elettroni di conduzione all'interfaccia tra un metallo ed un dielettrico. In particolare i fotoni incidenti sulla superficie del metallo possono eccitare delle oscillazioni collettive e coerenti degli elettroni di conduzione che prendono il nome di plasmoni di superficie.

Esistono due tipi principali di plasmoni: quelli propaganti (*surface plasmon polaritons*, SPPs) e quelli localizzati (*localized surface plasmons*, LSPs). I primi vengono eccitati su un'interfaccia estesa tra un metallo ed un dielettrico e possono propagarsi per decine o centinaia di micrometri. In particolari condizioni di *phase matching* i fotoni incidenti generano oscillazioni dipolari nella nube di elettroni di conduzione e quindi una serie di dipoli indotti che a loro volta danno origine ad un campo elettrico. Quest'ultimo decade esponenzialmente normalmente all'interfaccia, sia all'interno del metallo che nel dielettrico, con una lunghezza caratteristica (*skin depth*) che nel dielettrico è circa dieci volte superiore che nel metallo. La quasiparticella così generata prende il nome di polaritone in quanto l'interfaccia si polarizza come mostrato schematicamente in Fig. (1.1).

I LSPs sono invece plasmoni localizzati e non-propaganti in quanto vengono eccitati quando il metallo assume le dimensioni di una nanostruttura: le tre dimensioni spaziali risultano inferiori o paragonabili alla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Il plasmon localizzato più semplice da trattare è quello dipolare. Tale quasiparticella è eccitata quando la dimensione della nanostruttura è molto inferiore rispetto a quella della lunghezza d'onda della luce che la raggiunge, condizione detta quasi-statica. Infatti, in tale caso, il campo elettrico incidente risulta costante, ad un fissato momento, all'interno dell'intera nanostruttura che si comporta quindi come un dipolo: il campo trascina la nu-

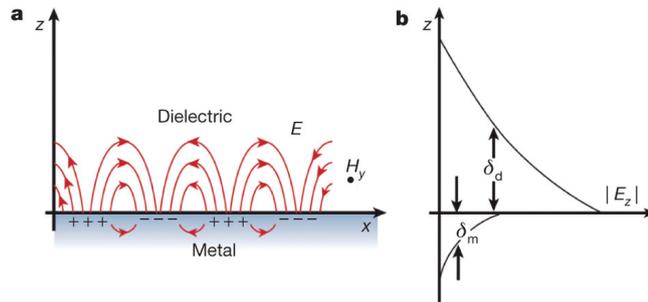


Figura 1.1: A sinistra: schema di un polaritone ovvero della quasiparticella generata dall'accoppiamento tra un'onda elettromagnetica ed i dipoli indotti all'interfaccia tra un metallo ed un dielettrico. A destra: andamento del modulo del campo elettrico nel metallo e nel dielettrico, in direzione perpendicolare all'interfaccia. Il campo decade esponenzialmente in entrambe le regioni [25].

be elettronica alterando la distribuzione di carica, come si può visualizzare in Fig. (1.2).

La presenza di una forza di richiamo indotta dalla distribuzione dei nuclei fa sì che il sistema si comporti come un oscillatore armonico forzato-smorzato e quando la frequenza eccitante è quella corretta, detta *particle dipole plasmon frequency* (PDPF) si ha il fenomeno della risonanza. Quando ciò avviene il campo elettrico risulta amplificato sia all'interno della struttura che nelle sue immediate vicinanze (zona di *near-field*): questo importante effetto prende il nome di *local field enhancement* ed è alla base di tutte le applicazioni di nanostrutture plasmoniche in dispositivi ottici o nella sensoristica. Tale risonanza dipende da numerose caratteristiche della nanoparticella come forma, dimensione (che determinano forma e dimensione della distribuzione di carica), densità elettronica, massa efficace degli elettroni del metallo e funzione dielettrica del mezzo che circonda la nanostruttura. Una nanoparticella colpita da luce bianca tende dunque ad assorbire e diffondere in maggior quantità i fotoni che presentano la corretta frequenza: l'energia di questi ultimi è ceduta alla nube elettronica che a sua volta può rimettere in modo isotropo o dissipare in fononi. La caratteri-

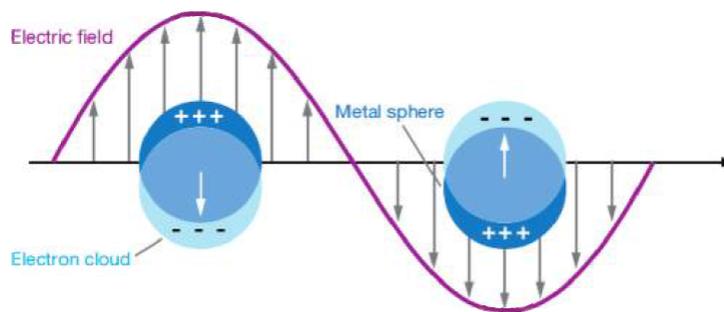


Figura 1.2: Disegno schematico dell'induzione dipolare esercitata da un campo elettromagnetico su due nanosfere metalliche. La nube elettronica viene fatta oscillare in fase dall'onda piana incedente e ciò genera un dipolo elettrico [26].

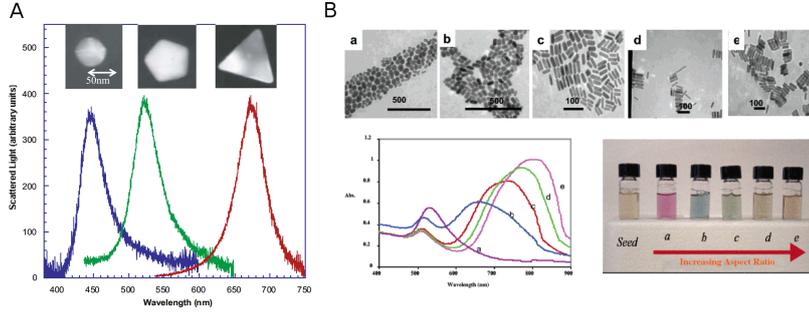


Figura 1.3: A: Spettro di estinzione di tre nanostrutture di argento di forma diversa in soluzione acquosa; l'inserto mostra le immagini al microscopio elettronico in trasmissione (TEM) delle nanostrutture prese in configurazione *dark-field* [27]. B: Immagini al TEM, spettri ottici e foto di *nanorods* d'oro di diverso *aspect ratio* in soluzione acquosa. [28]. Da entrambe le immagini si nota come la diversa forma delle strutture alteri la posizione spettrale del picco plasmonico.

stica dello spettro ottico di un mezzo al cui interno sono presenti nanostrutture plasmoniche è quindi quella di presentare un picco di estinzione alla PDPF.

La particolarità dei metalli nobili come oro (Au) e argento (Ag) è quella di avere tale picco di risonanza a lunghezze d'onda nell'intervallo della luce visibile e la sua luce spettrale è estremamente sensibile a dimensioni e forma delle nanostrutture e al mezzo in cui sono immerse, come mostrato in Fig. (1.3).

La più semplice descrizione delle risonanze plasmoniche localizzate di superficie, detta approssimazione quasi-statica o dipolare, considera un modello semplificato di nanoparticelle sferiche, omogenee, isotrope, non interagenti, di identiche dimensioni (monodisperse) ed il cui diametro $2a$ è molto minore della lunghezza d'onda della radiazione incidente. In queste condizioni la fase dell'onda armonica incidente è costante su tutto il volume della nanoparticella e ciò permette di risolvere l'equazione di Laplace per il potenziale elettrico risolvendo il problema di una nanoparticella in un campo elettrostatico [29]. Con riferimento alla Fig. (1.4) si consideri la particella (di funzione dielettrica ϵ) nell'origine di un sistema di riferimento in cui z è la direzione del campo $\vec{E}_0 = E_0 \hat{z}$. Sia il mezzo in cui tale particella è immersa (detto matrice) isotropo e non assorbitivo con funzione dielettrica ϵ_m (reale).

La soluzione generale (valida in tutto lo spazio) dell'equazione di Laplace $\nabla^2 \Phi(r, \theta, \phi) = 0$ risulta, data la simmetria cilindrica del problema:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left[A_l r^l + B_l r^{-(l+1)} \right] P_l(\cos \theta) \quad (1.1)$$

dove $P_l(\cos \theta)$ sono i polinomi di Legendre di ordine l mentre A_l e B_l dei coefficienti. Imponendo che il potenziale resti finito all'origine, il potenziale all'interno

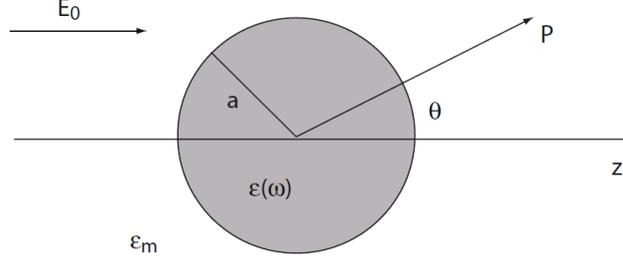


Figura 1.4: Schema del problema affrontato in approssimazione quasi-statica: una sfera omogenea, isotropa ed isolata di raggio a si trova immersa in un campo elettrostatico di modulo E_0 e diretto lungo l'asse z [29].

ed all'esterno della sfera risulta:

$$\Phi_{in}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad (1.2)$$

$$\Phi_{out}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (1.3)$$

I coefficienti presenti possono essere univocamente determinati sfruttando le condizioni al contorno: il campo all'infinito è semplicemente quello in cui la sfera è immersa $\Phi_{out} = -E_0 z = E_0 r \cos \theta$ e ciò determina che $B_1 = -E_0$ mentre $B_l = 0$ per $l \neq 1$. Viceversa le componenti tangenziali e normali del campo all'interfaccia della sfera ($r = a$) si devono conservare, e da ciò si ricava che gli unici coefficienti non nulli sono A_1 e C_1 . Una volta calcolati questi ultimi si ottengono le soluzioni per il potenziale:

$$\Phi_{in} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (1.4)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (1.5)$$

In particolare la seconda può essere riscritta nel modo seguente:

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} \quad (1.6)$$

dove si è introdotto il momento di dipolo:

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 \quad (1.7)$$

Ricordando che $\vec{E} = -\nabla\Phi$ segue quindi il seguente risultato:

$$\vec{E}_{in} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 \quad (1.8)$$

$$\vec{E}_{out} = \vec{E}_0 + \frac{3\hat{n}(\hat{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (1.9)$$

Dove \hat{n} è il versore normale alla superficie della sfera. Si noti come il campo dipolare decade molto velocemente ($\sim r^{-3}$) allontanandosi dalla superficie della sfera determinando così le proprietà di *near-field*.

L'Eq. (1.5) descrive la sovrapposizione di due campi: quello in cui la particella è immersa e quello di un dipolo elettrico localizzato nell'origine il quale risulta indotto dal campo applicato e la cui intensità è ad esso proporzionale.

Si considerino ora le due importanti equazioni Eq. (1.8) e Eq. (1.9) in quanto è da esse che si deduce l'effetto di *local field enhancement*.

L'incremento del campo interno emerge immediatamente introducendo il fattore f , detto *local field factor*:

$$\vec{E}_{in} = f\vec{E}_0 \quad , \quad f = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (1.10)$$

se $f > 1$ il campo elettrico all'interno della sfera risulta amplificato.

Per dedurre l'incremento del campo esterno si riscrive l'Eq. (1.7) introducendo la polarizzabilità α :

$$\vec{p} = \epsilon_0 \epsilon_m \alpha \vec{E}_0 \quad (1.11)$$

dove si è posto:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (1.12)$$

Il fattore importante in quest'ultima espressione ed in quella del *local field factor* è il denominatore $\epsilon + 2\epsilon_m$: quando esso è minimo si ha la presenza di una risonanza. Se la parte immaginaria di ϵ è piccola e circa costante vicino alla condizione di risonanza, si può scrivere la cosiddetta condizione di Fröhlich:

$$\text{Re}[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m \quad (1.13)$$

Da questa e conoscendo l'espressione della parte reale della funzione dielettrica del metallo si determina la frequenza della risonanza plasmonica localizzata di superficie.

Per determinare $\epsilon(\omega)$ il modello più semplice che si può utilizzare è quello di Drude: in un metallo si considera la nube elettronica come un gas di elettroni liberi di densità numerica n che si muove su uno sfondo di ioni positivi e fissi. I dettagli sul potenziale degli ioni e sull'interazione elettrone-elettrone sono trascurati e si assume che alcuni aspetti della struttura a bande siano incorporati nella massa efficace di ciascun elettrone [29].

Quando sul metallo incide un'onda elettromagnetica ogni elettrone è soggetto ad una legge del moto del tipo:

$$m \frac{\partial^2 \vec{x}}{\partial t^2} + m\gamma \frac{\partial \vec{x}}{\partial t} = -e\vec{E} \quad (1.14)$$

dove il campo elettrico pilota il movimento che viene smorzato con costante γ dagli urti degli elettroni con il reticolo. Da quest'ultima equazione si ricava la soluzione oscillante $x(t)$ grazie alla quale si trova la polarizzazione macroscopica:

$$\vec{P}(t) = -ne\vec{x}(t) = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\vec{E}(t) \quad (1.15)$$

Data la polarizzazione \vec{P} (si omette per semplicità la dipendenza temporale) è possibile ricavare la relazione tra il vettore spostamento dielettrico \vec{D} ed il

campo elettrico in funzione della frequenza angolare dell'onda, della costante di smorzamento γ e di una costante con le dimensioni di una frequenza angolare, detta frequenza di plasma ω_p di un gas di elettroni liberi. Utilizzando la relazione $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ si trova:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \vec{E} \quad , \quad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \quad (1.16)$$

Dove n è la densità numerica del gas di elettroni, e la carica elettrica elementare ed m la massa efficace dell'elettrone. Posto $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) E$ si ricava la funzione dielettrica (relativa) $\epsilon(\omega)$ del metallo:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.17)$$

Per il caso di interesse, ovvero quando $\omega < \omega_p$ e $\omega/\gamma \gg 1$ (approssimazione di alta frequenza) la parte reale di $\epsilon(\omega)$ è molto più grande di quella immaginaria e si può scrivere:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.18)$$

Si noti che la condizione di Fröhlich (Eq. (1.13)) impone che la parte reale della funzione dielettrica del metallo sia negativa (in quanto ϵ_m è una funzione reale positiva) cosa che, come si vede dall'Eq. (1.18), avviene in questo intervallo di frequenze. Inoltre si vede bene dall'Eq. (1.13) come il tipo di matrice influenza profondamente la condizione di risonanza. Di fatto aumentare la costante dielettrica della matrice implica abbassare la frequenza di risonanza: il picco plasmonico subisce un redshift come mostrato in Fig. (1.5).

Il problema è che per i metalli plasmonici, e per l'oro in particolare, nel range di frequenze corrispondenti a $\lambda \leq 600$ nm ($\hbar\omega \geq 2$ eV), il modello di Drude non è più valido (Fig. (1.6)) a causa della presenza delle transizioni interbanda degli elettroni d (che non sono liberi, ma legati ai nuclei) le quali fanno crescere il valore della parte immaginaria della funzione dielettrica del metallo abbassando quindi il picco di risonanza.

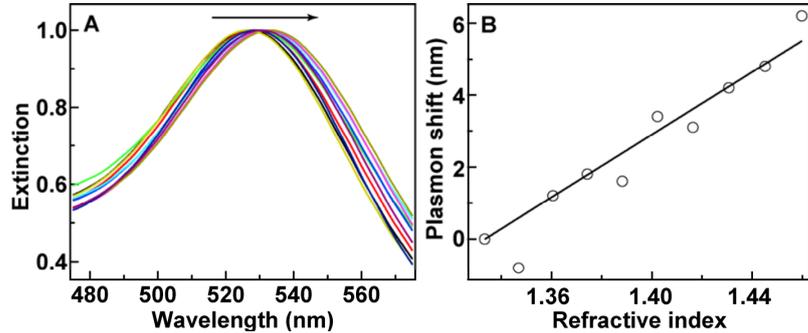


Figura 1.5: A: spettri di estinzione normalizzati di nanosfere d'oro disperse in una soluzione di acqua e glicerolo in rapporto variabile. La freccia indica la direzione in cui la percentuale di glicerolo aumenta. B: variazione del picco plasmonico in funzione dell'indice di rifrazione (e quindi della costante dielettrica) della matrice [30].

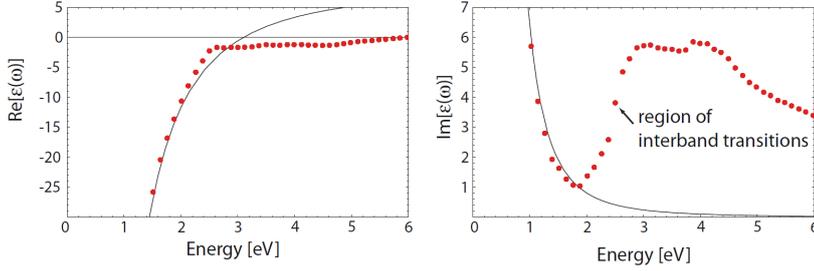


Figura 1.6: Andamento sperimentale della parte reale (A) ed immaginaria (B) della funzione dielettrica dell'oro sovrapposto all'andamento previsto dal modello di Drude. Come si vede ad energie maggiori di ~ 2 eV i dati si discostano dal modello a causa delle transizioni interbanda [29].

Di ciò se ne può tenere conto in Eq. (1.14) introducendo dei termini di legame del tipo $m\omega_0^2x$ che comportano l'aggiunta alla funzione dielettrica di termini di tipo lorentziano. In questo approccio si considerano dunque gli elettroni d come oscillatori armonici classici.

Un secondo problema è legato alla dipendenza della funzione dielettrica dalla taglia delle nanostrutture: quando la nanostruttura ha dimensioni paragonabili a quelle del libero cammino medio degli elettroni questi ultimi cominciano a risentire di effetti di confinamento quantistico. Ne consegue che la funzione dielettrica calcolata per il metallo bulk non è più valida ed è necessario riscriverla tenendo conto di forma e dimensione della nanostruttura. In particolare l'approccio più usato è quello di modificare la frequenza delle collisioni γ tenendo conto del fatto che anche lo scattering con la superficie diventa possibile quando il cammino libero medio degli elettroni liberi diventa paragonabile alle dimensioni della nanoparticella [24].

Se le dimensioni della nanoparticella non possono essere considerate molto minori della lunghezza d'onda della radiazione incidente l'approssimazione dipolare non è più valida ed è necessario ricorrere all'espansione multipolare che tiene conto della presenza di risonanze multipolari le quali discendono dal fatto che la fase dell'onda non è più costante su tutto il volume della nanosfera. Il primo a risolvere tale problema è stato Gustav Mie nel 1908 [12] determinando il modo in cui una particella sferica assorbe e diffonde la radiazione elettromagnetica incidente.

Due conseguenze importanti della presenza di una risonanza plasmonica sono il forte assorbimento e scattering subiti dall'onda incidente (e visibili con misure in *far-field*) alla frequenza della risonanza. In particolare le sezioni d'urto di assorbimento e scattering calcolate in approssimazione quasi-statica sono:

$$\sigma_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (1.19)$$

$$\sigma_{abs} = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right] \quad (1.20)$$

Si può poi dimostrare che la somma di queste due equazioni è:

$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2}{\lambda} a^3 \epsilon_m^{3/2} \frac{\text{Im}(\epsilon)}{[\text{Re}(\epsilon) + 2\epsilon_m]^2 + \text{Im}(\epsilon)^2} \quad (1.21)$$

che rappresenta la sezione d'urto di estinzione. Grazie a quest'ultima lo spettro ottico di una nanosfera presenta un picco di assorbimento alla stessa frequenza a cui si hanno i fenomeni di risonanza della polarizzabilità e del *local field factor* (Eq. (1.12), Eq. (1.10)). Si noti poi la dipendenza della σ_{sca} e della σ_{abs} dal raggio della nanosfera (a): in approssimazione quasi-statica l'assorbimento è dominante essendo a molto piccolo. Per particelle non sferiche il fattore 2 che moltiplica ϵ_m viene modificato e diventa un parametro che dipende da forma e dimensione della nanostruttura e che descrive l'*aspect ratio* della nanoparticella. Nei casi più generali non vi sono quindi soluzioni analitiche ai problemi e si deve ricorrere a metodi numerici.

La posizione della risonanza plasmonica varia profondamente quando non si considerano più particelle isolate. In particolare, quando le condizioni di approssimazione quasi-statica sono soddisfatte, shift addizionali si inducono a seguito dell'interazione dipolare tra i campi elettrici delle nanostrutture. Quando vale la condizione $R \ll d \ll \lambda$, dove R è il raggio della nanostruttura, d la distanza tra due nanoparticelle e λ la lunghezza d'onda incidente, a dominare sono le interazioni in *near-field* che dipendono (Eq. (1.9)) dal cubo della distanza. Viceversa se $d \simeq \lambda$ si ha interazione in *far-field* con dipendenza da d^{-1} [29]. In quest'ultimo caso le nanostrutture si comportano da centri diffusori mentre in condizioni di *near-field* lo scattering è fortemente soppresso ed il campo elettrico risulta localizzato nello spazio tra le nanostrutture.

Una delle tecniche più utilizzate per studiare la risposta ottica lineare di sistemi di nanoparticelle interagenti è quella delle teorie di mezzo efficace (*effective medium theory*, EMT), ciascuna dedicata ad una precisa morfologia e concentrazione [24]. L'idea comune alla base è quella di definire un mezzo omogeneo fittizio che simuli una o più risposte macroscopiche dell'effettivo sistema in analisi. Affinché ciò funzioni è necessario imporre numerose costrizioni alle dimensioni, alla forma delle strutture presenti nel materiale ed alla frazione di volume da esse occupata. Tutto ciò si riassume nella definizione di una funzione dielettrica efficace. La procedura standard è quella di considerare il sistema come un insieme di dipoli puntiformi interagenti e valutare il campo in un determinato punto: quest'ultimo è la somma del campo incidente e del campo di tutti gli altri dipoli.

Tuttavia anche queste teorie non sono in grado di rendere conto di tutte le possibili morfologie in quanto valgono per array perfettamente ordinati o per strutture distribuite in modo casuale e per concentrazioni di metallo inferiori ad una certa soglia [31]. In alcuni casi sia la teoria quasi-statica che l'approssimazione di pura interazione dipolare su cui si basano le EMT possono venire a cadere.

Per superare il problema si possono modificare le teorie EMT esistenti (ad esempio tramite una morfologia descritta per mezzo di metodi statistici [32]) o risolvere tramite metodi numerici la risposta ottica di strutture più semplici che poi vengono replicate nello spazio; su tale approccio si basa ad esempio la *generalized Mie theory*.

Il grado di approssimazione utilizzato per descrivere array di nanostrutture interagenti è spesso molto elevato anche in caso di particelle sferiche. Quando poi la forma diventa più complicata, ad esempio un nanoprisma triangolare con presenza di punte o di cluster più piccoli intorno alla struttura principale (nanosatelliti) l'unica soluzione è quella di ricorrere alle approssimazioni numeriche.

Ciò è stato fatto in questo lavoro di tesi ed in particolare si sono modellizzate le nanostrutture per mezzo di tecniche di simulazione agli elementi finiti.

1.2 Proprietà ottiche nonlineari di mezzi nano-compositi

L'ottica nonlineare si occupa di studiare la modifica delle proprietà ottiche di un materiale causate dalla propagazione di un'onda elettromagnetica ad elevata intensità al suo interno e tutti quei fenomeni che risultano quando si considera una dipendenza nonlineare della polarizzazione dal campo elettrico incidente. Infatti, per campi elettrici poco intensi, la relazione che lega il vettore polarizzazione $\vec{P}(t)$ al vettore campo elettrico $\vec{E}(t)$ risulta lineare e si può scrivere nella forma:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t) \quad (1.22)$$

Dove ϵ_0 è la permittività elettrica del vuoto e $\chi^{(1)}$ è una costante adimensionale di proporzionalità detta suscettività elettrica lineare.

Quando però il campo elettrico è molto intenso ($10^3 - 10^4$ V/cm [24], generalmente in presenza di una sorgente laser) questa legge non è più valida e deve essere generalizzata espandendola in serie di potenze del campo elettrico, nella forma:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \dots + \chi^{(n)} \vec{E}^n(t) + \dots \right) \quad (1.23)$$

dove $\chi^{(n)}$ sono dette suscettività nonlineari di ordine n ed in generale sono tensori complessi di rango $n+1$. Più precisamente infatti le equazioni Eq. (1.22) e Eq. (1.23) valgono, nella forma indicata, per un mezzo omogeneo ed isotropo, per il quale le suscettività nonlineari diventano quantità scalari reali.

Si può dimostrare che se il mezzo considerato presenta simmetria di inversione, ovvero se è un mezzo *centrosimmetrico*, tutte le suscettività di ordine pari sono nulle. Segue quindi che in un tale mezzo (ad esempio un vetro) il primo termine nonlineare della polarizzazione è quello che dipende dal cubo del campo elettrico:

$$\vec{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) \quad (1.24)$$

$\vec{P}^{(3)}(t)$ è detta polarizzazione nonlineare del terzo ordine.

In questo lavoro di tesi gli effetti nonlineari studiati dipendono proprio dalla suscettività nonlineare del terzo ordine. Il modo in cui l'insorgenza di questi fenomeni ed il valore di $\chi^{(3)}$ possono essere ricavati partendo dall'Eq. (1.24) è molto complicato. Le cose si semplificano se si considerano fissate la direzione spaziale di oscillazione del campo, quella del vettore polarizzazione e la frequenza della luce incidente: la suscettibilità del terzo ordine diventa scalare e complessa e rappresenta la componente nella direzione considerata del relativo tensore.

Più in dettaglio, la relazione generale che lega la polarizzazione nonlineare del terzo ordine ai campi incidenti è [24, 33]

$$P_i^{(3)}(\omega_o + \omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{(mno)} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_o + \omega_n + \omega_m; \omega_o, \omega_n, \omega_m) \times E_j(\omega_o) E_k(\omega_n) E_l(\omega_m) \quad (1.25)$$

Questa equazione lega la componente lungo la direzione $i = x, y, z$ della polarizzazione nonlineare del terzo ordine, oscillante alla frequenza $\omega_o + \omega_n + \omega_m$, ai campi incidenti, ciascuno assunto linearmente polarizzato e ad una certa frequenza. La somma estesa su (mno) indica che la somma delle tre frequenze considerate risulta fissata.

Se però si suppose di considerare il campo elettrico di un singolo fascio monocromatico, polarizzato linearmente lungo x , di frequenza angolare ω , incidente su un mezzo isotropo, l'Eq. (1.25) si semplifica. In tal caso il campo incidente è del tipo:

$$E_x(t) = E_x(\omega) e^{-i\omega t} + E_x^*(\omega) e^{i\omega t} \quad (1.26)$$

Allora l'unica direzione di oscillazione possibile è la direzione x :

$$P_x^{(3)}(\omega_o + \omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \sum_{(mno)} \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega_o + \omega_n + \omega_m; \omega_o, \omega_n, \omega_m) \times E_x(\omega_o) E_x(\omega_n) E_x(\omega_m) \quad (1.27)$$

Vista la forma del campo incidente le frequenze possibili sono ω e $-\omega$. Perciò (trascurando di seguito il pedice x) gli unici termini possibili per la polarizzazione sono:

$$P^{(3)}(3\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)}(3\omega) E^3(\omega) + cc. \quad (1.28)$$

$$P^{(3)}(\omega) = 3\epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega) |E(\omega)|^2 E(\omega) + cc. \quad (1.29)$$

dove si sono raccolti i termini oscillanti a frequenze opposte. Il primo termine descrive il fenomeno detto di *generazione di terza armonica* (*third harmonic generation*, THG) mentre il secondo è noto come *effetto Kerr ottico*: il materiale genera dunque due campi uno a frequenza tripla rispetto a quella incidente ed uno alla stessa frequenza. Quest'ultimo è responsabile della dipendenza dell'indice di rifrazione n e di quello di assorbimento α dall'intensità del campo incidente:

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad , \quad \alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (1.30)$$

dove n_0 ed α_0 sono gli ordinari indici di rifrazione ed assorbimento lineari (per campi poco intensi) mentre n_2 e β sono quelli nonlineari del prim'ordine legati entrambi alla suscettività elettrica del terzo ordine.

Per vederlo si consideri il termine oscillante alla frequenza ω (che di seguito verrà omessa) e lo si sommi al termine di polarizzazione lineare alla stessa frequenza per ottenere la polarizzazione totale:

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + 3\epsilon_0 \chi^{(3)} |E|^2 E + cc. = \epsilon_0 \chi_{eff} E + cc. \quad (1.31)$$

Dove si è posto:

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E|^2 \quad (1.32)$$

Per definizione, l'indice ottico complesso $\tilde{n} = n + i\kappa$ visto dal campo incidente è:

$$\tilde{n}^2 = 1 + \chi_{eff} \quad (1.33)$$

dove κ è il coefficiente di estinzione, legato a quello di assorbimento α dalla relazione $\alpha = 2\kappa k = 4\pi\kappa/\lambda$ (con $k = 2\pi/\lambda$ vettore d'onda). Sostituendo l'

Eq. (1.30) in quest'ultima si ricava:

$$(n_0 + n_2 I)^2 - \frac{(\alpha_0 + \beta I)^2}{4k^2} + i \frac{(n_0 + n_2 I)(\alpha_0 + \beta I)}{k} = \quad (1.34)$$

$$= 1 + \text{Re}(\chi_{eff}) + i \text{Im}(\chi_{eff})$$

da cui, trascurando i termini in cui n_2 o β compaiono al quadrato (o moltiplicati tra loro), si ricavano la parte reale ed immaginaria di $\chi^{(3)}$:

$$\text{Re}(\chi^{(3)}) = \frac{2n_0 \epsilon_0 c}{3} \left(2n_0 n_2 - \frac{\alpha_0 \beta}{2k^2} \right) \quad (1.35)$$

$$\text{Im}(\chi^{(3)}) = \frac{2n_0 \epsilon_0 c}{3} \left(\frac{n_0 \beta}{k} + \frac{\alpha_0 n_2}{k} \right) \quad (1.36)$$

Da queste espressioni si vede come sia n_2 che β influenzano parte reale ed immaginaria della suscettività elettrica del terzo ordine. Tuttavia molto spesso si usano delle formule semplificate che si ricavano considerando un mezzo in cui l'assorbimento lineare è trascurabile rispetto alla rifrazione:

$$\kappa_0 = \frac{\alpha_0}{2k} \ll n_0 \quad (1.37)$$

Con questa ipotesi si ricava dunque:

$$\text{Re}(\chi^{(3)}) = \frac{4}{3} n_0^2 \epsilon_0 c n_2 \quad (1.38)$$

$$\text{Im}(\chi^{(3)}) = \frac{2n_0^2 \epsilon_0 c}{3k} \beta \quad (1.39)$$

Questi risultati rappresentano l'*effetto Kerr ottico*.

L'origine fisica di questo effetto ed in generale di tutti gli effetti nonlineari è dovuta a varie cause tra le quali vi sono gli effetti termici (variazione di n ed α in seguito all'aumento di temperatura del mezzo) o la riorientazione delle molecole anisotrope che compongono un materiale, polarizzate dal campo incidente. In tutti i dielettrici inoltre è presente un contributo di tipo elettronico [33]: il campo elettrico incidente polarizza e deforma la nuvola elettronica la cui risposta dipende anche dalle potenze superiori alla prima del campo elettrico. Questi fenomeni si manifestano su scale di tempo molto diverse, nell'intervallo tra i femtosecondi ed i millisecondi e con intensità anch'esse molto diverse. In particolare gli effetti termici si verificano su scale temporali dell'ordine dei nanosecondi (risposta fononica) e portano un contributo al valore di $\chi^{(3)}$ di circa $10^{-12} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

Il contributo elettronico invece è molto più rapido e la velocità di risposta di un sistema può essere stimata con un approccio classico calcolando il tempo che un elettrone impiega a percorrere un'orbita attorno al nucleo. Utilizzando il modello di Bohr si ottiene:

$$\tau = 2\pi \frac{a_0}{v} \quad (1.40)$$

dove $a_0 \approx 0.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ è il raggio di Bohr e la velocità tipica di un elettrone è circa $c/137$. Si trova dunque $\tau \simeq 10^{-16} \text{ s}$. Il contributo di polarizzazione della nube elettronica all'indice di rifrazione e al coefficiente di assorbimento è tuttavia di minore intensità essendo il tipico valore di $\chi^{(3)}$ dell'ordine di $10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

Il lavoro svolto in questa tesi si concentra nella stima del contributo all'indice di rifrazione nonlineare e al coefficiente di assorbimento nonlineare dovuto agli effetti elettronici nei campioni sintetizzati. Per isolare questo contributo dagli effetti termici, che sono molto più intensi, si utilizza un laser impulsato al picosecondo e con tasso di ripetizione di 10 Hz. Gli impulsi sono allora abbastanza lenti da polarizzare la nuvola elettronica, ma troppo rapidi e sufficientemente spaziatati per indurre effetti termici.

La possibilità di modificare l'assorbimento o la rifrazione di un mezzo che presenta i relativi coefficienti sufficientemente grandi, usando la luce come comando, è alla base dell'interesse rivolto verso lo studio di tali materiali in quanto si ritiene possano essere usati in dispositivi totalmente ottici per l'elaborazione di segnali. Ma perché questo sia possibile è anche necessario, oltre ad una forte risposta nonlineare nel range di frequenze di interesse, un debole assorbimento lineare (un basso valore di α_0) ed una rapida risposta nel tempo τ . La bontà di un mezzo viene quindi definita tramite i seguenti fattori di qualità:

$$F = \frac{\chi^{(3)}}{\alpha_0} \quad ; \quad F_\tau = \frac{\chi^{(3)}}{\alpha_0 \tau} \quad (1.41)$$

nelle quali $\chi^{(3)}$ può rappresentare sia la parte reale, sia quella immaginaria che il modulo della suscettibilità elettrica nonlineare del terzo ordine, a seconda della caratteristica che si vuole evidenziare [24].

Numerosi approcci sono stati proposti per descrivere le proprietà ottiche nonlineari del terzo ordine di array 2D di nanostrutture (ma anche di distribuzioni 3D più generali) immerse in una matrice. Un campione di questo tipo prende il nome di *mezzo nanocomposito*. Per trattare questa classe di sistemi l'approccio più semplice è l'estensione della teoria di mezzo efficace alla risposta ottica nonlineare. Con questo approccio l'indice di rifrazione nonlineare n_2 ed il coefficiente di assorbimento nonlineare β risultano legati alla suscettibilità elettrica efficace $\chi_{eff}^{(3)}$ del campione in esame.

In un mezzo nanocomposito ogni nanoparticella metallica possiede una sua propria suscettività nonlineare $\chi^{(3)}$ che a priori può essere diversa da quella del metallo bulk a causa dell'effetto di taglia. Inoltre nel caso comune di particelle non monodisperse essa può variare da struttura a struttura. Il valore di questa suscettività è in generale molto più elevato di quello della matrice, ma non è comunque grande in modulo. In effetti l'intensa risposta ottica nonlineare esibita dai mezzi nanocompositi è dovuta all'interazione tra le nanostrutture e la matrice ed è legata al fenomeno di *local field enhancement* alla frequenza della risonanza plasmonica di superficie: ciò che risulta avere un modulo elevato è allora la suscettività efficace.

Si può infatti dimostrare [34] che dalle equazioni di Maxwell è possibile derivare la seguente espressione per la $\chi_{eff}^{(3)}$, in approssimazione quasi-statica (nanoparticelle di raggio $a \ll \lambda$, sferiche ed omogenee):

$$\chi_{eff}^{(3)} = \frac{\frac{1}{V} \int \chi^{(3)}(\vec{r}) \left| \vec{E}(\vec{r}) \right|^2 \vec{E}(\vec{r})^2 d^3r}{\left| \vec{E}_0(\vec{r}) \right|^2 \vec{E}_0(\vec{r})^2} \quad (1.42)$$

dove V rappresenta un volume di integrazione nel mezzo, \vec{E}_0 il campo medio applicato dall'esterno e dove si è omessa la dipendenza dalla frequenza delle quantità in gioco. Si può subito notare che se il campo $\vec{E}(\vec{r})$ interno al campione viene in qualche modo amplificato si ha un incremento della suscettività efficace. Assumendo inoltre che $\chi^{(3)}$ abbia lo stesso valore in tutte le strutture, sia costante all'interno di esse e che il campo interno sia omogeneo (approssimazione di campo medio o di disaccoppiamento) la formula precedente può essere semplificata [34]:

$$\chi_{eff}^{(3)} = p \langle f^2(\vec{r}) \rangle \langle |f(\vec{r})|^2 \rangle \chi^{(3)} \quad (1.43)$$

dove le parentesi indicano una media sul volume e p la frazione di volume occupata dal metallo. Se poi si considerano mezzi diluiti, ovvero in cui $p \ll 1$, il *local field factor* (Eq. (1.10)) non dipende più dall'interazione tra le nanostrutture ed è costante in ciascuna di esse. Allora l'espressione per la suscettività efficace può essere ulteriormente semplificata:

$$\chi_{eff}^{(3)} = p f^2 |f|^2 \chi^{(3)} = p \left(\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right)^2 \left| \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \chi^{(3)} \quad (1.44)$$

Si vede dunque che $\chi_{eff}^{(3)}$ dipende dalla quarta potenza del *local field factor* e di conseguenza al crescere di questo la risposta ottica nonlineare del terzo ordine cresce molto più rapidamente di quella lineare.

Un altro aspetto importante dell'Eq. (1.44) è che $\chi_{eff}^{(3)}$ dipende dal prodotto di due quantità complesse: una è f che è legata alla morfologia ed alla composizione (metallo e dielettrico utilizzati); l'altra $\chi^{(3)}$ è legata invece alle proprietà ottiche nonlineari intrinseche delle nanostrutture. Da questo prodotto dipende la forte risposta ottica nonlineare dei mezzi nanocompositi nonché la possibilità di un'inversione del segno delle nonlinearità complessive del nanosistema, rispetto alle nonlinearità intrinseche del metallo o dalla matrice.

Tra gli studi di riferimento che sono stati fatti nel tentativo di calcolare il valore di $\chi^{(3)}$ per le nanostrutture di metalli nobili si trovano i lavori di Flytzanis e Hache [35, 36] nei quali si deduce che sono tre i termini a contribuire al suo valore. Il primo è un contributo elettronico dipolare associato a transizioni che coinvolgono solo gli elettroni di conduzione (*sp*) che risultano quantisticamente confinati: esso è assente nella suscettività del metallo bulk ed è chiamato $\chi_{intra}^{(3)}$. Il secondo contributo, $\chi_{inter}^{(3)}$ è associato alle transizioni degli elettroni dalla banda *d* a quelle *sp* (da legati a liberi) ed è quindi indipendente dalla taglia: si presenta anche nel bulk. Il suo valore a frequenze vicine a quella della SPR è prevalentemente immaginario e negativo. Il terzo ed ultimo contributo, detto di *hot electron*, non è dovuto alle nonlinearità elettroniche in senso stretto, ma è legato alla modifica della distribuzione elettronica di Fermi-Dirac in seguito all'incremento della temperatura, fenomeno che prende il nome di *Fermi smearing*. Esso è tuttavia proporzionale all'intensità incidente [36] ed è quindi stato considerato come parte integrante della risposta ottica nonlineare del terzo ordine nel caso di nanostrutture di Au. Quest'ultimo è tra l'altro il contributo dominante e la sua parte immaginaria è risultata pari a $\sim 1.5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$. Viceversa la parte immaginaria di $\chi_{inter}^{(3)}$ è negativa ed in modulo è più piccola di circa un ordine di grandezza mentre $\chi_{intra}^{(3)}$ è risultato trascurabile [36].

Si noti tuttavia che questi risultati sono limitati a specifiche condizioni in quanto valgono solo per lunghezza d'onda eccitante vicino al picco plasmoni-

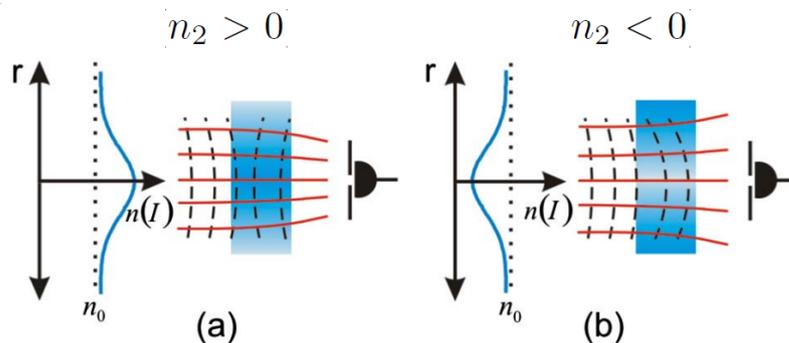


Figura 1.7: L'immagine mostra il comportamento di un fronte d'onda quando attraversa un mezzo con indice di rifrazione non costante. Si noti come il profilo di $n(I)$ è legato al profilo di intensità del fascio incidente. La figura (a) mostra il caso di *self-focusing* mentre la figura (b) quello di *self-defocusing* [37].

co, intensità e regime temporale del laser ben definiti (impulsi dell'ordine del picosecondo).

Tutto questo comporta che un mezzo nanocomposito è in grado di esibire una risposta ottica nonlineare del terzo ordine molto intensa e questo si traduce in un valore elevato dei due coefficienti nonlineari n_2 e β .

A seconda del segno dell'indice di rifrazione non lineare un materiale può comportarsi come una lente convergente ($n_2 > 0$) o divergente ($n_2 < 0$) dando luogo ai fenomeni cosiddetti di *self-focusing* e *self-defocusing*. Ciò avviene a patto che la radiazione incidente sia sufficientemente intensa (con intensità di attivazione dipendente dal modulo di n_2) e che il fascio possieda un profilo di intensità non costante, ad esempio un fascio di tipo gaussiano che è più intenso al centro e meno ai bordi. Un esempio del comportamento di un fascio che attraversa un mezzo con $n_2 \neq 0$ è riportato in Fig. (1.7).

Anche il coefficiente di assorbimento nonlineare β può assumere sia valori positivi che negativi ed è stato dimostrato che uno stesso mezzo può esibire entrambi i comportamenti al variare dell'intensità (o fluensa) incidente [15]. In particolare il caso di $\beta < 0$ corrisponde al fenomeno dell'*assorbimento saturabile*: alla frequenza di SPR il forte assorbimento porta alla saturazione o *bleaching* della corrispondente transizione elettronica. Il sistema non risulta quindi più in grado di assorbire fotoni di tale frequenza in quanto lo stato di partenza (generalmente il ground state) viene svuotato. Si noti comunque che anche il fenomeno stesso può saturare ad intensità molto alte ad esempio se la sezione d'urto di assorbimento (alla stessa frequenza) dello stato eccitato risulta elevata. Per una descrizione quantitativa in prima approssimazione si può usare un modello atomico a due livelli e si considera il mezzo in esame come un insieme coerente di atomi identici che possiedono la stessa risposta ottica (sistema con allargamento omogeneo della riga spettrale). In tale caso il coefficiente di assorbimento può essere scritto come:

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} \quad (1.45)$$

dove I_s è detta intensità di saturazione. Allora l'equazione $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$ può

essere vista come l'espansione in serie di potenze di I troncata al al prim'ordine di quest'ultima espressione:

$$\alpha(I) \simeq \alpha_0 - \frac{\alpha_0}{I_s} I \quad (1.46)$$

In realtà molto spesso la distribuzione di forma e dimensione delle nanostrutture può portare ad un allargamento non omogeneo della transizione associata [38] e quindi alla necessità di una modifica dell' Eq. (1.45);

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{\sqrt{1 + I/I_s}} \quad (1.47)$$

Viceversa se $\beta > 0$ (l'assorbimento aumenta al crescere dell'intensità incidente) la causa può essere il fenomeno dell'*assorbimento saturabile inverso* (*reverse saturable absorption*, RSA) o l'assorbimento multifotonico. Il primo caso si verifica quando la sezione d'urto di assorbimento dello stato eccitato è maggiore di quella dello stato fondamentale: più elettroni vengono eccitati più grande diventa la capacità del sistema di assorbire la luce incidente. Come per l'SA anche il fenomeno di RSA può saturare e ciò accade quando anche il primo stato eccitato subisce *bleaching*. Per descrivere tale saturazione si usa, per β un'equazione formalmente analoga all'Eq. (1.45):

$$\beta_{RSA}(I) = \frac{\beta_+}{1 + I/I_s^+} \quad (1.48)$$

dove I_s^+ indica l'intensità a cui il fenomeno RSA satura e si è usato il simbolo β_+ per indicare che in tale caso il coefficiente di assorbimento nonlineare (in condizioni di non saturazione) è positivo.

Per quanto riguarda l'assorbimento a due (o n) fotoni esso può verificarsi quando la frequenza incidente è metà (o $1/n$) di quella delle SPRs e non sarà quindi rilevante in questo lavoro.

Capitolo 2

Array 2D di nanostrutture

Un reticolo bidimensionale ordinato di nanostrutture su un substrato è detto *nanoarray* (NA) e lo studio e la comprensione delle sue proprietà è fondamentale per capire in quale modo questi arrangiamenti possono essere sfruttati ed ingegnerizzati a fini applicativi. Negli ultimi anni numerosi metodi di sintesi sono stati sviluppati nel tentativo di ottenere array con ordine e passo arbitrari, privi di difetti, di grandi dimensioni e grazie ai quali la forma, la dimensione, la composizione e l'ambiente esterno delle nanostrutture potessero essere decisi a piacere. Tra questi si citano le tecniche di *scanning beam lithography* ed in particolare l'*electron beam lithography* (EBL), la *focused ion beam* (FIB) *lithography* e la *scanning probe microscopy* (SPM) *lithography* grazie alle quali è possibile controllare con un elevato grado di precisione la forma, la dimensione e l'ordine delle strutture [39, 40]. Di contro queste tecniche richiedono apparati molto costosi oltre ad un elevato tempo di realizzazione che limita la possibilità di creare array su aree di dimensioni maggiori del mm^2 .

Aree estese si possono invece ottenere con la *x-ray lithography* [41] o la *laser interference lithography* [42] che richiedono comunque sorgenti di fotoni costose e ad alta intensità [40]. Altre tecniche, come la fotolitografia, non consentono di generare strutture alla nanoscala a causa della risoluzione ottica dei fasci utilizzati [43] ed altre ancora come il *nanoimprinting* presentano ancora diverse difficoltà tecniche [40].

Una tecnica economica e versatile resa popolare dal lavoro di Van Duyne [44] è invece la *nanosphere lithography* (NSL). Essa garantisce la formazione di aree relativamente grandi (dell'ordine dei cm^2) [39] ed unita ad altre tecniche permette un eccellente controllo sulle dimensioni e sulla forma delle strutture [45]. L'idea alla base di questa tecnica è quella di creare su un substrato arbitrario un monostrato *close-packed* di nanosfere che fungono da maschera litografica per la successiva deposizione di metalli o per trattamenti di *etching*. Nel primo caso gli interstizi triangolari presenti tra le sfere permettono, a seguito di una deposizione di metallo ed alla successiva rimozione della maschera, la formazione di un reticolo esagonale bidimensionale di nanostrutture triangolari, come mostrato schematicamente in Fig. (2.1). In un reticolo di questo tipo (tipo spaziale $P_6\text{mm}$) la distanza tra i nanotriangoli è definita come:

$$d = \frac{1}{\sqrt{3}}D \quad (2.1)$$

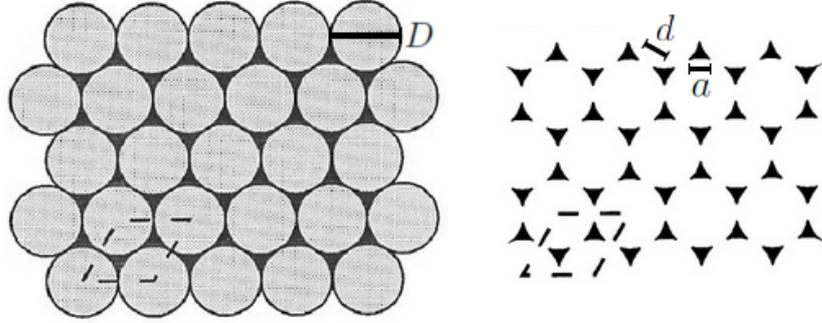


Figura 2.1: A sinistra: schema del *monolayer* di nanosfere. A destra: schema del *nanohole array* ottenibile dopo la deposizione del metallo e la rimozione delle sfere. L'area tratteggiata indica la cella primitiva del reticolo esagonale ed in figura sono indicati i parametri geometrici.

con D diametro della nanosfera. La dimensione laterale a o *in-plane diameter* delle strutture corrisponde a circa ad $1/4$ del diametro della nanosfera di partenza come si può vedere dalla seguente relazione [46]:

$$a = \frac{3}{2} \left(\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D \approx 0.233D \quad (2.2)$$

Nel secondo caso si può ottenere facilmente un *nanohole array* (NHA): si riduce la dimensione delle sfere tramite *reactive ion etching* (RIE), si deposita il metallo e si rimuovono le sfere. In realtà la varietà di forme e morfologie che si possono ottenere a partire da questa tecnica è estremamente elevata: nanodischi, *nanohole* triangolari [46], nanoanelli.

Lo stesso diametro delle sfere di partenza può essere variato tra il centinaio di nanometri e il centinaio di micron: ciò fornisce un grande controllo anche sulla dimensione delle strutture che si vogliono realizzare e quindi sulla frequenza della risonanza plasmonica del *nanohole array*.

L'aspetto estremamente interessante della litografia a nanosfere è il fatto che, utilizzando delle nanosfere (ad esempio di polistirene) immerse in una soluzione acquosa, queste ultime hanno la tendenza ad autoassemblarsi formando il *monolayer* desiderato. Risulta quindi evidente che non è necessaria la presenza di apparati costosi e poco efficienti in quanto il processo di formazione della maschera litografica avviene in modo naturale quando le nanosfere vengono poste all'interfaccia tra acqua ed aria.

In questo lavoro saranno sintetizzati e studiati array di nanoprismi a base triangolare di metalli nobili (Au ed Ag) che si ottengono depositando il metallo desiderato, per evaporazione o per *magnetron sputtering*, attraverso la maschera di polistirene. In seguito la forma delle nanostrutture viene modificata per mezzo di trattamenti termici opportuni e questo permette di modificare la risposta plasmonica dell'array.

La prima sezione di questo capitolo sarà dunque dedicata alla descrizione del processo di formazione della maschera colloidale di nanosfere di polistirene, la seconda alla deposizione del metallo e la terza ai trattamenti termici.

2.1 Formazione della maschera colloidale

La preparazione dei campioni è un processo che avviene in diverse fasi e tramite l'utilizzo di diversi strumenti. Il primo step consiste nel tagliare substrati diversi, in particolare vetrini portaoggetti per microscopio di soda-lime e lastrine di silice (Heraeus HSQ 300), in quadrati di lato 2.5 cm ed altezza di un millimetro. Sono stati utilizzati anche dei wafer di silicio spessi 0.4 mm, acquistati dalla Silicon Materials (resistività: $1 - 10 \Omega/\text{cm}$), utili per la caratterizzazione morfologica dei campioni realizzati tramite microscopia elettronica a scansione (*Scanning Electron Microscopy*, SEM).

Successivamente si immergono i substrati così tagliati in una miscela 3:1 in volume di acido solforico H_2SO_4 e perossido di idrogeno H_2O_2 (detta soluzione piranha acida) che viene mantenuta ad 80°C per un'ora [45]. I substrati sono poi risciacquati più volte in acqua millipore (acqua ultra pura di tipo 1: presenta una resistività di $18.2 \text{M}\Omega \text{cm}$ a 25°C ed è prodotta dallo strumento Direct-Q della Merck Millipore) per poi essere immersi in una soluzione 3:1 in volume di ammoniaca NH_3 e di perossido di idrogeno (piranha basica) dove vengono lasciati per 20 minuti ad 80°C . Infine vengono risciacquati nuovamente e, se necessario, conservati per un breve periodo in acqua millipore. Questa procedura serve per pulire i substrati, eliminando ogni composto organico presente sulla loro superficie, e a renderli estremamente idrofilici a causa della forte azione idrossilante della soluzione piranha.

Le nanosfere di polistirene utilizzate in questo lavoro di tesi, acquistate da Microparticles GmbH, hanno un diametro $D = 522 \pm 12 \text{ nm}$ e si trovano disperse in una soluzione acquosa della quale rappresentano il 5% del volume. Tale soluzione non viene utilizzata pura, ma è miscelata in rapporto 1:1 di volume con alcool isopropilico (2-propanolo) il cui scopo è quello di diminuire la tensione superficiale dell'acqua e la forza capillare in modo da velocizzare il processo di evaporazione.

Per creare il monolayer su silice o silicio si versano prima $20 \mu\text{l}$ della soluzione contenente le nanosfere su un vetrino di soda-lime che viene lentamente immerso in acqua millipore per mezzo di un opportuno strumento dotato di un braccio mobile. L'acqua è contenuta all'interno di un cristallizzatore precedentemente ripulito da eventuali residui di polistirene con toluene e poi risciacquato con acetone ed acqua millipore. La stessa pulizia viene fatta anche sul braccio a cui viene fissato il vetrino soda-lime per la discesa e alle pinzette utilizzate per muovere i substrati precedentemente idrofilizzati. La procedura di formazione della maschera colloidale è visualizzabile schematicamente in Fig. (2.2). Durante l'immersione la soluzione scivola sulla superficie dell'acqua e qui comincia ad autoassemblarsi e a formare il monostrato di nanosfere che si dispone all'interfaccia acqua-aria. La presenza della maschera si riconosce chiaramente in quanto essa si comporta come una lamina sottile e crea delle frange di interferenza dai colori iridescenti, visibili anche dopo il trasferimento sul substrato desiderato, come mostrato in Fig. (2.3). Utilizzando un substrato di silicio o di silice si "pesca" questo layer che viene poi lasciato asciugare. La tensione superficiale dell'acqua in evaporazione presente nelle intercedini tende, durante questa fase, a compattare ulteriormente il monostrato dando origine alla struttura *close-packed*. La tensione superficiale è anche responsabile dell'autoassemblamento e dell'adesione del *monolayer* al substrato durante l'estrazione di questo dall'acqua. Una volta che la soluzione è asciutta il retro dei substrati in silice può essere pulito

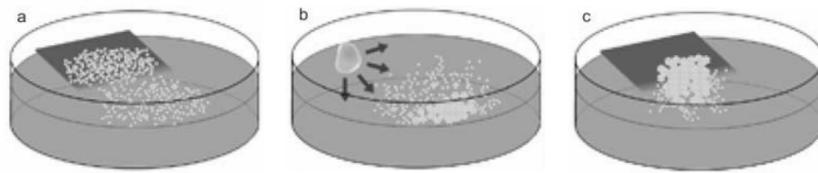


Figura 2.2: Schema che mostra in tre passaggi la procedura di formazione di una maschera colloidale di nanosfere di polistirene. a) dopo aver versato la soluzione sul substrato di soda-lime quest'ultimo viene immerso in acqua. b) le nanosfere si portano in superficie e cominciano ad autoassemblarsi. c) il monostrato viene recuperato con il substrato desiderato.

da eventuali residui di polistirene utilizzando acetone o etanolo e si può procedere all'acquisizione degli spettri ottici delle maschere così ottenute ovvero a misure di assorbanza in funzione della lunghezza d'onda. In Fig. (2.3) si mostra una fotografia di due campioni (uno su silice ed uno su silicio). La maschera colloidale di nanosfere di polistirene copre un'area maggiore del cm^2 ed è visibile grazie alle frange di interferenza.

Per i campioni su silicio la qualità della maschera ottenuta è stata verificata da un'ispezione visiva dell'iridescenza e dalla sua omogeneità. Viceversa per i campioni su silice, essendo possibile acquisire lo spettro ottico, si può eseguire una verifica più accurata. A titolo di esempio si riporta nel pannello A di Fig. (2.4) lo spettro di estinzione di una delle maschere realizzate. Nel pannello B è invece mostrata un'immagine della maschera ottenuta per mezzo di un microscopio a forza atomica (AFM) utilizzato in modalità di semi-contatto (e nel D la stessa immagine 3D) mentre nel pannello C è riportata un'immagine acquisita con un microscopio elettronico a scansione.

La maschera colloidale risulta tanto più omogenea e priva di difetti quanto più il picco presente a circa 650 nm risulta alto e stretto. Il monostrato di nanosfere di polistirene costituisce infatti un cristallo fotonico bidimensionale ovvero una struttura in cui la funzione dielettrica varia periodicamente su una

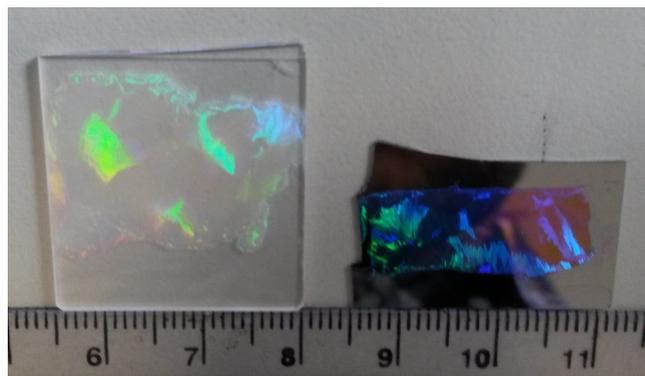


Figura 2.3: Fotografia di due campioni (silice a sinistra e silicio a destra) su cui è stata formata una maschera colloidale di nanosfere di polistirene. Si notino le frange d'interferenza dovute al reticolo *close-packed* di nanosfere, le dimensioni dei campioni e l'area coperta dalla maschera.

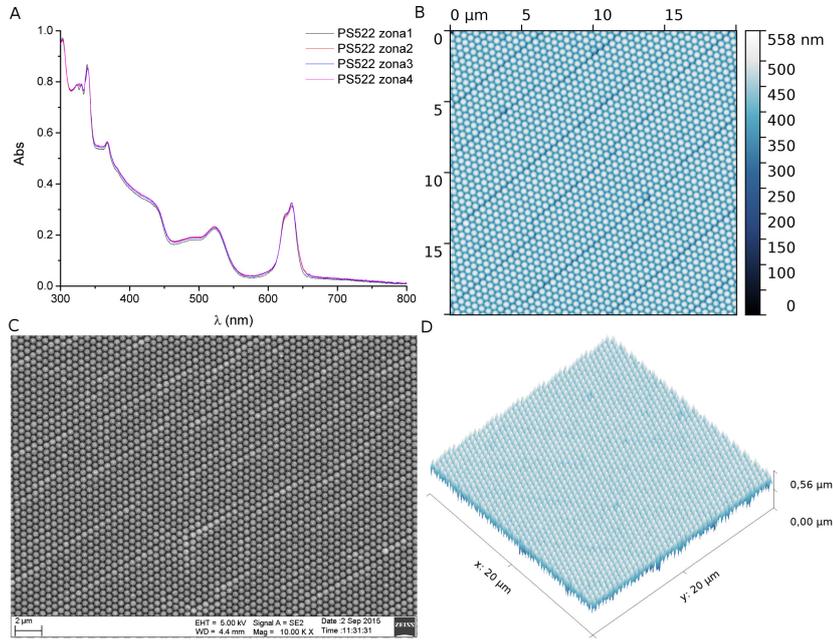


Figura 2.4: A: spettro di estinzione del monostrato close-packed di nanosfere ($D = 522 \pm 12 \text{ nm}$). Le quattro misure presenti sono state acquisite in diverse zone del campione e mostrano la buona omogeneità di quest'ultimo. B: immagine AFM della maschera in cui l'area coperta è di $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$. Si può notare la presenza di alcuni difetti di linea. C: immagine della stessa maschera acquisita con un microscopio elettronico a scansione. D: immagine 3D estrapolata da B.

scala spaziale simile a quella della luce incidente (analogamente al potenziale coulombiano in un cristallo la posizione spettrale del picco indicato dipende dalla distanza centro-centro tra le nanosfere) cioè il passo del reticolo nel cristallo fotonico.

Acquisendo lo spettro di estinzione è possibile osservare l'interazione tra la radiazione elettromagnetica e la struttura a bande fotoniche che caratterizza il cristallo fotonico e il picco è il risultato di un accoppiamento risonante tra la luce e questa struttura a bande [47].

2.2 Deposizione del metallo

Una volta caratterizzata otticamente la maschera si può procedere alla deposizione di un film metallico sottile su di essa. I metalli utilizzati durante tutto questo lavoro di tesi sono Au e Ag e le deposizioni sono state eseguite tramite evaporazione termica o *magnetron sputtering*.

2.2.1 Evaporazione termica

I campioni sono posti capovolti all'interno di una camera da vuoto al cui interno la pressione è mantenuta sotto ai 3×10^{-5} mbar per evitare che il gas presente si mescoli, in quantità elevate, al film che si vuole depositare e per ridurre il

numero di urti migliorando così la collimazione del fascio di evaporazione. Alla base della camera sono presenti due crogioli di tantalio (Ta) in uno dei quali è posto il metallo da evaporare (si usano entrambi i crogioli qualora si volessero ottenere strutture bimetalliche).

Tali crogioli vengono percorsi da correnti elevate (dell'ordine delle decine di Ampere) e scaldati per effetto Joule fino alla temperatura necessaria a far fondere e successivamente evaporare il metallo. Uno *shutter* oscura i campioni in modo che la deposizione cominci solamente quando la temperatura del crogiolo è quella desiderata: ciò è necessario ad assicurare che il tasso di deposizione sia uniforme.

La quantità di metallo depositata è invece misurata per mezzo di una microbilancia a cristallo di quarzo (*quartz crystal microbalance*, QCM) posta vicino ai campioni. Questa misura la variazione della frequenza di risonanza elettrica di un oscillatore al quarzo dovuta alla deposizione di massa sulla sua superficie. La sensibilità dello strumento utilizzato arriva a misurare variazioni di frequenza che corrispondono ad una deposizione di $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Si noti che è molto importante la quantità di corrente che attraversa i crogioli: più è alta, più la temperatura risulta elevata accelerando la deposizione, ma peggiorando il grado di collimazione del fascio.

In questo lavoro di tesi lo spessore nominale evaporato è compreso tra 20 nm e 70 nm per i nanoarray di Au e tra 20 nm e 110 nm per quelli in Ag.

2.2.2 Magnetron Sputtering

In alternativa alla deposizione tramite evaporazione è stata utilizzata la tecnica detta *magnetron sputtering*. Un *target* composto dal metallo che si desidera depositare è posizionato all'interno di una camera da vuoto ed è posto ad un certo potenziale negativo rispetto ad una porta campioni che viene mantenuto a massa. Su quest'ultimo sono montati i substrati che si desidera ricoprire con un film sottile.

La camera da vuoto viene inizialmente portata ad una pressione di circa 10^{-6} mbar ed in seguito viene instaurato un vuoto dinamico ($\sim 5 \times 10^{-3}$ mbar) immettendo un gas inerte, generalmente argon, la cui funzione è quella di mantenere un'atmosfera controllata e non reattiva. Il gas viene quindi ionizzato per mezzo di una scarica creando un plasma che viene accelerato verso il *target* dal campo interno e mantenuto confinato vicino ad esso tramite una serie di magneti disposti circolarmente attorno al *target*. In seguito ai continui urti degli ioni di argon con il *target* quest'ultimo viene lentamente eroso e gli atomi del *target* emessi verso il substrato bersaglio si depositano su di esso.

Il tasso di deposizione è legato alla pressione interna, al livello di confinamento ed alla differenza di potenziale imposta oltre che alla distanza tra *target* e campioni. Il grado di vuoto imposto non solo permette il mantenimento del plasma ma assicura anche un basso grado di contaminazione del film. Il processo di deposizione tramite *magnetron sputtering* è meno collimato rispetto a quello eseguito per evaporazione a causa degli urti che gli atomi del *target* possono subire, nel loro tragitto verso i substrati, con il plasma presente in camera. L'evaporazione termica è quindi in genere in grado di creare strutture meglio definite. In questo lavoro di tesi i film sottili depositati sui campioni per mezzo della tecnica di *magnetron sputtering* sono stati sempre di 30 nm.

Il film si deposita così sulle sfere e nelle intercapedini presenti tra esse. Le prime vengono poi rimosse meccanicamente strappandole con del nastro adesivo e lasciando sul substrato l'array esagonale di nanostrutture triangolari. Un'immagine SEM di uno degli array sintetizzati è mostrata in Fig. (2.5).

Entrambe le tecniche di deposizione presentano un problema fondamentale che limita l'altezza dei triangoli che è possibile ottenere: gli atomi che dal crogiolo o dal *target* si staccano per raggiungere i campioni non incidono in maniera ortogonale su questi ultimi. Ciò è dovuto ad una serie di cause, diverse per sputtering (dove l'effetto è più evidente a causa della minor collimazione) o per evaporazione e varia anche a seconda del metallo utilizzato, ma in ogni caso l'effetto è che una quantità consistente di metallo si deposita sui lati delle nanosfere fino ad ostruire i buchi triangolari ed a impedire l'ulteriore deposizione sul substrato. Come conseguenza l'altezza delle strutture ottenibili è limitata superiormente. Si accennerà più avanti ad altre conseguenze associate a questo problema.

2.3 Trattamenti termici

Il trattamento termico o *thermal annealing* (TA) consiste nel porre il campione all'interno di un forno ad una temperatura fissata e stabile per tutta la durata del trattamento. In questo lavoro di tesi il tempo di *annealing* è stato fissato ad un'ora in quanto dei test preliminari hanno mostrato che per tempi più lunghi non erano presenti modifiche significative della morfologia.

L'aumento di temperatura modifica la forma delle nanostrutture le quali tendono alla sfericizzazione ed a ridurre l'area di contatto con il substrato, aumentando invece la propria altezza [48]. Lo scopo di questo lavoro di tesi è infatti quello di osservare tali variazioni attese nella morfologia ed il conseguente

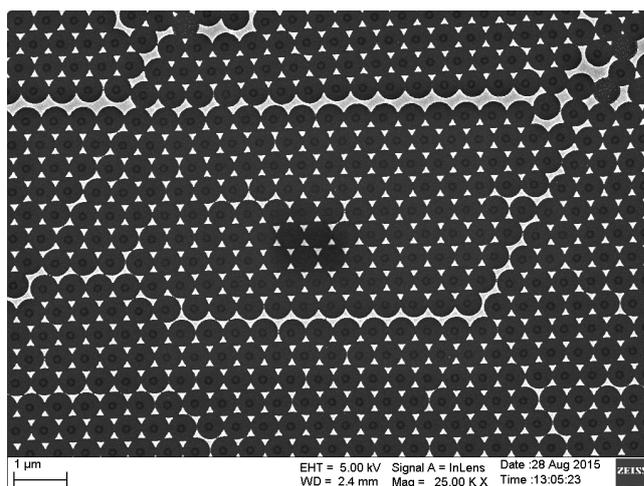


Figura 2.5: Immagine SEM di un array di nanoprismi di argento a seguito della deposizione per mezzo di evaporazione termica e della rimozione della maschera. Lo spessore nominale evaporato è di 30 nm

shift del picco plasmonico. Inoltre si vogliono investigare gli effetti sulla risposta ottica nonlineare che queste variazioni strutturali inducono.

Il forno a disposizione consiste in una camera cilindrica ceramica, aperta su un lato, dalla quale il campione può essere inserito grazie ad un'asta in silice che termina con una navicella portacampioni. Il lato opposto è invece raggiunto da un tubo che permette di modificare l'atmosfera presente nel forno immettendo un flusso controllato di gas. In tutti i trattamenti eseguiti, per evitare intensi sbalzi termici, sia l'inserimento che l'estrazione dei campioni sono stati completati in un lasso di tempo di cinque minuti.

Le temperature esplorate sono state nell'intervallo $100-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ed ogni campione è stato trattato termicamente una sola volta. Per ogni trattamento era presente un campione di nanotriangoli su SiO_2 ed uno su Si. Il primo è stato utilizzato per un'acquisizione dello spettro ottico, mentre il secondo per le caratterizzazioni tramite microscopio elettronico a scansione.

Capitolo 3

Caratterizzazioni e modellizzazione

Questo capitolo è dedicato alle principali e più importanti tecniche sperimentali utilizzate. In particolare si darà una breve descrizione delle apparecchiature utilizzate per la caratterizzazione morfologica e delle proprietà ottiche lineari e nonlineari dei campioni sintetizzati. La terza sottosezione è invece dedicata alla modellizzazione mediante il metodo degli elementi finiti (*finite elements method*, FEM) della risposta ottica lineare di array ordinati esagonali di nanoprismi a base triangolare.

3.1 Caratterizzazione strutturale

Per caratterizzare la struttura e la morfologia di nanostrutture del tipo sintetizzato nell'ambito di questo lavoro di tesi, due delle tecniche più utilizzate sono la microscopia a forza atomica (*atomic force microscopy*, AFM) e la microscopia elettronica a scansione (*scanning electron microscopy*, SEM). Questa sezione è dedicata ad una breve descrizione delle due tecniche ed alle caratteristiche dei campioni che esse riescono ad indagare.

3.1.1 Microscopia a forza atomica

La microscopia a forza atomica (AFM) è una tecnica di ricerca che permette lo studio delle proprietà morfologiche di superficie dei solidi che è stata ideata nel 1986 da Gerd Binnig, Calvin F. Quate e Christopher Herber [49]. Essa fa parte della più vasta categoria delle microscopie a scansione di sonda (*scanning probe microscopy*, SPM).

Tale tecnica si basa sulla presenza di una punta a forma d'ago, il cui apice ha dimensioni intorno ai 10 nm, che viene portata ad una distanza dal campione da analizzare compresa tra 0.1 e 10 nm. Un'immagine della punta è mostrata in Fig. (3.1).

Tra la punta ed il campione possono avvenire vari tipi di interazione ed in particolare l'AFM sfrutta la forza di Van Der Waals. Quest'ultima causa la deflessione della microleva elastica (*cantilever*) su cui la punta è posta, defles-

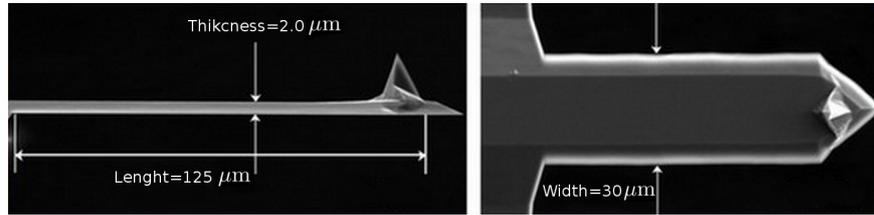


Figura 3.1: Immagini di un *cantilever* e della punta utilizzata durante una scansione AFM.

sione che può essere misurata e che permette la ricostruzione topografica della superficie del campione in analisi.

Si supponga dunque che l'interazione tra punta e campione venga descritta da un generico parametro P che dipende fortemente ed in modo univoco dalla distanza z tra i due. Se si fissa un valore P_0 per tale parametro ogni variazione di altezza sulla superficie del campione altera P ed un sistema di retroazione può essere utilizzato per mantenerlo costante tenendo dunque fissa la distanza punta-campione. Il segnale differenziale ($\Delta P = P - P_0$) viene infatti amplificato ed inviato ad un trasduttore piezoelettrico che controlla la distanza punta-campione. Il trasduttore usa il segnale ΔP per cambiare la distanza e riportarla verso il valore iniziale, corrispondente ad un segnale differenziale nullo. In tal modo è possibile controllare la distanza punta-campione con grande accuratezza.

Quando la punta si sposta in una determinata posizione (x, y) sulla superficie in esame, il segnale $V(x, y)$ fornito al trasduttore risulta proporzionale alla distanza della superficie dal piano ideale posto a $z = 0$. Questo rende possibile usare i valori $V(x, y)$ per mappare la topografia superficiale, ed ottenere una immagine AFM.

Tale metodo prende il nome di scansione in modalità *contatto*. Un secondo metodo, che è quello utilizzato per le misure AFM fatte nell'ambito di questo lavoro di tesi, prende il nome di modalità *in semi-contatto*. In questa configurazione il cantilever viene fatto oscillare da un piezo-vibratore alla propria frequenza di risonanza con un'ampiezza di oscillazione elevata (tra 10 e 100 nm). La vicinanza della punta al campione altera l'ampiezza delle oscillazioni e la forma della curva di risonanza. Tali variazioni sono riconducibili alla topografia superficiale e sono misurate per mezzo di un diodo laser secondo la tecnica nota come *beam-bounce*: il fascio laser viene focalizzato sulla parte superiore dell'estremità libera del cantilever, viene riflesso, e raccolto da una matrice di fotodiodi in grado di misurare la forza che altera le oscillazioni.

La tecnica AFM risulta quindi molto importante nella caratterizzazione morfologica delle superfici ed in particolare può essere utilizzata per ricostruire la struttura degli array bidimensionali di nanostrutture. In Fig. (3.2) sono mostrate a titolo di esempio due immagini AFM di un campione di nanotriangoli di Ag prese a diverso "ingrandimento" (differenti dimensioni di scansione).

Tramite immagini AFM è possibile inoltre ricavare l'altezza media delle nanostrutture presenti. A questo scopo è stata effettuata un'analisi dei profili mediante l'utilizzo del software Gwyddion [50]. In Fig. (3.3) si può visualizzare il profilo monodimensionale di un campione e la linea su cui esso è stato calcolato.

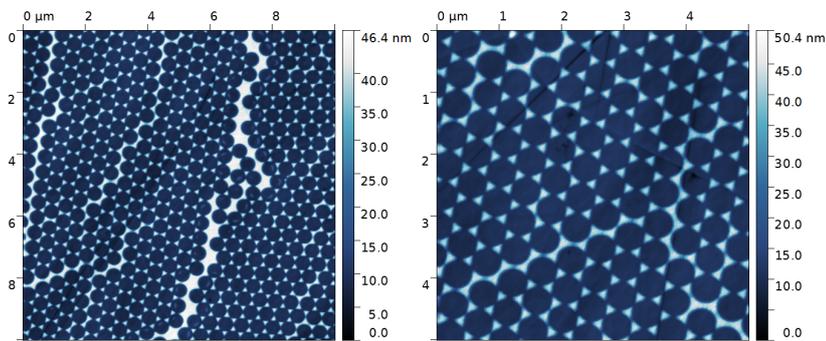


Figura 3.2: Immagini AFM di un array di nanoprismi di argento. Entrambe le immagini sono state corrette per sottrazione del piano medio (curva del prim'ordine) e filtrate per mezzo di una media *line-by-line*. Nell'immagine a sinistra l'area di scansione è di $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ mentre è di $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ nell'immagine a destra.

La distanza tra un picco e la valle adiacente rappresenta l'altezza del nanotriangolo sul substrato. In questo lavoro di tesi, l'altezza media dei nanotriangoli per ogni campione è stata calcolata eseguendo la procedura descritta per cento nanostrutture. Utilizzando il software Mathematica è stato creato l'istogramma delle altezze ed è stata calcolata la distribuzione normale che meglio interpola i dati. La σ della gaussiana è assunta come errore sull'altezza. Un esempio di questi risultati è mostrato in Fig. (3.4).

3.1.2 Microscopia elettronica a scansione

Per ottenere dettagli elevati sulle singole nanostrutture la caratterizzazione AFM non risulta sufficiente. La tecnica utilizzata quando si vuole avere un elevato grado di informazione morfologica o di composizione chimica è la microscopia elettronica a scansione (*scanning electron microscopy*, SEM).

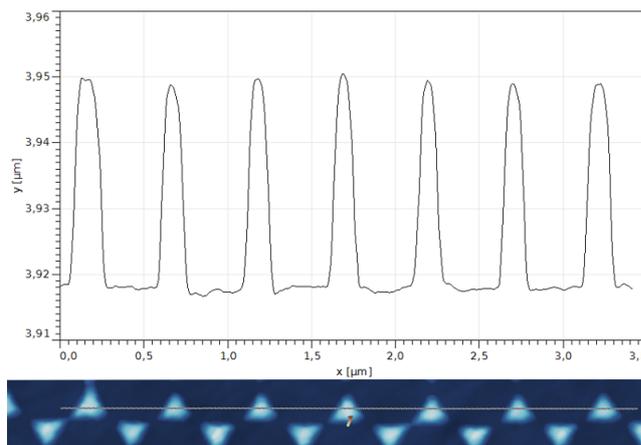


Figura 3.3: Profili estratti da un immagine AFM di nanoprismi di argento per il calcolo dell'altezza delle nanostrutture.

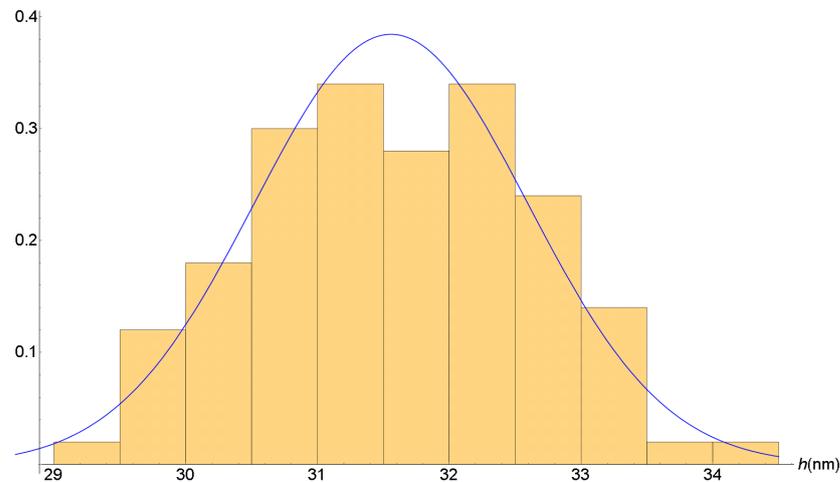


Figura 3.4: Istogramma normalizzato e funzione di distribuzione (curva blu) per l'altezza di cento nanotriangoli d'argento. Per questo campione l'altezza media così stimata risulta di 31.6 ± 1.0 nm.

Tale microscopia permette di superare le limitazioni della microscopia ottica legate all'impossibilità di aumentare a piacere il potere risolutivo (distanza minima tra due punti che il microscopio può percepire come distinti) a causa del fenomeno della diffrazione. Per un microscopio ottico il limite di diffrazione può essere stimato pari a circa metà della lunghezza d'onda della radiazione in uso ed è dato da $d \sim \lambda/2$ (per luce di lunghezza d'onda pari a 500 nm esso è circa 250 nm). Con un microscopio elettronico a scansione risoluzioni di circa 1 nm divengono accessibili.

La parte fondamentale di un SEM è la colonna elettronica ovvero la camera in cui il fascio elettronico viene generato, focalizzato ed indirizzato sul campione che si desidera analizzare, posto nella parte bassa della colonna in un'apposita camera atta a contenerlo. Uno schema di questa struttura è mostrato in Fig. (3.5).

In cima alla colonna si trova l'*electron gun* ovvero la sorgente di elettroni, ad esempio una sorgente termica come un filamento di tungsteno portato a 2700 K (o di esaboruro di lantanio LaB_6) che emette elettroni per effetto termoionico. Tale filamento è mantenuto ad un potenziale negativo rispetto ad un anodo verso il quale gli elettroni sono accelerati. Superato l'anodo l'elettrone attraversa una prima lente elettromagnetica che ha lo scopo di condensare il fascio facendolo convergere e di stabilire (insieme al potenziale di accelerazione) l'intensità del fascio quando raggiunge il campione.

Successivamente il fascio attraversa una fenditura che blocca gli elettroni che provengono da direzioni differenti ed in seguito può essere condensato ulteriormente da una seconda lente di condensazione ed attraversare una seconda fenditura. Una terza lente (lente obiettivo) focalizza il fascio, che viene deflesso tramite delle bobine di deflessione¹, ed il successivo diaframma definisce la dimensione dello spot sonda che incide sul campione. Tale dimensione è in parte

¹Sono presenti due coppie di bobine, una che deflette il fascio lungo la direzione x , l'altra lungo y .

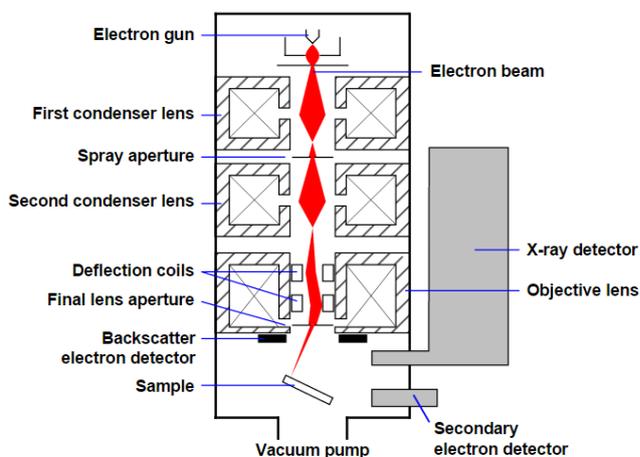


Figura 3.5: Schema della colonna elettronica di un SEM.

responsabile della risoluzione e della profondità di campo accessibili. Un grande spot aumenta la luminosità dell'immagine, ma riduce il potere risolutivo e la profondità di campo.

Questo fascio sonda viene quindi fatto scorrere velocemente sul campione e diversi tipi di segnali vengono raccolti per mezzo di più rivelatori. Affinché le immagini prodotte non siano affette da astigmatismo è importante che lo spot che incide sul campione sia circolare. Ciò spesso non accade ed è per questo che la lente obiettivo è dotata di uno strumento, detto *stigmator*, che ha lo scopo di correggere la forma dello spot.

L'intera camera è mantenuta in alto vuoto ($P \leq 10^{-6}$ mbar) per almeno tre ragioni. La prima è dovuta all'alta temperatura del filamento che a pressione atmosferica in aria si ossiderebbe e brucerebbe. La seconda è dovuta al fatto che le lenti elettromagnetiche possono funzionare correttamente solo in un ambiente altamente pulito e privo di polvere. Il terzo motivo riguarda il fatto che la presenza di atmosfera interferisce ed altera il fascio elettronico prima che possa raggiungere il campione.

L'uso degli elettroni nella microscopia non solo permette di ottenere risoluzioni inaccessibili all'ottica, ma consente di ricavare una grande varietà di informazioni a causa delle diverse interazioni che gli elettroni possono avere con gli atomi del campione. Due tipi di segnali vengono utilizzati per ricostruire l'immagine di una superficie: gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi.

I primi sono prodotti da collisioni anelastiche degli elettroni del fascio con quelli negli orbitali atomici esterni, in prossimità della superficie del campione (entro 10 nm). Queste collisioni anelastiche fanno perdere agli elettroni del fascio gran parte della loro energia cinetica. Essi vengono utilizzati per rivelare la struttura superficiale del campione.

Gli elettroni retrodiffusi vengono generati quando gli elettroni del fascio urtano in modo elastico con quelli negli orbitali interni o con i nuclei stessi subendo una riflessione all'indietro. In tali urti l'energia cinetica è quasi totalmente conservata ed essi risultano dunque molto energetici: rappresentano un segnale che può provenire da zone più profonde sotto la superficie del campione. Tali

elettroni sono utilizzati sia nell'*imaging* sia nella caratterizzazione della composizione chimica (atomi con nuclei ad alto numero atomico generano un segnale più intenso).

Infine l'ulteriore segnale utilizzato per indagare la composizione sono i raggi X generati quando un elettrone del fascio scalza un elettrone da uno degli orbitali interni di un atomo ad alto Z .

Per questo lavoro di tesi il microscopio utilizzato è uno Zeiss Gemini che utilizza come sorgente elettronica una *field emission gun* (FEG), o sorgente ad emissione di campo, nella quale il catodo è costituito da una punta di tungsteno molto acuminata. Quando si applica il potenziale il campo elettrico in prossimità della punta è così forte (superiore a 10^7 V/cm) che la barriera di potenziale che confina gli elettroni nel metallo diventa così bassa e sottile da permettere ad un gran numero di elettroni di attraversarla per effetto tunnel. Le densità di corrente raggiungibili sono molto elevate, dell'ordine di 10^6 A/cm² e ciò consente di avere un miglior rapporto segnale/rumore.

Con questo SEM il campo elettrico che è possibile applicare tra sorgente ed anodo varia da 200 V a 30 kV e le risoluzioni rispettivamente ottenibili sono di 2.5 e 0.8 nm. Tre differenti tipi di rivelatori sono presenti, uno per gli elettroni secondari (rivelatore *in-lens*), uno per gli elettroni retrodiffusi (BSE) ed uno per i raggi X (EDS).

Il rivelatore maggiormente utilizzato è quello *in-lens* grazie al suo elevato rapporto segnale/rumore e all'elevata luminosità, che permette di ottenere velocemente un'immagine ad alta risoluzione, evitando che il fascio incida per un tempo troppo lungo su una zona del campione, causandone l'alterazione. In questo lavoro il SEM è stato utilizzato per ottenere informazioni con elevato grado di dettagli sulla morfologia delle nanostrutture sintetizzate. Alcuni esempi di immagini acquisite a diverso ingrandimento sono mostrati in Fig. (3.6).

Da queste immagini si nota molto bene la rugosità della superficie e la pre-

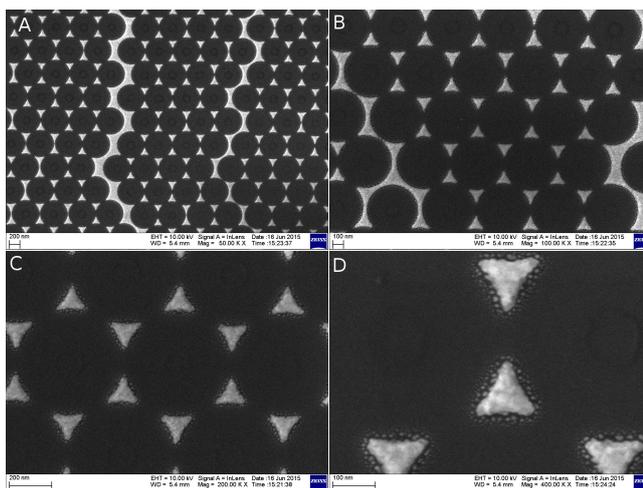


Figura 3.6: Immagini SEM di un campione di nanoprismi d'oro di altezza $h = 30$ nm prese in *in-lens* a diverso ingrandimento. Come nelle immagini AFM si nota la presenza di alcuni difetti, causati dalla presenza dei difetti di linea nella maschera originale. Gli ingrandimenti nelle quattro immagini sono A: 50 k, B: 100 k, C: 200 k e D: 400 k.

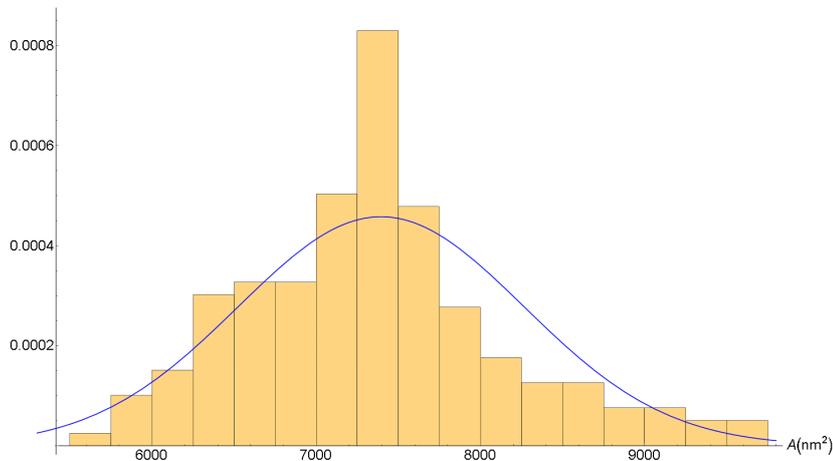


Figura 3.7: Istogramma normalizzato e funzione di distribuzione (curva blu) dell'area di un centinaio di nanostrutture d'oro. Per questo campione, termicamente trattato a $400\text{ }^\circ\text{C}$ l'area media così misurata risulta di $(7.4 \pm 0.9) \times 10^3\text{ nm}^2$.

senza dei cosiddetti *nanosatelliti* ovvero di nanostrutture molto più piccole di quella principale, disposte intorno ad essa. Come si discuterà in dettaglio in seguito, la presenza di nanosatelliti è conseguenza di una non perfetta collimazione del fascio di deposizione e può alterare considerevolmente la risposta plasmonica delle nanostrutture: studi riportati in altri lavori [15, 51] mostrano infatti forti effetti di amplificazione del campo elettrico tra essi e la nanostruttura principale. Per questo motivo risulta necessario osservare a fondo la morfologia del campione per poter interpretare correttamente i risultati delle analisi ottiche.

Le immagini SEM sono state inoltre elaborate attraverso il software ImageJ [52] per poter ricavare l'area di contatto delle nanostrutture con il substrato. Anche in questo caso l'area media per campione viene misurata ricavando da una singola immagine a bassi ingrandimenti l'area di un centinaio o più nanostrutture, facendo un istogramma e calcolando la gaussiana che meglio interpola i dati. Il calcolo delle singole aree è automatizzato, ma prevede l'applicazione di una maschera a saturazione di grigi in cui è l'utente a decidere il grado di saturazione. Un esempio è riportato in Fig. (3.7).

3.2 Spettroscopia UV-VIS

La prima caratterizzazione ottica eseguita sugli array bidimensionali di nanostrutture metalliche sintetizzati riguarda le loro proprietà di estinzione nella regione di spettro dell' ultravioletto, del visibile e del vicino infrarosso mediante spettroscopia UV-VIS. La presenza del picco plasmonico può essere verificata tramite l'acquisizione dello spettro ottico che si ottiene ponendo il campione tra una sorgente di luce che copre il range di interesse ed un rivelatore. Parte di questa luce viene assorbita e diffusa dalla nanostruttura dando origine al picco di estinzione. Per questa classe di misure sono stati utilizzati due spettrofotometri diversi che coprono differenti range spettrali: HR-4000 della Ocean Optics e Jasco V-670.

Lo spettrometro della Ocean Optics lavora nell'intervallo spettrale 100 – 1200 nm. La sorgente (DH-2000 BAL) di questo spettrometro combina una lampada al deuterio ed una alogena per coprire tutta la regione dello spettro. Le linee spettrali del deuterio, come la linea α a 655 nm, vengono smussate tramite un sistema di specchi e filtri interni. La luce (il cui spettro risulta smussato) emessa dalle lampade viene quindi raccolta da una fibra ottica ed una lente all'altra estremità della fibra rende il fascio collimato. Dopo aver attraversato il campione il fascio viene raccolto da una nuova fibra ottica che raggiunge lo spettrometro HR-4000 che converte il segnale e lo invia ad un computer.

La caratteristica di questo spettrometro è di montare un detector lineare che permette la rivelazione in parallelo del segnale a tutte le lunghezze d'onda entro il range di lavoro. Questo permette di effettuare misure in tempi molto brevi (particolarmente utile per studi di cinetica) e di avere uno strumento estremamente compatto e maneggevole.

Lo spettrofotometro Jasco V-670 invece copre il range 190 – 2600 nm ed a differenza dello spettrometro della Ocean Optics la luce alle varie frequenze non viene inviata sul campione in contemporanea. Un monocromatore seleziona la singola lunghezza d'onda (per mezzo di due grating a seconda del range spettrale): durante l'acquisizione tutte le lunghezze d'onda nell'intervallo spettrale vengono inviate sul campione. La luce raggiunge quindi un fotomoltiplicatore, per la regione UV-VIS, o un detector fotoconduttivo al solfuro di piombo (PbS), per l'infrarosso, i quali misurano l'intensità trasmessa. La successiva analisi fornisce lo spettro in trasmittanza o in assorbanza. In entrambi gli apparati le misure vengono eseguite correggendo gli spettri per *baseline* (sottraendo lo spettro di estinzione del substrato di silice) e *dark-field* (sottrazione del rumore dell'elettronica).

Come esempio si riportano in Fig. (3.8) gli spettri ottici di due campioni diversi acquisiti con i due diversi spettrometri.

I picchi di assorbimento presenti a 710 ed a 950 nm corrispondono alle frequenze di eccitazione dei plasmoni localizzati di superficie delle diverse nano-

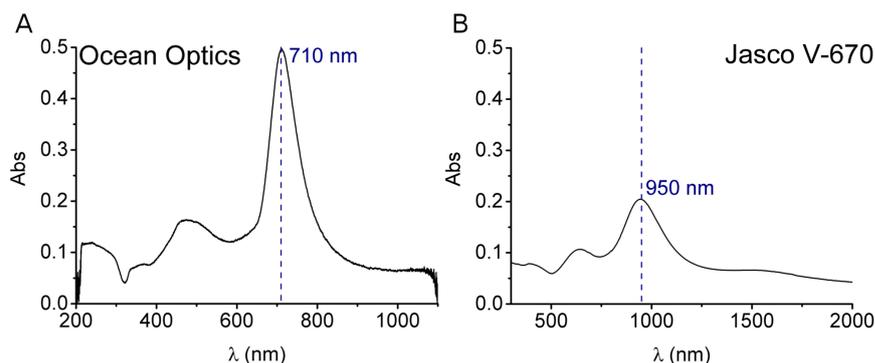


Figura 3.8: Spettri ottici di due diversi campioni sintetizzati. Le linee tratteggiate verticali indicano in prima approssimazione la posizione dei picchi plasmonici e quindi delle frequenze delle SPRs. A: spettro ottico di un campione di nanoprismi triangolari d'argento di altezza pari a 63 ± 2 nm acquisito con lo spettrometro della Ocean Optics. B: spettro ottico di un campione di nanoprismi triangolari d'oro di altezza pari a 25 ± 1 nm acquisito con il Jasco V-670.

strutture presenti. I fotoni alla frequenza di risonanza vengono dunque assorbiti e diffusi in quantità maggiore.

3.3 Simulazioni agli elementi finiti

Il metodo degli elementi finiti (*finite element method*, FEM) è una tecnica numerica ampiamente utilizzata per la risoluzione di equazioni differenziali alle derivate parziali in cui il dominio di esistenza delle equazioni viene suddiviso (come suggerisce il nome del metodo) in un numero finito di elementi più piccoli (procedura nota come *meshing*). In ciascuno di tali elementi si assume che la soluzione sia descritta da una combinazione lineare di funzioni dette *funzioni di base*. Nell'ambito di questo lavoro di tesi le equazioni differenziali da risolvere sono le equazioni di Maxwell e la simulazione serve per modellizzare l'andamento del campo elettrico nei pressi di una nanostruttura la cui forma non consente la soluzione esatta delle equazioni. Questo è il caso di nanoprismi o di nanosfere circondate da nanosatelliti.

Il processo di *meshing* risulta complicato dal fatto che una suddivisione troppo grossolana può portare a soluzioni non corrette trascurando importanti fenomeni che avvengono su una scala spaziale più fine. Viceversa un *meshing* troppo fitto può essere troppo complicato da risolvere anche usando computer di elevata capacità di calcolo. Questo problema è di vitale importanza quando si ha a che fare con array bidimensionali di nanostrutture in quanto essi presentano fenomeni che agiscono su scale molto diverse corrispondenti alle regioni cosiddette di *far-field* e di *near-field*. Nel primo caso la regione spaziale su cui eseguire il *meshing* dev'essere almeno maggiore di metà della lunghezza d'onda incidente sull'array e risulta perciò superiore alle centinaia di nanometri. Nel secondo caso invece i dettagli delle nanostrutture ed il decadimento del campo all'esterno di esse portano a dover considerare regioni di dimensione di qualche nanometro: il numero di elementi da calcolare diventa quindi molto elevato. Ad esempio una modellizzazione di una coppia di nanoprismi in cui i *mesh elements* (omogenei) hanno una dimensione di circa 5 nm su un volume di $0.25 \mu\text{m}^3$ porterebbe ad un numero totale di elementi superiore a 10^6 , valore che costituisce il limite superiore per la risoluzione del problema con il cluster di computer a disposizione (con mantenimento di tempi di calcolo ragionevoli che in questo caso risultano di diverse ore per una singola lunghezza d'onda).

La soluzione più utilizzata è allora quella di usare dei *mesh elements* di differenti dimensioni, più piccoli vicino alle nanostrutture e di maggiori dimensioni a distanze più consistenti. In questo modo l'area o il volume coperti dal *mesh* sono sufficienti a descrivere le onde piane incidenti senza trascurare i dettagli nella regione di *near-field*. Per mantenere una buona qualità del *meshing* è importante limitare il cosiddetto *growing rate* ovvero il passaggio da *mesh element* di piccole dimensioni a *mesh element* più grandi deve avvenire in modo graduale. Un esempio del risultato di questa procedura è mostrato in Fig. (3.9).

Dopo aver eseguito la procedura di *meshing* del sistema si può procedere alla risoluzione numerica delle equazioni differenziali che lo governano. In questo caso ciò a cui si è interessati è il modulo del campo elettrico. Come risultato si ottiene quindi un'immagine in falsi colori che mostra l'andamento del modulo del campo elettrico normalizzato (ad una data frequenza) nell'intorno di una o più nanostrutture. Da questi dati si può poi ricavare lo spettro di estinzione

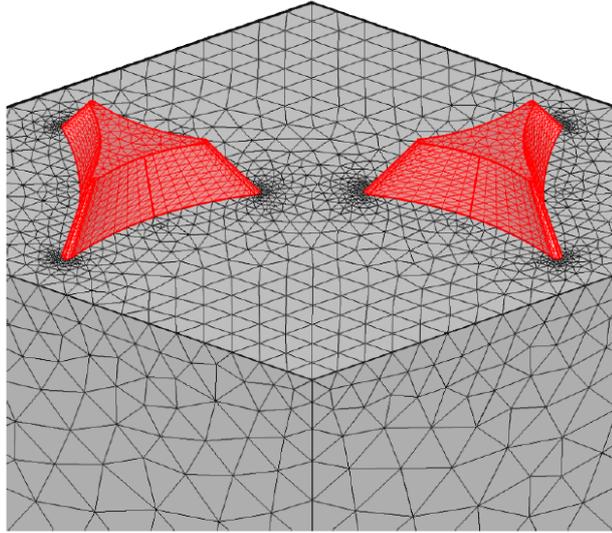


Figura 3.9: Risultato della procedura di *meshing* per due nanoprismi. Si noti come le dimensioni dei *mesh elements* sono molto più fini nelle zone di *near-field* in cui sono attesi forti fenomeni di incremento del campo locale.

simulato. In Fig. (3.10) si mostra come esempio lo spettro di estinzione simulato di un array di nanoprismi di argento. La parte alta riporta la geometria delle nanostrutture simulate all'interno della cella elementare dell'array insieme alla dimensione laterale e all'altezza. In basso le mappe mostrano il logaritmo del modulo del campo elettrico normalizzato in prossimità delle nanostrutture alle lunghezze d'onda corrispondenti rispettivamente al picco di risonanza quadrupolare (sinistra) e dipolare (destra).

3.4 Caratterizzazione ottica nonlineare

Questa sezione è dedicata alla descrizione della tecnica per la caratterizzazione delle proprietà ottiche nonlineari dei campioni precedentemente sintetizzati: la tecnica *z-scan*. In particolare nella prima sottosezione si introducono i principi base della tecnica, nella seconda l'apparato sperimentale utilizzato ed infine nella terza si discute la procedura di analisi dei dati.

3.4.1 La tecnica z-scan

La tecnica *z-scan* è una tecnica a singolo fascio laser per la misura della componente nonlineare dell'indice di rifrazione (n_2) e del coefficiente di assorbimento (β) di campioni trasparenti.

Ideata da M. Sheik-Bahae 1989 [53], questa tecnica si basa sulla trasformazione della distorsione di fase, prodotta per effetto *self-focusing* in un fascio che attraversa un mezzo nonlineare, in variazione di ampiezza del segnale trasmesso.

Come introdotto nel Capitolo 1, in base all' *effetto Kerr ottico* un materiale isotropo otticamente nonlineare, irraggiato con un fascio di luce di intensità I ,

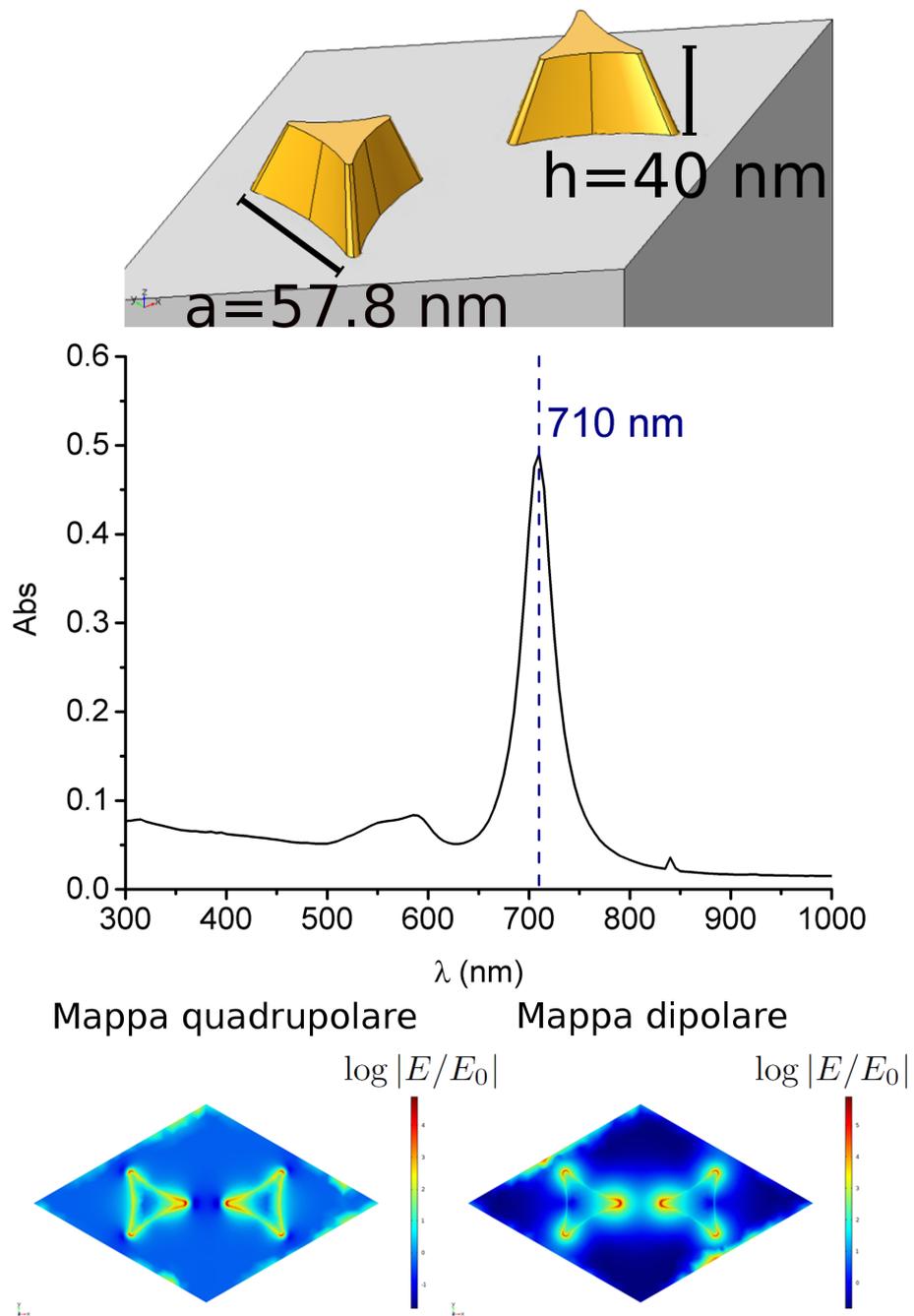


Figura 3.10: In alto: geometria e spettro ottico simulato di nanoprismi d'argento di altezza $h = 40 \text{ nm}$ e lato $a = 57.8 \text{ nm}$. In basso: andamento di $\log |E/E_0|$ (dove E_0 è il campo incidente) nei dintorni delle nanostrutture alle lunghezze d'onda di 585 nm (sinistra) e 710 nm (destra) che corrispondono rispettivamente alle lunghezze d'onda dei picchi di estinzione quadrupolare e dipolare.

è caratterizzato da un indice di rifrazione n e un coefficiente di assorbimento α dipendenti dall'intensità secondo le relazioni:

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (3.1)$$

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (3.2)$$

dove n_0 ed α_0 sono rispettivamente l'indice di rifrazione ed il coefficiente di assorbimento in regime lineare, mentre n_2 e β sono le corrispondenti componenti nonlineari.

La velocità di propagazione di un'onda elettromagnetica in un mezzo dipende dall'indice di rifrazione e pertanto in base alla Eq. (3.2) risulta anch'essa funzione dell'intensità. In particolare, nel caso in cui la distribuzione spaziale dell'intensità incidente di un fascio di radiazione non sia uniforme nella sezione del fascio stesso, questo effetto si traduce in una distorsione del fronte d'onda come mostrato in Fig. (1.7) per un fascio laser con profilo d'intensità gaussiano nel piano perpendicolare alla direzione di propagazione.

In pratica quindi per $n_2 > 0$ si ha un effetto di autofocalizzazione del fascio (*self-focusing*) analogo a quello ottenibile con una lente convergente (divergente per $n_2 < 0$).

Analicamente, un fascio laser che si propaga lungo l'asse z , con profilo d'intensità gaussiano è descritto dalle seguenti relazioni [54]:

$$I(r, z) = \frac{I_0}{1 + z^2/z_0^2} e^{-\frac{2r^2}{w^2(z)}} \quad (3.3)$$

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \quad (3.4)$$

dove I_0 è l'intensità del fascio lungo l'asse, in corrispondenza del fuoco posto in $z = 0$, $w(z)$ è il suo raggio alla coordinata z ed r è la coordinata radiale nel piano perpendicolare alla direzione di propagazione. w_0 rappresenta il raggio minimo del fascio (*beam waist*) e z_0 è il *Rayleigh range* cioè la distanza dal punto di raggio minimo alla quale $w(z) = \sqrt{2}w_0$. Nel caso di un fascio gaussiano z_0 soddisfa la relazione:

$$z_0 = \frac{\pi w_0}{\lambda} \quad (3.5)$$

dove λ è la lunghezza d'onda del fascio.

Operativamente la tecnica *z-scan* si basa sulla misura della trasmittanza normalizzata T di un campione attraverso un'apertura di raggio fissato r_a , mentre il campione si muove lungo l'asse di propagazione z di un fascio gaussiano focalizzato da una lente convergente. Il modo in cui la misura di T in funzione di z è legata all'indice di rifrazione nonlineare n_2 del campione è schematicamente mostrato in Fig. (3.11), per un campione con $n_2 > 0$ ed assorbimento nonlineare β trascurabile.

Nell'ipotesi che il campione in esame abbia $n_2 > 0$ e che il suo spessore sia inferiore alla lunghezza di Rayleigh z_0 del fascio focalizzato ($L \ll z_0$, approssimazione di *mezzo sottile*) esso si comporta come una lente sottile convergente a focale variabile. In particolare quando il campione è posto lontano dal fuoco della lente (prima di quest'ultimo) l'intensità che lo colpisce risulta bassa ed esso non è in grado di modificare il cammino ottico del fascio e la trasmittanza

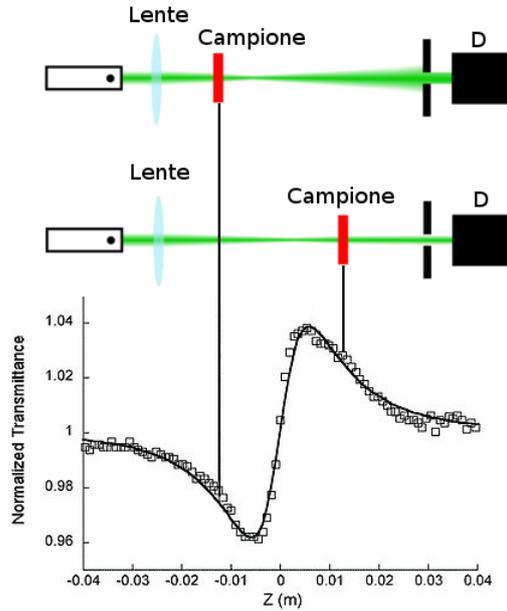


Figura 3.11: Schema semplificato del funzionamento di una misura z -scan nel caso di un campione che presenta $n_2 > 0$ e assorbimento nonlineare trascurabile. Sotto è mostrato l'andamento qualitativo della trasmittanza misurata.

normalizzata assumerà quindi un valore unitario². Quando però esso viene portato nelle vicinanze del fuoco della lente e l'intensità che lo colpisce è sufficiente ad alterare il suo indice di rifrazione il campione tenderà ad aumentare la convergenza del fascio spostando il fuoco più indietro. Si assisterà dunque ad una diminuzione della trasmittanza normalizzata in quanto una porzione minore del fascio (che risulta più largo) riuscirà ad attraversare l'apertura posta di fronte al detector. Una volta superato il fuoco lo stesso effetto tenderà a collimare il fascio che giungerà all'apertura con un raggio minore causando un incremento del segnale registrato. Infine allontanando il campione dal fuoco l'intensità tornerà a diminuire fino ad essere troppo bassa per causare l'effetto di *self-focusing*.

In queste condizioni quindi, il grafico della trasmittanza in funzione di z mostra un minimo (valle) nella regione pre-focale seguito da un massimo (picco) nella regione post-focale. Se però n_2 fosse negativo tale situazione sarebbe invertita e si avrebbe prima il picco e poi la valle: il segno di n_2 si deduce quindi immediatamente dall'osservazione delle curve sperimentali. Si noti come sia la presenza dell'apertura posta davanti al detector a rendere tali misure sensibili a n_2 : tale schema è detto a diaframma chiuso (*close-aperture*, CA). In caso sia presente anche l'assorbimento nonlineare picco e valle non sono più simmetrici: se $\beta > 0$ il primo è soppresso e la seconda diventa più profonda. Al contrario quando $\beta < 0$ il picco cresce e la valle diminuisce. Se poi si rimuove l'apertura la trasmittanza misurata diventa insensibile alle variazioni di n ed ogni sua variazione è legata al solo assorbimento nonlineare. In tale configurazione la scansione è detta a diaframma aperto (*open-aperture*, OA): la trasmittanza in

²La normalizzazione è fatta al valore di trasmittanza del campione in condizioni di bassa intensità, cioè in regime lineare.

funzione di z è simmetrica rispetto al fuoco e presenta un massimo in caso di β negativo ed un minimo se $\beta > 0$.

Con il setup di misura usato in questo lavoro di tesi, dopo aver attraversato il campione il fascio viene diviso da un beam-splitter in modo che in una sola acquisizione sia possibile misurare la trasmittanza in entrambe le configurazioni (OA e CA): β viene ricavato dalle misure a diaframma aperto ed è utilizzato per determinare n_2 . La funzione utilizzata per fittare le curve di trasmittanza è [15, 55]:

$$T = 1 + \frac{(1-S)^\mu \sin \xi}{S(1+x^2)} \Delta\Phi_0 - \frac{1-(1-S)^\mu \cos \xi}{S(1+x^2)} \Delta\Psi_0 \quad (3.6)$$

dove

$$\mu = \frac{2(x^2 + 3)}{x^2 + 9} \quad (3.7)$$

$$\xi = -\frac{4x \ln(1-S)}{x^2 + 9} \quad (3.8)$$

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \quad (3.9)$$

$$\Delta\Psi_0 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \beta I_0 L_{eff} \quad (3.10)$$

$x = z/z_0$ è il parametro adimensionale che indica la posizione del campione lungo l'asse di propagazione del fascio (rispetto al fuoco posto all'origine), I_0 è l'intensità del fascio nel fuoco della lente sull'asse. $L_{eff} = [1 - e^{-\alpha_0 L}] / \alpha_0$ è la *lunghezza efficace* del campione (con L lunghezza reale ed α_0 il coefficiente di assorbimento lineare), S la trasmittanza lineare dell'apertura $S = 1 - e^{-2r_a^2/w_a^2}$ (con r_a raggio dell'apertura e w_a raggio del fascio sul piano dell'apertura), $\Delta\Phi_0$ è lo shift di fase sull'asse e $\Delta\Psi_0 = \text{Im}(\chi^{(3)}) / \text{Re}(\chi^{(3)}) \Delta\Phi_0$.

Per le misure OA $S = 1$ e l' Eq. (3.6) si semplifica in:

$$T_{OA} = 1 - \frac{1}{1+x^2} \Delta\Psi_0 = 1 - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{2\sqrt{2}(1+x^2)} \quad (3.11)$$

Operativamente si sfrutta quest'ultima relazione per ricavare β dalle curve a diaframma aperto e per fissare altri parametri che compaiono in Eq. (3.6), la quale verrà poi usata per determinare n_2 dalle curve a diaframma chiuso. Si è scelto questo procedimento per minimizzare il numero di parametri liberi ed aumentare così significativamente la stabilità della procedura di fit [15].

3.4.2 Apparato sperimentale

L'apparato sperimentale usato per le misure z -scan effettuate nell'ambito di questo lavoro di tesi è mostrato schematicamente in Fig. (3.12). Gli elementi numerati riportati in figura sono:

- 1 Laser impulsato Leopard utilizzato per pompare l'amplificatore ottico parametrico. impulsi della durata inferiore ai 20 ps e tasso di ripetizione di 10 Hz;
- 2 Amplificatore ottico parametrico Topas per l'emissione di un fascio laser alla lunghezza d'onda desiderata nell'intervallo VIS/NIR: 417 – 2400 nm;

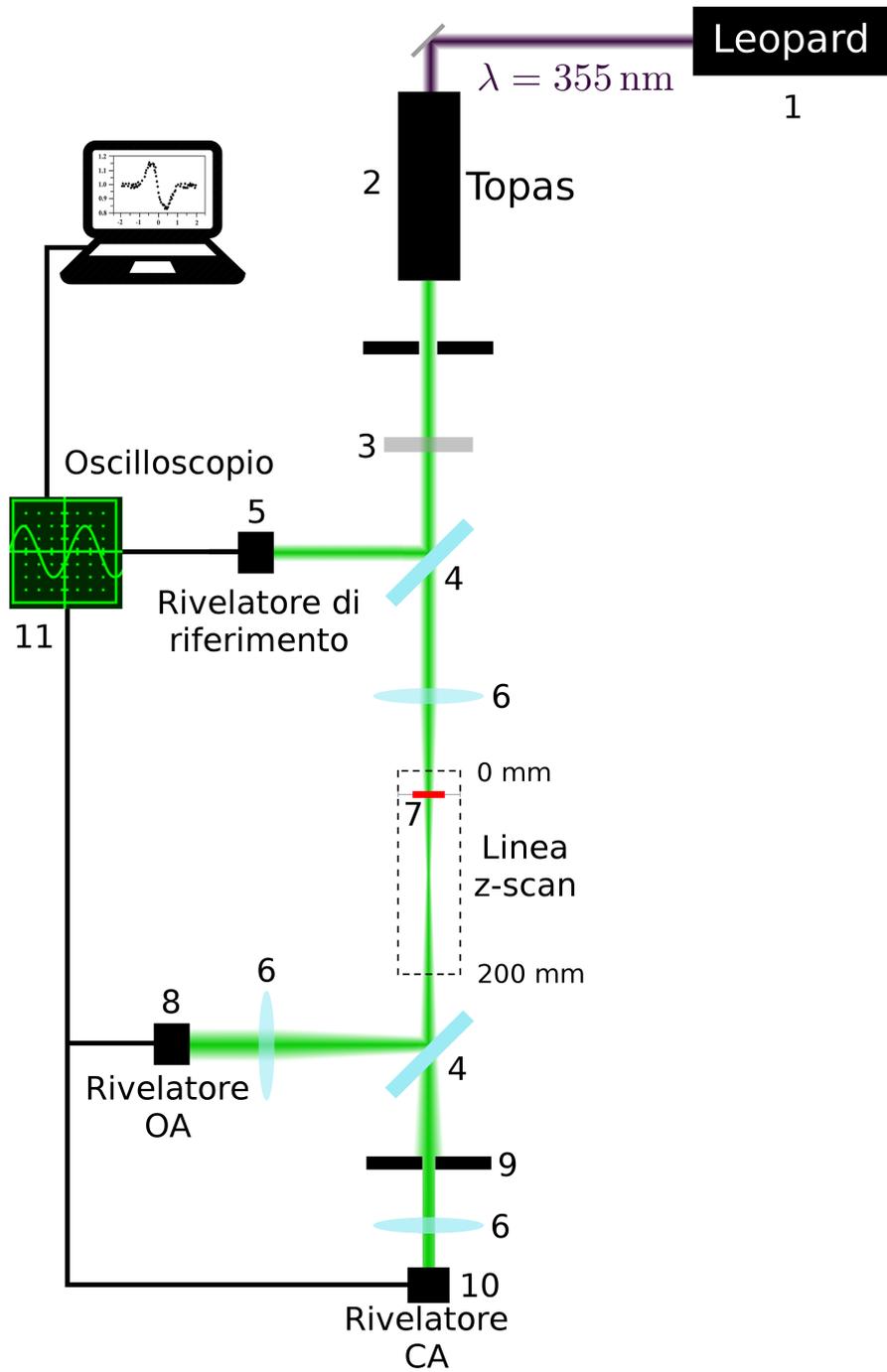


Figura 3.12: Schema dell'apparato sperimentale utilizzato per le misure *z-scan*.

- 3 Filtro attenuatore (*optical density*, OD) per variare l'intensità incidente sul campione;
- 4 Beam-splitter;
- 5 Rivelatore di riferimento utilizzato per conoscere istante per istante l'energia incidente sul campione;
- 6 Lente convergente;
- 7 Campione;
- 8 Rivelatore per le misure in configurazione a diaframma aperto;
- 9 Diaframma;
- 10 Rivelatore per le misure in configurazione a diaframma aperto;
- 11 Oscilloscopio digitale Tektronix TDS 7104.

Il laser Leopard Il laser utilizzato in questo lavoro di tesi è un Nd:YAG (*neodimium doped yttrium aluminum garnet*) ovvero un laser a stato solido in cui il mezzo attivo è un granato di ittrio ed alluminio ($Y_3Al_5O_{12}$) drogato con neodimio. È un laser impulsato con impulsi della durata di circa 20 ps e frequenza di ripetizione di 10 Hz. Il laser emette alla lunghezza d'onda fondamentale di 1064 nm ed è dotato di moduli per la generazione della seconda armonica (532 nm) e della terza armonica 355 nm. In questo lavoro di tesi si è utilizzata la terza armonica del laser (impulsi di ~ 11 mJ di energia) per pompare un amplificatore ottico parametrico (OPA) che emette poi il fascio laser (a lunghezza d'onda variabile nel visibile e nel vicino infrarosso) utilizzato per le misure di *z-scan*.

La tecnica utilizzata affinché un laser emetta un fascio impulsato con impulsi ultra-corti (durata dalle decine di ps a qualche fs) prende il nome di *mode-locking*. Come noto all'interno di una cavità laser possono esistere solo onde elettromagnetiche di determinata frequenza: i modi longitudinali. Le fasi relative tra di essi sono, generalmente, casuali e questo porta ad un valore variabile nel tempo del campo elettrico totale, con conseguente variabilità temporale dell'intensità emergente. Se i modi sono molto numerosi e non hanno tra loro alcuna relazione di fase, la loro sovrapposizione porta ad interferenza distruttiva. Se invece la relazione di fase tra i modi è definita e fissa, vi è tra essi interferenza costruttiva che dà origine ad impulsi di grande intensità, tanto più brevi in durata quanti più modi sono costretti in fase (*mode-locked*). In condizioni di *mode-locking* il laser emette un treno di impulsi temporalmente equispaziati di durata ultracorta.

Un selettore di impulsi permette poi di isolare dal treno prodotto il singolo impulso laser uscente. In particolare, per quanto riguarda il laser utilizzato in questa tesi l'agganciamento in fase dei modi è realizzato grazie alla presenza in cavità di una cella contenente un mezzo colorante che agisce da assorbitore saturabile (*mode-locking passivo*). In Fig. (3.13) è mostrato il treno di impulsi prodotto (registrato con un oscilloscopio digitale).

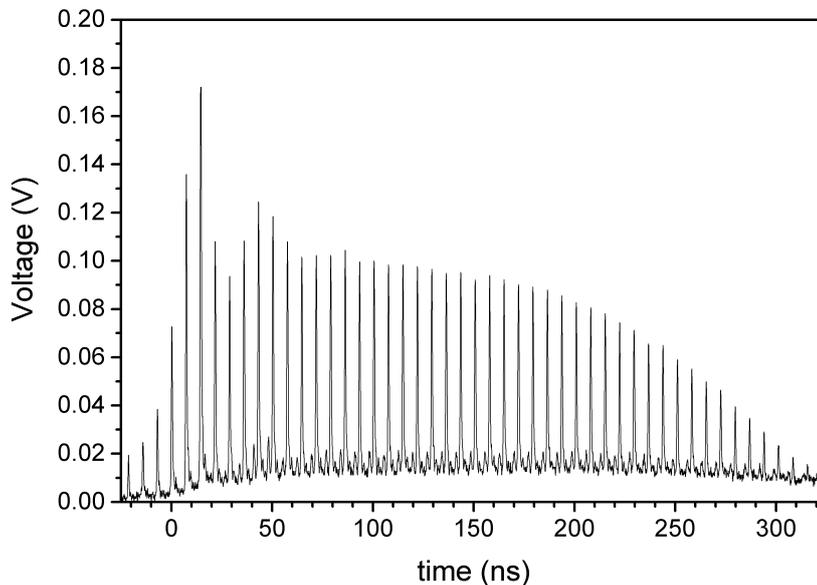


Figura 3.13: Treno di impulsi prodotti dal laser Leopard utilizzato in questo lavoro di tesi. L'impulso è selezionato tra quelli nella regione di plateau (tra 60 e 130 ns).

L'amplificatore ottico parametrico (OPA) Topas Il dispositivo che permette di convertire la terza armonica del laser Nd:YAG in una frequenza nel visibile o vicino infrarosso, variabile da 417 nm fino a 2400 nm è l'amplificatore ottico parametrico (*optical parametric amplifier*, OPA). Il cuore di questo dispositivo è un cristallo nonlineare birifrangente in cui si sfrutta il fenomeno di *difference frequency generation* (DFG): se su un tale cristallo incidono due onde di frequenza ω_3 (più alta e di grande intensità detta fascio di pompaggio) ed ω_1 (più bassa) ciò che accade è che in uscita si trova anche luce a frequenza $\omega_2 = \omega_3 - \omega_1$. L'idea alla base del fenomeno è che il primo fascio ecciti gli atomi del cristallo ad un livello virtuale la cui diseccitazione è stimolata dai fotoni di frequenza ω_1 . Ne segue che per tornare allo stato di partenza (generalmente il *ground state*) l'elettrone debba diseccitarsi tramite l'emissione di un fotone la cui frequenza è la differenza delle due frequenze incidenti. La situazione è mostrata schematicamente nella parte A di Fig. (3.14).

Il processo si realizza mediante passaggi multipli del fascio attraverso il cristallo nonlineare. Al primo passaggio il fascio di pompa (ω_3) genera un fascio a frequenza ω_1 per superfluorescenza. Nei passaggi successivi mentre il fascio a frequenza ω_3 viene depauperato, il secondo fascio viene amplificato ed il terzo a frequenza ω_2 viene generato ed amplificato. Nell'approssimazione di cristallo privo di perdite e per fasci di pompa intensi l'amplificazione degli altri due è esponenziale con lo spessore del mezzo [33]. Infatti quando all'interno del cristallo si genera il campo a frequenza ω_2 esso può a sua volta stimolare la diseccitazione dell'elettrone dal livello virtuale con conseguente emissione di un nuovo fotone a frequenza ω_1 : i due campi si amplificano a vicenda. Tipicamente il fascio a frequenza ω_1 viene indicato come *signal* e quello a ω_2 come *idler*.

Il range di frequenze che può essere coperto dall'amplificatore Topas e l'energia di output sono mostrati nella parte B di Fig. (3.14) dove viene mostrata

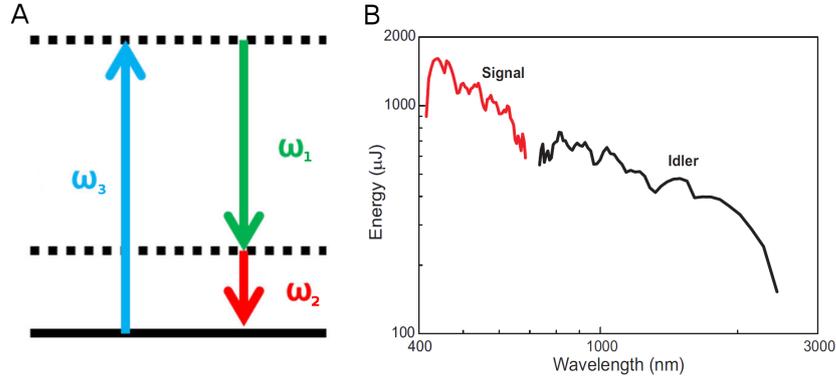


Figura 3.14: A: diagramma a livelli energetici che descrive il fenomeno di DFG. Le linee tratteggiate rappresentano livelli virtuali, quella continua il *ground state*. B: energia dell'impulso emessa in funzione della lunghezza d'onda dall'amplificatore ottico parametrico Topas pompato dalla terza armonica del laser Nd:YAG.

anche la regione coperta dal fascio *signal* e quella coperta dall'*idler*.

La frequenza del fascio *signal* (ω_1) è regolata agendo sull'angolo di rotazione (e quindi sulla condizione di *phase-matching*) del cristallo nonlineare; la frequenza dell'*idler* (ω_2) è quindi univocamente determinata dalla condizione $\omega_2 = \omega_3 - \omega_1$.

3.4.3 Procedura di analisi dati

Una caratteristica importante dell'amplificatore ottico parametrico TOPAS usato è che i fasci generati (*signal* e *idler*) sono perfettamente collimati e possono essere selezionati per mezzo di filtri spettrali. È stato quindi possibile cambiare la lunghezza d'onda del fascio usato per le misure di *z-scan* senza modificare la condizione di allineamento.

Durante una singola scansione l'intensità del fascio laser viene registrata con tre rivelatori posti prima della lente convergente e a valle del campione sia in configurazione CA che OA. Il primo rivelatore (numero 5 in Fig. (3.12)) misura l'intensità di riferimento: dividendo i valori CA ed OA per questo valore si ricava l'intensità effettiva che istante per istante incide sul campione e quindi le trasmittanze $T(z)$ in configurazione a diaframma chiuso ed a diaframma aperto. Questi dati vengono successivamente normalizzati dividendo le curve per i valori di trasmittanza del campione misurati lontano dal fuoco della lente (in regime lineare). Si ottengono così le curve di trasmittanza normalizzata.

Una volta corretti i dati si può procedere al fitting delle curve per mezzo del software Origin Pro. La funzione utilizzata è la seguente:

$$T = 1 + a_0 \left[\frac{(1 - S)^\mu \sin \xi}{S(1 + x^2)} \right] + \left[\frac{b_1}{1 + \frac{c_1}{1+x^2}} + \frac{b_2}{1 + \frac{c_2}{1+x^2}} \right] \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{1 - (1 - S)^\mu \cos \xi}{S(1 + x^2)} \quad (3.12)$$

Si tratta di una versione modificata dell' Eq. (3.6) in cui si tiene conto di diversi aspetti: il parametro $x = (z - z_f)/z_0$ tiene conto del fatto che il fuoco non è

posto all'origine dell'asse z ma si trova nella posizione z_f . Il parametro a_0 è legato all'indice di rifrazione nonlineare dalla relazione:

$$a_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \quad (3.13)$$

Per quanto riguarda la componente di assorbimento nonlineare, invece, studi precedenti [15, 56] su sistemi simili a quelli studiati in questo lavoro di tesi hanno mostrato che talvolta i dati sperimentali non possono essere fittati assumendo un valore di β costante ma si deve invece assumere un'ulteriore dipendenza del coefficiente di assorbimento nonlineare dall'intensità $\beta(I)$ (indice dell'attivazione di processi nonlineari di ordine superiore).

In generale quindi si è ipotizzato che β possa essere descritto dalla somma di due contributi:

$$\beta(I) = \frac{\beta_+}{1 + \frac{I}{I_{s+}}} + \frac{\beta_-}{1 + \frac{I}{I_{s-}}} \quad (3.14)$$

$\beta_+ > 0$ è il coefficiente di assorbimento nonlineare non saturato legato al processo di assorbimento saturabile inverso (RSA) e I_{s+} è la corrispondente intensità di saturazione, mentre $\beta_- < 0$ e I_{s-} sono il coefficiente di assorbimento nonlineare non saturato e l'intensità di saturazione associati a processi di assorbimento saturabile (SA). Ne segue che i coefficienti b non sono altro che:

$$b_1 = I_0 L_{eff} \beta_+ \quad ; \quad b_2 = I_0 L_{eff} \beta_- \quad (3.15)$$

mentre i coefficienti c tengono conto dell'intensità di saturazione dei fenomeni di SA e di RSA: $c = I_0 / I_s$.

Come accennato in precedenza l'Eq. (3.12) potrebbe essere usata per fittare direttamente le curve CA ricavando contemporaneamente i valori di a_0 , b_1 , b_2 , c_1 e c_2 . Tuttavia questa procedura aumenta sensibilmente l'errore con cui i parametri vengono determinati ed è quindi preferibile ridurre i gradi di libertà fittando prima le curve OA e fissando ai risultati ottenuti i corrispondenti parametri nel fit delle curve CA.

Alcuni parametri in Eq. (3.12) vengono inoltre fissati essendo noto il setup sperimentale. In particolare il *Rayleigh range* z_0 si ricava dalla lunghezza d'onda utilizzata secondo l'Eq. (3.5) mentre per il fit delle curve a diaframma aperto (OA) vale $S = 1$. La posizione del fuoco z_f viene mantenuta libera insieme ad uno dei due b . La scelta di quale dei due debba essere considerato come parametro rilevante (ponendo l'altro e il relativo parametro c a zero) dipende dal tipo di curva OA osservata. Ad esempio un picco nella trasmittanza indica che a dominare è il fenomeno SA e ciò comporta che sia b_1 che c_1 siano nulli. Viceversa una valle indica che è il processo RSA a prevalere. In ogni caso, trovata la posizione del fuoco, si esegue un nuovo fit in cui ad essere liberi sono solo un parametro b ed il suo corrispondente c .

Anche situazioni ibride possono essere presenti in cui si ha una diminuzione della trasmittanza ad intensità medie ed un aumento in prossimità del fuoco (o viceversa) in questo caso si parte cercando di fittare la curva nella parte centrale e si corregge poi liberando anche il secondo parametro b .

Una volta che le curve in configurazione *open-aperture* sono state fittate si ricava il valore di β e si procede in seguito al fit delle curve CA nelle quali i parametri ricavati vengono mantenuti fissi al valore appena determinato. Una volta trovata la curva che meglio interpola i dati il valore di n_2 è immediatamente noto da Eq. (3.13).

Capitolo 4

Risultati e discussione

4.1 Proprietà ottiche lineari

Dopo la sintesi di numerose maschere molto simili tra loro (come verificato tramite l'analisi dello spettro ottico, descritta nel capitolo 3) si procede con le deposizioni del metallo. Per questo lavoro di tesi sono stati utilizzati i due metalli che presentano le risonanze plasmoniche localizzate più intense, ovvero l'oro e l'argento. Le deposizioni sono state eseguite con due metodi differenti (evaporazione termica e *magnetron sputtering*) e lo spessore del metallo depositato è stato variato per sintetizzare campioni che presentassero nanostrutture di altezza differente. Viceversa la dimensione laterale a è fissata dal diametro delle nanosfere di polistirene della maschera che è stato mantenuto costante in tutti i campioni sintetizzati: $D = 522$ nm. Ricordando che vale $a = 3/2 (\sqrt{3} - 1 - 1/\sqrt{3}) D$ risulta che il lato dei nanoprismi è pari a ~ 120 nm.

Nell'ambito di questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati diversi campioni sia su substrati di silice (per la caratterizzazione ottica lineare e nonlineare) che su silicio (per lo studio della morfologia tramite microscopia elettronica a scansione). Per semplificare la discussione dei risultati ottenuti si è ritenuto conveniente raggruppare i campioni con caratteristiche analoghe in classi denominate con la lettera E (evaporazione) o S (*magnetron sputtering*) seguita da un numero arbitrario. In Tab. (4.1) si riportano le diverse classi indicando il tipo di metallo depositato, le condizioni di deposizione e l'altezza media sul substrato h . Non tutti i campioni riportati sono stati trattati termicamente ma alcuni di essi sono stati utilizzati per indagare l'importanza delle condizioni di lavoro durante le deposizioni o per confrontarne le caratteristiche al variare della tecnica di deposizione.

4.1.1 Array ottenuti per evaporazione termica

Evoluzione con il trattamento termico I campioni della classe E1 sono array bidimensionali di nanoprismi a base triangolare la cui altezza risulta $h = 29 \pm 1$ nm. Quattro di essi sono stati trattati termicamente alle quattro temperature di 200 °C, 300 °C, 400 °C, 800 °C per un'ora in aria. Il trattamento è stato effettuato per ogni temperatura su una coppia di campioni, uno fatto su silice ed uno su silicio. Per evitare sbalzi termici ai campioni, inserimento ed

Tabella 4.1: La tabella mostra il nome dato alla classe di campioni, la tecnica di deposizione, il tipo di metallo depositato, la pressione P nella camera, la corrente i sul crogiolo (solo per i campioni sintetizzati tramite evaporazione) e l'altezza media sul substrato h . Le altezze sono state ottenute da misure AFM tramite l'analisi dei profili e gli errori sull'altezza sono stati assunti come la σ della relativa distribuzione gaussiana.

Classe di campioni	Metallo	Pressione P (mbar)	Corrente i (A)	Altezza h (nm)
E1	Au	$< 3.5 \times 10^{-5}$	24	29 ± 1
E2	Au	$< 3.5 \times 10^{-5}$	26	25 ± 1
E3	Au	10^{-4}	26	25 ± 2
E4	Ag	$< 3.5 \times 10^{-5}$	24	19 ± 1
E5	Ag	$< 3.5 \times 10^{-5}$	24	35 ± 1
E6	Ag	$< 3.5 \times 10^{-5}$	24	63 ± 2
E7	Ag	$< 3.5 \times 10^{-5}$	26	29 ± 1
E8	Ag	10^{-4}	24	26 ± 2
E9	Ag	10^{-4}	28	20 ± 2
S1	Au	5×10^{-3}		11 ± 1
S2	Ag	5×10^{-3}		12 ± 1

estrazione vengono eseguiti in cinque minuti. Lo spettro ottico e le immagini SEM sono state quindi acquisite ed i risultati sono riassunti in Fig. (4.1)

Come si nota dalle immagini SEM i campioni trattati termicamente a temperature crescenti mostrano una progressiva sfericizzazione delle nanostrutture, mantenendo allo stesso tempo una distribuzione ordinata a reticolo esagonale. Infatti, così come una goccia d'acqua su una superficie idrofoba tende ad assumere una forma sferica (tanto più sferica quanto più è idrofoba la superficie) così fa una goccia di metallo fuso su una superficie opportuna. Alla base di questo fenomeno vi è la tendenza del sistema goccia-substrato a ridurre la propria energia potenziale e per farlo gli atomi (o le molecole) tendono a stringere il maggior numero possibile di legami con conseguente diminuzione del rapporto superficie/volume. La forma sferica riflette questa tendenza essendo la sfera il solido con rapporto superficie/volume minore. Questa proprietà dei liquidi bulk diventa ancora più evidente alla nanoscala tanto da essere verificabile anche in particelle solide, in quanto a fondere è solo la superficie della nanostruttura [57]. Infatti, come noto, il fenomeno della *depressione del punto di fusione* permette alle nanostrutture di transire allo stato liquido anche per temperature di centinaia di gradi inferiori a quella di fusione del bulk. Una conseguenza di questo fenomeno è la riduzione dell'area di contatto tra le nanoparticelle ed il substrato su cui sono depositate, quando il campione è posto ad una temperatura sufficientemente alta.

A seguito dei trattamenti termici le nanoparticelle tendono a sfericizzare tanto di più quanto più è alta la temperatura di annealing. Osservando le immagini SEM dei nanotriangoli in Fig. (4.1) si nota come al crescere della temperatura i vertici comincino a ritirarsi in quanto, risultando fusi, la tensione superficiale tende a distribuirli in modo più omogeneo intorno alla nanostruttura solida ed in particolare sopra di essa. Un altro effetto, ben visibile in tale

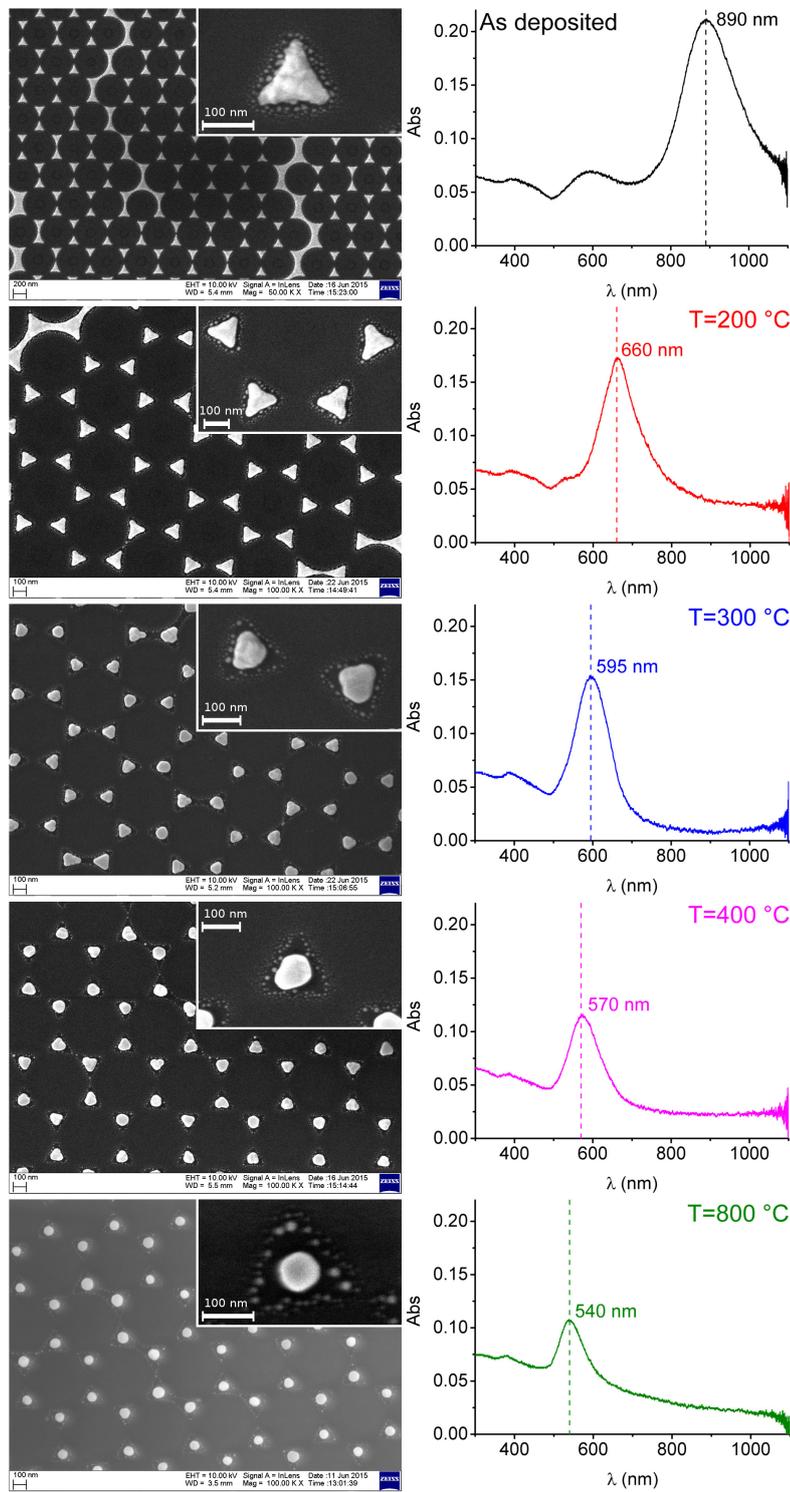


Figura 4.1: Immagini SEM e spettri ottici di quattro campioni d'oro trattati termicamente alle temperature indicate e di quello *as-deposited* (classe E1: altezza $h = 29 \pm 1$ nm evaporati con $P < 3.5 \times 10^{-5}$ mbar e corrente $i = 24$ A).

Tabella 4.2: La tabella mostra la temperatura di annealing, l'altezza h e l'area di contatto col substrato A dei campioni d'oro trattati termicamente. Le altezze sono state determinate tramite l'analisi dei profili di misure AFM, le aree per mezzo di una maschera a saturazione di grigi. Gli errori sull'altezza e sull'area sono stati assunti come la σ della relativa distribuzione.

Classe di campioni	Temperatura T ($^{\circ}\text{C}$)	Altezza h (nm)	Area A (10^3nm^2)
E1	As deposited	29 ± 1	9.5 ± 1.0
	200	35 ± 2	9.0 ± 0.7
	300	42 ± 5	7.9 ± 1.0
	400	38 ± 5	7.4 ± 0.9
	800	49 ± 8	5.0 ± 0.7

immagine è la riduzione della rugosità superficiale, già osservata in altri lavori [58].

Come conseguenza del processo di sfericizzazione, l'area di contatto tra nanostruttura e substrato cala mentre cresce l'altezza media come riportato in Tab. (4.2) e come immediatamente visibile in Fig. (4.2).

Una seconda conseguenza del trattamento termico è il blueshift del picco di estinzione come si vede dagli spettri ottici riportati in Fig. (4.1) (grafici a destra). Ciò è dovuto ad un doppio effetto: da una parte l'area di contatto col substrato è diminuita dall'altro l'altezza delle nanostrutture è aumentata. Entrambi questi andamenti diminuiscono l'*aspect ratio* delle nanoparticelle (lo avvicinano all'unità) e ciò, come previsto teoricamente, comporta un blueshift della frequenza della SPR [29]. Si assiste inoltre ad una diminuzione dell'intensità di assorbimento dovuta anch'essa alla riduzione dell'area che porta ad una minor occupazione della superficie totale da parte del metallo. Oltre a questo anche la sezione d'urto di estinzione risulta diminuita essendo inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda.

Come si nota dalle immagini SEM ed in particolare dagli inset ad alti in-

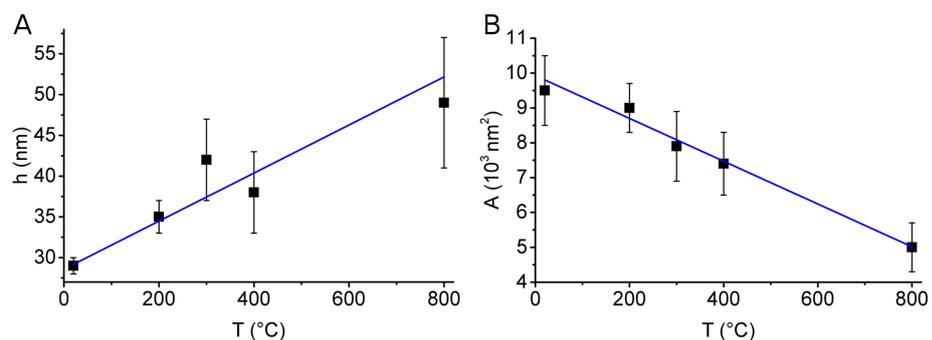


Figura 4.2: I grafici mostrano l'andamento crescente dell'altezza (A) e decrescente dell'area di contatto con substrato (B) in funzione della temperatura di annealing delle nanostrutture di Au mostrate in Fig. (4.1). In blu sono riportate anche le rette che meglio interpolano i dati.

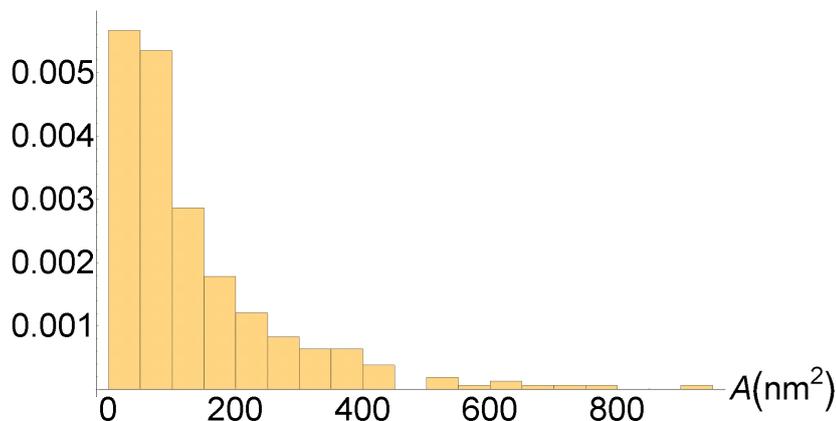


Figura 4.3: Istogramma normalizzato che mostra la distribuzione normalizzata dell'area di contatto con il substrato dei nanosatelliti presenti intorno alle nanostrutture principali del campione d'oro trattato ad 800 °C.

grandimenti, oltre alla nanostruttura principale sono presenti anche della nanostrutture molto più piccole disposte intorno ad essa che prendono il nome di nanosatelliti. Al crescere della temperatura di trattamento anche i nanosatelliti hanno subito sfericizzazione ed il loro numero si è notevolmente ridotto a causa della loro aggregazione, con conseguente aumento delle dimensioni medie. Peculiare è invece il fatto che essi non hanno modificato la loro posizione per nessuna delle temperature esplorate rimanendo disposte lungo i lati di un triangolo che presenta una distanza tra il punto medio dei lati e il centro della nanostruttura principale pari 76 ± 6 nm. La stima delle dimensioni dei nanosatelliti nel campione *as-deposited* non è stata possibile a causa del loro numero e delle loro ridotte dimensioni. Viceversa la distribuzione ottenuta per i nanosatelliti presenti nel campione trattato ad 800 °C è mostrata in Fig. (4.3)

Per confrontare il comportamento ottico e morfologico dei nanoarray al variare della composizione chimica delle nanostrutture sono stati sintetizzati dei campioni di nanoprismi di argento di altezza $h = 35 \pm 1$ nm (confrontabile con quella dei nanoprismi d'oro). Le temperature dei trattamenti termici eseguiti su questi campioni (classe E5 in Tab. (4.1)) sono inferiori a quelle dei trattamenti eseguiti sulla classe precedente poiché, a causa della maggiore mobilità dell'argento, ci si aspetta che la sfericizzazione avvenga a temperature più basse. Ciò è stato verificato, come è possibile vedere in Fig. (4.4).

In effetti già a 200 °C le nanostrutture hanno area di contatto con il substrato di forma circolare, mantenuta anche a 300 °C. Viceversa il campione trattato a 400 °C comincia a mostrare evidenti i segni della separazione delle nanostrutture: come si vede nell'inset relativo a $T = 400$ °C dalla nanoparticella principale si sta separando una nanostruttura sferica di piccole dimensioni. Le temperature esplorate per l'argento risultano quindi (in proporzione) più alte rispetto a quelle a cui è stato sottoposto l'oro e ciò permette l'attivazione di effetti differenti che si riflettono in un comportamento diverso del picco plasmonico. Quest'ultimo infatti si sposta verso il blu fino alla completa sfericizzazione, a causa della diminuzione dell'aspect ratio. A temperature più alte si nota però un redshift la cui interpretazione non risulta immediata. Inoltre, a differenza di quanto visto

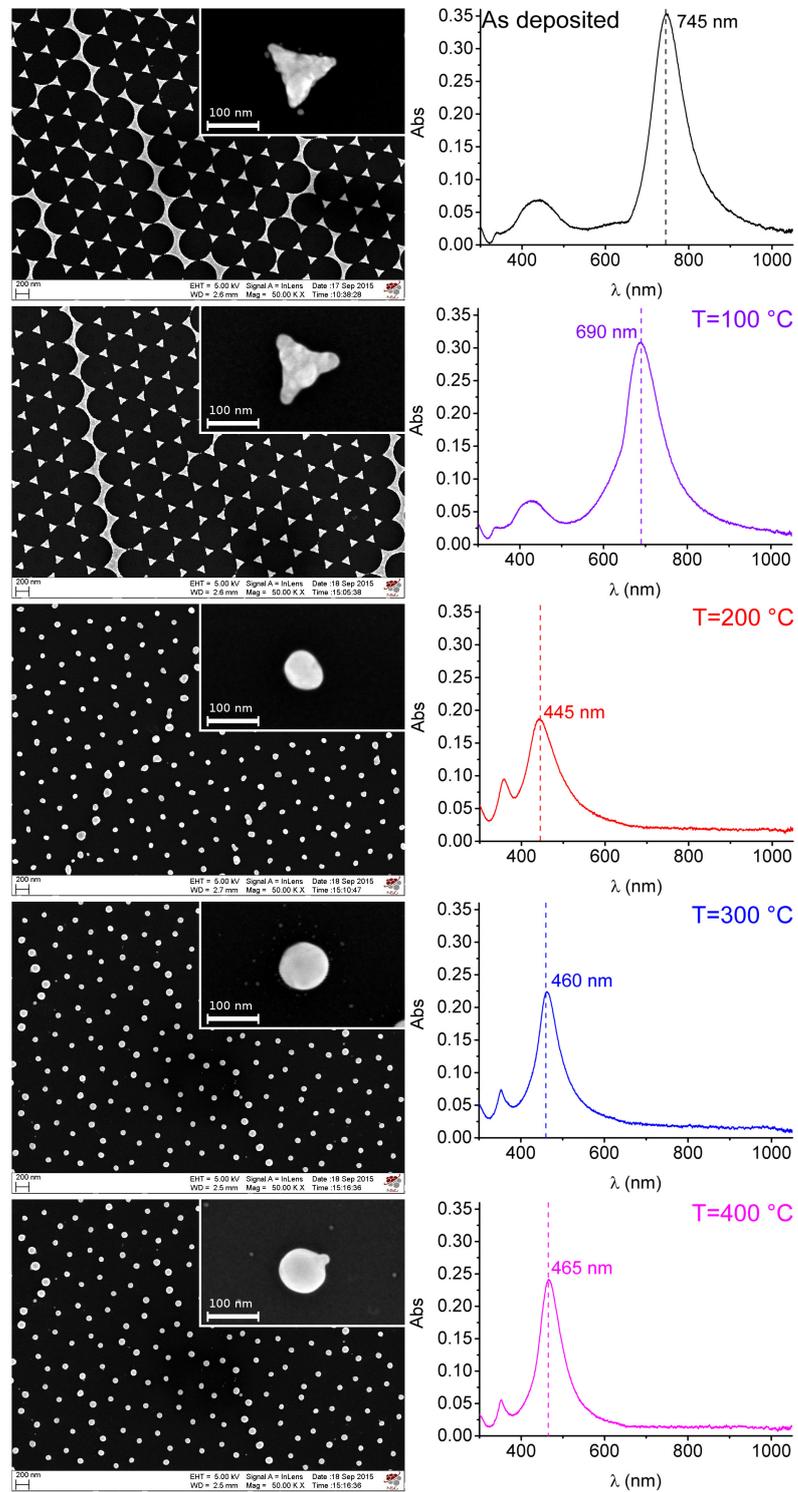


Figura 4.4: Immagini SEM e spettri ottici di quattro campioni d'argento trattati termicamente alle temperature indicate e di quello *as-deposited* (classe E5: altezza $h = 35 \pm 1$ nm evaporati con $P < 3.5 \times 10^{-5}$ mbar e corrente $i = 24$ A).

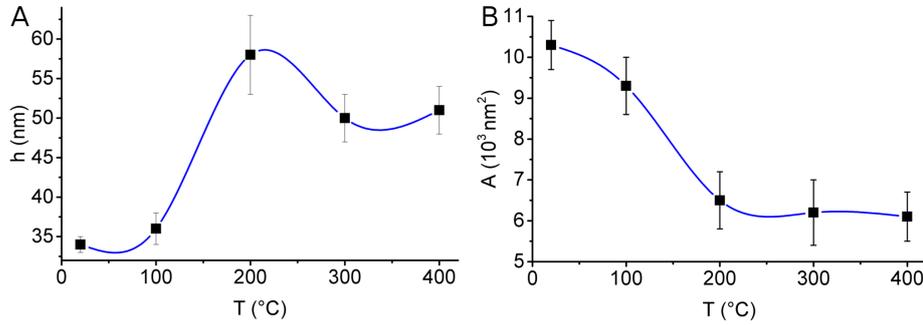


Figura 4.5: I grafici mostrano l'andamento dell'altezza (A) e dell'area di contatto con il substrato (B) in funzione della temperatura di annealing delle nanostrutture di Ag mostrate in Fig. (4.4) (campioni della classe E5). Si noti come il comportamento risulta diverso rispetto ai campioni di nanoprismi d'oro (classe E1). Le curve blu tra i punti sono riportate per meglio visualizzare l'andamento qualitativo di altezza ed area ma non rappresentano in alcun modo un fit dei dati.

per i campioni d'oro, il picco plasmonico si alza e si stringe. Nel tentativo di spiegare questi risultati si consideri la Fig. (4.5) in cui sono mostrati l'andamento dell'altezza (A) e dell'area (B) in funzione della temperatura di trattamento. Si nota subito come l'altezza, superata la temperatura di 200 °C (che corrisponde alla completa sfericizzazione), cominci a diminuire restando circa costante tra 300 e 400 °C. In modo speculare l'area di contatto con il substrato non decresce in modo evidente superata la temperatura di 200 °C: sembra rimanere costante. La decrescita dell'altezza tra 200 e 300 °C unita alla lieve decrescita dell'area di contatto tra le nanostrutture ed il substrato sembra indicare una perdita di metallo (evaporato durante il trattamento termico) che può spiegare il redshift del picco plasmonico (l'aspect ratio aumenta essendo a quasi costante ed h decrescente). Viceversa il fatto che il picco si alzi e si stringa è dovuto ad una minor dispersione del raggio e dell'altezza delle strutture, come si vede dalla diminuzione dei relativi errori. I dati di temperatura, altezza ed area dei campioni trattati sono riportati in Tab. (4.3).

Tabella 4.3: La tabella mostra la temperatura di annealing, l'altezza h e l'area di contatto col substrato A dei campioni d'argento trattati termicamente. Le altezze sono state determinate tramite l'analisi dei profili di misure AFM, le aree per mezzo di una maschera a saturazione di grigi. Gli errori sull'altezza e sull'area sono stati assunti come la σ della relativa distribuzione.

Classe di campioni	Temperatura T (°C)	Altezza h (nm)	Area A (10^3 nm^2)
E5	As deposited	34 ± 1	10.3 ± 0.6
	100	36 ± 2	9.3 ± 0.7
	200	58 ± 5	6.5 ± 0.7
	300	50 ± 3	6.2 ± 0.8
	400	51 ± 3	6.1 ± 0.6

Come si vedrà successivamente in modo più approfondito la morfologia di un campione sintetizzato per evaporazione termica dipende fortemente da due parametri ovvero dalla pressione nella camera da vuoto e dalla corrente che percorre il crogiolo. In particolare alzando sia la pressione che la corrente la deposizione diventa più caotica in quanto aumenta sia l'energia cinetica degli atomi che gli urti che essi subiscono prima di raggiungere il campione. Ne segue che le nanostrutture ottenibili sono più rugose e di forma meno definita. Per dimostrarlo e per investigare l'evoluzione del picco plasmonico e della morfologia in condizioni di basso vuoto e di alta corrente una serie di campioni di nanoprisimi di argento (classe E9, di altezza $h = 20 \pm 2$ nm) è stata sintetizzata in tali condizioni e trattata termicamente a quattro diverse temperature. Ci si aspetta quindi che il comportamento della morfologia sia molto diverso ed anche variazioni dello spettro ottico sono possibili. Si è inoltre deciso di spingere la temperatura di trattamento fino ad 800°C per vedere qual è il comportamento dei sistemi a temperature così elevate.

Gli spettri ottici dei campioni sono riportati in Fig. (4.6) insieme alle immagini SEM delle nanostrutture. Si nota subito che il comportamento del picco plasmonico è simile ai campioni d'argento della classe E5 sintetizzati in condizioni ottimali di pressione ($P < 3.5 \times 10^{-5}$ mbar) e corrente ($i = 24$ A): all'aumentare della temperatura esso tende ad alzarsi e stringersi e ciò è dovuto alla formazione di nanostrutture sempre più monodisperse e di forma più regolare. Inoltre non subisce un semplice blueshift come si può vedere considerando i picchi dei tre campioni trattati a 200 , 300 e 400°C . Come in precedenza tale comportamento è legato al fatto che superati i 200°C il metallo comincia ad evaporare riducendo l'altezza delle nanostrutture ma lasciandone inalterata l'area di contatto con il substrato.

Già a 300°C le nanostrutture principali risultano completamente sferiche ed il numero di nanosatelliti è più ridotto e meno disperso in taglia: in parte si sono aggregati ed in parte sono evaporati.

Si noti poi che la nanocupola principale non si trova al centro della zona triangolare, ma risulta spostata: in conseguenza della loro morfologia le nanostrutture *as-deposited* erano spesso decentrate e di conseguenza lo risulta anche la nanocupola ottenuta in seguito ai trattamenti termici. Ciò non ha comunque effetto sul picco plasmonico esibito dall'array in quanto la distanza tra le nanocupole risulta sufficientemente elevata da poter trascurare le interazioni di *near-field*: non essendoci interazione tra le nanostrutture l'ordine spaziale non ha conseguenze sul picco di estinzione il quale dipende solo dalle caratteristiche delle singole nanostrutture.

Anche il campione trattato a 400°C mostra nanostrutture con base completamente circolare ed intorno alle quali non sono più presenti i nanosatelliti che sono completamente evaporati. A causa di ciò il picco risulta ancora più alto rispetto a quello del campione trattato a 300°C ed ancora più stretto. Inoltre il progressivo aumento dell'aspect ratio porta ad un ulteriore redshift.

Tale tendenza cambia passando da 400 ad 800°C . La temperatura esplorata è molto più alta di quella dei campioni della classe E5 e ciò permette l'indagine su effetti diversi. Infatti il picco plasmonico torna verso il blu, si stringe e si alza ulteriormente. Tale comportamento è dovuto ad una perdita di metallo così forte che a ridursi non è solo l'altezza, ma anche l'area di contatto delle nanostrutture con il substrato: l'aspect ratio ricomincia a calare ed anche il volume totale cala considerevolmente.

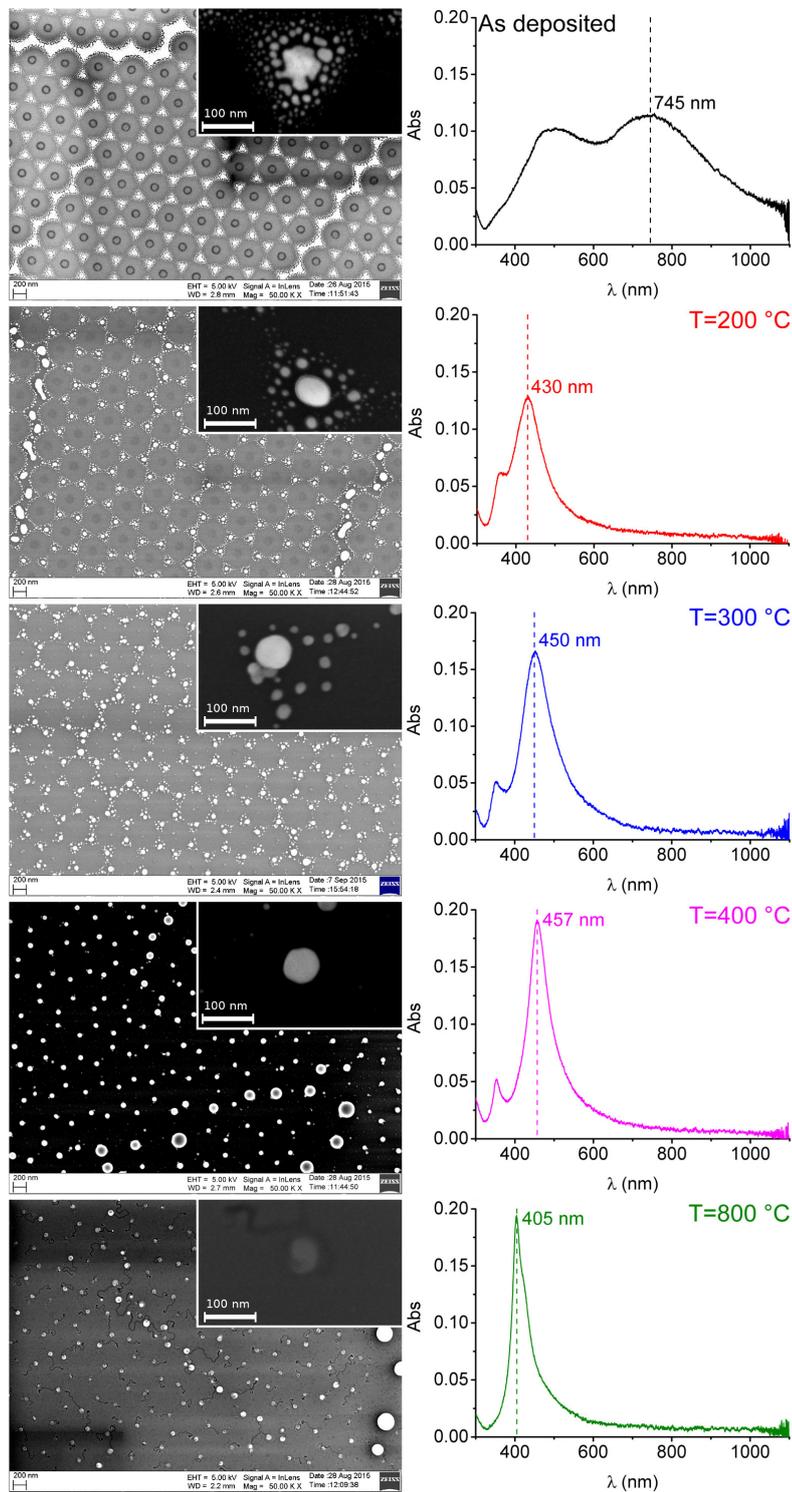


Figura 4.6: Immagini SEM e spettri ottici di quattro campioni d'argento trattati termicamente alle temperature indicate e di quello *as-deposited* (classe E9: altezza $h = 20 \pm 2$ nm evaporati con $P = 10^{-4}$ mbar e corrente $i = 28$ A).

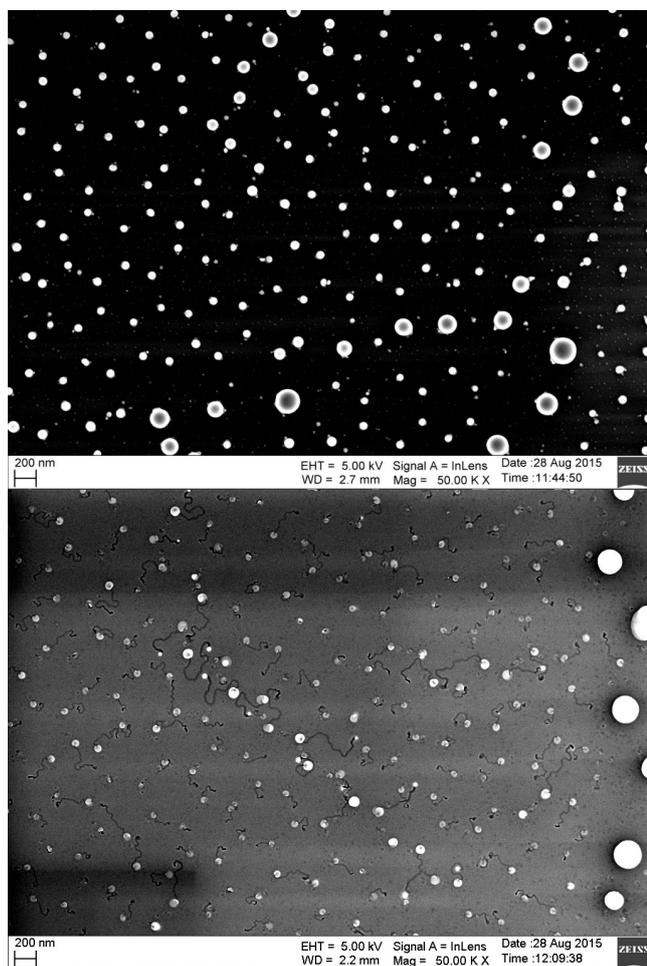


Figura 4.7: Immagini SEM dei due campioni trattati a 400 °C (in alto) ed 800 °C (in basso).

Nella parte alta di Fig. (4.7) è mostrata un'immagine SEM a bassi ingrandimenti in cui si può notare come l'ordine delle nanostrutture risulta alterato. Questo fatto non è stato osservato nei campioni precedentemente trattati in quanto esso è conseguenza della morfologia di partenza che mostrava nanostrutture decentrate. Con l'evaporazione dei nanosatelliti il disordine dell'array risulta più evidente.

Si noti poi la presenza di nanostrutture di dimensioni diverse: quelle più grandi sono il risultato della presenza dei difetti nella maschera colloidale mentre le più piccole sono dei nanosatelliti che si sono staccati dalla nanostruttura principale ed hanno iniziato a diffondere sul substrato senza avere il tempo di evaporare. Un ulteriore incremento della temperatura dovrebbe permettere la loro completa evaporazione ed infatti ciò è avvenuto quando il trattamento è stato eseguito ad 800 °C (parte bassa della Fig. (4.7)). In questa immagine è interessante notare le tracce lasciate sul substrato dalle nanostrutture che hanno diffuso su di esso. Ciò dimostra la mobilità molto più alta dell'argento sul silicio

rispetto all'oro che è alla base della forte perdita di volume osservata.

Infine si è deciso di indagare l'importanza della presenza dell'ossido di argento nel comportamento morfologico e del picco plasmonico del nanoarray di nanostrutture: una nuova serie di campioni di nanoprismi di argento di altezza pari a 29 ± 1 nm è stata sintetizzata e trattata termicamente in flusso d'azoto. Il flusso immesso nel forno utilizzato è stato 360 cc/min. I risultati di questi trattamenti sono mostrati in Fig. (4.8) ed evidenziano alcune differenze con i campioni molto simili della classe E5 (Fig. (4.4)) i quali sono stati evaporati con corrente leggermente più bassa e con altezza pari a 35 ± 1 nm. Una prima differenza è presente già a partire dalla struttura *as-deposited* che mostra la presenza di alcuni nanosatelliti di piccole dimensioni. La presenza di questi ultimi serve per verificare se l'atmosfera controllata è in grado di ritardare la loro evaporazione.

A differenza del set di campioni precedenti la quasi completa sfericizzazione non avviene a 200°C (in cui la forma è ancora irregolare), ma in modo analogo lo spostamento del picco è verso il blu solo fino a tale temperatura. Per temperature maggiori si ha un redshift dovuto alla perdita di metallo che fa decrescere l'altezza delle strutture allontanando quindi a/h dall'unità, anche se a diminuisce fino a 300°C (l'area di contatto con il substrato passa infatti da $(6.8 \pm 0.6) \times 10^3 \text{ nm}^2$ a $(5.0 \pm 0.5) \times 10^3 \text{ nm}^2$): la combinazione dei due effetti favorisce il redshift che però è meno marcato rispetto a quanto visto in precedenza. Viceversa tra 300 e 400°C il redshift è più evidente in quanto il metallo continua ad evaporare, con conseguente diminuzione dell'altezza, mentre a resta costante ($A = (5.0 \pm 0.6) \times 10^3 \text{ nm}^2$).

I risultati restano comunque molto simili a quanto visto in precedenza se non per un lieve shift dei processi a temperature più alte. Questa somiglianza di risultati sembra indicare che l'ossidazione superficiale sia avvenuta nonostante il flusso di azoto presente all'interno del forno. La causa di ciò può essere dovuta sia ad un flusso troppo basso che al delicato processo di estrazione. I campioni infatti sono stati portati dal centro del forno verso l'apertura d'uscita, zona in cui possono essere entrati in contatto con l'atmosfera esterna quando la loro temperatura era ancora troppo alta.

Tuttavia si nota che i nanosatelliti non sono evaporati a differenza di quanto avvenuto nel set di campioni d'argento trattato in precedenza e sintetizzato in basso vuoto ed alta corrente. Guardando l'inset relativo alla temperatura di 400°C in Fig. (4.6) e quello alla stessa T in Fig. (4.8) questo fatto risulta evidente. Ciò sembra indicare un qualche tipo di azione confinante dell'azoto durante il trattamento.

Per meglio comprendere il comportamento di questi campioni ed in particolare della presenza dell'ossido d'argento un modo di procedere potrebbe essere quello di aumentare il flusso ed estrarre la navicella porta-campioni in un tempo maggiore. Entrambi questi accorgimenti dovrebbero accentuare le differenze con i campioni trattati in aria. Tuttavia il tempo a disposizione non ha permesso di procedere con queste ulteriori analisi.

Shift del picco al variare dell'altezza dei nanoprismi Come è già stato detto e come è stato dimostrato da Mie con la sua teoria la diminuzione dell'*aspect ratio* di una nanostruttura comporta un aumento della frequenza della risonanza plasmonica localizzata di superficie. Se infatti si confronta lo

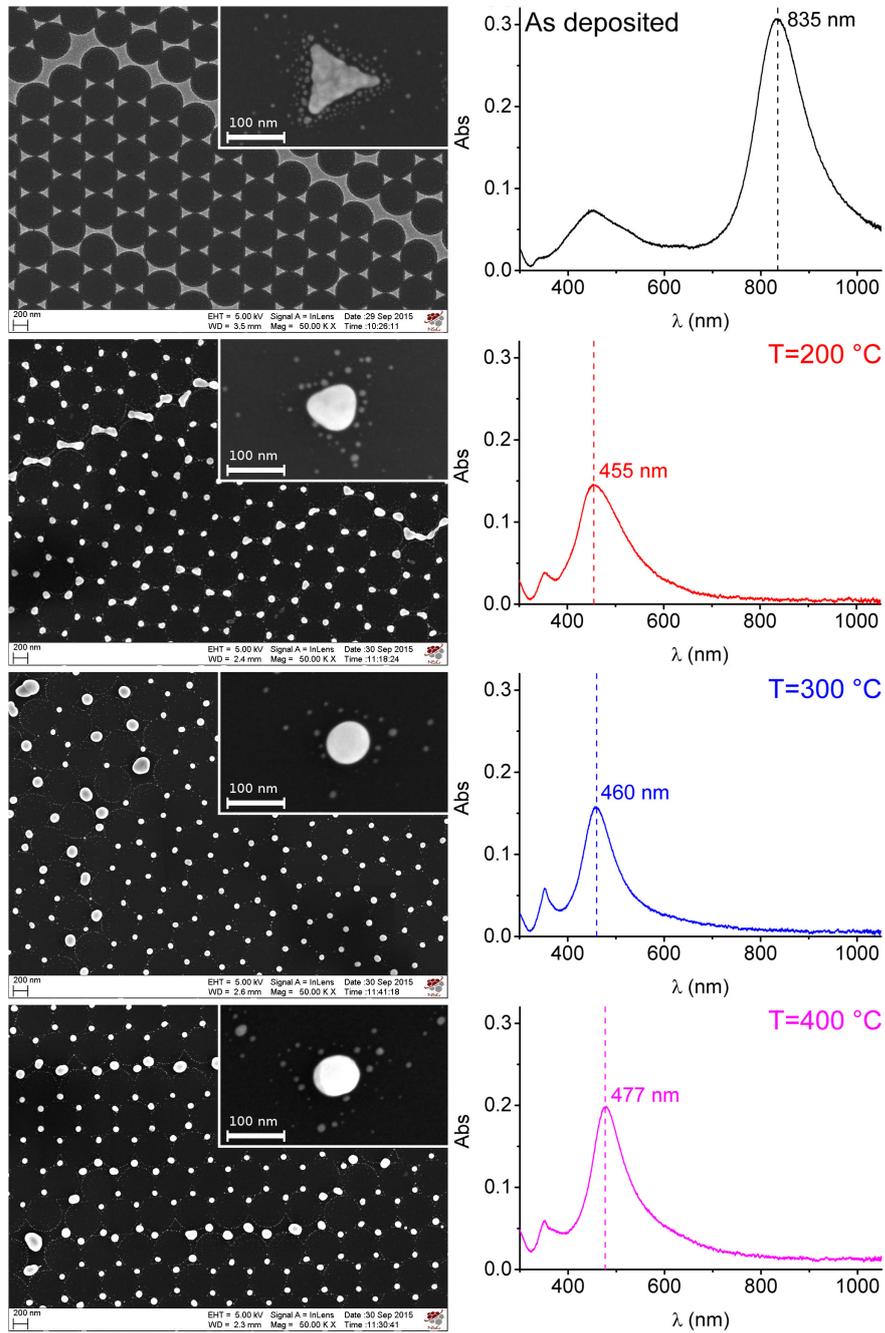


Figura 4.8: Immagini SEM e spettri ottici di quattro campioni d'argento trattati termicamente alle temperature indicate e di quello *as-deposited* (classe E7: altezza $h = 29 \pm 1$ nm evaporati con $P < 3.5 \times 10^{-5}$ mbar e corrente $i = 26$ A).

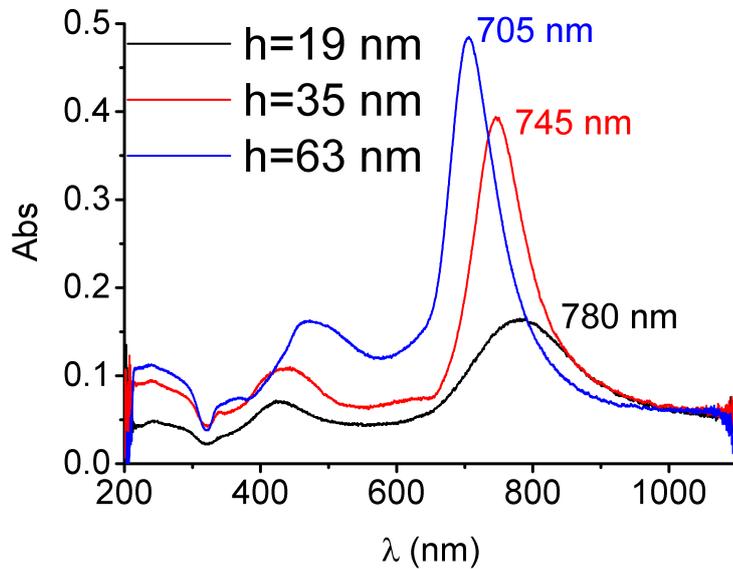


Figura 4.9: Spettri ottici di alcuni campioni di nanoprismi d'argento con lato di base $a = 119 \pm 7$ nm e di differenti altezze.

spettro di estinzione di una sfera con quello di un'ellissoide (a parità di volume) si nota chiaramente un redshift del picco plasmonico.

Il lato di base a dei nanoprismi sintetizzati in questo lavoro di tesi è determinato dal diametro delle nanosfere di polistirene usate per la maschera ($D = 522$ nm) e risulta teoricamente pari a 121 nm. Ciò significa che a è molto più grande dell'altezza delle nanostrutture (al massimo circa 60 nm) e quindi che l'*aspect ratio* (a/h) è maggiore di uno.

Segue quindi che aumentare h abbassa questo rapporto avvicinandolo all'unità con conseguente blueshift del picco plasmonico. Ciò è stato verificato sfruttando tre diversi campioni di nanoprismi d'argento di tre differenti altezze: $h = 19 \pm 1$ nm, $h = 35 \pm 1$ nm e $h = 63 \pm 2$ nm. Gli spettri ottici misurati sono mostrati in Fig. (4.9).

Si nota molto bene come il picco plasmonico si sposti verso il blu all'aumentare delle dimensioni della nanostruttura. Inoltre la maggior quantità di metallo presente ha come conseguenza un incremento dell'assorbanza totale ed anche questo può essere verificato facilmente in Fig. (4.9). In particolare l'aumento dell'estinzione totale nella regione ultravioletta dello spettro è conseguenza della maggior quantità di metallo presente: in questa regione avvengono le transizioni interbanda.

Differenze morfologiche ed ottiche con le condizioni di evaporazione

Si è ritenuto opportuno verificare la variazione della morfologia dei campioni al variare delle condizioni con le quali l'evaporazione termica viene eseguita. In particolare i due parametri che giocano un ruolo importante sono l'intensità della corrente che percorre il crogiolo e la pressione interna alla camera. Infatti una corrente più alta comporta che la temperatura raggiunta dal crogiolo per effetto Joule sia maggiore e ciò implica che il metallo evapori più velocemente

ed in modo caotico velocizzando la deposizione, ma peggiorando la collimazione del fascio. Viceversa una pressione troppo alta comporta che gli atomi del fascio possano subire urti con gli atomi residui nella camera da vuoto e che possano quindi incidere sul campione ad angoli diversi, di nuovo peggiorando la collimazione..

In particolare per l'oro questi problemi risultano più evidente in quanto, raggiunta la temperatura di fusione, esso tende a distribuirsi sul crogiolo piatto di tantalio, a differenza dell'argento che tende a compattarsi e ad assumere una forma più sferica. Ciò significa che la sorgente di evaporazione è molto lontana dall'ideale condizione puntiforme e che vi è quindi una grande dispersione nell'angolo di incidenza. Segue dunque che gli interstizi tra le nanosfere della maschera litografica vengano chiusi prima della fine della deposizione e che l'altezza massima delle nanostrutture sia minore di quella nominale di deposizione. L'evaporazione potrebbe dunque essere migliorata utilizzando un crogiolo di forma differente che riesca a mantenere l'oro confinato.

La chiusura degli interstizi è inoltre ritardata dove sono presenti i difetti di linea (essendo più grandi) e ciò comporta la presenza di una differenza di altezza tra i nanotriangoli isolati e quelli dei difetti.

Un'altra conseguenza dell'utilizzo di una corrente elevata è la maggior energia cinetica con la quale gli atomi di metallo raggiungono il substrato. Ciò implica che la nanostruttura ottenuta risulti più rugosa e frastagliata ed in linea di principio che possieda un maggior numero di nanosatelliti le cui dimensioni dovrebbero essere inoltre maggiormente disperse. Viceversa una bassa corrente di evaporazione dovrebbe generare nanostrutture più smussate e prive di satelliti. Gli stessi effetti possono essere causati da una pressione troppo alta all'interno della camera da vuoto.

Tutto ciò è stato verificato utilizzando tre campioni di argento le cui immagini SEM sono mostrate in Fig. (4.10) insieme ai rispettivi spettri ottici.

Dalle immagini SEM si nota chiaramente il differente aspetto delle nanostrutture. Per il terzo campione sia la corrente che il vuoto non erano in condizioni ottimali ed è stata così impedita la formazione stessa del nanoprismo in quanto gli interstizi sono stati chiusi quando l'altezza raggiunta era di appena 20 nm. Anche gli spettri ottici risultano molto differenti: mentre per il campione indicato con A è chiaramente visibile il picco plasmonico, per il terzo campione il picco è assente. In realtà la banda visibile è data dalla sovrapposizione dei picchi delle nanostrutture presenti le quali, essendo variabili in forma e dimensione, presentano le risonanze a differenti lunghezze d'onda. Il secondo campione presenta caratteristiche intermedie sia per quanto riguarda lo spettro che per la morfologia. Si noti comunque che per quest'ultimo la posizione del picco si trova molto spostata verso il rosso rispetto a quanto previsto per nanoprismi di quest'altezza. Una possibile spiegazione verrà data in seguito.

Un confronto analogo tra un campione evaporato a bassa pressione ed uno con pressione elevata (stessa corrente) è stato fatto nel caso di nanoprismi di Au: Fig. (4.11). L'altezza dei campioni mostrati risulta molto simile (pari a 25 ± 1 nm per il campione A e 25 ± 2 nm per il B) ma per il secondo lo spessore nominale di deposizione era di 70 nm: la cattiva collimazione ha impedito la crescita dell'altezza dei nanotriangoli.

Come nel caso dell'argento il campione evaporato in basso vuoto risulta avere un maggior numero di satelliti (la dimensione dei quali è fortemente variabile)

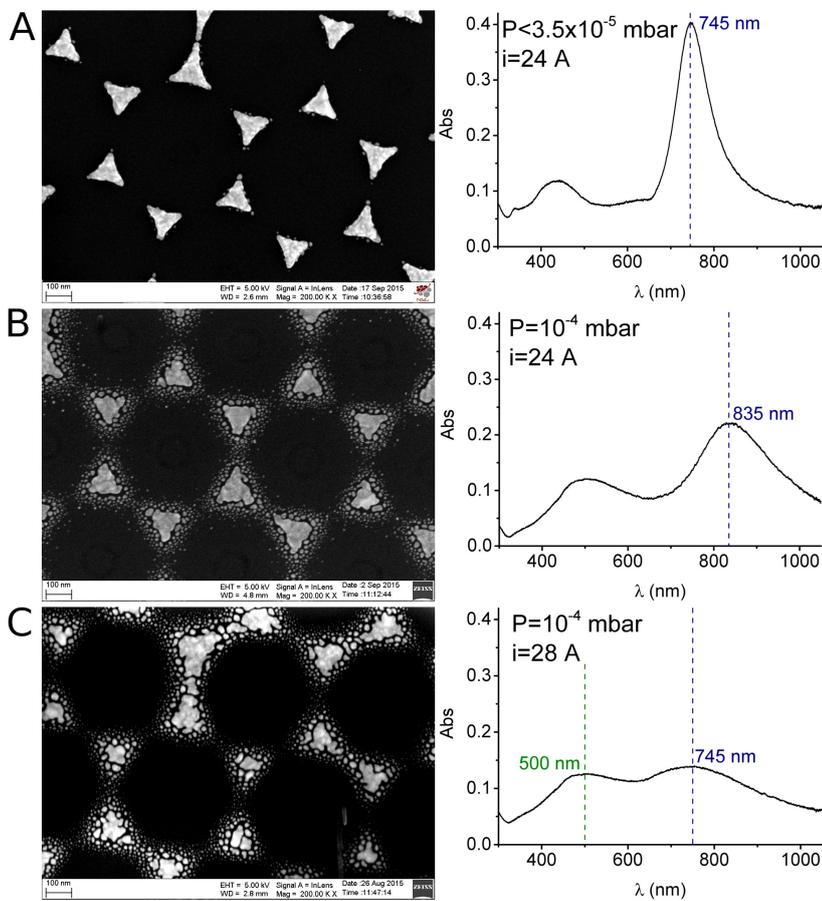


Figura 4.10: Immagini SEM e spettri ottici di tre campioni di nanoprismi d'argento evaporati in differenti condizioni di corrente e di pressione, ma con spessore nominale di deposizione molto simile. A: campione della classe E5 in cui l'altezza dei nanoprismi misurata risulta di 35 ± 1 nm. B: campione della classe E8 (bassa corrente, ma alta pressione) per il quale $h = 26 \pm 2$ nm. C: campione della classe E9 (alta corrente ed alta pressione) i cui nanoprismi hanno un'altezza di 20 ± 2 nm.

ed una rugosità più elevata. La corrente è stata invece mantenuta ad un valore ottimale e questo porta le nanostrutture centrali ad essere più simili a nanotriangoli con conseguente presenza di un picco plasmonico, sebbene molto allargato. Essendo l'altezza delle nanostrutture molto simile il picco si trova, per i due campioni, alla stessa lunghezza d'onda.

A differenza del campione d'argento evaporato con corrente elevata ed alta pressione in questo caso più che di una banda si può parlare di due picchi allargati. Il più alto a 950 nm è il picco principale dovuto ai nanotriangoli isolati e ciò è confermato dal fatto che si trova alla stessa lunghezza d'onda rispetto a quello dei campioni mostrati nel pannello A di Fig. (4.10). Il secondo si trova a circa 740 nm e risulta troppo intenso per poter essere attribuito ad oscillazioni multipolari della nuvola elettronica.

L'analisi delle immagini AFM può spiegare la presenza di questo doppio

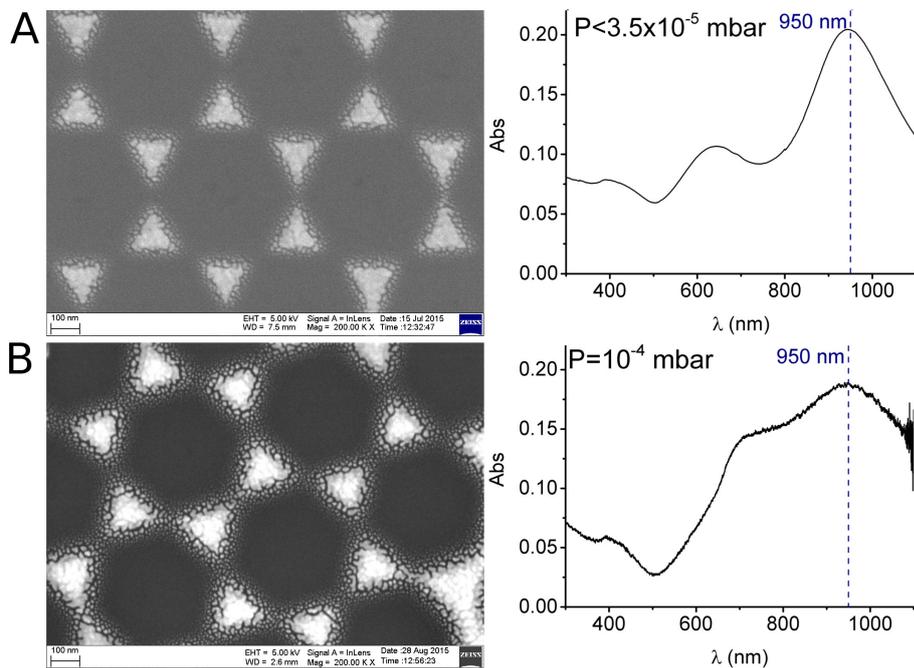


Figura 4.11: A: immagine SEM e spettro ottico di un campione di nanoprismi d'oro della classe E2 evaporato in buone condizioni di vuoto ($P < 3.5 \times 10^{-5}$ mbar) e di corrente, con altezza dei nanoprismi $h = 25 \pm 1$ nm. B: immagine SEM e spettro ottico di un campione di nanoprismi d'oro della classe E3 evaporato in basso vuoto ($P = 10^{-4}$ mbar), ma in buone condizioni di corrente. L'altezza dei nanoprismi stimata è $h = 25 \pm 2$ nm.

picco. I nanotriangoli misurati sono risultati infatti di altezza pari a 25 nm per entrambi i campioni: tali nanoprismi sono i responsabili della risonanza plasmonica principale. Viceversa il secondo picco a più alta frequenza può essere spiegato grazie alla presenza dei difetti di linea in cui i triangoli raggiungono invece i 40 nm.

Degradazione nel tempo Com'è noto l'argento tende ad ossidarsi a contatto con l'ossigeno dell'atmosfera e questo è vero non solo per il metallo bulk, ma anche particolarmente per le nanostrutture che tendono a deteriorarsi. Ciò può comportare un abbassamento, un allargamento ed un redshift del picco di risonanza. Si è dunque proceduto ad un'acquisizione sistematica degli spettri ottici di due campioni di nanoprismi d'argento per capire quanto questa degradazione possa influire sulle successive misure. Il risultato è mostrato in Fig. (4.12).

Per il campione mostrato nel pannello A il tempo di monitoraggio è stato di 20 giorni e si può notare uno spostamento verso il rosso del picco di circa 20 nanometri mentre la riduzione dell'altezza è circa 0.075, corrispondente al 31% dell'altezza originaria. L'acquisizione degli spettri è comunque cominciata diverse ore dopo l'evaporazione ed è quindi probabile che una parte consistente dell'ossidazione fosse già avvenuta.

Per il secondo campione il tempo di monitoraggio è stato di 42 giorni. Il redshift del picco non è avvenuto ed anzi si è verificato un leggero blueshift.

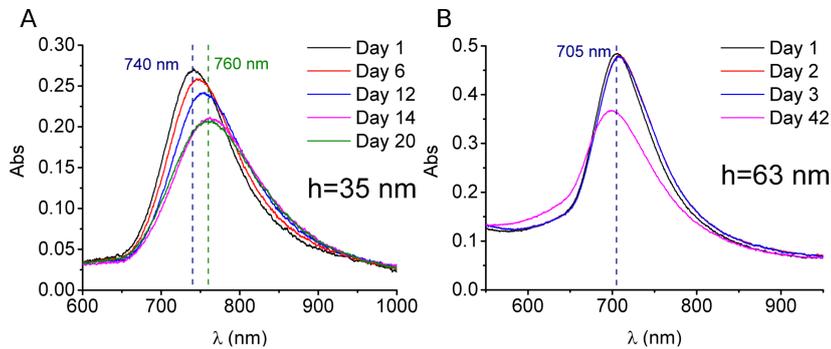


Figura 4.12: Spettri ottici al variare del tempo di due campioni d'argento (classe E5 ed E6) A: $h = 35 \pm 1$ nm. B: $h = 63 \pm 2$ nm.

L'altezza si è invece ridotta del 29%. In ogni caso è importante sottolineare che la presenza dell'ossido non altera la morfologia del campione (se non per un leggero arrotondamento delle punte dei triangoli).

4.1.2 Array ottenuti per sputtering

Oltre alla deposizione del metallo eseguita per mezzo dell'evaporazione termica alcuni campioni sono stati sintetizzati utilizzando anche la tecnica dello sputtering.

Come già spiegato, la deposizione eseguita in questo modo risulta più caotica non solo a causa della maggior energia cinetica posseduta dagli atomi, ma anche per il vuoto meno spinto presente in camera, necessario per l'accensione del plasma e per l'erosione del target. Come conseguenza ci si aspetta di avere nanostrutture più rugose rispetto a quelle ottenute per evaporazione ed inoltre l'altezza ottenibile è limitata superiormente. Le differenze ottiche e morfologiche che si ottengono tramite deposizione per evaporazione termica o per sputtering risultano evidenti in Fig. (4.13) dove sono mostrate le immagini SEM e gli spettri ottici di due campioni di nanoprismi d'argento con altezza rispettivamente pari a 19 ± 1 e 12 ± 1 nm (classe E4 ed S2).

Risulta evidente che le due morfologie sono molto differenti tra loro. I nanoprismi sintetizzati tramite evaporazione termica risultano meglio definiti ed il numero di nanosatelliti non è molto elevato. Si notano poi molto bene i buchi circolari lasciati dalle nanosfere di polistirene della maschera litografica nei punti in cui esse erano appoggiate al substrato. Tutto ciò è dovuto infatti all'elevata collimazione del fascio di deposizione ed alla bassa energia cinetica delle particelle che lo compongono. Diverso è il caso del campione sintetizzato per mezzo dello sputtering: non è visibile un vero e proprio nanoprisma in quanto si hanno agglomerati di strutture disposte in modo da formare un triangolo. I buchi lasciati dalla maschera non sono poi circolari in quanto l'alta energia cinetica con cui gli atomi del fascio di deposizione raggiungono il substrato permette loro di diffondere anche sotto le nanosfere di polistirene lasciando dei buchi la cui forma è esagonale. Questa irregolarità nella forma delle nanostrutture sintetizzate tramite sputtering si riflette in un picco plasmonico molto allargato come si può vedere in Fig. (4.13).

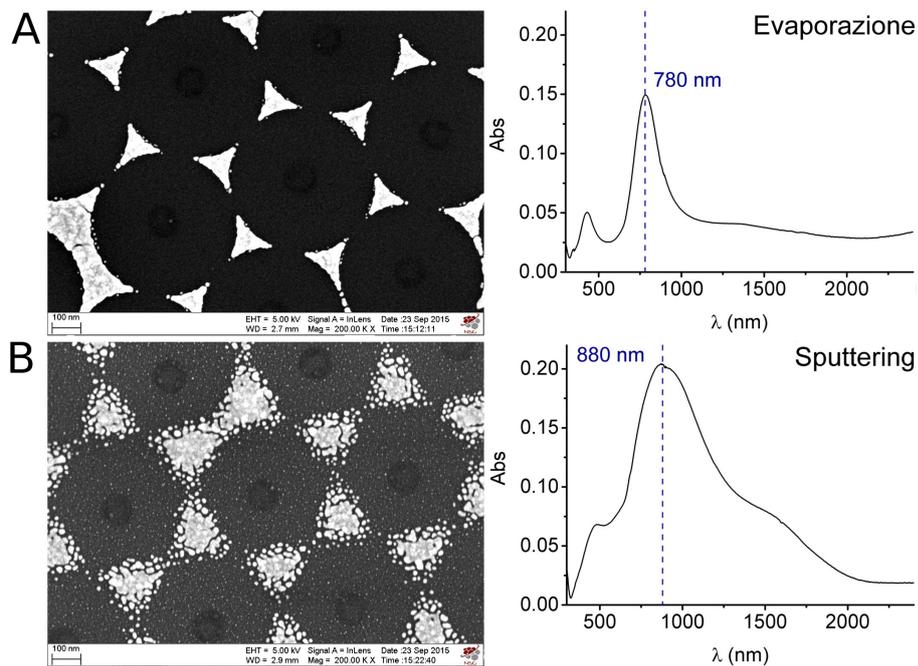


Figura 4.13: Spettri ottici ed immagini SEM che confrontano la morfologia e la risposta ottica ottenibili tramite le due diverse tecniche di deposizione del metallo (Ag). L'immagine A si riferisce al campione sintetizzato tramite evaporazione (classe E4: $h = 19 \pm 1$ nm) mentre l'immagine B a quello ottenuto per sputtering (classe S2: $h = 12 \pm 1$ nm).

Un secondo confronto tra le due tecniche di deposizione è stato fatto utilizzando l'oro ed i risultati sono mostrati in Fig.(4.14). Le differenze tra il campione di nanoprismi d'oro sintetizzato per evaporazione e quello sintetizzato per sputtering sono del tutto analoghe a quanto già visto per l'argento: il picco del primo è stretto e ben definito mentre il secondo presenta una risonanza plasmonica molto allargata. Dalle immagini SEM si nota poi come i nanoprismi sintetizzati per evaporazione siano molto ben definiti e con pochi nanosatelliti mentre in quelli ottenuti per sputtering la forma triangolare delle nanostrutture è accennata, ma il nanotriangolo è composto da una nanostruttura centrale molto irregolare circondata da un altissimo numero di nanosatelliti le cui dimensioni si riducono in modo abbastanza regolare mano a mano che ci si allontana dal centro della nanostruttura. Quest'ultimo effetto è più evidente nell'oro che nell'argento il quale presentava nanosatelliti di dimensioni mediamente maggiori e meno dispersi in taglia. Di contro le nanostrutture d'oro sintetizzate per sputtering hanno un aspetto più regolare di quelle d'argento le quali assomigliano a dei veri e propri agglomerati di nanosatelliti più che ad un'unica nanostruttura.

Trattamenti termici Come per l'evaporazione anche nel caso della deposizione tramite sputtering sono stati eseguiti dei trattamenti termici su alcuni campioni. Nella Fig. (4.15) sono riportati gli spettri ottici e le immagini SEM dei campioni di nanostrutture d'oro di altezza pari a 11 ± 1 nm (classe S1) trat-

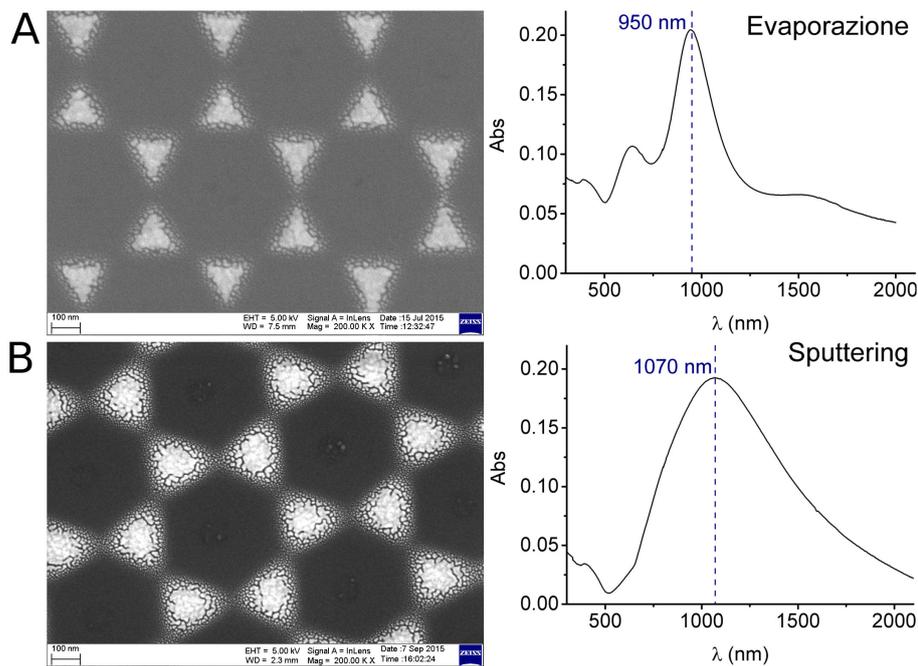


Figura 4.14: Spettri ottici ed immagini SEM che confrontano la morfologia e la risposta ottica ottenibili tramite le due diverse tecniche di deposizione del metallo (Au). L'immagine A si riferisce al campione sintetizzato tramite evaporazione (classe E2: $h = 25 \pm 1$ nm) mentre l'immagine B a quello ottenuto per sputtering (classe S1: $h = 11 \pm 1$ nm).

tati a diverse temperature. Si nota come il comportamento del picco plasmonico risulta simile a quanto visto per l'evaporazione termica: si stringe, si abbassa e si sposta a frequenze maggiori. Infatti, nonostante la diversa morfologia di partenza, l'aggregazione delle strutture procede in modo lineare senza grandi variazioni del volume totale.

Guardando le immagini SEM si nota come l'evoluzione morfologica di questo set di campioni possieda caratteristiche simili a quella dei campioni d'oro evaporati con altezza $h = 29 \pm 1$ nm in condizioni ottimali di pressione e corrente (classe E1) mostrati in Fig. (4.1), seppure con importanti differenze. Come per i campioni d'oro evaporati e trattati termicamente anche in questo caso si assiste ad una sfericizzazione delle nanostrutture e ad una forte tendenza dei nanosatelliti a coalescere tra loro dando origine a nanostrutture secondarie di dimensioni sempre maggiori. Le differenze principali si hanno invece a basse temperature, all'inizio del processo di sfericizzazione, in quanto non si originano nanostrutture regolari come per i campioni d'oro evaporati, ma il risultato è quello di nanostrutture ancora molto rugose ed irregolari. Si noti poi come la forma raggiunta ad 800°C sia simile a quanto visto per i campioni d'oro evaporati (classe E1) ma come il numero di nanosatelliti sia sempre molto alto e con un'ampia distribuzione di taglia.

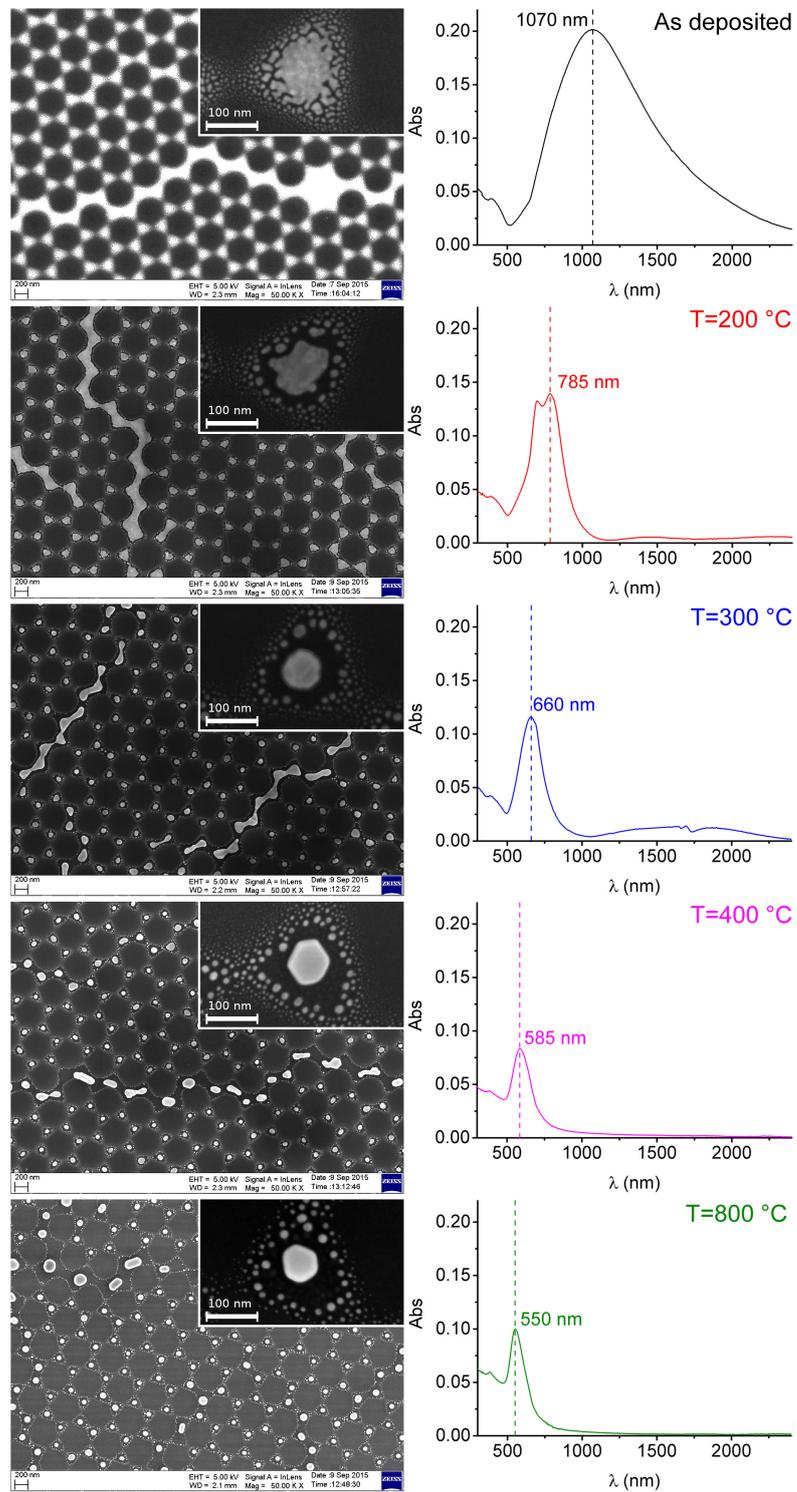


Figura 4.15: Immagini SEM e spettri ottici di quattro campioni d'oro trattati termicamente alle temperature indicate e di quello *as-deposited* (classe S1: altezza $h = 11 \pm 1$ nm, deposizione tramite *magnetron sputtering* con $P = 5 \times 10^{-3}$ mbar).

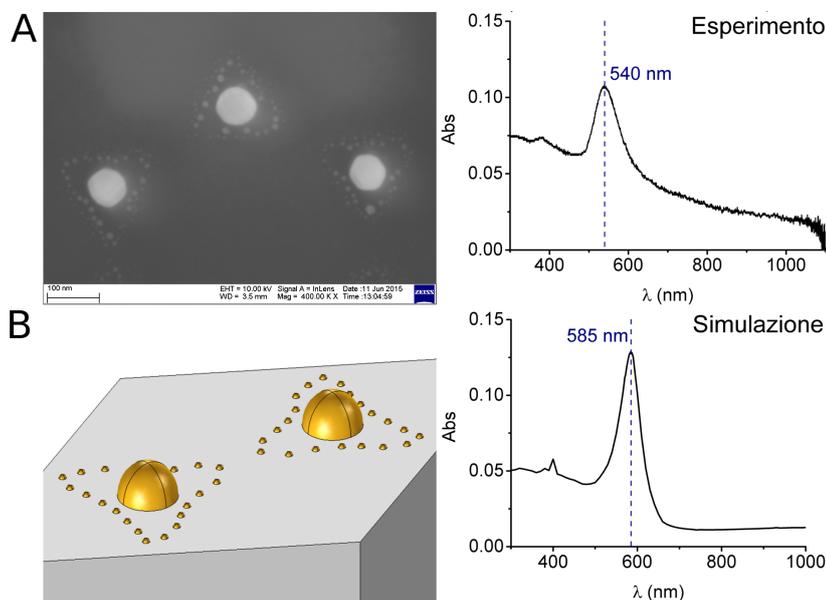


Figura 4.16: . A: immagine SEM e spettro reale del campione della classe E1 trattato a $T = 800^\circ\text{C}$. B: modello geometrico e spettro ottico simulato delle nanostrutture.

4.2 Simulazioni FEM

In questa sezione sono presentati alcuni risultati di simulazioni eseguite su array bidimensionali di nanostrutture simili a quelli trattate in questo lavoro di tesi. A causa del grande numero di parametri che incidono sulla morfologia e sulle proprietà plasmoniche delle nanostrutture sintetizzate risulta impossibile modellizzare una nanostruttura che si comporti in modo perfettamente analogo a quanto verificato sperimentalmente. Inoltre l'alto numero e la vasta dispersione in taglia dei nanosatelliti renderebbero i calcoli troppo lunghi anche per il cluster di computer utilizzato. Questa sezione vuole invece evidenziare le conseguenze teoriche che forma e dimensione di una nanostruttura hanno sulle sue proprietà plasmoniche.

Nonostante non ci si aspetti un perfetto accordo tra simulazione ed esperimento le nanostrutture d'oro ottenute dopo il trattamento ad 800°C (Fig. (4.1)) sono state modellizzate. Nella simulazione si è assunta una nanostruttura di base circolare (raggio 40 nm) ed $h = 50$ nm circondata da nanosatelliti emisferici con area di contatto col substrato pari a 140 nm^2 e disposti lungo un triangolo (concentrico alla nanostruttura centrale) di lato 200 nm. Sebbene questi dati siano stati misurati grazie alle immagini SEM è chiaro che la modellizzazione non può seguire la morfologia reale della struttura. Non solo i nanosatelliti reali non sono monodispersi ma essi non sono neppure disposti in modo così regolare. Inoltre la forma non è quella di una semisfera e sia essi che la nanostruttura centrale presentano una superficie rugosa e non perfettamente liscia come invece avviene nel modello. Tuttavia è stata riscontrata un'evidente somiglianza nel comportamento ottico sperimentale e simulato come si può vedere in Fig. (4.16).

Le differenze non devono sorprendere a causa delle diversità strutturali sottolineate in precedenza. Inoltre si ricorda che lo spettro reale è il risultato di

una media su un vastissimo numero di nanostrutture che possiedono una distribuzione di taglia anche molto marcata. Nonostante ciò le simulazioni risultano un ottimo mezzo per l'indagine delle proprietà ottiche lineari di nanostrutture plasmoniche in quanto in prima approssimazione possono fornire risultati che indicano quale comportamento avranno le nanostrutture reali.

A questo scopo un confronto è stato fatto sulla forma di nanostrutture d'argento. Come previsto dalla teoria la presenza di punte genera forti incrementi del campo locale e di conseguenza il campo elettrico all'esterno della nanostruttura diventa molto intenso. Ci si aspetta quindi che lo spettro di estinzione di una nanoprisma a base triangolare sia più intenso di quello esibito da una semisfera. La verifica è immediata se si osserva la Fig. (4.17) dove sono riportate le geometrie delle nanostrutture simulate, gli spettri ottici e la mappa di aumento del campo in una cella primitiva dell'array esagonale.

Oltre al più intenso campo elettrico locale esibito dall'array di nanoprismi (si noti la localizzazione intorno alle punte) ed alla maggiore assorbanza alla lunghezza d'onda della risonanza si nota come quest'ultima sia più spostata verso il rosso: l'aspect ratio dei nanoprismi è maggiore di uno.

Un secondo confronto è stato fatto per capire il ruolo che la presenza di nanosatelliti gioca nella variazione del campo elettrico intorno alle nanostrutture e nell'estinzione della radiazione incidente. Per farlo si sono introdotti dei nanosatelliti monodispersi (raggio $r = 6.7$ nm) disposti lungo i bordi di un triangolo di lato 200 nm intorno alla nanostruttura principale. Questa situazione è molto diversa da quella sperimentale, ma può comunque fornire indicazioni sul comportamento del picco plasmonico. Il confronto tra nanoprismi con e senza nanosatelliti è mostrato in Fig. (4.18).

Si nota come l'intensità del picco di estinzione non varia mentre la frequenza della risonanza plasmonica localizzata si sposta verso il rosso. Nel tentativo di confermare sperimentalmente questo risultato è stato sintetizzato per evaporazione un campione di nanoprismi di argento di altezza pari a 35 ± 1 nm con pressione in camera di evaporazione leggermente superiore a quella utilizzata per i campioni della classe E5 ($h = 35 \pm 1$ nm evaporati in condizioni ottimali di pressione e corrente). Lo spettro ottico di tale campione esibisce in effetti una frequenza di risonanza molto spostata verso il rosso nonostante l'altezza misurata dei nanoprismi sia identica a quella degli altri campioni. Quest'ultimo campione è stato allora *carbonato* ovvero è stato depositato su di esso un film di carbonio che rende possibile l'osservazione della sua morfologia al microscopio elettronico a scansione in quanto permette il drenaggio della carica. Le immagini SEM, acquisite utilizzando gli elettroni retrodiffusi (utilizzati a causa del basso segnale emesso dal carbonio per via del suo basso numero atomico), hanno mostrato infatti la presenza di alcuni nanosatelliti assenti invece negli altri campioni della classe. Le immagini SEM unite agli spettri ottici sono mostrate in Fig. (4.19).

Nell'immagine A si nota la quasi totale assenza di nanosatelliti, presenti invece in B. Questo potrebbe spiegare l'evidente redshift del picco plasmonico del secondo campione, nonostante l'altezza misurata sia la stessa per entrambi i campioni. Ad ulteriore conferma vi è anche l'allargamento della risonanza quadrupolare visibile anche nelle simulazioni effettuate (Fig. (4.18)). Il redshift della SPR in presenza di nanosatelliti può anche spiegare il comportamento ottico del campione della classe E8 ($P = 10^{-4}$ mbar, $i = 24$ A) mostrato nel

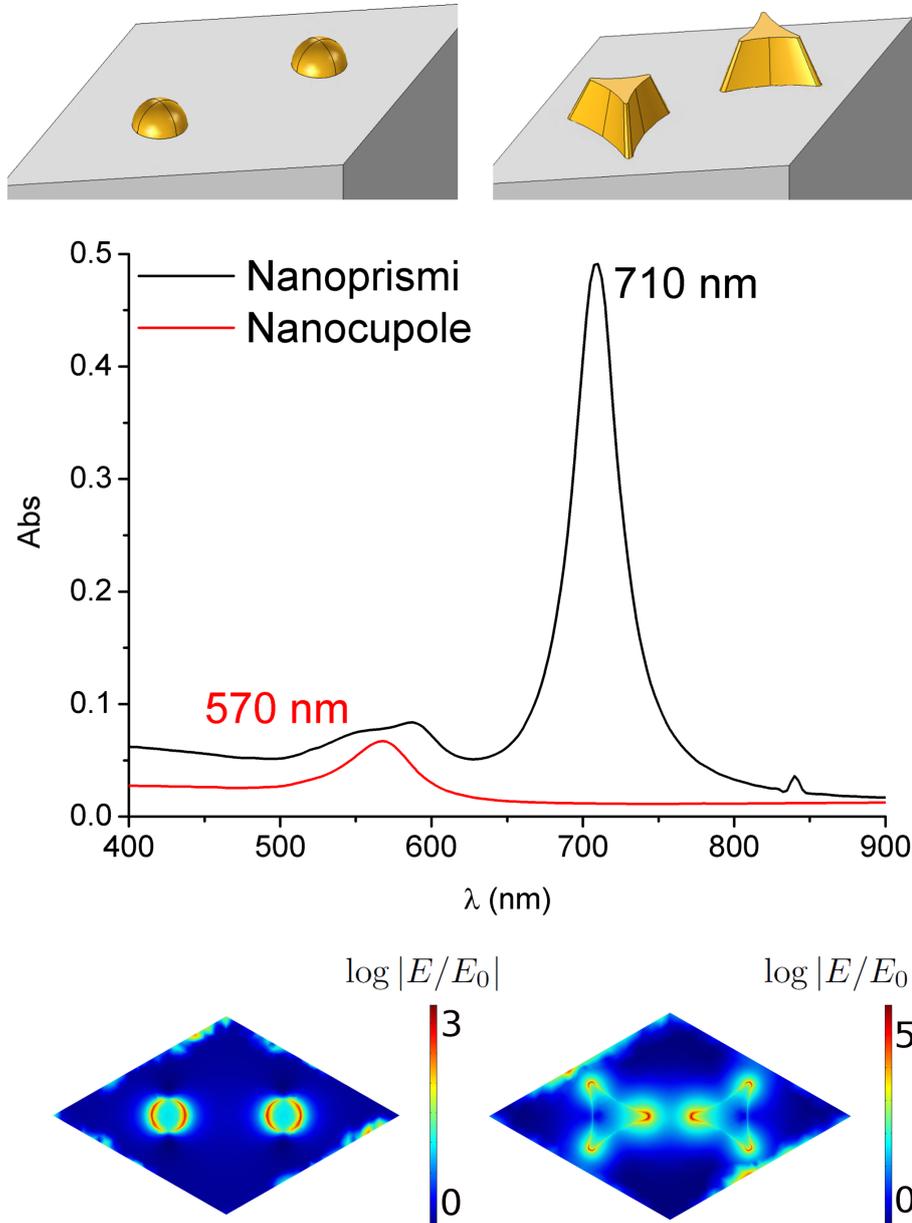


Figura 4.17: In alto: geometria delle nanostrutture d'argento simulate in una cella primitiva. Le nanocupole hanno altezza h e raggio a pari a 40 nm mentre per i nanoprismi $h = 40$ nm, $a = 57.8$ nm. Al centro: spettro di estinzione simulato delle nanocupole (rosso) e dei nanoprismi (nero). In basso: mappa del logaritmo del modulo del campo elettrico normalizzato al campo incidente all'interno di una cella primitiva.

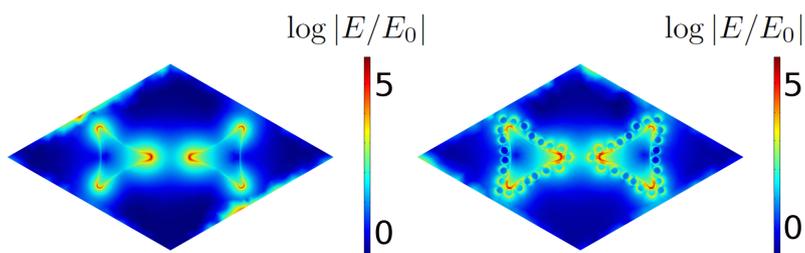
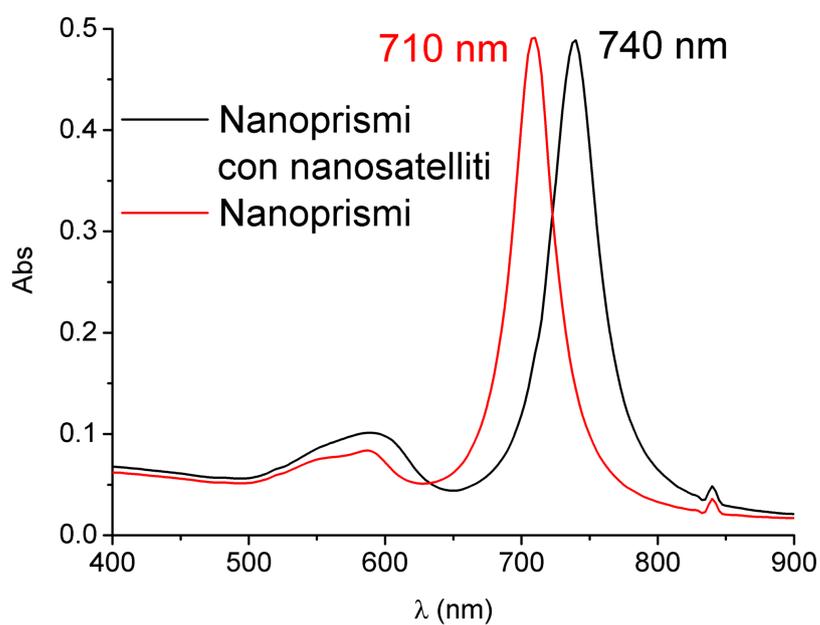
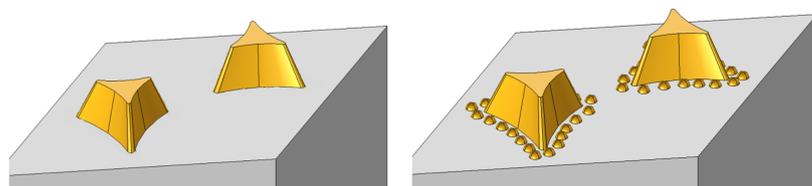


Figura 4.18: In alto: geometria delle nanostrutture simulate in una cella primitiva. L'altezza dei nanoprismi è 40 nm, il lato $a = 57.8$ nm mentre il raggio r dei nanosatelliti è pari a 6.7 nm. Al centro: spettro di estinzione simulato dei nanoprismi (rosso) e dei nanoprismi con nanosatelliti (nero). In basso: mappa del logaritmo del modulo del campo elettrico normalizzato al campo incidente all'interno di una cella primitiva.

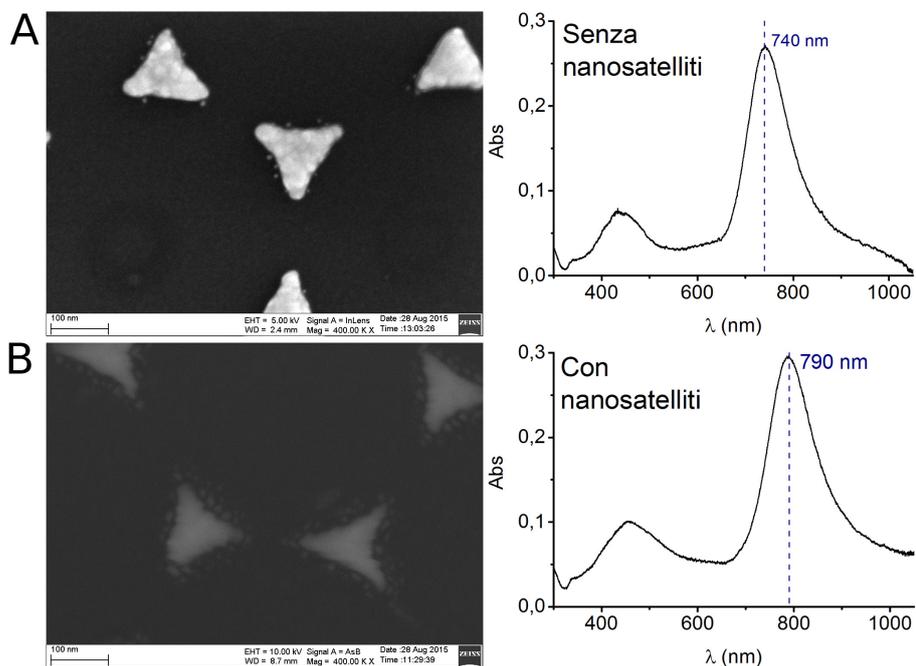


Figura 4.19: Immagini SEM e spettri ottici di un campione della classe E5 (A) confrontati con quelle di un campione della stessa classe ma per il quale la pressione nella camera di evaporazione era leggermente più alta (B). Si noti la quasi totale assenza di nanosatelliti nel primo campione e la presenza di alcuni di essi nel secondo. Quest'ultimo è stato evaporato su silice ed in seguito carbonato: gli elettroni utilizzati per l'imaging sono quelli retrodiffusi.

pannello B di Fig. (4.10) il cui picco plasmonico si trova molto spostato verso il rosso rispetto a quanto previsto.

Si noti comunque che questa risulta solamente un'ipotesi che per essere confermata avrebbe bisogno di ulteriori verifiche. Infatti, come sottolineato più volte, il numero di parametri che vanno a modificare il comportamento dello spettro di estinzione degli array ordinati di nanostrutture è estremamente elevato ed è dunque necessario procedere con cautela cercando di fissare quanti più parametri possibile. Il ruolo delle simulazioni può essere quindi quello di indicare in che direzione può risultare interessante procedere. In questo caso si potrebbe ad esempio procedere all'evaporazione di argento su alcuni campioni aumentando di poco la corrente che percorre i crogioli o aumentando la pressione in camera in modo da ottenere campioni con una quantità variabile di nanosatelliti da confrontare tra loro e con i campioni di nanoprismi privi di satelliti. Il tempo a disposizione in questo lavoro di tesi non ha permesso di eseguire questo tipo di analisi.

4.3 Proprietà ottiche nonlineari

Questa sezione è dedicata ai risultati relativi al comportamento ottico nonlineare di alcuni dei campioni sintetizzati e trattati termicamente in precedenza.

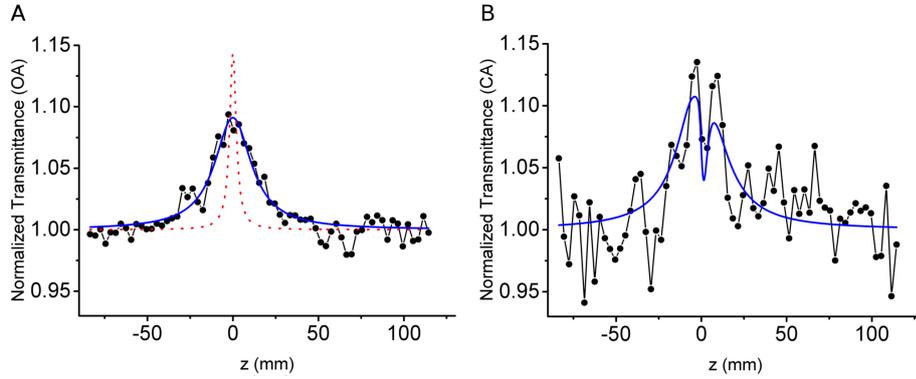


Figura 4.20: (A): Dati z -scan in configurazione a diaframma aperto relativi ad un campione di nanoprismi d'oro (trattato termicamente a 400°C con fluensa incidente di circa $1\text{ GW}/\text{cm}^2$) e relativi fit assumendo β costante (curva rossa tratteggiata) o dipendente dall'intensità (curva blu continua). (B): Dati in configurazione a diaframma chiuso dello stesso campione e relativo fit in cui si assume che β sia dipendente dall'intensità. Eccetto n_2 tutti i parametri della curva sono fissati in quanto o sono noti dal setup sperimentale o ricavati dal fit dei dati OA.

Per tutti l'acquisizione dei dati è avvenuta tramite la tecnica z -scan in cui il campione viene posto a diverse distanze dal fuoco di un fascio laser focalizzato da una lente convergente. Il setup usato per le misure è descritto in dettaglio nel capitolo 3. Il fascio utilizzato per l'analisi, uscente dall'amplificatore ottico parametrico, è stato impostato in modo da essere alla stessa frequenza del picco plasmonico di estinzione del campione in esame in quanto è a tale frequenza che il campione presenta la più intensa risposta ottica nonlineare. Per assicurarsi che l'intensità incidente non danneggi il campione è necessario eseguire una scansione in avanti seguita da una all'indietro nelle stesse condizioni. Se nell'attraversare il piano focale il campione ha effettivamente subito danni i dati sperimentali nella seconda scansione si discostano fortemente da quelli della prima. Ci si è dunque assicurati l'assenza di danni utilizzando questa procedura. Si ricorda che per le caratteristiche del laser in uso (laser impulsato al picosecondo con tasso di ripetizione di 10 Hz) la risposta ottica nonlineare analizzata in questo lavoro di tesi è di tipo elettronico. In queste condizioni i contributi termici si possono considerare trascurabili.

A titolo di esempio si riporta in Fig. (4.20) l'andamento della trasmittanza normalizzata in configurazione a diaframma aperto (A) ed a diaframma chiuso (B) per un campione di nanoprismi di Au trattato termicamente a 400°C . Si nota immediatamente dall'immagine a sinistra che il campione si comporta come un assorbitore saturabile (SA), ovvero il coefficiente di assorbimento nonlineare β ha segno negativo. Infatti al crescere dell'intensità incidente (ovvero in prossimità del fuoco) il campione non risulta più in grado di assorbire fotoni e la trasmittanza normalizzata cresce.

Come descritto nel capitolo 1 in prima approssimazione si usa un parametro β indipendente dall'intensità per descrivere l'assorbimento nonlineare esibito da alcuni materiali. In particolare l'equazione è:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (4.1)$$

con $\alpha(I)$ coefficiente di assorbimento ed α_0 coefficiente di assorbimento per basse intensità (in regime lineare). Segue quindi che la funzione da utilizzare per fittare i dati z -scan in configurazione a diaframma aperto è [53]:

$$T = 1 - \frac{I_0 L_{eff} \beta}{2\sqrt{2}(1+x^2)} \quad (4.2)$$

dove I_0 intensità del fascio nel fuoco della lente sull'asse, $L_{eff} = [1 - e^{-\alpha_0 L}] / \alpha_0$ lunghezza efficace del campione (con L lunghezza reale) e dove $x = (z - z_f) / z_0$ è il parametro adimensionale che indica la posizione del campione lungo l'asse di propagazione del fascio (relativamente alla posizione del fuoco posto a $z = 0$). Il risultato di questa analisi è rappresentato dalla curva rossa tratteggiata in Fig. (4.20), da cui emerge che essa non segue affatto i dati sperimentali. Si è deciso quindi di assumere un'ulteriore dipendenza di β dall'intensità incidente. In particolare la funzione scelta è [15, 56]:

$$\beta(I) = \frac{\beta_-}{1 + I/I_s^-} = \frac{\beta_-}{1 + \frac{I_0/I_s^-}{1+x^2}} \quad (4.3)$$

Dal punto di vista fenomenologico il significato di Eq. (4.3) è quello di descrivere un effetto di saturazione nel processo di assorbimento saturabile: quando l'intensità incidente diventa confrontabile con I_s^- il processo SA diminuisce d'intensità. Di conseguenza la curva utilizzata per fittare i dati sperimentali diventa:

$$T = 1 - \frac{I_0 L_{eff} \beta(I)}{2\sqrt{2}(1+x^2)} \quad (4.4)$$

Come si vede osservando la curva blu nel pannello A di Fig. (4.20) i dati sperimentali si dispongono su tale curva. Quest'ultima è stata quindi utilizzata per fittare tutti i dati sperimentali (in configurazione OA) ricavati in questo lavoro di tesi.

Per quanto riguarda i dati a diaframma chiuso (pannello B in Fig. (4.20)) si può notare immediatamente come essi siano affetti da un forte rumore. Quest'ultimo è un problema che affligge tutti i campioni di questa tipologia in quanto la presenza di disomogeneità nell'array, la variabilità dell'altezza delle strutture ed in generale qualunque rugosità della superficie di un campione modificano in trasmissione la fase delle onde incidenti, le cui variazioni vengono registrate durante l'analisi z -scan in configurazione a diaframma chiuso (CA) [53, 59].

Nonostante questo è possibile ottenere delle curve che ben si adattano ai dati sperimentali, come mostrato nel pannello B di Fig. (4.20). Le curve utilizzate per fittare i dati in configurazione *close-aperture* (CA) sono descritte dall'equazione:

$$T = 1 + \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \left[\frac{(1-S)^\mu \sin \xi}{S(1+x^2)} \right] - I_0 L_{eff} \beta(I) \frac{1 - (1-S)^\mu \cos \xi}{2\sqrt{2} S (1+x^2)} \quad (4.5)$$

dove S è la trasmittanza lineare del diaframma mentre μ e ξ dipendono da x e da S (Eq. (3.8), Eq. (3.9)).

Risulta importante notare che l'unico parametro libero di questa equazione è l'indice di rifrazione nonlineare n_2 poiché gli altri sono noti dal setup sperimentale o vengono ricavati e fissati dalle corrispondenti curve a diaframma aperto. Si vede dunque che, nonostante l'elevato rumore delle misure, il fit ottenuto è in ottimo accordo con i dati sperimentali.

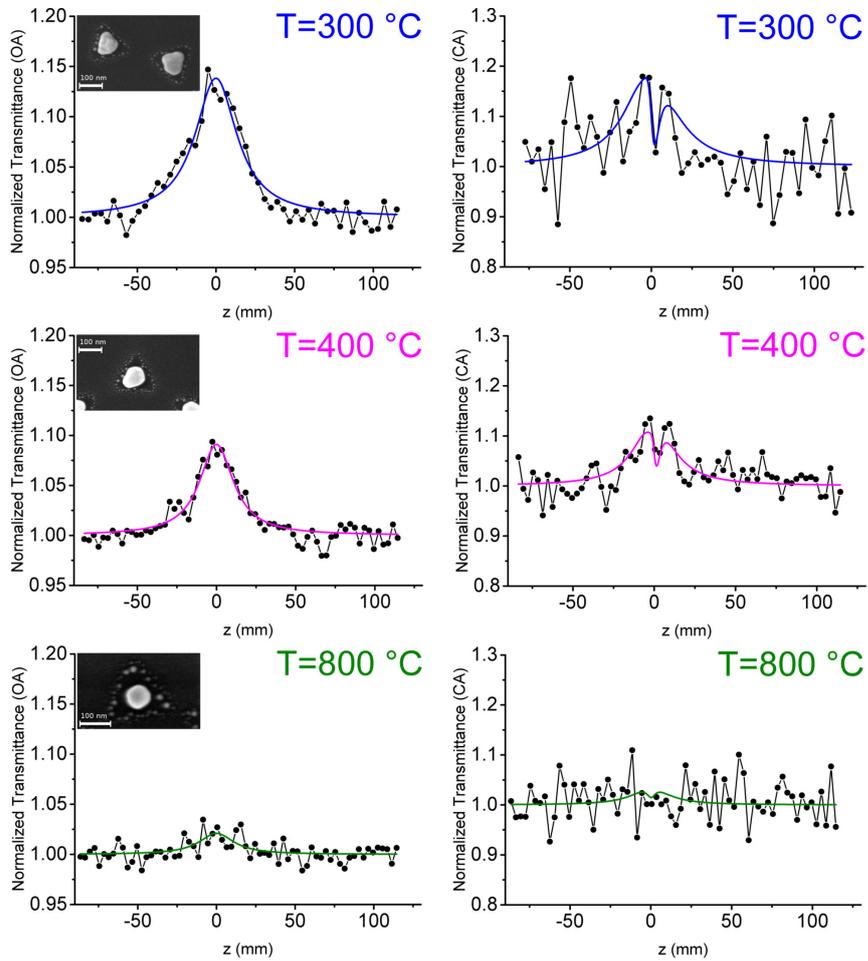


Figura 4.21: I grafici mostrano l'andamento decrescente dell'assorbimento ottico non-lineare (colonna di sinistra) e della rifrazione non-lineare (colonna di destra) di tre diversi campioni di nanoprismi d'oro (classe E1) trattati a 300, 400 e 800 °C e sui quali la fluenza incidente è circa 1 GW/cm².

In Fig. (4.21) si confrontano le curve OA e CA di tre diversi campioni d'oro trattati a tre diverse temperature sui quali la fluenza incidente è circa 1 GW/cm². Si nota che al crescere della temperatura di trattamento l'assorbimento ottico non-lineare e la rifrazione non-lineare diminuiscono di intensità fino ad essere quasi assenti per una particella emisferica. Questo risultato è in accordo con i modelli teorici in quanto a parità di fluenza la risposta più intensa è data dai campioni che possiedono nanostrutture prismatiche. Ciò è conseguenza della presenza di punte, nelle vicinanze delle quali si ha un forte incremento del campo locale con generazione di *hot-spot*: punti in cui il campo elettrico diventa molto intenso. Si ricordi infatti che la risposta ottica non-lineare di un mezzo nanocomposito dipende dal valore della suscettività elettrica efficace del terzo ordine $\chi_{eff}^{(3)}$ e che quest'ultima dipende fortemente dal *local field factor* f . A

Tabella 4.4: La tabella mostra l'andamento dell'indice di rifrazione nonlineare (n_2), del coefficiente di assorbimento nonlineare (β_-) e dell'intensità di saturazione (I_s^-) in funzione della temperatura di trattamento termico degli arraydi nanoprismi di Au sintetizzati.

Classe di campioni	T (°C)	n_2 (10^{-10} cm ² /W)	β_- (10^{-3} cm/W)	I_s^- (MW/cm ²)
E1	300	9.1 ± 1.8	-2.9 ± 0.6	39 ± 4
	400	3.5 ± 0.7	-1.9 ± 0.4	41 ± 4
	800	0.08 ± 0.02	-0.9 ± 0.2	15 ± 2

titolo di chiarezza si riporta l'Eq. (1.44):

$$\chi_{eff}^{(3)} = p f^2 |f|^2 \chi^{(3)} = p \left(\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right)^2 \left| \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \chi^{(3)} \quad (4.6)$$

Risulta quindi evidente che il grande valore di f nei pressi di una punta ha come conseguenza un forte incremento della risposta ottica nonlineare.

Grazie a questi dati è stato possibile stimare i valori dell'indice di rifrazione nonlineare n_2 e del coefficiente di assorbimento nonlineare β_- che sono riportati in Tab. (4.4). In tabella è riportato anche il valore dell'intensità di saturazione I_s^-

Questi valori sono dello stesso ordine di grandezza di quelli ricavati per campioni simili in altri lavori [15, 56]. Già dalla Fig. (4.21) si poteva dedurre la decrescita del modulo di β_- al crescere della temperatura di trattamento, osservando la diminuzione del segnale. Infatti come detto in precedenza ci si aspetta tale decrescita in quanto l'intensità della risposta ottica nonlineare di un campione è fortemente legata alla presenza di punte nelle nanostrutture, le quali diventano più smussate e sferiche al crescere di T . La decrescita del modulo di β_- risulta di immediata verifica se si osservano i risultati riportati in Tab. (4.4) ed i grafici nel pannello A di Fig. (4.22). In modo analogo al crescere del grado di sfericità dei campioni anche il modulo del coefficiente di rifrazione nonlineare del terzo ordine e l'intensità di saturazione diminuiscono.

Per studiare le nonlinearità di un campione al variare della fluensa incidente si è deciso di sintetizzare dei campioni di nanoprismi d'argento di altezza pari ad $h = 63 \pm 2$ nm (classe E6) i quali presentano un forte assorbimento lineare sia alla frequenza della risonanza dipolare che a quella della risonanza quadrupolare. Per stabilizzare il comportamento del campione nel tempo e proteggerlo dal possibile invecchiamento si è inoltre deciso di depositare sopra i nanoprismi un film sottile di SiO₂ (di spessore $d = 160$ nm) utilizzando il *magnetron sputtering*. Il risultato è un array bidimensionale di nanoprismi d'argento interamente contenuto in una matrice di silice. Questa procedura non solo rende il campione meno soggetto a degradazione nel tempo ma comporta anche un aumento dell'intensità dei picchi plasmonici dipolare e quadrupolare, rendendoli inoltre più stretti: l'intensità della risposta ottica nonlineare sarà allora ancora più evidente. Si noti poi che tale processo sposta il picco verso il rosso in quanto aumenta l'indice di rifrazione della matrice in cui le nanostrutture sono poste (Eq. (1.13)). Lo spettro di assorbanza del campione dopo la deposizione del film di silice è

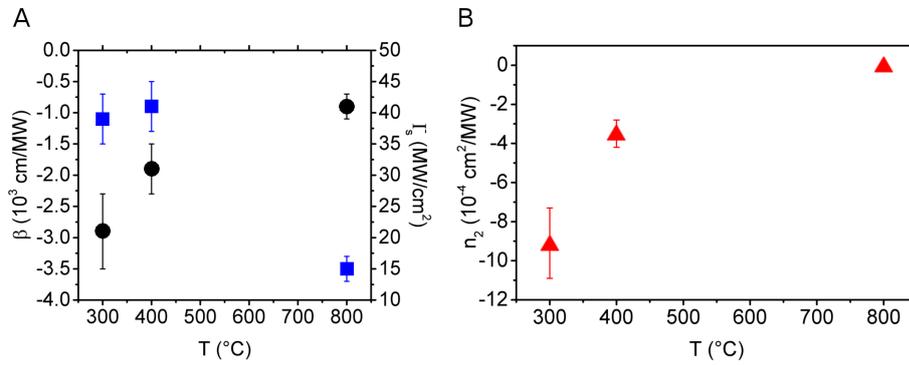


Figura 4.22: Andamento dei parametri nonlineari misurati per nanoprismi di Au ($h = 29 \pm 1$ nm) trattati termicamente a 300, 400 ed 800 °C. A: andamento del coefficiente di assorbimento nonlineare β_1 (cerchi neri) e della relativa intensità di saturazione (quadrati blu) al variare della temperatura di annealing. B: andamento dell'indice di rifrazione nonlineare n_2 al variare della temperatura di trattamento termico.

mostrato in Fig. (4.23). Il campione è stato quindi sottoposto ad analisi *z-scan* durante le quali non solo la fluensa è stata variata, ma anche la lunghezza d'onda del fascio uscente dall'amplificatore ottico parametrico in modo da analizzare il comportamento del campione sia alla frequenza di quadrupolo che a quella di dipolo. I risultati di queste scansioni sono mostrate in Fig. (4.24). La descrizione di quanto avviene risulta complicata già a prima vista ma come si nota

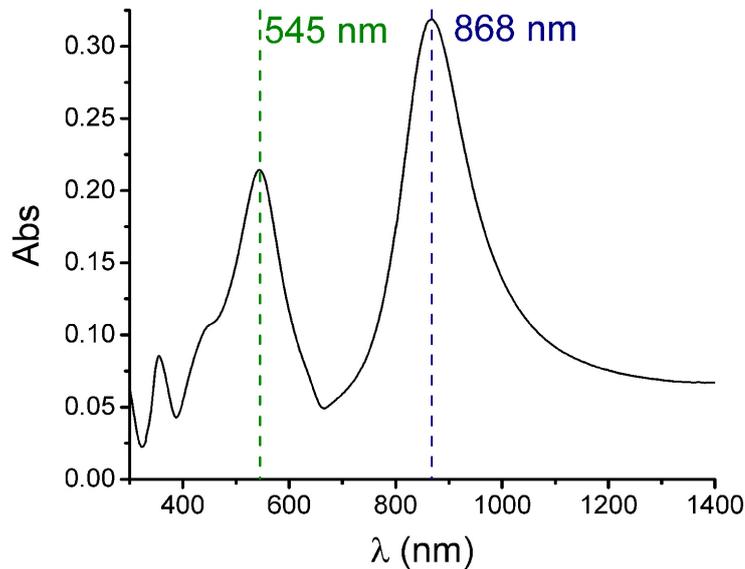


Figura 4.23: Spettro ottico di un campione di nanoprismi d'argento di altezza $h = 63 \pm 2$ nm su cui è stato depositato un film sottile di spessore $d = 160$ nm: i nanoprismi risultano completamente immersi nella silice. In figura si possono notare la risonanza dipolare a 868 nm e quella quadrupolare a 545 nm.

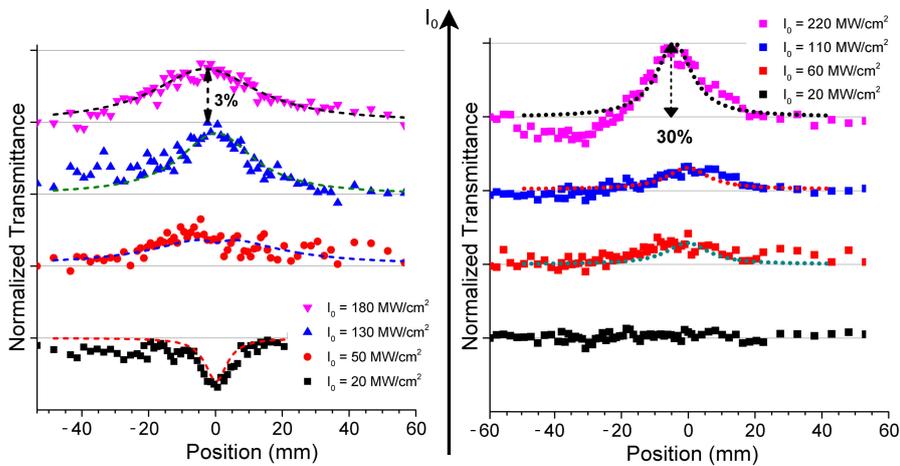


Figura 4.24: Misure di trasmittanza in configurazione a diaframma aperto di un campione di nanoprismi d'argento di altezza $h = 62 \pm 2$ nm alle frequenze quadrupolare (sinistra) e dipolare (destra) al variare dell'intensità incidente (indicata in figura).

subito il segnale aumenta all'aumentare della fluenza incidente. In effetti ciò è in perfetto accordo con quanto descritto dall'Eq. (4.1) che prevede segnali più intensi quando la fluenza incidente su un mezzo nonlineare viene aumentata.

In particolare si noti, nella parte sinistra relativa al picco quadrupolare, come il campione sembri comportarsi come un assorbitore saturabile inverso (RSA) a basse intensità e come assorbitore saturabile ad alte intensità. Ciò sembrerebbe implicare che anche l'Eq. (4.3) non sia sufficiente per descrivere questa classe di campioni: una possibile soluzione è quella di ricorrere ad un'ulteriore dipendenza dall'intensità per descrivere la variazione del comportamento al variare della fluenza incidente. La nuova equazione scelta per fittare i dati sperimentali è formata da due contributi identici, uno per descrivere i processi di assorbimento saturabile inverso ed una per i processi di assorbimento saturabile. Essa è [15, 56]:

$$\beta(I) = \frac{\beta_+}{1 + I/I_s^+} + \frac{\beta_-}{1 + I/I_s^-} \quad (4.7)$$

dove il primo termine tiene conto del comportamento tipo RSA ed il secondo di quello SA. Con riferimento ai risultati di Fig. (4.24) si noti allora che ad alta intensità il termine SA sembra risultare dominante ma che il contributo dovuto al termine RSA non è in questo caso nullo: per fittare correttamente i dati sarebbe dunque necessario tenere conto di entrambi. Se si considerano poi le misure eseguite utilizzando un fascio laser alla frequenza dipolare l'intensità incidente appare troppo alta per rendersi conto della presenza del contributo RSA: se si osservassero i dati ottenuti ad $I_0 = 20$ MW/cm² (soglia sotto la quale i rivelatori utilizzati diventano sensibili a fonti di rumore esterno) si potrebbe erroneamente concludere che l'intensità è troppo bassa per attivare effetti nonlineari. In realtà ciò che sembra accadere è che la sovrapposizione dei due contributi faccia sì che essi si annullino a vicenda: da una simile serie di dati risulta poi impossibile discernere il peso assoluto dei due contributi. Per migliorare la descrizione e la completezza dei risultati è allora importante eseguire una serie di scansioni al

variare della fluena incidente sul campione. Queste misure sono attualmente in corso.

Un simile tipo di analisi per i campioni di nanoprismi d'oro trattati termicamente non è stata possibile a causa dell'intrinseca debolezza dei segnali emessi, sia a causa della minor assorbanza dell'oro sia a causa della loro forma più regolare, effetti che contribuiscono ad abbassare considerevolmente il rapporto segnale/rumore. Nonostante questo un tentativo che potrebbe essere fatto è quello di depositare anche sopra i campioni di nanostrutture di Au, a seguito dei trattamenti termici, un film sottile di silice. Ottenendo un segnale meno rumoroso si potrebbe poi variare l'intensità incidente cercando di calcolare i valori di β_+ e β_- i quali dovrebbero risultare costanti. Se così fosse si potrebbe concludere che l'Eq. (4.7) è adatta a descrivere la classe di campioni qui esaminata. Viceversa si dovrebbe assumere un'ulteriore dipendenza dall'intensità che implicherebbe a sua volta l'attivazione di fenomeni nonlineari di ordine superiore. Queste ulteriori analisi sono in fase di misura.

Capitolo 5

Conclusioni

Durante questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati numerosi array esagonali 2D di nanoprismi d'oro e d'argento sfruttando la tecnica della litografia a nanosfere che prevede di sfruttare l'autoassemblamento di nanosfere di polistirene all'interfaccia tra aria ed acqua per la formazione di un *monolayer close-packed* che viene poi trasferito su un substrato. Tale monostrato viene poi usato come maschera litografica per la deposizione di un metallo. In particolare le due tecniche utilizzate, evaporazione termica e *magnetron sputtering*, danno origine a differenti morfologie. Tramite evaporazione termica si possono sintetizzare nanoprismi di forma ben definita in cui non sono presenti i cosiddetti nanosatelliti (nanostrutture di dimensioni molto più piccole di quella principale disposte intorno ad essa) mentre tramite *magnetron sputtering* si ottengono nanostrutture più irregolari, circondate da un gran numero di nanosatelliti. Ciò è dovuto al fatto che tecnica del *magnetron sputtering* non permette di ottenere un fascio di deposizione sufficientemente collimato, a causa dell'alta pressione necessaria per l'accensione del plasma. Anche in caso di deposizione per mezzo dell'evaporazione è però necessario controllare con attenzione la pressione in camera e la corrente che percorre il crogiolo in quanto solo ottimizzando questi due parametri si possono ottenere nanostrutture dai bordi netti. Le condizioni di lavoro sono risultate dunque di estrema importanza.

Si è poi visto, da misure di spettroscopia UV-VIS che è possibile variare con grande controllo la frequenza del picco plasmonico di estinzione nella regione compresa tra il visibile ed il vicino infrarosso modificando la forma delle nanostrutture per mezzo dei trattamenti termici. Le temperature esplorate erano comprese tra 100 ed 800 °C. Anche il metallo utilizzato contribuisce a determinare la posizione del picco e così pure le dimensioni delle nanostrutture come è stato verificato sia sperimentalmente che utilizzando le simulazioni agli elementi finiti. Si è visto inoltre, sia sperimentalmente che per mezzo delle simulazioni, come la presenza dei nanosatelliti contribuisca alla forma ed alla posizione spettrale della risonanza plasmonica localizzata di superficie. Le proprietà ottiche lineari di questa classe di campioni sono state quindi associate in modo univoco alla loro morfologia, osservata tramite microscopio elettronico a scansione, rendendo possibile la sintesi di una particolare nanostruttura quando una certa proprietà ottica è richiesta.

Infine in questo lavoro di tesi si sono investigate sperimentalmente le proprietà ottiche nonlineari di tipo elettronico degli array esagonali bidimensionali

di nanostrutture per mezzo della tecnica *z-scan* a singolo fascio. Le misure, eseguite vicino alla frequenza di risonanza dei plasmoni localizzati di superficie, sono state effettuate utilizzando un laser impulsato al picosecondo e con tasso di ripetizione di 10 Hz con lo scopo di isolare i contributi elettronici da quelli termici. I risultati preliminari mostrano che questa classe di sistemi possiede un elevato valore dei coefficienti nonlineari il cui segno varia al variare dell'intensità incidente dando origine a comportamenti di tipo assorbitore saturabile inverso a bassa intensità e di tipo assorbitore saturabile ad alta intensità.

Bibliografia

- [1] S.A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, H. A. Atwater, "Plasmonics - A Route to Nanoscale Optical Devices", Volume 13, Issue 19, October 2001, Pag 1501–1505
- [2] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors", Nat. Mater., 2008, 7, 442-453
- [3] E. Bedford, J. Spadavecchia, C. M Pradier, and F. X. Gu. "Surface plasmon resonance biosensors incorporating gold nanoparticles", Macromolecular Bioscience, Volume 12, Issue 6, pages 724–739, June 2012
- [4] E. Ozbay "Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions", Science, 13 January 2006, Vol. 311 no. 5758, pp. 189-193
- [5] X. Wu, T. Ming, X. Wang, P Wang, J. Wang, J. Chen, "High-photoluminescence-yield gold nanocubes: for cell imaging and photothermal therapy",ACS nano, 2009, 4, 113-120
- [6] X. Huang and M. A. El-Sayed, "Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy", Journal of Advanced Research, Volume 1, Issue 1, January 2010, Pages 13–28
- [7] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices", Nat. Mater., 2010, 9 205-213
- [8] V. E. Ferry, J. N. H. Munday, A. Atwater "Design Considerations for Plasmonic Photovoltaics", 2010 Adv. Mater, Volume 22, Issue 43, 4794–4808
- [9] V. E. Ferry, M. A. Verschuuren, H. B. T. Li, E. Verhagen, R. J. Walters, R. E. I. Schropp, H A. Atwater, and A. Polman, "Light trapping in ultrathin plasmonic solar cells", Optics Express Vol. 18, Issue S2, pp. A237-A245 (2010)
- [10] C. M. Lieber, "One-dimensional nanostructures: Chemistry, physics and applications", Solid State Commun., 107, 607 (1998)
- [11] R. Narayanan and M. A. El-Sayed, "Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: nanoparticle shape dependence and stability",J. Phys. Chem. B, 2005, 109 12663-12676

- [12] G. Mie "Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions" Transl. into ENGLISH from Ann. Phys. (Leipzig), v. **25**, no. **3**, 1908 p 377-445
- [13] T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Hayens, R. P. Van Duyne, "Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance spectra of silver nanoparticles", J. Phys. Chem. B **2000**, 104, 10549-10556
- [14] D. K. Gramotnev S. I. Bozhevolny, "Plasmonics beyond the diffraction limit", Nature Photonics, 4, 83-91 (2010)
- [15] T. Cesca, P. Calvelli, G. Battaglin, P. Mazzoldi, and G. Mattei, "Local-field enhancement effect on the nonlinear optical response of gold-silver nanoplanets," Opt. Express **20**, 4537-4547 (2012)
- [16] T. Cesca, B. Kalinic, C. Maurizio, C. Scian, G. Battaglin, P. Mazzoldi and G. Mattei, "Near-infrared room temperature luminescence of few-atom Au aggregates in silica: a path for the energy-transfer to Er^{3+} ions", Nanoscale 2014, **6**, 1716-1724
- [17] N. Large, M. Abb, J. Aizpurua and O. L. Muskens, "Photoconductively Loaded Plasmonic Nanoantenna as Building Block for Ultracompact Optical Switches", Nano Lett., 2010, 10 (5), pp 1741–1746
- [18] S. A. Maier, M. L. Brongersma, H. A. Atwater, "Electromagnetic energy transport along arrays of closely spaced metal rods as an analogue to plasmonic devices", Appl. Phys. Lett. 78, 16 (2001)
- [19] G. S. He and S. H. Liu, "Physics of Nonlinear Optics" (World Scientific, Singapore, 1999), Chap. 11 and reference therein.
- [20] Y. X. Fan, J.L. He, Y. G. Wang, S. Liu, H. T. Wang, X. Y. Ma, "2-ps passively mode-locked Nd : YVO₄ laser using an output-coupling-type semiconductor saturable absorber mirror", Appl. Phys. Lett., **86**, 101103 (2005)
- [21] J. L. He, Y. X. Fan, J. Du, Y. G. Wang, S. Liu, H. T. Wang, L. H. Zhang, and Y. Hang, "4-ps passively mode-locked Nd:Gd_{0.5}Y_{0.5}VO₄ laser with a semiconductor saturable-absorber mirror", Vol. 29, Issue 23, pp. 2803-2805 (2004)
- [22] D. R. Larson, W. R. Zipfel, R. M. Williams, S. W. Clark, M. P. Buchez, F. Wise and W. W. Webb, "Water-Soluble Quantum Dots for Multiphoton Fluorescence Imaging in Vivo", Science, **300**, 1434 (2003)
- [23] G. S. He, P. P. Markowicz, T. C. Lin and P. N. Prasad, "Observation of stimulated emission by direct three-photon excitation", Nature **415**, 767-770 (14 February 2002)
- [24] M.G. Papadopoulos et al (eds.), "Non-Linear Optical Properties of Matter", 2006 Springer
- [25] Oliver Benson: "Assembly of hybrid photonic architectures from nanophotonic constituents" Nature 480, 193–199 (08 December 2011)

- [26] K. A. Willets, R. P. Van Duyne: "Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing" *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2006, 58, 267.
- [27] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz: "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles" *J. Chem. Phys.* 116, 6755 (2002)
- [28] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi and T. Li: "Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications", *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 13857
- [29] Stefan A. Maier "Plasmonics: Fundamentals and Applications", Springer, 2007
- [30] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, and J. Wang: "Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles", *Langmuir* 2008, 24, 5233-5237
- [31] U. Kreibig, M. Vollmer "Optical Properties of Metal Clusters". Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1995)
- [32] C. Andraud, J. Lafait, A. Beghdadi "Entropic model for the optical properties of heterogeneous media: Validation on granular gold film near percolation" *Phys. Rev. B* **57**, 13227-13234 (1998)
- [33] R. W. Boyd "Nonlinear Optics", 2008 Elsevier Inc.
- [34] D. Stroud, Van E. Wood, "Decoupling approximation for the nonlinear-optical response of composite media". *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 778-786 (1989)
- [35] D. Ricard, P. Roussignol, and Chr. Flytzanis: "Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids", *Opt. Lett.*, Vol. 10, Issue 10, pp. 511-513 (1985)
- [36] F. Hache, D. Richard, C. Flytzanis, U. Kreibig "The optical Kerr effect in small metal particles and metal colloids: the case of gold", *Appl. Phys. A* **47**, 347-357, (1988)
- [37] W. S. Martins, H. L. D. de S. Cavalcante, T. P. de Silans, M. Oriá, and M. Chevrollier: "Two-beam nonlinear Kerr effect to stabilize laser frequency with sub-Doppler resolution" Vol. 51, Issue 21, pp. 5080-5084 (2012)
- [38] K. Puech, F. Henari, W. Blau, D. Duff, G. Schmid, "Intensity-dependent optical absorption of colloidal solutions of gold nanoparticles", *Europhys. Lett.* **32**, 119-124 (1995)
- [39] Matthew E. Stewart, Christopher R. Anderton, Lucas B. Thompson, Joanna Maria, Stephen K. Gray, John A. Rogers, Ralph G. Nuzzo, "Nanostructured Plasmonic Sensors", *Chem. Rev.* **108**, no. 2, pp. 494-521, 2008
- [40] Huaqing Li and Nianqiang Wu, "A large-area nanoscale gold hemisphere pattern as a nanoelectrode array", 2008 *Nanotechnology* **19** 275301

- [41] Henry I. Smith, "100 years of x rays: Impact on micro and nanofabrication" *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 2323 (1995)
- [42] T. A. Savas, M. L. Schattenburg, J. M. Carter, H. I. Smith, "Large-area achromatic interferometric lithography for 100 nm period gratings and grids", *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 4167 (1996)
- [43] R. F. Pease "Semiconductor technology: Imprints offer Moore" 2002 *Nature* **417**, 802
- [44] Christy L. Haynes and Richard P. Van Duyne, "Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics", *The Journal of Physical Chemistry B* 2001, Vol. 105, no. **24**, 5599-5611
- [45] Liang Li, Tianyou Zhai, Haibo Zeng, Xiaosheng Fang , Yoshio Bando and Dimitri Golberg, "Polystyrene sphere-assisted one-dimensional nanostructure arrays: synthesis and applications", *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 40-56
- [46] A. V. Whitney, B. D. Myers, R.P. Van Duyne "Sub-100 nm Triangular Nanopores Fabricated with the Reactive Ion Etching Variant of Nanosphere Lithography and Angle-Resolved Nanosphere Lithography" *Nano Lett.* 2004, **4**, 1507-1511
- [47] T. Yamasaki and T. Tsutsui: "Fabrication and Optical Properties of Two-Dimensional Ordered Arrays of Silica Microspheres", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 38 (1999) pp. 5916–5921
- [48] M. Bechelany, X. Maeder, J. Riesterer, J. Hankache, D. Lerose, S. Christiansen, J. Michler, and L. Philippe, "Synthesis Mechanisms of Organized Gold Nanoparticles: Influence of Annealing Temperature and Atmosphere", *Crystal Growth & Design* 2010, Vol. **10**, no. **2**, 587-596
- [49] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber "Atomic force microscope", *Phys. Revol. Lett.*, vol. 56, 9, p. 930-933 (1986).
- [50] D. Necas, P. Klapetek "Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis", *Open Physics*. Volume 10, Issue 1, Pages 181–188, 2391-5471,
- [51] G. Pellegrini, V. Bello, G. Mattei, and P. Mazzoldi, "Local-field enhancement and plasmon tuning in bimetallic nanoplanets," *Opt. Express* 15, 10097-10102 (2007)
- [52] M. D. Abramoff, M. J. Paulo, R. J. Sunanda: "Image processing with ImageJ", (2004) *Biophotonics international*, volume 11, issue 7, pp. 36 - 42
- [53] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, "Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. **26**, NO. **4**, April 1990
- [54] O. Svelto "Principles of lasers", Springer, 978-1-4419-1301-2

- [55] Sheng-Li Guo, Jun Yan, Li Xu, Bing Gu, Xi-Zhi Fan, Hui-Tian Wang and N B Ming, "Second Z-scan in materials with nonlinear refraction and nonlinear absorption", *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **4** (2002) 504-508
- [56] T. Cesca, N. Michieli, B. Kalinic, A. Sanchez-Espinoza, M. Rattin, V. Russo, V. Mattarello, C. Scian, P. Mazzoldi and G. Mattei: "Nonlinear absorption tuning by composition control in bimetallic plasmonic nanoprism arrays", *Nanoscale* (2015), **7**, 12411-12418
- [57] B. J. Y. Tan, C. H. Sow, T. S. Koh, K. C. Chin, A. T. S. Wee and C. K. Ong, "Fabrication of Size-Tunable Gold Nanoparticles Array with Nanosphere Lithography, Reactive Ion Etching, and Thermal Annealing", *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109** (22), pp 11100–11109
- [58] G. F. Walsh and L. Dal Negro: "Enhanced second harmonic generation from Au nanoparticle arrays by femtosecond laser irradiation", *Nanoscale*, 2013, **5**, 7795-7799
- [59] Q. Yang et al. "Distortions in Z-scan spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 19 (2003)

