

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Dipartimento di Fisica e Astronomia  
Corso di Laurea in Fisica

# Caratterizzazione di materiali nanostrutturati mediante spettrofotometro

Relatore:  
Prof. Marco Cuffiani

Presentata da:  
Riccardo Biondi

Correlatore:  
Dott. Fabrizio Odorici

Anno Accademico 2017/2018

## Abstract

Nel presente elaborato è riportato uno studio sulle proprietà ottiche di meta-materiali nano-strutturati. In particolare, mediante l'uso di uno spettrofotometro, si è osservato il fenomeno di risonanza plasmonica di superficie di nanofili metallici in matrice di allumina. I nanofili esaminati sono stati cresciuti mediante elettrodeposizione all'interno di una matrice di allumina porosa, creata con specifici parametri geometrici attraverso un processo di anodizzazione.

Sempre mediante uno spettrofotometro, attraverso cui sono stati acquisiti gli spettri di assorbimento e riflessione dei materiali, è stato possibile osservare la variazione della risonanza plasmonica al cambiare dei parametri del fascio di luce, come l'angolo di incidenza o l'asse di polarizzazione, oppure delle caratteristiche del campione stesso, come l'altezza dei nanofili.

È stata osservata anche l'influenza che i nanofili hanno sul fenomeno delle frange di interferenza da lamina sottile. confrontando gli spessori ricavati dagli spettri di riflessione di nanofili a diversa altezza con quello dell'allumina vuota.

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
<b>1 Nanofili in matrice di allumina</b>	<b>5</b>
1.1 Produzione della matrice di allumina e crescita dei nanofili . . . . .	5
1.1.1 Anodizzazione . . . . .	6
1.1.2 Elettrodeposizione dei nanofili . . . . .	10
1.2 Nanofili metallici e loro proprietà plasmoniche . . . . .	12
1.2.1 Accoppiamento fotone-plasmone . . . . .	13
1.2.2 Diminuzione dell'intensità . . . . .	14
1.2.3 Risonanza plasmonica di superficie . . . . .	16
<b>2 Sistema di misura</b>	<b>19</b>
2.1 Apparato sperimentale . . . . .	19
2.1.1 Sorgenti luminose e monocromatore . . . . .	21
2.1.2 La sfera di integrazione . . . . .	23
2.1.3 Polarizzatore . . . . .	26
2.2 Stima degli errori statistici e sistematici e metodologie di misura . . . . .	27
2.2.1 Parametri ottimali per l'acquisizione dati . . . . .	28
2.2.2 Stima e correzione degli errori sistematici . . . . .	30
2.2.3 Grandezze misurabili . . . . .	34
<b>3 Misure e discussione dei risultati</b>	<b>36</b>
3.1 Risonanze plasmoniche dei nanofili di argento in allumina porosa . . . . .	36
3.1.1 Angolo di incidenza della luce . . . . .	37
3.1.2 Polarizzazione della luce . . . . .	38
3.1.3 Altezza dei nanofili . . . . .	39
3.2 Misure di spessore dell'allumina porosa . . . . .	42
3.2.1 Misure di spessore di allumina porosa vuota . . . . .	42
3.2.2 Misura dello spessore di allumina porosa con nanofili . . . . .	45
<b>Conclusioni</b>	<b>49</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>50</b>

# Introduzione

In questo elaborato sono analizzate le proprietà ottiche di nanofili metallici in matrice di allumina porosa. I nanofili metallici, quando investiti da una radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda molto maggiore del loro diametro, esibiscono una particolare proprietà detta *effetto plasmonico*: l'accoppiamento degli elettroni liberi con il campo elettrico, porta ad un fenomeno di eccitazione collettiva che permette di convertire l'onda luminosa in un impulso elettrico che può propagarsi da un capo all'altro del nanofilo (come in una guida d'onda) e riemergere all'altra estremità come segnale luminoso. Per via di queste proprietà questi materiali sono oggetto di studi per diverse applicazioni, come l'assorbimento di luce laser per la creazione di plasmi densi e ad alta temperatura, come nell'ambito dell'esperimento dell'INFN denominato PLANETA, a cui partecipa il gruppo INFN di Bologna. A differenza di altri materiali, in cui l'energia del laser è assorbita solo sulla superficie, i nanofili in matrice di allumina sono in grado di assorbire maggiore energia e di trasportarla all'interno del campione, creando plasmi più caldi e densi. I plasmi prodotti possono essere usati come sorgente di raggi-X oppure per lo studio di processi nucleari in condizioni simili a quelle astrofisiche.

In questo elaborato vengono studiati gli spettri di riflessione e assorbimento di questi materiali, al fine di caratterizzarne le proprietà di assorbimento plasmonico al variare di parametri come l'altezza dei nanofili, l'angolo e la polarizzazione della radiazione incidente.

Nel primo capitolo dell'elaborato viene spiegato il processo di creazione dei materiali, partendo dalla fabbricazione della matrice di allumina porosa e arrivando al processo di elettrodeposizione dei nanofili all'interno della matrice stessa. Vengono successivamente analizzate le proprietà plasmoniche dei nanofili quali l'accoppiamento fotone-plasmone, la dissipazione di potenza all'interno del nanofilo e la risonanza plasmonica di superficie. Nel secondo capitolo viene descritto l'apparato sperimentale utilizzato e le metodologie di misura, mettendo in evidenza la stima degli errori sistematici e la riduzione di quelli statistici.

Nel terzo e ultimo capitolo vengono presentati e commentati i risultati sperimentali relativi agli spettri di assorbimento e riflessione al variare di alcuni parametri ed uno studio sull'influenza dei nanofili nel fenomeno dell'interferenza da lamina sottile.

# Capitolo 1

## Nanofili in matrice di allumina

In questo capitolo viene trattata la costruzione dei materiali nano-strutturati usati per le misure e viene fornita una breve introduzione all'effetto plasmonico. Per quanto riguarda la costruzione dei campioni, si parte dalla fabbricazione della matrice di allumina nano-porosa mediante il processo di anodizzazione; viene poi descritto il processo di crescita dei nanofili mediante elettrodeposizione. Successivamente vengono descritte le proprietà plasmoniche del materiale, partendo dall'accoppiamento fotone-plasmonico, che consiste in un'oscillazione collettiva di un gas di elettroni in un metallo o semiconduttore causata dall'interazione con il campo elettrico di una radiazione incidente, per poi descrivere come l'intensità della radiazione incidente venga attenuata all'interno del nanofilo. Per ultimo viene descritto, presentando brevemente la teoria di Gan, il fenomeno della risonanza plasmonica di superficie.

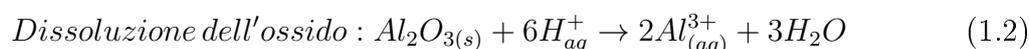
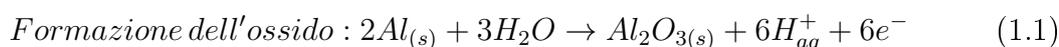
### 1.1 Produzione della matrice di allumina e crescita dei nanofili

I campioni utilizzati per le misure consistono in meta-materiali formati da nanofili metallici (NWs) cresciuti all'interno di una matrice di allumina nano-porosa ottenuta su un substrato di alluminio. I NWs vengono fatti crescere all'interno della matrice mediante elettrodeposizione di ioni metallici, ad esempio di argento, nichel, ferro o cobalto [1]. La matrice di allumina, da cui dipendono la maggior parte delle caratteristiche geometriche dei campioni, ricopre un ruolo fondamentale nella sintesi dei NWs [2]. L'allumina è utilizzata per via delle sue forti proprietà di regolarità dei pori ed è prodotta mediante un processo elettrochimico di anodizzazione; cambiando le condizioni di anodizzazione e di elettrodeposizione è possibile controllare la struttura dei NWs [3].

### 1.1.1 Anodizzazione

Come detto sopra, il procedimento elettrochimico qui usato per la creazione della matrice di allumina prende il nome di anodizzazione e consiste nell'immergere fogli o lamine di alluminio in una soluzione acida, ad esempio contenente acido solforico ( $H_2SO_4$ ) o acido ossalico ( $H_2C_2O_4$ ) e acqua. Viene successivamente applicata una tensione continua tra l'alluminio (anodo) ed un contro-elettrodo (catodo) che nel caso in esame è di platino. Dalla tensione dipendono fortemente i parametri geometrici dei nanopori [2].

Il processo elettrochimico che avviene è complesso e tuttora oggetto di dibattito, tuttavia può essere schematizzato secondo due sotto-processi di cui sotto.



All'inizio dell'anodizzazione si forma uno strato continuo di ossido parallelo allo strato di alluminio che, come vedremo, assume un ruolo di interesse nell'elettrodeposizione dei NWs. L'elettrolita acido permette di generare una barriera porosa sfruttando la competizione tra la formazione dell'ossido, che avviene nel punto di contatto tra ossido e metallo, e la dissoluzione dell'ossido, che avviene sulla superficie di contatto tra elettrolita e ossido [4]. Fissati tipo e concentrazione dell'acido, questa condizione di equilibrio dipende dal potenziale, ciò implica che il processo di formazione dell'ossido e dei pori può subire un arresto per determinati potenziali.

Come visibile in Figura 1.1, l'allumina porosa prodotta in questo modo presenta due differenti regioni: la prima, più vicina al metallo, è più pura e densa, mentre la seconda, vicina alla soluzione, lo è di meno [5]. La formazione dei pori comincia in maniera discontinua partendo dai difetti del metallo e solo successivamente si manifesta l'importante proprietà dell'allumina porosa, ovvero l'auto-organizzazione. Grazie a questa proprietà, i pori, dopo un'iniziale formazione irregolare, si auto-organizzano regolarizzandosi.

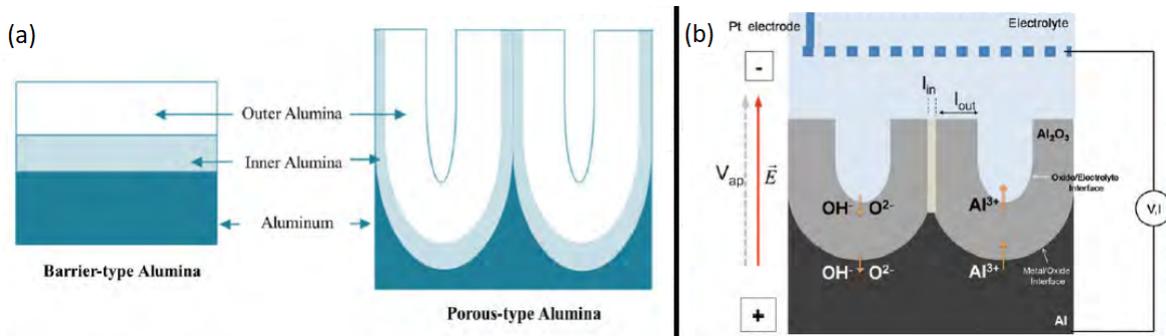


Figura 1.1: (a) *Differenti tipi di allumina. L'allumina non porosa non è utile per scopi nanotecnologici, mentre l'allumina porosa è utile, ad esempio, per la fabbricazione di NWs.* (b) *Pori, detti anche canali, formati nell'allumina porosa. Si nota che una barriera di ossido separa i canali dall'alluminio metallico. In questa figura è riportato anche lo schema della cella elettrolitica per la realizzazione della matrice di allumina porosa.* [6].

Questo procedimento di formazione della matrice di allumina prende il nome di *singola anodizzazione* e presenta irregolarità dei nano-pori nello strato più superficiale [2]. Per ottenere una matrice con migliori condizioni di regolarità è possibile utilizzare una doppia anodizzazione: dopo il processo di singola anodizzazione (Figura 1.2 (a)) lo strato anodizzato viene rimosso (Figura 1.2 (b)) e successivamente viene effettuata una seconda anodizzazione in condizioni simili (Figura 1.2 (c)). La rimozione del primo strato lascia la superficie di alluminio con indentature di forma emisferica, questo perché i pori derivanti dalla prima anodizzazione raggiungono la superficie dell'alluminio con forma emisferica. Le indentature in questione fungono da base per la formazione dei pori con la seconda anodizzazione [2].

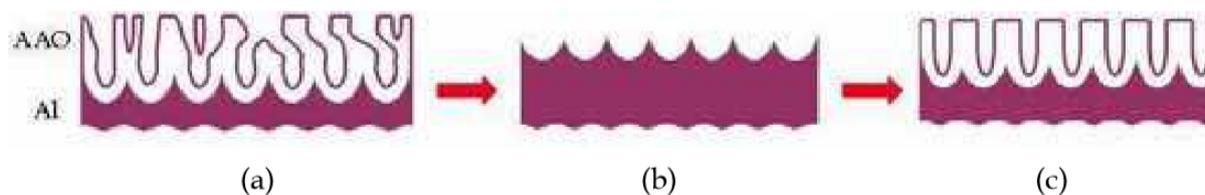


Figura 1.2: *Rappresentazione schematica della formazione di allumina porosa mediante doppia anodizzazione: (a) prima anodizzazione, si noti la crescita irregolare dei nano-pori. (b) Rimozione del primo strato anodizzato. (c) Seconda anodizzazione, si noti la maggiore regolarità dei nano-pori* [2].

**Parametri geometrici:** Come precedentemente detto, le matrici di allumina vengono utilizzate per la forte regolarità dei parametri geometrici dei nano-pori. Fissati la temperatura a cui avviene l'anodizzazione e la concentrazione della soluzione, i parametri si possono modificare variando la tensione e il tempo di anodizzazione. I parametri geometrici della matrice di allumina sono:

- La distanza tra i pori  $D_{int}$ , definita come la distanza tra i centri dei due pori;
- il diametro dei pori  $D_p$ ;
- lo spessore della barriera, ovvero lo spessore dello strato di ossido che si trova sul fondo del canale;
- l'altezza dell'allumina porosa.

La distanza tra i pori (passo) è proporzionale alla tensione di anodizzazione  $V_a$ , con costante di proporzionalità  $2.5 \text{ nm/V}$ :

$$D_{int} = 2.5V_a \quad (1.3)$$

Questa relazione è ben verificata dai risultati sperimentali, come visibile in Figura 1.3

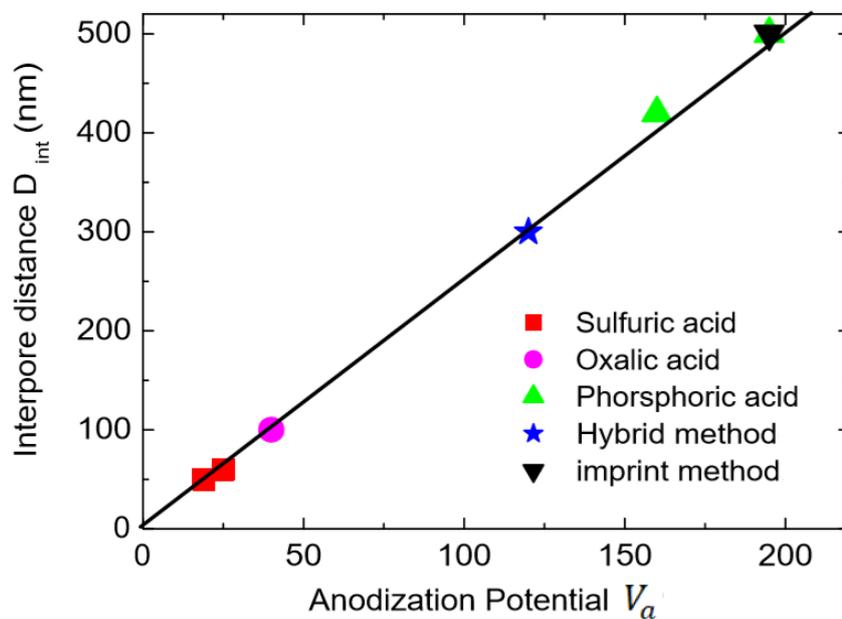


Figura 1.3: *Dati sperimentali della distanza tra i nanopori in funzione del potenziale di anodizzazione.  $D_{int}$  è direttamente proporzionale a  $V_a$  e la costante di proporzionalità è dell'ordine dei  $2.5 \text{ nm/V}$ . Come visibile, differenti tensioni richiedono differenti tipi di acidi. Nei campioni utilizzati in questo elaborato è stato fatto uso solo degli acidi solforico ed ossalico.*

Il diametro dei pori  $D_p$  è anch'esso direttamente proporzionale alla tensione di anodizzazione con costante di proporzionalità di circa  $1 \text{ nm/V}$ . Il miglior modo di controllare  $D_{int}$  e  $D_p$  è utilizzare differenti elettroliti. Per gli obiettivi di questo elaborato sono risultati ottimali i campioni anodizzati con acido ossalico o acido solforico che realizzano matrici con un piccolo diametro dei pori.

Alcuni tipici valori dei parametri che ottimizzano l'anodizzazione sono riportati in Tabella 1.1.

Acido	$H_2SO_4$	$H_2C_2O_4$
Potenziale (V)	25	40
Concentrazione(M)	0.3	0.3
$D_{int}$ (nm)	65	105
$D_p$ (nm)	25	35
Porosità(%)	$\sim 14$	$\sim 10$
Velocità( $\mu\text{m/h}$ )	5	2.5
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\sim 1$	$\sim 4$

Tabella 1.1: *Condizioni tipiche per l'anodizzazione dell'alluminio con differenti elettroliti. La temperatura, la tensione e la concentrazione, se modificate eccessivamente, possono far perdere l'auto-organizzazione dei pori [7].*

Lo spessore della barriera, ovvero lo spessore dello strato di ossido che si trova sul fondo del canale, dipende fortemente dalla tensione di anodizzazione, più precisamente c'è una relazione di proporzionalità diretta con coefficiente di  $1 \text{ nm/V}$ .

L'altezza dell'ossido dipende dal tempo di anodizzazione : più lunga è l'anodizzazione maggiore è l'altezza dello strato di allumina e più profondi risultano i pori e quindi i NWs potranno essere più lunghi; tutto ciò permette di avere NWs con un *aspect ratio* (rapporto tra l'altezza dei nanofili e il loro diametro) estremamente elevato (anche superiore a 1000). L'allumina porosa ottenuta dal processo di anodizzazione si presenta come in Figura 1.4, ovvero con una struttura a celle esagonali. Il grado di ordine della struttura a celle esagonali dipende dalla purezza dell'alluminio, dalla scelta dell'elettrolita, dalla sua concentrazione e dalla temperatura durante il processo di anodizzazione.

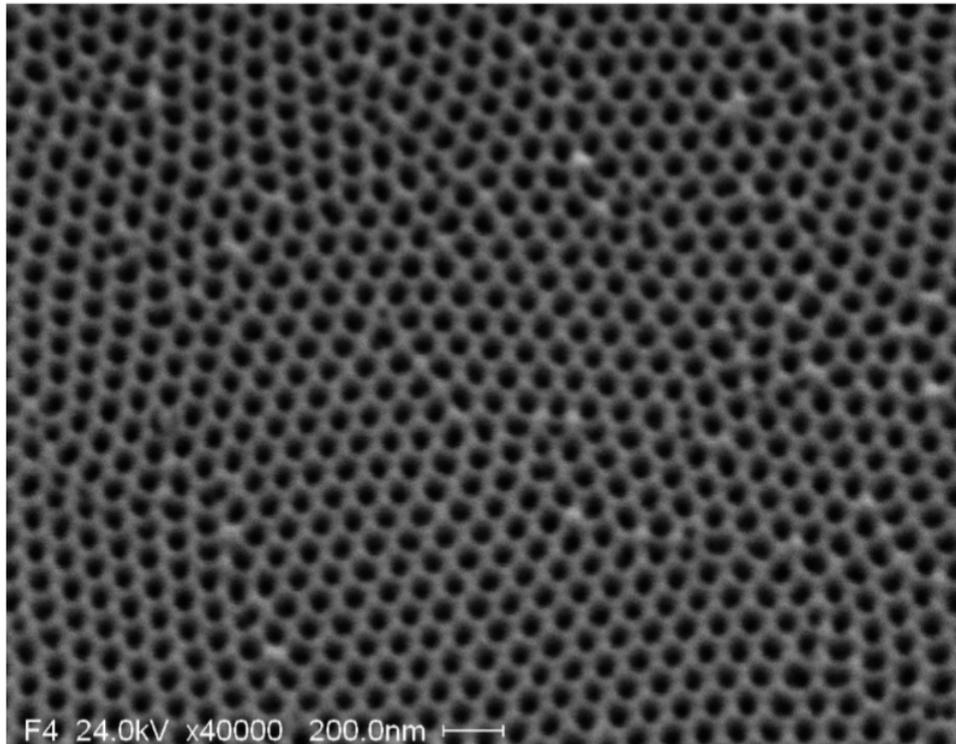


Figura 1.4: Immagine al SEM (Scanning Electron Microscope) di allumina porosa. È visibile la struttura regolare dei canali di forma esagonale. In questa immagine i nanopori hanno un diametro di circa 60 nm, tuttavia possono essere create matrici con un diametro dei canali inferiore [7].

### 1.1.2 Elettrodeposizione dei nanofili

Una volta sintetizzata la matrice di allumina porosa con i parametri geometrici desiderati, si può procedere alla crescita dei nanofili all'interno dei canali; per fare ciò si sfrutta l'elettrodeposizione, che consiste nella crescita di materiali metallici (o semiconduttori) sulla superficie di un substrato conduttivo (o debolmente isolante) mediante la riduzione elettrochimica di ioni metallici presenti in una soluzione elettrolitica. Questa reazione è espressa da:



Dove  $M_x$  è il metallo da depositare,  $W_y$  uno ione o molecola legata allo ione metallico,  $z$  è la carica di  $(M_xW_y)$  e  $n$  è il numero di elettroni coinvolti nella reazione [7].

La massa totale depositata è proporzionale alla carica totale trasferita, più nello specifico la si può ricavare usando la legge di Faraday:

$$m = \frac{QA}{nF} \quad (1.5)$$

Dove  $Q$  è la carica trasferita,  $A$  è la massa atomica,  $n$  è il coefficiente stechiometrico che compare nella formula 1.4 e  $F$  è la costante di Faraday ( $96485\text{ C/mol}$ ).

Poiché nella matrice di allumina, quindi anche nei NWs, il diametro è costante, dall'equazione 1.5 segue che la crescita dei NWs è costante a corrente costante.

Tuttavia il canale termina con la barriera di allumina che, essendo un isolante, impedisce l'elettrodeposizione. Una possibile soluzione è utilizzare un'elettrodeposizione a corrente alternata (AC), visto che lo strato di allumina si comporta da capacitore e linearizza la corrente permettendo l'elettrodeposizione. Affinché ciò accada la barriera deve essere spessa non più di  $10\text{ nm}$ , in contrasto con la barriera che si forma normalmente il cui spessore è  $15\text{ nm}$  per i campioni anodizzati in  $H_2SO_4$  e  $40\text{ nm}$  per i campioni anodizzati con acido ossalico (Tabella 1.1).

Prima di effettuare l'elettrodeposizione è quindi necessario assottigliare la barriera e per fare ciò si possono utilizzare due diversi metodi: diminuzione della tensione di anodizzazione o allargamento dei pori mediante un attacco chimico:

- **Diminuzione della tensione di anodizzazione:** Viene sfruttato il fatto che lo spessore della barriera di potenziale dipende dalla tensione di anodizzazione. Nei minuti finali del procedimento la tensione viene gradualmente diminuita fino al valore di circa  $10\text{ V}$ , questo fa sì che alla fine del processo la barriera abbia uno spessore di circa  $10\text{ nm}$ . Tuttavia, diminuendo la tensione, diminuisce anche il diametro del canale; di conseguenza i nano-pori, quindi i nanofili, subiscono un restringimento e delle ramificazioni sul fondo. Poiché il tempo di riduzione del potenziale è molto minore del tempo di anodizzazione (minuti in confronto a ore), lo spessore dello strato contenente le ramificazioni è piccolo ( $\leq 1\ \mu\text{m}$ ).
- **Allargamento dei pori:** La matrice di allumina porosa viene immersa in una soluzione di acido fosforico che corrode l'allumina, quindi vengono corrose anche le pareti dei pori. Il risultato di questo processo è duplice: si ha sia un assottigliamento della barriera, dovuto alla corrosione del fondo dei canali, sia un aumento del diametro dei pori, dovuto alla corrosione delle pareti dei canali.

Una volta assottigliata la barriera è possibile effettuare l'elettrodeposizione con corrente alternata impiegando tensioni di circa  $10 - 25\text{ VAC}$  e frequenze tipiche di  $50 - 100\text{ Hz}$ . Questo procedimento può essere fatto su matrici di allumina sia spesse che sottili [2]. I nanofili così ottenuti sono in contatto con la barriera isolante e non con l'alluminio, ciò non permette la rimozione della matrice di ossido e quindi l'ottenimento di nanofili liberi dalla membrana.

È possibile far crescere i nanofili utilizzando anche l'elettrodeposizione a corrente continua (DC): per fare ciò è necessario rimuovere la barriera. La rimozione della barriera

avviene generalmente per attacco chimico utilizzando un processo simile a quello precedentemente descritto. Questo processo richiede condizioni particolarmente controllate, poichè con un eccessivo allargamento dei pori c'è il rischio di rottura della matrice. L'elettrodeposizione a corrente continua permette di ottenere nanofili attaccati allo strato di alluminio. In tal caso risulta possibile rimuovere la matrice di allumina e ottenere nanofili liberi dalla barriera di allumina ma fissi al substrato di alluminio. Come precedentemente visto ciò non è possibile con nanofili ottenuti per elettrodeposizione in AC.

Avvenuta l'elettrodeposizione si nota che maggiore è l'altezza dei nanofili più il campione si presenta scuro alla vista come visibile in Figura 1.5. Come vedremo nella sezione successiva ciò è dovuto al fenomeno dell'accoppiamento plasmonico con la luce.

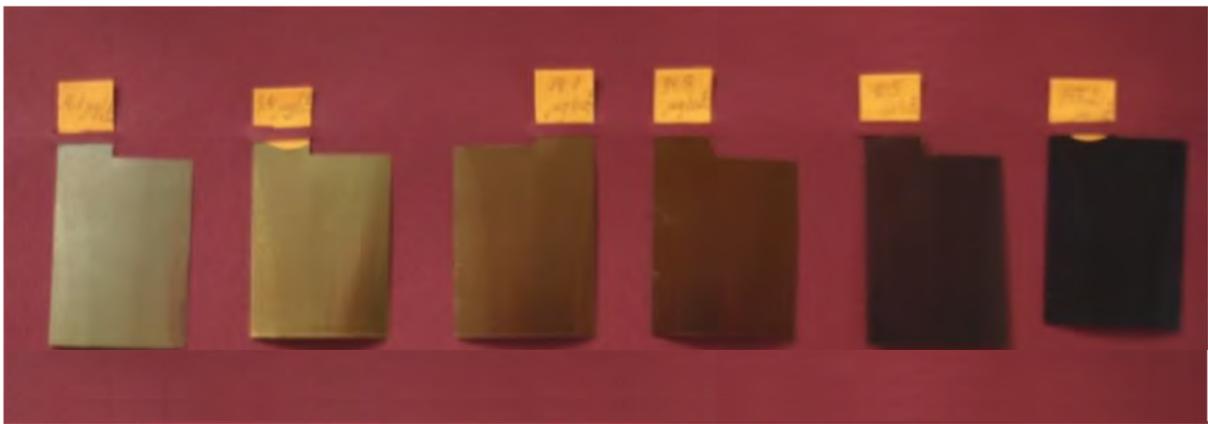


Figura 1.5: *Cambiamento dell'assorbimento della luce in funzione della lunghezza dei NWs. Da sinistra verso destra si hanno campioni di NWs di argento di lunghezza progressiva, partendo da  $0.3\ \mu\text{m}$  e arrivando a  $10.0\ \mu\text{m}$ [7].*

Se l'elettrodeposizione viene fatta per troppo tempo accade che l'altezza del nanofilo supera quella del poro e il NW deborda dal canale e comincia a depositarsi sulla superficie dell'allumina, assumendo la colorazione del metallo bulk. Questo è un effetto indesiderato perchè si accompagna alla perdita delle proprietà plasmoniche.

## 1.2 Nanofili metallici e loro proprietà plasmoniche

Se, come in questo caso, il diametro dei NWs è ( $20\ \mu\text{m}$ ) molto minore della lunghezza d'onda della radiazione incidente, queste strutture metalliche interagiscono con la luce dando luogo ad un fenomeno detto effetto plasmonico.

I plasmoni sono oscillazioni collettive di un gas di elettroni in un metallo o in un semiconduttore.

Le onde elettromagnetiche si possono accoppiare con questi elettroni oscillanti nella forma di onde propaganti sulla superficie o eccitazioni localizzate, dipendenti dalla geometria nei NW [8].

Questo fenomeno fa sì che in un NW esposto a radiazione elettromagnetica parte dell'onda venga diffusa sulla superficie e si propaghi in direzione dell'estremità distale del NW [9], venendo trasportata come un impulso elettrico e riemessa come radiazione a minore intensità [8, 10], come visibile in Figura 1.6.

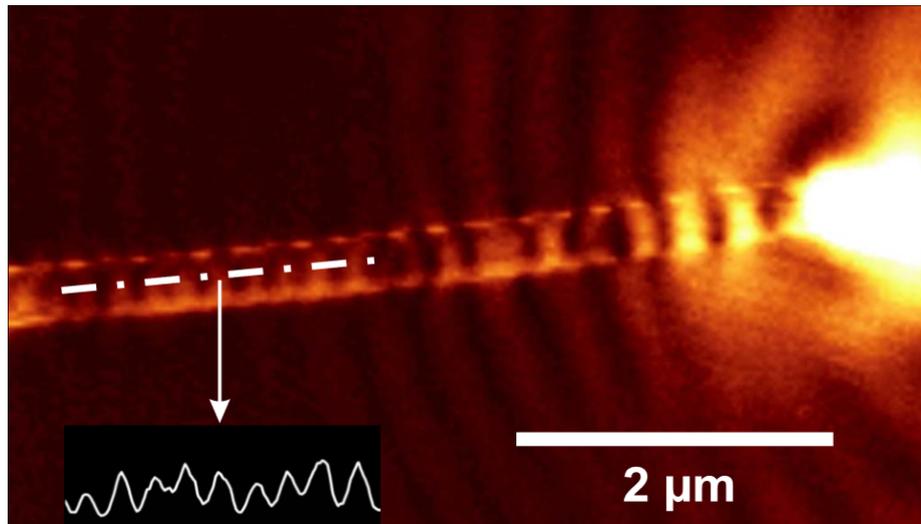


Figura 1.6: *Propagazione plasmonica di superficie lungo un nanofilo di argento allo SNOM (Scanning Near-Field Optical Microscopy) [9].*

### 1.2.1 Accoppiamento fotone-plasmone

Nella teoria quantistica, il plasmone è una quasi-particella risultante dalla quantizzazione delle oscillazioni del plasma, in questo caso una nube elettronica, interagente con un fotone [8].

L'emissione luminosa nel nanofilo in Figura 1.6 avviene unicamente nell'estremità distale del nanofilo stesso, ciò è dovuto alla forte natura superficiale dell'accoppiamento plasmone-fotone che avviene solo sulle discontinuità del NW [9], come visibile in Figura 1.7.

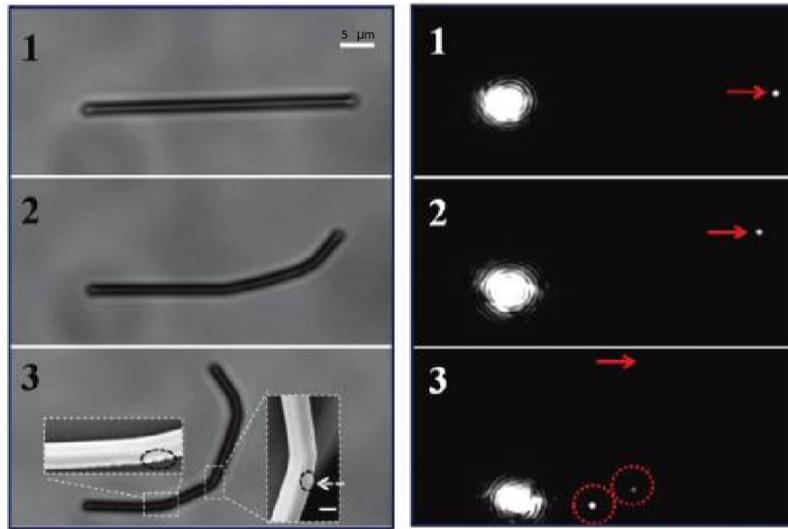


Figura 1.7: *Effetto delle discontinuità e dei difetti di un nanofilo di argento sulla propagazione dell'onda come impulso elettrico all'interno del nanofilo* [11].

Il plasmone di superficie può essere eccitato solo sull'estremità finale del nanofilo, infatti fenomeni plasmonici si osservano solo quando viene eccitata una estremità del NW [9].

L'accoppiamento plasmone-fotone dipende anche dall'angolo di incidenza della radiazione luminosa rispetto all'asse del nanofilo: più precisamente con un piccolo angolo di incidenza si accoppia più energia all'interno del NW causando un'emissione più luminosa dall'estremità distale; di contro, per grandi angoli di incidenza, la maggior parte dell'energia viene diffusa nello spazio circostante e non si accoppia con i plasmoni del NW [10].

Un altro fattore che influenza l'accoppiamento è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, infatti i plasmoni si propagano con una specifica lunghezza d'onda e polarizzazione, di conseguenza ogni nanofilo ha la propria frequenza di risonanza che dipende fortemente dalle caratteristiche geometriche della nanostruttura. Ci sono quindi lunghezze d'onda incidenti che vengono assorbite più facilmente e i parametri geometrici della nanostruttura possono essere impostati per assorbire specifiche lunghezze d'onda [8].

## 1.2.2 Diminuzione dell'intensità

Come precedentemente detto, il nanofilo è in grado di trasmettere una radiazione luminosa incidente riemettendola con minore intensità, cambiando anche la lunghezza d'onda che subisce un *red-shift*.

Nel caso in cui il fotone incide normalmente sull'estremità del nanofilo, l'attenuazione di intensità ha un andamento esponenziale:

$$I = I_0 e^{-\frac{x}{L}} \quad (1.6)$$

Dove  $I_0$  è l'intensità della radiazione incidente,  $x$  è la distanza di propagazione ed  $L$  è la lunghezza caratteristica, ovvero la lunghezza tale per cui l'intensità decresce di un fattore  $\frac{1}{e}$  [10, 11].

La lunghezza caratteristica è data dalla parte immaginaria del vettore d'onda complesso del plasmone  $k_x$  [10]:

$$L = \frac{1}{2\text{Im}(k_x)} \quad (1.7)$$

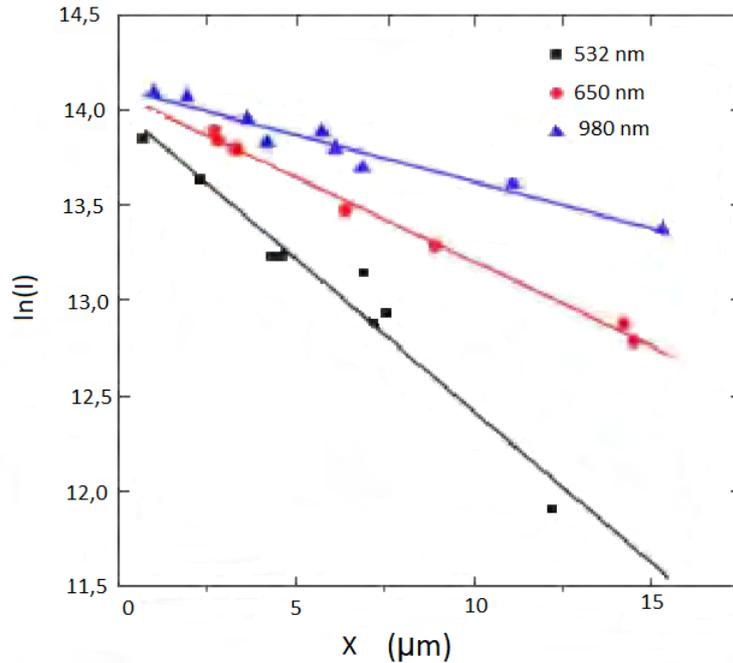


Figura 1.8: Grafico del  $\ln(I)$  in funzione della distanza di propagazione  $x$  di un nanofilo di argento, per tre diverse lunghezze d'onda: 525 nm, 650 nm e 980 nm. La lunghezza caratteristica nei tre casi è rispettivamente 6.2, 11.3 e 20.2  $\mu\text{m}$  [10].

L'attenuazione dell'onda elettromagnetica lungo la direzione di propagazione è dovuta a due fattori: uno di natura radiativa, l'altro di natura non radiativa.

La perdita di energia di natura radiativa è dovuta ad un retro-accoppiamento dal plasmone in un fotone, mentre quella di natura non radiativa è dovuta all'assorbimento nel

metallo per via della conduttanza finita del metallo a determinate frequenze ottiche. Tra i due contributi, per un nanofilo di alto *aspect ratio*, è generalmente dominante quello non radiativo [9, 10, 11].

La perdita di intensità non dipende solo dalla distanza di propagazione, ma anche dal diametro del NW: più il diametro diminuisce, maggiore è la perdita di intensità [10].

### 1.2.3 Risonanza plasmonica di superficie

Come spiegato, la risonanza plasmonica di superficie, è un fenomeno ottico generato dall'interazione della luce con NW più piccoli in diametro della lunghezza d'onda della luce incidente stessa.

Come precedentemente visto, il campo elettromagnetico della luce eccita collettivamente gli elettroni, ottenendo un'oscillazione plasmonica, la cui frequenza risonante dipende fortemente da composizione, peso, geometria, ambiente dielettrico circostante ai NWs e passo dei NWs nonché dalla polarizzazione della luce incidente [12, 13].

La condizione di risonanza a specifiche lunghezze d'onda è permessa dal fatto che quando gli elettroni si spostano per effetto del campo elettromagnetico, si genera una forza attrattiva coulombiana tra gli elettroni e i nuclei [12].

Come detto precedentemente, un nanofilo è in grado di assorbire la radiazione incidente su di una sua estremità; se la lunghezza d'onda della radiazione è quella di risonanza, il nanofilo assorbe una maggiore radiazione e quindi si presenterà un picco nello spettro di assorbimento.

Poiché i nanofili hanno una struttura asimmetrica, ovvero allungata lungo un asse, si presentano due picchi, uno per ogni modo in cui il NW può essere polarizzato dal campo elettrico della radiazione incidente, ovvero in modo parallelo o perpendicolare all'asse del NW stesso. I due picchi possono essere individuati come il picco di risonanza trasversa rispetto all'asse del nanofilo e quello di risonanza longitudinale [12].

La posizione dei picchi di risonanza può essere prevista utilizzando la teoria di Gan, esposta in [13].

Nella teoria di Gan si considera come contributo allo spettro di assorbimento solo l'oscillazione di dipolo; sotto questa ipotesi lo spettro di assorbimento per NWs ben separati si ottiene dalle soluzioni di Mie delle equazioni di Maxwell:

$$C_{Abs} = \frac{2\pi V}{3\lambda} \epsilon_m^{3/2} \sum_j \frac{(1/P_j^2)\epsilon_i}{(\epsilon_r + (\frac{1-P_j}{P_j})\epsilon_m)^2 + \epsilon_i^2} \quad (1.8)$$

Dove  $\epsilon_m$  è la costante dielettrica dell'allumina,  $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$  è la costante dielettrica complessa del metallo di cui sono formati i nanofili,  $V$  è il volume del NW e  $P_j$  è il fattore di depolarizzazione.

Il fattore di depolarizzazione tiene conto della geometria del NW. Definita l'ellitticità come

$$e^2 = 1 - \left(\frac{L}{d}\right)^{-2} \quad (1.9)$$

con  $L$  lunghezza e  $d$  diametro del nanofilo ( $\frac{L}{d}$  è l'*aspect ratio*), si ottengono due fattori di depolarizzazione: uno riguardante la lunghezza del nanofilo (1.10) e l'altro la larghezza (1.11).

$$P_L = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[ \frac{1}{2e} \ln\left(\frac{1 + e}{1 - e}\right) - 1 \right] \quad (1.10)$$

$$P_d = \frac{1 - P_L}{2} \quad (1.11)$$

lo spettro di assorbanza della relazione 1.8 è espresso in funzione della lunghezza d'onda, dell'*aspect ratio*  $\frac{L}{d}$  e delle costanti dielettriche  $\epsilon_m$  e  $\epsilon$ . I picchi di risonanza corrispondono al massimo dello spettro, che verifica la condizione:

$$\epsilon_r + \left(\frac{1 - P_j}{P_j}\right)\epsilon_m = 0 \quad (1.12)$$

Con  $P_j = P_L$  per il picco di risonanza longitudinale e con  $P_j = P_d$  per il picco di risonanza trasversa [12, 13, 14].

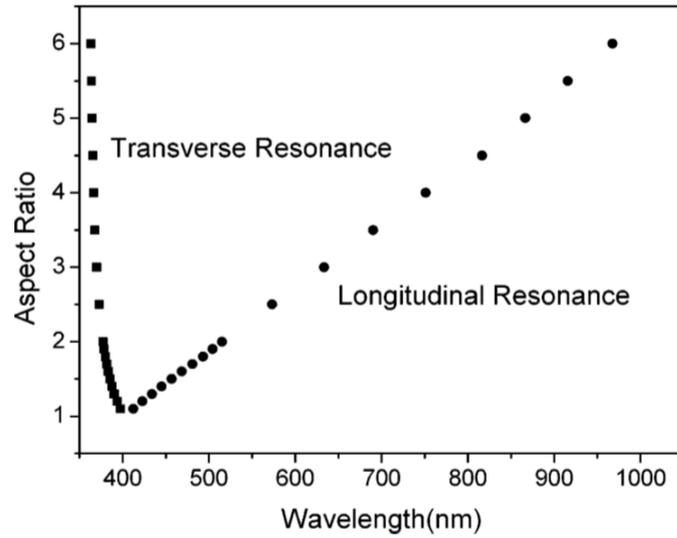


Figura 1.9: Posizione di picchi di risonanza trasversa e longitudinale per NW di argento a differenti aspect ratio, calcolata utilizzando la teoria di Gan descritta precedentemente. [13]

In Figura 1.9 sono riportati alcuni valori della posizione del picco di risonanza calcolati utilizzando la teoria di Gan; si può notare come la posizione del picco di risonanza trasversa tenda a stabilizzarsi asintoticamente, mentre la posizione del picco di risonanza longitudinale subisca un *red-shift* all'aumentare dell'*aspect ratio*.

Tuttavia la teoria di Gan non è del tutto accurata, infatti esclude la risonanza di quadrupolo che, come vedremo nelle misure sperimentali presentate nel terzo capitolo, si presenta sotto forma di un secondo picco vicino a quello di risonanza longitudinale [13].

# Capitolo 2

## Sistema di misura

In questo capitolo viene fornita una descrizione dello spettrofotometro utilizzato per le misure e delle procedure di misura adottate per stimare e minimizzare gli errori statistici e sistematici. Viene fornita una descrizione del funzionamento e della struttura dello spettrofotometro e di ogni sua componente. Successivamente vengono presentati i risultati delle misure fatte per stimare gli errori sistematici e statistici, infine vengono esposte la configurazione dell'apparato e le procedure di misura adottate per analizzare i campioni e i fenomeni precedentemente descritti.

### 2.1 Apparato sperimentale

Per caratterizzare le proprietà ottiche dei materiali si è fatto uso di uno spettrofotometro, ovvero un dispositivo di misura di riflettanza, trasmittanza e assorbanza di un determinato materiale. Lo spettrofotometro utilizzato opera in un range di lunghezze d'onda che copre l'ultravioletto (UV), il visibile (Vis) e il vicino infrarosso (NIR), nel range approssimativo di  $[200, 2500] \text{ nm}$ .

Uno spettrofotometro è composto principalmente da:

- una sorgente luminosa che emette radiazione in un certo intervallo di lunghezze d'onda,
- un selezionatore di lunghezza d'onda o monocromatore che scompone il fascio policromatico entrante in uno spettro di fasci monocromatici,
- uno o più supporti per i campioni,
- uno o più rivelatori dove incide il raggio riflesso o trasmesso dal campione in esame.

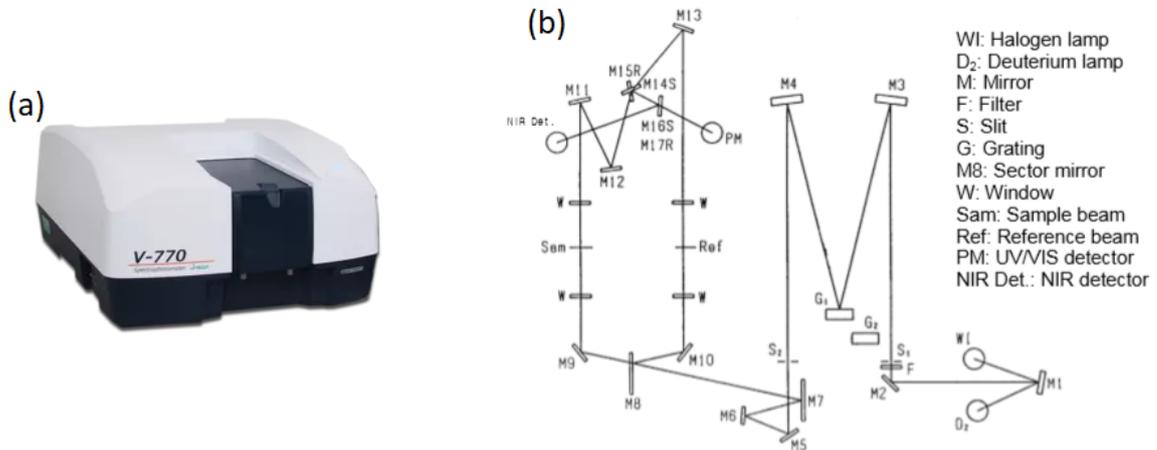


Figura 2.1: (a) *Aspetto dello spettrofotometro JASCO V-770.* (b) *Schema ottico dello spettrofotometro JASCO V-770 composto da: due lampade (alogeno e al deuterio), monocromatore, filtro, specchi, specchi semi-riflettenti, due rivelatori : uno per la fascia UV/Vis e l'altro per la fascia NIR [15].*

È stato utilizzato uno spettrofotometro JASCO modello V-770 (Figura 2.1). Particolarità dell'apparato è l'utilizzo di un doppio fascio: uno di campionamento (*sampling beam*), che incide sul materiale in esame, e uno di riferimento (*reference beam*), che arriva direttamente sul sistema di rivelazione. Il vantaggio di avere un doppio fascio consiste principalmente nell'eliminare effetti a lungo-medio termine dovuti all'invecchiamento delle lampade e di tutti gli elementi ottici (specchi, monocromatore, etc.). Il doppio fascio consente di avere sempre una misura del fascio stesso fino a pochi attimi prima della misura di campionamento, così eventuali difetti del sistema ottico, incluso quelli relativi al monocromatore, vengono tenuti in considerazione. Le specifiche dell'apparato sono riportate in Tabella 2.1.

Precisione della lunghezza d'onda	$\pm 0.3 \text{ nm}$ UV/Vis $\pm 1.5 \text{ nm}$ NIR
Ripetibilità della lunghezza d'onda	$\pm 0.05 \text{ nm}$ UV/Vis $\pm 0.2 \text{ nm}$ NIR
Intervallo fotometrico	0 – 10000% <i>T</i> [-4, 4] <i>Abs</i> UV/Vis [-3, 3] <i>Abs</i> NIR
Ripetibilità fotometrica	$\pm 0.0005 \text{ Abs}$
Stabilità della baseline	0.0003 <i>Abs/h</i>

Tabella 2.1: *Tabella delle principali specifiche dello spettrofotometro JASCO V-770. [15].*

### 2.1.1 Sorgenti luminose e monocromatore

**Sorgente luminosa:** La sorgente luminosa è formata da due lampade: una al deuterio, che opera in un range di  $[190, 350] \text{ nm}$ , ed una alogena, che opera in range di  $[330, 2700] \text{ nm}$ . Il fascio luminoso ha un range di lunghezze d'onda compreso tra  $190 \text{ nm}$  e  $2700 \text{ nm}$ , che, come vedremo successivamente, viene ridotto tra  $220 \text{ nm}$  e  $2300 \text{ nm}$  per la presenza della sfera di integrazione e del polarizzatore [15].

**Monocromatore:** Il monocromatore ha lo scopo di scomporre un fascio policromatico di luce, come quello prodotto dalle lampade, in più fasci di luce monocromatica. Lo spettrofotometro in questione utilizza un monocromatore Czerny-Turner con due griglie di diffrazione [15].

La griglia di diffrazione è una superficie ottica piana o curva con molteplici scanalature come in Figura 2.2. Affinché la griglia lavori efficientemente è necessario che la radiazione incidente abbia una lunghezza d'onda  $\lambda$  minore della distanza  $d$  tra le scanalature.

Quando la luce incide sulla superficie della griglia viene riflessa con un angolo che dipende dalla distanza tra le scanalature, dall'angolo di incidenza  $\alpha$  e dalla lunghezza d'onda  $\lambda$ . La luce viene separata nelle sue componenti variando l'angolo di incidenza e mantenendo fisso quello di riflessione.

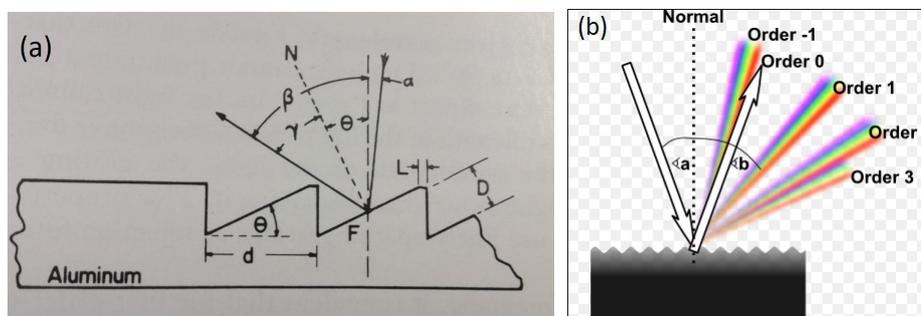


Figura 2.2: Griglia di diffrazione. (a) Sezione della griglia: la distanza  $d$  tra le scanalature, l'ampiezza  $L$  della regione non scanalata, l'angolo  $\alpha$  dell'onda incidente, l'angolo  $\beta$  di diffrazione, l'angolo  $\gamma$  di riflessione e la normale  $N$  alla superficie  $F$ . (b) Lunghezza d'onda per vari ordini al variare di  $m$ ; se  $m = 0$  la griglia si comporta come uno specchio[16].

Per individuare l'angolo  $\beta$  a cui una determinata lunghezza d'onda  $\lambda$  viene riflessa, è utile ricavare l'equazione della griglia considerando un fascio di luce incidente sulla griglia con un angolo  $\alpha$ , misurato rispetto alla normale  $N$  alla superficie stessa. La differenza di cammino ottico per la luce incidente su due scanalature adiacenti a

distanza  $d$  risulta  $d \sin \alpha$  (Figura 2.2). Quando la luce viene diffratta di un angolo  $\beta$ , la differenza di cammino ottico tra i due raggi viene incrementata di un fattore  $d \sin \beta$ .

Sommando questi due contributi si ottiene che la differenza di cammino ottico totale è la somma algebrica dei due contributi, ovvero  $d(\sin \alpha \pm \sin \beta)$ . Il segno  $+$  è usato quando i raggi sono nello stesso lato della normale alla superficie, mentre il segno  $-$  quando si trovano sul lato opposto.

I due raggi di lunghezza d'onda  $\lambda$  sono in fase se la differenza di cammino ottico è un multiplo intero della lunghezza d'onda, da ciò si ottiene l'equazione della griglia [16]:

$$m\lambda = d(\sin \alpha \pm \sin \beta) \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.1)$$

Nel caso dello spettrofotometro in questione, viene fissato l'angolo di diffrazione  $\beta$  e variato l'angolo di incidenza  $\alpha$ . In questo modo si è in grado di selezionare specifiche lunghezze d'onda variando l'angolo di incidenza della luce.

Più nello specifico il monocromatore Czerny-Turner utilizza una griglia di diffrazione e un collimatore formato da uno specchio sferico concavo. L'utilizzo di questo tipo di collimatore permette di ridurre l'aberrazione cromatica [17].

Lo spettro di intensità di radiazione prodotto dalle sorgenti e dal monocromatore, misurato dal sistema di rivelazione, è quello riportato in Figura 2.3. Poiché l'intervallo di lunghezze d'onda a cui opera lo spettrofotometro risulta molto ampio, si rende necessario l'utilizzo di due griglie monocromatrici: una da 1200 linee/mm per UV/Vis, l'altra da 300 linee/mm per NIR [15]. Il cambio della griglia avviene ad una lunghezza d'onda selezionabile tra i  $750 \text{ nm}$  e i  $900 \text{ nm}$  e produce una discontinuità nello spettro, come visibile in Figura 2.3, a  $850 \text{ nm}$  (lunghezza d'onda impostata per il cambio di griglia). Come vedremo in seguito la discontinuità è prodotta anche dal fatto che insieme al monocromatore cambia anche il rivelatore utilizzato.

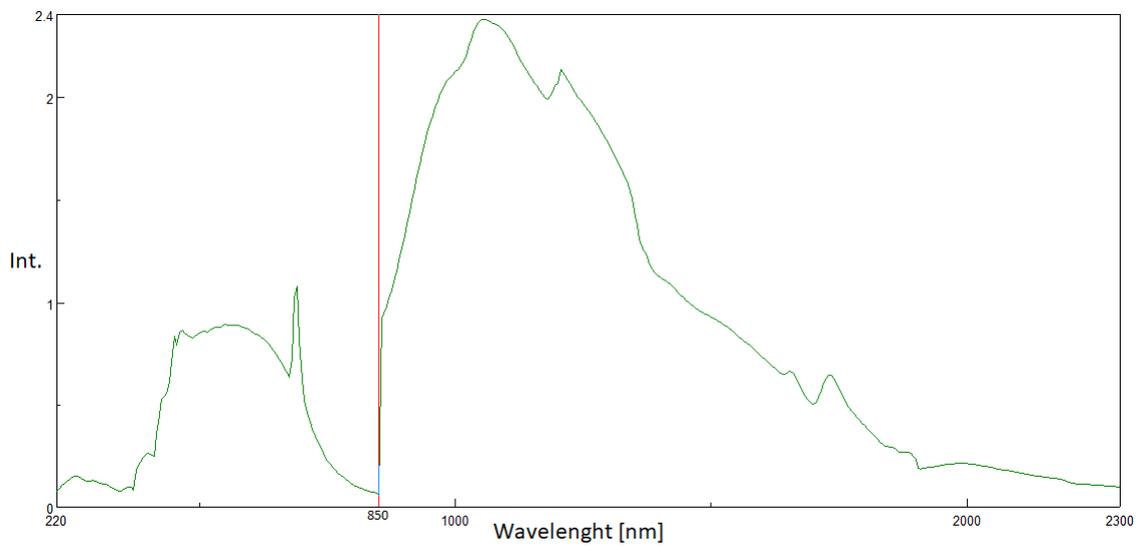


Figura 2.3: *Spettro di intensità del fascio di campionamento non polarizzato e incidente con angolo di  $6^\circ$  su una superficie bianca di solfuro di bario.*

### 2.1.2 La sfera di integrazione

Al fine di effettuare le misure di riflettanza e trasmittanza su materiali diffusivi, ovvero materiali che possono riflettere la luce ad angoli diversi da quello di incidenza, lo spettrofotometro è dotato di un accessorio che contiene la sfera di integrazione ISN-923 (Figura 2.4) con diametro di  $60\text{ mm}$ .

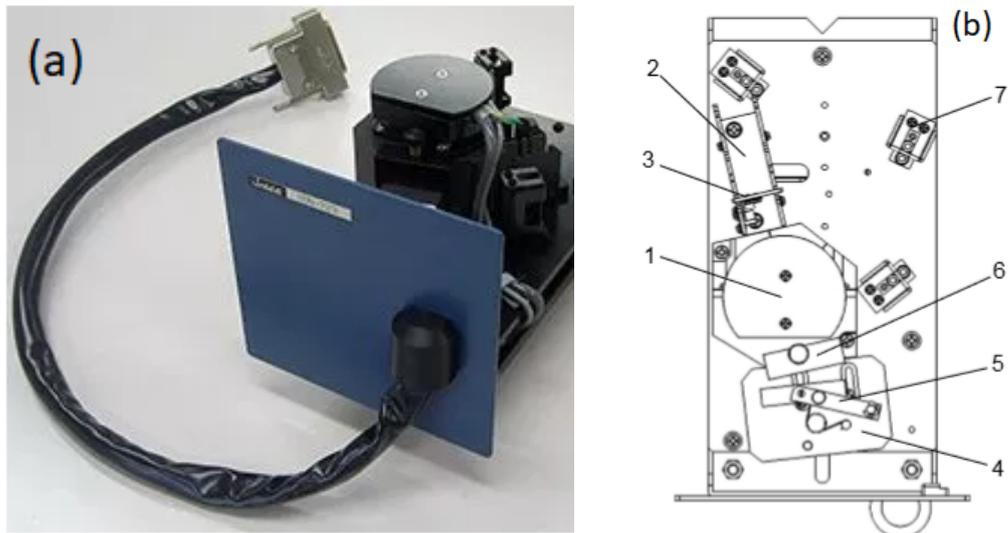


Figura 2.4: *ISN-923 60 mm sfera di integrazione. (a) l'accessorio come si presenta, (b) schema delle componenti: 1) sfera di integrazione 2-3) supporto del campione per misure di trasmittanza 4) supporto del campione per misure di riflettanza 5) fermo del campione 6) adattatore per misure di riflettanza 7) specchio [18].*

La sfera ha una piccola superficie che risulta in un aumento del rapporto segnale-rumore per le misure effettuate con una larghezza di banda piccola. L'interno della sfera è rivestito di solfato di bario ( $BaSO_4$ ), un sale di colore bianco con alta riflettanza. La sfera presenta due ingressi, uno per il fascio di campionamento e l'altro per quello di riferimento (Figura 2.5). Il fascio di riferimento incide direttamente sulla superficie riflettente della sfera, mentre quello di campionamento incide sul campione. Incidendo sul campione, il raggio viene diffuso all'interno della sfera fino a giungere al rivelatore. I due raggi vengono acquisiti con una frequenza di  $50\text{ Hz}$  [18].

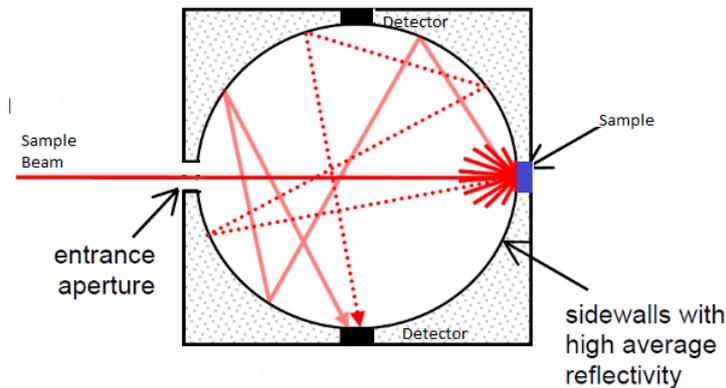


Figura 2.5: Sezione longitudinale della sfera di integrazione 60 mm, sono visibili il campione (sample), i due rivelatori (detector) e il fascio di campionamento (sample beam)

Poichè viene diffuso, il raggio di campionamento perde di intensità, perciò, anche se si usa un campione bianco dello stesso materiale dell'interno della sfera, l'intensità misurata del fascio di campionamento risulta minore di quella del fascio di riferimento. L'utilizzo della sfera consente di acquisire gran parte del fascio diffuso che altrimenti non sarebbe rivelato ma riduce il range di lunghezze d'onda misurabili da  $[190, 2700] \text{ nm}$  a  $[200, 2500] \text{ nm}$ .

Come visibile in Figura 2.4, la sfera ha due supporti per il campione: uno per le misure di trasmittanza, l'altro per quelle di riflettanza, per le seconde l'angolo di incidenza del fascio di campionamento è di  $6^\circ$  [18].

La sfera di integrazione dispone di due rivelatori: una cella fotoconduttiva al solfuro di piombo ( $PbS$ ) e un tubo fotomoltiplicatore (PMT). Il PMT opera in un range di lunghezze d'onda  $200 - 870 \text{ nm}$  mentre il  $PbS$  è utilizzato nel range complementare, sino a  $2500 \text{ nm}$ . Come precedentemente detto, il cambio di rivelatore avviene insieme a quello della griglia in un intervallo  $[750, 900] \text{ nm}$  selezionabile e dà origine alla discontinuità visibile in Figura 2.3 a  $850 \text{ nm}$  [18].

**Cella fotoconduttiva al  $PbS$ :** La cella foto-conduttiva è un rivelatore che sfrutta i cambi di conduttività elettrica di un materiale dovuti alla radiazione incidente.

Questo rivelatore è formato dal composto di  $PbS$  inserito tra due contatti elettrici: i fotoni, incidendo sul semiconduttore, creano cariche libere che aumentano la conduttività elettrica in maniera proporzionale alla radiazione incidente e di conseguenza la corrente che passa nel circuito collegato al rivelatore risulta proporzionale all'intensità di radiazione.

La scelta del semiconduttore, che in questo caso è il Solfuro di Piombo ( $PbS$ ), ricade su materiali con una piccola larghezza della banda proibita (per il  $PbS$  è minore di  $3 eV$ )[19].

La cella foto-conduttiva lavora meglio a bassa temperatura poichè in questo modo aumenta la sensibilità luminosa: idealmente dovrebbe essere raffreddata ad una temperatura di circa  $78 K$ , che aumenta la sensibilità luminosa di circa un ordine di grandezza rispetto alla temperatura ambiente, tuttavia questa condizione non si verifica per lo spettrofotometro utilizzato.

Per questo rivelatore lo spettrofotometro V-770 non dà la possibilità di impostare il guadagno ma questo viene cambiato automaticamente in base alla larghezza di banda della radiazione, come spiegato meglio in 2.2.

**Tubo fotomoltiplicatore:** Il PMT converte deboli segnali luminosi in apprezzabili segnali elettrici. I due elementi principali che compongono un PMT sono uno strato fotosensibile detto "fotocatodo", che emette elettroni per effetto fotoelettrico ed uno stadio di amplificazione del segnale mediante elettrodi detti "dinodi" che, posti ad alta tensione, accelerano elettroni primari e producono elettroni secondari con effetto cascata. Questa struttura è alloggiata all'interno di un involucro dove è stato creato il vuoto, lungo cui il segnale elettronico viene condotto fino alla base.

Per questo rivelatore è possibile impostare manualmente il guadagno.

### 2.1.3 Polarizzatore

Al fine di poter misurare la variazione di posizione del picco di risonanza plasmonica di nanofili di argento in allumina porosa variando la polarizzazione del fascio, risulta necessario l'utilizzo di un polarizzatore.

Il polarizzatore utilizzato è costituito da un prisma di Glan-Taylor (Figura 2.6).

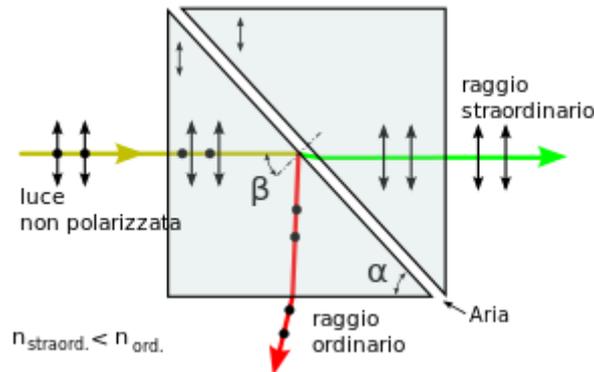


Figura 2.6: Schema di funzionamento del prisma di Glan-Taylor. Sono visibili il raggio straordinario e il raggio ordinario lungo cui si propagano rispettivamente l'onda polarizzata P e S. L'angolo  $\beta$  è l'angolo tra i due prismi, prossimo all'angolo di Brewster, mentre l'angolo  $\alpha$  rispetta la relazione  $\alpha \geq \arcsin \frac{n_{aria}}{n_{ord}}$ .

Il prisma di Glan-Taylor è composto da due prismi di materiale birfrangente separati da un cuscinetto d'aria, i cui assi ottici sono allineati sul piano di riflessione.

Poichè l'angolo tra i due prismi è prossimo all'angolo di Brewster, la radiazione polarizzata P, ovvero con oscillazione del campo elettrico entrante nel piano di incidenza, viene quasi totalmente trasmessa in avanti lungo il raggio straordinario, mentre quella polarizzata S viene trasmessa quasi totalmente lungo il raggio ordinario, ciò è dovuto al fatto che le oscillazioni della radiazione polarizzata P sono parallele all'asse del cristallo, mentre la radiazione polarizzata S risulta perpendicolare al piano di incidenza.

L'angolo  $\alpha$ , che rispetta la relazione  $\alpha \geq \arcsin \frac{n_{aria}}{n_{ord}}$ , deve essere tale da evitare una riflessione interna totale anche della radiazione polarizzata P.

L'utilizzo del polarizzatore riduce il range di lunghezze d'onda scansionabili da  $[200, 2500] \text{ nm}$  a  $[220, 2300] \text{ nm}$ .

Ruotando il polarizzatore è possibile scegliere una polarizzazione planare dell'onda compresa nell'intervallo  $[0, \frac{\pi}{2}] \text{ rad}$ . Nell'apparato in questione è polarizzato solo il fascio di campionamento.

## 2.2 Stima degli errori statistici e sistematici e metodologie di misura

Quando si acquisiscono le misure è necessario tenere in considerazione che sono affette da incertezze, sia di natura statistica che sistematica.

Occorre quindi identificare e stimare queste incertezze e adottare, quando possibile, metodologie e parametri di misura che tengano conto degli errori statistici e sistematici e minimizzino possibilmente tali errori.

### 2.2.1 Parametri ottimali per l'acquisizione dati

Per minimizzare gli errori statistici e sistematici è opportuno impostare adeguatamente i seguenti parametri di acquisizione: larghezza di banda, tempo di risposta, passo di scansione e velocità di scansione.

**Larghezza di banda:** Quando il fascio viene monocromato non viene selezionata precisamente una lunghezza d'onda  $\lambda$  ma un intervallo con andamento gaussiano e massimo su  $\lambda$ . L'intervallo  $[\lambda - \sigma, \lambda + \sigma]$  con  $\sigma$  deviazione standard, è detto larghezza di banda. L'intensità della radiazione in uscita dal monocromatore è l'area del sotto-grafico compresa nell'intervallo  $[\lambda - \sigma, \lambda + \sigma]$  e risulta maggiore all'aumentare della larghezza di banda.

Poichè i campioni misurati sono prevalentemente scuri e hanno un'elevata assorbanza, è opportuno selezionare un'ampia larghezza di banda, cioè una maggiore intensità della radiazione, in modo che il segnale misurato sia molto più grande del rumore elettronico di fondo dei rivelatori.

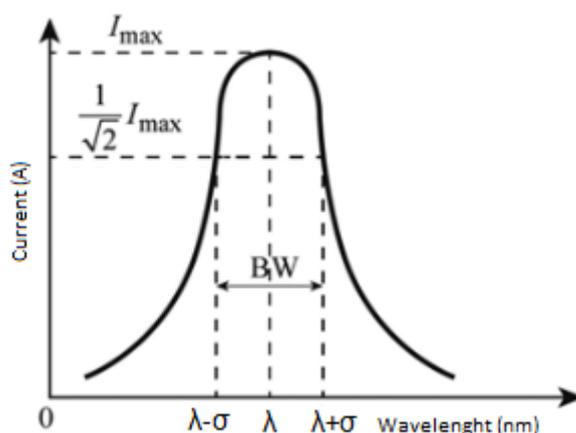


Figura 2.7: *Larghezza di banda. Alla lunghezza d'onda  $\lambda$  selezionata viene selezionato l'intervallo compreso tra  $\lambda - \sigma$  e  $\lambda + \sigma$ .*

Per l'intervallo di lunghezza d'onda UV/Vis la larghezza di banda è stata impostata a  $10\text{ nm}$  mentre per il NIR a  $20\text{ nm}$ . Come descritto in precedenza in merito ai rivelatori, per larghezza di banda inferiore a  $4\text{ nm}$  il rivelatore al solfuro di piombo applica un guadagno non regolabile manualmente.

**Tempo di risposta:** Il tempo di risposta è un parametro che riguarda i rivelatori e indica il numero di misure acquisite per ogni lunghezza d'onda; maggiore è il tempo di risposta maggiori saranno le misure e quindi si avrà una minor incertezza statistica. Lo spettrofotometro dà la possibilità di impostare quattro diversi tempi di risposta: 0.06, 0.24, 0.96 e 3.84 *sec*. Al primo valore corrispondono 4 misure, al secondo 16 al terzo 64 e all'ultimo 256. Per via del numero di campioni, e quindi una maggior rilevanza statistica, la scelta del tempo di risposta ottimale si restringe a 0.96 e a 3.84 *sec*. Come visibile in Figura 2.8, confrontando le misure del rumore elettronico di fondo per diversi tempi di risposta, passando da 0.24 *sec* a tempi maggiori, si osserva una notevole riduzione della fluttuazione statistica nel range NIR. I tempi di risposta 0.96 *sec* e 3.84 *sec* danno entrambi risultati ottimali, ciò rende preferibile campionare con 0.96 *sec* poiché i tempi di acquisizione sono sensibilmente ridotti da circa 12 *min* per l'acquisizione di uno spettro da 220 a 2300 *nm* a passi di 1 *nm* per il tempo impostato di 3.84 *sec*, a circa 3 *min* per il tempo 0.96 *sec*.

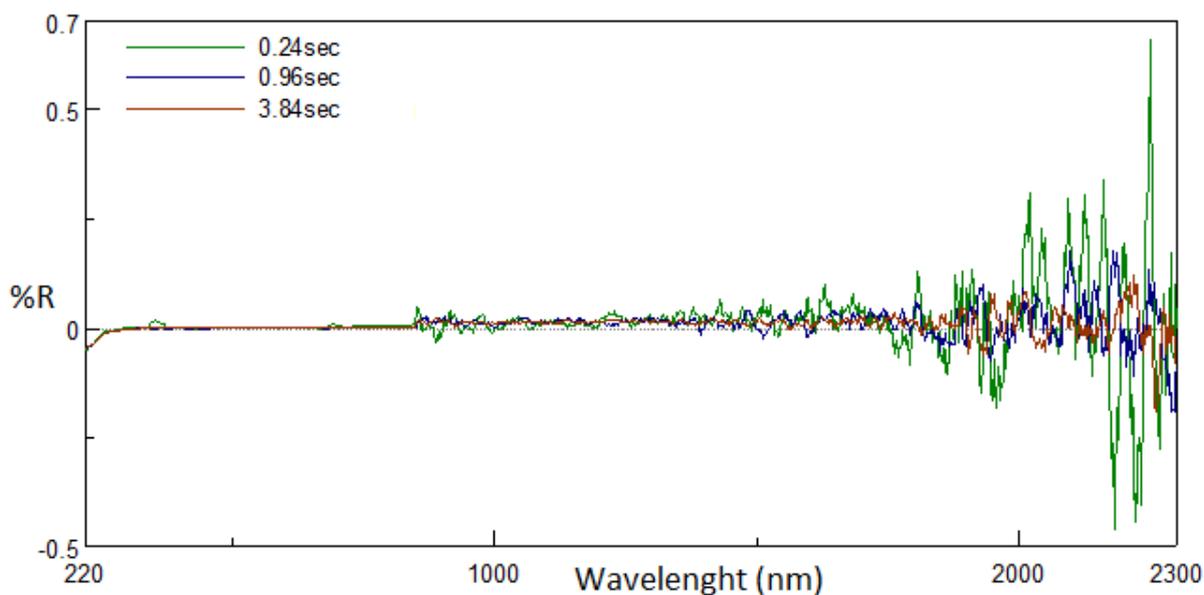


Figura 2.8: Spettri di riflettanza acquisiti con diverso tempo di risposta. Lo spettro acquisito si riferisce al rumore elettronico strumentale (detto dark). Il fascio ha una banda passante di 10 *nm* per l'UV/Vis e 20 *nm* per il NIR. Le metodologie di acquisizione del rumore di fondo saranno trattate successivamente.

**Passo e velocità di scansione:** Questi due parametri sono fortemente influenzati dalla scelta del tempo di risposta. Il passo di scansione indica la distanza tra due lunghezze d'onda successive ed è impostato a 1 *nm*; ciò consente di avere il maggior numero

di lunghezze d'onda compatibilmente con il tempo di risposta scelto ( $0.96 \text{ sec}$ ). La velocità di scansione indica il range di lunghezze d'onda scansionabile in un minuto. Per aver un minor tempo di presa dati questo parametro è impostato a  $1000 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ , che risulta la massima velocità di scansione compatibile con il tempo di risposta scelto ( $0.96 \text{ sec}$ ).

## 2.2.2 Stima e correzione degli errori sistematici

Gli errori sistematici possono essere molteplici, ad esempio dovuti al rumore di fondo (*dark*), ad un deterioramento dello strato riflettente interno alla sfera, all'invecchiamento della sorgente luminosa o anche alla perdita di radiazione dovuta ad un angolo di incidenza troppo elevato.

**Dark:** Per misura del *dark* si intende la misura del rumore di fondo, ovvero i valori acquisiti dai rivelatori quando su di essi non incide alcuna radiazione. Questo rumore dà origine ad un errore strumentale che ha maggior incidenza nelle misure di campioni scuri (molto assorbenti e/o poco riflettenti). È necessario apportare correzioni ai vari spettri e, come si vedrà successivamente, lo spettrofotometro utilizzato ne consente la possibilità.

Per poter misurare il rumore di fondo è necessario configurare l'apparato sperimentale in modo che il *sampling beam* venga schermato e non influenzi le misure fatte dai rivelatori. Inizialmente si è scelto lo schermo misurando la trasmittanza di vari schermi, optando poi per quello con trasmittanza minore. Lo schermo ottimale è composto da uno strato di cartoncino bristol nero, con alta assorbanza, seguito da uno strato di alluminio, con alta riflettanza. Per far sì che un eventuale raggio trasmesso non influenzi la misura, gli alloggiamenti del campione per misure di riflettanza e trasmittanza sono lasciati vuoti, così che la radiazione rimanente passi all'interno della sfera di integrazione senza possibilità di essere misurata.

Si è verificato che per le misure di *Dark* non vi sia dipendenza dal *sampling beam* variando uno alla volta i parametri del fascio (polarizzazione e intensità); poichè il fascio di campionamento è schermato, ci si aspetta che le misure non varino tra di loro. Si sono effettuate misure con larghezza di banda fissa ( $10 \text{ nm}$  UV/Vis,  $20 \text{ nm}$  NIR) e tempo di risposta a  $0.96 \text{ sec}$  variando la polarizzazione del fascio: come atteso non c'è dipendenza dalla polarizzazione (Figura 2.9).

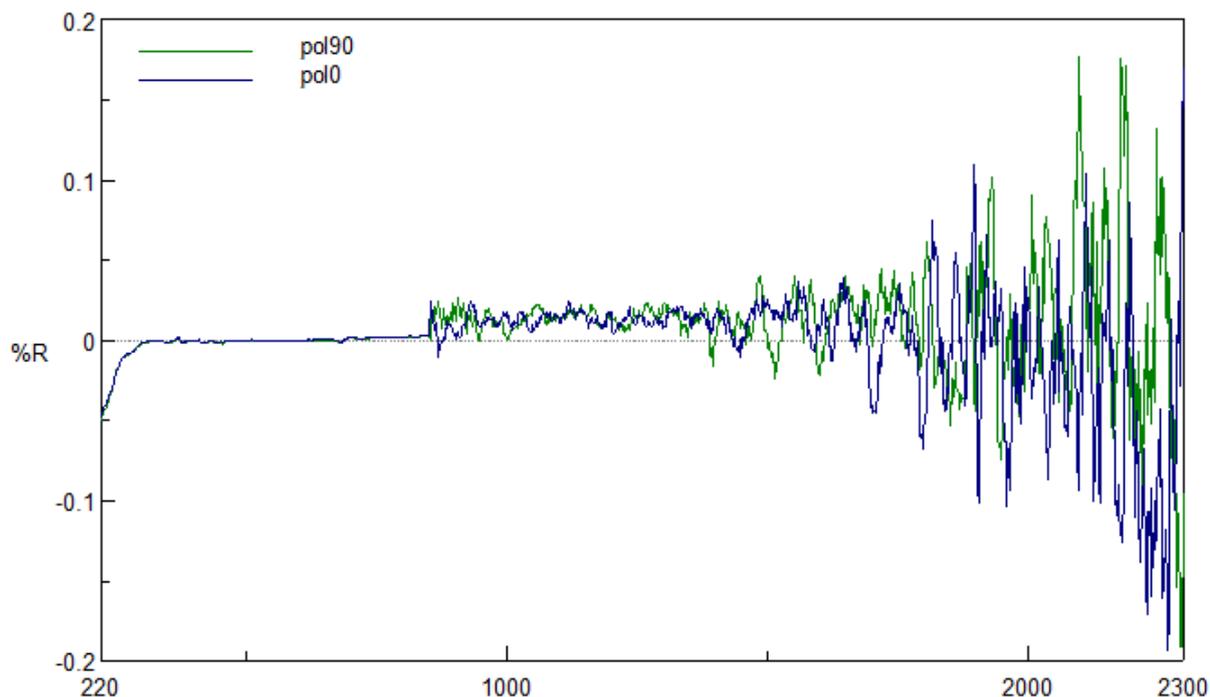


Figura 2.9: *Misura del rumore di fondo a due diverse polarizzazioni:  $0^\circ$  e  $90^\circ$ . Come atteso non risulta visibile una dipendenza dalla polarizzazione. La larghezza di banda è  $10\text{ nm}$  in UV/Vis e  $20\text{ nm}$  nel NIR; il tempo di risposta è impostato a  $0.96\text{ sec}$*

Successivamente si è mantenuta costante la polarizzazione a  $90^\circ$  e variato la larghezza di banda, utilizzando i seguenti valori:  $2\text{ nm}$  per UV/Vis e  $4\text{ nm}$  per NIR,  $5\text{ nm}$  UV/Vis  $8\text{ nm}$  NIR e  $10\text{ nm}$  UV/Vis  $20\text{ nm}$  NIR. In queste misure è visibile una dipendenza del rumore di fondo dall'intensità del fascio, nella regione misurata dalla cella fotoconduttiva (Figura 2.10). Si nota che il rumore di fondo misurato per il fascio ad intensità minore risulta sistematicamente più alto degli altri due. Misure effettuate a fascio spento producono il medesimo risultato, ciò indica che lo spettrofotometro applica in automatico un guadagno al rivelatore al PbS qualora venga impostata come banda passante quella più bassa ( $2\text{ nm}$  per UV/Vis e  $4\text{ nm}$  per NIR).

Osservando la figura Figura 2.10 si può notare che nella regione NIR lo spettro del fascio con larghezza di banda maggiore presenta un andamento differente rispetto agli spettri delle con larghezza di banda minore. Confrontando i risultati di questo spettro con quelli ottenuti in Figura 2.3, dove è riportata l'intensità del fascio non polarizzato (come quello di riferimento), è possibile notare una somiglianza nell'andamento nella regione NIR; questo andamento non si presenta se la sorgente luminosa non è accesa.

Considerando che le misure del fascio di riferimento e campionamento vengono prese in modo alternato con una frequenza di  $50\text{ Hz}$ , è possibile ipotizzare che la precedente misura del fascio di riferimento influenzi quella successiva del fascio di campionamento, producendo l'andamento osservato. Questo effetto è indice del fatto che tra due misure consecutive il rivelatore non ritorna esattamente nelle condizioni iniziali.

Il misurare l'influenza dovuta al fascio di riferimento permette di correggere anche l'effetto dovuto al tempo di rilassamento dei rivelatori, che altrimenti non verrebbe considerato.

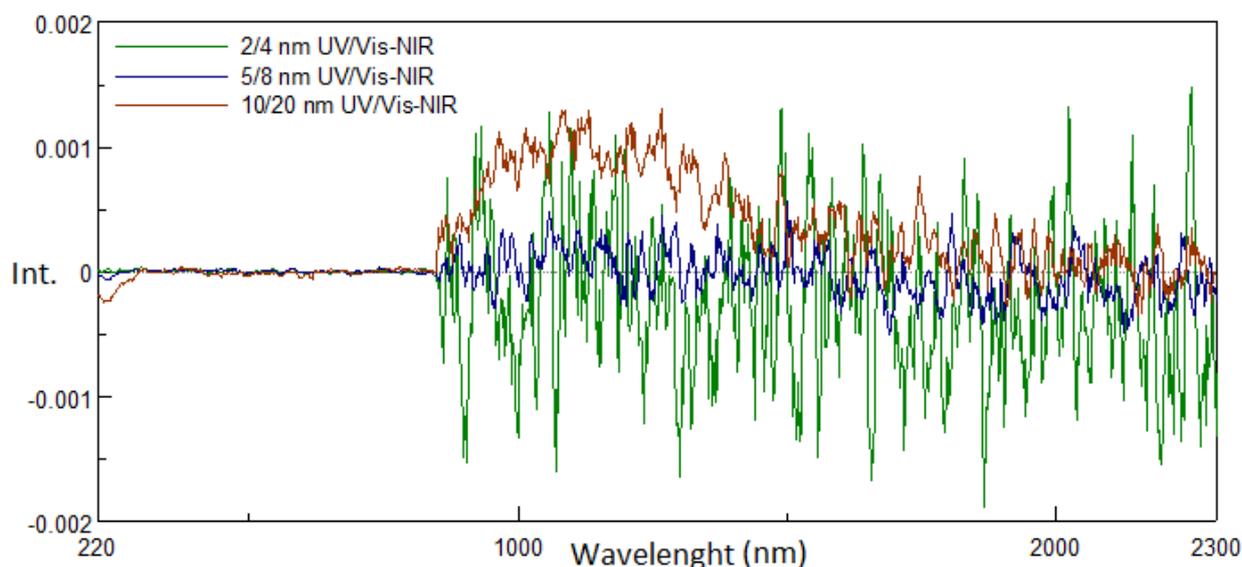


Figura 2.10: Misura del rumore di fondo a tre diverse ampiezze di banda. La misura a banda più bassa (verde) è soggetta ad un guadagno per il rivelatore al PbS; la misura a banda più alta (rossa) è influenzata dal fascio di riferimento.

**Baseline:** La misura della *baseline*, o misura del bianco, consiste nella misura del rapporto tra il *reference beam* ( $R^{t_1}$ ) e il *sampling beam* ( $B^{t_1}$ ) ad un certo istante  $t_1$  per un campione bianco, omogeneo e isotropo, dello stesso materiale che costituisce l'interno della sfera di integrazione, considerato come un materiale completamente riflettente.

Questa misura viene considerata come riflettanza massima ed usata come riferimento per il calcolo degli spettri dei campioni nel seguente modo:

$$\frac{S^{t_2} R^{t_1}}{R^{t_2} B^{t_1}} \quad (2.2)$$

con  $S^{t_2}$  intensità riflessa da un campione e  $R^{t_2}$  il corrispondente fascio di riferimento all'istante  $t_2$ . Se la *baseline* e il campione sono stati acquisiti a breve distanza temporale,

i due fasci di riferimento sono pressochè uguali; di conseguenza, facendo riferimento alla relazione 2.2, il fascio di riferimento non influenza il calcolo della riflettanza, quindi è possibile polarizzare solo il fascio di campionamento. La misura della baseline permette di tenere conto sia di effetti sistematici a medio-lungo termine, come l'invecchiamento delle sorgenti luminose, che di effetti immediati, come la perdita di radiazione diffusa dalla sfera di integrazione.

Si possono verificare anche effetti sistematici a lungo termine dovuti all'usura e conseguente ingiallimento del campione bianco causato dalla radiazione UV.

**Angolo di incidenza:** Per poter osservare il picco di risonanza plasmonica trasversa l'angolo di incidenza del fascio sul campione si è rivelato troppo basso, è stato quindi necessario creare un componente su misura che permettesse di aumentare l'angolo di incidenza stesso.

Il componente (Figura 2.11), creato mediante stampa 3D, permette di aumentare l'angolo di incidenza del fascio da  $6^\circ$  a  $18^\circ$  e di osservare così il picco di risonanza; tuttavia la sfera di integrazione non è progettata per tale angolo e di conseguenza parte della radiazione diffusa viene persa dalla sfera di integrazione attraverso i fori di entrata degli stessi fasci di *sample* e *reference*.



Figura 2.11: Angolatore per misure con angolo di incidenza del fascio sul campione di  $18^\circ$ . Questo componente, non di fabbrica, è stato creato su misura mediante stampa 3D.

Il campione bianco di solfuro di bario utilizzato per la baseline diffonde più radiazione rispetto ai campioni misurati, di conseguenza la baseline perde più radiazione rispetto al campione e quindi può accadere di avere misure con riflettanza lievemente maggiore del 100%, poichè tale spettro è ricavato prendendo come riflettanza massima la *baseline*.

### 2.2.3 Grandezze misurabili

Per lo studio e la caratterizzazione dei materiali descritti nel capitolo precedente si è fatto uso degli spettri di riflettanza e assorbanza; lo spettro di riflettanza viene direttamente misurato, mentre quello di assorbimento è ricavato dallo spettro precedente.

Il modo in cui questi spettri vengono misurati o ricavati deve comprendere alcune correzioni al fine di considerare anche gli errori sistematici.

Per quanto riguarda gli errori statistici, questi sono minimizzati dalla scelta ottimale dei parametri di acquisizione. Per i casi in cui lo spessore dell'allumina non è troppo grande (inferiore a  $20 \mu m$  circa), è possibile misurare anche lo spessore del "film sottile" con la tecnica descritta in seguito.

**Riflettanza e assorbanza:** Dopo aver acquisito il *dark* e la *baseline* è possibile acquisire lo spettro di riflettanza dei campioni. Posizionato il campione nell'apposito alloggiamento e dato inizio alla scansione, lo spettrofotometro, per ogni lunghezza d'onda  $\lambda$ , misura l'intensità del fascio di riferimento ( $R_s(\lambda)$ ) e di quello di campionamento ( $S(\lambda)$ ) dopo che è stato riflesso dal campione. Lo spettro di riflettanza ( $\%R(\lambda)$ ) è calcolato tenendo conto dell'intensità del rumore di fondo ( $D(\lambda)$ ) e della misura della *baseline* ( $\frac{B(\lambda)}{R_B(\lambda)}$ ), come segue:

$$\%R(\lambda) = \frac{(S(\lambda) - D(\lambda)) R_B(\lambda)}{R_s(\lambda) B(\lambda)} \quad (2.3)$$

Lo spettro di assorbanza, invece, viene ricavato da quello di riflettanza come segue:

$$Abs(\lambda) = -\log_{10}(1 - \%R(\lambda)) \quad (2.4)$$

**Spessore di film sottili:** I campioni misurati hanno uno spessore di allumina porosa tale per cui danno origine al fenomeno dell'interferenza da lamina sottile, le cui frange sono visibili nello spettro di riflessione (Figura 2.12).

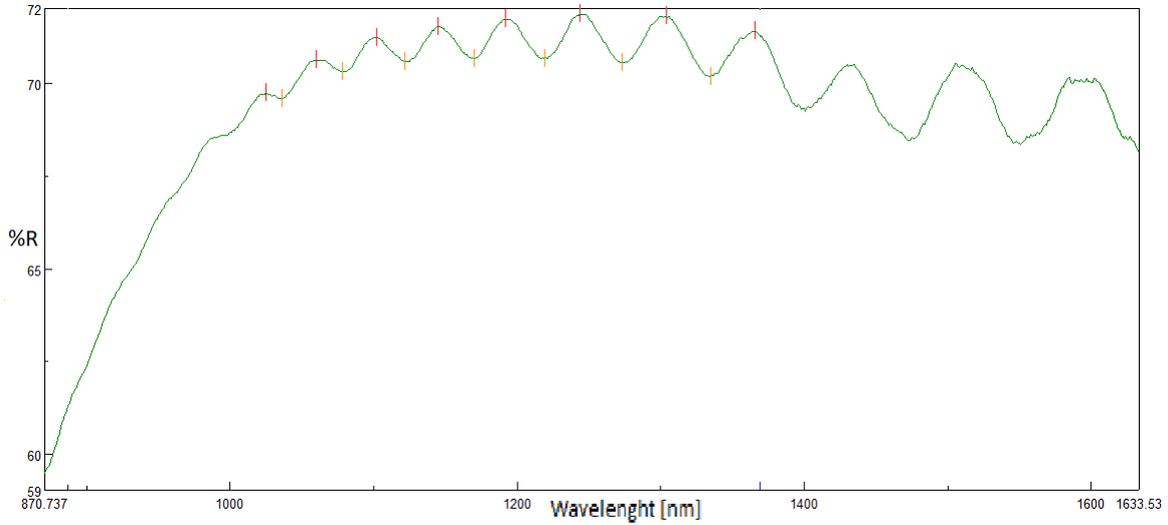


Figura 2.12: Spettro di riflettanza di un campione di allumina porosa spessa  $9.5 \mu\text{m}$ . Sono visibili le frange di interferenza da lamina sottile, i picchi sono segnati in rosso mentre le valli in giallo.

Lo spettrofotometro mette a disposizione un programma per calcolare lo spessore della lamina partendo dalle frange di interferenza dello spettro di riflessione:

$$d = \frac{1}{2\sqrt{n^2 - \sin^2(\phi)}} \frac{\lambda_1 \times \lambda_N}{\lambda_N - \lambda_1} \frac{N}{1000} \quad (2.5)$$

Dove  $d$  è lo spessore del campione,  $n$  è l'indice di rifrazione del materiale,  $\phi$  l'angolo con cui il fascio luminoso incide sul campione,  $\lambda_1$  la lunghezza d'onda a cui si trova il primo picco (o valle),  $\lambda_N$  la lunghezza d'onda a cui si trova l'ultimo picco (o valle) e  $N$  è il numero di picchi (o valli) considerati.

Lo spessore del campione viene calcolato utilizzando prima le posizioni dei picchi, successivamente quelle delle valli e infine ne viene fatta la media. I valori dello spessore che verranno riportati in seguito saranno questa media e l'errore a loro assegnato sarà la semi-dispersione massima tra i due valori.

# Capitolo 3

## Misure e discussione dei risultati

In questo capitolo vengono presentati i risultati delle misure fatte sui campioni nanostrutturati precedentemente descritti, consistenti negli spettri di assorbimento e riflessione al variare di alcuni parametri (polarizzazione e angolo di incidenza del fascio incidente oppure dell'altezza dei nanofili) e in uno studio sull'influenza dei nanofili sul fenomeno dell'interferenza da lamina sottile. Inizialmente vengono esposti gli spettri di assorbimento dei campioni al variare di angolo di incidenza della luce, polarizzazione della luce e altezza dei nanofili; successivamente vengono presentate le misure sul fenomeno di interferenza da lamina sottile fatte su campioni di allumina vuota e confrontate con quelle fatte su allumina porosa contenente NWs.

### 3.1 Risonanze plasmoniche dei nanofili di argento in allumina porosa

Lo scopo di queste misure è osservare il comportamento dei picchi di risonanza plasmonica, trattati nel Capitolo 1, al variare di caratteristiche del fascio incidente, come l'angolo di incidenza e la polarizzazione, oppure di caratteristiche del campione, come l'altezza dei nanofili.

Per poter variare i parametri del fascio si è fatto uso di un polarizzatore, descritto nel Capitolo 2, e di un angolatore, creato con la stampa 3D, al fine di poter far incidere il fascio con diverse polarizzazioni o a due differenti angoli:  $6^\circ$ , angolo di costruzione della macchina, e  $18^\circ$ . Per quanto riguarda la variazione delle caratteristiche del campione, si è fatto uso dei campioni  $Ag_i$ , con  $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  (Figura 1.5) consistenti in nanofili di argento in una matrice di allumina alta circa  $20\mu m$  e differenti tra di loro esclusivamente per l'altezza dei nanofili; passo ( $50\text{ nm}$ ) e diametro ( $20\text{ nm}$ ) degli stessi rimane costante. In particolare nei 6 campioni sono stati cresciuti i nanofili raddoppiando il tempo di deposizione (e quindi l'altezza) rispetto al campione precedente: in  $Ag_1$  i nanofili hanno un'altezza dell'ordine di  $300\text{ nm}$ , in  $Ag_2$  l'altezza dei nanofili è doppia rispetto ad  $Ag_1$ ,

in  $Ag_3$  quadrupla e così via.

### 3.1.1 Angolo di incidenza della luce

Come spiegato nel primo capitolo, il fenomeno di accoppiamento plasmonico dipende dall'angolo di incidenza del fascio, così lo sono anche i picchi di risonanza trasversa e longitudinale che si osservano nello spettro di assorbimento.

In Figura 3.1 sono riportati gli spettri di assorbanza del campione  $Ag_3$  variando l'angolo di incidenza del fascio.

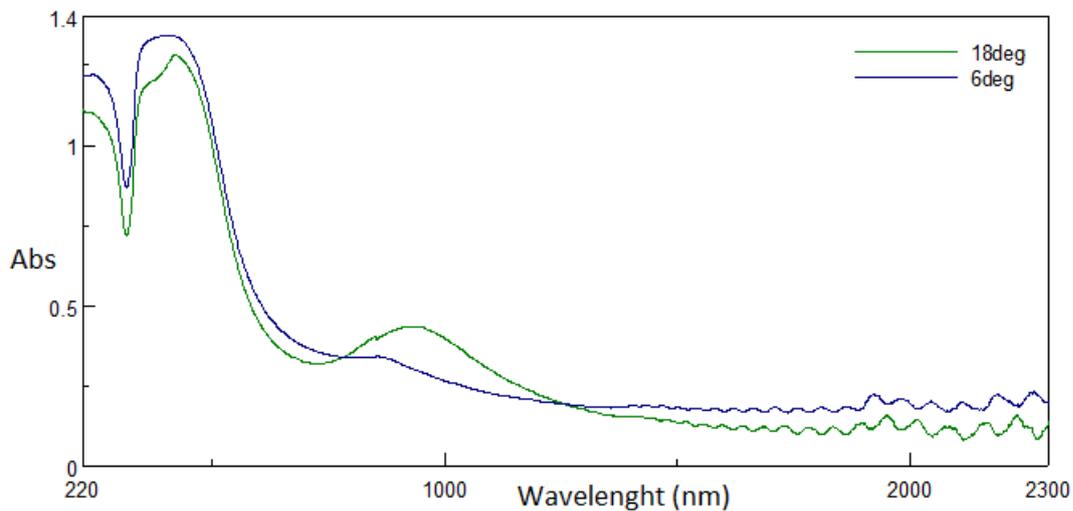


Figura 3.1: *Spettro di assorbimento del campione  $Ag_3$  a due diversi angoli di incidenza del fascio;  $6^\circ$  (blu) e  $18^\circ$  (verde). La polarizzazione è lineare orizzontale.*

Si nota che, per il fascio incidente a  $6^\circ$ , non è presente il picco di risonanza longitudinale (vicino a  $1000\text{ nm}$ ), che appare solo per l'angolo di  $18^\circ$ . Il picco di risonanza trasversale (vicino a  $400\text{ nm}$ ), invece, è presente in tutti e due gli spettri ma con intensità diverse: maggiore è l'angolo di incidenza, minore è l'altezza del picco.

Questo fenomeno è dovuto al fatto che la risonanza longitudinale è dovuta alla componente del campo elettrico parallela all'asse del nanofilo, che risulta trascurabile per angolo di incidenza basso. L'aumento dell'intensità del picco di risonanza trasversale, è dovuto al fatto che la componente del campo elettrico ortogonale all'asse dei nanofili, più intensa per angoli minori, è responsabile del fenomeno della risonanza plasmonica trasversale.

Questi risultati sono in accordo con i risultati ottenuti da Evans e al. in [21].

Nel dettaglio dei picchi di risonanza trasversa, riportato in Figura 3.2, si può notare che se la radiazione incide con un angolo di  $6^\circ$  non sono distinguibili i picchi di risonanza di dipolo e quadrupolo; distinguibili invece per angoli di incidenza di  $18^\circ$  ed indicati in Figura 3.2 rispettivamente con A e B.

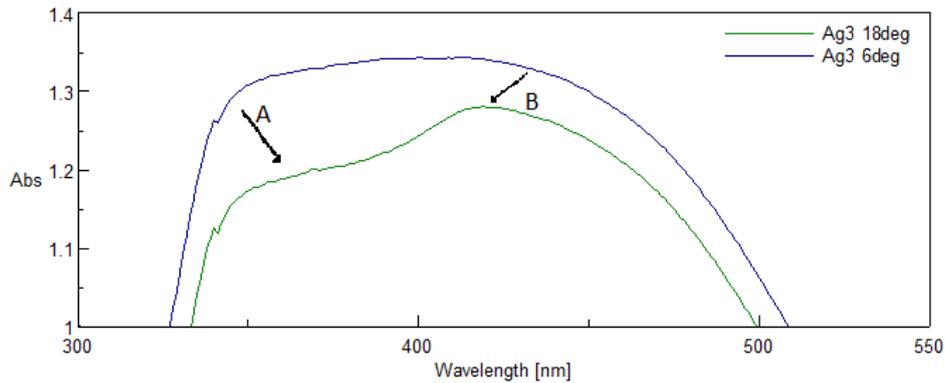


Figura 3.2: *Dettaglio dei picchi di risonanza plasmonica trasversale per il campione  $Ag_3$  con due angoli di incidenza del fascio:  $6^\circ$  (blu) e  $18^\circ$  (Verde). È possibile notare che per l'angolo di  $18^\circ$  compaiono due picchi A e B. A corrisponde al fenomeno di risonanza di dipolo, B a quello di risonanza di quadrupolo.*

### 3.1.2 Polarizzazione della luce

In figura Figura 3.3 sono riportati gli spettri di assorbimento del campione  $Ag_4$  acquisiti con un fascio incidente a  $18^\circ$  con tre diverse polarizzazioni. Lo scopo di queste misure è di studiare il comportamento del picco di risonanza longitudinale al variare della polarizzazione.

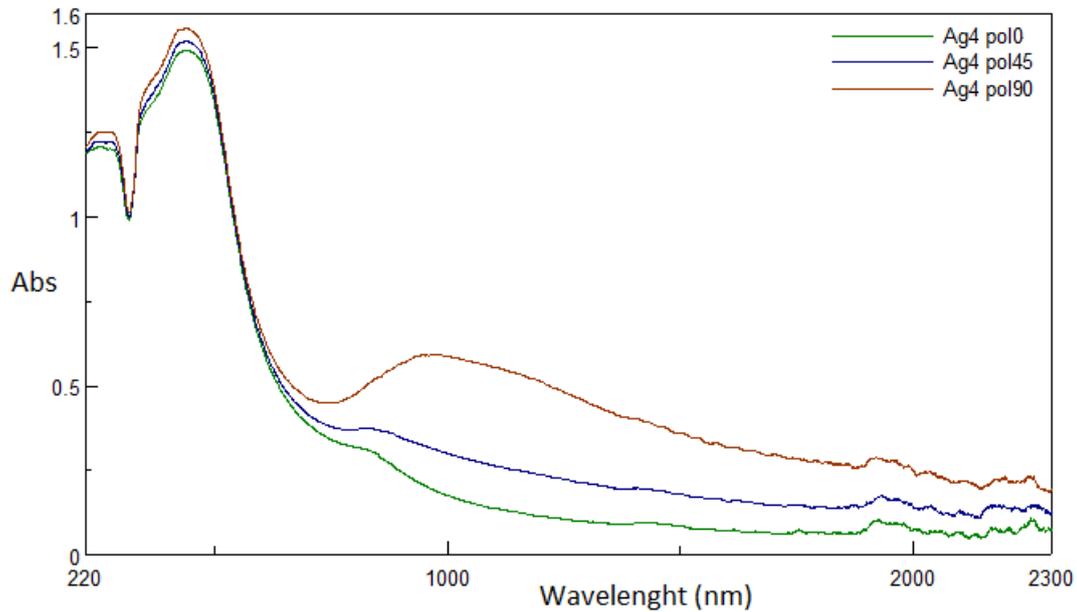


Figura 3.3: Spettri di assorbimento di  $Ag_4$  acquisiti con il fascio polarizzato linearmente a  $0^\circ$  (verde),  $45^\circ$  (blu) e  $90^\circ$  (rosso). L'angolo di incidenza del fascio sul campione è  $18^\circ$

Si nota che il picco di risonanza longitudinale compare solo per il fascio polarizzato a  $90^\circ$ . Questo fenomeno si spiega facendo alcune considerazioni sul campo elettrico della radiazione incidente; infatti è possibile scomporlo in due componenti: quella ortogonale all'asse del nanofilo ( $E_{//}$ ) e quella ad essa parallela ( $E_{\perp}$ ). Responsabile della risonanza longitudinale è  $E_{\perp}$ , mentre  $E_{//}$  è responsabile della risonanza trasversa. Per il fascio polarizzato a  $0^\circ$   $E_{\perp}$  risulta nulla, in questo modo non si verifica il fenomeno di risonanza lungo il nanofilo e quindi non si presenta il picco di risonanza longitudinale [22]. Variando la polarizzazione del fascio si cambia anche l'inclinazione del campo elettrico rispetto all'asse del nanofilo, questo fa sì che  $E_{\perp}$  non sia più nullo per altre polarizzazioni e quindi che si verifichi il fenomeno di risonanza longitudinale che, come visibile in Figura 3.3 è massimo per il fascio polarizzato a  $90^\circ$ .

### 3.1.3 Altezza dei nanofili

In Figura 3.4 sono riportati gli spettri di assorbanza dei campioni  $Ag$  ottenuti da un fascio di luce con polarizzazione lineare orizzontale e angolo di incidenza di  $18^\circ$ .

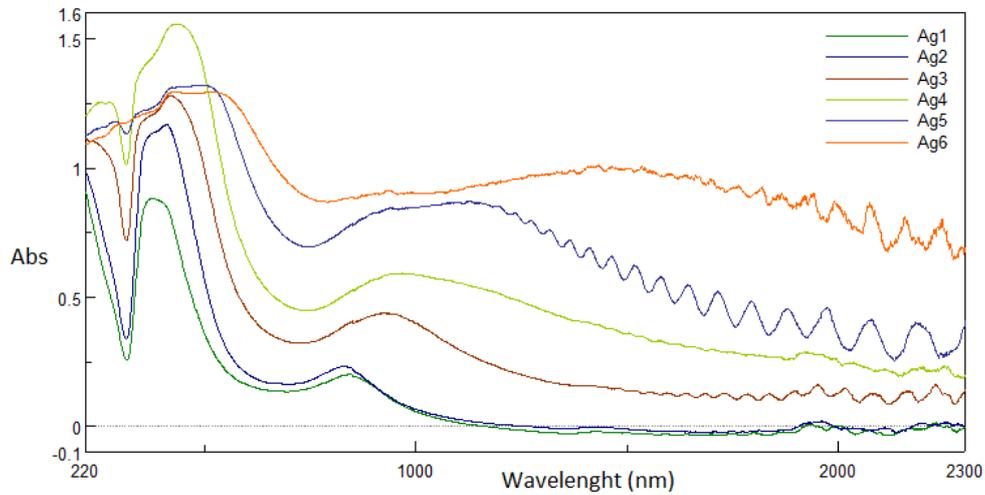


Figura 3.4: *Spettri di assorbimento per i campioni  $Ag_i$ . Sono visibili i picchi di risonanza plasmonica trasversa di dipolo e di quadrupolo e i picchi di risonanza longitudinale.*

Negli spettri di assorbimento sono chiaramente visibili i picchi di risonanza trasversa per i campioni di  $Ag_1$ ,  $Ag_2$ ,  $Ag_3$  e  $Ag_4$ . Osservando più nel dettaglio i picchi di risonanza trasversale di  $Ag_1$  e  $Ag_3$  (Figura 3.5), si possono notare sia il picco di risonanza trasversa di dipolo (lunghezza d'onda più alta) che quello di quadrupolo (lunghezza d'onda più bassa). In accordo con i risultati di [13], l'intensità dei picchi di dipolo e quadrupolo dipende dall'*aspect ratio*; più in particolare per piccoli *aspect ratio* domina la risonanza di quadrupolo su quella di dipolo, per grandi *aspect ratio* vale il viceversa.

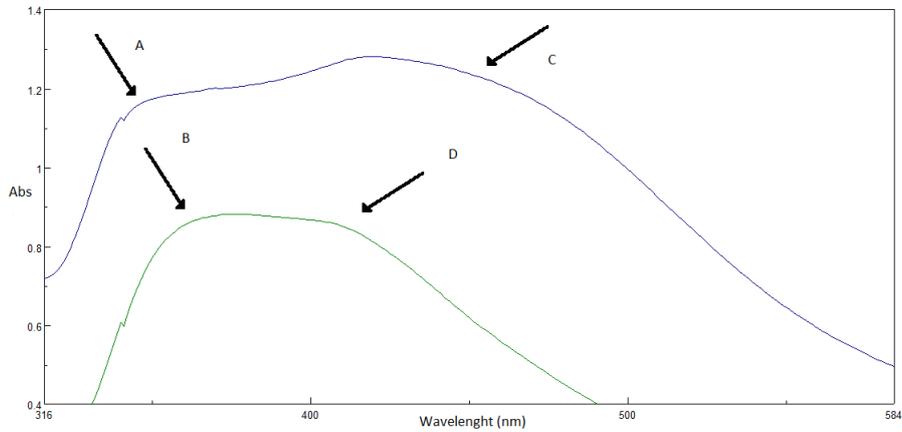


Figura 3.5: Dettaglio dei picchi di risonanza trasversa di  $Ag_1$  (verde) e  $Ag_3$  (blu). Sono visibili i picchi di risonanza trasversa di quadrupolo (A, B) e di dipolo (C, D).

È stato misurato che i picchi di risonanza trasversale subiscono un leggero *red shift* all'aumentare dell'*aspect ratio*, ciò è in disaccordo con i risultati previsti dal modello di Gan e con i risultati sperimentali ottenuti da Evans e Zong in [13, 21]. La causa di questa incongruenza, tuttavia, non è chiara.

I picchi di risonanza trasversa e longitudinale di  $Ag_5$  e  $Ag_6$  risultano particolarmente ampi, questo è dovuto al fatto che l'altezza dei NWs, per via del processo di deposizione, non è uniforme e causa una sovrapposizione di picchi di risonanza a diverse lunghezze d'onda. Questo allargamento delle risonanze è anche responsabile del fatto che il picco di risonanza trasversale di  $Ag_5$  e  $Ag_6$  risulta minore di quello di  $Ag_4$ . Tale comportamento sul picco di risonanza trasversale è confermato anche utilizzando l'angolo di incidenza  $6^\circ$ .

In Figura 3.4 sono visibili, per i campioni di  $Ag_2$ ,  $Ag_3$ ,  $Ag_4$ ,  $Ag_5$  e  $Ag_6$  i picchi di risonanza longitudinale che, in accordo con la teoria di Gan, subiscono un *red shift* della posizione all'aumentare dell'altezza, quindi dell'*aspect ratio*.

Il picco a  $850\text{ nm}$  di  $Ag_1$ , invece, non è quello di risonanza longitudinale ma il picco di assorbimento legato alla matrice di allumina che verrà osservato in Figura 3.6 e commentato successivamente. I NWs presenti nel campione  $Ag_1$  sono corti e il fenomeno di risonanza longitudinale viene coperto dal picco di assorbimento della matrice stessa. Il picco di  $Ag_2$ , che si trova anch'esso in prossimità di  $850\text{ nm}$ , si può invece associare alla risonanza trasversa.

## 3.2 Misure di spessore dell'allumina porosa

Lo scopo di questo studio è verificare se (e come) la presenza di nanofili all'interno dei pori possa influenzare la misura dello spessore dell'allumina. Come descritto nel paragrafo 2.2.3, lo spessore della matrice di allumina può essere misurato mediante il metodo dell'interferenza da lamina sottile (l'allumina), che consiste nel misurare il range di lunghezze d'onda in cui si osservano frange di interferenza nello spettro di riflessione. Lo spessore è dato dalla Formula 2.5. È stata fatta prima una misura dello spessore dell'allumina vuota su tre diversi campioni (9.5, 20 e 29  $\mu m$ ), al fine di verificare l'efficacia del metodo di misura e per stimare l'indice di rifrazione, successivamente sono state fatte le misure di spessore su sei matrici di allumina porosa di altezza 20  $\mu m$ , riempite con nanofili di argento e differenziate dall'altezza dei nanofili stessi. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli ottenuti per il campione di allumina vuota del medesimo spessore (20  $\mu m$ ).

### 3.2.1 Misure di spessore di allumina porosa vuota

In Figura 3.6 sono riportati gli spettri di riflessione del campione Ad11 e dell'alluminio. Il campione Ad11 consiste in allumina porosa ottenuta dall'anodizzazione di alluminio in acido solforico per tre tempi diversi, creando tre zone a tre diversi spessori nominali: 9.5, 20, 29  $\mu m$ , misurati mediante una sezione trasversale del campione, osservata al microscopio elettronico a scansione.

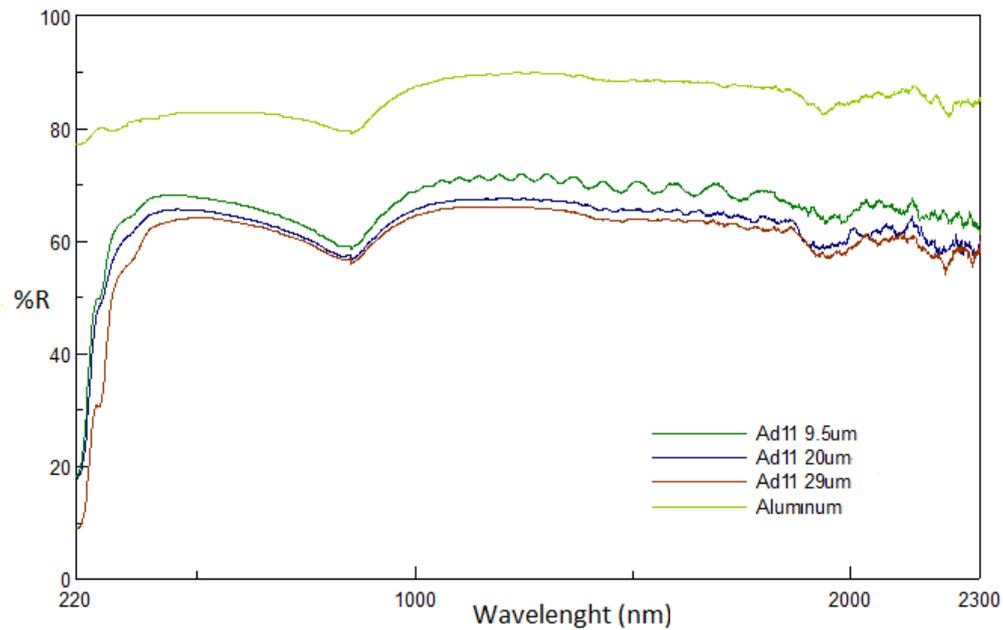


Figura 3.6: *Spettri di riflessione di alluminio puro e di allumina porosa a tre diversi spessori. L'angolo di incidenza del fascio è  $6^\circ$  e la polarizzazione è lineare orizzontale.*

Si nota come, per lunghezze d'onda maggiori di  $410\text{ nm}$ , lo spettro dell'allumina abbia lo stesso andamento di quello dell'alluminio, differendo invece nella zona UV, dove l'allumina ha un repentino calo della riflettanza.

È utile notare che, come nell'alluminio, è presente un minimo di riflettanza (massimo di assorbanza) caratteristico del materiale a  $850\text{ nm}$ .

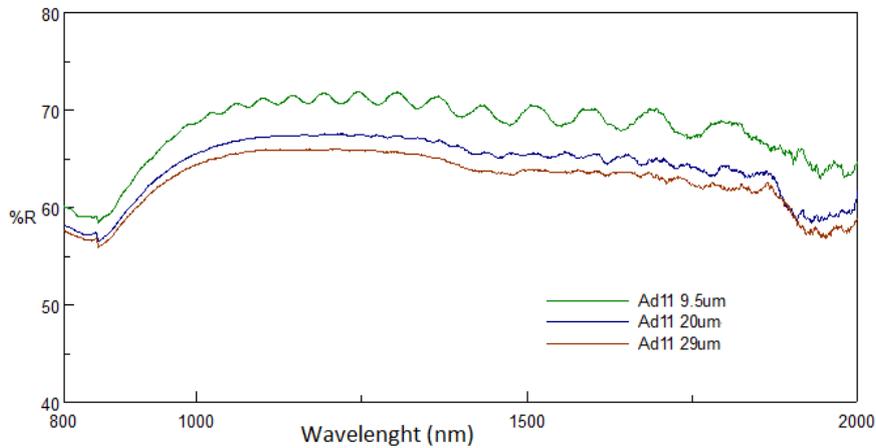


Figura 3.7: *Dettaglio delle frange di interferenza prodotte da tre diversi spessori di allumina. Maggiore è lo spessore, meno nette risultano le frange.*

In Figura 3.7 sono riportate nel dettaglio le frange di interferenza dei tre spessori dell'allumina che si osservano per lunghezze d'onda superiori a  $1000\text{ nm}$ . All'aumentare dello spessore le frange diventano meno evidenti, questo fenomeno si può spiegare considerando lo schema in Figura 3.8.

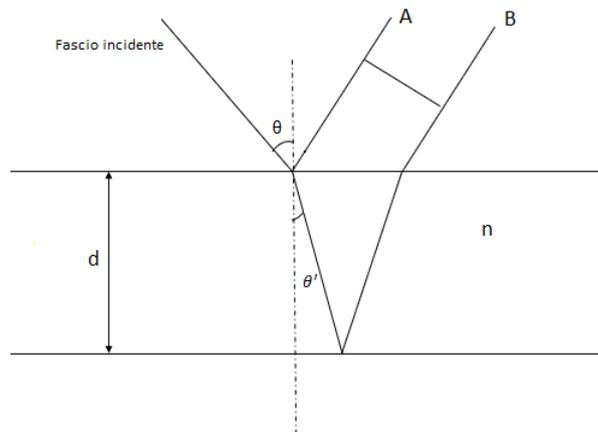


Figura 3.8: *Schema di interferenza da lamina sottile. L'interferenza avviene tra il raggio A e quello B, l'intensità del raggio B dipende dal valore di  $d$ ; in particolare maggiore è lo spessore, minore è l'intensità di B.*

L'attenuazione del fenomeno di interferenza all'aumentare dello spessore  $d$  della lamina, è dovuto alla maggior attenuazione dell'intensità del raggio B all'interno della lamina

stessa.

Secondo il lavoro di Soserov e Todorov [20] il valore dell'indice di rifrazione dell'allumina porosa è compreso tra 1.50 e 1.55 nel range di lunghezze d'onda compreso tra 1000 e 1300 nm. Questo valore è stato verificato per il campione Ad11 utilizzando il programma *Film Thickness* messo a disposizione dallo spettrofotometro, che utilizza la formula 2.5. Come riportato in Tabella 3.1, se l'indice di rifrazione ipotizzato è quello dell'allumina in questione, il valore misurato per lo spessore è compatibile, entro i margini di errore, con quello nominale.

Spessore nominale ( $\mu m$ )	Spessore misurato per $n = 1.50$ ( $\mu m$ )	n per spessore nominale
9.5	$9.5 \pm 0.1$	1.50
20	$19.3 \pm 0.5$	1.55
29	$28 \pm 1$	1.52

Tabella 3.1: Spessori misurati tramite la formula 2.5 per i tre diversi spessori nominali di allumina porosa dal campione Ad11. Nella prima colonna sono riportati gli spessori nominali in  $\mu m$ , nella seconda colonna gli spessori calcolati con la formula 2.5 e  $n = 1,50$  e nella terza colonna è riportato l'indice di rifrazione che, inserito in 2.5, permette di ottenere esattamente lo spessore nominale.

### 3.2.2 Misura dello spessore di allumina porosa con nanofili

Lo scopo della misura è verificare come la presenza di nanofili modifica la misura di spessore. Per fare ciò si sono usati i campioni  $Ag_i$   $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  (Figura 1.5) già descritti nel paragrafo 3.1, consistenti in nanofili di argento in una matrice di allumina alta circa  $20\mu m$  e differenti tra di loro esclusivamente per l'altezza dei nanofili. In particolare nei 6 campioni sono stati cresciuti i nanofili raddoppiando il tempo di deposizione (e quindi l'altezza) rispetto al campione precedente: in  $Ag_1$  i nanofili hanno un'altezza dell'ordine di 300 nm, in  $Ag_2$  l'altezza dei nanofili è doppia rispetto ad  $Ag_1$ , in  $Ag_3$  quadrupla e così via.

Per ogni campione è stato acquisito lo spettro di riflessione (Figura 3.9) utilizzando un fascio luminoso incidente a  $6^\circ$  e con polarizzazione lineare orizzontale.

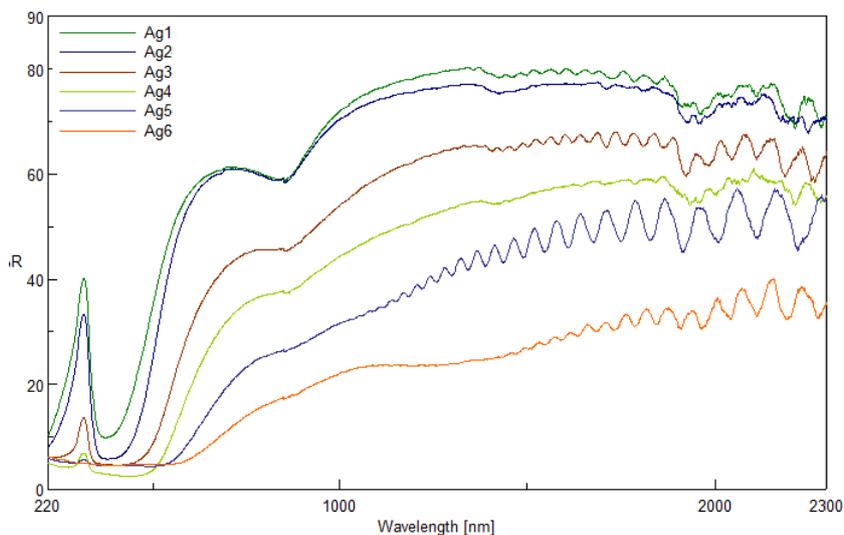


Figura 3.9: Spettro di riflessione per i campioni  $Ag_i$   $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ . La polarizzazione della luce è lineare orizzontale e l'angolo di incidenza è  $6^\circ$ . I sei campioni differiscono solo per l'altezza dei nanofili di argento, dai più bassi in  $Ag_1$  ai più alti in  $Ag_6$

È stato misurato lo spessore dei campioni  $Ag_1, Ag_3, Ag_5$  e  $Ag_6$  utilizzando le frange di interferenza degli spettri di riflessione; per i campioni  $Ag_2$  e  $Ag_4$  ciò non è stato possibile poichè non sono visibili le frange. Si è utilizzato come indice di rifrazione quello misurato precedentemente per l'allumina porosa,  $n = 1.5$ . I risultati sono riportati in Tabella 3.2.

Campione	Spessore misurato ( $\mu m$ )
$Ag_1$	$19,0 \pm 0.4$
$Ag_2$	Non misurabile
$Ag_3$	$20.9 \pm 0.2$
$Ag_4$	Non misurabile
$Ag_5$	$13,5 \pm 0.2$
$Ag_6$	$19.2 \pm 0.5$

Tabella 3.2: Spessore dei campioni ottenuto mediante il metodo dell'interferenza da lamina sottile, utilizzando  $n = 1.50$  come indice di rifrazione.

Dalla tabella si osserva che:

- per  $Ag_1, Ag_3$  e  $Ag_6$  i valori ricavati sono compatibili, entro i margini di errore, con lo spessore dell'allumina vuota;
- per  $Ag_5$  il valore ricavato risulta drasticamente inferiore ( $13.5 \mu m$ ) rispetto allo spessore dell'allumina vuota ( $20 \mu m$ );
- per  $Ag_2$  e  $Ag_4$  vi è assenza delle frange di interferenza.

Di seguito viene proposto un modello puramente qualitativo per spiegare questi comportamenti.

A tal fine, come mostrato in Figura 3.10, è riportato lo schema dei diversi raggi che interferendo tra loro danno origine alle frange di interferenza. Il contributo arriva da tre raggi diversi:

- $A_1$ , raggio riflesso dalla superficie del campione;
- $A_2$ , raggio trasmesso all'interno dell'allumina e successivamente riflesso dal substrato di alluminio;
- $B$ , raggio che, incidendo sul nanofilo, viene trasmesso al substrato di alluminio mediante effetto plasmonico, riflesso dall'alluminio sul nanofilo e riemesso da quest'ultimo.

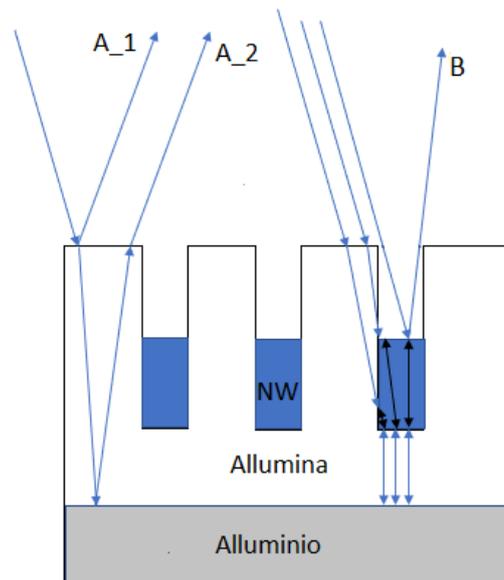


Figura 3.10: Schema dei raggi riflessi che contribuiscono alla formazione delle frange di interferenza ; il peso dei tre contributi dipende dall'altezza dei nanofili.

Il peso dei diversi contributi dipende dall'altezza dei nanofili, in quanto da essa dipende la probabilità di cattura della luce per effetto plasmonico. Più nello specifico, l'intensità del raggio  $A_1$  diminuisce all'aumentare dell'altezza dei nanofili, così come l'intensità di  $A_2$ , in quanto, per nanofili lunghi, il numero di raggi che viene riflesso dall'alluminio senza incontrare nanofili diminuisce fino ad annullarsi.

Poiché l'interferenza avviene tra tre diversi raggi, vi saranno condizioni di lunghezza dei nanofili per le quali i raggi riflessi  $A_2$  e  $B$  saranno in opposizione di fase e si annuleranno a vicenda ( $Ag_2$  e  $Ag_4$ ). Oltre una certa altezza dei nanofili ( $Ag_5$ ) il contributo del raggio  $A_2$  si annulla e quindi si ricade nuovamente in una condizione di interferenza a due raggi per la quale vi saranno nuovamente frange ( $Ag_5$  e  $Ag_6$ ).

Risulta utile notare come una trattazione che non tenga conto dell'effetto plasmonico dei nanofili risulti inadeguata alla descrizione del comportamento osservato delle frange. Lo sviluppo di un modello non puramente qualitativo, che esula dagli obiettivi di questo elaborato, può trovare utili applicazioni nello sviluppo di una tecnica di misura dell'altezza dei nanofili che ne consentirebbe una misura non distruttiva.

# Conclusioni

In questo elaborato è stata affrontata la caratterizzazione delle proprietà ottiche di materiali nano-strutturati mediante uno spettrofotometro che opera nel range UV-Vis-NIR (220 – 2300 nm).

I campioni utilizzati per le misure consistono in nanofili di argento con alto *aspect ratio* (sino a 1000), cresciuti in una matrice di allumina nano-porosa mediante elettrodeposizione a corrente alternata. Tali materiali, realizzati nell'ambito dell'esperimento INFN denominato PLANETA a cui partecipa il gruppo di Bologna, sono di interesse per studi astrofisici e nucleari di plasmi ad elevata densità e temperatura prodotti mediante interazioni laser materia.

Di particolare interesse è il comportamento dei picchi di risonanza plasmonica al variare di parametri del fascio incidente, quali l'asse di polarizzazione e l'inclinazione del fascio di luce rispetto al materiale in esame. e delle geometrie delle nano-strutture come l'altezza dei nanofili. In particolare è stato osservato il fenomeno di risonanza plasmonica di superficie, trasversale e longitudinale rispetto all'asse dei nanofili, ed è stata studiata l'influenza dei nanofili nel fenomeno delle frange di interferenza da lamina sottile, relativa alla matrice di allumina porosa.

Nello specifico dei campioni osservati si è evidenziato che l'intensità della risonanza longitudinale aumenta all'aumentare dell'angolo di incidenza o quando la polarizzazione lineare è orizzontale. È stato anche osservato, coerentemente con i risultati attesi, un aumento dell'assorbanza del materiale all'aumentare dell'*aspect ratio* in tutto il range UV-Vis-NIR.

Questi risultati sono coerenti con la teoria di Gan e con i risultati ottenuti in altri studi. Un altro importante fenomeno osservato è l'influenza dell'altezza dei nanofili sull'interferenza da lamina sottile: i dati raccolti sono interpretabili coerentemente con l'effetto plasmonico prodotto dai nanofili. Questo contributo agisce in maniera non banale sullo spettro di riflettanza, modificando in maniera significativa le frange di interferenza e quindi la misura dello spessore della lamina.

# Bibliografia

- [1] L.Malferrari, A. Jagminiene,G.P. Veronese,F. Odorici, M. Cuffiani, A. Jagminas: "Alumina Teplate-Dependant Growth of Cobalt Nanowire Arrays" - *Journal of Nanotechnology* (2009): 149691
- [2] G. Kartopu, O Yalcin : "Fabrication and applcation of metal nanowire arrays electrodeposited in ordered porous template" - *Electrodeposited nanowires and their applications* (2010)
- [3] M.P. Proenca, C.T. Sousa, J.Venturaa, M.Vazquez, J.P. Araujoa: "Ni growth inside ordered arrays of allumina nanopores: Enhancing the deposition rate" - *Electrochimica Acta* 72 (2012): 215.
- [4] F. Li, L. Zhang, and R.M. Metzger: "On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide" - *Chem. Mater.* 10 (1998): 2470.
- [5] J. Choi, "Functional nostructures by ordered porous templates" *Ph.D. thesis, Martin-Luther University,2004.*
- [6] C.T. Sousa, D.C. Leitao et al.: "Nanoporous allumina as templates for multifunctional applications" - *Applied Physics Review* 1 (2014): 031102.
- [7] M. Frassetto, "Study of nanostructured targets for plasma production via laser ablation" - *Tesi di Laurea Magistrale, UniBo, 2017.*
- [8] S. Lal, S. Link, N. Halas: "Nano-optics from sensing to waveguiding" - *Nature Photonics* 1(2007): 641-648.
- [9] H. Ditlbache, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibig, M.Rogers, F. Hofer, F. R. Aussenegg, J. R. Krenn: "Silver nanowires as surface plasmon resonators" - *PRL*(2005):257403.
- [10] R. Yan, P.Pausaukie, J. Huang, P. Yang: "Direct photonic-plasmonic coupling and routing in single nanowires" - *PNAS* 50(2009): 21045-21050.

- [11] W. Wang, Q. Yang, F. Fan, H. Xu, Z.L. Wang: "Light propagation in curved silver nanowire plasmonic waveguides" - *Nano Letters* 11(2011): 1603-1608.
- [12] E. Petryayeva, U. Krull: "Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing" - *Analytical Chimica Acta* 706(2011):8-24.
- [13] R.L. Zong, J. Zhou, Q. Li, B. Du, B. Li, M. Fu, X.W. Qi, L.T. Li: "Synthesis and optical properties of silver nanowire arrays embedded in anodic alumina membrane" - *J. Phys. Chem.* 108(2004): 16713-16716.
- [14] B.M.I. van der Zande, M.R. Bohmer, L.G.J. Fokink, C. Schonenberger: "Colloidal dispersion of gold rods: Synthesis and optical properties" - *Langmuir* 16(2000): 451-458.
- [15] Jasco: "V-730/750/760/770/780 Hardware manual"
- [16] R.M. Corbin, M. S. Dickson, W. G. Driscoll, H. K. Hammond, D. Harkness, J. H. Hett, R. Kingslake, H. A. Knoll, A. B. Meinel, R. J. Meltzer, F. B. Patrick, D. Richardson: "Applied optics and optical engineering vol. 5 part. 2" - *Academic Press* (1969)
- [17] M. V. R. K. Murty, R. P. Shukla, S. S. Bhattacharya, G. Krishnamurty: "Design and fabrication of a Czerny-Turner monochromator cum spectrograph" - *B.A.R.C.*(1987): 1362.
- [18] Jasco: "ISV-922/ ISN-923/ ISN-901i 60mm Ø integrating sphere Hardware manual "
- [19] D. G. Bell, D. M. Hum, L. Pincherle, D. W. Sciama, P. M. Woodward: "The electronic band structure of PbS" - *The royal society* 217 (1953): 1128 .
- [20] L. Soserov, R. Todorov: "Optical properties of thin nanoporous alumina oxide films formed by anodization" - *Bulg. Chem. Comm.* 45(2015) : 45-50.
- [21] P. R. Evans, W. R. Hendren, R. Atkinson, R. J. Pollard: "Optical transmission measurement of silver, silver-gold alloy and silver-gold segmented nanorods in thin sintered alumina" - *Nanotechnology* 19 (2008) 465708.
- [22] R.Zong, J.Zhou, Q. Li, L. Li, W. Wang, Z. Chen: "Linear and nonlinear optical properties of Ag nanorods/AAM composite films" - *Chem. Phys. Lett.* 398 (2004) 224-227