

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA



Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN FISICA

**Amplificazione della raccolta di luce in regime di “flat optics”
tramite nanofabbricazione di matrici metalliche e dielettriche**

Relatori:

Prof. Francesco Buatier De Mongeot

Dott.ssa Maria Caterina Giordano

Correlatore:

Prof. Corrado Boragno

Candidato:

Giulio Ferrando

ANNO ACCADEMICO 2020/2021

Indice

Introduzione	4
1 Accenni teorici sulle metodologie di raccolta di luce indotta da nanostrutture	8
1.1 Risonanza plasmonica superficiale localizzata	9
1.1.1 Particelle sferiche di dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda della luce	9
1.1.2 Particelle ellittiche.....	13
1.1.3 Teoria di Mie	14
1.1.4 Accoppiamento fra plasmoni localizzati	16
1.1.5 Decadimento non radiativo della risonanza plasmonica	17
1.2 Fenomeni di diffrazione: anomalia di Rayleigh	18
1.2.1 Derivazione della condizione di Rayleigh.....	18
2 Nanostrutturazione su aree estese tramite auto-organizzazione e litografia interferenziale	21
2.1 Strutture auto-organizzate	22
2.1.1 Modello di Bradley e Harper	23
2.1.2 Instabilità di wrinkling e andamento con la temperatura	27
2.1.3 Profilo delle corrugazioni al variare dell'angolo di incidenza del fascio ionico .	29
2.2 Deposizione termica di oro.....	30
2.3 Laser Interference Litography (LIL).....	31
2.3.1 Preparazione dei substrati nanostrutturati tramite litografia LIL.....	32
2.4 Deposizione di materiale dielettrico: RF sputtering.....	36
3 Apparato sperimentale	38
3.1 Apparatı sperimentali da ultra-alto vuoto per nanostrutturazione IBS e crescita di film sottili	38
3.1.1 Camera UHV principale	39
3.1.2 Il manipolatore ed il portacampioni.....	40
3.1.3 Il sistema di evaporazione	41
3.1.4 La sorgente ionica	42
3.1.5 Camera di deposizione tramite RF sputtering	44
3.2 Caratterizzazione ottica	45
3.3 Caratterizzazione morfologica.....	47
3.3.1 Microscopia AFM.....	47

3.3.2	Microscopia SEM.....	49
3.4	Apparato per la misura delle proprietà fotocatalitiche dei campioni.....	50
4	Amplificazione della raccolta di luce indotta da matrici di nanoantenne d'oro	53
4.1	Caratterizzazione morfologica dei campioni	54
4.1.1	Caratterizzazione AFM	55
4.1.2	Caratterizzazione SEM.....	56
4.2	Caratterizzazione ottica	57
4.2.1	Caratterizzazione del modo plasmonico	57
4.2.2	Caratterizzazione ottica dei campioni realizzati	60
4.3	Fotodissociazione del Blu di Metilene: analisi dei dati.....	61
4.3.1	Costante cinetica associata alla fotodissociazione del MB	62
4.4	Esperimenti di fotodissociazione.....	64
4.4.1	Andamento con la potenza	66
4.4.2	Campione A	67
4.4.3	Campioni B e C	68
4.4.4	Valutazione dell'effetto fotocatalitico dovuto all'amplificazione di campo locale	70
4.5	Conclusioni.....	71
5	Cattura di luce in film ultrasottili tramite nanostrutture dielettriche periodiche	73
5.1	Crescita e caratterizzazione di assorbitori ultrasottili a base di MoS ₂	74
5.1.1	Assorbimento ottico in film di MoS ₂ planari a spessore variabile	75
5.1.2	Caratterizzazione morfologica dei film	77
5.1.3	Sulfurizzazione di film di MoS ₂ amorfo	78
5.1.4	Misure di fotoconversione nei film di MoS ₂ planari tramite fotodissociazione di molecole di Blu di Metilene	80
5.2	Amplificazione della raccolta di luce in film di MoS ₂ ultrasottili indotta da nanostrutturazione periodica	83
5.2.1	Caratterizzazione morfologica	84
5.2.2	Caratterizzazione ottica.....	87
5.2.3	Identificazione delle anomalie di Rayleigh.....	89
5.3	Misure di fotoconversione nei film di MoS ₂ depositati su template periodici tramite fotodissociazione di MB	91
5.3.1	Analisi dei dati di fotodissociazione amplificata dalla nanostrutturazione periodica.....	92
5.4	Conclusioni.....	94

5.5	Appendice: Matrici di nanofili d'oro per la cattura di luce nel film di MoS ₂	95
5.5.1	Caratterizzazione ottica e morfologica del campione	96
5.5.2	Misura della raccolta di luce nel campione.....	97
	Conclusioni	100
	Ringraziamenti	103
	Bibliografia	104

Introduzione

Il mio lavoro di Tesi è incentrato sullo studio e lo sviluppo di soluzioni innovative volte ad incrementare la raccolta di luce e la sua rilevazione nello spettro Visibile e nel Vicino Infrarosso. Nello specifico si sono funzionalizzate aree macroscopiche di substrati dielettrici trasparenti sviluppando processi di fabbricazione per realizzare strutture di dimensioni nanometriche in grado di amplificare l'interazione luce-materia. Tali substrati nanostrutturati su superfici estese (cm²) e scalabili in vista di applicazioni su dispositivi reali, rappresentano un'opportunità in numerosi ambiti dalla funzionalizzazione delle superfici¹ alla biosensoristica^{2,3,4}, alla (nano)fotonica⁵. In particolare, in quest'ultimo ambito, alcune implementazioni di rilievo sono il fotovoltaico⁶, la rilevazione di luce (photodetection⁷) e la conversione di energia in processi fotochimici (energy storage⁸ e dispositivi fotocatalitici⁹).

L'implementazione di questa tipologia di soluzioni è di fondamentale importanza quando si parla di applicazioni basate sull'utilizzo di film ultra-sottili con uno spessore attivo dell'ordine della decina di nanometri o inferiore. La raccolta di luce diventa infatti una delle maggiori criticità quando lo spessore del materiale attivo è ridotto in questo regime nanometrico, inficiando in modo drastico l'efficienza del dispositivo basato su di esso. Per questa tipologia di materiali, inoltre, le soluzioni convenzionali di raccolta di luce basate sull'ottica geometrica e utilizzate per assorbitori spessi non possono essere applicate, in quanto non-integrabili in sistemi ultra-sottili. Si pensi ad esempio alle soluzioni di raccolta di luce impiegate nel fotovoltaico convenzionale che sfruttano ricoprimenti antiriflesso a quarto d'onda oppure alle testurizzazioni piramidali sulla scala delle decine di micrometri⁶. In entrambi i casi si tratta di

strutture di dimensioni molto maggiori o confrontabili con la lunghezza d'onda della luce visibile e, di conseguenza, ordini di grandezza maggiori rispetto agli spessori tipici del film ultra-sottili di cui mi occuperò. Per risolvere questo problema sono oggetto di intensa ricerca approcci innovativi che rientrano nell'ambito della "flat-optics"¹⁰. Cioè tecniche che sfruttano la funzionalizzazione di una superficie su scala nanometrica per manipolare il flusso luminoso al fine di incrementare notevolmente l'interazione luce-materia. Queste soluzioni inoltre possono essere applicate anche in un regime 2-dimensionale (2D) in cui lo strato attivo è costituito da un numero ridotto di strati atomici.

Una classe particolarmente interessante di questi materiali per l'impiego in applicazioni optoelettroniche è quella dei dicalcogenuri dei metalli di transizione (Transition Metal Dichalcogenides TMDs). Questi materiali, infatti, presentano un comportamento da semiconduttori caratterizzati da proprietà optoelettroniche modulabili. Nello specifico ho lavorato con il MoS₂ in quanto risulta essere un TMD particolarmente interessante per possibili applicazioni di solar energy harvesting in quanto il suo gap, nell'intervallo 1.3-1.9 eV a seconda dello spessore, ben si adatta allo spettro solare¹¹. Inoltre, quando il MoS₂ viene confinato in un regime 2D in singolo monostrato, il suo gap passa dall'essere indiretto a diretto¹². Questa sua proprietà favorisce una efficiente raccolta di luce, di rilievo in applicazioni nell'ambito del fotovoltaico¹³ e della fotoconversione di energia (*energy storage*), e una elevata emissione di fotoluminescenza, di interesse in applicazioni quantistiche¹⁴.

Ai fini delle applicazioni di fotoconversione e fotovoltaiche, studiate in questo lavoro di tesi, è necessario sviluppare dispositivi su aree attive estese, in modo da raccogliere un quantitativo significativo di luce solare e massimizzare la produzione di energia. Per soddisfare questa cruciale richiesta le metodologie di nanofabbricazione da me sviluppate sono basate su tecniche a basso costo ed alta resa, applicabili su superfici macroscopiche estese. In aggiunta, per poter essere impiegate in applicazioni reali, i processi di nanofabbricazione devono poter essere scalati in modo facile ed efficiente su apparati di tipo industriale.

Durante il mio lavoro ho esplorato due approcci differenti per incrementare la raccolta di luce mediante l'impiego di superfici funzionalizzate su scala nanometrica. Il primo metodo si basa su un processo di auto-organizzazione^{15,16} che permette di creare delle corrugazioni nanometriche sulla superficie del campione, che hanno un'altezza ed una distanza ben

definita. Mediante questa tipologia di substrati è stato possibile realizzare, attraverso un'opportuna deposizione ad angoli radenti, il confinamento di una matrice di nanofili d'oro di sezione nanometrica, in grado di supportare delle Risonanze Plasmoniche Superficiali Localizzate (Localized Surface Plasmon Resonances, LSPR).

Gli effetti principali delle risonanze plasmoniche localizzate sono (a) l'incremento dello scattering della luce, che consente di ridirezionare il flusso luminoso amplificando il cammino ottico efficace nel mezzo attivo¹⁷, e (b) l'amplificazione del campo elettromagnetico locale¹⁷. Quest'ultima risulta essere particolarmente marcata¹⁸ ("hot-spots") in prossimità (1-10 nm) delle regioni di interfaccia di nanoantenne accoppiate e viene sfruttata per amplificare segnali molto deboli di molecole sonda in spettroscopie quali la 'Surface Enhanced Raman Spettroscopy' (SERS) e bio-sensoristica^{3,4}. (c) E', inoltre, di grande interesse il decadimento non radiativo della risonanza LSPR che è caratterizzato dall'emissione di elettroni ipertermici che deviano dalla distribuzione di equilibrio del materiale. Per questa ragione vengono anche definiti elettroni caldi (Hot Electrons - HE). Tale canale di decadimento plasmonico non-radiativo viene sfruttato, iniettando gli HE direttamente nella regione attiva del semiconduttore, per ampliare la sensibilità dei rilevatori di luce⁷ e in sistemi fotocatalitici¹⁹.

Un secondo approccio da me studiato sfrutta gli effetti indotti da una nanostrutturazione periodica del film assorbitore, caratterizzata da elevato grado di ordine e lunghezza di coerenza. Più specificatamente si sfruttano fenomeni diffrattivi in prossimità della condizione di evanescenza (anomalia di Rayleigh²⁰) per deviare e guidare il flusso luminoso parallelamente al film assorbitore. La lunghezza d'onda alla quale si eccita questo specifico modo guidato risulta essere dipendente dall'angolo di incidenza della luce rispetto al reticolo. Per questa ragione questo approccio è particolarmente versatile, in quanto permette di modificare la lunghezza d'onda per la quale si ha la cattura di luce semplicemente modificando l'orientazione del campione rispetto all'illuminazione. Inoltre in questo secondo approccio è la superficie nanostrutturata del substrato stesso che diviene l'elemento ottico, senza dover occupare la superficie attiva con le nanoantenne metalliche. Per realizzare questa tipologia di substrati ho implementato un approccio di nanofabbricazione originale basato sulla litografia ottica interferenziale. Il grande vantaggio di questa tecnica litografica è quello di essere

applicabile a superfici estese e di richiedere brevi tempi di esposizione, garantendo allo stesso tempo un elevato grado di ordine delle strutture.

I fenomeni fisici utili ad indurre dei fenomeni di cattura di luce che ho brevemente illustrato in precedenza verranno presentati più dettagliatamente nel primo capitolo della tesi. Le metodologie di fabbricazione e la strumentazione usata, invece, verranno presentate nel secondo e nel terzo capitolo.

Per la determinazione delle proprietà di cattura di luce dei campioni realizzati mostrerò sia una caratterizzazione diretta dei campioni, realizzata mediante l'acquisizione di spettri ottici di estinzione, che una indiretta ottenuta misurando l'incremento del tasso di fotodissociazione di una molecola sonda (blu di metilene) posta in prossimità del campione. In prospettiva questa particolare proprietà dei substrati da me studiati risulta essere di particolare interesse in applicazioni solari per la purificazione dell'acqua o per la produzione e conversione energetica (si pensi ad esempio alla fotodissociazione dell'acqua²¹ e all'*energy storage*).

Nel capitolo 4 descriverò la realizzazione e caratterizzazione dei campioni auto-organizzati costituiti da matrici di nanoantenne plasmoniche, e inoltre presenterò i risultati relativi all'ottimizzazione della risonanza plasmonica al fine di massimizzare l'attività di fotodissociazione del campione a specifiche lunghezze d'onda. Nello stesso capitolo, inoltre, si evidenzierà in modo quantitativo il ruolo dell'amplificazione locale del campo e la produzione degli *hot electrons*²².

Nel capitolo 5, infine, si presenteranno i principali risultati ottenuti applicando le soluzioni di cattura di luce ad un prototipo di assorbitore ultrasottile costituito da un film di MoS₂ dello spessore di pochi nanometri. In particolare, si mostrerà come l'introduzione di una nanostrutturazione periodica induca fenomeni diffrattivi in prossimità della condizione di evanescenza (anomalia di Rayleigh²⁰) e consenta di guidare la luce parallelamente al film assorbitore amplificando le proprietà fotocatalitiche del campione. Si mostrerà, inoltre, come la dipendenza angolare del modo evanescente permetta un ottimo controllo della lunghezza d'onda per la quale si ha la cattura di luce, rendendo il sistema sviluppato molto versatile.

1 Accenni teorici sulle metodologie di raccolta di luce indotta da nanostrutture

In questo capitolo presenterò i principali concetti fisici alla base dei processi di amplificazione della raccolta di luce in superfici nanostrutturate che verranno studiati e sviluppati nel corso della mia tesi. Nello specifico presenterò due meccanismi differenti. Il primo si basa sul confinamento di metalli nobili, quali l'oro, a formare nanostrutture di dimensioni inferiori a quelle della radiazione elettromagnetica incidente, in grado di sostenere risonanze plasmoniche localizzate. La comprensione formale di questo tipo di fenomeno è cruciale per la sua applicazione in numerosi ambiti come, per esempio, il fotovoltaico⁶ la fotosensoristica⁷ e la fotocatalisi²³.

Il secondo approccio, invece, si basa sulla funzionalizzazione di una superficie mediante la fabbricazione di nanostrutture periodiche con elevata lunghezza di coerenza. In modo da sfruttare i modi diffrattivi evanescenti, chiamati anomalie di Rayleigh, che guidano e confinano la luce incidente lungo la superficie del campione, formando così una guida d'onda di spessore nanometrico. Questa tipologia di sistema può quindi essere integrata in dispositivi optoelettronici nei quali l'elemento attivo è costituito da un film ultrasottile²⁴ e può trovare un'interessante applicazione, ad esempio, in ambito fotovoltaico²⁵.

Una caratteristica comune ad entrambi i processi che presenterò nel corso del capitolo consiste nel fatto che permettono di modificare l'interazione con la luce incidente sfruttando strutture sottili caratterizzate da dimensioni molto inferiori rispetto alla lunghezza d'onda della luce nello spettro del Visibile. Per questa loro peculiare caratteristica vengono identificate nell'ambito della "flat-optics". A differenza delle soluzioni tradizionali, basate sull'ottica geometrica in componenti 'bulk', quindi, la "flat-optics" è compatibile con film assorbitori ultrasottili (pochi nanometri), ed è particolarmente efficiente per la cattura di luce in questi contesti. Questa interessante applicazione verrà analizzata nel corso della mia tesi. In prospettiva, inoltre, potrebbero anche fornire un importante contributo per l'ottimizzazione di sistemi di fotoconversione basati su elementi attivi bidimensionali (2D) nei

quali l'esigenza di sviluppare soluzioni per la raccolta di luce idonee risulta essere ancora più cruciale.

1.1 Risonanza plasmonica superficiale localizzata

In questa sezione presenterò il fenomeno di risonanza che ha luogo dall'interazione fra una particella metallica di taglia nanometrica con un'onda elettromagnetica la cui lunghezza d'onda sia maggiore della taglia caratteristica della nanoparticella. In questo caso si può avere un'eccitazione risonante degli elettroni di conduzione della nanoparticella indotta dal campo elettromagnetico associato alla radiazione luminosa. Questo particolare fenomeno prende il nome di Risonanza Plasmonica Superficiale Localizzata¹⁷ (Localized Surface Plasmon Resonance -LSPR).

Nanoparticelle costituite da metalli nobili, come oro o argento, sono caratterizzate da modi plasmonici nello spettro visibile, conferendo a queste strutture un particolare colore iridescente sia in trasmissione che in riflessione. Questo fenomeno di risonanza, quindi, può essere impiegato per incrementare, ad esempio, l'interazione fra le particelle e la radiazione luminosa proveniente dal sole. La lunghezza d'onda per la quale si ha questa risonanza, inoltre, può essere modificata variando la sezione della nanoparticella e il materiale di cui essa è costituita. In virtù di questa proprietà la risonanza plasmonica risulta essere un fenomeno particolarmente versatile che permette di variare i parametri di operatività di un sistema cambiando alcune sue semplici caratteristiche.

Nel mio lavoro, nello specifico, mi sono concentrato sulla creazione di matrici costituite da nanofili di oro. In questo particolare sistema le nanoantenne risultano avere una sezione di dimensione inferiore a quella della lunghezza d'onda della luce visibile e, quindi, presentano una risonanza plasmonica. Ai fini di poter ottimizzare al meglio questa tipologia di sistema, di conseguenza, è necessario comprendere a fondo i principi fisici alla base della risonanza plasmonica.

1.1.1 Particelle sferiche di dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda della luce

Si analizzerà qui il caso di una particella dalla geometria sferica e dalle dimensioni (d) molto inferiori alla lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica incidente ($d \ll \lambda$). In queste

condizioni si può fare un'approssimazione quasi-statica, cioè è possibile assumere la fase del campo elettromagnetico oscillante costante in tutto il volume della particella metallica. In questo modo è possibile ridursi ad un caso semplificato di una particella in un campo elettrostatico.

Inoltre, si suppone per semplicità che la sfera considerata sia isotropa con raggio a e posizionata nell'origine di un campo elettrostatico $\vec{E} = E_0 \hat{z}$ come riportato in figura 1.1.

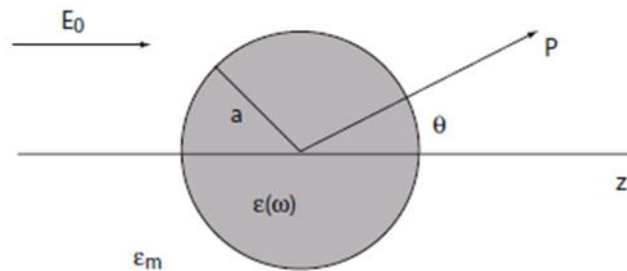


Figura 1.1 Rappresentazione geometrica di una particella sferica di raggio a , interagente con un campo elettrostatico

Il mezzo che circonda la sfera è isotropo e non assorbente, con una costante dielettrica ϵ_m .

La risposta dielettrica della sfera è data dalla funzione $\epsilon(\omega)$, che verrà assunta come un numero complesso ϵ . Per trovare la soluzione al problema si dovrà risolvere l'equazione di Laplace $\nabla^2 \phi = 0$, dalla quale è possibile ricavare il campo elettrico. Definito il problema la sua soluzione è la seguente²⁶:

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

Dove $P_l(\cos \theta)$ sono i polinomi di Legendre di ordine l e θ è l'angolo fra il vettore posizione r nel punto p e l'asse z , come può essere visto nella figura 1.1.

Imponendo la condizione che il potenziale rimanga finito nell'origine le soluzioni per i potenziali dentro e fuori la sfera possono essere riscritti come:

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

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

I coefficienti A_l , B_l , e C_l possono essere determinati imponendo le condizioni al contorno per il problema nello specifico:

- per $r \rightarrow \infty$ si ha $\Phi_{out} \rightarrow -E_0 \cos \theta$
- per $r=a$ si ha l'uguaglianza delle componenti tangenti del campo elettrico.

Esplicitando i coefficienti trovati con le condizioni al contorno si ottengono le seguenti espressioni:

$$\Phi_{in} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 \cos \theta$$

$$\Phi_{out} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 + \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3}$$

Dove $\vec{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0$ è il momento di dipolo elettrico della nanoparticella, inoltre, se si introduce la polarizzabilità α in modo tale che $\vec{p} = \epsilon_0\epsilon_m \alpha \vec{E}_0$ si ottiene:

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

La polarizzabilità della nanoparticella è il risultato fondamentale di questa trattazione e, in un sistema omogeneo e isotropo, rappresenta il coefficiente di proporzionalità tra il momento di dipolo elettrico e il campo applicato. Dalla formula trovata risulta evidente che se $|\epsilon + 2\epsilon_m|$ è minimo allora si avrà un massimo della polarizzabilità e, quindi, una condizione di risonanza. Supponendo che la parte immaginaria di ϵ sia trascurabile si ottiene la seguente condizione di risonanza:

$$Re[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m$$

Questa è nota come condizione di Fröhlich e definisce il modo superficiale plasmonico dipolare della nanoparticella metallica.

Un fatto interessante è che la risonanza plasmonica è sensibile al metallo, al materiale dielettrico in cui la nanoparticella è posta, e alla forma della nanoparticella stessa. Questa

proprietà è notevole perché permette di controllare la lunghezza d'onda della risonanza plasmonica modificando tali condizioni. Si può pensare, inoltre, ai plasmoni come ad uno strumento per misurare i cambiamenti di indice di rifrazione del materiale in cui essi sono posti.

Attraverso i potenziali ottenuti in precedenza, inoltre, è possibile ricavare l'espressione del campo elettrico ($\vec{E} = -\nabla\Phi$), ottenendo:

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

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

Come si può vedere al massimo della polarizzabilità corrisponde un massimo del campo elettrico.

Considerando la particella illuminata con un'onda piana variabile nel tempo $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$, il campo elettrico porterà ad un momento di dipolo della nanoparticella che a sua volta varia nel tempo come $\vec{p}(t) = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\vec{E}_0 e^{i\omega t}$ dove α è la polarizzabilità calcolata in precedenza.

Ricavando l'espressione relativa al campo elettrico di un dipolo oscillante e possibile ricavare le sezioni d'urto di assorbimento e di scattering. Di queste riporterò solamente il risultato finale, per il loro cruciale significato fisico.

$$C_{sca} = \frac{8\pi}{4} k^4 a^6 \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right)^2$$

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

Tali relazioni mostrano un'amplificazione risonante della sezione d'urto di scattering e di assorbimento della nanoparticella. Inoltre, si può vedere che lo scattering scala con a^6 mentre l'assorbimento scala con a^3 , di conseguenza finché si è nel regime di dimensioni molto inferiori della lunghezza d'onda della luce incidente l'assorbimento rimane dominante rispetto allo scattering. Quando si considerano delle particelle di dimensioni maggiori, invece, le nanoparticelle risonanti possono essere impiegate per scatterare efficientemente la luce

incidente. Nel caso dei film sottili questo processo può essere sfruttato per accoppiare la radiazione scatterata all'interno del materiale con un angolo di incidenza maggiore dell'angolo critico del materiale, in questo modo è possibile confinare la luce incidente all'interno del film e di conseguenza assorbirla in modo più efficiente.

1.1.2 Particelle ellittiche

Fino ad ora si è considerato solamente il caso di una particella sferica. E', però, interessante rendere più generale la trattazione considerando una particella ellissoidale. La forma analitica di questo particolare sistema è la seguente

$$\frac{x^2}{a_1^2} + \frac{y^2}{a_2^2} + \frac{z^2}{a_3^2} = 1,$$

Risolvendo l'equazione di Laplace associata a questo sistema, in modo analogo a quanto fatto per la particella sferica, e considerando le opportune condizioni al contorno si ottiene la seguente forma per la polarizzabilità di una particella ellittica:

$$\alpha_i = 4\pi a_1 a_2 a_3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{3\epsilon_m + 3L_i(\epsilon(\omega) - \epsilon_m)}$$

Dove L_i è un fattore geometrico dato da:

$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{1}{(a_i^2 + q)f(q)} dq \quad \text{con } f(q) = \sqrt{(q + a_1^2)(q + a_2^2)(q + a_3^2)}$$

Dall'analisi della formula per la polarizzabilità si nota che una particella sferoidale (un caso particolare di ellissoide per il quale due assi sono uguali) si hanno due possibili lunghezze d'onda associate alla risonanza plasmonica. Una associata all'oscillazione del campo elettrico lungo l'asse maggiore ed una lungo l'asse minore.

È particolarmente interessante notare che la frequenza lungo l'asse maggiore subisce un "red-shift" rispetto alla frequenza di risonanza che si avrebbe per una particella sferica con stesso raggio, mentre quella lungo l'asse minore subisce un "blue-shift". Modificando il rapporto d'aspetto della particella sferoidale, quindi, è possibile controllare l'energia della risonanza plasmonica. In figura²⁷ 1.2 viene riportata la lunghezza d'onda di risonanza plasmonica per una particella sferica di argento, in funzione del suo rapporto di aspetto asse corto/asse lungo (c/a).

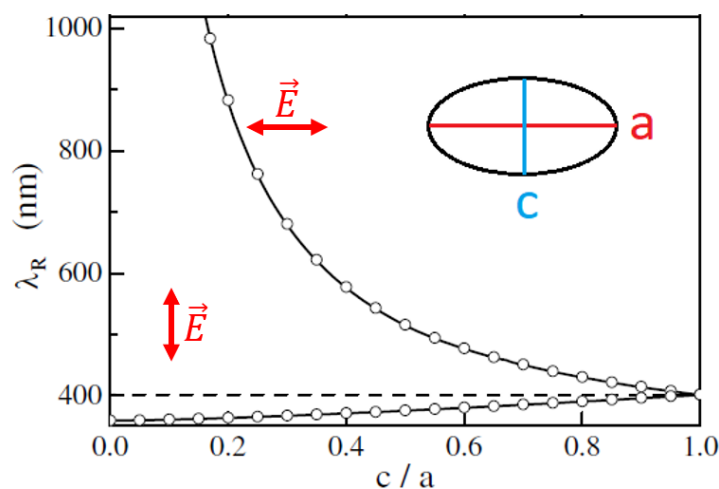


Figura 1.2 Grafico che rappresenta la frequenza di risonanza di una particella ellittica al variare del suo rapporto d'aspetto e alla polarizzazione del campo incidente

La risposta ottica di nanoparticelle ellittiche è analoga a quella di nanofili eccitati da un campo elettrico parallelo alla loro sezione confinata. Modificando il rapporto d'aspetto della sezione è possibile variare la frequenza di risonanza plasmonica. È proprio in virtù di questa proprietà che un sistema costituito da nanofili metallici risulta essere molto versatile in quanto è possibile modificare in modo preciso la sezione del filo, cambiando, quindi la lunghezza d'onda per la quale si ha la risonanza plasmonica.

1.1.3 Teoria di Mie

Fino ad ora i risultati riportati sono stati ottenuti supponendo che le particelle metalliche abbiano dimensioni di molto inferiori alla lunghezza d'onda della luce. Con questa supposizione è stato possibile fare un'approssimazione quasi-statica e supporre il campo elettrico applicato come un campo elettrostatico. Nel caso in cui si aumentino le dimensioni delle nanoparticelle (maggiori di 100 nm) questa approssimazione non sarà più valida in modo

rigoroso e si dovrà risolvere il problema mediante l'elettrodinamica. In questo modo sarà possibile tener conto di effetti di ritardo dell'eccitazione plasmonica che portano uno sfasamento dell'eccitazione in punti differenti della nanoparticella.

Questo problema è stato risolto da Mie (1908), il quale ha elaborato una teoria che prende il suo nome. In questa teoria le soluzioni vengono espresse mediante un'espansione in serie di potenze dei risultati ottenuti per le particelle di dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda della luce in approssimazione quasi-statica. Da un'approssimazione al primo ordine della teoria di Mie è possibile ottenere la seguente espressione per la polarizzabilità di una particella sferica di volume V :

$$\alpha_s = \frac{1 - \left(\frac{1}{10}\right) (\epsilon + \epsilon_m)x^2 + O(x^4)}{\left(\frac{1}{3} + \frac{\epsilon_m}{\epsilon - \epsilon_m}\right) - \frac{1}{30} (\epsilon + 10\epsilon_m)x^2 - i \frac{4\pi^2 \epsilon_m^2}{3} \frac{V}{\lambda_0^3} + O(x^4)} V$$

Dove x è un parametro di taglia pari a $x = \frac{\pi a}{\lambda_0}$ che lega il raggio della sfera con la lunghezza d'onda dei fotoni che si propagano nel vuoto. La formula ottenuta risulta essere molto più complessa di quella ottenuta in precedenza per una semplice particella sferica e può essere ricondotta ad essa imponendo $x \ll 1$. In questo modo si soddisfa, infatti, la condizione per la quale si ha una particella dalle dimensioni molto inferiori alla lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica incidente.

Complessivamente si osserva che un incremento della dimensione della particella porta ad uno spostamento della risonanza plasmonica verso lunghezze d'onda maggiori per un metallo che rispetta il modello di Drude. Questo fatto può essere interpretato intuitivamente considerando che la distanza fra le cariche, che si trovano in punti diametralmente opposti della particella, aumenta quando si incrementa la sua dimensione. In questo modo si avrà una forza di richiamo fra le cariche inferiori e per questa ragione diminuisce la frequenza di risonanza. Il termine immaginario al denominatore invece può essere associato ad uno smorzamento dovuto al decadimento radiativo dell'eccitazione plasmonica con emissione di fotoni che porta inoltre ad un allargamento della risonanza. Questa è la causa principale della

diminuzione dell'intensità della risonanza plasmonica all'aumentare delle dimensioni della particella.

1.1.4 Accoppiamento fra plasmoni localizzati

La trattazione fatta fino ad ora è valida per singole nanoparticelle metalliche, quando si considerano sistemi composti da più plasmoni bisogna considerare l'interazione fra i loro dipoli. Questo causerà un ulteriore cambiamento della risonanza plasmonica complessiva. Quando si parla di piccole particelle la loro interazione può essere considerata, in prima approssimazione, come quella fra dipoli.

Ai fini di comprendere l'interazione in questo regime si considera un caso semplificato. Si assume di avere un array 1D di nanoparticelle di dimensioni a distanziate fra loro di d con $a \ll d$, in questo modo si può assumere che il campo elettrico delle nanoparticelle sia quello di un dipolo. Ci si pone, inoltre, nella condizione di elevato impacchettamento, imponendo che la distanza fra le nanoparticelle sia molto inferiore rispetto alla lunghezza d'onda della luce incidente.

Con queste condizioni si osserva una forte localizzazione del campo elettrico fra gli spazi che intercorrono fra le particelle. Risulta, inoltre, essere cruciale l'orientazione del campo elettrico, che determina la polarizzazione dei dipoli, in quanto questo determina la loro mutua interazione e, di conseguenza, la posizione della risonanza complessiva del sistema di nanoparticelle. In figura 1.3¹⁷ è riportato uno schema per questo tipo di interazione.

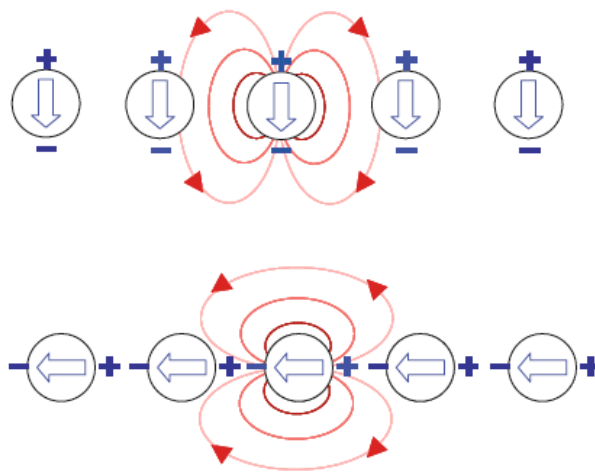


Figura 1.3 Schema dei possibili accoppiamenti fra sistemi di nanoparticelle per polarizzazione della radiazione incidente differente

Come si può vedere dall'immagine nel caso di polarizzazione trasversa all'array si avranno più linee di campo nelle spaziature, questo porta ad una forza di richiamo maggiore per gli elettroni della nanoparticella e di conseguenza un "blueshift" della risonanza plasmonica. Nel caso di polarizzazione parallela, invece, si avrà una forza di richiamo inferiore che porterà ad un "redshift".

1.1.5 Decadimento non radiativo della risonanza plasmonica

Come si è visto in precedenza l'eccitazione della risonanza LSPR porta ad effetti di amplificazione di campo locale e incrementa notevolmente la sezione d'urto associata allo scattering e all'assorbimento della luce incidente. Oltre ai processi di decadimento radiativo della risonanza plasmonica esistono anche canali di decadimento non radiativo che contribuiscono allo smorzamento e all'allargamento della risonanza.

Tali effetti sono stati considerati per molto tempo come una forte limitazione dell'effetto plasmonico. Negli ultimi anni tuttavia sono state sviluppate diverse applicazioni del decadimento non-radiativo plasmonico in diversi ambiti come la fotosensoristica⁷ e la fotocatalisi²². In particolare si hanno due modi distinti con cui la risonanza può decadere in modo non radiativo²⁸:

- 1) Smorzamento non radiativo di Landau che consiste nell'eccitazione di un elettrone o di una lacuna all'interno della struttura metallica.
- 2) L'interazione dei plasmoni eccitati con stati elettronici non popolati di una molecola adsorbita, causando un'iniezione diretta degli elettroni all'interno degli stati elettronici dell'adsorbato. Questo processo è detto CID (Chemical Interface Damping).

Gli elettroni che vengono generati durante questi processi deviano dalla distribuzione di equilibrio del materiale e, quindi, prendono il nome di elettroni caldi ("Hot Electron" HE). Inoltre, il secondo processo di decadimento CID trova un'applicazione immediata nell'impiego di un dispositivo plasmonico come elemento fotocatalizzatore, fatto che verrà studiato nel quarto capitolo.

1.2 Fenomeni di diffrazione: anomalia di Rayleigh

Un'altra metodologia per riuscire ad ottimizzare la cattura di luce è la fabbricazione di un reticolo periodico attraverso il quale si può modulare l'indice di rifrazione dell'interfaccia. Su questa particolare tipologia di superfici, infatti, è possibile indurre l'eccitazione di anomalie diffrattive (anomalie di Rayleigh)²⁹ al limite della condizione di evanescenza. Le anomalie permettono di modificare e ridirezionare la propagazione di un fascio di luce e dipendono in generale da alcuni parametri dell'onda incidente come la sua lunghezza d'onda e il suo angolo di incidenza rispetto alla superficie, oppure dal periodo del reticolo. L'anomalia di Rayleigh, in particolare, induce la diffrazione della luce parallelamente alla superficie del reticolo periodico. In questa particolare condizione il reticolo e/o il substrato di supporto si comportano come una guida d'onda, amplificando l'interazione luce-materia e, di conseguenza, l'assorbimento ottico.

Per comprendere e sfruttare al meglio questo fenomeno presenterò un modello attraverso il quale è possibile ricavare una relazione utile per calcolare i modi di diffrazione associati ad un reticolo periodico.

1.2.1 Derivazione della condizione di Rayleigh

La superficie del reticolo e la sua interazione con un'onda elettromagnetica incidente può essere schematizzata come in figura 1.4³⁰:

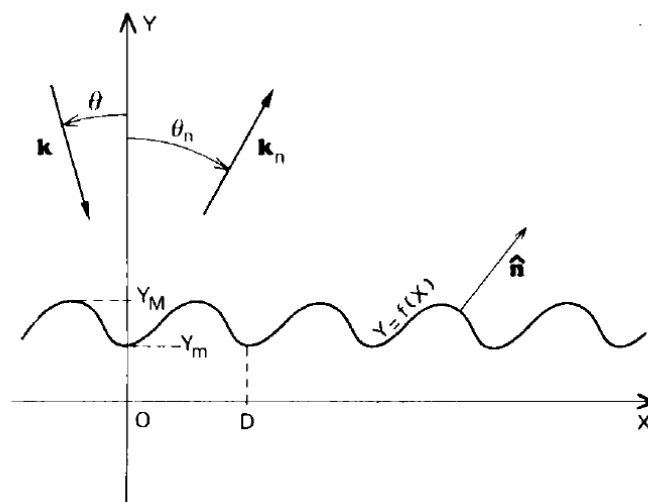


Figura 1.4 Schematizzazione di un fascio incidente su un reticolo periodico e dei possibili modi di diffrazione

La superficie del reticolo è rappresentata da una funzione periodica $f(x)$ con un'altezza massima Y_M ed una minima Y_m si assume inoltre che il reticolo abbia una periodicità D . A partire dalla periodicità del reticolo è possibile definire $|\vec{K}| = \frac{2\pi}{D}$. Si definiscono, inoltre, l'angolo θ come l'angolo di incidenza del fascio luminoso rispetto all'asse y e l'angolo θ_n come l'angolo del fascio diffratto rispetto all'asse y . I vettori \vec{k} e \vec{k}_n , infine, sono i loro relativi vettori d'onda.

La natura periodica dell'interfaccia permette uno scambio di impulso fra l'interfaccia e l'onda incidente. Nello specifico è possibile aggiungere o sottrarre alla componente dell'impulso dell'onda incidente parallela all'interfaccia un numero intero di impulsi associati al reticolo (\vec{K}). Partendo da questa assunzione è possibile ricavare un'espressione per il valore dell'impulso parallelo alla superficie dell'onda uscente. Tale relazione è la seguente:

$$\vec{k}_n = \vec{k}_i + m\vec{K}$$

I termini relativi ai momenti dell'onda elettromagnetica paralleli alla superficie possono essere espressi in funzione del momento totale dell'onda. Assumendo che il momento totale non vari si può ricavare la seguente relazione:

$$k_0 \sin(\theta_f) = k_0 \sin(\theta_i) + mK$$

Esprimendo, infine, il modulo del momento dell'onda in funzione della lunghezza d'onda del fascio luminoso ($k_0 = n \frac{2\pi}{\lambda}$ dove n rappresenta l'indice di rifrazione del mezzo in cui si trova l'onda) e usando l'espressione esplicita di K . Si ottiene la seguente relazione che prende il nome di equazione del grating³¹:

$$n_f \sin(\theta_f) = n_i \sin(\theta_i) + m \frac{\lambda}{d}$$

In questa relazione n_i rappresenta l'indice di rifrazione del mezzo nel quale la luce viaggia prima di interagire con il reticolo, mentre n_f è l'indice di rifrazione dell'interfaccia che si ha nella regione in cui la luce viene diffratta. Imponendo che l'angolo finale sia uguale a 90° oppure a 270° , cioè la condizione di Rayleigh di evanescenza, e che l'indice di rifrazione dell'interfaccia che si trova prima del reticolo sia uguale a 1, si ottiene la seguente relazione:

$$m\lambda = d \left(n_f \pm \sin(\theta_i) \right)$$

Dall'ultima relazione ottenuta risulta evidente che è possibile modulare la lunghezza d'onda risonante variando tre parametri: l'angolo di incidenza rispetto al piano del fascio luminoso, il periodo del reticolo e l'indice di rifrazione n_f . Tale proprietà permette la realizzazione di sistemi semplici e versatili nel regime di 'flat-optics', in cui lo spessore del materiale attivo è confinato alla nanoscala.

Il termine n_f , nel caso in cui si hanno delle strutture dal rapporto d'aspetto elevato, deve essere sostituito da un termine n_{eff} che rappresenta l'indice di rifrazione efficace in cui si propaga l'onda diffratta. Questa distinzione è importante in quanto si possono identificare due indici di diffrazione efficaci associati al reticolo. Uno in prossimità della parte esterna del reticolo ed un secondo corrispondente alla regione in cui il reticolo è a contatto con il substrato. La presenza di due indici di rifrazione efficaci associabili al reticolo permette di osservare due modi di Rayleigh distinti. Uno di questi modi risulta essere fortemente dipendente dall'indice di rifrazione del mezzo in cui è immerso il reticolo, nello specifico si tratta del modo associato all'indice di rifrazione efficace formato dal contributo del reticolo e del mezzo in cui è immerso.

2 Nanostrutturazione su aree estese tramite auto-organizzazione e litografia interferenziale

In questo capitolo analizzerò le tecniche di nanostrutturazione impiegate per la realizzazione di superfici in grado di esibire i fenomeni fisici presentati nel capitolo precedente. Per rendere le soluzioni studiate applicabili in ambito fotovoltaico o fotocatalitico è però necessario che le tecniche adottate siano efficaci su aree macroscopiche e siano scalabili su apparecchiature di tipo industriale. Solo in questo modo, infatti, queste applicazioni possono trovare un utilizzo in applicazioni reali e non essere relegate a studi effettuati in laboratorio.

Nella prima parte di questo capitolo presenterò un approccio di nanofabbricazione basato sull'impiego di un fascio ionico per ottenere una corrugazione superficiale di taglia nanometrica sfruttando un processo auto-organizzato. Mi concentrerò in particolare nella descrizione degli sviluppi più recenti ai quali ho lavorato nel corso della mia tesi, che permettono di ottimizzare il rapporto d'aspetto¹⁵ e la sezione³² delle nanostrutture ottenute sui substrati in vetro. In seguito, descriverò come i substrati nanostrutturati possano essere utilizzati per guidare la crescita di matrici di nanoantenne metalliche (nello specifico si tratta d'oro). Queste strutture, infatti, saranno particolarmente interessanti perché permetteranno di sfruttare i fenomeni di risonanza plasmonica per amplificare la raccolta di luce.

Nella seconda parte del capitolo, invece, mi concentrerò sulle tecniche utili ad ottenere delle superfici che presentano un grado di ordine sostanzialmente maggiore rispetto a quelle ottenute attraverso il processo auto-organizzato descritto brevemente in precedenza. Queste strutture sono interessanti perché, grazie alla elevata coerenza laterale, permettono di sfruttare fenomeni di diffrazione al limite della condizione di evanescenza (anomalia di Rayleigh) per confinare la luce incidente parallelamente alla superficie del campione, formando così una guida d'onda di taglia nanometrica. Nello specifico si è impiegata una tecnica basata sulla litografia interferenziale, nella quale un polimero fotosensibile viene impressionato mediante un profilo di illuminazione periodico ottenuto tramite un processo di interferenza di fasci laser di lunghezza d'onda opportuna. Un aspetto particolarmente interessante di questa tecnica litografica è la possibilità di applicarla su superfici estese

dell'ordine del cm^2 o superiore. Sui substrati dielettrici nanostrutturati (template) così prodotti è stato quindi depositato uno strato sottile di MoS_2 che replica in modo conforme la morfologia periodica, in modo da poter sfruttare gli effetti diffrattivi del reticolo per accoppiare la luce direttamente al materiale semiconduttore supportato. Per la deposizione del film di MoS_2 si è sviluppata una tecnica chiamata RF sputtering, differente dalla deposizione fisica (sublimazione in vuoto PVD) usata per realizzare le nanostrutture metalliche.

2.1 Strutture auto-organizzate

Per prima cosa analizzerò le strutture ottenute attraverso l'impiego di un fascio ionico defoccheggiato, utilizzando una tecnica che prende il nome di Ion Beam Sputtering (IBS). Di seguito è riportata un'immagine, ottenuta mediante microscopia AFM, delle strutture ricavate attraverso questa tecnica.

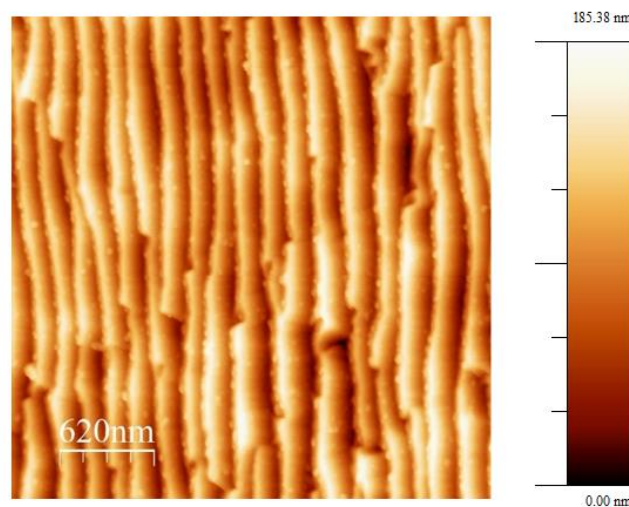


Figura 2.1 Immagine AFM delle strutture auto-organizzate ottenute mediante l'impiego dell'IBS

Il processo di auto-organizzazione indotta da ioni è stato osservato per la prima volta da Navez et al. Nel 1956, attraverso la strutturazione di un template di vetro mediante l'accelerazione di fascio di aria ionizzata. Il gruppo di ricerca osservò la formazione corrugazioni che risultavano essere parallele alla proiezione del fascio quando esso era incidente ad un angolo radente, altrimenti risultavano essere perpendicolari alla proiezione del fascio per angoli di incidenza più prossimi alla normale.

Le strutture ottenute risultano essere molto simili alle dune di sabbia la cui formazione è dovuta all'interazione con il vento. Nello specifico, il vento muove e solleva la sabbia, tuttavia, quando incontra una cresta, perde velocità e riesce a spostare meno materiale, mentre quando incontra un avvallamento acquista velocità e può trasportarne di più. In questo modo si ha un'erosione maggiore delle valli rispetto alle creste e ciò porta alla formazione delle dune. È proprio su un'asimmetria del profilo di erosione analoga che si basa la generazione delle corrugazioni sul vetro in seguito ad un bombardamento con un fascio ionico defoccheggiato. È, quindi, necessario analizzare quali sono le forze in gioco in questo processo per poter capire da dove possa aver origine questa asimmetria.

Nella mia trattazione dapprima presenterò un modello classico sviluppato da Bradley e Harper³³ nel 1988 per descrivere queste instabilità morfologiche. In seguito, esporrò alcuni recenti sviluppi del laboratorio che mi ha ospitato, a cui ho contribuito anche io durante il mio lavoro di tesi, che permettono di ottenere nanostrutture sfaccettate ad elevato rapporto di aspetto in un regime differente rispetto a quello convenzionale di Bradley e Harper caratterizzato da una instabilità di wrinkling.

2.1.1 Modello di Bradley e Harper

Il modello di Bradley e Harper è stato usato per descrivere il processo di auto-organizzazione per i solidi amorfi come, ad esempio, il vetro. In generale si ha che in seguito all'urto con uno ione solo una piccola parte degli atomi riceve abbastanza energia per abbandonare il substrato definitivamente, il numero di atomi sputterati per ione incidente prende il nome di "Sputtering Yield". La maggior parte degli atomi, invece, riceve energia cinetica e passa dal bulk alla superficie, il numero di atomi che subisce questo processo per ione incidente viene detto "Adatom Yield".

Il numero di atomi sputterati in seguito all'urto con uno ione è proporzionale all'energia che viene rilasciata dallo ione nel materiale. Quest'ultima può essere approssimata con una distribuzione gaussiana³⁴:

$$E(\vec{r}) = \frac{\epsilon}{(2\pi)^{3/2}\alpha\beta} e^{-\left(\frac{(z+a)^2}{2\alpha^2} + \frac{(x^2+y^2)}{2\beta}\right)}$$

Dove ϵ è l'energia totale rilasciata dallo ione e α e β sono la lunghezza laterale e longitudinale nella quale l'energia viene dissipata, infine, a rappresenta la profondità media di penetrazione dello ione. Per semplificare la trattazione del problema è possibile ricondursi ad un sistema (1+1) dimensionale¹⁶, come riportato in figura 2.2.

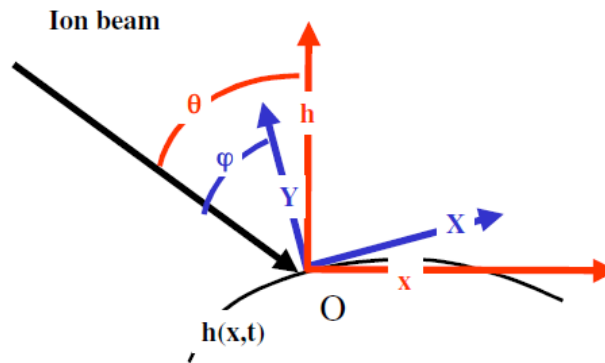


Figura 2.2 Schema della superficie e del fascio ionico nel sistema di riferimento usato

Il fascio ionico forma un angolo φ rispetto alla normale della superficie (Y). La coppia di assi (x,h) rappresentano il sistema di coordinate del laboratorio. E' notevole, inoltre, notare che φ varia nei diversi punti della superficie che può essere modellizzata attraverso una funzione $h(x,t)$ che descrive la sua altezza al variare della posizione e del tempo, in quanto la morfologia superficiale viene modificata dagli ioni incidenti. Si definisce anche R_x il raggio di curvatura della superficie nel punto O

Lo sputtering Yeld ($Y(\varphi)$) può essere descritto nel seguente modo:

$$Y(\varphi) = \frac{nv(\varphi, R_x)}{J \cos \varphi}$$

Dove $v(\varphi, R_x)$ è la velocità di erosione n è il numero di atomi per unità di volume e J è il flusso di ioni incidenti sulla superficie. Nel limite in cui $\frac{a}{R_x} \ll 1$, la superficie può essere approssimata come localmente piatta e si può ottenere una formula semplificata per la velocità di erosione:

$$v(\varphi, R_x) = \frac{J}{n} Y_0(\varphi) \left[\cos(\varphi) - \Gamma_x(\varphi) \frac{a}{R_x} \right]$$

Dove $Y_0(\varphi)$ è lo sputtering yeld che si avrebbe per una superficie piatta (curvatura infinita) e dipende solo dai parametri di collisione del fascio ionico. Il parametro $\Gamma_x(\varphi)$, invece tiene conto di come la velocità di erosione sia influenzata dalla curvatura locale. Nel caso in cui

l'energia rilasciata dallo ione segue una distribuzione di tipo sferico ($\alpha = \beta$) il parametro $\Gamma_X(\varphi)$ dipende solamente dal valore di φ e assume la seguente forma:

$$\Gamma_X(\varphi) = \sin(\varphi)^2 \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)^2 - \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right)^2$$

Nel complesso è il termine $\Gamma_X(\varphi) \frac{a}{R_X}$ che tiene conto della curvatura della superficie. Si avrà una velocità di erosione maggiore nelle valli rispetto alle creste. Questo fatto si può vedere intuitivamente nell'immagine 2.3³³.

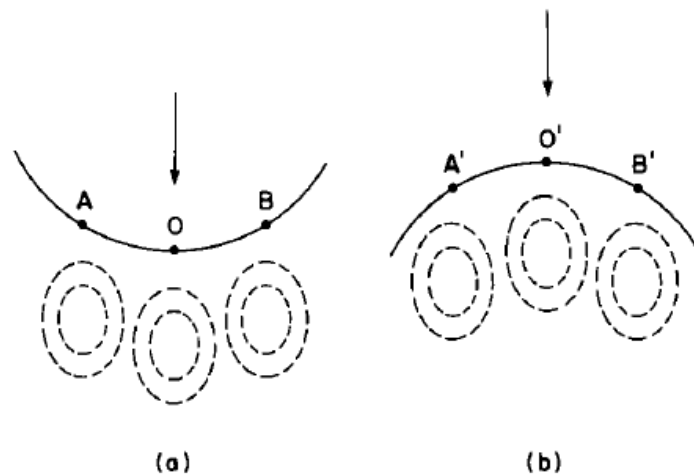


Figura 2.3 Schematizzazione dell'energia depositata da uno ione nel caso in cui interagisca all'interno di una valle (a) o in una cresta (b). La freccia indica la direzione dello ione mentre le linee tratteggiate rappresentano le zone in cui viene rilasciato uno stesso quantitativo di energia.

Quando si ha una collisione al centro della valle o della cresta nei punti O e O' si rilascerà lo stesso quantitativo di energia, mentre quando uno ione urta la superficie nel punto A l'energia rilasciata in O sarà maggiore dell'energia rilasciata da A' in O' e lo stesso ragionamento vale per B e B'. Questa differenza porta ad una differente velocità di erosione che porta alla auto-organizzazione della superficie.

L'equazione relativa alla velocità di erosione può essere riscritta rispetto al sistema di riferimento del laboratorio (x,h) considerando una funzione $h(x,y,t)$, dove per generalità si è tornati a considerare una superficie arbitraria. Per tale superficie è necessario introdurre $\Gamma_Y(\varphi)$ e R_Y , che hanno un significato analogo a $\Gamma_X(\varphi)$ e R_X , ma lungo l'asse y. L'equazione che si ottiene è la seguente:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0(\theta) + \frac{\partial v_0(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{Ja}{n} Y_0(\theta) \left[\Gamma_X(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \Gamma_Y(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right]$$

Dove si ha $v_0 = \frac{J}{n} Y_0(\theta) \cos(\theta)$, che rappresenta il rate di erosione di una superficie planare non perturbata. Questa equazione, però, non considera degli effetti di diffusione e di rilassamento che porterebbero ad appiattire la superficie per minimizzare l'energia. Incorporando questi effetti si ottiene la seguente equazione:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0(\theta) + \frac{\partial v_0(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{Ja}{n} Y_0(\theta) \left[\Gamma_X(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \Gamma_Y(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right] + K \nabla^2 \nabla^2 h + \eta(x, y, t)$$

Dove il parametro η è legato al rumore bianco gaussiano associato alla distribuzione degli ioni. La costante K , invece, dipende da D che è un parametro che tiene conto della diffusività degli adatom, dall'energia libera per unità di area (γ) e dal numero di atomi per unità di area che si muovono lungo la superficie (σ). Assume la seguente forma:

$$K = \frac{2D\gamma\sigma}{n^2 k_B T}$$

La formula infine può essere riscritta in una forma più compatta:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0(\theta) + \frac{\partial v_0(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial h}{\partial x} + v_x(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_y(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + K \nabla^2 \nabla^2 h + \eta(x, y, t)$$

Dove il segno di $v_x(\theta)$ e $v_y(\theta)$ possono variare cambiando l'angolo di incidenza degli ioni. Il bilanciamento dei termini associati all'erosione $v_x(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}$ $v_y(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial y^2}$ e del termine di diffusione degli atomi $K \nabla^2 \nabla^2 h$ genera dei ripple con una lunghezza d'onda pari a:

$$\lambda_i = 2\pi \sqrt{\frac{2K}{v_i}}$$

Dove l'indice i è associato alla direzione in cui il modulo di v_i è maggiore. L'orientazione dei ripple sarà perpendicolare al fascio di ioni per angoli di incidenza maggiori di un angolo critico θ_c e parallela per angoli minori.

2.1.2 Instabilità di wrinkling e andamento con la temperatura

Il processo fino ad ora descritto e modellizzato da Bradley-Harper, è noto da tempo e permette la formazione di strutture auto-organizzate ma caratterizzate da un limitato grado di ordine, con rapporto d'aspetto poco marcato (altezza molto inferiore al periodo) e con un profilo delle corrugazioni approssimabile, in prima istanza, con un andamento sinusoidale piuttosto che ad un profilo sfaccettato avente pendenza selezionata. Inoltre, la dose ionica necessaria per formare le nanostrutture nel regime BH risulta molto elevata. Queste caratteristiche rendono i template così ottenuti poco adatti alla creazione delle matrici di nanofili metallici di cui si è parlato in precedenza.

Recentemente nel laboratorio in cui ho lavorato durante il mio lavoro di tesi, però, è stata sviluppata un'ulteriore implementazione¹⁵ della tecnica di auto-organizzazione ottenuta mediante IBS che riesce ad ovviare ai limiti dell'auto-organizzazione basata unicamente sul modello continuo di BH. Tale tecnica sfrutta il fenomeno dell'instabilità di wrinkling, cioè il meccanismo di riorganizzazione morfologica che si instaura quando un film sottile, sottoposto ad uno stress compressivo, viene supportato da un bulk in grado di adattarsi allo stress del film. In queste condizioni il film si auto-organizza, minimizzando l'energia compressiva, formando delle corrugazioni periodiche. Inducendo un'instabilità di wrinkling durante il processo di auto-organizzazione indotto da ioni è stato quindi possibile ottenere (a) la formazione di strutture sfaccettate con pendenza selezionata, (b) incrementare per un ordine di grandezza il rapporto d'aspetto delle nanostrutture e (c) ridurre di un ordine di grandezza le dosi ioniche necessarie.

Nel caso specifico dell'irraggiamento mediante IBS di un vetro amorfo (in particolare si parla di un vetro sodico-calcico) lo stress compressivo dello strato superficiale, essenziale dal punto di vista energetico per l'insorgenza dell'instabilità di wrinkling, è dovuto alla rimozione preferenziale degli atomi di metalli alcalini contenuti nel vetro, come il sodio e il potassio. In questo modo si modificano le proprietà elastiche nel materiale (aumento del modulo di bulk), nella regione superficiale influenzata dal fascio, corrispondente ai primi 15 nm.

Per poter osservare effettivamente un'instabilità di wrinkling è però fondamentale che il bulk sottostante allo strato superficiale modificato dal fascio ionico sia in grado di adattarsi in modo

conforme. Per temperature inferiori ai 500 K si ha che il vetro possiede un'elevata viscosità ed un'elevata rigidità, per queste condizioni si ha una limitazione del trasporto di massa e dell'amplificazioni delle corrugazioni generate dal fenomeno di wrinkling. Di conseguenza è necessario aumentare la temperatura del vetro per diminuirne la viscosità e la rigidità. Si ha³⁵, infatti, che la viscosità del vetro passa dall'essere 10^{19} a 10^{10} Pa s quando si passa dai 500 K ai 700-800 K.

In questo modo, come riportato in figura 2.4¹⁵, è possibile sfruttare il fenomeno del wrinkling ottenendo delle rugosità più elevate (rappresentate dal parametro RMS) all'aumentare della temperatura.

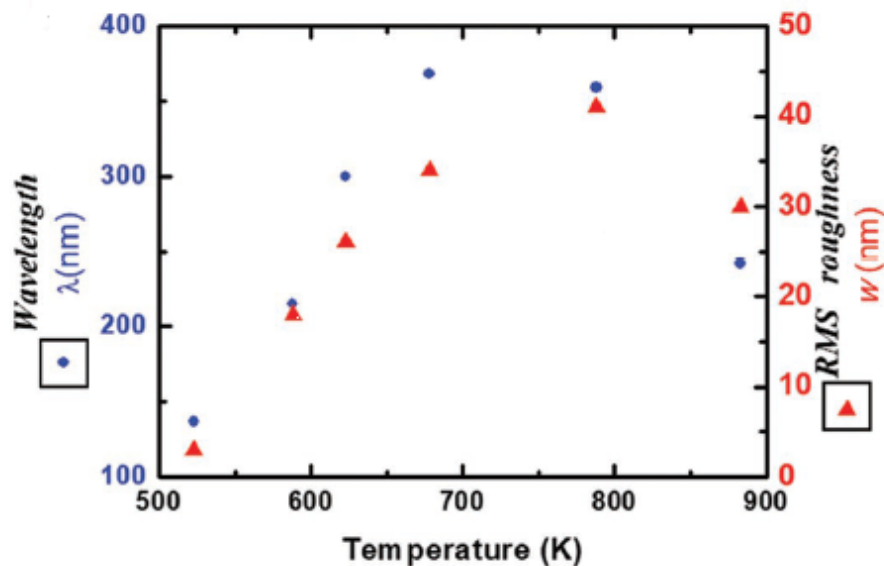


Figura 2.4 Grafico che rappresenta la variazione della lunghezza d'onda e del parametro RMS delle corrugazioni ottenute al variare della temperatura applicata

Nell'immagine riportata si può notare come, a parità dei parametri usati per l'irraggiamento ionico, la rugosità della superficie aumenti con la temperatura partendo da 3 nm per una temperatura di 500 K fino ad arrivare a 40 nm per una temperatura di 800 K.

Tale andamento senza l'introduzione dell'instabilità di wrinkling non troverebbe spiegazione. Considerando solamente il modello di BH, infatti, si avrebbe che un incremento della temperatura porterebbe ad una maggiore mobilità superficiale, il che genererebbe delle strutture con un rapporto d'aspetto minore.

2.1.3 Profilo delle corrugazioni al variare dell'angolo di incidenza del fascio ionico

Uno studio effettuato sul profilo delle corrugazioni ottenute variando l'angolo di incidenza del fascio ionico consente di comprendere più nel dettaglio il processo attraverso il quale si ha la formazione di corrugazioni dalla pendenza ben definita³². Effettuando una derivazione numerica discreta delle immagini AFM relative ai campioni nanostrutturati si è ottenuta la pendenza locale associata ai vari punti dell'immagine. Ripotando tali valori in un istogramma (figura 2.5A) è stato possibile, infine, osservare la presenza di due picchi. Quello più netto è associato alla faccia che non interagisce direttamente con il fascio ionico, mentre il secondo è associato alla faccia che ha un'interazione diretta. È particolarmente interessante analizzare la relazione fra il secondo picco e l'angolo di interazione locale (θ_L) del fascio ionico rispetto alla normale locale della superficie della specifica faccetta (si veda lo schema in figura 2.5B). Si osserva, infatti, che il fascio ionico forma un angolo di circa 60° , come può essere visto nell'immagine 2.5C³².

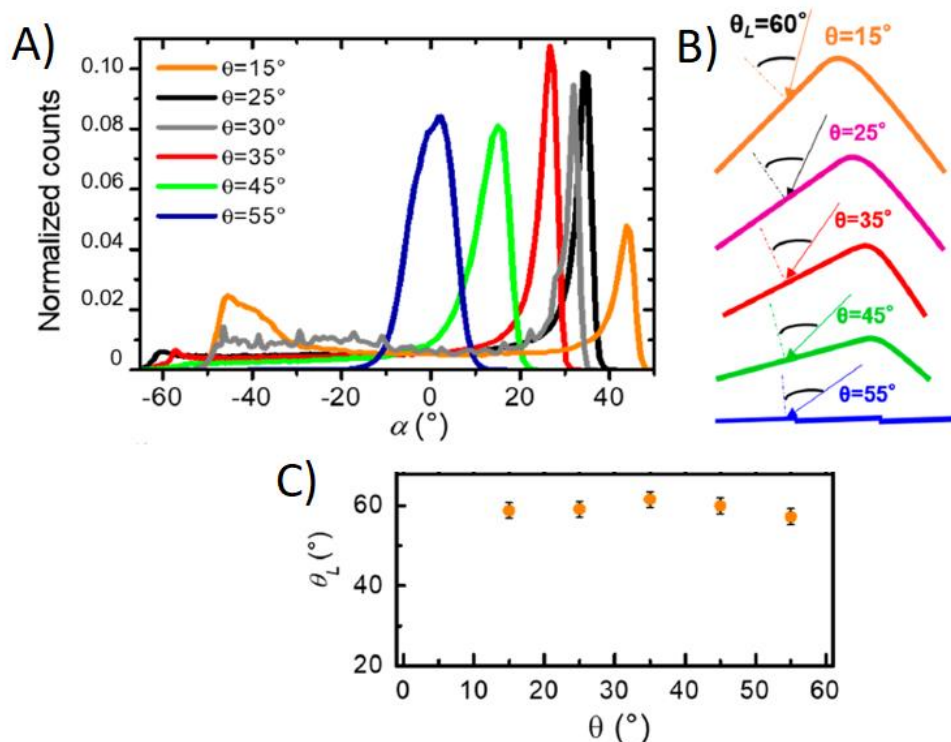


Figura 2.5 A) Istogramma delle pendenze relativo a differenti angoli di incidenza del fascio, normalizzato rispetto all'area totale B) Rappresentazione della pendenza della superficie per la quale si ha che il fascio incidente formi un angolo di 60° con la normale C) Grafico contenente gli angoli di incidenza locali rispetto agli angoli di incidenza rispetto alla superficie del campione.

Questa osservazione è cruciale per comprendere i meccanismi microscopici alla base del processo di formazione di faccette con un profilo ben definito. Si ha, infatti, che il rate di sputtering è massimo quando il fascio ionico forma un angolo locale di 60° rispetto alla superficie. Per questa ragione la selezione di faccette la cui normale forma un angolo di 60° con il fascio ionico è favorita rispetto a terminazioni con angolo diverso.

Attraverso questi recenti studi è stato quindi possibile andare oltre le morfologie previste dal classico modello di Bradley e Harper e definire così un metodo di nanostrutturazione che permette di creare corrugazioni sulla scala dei cm^2 dal rapporto d'aspetto elevato e dal profilo ben definito. Si evidenzia che le morfologie sfaccettate del substrato così sviluppata risultano essere particolarmente adatte allo sviluppo di matrici di nanofili d'oro.

2.2 Deposizione termica di oro

Dopo aver caratterizzato ed implementato la tecnica per la nanostrutturazione di substrati amorfi è stato depositato effettivamente il materiale metallico utile alla formazione di matrici di nanofili. Nello specifico è stato depositato dell'oro mediante una tecnica di sublimazione in vuoto (PVD). Ottenendo una configurazione la cui sezione è riportata schematicamente in figura 2.6.

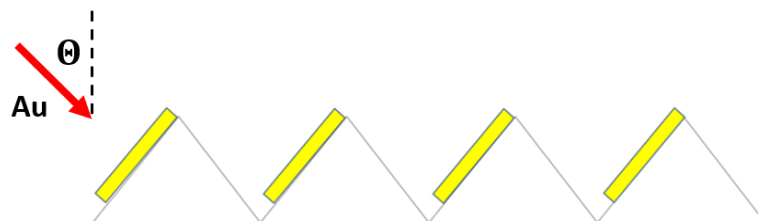


Figura 2.6 Schema della deposizione di oro sulle nanostrutture ottenute mediante il processo auto-organizzato.

La deposizione del materiale metallico è avvenuta all'interno di una camera UHV (Ultra High Vacuum) nella quale è presente un crogiolo (costituito da allumina) contenente il materiale metallico. Il crogiolo è stato riscaldato mediante una resistenza di tungsteno, portando il materiale ad evaporare.

A causa del vuoto in camera ($\approx 10^{-6} \text{mbar}$) il cammino libero medio delle particelle metalliche evaporate è dell'ordine del metro ed è maggiore della distanza che intercorre fra il

crogiolo e il campione, di conseguenza riescono a raggiungere il campione con un numero limitato di interazioni. Il crogiolo, inoltre, ha un piccolo diametro ($\approx 1 \text{ cm}$). Date queste condizioni si ha che il fascio del materiale evaporato è poco disperso in angolo, quindi, è possibile effettuare delle deposizioni ad angoli radenti rispetto al campione.

2.3 Laser Interference Litography (LIL)

La metodologia di fabbricazione IBS presentata nei paragrafi precedenti permette di creare in modo efficiente nanostrutture utilizzando un processo di auto-organizzazione. Le strutture così ottenute, però, non presentano la coerenza laterale ed il grado di ordine a lungo raggio necessario per indurre dei fenomeni ottici di tipo diffrattivo. Per poter incrementare in modo sostanziale il grado di coerenza delle strutture periodiche è pertanto necessario sviluppare approcci di tipo differente. Nello specifico ho sviluppato ed ottimizzato un approccio basato sulla litografia laser interferenziale che prende il nome di LIL (Laser Interference Litography) in cui si sfrutta la figura di interferenza ottenuta mediante un interferometro di Lloyd per imprimere un substrato polimerico fotosensibile.

Questa tecnica è particolarmente interessante perché, da un lato consente di controllare la posizione relativa delle nanostrutture con altissima precisione determinata dalla natura interferenziale del processo, e dall'altro consente di realizzare in modo efficiente le nanostrutture periodiche su aree macroscopiche (cm^2 o superiore) trattandosi di un processo parallelo. I tempi necessari per la creazione di template con la litografia interferenziale, inoltre, sono notevolmente inferiori rispetto alle altre tecniche nanolitografiche seriali usate più comunemente quali ad esempio la litografia a fascio elettronico EBL. In quest'ultimo caso è tuttavia possibile realizzare anche singole nanostrutture di forma complessa con dettagli alla scala delle decine di nm che, per la natura interferenziale del processo, non sono accessibili alla litografia LIL.

Attraverso i template fabbricati mediante LIL su substrati dielettrici, si sono ottenute delle interfacce in grado di manipolare il flusso luminoso sfruttando l'anomalia di Rayleigh descritta nel primo capitolo. I template ottenuti sono riportati nell'immagine 2.7.

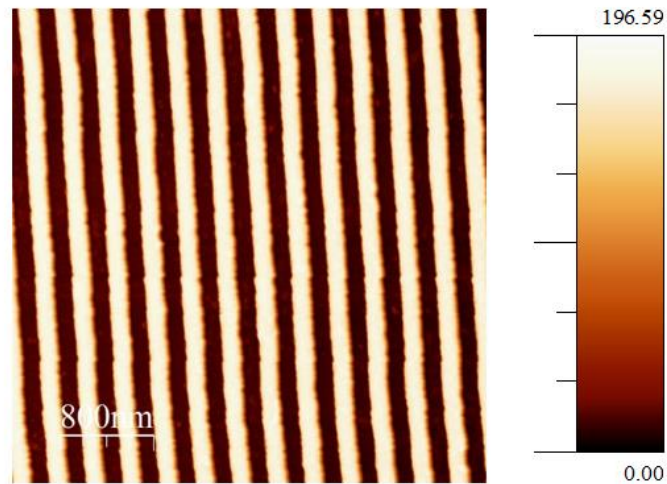


Figura 2.7 Immagine AFM del campione ottenuto mediante litografia interferenziale

2.3.1 Preparazione dei substrati nanostrutturati tramite litografia LIL

Per la realizzazione di questi campioni si è utilizzato un interferometro ottico in configurazione di Lloyd (riportato in figura 2.8a³⁶), poiché, ha il vantaggio di non occupare molto spazio e di non richiedere componenti ottici costosi. Inoltre, permette di ottenere una figura di interferenza migliore rispetto a quella prodotta da interferometri costituiti da più fenditure. Per queste ragioni questa configurazione ottica è largamente usata in applicazioni basate sulla litografia interferenziale.

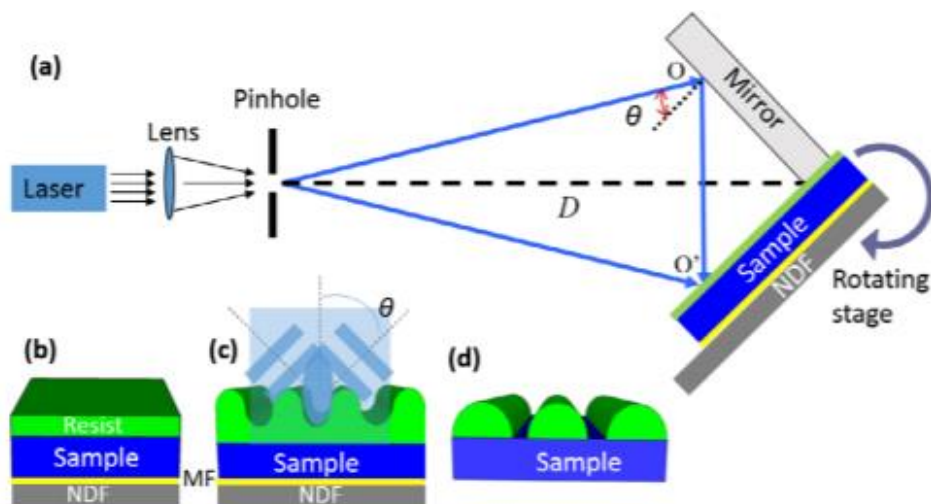


Figura 2.8 a) schema dell'interferometro in configurazione di Lloyd b) interfacce del campione prima della sua impressione c) impressione del resist d) Risultato dello sviluppo in seguito all'esposizione del campione.

Come sorgente di illuminazione dell'interferometro si è usato un laser collimato ad alta lunghezza di coerenza (eccedente 1 metro) e a singolo modo longitudinale (SLM) che lavora a 406 nm fornito dalla Coheren (Ondax Surelock). La scelta della ridotta lunghezza d'onda ai limiti tra violetto ed ultravioletto è stata imposta dalla necessità di impressionare il polimero fotosensibile in modo efficiente. Tramite un filtro spaziale ho modificato la propagazione del fascio laser collimato (dimensioni di pochi mm) in quella di un'onda sferica. Si è usato un sistema composto da una lente il cui fuoco è posto in corrispondenza di un pinhole di diametro 10 μm , in modo da poter considerare quest'ultimo come una sorgente puntiforme di un'onda sferica. Ponendo l'interferometro a debita distanza dalla sorgente l'onda può infine essere approssimata come piana. È possibile modificare il periodo del reticolo di interferenza ruotando l'angolo dell'interferometro rispetto alla sorgente luminosa secondo la relazione³⁶:

$$P = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)}$$

Dove λ è la lunghezza d'onda del laser usato e θ è l'angolo schematizzato in figura 2.8a. Per aumentare la dimensione della regione nanostrutturata dal profilo di interferenza ottica è possibile allontanare l'interferometro dalla sorgente luminosa. Un ulteriore vantaggio di una esposizione a distanza maggiore è quello di avere un profilo di illuminazione più omogeneo in quanto si allarga il diametro della parte centrale della figura di diffrazione (disco di Airy). Quest'ultima procedura, però, comporta una potenza minore della luce incidente sul

campione da impressionare e conseguentemente un aumento dei tempi di esposizione per impressionare il fotoresist.

La procedura di nanostrutturazione del campione avviene con i seguenti passaggi:

- Viene depositato un polimero fotosensibile (AZ-MIR71) sulla superficie del campione. Nello specifico viene depositato un film spesso alcune centinaia di nanometri. Per eseguire la deposizione si usa uno spin-coater. Tale macchinario distribuisce il polimero in modo omogeneo facendo ruotare ad una velocità fissata (2000 rpm nel mio caso) il campione sul quale è stata posta una goccia di polimero. È possibile modificare lo spessore del film aumentando o diminuendo la sua diluizione, oppure variando la velocità di rotazione dello spin-coater.
- Dopo aver depositato il polimero si esegue un baking del campione a 100 gradi centigradi in modo da far evaporare il solvente contenuto nel polimero.
- Dopo aver fatto raffreddare il campione si esegue l'esposizione mediante l'interferometro. In modo da impressionare il polimero. Prima di ogni esposizione viene misurata la potenza effettiva del laser attraverso un powermeter. In questo modo è possibile regolare i tempi di esposizione in modo da fornire la stessa dose di fotoni.
- Dopo l'esposizione si esegue un post-baking sempre a 100 gradi per fissare il polimero impressionato.
- Il polimero impressionato viene rimosso mediante uno specifico developer (AZ 726 MIF), ottenendo così uno sviluppo positivo. In alternativa si può eseguire anche uno sviluppo negativo impiegando tipologie di polimero e developer differenti.

In questo tipo di litografia solitamente vengono usati dei campioni di silicio per evitare riflessioni multiple fra le interfacce che potrebbero compromettere il pattern di interferenza e, quindi, compromettere il funzionamento della tecnica. I campioni utilizzati nel mio lavoro di tesi sono di natura differente (substrati trasparenti in vetro soda-lime o silica) necessari per gli esperimenti di fotoconversione e per permettere una semplice caratterizzazione attraverso l'acquisizione di uno spettro ottico di trasmissione. Per risolvere il problema delle riflessioni

ottiche all'interfaccia dei mezzi trasmissivi, si è dovuta sviluppare una variante del processo LIL. I campioni da nanostrutturare sono stati posti su un substrato otticamente denso (filtro in vetro ND) in modo da assorbire completamente la luce e con indice di rifrazione molto prossimo a quello del campione vetro. Tramite l'inserimento di uno strato sottile di olio accoppiatore di indice (matching fluid) si è, quindi, annullata la differenza di indice di rifrazione fra le varie interfacce, rendendo così trascurabili i fenomeni di riflessione fra esse. Con questo accorgimento, di conseguenza, è stato possibile far assorbire completamente la luce dal substrato di supporto del campione eliminando completamente le frange di interferenza che avrebbero disturbato la regolarità del profilo delle nanostrutture.

Nel caso in cui si usino dei campioni di silica, il pattern interferenziale impressionato sul polimero può essere trasferito al substrato mediante un processo di erosione fisica indotta da ioni reattivi denominata RIE (Reactive Ion Etching). In questo modo alla fine della procedura è possibile ottenere una superficie in silica nanostrutturata e priva di polimero. Per effettuare il processo RIE inizialmente viene depositato uno strato protettivo di alluminio nelle aperture della maschera interferenziale polimerica. In seguito, la maschera polimerica viene rimossa in un processo di lift-off attraverso l'uso di un solvente chimico selettivo (acetone, per esempio). In questo modo si ottiene una configurazione nella quale si hanno dei nanofili di alluminio distanziati con una periodicità analoga a quella della maschera polimerica, ottenuta mediante il processo litografico, posti su un substrato planare di silica. Esponendo il campione così realizzato ad un plasma ricco di CF_4 e Argon o si riesce a rimuovere in modo selettivo la silica rispetto all'alluminio. In questo modo la porzione della superficie coperta dall'alluminio rimane protetta dall'erosione mentre le regioni di silica esposte vengono erose fino ad una profondità proporzionale alla dose di ioni, replicando la periodicità laterale della maschera polimerica. È quindi possibile variare il rapporto d'aspetto delle nanostrutture così formate variando i tempi di esposizione al plasma e la sua composizione. Negli esperimenti che impiegano dei substrati in vetro soda-line a basso costo per cui non è possibile realizzare il processo di erosione RIE descritto sopra, abbiamo invece mantenuto sopra alla superficie la maschera interferenziale polimerica. In particolare, negli esperimenti descritti in seguito (capitolo 5), il vetro nanostrutturato con la maschera polimerica è stato ricoperto da uno

strato conforme di un film assorbitore semiconduttore (MoS_2) per realizzare le misure di foto assorbimento.

2.4 Deposizione di materiale dielettrico: RF sputtering

A questo scopo, dopo aver ottimizzato la creazione di template periodici mediante la tecnica LIL descritta in precedenza, ho depositato conformemente alla superficie dei vetri ricoperti dalla maschera nanostrutturata, un film ultra-sottile di TMD (MoS_2 .) La tecnica da me impiegata per la deposizione del film è stata un sputtering a radio frequenze (RF sputtering). La sezione del campione ottenuto mediante questa tipologia di deposizione è schematizzata in figura 2.9.

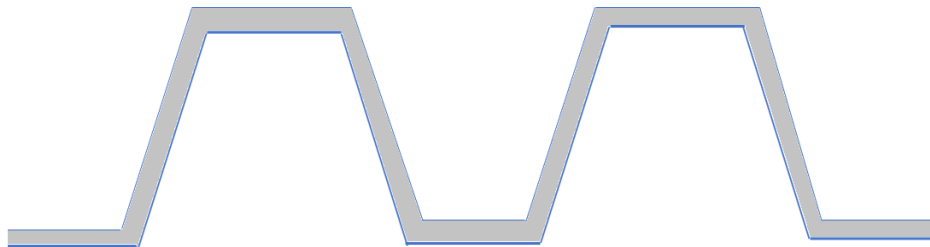


Figura 2.9 Schema della sezione della superficie nanostrutturata sulla quale è stato depositato uno strato di MoS_2 (rappresentato dal colore grigio).

Questa tecnica permette la deposizione di materiale dielettrico ed isolante, ottenendo film omogenei e dallo spessore controllato. E', quindi, particolarmente indicata per la deposizione di MoS_2 che risulta essere un materiale semiconduttore.

La deposizione avviene all'interno di un sistema da ultra alto vuoto, nel quale si ha una pressione di base compresa fra i 10^{-6} e i 10^{-7} mbar. Per iniziare la deposizione si immette in camera un gas inerte (Argon) e si accoppia capacitivamente alla resistenza di un bersaglio (target), costituito dal materiale che si vuole depositare, con una radiofrequenza pari a 13,56 MHz. In questo sistema, quindi, il target svolge il ruolo di elettrodo, mentre la camera di deposizione quello di contro-elettrodo. L'azione del campo elettromagnetico a radiofrequenza applicato al bersaglio ionizza il gas presente in camera formando un plasma. Durante il processo, inoltre, il target assume spontaneamente una polarizzazione negativa, svolgendo il ruolo di elettrodo che attira gli ioni positivi costituenti il plasma. In questo modo

è possibile ottenere il bombardamento ionico (sputtering) della superficie del bersaglio dovuto all'interazione con gli ioni positivi.

Il fatto che il target si trovi ad un potenziale negativo è dovuto al fatto che nel regime di radiofrequenza gli elettroni hanno una mobilità molto maggiore rispetto a quella degli ioni. A causa di questo fatto durante il semi-ciclo positivo il materiale bersaglio catturerà molti elettroni (negativi) ma non catturerà altrettanti ioni (positivi) durante il semi-ciclo negativo. Di conseguenza entrambi gli elettrodi tendono ad autopolarizzarsi negativamente rispetto al plasma, in questo modo i due semi-cicli di polarizzazione diventeranno asimmetrici. La polarizzazione negativa del target continuerà finché non si raggiunge un valore di equilibrio tra gli ioni e gli elettroni catturati durante i semi-cicli asimmetrici.

Un ulteriore problema che si potrebbe avere in questa tipologia di deposizione è che, essendo il potenziale oscillante, quando il bersaglio si trova nel semi-ciclo negativo la camera svolge il ruolo di elettrodo e, quindi, può essere anch'essa sputterata, compromettendo la qualità del film depositato. Si ha, però, che l'area della camera e del portacampioni è molto maggiore rispetto all'area del target, questo rende il potenziale a cui si trova la camera rispetto al plasma molto inferiore rispetto al potenziale fra il target e il plasma. I rapporti fra il potenziale e le aree degli elettrodi sono legati tra loro secondo la seguente relazione:

$$\frac{V_c}{V_t} = \left(\frac{A_t}{A_c}\right)^4$$

Dove V indicano i potenziali della camera e del target e A le loro aree. È evidente che per differenze fra le aree notevoli, come nel caso dell'apparato di deposizione, la porzione sputterata della camera diventa trascurabile.

3 Apparato sperimentale

Nel mio lavoro di tesi mi sono occupato della realizzazione e della caratterizzazione ottica e morfologica di superfici nanostrutturate. Per la realizzazione di questa tipologia di sistemi ho sviluppato processi di nanofabbricazione su superfici estese sia di tipo auto-organizzato, utilizzando l'irraggiamento ionico con un fascio defoccheggiato, sia di tipo litografico ricorrendo alla litografia interferenziale con un prototipo sviluppato in laboratorio. In entrambi i casi ho dovuto sviluppare competenze nella tecnologia dell'ultra alto vuoto e nella crescita di film ultrasottili. Ho fatto uso sia di un apparato prototipo per la deposizione fisica di metalli (nanostrutture plasmoniche), sia di un apparato prototipo per la deposizione di semiconduttori ed isolanti tramite RF sputtering.

La caratterizzazione ottica dei substrati è stata effettuata nel visibile e nel vicino infrarosso facendo uso di apparati spettrometrici che consentissero misure di spettri di trasmittanza polarizzati, sia ad incidenza normale che ad angoli variabili. La caratterizzazione morfologica invece è stata eseguita mediante tecniche di microscopia a scansione elettronica (SEM) e a forza atomica (AFM).

Per determinare in modo indiretto le proprietà di cattura di luce dei campioni, infine, si sono effettuate delle misure volte a caratterizzare la fotodissociazione di molecole sonda (blu di metilene-MB) poste in prossimità della superficie nanostrutturata. Per fare ciò si è sfruttato un apparato in grado di illuminare una soluzione con una sorgente luminosa monocromatizzata e polarizzata linearmente in modo da avere un'informazione quantitativa riguardo alle proprietà del campione.

3.1 Apparati sperimentali da ultra-alto vuoto per nanostrutturazione IBS e crescita di film sottili

Nel mio lavoro ho utilizzato due apparati ad ultra-alto vuoto distinti. Il primo sistema di cui parlerò (camera UHV principale) è stato impiegato principalmente per il trattamento dei campioni mediante irraggiamento ionico IBS e per la deposizione fisica di film metallici tramite sublimazione in vuoto (PVD). Il secondo apparato è invece stato utilizzato per effettuare la

deposizione di materiali dielettrici e semiconduttori mediante sputtering a radio frequenze (RF sputtering).

3.1.1 Camera UHV principale

La camera UHV principale utilizzata è dotata di un evaporatore, di un riscaldatore, di un cannone ionico, di due misuratori di pressione, di una microbilancia al quarzo e di un apparato per le misure ottiche *in situ*. Il vuoto in camera viene ottenuto attraverso un sistema di pompaggio in due stadi; il basso vuoto (pressione di circa 10^{-2} mbar) viene raggiunto mediante l'utilizzo di una pompa rotativa, mentre l'alto vuoto viene raggiunto con l'ausilio di una pompa turbomolecolare (vuoto nominale di 10^{-10} mbar).

La pressione in camera viene monitorata mediante due differenti sistemi; un sensore Pirani, usato per misurare pressioni fino a 10^{-2} mbar ed un ion gauge, in grado di misurare pressioni inferiori ai 10^{-3} mbar e fino a 10^{-10} mbar. Durante gli esperimenti di deposizione di film metallici tipicamente si lavora a pressioni di base in camera dell'ordine di 10^{-7} mbar. Durante gli esperimenti di bombardamento ionico (sputtering), invece, partendo da una pressione base analoga, si introduce in camera dell'Argon tramite l'azione di una valvola a regolazione fine (leak valve), raggiungendo una pressione finale di circa $4 \cdot 10^{-4}$ mbar, necessaria al corretto funzionamento del cannone ionico. In figura 3.1 è riportata una fotografia del sistema da vuoto utilizzato.

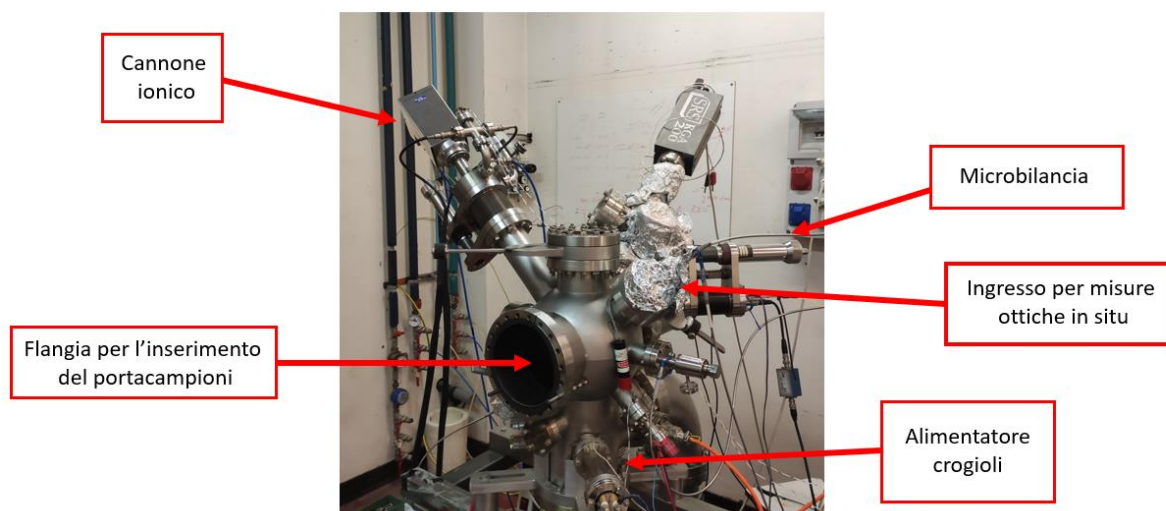


Figura 3.1 Fotografia della camera UHV principale.

In camera, come riportato in figura, sono presenti una microbilancia, strumento utile a misurare lo spessore dei film depositati, ed un apparato per le misure ottiche in situ, per caratterizzare gli spettri di trasmissione dei campioni durante, ad esempio, la deposizione di film metallici. È presente, infine, una flangia principale su cui sono installati il manipolatore e il portacampioni. Per la sostituzione dei campioni ed il loro inserimento in camera è necessario scollegare ogni volta il manipolatore dalla flangia non essendo presente un sistema di immissione (load lock).

3.1.2 Il manipolatore ed il portacampioni

I campioni vengono collocati e fissati su di un portacampioni in rame (riportato in figura 3.2) di superficie pari a circa 10 cm^2 . Il portacampioni è collegato ad un manipolatore che permette il suo inserimento in camera e la modifica della sua posizione con un controllo nelle tre direzioni spaziali e del suo angolo. Il portacampioni è forato nella parte centrale, in questo modo, è possibile effettuare delle misure ottiche di trasmissione in situ. Nella parte laterale è presente una cavità cilindrica in cui è posto un riscaldatore che permette di riscaldare il campione durante i processi di nanostrutturazione. Per monitorare la temperatura del portacampioni e, quindi, del campione posto in contatto termico, è installata una termocoppia di Chromel-Alumel.

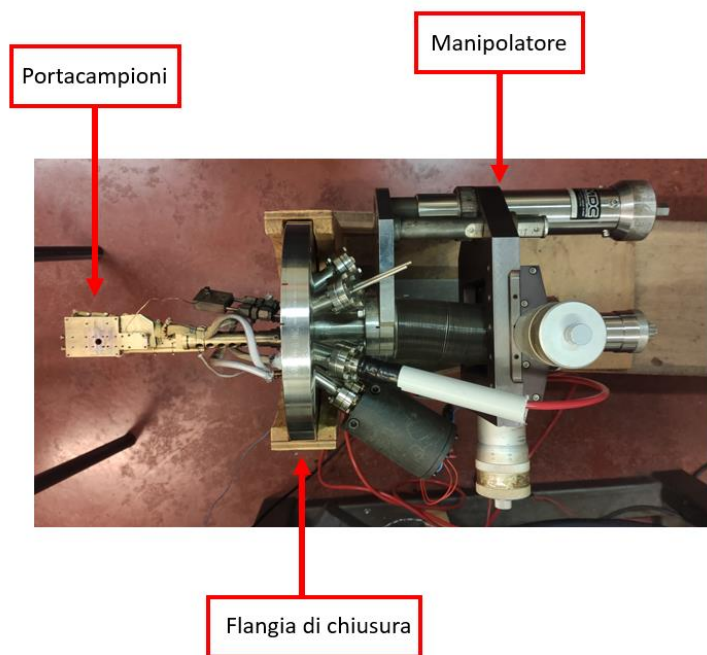


Figura 3.2 Fotografia del manipolatore e del portacampioni

È anche possibile installare un elettrodo su un lato del porta-campioni, isolato elettricamente dalla camera mediante una rondella di allumina, in modo da poter misurare la corrente ionica emessa dal cannone e la corrente di neutralizzazione durante gli esperimenti di sputtering. I fili metallici della termocoppia, dell'elettrodo e del riscaldatore sono protetti da calze isolanti e i segnali elettrici giungono all'esterno grazie a connessioni a tenuta di vuoto.

3.1.3 Il sistema di evaporazione

Nella parte inferiore della camera, al di sotto dell'asse del manipolatore, si trovano due crogioli, nello specifico uno di essi è stato dedicato alla deposizione dell'oro. Essi sono costituiti da una resistenza di tungsteno circondata da una coppa di allumina (Al_2O_3).

In conseguenza del passaggio di una corrente elettrica, fornita da un generatore esterno attraverso il filamento di tungsteno, è possibile riscaldare la coppa di allumina per effetto Joule. Si potrà, quindi, scaldare il metallo contenuto nella coppa fino alla sua temperatura di evaporazione che avviene tramite sublimazione. Il flusso di materiale evaporato, e lo spessore del film che viene depositato sul campione vengono monitorati attraverso l'utilizzo di una microbilancia al quarzo. Tale strumento è posto al di sopra del manipolatore e leggermente spostata fuori asse rispetto a questo in maniera tale da non esserne oscurata. Per ottenere lo

spessore effettivamente depositato sul campione è stata effettuata una calibrazione della microbilancia. Tale procedura consiste nella deposizione di un film di calibrazione su un substrato di vetro. In seguito alla deposizione, dopo aver effettuato un graffio o coprendo una regione del campione con un opportuno schermo, si è misurato lo spessore del film depositato mediante una misura di microscopia a forza atomica (AFM). In questo modo è stato possibile far corrispondere al valore misurato dalla microbilancia lo spessore effettivamente depositato.

3.1.4 La sorgente ionica

La sorgente del fascio di ioni (Ar^+) impiegata è del tipo ECR (Electron Cyclotron Resonance) ed è composta principalmente da due parti: il magnetron e la camera di ionizzazione. Il magnetron consiste in una camera di sezione circolare, la cui geometria è riportata in figura 3.3 in cui vengono generate microonde di frequenza pari a 2.45 GHz.

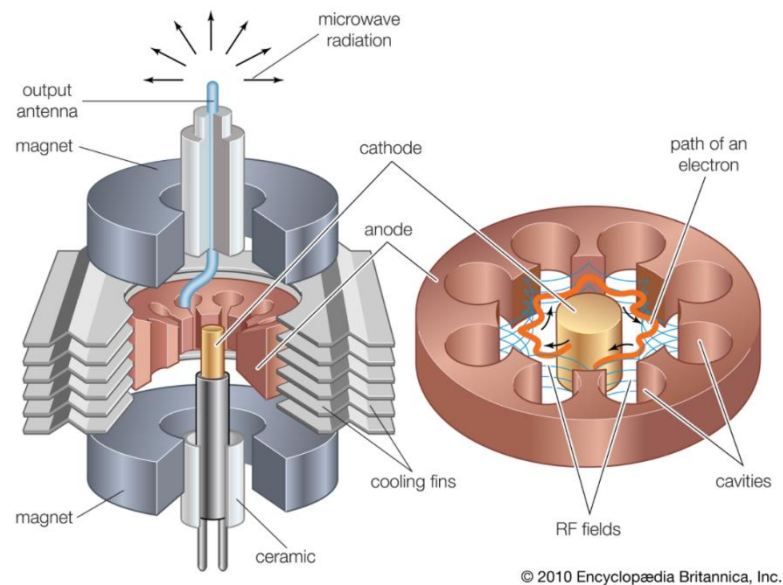


Figura 3.3 Schematizzazione di un magnetron

La parte centrale del magnetron svolge il ruolo di catodo e contiene un filamento che emette elettroni per effetto termoionico. Gli elettroni così prodotti entrano all'interno delle cavità laterali del magnetron, in quanto le pareti svolgono il ruolo di anodo. Assialmente è presente un campo magnetico permanente, in questo modo gli elettroni che entrano nelle cavità entrano in risonanza ed emettono una radiazione elettromagnetica nelle micro-onde alla frequenza di 2.45 GHz, come dichiarato in precedenza.

Il campo elettromagnetico prodotto dal magnetron viene accoppiato ad una guida d'onda coassiale che lo trasmette nella camera di ionizzazione. Tale camera è costituita da una coppa di allumina del diametro di 52 mm che è circondata da un sistema di magneti raffreddati ad acqua che generano un campo di 82 mT, in grado di confinare elettroni al suo interno. Quest'ultimi, infatti, vengono accelerati attorno alle linee di campo muovendosi con una frequenza di ciclotrone caratteristica $\omega_{cycl} = \frac{eB}{m_0}$, quando la frequenza ciclotronica corrisponde alla frequenza delle microonde generate dal magnetron può avvenire un fenomeno di risonanza. In questa condizione è possibile accelerare gli elettroni presenti nella camera di ionizzazione che saranno in grado di ionizzare gli atomi di Argon, opportunamente inseriti in camera. In questo modo si creerà un processo a catena, in quanto gli atomi di Argon ionizzati genereranno degli elettroni che potranno essere a loro volta eccitati dalle microonde entranti, che porterà alla formazione di un plasma all'interno della camera di ionizzazione.

Gli ioni prodotti, infine, vengono estratti mediante un sistema di due griglie poste ad un potenziale elettrostatico variabile. La griglia interna polarizzata positivamente, detta "plasma grid", determina l'energia degli ioni mentre quella esterna, detta "extractor grid", viene posta ad un potenziale negativo rispetto alla "plasma grid". In questo modo gli ioni generati all'interno della camera di ionizzazione vengono accelerati verso la bocca del cannone e, quindi, all'interno della camera da vuoto e, nello specifico verso il portacampioni che sarà posto a massa.

All'interno del sistema da vuoto, inoltre, è presente un sistema utile a contrastare i fenomeni di caricamento elettrostatico che si possono verificare in seguito al bombardamento ionico. Tale apparato è costituito da un filamento di tungsteno dal diametro di 0,15 mm il quale, quando percorso da corrente, emette elettroni per effetto termoionico. In questo modo è possibile generare un fascio di elettroni che è in grado di neutralizzare la carica positiva dovuta alla presenza degli ioni di Argon generati dal cannone ionico. L'effettiva neutralizzazione del campione potrà essere verificata durante l'utilizzo del cannone ionico mediante l'ausilio di un elettrodo, menzionato in precedenza, isolato rispetto alla camera e montato sul portacampioni.

3.1.5 Camera di deposizione tramite RF sputtering

Questa camera è adibita alla deposizione di materiale mediante RF sputtering (tecnica presentata nel secondo capitolo) e contiene un sistema di pompaggio analogo al sistema da vuoto descritto in precedenza per la camera IBS. Sono, inoltre, presenti degli apparati per la misura di pressione e una microbilancia analoghi a quelli già presentati. Il manipolatore dotato di portacampioni permette invece di modificare solamente la distanza del campione dal target di materiale bombardato per la deposizione. All'interno della camera sono anche presenti due leak valve che permettono l'immissione controllata di due diversi gas durante la deposizione, nel mio lavoro di tesi ho usato Argon e Ossigeno, per esempio.

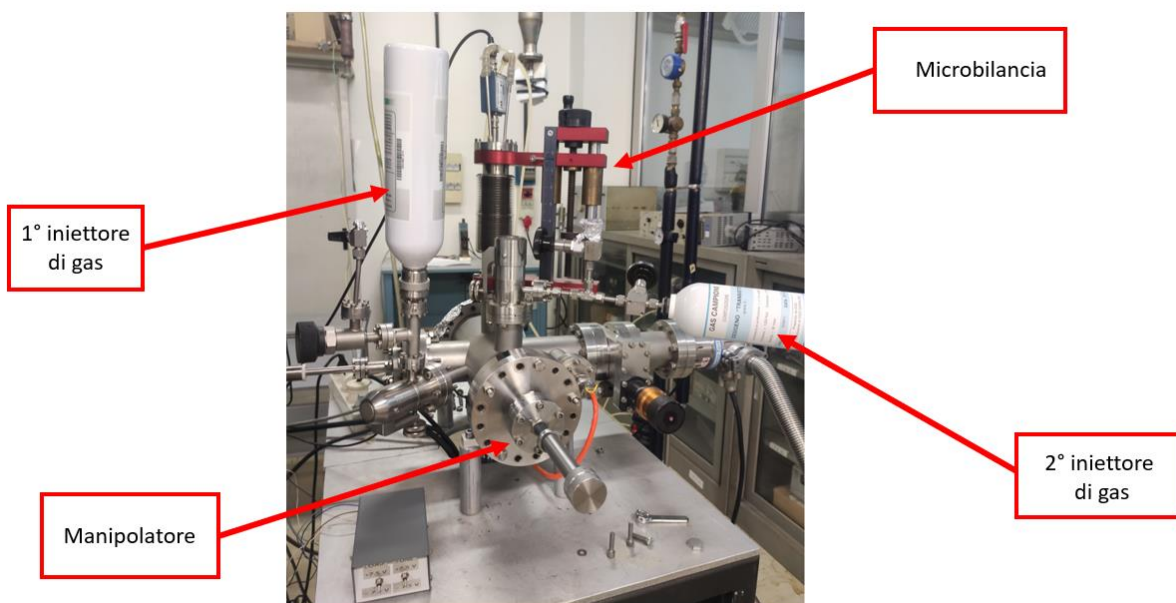


Figura 3.4 Fotografia dell'apparato per RF sputtering

In questa camera, riportata in figura 3.4, non è presente un cannone ionico e non sono presenti i crogiuoli che permettono la deposizione termica del materiale. Il portacampioni, inoltre, non dispone di un sistema di riscaldamento. E', però, collegato al bersaglio, composto del materiale che si vuole depositare, un generatore di tensione che opera nelle radiofrequenze a sua volta collegato ad un adattatore di impedenze che permette di ottimizzare il trasferimento di potenza dal generatore al campione durante la deposizione. Questo è l'apparato che permette di effettuare l'RF sputtering all'interno di questa camera.

3.2 Caratterizzazione ottica

La caratterizzazione ottica dei campioni è stata effettuata attraverso misure di trasmissione risolte spettralmente, realizzate principalmente *ex situ*, cioè al di fuori del sistema da vuoto. Come illuminazione si è usata una lampada combinata alogeno-deuterio in grado di operare dal Vicino Ultra Violetto al Vicino Infrarosso. La luce viene accoppiata mediante una fibra ottica ad una lente che riduce la divergenza del fascio in uscita, il quale è collegato ad un polarizzatore lineare. Il fascio così ottenuto attraversa il campione del quale si vuole ottenere lo spettro di trasmissione e ha il diametro delle dimensioni di un millimetro circa. In questo modo le informazioni relative allo spettro sono risolte spazialmente sulla scala millimetrica ma al contempo consentono di mediare eventuali inomogeneità sulla scala nano o micrometrica che possono essere presenti sul campione.

Dopo aver interagito con il campione il fascio luminoso viene raccolto da una seconda lente collimatrice che permette la focalizzazione su una fibra ottica collegata ad uno spettrometro a stato solido (OceanOptics HR400). Il segnale raccolto dallo spettrometro viene discriminato su un intervallo spettrale che va dai 300 ai 1100 nm ed infine, elaborato da un PC mediante il software SpectraSuite.

Sono state, inoltre, realizzate misure di trasmissione ottica con luce incidente ad angoli variabili, ruotando il campione rispetto all'illuminazione, e ponendo il campione all'interno di un mezzo differente rispetto all'aria, come, ad esempio, l'acqua. Per fare questo ho progettato e realizzato tramite stampa 3D un apparato in grado di reggere il campione all'interno di una cuvetta e di controllare la rotazione interno ad un asse verticale passante parallelamente alla superficie. In questo modo è stato possibile ruotare il campione variando l'angolo di incidenza del fascio luminoso durante l'acquisizione degli spettri ottici sia in aria, sia con la cuvetta riempita di liquidi differenti, cambiando l'indice di rifrazione del mezzo in cui è immerso il campione. Nella figura 3.5 è riportata una fotografia dell'apparato impiegato per effettuare questa tipologia di misure.

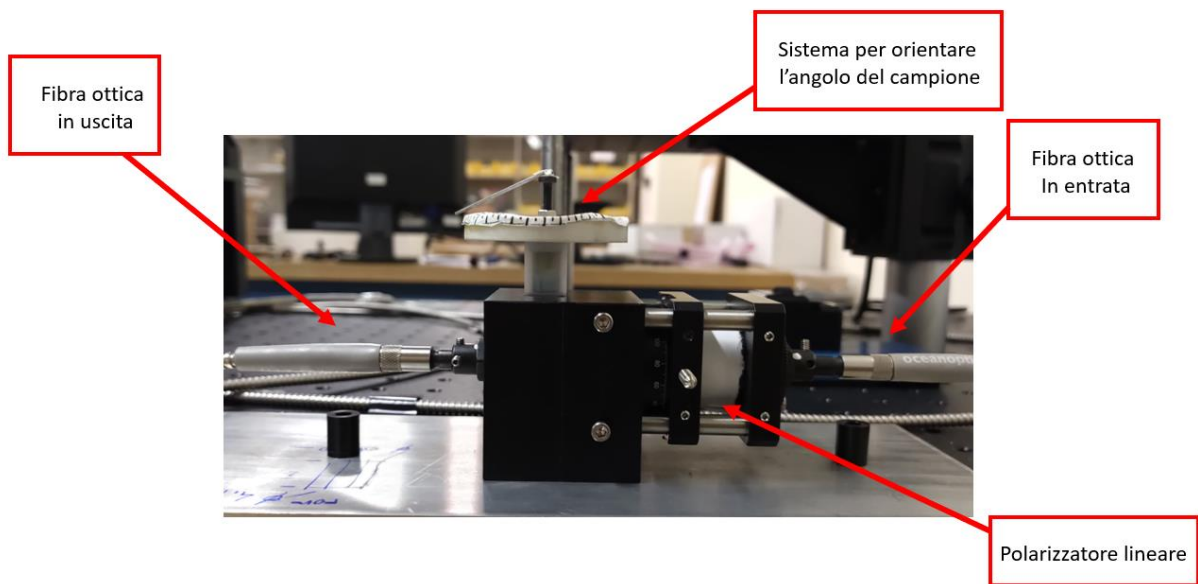


Figura 3.5 Sistema per l'acquisizione di spettri risolti in angolo e in liquido

Per ottenere la trasmittanza dei campioni nanostrutturati analizzati si sono misurati diversi spettri: lo spettro di trasmissione del campione privo di nanostrutture (R), il segnale di fondo in assenza di illuminazione (D), e lo spettro di trasmissione del campione completo (S). Si è quindi applicata la relazione:

$$T = \frac{S - D}{R - D}$$

Inoltre, sfruttando una sonda in fibra ottica coassiale in grado di trasmettere e ricevere un segnale luminoso, è stato anche possibile effettuare degli spettri di riflessione. Nello specifico la fibra impiegata è costituita da otto fibre laterali in grado di trasmettere l'illuminazione proveniente dalla lampada e da una fibra centrale di taglia maggiore in grado di raccogliere il segnale generato dalla riflessione con la superficie del campione e portarlo allo spettrometro. In questa tipologia di misura si è posto il campione su un supporto completamente assorbente in modo di minimizzare gli effetti di riflessione dovuti alle interfacce. Lo spettro di riflessione è stato ricavato in modo analogo a quello di trasmissione considerando, in questo caso, R come la riflessione del vetro non nanostrutturato, S la riflessione del vetro nanostrutturato e D il segnale misurato dall'apparato in assenza di illuminazione.

3.3 Caratterizzazione morfologica

La caratterizzazione della morfologia dei campioni si è eseguita mediante due tecniche differenti in grado di fornire informazioni diverse: la microscopia AFM e quella SEM

3.3.1 Microscopia AFM

La microscopia a forza atomica (AFM – Atomic Force Microscopy) consente di indagare con risoluzione nanometrica la topografia di una superficie. Questa tecnica risulta essere molto versatile in quanto può essere usata in condizioni ambientali, senza requisiti di conduttività del campione analizzato.

La superficie del campione viene sondata grazie all'azione di una punta microlavorata in silicio di circa 15 μm di lunghezza e il cui raggio di curvatura apicale è pari a circa 10-20 nm. La punta è fissata all'estremità libera di una microleva in silicio lunga circa 200 μm (cantilever). In corrispondenza della superficie planare del cantilever viene diretto un fascio laser, in modo che il fascio riflesso sia rivelato da un fotodiodo a quattro quadranti. All'equilibrio il fascio viene riflesso al centro del fotodiodo. Quando la punta interagisce con la superficie del campione il cantilever viene deflesso verticalmente e il fascio laser non viene più riflesso al centro del fotodiodo, in questo modo verrà generato un segnale elettrico correlato allo spostamento della punta. In tal modo piccole deflessioni della punta, dell'ordine del nanometro, vengono amplificate in riflessione sul fotodiodo, consentendo l'acquisizione del segnale topografico con altissima risoluzione.

Durante la misura il campione rimane fermo, mentre a spostarsi lungo gli assi X, Y e Z è la testa a cui è fissata la punta, sfruttando l'azione di micromotori piezoelettrici. La topografia della superficie del campione viene ricostruita attraverso il segnale che un sistema di feedback invia a un cristallo piezoelettrico che si deforma lungo l'asse Z, con lo scopo di mantenere costante la distanza fra punta e superficie. La forza di interazione fra punta e campione viene determinata dalla legge dell'elasticità riferite alle piccole deformazioni del cantilever in silicio; l'interazione fra la punta e il campione può essere schematizzata considerando il potenziale

di Lennard-Jones. In figura 3.6 è rappresentata una schematizzazione del potenziale dove sono indicate le regioni nel quale il microscopio opera nelle sue diverse modalità.

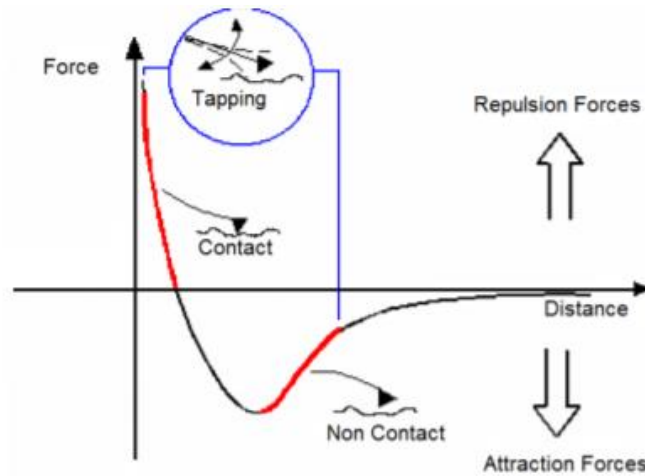


Figura 3.6 Rappresentazione del potenziale de Lennard-Jones e delle regioni in cui il microscopio AFM opera nelle sue modalità di funzionamento

Il microscopio AFM può operare principalmente in tre diverse modalità:

- Contatto (C-AFM): la punta si avvicina al campione fino a quando fra di essi non si ha una forza repulsiva (zona di contatto). Raggiunta questa condizione la distanza punta-superficie viene mantenuta costante grazie ad un sistema di feedback attraverso il quale si varia la quota Z del cantilever in base al segnale fornito dal fotodiodo. In questa modalità la corrente fornita al piezoelettrico che controlla la quota della leva fornirà l'informazione sulla morfologia del campione.
- Non contatto (NC-AFM): il cristallo piezoelettrico permette di far vibrare il cantilever ad una frequenza fissata, di poco superiore alla sua frequenza di risonanza (che tipicamente si trova fra i 100 e i 400 kHz). L'interazione tra la punta ed il campione, però, provoca una diminuzione della frequenza di risonanza, e di conseguenza dell'ampiezza di oscillazione. In questo caso un sistema di feedback varierà in modo adattivo l'altezza del cantilever in modo da mantenere l'ampiezza di oscillazione uguale al valore iniziale. Questa modalità riduce il contatto fra la punta e il campione permettendo di ridurre l'usura della punta dovuta al contatto con la superficie.
- Tapping (IC-AFM): in questa modalità il cantilever viene fatto oscillare dal cristallo piezoelettrico ad una frequenza leggermente inferiore a quella di risonanza. In questo caso l'interazione con il campione porta ad un incremento della frequenza di

oscillazione e, di conseguenza, ad un aumento dell'ampiezza. Questa ampiezza viene mantenuta costante nel momento in cui viene raggiunta una condizione di contatto intermittente fra punta e campione (IC- Intermittent Contact). Anche in questo caso tale condizione si mantiene mediante un sistema di feedback collegato al cristallo piezoelettrico.

Durante il mio lavoro ho usato unicamente la condizione di non contatto, poiché, i campioni analizzati presentavano delle strutture dal rapporto d'aspetto elevato. In questo modo è stato possibile non dover cambiare la punta del microscopio con eccessiva frequenza.

Nello specifico il microscopio AFM da me usato è stato il Mobile S della Nanosurf. Tale strumento può essere utilizzato con due diverse teste di scansione: una testa per scansioni su aree estese, meno sensibile, che però può scansionare aree fino a $110 \times 110 \mu\text{m}^2$; e una seconda testa con una risoluzione maggiore in grado, però, di scansionare aree non superiori a $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Il microscopio viene gestito dal software Nanosurf, mentre l'analisi delle immagini acquisite è stata svolta facendo uso del software open source WxSM.

3.3.2 Microscopia SEM

La caratterizzazione morfologica dei campioni è stata realizzata anche attraverso un microscopio a scansione elettronica (Scanning Electron Microscope - SEM). Nello specifico si è usato il modello SU3500 della Hitachi. Un microscopio elettronico sfrutta l'interazione fra un fascio elettronico e la superficie di un campione che viene da esso scansionata per ricavarne informazioni morfologiche e chimiche. Attraverso questa tipologia di strumenti si può arrivare ad un ingrandimento di 300000 volte, questo è possibile in quanto si sfruttano delle particelle sonda (elettroni) che hanno una lunghezza d'onda molto inferiore rispetto ad un microscopio ottico che sfrutta fotoni che si trovano nello spettro visibile.

Un SEM è composto da un cannone elettronico che, nel caso della macchina da me usata, produce elettroni mediante una sorgente di tipo termoionico. Tali elettroni vengono accelerati e collimati all'interno di una colonna attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche. Dopo aver attraversato la colonna, infine, arrivano sul campione bersaglio e, attraverso degli opportuni detector, vengono rilevati i segnali prodotti dall'interazione del fascio con il campione. Il SEM opera in condizioni di alto vuoto e la superficie scansionata deve essere

conduttiva in modo da poter evitare fenomeni di accumulo di carica attraverso la messa a terra del campione. E', inoltre, possibile operare in una modalit  a pressione variabile attraverso la quale si introduce dell'aria all'interno del microscopio. In questo modo si pu  scaricare i campioni meno conduttivi permettendo di scansionarli a discapito, per , della qualit  dell'immagine acquisita.

Sono principalmente due le tipologie di segnale che possono essere acquisite:

- **Elettroni retro-diffusi (Back-Scattered):** gli elettroni ad alta energia (maggiore di 50 eV) del fascio che urtano elasticamente con i nuclei e gli elettroni degli atomi della superficie del campione, tipicamente entro i primi 5 micrometri del suo spessore. La sezione d'urto, e di conseguenza il numero di elettroni retro-diffusi,   fortemente dipendente dal peso atomico dell'atomo urtato. Per questa ragione il segnale relativo agli elettroni retro-diffusi   particolarmente indicato per evidenziare il contrasto di materiali differenti che compongono il campione analizzato. In questo modo, oltre ad un'informazione di tipo topografico,   anche possibile ricavare delle informazioni chimiche qualitative.
- **Elettroni secondari:** attraverso urti di tipo anelastico con gli elettroni di valenza degli atomi del campione   possibile portare quest'ultimi ad abbandonare la superficie. Questi elettroni prendono il nome di elettroni secondari e sono dotati di una bassa energia (circa 50 eV). Il segnale relativo agli elettroni secondari   particolarmente indicato allo studio della morfologia della superficie del campione in quanto le interazioni che li generano avvengono solamente nei primi 100 nm dello spessore del campione.

3.4 Apparato per la misura delle propriet  fotocatalitiche dei campioni

Per concludere presento brevemente il prototipo di apparato messo a punto durante la mia tesi per il monitoraggio della fotodissociazione di molecole sonda (blu di metilene -MB) poste in prossimit  del campione. Per contenere la soluzione usata durante l'esposizione si sono impiegate delle cuvette di quarzo (riportate in figura 3.8a) di sezione quadrata con lato di 1

cm e un'altezza di 4,5 cm che garantiscono un assorbimento ottico basso e uniforme fino all'ultravioletto.

Nello specifico si sono illuminate due cuvette contenenti entrambe una soluzione di Blu di Metilene (MB); in una delle cuvette è stato inserito uno dei campioni nanostrutturati da me fabbricati mentre l'altra, contenete solamente la soluzione di MB, è stata usata come riferimento. Attraverso questo setup è stato possibile monitorare l'incremento del rate di fotodissociazione dovuto alla presenza del campione nella cuvetta. Tale misura rappresenta una misura indiretta della cattura di luce generata della nanostrutturazione e fornisce una stima delle proprietà fotocatalitiche del campione.

Una caratteristica fondamentale dell'apparato da me impiegato è quello di usare un'illuminazione monocromatica, in modo da permettere una caratterizzazione quantitativa delle proprietà fotocatalitiche dei campioni a varie lunghezze d'onda. Per ottenere questo obiettivo si è impiegato l'apparato riportato in figura 3.7.

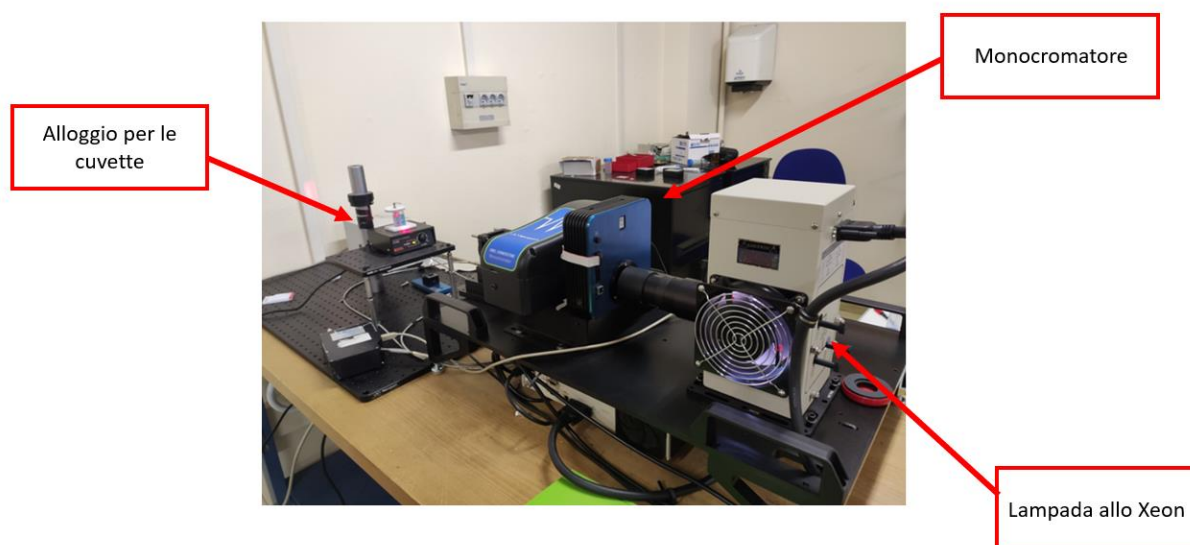


Figura 3.7 Fotografia dell'apparato di illuminazione

Come illuminazione si è usata una sorgente luminosa variabile Newport TLS130B-300X equipaggiata con una lampada allo Xenon da 300W e un monocromatore CS130B. Il fascio monocromatizzato (con una banda di ± 25 nm) passa, infine, attraverso un polarizzatore a griglia a banda passante larga della Thorlabs (WP25M-UB). Le cuvette vengono poste ad una distanza di 40 cm dalla flangia di uscita del fascio luminoso in modo da ottenere una

illuminazione omogenea. La densità di potenza che raggiunge effettivamente le cuvette viene misurata con un fotodiode al silicio Newport 818-UV connesso ad un misuratore calibrato Newport 1919-R. L'alimentazione della lampada è stata regolata in modo da avere sul campione una densità di potenza pari a 2 W cm^{-2} per le varie lunghezze d'onda usate. Le cuvette, infine, sono state poste sopra ad un agitatore magnetico in grado di movimentare un'ancoretta posta al loro interno. In questo modo la porzione di soluzione in diretto contatto con il campione è stata variata con costanza durante l'illuminazione. Inoltre, è stato sviluppato e realizzato mediante stampa 3D un sistema in grado di modificare l'angolo del campione rispetto all'illuminazione. Tale sistema è stato usato anche per acquisire gli spettri di trasmissione risolti in angolo dei quali ho parlato in precedenza. Di seguito si riporta una foto del sistema (figura 3.8 b).

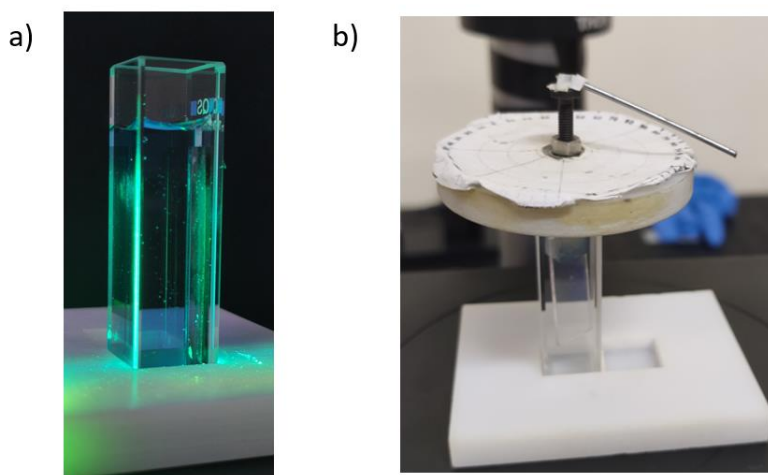


Figura 3.8 a) Cuvetta usata durante l'esposizione b) Apparato per la regolazione dell'angolo del campione all'interno della cuvette

Nell'apparato sperimentale adibito al monitoraggio del rate di fotodissociazione, oltre all'apparato per l'illuminazione del campione, è presente un sistema utile alla misura della trasmissione ottica della soluzione contenente le molecole MB campione. Questo sistema è analogo nel funzionamento a quello per la misura degli spettri di trasmissione riportato in figura 3.5. La misura della trasmissività della soluzione del colorante MB, come verrà descritto in dettaglio nel capitolo 4, è stata usata come misura indiretta della sua concentrazione per il monitoraggio del rate di fotodissociazione.

4 Amplificazione della raccolta di luce indotta da matrici di nanoantenne d'oro

In questo capitolo analizzerò le proprietà ottiche e morfologiche dei substrati nanostrutturati realizzati mediante auto-organizzazione indotta da ioni (IBS), come descritto nel capitolo 2. Sui substrati in vetro sfaccettato è stato depositato dell'oro ad angoli radenti in modo da formare una matrice di nanofili che supportano risonanze plasmoniche localizzate. Di questi campioni determinerò in modo indiretto l'efficienza di cattura della luce indotta dalla nanostrutturazione mediante la misura della fotodissociazione di molecole sonda impiegando l'apparato descritto nel capitolo 3. Quest'ultima tipologia di misura è di particolare rilievo in quanto permetterà di determinare come ottimizzare la fabbricazione del campione in modo da massimizzare le sue proprietà fotocatalitiche ed individuare come i processi associati alla risonanza plasmonica contribuiscano alla dissociazione della molecola di prova (blu di metilene MB).

I campioni sono supportati su substrati di vetro nanostrutturato mediante il processo IBS descritto in precedenza. Nello specifico per la realizzazione dei campioni si sono usati dei vetri di tipo soda-lime (2x2x0,1 cm) che sono stati irraggiati mediante un fascio ionico defoccheggiato costituito da ioni di Argon con energia di 800 eV ed un angolo di incidenza di 30° rispetto alla normale della superficie. Il vetro, inoltre, è stato riscaldato a 500 °C in modo da poter attivare appieno l'instabilità di wrinkling¹⁵ generata dall'interazione del fascio ionico con il vetro. Utilizzando questi parametri è stato possibile ottenere delle corrugazioni dall'elevato rapporto d'aspetto e da un profilo a dente di sega con pendenze delle faccette ben definite. Dopo aver caratterizzato i substrati così fabbricati è stato depositato termicamente dell'oro ad angoli radenti in modo da confinare le nanostrisce metalliche sulle faccette illuminate dalla sorgente metallica.

Nello specifico si sono realizzati tre campioni sotto diverse condizioni di deposizione (angolo di deposizione e dose), ottenendo in questo modo nanofili di diversa sezione e di conseguenza una differente risonanza plasmonica. I campioni sono stati impiegati come fotocatalizzatori rispetto alla reazione di fotodissociazione di una molecola di prova (MB). Attraverso l'utilizzo

di una sorgente di illuminazione monocromatizzata, descritta nel terzo capitolo, è stato possibile stabilire la correlazione che sussiste fra la risonanza plasmonica e lo spettro di trasmissione della soluzione di MB. In questo modo si è potuto ottimizzare la fabbricazione di dispositivi plasmonici in vista di applicazioni di tipo fotocatalitico. Infine, si è eseguito uno studio qualitativo su quali fenomeni associati alla risonanza plasmonica contribuiscano in modo prevalente alla fotodissociazione del MB.

Al processo di fotodissociazione del MB possono contribuire sia gli elettroni caldi che l'effetto di amplificazione di campo locale generati dalla risonanza plasmonica. Gli elettroni caldi possono interagire in modo diretto con la molecola di MB andando ad occupare il suo livello LUMO²⁸ portandola in uno stato eccitato che può decadere nei suoi prodotti di reazione. Gli elettroni, inoltre, possono interagire con la soluzione andando a creare dei gruppi radicali OH* che, interagendo con il MB, possono portare al suo decadimento³⁷. Il contributo di amplificazione del campo locale, invece, è particolarmente efficace quando la risonanza plasmonica viene eccitata a lunghezze d'onda per le quali il MB risulta essere otticamente attivo. Nello specifico il MB risulta avere un minimo di trasmissione a 660 nm e per questa lunghezza d'onda subisce in modo spontaneo un effetto di fotodissociazione diretta. Quando l'amplificazione di campo locale dovuta ai plasmoni è centrata a questa lunghezza d'onda si ha che la risonanza plasmonica è particolarmente efficace nella dissociazione del MB.

4.1 Caratterizzazione morfologica dei campioni

Per prima cosa i template realizzati mediante IBS sono stati caratterizzati morfologicamente attraverso l'impiego della microscopia AFM. Nello specifico è stato usato il microscopio Nanosurf S Mobile in modalità di non contatto. Attraverso questa tecnica è stato possibile caratterizzare in modo preciso la morfologia delle corrugazioni e la dispersione in taglia di quest'ultime.

Mediante questa tipologia di caratterizzazione è stato possibile regolare in modo opportuno i parametri di deposizione dell'oro. In seguito alla deposizione, infine, si sono caratterizzati gli array di nanofili d'oro fabbricati mediante microscopia SEM, nello specifico si è impiegato l'Hitachi VP-SEM SU3500 con una fonte di emissione elettronica di tipo termoionico e si è

usato il segnale prodotto dagli elettroni retro-diffusi. In questo modo è stato possibile verificare l'effettiva formazione dei nanofili d'oro e il loro confinamento spaziale.

4.1.1 Caratterizzazione AFM

Attraverso la microscopia AFM è stato possibile verificare in modo preciso la morfologia dei campioni (figura 4.1a). In primo luogo, si è analizzato il profilo delle corrugazioni, verificando che esse assumono qualitativamente un profilo a dente di sega asimmetrico (figura 4.1b) ed effettuando una derivata dell'immagine AFM si è ottenuta la loro pendenza (figura 4.1b).

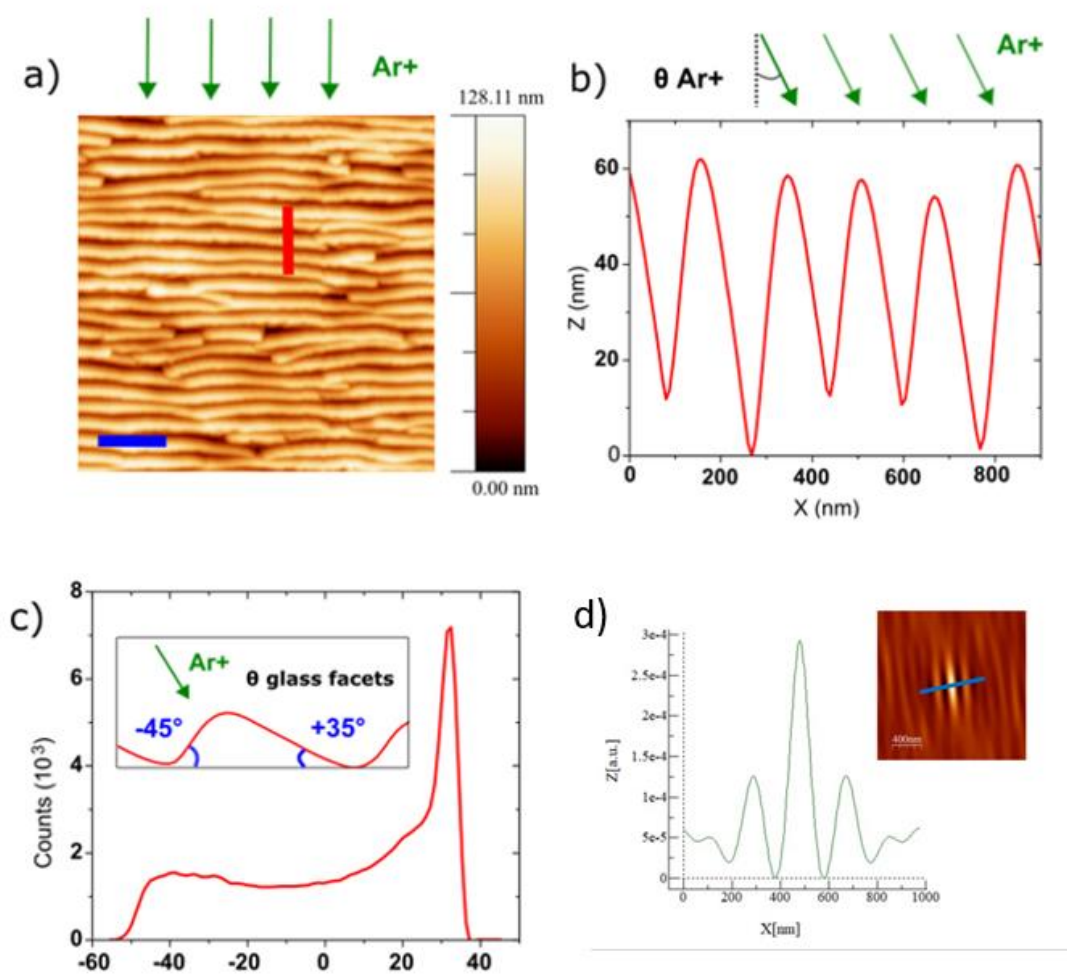


Figura 4.1 a) immagine AFM del template di vetro nanostrutturato in cui la barra blu corrisponde ad 800 nm b) profilo di linea dell'immagine AFM effettuata lungo la linea rossa nel pannello a) c) Istogramma delle pendenze delle corrugazioni, nell'inserto è rappresentata l'incidenza del fascio ionico rispetto alle corrugazioni. d) Profilo di linea dell'autocorrelazione effettuata lungo la linea blu nell'inserto.

Tramite una analisi statistica della derivata numerica dell'immagine AFM si è quindi ottenuto un istogramma della distribuzione delle pendenze locali (Figura 4.1c). Nello specifico si osserva

un picco ben definito a $+35^\circ$ ed un secondo picco più disperso a -45° , generato dall'interazione diretta con il fascio ionico.

Infine, per caratterizzare la periodicità delle corrugazioni superficiali, si è eseguita un'analisi statistica tramite autocorrelazione bidimensionale dell'immagine AFM (riportata nel riquadro di figura 4.1d). La distanza tra il picco centrale ed il picco del 1° ordine consente di ricavare una periodicità di circa 200 ± 5 nm, dove l'errore è stato stimato uguale al raggio di curvatura della punta AFM usata. La dispersione in taglia delle strutture auto-organizzate non è trascurabile come evidenziato dal forte decadimento in intensità dei picchi di ordine superiore. L'analisi del profilo di linea delle immagini AFM (figura 4.1b) consente inoltre di caratterizzare in modo preciso il profilo verticale delle corrugazioni. Essere risultano avere un'altezza media di circa 60 ± 10 nm ed un profilo a dente di sega che forma due angoli con la normale di -45° e 35° .

La conoscenza di queste informazioni è essenziale per ottimizzare i parametri di deposizione dell'oro ed ottenere dei nanofili che possiedono una sezione dal rapporto d'aspetto desiderato. In questo modo è possibile ottenere un buon controllo sulla lunghezza d'onda per la quale si ha la risonanza plasmonica.

4.1.2 Caratterizzazione SEM

In seguito alla deposizione dell'oro la morfologia dei nanofili fabbricati è stata verificata mediante l'utilizzo della microscopia SEM. Nello specifico si è considerato il segnale degli elettroni retro-diffusi (Back-Scattered).

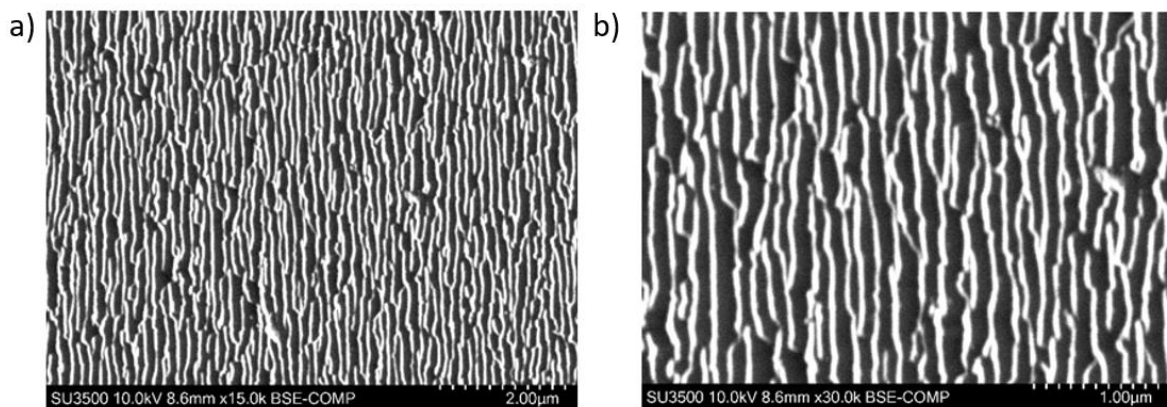


Figura 4.2 Immagini SEM ottenute dal segnale degli elettroni retro-diffusi con un ingrandimento $\times 15K$ in a) e $\times 30k$ in b)

Nelle immagini (figura 4.2) si riportano due ingrandimenti di un campione nel quale l'oro è stato depositato sulle facce con pendenza maggiore (-45°). È possibile verificare che la taglia laterale dei nanofili è uniforme e che il metallo ricopre le faccette di supporto con continuità lungo l'asse longitudinale.

Tagliando in modo opportuno il campione, ortogonalmente all'orientazione dei nanofili, è stato possibile osservare in modo diretto la sezione dei nanofili depositati sulle corrugazioni come riportato in Figura 4.3. In questo caso si mostra un campione per il quale l'oro è stato depositato sulla faccia più ampia e di pendenza minore (35°) ed al contempo si conferma che le corrugazioni del substrato di vetro hanno un profilo a dente di sega, come già evidenziato dalle immagini AFM. Dall'immagine è possibile identificare il profilo delle strisce d'oro nelle regioni con maggior contrasto evidenziando che lo spessore è uniforme.

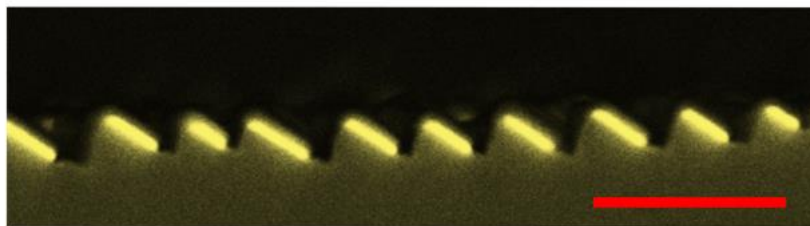


Figura 4.3 Immagine SEM della cross-section dei nanofili d'oro in cui la barra rossa corrisponde a 600nm. I colori dell'immagine sono stati modificati.

4.2 Caratterizzazione ottica

Dopo aver eseguito la caratterizzazione morfologica si è eseguita una caratterizzazione di tipo ottico. Nello specifico si sono acquisiti degli spettri di trasmissione sfruttando l'apparato sperimentale descritto nel capitolo 3. Lo spot dell'illuminazione impiegato aveva un diametro di circa 1 mm, in questo modo è stato possibile ottenere lo spettro di trasmissione relativo ad un'area macroscopica del campione, mediando, così gli eventuali difetti locali presenti.

4.2.1 Caratterizzazione del modo plasmonico

Per caratterizzare il modo plasmonico si sono acquisiti differenti spettri ottici in estinzione usando una sorgente di illuminazione polarizzata linearmente. I due modi di polarizzazione, schematizzati in figura 4.4b, sono il modo TM (per il quale l'orientazione della componente elettrica del fascio luminoso è perpendicolare alle nanostrutture) e il modo TE (in cui il campo

elettrico è parallelo alle nanostrutture). L'impiego di una luce polarizzata linearmente è necessario in quanto le nanostrutture metalliche sono anisotrope e supportano l'eccitazione del modo localizzato plasmonico solamente per la polarizzazione TM.

Si sono inoltre acquisiti spettri in posizioni differenti del campione, schematizzate in figura 4.4d, in modo da verificare l'omogeneità del processo di nanofabbricazione. Si ha, infatti, che la dose ionica che interagisce con la superficie del campione durante il processo di fabbricazione, e di conseguenza la sua morfologia finale, può variare leggermente. Questo porta alla formazione di nanofili dalla sezione differente e, quindi, con una risonanza plasmonica centrata ad una lunghezza d'onda diversa. Analogamente la dose di oro presenta delle fluttuazioni locali che si riflettono in una variazione dello spessore dei fili.

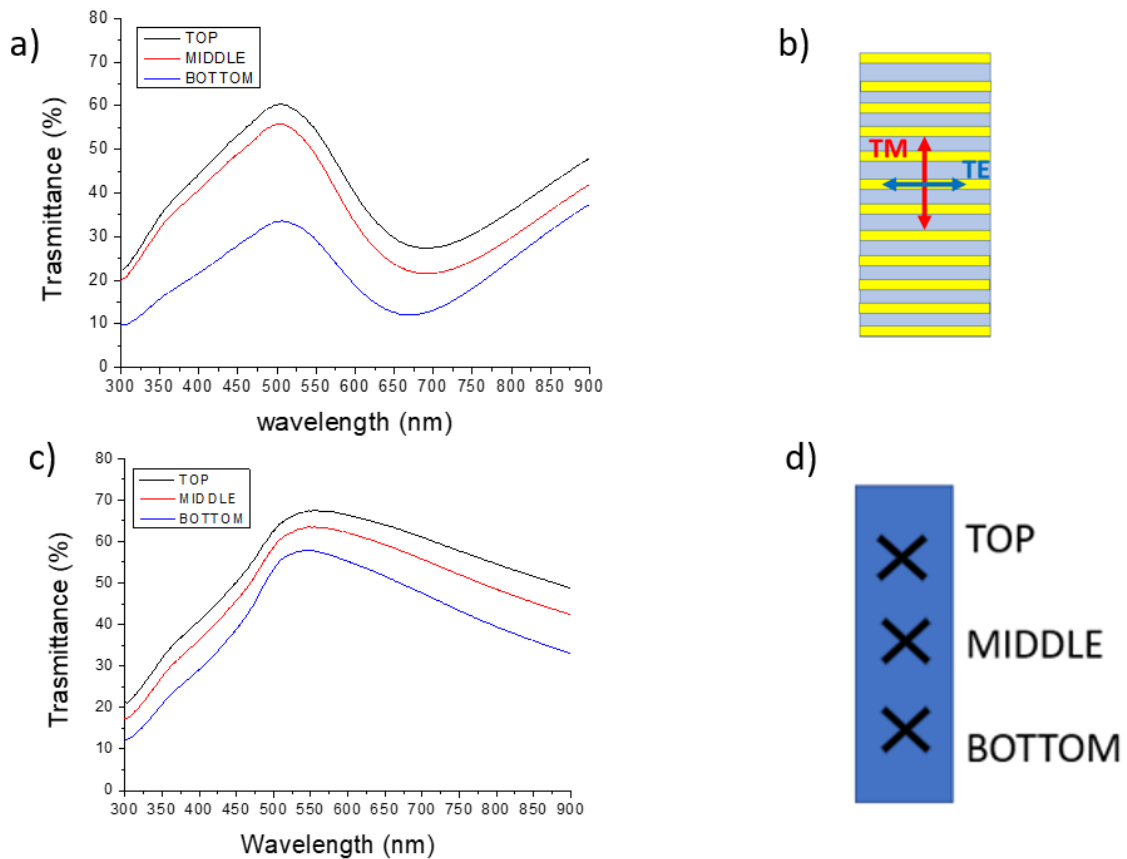


Figura 4.4 a) spettro ottico in polarizzazione TM c) spettro ottico in polarizzazione TE b) schema della polarizzazione del campo elettrico rispetto alle nanostrutture d) schema delle regioni in cui sono stati effettuati gli spettri

Nelle immagini 4.4 sono riportati gli spettri relativi alla polarizzazione TE e TM (riquadri a e c). Nello specifico gli spettri sono stati acquisiti in aria e si osserva una variazione degli spettri misurati nelle varie regioni del campione (schematizzate nel riquadro d). Per tener conto della

variabilità morfologica del campione da qui in avanti si considereranno gli spettri ottenuti effettuando una media degli spettri misurati nei punti riportati in figura 4.4d.

Dagli spettri riportati si può notare che, come atteso, la risonanza plasmonica (minimo di estinzione a 650 nm) è osservabile solamente per una polarizzazione TM e presenta uno spettro di estinzione spettralmente disperso (FWHM intorno ai 200 nm). Questo fatto è dovuto alla dispersione in taglia delle singole nanoantenne auto-organizzate che contribuiscono in modo incoerente allo spettro complessivo (broadening inomogeneo).

Infine, si è misurato uno spettro del campione immerso in acqua (Figura 4.5, spettro rosso). In questo caso si è osservato uno spostamento della risonanza plasmonica verso il rosso pari a circa 40 nm. Si ha, infatti, che il minimo di estinzione passa da 650 nm a circa 690 nm. Questo fatto è ben supportato dalla teoria della risonanza plasmonica (Capitolo 1) in quanto la lunghezza d'onda per la quale si ha il modo plasmonico risulta essere dipendente dall'indice di rifrazione del mezzo nel quale la nanoparticella metallica è immersa.

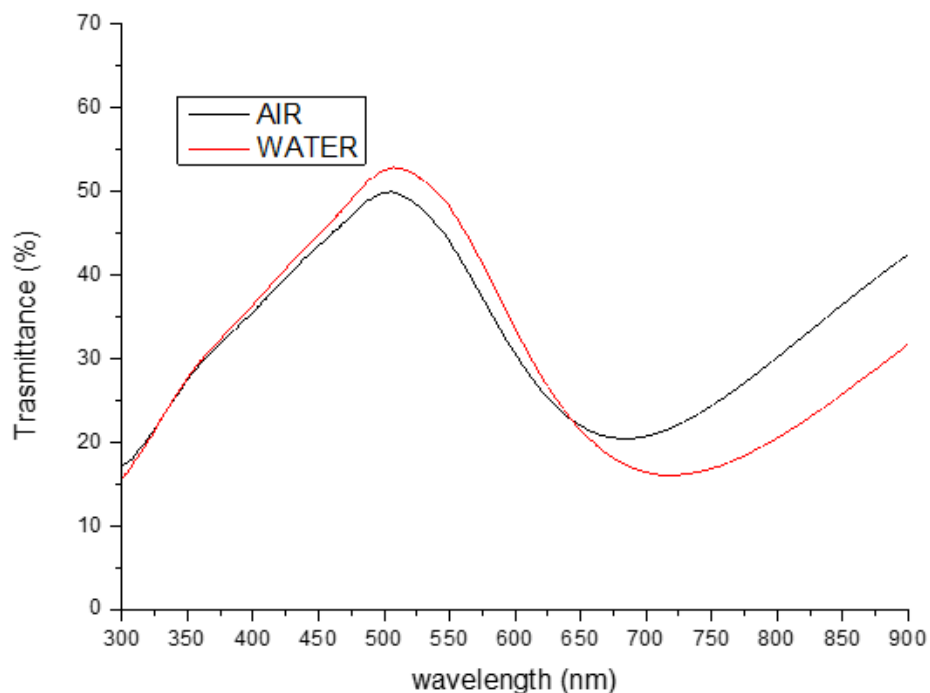


Figura 4.5 Spettro ottico in trasmissione per il campione plasmonico posto in aria (linea nera) e in acqua (linea rossa)

La condizione per la quale si è misurato lo spettro riportato è analoga a quella che si avrà durante l'esposizione atta a verificare le proprietà fotocatalitiche del campione, in quanto si

userà una soluzione di MB a bassa concentrazione e, quindi con indice di rifrazione prossimo a quello dell'acqua.

4.2.2 Caratterizzazione ottica dei campioni realizzati

Sono stati realizzati tre campioni con nanoantenne di sezione differente (schematizzati in figura 4.6 d,e,f), a cui conseguentemente corrisponde lunghezza d'onda di risonanza plasmonica diversa:

- Il campione A è stato realizzato depositando l'oro lungo la faccia del substrato con inclinazione di 35°. Nello specifico lo spessore (h) delle strisce depositate è di 22 nm, mentre la loro larghezza media (w) è di circa 100 nm. In questo modo è stato possibile ottenere un rapporto di aspetto ($AR=h/w$) di 0,22. Per questa configurazione si ha un picco di trasmissione a 690 nm.
- Il campione B è stato depositato con la stessa geometria del campione, ma risulta essere più sottile ($h=12$ nm) in questo modo si ha $AR=0,12$. Per questo campione la risonanza plasmonica risulta essere a 820 nm.
- In campione C è stato realizzato depositando l'oro sulle facce con inclinazione di -45°. Le strutture realizzate in questo modo presentano una larghezza media di 80 nm e uno spessore di 45 nm. Ne segue un rapporto d'aspetto $AR=0,56$ e di conseguenza una risonanza plasmonica più vicina all'ultravioletto rispetto alle configurazioni precedenti, centrata a 560 nm.

In figura 4.6 a,b,c sono riportati gli spettri di estinzione relativi ai campioni elencati in precedenza. Trascurando il termine di riflessione, lo spettro di estinzione può essere ricavato a partire dallo spettro di trasmissione attraverso la seguente relazione:

$$E = 1 - T$$

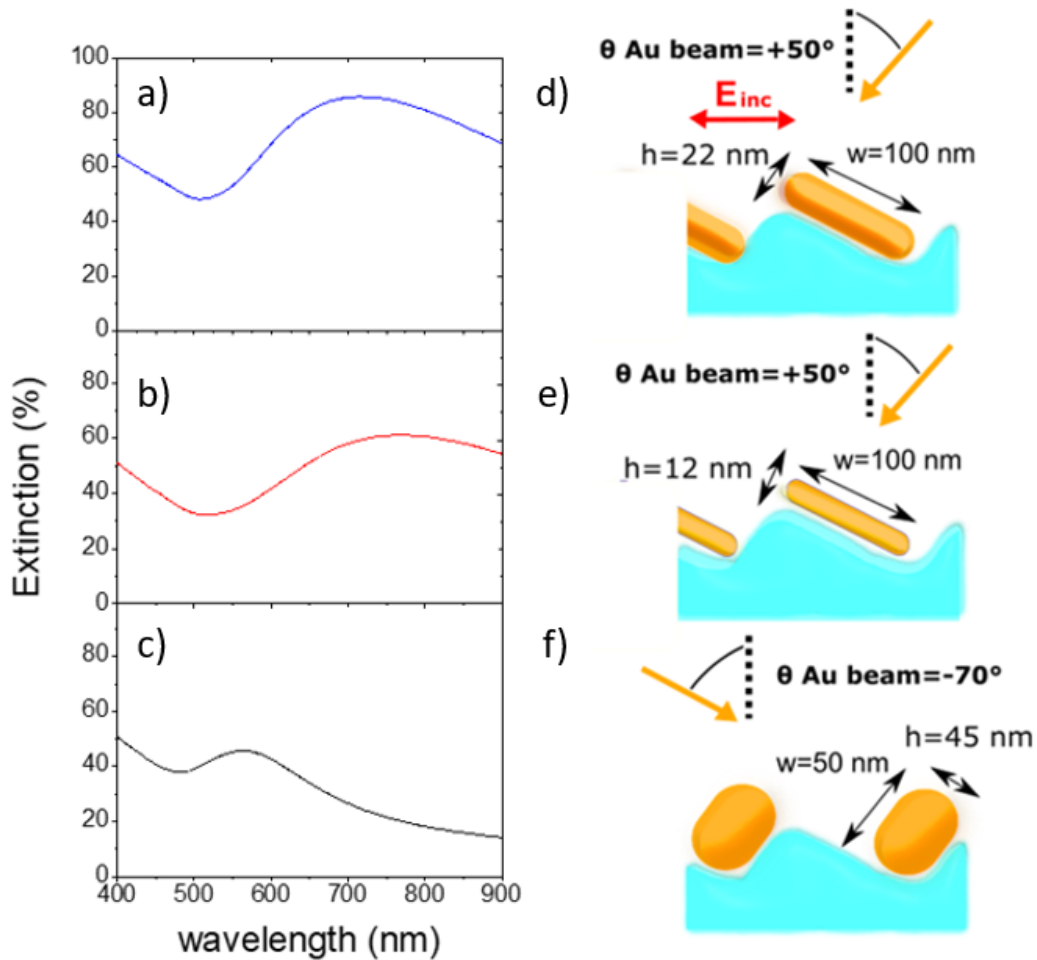


Figura 4.6 a,b,c) Spettri di estinzioni rispettivamente dei campioni A, B e C d,e,f) Schematizzazione dell'angolo di deposizione d'oro per le diverse configurazioni e rappresentazione grafica della sezione dei nanofili

4.3 Fotodissociazione del Blu di Metilene: analisi dei dati

I campioni descritti e caratterizzati in precedenza, dopo essere stati opportunamente tagliati, sono stati inseriti in una cuvetta contenente una soluzione di MB di $1,3 \times 10^{-5}$ M. Essi sono stati illuminati mediante una lampada allo Xeon opportunamente monocromatizzata (i dettagli riguardo all'apparato sperimentale sono riportati nel capitolo 3). L'illuminazione è stata polarizzata linearmente lungo il modo TM, in modo da eccitare solamente il modo plasmonico localizzato del campione. Alle diverse lunghezze d'onda analizzate, inoltre, si è mantenuto un flusso di potenza costante di 2 mW cm^{-2} , misurato in corrispondenza della parete della cuvetta, in cui è stato posto il campione, più vicina all'illuminazione. Tale potenza corrisponde

ad una concentrazione dello spettro solare pari a $C=0,1$ (considerando come riferimento uno spettro AM1,5G). Per avere un riferimento con il quale confrontare l'attività dovuta al campione, inoltre, durante una singola illuminazione si sono impiegate due cuvette; una contenente la soluzione di MB e il campione ed una seconda contenente la sola soluzione di MB.

Al fine di ottenere un'illuminazione più omogenea nelle due cuvette durante l'esposizione, la loro posizione è stata invertita ad intervalli regolari di mezz'ora. Inoltre, la soluzione all'interno delle cuvette è stata movimentata utilizzando un'ancoretta azionata da un agitatore magnetico eliminando in questo modo eventuali gradienti di concentrazione della soluzione durante l'esposizione.

La misura della trasmittività ottica della soluzione è stata funzionale alla misura della concentrazione della soluzione. Si ha, infatti, che la trasmittività di una soluzione è legata alla concentrazione della stessa mediante la relazione di Beer-Lambert:

$$T = e^{-\alpha x}$$

Dove α è il coefficiente di assorbimento e risulta essere uguale a $C \cdot \epsilon$ con C la concentrazione e ϵ l'assorbanza molare che risulta essere pari a $7,5 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

A partire dalla trasmittività di una soluzione, inoltre, è possibile definire la sua assorbanza nel seguente modo:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Tale parametro è utile in quanto risulta dipendere linearmente dalla concentrazione (C) della soluzione nel seguente modo:

$$A = \epsilon * l * C$$

Dove l è il cammino ottico della luce all'interno della soluzione e ϵ è l'assorbanza molare.

4.3.1 Costante cinetica associata alla fotodissociazione del MB

Conoscendo la variazione della concentrazione del tempo è stato possibile ricavare la costante cinetica della reazione associata alla fotodissociazione del MB.

Si definisce come velocità media di reazione (tasso o rate in inglese) il rapporto tra la concentrazione di una soluzione e l'intervallo di tempo in cui questa variazione è avvenuta. Passando a variazioni temporali infinitesime si può definire il tasso di reazione nel seguente modo³⁸:

$$\frac{d[A]}{dt} = -v$$

Si noti che nella formula è stato inserito un meno nella velocità in quanto si considera la diminuzione della concentrazione delle molecole di MB dovuta alla fotodissociazione.

La velocità di scomparsa di un reagente per una generica reazione monocomponente di ordine n dipende dalla concentrazione del reagente nel seguente modo:

$$v = -k[A]^n$$

Dalla formula precedente si ha che l'ordine di reazione corrisponde all'esponente della concentrazione. Nel caso della fotodissociazione del MB si ha una reazione monocomponente del primo ordine, questo fatto può essere compreso intuitivamente considerando che il tasso a cui si dissocia il reagente è linearmente legato alla concentrazione di reagente presente.

Considerando una reazione del primo ordine e risolvendo l'equazione differenziale associata si ottiene la seguente dipendenza temporale per la concentrazione:

$$[A] = [A_0]e^{-kt}$$

Dove $[A_0]$ rappresenta la concentrazione iniziale della soluzione e k la costante cinetica. Quest'ultimo parametro è fondamentale per l'analisi delle proprietà fotocatalitiche dei campioni, in quanto consente di quantificare in modo diretto l'incremento del rate di fotodissociazione dovuto alla presenza del campione in soluzione.

Nel caso in cui si considerino le fasi iniziali del processo di fotodissociazione della molecola, inoltre, è possibile fare un'approssimazione lineare per la formula della variazione della concentrazione:

$$[A] = [A_0](1 - kt)$$

Il fatto di illuminare sia una cuvetta contenente solo la soluzione di MB che una cuvetta contenente la soluzione e il campione nanostrutturato ha permesso di determinare la costante cinetica dovuta alla sola illuminazione (k_0) e all'effetto combinato dell'illuminazione e del campione (k_{tot}).

Le due costanti cinetiche così ricavate hanno permesso di ricavare una costante cinetica dovuta unicamente all'attività del campione e, quindi, direttamente legata alla sua capacità fotocatalitica. Si suppone, infatti, che l'effetto dell'illuminazione diretta della soluzione e quello dovuto al campione si sommino. Questo fatto è ragionevole in quanto l'effetto di campo prossimo e quello dovuto all'iniezione di elettroni caldi generati dall'illuminazione del campione sono efficaci solamente in una regione di poche centinaia di nanometri, mentre la restante parte del volume viene illuminata normalmente senza risentire della presenza del campione.

Per determinare l'effetto di fotodissociazione netto dovuto al campione si è quindi sottratta alla costante cinetica complessiva k_{tot} a quella della cuvetta di riferimento k_0 secondo la seguente formula:

$$\Delta k = k_{tot} - k_0$$

4.4 Esperimenti di fotodissociazione

In questo paragrafo si riportano i risultati ottenuti illuminando i campioni A, B e C a diverse lunghezze d'onda. Uno dei risultati principali di questi esperimenti consiste nella dimostrazione dell'esistenza di una correlazione fra il tasso di fotodissociazione e la posizione spettrale relativa del picco di assorbimento plasmonico e del picco di assorbimento ottico del MB. Per quantificare meglio la relazione fra queste due quantità si è definito un integrale di convoluzione ottenuto come prodotto numerico fra lo spettro di estinzione dei nanofili metallici e quello del MB nel range spettrale in cui si è effettuata l'illuminazione. Questo parametro può essere espresso nel seguente modo:

$$\frac{1}{\lambda_a - \lambda_b} \int_{\lambda_b}^{\lambda_a} E_s(l) dl \int_{\lambda_b}^{\lambda_a} E_{MB}(l) dl$$

Dove per “ $E_s(l)$ ” e “ $E_{MB}(l)$ ” si intendono gli spettri di estinzione del campione nanostrutturato e della soluzione di MB, ricavati empiricamente negli esperimenti. Per λ_a e λ_b , invece, si intendono gli estremi del range di lunghezze d’onda con le quali si illumina la soluzione durante l’esposizione, in quanto la luce risulta essere monocromatizzata su una banda di ampiezza di ± 25 nm. Per un’illuminazione di 660 nm, ad esempio, si ha $\lambda_a = 685$ nm e $\lambda_b = 635$ nm. Questo è un parametro utile a identificare quanto la risonanza plasmonica è accoppiata all’assorbimento ottico della molecola per una data illuminazione.

Per meglio caratterizzare le proprietà fotocatalitiche dei campioni si sono, inoltre, effettuate due ulteriori tipologie di esposizioni. Nella prima si è variata la potenza di illuminazione per verificare se la termalizzazione dei plasmoni costituisca un contributo rilevante nel processo di fotodissociazione. Nella seconda si sono ricoperti i nanofili d’oro con uno strato dielettrico (TiO_2) di differenti spessori per disaccoppiare la soluzione MB dai nanofili d’oro con un divario di spessore crescente. In questo modo è stato possibile valutare meglio il contributo dell’amplificazione di campo locale nel processo di dissociazione del MB. In entrambi queste serie di dati è stato impiegato il campione A, in quanto, come si vedrà in seguito, è il campione che possiede le proprietà fotocatalitiche più marcate.

4.4.1 Andamento con la potenza

Come prima serie di dati riporto un'analisi delle costanti cinetiche ottenute mediante differenti esposizioni effettuate con una potenza di illuminazione crescente. Questi dati sono particolarmente interessanti per comprendere meglio i meccanismi che portano un campione che presenta risonanza plasmonica ad avere delle proprietà fotocatalitiche. Nello specifico si è impiegato il campione A con un'illuminazione centrata a 680 nm. In figura 4.7 è riportato l'andamento della costante cinetica, normalizzata rispetto al valore più elevato ottenuto, al variare della densità di potenza dell'illuminazione

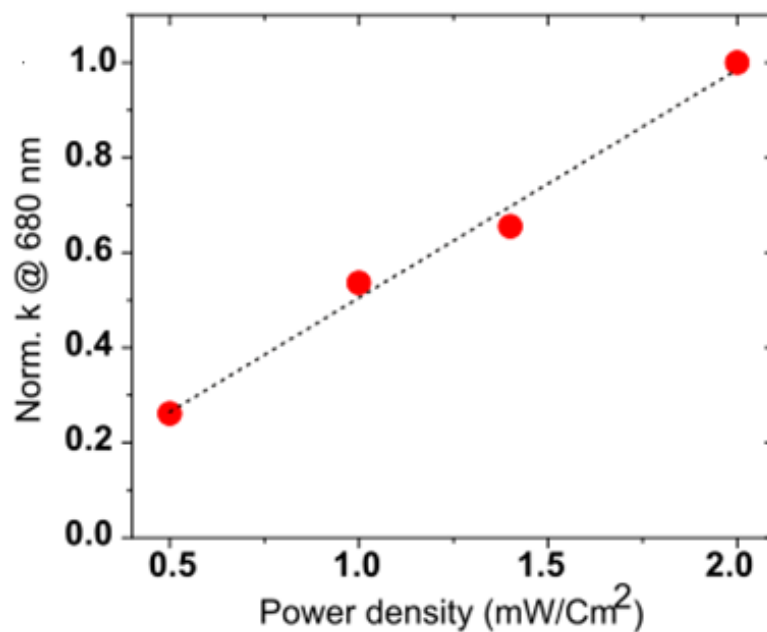


Figura 4.7 Costanti cinetiche, normalizzate al valore più elevato misurate, riportate in funzione della densità di potenza incidente

Il fatto che l'andamento sia lineare suggerisce che l'effetto fotocatalitico del campione è principalmente dovuto ad effetti non termici. In quanto la costante cinetica di una reazione rispetta la legge di Arrhenius, riportata in seguito:

$$k = e^{\frac{-E_a}{k_B T}}$$

Come si può vedere in questa relazione la costante cinetica della relazione dipende in modo esponenziale dalla temperatura. L'andamento lineare osservato, quindi, porta ad escludere che la termalizzazione della risonanza plasmonica determini un incremento significativo del rate di fotodissociazione. In conclusione, gli effetti di tipo fotocatalitico dei campioni che

verranno riportanti in seguito sono da attribuirsi unicamente all'incremento di campo locale e all'iniezione di elettroni caldi in soluzione.

4.4.2 Campione A

Come prima serie di esposizioni riporto quelle relative al campione A, cioè il campione che presenta una risonanza a 690 nm. Tale campione risulta essere particolarmente interessante perché presenta la risonanza plasmonica in prossimità del picco di assorbimento del MB, di conseguenza l'effetto di dissociazione dovuto all'incremento di campo locale della risonanza plasmonica è particolarmente efficiente. In figura 4.8a sono graficati gli spettri di estinzione del campione A (curva rossa continua) e del MB (curva blu tratteggiata). Sono, inoltre, raffigurati dei riquadri colorati che rappresentano gli intervalli spettrali nei quali si sono effettuate le esposizioni.

In figura 4.8b sono rappresentati le costanti cinetiche nette misurate alle diverse lunghezze d'onda di illuminazione alle quali è stata sottratta la costante cinetica relativa alla soluzione di MB non contenente il campione. Inoltre, per tener conto dell'assorbimento ottico dovuto al MB, le costanti cinetiche riportate sono state normalizzate dividendole per la potenza che effettivamente raggiunge il campione, ottenuta sfruttando la legge di Beer-Lambert

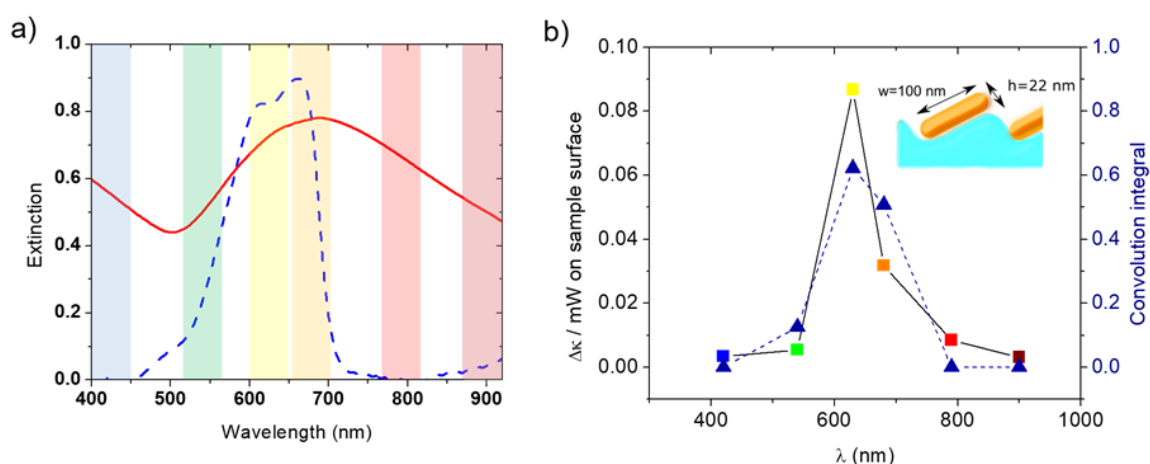


Figura 4.8 a) spettro di estinzione del campione A (linea rossa continua) e del MB (linea blu tratteggiata). I rettangoli colorati rappresentano gli intervalli di lunghezza d'onda in cui si sono effettuate le esposizioni. b) I quadrati colorati rappresentano la costante cinetica misurata a varie lunghezze d'onda normalizzata rispetto alla potenza effettivamente incidente sul campione, i triangoli blu rappresentano il valore dell'integrale di convoluzione per le varie illuminazioni usate.

Nella stessa figura sono anche riportati i valori dell'integrale di convoluzione (triangoli blu), definito in precedenza.

Si nota che per valori elevati dell'integrale di convoluzione corrispondono valori maggiori della costante cinetica della reazione (Δk), associati all'incremento dell'attività di fotodissociazione. Questo incremento, come si mostrerà in seguito, è principalmente dovuto all'effetto di field enhancement. Anche per valori nulli di correlazione, però, si osservano dei Δk diversi da 0, in questo caso l'attività fotocatalitica del campione è principalmente dovuta all'iniezione degli elettroni caldi all'interno della soluzione.

4.4.3 Campioni B e C

Per confermare la correlazione fra l'integrale di convoluzione e l'incremento del rate di fotodissociazione si sono effettuate delle esposizioni analoghe con i campioni B e C in quanto presentano la risonanza plasmonica a lunghezze d'onda differenti rispetto al campione A e in particolare in regioni spettrali per cui l'autoassorbimento del MB diventa trascurabile; il campione B a 820 nm, mentre il campione C a 560 nm. Utilizzando questi campioni è stato possibile analizzare più nel dettaglio il contributo alla fotodissociazione dovuto all'iniezione degli elettroni caldi in soluzione. Di seguito, in figura 4.9, sono riportati dei grafici relativi agli spettri in estinzione dei campioni usati e contenenti le costanti cinetiche misurate alle varie lunghezze d'onda per le quali si sono effettuate le esposizioni.

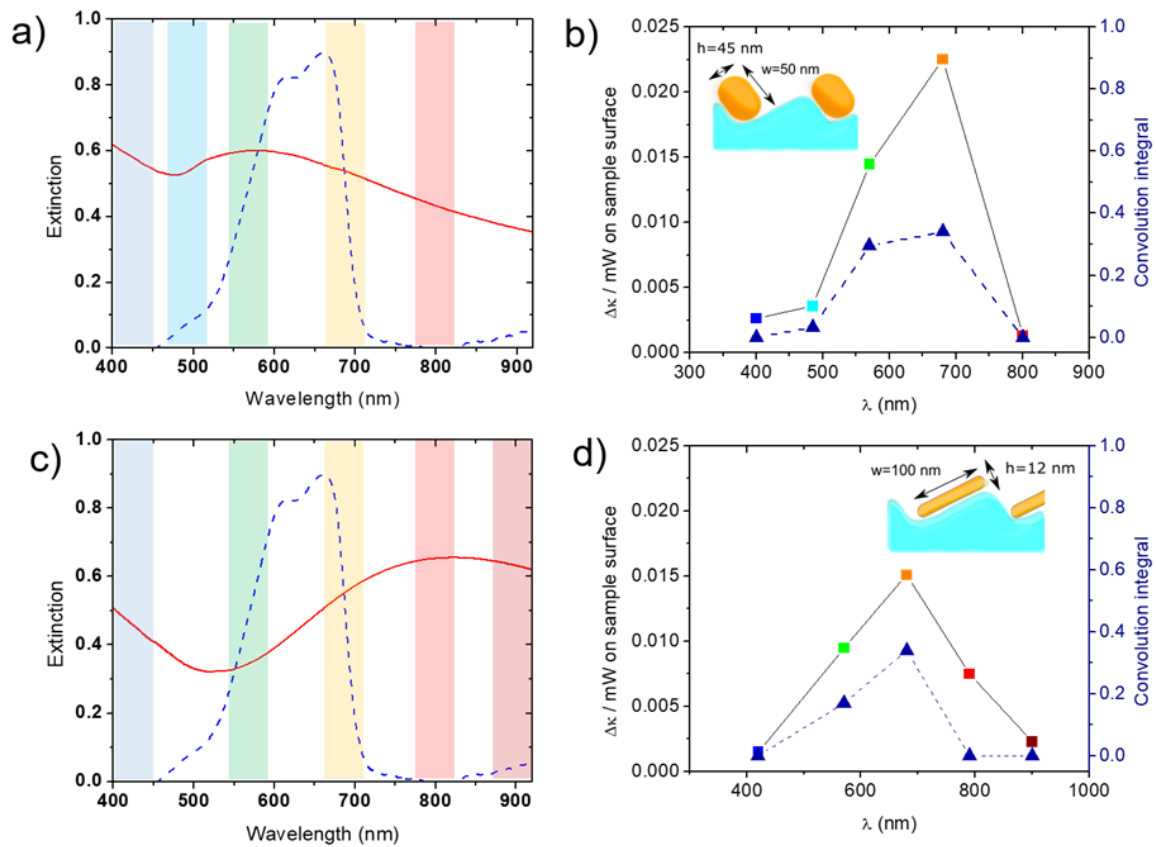


Figura 4.9 a,c) spettro di estinzione del campione B,C (linea rossa continua) e del MB (linea blu tratteggiata). I rettangoli colorati rappresentano gli intervalli di lunghezza d'onda in cui si sono effettuate le esposizioni. b,d) I quadrati colorati rappresentano la costante cinetica misurata a varie lunghezze d'onda normalizzata rispetto alla potenza effettivamente incidente sul campione, i triangoli blu rappresentano il valore dell'integrale di convoluzione per le varie illuminazioni usate.

Per il campione B (figura 4.9 a,b) si osserva un andamento analogo al campione A. Si continua ad osservare una correzione fra l'attività fotocatalitica, rappresentata dal parametro Δk e l'integrale di convoluzione. È interessante notare che il massimo valore del parametro Δk è ridotto di un quarto rispetto a quanto osservato per il campione A, questo fatto è dovuto ad un detuning della risonanza plasmonica rispetto al picco di assorbimento ottico del MB.

Per il campione C (figura 4.9 c,d) il picco plasmonico è nettamente spostato rispetto alla transizione di assorbimento dell'MB ma, nonostante ciò, si continua a notare una correlazione fra l'integrale di convoluzione e il valore di Δk . In corrispondenza del picco plasmonico a 800 nm, però, si ha un valore di Δk non nullo, nonostante l'integrale di convoluzione lo sia. Il suo valore, tuttavia, è significativamente più basso di quanto osservato nei campioni A e B.

Questo fatto evidenzia che il contributo degli elettroni caldi plasmonici non è trascurabile nel meccanismo di fotodissociazione. Il massimo valore di $\Delta\kappa$ si ha comunque per una lunghezza d'onda di illuminazione pari a 690 nm, cioè il valore per il quale l'integrale di convoluzione è massimo. Tale lunghezza d'onda, però, risulta essere distante dal minimo dell'eccitazione plasmonica. Questo fatto mette in evidenza il ruolo primario svolto dall'amplificazione di campo locale.

4.4.4 Valutazione dell'effetto fotocatalitico dovuto all'amplificazione di campo locale

Per analizzare in modo più sistematico il contributo dell'effetto di amplificazione di campo locale nella fotodissociazione del MB si sono effettuate una serie di illuminazioni del campione A a lunghezza d'onda fissata a 660 nm, cioè nella condizione per la quale l'integrale di convoluzione è massimo. In questa serie di esposizioni il campione è stato ricoperto con uno strato di dielettrico (TiO_2) di spessore crescente. Il layer dielettrico è stato depositato mediante RF sputtering (tecnica illustrata nel capitolo 3) impiegando nella camera da vuoto una miscela, opportunamente calibrata, di Argon ed Ossigeno, in modo da ottenere uno strato di TiO_2 dalla stechiometria corretta.

In questo modo lo strato dielettrico ha svolto il ruolo di spaziatore in grado di allontanare la superficie attiva dalla soluzione. Lo spessore di partenza è stato di 3 nm, tale da permettere di trascurare l'iniezione di elettroni caldi attraverso lo strato³⁹ e valutare solamente il contributo dovuto all'effetto di amplificazione del campo locale. Si può assumere, infatti, che gli elettroni caldi si ricombinino completamente all'interno del dielettrico prima di riuscire a raggiungere la soluzione acquosa.

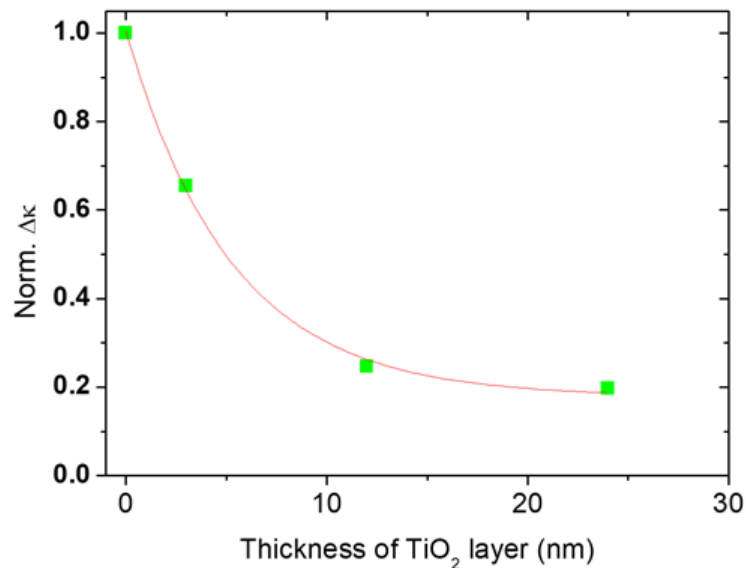


Figura 4.10 Andamento della costante cinetica, normalizzata al valore massimo misurato, in funzione dello spessore dello strato di TiO₂ depositato

Come si può vedere dalla figura 4.10 si ha un decadimento esponenziale dell'attività fotocatalitica del campione all'aumentare dello spessore del dielettrico depositato che è compatibile con l'andamento teorico del campo locale generato dai plasmoni. Da questa serie di dati, quindi, l'attività fotocatalitica del campione sembra essere dovuta principalmente al decadimento radiativo della risonanza plasmonica. Il contributo non radiativo che porta all'emissione di elettroni caldi, però, non è trascurabile in questo processo. Nei campioni B e C, infatti, anche in corrispondenza di un valore dell'integrale di correlazione quasi nullo, si sono osservati degli effetti fotocatalitici dovuti all'iniezione di elettroni caldi in soluzione.

4.5 Conclusioni

In questo capitolo si è ottimizzato il processo di fabbricazione di un sistema nanostrutturato basato su un processo di tipo auto-organizzato in grado di presentare un fenomeno di risonanza plasmonica. I processi fabbricativi impiegati rendono questa piattaforma scalabile e a basso costo, quindi, ideale per una sua possibile implementazione all'interno di dispositivi commerciali.

Nello specifico i campioni da me realizzati consistono in una matrice di nanofili d'oro fabbricata su un substrato di vetro di tipo soda lime. Per determinare l'effettiva

funzionalizzazione della superficie, oltre ad impiegare delle tradizionali tecniche di caratterizzazione ottica e morfologica, si sono utilizzati i campioni realizzati all'interno di un processo di fotodissociazione di una tinta colorata (MB). Questa applicazione, oltre ad essere un metodo per la caratterizzazione indiretta della cattura e conversione di luce da parte di una superficie nanostrutturata, ha anche delle applicazioni di grande interesse come, per esempio, la purificazione dell'acqua e la produzione di idrogeno attraverso un processo di dissociazione dell'acqua.

Nel corso del mio lavoro si sono realizzati tre campioni (A, B e C) con una diversa risonanza plasmonica a prova della versatilità del sistema di fabbricazione impiegato. Di questi campioni si è verificata l'efficacia della nanostrutturazione nell'indurre un effetto di cattura di luce. Sfruttando un'illuminazione monocromatizzata nel processo di fotodissociazione del MB, inoltre, è stato possibile determinare con precisione la relazione che sussiste fra lo spettro di trasmissione della risonanza plasmonica e quello del MB. In questo modo si è compreso come ottimizzare la risonanza plasmonica al fine di massimizzare l'attività fotocatalitica associata ad essa.

Con delle ulteriori esposizioni si è compreso in modo più approfondito come la risonanza plasmonica contribuisca al processo di fotodissociazione. Per prima cosa variando la potenza di illuminazione e osservando un incremento lineare dell'attività fotocatalitica del campione si è potuto escludere un contributo significativo dovuto alla termalizzazione della risonanza. Attraverso un'applicazione di uno spaziatore dielettrico (TiO_2) di spessore crescente, infine, si è potuto concludere che, in condizioni di sovrapposizione del minimo di trasmissione plasmonico e quello del MB, il contributo maggiore al processo di fotodissociazione deriva dall'amplificazione di campo locale. Quando non è soddisfatta questa corrispondenza, invece, sono gli elettroni caldi prodotti dal decadimento della risonanza plasmonica a fornire il contributo dominante.

5 Cattura di luce in film ultrasottili tramite nanostrutture dielettriche periodiche

Nel capitolo 4 si è studiata la possibilità di indurre effetti di cattura di luce funzionalizzando la superficie del materiale con nanoparticelle (nanoantenne) metalliche caratterizzate da una risonanza plasmonica localizzata. In questo capitolo descriverò invece la possibilità di sviluppare tecniche per incrementare l'interazione radiazione-materia in film assorbitori ultrasottili sfruttando l'accoppiamento ad un substrato dielettrico opportunamente nanostrutturato al fine di manipolare e ridirezionare il flusso luminoso parallelamente alla superficie.

Come per le soluzioni di tipo plasmonico descritta nel capitolo precedente, l'approccio di nanofabbricazione che ho sviluppato è pensato per realizzare le nanostrutture su superfici estese (scala del cm^2) ed è scalabile in impianti di tipo industriale in vista di una possibile implementazione in applicazioni realistiche che richiedano l'amplificazione della cattura di luce in dispositivi a film ultrasottili. Nel mio lavoro ho scelto di studiare un prototipo di assorbitore a film sottile basato su uno strato di pochi nanometri di MoS_2 amorfo. Questo materiale, appartenente alla famiglia dei dicalcogenuri dei metalli di transizione, infatti, risulta essere un materiale particolarmente interessante per applicazioni optoelettroniche, in particolare nella sua fase cristallina e nel regime di spessori ultrasottili. Una delle caratteristiche di maggior interesse di questo materiale risiede nel fatto che ha un comportamento da semiconduttore⁴⁰ a gap indiretto (gap 1,3 eV) quando si trova in regime di bulk o di multi-layer, mentre quando lo spessore è ridotto fino al singolo strato atomico, i.e. monolayer bidimensionale (2D), si ha una modifica della struttura a bande che diventa a gap diretto ed aumenta fino a 1,9 eV⁴¹. Questo materiale ha inoltre un'elevata costante dielettrica⁴² (indice di rifrazione maggiore di 3 e coefficiente di estinzione più grande di 1 per lunghezze d'onda nello spettro visibile) da cui ne consegue un elevato assorbimento luminoso⁴³ anche in regime di film ultra-sottile (a titolo di esempio in un singolo strato atomico di MoS_2 si ha assorbimento di luce visibile dell'ordine del 10%). Si evidenzia inoltre che film ultrasottili di MoS_2 , sia in stato cristallino che in stato amorfo/nanocristallino risultano avere delle interessanti proprietà fotocatalitiche^{44,21}

Per le caratteristiche che ho riportato il MoS₂ risulta essere un materiale particolarmente interessante quale prototipo su cui applicare e testare nuove metodologie di “light harvesting” in grado di aumentare l’efficienza complessiva nelle applicazioni di conversione della luce basate su materiali a film sottile.

Nell’approccio da me seguito lo strato attivo di MoS₂ è stato depositato conformemente alla superficie dielettrica nanostrutturata, divenendo esso stesso l’elemento ottico attivo per la cattura della luce. Le soluzioni di questo tipo rientrano all’interno della cosiddetta “flat optics¹⁰” in quanto sono in grado di indurre fenomeni di cattura di luce con elementi caratterizzati da spessore ultrasottile e dimensioni molto inferiori rispetto alla lunghezza d’onda della luce incidente. Questa caratteristica risulta essere cruciale e rende queste tecniche più efficienti rispetto alle soluzioni tradizionali per la cattura di luce in applicazioni a film ultrasottili. Quest’ultime, infatti, si basano sull’ottica geometrica, sfruttando degli elementi di taglia sub-millimetrica e micrometrica, incompatibili con i film ultrasottili.

Nel seguito del capitolo descriverò dapprima la crescita dei film assorbitori di MoS₂ su substrati dielettrici planari, la loro caratterizzazione tramite spettroscopia ottica in estinzione e spettroscopia vibrazionale Raman, nonché la caratterizzazione della fotodissociazione delle molecole sonda MB al fine di ottenere un riferimento con cui confrontare la bontà delle soluzioni di light trapping ottenute sui substrati nanostrutturati. Successivamente caratterizzerò otticamente e morfologicamente i substrati dielettrici nanostrutturati e periodici realizzati tramite litografia interferenziale. Per concludere esporrò i risultati degli esperimenti di fotodissociazione, volti a quantificare l’incremento della cattura di luce indotto dai processi di nanofabbricazione.

5.1 Crescita e caratterizzazione di assorbitori ultrasottili a base di MoS₂

In questa sezione descrivo la crescita e caratterizzazione dei film sottili attivi di MoS₂ depositati mediante RF sputtering in una configurazione planare su substrati lisci. Nello specifico si sono verificate le proprietà morfologiche e di assorbimento ottico al crescere dello spessore del film depositato. Inoltre, si è caratterizzata la configurazione ordinata del MoS₂ in fase

cristallina bi-dimensionale, ottenuta mediante un processo di sulfurizzazione. Di essa si sono verificate le proprietà mediante spettroscopia ottica e Raman. Per concludere si è caratterizzata le proprietà di fotoconversione dei film planari cresciuti attraverso esperimenti di fotodissociazione già descritti nel quarto capitolo. In questo modo si è potuto ottenere un riferimento per verificare l'efficacia delle tecniche di cattura di luce.

5.1.1 Assorbimento ottico in film di MoS₂ planari a spessore variabile

Per prima cosa si sono caratterizzate le proprietà ottiche dei campioni sui quali è stato depositato un film planare di MoS₂ di spessore crescente sulla scala dei nanometri. Per valutare l'assorbimento effettivo del film si sono misurati degli spettri di trasmissione e di riflessione, impiegando l'apparato descritto nel terzo capitolo, e, trascurando la componente diffusa della luce incidente, si è assunto che l'assorbanza del film di MoS₂ sia uguale a:

$$A = 1 - R - T$$

Dove A è l'assorbanza, R è la riflettanza e T è la trasmittanza.

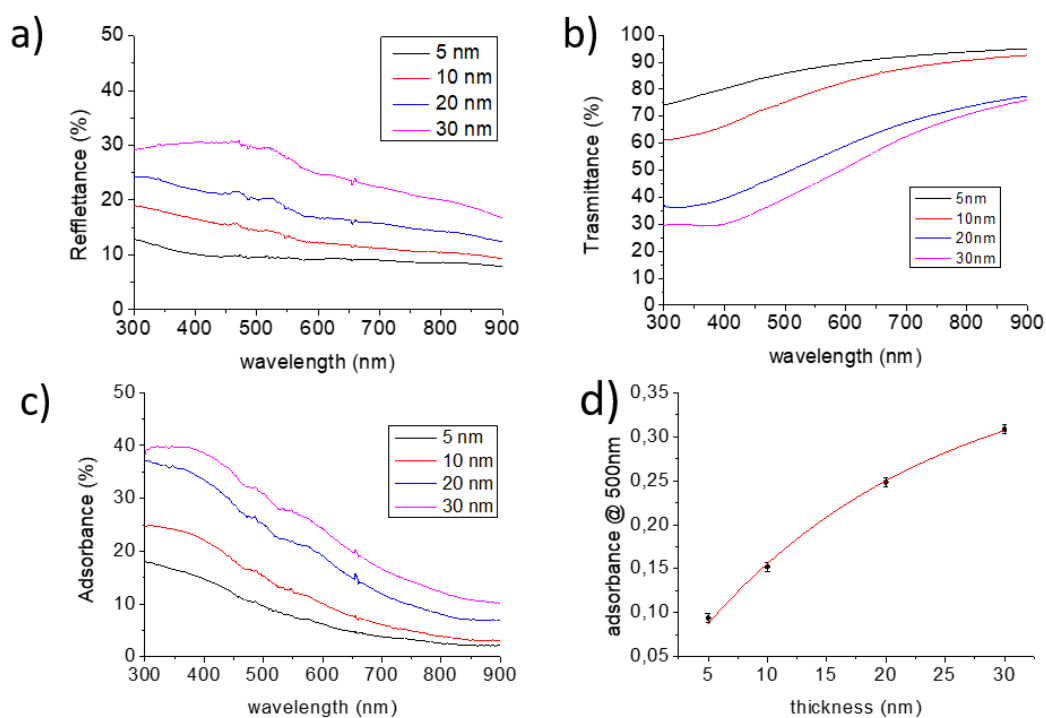


Figura 5.1 a) spettri di riflessione a spessore crescente b) spettri di trasmissione a spessore crescente c) spettri di assorbimento a spessore crescente d) valori di assorbimento del film a 500 nm in funzione dello spessore.

Dagli spettri misurati nel Visibile e nel Vicino Infrarosso si può osservare che l'assorbimento dei film aumenta all'aumentare dello spessore del film (figura 5.1c). Per quanto riguarda la riflettanza (figura 5.1a) si osserva un incremento all'aumentare dello spessore depositato in quanto l'indice di rifrazione efficace dell'interfaccia del campione aumenta all'aumentare dello spessore del film depositato (il MoS₂ ha indice di rifrazione maggiore di quello del vetro). Si osserva corrispondentemente un andamento opposto per la trasmittanza (estinzione) dei campioni (figura 5.1b) a cui contribuisce anche l'assorbimento diretto nel film.

L'andamento dell'assorbanza al variare dello spessore depositato (figura 5.1d) per spessori del film intorno a 30 nm comincia ad evidenziare la tendenza a saturare. Tale andamento è in accordo con la legge di Beer-Lambert ed è ben descritto dalla relazione $A \propto 1 - e^{-\alpha d}$ dove il valore empirico del coefficiente di assorbimento α corrisponde ad un ordine di grandezza pari a 10^5 cm^{-1} . Allo scopo di rimanere in un regime di film ultrasottili, nel seguito l'analisi relativa alle proprietà dei film al variare dello spessore depositato si è limitata agli spessori di 5, 10, 20 e 30 nm riportati in figura 5.1.

5.1.2 Caratterizzazione morfologica dei film

I campioni depositati sono stati caratterizzati attraverso la microscopia AFM (figura 5.2), in modo da indagare in modo quantitativo la loro morfologia.

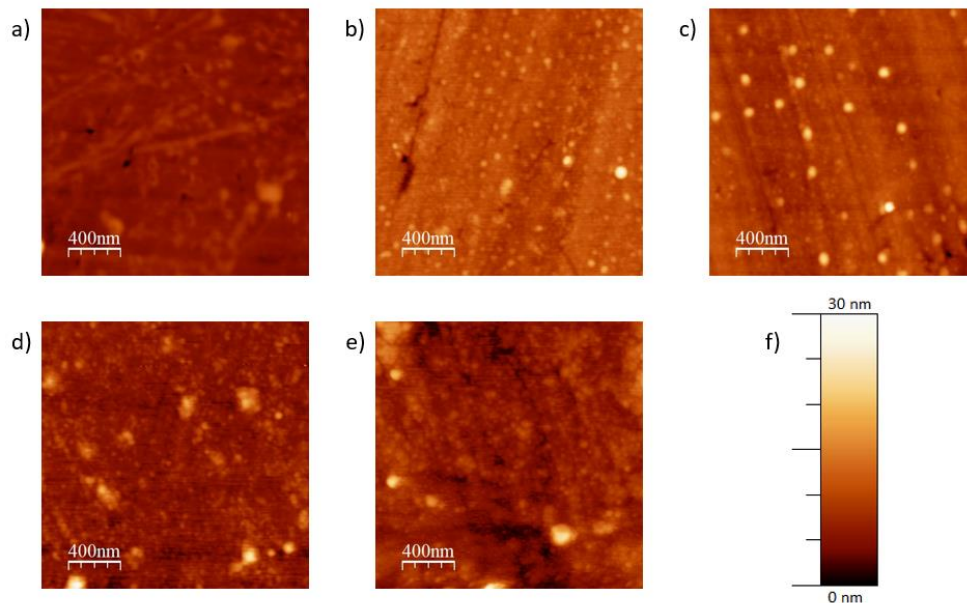


Figura 5.2 a,b,c,d,e) immagini AFM relative a spessori di MoS₂ depositati rispettivamente di 2, 5, 10, 20 nm f) scala di colori relativa all'altezza dei punti relativi alle immagini.

In particolare, si è caratterizzata la rugosità media relativa ai vari film realizzati con spessore crescente. Per descrivere questa proprietà si è usato il parametro rugosità RMS (Root Mean Square Roughness). Tale parametro rappresenta la media quadratica dei valori di altezza dei vari punti della mappa bidimensionale della superficie. Questo parametro è, quindi, indicativo della rugosità statistica di una superficie. Per una mappa di valori discreti, quale l'immagine AFM, il parametro RMS può essere definito come:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i,j} x_{i,j}^2}$$

Dove i e j sono gli indici di riga e di colonna e n è il numero totale di pixel dell'immagine.

Il valore della rugosità RMS è un parametro importante quando si vuole descrivere la funzionalizzazione di una superficie nanostrutturata. Questo parametro, infatti è strettamente legato alla superficie reale del substrato misurata dal microscopio AFM. Quando

si parla di film utilizzati in applicazioni fotocatalitiche questo risulta essere un parametro fondamentale per l'ottimizzazione della superficie.

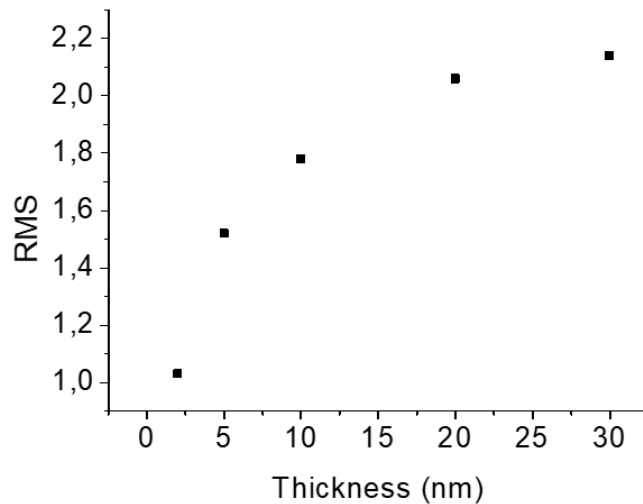


Figura 5.3 Andamento del parametro RMS in funzione dello spessore del film depositato

In figura 5.3 riporto un grafico che evidenzia in modo riassuntivo i valori RMS ricavati per spessori crescenti del film. Dal grafico si può notare che il valore della rugosità superficiale aumenta in modo monotono e con un andamento di tipo sublineare al crescere dello spessore del film depositato.

5.1.3 Sulfurizzazione di film di MoS₂ amorfo

I film di MoS₂ sinora descritti, ottenuti tramite deposizione fuori equilibrio indotta dal processo di sputtering RF, crescono in fase amorfa/nanocristallina e priva di ordinamento atomico su scala mesoscopica. Per indurre la ricristallizzazione del materiale è possibile sottoporre il film ad un processo di sulfurizzazione a temperature elevate (circa 700 °C) in un'atmosfera ricca di zolfo utilizzando un forno tubolare a ciclo chiuso in gas inerte (Ar). Aumentando la temperatura del film, infatti, si aumenta la mobilità degli atomi che lo compongono e, ponendolo in un'atmosfera ricca di zolfo, è possibile compensare la perdita di zolfo (per sublimazione) mantenendo la stechiometria corretta del materiale. Attraverso questo trattamento si può dunque ottimizzare la qualità dei film inducendo una transizione da un film amorfo/nanocristallino ad un film con un ordinamento cristallino corrispondente alla fase semiconduttrice ordinata 2H del MoS₂⁴⁵.

Per verificare l'efficacia del processo di ricristallizzazione si sono effettuate misure di spettroscopia Raman ed ottica in trasmissione. Quando il MoS₂ si trova nella fase 2H, infatti, presenta delle caratteristiche modulazioni spettrali che consentono di identificarlo in modo univoco. Di seguito (Figura 5.4a) sono riportati i grafici relativi agli spettri ottici in estinzione prima e dopo la sulfurizzazione di un film dello spessore di 10 nm. In figura 5.4b è invece riportato lo spettro Raman in seguito alla sulfurizzazione. Lo spettro del film di MoS₂ amorfo pre-sulfurizzazione non è riportato poiché non presenta transizioni vibrazionali rilevanti rispetto al fondo.

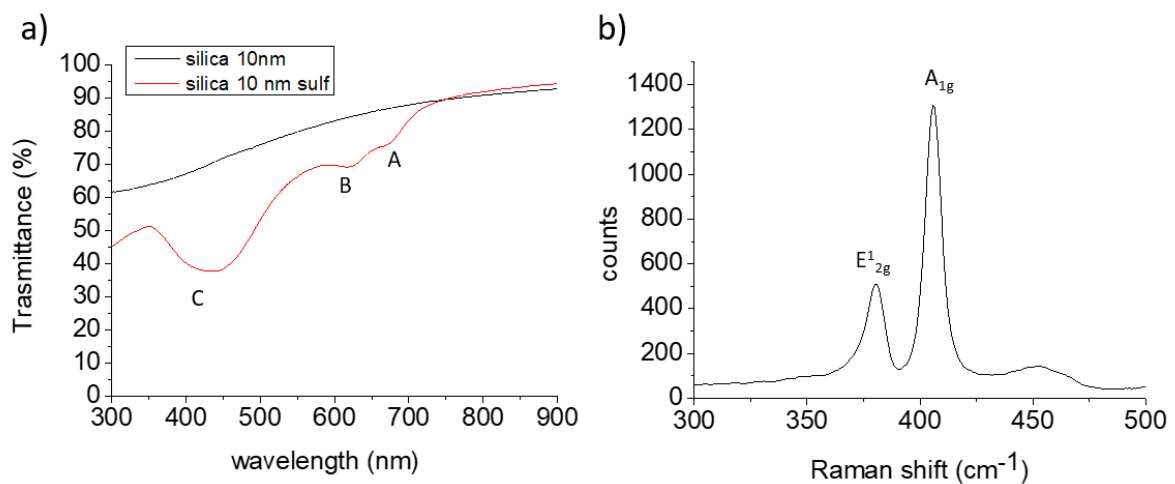


Figura 5.4 a) Confronto fra gli spettri di trasmissione di un campione di MoS₂ spesso 10 nm sulfurizzato (linea rossa) e non sulfurizzato (linea nera) b) Spettro Raman relativo al campione sulfurizzato

Dagli spettri di trasmissione si può notare un marcato assorbimento nella regione spettrale Visibile caratterizzata da un minimo di trasmissione a 400-450 nm (cosiddette transizioni C dovute alla elevata densità degli stati nella regione di band-nesting della struttura a bande del MoS₂). Si notano, inoltre, due più stretti minimi di estinzione centrati a circa 600 nm e 670 nm che prendono il nome di transizioni eccitoniche A e B. In accordo con la letteratura⁴³ queste caratteristiche spettrali sono dovute all'eccitazione di modi legati risonanti, gli 'eccitoni', in film di MoS₂ semiconduttore costituito da pochi strati atomici (nel regime di pochi nanometri di spessore).

Per caratterizzare i film tramite micro-spettroscopia Raman si è impiegata in eccitazione una sorgente laser Visibile con emissione a 532 nm. Grazie al sistema di acquisizione basato su un

microscopio accoppiato ad opportuno spettrometro, è stato possibile acquisire il segnale di scattering anelastico, amplificato alle frequenze caratteristiche del reticolo di MoS₂. Per il campione sulfurizzato è stato possibile osservare due massimi vibrazionali ben marcati (Figura 5.4 B). Il modo E¹_{2g} (Raman shift=380 cm⁻¹) corrisponde alle transizioni vibrazionali in piano, mentre il modo A²_g (Raman shift=405 cm⁻¹) corrisponde alla transizione vibrazionali fuori piano. La separazione spettrale fra i due modi vibrazionali, inoltre, consente di stimare lo spessore del film di MoS₂ nel regime di pochi strati atomici. Nel caso dello spettro riportato la distanza dei picchi di 25 cm⁻¹ indica uno spessore del film superiore ai 6 ML⁴⁶, come atteso per un film di spessore depositato nominale di 10 nm.

Sia dagli spettri di trasmissione che dagli spettri Raman, quindi, è possibile concludere che il processo di sulfurizzazione è stato effettivamente in grado di ordinare i piani cristallini del MoS₂ ottenendo dei domini cristallini di dimensioni mesoscopiche confrontabili o maggiori dell'area del fuoco del microscopio Raman (sulla scala delle centinaia di nm).

5.1.4 Misure di fotoconversione nei film di MoS₂ planari tramite fotodissociazione di molecole di Blu di Metilene

Dopo aver caratterizzato le proprietà ottiche di trasmissione e di assorbimento dei film si sono caratterizzate le proprietà fotocatalitiche di questi ultimi, usando un approccio simile a quello impiegato per le matrici di nanofili di oro. Anche in questo caso si è usata come molecola di prova il MB. Anche per il MoS₂ la misura dell'attività fotocatalitica del film è utile a caratterizzare in modo indiretto la conversione di luce del film in quanto i portatori fotogenerati contribuiscono alla fotodegradazione del MB.

Per prima cosa si sono confrontati i campioni riorganizzati mediante sulfurizzazione e quelli nanocristallini per verificare l'efficacia del trattamento. In seguito, ho focalizzato l'attenzione su questi ultimi, caratterizzando l'attività di fotoconversione in funzione dello spessore depositato di MoS₂ crescente.

Confronto tra campioni di MoS₂ cristallini e amorfi/nanocristallini

Per prima cosa si è confrontata l'attività fotocatalitica di campioni di MoS₂ amorfi e cristallini di spessore differente. Le lunghezze d'onda impiegate per l'illuminazione sono state 500nm e 660nm. La prima lunghezza d'onda è in corrispondenza del minimo di trasmissione associato all'eccitone C, mentre la seconda è accordata all'eccitone A. Di seguito (figura 5.5) sono riportati i grafici relativi alla variazione della concentrazione del blu di metilene (MB) normalizzata rispetto al valore iniziale, in funzione della dose di fotoni incidenti sull'unità di superficie del campione (Photon fluence).

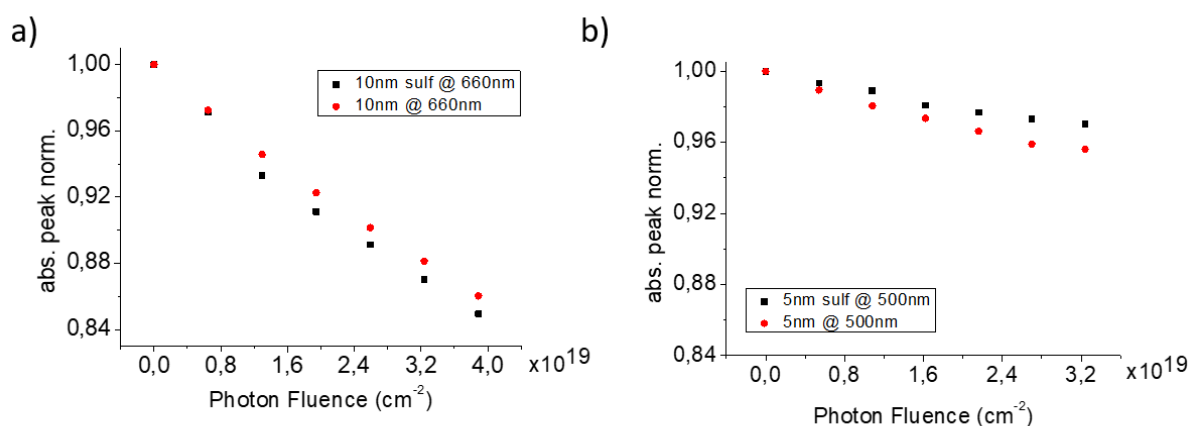


Figura 5.5 (a) Sono riportati i grafici relativi alla variazione del picco di assorbanza del MB in funzione della dose di fotoni monocromatici a 660 nm. I pallini neri corrispondono al campione cristallino sulfurizzato e i pallini rossi al campione nanocristallino non sulfurizzato entrambi spessi 10 nm. In (b) sono riportati i dati relativi ad uno strato di MoS₂ spesso 5 nm e illuminato a 500nm. Anche in questo caso i pallini neri corrispondono al campione cristallino sulfurizzato e i pallini rossi al campione nanocristallino non sulfurizzato

Come si può vedere dai grafici riportati, gli andamenti per i due film sono qualitativamente e quantitativamente molto simili anche se si osserva una leggera discordanza; per quanto riguarda il film cristallino spesso 10 nm e illuminato ad una lunghezza d'onda di 660 nm (Fig. 4.5a, punti neri) si ha un leggero incremento dell'attività fotocatalitica rispetto a quello nanocristallino (Fig. 4.5a, punti rossi). Nel caso del film spesso 5 nm e illuminato ad una lunghezza d'onda di 500 nm (Fig. 4.5b) si osserva invece un comportamento opposto, con reattività lievemente maggiore per il film amorfo/nanocristallino.

Da questi esperimenti preliminari è possibile concludere che il processo di cristallizzazione attraverso la sulfurizzazione non porta ad un incremento significativo dell'attività di fotodissociazione del film di MoS₂ rispetto al film amorfo/nanocristallino. Questo suggerisce

che la lunghezza di diffusione dei portatori fotogenerati è confrontabile nei due casi e dello stesso ordine di grandezza dello spessore dei film. Poiché la variazione dell'attività fotocatalitica, e di conseguenza della conversione di luce, non risulta essere significativamente differente, nelle esposizioni successive si sono utilizzati dei film di MoS₂ non sulfurizzati. In questo modo la realizzazione dei campioni è risultata più veloce e si sono potuti impiegare dei semplici substrati di vetro, più economici rispetto a dei substrati di silica necessari per la sulfurizzazione ad elevate temperature. I substrati di vetro boro-silicato non possono, infatti, essere portati alle temperature elevate (700°C) del processo di sulfurizzazione.

Confronto fra campioni di MoS₂ di spessore crescente

In questa serie di esposizioni si sono impiegati come elemento fotocatalizzatore dei campioni di vetro sui quali sono stati depositati dei film planari amorfi di MoS₂ a spessore crescente. Si è impiegata come sorgente di illuminazione un fascio monocromatizzato a 500 nm. Si è scelta tale lunghezza d'onda in quanto, come si può vedere dagli spettri di assorbimento riportati in precedenza (Fig. 5.1), l'assorbimento ottico dei film risulta essere elevato.

Di seguito sono riportati i risultati relativi all'andamento del picco dell'assorbanza della soluzione MB in funzione della dose di fotoni incidenti sulla superficie del campione (Fig. 5.6a) e i valori ottenuti per la costante cinetica per i vari spessori depositati (Fig. 5.6b).

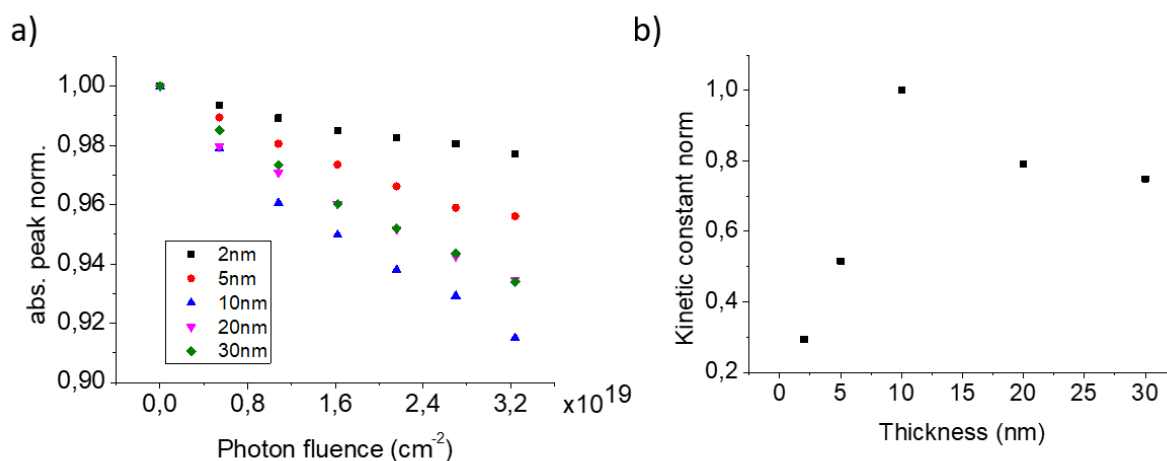


Figura 5.6 a) andamento dei picchi di assorbanza in funzione della dose di fotoni incidenti al variare dello spessore depositato
b) valori delle costanti cinetiche normalizzate rispetto al valore massimo ottenuto ricavate per i vari spessori depositati

Dai grafici riportati si osserva un aumento della costante cinetica (pendenza della retta) all'aumentare dello spessore del film depositato. Si raggiunge un massimo per uno spessore

del film di 10 nm. Un andamento dell'attività fotocatalitica che tende a saturare con lo spessore del film può essere spiegato dal fatto che la lunghezza di diffusione dei portatori fotogenerati all'interno del film di MoS₂ amorfo è limitata a pochi nanometri. Aumentando lo spessore del film, quindi, si aumenta l'assorbimento ottico, ma i portatori generati in profondità oltre una lunghezza di diffusione non riescono a raggiungere la superficie e, quindi, non riescono a contribuire al processo di dissociazione del MB. Il dato di maggiore rilievo, che si può ricavare dalla figura 5.6b, è che l'attività fotocatalitica dei campioni che hanno uno spessore maggiore di 10 nm risulta essere sostanzialmente saturata e, quindi, poco dipendente dallo spessore del film depositato. Per questa ragione nella realizzazione dei campioni riportati in seguito si sono depositati spessori di MoS₂ maggiori di 10 nm. Oltre tale valore, infatti, un eventuale errore sullo spessore depositato non modifica in modo drastico l'attività del film.

5.2 Amplificazione della raccolta di luce in film di MoS₂ ultrasottili indotta da nanostrutturazione periodica

Nel seguito presenterò un approccio per la cattura di luce in film ultrasottili in cui si sfrutta l'accoppiamento ad un substrato dielettrico nanostrutturato con corrugazioni periodiche caratterizzate da elevato ordine, maggiore rispetto a quello delle strutture di tipo auto-organizzato descritte nel quarto capitolo. Per nanostrutturare tali substrati ho sviluppato un processo di litografia interferenziale applicabile su aree macroscopiche dell'ordine dei cm² (dettagli nel capitolo 2). Questa tipologia di nanostrutturazione periodica, se opportunamente ottimizzata, è rilevante ai fini del photon harvesting perché consente di manipolare la luce guidandola parallelamente alla superficie ed eventualmente nel substrato (modi guidati), aumentando quindi l'interazione con il materiale. Tale sistema, inoltre, risulta essere molto versatile in quanto permette di modificare la lunghezza d'onda per la quale si ha la cattura di luce semplicemente modificando la periodicità della nanostrutturazione superficiale oppure l'angolo fra la luce incidente e la superficie del campione. Il fatto che il MoS₂ possieda un elevato indice di rifrazione⁴², aumenta gli effetti ottici dovuti alla nanostrutturazione dell'interfaccia.

5.2.1 Caratterizzazione morfologica

Per prima cosa i grating fabbricati attraverso la LIL sono stati caratterizzati mediante microscopia AFM (figura 5.7). In questo modo è stato possibile verificare il profilo di linea e la regolarità della superficie nanostrutturata.

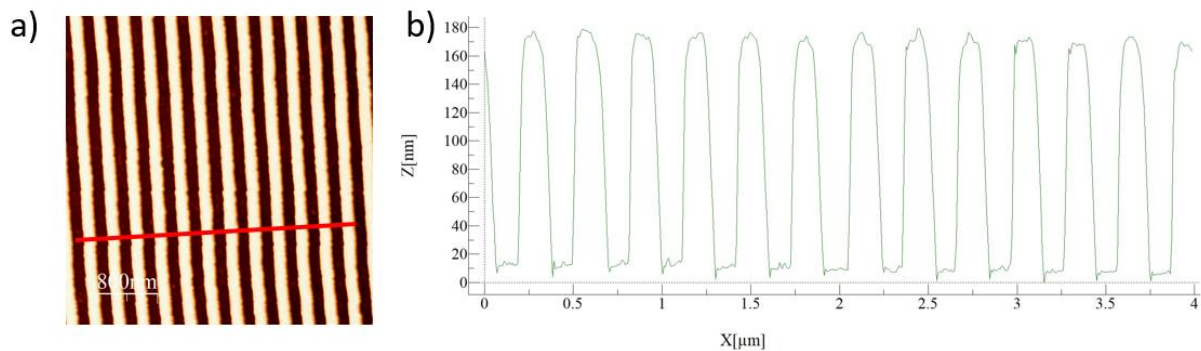


Figura 5.7 a) immagine AFM nanostrutturato mediante LIL dove la linea rossa rappresenta la linea lungo la quale si è effettuato il profilo di linea riportato in b)

Dal profilo di linea si nota che le nanostrutture create sono caratterizzate da un'altezza di circa 160 nm e un periodo di circa 300 nm. Risultano, inoltre, essere regolari per porzioni di superficie alla scala del cm (molto superiori alla scala dell'immagine AFM), quindi significativamente maggiori della lunghezza d'onda della luce visibile. Gli effetti ottici della nanostrutturazione sono pertanto visibili ad occhio nudo, come si può vedere dalla foto in figura 5.8. La presenza di queste strutture periodiche coerenti su scale macroscopiche è alla base dei fenomeni di tipo diffrattivo che si osservano nella foto e che si intende sfruttare per catturare la luce nei film sottili.

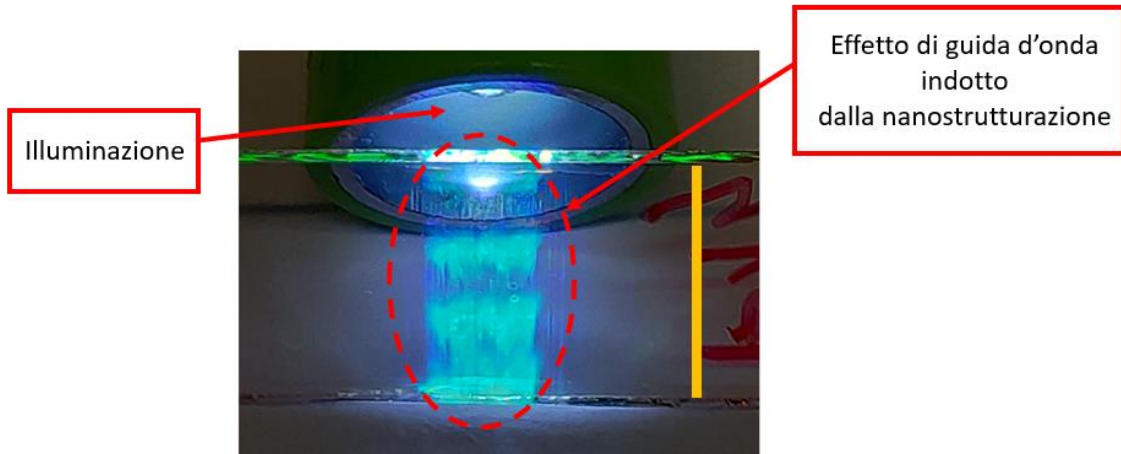


Figura 5.8 Fotografia che mostra gli effetti diffrattivi indotti dalla nanostrutturazione della superficie del campione. La linea gialla corrisponde ad 1 cm.

Per caratterizzare in modo più quantitativo la periodicità del reticolo e la qualità dell'ordine a lungo raggio ho fatto ricorso ad una analisi delle immagini AFM tramite l'algoritmo di autocorrelazione 2-dimensionale riportato in seguito:

$$G(m, n) = \frac{1}{(N - n)(M - m)} \sum_{l=1}^{N-n} \sum_{k=1}^{M-m} z_{k+m, l+n} z_{k, l}$$

Dove $z_{k, l}$ rappresenta l'altezza corrispondente al punto (k, l) e $z_{k+m, l+n}$ al punto $(k+m, l+n)$, N e M corrispondono al numero totale di pixel rispettivamente lungo x e y . Infine si ha $n = \frac{\tau_x}{\Delta}$ e $m = \frac{\tau_y}{\Delta}$ dove Δ corrisponde alla distanza di campionamento fra due punti misurati dall'AFM e τ_x, τ_y è la distanza di spostamento lungo x e y , considerata come un multiplo intero della distanza di campionamento. Dall'analisi del profilo di linea dell'autocorrelazione è possibile avere un'informazione quantitativa riguardo alla periodicità del reticolo.

In figura 5.9b, inoltre, è riportato il profilo di linea dell'autocorrelazione relativa ad un campione realizzato mediante il processo di auto-organizzazione IBS impiegato per la realizzazione dei campioni caratterizzati nel quarto capitolo. In questo modo è possibile verificare come il metodo basato sull'impiego della litografia interferenziale permette effettivamente di ottenere delle strutture con una coerenza laterale maggiore.

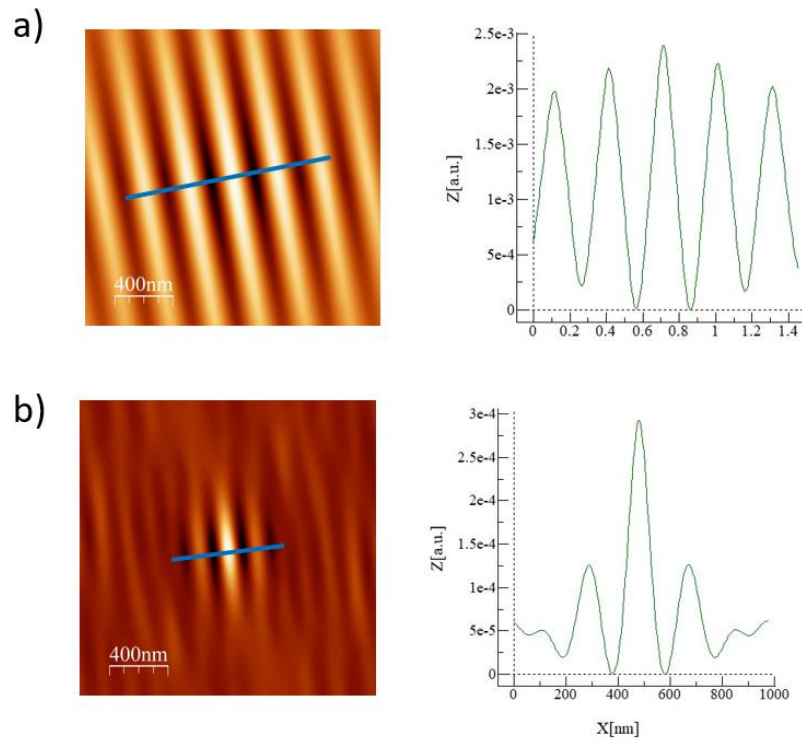


Figura 5.9 a) a sinistra l'immagine dell'autocorrelazione relativa all'immagine AFM del campione LIL dove la linea blu rappresenta la porzione lungo la quale si è effettuato il profilo di linea riportato a destra. b) a destra il profilo di linea dell'autocorrelazione relativa ad un campione realizzato mediante un processo auto-organizzato effettuata lungo la linea blu riportata a sinistra.

Dal confronto delle immagini si osserva un andamento quasi sinusoidale per il profilo di linea dei campioni realizzati mediante litografia interferenziale (riquadro a). Per quanto riguarda i campioni auto-organizzati fabbricati mediante IBS invece si osserva un decadimento molto rapido dell'intensità dei picchi di ordine superiore (oltre il primo ordine l'intensità è quasi annullata) fatto che denota una coerenza laterale inferiore. Misurando la distanza fra il picco fondamentale e quello del primo ordine è inoltre possibile ricavare la periodicità del reticolo con una precisione maggiore rispetto alla semplice analisi del profilo di linea delle immagini AFM. Per quanto riguarda il campione LIL si ottiene un periodo di 300 ± 5 nm che conferma il risultato ottenuto in precedenza attraverso una misura diretta dell'immagine AFM. L'errore sul periodo ottenuto è stato stimato uguale al raggio di curvatura della punta AFM impiegata per l'acquisizione delle immagini.

5.2.2 Caratterizzazione ottica

Dopo aver effettuato la caratterizzazione morfologica dei substrati nanostrutturati tramite LIL si è depositato su di essi uno strato di MoS_2 mediante RF sputtering. Lo spessore depositato è stato di circa 30 nm. Si è scelto il valore dello spessore del film più elevato rispetto ai 10 nm impiegati precedentemente per l'analisi dei film a spessore variabile in modo da garantire la saturazione della reattività. Inoltre, lo spessore maggiore consente di ottenere un contrasto dielettrico più elevato a cui corrisponde un incremento dell'interazione ottica.

In seguito alla deposizione del materiale si è eseguita una caratterizzazione ottica del materiale utilizzando l'apparato per le misure di estinzione ottica descritto nel terzo capitolo. Ai fini di caratterizzare la presenza di anomalie diffrattive (anomalia di Rayleigh) si sono effettuate differenti serie di misure, sia in aria che in acqua, variando l'angolo di incidenza fra la luce e il campione. In questo modo si è osservata la presenza di due minimi di estinzione distinti (che identificheremo con l'anomalia di Rayleigh) che variano la loro posizione spettrale al variare dell'angolo di incidenza. Si sono effettuate le misure in polarizzazione TE e TM in quanto la nanostrutturazione della superficie risulta essere anisotropa e, quindi, presenta un dicroismo rispetto alla polarizzazione lineare della luce incidente. Di seguito in figura 5.10 si riportano i grafici relativi alle misure di estinzione effettuate con illuminazione polarizzata TE e polarizzata TM (rispettivamente con il campo elettrico parallelo/perpendicolare all'asse delle corrugazioni). I grafici di Figura 5.10 mostrano gli spettri di trasmissione misurati per vari angoli e distanziati verticalmente per mettere in maggior risalto le caratteristiche spettrali. In tutte le misure si distingue chiaramente la presenza di un minimo di trasmissione, la cui lunghezza d'onda dipende chiaramente dalle condizioni di incidenza della luce. Tale modo corrisponde all'anomalia di Rayleigh eccitata grazie al reticolo periodico.

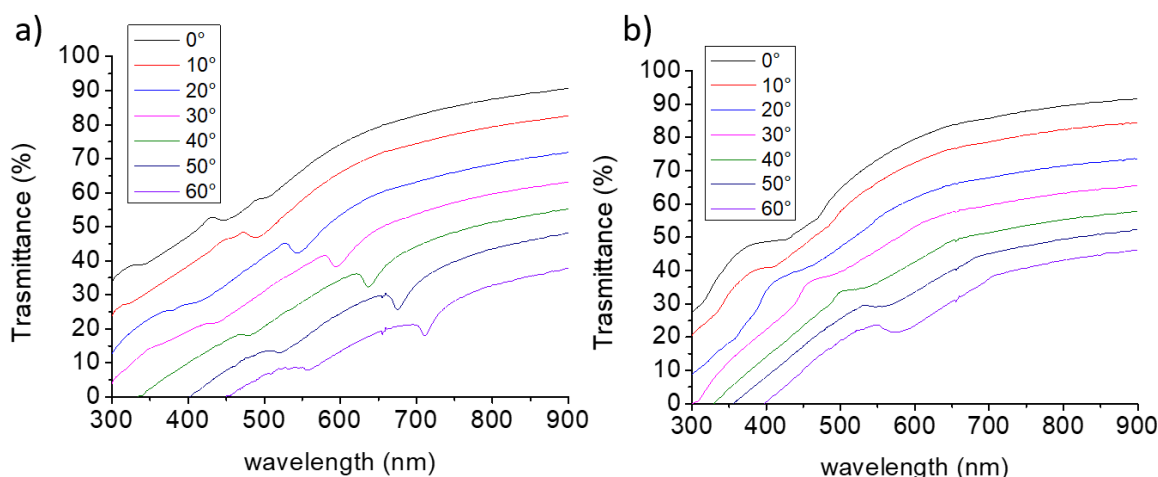


Figura 5.10 a) Spettri in trasmissione misurati in aria con polarizzazione TE distanziati per evidenziare i minimi. b) spettri in estinzione effettuati in aria in polarizzazione TM

Come si può vedere dai grafici per la polarizzazione di tipo TE (figura 5.10a) i minimi associati all'anomalia di Rayleigh risultano essere più marcati rispetto alla polarizzazione TM (figura 5.10b). Questo dicromismo che favorisce il contrasto in polarizzazione TE è tipico della risposta dei reticoli diffrattivi⁴⁷. Per questa ragione, per le analisi realizzate nel seguito, si impiegherà solamente un'illuminazione di tipo TE.

Facendo riferimento agli spettri di estinzione TE riportati in Figura 5.10a si evidenzia che per questo tipo di illuminazione sono visibili due minimi distinti, dei quali quello a lunghezza d'onda maggiore risulta essere maggiormente marcato. La posizione spettrale di questi minimi di estinzione aumenta in modo regolare al crescere dell'angolo di incidenza della luce.

Si sono anche effettuate misure di estinzione ad angolo variabile con il campione immerso in acqua. Questi spettri, riportati in figura 5.11a, sono particolarmente significativi poiché risultano essere presi nelle condizioni per le quali si effettueranno le esposizioni per la verifica delle proprietà di raccolta di luce mediante l'analisi delle proprietà fotocatalitiche del campione.

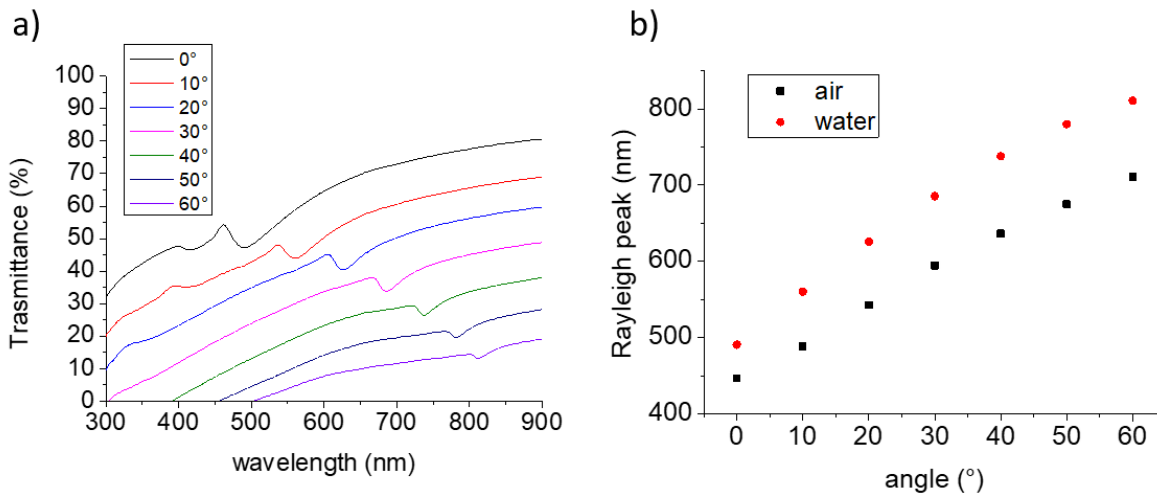


Figura 5.11 a) spettri di estinzione ottenuti immergendo il campione in acqua illuminando con una luce polarizzata TE. b) confronto fra la posizione spettrale dei minimi corrispondenti ad angoli di incidenza differenti per il campione posto in aria (punti neri) e il campione posto in acqua (punti rossi)

In figura 5.11b, inoltre, sono riportate le lunghezze d'onda del minimo principale al variare dell'angolo di incidenza della luce. Si può notare come in acqua i valori dei minimi, a parità di angolo di incidenza, si trovano ad una lunghezza d'onda maggiore. Questo è dovuto al fatto che il campione immerso in acqua sperimenta un indice di rifrazione maggiore rispetto a quello dell'aria.

5.2.3 Identificazione delle anomalie di Rayleigh

A partire dagli spettri ottici misurati in precedenza si è verificato se il posizionamento dei minimi rispettasse effettivamente l'andamento teorico ricavato nel primo capitolo. Dalla trattazione fatta in precedenza, infatti, i minimi associati all'anomalia di Rayleigh seguono la seguente relazione discussa nel capitolo 1³¹:

$$m\lambda = d \left(n_f \pm n_i \sin(\theta_i) \right)$$

Dove m è l'ordine di diffrazione considerato n_f è l'indice di rifrazione in cui si propaga l'onda diffratta, n_i è l'indice di rifrazione prima dell'interfaccia, d è la periodicità del reticolo e θ_i è l'angolo di incidenza del fascio luminoso.

In figura 5.12, vengono riportati dei fit eseguiti sui minimi osservati negli spettri di trasmissione al variare dell'angolo di incidenza della luce. Nello specifico si sono considerati i

minimi più marcati del campione posto in aria (figura 5.12a) e in acqua (figura 5.12b). Si è stimato un errore di 2° rispetto all'angolo per il quale si è misurato lo spettro. Per quanto riguarda l'errore rispetto alla lunghezza d'onda per la quale si ha il minimo, invece, si è considerato un errore di 10 nm corrispondente a metà dell'estensione del minimo osservato nello spettro di trasmissione.

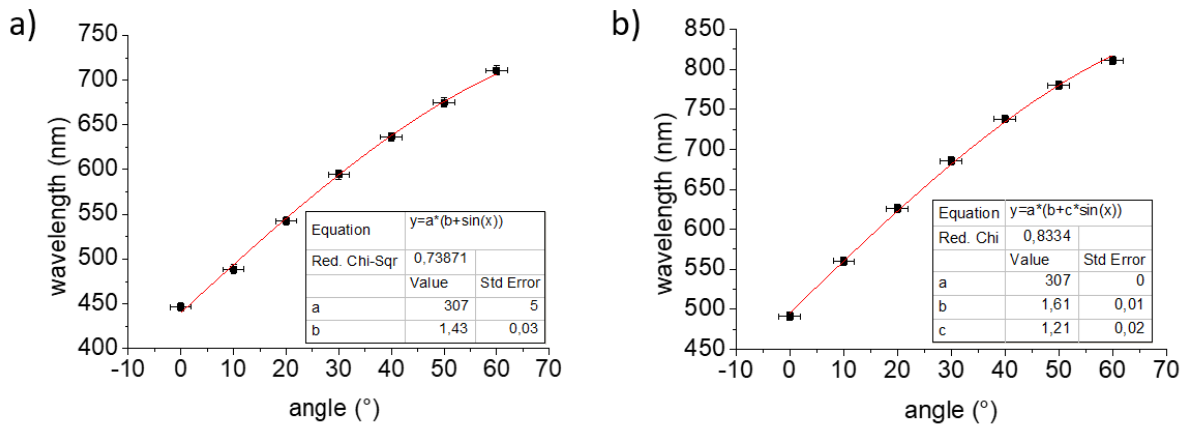


Figura 5.12 a) fit effettuato con la funzione per l'andamento dei minimi di Rayleigh per il campione posto in aria b) fit analogo per i dati relativi al campione posto in acqua

Dal valore del Chi Quadro ridotto ricavato dai fit si può concludere che i dati sperimentali sono in buon accordo con l'andamento teorico. Il valore ottenuto per la periodicità del reticolo (determinato mediante il fit dei minimi misurati in aria) risulta essere compatibile con quello determinato attraverso l'analisi delle immagini AFM. Per quanto riguarda il fit dei minimi misurati in aria si è assunto l'indice di rifrazione dell'aria pari ad 1 e si è ottenuto un indice di rifrazione efficace uguale a $1,43 \pm 0,03$ che è compatibile con un contributo combinato di aria e MoS₂ (che risulta avere un indice di rifrazione elevato maggiore di 3).

Per il fit eseguito per i valori relativi ai minimi misurati in acqua, invece, si è assunto di avere una periodicità uguale al fit ottenuto in precedenza e si è considerato come parametro libero l'indice di rifrazione del mezzo che si trova all'interno dell'interfaccia, in questo caso si tratta della regione vetro/MoS₂+acqua. Si è ottenuto un indice di rifrazione efficace maggiore di quello ricavato in precedenza ($1,61 \pm 0,01$) il che è in accordo con il fatto che tale valore efficace è dato dal contributo combinato tra l'indice di rifrazione del MoS₂ e quello dell'acqua (indice di rifrazione pari a 1,33). Per quanto riguarda l'indice di rifrazione efficace all'esterno dell'interfaccia il fit risulta essere pari a $1,22 \pm 0,02$, leggermente inferiore al valore teorico

(acqua / MoS₂+vetro) e suggerisce l'eventualità che a causa della scarsa bagnabilità del MoS₂ nelle gole delle nanostrutture restino intrappolate delle bolle di aria.

5.3 Misure di fotoconversione nei film di MoS₂ depositati su template periodici tramite fotodissociazione di MB

Per concludere l'analisi dei campioni realizzati mediante litografia interferenziale e sui quali è stato depositato un film di MoS₂ dallo spessore di 30 nm si è eseguita una misura delle loro proprietà fotocatalitiche utilizzando l'apparato impiegato nel quarto capitolo. Questa tipologia di misura permette di caratterizzare in modo indiretto la cattura di luce da parte del film tramite l'entità della fotodissociazione in una soluzione di MB. I portatori foto-generati nel MoS₂, infatti, se interagiscono con le molecole di prova in soluzione (MB in questo caso) possono portare alla sua dissociazione. L'incremento del tasso di fotodissociazione dovuto alla presenza del campione in soluzione, quindi, è strettamente legato alla foto-conversione nel film di MoS₂. Se si illumina alla lunghezza d'onda per la quale la fotodissociazione diretta della tinta colorata molecola è massima (per il MB si tratta di 660 nm) si può avere un ulteriore incremento della fotodissociazione dovuto al fatto che la luce intrappolata all'interfaccia della superficie nanostrutturata può interagire maggiormente con la soluzione in contatto con il campione. Di conseguenza si è scelta come lunghezza d'onda d'illuminazione 660 nm per massimizzare gli effetti fotocatalitici del campione. Per questi valori di lunghezza d'onda, inoltre, gli effetti diffrattivi risultano essere più marcati, come riportato negli spettri di trasmissione riportati in precedenza (figura 5.11a).

Per caratterizzare in modo quantitativo l'effetto dell'anomalia di Rayleigh si sono effettuate differenti esposizioni variando il posizionamento del campione all'interno della cuvetta in modo da modificare l'angolo di incidenza della luce rispetto alla sua superficie. Tramite il prototipo che ho costruito appositamente (descritto nel capitolo 3) è stato possibile variare l'angolo del campione entro la cuvetta durante l'esposizione alla sorgente di luce, selezionando la lunghezza d'onda per la quale si ha l'eccitazione del modo diffrattivo evanescente. In tali misure si è impiegata una illuminazione polarizzata linearmente (TE) per la quale l'interazione ottica risulta essere più marcata.

5.3.1 Analisi dei dati di fotodissociazione amplificata dalla nanostrutturazione periodica

A partire dagli spettri di trasmissione ottenuti in acqua (Figura 5.11a) l'angolo per il quale si ha l'anomalia di Rayleigh centrata a 660 nm corrisponde ad un'inclinazione di 25° e per illuminazione a questo angolo è attesa l'attività massima del campione.

Nelle esplosioni effettuate si è sempre impiegata una densità di potenza, incidente su una superficie normale all'illuminazione, pari a circa 2 mW/cm² corrispondente ad una concentrazione solare pari ad un decimo dello spettro di riferimento AM 1,5G (C=0,1). Nel calcolo delle costanti cinetiche ad angoli differenti si è inoltre tenuto conto del fatto che la densità di potenza diminuisce secondo la legge del coseno dell'angolo del campione rispetto all'illuminazione.

Nella analisi delle esposizioni si è espresso il massimo dell'assorbanza misurato rispetto alla dose di fotoni effettivamente incidenti sulla superficie. Quindi in Figura 5.13a ho rappresentato i picchi di assorbanza in funzione della dose di fotoni normalizzata all'effettivo angolo di incidenza, ricavando la stima della costante cinetica corretta. Da tale grafico, inoltre si può vedere che il valore minimo dell'assorbanza si raggiunge per un angolo di 25°.

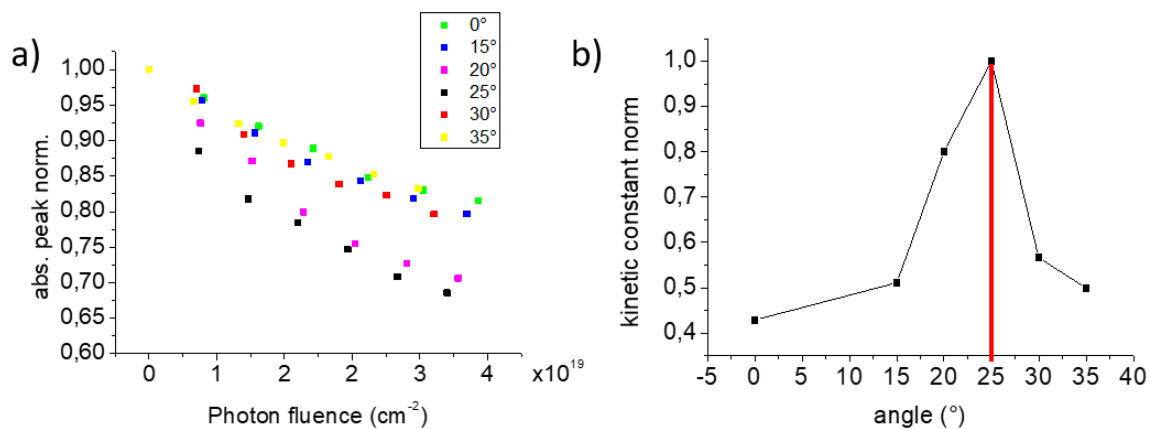


Figura 5.13 a) andamento dei picchi di assorbanza della soluzione di MB, ottenuti per differenti angoli di incidenza della luce, in funzione del numero di fotoni incidenti sulla superficie del campione b) andamento dei picchi di assorbanza della soluzione di MB, ottenuti per differenti angoli di incidenza della luce, in funzione del numero di fotoni incidenti sulla superficie del campione. La linea rossa indica l'angolo per il quale la condizione di Rayleigh è verificata per un'illuminazione di 660 nm.

Tale andamento è confermato in modo quantitativo dalla figura 5.13b nella quale sono riportati i valori della costante cinetica, normalizzata rispetto al valore massimo, misurata a diversi angoli di incidenza. Dal grafico si nota chiaramente un massimo della costante cinetica intorno ad un'inclinazione di 25°, ed un valore maggiore rispetto agli altri punti per un angolo di 20°. Nello specifico per un'inclinazione di 25° la costante cinetica del campione risulta avere un valore doppio rispetto ai punti misurati per un'inclinazione di 0° e 35°. Per tale inclinazione, infatti, l'anomalia di Rayleigh risulta essere centrata a valori prossimi alla lunghezza con la quale è stato illuminato il campione (660 nm).

In Figura 5.14 si riporta invece un confronto fra l'andamento del picco di assorbanza, rispetto ai fotoni incidenti, ottenuto usando il campione nanostrutturato inclinato a 25° e quello ottenuto usando un campione sul quale è stato depositato un film planare di MoS₂ dallo spessore di 30 nm.

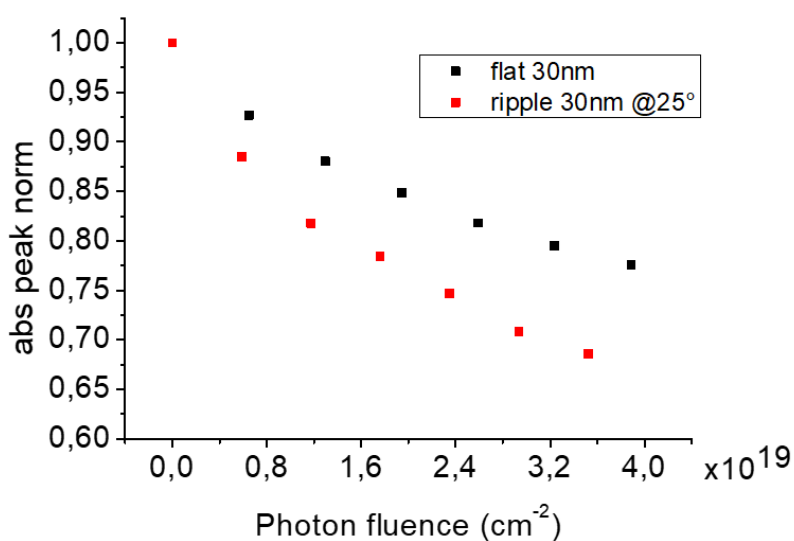


Figura 5.14 confronto fra i picchi di assorbanza misurati in una soluzione contenente il campione nanostrutturato (pallini rossi) e un campione sul quale è stato depositato un film planare di MoS₂ (pallini neri).

Dall'analisi dell'andamento dei picchi di assorbanza, a parità dello spessore di MoS₂ depositato, si osserva che il campione nanostrutturato presenta un'attività fotocatalitica maggiore del campione sul quale è stato depositato uno strato planare di MoS₂. I valori del rate cinetico estrapolato da queste misure corrispondono infatti rispettivamente a $0,089 \pm 0,008 \text{ s}^{-1}$ (per il campione nanostrutturato) e $0,043 \pm 0,003 \text{ s}^{-1}$ (per il campione planare). Tale variazione permette di concludere che la nanostrutturazione della superficie, in un regime

per il quale si osserva l'anomalia di Rayleigh, è efficace per aumentare la cattura di luce all'interno di un film sottile.

5.4 Conclusioni

In questo capitolo si sono applicate delle tecniche di cattura di luce basate su superfici nanostrutturate il cui funzionamento e la realizzazione sono state illustrate nei capitoli precedenti. In particolare, ho lavorato con il MoS₂. Questo materiale, infatti, risulta essere un materiale particolarmente interessante per applicazioni optoelettroniche. In quanto esso è un semiconduttore a gap indiretto che, quando ridotto in un regime di pochi layer atomici, assume un gap diretto. Per questa ragione è un materiale molto indicato per la raccolta di luce solare e la realizzazione di dispositivi fotovoltaici o per la rilevazione di luce.

Questo materiale, inoltre, risulta avere delle proprietà fotocatalitiche che sono direttamente collegata alla conversione di luce e, quindi, alla sua raccolta. Per questa ragione l'apparato sfruttato nel capitolo precedente per l'osservazione delle proprietà fotocatalitiche di un campione si è potuto usare anche per caratterizzare l'efficacia delle tecniche di cattura di luce all'interno di questo materiale.

Come approccio principale per la funzionalizzazione di uno strato di MoS₂ si è impiegata una soluzione che si basa sulla "flat optics". Cioè una tecnica che sfrutta delle strutture di dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda della luce incidente per indurre dei fenomeni in grado, in questo caso, di portare alla cattura di luce all'interno di un film ultrasottile. Nello specifico si è sfruttato un fenomeno diffrattivo basato sulla funzionalizzazione di una superficie sulla scala nanometrica mediante la creazione di strutture periodiche. In particolare, è possibile sfruttare il modo diffrattivo evanescente, detto anomalia di Rayleigh, per portare la luce incidente a viaggiare lungo la superficie, incrementando l'interazione fra luce e materia. Per realizzare questa tipologia di reticoli si è messa a punto una tecnica di litografia interferenziale (presentata nel secondo capitolo) che permette di creare reticoli periodici nanostrutturati su superfici estese e in breve tempo. Questa tecnica, quindi, è particolarmente interessante perché permette di creare delle soluzioni che siano realmente utilizzabili e che non siano ristrette a esperimenti di fattibilità su aree limitate eseguiti in laboratorio.

Quando il campione è stato illuminato in una condizione che rispettava quella necessaria ad avere l'anomalia di Rayleigh si è osservato un raddoppio della costante cinetica della reazione. Questo fatto evidenzia come attraverso la nanostrutturazione della superficie è stato possibile effettivamente incrementare la raccolta di luce all'interno del film di MoS₂. Il sistema sviluppato e caratterizzato nel corso del mio lavoro, inoltre, risulta essere un sistema molto versatile e selettivo. È possibile, infatti, modificando semplicemente l'angolo di incidenza della luce rispetto al campione, variare la lunghezza d'onda per la quale si ha l'anomalia di Rayleigh e, quindi, la cattura di luce. Questa tipologia di soluzioni, infine, potrebbe trovare applicazioni differenti da quella studiata nel corso del mio lavoro. Ad esempio, una sua interessante applicazione potrebbe essere all'interno dei rilevatori di luce. Sarebbe, infatti, possibile incrementare la sensibilità del dispositivo semplicemente modificando il suo angolo di incidenza rispetto alla luce.

5.5 Appendice: Matrici di nanofili d'oro per la cattura di luce nel film di MoS₂

Come soluzione alternativa alla cattura di luce all'interno di un film ultrasottile si potrebbe pensare ad un approccio basato sull'uso dei risonatori plasmonici analogamente a quanto descritto nel capitolo 4 nel caso dei campioni auto-organizzati. Di seguito vengono riportate alcune misure preliminari che esplorano questa interessante possibilità e in particolare aiutano ad evidenziare le limitazioni a cui prestare attenzione quando l'elemento attivo non è la nanoantenna metallica (come nel caso del capitolo 4), ma il film semiconduttore sottostante (come in questo caso).

Per l'implementazione di questa tipologia di soluzione la tecnica impiegata nel quarto capitolo (evaporazione del metallo ad angoli radenti) risulta essere ideale in quanto permette di realizzare in breve tempo delle matrici di nanofili d'oro su superfici nanostrutturate in rilievo.

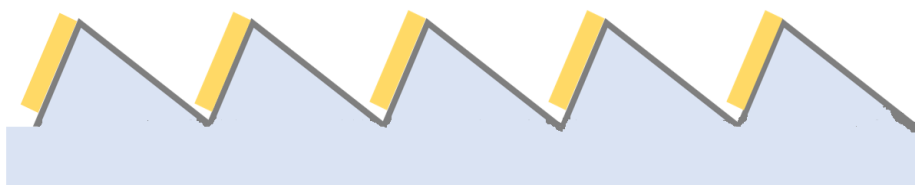


Figura 5.15 Sezione del sistema implementato basato su risonatori plasmonici

Nello specifico la configurazione implementata (schematizzata in figura 5.15) è stata la seguente: su un template auto-organizzato ottenuto mediante IBS (descritto nel capitolo 2) si è proceduto a depositare via RF sputtering un film di MoS₂ spesso 10 nm, lo spessore per il quale si è ottenuta un'efficienza massima (si veda discussione e dati di figura 5.6b). Su tale template, in seguito, è stato depositato dell'oro mediante evaporazione termica ad angoli radenti. L'oro è stato depositato sulla faccia con pendenza maggiore. In questo modo si sono ottenuti dei nanofili d'oro con una lunghezza di 80 nm ed uno spessore di 30 nm.

Usando tale configurazione è possibile aumentare l'interazione fra il film e la luce incidente attraverso due processi differenti:

- Attraverso l'amplificazione locale di campo si può incrementare l'interazione fra la luce e il substrato su cui sono state fabbricate le nanoantenne;
- Attraverso lo scattering della luce è possibile accoppiare la luce al film con un angolo maggiore dell'angolo critico e quindi intrappolare la luce all'interno del film, aumentando notevolmente il cammino ottico al suo interno e, quindi, la sua interazione con il materiale.

5.5.1 Caratterizzazione ottica e morfologica del campione

Dopo aver realizzato il campione come descritto in precedenza ho caratterizzato le proprietà ottiche del campione ottenuto. Gli spettri ottici mostrati in Figura 5.16a, e riferiti a eccitazione con luce polarizzata perpendicolarmente all'asse lungo dei nanofili mostrano un minimo di trasmissione a 630 nm di lunghezza d'onda, caratteristica dell'eccitazione di una risonanza plasmonica superficiale localizzata. Per ottenere tale lunghezza d'onda della risonanza plasmonica si è controllata la sua posizione mediante delle misure ottiche "in situ" effettuate durante la deposizione dell'oro.

Come lunghezza d'onda del modo plasmonico si è cercato di avvicinarsi ai 660 nm, in questo modo come visto nel quarto capitolo, è possibile massimizzare le proprietà fotocatalitiche possedute dalla matrice di nanofili di oro, in quanto il valore dell'integrale di convoluzione è massimo. Si è, inoltre, impiegata la microscopia SEM per verificare la morfologia dei nanofili.

L'immagine SEM (Fig. 5.16b) mostra una chiara anisotropia delle nanostrisce che sono lateralmente disconnesse e periodiche.

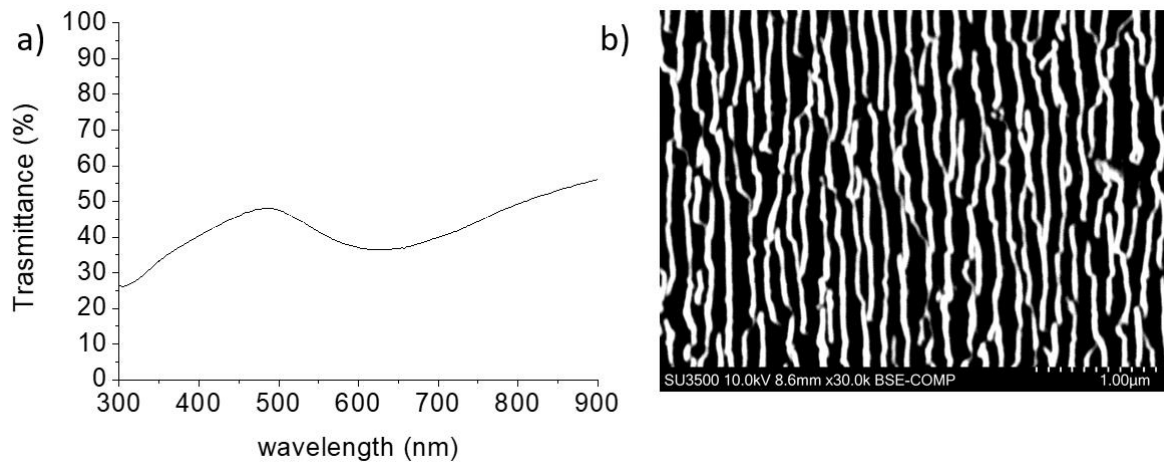


Figura 5.16 a) spettro di trasmissione del campione posto in acqua b) immagine SEM del campione realizzata acquisendo gli elettroni Back Scattered

5.5.2 Misura della raccolta di luce nel campione

Dopo aver caratterizzato otticamente e morfologicamente i campioni, è stata determinata la loro efficienza di raccolta di luce in un esperimento di fotodegradazione di molecole. L'apparato impiegato e le modalità di illuminazione e raccolta dati sono analoghe a quelle riportate nel capitolo 4.

Per questo particolare campione si è impiegata un'illuminazione centrata a 660 nm. In questo modo l'attività fotocatalitica posseduta dai nanofili d'oro risulta essere massima. Tale lunghezza d'onda, inoltre, risulta essere interessante per il MoS₂. Tale materiale, infatti, quando si trova in forma cristallina ed è confinato in pochi strati atomici risulta avere dei minimi di trasmissioni centrati a 600 nm e 660 nm associati agli eccitoni B e A, come è stato possibile osservare dagli spettri relativi al MoS₂ sulfurizzato.

Di seguito si riporta la variazione del massimo di assorbanza (figura 5.17), normalizzato rispetto alla prima misura, al variare della dose di fotoni incidenti sull'unità di superficie. Nello stesso esempio, come confronto, sono riportati i valori relativi ad un campione dove è stato depositato uno strato di solo MoS₂ su un substrato nanostrutturato equivalente (pallini rossi).

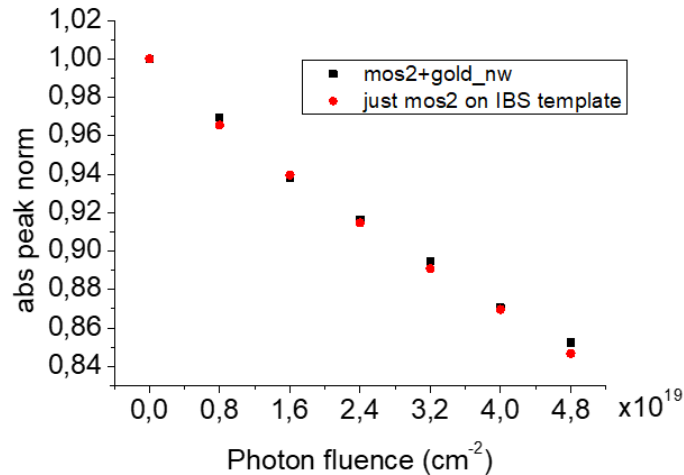


Figura 5.17 Confronto fra la variazione del picco di assorbanza in presenza di un campione sul quale sono stati depositati i nanofili d'oro (pallini neri) ed un campione sul quale non sono stati depositati (pallini rossi)

Come si può vedere dal grafico la presenza della matrice di nanofili d'oro depositata sopra al film di MoS₂ non induce un incremento significativo dell'attività fotocatalitica del campione. Questo fatto non risulta avere una spiegazione semplice. Una possibile ragione potrebbe essere dovuta al fatto che il MoS₂ possiede un'elevata costante dielettrica il che porta ad una concentrazione del campo locale amplificato dai plasmoni all'interno del film. In questo modo il canale che è risultato essere più efficiente nella fotodissociazione, corrispondente alla amplificazione del campo elettromagnetico nelle regioni di campo prossimo esterne (come si può vedere nel capitolo 4) viene inibito. Inoltre, la porzione di superficie di MoS₂ ricoperta dai nanofili d'oro risulta passivata e non contribuisce alle proprietà fotocatalitiche. L'incremento dell'interazione fra la luce e il MoS₂ dovuto alle nano-antenne plasmoniche quindi non riesce a compensare l'inattivazione della porzione di superficie ricoperta dall'oro.

Per riuscire a sfruttare in modo opportuno gli effetti della risonanza plasmonica all'interno di un film ultrasottile sarebbe quindi necessario ottimizzare ulteriormente il sistema 2D/plasmonico. Si potrebbe pensare, ad esempio ad una eterostruttura in cui i nanofili d'oro vengono incapsulati al di sotto dei film sottili di MoS₂ evitando in questo modo la passivazione

della superficie di MoS₂. Non è stato possibile implementare tali esperimenti per motivi di tempo.

Conclusioni

Durante il mio lavoro di tesi mi sono occupato di studiare ed implementare delle soluzioni di cattura di luce basate sull'impiego di superfici nanostrutturate. Per la loro realizzazione ho sfruttato delle originali tecniche sviluppate nel laboratorio in cui ho lavorato caratterizzate dal fatto di poter essere applicate su superfici estese, ciò le rende scalabili e a basso costo. Per questa ragione sono tecniche ideali in vista di applicazioni su dispositivi reali come, ad esempio, celle fotovoltaiche o fotorivelatori.

Un aspetto peculiare del mio lavoro ha riguardato la caratterizzazione della risposta ottica e delle proprietà di cattura di luce di nanoantenne plasmoniche e film semiconduttori ultrasottili in seguito alla funzionalizzazione della loro superficie, monitorando la fotodissociazione di molecole sonda (Blu di Metilene). Tale processo, infatti, è direttamente legato alle proprietà di cattura di luce e all'efficienza di fotoconversione dei nanomateriali studiati. Per avere un'informazione quantitativa e risolta spettralmente sulle proprietà di cattura di luce derivanti dalla nanostrutturazione si è utilizzata una sorgente di luce UV-VIS-NIR (lampada allo Xenon) monocromatizzata.

Grazie alla loro omogeneità su larga scala (cm^2 scalabile al m^2), le metasuperfici sviluppate sono promettenti fotocatalizzatori e, in prospettiva, la loro ottimizzazione è di grande interesse pratico in diverse applicazioni quali la purificazione delle acque, processi di dissociazione dell'acqua (*water splitting*) e *energy storage*.

La prima tipologia di campioni da me realizzata consiste in matrici di nanofili d'oro confinati su substrati nanostrutturati fabbricati mediante un processo di auto-organizzazione basato sull'irraggiamento della superficie con un fascio ionico. Questa tecnica è in grado di nanostrutturare aree estese producendo nano-ondulazioni caratterizzate da elevato rapporto di aspetto e morfologia controllata. Grazie al profilo definito e alla presenza di faccette, è possibile confinare efficacemente matrici ordinate di nanofili tramite evaporazione termica di metallo ad angolo radente. Tale metasuperficie supporta l'eccitazione di risonanze plasmoniche superficiali localizzate nello spettro Visibile e Vicino Infrarosso in grado di amplificare l'interazione luce – materia in prossimità dei nanofili (nanoantenne plasmoniche).

Il metodo di fabbricazione descritto, inoltre, risulta essere molto versatile in quanto cambiando alcuni semplici parametri di deposizione e di funzionalizzazione del substrato è possibile controllare la lunghezza d'onda della risonanza plasmonica.

Nello specifico si sono realizzati tre campioni risonanti a differenti lunghezze d'onda con il fine di studiare come l'accoppiamento fra la risonanza plasmonica e il massimo di assorbimento della tinta colorata influiscano sulle proprietà fotocatalitiche del campione. Si è, inoltre, determinato in modo qualitativo come la risonanza contribuisca alla dissociazione del MB, in particolare intervengono sia la produzione di "elettroni caldi", prodotti dal decadimento non radiativo della risonanza, sia gli effetti di amplificazione di campo locale. Il contributo di quest'ultimi, però, diventa dominante quando il modo plasmonico è centrato rispetto al massimo di assorbimento della molecola (i.e. condizione di risonanza). In questo modo è stato possibile massimizzare l'attività fotocatalitica del sistema. Attraverso questa tipologia di esposizioni si è, quindi, dimostrato l'effettivo funzionamento di sistemi plasmonici come fotocatalizzatori e si sono identificati alcuni parametri utili ad ottimizzare l'efficienza di fotoconversione.

Nella seconda parte del mio lavoro, invece, si sono applicate alcune soluzioni basate sulla nanofotonica per migliorare la cattura di luce all'interno di film ultrasottili, cruciali per il miglioramento di tecnologie basate su di essi come elemento attivo. Il materiale con cui ho lavorato è stato il MoS_2 , appartenente ai dicalcogenuri dei metalli di transizione, risulta essere un semiconduttore di grande interesse per applicazioni optoelettroniche quando confinato nel regime ultrasottile e bidimensionale (2D). Nel regime 2D (singolo strato atomico), infatti, passa dall'essere un semiconduttore a gap indiretto all'essere a gap diretto. Il MoS_2 ha inoltre promettenti proprietà fotocatalitiche, per cui risulta cruciale amplificarne l'assorbimento ottico nel regime ultrasottile in vista di applicazioni di fotoconversione.

La soluzione di cattura di luce che ho sviluppato nell'ambito della mia tesi è stata quella basata nanostrutturazione di un film ultrasottile di MoS_2 mediante un processo di litografia interferenziale. Attraverso questa tecnica è stato possibile fabbricare sulla superficie del campione un reticolo periodico caratterizzato da fenomeni di tipo diffrattivo in grado di accoppiare efficacemente la luce allo strato attivo. Sulla superficie, così funzionalizzata, è stato

depositato in seguito un film ultrasottile di MoS_2 che costituisce l'elemento attivo del sistema per la fotoconversione. Attraverso questa soluzione è stato, quindi, possibile sfruttare un modo diffrattivo evanescente, detto anomalia di Rayleigh, in grado di deviare parallelamente al reticolo periodico la luce incidente. In tali condizioni si osserva un'amplificazione dell'assorbimento ottico nel film ultrasottile. Tale anomalia, inoltre, oltre a essere determinata dalle proprietà costruttive del reticolo, come la sua periodicità e la sua costante dielettrica, dipende anche dall'angolo di incidenza della luce rispetto al reticolo. Per questa ragione si tratta di un approccio molto versatile che permette di controllare la lunghezza d'onda per la quale il sistema è in grado di incrementare la raccolta di luce.

Per caratterizzare l'efficacia di questa tecnica si sono verificate le proprietà fotocatalitiche dei reticoli periodici ultrasottili, in analogia agli esperimenti realizzati per le nanoantenne plasmoniche. In questo caso, grazie ad un prototipo realizzato nel corso della mia tesi, si sono effettuate delle esposizioni fissando la lunghezza d'onda d'illuminazione, ma variando l'angolo del campione rispetto alla luce. In questo modo è stato possibile analizzare il contributo dell'anomalia di Rayleigh nella cattura della luce da parte di film ultrasottili di MoS_2 . Nello specifico si è osservata una costante cinetica di reazione doppia quando le condizioni diffrattive risultavano rispettate. Questa tecnica si è dimostrata, quindi, essere una tecnica efficace e versatile per la cattura di luce all'interno di film semiconduttori ultrasottili.

Durante il mio lavoro, dunque, sono state studiate ed implementate delle interessanti soluzioni che permettono la cattura di luce mediante la nanostrutturazione della superficie. Tali soluzioni possono avere un interesse applicativo di per sé, come nel caso delle matrici di nanoantenne plasmoniche, oppure possono trovare un'utile applicazione nella cattura di luce all'interno di film ultrasottili e, in prospettiva, bidimensionali. L'effettivo funzionamento di queste metodologie è stato caratterizzato e dimostrato mediante l'osservazione delle proprietà di tipo fotocatalitico possedute dalle superfici trattate. L'utilizzo di queste soluzioni, però, non si limita a questa implementazione, ma può trovare un ampio spazio applicativo dal fotovoltaico alla rilevazione della luce, dai processi di *energy storage* alla biosensoristica.

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il Prof. Francesco Buatier De Mongeot, relatore di questa tesi, perché mi ha proposto questo interessante lavoro e con la sua esperienza ha saputo guidarmi e farmi superare gli imprevisti incontrati durante questi mesi. Vorrei anche ringraziare la relatrice Dott.ssa Maria Caterina Giordano per l'attenzione, l'aiuto e gli interessanti spunti di riflessione che mi ha dato. Ringrazio anche Roberto per l'aiuto nelle questioni più pratiche del mio lavoro. Un ringraziamento va a Matteo che mi ha accolto nei miei primi giorni in laboratorio e mi ha trasmesso un po' della sua passione e a tutti i miei compagni di laboratorio - Matteo, Giacomo, Giorgio e Debu - con i quali ho passato del buon tempo e che sono stati sempre disponibili e aperti con me.

Desidero rivolgere un ringraziamento a mia madre che è per me un esempio ed una fonte di ispirazione e in questi anni di studio è sempre stata presente per sostenermi ed aiutarmi. Vorrei anche ringraziare mia nonna che praticamente mi ha cresciuto e con un solo sguardo riesce a trasmettermi tutto il suo amore per me.

Vorrei ringraziare la mia ragazza, Martina, con la quale ho passato un sacco di momenti di felicità e ha saputo sostenermi in ogni momento di difficoltà diventando un po' la mia roccia.

Per concludere vorrei ricordare i miei amici e compagni di Università, sono troppi per essere nominati tutti: grazie a loro ho vissuto tanti momenti in allegria e spensieratezza.

Bibliografia

1. Cao, C. *et al.* Harnessing localized ridges for high-aspect-ratio hierarchical patterns with dynamic tunability and multifunctionality. *Adv. Mater.* **26**, 1–23 (2014).
2. Anker, J. N. *et al.* Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nanosci. Technol. A Collect. Rev. from Nat. Journals* **7**, 308–319 (2009).
3. Moskovits, M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective. *J. Raman Spectrosc.* **36**, 485–496 (2005).
4. Fazio, B. *et al.* Re-radiation enhancement in polarized surface-enhanced resonant raman scattering of randomly oriented molecules on self-organized gold nanowires. *ACS Nano* **5**, 5945–5956 (2011).
5. Xia, F., Wang, H., Xiao, D., Dubey, M. & Ramasubramaniam, A. Two-dimensional material nanophotonics. *Nat. Photonics* **8**, 899–907 (2014).
6. Atwater, H. A. & Polman, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat. Mater.* **9**, 205–213 (2010).
7. Knight, M. W., Sobhani, H., Nordlander, P. & Halas, N. J. Photodetection with active optical antennas. *Science (80-.)*. **332**, 702–704 (2011).
8. Mukherjee, S. *et al.* Hot Electrons Do the Impossible. *Nano Lett.* (2012).
9. Chen, K. H. *et al.* Ag-nanoparticle-decorated SiO₂ nanospheres exhibiting remarkable plasmon-mediated photocatalytic properties. *J. Phys. Chem. C* **116**, 19039–19045 (2012).
10. Yu, N. & Capasso, F. Flat optics with designer metasurfaces. *Nat. Mater.* **13**, 139–150 (2014).
11. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510–519 (1961).

12. Ellis, J. K., Lucero, M. J. & Scuseria, G. E. The indirect to direct band gap transition in multilayered MoS₂ as predicted by screened hybrid density functional theory. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 1–3 (2011).
13. Jariwala, D., Davoyan, A. R., Wong, J. & Atwater, H. A. Van der Waals Materials for Atomically-Thin Photovoltaics: Promise and Outlook. *ACS Photonics* **4**, 2962–2970 (2017).
14. Palacios-Berraquero, C. *et al.* Large-scale quantum-emitter arrays in atomically thin semiconductors. *Nat. Commun.* **8**, 1–6 (2017).
15. Giordano, M. C. & de Mongeot, F. B. Anisotropic Nanoscale Wrinkling in Solid-State Substrates. *Adv. Mater.* **30**, 1–8 (2018).
16. Valbusa, U., Boragno, C. & De Mongeot, F. B. Nanostructuring surfaces by ion sputtering. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 8153–8175 (2002).
17. Stefan A. Maier. *Plasmonics: fundamentals and applications* (Springer Science+Business Media LLC, 2007).
18. Muskens, O. L., Giannini, V., Sánchez-Gil, J. A. & Gómez Rivas, J. Optical scattering resonances of single and coupled dimer plasmonic nanoantennas. *Opt. Express* **15**, 17736 (2007).
19. Clavero, C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. *Nat. Photonics* **8**, 95–103 (2014).
20. Wang, S. S. & Magnusson, R. Theory and applications of guided-mode resonance filters. *Appl. Opt.* **32**, 2606 (1993).
21. Parzinger, E. *et al.* Photocatalytic Stability of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano* **9**, 11302–11309 (2015).
22. Tagliabue, G. *et al.* Quantifying the role of surface plasmon excitation and hot carrier transport in plasmonic devices. *Nat. Commun.* **9**, (2018).

23. Mascaretti, L. *et al.* Plasmon-Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting for Efficient Renewable Energy Storage. *Adv. Mater.* **31**, 1–23 (2019).
24. Bhatnagar, M. *et al.* Broadband and Tunable Light Harvesting in Nanorippled MoS₂ Ultrathin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 13508–13516 (2021).
25. Khaleque, T. & Magnusson, R. Light management through guided-mode resonances in thin-film silicon solar cells. *J. Nanophotonics* **8**, 083995 (2014).
26. Jackson, J. . *Classical Electrodynamics*. (John Wiley & Sons, 1999).
27. Muskens, O., Christofilos, D., Del Fatti, N. & Vallée, F. Optical response of a single noble metal nanoparticle. *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* **8**, (2006).
28. Kale, M. J., Avanesian, T. & Christopher, P. Direct photocatalysis by plasmonic nanostructures. *ACS Catal.* **4**, 116–128 (2014).
29. Wang, S. S., Moharam, M. G., Magnusson, R. & Bagby, J. S. Guided-mode resonances in planar dielectric-layer diffraction gratings. *J. Opt. Soc. Am. A* **7**, 1470 (1990).
30. Maystre, D. I Rigorous Vector Theories of Diffraction Gratings. *Prog. Opt.* **21**, 1–67 (1984).
31. Stout, B. *Gratings : Theory and Numeric Applications*. (2013).
32. Giordano, M. C., Sacco, F. Di, Barelli, M., Portale, G. & Buatier De Mongeot, F. Self-Organized Tailoring of Faceted Glass Nanowrinkles for Organic Nanoelectronics. *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 1940–1950 (2021).
33. Bradley, R. M. & Harper, J. M. E. Theory of ripple topography induced by ion bombardment. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **6**, 2390–2395 (1988).
34. Sigmund, P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Phys. Rev.* **184**, (1963).
35. Hülsenberg, D., Harnisch, A. & Bismarck, A. *Microstructuring of glasses. Springer Series in Materials Science* vol. 87 (2008).

36. Mennucci, C. *et al.* Large-area flexible nanostripe electrodes featuring plasmon hybridization engineering. *Nano Res.* **14**, 858–867 (2021).
37. Wen, T. *et al.* Probing hydroxyl radical generation from H₂O₂ upon plasmon excitation of gold nanorods using electron spin resonance: Molecular oxygen-mediated activation. *Nano Res.* **9**, 1663–1673 (2016).
38. Atkins, P. *Physical Chemistry.* (Oxford, 2001).
39. Luttrell, T. *et al.* Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Sci. Rep.* **4**, 1–8 (2015).
40. Molina-Sánchez, A., Hummer, K. & Wirtz, L. Vibrational and optical properties of MoS₂: From monolayer to bulk. *Surf. Sci. Rep.* **70**, 554–586 (2015).
41. Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **105**, (2010).
42. Yim, C. *et al.* Investigation of the optical properties of MoS₂ thin films using spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.* **104**, (2014).
43. Castellanos-Gomez, A., Quereda, J., Van Der Meulen, H. P., Agraït, N. & Rubio-Bollinger, G. Spatially resolved optical absorption spectroscopy of single- and few-layer MoS₂ by hyperspectral imaging. *Nanotechnology* **27**, 0 (2016).
44. Li, Z., Meng, X. & Zhang, Z. Recent development on MoS₂-based photocatalysis: A review. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **35**, 39–55 (2018).
45. He, Z. & Que, W. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Appl. Mater. Today* **3**, 23–56 (2016).
46. Mos, F. *et al.* Anomalous Lattice Vibrations of Single-. **4**, 2695–2700 (2010).
47. Bonod, N. & Neauport, J. Diffraction gratings : from principles to applications in high-intensity lasers, HAL (2018).