

INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE , INFORMATICA E STATISTICA

Corso di laurea triennale in Ingegneria Elettronica

Caratterizzazione numerica di sensori plasmonici caricati con materiali dielettrici

Relatore : Prof. Francesco Michelotti **Correlatore** : Prof. Alberto Sinibaldi Laureando : Valerio Tammariello Matricola : 1542592

Anno Accademico 2019-2020

Indice

Capitolo 1: Elettromagnetismo nei metalli

1.1 Propagazione delle onde nel mezzo	4
1.2 Modello di Drude-Sommerfeld	7
1.3 Transizioni interbanda	9

Capitolo 2: Polaritoni Plasmonici di Superficie (SPP)

2.1 Polaritoni plasmonici di superficie su interfacce piane	11
2.2 Proprietà dei Polaritoni plasmonici di superficie	14
2.3 Eccitazione dei Polaritoni plasmonici di superficie	16

Capitolo 3: Descrizione apparato sperimentale simulato e analisi dati

3.1 Descrizione dell'apparato sperimentale simulato	. 19
3.2 Analisi dei dati e conclusioni	.20

Bibliografia		
--------------	--	--

Introduzione

Lo scopo di questa tesi è illustrare le procedure di caratterizzazione di sensori basati su risonanza plasmonica di superficie caricati con strati di materiale dielettrico.

La prima parte del lavoro di tesi riguarderà gli aspetti teorici; inizieremo introducendo concetti della teoria elettromagnetica classica, descrivendo le equazioni di Maxwell nel mezzo e ricavando da esse l'equazione delle onde , meglio conosciuta come equazione di D'Alembert , da cui , esplicando il campo elettrico E , o, analogamente, il campo magnetico H, e facendo la trasformata di Fourier, si ricava l'equazione di Helmholtz.

Discuteremo ed analizzeremo il vettore d'onda K e l'indice di rifrazione complesso n, ricaveremo l'espressione esplicita della costante dielettrica in funzione della frequenza e conseguentemente anche della relazione di dispersione, punto di partenza per l'introduzione al concetto di *plasmonica*.

La Plasmonica è una branca della nanofotonica, ovvero lo studio della radiazione elettromagnetica confinata in regioni di spazio di dimensioni comparabili o inferiori alla lunghezza d'onda. Essa è basata sull'interazione tra la radiazione e gli elettroni di conduzione di interfacce o piccole nanostrutture metalliche. Tale interazione genera un'onda propagante chiamata SPP (*Surface Plasmon Polariton*) o plasmone polaritone. L'importanza di tale tecnologia risiede nella possibilità di coniugare le proprietà migliori dell'elettronica e dell'ottica. La parte conclusiva della teoria è proprio dedicata alla definizione matematica di un SPP , alla sua propagazione ed alle sue proprietà. Le peculiarità di queste onde hanno determinato la nascita e lo sviluppo di una classe di componenti circuitali plasmonici [1] [2] [3], denominati *subwavelength components*.

Nella seconda parte di questo lavoro, invece, verranno esposti i risultati di una serie di simulazioni numeriche di un apparato sperimentale utilizzante chip plasmonici costituiti da un sottile strato d'oro (Au) dello spessore di 45 nm caricati con due differenti materiali dielettrici : silice SiO_2 e ossido di tantalio Ta_2O_5 . Tali investigazioni numeriche verranno effettuate a diversi spessori di dielettrico per entrambi i casi. Lo scopo ultimo è quello di studiare le caratteristiche dei sensori così composti in termini di sensibilità e figura di merito.

Capitolo 1 : Campi elettromagnetici nei metalli

Il primo capitolo di questa tesi vede lo studio della propagazione delle onde nei metalli. L'obiettivo è ottenere un'espressione analitica della costante dielettrica in funzione della frequenza e , conseguentemente , anche della relazione di dispersione. Per semplicità di notazione , si ometterà la dipendenza dagli operatori *r* (vettore posizione) e *t* (tempo) , ovvero si darà per scontato che $\Xi(r, t) = \Xi$ con $\Xi = D$, *B*, *J*, *H*, *E*, *P* generica funzione , fino a diversa indicazione.

1.1 Propagazione delle onde

L'interazione della radiazione elettromagnetica con i metalli può essere efficacemente analizzata con strumenti di elettromagnetismo classico. Anche per strutture microscopiche dell'ordine di pochi nanometri, infatti, l'alta densità di cariche libere risulta in una spaziatura dei livelli energetici degli elettroni trascurabile rispetto alle oscillazioni dovute all'eccitazione termica (dell'ordine di $k_B T$) a temperatura ambiente , in altre parole , è possibile studiare il metallo tramite il modello di Drude-Sommerfeld. Il punto di partenza sono quindi le equazioni di Maxwell dell'elettromagnetismo macroscopico nella forma :

$\nabla \cdot D = \rho_{ext}$	(1.1a)
$\nabla \cdot B = 0$	(1.1 <i>b</i>)
$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}$	(1.1 <i>c</i>)
$\nabla \times H = J_{ext} + \frac{\partial D}{\partial t}$	(1.1d)

dove *D* è il vettore spostamento elettrico, *E* il vettore campo elettrico, *H* il vettore campo magnetico, *B* il vettore induzione magnetica, J_{ext} e ρ_{ext} sono rispettivamente vettore densità di corrente e densità di cariche libere. Introducendo *P* e *M*, rispettivamente vettori polarizzazione e magnetizzazione, si ha che

$D = \epsilon_0 E + P$	(1.2 <i>a</i>)
$H = \frac{1}{\mu_0} B - M$	(1.2 <i>b</i>)

con ϵ_0 e μ_0 rispettivamente permeabilità elettrica e magnetica del vuoto. Nell'analisi che segue ci si occuperà solo di mezzi a risposta magnetica nulla, ovvero assumeremo *M* = 0. Definendo inoltre $\rho \in J$ rispettivamente densità di carica e di corrente interne vale la relazione di continuità della carica $\nabla \cdot J = -\partial \rho / \partial t$ e, dalla definizione di *P* in base alla densità interna $\nabla \cdot P = -\rho$ si ottiene:

$$J = \frac{\partial P}{\partial t} \tag{1.3}$$

Nel caso di un mezzo *lineare*, *isotropo*, *omogeneo* e *non magnetico*, possiamo dunque definire :

 $D = \epsilon_0 \epsilon E \quad (1.4a)$ $B = \mu_0 H \quad (1.4b)$

con ϵ costante dielettrica relativa del materiale e μ =1 costante di permeabilità magnetica relativa del materiale (unitaria per l'assenza di risposta magnetica). La relazione (1.4a) è spesso espressa in funzione della suscettività elettrica χ_0 definita in relazione al vettore polarizzazione come segue

$$P = \epsilon_0 \chi_0 E \tag{1.5}$$

ottenendo da (1.2a) e (1.4a) che $\epsilon = \chi + 1$. L'ultima importante relazione da considerare prima di procedere , è quella che lega la densità di corrente al campo elettrico tramite la conducibilità elettrica del materiale σ :

$$J = \sigma E \tag{1.6}$$

I risultati ottenuti sono validi solo in ipotesi di risposta lineare e locale del materiale, mentre è ben noto che nei metalli la costante dielettrica dipende dalla frequenza. Tutte le relazioni osservate devono quindi essere espresse nella loro forma più generale come integrali di convoluzione con le rispettive funzioni di risposta, come segue:

$$D = \int dt' \, dr' \, \epsilon \, (t - t', r - r') E(t', r')$$
 (1.7a)

$$J = \int dt' \, dr' \sigma \, (t - t', r - r') E(t', r')$$
 (1.7b)

Tali integrali sono però di difficile risoluzione analitica , è dunque conveniente trasformarli secondo Fourier rispetto $\int dt dr \ e^{j(K \cdot r - wt)}$ con *K* vettore d'onda e *w*

frequenza angolare della radiazione, ottenendo così :

$$D(w,K) = \epsilon_0 \epsilon(w,K) E(w,K)$$
(1.8a)

$$J(w,K) = \sigma(w,K)E(w,K)$$
(1.8b)

Dalle equazioni (1.2a), (1.3) e (1.8) e ricordando che nel dominio di Fourier l'operatore derivata parziale rispetto al tempo corrisponde all'unità immaginaria moltiplicata per la frequenza angolare di radiazione ($\partial / \partial t \rightarrow -j\omega$), si ottiene la relazione tra la permettività relativa e la conduttività del mezzo, che viene definita come *funzione dielettrica*

$$\epsilon(w.K) = 1 + j \frac{\sigma}{\epsilon_0 w}$$
(1.9)

Si osserva che nell'interazione luce-metallo si può effettuare un' ulteriore semplificazione assumendo K = 0 e quindi ϵ (K, ω) = ϵ (ω). Questa approssimazione è legittima fin tanto che le dimensioni caratteristiche del materiale sono molto minori della lunghezza d'onda e nelle strutture che si andranno ad analizzare questo è in genere vero fino a frequenze ultraviolette.

La formula (1.9) restituisce una certa arbitrarietà tra la definizione di cariche libere (elettroni) e legate (nuclei). La σ , infatti, esprime la risposta degli elettroni e il formarsi di una corrente, mentre ϵ modellizza la risposta delle cariche legate e il formarsi di una polarizzazione globale non nulla.

Nel complesso si ottengono per ϵ e σ funzioni complesse con parte reale e parte immaginaria $\epsilon = \epsilon_1 + j \epsilon_2$, $\sigma = \sigma_1 + j \sigma_2$, legate dalla (1.9). A frequenze ottiche è

possibile stimare ϵ tramite l'indice di rifrazione del mezzo $\hat{n}=n+jk = \sqrt{\epsilon}$ anch'esso in generale complesso e funzione della frequenza ω . Questo restituisce esplicitamente le seguenti relazioni:

$$\boldsymbol{\epsilon}_{1} = n^{2} - \widehat{k^{2}}$$
(1.10a)

$$\boldsymbol{\epsilon}_{2} = 2n\widehat{k}$$
(1.10b)

$$n^{2} = \frac{\boldsymbol{\epsilon}_{1}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\boldsymbol{\epsilon}_{1}^{2} + \boldsymbol{\epsilon}_{2}^{2}}$$
(1.10c)

$$\widehat{k} = \frac{\boldsymbol{\epsilon}_{2}}{2n}$$
(1.10d)

in cui *k* è il *coefficiente di estinzione* ed esprime l'assorbimento ottico delle onde nel mezzo. Esso è legato al coefficiente α della legge di Lambert- Beer $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$

(che esprime l'attenuazione esponenziale dell'intensità della radiazione in entrata) dalla relazione

$$\alpha(w) = \frac{2\widehat{k}w}{c}$$

La parte immaginaria ϵ_2 determina quindi l'assorbimento all'interno del mezzo. Per | $\epsilon_1 | >> |\epsilon_2 |$ si ottiene che n= $R \{\hat{n}\}$ è principalmente determinato da ϵ_1 (dato che la parte reale di \hat{n} indica la riduzione della velocità di fase dell'onda). Si deduce dalla (1.9) che la parte reale di σ determina l'assorbimento ottico del mezzo mentre la sua parte immaginaria contribuisce ad ϵ_1 e quindi alla variazione della velocità di fase. Come ultimo passo , è necessario osservare le soluzioni delle equazioni di Maxwell come onde trasversali o longitudinali. Dalle (1.1c) e (1.1d) si ottiene

$$\nabla \times \nabla \times E = -\mu_0 \frac{\partial D}{\partial t} \quad (1.12a)$$

$$K(K \cdot E) - K^2 E = -\epsilon \quad (w, K) \frac{w^2}{c^2} E \quad (1.12b)$$

con $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}$ velocità della luce nel vuoto. Per onde trasversali (K · E = 0) si ottiene

$$K^{2} = \epsilon (w, K) \frac{w^{2}}{c^{2}}$$
 (1.13)

per onde longitudinali, invece

$$\boldsymbol{\varepsilon} (\boldsymbol{w}, \boldsymbol{K}) = \boldsymbol{0} \tag{1.14}$$

da cui si osserva chiaramente che , fissato il vettore d'onda K , il secondo tipo di onde si può propagare solo alle frequenze che azzerano la funzione dielettrica ϵ (*w*).

1.2 Modello di Drude-Sommerfeld [D-S]

Come punto di partenza, consideriamo solo gli effetti degli elettroni liberi ed applichiamo il Modello di Drude-Sommerfeld, scriviamo dunque l'equazione delle forze agenti su un elettrone

$$m_e \frac{\partial^2 r}{\partial^2 t} + m_e \Gamma \frac{\partial r}{\partial t} = e E_0 e^{-jwt} \qquad (1.15)$$

in cui m_e è la massa efficace dell'elettrone, e è la sua carica, E_0 è l'ampiezza del

campo elettrico e *w* la pulsazione (ovvero la sua frequenza , a meno di un fattore 2π), $\Gamma = v_f/l$ è il fattore di smorzamento (*damping*), dipendente dalla velocità di Fermi v_f e da un fattore di scattering *l* (percorso libero tra eventi di scattering). Risolvendo la 1.15 inserendovi $r(t) = r_0 e^{-jwt}$ si ottiene :

$$\epsilon_{Drude}(w) = 1 - \frac{w_p^2}{w^2 + j \Gamma w}$$
 (1.16)

dove abbiamo definito la *Pulsazione di Plasma* $w_p = \sqrt{ne^2/(m_e \epsilon_0)}$. Le informazioni di nostro interesse sono contenute nella 1.16 esplicitando parte reale e parte immaginaria otteniamo dunque :

$$\epsilon_{Drude}(w) = 1 - \frac{w_p^2}{w^2 + \Gamma^2} + j \frac{\Gamma w_p^2}{w(w^2 + \Gamma^2)}$$
 (1.17)

Usando $w_p = 13.8 \cdot 10^{15} s^{-1}$ e $\Gamma = 1.075 \cdot 10^{14} s^{-1}$ che sono i valori riportati in letteratura per l'oro puro, otteniamo il grafico della parte reale e immaginaria di ϵ_{Drude} di *Figura 1*



Figura 1 : parte reale ed immaginaria della costante dielettrica per l'oro descritta dal modello di Drude-Sommerfeld per gli elettroni liberi ($w_p = 13.8 \cdot 10^{15} s^{-1}$, $\Gamma = 1.075 \cdot 10^{14} s^{-1}$). La curva blu rappresenta la parte reale, la curva tratteggiata rossa rappresenta la parte immaginaria.

Notiamo che la parte reale (in blu) è negativa per tutto il range del visibile. Un' ovvia conseguenza di ciò è che la luce può penetrare il metallo solo per un cammino

estremamente ridotto dato che il corrispondente riassorbimento (parte immaginaria, linea tratteggiata in rosso), è molto alto.

1.3 Transizioni interbanda

Sebbene il modello di Drude-Sommerfeld per gli elettroni liberi fornisca risultati abbastanza accurati per le proprietà dei metalli nel range degli infrarossi , deve necessariamente essere integrato ,nel range del visibile , con un modello che tenga conto anche degli elettroni legati. Ad esempio , per una lunghezza d'onda di circa 550 nm , la curva immaginaria (tratteggiata in rosso) della funzione dielettrica , è molto più accentuata di quella prevista dal modello D-S . Questo è dovuto al fatto che , statisticamente , vi saranno dei fotoni con energia maggiore , in grado di eccitare gli elettroni legati in banda di valenza , con un'energia sufficiente a garantirgli la promozione in banda di conduzione.

Similmente a quanto fatto precedentemente per gli elettroni liberi , studiamo ora le oscillazioni degli elettroni legati tramite il bilancio delle forze agenti sulla particella, ai fini di ricavare l'equazione del moto per un elettrone legato. Impostiamo dunque la seguente equazione :

$$m \frac{\partial^2 r}{\partial^2 t} + m \gamma \frac{\partial r}{\partial t} + \alpha r = e E_0 e^{-jwt} \quad (1.18)$$

in cui *m* è la massa efficace di un elettrone legato che è generalmente diversa dalla massa efficace di un elettrone libero soggetto ad un potenziale periodico , γ è la costante di smorzamento e rappresenta lo smorzamento radiativo a cui è sottoposto un elettrone legato ed α è la costante elastica del potenziale. Analogamente a quanto fatto in precedenza , risolviamo l'equazione 1.18 ricavando l'espressione della *funzione dielettrica per elettroni legati*

$$\boldsymbol{\epsilon}_{interbanda}(w) = 1 + \frac{w_p^2}{(w_0^2 - w^2) - j\gamma w} \qquad (1.19)$$

dove abbiamo chiamato $w_p = \sqrt{\underline{n}e^2/(m \epsilon_0)}$ in analogia alla *Pulsazione di Plasma* precedentemente definita per il modello D-S ma con significato fisico diverso , $w_0 = \sqrt{\frac{a}{m}}$ e <u>n</u> densità di elettroni legati. Possiamo ancora una volta esplicitare parte reale e parte immaginaria , ottenendo :

$$\epsilon_{interbanda}(w) = 1 + \frac{w_p^2(w_0^2 - w^2)}{(w_0^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} + j \frac{w_p^2 \gamma w}{(w_0^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2}$$
 (1.20)

In Figura 2 è rappresentato l'andamento di $\epsilon_{interbanda} (w)$



Figura 2 : contributo degli elettroni legati nella costante dielettrica per l'oro puro ($\underline{w}_p = 45 \cdot 10^{14} s^{-1}$, $\gamma = 8.35 \cdot 10^{-16} s^{-1}$). La curva blu rappresenta la parte reale, la curva tratteggiata rossa rappresenta la parte immaginaria.

Si osserva come per lunghezze superiori a 650 nm , il comportamento segue la teoria D-S mentre , per lunghezze d'onda inferiori , le transizioni interbanda diventano significative. La rappresentazione di un modello migliore, consisterebbe nella somma (sovrapposizione degli effetti) della funzione dielettrica per elettroni liberi 1.17 e di quella per elettroni legati 1.20.

Capitolo 2 : Polaritoni Plasmonici di Superficie (SPP)

2.1 Polaritoni plasmonici di superficie su interfacce piane

Per definizione i plasmoni di superficie sono i quanti delle oscillazioni della densità di carica superficiale, ma la stessa terminologia è comunemente usata per le oscillazioni della densità elettronica sulla superficie di un metallo. A tali oscillazioni sono associate onde elettromagnetiche. Consideriamo ora un sistema composto da due semispazi riempiti da mezzi differenti , separati dal piano z = 0 come in *Figura 3*



Figura 3 : sistema di riferimento per lo studio dei plasmoni di superficie

Supponiamo dapprima che i mezzi siano lineari, omogenei, isotropi ed inoltre non magnetici , in particolare , abbiamo che che il mezzo 1 (metallo) è dispersivo nel tempo, ma non nello spazio , eventualmente dissipativo e caratterizzato dunque da una funzione dielettrica $\epsilon_1(w)$ generalmente complessa , mentre il mezzo 2 sia un dielettrico non dispersivo e non dissipativo, ovvero abbia $\epsilon_2(w)$ reale . Quello che cerchiamo è una soluzione omogenea delle equazioni di Maxwell, localizzata all'interfaccia. Una soluzione omogenea è tale quando non vi sono sorgenti di eccitazione esterne. Matematicamente questo si traduce nel trovare le soluzioni dell'equazione delle onde :

$$\nabla \times \nabla \times E(r,w) - \frac{w^2}{c^2} \in (w,K) E(r,w) = 0 \qquad (2.0)$$

con ϵ (*w*,*K*) = $\epsilon_1(w)$ se z < 0 e ϵ (*w*,*K*) = $\epsilon_2(w)$ se z > 0. La localizzazione impone che le soluzioni del campo elettromagnetico debbano essere degli esponenziali decrescenti con l'aumentare della distanza del campo dall'interfaccia , in entrambi i mezzi. Consideriamo solo le soluzioni TM (Transverse Magnetic modes) o p-polarizzate (si può dimostrare che una soluzione tipo TE (Transvers Electric modes) o s-polarizzate , restituisce un campo E = 0 così un plasmone di superficie s-polarizzato non può propagarsi lungo l'interfaccia (planare) dielettrico-metallo) , e ricordiamo che ,come conseguenza delle equazioni di Maxwell, i campi elettromagnetici devono soddisfare le condizioni al contorno sull'interfaccia [4]

$q \cdot (D_1 - D_2) = 0$	(2.1a)
$q \times (E_1 - E_2) = 0$	(2.1 <i>b</i>)
$q \cdot (B_1 - B_2) = 0$	(2.1c)
$q \times (H_1 - H_2) = 0$	(2.1d)

dove q è il versore normale alla superficie. Scriviamo quindi le soluzioni TM in forma compatta come :

$$E_{i} = \left(E_{i,x}, 0, E_{i,z}\right) e^{jk_{x}x - jwt} e^{jk_{z}z} \qquad con \ i = 1, 2 \qquad (2.2)$$

Come intuibile da *Figura* 3 possiamo scomporre il vettore di propagazione *K* nelle sue componenti :

$$k_x^2 + k_{i,z}^2 = \epsilon_i k^2$$
 con $i = 1, 2$ (2.3)

dove $k = \frac{2\pi}{\lambda} \operatorname{con} \lambda \operatorname{lunghezza} d' \operatorname{onda}$. Sfruttando anche l'assenza di sorgenti ($\nabla \cdot D = 0$) otteniamo l'ulteriore condizione

 $k_x E_{i,x} + k_z E_{i,z} = 0$ con i = 1, 2 (2.4)

possiamo quindi riscrivere la 2.2

$$E_{i} = E_{i,x} \left(1, \ 0, -\frac{k_{x}}{k_{i,z}} \right) e^{jk_{x}x - jwt} e^{jk_{i,z}z} \qquad con \ i = 1, 2 \qquad (2.5)$$

La 2.5 è particolarmente utile quando si considera un sistema a stadi stratificati , mentre 2.3 e 2.4 impongono le condizioni di esistenza dei campi nei rispettivi semispazi. Applichiamo ora le condizioni al contorno all'interfaccia 2.1a e 2.1b , stiamo quindi imponendo la continuità della componente di *E* parallela all'interfaccia , e della componente di *D* ortogonale all'interfaccia , ottenendo il seguente set di equazioni :

$$E_{1,x} - E_{2,z} = 0 (2.6a)$$

 $\epsilon_1 E_{1,z} - \epsilon_2 E_{2,z} = 0 (2.6b)$

Che formano un sistema lineare omogeneo che ammette soluzioni se e solo se il determinante della matrice associata è nullo. Trascurando la soluzione banale (non accettabile) $k_x = 0$, si ricava

$$\epsilon_1 k_{2,z} - \epsilon_2 k_{1,z} = 0$$
 (2.7)

Combinando 2.3 e 2.7 otteniamo l'espressione del vettore di propagazione , lungo la direzione di propagazione , in funzione della frequenza angolare w

$$k_{x}^{2} = \frac{\epsilon_{1}\epsilon_{2}}{\epsilon_{1}+\epsilon_{2}} k^{2} = \frac{\epsilon_{1}\epsilon_{2}}{\epsilon_{1}+\epsilon_{2}} \frac{w^{2}}{c^{2}}$$
(2.8)

da cui ricaviamo anche l'espressione della componente normale al piano

$$k_{i,z}^2 = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_1 + \epsilon_2} k^2$$
, $i = 1, 2$ (2.9)

Possiamo ora discutere le condizioni affinché vi sia propagazione all'interfaccia. Per semplicità supponiamo che la parte immaginaria delle funzioni dielettriche complesse, sia trascurabile rispetto la parte reale. Siamo alla ricerca di onde in grado di propagarsi lungo l'interfaccia, questo accade se Kx é reale. Osservando la 2.8 vediamo che questo accade se al numeratore ed al denominatore abbiamo lo stesso segno, inoltre, per avere una soluzione "localizzata" è necessario che la componente normale del vettore d'onda sia puramente immaginaria in entrambi i mezzi, dalla 2.9 osserviamo che questo accade se, il suo denominatore è minore di zero. Da tali considerazioni otteniamo le condizioni cercate :

 $\begin{aligned} \boldsymbol{\epsilon}_1(w) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_2(w) &< 0 \quad (2.10a) \\ \boldsymbol{\epsilon}_1(w) + \boldsymbol{\epsilon}_2(w) &< 0 \quad (2.10b) \end{aligned}$

2.2 Proprietà dei polaritoni plasmonici di superficie

Usando i risultati della sezione precedente discuteremo ora alcune proprietà dei Polaritoni Plasmonici di Superficie (SPP). Per compensare le perdite associate allo scattering di elettroni (perdite ohmiche) dobbiamo considerare la parte immaginaria della funzione dielettrica del metallo

$$\mathbf{\epsilon}_1 = \mathbf{\epsilon}'_1 + j\mathbf{\epsilon}''_1 \qquad (2.11)$$

Con ϵ'_1 ed ϵ''_1 reali. Partiamo dal presupposto che il mezzo adiacente sia un buon dielettrico con perdite trascurabili, dunque assumiamo ϵ_2 reale, questo fa sì che il vettore d'onda $k_x = k'_x + jk''_x$ sia complesso con k'_x che determina la lunghezza donda della SPP mentre k''_x determina lo smorzamento durante la propagazione lungo l'interfaccia (come si può agevolmente vedere dalla 2.5). Dalla 2.8, operando l'approssimazione $|\epsilon''_1| \ll |\epsilon'_1|$, possiamo ricavare agevolmente

$$k'_{x} \approx \sqrt{\frac{\epsilon'_{1} \epsilon_{2}}{\epsilon'_{1} + \epsilon_{2}}} \frac{w}{c}$$
 (2.12*a*)

$$k''_{x} \approx \sqrt{\frac{\epsilon'_{1} \epsilon_{2}}{\epsilon'_{1} + \epsilon_{2}}} \quad \frac{\epsilon''_{1} \epsilon_{2}}{2\epsilon'_{1}(\epsilon'_{1} + \epsilon_{2})} \quad \frac{w}{c} \quad (2.12b)$$

e dunque la lunghezza d'onda

$$\lambda_{SPP} = \frac{2\pi}{k'_{x}} \approx \sqrt{\frac{\epsilon'_{1} + \epsilon_{2}}{\epsilon'_{1} \epsilon_{2}}} \lambda \quad (2.13)$$

in cui λ è la lunghezza d'onda di eccitazione nel vuoto .

La distanza di propagazione delle SPP lungo l'interfaccia è data dalla componente k''_x che , in accordo con la 2.2 , è responsabile del decadimento esponenziale dell'ampiezza del campo elettrico lungo l'interfaccia. Le perdite ohmiche sono causate dagli elettroni eccitati tramite SPP , ciò ha come effetto finale il surriscaldamento del metallo. Usando $\epsilon_2 = 1$ e, graficando la funzione dielettrica dell'argento ($\epsilon_1 = -18.2 + j0.5$) e dell' oro ($\epsilon_1 = -11.6 + j1.2$) a una lunghezza d'onda di 633 nm otteniamo una lunghezza di propagazione di intensità 1/e dell' SPP di ~60 µm e ~10 µm, rispettivamente. La lunghezza di decadimento dei campi elettrici SPP lontano dall'interfaccia può essere ottenuta da 2.9 inserendovi la 2.11

$$k_{1,z} = \sqrt{\frac{\epsilon_1'^2}{\epsilon_1' + \epsilon_2}} \frac{w}{c} \left[1 + j \frac{\epsilon_1''}{2\epsilon_1'} \right] \qquad (2.14a)$$
$$k_{2,z} = \sqrt{\frac{\epsilon_2'^2}{\epsilon_1' + \epsilon_2}} \frac{w}{c} \left[1 - j \frac{\epsilon_1''}{2(\epsilon_1' + \epsilon_2)} \right] \qquad (2.14b)$$



Figura 4 : Relazione di dispersione dei polaritoni superficie-plasmone a un'interfaccia oro / aria. La linea continua rappresenta la relazione di dispersione che relativa ad una funzione dielettrica per una

singola transizione interbanda.La linea tratteggiata rappresenta una funzione dielettrica alla Drude. La linea "tratteggiata-puntinata" rappresenta la linea di luce $w = c \cdot k_x$

2.3 Eccitazione SPP

L'approccio più comune per l'eccitazione dei plasmoni superficiali è quello di usare un prisma di accoppiamento e il metodo della riflessione totale attenuata ATR (*Attenuated Total Reflection*). Ci sono due geometrie per questo approccio: la configurazione Kretschmann e la configurazione Otto . Per la simulazione utilizzeremo la configurazione Kretschmann, in cui abbiamo un alto indice di rifrazione del prisma, con permettività ϵ_p , che viene interfacciato con una guida d'onda metallo/dielettrico costituita da un sottile strato metallico con permettività ϵ_1 e spessore q e un dielettrico semi-infinito con permettività ϵ_2 ($\epsilon_2 < \epsilon_p$), come in *Figura 5*.



Figura 5. : Eccitazione di SPP in geometria Kretschmann, metodo ATR.

Quando un'onda luminosa che si propaga nel prisma raggiunge il layer metallico,

una parte della luce viene riflessa nel prisma e una parte si propaga invece nel metallo in forma di onda elettromagnetica disomogenea . Questa onda disomogenea decade esponenzialmente nella direzione perpendicolare all'interfaccia metallo/prisma e diviene pertanto un'onda evanescente. Se il film metallico è sufficientemente sottile (meno di 100 nm per la luce nello spettro del visibile e vicino l'infrarosso), l'onda evanescente penetra attraverso il layer metallico e si accoppia con un plasmone di superficie nella zona esterna dello stesso layer.



Figura 6. Relazione di dispersione di un SPP all'interfaccia metallo/aria e metallo/prisma. Questa configurazione mostra la regione del vettore d'onda dove avviene l'eccitazione del SPP. Un SPP all'interfaccia aria/metallo si eccita perchè si trova al di sopra della linea di luce che passa attraverso il prisma. Se non ci fosse il prisma (rimarrebbe l'aria) non sarebbe possibile alcuna eccitazione

La componente x della quantità di moto del fascio di luce riflesso sulla superficie del metallo/prisma è $k_x = k_0 \sqrt{\epsilon_p \sin\theta}$. Questa componente del vettore d'onda non è sufficiente per eccitare un SPP sull'interfaccia metallo/prisma perché la relazione di dispersione è ora a destra dalla linea di luce per la propagazione della luce nel prisma, quindi non ha abbastanza energia (Figura 6). Tuttavia, quest'ultima può essere sufficiente per eccitare un SPP all'interfaccia metallo/dielettrico (con ϵ_d più bassa), quindi abbiamo

$$k_0 \sqrt{\epsilon_p \sin\theta} = \sqrt{\frac{\epsilon'_1 \epsilon_2}{\epsilon'_1 + \epsilon_2}} \frac{w}{c}$$
 (2.15)

Esistono diversi modi per ottenere questo incremento della componente k_x del vettore d'onda. La soluzione concettualmente più semplice è di eccitare i plasmoni di superficie per mezzo di onde evanescenti create nell'interfaccia tra un mezzo con indice di rifrazione n > 1. La linea di luce in questo caso è inclinata di un fattore di n poiché ω = ck / n. Questa situazione è mostrata in Figura 6 in cui è evidente la dispersione di SPP con la linea di luce nello spazio libero (aria) e la linea di luce inclinata di prisma (vetro).

In Figura 7 è rappresentata la riflettività del sistema in funzione dell'angolo di incidenza. Per l'angolo di incidenza si osserva una chiara risonanza a 43.5°



Figura 7. Esempio di plot di eccitazione di plasmoni di superficie per un film sottile d' oro.

Capitolo 3: Descrizione apparato sperimentale simulato e analisi dati

3.1 Descrizione apparato sperimentale simulato

L'apparato sperimentale simulato tramite il software Radiating Slabs 4.5 (software che fa uso del metodo delle matrici di trasferimento per calcolare i campi all'interno di strutture 1D multistrato) è composto da un film sottile di oro dello spessore di 45 nm depositato su un prisma di accoppiamento polimerico. Sul prisma viene indirizzato un fascio luminoso proveniente da una sorgente LED filtrata (λ = 804 nm) e focalizzato tramite una lente cilindrica. Il fascio riflesso alla base del sistema prisma/strato d'oro viene defocalizzato da una lente e parallelizzato su un sensore d'immagine CCD. In figura 7.1 è rappresentato un apparato sperimentale simile a quello da noi simulato.



Figura 7.1 : Esempio di apparato sperimentale.

Il profilo di riflettanza che si otterrà è mostrato in Figura 8 (intensità di riflettanza – angolo di incidenza della luce sulla faccia del prisma rispetto alla normale alla superficie), su cui definiamo alcuni parametri caratteristici, W (width), D (depth) ed S (sensitivity) che ci permetteranno di definire la figura di merito *FoM* tipica del nostro sensore. Definiamo quindi D come la profondità del minimo di riflettanza nel plot, W la larghezza a metà altezza (D/2) ed S lo scostamento dell'angolo di risonanza plasmonica al variare dell'indice di rifrazione n del mezzo esterno. Caricheremo poi il sensore plasmonico, con due materiali dielettrici *SiO2* (modellizzato nelle simulazioni con un n = 1.465, λ = 804 nm) e *Ta*₂*O*₅ (modellizzato nelle simulazioni con un n = 2.051 λ = 804 nm) a diversi spessori e valuteremo l'effetto sui parametri caratteristici e quindi sulla *FoM*.



Figura 8 : Riflettività in funzione dell'angolo di incidenza (deg) di un film sottile di oro dello spessore di 45 nm ricoperta con una miscela di acqua e glucosio , in cui sono evidenziati i parametri di riferimento.

3.2 Risultati: sensori caricati con SiO₂

Iniziamo la simulazione immaginando di condurre fisicamente l'esperimento. Partiamo quindi utilizzando un sensore con un sottile strato d'oro (Au) dello spessore di 45 nm sul supporto polimerico TOPAS e flussare un liquido di cui è noto l'indice di rifrazione *n*. Nell' esperimento utilizzeremo acqua pura, il cui indice di rifrazione vale n = 1.33 alla lunghezza d'onda di simulazione ($\lambda = 804$ nm). La simulazione restituirà un plot simile a quello di figura 9.0 in cui abbiamo sulle ascisse l'angolo di incidenza in deg e, sulle ordinate, l'ampiezza della riflettanza normalizzata ad 1. Lo scopo di questa prima fase è capire cosa accade al variare dell'indice di rifrazione in seguito all'aggiunta di quantità note di glucosio nell'acqua. L'angolo corrispondente al minimo della funzione θ_{RES} è detto angolo di risonanza plasmonica ed è l'angolo

al quale viene eccitato il plasmone di superficie. Per osservare ciò definisco una figura di merito:

$$FoM = \frac{S \cdot D}{W}$$

in cui *S* rappresenta la sensibilità definita come $S = \frac{\Delta \theta_{RES}}{\Delta n}$, *D* rappresenta la Depth , ovvero la profondità dell'ammanco di energia e *W* la larghezza (width) a metà altezza, ovvero, in corrispondenza di $\frac{D}{2}$ (Figura 8) [5]. In Figura 9 è rappresentato il plot contenente l'insieme di curve di riflettanza di 45 nm di oro al variare dell'indice di rifrazione del mezzo esterno.



Figura 9 : Riflettività in funzione dell'angolo di incidenza $\theta(\text{deg})$ di un sottile strato di oro dello spessore di 45 nm e mezzo esterno con indice di rifrazione: n = 1.33 (profilo blu), n = 1.335 (profilo rosso) e n = 1.34 (profilo nero).

Dall'analisi di Figura 9 possiamo ricavare i vari parametri al variare dell'indice di rifrazione.

CURVA BLU : n = 1.33

Ricaviamo i seguenti parametri: un *angolo di risonanza plasmonica* $\theta_{RES} = 65, 5 deg$ a cui corrisponde una Depth D = 0,9568 ed una Width W = 1,24

CURVA ROSSA : n = 1.335

Ricaviamo i seguenti parametri: un angolo di risonanza plasmonica $\theta_{RES} = 66,00 \text{ deg}$

con una D = 0,9563 ed una W = 1,27.

CURVA NERA : n = 1.34

Ricaviamo i seguenti parametri: un *angolo di risonanza plasmonica* $\theta_{RES} = 66,51 \text{ deg}$ a cui corrisponde una Depth D = 0,9556 ed una Width W = 1,30

Graficando la θ_{RES} in funzione dell'indice di rifrazione del mezzo esterno n, possiamo ricavare la sensibilità S = 101.5 [deg/RIU] come pendenza della dipendenza lineare tra i due parametri graficati (Figura 10). Inoltre, dai valori ottenuti in precedenza per il sensore composto da solo oro, è possibile ottenere la figura di merito associata:

$$\begin{array}{c}
67.0 \\
y = +101.50 \times -69.500 \\
66.5 \\
65.5 \\
65.0 \\
1.330 \\
1.335 \\
1.340 \\
n [RIU]
\end{array}$$

 $FoM_{Au} = 79, 6 \frac{1}{RU}$ (3.0*a*)

Figura 10 Angolo di risonanza plasmonica (θ_{RES}) in funzione della variazione dell'indice di rifrazione del mezzo esterno (n).

Avendo ricavato dei valori di riferimento su cui basarci, procediamo aggiungendo strati di silice (SiO_2) di spessori nanometrici crescenti sullo strato di oro, ed osserviamo come variano i parametri D, W ed S. A titolo di esempio si mostrano, in Figura 11, le curve di riflettanza al variare dell'indice di rifrazione del mezzo esterno, per uno spessore aggiuntivo dello strato di silice di 20 nm sui 45 nm di oro. Si vede come le risonanze avvertano uno spostamento rigido ad angoli crescenti a causa dell'aggiunta di una materiale ad indice di rifrazione maggiore di 1.33.



Figura 11 : Riflettività in funzione dell'angolo di incidenza $\theta(\text{deg})$ di una placchetta di oro dello spessore di 45 nm al di sopra della quale è posto uno strato di S_iO_2 dello spessore di 20 nm e una variazione dell'indice di rifrazione del mezzo esterno di n = 1.33 (profilo blu), n = 1.335 (profilo rosso) e n = 1.34 (profilo nero).

Ripetendo le stesse analisi di sensibilità per i sensori con 45 nm di oro e 40 nm, 120 nm, e 240 nm di silice si ottiene per la S, rispettivamente:

$S_{Au+S_iO_2\ 20nm} = 99$	[deg/RIU]	(3.1 <i>a</i>)
$S_{Au+S_iO_2 \ 40nm} = 94$	[deg/RIU]	(3.1 <i>b</i>)
$S_{Au+S_iO_2\ 120nm} = 67$	[deg/RIU]	(3.1 <i>c</i>)
$S_{Au+S_iO_2 \ 240nm} = 18$	[deg/RIU]	(3.1 <i>d</i>)

con i tali S, si potranno graficare le varie FoM corrispondenti al variare dello spessore di silice caricato sullo strato d'oro.

Iniziamo quindi analizzando il sensore composto da oro caricato con uno spessore di silice da 20 nm ed un indice di rifrazione del mezzo esterno di n = 1.33. Osserviamo un angolo di risonanza plasmonica $\theta_{RES} = 66,85 \, deg$ corrispondente ad una D = 0,9542 ed una W = 1,54. Combinando questi dati con la (3.1 a) otteniamo la figura di merito relativa:

 $FoM_{Au+SiO_2\ 20nm} = 61.3 \frac{1}{RIU}$ (3.1)

Aumentando lo spessore della silice, portandolo a 40 nm, ricaviamo i seguenti dati : un angolo di risonanza plasmonica $\theta_{RES} = 68,35 \, deg$ corrispondente ad una

D = 0,9477 ed una W = 1,87 che, combinati con (3.1 b) danno una figura di merito relativa pari a:

 $FoM_{Au+SiO_240nm} = 47, 6 \frac{1}{RIU}$ (3.2)

Portiamo lo spessore della silice a 120 nm. Si ottiene il seguente set di dati: un angolo di risonanza plasmonica $\theta_{RES} = 74.61 \ deg$ corrispondente ad una D = 0,9547 ed una W = 3,0 che, combinati con (3.1 c) forniscono una

 $FoM_{Au+SiO_2120nm} = 21, 3 \frac{1}{RIU}$ (3.3)

Aumentando ancora lo spessore di silice simulato risulta essere 240 nm invece , otteniamo un angolo di risonanza plasmonica $\theta_{RES} = 81,74 \, deg$ corrispondente ad una D = 0,95 ed una W = 4. Combinando tali dati con (3.1 *d*) otteniamo

$$FoM_{Au+SiO_2 240nm} = 4, 3 \frac{1}{RIU}$$
 (3.4)

Andando in dettaglio, dalla Figura 12 si può vedere che vi è una dipendenza lineare (valido per il range di spessori simulati) tra l'angolo di risonanza plasmonica θ_{RES} e lo spessore di SiO₂ caricato su oro.



Figura 12 Andamento dell'angolo di risonanza plasmonica θ_{RES} in funzione dello spessore di SiO₂ caricato su oro.

Interessante risulta essere lo studio delle dipendenze dei tre parametri caratteristici D, W e S dallo spessore di SiO₂ caricato e la loro combinazione a formare quello che è la figura di merito FoM per una determinata sensore del tipo (45 nm Au+ x nm SiO₂). Dalla Figura 13, i tre parametri D, W e S mostrano dipendenze lineari nell'intervallo di spessori simulati, la FoM sembra decrescere esponenzialmente

all'aumentare dello spessore di SiO_2 . Questo dimostra (teoricamente) che non ci sono combinazioni oro caricato con SiO_2 che possono superare le performance di un sensore basato solo su oro.



Figura 13 Andamento dei tre parametri caratteristici D (blu), W (rosso) ed S (violetto) in funzione dello spessore di SiO₂ caricato su oro. Tutti e tre mostrano un andamento lineare, crescente per W e decrescente per S all'aumentare dello spessore di SiO₂. Nel quarto box vediamo la combinazione dei tre parametri nella FoM (curva nera).

3.3 Risultati: sensori caricati con Ta2O5

Con lo stesso fine, ripetiamo ora le misure sostituendo al SiO_2 il Ta_2O_5 , variando di volta in volta lo spessore. Come per il caso precedente però, dobbiamo prima valutare la sensibilità *S* variando l'indice di rifrazione *n* per ogni spessore del materiale dielettrico. Questa volta gli incrementi sono stati di entità minore in quanto Ta_2O_5 ha un indice di rifrazione (n=2.051) più grande della silica (n=1.465) per grandi spessori di Ta_2O_5 c'è il rischio di shiftare la risonanza ad angoli troppo elevati (θ > 85 deg). A titolo di esempio riportiamo il plot di Figura 14, che mostra le curve di riflettanza al variare dell'indice di rifrazione del mezzo esterno, per uno spessore dello strato di Ta_2O_5 di 10 nm. In Figura 15 viene riportata la dipendenza della posizione della risonanza al variare di n; si ottiene quindi una S= 116.8 deg/RIU.



Figura 14: Riflettività in funzione dell'angolo di incidenza $\theta(\text{deg})$ di un sottile strato di oro dello spessore di 45 nm al di sopra della quale è posto uno strato di Ta₂O₅ dello spessore di 10 nm e una variazione dell'indice di rifrazione del mezzo esterno di n = 1.33 (profilo blu), n = 1.335 (profilo rosso) e n = 1.34 (profilo nero).



Figura 15 Angolo di risonanza (θ_{RES}) per una struttura di 45nm di oro e 10 nm di Ta₂O₅ in funzione della variazione dell'indice di rifrazione del mezzo esterno (n).

Anche per i sensori caricati con Ta₂O₅ calcoleremo per ogni spessore i tre parametri caratteristici D, W, S e la FoM. Per il sensore composto da oro caricato con uno spessore di ossido di tantalio da 10 nm si osserva un angolo di risonanza plasmonica $\theta_{RES} = 68,29 \ deg$ corrispondente ad una D = 0,9542 ed una W = 1,95. Combinando questi dati con la $(3.1 \ a)$ otteniamo la figura di merito relativa:

 $FoM_{Ta_2O_510nm} = 57.2 \frac{1}{RIU}$ (3.1)

Tutte le procedure per estrarre i parametri D, W ed S verranno effettuate anche per gli spessori 20 nm , 30 nm , e 260 nm rispettivamente.

Da tali dati otteniamo dunque i seguenti valori delle rispettive sensibilità:

$$S_{Au+Ta_2O_5 \ 20nm} = 147 \qquad (3.5 b)$$

$$S_{Au+Ta_2O_5 \ 30nm} = 247 \qquad (3.5 c)$$

$$S_{Au+Ta_2O_5 \ 260nm} = 73, 5 \qquad (3.5 d)$$

lo spessore di Ta₂O₅, arrivando dunque a 20 nm otteniamo un angolo di risonanza plasmonica $\theta_{RES} = 72,65 \ deg$ corrispondente ad una D = 0,954 ed una W = 3,24 combinati con la (3.5 *b*) ci da una figura di merito relativa pari a

$$FoM_{Au+Ta_2O_5\ 20nm} = 43, 3\frac{1}{RIU}$$
 (3.7).

Aumentiamo lo spessore a 30 nm. Otteniamo un angolo di risonanza plasmonica $\theta_{RES} = 80, 30 \ deg$ corrispondente ad una D = 0,95, una W = 5,62 combinati con la (3.5c) ci da una figura di merito relativa pari a

$$FoM_{Au+Ta_2O_5\ 30nm} = 41,75 \frac{1}{RIU}$$
 (3.8).

L'ultimo campione di ossido di tantalio analizzato è dello spessore di 260 nm, il grafico rappresentante i dati analizzati è quello di Figura 16, dal quale ricaviamo un angolo di risonanza plasmonica $\theta_{RES} = 64,88 \ deg$ corrispondente ad una D = 0,956, una W = 0,78 combinati con la (3.5 *d*) ci da una FoM pari a:

 $FoM_{Au+Ta_2O_5\,260nm} = 90, 0 \frac{1}{RIU}$ (3.9).



Figura 16: Riflettività in funzione dell'angolo di incidenza $\theta(\text{deg})$ di un sottile strato di oro dello spessore di 45 nm al di sopra della quale è posto uno spesso strato di Ta₂O₅ dello spessore di 260 nm. I tre profili sono funzioni dell'indice di rifrazione del mezzo esterno di n = 1.33 (profilo blu), n = 1.335 (profilo rosso) e n = 1.34 (profilo nero).

Questo ultimo campione con ossido di tantalio di 260 nm mostra delle performance in termini di FoM anche migliori dell'oro nudo, arrivando ad una FoM di 90 RIU⁻¹. Dalla Figura 17 è chiaro come tale punto fornisca una FoM migliore rispetto agli altri sensori con dielettrico.



Figura 17 Andamento dei tre parametri caratteristici D (blu), W (rosso) ed S (violetto) in funzione dello spessore di Ta_2O_5 caricato su oro. Nell'intervallo 0-30 nm la D sembra non variare molto mentre la W, S e la FoM hanno una dipendenza quadratica dallo spessore di Ta2O5. Nel quarto box vediamo la combinazione dei tre parametri nella FoM (curva nera), ed il punto isolato a spessore 260nm con un valore più elevato (freccia verde).

Infatti la W, per tale spessore, arriva a dei valori inferiori al 1deg. Mentre la sensibilità alla superficie non degrada molto come nel caso dei sensori caricati con strati spessi di SiO₂. Dalla Figura 17 si vede come la S può arrivare a valori dell'ordine di 250 deg/RIU per sensori con oro caricati con 30nm di Ta₂O₅. Questo può essere dovuto ad una maggiore localizzazione del campo TM all'interfaccia tra dielettrico e mezzo esterno, procurando un allargamento del profilo di riflettanza che si paga in termini di FoM.

Bibliografia

[1] Sergey I. Bozhevolnyi et al. Tobias Holmgaard, Zhuo Chen. Bend- and splitting loss of dielectric-loaded surface plasmon polariton waveguides. Optics Express, Vol. 16, pp 13585, 2008.(<u>https://www.osapublishing.org/DirectPDFAccess/44857DFC-AA54-3C78-B95C548FB</u> 06EBFC4_171167/oe-16-18-13585.pdf?da=1&id=171167&seq=0&mobile=no)

[2] Eloy se Devaux et al Sergey I. Bozhevolnyi, Valentyn S. Volkov. Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators. Nature, Vol. 440, pp. 508-511, 2006. (<u>https://www.nature.com/articles/nature04594</u>)

[3] Alexandra Boltasseva. Plasmonic components fabrication via nanoimprint. J. Opt. A: PureAppl.Opt.,Vol.11,pp114001,2009.(https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1464-4258/11/11/114001/pdf)

[4] Lezioni di Campi Elettromagnetici , G.Gerosa-P.Lampariello. Seconda edizione pag 140

[5] Direct comparison of the performance of Bloch surface wave and surface plasmon polariton sensors. - Author links open overlay panel Alberto Sinibaldi-Norbert Danz- Emiliano Descrovi-Peter Munzert - Ulrike Schulz -Frank Sonntag - Lorenzo Dominici-FrancescoMichelotti (<u>https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.015</u>)