

POLITECNICO DI MILANO  
Facoltà di Ingegneria  
Dipartimento di Energia – CeSNEF  
Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Nucleare



DEPOSIZIONE MEDIANTE ABLAZIONE LASER DI  
NANOPARTICELLE DI ORO E LORO CONTROLLO  
VIA DIAGNOSTICA DEL PLASMA

Relatore: Chiar. mo Prof. Paolo Maria OSSI  
Correlatore: Dott. Sebastiano TRUSSO

Tesi di Laurea Specialistica di:

Carlo PREMOLI

Matr. 708257

Anno Accademico 2009 – 2010

# Indice:

<b>Introduzione</b> .....	pag 4
<b>1 – Generalità PLD</b> .....	pag 7
1.1 Espansione in vuoto.....	pag 12
1.2 Espansione in gas ambiente.....	pag 16
1.3 Crescita sul substrato.....	pag 22
<b>2 – PLD Argento</b> .....	pag 25
2.1 Apparato sperimentale.....	pag 27
2.2 Risultati e considerazioni.....	pag 29
2.4 Stadi di crescita dei film.....	pag 36
2.3 Proprietà ottiche.....	pag 42
<b>3– PLD Oro</b> .....	pag 46
3.1 Risultati e considerazioni.....	pag 47
3.2 Stadi di crescita di un film.....	pag 58
3.3 Proprietà ottiche.....	pag 66
<b>4 – SERS</b> .....	pag 70
4.1 Meccanismo elettromagnetico.....	pag 72

4.2 Meccanismo chimico.....	pag 77
4.3 Ottimizzazione.....	pag 79
4.4 Dipendenza dalla distanza.....	pag 80
4.5 Misure su Rodamina.....	pag 83
4.6 Argento.....	pag 85
4.6.1 Risultati ottenuti.....	pag 89
4.7 Oro.....	pag 97
4.7.1 Risultati ottenuti.....	pag 100

<b>Conclusioni.....</b>	<b>pag 102</b>
-------------------------	----------------

<b>Appendice.....</b>	<b>pag 104</b>
-----------------------	----------------

<b>Bibliografia.....</b>	<b>pag 113</b>
--------------------------	----------------

## **Introduzione**

Uno degli ambiti di ricerca che hanno riscosso interesse crescente negli ultimi anni è quello relativo all'ingegneria dei sistemi nanostrutturati, grazie soprattutto alle particolari proprietà elettroniche e ottiche che questi materiali possiedono. Infatti la peculiarità di questi aggregati risiede nel fatto che la dimensione media delle particelle che li formano varia nell'intervallo fra 1 e 100 nm. A queste scale dimensionali le strutture possiedono un'elevata percentuale di atomi sulla superficie: essi sperimentano un intorno completamente diverso dagli atomi di bulk e quindi mostrano comportamenti fisici unici.

Le proprietà di un materiale nanostrutturato sono perciò fortemente influenzate dalle proprietà degli atomi sulla sua superficie che costituiscono l'interfaccia con l'ambiente circostante. Tra i materiali più promettenti suscitano molto interesse i metalli, anche elementari, per la loro semplicità strutturale, relativa facilità dei metodi di sintesi, stabilità e per le interessanti caratteristiche previste e dimostrate.

In questa tesi si sono studiate le proprietà morfologico-strutturali e ottiche di aggregati di nanoparticelle di argento e di oro preparati mediante la

tecnica di sintesi la PLD (*pulsed laser deposition*). Ciò per controllare il più possibile attraverso la diagnostica del plasma di ablazione le dimensioni delle nanoparticelle depositate e la loro mutua aggregazione per realizzare substrati per misure di effetto SERS (*surface enhanced Raman spectroscopy*).

Quando lo *scattering* Raman avviene vicino alla superficie di una nanoparticella metallica, il segnale d'uscita può essere innalzato di diversi ordini di grandezza: se la lunghezza d'onda della radiazione incidente è abbastanza prossima a quella propria di oscillazione dei plasmoni di superficie del metallo, il campo elettrico ad essa associato induce dei dipoli elettrici che a loro volta contribuiscono all'incremento del campo elettrico locale sulla superficie. Questo effetto ha contribuito in maniera significativa al superamento dei limiti applicativi relativi alla spettroscopia Raman standard, permettendo il raggiungimento di una sensibilità, in alcuni casi, anche a livello di riconoscimento di singola molecola.

La tecnica PLD permette la sintesi di nanoparticelle senza l'utilizzo di precursori (sempre presenti in tecniche di tipo chimico) che danno contributi agli spettri Raman, oltre a essere potenziali attori di interazioni chimiche complesse con le specie da identificare, che spesso sono presenti in quantità esigue.

La tesi è strutturata costruita a partire dalla descrizione della tecnica utilizzata per la sintesi delle nanoparticelle, estendendo poi la trattazione al caso dell'argento e dell'oro, seguendo con un ragionevole dettaglio l'espansione del

plasma, presentando poi i modelli teorici che la descrivono e infine analizzando un possibile campo applicativo futuro per i substrati costituiti da nanoparticelle che sono stati realizzati.

In particolare la struttura della tesi è la seguente:

- Generalità sulla PLD:

descrizione dell'apparato sperimentale usato e presentazione dei modelli di espansione del plasma di ablazione maggiormente utilizzati in letteratura.

- Nanoparticelle di Argento:

presentazione e discussione critica dei risultati riportati da letteratura relativi sia allo studio dell'espansione del plasma, sia per la descrizione dei processi aggregativi osservati.

- Nanoparticelle di Oro:

studio della propagazione della piuma di plasma e sua descrizione modellistica. Analisi attraverso microscopia elettronica a scansione (SEM) e in trasmissione (TEM) degli aggregati formati sul substrato. Confronto critico fra i valori delle dimensioni medie delle nanoparticelle ottenuti modellisticamente e quelli misurati sperimentalmente.

- Effetto SERS:

richiami teorici sull'effetto fisico e spiegazione del suo interesse applicativo.

Confronto dei risultati ottenuti per substrati costituiti da nanoparticelle di argento e quelli preliminari relativi a substrati costituiti da nanoparticelle di oro.

## PLD (Pulsed Laser Deposition)

Una tecnica fisica abbastanza diffusa per produrre con uno schema *bottom-up* film di nanoparticelle metalliche è la deposizione tramite laser pulsato (PLD).

Il processo è concettualmente semplice, ma nasconde comportamenti fisici non ancora compresi fino in fondo: essenzialmente tramite un laser a impulsi brevi (ns) è possibile eccitare la superficie di un bersaglio e depositarlo su un opportuno substrato usualmente posizionato di fronte al bersaglio stesso.

L'incidenza della radiazione laser sul target causa una rapida vaporizzazione dello strato superficiale e l'emissione di una densa nuvola di particelle di diversa natura, che chiameremo d'ora in avanti *piuma* di plasma: essa è formata da atomi neutri, ioni ed elettroni e piccoli cluster.

La movimentazione del bersaglio permette di ottimizzare la fase di evaporazione, esponendo sequenzialmente ampie porzioni della superficie al fascio laser ed evitando la formazione di crateri localizzati. Questi, da un lato sono noti dare luogo ad un incremento nell'espulsione di frammenti micro e millimetrici (residui) che vanno a depositarsi nel film in crescita e costituiscono



un evidente problema; dall'altro, ove si formano, si riduce il tasso di ablazione, rendendo il processo non riproducibile per alto numero di impulsi laser.

La movimentazione del substrato viene introdotta per mitigare, o rimuovere la disuniformità laterale nel profilo dei film depositati, rendendolo idealmente, da gaussiano a rettangolare.

L'ablazione è tipicamente un processo a soglia (soglia che dipende dalla natura e dalle proprietà del target): se la densità di energia della radiazione incidente è insufficiente, si possono avere modificazioni superficiali senza però emissione di materiale dal bersaglio mentre sopra soglia si assiste all'espulsione di materiale dal target.

I processi fisici legati all'ablazione possono essere sintetizzati come segue:

1. nei primi istanti dell'impulso la luce incide sul bersaglio e interagisce con gli elettroni nel solido. Dopo pochi ps la carica elettrica tende a tornare verso una situazione di equilibrio attraverso l'attivazione del meccanismo di accoppiamento elettrone-fonone che fa entrare in gioco la conduzione termica reticolare e la generazione-ricombinazione di difetti reticolari nello smaltimento efficiente di energia (termica) assorbita dalla radiazione laser. Il risultato macroscopico è un rapido aumento di temperatura locale. Se questo processo è molto rapido e si raggiunge la temperatura di ebollizione, la cinetica fuori equilibrio, associata alla

rapidità del processo, corrisponde ad una nucleazione omogenea e perciò in presenza di un enorme numero di siti di ebollizione; il processo diviene esplosivo (esplosione di fase) se si ha coesistenza di fase vapore-liquido. In questa fase l'interazione dominante è tra laser e target.

2. Nella seconda fase, indipendentemente dal fatto che si siano verificate o no le condizioni che danno luogo ad esplosione di fase, il materiale liquefatto sulla superficie del bersaglio viene vaporizzato e continua ad assorbire energia dalla radiazione incidente: questa causa la formazione di un sottile strato di vapore ionizzato a contatto col bersaglio. Il plasma assorbe energia dal laser sostenendo in tal modo la sua espansione a discapito dell'energia che viene trasmessa al target. In questa fase l'interazione dominante è quella tra laser e plasma tramite *bremstrahlung* inversa e processi a singolo fotone. La sezione d'urto di IB è molto minore per collisioni elettroni-neutri rispetto al caso elettroni-ioni ma, poiché nelle prime fasi di vita della piuma essa è debolmente ionizzata, anche il primo processo ha una sua importanza. I processi a singolo fotone sono importanti soprattutto per laser nel visibile e UV, dove la soglia di ionizzazione degli atomi eccitati è vicina all'energia del fotone.

3. Questa fase inizia appena termina l'impulso laser. Il plasma si espande nelle 3 dimensioni, principalmente perpendicolarmente al fascio laser, assumendo una forma ellissoidale; l'espansione è guidata dall'energia termica accumulata nei primi istanti di vita sotto forma di eccitazioni e ionizzazioni. Questa energia viene convertita in energia cinetica dagli atomi del plasma.
  
4. In presenza di un gas ambiente, la dinamica della piuma nei primi istanti è simile al caso in vuoto. Ma dopo alcune centinaia di ns, la sua dinamica viene determinata dall'interazione tra gli atomi al suo interno e quelli del gas: si assiste quindi ad un rallentamento del fronte causato dalle collisioni plasma – gas[1].

Condizioni tipiche, ma non esclusive, di un processo PLD sono:

- Fluenza laser  $\approx 1-10 \text{ J/cm}^2$
- Dimensione macchia sul bersaglio  $\approx 0.01-0.1 \text{ cm}^2$
- Numero specie ablate  $\approx 10^{15}-10^{16}$  atomi/impulso

Una difficoltà implicita nel processo in esame è la necessità di una separazione tra due approcci diversi al problema, entrambi fondamentali e complementari: il

primo è lo studio della dinamica di espansione della piuma di plasma, l'altro è la correlazione tra le proprietà del film e i parametri di deposizione, come il rate di ablazione, la lunghezza d'onda della radiazione incidente, la durata dell'impulso e la sua energia, oltre alla natura della specie ablata.

Parleremo dapprima della dinamica di espansione in vuoto, presentando il modello di Anisimov, largamente il più diffuso. In seguito ci occuperemo dell'espansione in un gas ambiente, analizzando la differenze dal caso precedente e presentando i modelli comunemente adottati.

### Espansione in vuoto:

Il tempo caratteristico di espansione del plasma è molto maggiore dopo l'impulso laser rispetto al tempo di interazione tra plasma e laser durante l'impulso stesso dato che il laser utilizzato ha durata molto breve (ns).

Il processo quindi può essere diviso in 2 parti, una durante l'impulso e una successiva ad esso: la prima parte della formazione del plasma è complessa perché si compone di interazioni laser-plasma con durata molto breve ed è quindi molto difficile da simulare soprattutto se l'intensità del fascio laser è bassa. In questo caso infatti la temperatura del bersaglio è molto inferiore a quella critica con la conseguenza che si forma una marcata interfaccia tra il gas

e la nuvola di plasma che dà luogo ad un processo puramente evaporativo. Se viceversa l'intensità laser è sufficientemente alta, la temperatura supera quella critica provocando una transizione macroscopica che è possibile studiare tramite equazioni idrodinamiche accostandole alle classiche equazioni di stato.

La seconda fase invece, avvenendo in un lasso temporale più ampio ( $\mu\text{s}$ ), è meno critica da quel punto di vista e permette di introdurre un modello tridimensionale semianalitico basato sulle soluzioni delle equazioni di dinamica dei gas. Per le interazioni laser-plasma durante l'impulso sono state definite relazioni unidimensionali di conservazione di massa, momento ed energia. L'approssimazione 1D è giustificata fino a quando lo spessore radiale del plasma è si mantiene minore del diametro dello spot del laser: poiché la durata dell'impulso è dell'ordine di qualche decina di ns e l'espansione nei primi istanti è prettamente normale alla superficie questa condizione è sempre verificata. Risolvendo le equazioni monodimensionali tramite il metodo delle differenze finite si ottengono le distribuzioni spaziali di temperature, densità e velocità che fungono da condizioni iniziali del plasma al termine dell'impulso, all'inizio cioè della seconda fase [2].

Per definire una condizione al contorno accettabile all'interfaccia tra i 2 modelli le distribuzioni spaziali 1D vengono trasformate in coordinate sferiche, dato che il modello per la seconda fase è 3D. Ovviamente una condizione perfetta non può essere raggiunta ma le approssimazioni precedenti forniscono stime adeguate per il comportamento della piuma.

Per simulare la dinamica di espansione della piuma terminato l'impulso, Anisimov presentò un modello basato sulla teoria dei gruppi di Lie ipotizzando che l'espansione fosse isoentropica, ovvero che non ci fosse conduzione di calore all'interno della piuma.

$$\rho(x, y, z, t) = \left( \frac{M}{I_1 * X * Y * Z} \right) \left( 1 - \frac{x^2}{X^2} - \frac{y^2}{Y^2} - \frac{z^2}{Z^2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (1.1)$$

$$P(x, y, z, t) = \left( \frac{E_0}{I_2 * X * Y * Z} \right) \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1} \left( 1 - \frac{x^2}{X^2} - \frac{y^2}{Y^2} - \frac{z^2}{Z^2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (1.2)$$

dove  $\rho$  e  $P$  sono la densità e la pressione del plasma,  $M$  è la sua massa,  $E_0$  è l'energia iniziale al termine dell'impulso,  $\gamma$  è la costante adiabatica e  $I_1/I_2$  degli integrali geometrici. La posizione del fronte della piuma è approssimato essere semiellissoidale con la caratteristica di avere sulla sua superficie densità e pressione costanti, dipendenti soltanto dalla posizione del fronte e dalle condizioni iniziali.

$$X(t) \frac{d^2 X}{dt^2} = Y(t) \frac{d^2 Y}{dt^2} = Z(t) \frac{d^2 Z}{dt^2} = \text{costante} \quad (1.3)$$

dove  $X, Y, Z$  sono le posizioni del fronte della piuma,  $V_0$  è il suo volume iniziale,  $V$  quello finale. La dinamica della piuma è governata dalle seguenti equazioni:

$$\frac{d^2 X}{dt^2} = -\frac{dU}{dX} \quad (1.4)$$

$$\frac{d^2 Y}{dt^2} = -\frac{dU}{dY} \quad (1.5)$$

$$\frac{d^2 Z}{dt^2} = -\frac{dU}{dZ} \quad (1.6)$$

con  $U = \beta(\gamma) * [V_0/V]^{\gamma-1}$  dove  $\beta(\gamma)$  è una variabile dipendente solo da  $\gamma$  che vale  $(5\gamma-3)E_p/M_p[3]$ .  $E_p$  e  $M_p$  sono rispettivamente l'energia del plasma e la sua massa.

Il valore di  $\gamma$  è vicino all'unità e questo dimostra come l'accelerazione della piuma sia inversamente proporzionale alla sua posizione: questo significa che per volumi importanti l'accelerazione si annulla e il fronte della piuma raggiunge una condizione di velocità costante.

Tenendo in considerazione questi assunti, Anisimov trovò un'espressione per il tempo  $t_s$  al quale il fronte della piuma raggiunge il substrato, distante  $z$  dal bersaglio, con un angolo  $\gamma$  rispetto alla normale:

$$ts = \frac{z}{\frac{dZ}{dt}(1+k^2 \tan^2 \gamma)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.7)$$

dove  $dZ/dt$  è la velocità del fronte lungo  $z$  e  $k=Z_{inf}/X_{inf}$  è il rapporto tra la massima espansione lungo l'asse e quella lungo l'asse laterale.

### Espansione in un gas ambiente:

La dinamica di propagazione della piuma in presenza di gas è complessa e un modello che segua perfettamente tutto il suo andamento non è stato ancora trovato: esistono però alcuni modelli che descrivono molto bene alcune singole fasi di vita della piuma.

Il modello quindi che al momento si ritiene migliore è un modello misto che unisce 3 modelli diversi per differenti momenti[4] : la fase iniziale, la fase intermedia e la fase finale.

La variabile decisiva nell'ablazione in presenza di un fissato gas ambiente è sicuramente la sua pressione: essa infatti determina i diversi processi fisici che il



plasma sperimenta durante la sua espansione e quindi nei modelli presentati di seguito, la sua dipendenza è tenuta particolarmente in conto.

- *Drag Model Modified*

Per le fasi iniziali (qualche decina di ns), osservazioni sperimentali hanno evidenziato come nel *range* di pressioni del gas ambiente fino a pochi Pa, la dinamica della piuma segua una propagazione libera, in direzione normale alla superficie del bersaglio, descritta da un'espansione adiabatica pilotata dalla differenza di pressione tra piuma e gas ambiente.

Il fronte della piuma è sferico e il contributo maggiore al moto delle particelle ablate è relativo alla loro energia cinetica.

Man mano però che l'espansione prosegue la velocità del fronte diminuisce a seguito della crescente interazione tra le specie nel plasma e gli atomi del gas; il tasso di collisioni aumenta causando una forte luminescenza della piuma.

Per tenere in conto questa situazione è necessario introdurre un termine di rallentamento di tipo viscoso proporzionale alla velocità:

$$\frac{dv}{dt} = -\beta v \quad (1.8)$$

dove  $\beta$  è il coefficiente di rallentamento.

L'equazione precedente ha come soluzione:

$$R(t) = R_0(1 - e^{-\beta t}) \quad (1.9)$$

dove  $R_0$  è la distanza di arresto della piuma (*stopping distance*).

In questo regime il fronte della piuma diventa sempre più affilato e mostra un comportamento oscillante fino a pressioni nell'ordine di decine di Pa, oscillazioni che si presentano prima all'aumentare della pressione.

- *Shock Wave Model*

A pressioni superiori, il modello precedente sottostima notevolmente le distanze di espansione del plasma e ciò dimostra che in questo regime non è più così affidabile. Le oscillazioni spariscono e si verifica una separazione (*splitting*) [5] tra le specie presenti nella piuma: un gruppo, formato principalmente da ioni fortemente eccitati, si muove a velocità maggiore, praticamente uguale a quella che avrebbe in vuoto, ovvero non subisce collisioni rilevanti con gli atomi del gas ambiente. Questo gruppo si trova sul fronte della piuma a distanza maggiore rispetto al bersaglio.

Un altro, in cui sono presenti atomi neutri e particolato più pesante, si muove a velocità minore poiché per esso il contributo dello *scattering* è rilevante; esso si trova più vicino al bersaglio durante l'espansione.

Oltre la distanza di arresto  $R_o$  la pressione della piuma è diminuita a tal punto da diventare minore di quella del gas ambiente: questo comporta la formazione di onde di pressione (*shock wave*).

Questo modello non lineare può essere applicato solamente nel caso in cui la massa del gas ambiente sia maggiore della massa ablata e per distanze alle quali la pressione interna della piuma è maggiore di quella del gas a riposo.

Il modello quindi è applicabile nella regione  $X$  di spazio così definita:

$$3\left(\frac{Mp}{4\pi p_0}\right)^{\frac{1}{3}} \ll X \ll \left(\frac{E_0}{p_0}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.10)$$

dove  $M_p$  è la massa della piuma e  $p_0$  è la pressione del fronte d'onda di *shock*.

La posizione del fronte è data da:

$$R(t) = c\left(\frac{E_0}{p_0}\right)^{\frac{1}{5}} t^{\frac{2}{5}} \quad (1.11)$$

dove  $c$  è una costante geometrica,  $E_0$  è l'energia del plasma,  $\rho_0$  è la densità del gas ambiente. In questa regione la temperatura interna del plasma aumenta considerevolmente raggiungendo valori di migliaia di gradi e producendo una forte luminescenza dalle specie eccitate della piuma.

Il modello precedente è di tipo adiabatico: in una espansione realistica però è necessario considerare che parte dell'energia iniziale del plasma è spesa per la formazione dell'onda di *shock* e quindi il modello non può considerarsi puramente adiabatico.

Arnold[6], considerando comunque l'espansione come semisferica ottenne la seguente espressione per la distanza di arresto:

$$Lp = \xi \left( 2 \frac{Ep}{p_g} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.12)$$

Questo andamento sembra in contrasto con la saturazione evidenziata dal modello precedente: a distanze superiori a  $R_o$  l'onda d'urto nella piuma dà un impulso al fronte di espansione che non si arresta affatto ma procede linearmente nel tempo.

Il modello di *shock* descrive proprio la discontinuità intermedia tra il regime di rallentamento iniziale e il regime diffusivo finale.

- *Diffusion Model Modified*

A pressioni relativamente basse del gas ambiente e a tempi lunghi (qualche microsecondo), il gas ambiente confina il plasma generando un incremento della densità della piuma. Il rallentamento del fronte è terminato e il plasma si muove a velocità costante: l'equazione del moto viene rappresentata da un classico termine diffusivo.

$$R(t) = \sqrt{Dt} \quad (1.13)$$

In presenza di un gas ambiente il coefficiente di *diffusione*  $D$  viene modificato in ( $D'$ ) e viene espresso come:

$$D' = K\lambda v_0 = \frac{Kv_0}{n_g \sigma} \quad (1.14)$$

Dove  $v_0$  è la velocità a cui sono emessi i gruppi di particelle più veloci (condizione usata per massimizzare l'importanza dell'energia cinetica),  $n_g$  è la densità degli atomi del gas e  $\sigma$  è la sezione d'urto di *scattering*. Il termine  $K$  è una costante proporzionale al numero di massa del materiale ablatato: il suo

valore varia da 2 per gli elementi più leggeri (C,Si) a 6 per quelli intermedi (Ag, Sn) fino a 8 per quelli più pesanti (Ta, W).

### Crescita sul substrato:

I parametri dei modelli descritti precedentemente sono essenziali per capire se le nanoparticelle si aggregano o meno nella piuma e, in caso affermativo, per indagare le modalità di aggregazione e analizzare la crescita dei cluster formati da esse; sebbene l'evoluzione della piuma sia non lineare nel tempo e disomogenea spazialmente, considerando tempi lunghi si parte dall'assunzione che esista una media del numero di atomi  $\langle N \rangle$  per cluster che hanno raggiunto un equilibrio interno.

In questa approssimazione  $\langle N \rangle$  è dato da:

$$N = \left( \langle n_a \rangle \sigma_{a-a} \langle v \rangle t_f \right) \left( \langle n_g \rangle \sigma_{a-g} \langle v \rangle t_f \right) \frac{X_{t-s}}{X_{aggr}} \quad (1.15)$$

nel caso la distanza bersaglio-substrato sia minore rispetto a  $X_{aggr}$ , e

$$N = \left( \langle n_a \rangle \sigma_{a-a} \langle v \rangle t_f \right) \left( \langle n_g \rangle \sigma_{a-g} \langle v \rangle t_f \right) \quad (1.16)$$

nel caso  $X_{t-s}$  è maggiore di  $X_{aggr}$ .

In entrambe le relazioni,  $n_a$  e  $n_g$  sono le densità delle specie ablate e del gas,  $\sigma_{a-a}$  e  $\sigma_{a-g}$  sono le sezioni d'urto di *scattering* tra le specie nella piuma e tra le particelle metalliche e gli atomi del gas,  $v$  è la media tra le velocità del fronte della piuma e del gas,  $t_f$  è il tempo di formazione del cluster,  $x_{ts}$  è la distanza target-substrato e  $x_{aggr}$  è la distanza percorsa dalla piuma in  $t_f$ .

Il primo termine, proporzionale a  $\sigma_{a-a}$ , è relativo alla crescita del cluster mentre il secondo, proporzionale a  $\sigma_{a-g}$  rappresenta il rallentamento e confinamento della piuma.

Nel caso in cui la distanza bersaglio-substrato sia minore di  $x_{aggr}$  gli ultimi due termini sono assenti dato che, in questo caso, la formazione dei cluster non terminerebbe prima dell'arrivo sul substrato. Nelle prime fasi di espansione della piuma, gli atomi si aggregano principalmente tra loro e il primo termine è predominante sul secondo; dopo  $x_{aggr}$  invece, la crescita è bilanciata dal raffreddamento e rallentamento del cluster data la minore importanza dei meccanismi collisionali e il secondo termine acquista importanza.

Questo dimostra come il valore di  $x_{aggr}$  sia un parametro fondamentale che separa due fasi fisicamente molto diverse della propagazione della piuma; per esso quindi è stata ricavata una formula empirica che ne indica un limite superiore:

$$x_{aggr} = 6p_g^{-1/5} \quad (1.17)$$

Questa relazione mostra la proporzionalità inversa tra  $x_{aggr}$  e  $p_g$ : all'aumentare della pressione del gas infatti la distanza di aggregazione diminuisce e questo significa che a pressioni crescenti l'aggregazione in piuma coinvolge una sempre maggiore frazione di materiale, fino al limite, alla completa formazione di cluster prima dell'arrivo sul substrato [7].



# PLD – Argento

## Introduzione

La deposizione di uno strato di nanoparticelle (NP), ciascuna caratterizzata da forma, dimensioni e composizione controllate, costituisce un esempio peculiare di realizzazione di una nanostruttura seguendo una strategia bottom-up.

Il loro reciproco e spontaneo posizionamento su un substrato dà luogo ad una disposizione con definita morfologia, a sua volta controllabile esternamente.

In questo capitolo discuteremo la preparazione di strati sottili di nanoparticelle metalliche mediante ablazione a laser pulsato. La tecnica (vedi cap. 2) permette, attraverso un controllo separato di parametri di processo, quali, in particolare, la densità di energia depositata dall'impulso laser, la specie del gas ambiente, la sua pressione, la distanza bersaglio-substrato, di controllare e quindi di modificare su intervalli significativi l'energetica e la dinamica di espansione del plasma di ablazione.

Poiché la sintesi delle nanoparticelle avviene nel plasma, modificarne le caratteristiche vuol dire, ragionevolmente, modificare le dimensioni, forma e, nel caso, composizione delle particelle che ivi si sintetizzano.

Inoltre, si può agire sull'energia cinetica della piuma di ablazione al momento dell'impatto sul substrato. Questo parametro è essenziale: infatti se l'energia cinetica media per particella nella piuma è maggiore dell'energia coesiva della nanoparticella stessa, essa verrà distrutta all'impatto. Se invece le nanoparticelle si preservano come tali sul substrato, inizia una fase dominata dalla loro diffusione casuale sul substrato, ove divengono significativi fattori quali la temperatura del substrato, la mobilità della nanoparticella, i difetti distribuiti sulla superficie del substrato ai quali le nanoparticelle possono venire immobilizzate. Infine, lo spessore di un film assemblato da nanoparticelle e quindi la durata della deposizione diventa progressivamente più importante rispetto alle caratteristiche delle singole nanoparticelle costituenti e della loro deposizione quando il ricoprimento del substrato è incompleto.

Deposizioni recenti sono state effettuate con bersagli di argento, depositando su wafer di silicio e su vetro, usando come gas ambiente l'argon, materiali largamente utilizzati in queste situazioni poiché ben caratterizzati ed economici.

Le pressioni di argon utilizzate sono superiori a quelle normalmente adottate per la produzione di film sottili perché lo scopo di questo lavoro è la produzione di nanoparticelle rispetto al caso, più comune, di sintesi di un film continuo. Una pressione relativamente alta infatti aumenta la pressione interna della piuma di

ablazione che viene compressa dal gas ambiente: ciò permette una più facile aggregazione tra le particelle ablate e quindi favorisce la formazione di nanoparticelle durante l'espansione del plasma e in seguito la loro crescita sul substrato.

Risulta utile studiare il processo nella sua interezza suddividendolo in parti tra loro successive temporalmente: dapprima attraverso l'analisi dell'espansione della piuma di plasma in argon, riferendosi ai modelli presenti in letteratura (cap. 2), successivamente all'arrivo sul substrato con le osservazioni delle immagini SEM e TEM dei campioni, da cui dedurre la morfologia del film ottenuto, correlandola con i processi di aggregazione e crescita che possono avere avuto luogo nel corso della deposizione.

### Apparato sperimentale

La piuma di plasma viene ottenuta tramite un laser ad eccimeri KrF ( $\lambda = 248$  nm,  $\tau = 25$  ns,  $\omega = 10$  Hz) opportunamente focalizzato su un bersaglio di argento (purezza 99,99%) distante 35 mm dal substrato, composto da Si (1 0 0), vetro Corning 5049, griglie TEM di rame coperte da un sottile strato di formvar, posto su un supporto rotante. La densità di energia è pari a  $2\text{J}/\text{cm}^2$  con un'area del

fascio di  $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ . La pressione residua della camera non è particolarmente spinta assestandosi su  $10^{-4} \text{ Pa}$ . L'inserimento dell'argon in camera di deposizione avviene attraverso un controllore di flusso e vengono adottate pressioni tra 10 e 100 Pa.

Durante l'espansione vengono acquisite immagini (1024x256 pixel) della piuma tramite un dispositivo iCCD Andor iStar (DH-702) con tempi di acquisizione compresi tra 80ns e 60  $\mu\text{s}$ .

I tempi di integrazione non sono costanti nel tempo: infatti nei primi istanti di propagazione la piuma, essendo molto luminosa, necessita intervalli di tempo brevi tra un'acquisizione e la successiva (nel nostro caso 10 ns) mentre, a fine vita, richiede intervalli di tempo più lunghi per essere efficacemente rivelata, dato che la sua scarsa luminosità abbassa notevolmente il rapporto segnale/rumore.

Una volta acquisite tutte le immagini del plasma è necessario estrarre da ognuna il relativo profilo di intensità luminosa in funzione dello spazio. Partendo da tali profili è possibile determinare la posizione del fronte di espansione. Le relative velocità di espansione sono state ricavate attraverso l'algoritmo di derivazione di *Savitzky-Golay* [1] di ordine 5.

La morfologia dei film depositati è stata analizzata tramite un microscopio a scansione (SEM), Zeiss Supra 40 e un microscopio a trasmissione (TEM) Zeiss Leo 912AB funzionante alla tensione primaria di accelerazione di 80kV.

Gli spettri UV-vis dei film sono stati acquisiti tramite un spettrometro Perkin Elmer Lambda 900.

### Risultati e considerazioni

Il fronte della piuma è stato considerato essere il punto di contatto tra plasma e gas ambiente più vicino al substrato: ciò implica che la posizione del massimo di intensità luminosa, e quindi il punto in cui la massa ablata è massima, non corrisponde alla posizione del fronte della piuma, soprattutto a istanti temporali abbastanza lunghi, dopo i quali la forma del fronte si allarga, disperdendo mano mano la sua energia.

In figura 1.a è mostrata l'immagine della piuma in espansione con pressione del gas ambiente pari a 10 Pa dopo un tempo di 10 $\mu$ s.

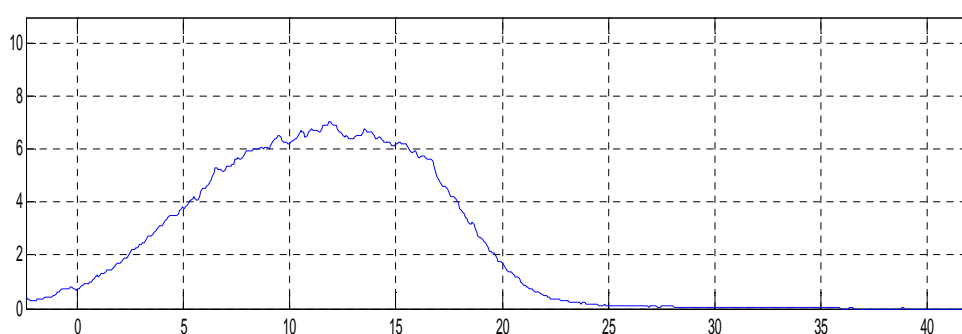
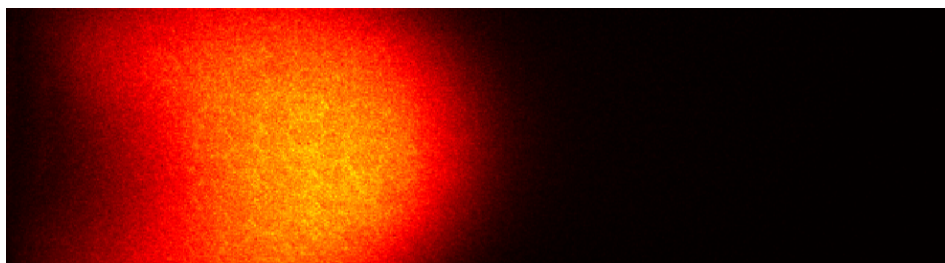


Fig.1. (a) Immagine della piuma alla pressione di gas ambiente pari a 10 Pa dopo un tempo di 10 $\mu$ s e (b) relativo profilo spaziale di intensità luminosa.

Sono stati depositati due gruppi di campioni. Nel primo gruppo di deposizioni sono stati fissati alcuni parametri di processo, quali il numero di impulsi laser utilizzati, la densità di energia depositata al bersaglio, la distanza bersaglio-substrato, mentre si è variata la pressione del gas ambiente allo scopo di pilotare la dinamica di espansione della piuma di ablazione.

- Espansione della piuma:

La figura seguente mostra le distanze percorse dal plasma a pressioni crescenti di argon da 10 a 100 Pa per tempi di integrazione fino a 6  $\mu$ s:

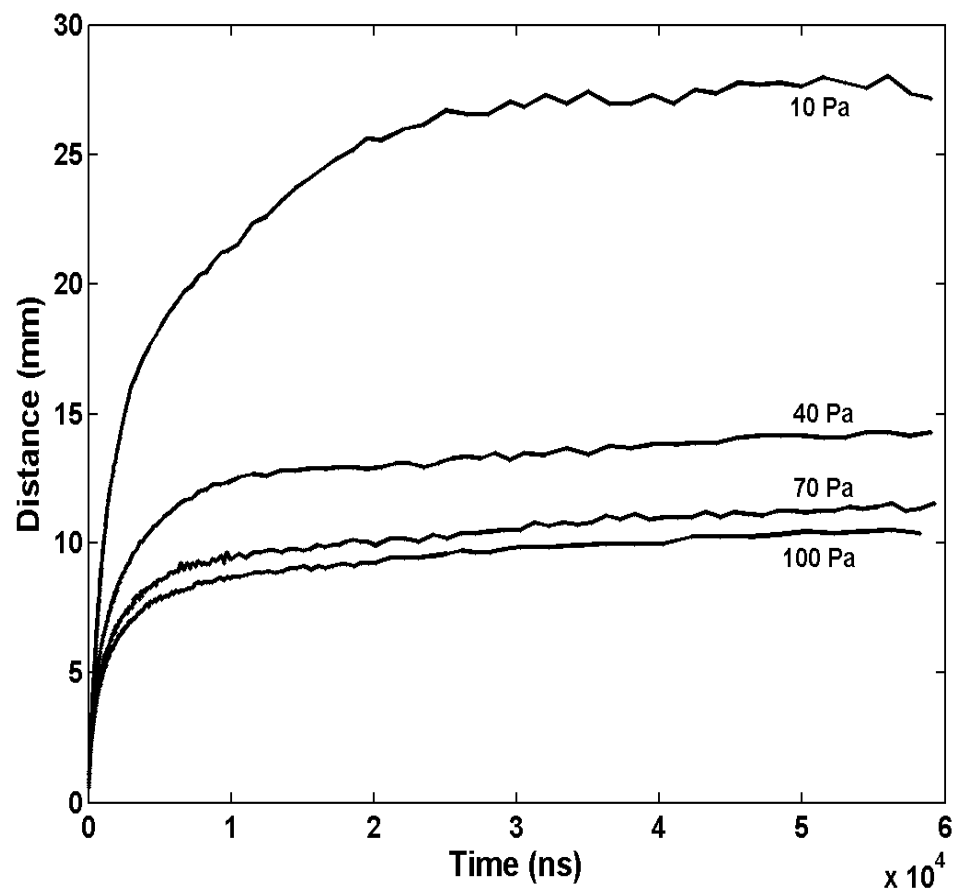


Fig.1. Espansione del plasma di argento alle pressioni indicate.

A tutte le pressioni considerate, nei primi istanti, si assiste ad una propagazione lineare del fronte della piuma fino a circa 500 ns, seguita da un rallentamento progressivo e da un arresto apparente a distanze dipendenti dalla pressione (da 2 cm nel caso di pressione di argon pari a 10 Pa, a meno di 1 cm nel caso di pressione pari a 100 Pa).

I modelli di espansione proposti fino ad ora (*Drag* e *Diffusion*) descrivono in maniera accettabile solo alcuni stadi della vita della piuma, ma nessuno di essi riesce a dare una visione soddisfacente del fenomeno nel suo insieme. Per questo scopo è stato proposto un modello misto [2] in grado di descrivere in modo appropriato un vasto intervallo temporale durante l'espansione. Esso è basato sui modelli *Drag* e *Diffusion* modificati in modo opportuno, come discusso in precedenza. (cap. 2)

Ricordiamo che per la prima parte dell'espansione il modello *Drag* modificato esprime la posizione del fronte come:

$$R(t) = R_0(1 - e^{-\beta t}) \quad (2.1)$$

dove la distanza di arresto  $R_0$  nel modello modificato assume la forma  $R'_0 = v_0 D / \mu$  e il coefficiente di rallentamento  $\beta$  vale  $\beta' = \mu / D'$ , dove  $\mu$  è un coefficiente di rallentamento (equivalente a un coefficiente di diffusione moltiplicato per un tempo).



Per tempi lunghi invece il comportamento di riferimento del plasma è diffusionale ed il modello relativo è quello di diffusione:

$$R(t) = \sqrt{D't} \quad (2.2)$$

dove

$$D' = \frac{KV_0}{n_g \sigma} \quad (2.3)$$

è il coefficiente di diffusione modificato.

Nel caso in esame il *fit* dei dati sperimentali è stato fatto utilizzando le equazioni [3]:

$$R(t) = R_0(1 - e^{-\beta t}) \text{ per } R < R_0^D \quad (2.4)$$

$$R(t) = \sqrt{D''(t - t_0^D)} \text{ per } R > R_0^D \quad (2.5)$$

La prima equazione descrive il moto del plasma che sperimenta una forza di tipo viscoso fino ad un tempo  $t_0^D$ , dove la plasma ha percorso una distanza  $R_0^D$ .

Questo istante temporale viene assunto come origine della validità del modello diffusivo seguente, governato dal parametro  $D'' = KV_0^D (n_g \sigma)^{-1}$  con struttura

analoga a quella di  $D'$  (eq. 3.3) salvo il fatto che la velocità considerata non è quella iniziale  $v^0$  ma quella al tempo  $t_0^D$ , denominata  $v_0^D$ .

L'introduzione del coefficiente  $D''$ , o meglio della velocità di espansione  $v_0^D$  per il plasma all'inizio della propagazione diffusiva ha il significato fisico di considerare il frenamento subito dalla piuma durante la sua dinamica viscosa, che ne riduce significativamente la velocità.

Queste considerazioni sono valide qualitativamente per tutte le pressioni considerate : per pressioni crescenti comincerà a formarsi un'onda di shock a istanti temporali via via inferiori e di conseguenza il rallentamento del fronte della piuma sarà più marcato.

I valori iniziali di  $v_0$  sono ricavati dai valori di  $fit$ ,  $R_0^D$  e  $\beta$ : essi passano da 1.56 cm/ $\mu$ s a 1.18 cm/ $\mu$ s rispettivamente per pressioni di gas ambiente di 10Pa e di 100Pa, in accordo con il fatto che aumentando la pressione il comportamento dinamico del plasma si scosta maggiormente da quello relativo ad una propagazione libera.

Nella formulazione originale del modello di *Drag*,  $R_0$  ha il significato fisico di distanza alla quale la piuma arresta la sua propagazione: nel modello modificato però si perde questo aspetto ed  $R_0$  marca la discontinuità che separa due regimi qualitativamente diversi (cap. 2).

I parametri del modello misto ottenuti sono riportati nella seguente tabella:

$P_g$ [Pa]	$n_g$ [cm <sup>-3</sup> ]	$v_0^D$ [cm/ $\mu$ s]	$R_0^D$ [cm]	$\beta$ [ $\mu$ s <sup>-1</sup> ]	$v_0$ [cm/ $\mu$ s]	$D'$ [cm <sup>2</sup> / $\mu$ s <sup>-1</sup> ]	$D''$ [cm <sup>2</sup> / $\mu$ s <sup>1</sup> ]
10	2.41*10 <sup>15</sup>	0.09	1.51	1.03	1.56	0.751	0.061
40	9.66*10 <sup>15</sup>	0.12	0.82	1.48	1.21	0.176	0.02
70	1.69*10 <sup>16</sup>	0.13	0.64	1.80	1.15	0.092	0.013
100	2.41*10 <sup>16</sup>	0.20	0.55	2.14	1.18	0.058	0.014

Tabella 1.

Osservando i valori in tabella si notano degli andamenti di crescita e decrescita molto netti, in ottimo accordo con i risultati che “il senso fisico” ci suggerirebbe di attendere. Infatti è ragionevole che al crescere della pressione del gas ambiente:

- le velocità iniziali diminuiscano a seguito di una crescente probabilità di *scattering* con gli atomi di argon.
- la posizione della discontinuità tra i due modelli ( $R_0^D$ ) sia sempre più anticipata dato che l'importanza relativa del modello diffusivo sul modello di *Drag* diviene sempre più evidente.

- I coefficienti di diffusione decrescano dato che la dinamica diffusiva è sempre più lenta.

### Stadi di crescita di un film assemblato da cluster

Facendo riferimento al cap. 1, in particolare alla relazione (1.16):

$$N = \left( \langle n_a \sigma_{a-a} \langle v \rangle t_f \rangle \right) \left( n_g \sigma_{a-g} \langle v \rangle t_f \right)$$

che vale per questi esperimenti data la distanza bersaglio substrato (35 mm) e integrando le considerazioni con i dati riportati nella tabella precedente, è possibile calcolare il numero medio di atomi per cluster  $\langle N \rangle$  e da esso stimare la dimensione media teorica delle nanoparticelle [4]. Da immagini TEM (fig. 2) è possibile ricavare la dimensione media “sperimentale” delle particelle isolate alle differenti pressioni; confrontando i risultati con le previsioni dei modelli presentati precedentemente, l’accordo è molto buono e le dimensioni medie misurate sono state di 0.7, 1.7, 2.8 e 4.1 nm per pressioni di argon in camera rispettivamente di 10, 40, 70 e 100 Pa come mostrato in tabella.

Osserviamo che (fig. 2) entrambi i campioni presentano una distribuzione spazialmente omogenea di nanoparticelle isolate, in assenza di difetti macroscopici e di coalescenza.

Pr. [Pa]	Xaggr. [cm]	$\langle v \rangle$ [cm/ $\mu$ s]	Tf[ $\mu$ s]	N	$\langle d \rangle$ [nm]
10	0.66	0.48	0.79	15	0.7
40	0.49	0.28	3.32	158	1.7
70	0.40	0.22	5.17	716	2.8
100	0.39	0.21	7.37	2344	4.1

Tabella 2

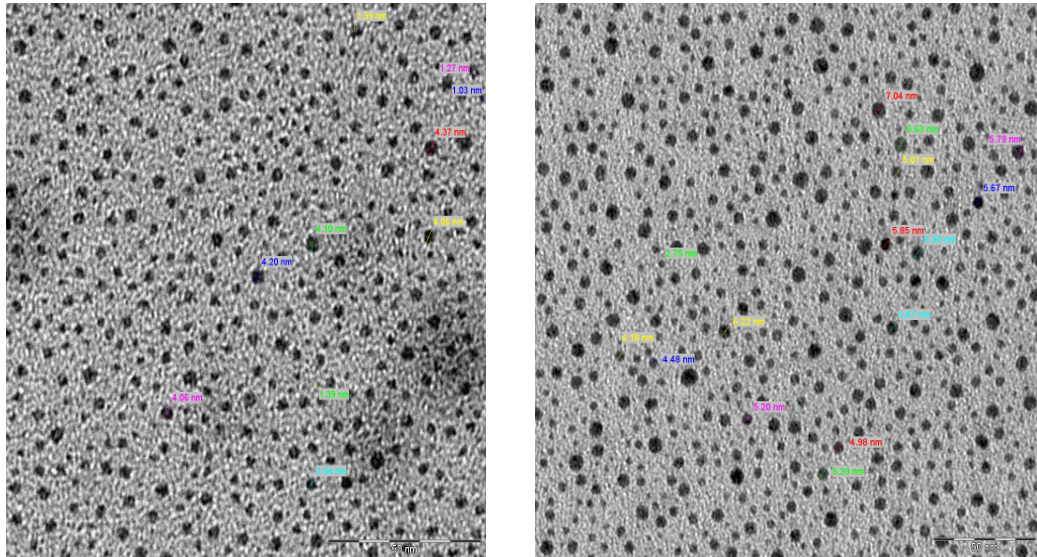


Fig 2. Immagini TEM per due campioni rappresentativi depositati in Argon a 70 Pa (a) e 100Pa (b) con 10000 impulsi. Sono indicati i diametri di alcune nanoparticelle.

In figura 3 è mostrata un'immagine TEM di un campione depositato alla pressione di 70 Pa di argon, con 10000 impulsi. Per l'insieme di particelle risultante è stata misurata la distribuzione di dimensioni, riportata a fianco. Essa risulta stretta e centrata sul valore di 2.8 nm, corrispondente, con un accordo quasi sorprendente, con quello valutato teoricamente per le nanoparticelle di Ag depositate nelle stesse condizioni. Analoghi risultati sono stati ottenuti per altri campioni rappresentativi, depositati alle altre pressioni.

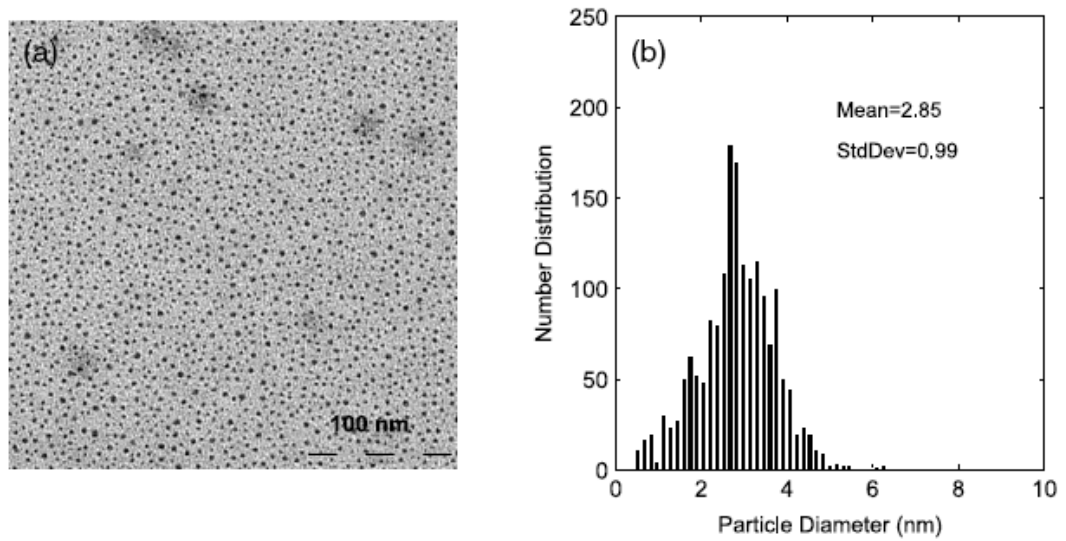


Fig 3. (a) Immagine TEM di un campione depositato con pressione di 70 Pa e con 10000 impulsi. (b) Distribuzione risultante per le dimensioni delle nanoparticelle.

Oltre allo studio dell'espansione del plasma ed i processi di aggregazione che hanno luogo nella piuma è necessario indagare la morfologia del film ottenuto attraverso analisi microscopiche SEM e TEM: per questo scopo è stato depositato un gruppo di campioni, scegliendo una pressione di riferimento e variando il numero di impulsi laser.

Nella figura 3 sono mostrate due immagini SEM (a,b) rispettivamente con pressione del gas ambiente di 10Pa e di 100Pa e le corrispondenti immagini TEM (c,d).

Le differenze qualitative nelle morfologia dei film sono evidenti: a pressioni basse il film è formato da isole di argento con dimensioni tipiche di 10 nm e

forma allungata dovuta al processo di aggregazione di nanoparticelle più piccole mentre il film sintetizzato alla pressione di 100 Pa, è composto da una distribuzione omogenea di particelle sferiche isolate senza nessuna evidenza di coalescenza. I campioni preparati in argon alla pressione di 40 Pa mostrano una morfologia simile a quelli depositati alla pressione di 10 Pa come quelli preparati alla pressione di 70 Pa appaiono simili a quelli depositati alla pressione di 100 Pa.

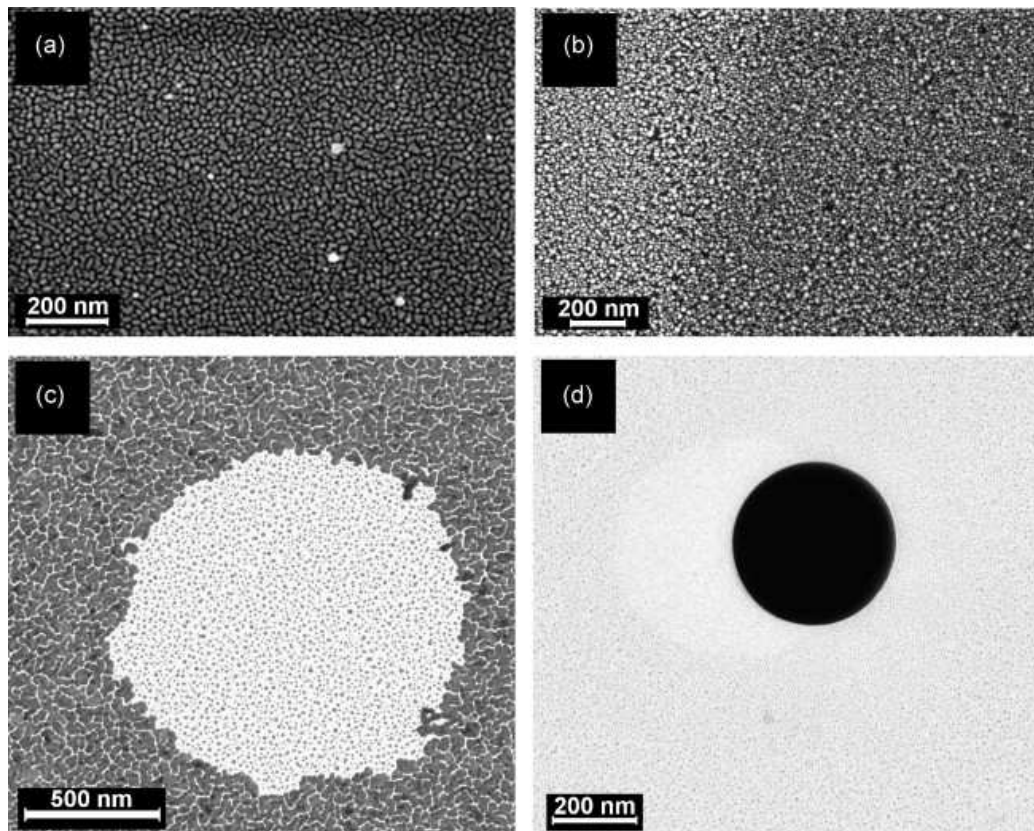


Fig. 3. Immagini SEM di film, depositati in Argon alla pressione di 10 Pa (a) e di 100 Pa (b) con numero di impulsi pari a 10000. In (c) e (d) sono mostrate le corrispondenti immagini TEM.



Nell'immagine TEM relativa alla pressione di gas ambiente di 10Pa (3.c) si nota una zona centrale depleta di particelle attorniata da una rete di isole di argento interconnesse; la prima che ragionevolmente è dovuta ad una goccia macrometrica direttamente emessa dal target. Questa particella ha mascherato il substrato durante una fase della deposizione impedendo che il flusso di atomi si depositasse; in seguito essa si è staccata dal substrato permettendo che ricominciasse il processo di deposizione: ne è testimone la distribuzione di particelle piccole (diametro < 3nm) circolari e più grandi (diametro < 7-10 nm) deformate ed ellittiche visibili sul substrato. Le prime sono nanoparticelle isolate, mentre le seconde indicano che una fase di aggregazione di particelle più piccole è iniziata.

Nell'immagine relativa alla pressione di 100Pa (3.d) si vede una particella sferica (nera in figura) che giace tuttora sul substrato; sulla superficie è presente una distribuzione di piccole nanoparticelle sferiche: l'effetto di ombreggiatura è chiaramente visibile dato che la zona a sinistra della particella, con geometria a mezzaluna, è più chiara, indice di una densità di particelle minore.

Un secondo gruppo di campioni è stato depositato fissando la pressione a 70 Pa e variando il numero di impulsi da 500 a 10000. Tutti i campioni mostrano la presenza di particelle sferiche isolate la cui densità di numero cresce al crescere del numero di impulsi (fig. 4). Non si ha comunque evidenza di coalescenza. Le osservazioni precedenti vengono così completate.

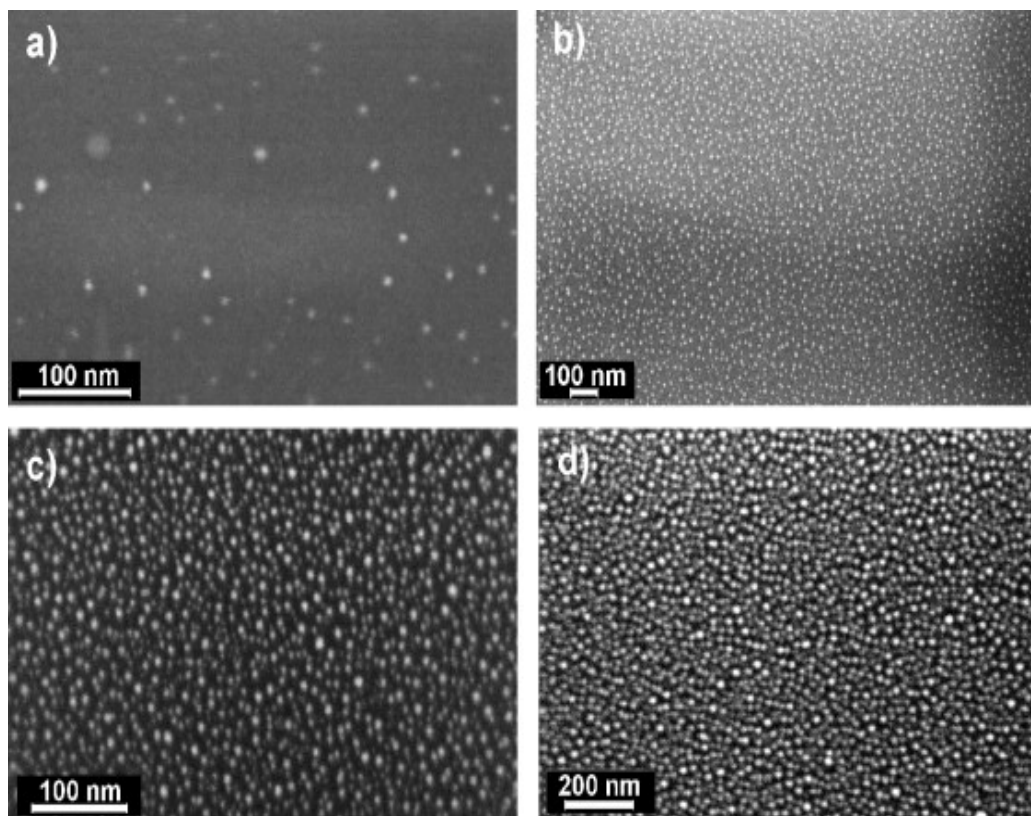


Fig. 4. Immagini SEM di campioni depositati alle pressione di 70 Pa con numero di impulsi 500 (a), 1000 (b), 5000 (c), 10000(d).

### Proprietà Ottiche

Come è stato accennato in precedenza i metalli nobili hanno la proprietà presentare oscillazioni di carica in fase degli elettroni di conduzione se eccitati con radiazione di lunghezza d'onda opportuna : in particolare nella situazione in esame di nanoparticelle isolate di argento con dimensioni tipiche di pochi nm,

tale eccitazione collettiva, detta plasmone di superficie, viene osservata nell'intorno di 400nm. La posizione e la forma del picco relativo al plasmone dipendono criticamente dalle dimensioni e dalla distribuzione spaziale delle nanoparticelle [5]. Nella figura (5.a) viene riportato lo spettro di assorbimento Uv-vis dei campioni depositati in argon a differenti pressioni, con fissato numero di impulsi (15000); tale scelta corrisponde alla deposizione di uno strato singolo di nanoparticelle e non consente un ricoprimento totale del substrato.

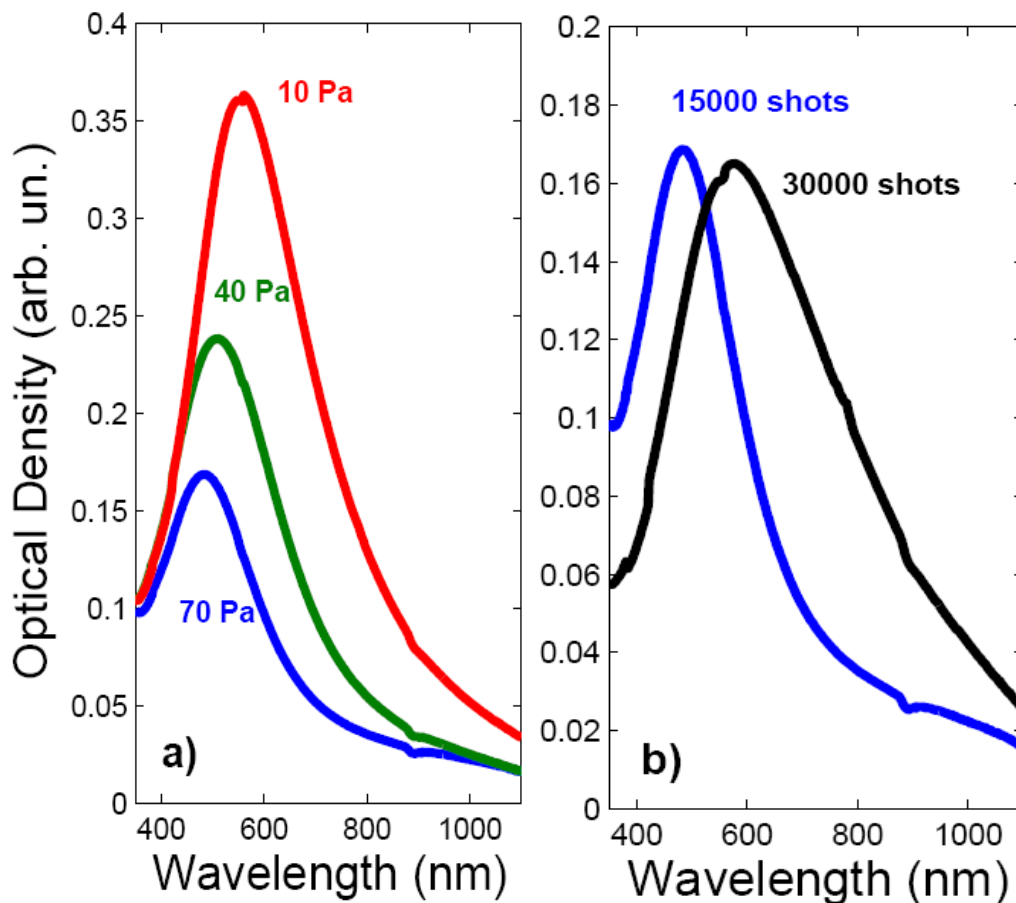


Fig. 5. (a) Spettro di assorbimento Uv-vis ottenuto fissando il numero di impulsi (15000) e (b) spettro alla pressione di 70 Pa con numero di impulsi variabile.

Si osserva che incrementando la pressione del gas ambiente da 10 Pa a 70 Pa la posizione del massimo di assorbimento si sposta verso lunghezze d'onda significativamente minori (*blue shift*) passando da 558 a 480 nm e contemporaneamente anche la larghezza del picco (FWHM) diminuisce da 390 nm a 280 nm.

Questo andamento corrisponde a quanto atteso in base alle morfologie osservate dalle immagini SEM e TEM: a pressioni basse è evidente la presenza di aggregazione e coalescenza tra le nanoparticelle mentre, man mano che la pressione del gas ambiente cresce, ci si sposta verso una deposizione di particelle isolate. Ciò dimostra come la variabile pressione influenzi notevolmente non solo la morfologia, ma anche le proprietà ottiche dei campioni.

Sono state osservate le modificazioni degli spettri Uv-vis in funzione dell'addensamento di nanoparticelle isolate sul substrato; ricordiamo che questi campioni sono stati ottenuti a fissata pressione (Ar; 70 Pa) e incrementando progressivamente il numero degli impulsi laser. Questo significa, fissata la morfologia, indagare l'effetto della distribuzione spaziale delle nanoparticelle sulle proprietà ottiche del film.

Raddoppiando il numero degli impulsi (da 15000 a 30000) si osserva uno spostamento della posizione del massimo verso lunghezze d'onda maggiori (*red*

*shift*) e un allargamento considerevole della FWHM. Dato che nei film non cambiano significativamente né la morfologia né le dimensioni medie delle nanoparticelle, l'osservazione significa che dal punto di vista ottico le particelle si comportano come parzialmente aggregate anche quando esse appaiono tuttora isolate, ma molto addensate reciprocamente.

## PLD – Oro

### Introduzione

La nostra attenzione oltre all'argento si è estesa anche all'oro, che, similmente all'argento, è un metallo nobile, facile da depositare e ben caratterizzato.

A differenza dell'argento l'oro è più massivo, parametro che ci aspettiamo influenzi la dinamica di ablazione rendendola più lenta e, al contrario dell'argento, non è tossico, caratteristica che permetterebbe il suo utilizzo per realizzare substrati costituiti da nanoparticelle per applicazioni *in vivo* su persone da sottoporre a specifici test diagnostici.

Le deposizioni sono state effettate nelle medesime condizioni sperimentali già discusse per l'argento (gas di riempimento argon, stesso tipo di substrato, medesima distanza bersaglio-substrato); la novità è rappresentata dal fatto che le pressioni di gas ambiente utilizzate arrivano fino a 150 Pa (i valori di pressione inferiori sono stati scelti uguali a quelli adottati nel caso dell'argento).

La nostra analisi partirà, anche per questo metallo, dallo studio dell'espansione della piuma di plasma a diverse pressioni di gas ambiente, descrivendo la sua dinamica evolutiva mediante i modelli presenti in letteratura (cap. 2), e successivamente, osservando il comportamento aggregativo delle nanoparticelle sul substrato attraverso microscopie SEM e TEM.

Anche in questo caso effettueremo un confronto tra le dimensioni medie delle nanoparticelle stimate a partire dai parametri ottenuti dei modelli teorici, e le dimensioni misurate di nanoparticelle depositate direttamente sui substrati, per osservazioni di microscopia TEM.

## Risultati e considerazioni

- Espansione della piuma:

I dati di partenza disponibili sono rappresentati dalle immagini di intensità luminosa della piuma a istanti temporali crescenti, tenendo in considerazione un ritardo dovuto all'elettronica stimato in 85 ns. Di seguito ne mostriamo un esempio relativo al campione depositato in argon alla pressione di 10 Pa (fig.1).

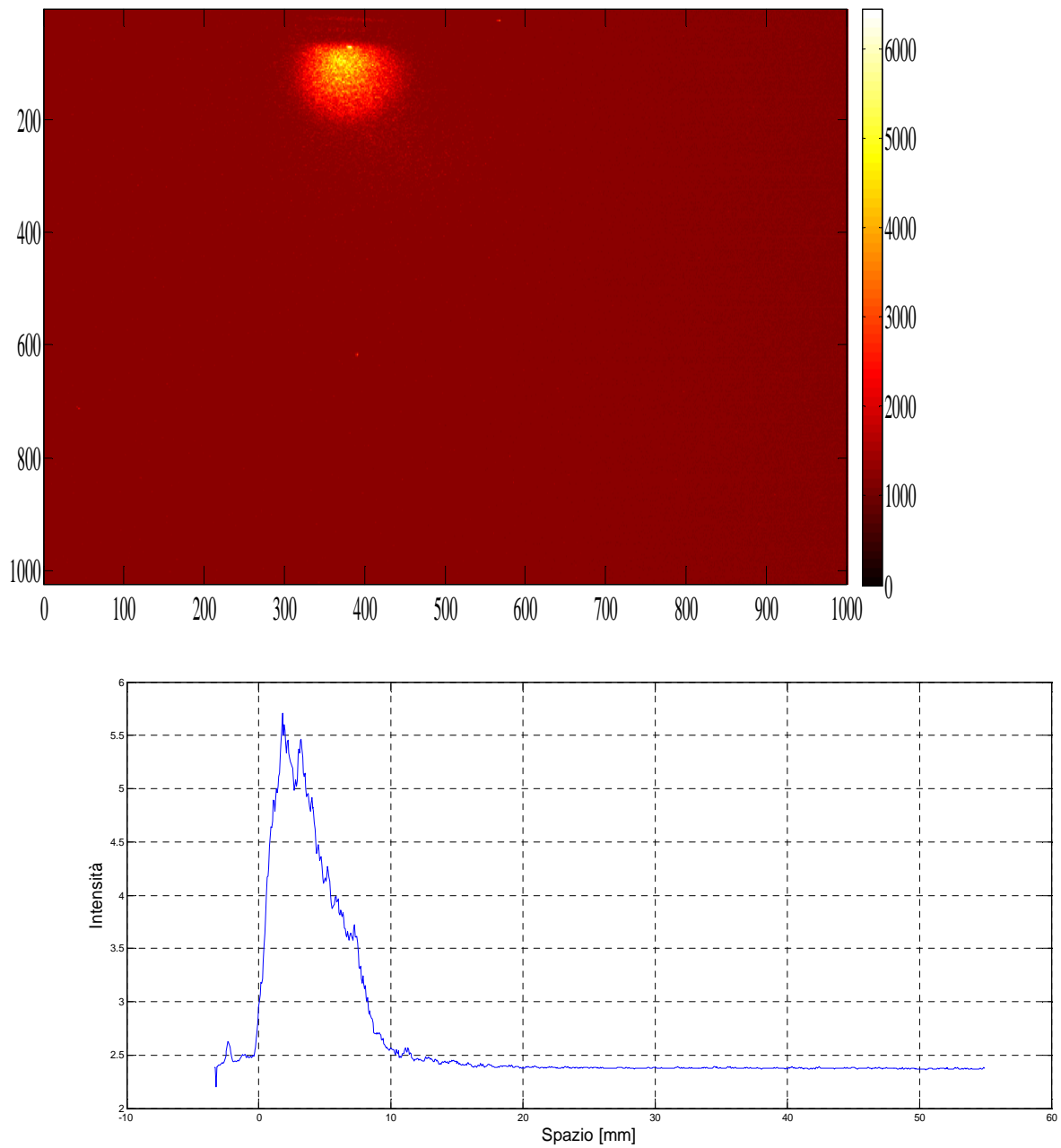


Fig. 1 (a) Immagine della piuma di plasma di oro propagante in argon alla pressione di 10 Pa registrata dopo un tempo di 750 ns dall'arrivo dell'impulso laser sul bersaglio; (b) profilo di intensità luminosa relativo alla piuma in (a).



Da tali profili abbiamo in seguito ricavato la posizione del fronte di espansione della piuma nel tempo, per ogni valore di pressione utilizzato. Nel far ciò si è considerato il fronte non come la posizione di maggior luminosità della piuma, ma come il punto del plasma più vicino al substrato, all'interfaccia di separazione tra plasma e gas ambiente (intorno alla posizione 10 mm in fig. 1).

I risultati, per tempi fino a 6  $\mu$ s, sono mostrati nella figura seguente (fig.2):

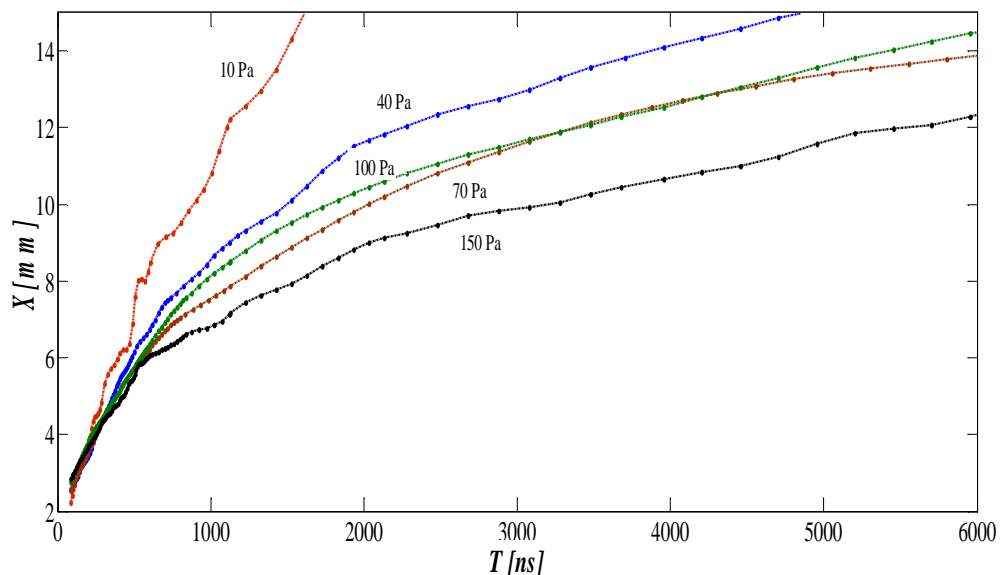


Fig.2 : Espansione del plasma a diverse pressioni di argon.

Fino a qualche centinaio di ns la dinamica della piuma è ben rappresentata da un'espansione libera, non essendo funzione dalla pressione del gas ambiente utilizzato; a istanti temporali più lunghi invece, il plasma rallenta sempre più

marcatamente al crescere della pressione a seguito delle collisioni sempre più frequenti con gli atomi di argon.

Un'anomalia riscontrabile in figura è data dalla dinamica di espansione alla pressione di 70 Pa: essa infatti appare essere meno veloce rispetto all'espansione alla pressione di 100Pa, contrariamente a quanto appena descritto. Una possibile ipotesi per questo comportamento anomalo è ragionevolmente da attribuire ad una imprecisione nel posizionamento del bersaglio dopo la deposizione alla pressione di 40Pa che ha provocato un'erosione superficiale atipica durante la successiva ablazione. Questo problema sembra, di fatto, aver causato un'estrazione ridotta di specie nel processo di ablazione e quindi una ridotta deposizione alla pressione di 70 Pa cui corrisponde una velocità di ablazione minore.

Per descrivere la dinamica della piuma faremo riferimento ad un modello misto costituito dal modello dell'onda d'urto per la prima parte dell'espansione e dal modello diffusivo modificato per la seconda parte; tratteremo diversamente solo il caso dei campioni depositati con pressione di argon di 10 Pa, dove una vera e propria *shock wave* (SW) non sembra svilupparsi: in tali condizioni appare adatta la descrizione offerta dalla sequenza del modello *Drag* modificato e successivamente del modello diffusivo modificato.

La formulazione di due di questi modelli è stata già proposta nel capitolo relativo all'argento (cap 3) e quindi non verrà ripetuta. Invece è utile mostrare come viene descritto in termini quantitativi il modello dell'onda d'urto [13]. La posizione del

fronte d'onda tramite il modello dell'onda d'urto è data dalla seguente espressione:

$$x(t) = \xi_0 \left( \frac{E_0}{\rho_0} \right)^{1/5} t^{2/5} \quad (3.1)$$

dove  $\xi$  rappresenta un fattore relativo alla geometria e a quantità termodinamiche,  $E_0$  è l'energia iniziale della plasma e  $\rho_0$  la densità del gas ambiente. Questo modello è valido solo nella regione in cui la massa ablata è minore di quella del gas e su intervalli di distanze per le quali la pressione interna del plasma è superiore a quella del gas (vedi 2.10).

Nel modello diffusivo modificato per tenere in considerazione la maggiore massa dell'oro rispetto all'argento si è adottato per il parametro  $K$  il valore 8 invece che 6. Per la dinamica della piuma alla pressione di 10 Pa quindi sono valide tutte le considerazioni fatte nel capitolo precedente per l'argento:  $R_0^D$  marca la discontinuità tra i due modelli proposti e indica perciò la distanza alla quale il modello *Drag* modificato non è più in grado di descrivere sufficientemente bene l'espansione del plasma e rappresenta, quindi, il punto di partenza per il modello diffusivo successivo,  $\beta$  è il coefficiente di rallentamento del modello *Drag* e  $v_o^D$  è la velocità del plasma al punto  $R_0^D$  (al tempo  $t_0^D$ ).

Abbiamo sviluppato, per le deposizioni effettuate alla pressione di gas ambiente di 10 Pa, due diverse procedure di interpolazione: nella prima (*Fit 1*),

$R_o^D$  e  $\beta$  sono i soli due parametri liberi e quindi i valori di  $v_o^D$  e  $t_o^D$  sono calcolati da partire da  $R_o^D$ . Nella seconda (*Fit 2*) anche  $v_o^D$  è assunto come parametro indipendente. Il valore di  $v_o^D$  è stato calcolato come  $(\partial R(t)/\partial t)|_{t_o^D}$  usando la derivazione numerica di *Savitzky-Golay* [8]. In figura 3 sono mostrati i risultati migliori dei *fit* trovati con entrambe queste procedure.

I valori stimati vengono riportati nella seguente tabella:

	Fit. 1			Fit. 2		
p [Pa]	$R_o^D$ [cm]	$v_o$ [cm/ $\mu$ s]	$v_o^D$ [cm/ $\mu$ s]	$R_o^D$ [cm]	$v_o$ [cm/ $\mu$ s]	$V_o^D$ [cm/ $\mu$ s]
10	2.27	1.31	0.13	1.55	1.84	0.24

Tabella 1

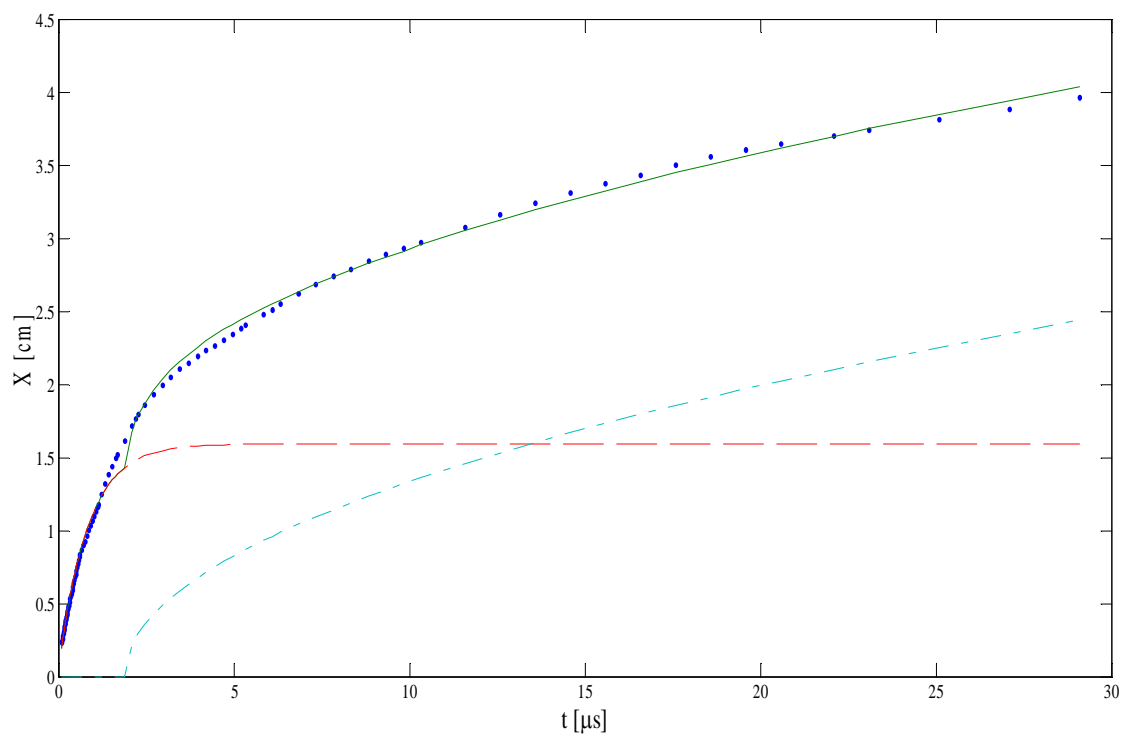
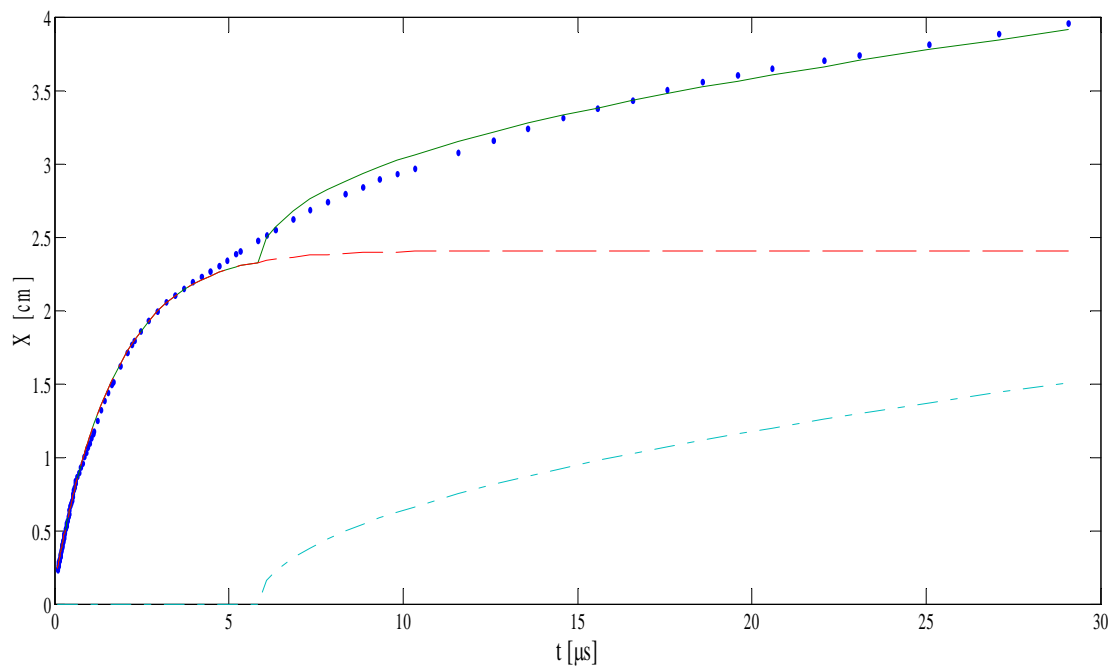


Fig. 3. Espansione della piuma alla pressione di 10 Pa usando (a) il *Fit 1* e (b) il *Fit 2*.

La linea tratteggiata in rosso indica il modello *Drag* mentre la linea puntata il modello di diffusione.

In questo caso il *fit* migliore appare il primo, dato che con il secondo si sovrastimano significativamente sia la velocità iniziale, sia quella alla discontinuità tra i due regimi, come mostrato in tabella 1.

Per tutte le pressioni superiori a 10 Pa è stata usata un'unica interpolazione: si è scelto di considerare come velocità iniziale del modello diffusivo la velocità finale risultante dal modello dell'onda d'urto. E' interessante sottolineare come, a pressioni crescenti, l'onda d'urto inizi a propagarsi prima e persista meno a lungo nel tempo: il primo effetto è dovuto alla sempre minore massa ablata presente nella piuma rispetto alla massa del gas ambiente circostante il fronte di *shock*. Infatti a seguito dei processi collisionali con gli atomi del gas, la forma della piuma si allarga sempre di più perdendo via via maggiore energia.

Il secondo effetto è dovuto alla pressione crescente che il plasma subisce dal gas ambiente a istanti temporali sempre più brevi.

I medesimi risultati per tutte le rimanenti pressioni sono mostrati nella tabella seguente:

Pressione [Pa]	$R_o^D$ [cm]	$v_o$ [cm/ $\mu$ s]	$v_o^D$ [cm/ $\mu$ s]	$D'$ [cm <sup>2</sup> / $\mu$ s <sup>-1</sup> ]	$D''$ [cm <sup>2</sup> / $\mu$ s <sup>1</sup> ]
40	1	0.9	0.22	0.203	0.041
70	0.8	0.86	0.16	0.111	0.017
100	0.8	0.98	0.5	0.087	0.057
150	0.69	0.66	0.51	0.04	0.009

Tabella 2

Osservando i valori in tabella si notano alcuni dati che appaiono poco consistenti con la fisica alla base del processo in esame e che quindi richiedono qualche spiegazione specifica:

- l'andamento decrescente che *fisicamente* ci si aspetterebbe per  $v_o$  non c'è dato che il valore alla pressione di 100 Pa è troppo alto in relazione agli altri. In effetti un'anomalia nei dati di questo campione appare evidente se si considera la velocità di espansione della piuma in funzione del tempo riportata nella seguente figura (4.a).

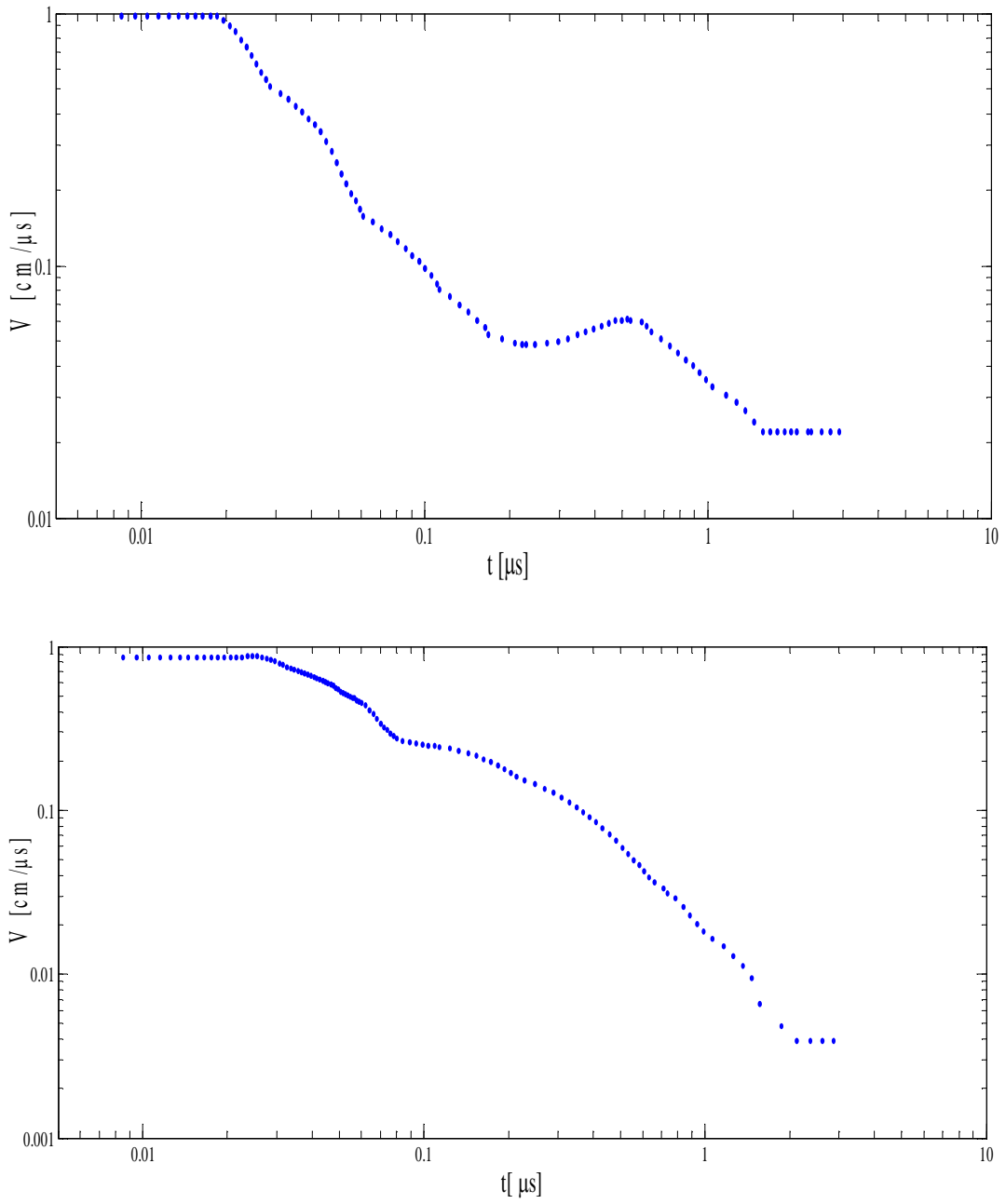


Fig. 4. Velocità del plasma in funzione del tempo per i campioni depositati alla pressione di 100Pa (a) e 70 Pa (b).



Si nota dalla figura (4.a) che attorno a  $2\mu\text{s}$  il plasma, durante la sua espansione, comincia ad accelerare, dato che la sua velocità aumenta nel tempo, fino a circa  $6\mu\text{s}$ . Ciò è fisicamente inspiegabile e non avviene negli altri campioni (fig 4.b).

- Il valore di  $v_o^D$  alla pressione di 70 Pa non è coerente con l'andamento crescente atteso: una probabile spiegazione di ciò è da ricercare nella già citata erosione anomala del bersaglio che, probabilmente, data la minore velocità di propagazione del fronte, causa un inizio anticipato del modello diffusivo rispetto alla situazione reale, sottostimando di fatto la velocità  $V_o^D$ .

In generale, comunque, la dinamica della piuma alle varie pressioni considerate è consistente sia con la fisica di espansione del plasma (se si escludono le particolarità discusse precedentemente) sia con i *fit* elaborati sulla base dei modelli teorici, dato che l'errore sulle regressioni è risultato sempre modesto.

## Stadi di crescita di un film assemblato da cluster

I valori riportati in tabella 2 costituiscono, a questo punto della trattazione, i dati di ingresso per stimare le dimensioni medie delle nanoparticelle, dopo la loro deposizione sul substrato. I risultati ottenuti vengono, in seguito, confrontati con i corrispondenti risultati sperimentali, ottenuti dalle immagini microscopiche mostrate in figura 5.

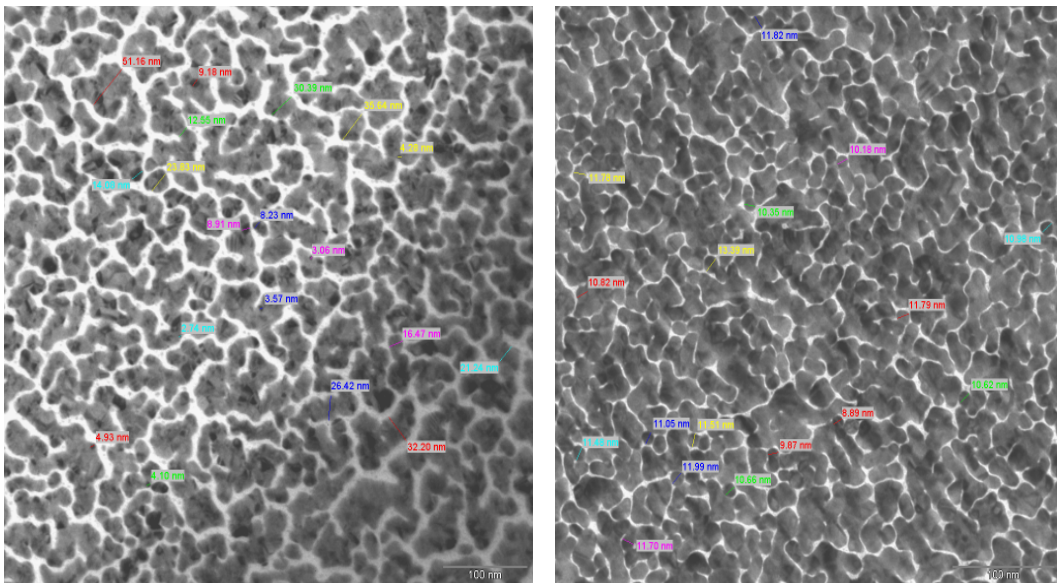


Fig. 5. Immagini TEM per 2 campioni rappresentativi depositati in argon alla pressione di 40 Pa (a) e 70 Pa (b). In entrambi i casi è indicato il diametro di alcune nanoparticelle. Il numero di impulso usato per (a) e (b) è stato 30000.

Dalla formula (1.16) :

$$N = \left( \langle n_a \sigma_{a-a} \langle v \rangle t_f \rangle \right) \left( n_g \sigma_{a-g} \langle v \rangle t_f \right)$$

è possibile stimare, con le approssimazioni indicate, il numero medio di atomi  $\langle N \rangle$  che compongono un cluster. Da questo valore, assumendo un'efficienza di impaccamento per la struttura non cristallina risultante nel caso di nanoparticelle piccole [14] pari a 0,67, è possibile calcolare il diametro medio delle nanoparticelle, supposte sferiche, sul substrato.

p [Pa]	X <sub>aggr.</sub> [cm]	$\langle v \rangle$ [cm/ $\mu$ s]	Tf [ $\mu$ s]	N	$\langle d \rangle$ [nm]	D <sub>exp</sub> [nm]
10	3.785	0.713	5.309	122	2.00	6.9
40	2.869	0.561	5.114	303	2.71	8.1
70	2.565	0.5085	5.044	424	3.03	9.26
100	2.388	0.735	3.249	524	3.26	6.33
150	2.202	0.585	3.765	667	3.53	

Tabella 3.

Il valore di  $D_{exp}$  per il campione depositato alla pressione di 150 Pa non è stato ottenuto poiché dalle immagini TEM la distribuzione delle nanoparticelle è risultata essere così dispersa che non ha reso possibile una misurazione accettabile.

Dal confronto tra i valori delle ultime due colonne di destra in tabella 3, risulta evidente come il modello teorico sottostimi di circa un fattore 3 le dimensioni medie delle nanoparticelle depositate.

Una possibile spiegazione qualitativa di questa situazione è abbastanza semplice: il modello teorico infatti descrive soltanto la sintesi di nanoparticelle isolate nella piuma di plasma durante la sua propagazione mentre le immagini di microscopia TEM indicano che nel campione durante la deposizione, il processo di mutua aggregazione tra le particelle è andato avanti fino allo stadio di coalescenza e di formazione di sole estese tra le quali con difficoltà si individuano particelle presumibilmente non più isolate.

E' evidente quindi che un confronto quantitativo risulterebbe privo di senso poiché i valori mostrati si riferiscono a dimensioni medie delle nanoparticelle a istanti temporali molto diversi. Il fattore 3 di differenza sembra indicare che, nel caso dell'oro, il processo di aggregazione e crescita sul substrato predomina, dal punto di vista della definizione delle dimensioni medie delle nanoparticelle, rispetto al processo aggregativo durante l'ablazione.

Appare chiaro che la pressione del gas ambiente è il parametro chiave che pilota i meccanismi di aggregazione tra nanoparticelle determinando quindi le loro dimensioni medie e la morfologia dei film ottenuti.

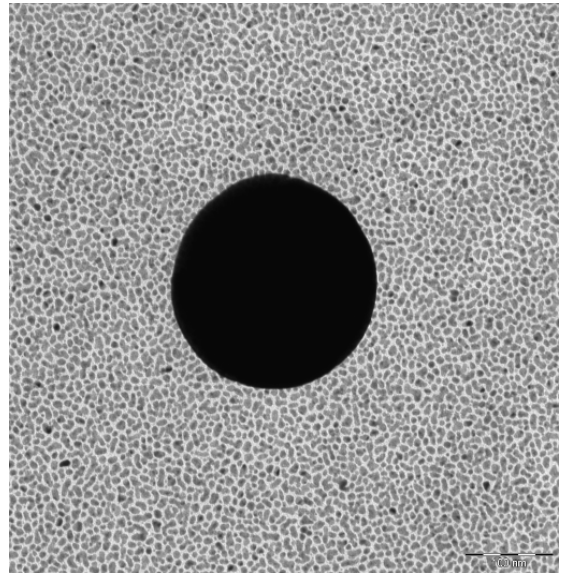
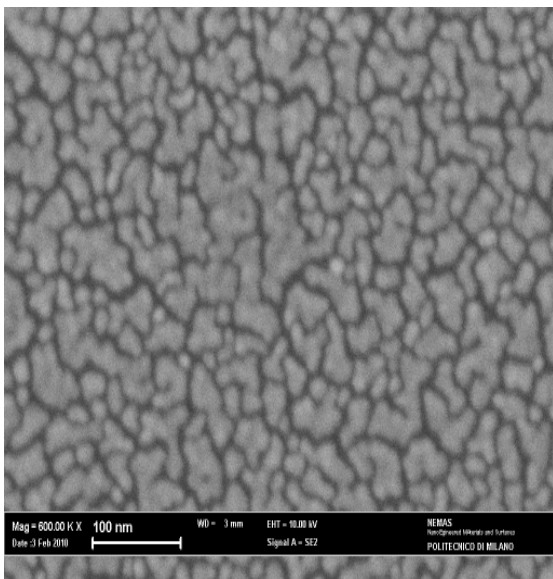
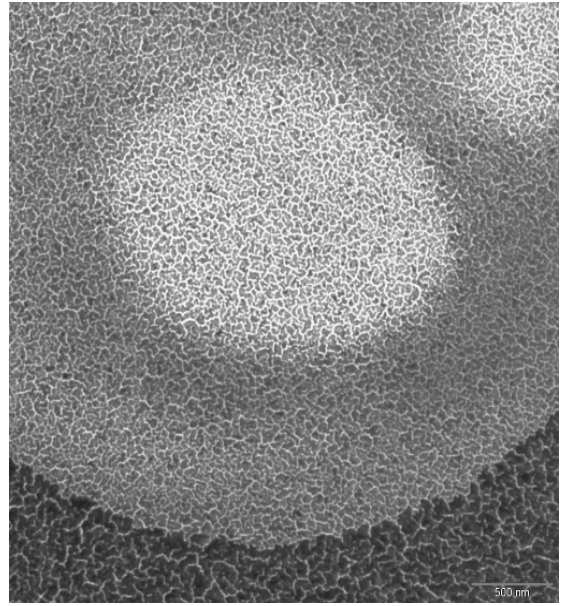
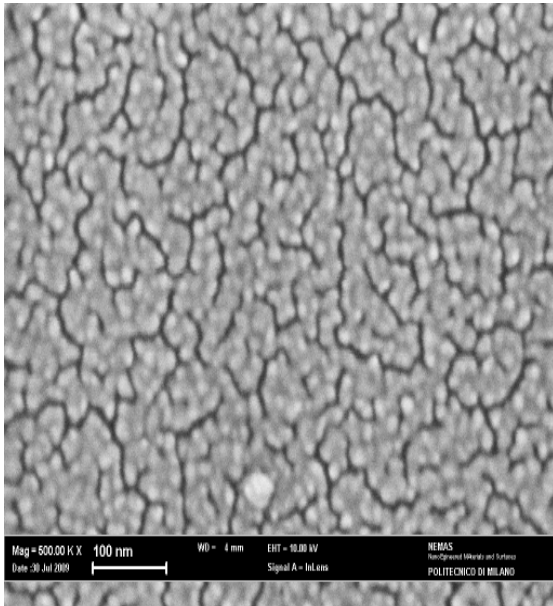
E' allora particolarmente importante ora effettuare un'analisi microscopica dei campioni ottenuti, osservando come appaiono sul substrato alla fine del processo di deposizione attraverso immagini SEM e TEM. Dapprima

analizzeremo le immagini ottenute da campioni per i quali si era fissato il numero di impulsi e si era variata la pressione; in seguito faremo il contrario fissando la pressione del gas ambiente a 100 Pa e variando il numero di impulsi laser.

In figura 6.a, 6.b e 6.c sono mostrate immagini SEM per campioni depositati alla pressione di 40 Pa, 100 Pa e 110 Pa: nelle prime 2 immagini si nota come il film sia composto da isole di oro connesse tra di loro in cui il processo di aggregazione tra le nanoparticelle è praticamente completato, mentre nell'ultima le particelle sono isolate e distribuite in modo omogeneo sul substrato. Diversamente dal caso dell'argento, la morfologia di campioni depositati a pressioni del gas ambiente molto diverse (40 Pa e 100 Pa) , risulta simile. La pressione del gas ambiente assunta come soglia alla quale si assiste ad un cambiamento radicale tra la morfologia del film a isole interconnesse e la morfologia a particelle isolate, è diversa da quella osservata nel caso dell'argento, e dipende, com'è ragionevole attendersi, dal materiale depositato. Possiamo aggiungere che, come sarà meglio specificato in seguito per l'oro, la pressione del gas ambiente definibile di soglia appare essere 100 Pa, nel caso di argon, dato che i campioni depositati a questa pressione con un minor numero di impulsi sono costituiti da nanoparticelle isolate.

Nella immagine (6.d) relativa allo stesso campione di figura (6 a), depositato quindi alla pressione di 40 Pa e osservato tramite microscopia TEM, si notano due regioni distinte del film; un'ampia area grigia e sulla destra una zona più

scura: in entrambe è chiaramente visibile la morfologia del film costituita da isole interconnesse. Una spiegazione per l'osservazione di queste regioni è abbastanza semplice: la zona più scura è una parte di film cresciuta maggiormente, come evidente dalle maggiori dimensioni medie delle singole isole e dalla ridotta estensione dei canali inter-isola in più avanzato stadio di riempimento rispetto a quelli nella zona più ampia e chiara. Anche se poco evidente nell'ingrandimento proposto, la parte meno chiara, il cui contorno è un arco di circonferenza, è un'area di substrato ove per una certa fase di deposizione è stata presente una goccia macroscopica di oro che ha impedito l'arrivo ed il progressivo accumulo di nanoparticelle finché non si è staccata. Nelle immagini (6.e e 6.f ) si nota in entrambe la presenza di una particella sferica (nera in figura) che giace tuttora sul substrato: attorno ad essa è possibile vedere una distribuzione uniforme di nanoparticelle sferiche sul substrato. Le più piccole tra di esse sono sferiche, mentre al crescere delle dimensioni medie esse assumono geometrie distorte, ellissoidali e irregolari.



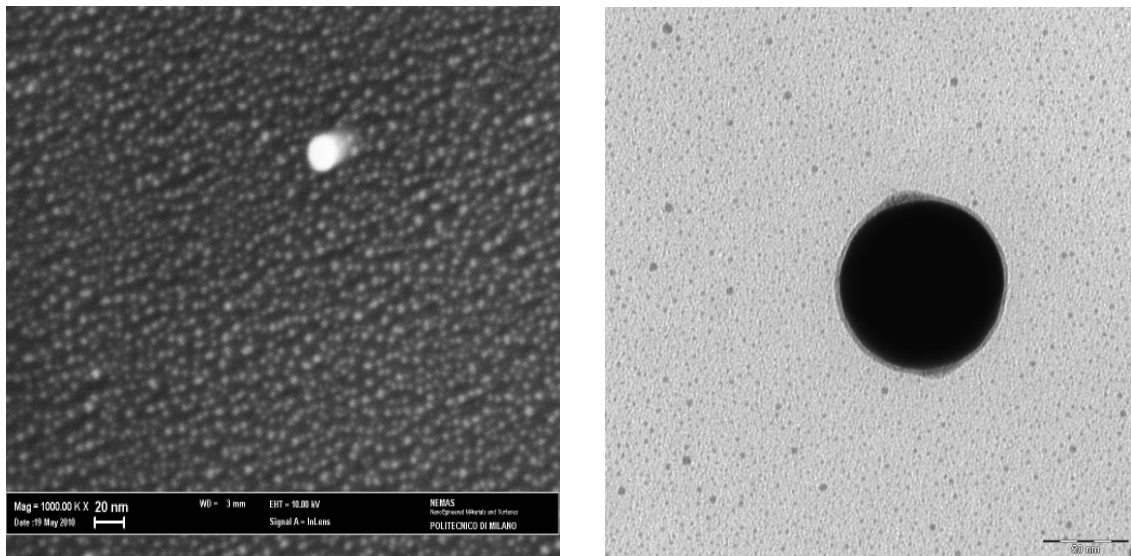


Fig. 6. Immagini SEM per il campione depositato in argon alla pressione di 40 Pa (a) , per quello depositato alla pressione di 100 Pa (b) e per quello depositato alla pressione 110 Pa (c). In (d), (e) e (f) sono mostrate le relative immagini TEM. Tutti i campioni si riferiscono a deposizioni effettuate con 30000 impulsi.

Osserviamo ora come si presentano le immagini SEM di film preparati alla pressione di 100 Pa variando il numero di impulsi laser (fig. 7).



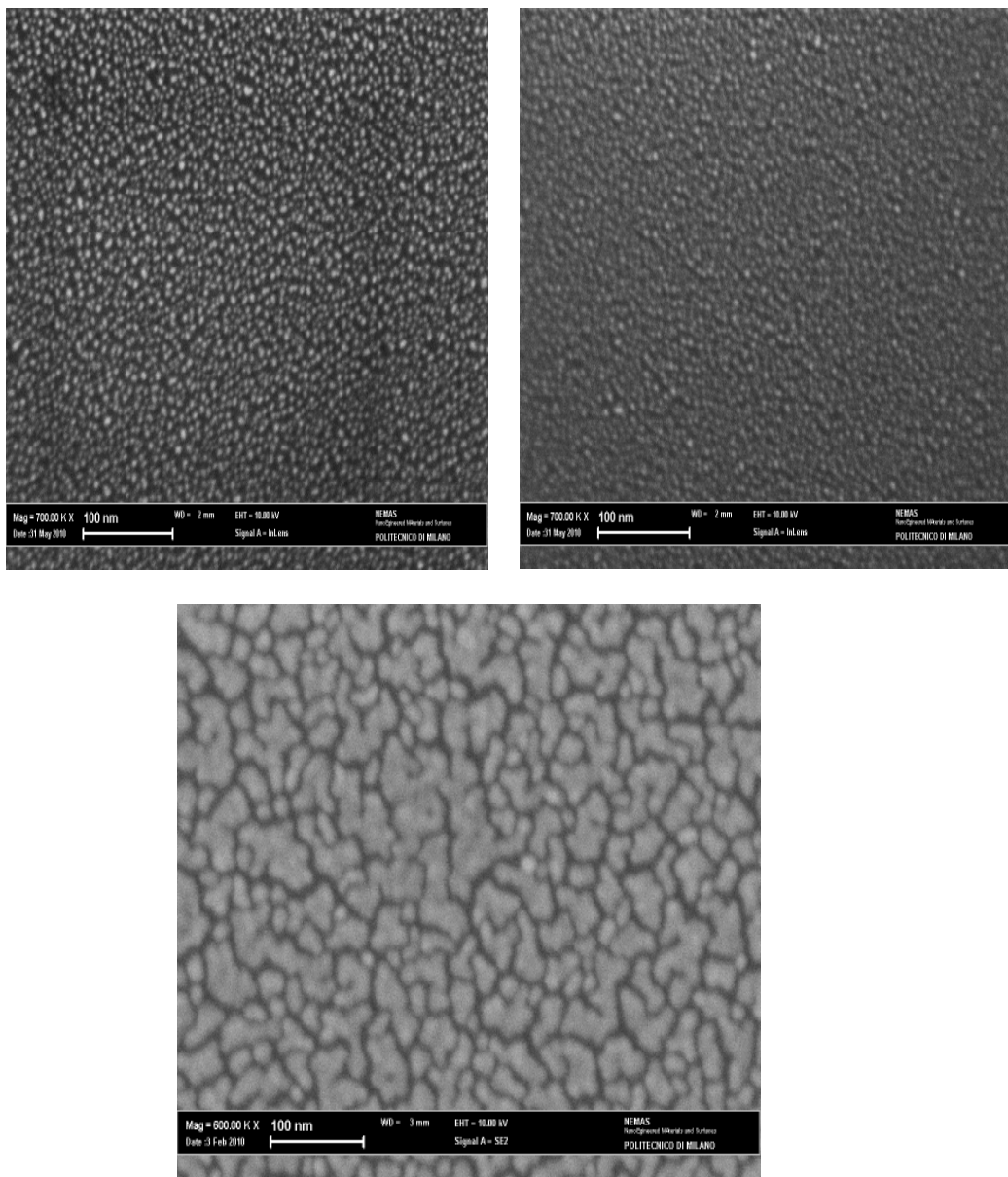


Fig. 7. Immagini SEM di film depositati in argon alla pressione di 100 Pa con numero di impulsi pari a 10000 (a), 15000 (b) e 30000 (c).

Le immagini mostrano un'evoluzione morfologica che appare qualitativamente diversa rispetto a quella dell'argento: infatti dalle immagini in figura 6 si nota come ci sia un cambiamento radicale di morfologia quando si mantiene fissata la pressione e si varia il numero di impulsi laser.

Infatti, utilizzando 10000 e 15000 impulsi, i film sono composti da una collezione uniforme di nanoparticelle isolate mentre con 30000 impulsi il film è formato da una ben distinguibile rete di isole connesse.

Questo significa che aumentando il numero di impulsi non solo aumenta la densità di materiale depositata, ma si instaura anche una notevole aggregazione tra le nanoparticelle. Questa osservazione mi porta a ritenere che la differenza con l'argento sia dovuta alla diversa massa tra i due materiali che permette al più massivo di aggregarsi a pressioni più alte.

## Proprietà ottiche

In figura 8 sono mostrati gli spettri di assorbimento UV-vis dei campioni di oro preparati con due modalità: a fissata pressione del gas ambiente (Ar; 100Pa) facendo variare il numero di impulsi laser, (a) ; a fissato numero di impulsi laser facendo variare la pressione di argon in camera di deposizione, (b).

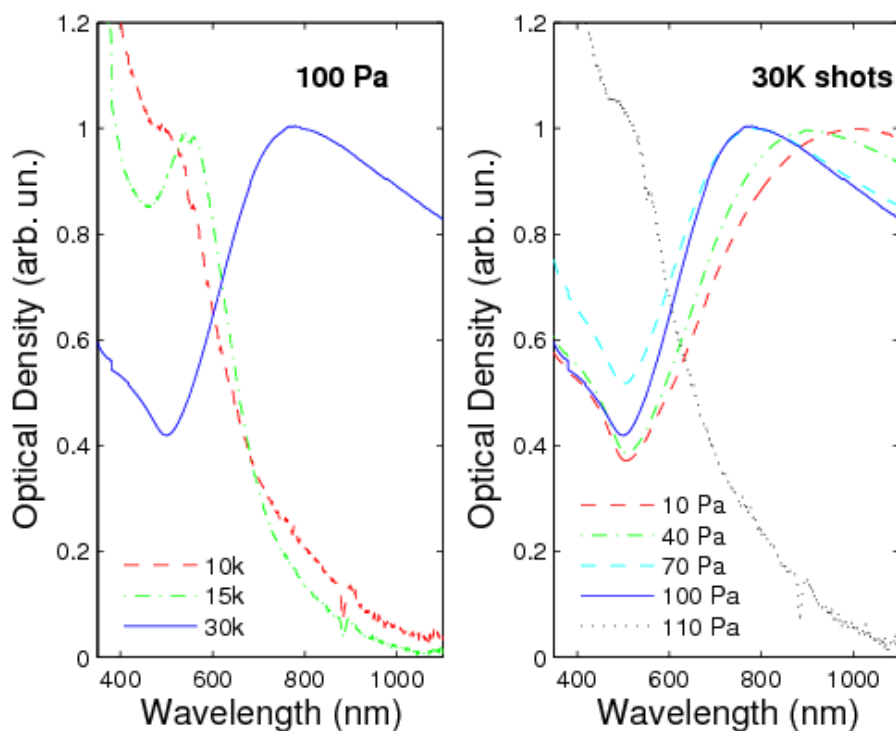


Fig. 8. Spettri di assorbimento UV-vis di campioni di nanoparticelle di oro depositati alla pressione di 100 Pa in argon variando il numero di impulsi laser (a) e variando la pressione di argon, a numero di impulsi costante di 30000 (b).

Dalla prima immagine (8.a) si nota come alla pressione di riferimento di 100 Pa, la posizione del plasmon di superficie relativo al campione depositato con numero di impulsi pari a 30000 risulta essere ben definita (intorno a 750 nm) , mentre per i campioni depositati con numero di impulsi inferiore, la sua posizione è spostata verso lunghezze d'onda minori (*blue shift*) localizzandosi attorno a 550 nm nel campione depositato con 15000 impulsi e attorno a 500nm

in quello preparato con 10000 impulsi. Peraltro, la forma dello spettro di quest'ultimo film è molto diversa da quella degli altri due spettri: il massimo è al definito essendo ridotto ad una spalla su un andamento monotonamente crescente verso lunghezze d'onda inferiori. Il profilo relativo al campione a 30000 impulsi d'altronde appare notevolmente più disperso in lunghezza d'onda rispetto agli altri campioni; ciò è in accordo con quanto atteso, dato che aumentando il numero di impulsi aumenta la quantità di materiale presente sul substrato favorendo l'aggregazione tra le nanoparticelle allontanandosi quindi dalla situazione di particella isolata, cui si riferiscono in generale profili più stretti. Questo risultato è in accordo generale con le immagini SEM/TEM discusse precedentemente (fig. 7).

Fissando il numero di impulsi laser (30000) e variando la pressione del gas ambiente da 10 a 110 Pa si ottiene la famiglia di spettri in figura (8.b).

Assumendo come riferimento lo spettro del campione depositato alla pressione di 100 Pa (stessa curva in 8.a) si nota come all'aumentare della pressione di argon la larghezza del picco plasmonico si riduce e la posizione del massimo si sposta verso lunghezze d'onda minori. Il *blue shift* è un indice del fatto che l'aggregazione tra le nanoparticelle è diventata un meccanismo progressivamente meno importante all'aumentare della pressione del gas ambiente, fino a quando oltre i 100 Pa, essa cessa completamente e le nanoparticelle, restando isolate, si distribuiscono uniformemente sul substrato (vedi fig. 6f).

Le due famiglie di spettri congiuntamente trasmettono l'informazione che per gli arrangiamenti spaziali di nanoparticelle di oro preparati con le condizioni di processo qui adottate in argon, la pressione di 100 Pa marca una soglia nei regimi di crescita dei film per cui è elevata la tendenza alla formazione di isole estese. Solo un basso numero di impulsi consente di mantenere le particelle isolate; alternativamente, con un alto numero di impulsi, è richiesta una pressione superiore alla soglia perché le particelle rimangano isolate.

## Innalzamento in superficie dell'intensità di diffusion Raman (SERS):

La scoperta dell'effetto SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*), circa 30 anni fa, aprì numerose strade alla ricerca dei meccanismi di interazione tra una radiazione luminosa e la materia su scala nanometrica. . Il meccanismo di interazione tra la radiazione elettromagnetica ed una molecola che dà origine al cosiddetto effetto Raman è stato studiato a fondo , tuttavia, poiché la sezione d'urto di *scattering* Raman è molto più piccola di quella di fluorescenza (ad esempio i valori medi per la molecola di Rodamina sono  $10^{-29} \text{ cm}^{-2}$  contro  $10^{-16} \text{ cm}^{-2}$ ), il segnale Raman è davvero poco intenso e questo ha limitato molto la diffusione della spettroscopia Raman come tecnica analitica, anche con l'adozione di sorgenti eccitatrici di radiazione coerente di alta intensità, brillantezza e stabilità, quali i laser. Il problema è particolarmente acuito quando si abbia la necessità di riconoscere specie in quantità esigua, fino al limite della singola molecola, essendo, come detto prima, le sezioni d'urto di *scattering* Raman criticamente basse[15].

Quando però lo *scattering* Raman avviene vicino a una superficie metallica rugosa, il segnale d'uscita può essere innalzato di diversi ordini di grandezza: se la lunghezza d'onda della radiazione incidente è abbastanza prossima a quella propria di oscillazione dei plasmoni di superficie del metallo, il campo elettrico ad essa associato induce dei dipoli elettrici che a loro volta contribuiscono all'aumento del campo locale sulla superficie. Questo effetto ha contribuito in maniera significativa al superamento dei gravi limiti sopra accennati permettendo il raggiungimento di una grande sensibilità anche a basse concentrazioni dell'analita da individuare dato che l'innalzamento dell'intensità del segnale è dell'ordine di  $10^6$  nei casi standard.

Il meccanismo che dà origine a tale innalzamento dell'efficienza Raman è di natura elettromagnetica e rappresenta il contributo maggiore al segnale SERS, ma non è l'unico: esiste infatti anche un effetto di natura chimica che può dare un contributo all'innalzamento del segnale Raman, sebbene molto minore in intensità di quello elettromagnetico, e che è stato quantificato in un fattore dell'ordine di  $10^2$ .

Sebbene possa sembrare che questo meccanismo chimico sia poco rilevante quantitativamente, esso è fondamentale in alcuni casi specifici: esso infatti permette di applicare SERS su sistemi attivi chimicamente ampliando moltissimo i possibili campi di utilizzo industriale, dalla biologia, alla sensoristica, fino alla diagnostica genetica.[16]

Presentiamo ora in qualche maggiore dettaglio i due meccanismi che presiedono all'effetto SERS.

### Meccanismo elettromagnetico (ME)

Un plasmone di superficie, citato precedentemente, è una oscillazione longitudinale collettiva di carica elettrica degli elettroni di conduzione di un metallo.

Quando la lunghezza d'onda della luce incidente è molto maggiore del raggio  $a$  di una particella sferica metallica ( $a/\lambda < 0,1$ ), è verificato il limite quasi-statico descritto dalle equazioni di Maxwell: in tali condizioni è lecito assumere come uniforme il campo elettrico attorno alla particella [17]. Questo approccio semplifica molto il problema, permettendo di ottenere una soluzione analitica formalmente esatta anche se questa trattazione pone dei limiti quantitativi all'analisi.

Il campo elettrico locale ( $E_l$ ) sulla superficie della particella è il prodotto tra un fattore  $g$  ed  $E_0$  (dove  $g$  indica l'innalzamento medio del segnale ed  $E_0$  l'intensità della radiazione incidente); il campo  $E_h$  è in seguito diffuso dalla molecola  $E_d \approx$



$\alpha_r * E_l \approx \alpha_r * g * E_0$  dove  $\alpha_r$  è il fattore di polarizzabilità associata allo *scattering* Raman. [18]

Il campo diffuso  $E_d$  è ulteriormente innalzato dalla superficie metallica allo stesso modo del campo incidente con un fattore  $g'$  in generale diverso da  $g$ .

Il campo finale SERS quindi diventa:

$$E_{sers} \approx \alpha_r g g' E_0 \quad (4.1)$$

$$I_{sers} \approx |\alpha_r|^2 |g g'|^2 E_0^2 \quad (4.2)$$

Se  $g$  e  $g'$  sono prossimi come valore  $g \approx g'$  e si ottiene la situazione ottimale in cui l'innalzamento del campo è proporzionale a  $|g|^4$ .

Se invece lo scostamento in lunghezza d'onda non è trascurabile ( $g$  significativamente diverso da  $g'$ ) è possibile avere un innalzamento notevole del segnale SERS solo per  $g$ , per  $g'$  ma non per entrambi.

E' utile a questo punto introdurre il fattore di innalzamento totale  $G$ , definito come il rapporto tra l'intensità del campo diffuso in presenza della particella e in assenza di essa.

$$G = \left[ \frac{\alpha_r}{\alpha_0} \right] [g g']^2 \quad (4.3)$$

dove  $\alpha_0$  è il fattore di polarizzabilità della molecola isolata.

$g$  è fortemente dipendente dalla costante dielettrica del metallo e da quella dell'ambiente, indicate rispettivamente come  $\epsilon_m$  and  $\epsilon_a$ :

$$g = \frac{\epsilon_m - \epsilon_a}{\epsilon_m + 2\epsilon_a} \quad (4.4)$$

La (4) mostra chiaramente che per il valore  $\epsilon_m = -2\epsilon_a$ ,  $g$  tende a un valore molto grande e in questa situazione si raggiunge la condizione ottimale di risonanza (*local surface plasmon resonance*, LSPR).

Allo scenario generale appena tratteggiato è necessario aggiungere alcune precisazioni:

- Il fattore  $g$  nella formula relativa a *Esers* è il più importante a livello quantitativo: ciò significa che lo *scattering* dovuto alla particella è predominante rispetto a quello dovuto alla molecola (cioè  $g$  è più importante numericamente di  $\alpha_r$ )
- Il SERS è un fenomeno di campo locale: la sua intensità infatti decade molto rapidamente all'aumentare della distanza dalla superficie della particella rispetto al campo lontano. Questo causa un mutamento delle regole di selezione che generano a loro volta un cambiamento dei modi di vibrazione molecolari: quei modi che normalmente sono proibiti

possono divenire Raman attivi mentre modi normalmente permessi possono divenire silenti. [19]

Pur in una presentazione sintetica del SERS, tre aspetti del problema sono talmente rilevanti che non è possibile tralasciarli: la scelta/preparazione del substrato, la variazione degli spettri SERS al variare di forma e dimensione delle particelle e il confronto tra differenti metalli sui valori di  $\epsilon$ , parametro essenziale per la definizione del fattore  $g$ .

La scelta del substrato è probabilmente una delle chiavi dell'effetto SERS: una notevole capacità di controllo su tutti i fattori che influenzano l'intensità della risonanza plasmonica darebbe la possibilità di massimizzare l'ampiezza del segnale riuscendo a migliorarne la riproducibilità. I substrati attualmente più usati sono film a isole, nanoparticelle colloidali e nano strutture con confinamento superficiale.

I substrati della prima famiglia sono molto facili da fabbricare e la risonanza plasmonica può essere controllata agevolmente variando lo spessore del film; l'unico svantaggio di questa configurazione è il modesto innalzamento di intensità che si riesce ad ottenere ( $10^4$ - $10^5$ ).

Le nano particelle colloidali abbinano una buona riproducibilità industriale a un'alta risoluzione spettrale che permette una sensibilità addirittura a livello di identificazione di singola molecola.

La nanostrutture con confinamento possono essere fabbricate con diverse tecniche quali la litografia, o l'immobilizzazione colloidale. Tutte queste tecniche permettono di raggiungere incrementi molto significativi ( $\approx 10^8$ ). [20]

Per avere effetto SERS le dimensioni della particella devono essere sufficientemente minori della lunghezza d'onda della luce incidente: questo di fatto significa che le strutture SERS attive hanno dimensioni comprese tra 5 e 100 nm.

Oltrepassare il limite superiore causerebbe l'eccitazione di multipoli di ordine superiore che sono spesso non radiativi e questo porterebbe ad una peggiore sovrapposizione tra la posizione del plasmone di superficie e la lunghezza d'onda della luce e quindi ad un effetto SERS molto ridotto.

D'altra parte se la struttura attiva è troppo piccola, la conduttività degli elettroni liberi nel metallo sarebbe troppo bassa per attivare il meccanismo di induzione del dipolo elettrico alla base dell'effetto elettromagnetico.

In accordo con la teoria di Mie, la polarizzabilità  $\alpha$  di una sfera con raggio  $a$  e funzione dielettrica  $\varepsilon$  nel vuoto è:

$$\alpha = a^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \quad (4.5)$$

Combinando questa relazione con quella di Drude per  $\epsilon$  si ottiene una espressione per  $\alpha$  avente un polo dominante quando  $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_b+3}}$  dove  $\omega_p$  è la frequenza di plasma ed  $\epsilon_b$  è il termine relativo alla transizione interbanda della funzione dielettrica. La larghezza di questa risonanza è data da  $\gamma(\epsilon_b+3)$  dove  $\gamma$  è il tasso di *scattering* elettronico.

Quando il valore di  $\gamma$  è grande, a causa di una bassa conduttività dovuta alle ridotte dimensioni della particella, la qualità della risonanza si riduce e con essa l'innalzamento SERS. Allo stesso modo  $\epsilon_b$  deve essere il più piccolo possibile per evitare l'allargamento della risonanza [21]: questo aspetto chiarisce bene perché metalli come l'argento e l'oro sono i candidati migliori per l'effetto SERS.

In aggiunta, in questi metalli la condizione di risonanza plasmonica propria cade nel visibile e tale coincidenza è di grande aiuto per l'eccitazione con luce a queste lunghezze d'onda usate comunemente nella spettroscopia Raman. [22]

### Meccanismo Chimico (MC)

Questo meccanismo contribuisce con un innalzamento SERS dell'ordine di un fattore  $10^2$  [23]; sebbene sia meno conosciuto di quello elettromagnetico,

possiede alcuni aspetti significativi. Esiste una differenza sostanziale tra i due contributi che esula dal seppur importante fattore numerico: nel meccanismo chimico la molecola deve venire *assorbita* sulla superficie metallica e questo significa che l'effetto è specifico rispetto alla superficie e dipendente dalla natura chimica della molecola. Questo non avviene nel contributo elettromagnetico che è relativo ad una condizione di risonanza, ma non coinvolge la natura della superficie e dell'analita.

La condizione necessaria per osservare il MC è l'assorbimento della molecola sul substrato: questa interazione causa un accoppiamento elettronico e un effetto di trasferimento di carica elettrica che aumenta notevolmente la sezione d'urto di *scattering* rispetto al caso nel quale la molecola non viene assorbita sulla superficie metallica [24]. È importante notare che nel MC avviene un'alterazione della struttura molecolare, dovuta proprio al cambiamento della sezione d'urto; ciò non avviene nel ME, dove si assiste ad un cambiamento nell'intensità della radiazione diffusa senza nessun effetto sulla sezione d'urto. Questo significa che apparentemente il ME non è selettivo chimicamente: molecole diverse assorbite sulla stesso substrato sperimentano lo stesso fattore di innalzamento SERS.

Quanto detto è però vero solo apparentemente: infatti spesso gli effetti del ME e del MC non sono separabili e quindi uno studio sistematico di MC non sembra banale da eseguire anche considerando la grande differenza quantitativa sulla intensità del segnale. Un possibile modo per minimizzare questo limite può

essere di assorbire la molecola su substrati molto lisci per ridurre al minimo ME e percepire MC al meglio.

### Ottimizzazione

Le considerazioni precedenti sono relative solo al caso specifico nel quale la particella è *isolata*: tuttavia la maggior parte dei sistemi SERS attivi sono formati da più particelle, tipicamente aggregati di particelle, fino a film metallici con superfici rugose.

Sperimentalmente si è verificato come l'intensità SERS può essere fortemente innalzata avvicinando tra di loro due particelle: nel punto intermedio del *gap* infatti si ottiene il massimo dell'innalzamento, dell'ordine di  $10^{11}$ . Questo valore può essere ottenuto quando la distanza tra le particelle è piccola (al massimo dell'ordine di 1 nm) e la luce incidente ha una particolare lunghezza d'onda ed è polarizzata lungo l'asse interparticellare. [25]

In queste condizioni l'innalzamento è superiore a quello osservato nel caso di particella isolata per un fattore  $10^6$  e decresce molto rapidamente al crescere del *gap*.

Sono state studiate anche geometrie con cluster costituiti da più di 2 particelle, ma i risultati non hanno prodotto innalzamenti maggiori; questo perché non è possibile avere 3 o più particelle tutte molto vicine tra di loro, così da ottenere l'innalzamento voluto (che si ottiene con 2 particelle).

Questa osservazione suggerisce che la natura di questo *hot spot* è legata più alla vicinanza tra le particelle che al loro numero.[26]

D'altra parte, fissando *il gap*, si verifica uno spostamento in lunghezze d'onda del picco di innalzamento SERS quando le dimensioni delle particelle cambiano: al crescere delle dimensioni il picco di innalzamento si sposta verso lunghezze d'onda maggiori (*red shift*) e viceversa si sposta a lunghezze d'onda minori (*blue shift*) se le dimensioni si riducono.

### Dipendenza dalla distanza

Considerando la condizione di *hot spot* accennata precedentemente, applicandola ad un dimero formato da 2 particelle di argento, sono state effettuate misure di innalzamento SERS al variare delle dimensioni delle particelle ( $r$ ) e della loro separazione ( $d$ ). I risultati sono i seguenti:



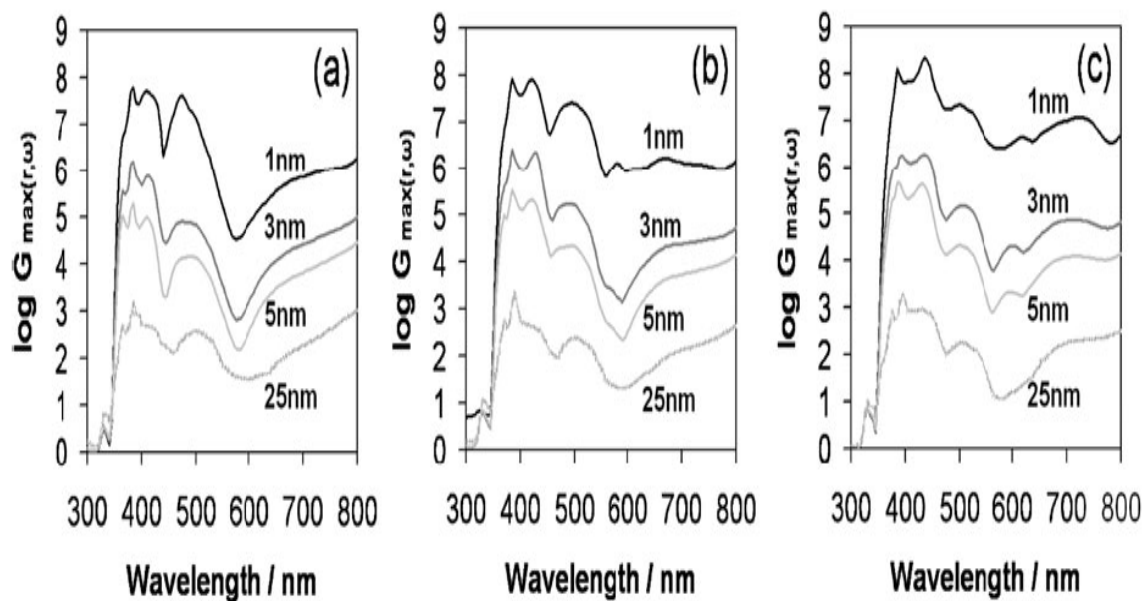


Fig. 1 Dipendenza del massimo di intensità Raman dalla distanza  $d$  tra nanoparticelle di Ag di dimensioni 25 nm (a), 50 nm (b) e 75 nm (c).

Log G max	Dimensioni particelle (r) [nm]		
Gap (d) [nm]	(a) 25	(b) 50	(c) 75
1	8.5	8.5	8.3
2	7.2	7.2	7
3	6.6	6.7	6.2
5	5.7	5.9	5
10	4.5	4.8	4.1
25	3.2	3.1	3.1

Tabella 1.

Si ha forte evidenza sperimentale che il peso del fattore  $d$  sia molto superiore a quello del fattore  $r$ : infatti fissando  $d$  e aumentando la dimensione delle particelle (da 25 a 75nm) il fattore di innalzamento  $G$  decresce poco e il picco tende a spostarsi verso lunghezze d'onda maggiori.

Viceversa con  $d$  variabile (da 1 a 25 nm) e mantenendo  $r$  fisso,  $G$  decresce progressivamente in maniera significativa di un ordine di grandezza ad ogni variazione di  $d$  (da  $10^9$  a  $10^3$ ).

E' quindi preferibile una situazione di piccola separazione spaziale in cui risultino distinte due particelle seppur vicine, rispetto al tentativo di minimizzare le loro dimensioni: anche con particelle piccole, se la separazione interparticellare è troppo grande, l'effetto SERS è ridotto, mentre pur con particelle relativamente grandi, se il *gap* interparticellare è piccolo, il segnale è comunque notevolmente innalzato. [27]

Oltre a questa distanza interna relativa al dimero, nel caso in cui l'assorbimento dell'analita non sia possibile poiché la superficie può subire modificazioni dopo la cattura o per incompatibilità chimiche, diviene un fattore cruciale la distanza tra molecola e il substrato: dato che il campo elettrico intorno a una piccola sfera metallica di raggio  $d$  decade con il cubo del raggio ( $d^3$ ), ipotizzando, nel caso ottimale, un fattore  $g^4$  di innalzamento SERS, la dipendenza della distanza scala con un fattore  $d^{12}$ . Considerando che una superficie pesa con un fattore  $d^2$  si osserva sperimentalmente una dipendenza con un fattore  $d^{-10}$ [28].

$$G \approx \left[ \frac{r}{r+d} \right]^{10} \quad (4.6)$$

dove  $r$  è la dimensione media della struttura SERS attiva e  $d$  è la distanza tra la superficie e la molecola.

Analogamente alla situazione del dimero, anche in questo caso, come si nota dalla (6), c'è una netta sproporzione di peso relativo tra le dimensioni della struttura e la distanza molecola-substrato a favore della seconda.

### Misure su Rodamina

#### Generalità

Nel 1997 si sono misurati i più alti valori di innalzamento SERS dell'ordine di  $10^{11}$  per la molecola di Rodamina (6G) che per la prima volta hanno permesso alla spettroscopia Raman di raggiungere una sensibilità alla singola molecola[29]. Questa molecola è divenuta convenzionalmente un analita di riferimento per lo studio su substrati SERS attivi. Per questo è stata adottata nelle misure da noi effettuate.

Il fattore di innalzamento SERS è stato calcolato seguendo il procedimento descritto da Gupta – Weimer[16]: fissando la lunghezza d'onda eccitatrice il valore massimo d'intensità è legato sia a un contributo di fluorescenza, sia a uno di scattering Raman, entrambi proporzionali alle proprie sezioni d'urto (a quella lunghezza d'onda).

Considerando la lunghezza d'onda alla quale il picco nella Rodamina 6G è più intenso,  $1360 \text{ cm}^{-1}$ , la sezione d'urto di fluorescenza a questa  $\lambda$  è  $\sigma_{flu}$  è  $2,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$  mentre quella di scattering Raman  $\sigma_{ram}$  è  $10^{-29} \text{ cm}^{-2}$ .

Dagli spettri è possibile stimare il fattore di intensità Raman come l'altezza relativa del picco a  $1360 \text{ cm}^{-1}$  mentre come intensità di fluorescenza quella misurata su un substrato non coperto da un materiale SERS attivo su cui vi sia la stessa concentrazione di molecole di R6G. La sezione d'urto SERS risonante è data dalla relazione:

$$\sigma_{sers} = \frac{I_{ram}}{I_{flu}} \sigma_{flu} \quad (4.7)$$

Il fattore di innalzamento totale sarà  $E_t = \sigma_{sers}/\sigma_{ram}$  da cui però bisogna sottrarre il contributo dovuto alla risonanza (essendo la lunghezza d'onda eccitatrice in corrispondenza di della banda di assorbimento della R6G), stimato in un fattore  $10^4$ , per ottenere l'innalzamento SERS voluto:

$$E_{sers} = \frac{E_t}{10^4} = \sigma_{sers} = \frac{I_{ram}}{I_{flu}} \frac{\sigma_{flu}}{\sigma_{ram}} 10^{-4} \quad (4.8)$$

Dalle considerazioni precedenti il parametro critico è il valore dell' intensità di fluorescenza ed è quindi interessante studiarne il legame con il fattore di innalzamento SERS.

### SERS – Argento

Per qualunque obiettivo applicativo è necessario considerare tutti gli aspetti dell'effetto SERS legati alle caratteristiche del substrato, in modo da effettuare la scelta migliore della tecnica di deposizione e dei parametri di processo per ottenere le proprietà delle singole particelle e la morfologia della loro disposizione d'insieme cui corrisponda l'innalzamento massimo possibile dei segnali Raman. Gli studi sul SERS negli ultimi decenni hanno testato molti materiali come possibili candidati per fungere da substrato attivo, quali metalli nobili, terre rare e semiconduttori. Tra queste classi, le proprietà ottiche migliori nello spettro visibile di nostro interesse sono state raggiunte dai metalli nobili

per la presenza di elettroni di conduzione liberi[30]. Attraverso il modello di Drude è possibile studiare il comportamento elettrico di questi metalli, con particolare attenzione alla loro costante dielettrica  $\varepsilon$ , che ha espressione generale:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \quad (4.9)$$

dove  $\varepsilon_{\infty}$  è la costante dielettrica del mezzo,  $\omega_p$  è la frequenza di plasma e  $\gamma$  il tasso di collisioni tra elettroni liberi e gli atomi del reticolo. Esprimendo la parte reale della (1) si ottiene:

$$\text{Re}(\varepsilon(\omega)) = \varepsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) \quad (4.10)$$

Considerando la frequenza di oscillazione propria degli elettroni di conduzione

$\omega_p$ , detta di plasma, che ha espressione  $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0\varepsilon_{\infty}}}$  ed inserendola nella (2)

si ottiene la condizione  $\text{Re}(\varepsilon(\omega_p)) \approx 0$ . La parte immaginaria invece, responsabile dell'assorbimento, ha espressione generale:

$$\text{Im}(\varepsilon(\omega)) = \frac{\varepsilon_{\infty}\omega_p^2\gamma^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (4.11)$$

Nella regione spettrale di nostro interesse l'assorbimento ha un valore piccolo nei metalli dato che, nel denominatore della (1)  $\omega$  è predominante rispetto a

$i\gamma\omega$ , e quindi si può scrivere la condizione  $Im(\varepsilon(\omega p)) \approx$  piccola. La simultanea presenza di queste due condizioni provoca l'insorgere di alcuni effetti ottici, in particolare la presenza di risonanze plasmoniche, che sono alla base dell'effetto SERS. Il fattore cruciale per l'innalzamento SERS, insito nella natura del materiale, risiede proprio nella frequenza di plasma che deve avere un valore significativamente grande e nella larghezza del picco di assorbimento  $\gamma$ , identificabile con  $Im(\varepsilon)$ , che al contrario deve avere un valore modesto.

Questi due parametri per diversi metalli sono riportati nella tabella seguente:

Metallo	$\omega_p$ [eV]	$\gamma$ [eV]
Ag	9.04	0.021
Au	8.89	0.07
Cu	8.76	0.09
Li	6.45	0.13
Na	5.93	0.38
Al	12.04	0.12
Ga	14.05	1.54
In	12.08	0.46
Zn	10.1	0.35

Tabella 2.

Risulta evidente dalla tabella come l'argento sia il candidato migliore come substrato SERS: esso ha una frequenza di plasma notevole associata ad un tasso collisionale molto piccolo.

Un passo indietro all'argento si attestano oro e rame, nei quali  $\gamma$  risulta 3-4 volte maggiore. Per quanto riguarda gli altri materiali considerati in tabella: il litio ha una larghezza di assorbimento accettabile ma una  $\omega_p$  decisamente bassa.

Un altro buon candidato sarebbe l'alluminio, dato che ha un frequenza di plasma anche superiore all'argento, ma la sua larghezza di assorbimento risulta ben 6 volte maggiore di quella dell'argento e quasi il doppio rispetto all'oro.

Altri materiali come il gallio e l'indio avrebbero una  $\omega_p$  decisamente alta, ma una larghezza troppo accentuata per essere accettabili.

Appurato quindi come l'argento sia il candidato migliore come substrato SERS dal punto di vista ottico, si è studiato il modo di produrre nanoparticelle funzionali allo scopo.

La tecnica utilizzata è la PLD, per la quale l'argento risulta essere altresì un materiale facile da depositare.

Questa tecnica infatti permette un controllo raffinato sulle dimensioni delle nanoparticelle, requisito essenziale per le applicazioni SERS.

Il modo più facile e comodo per avere informazioni sulle dimensioni delle nanoparticelle prodotte viene universalmente effettuato tramite deposizione in gas ambiente in cui la variabile di controllo è la sua pressione; essa infatti pilota



i processi fisici che avvengono durante il processo e quindi tramite essa verrà effettuato il feedback sulle caratteristiche di aggregazione e crescita delle nanoparticelle.

### Risultati Ottenuti

I campioni sono stati preparati in atmosfera di argon con pressioni comprese tra 10 e 70 Pa variando anche il numero di impulsi laser, usando un sorgente laser a He-Ne operante a 632 nm e con uno strumento di misura HR800 Jobin-Yvon. Sono stati acquisiti spettri Raman di 4 diversi campioni, prodotti per deposizione di nanostrutture di argento, immerse per un'ora in diverse concentrazioni di Rodamina 6G disciolta in H<sub>2</sub>O.

Campioni	Gas ambiente e p [Pa]	N° di impulsi laser
Ag1	Ar; 10	15 k
Ag2	Ar; 40	15 k
Ag3	Ar; 70	15 k
Ag4	Ar; 70	30 k

Tabella 3

Concentrazioni usate:

- $a = 10^{-4}$  M
- $b = 2 \cdot 10^{-6}$  M
- $c = 5 \cdot 10^{-7}$  M
- $d = 5 \cdot 10^{-8}$  M

A titolo di esempio riportiamo in Figura 2, per il campione depositato alla pressione di argon di 70 Pa con 30000 impulsi, gli spettri Raman ottenuti per tutte le concentrazioni di Rodamina utilizzate.

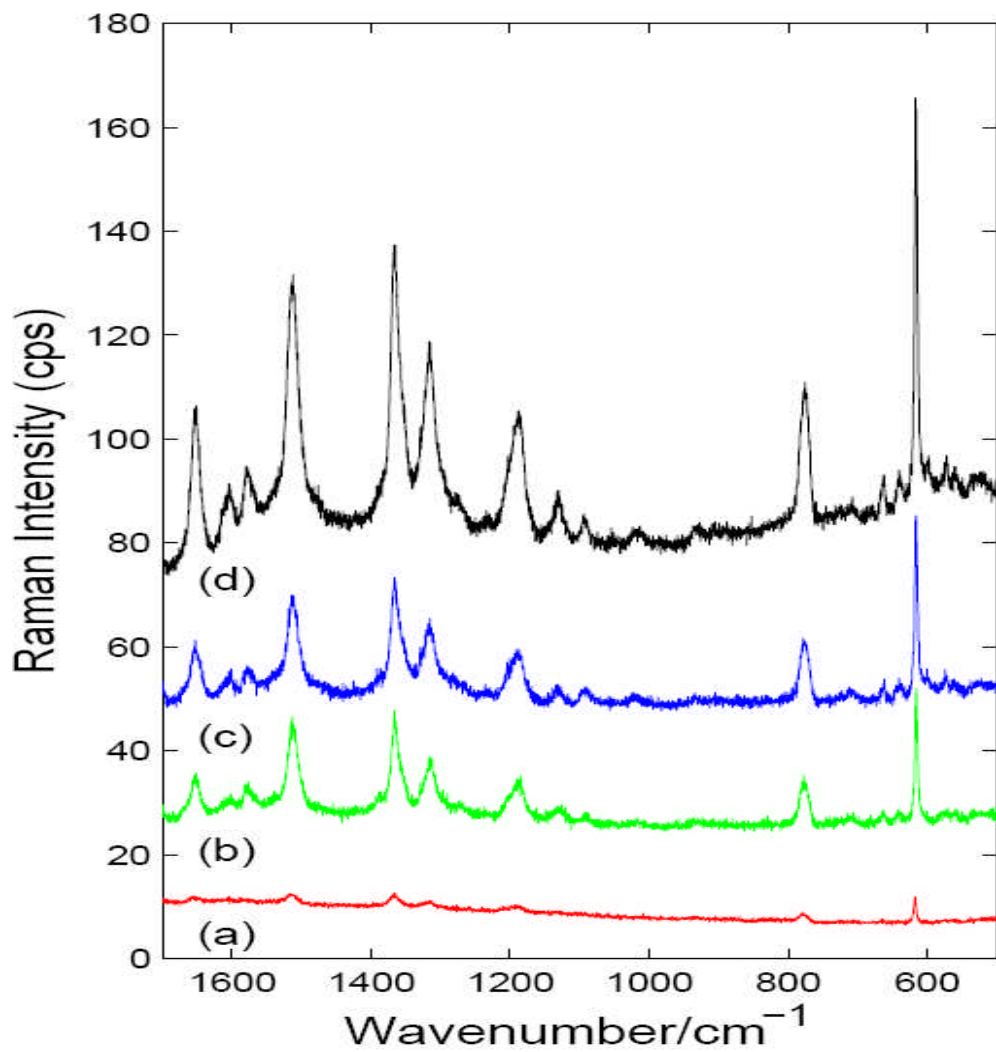


Fig. 2. Spettro Raman della Rodamina6G per il campione depositato alla pressione di 70 Pa e 30000 impulsi con concentrazioni pari a  $5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$  (a),  $5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  (b),  $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  (c) e  $10^{-4} \text{ M}$  (d). Tempo di immersione in soluzione: 1h.

I picchi Raman caratteristici della Rodamina6G sono a 615, 777, 1189, 1314, 1366, 1513 e 1651  $\text{cm}^{-1}$ .

Gli spettri analoghi per i restanti campioni sono mostrati nella figura 3; essi sono relativi sempre alla concentrazione massima.

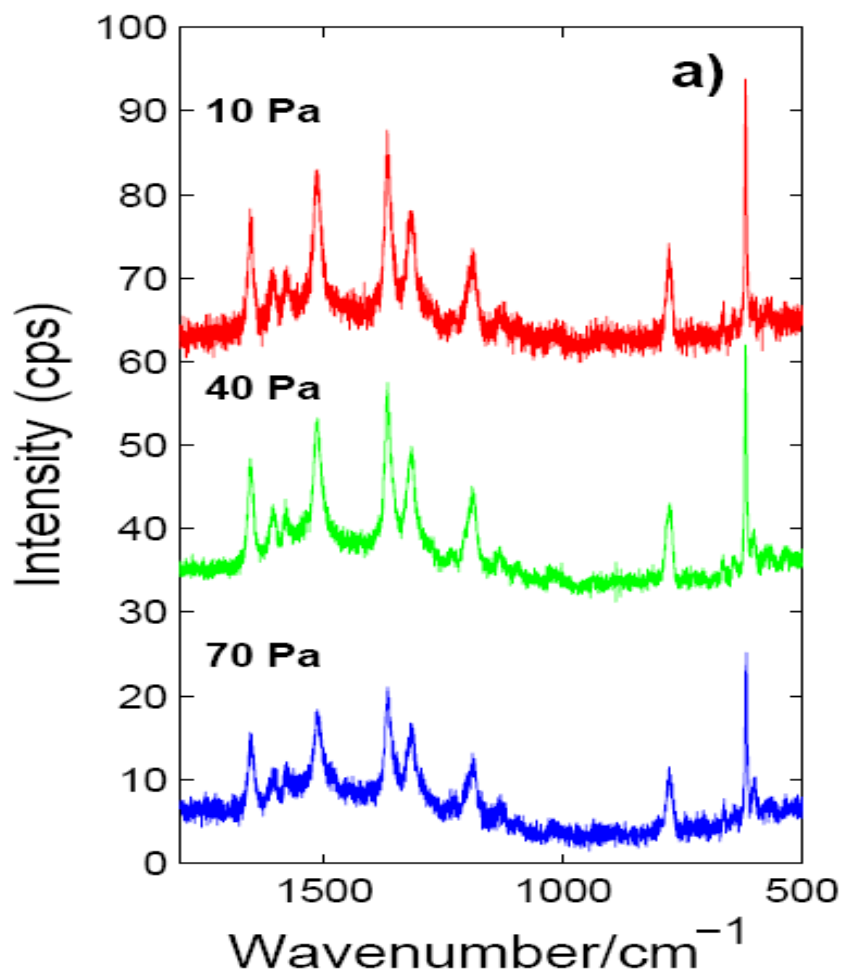


Fig. 3. Spettro Raman della Rodamina 6G per i campioni depositati in argon alle pressioni di 10 Pa, 40 Pa e 70 Pa con 15000 impulsi laser.

Gli spettri mostrano come a parità di tutte le condizioni (concentrazione di analita e numero di impulsi) al decrescere della pressione di Ar l'efficienza

SERS aumenta. Alla pressione di 40 Pa l'altezza del segnale è già diminuita quasi di metà mentre alla pressione di 70 Pa è 6 volte minore rispetto al caso in cui l'argon è immesso in camera con una pressione di 10 Pa.

Questo comportamento è interpretabile ricordando le diverse caratteristiche morfologiche che la pressione del gas procura nei campioni: alla pressione di 10 Pa la probabilità di collisione tra un atomo di argon e uno di oro è significativamente più bassa rispetto alla deposizione alla pressione di 40 Pa e ancora di più alla pressione di 70 Pa. Se il tasso di collisioni è minore risulta maggiore la probabilità che atomi di oro arrivino al substrato e possano contribuire al segnale SERS.

Sebbene alla pressione di 70 Pa il ricoprimento sia minimo, con 30000 impulsi esiste una risonanza tra la posizione del plasmone di superficie di questo campione e la lunghezza d'onda eccitatrice usata (632 nm); questa condizione causa un innalzamento molto pronunciato dell'intensità Raman e quindi l'attività SERS più elevata che abbiamo riscontrato.

Risulta allora interessante studiare il comportamento di questo picco a  $615\text{ cm}^{-1}$  alle diverse concentrazioni di Rodamina per tutti i campioni considerati, mostrato in figura 4. Osservando la figura risulta chiaro che il fattore cruciale per l'aumento del fattore di innalzamento SERS è il numero di impulsi laser usato piuttosto che la pressione del gas ambiente: infatti a parità di numero di impulsi l'intensità Raman è pressoché uguale per tutti i campioni depositati a pressioni di gas ambiente differenti mentre aumentando il numero di impulsi si

nota come l'intensità aumenti notevolmente. La ragione di questo comportamento risiede nel fatto che aumentando il numero di impulsi laser aumenta la quantità di materiale depositato (a parità di tutti gli altri parametri in gioco) e quindi aumenta di conseguenza il ricoprimento del substrato dando luogo ad una maggiore probabilità che molecola di analita possa venire assorbita su un sito SERS attivo, contribuendo ad aumentarne il segnale.

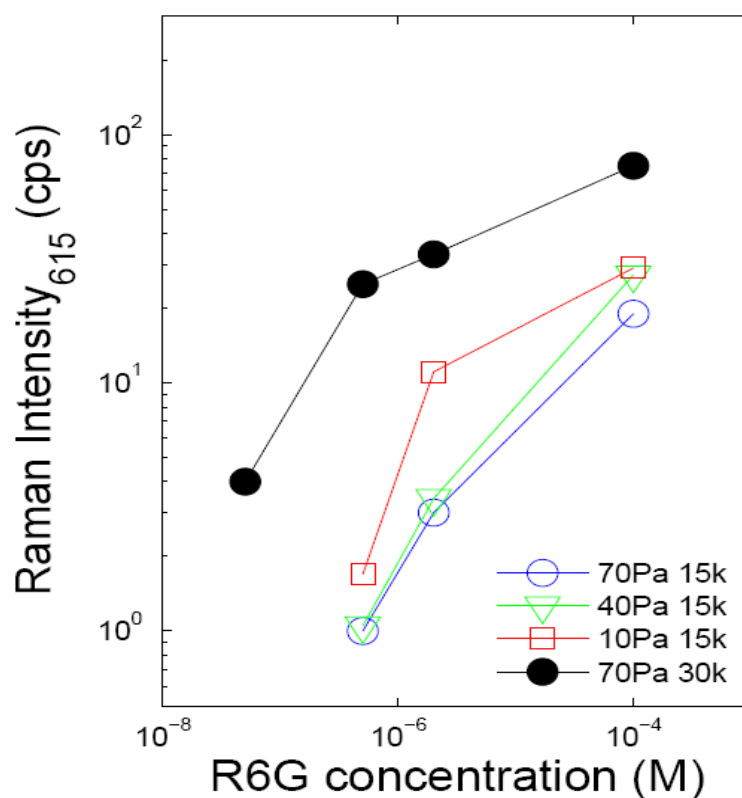


Fig 4. Intensità Raman della Rodamina6G per il picco a 615 cm<sup>-1</sup> relativa ai campioni preparati con le caratteristiche mostrate in tabella 3.

Per il calcolo della fattore di innalzamento SERS abbiamo preso in considerazione il campione con la maggiore efficienza SERS: depositato a 70 Pa ed utilizzando 30000 impulsi laser. Poichè non è stato possibile osservare alcuna attività Raman su substrati non ricoperti da nanoparticelle d'argento immersi nelle stesse soluzioni, per il calcolo del fattore di innalzamento si è fatto uso del metodo riportato in Ref[Gupta] e discusso in precedenza. Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando come sorgente di eccitazione in laser ad Ar<sup>+</sup> in modo tale da eccitare anche la fluorescenza della Rodamina 6G, la cui intensità va comparata con l'intensità di un picco Raman. In figura 5 sono mostrati gli spettri Raman relativi a due substrati di vetro preparati in modo differente: il primo è ricoperto da uno strato di nanoparticelle di Ag mentre il secondo no. Si nota come lo spettro relativo al substrato coperto dalle nanoparticelle di Ag sia caratterizzato da picchi Raman che crescono sopra il fondo causato dalla intensità di fluorescenza, mentre lo spettro relativo al vetro nudo mostra solo il fondo di fluorescenza senza alcuna evidenza di attività Raman.

Nonostante i due spettri si riferiscano allo stesso campione, depositato nelle medesime condizioni sperimentali, l'intensità di fluorescenza acquisita dal substrato nudo risulta essere un ordine di grandezza superiore a quella osservata come fondo dello spettro relativo al substrato coperto dalle nanoparticelle di Ag. Questa differenza è probabilmente da attribuire al *quenching* della fluorescenza nel trasferimento di energia dagli stati elettronici eccitati alla superficie del metallo.

L'intensità Raman del picco a 1365 cm<sup>-1</sup> è 38 cps mentre la corrispondente intensità di fluorescenza è 1978 cps. La differenza è un fattore circa 10<sup>2</sup> che è da sottrarre ai

risultati mostrati in precedenza (pag. 26) . Una stima *conservativa e ragionevole* quindi per il fattore di innalzamento SERS nella migliori condizioni sperimentali (pressione di argon di 70 Pa, 30000 impulsi e concentrazione di Rodamina  $10^{-4}$  M) si attesa su di un valore  $10^7$ .

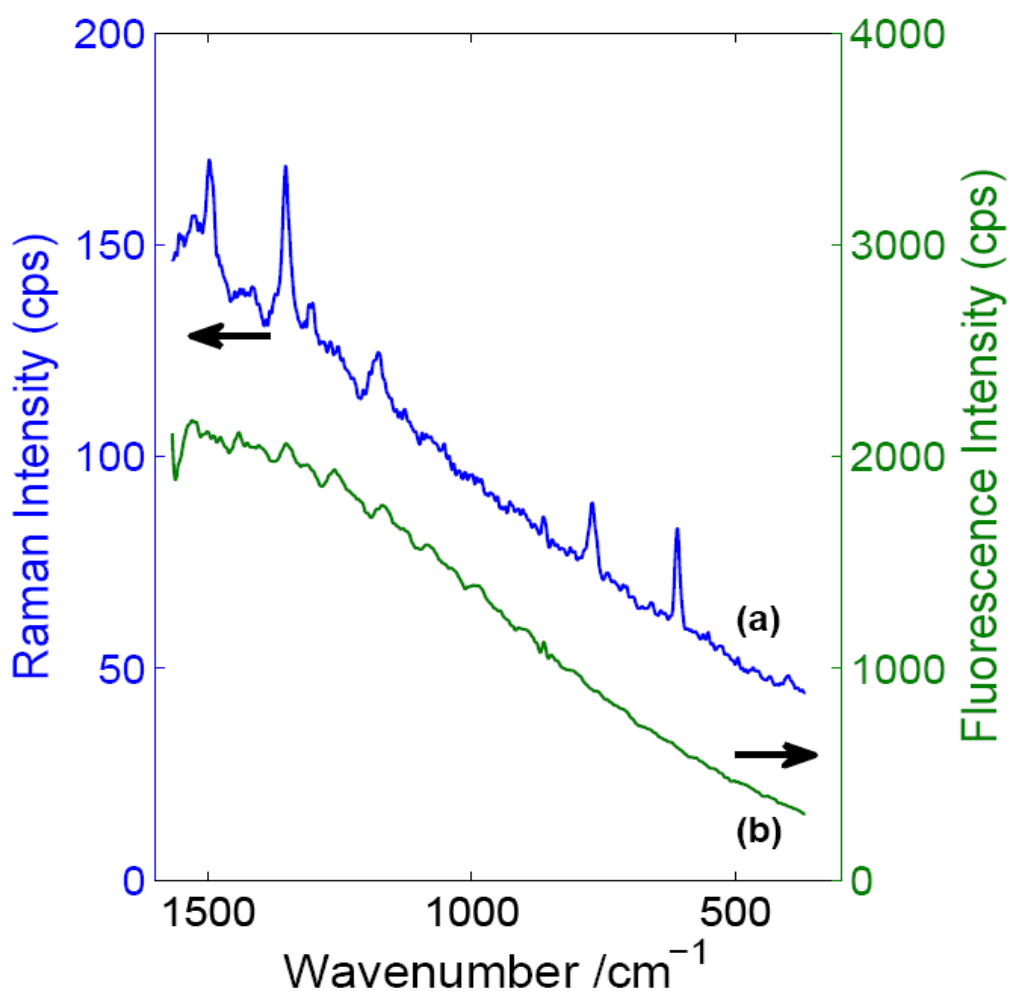


Fig. 5. Spettro Raman della Rodamina6G (a) su un substrato di vetro coperto da uno strato di nanoparticelle di Ag depositato alla pressione di 70 Pa con 30000 impulsi e



(b) lo spettro del substrato di vetro puro . Entrambi i substrati si riferiscono alla concentrazione massima di Rodamina.

### SERS – Oro

Oltre allo studio, presentato precedentemente, sui substrati di argento per applicazioni SERS, la nostra attenzione si è rivolta anche a substrati di materiali diversi, condizione necessaria per avere una più completa panoramica del problema in esame. Una ragione ulteriore è stata dettata anche, in parte, da una serie di limiti applicativi e “tecnici” dell’argento.

Infatti, sebbene sia noto come la preparazione di substrati SERS attivi usando argento permetta di ottenere valori di innalzamento del campo tra i più elevati, un problema intrinseco all’adozione di questo metallo risiede nella sua tossicità, aspetto che ovviamente lo rende inutilizzabile in tutte le potenziali applicazioni bio-medicali *in vivo*, dato che può provocare seri danni all’apparato respiratorio umano.

Oltre a ciò, nell’ottica di caratterizzazione Raman di una specie chimica ignota, l’argento difficilmente tiene memoria dello spettro originario di una molecola a

seguito di una sua alterazione selettiva; questo aspetto quindi rappresenta una forte limitazione in tutte quelle applicazioni in cui sono richieste modificazioni parziali nell'assemblaggio di catene molecolari.

Per queste ragioni si è intrapresa la ricerca di altri substrati e in questo capitolo verrà analizzato il caso dell'*oro*, che non possiede le caratteristiche limitanti appena descritte per l'argento.

Optando per una scelta diversa dall'argento, appare chiara quindi la volontà di trovare un compromesso tra il valore assoluto di innalzamento SERS e i limiti potenziali del substrato in diversi settori applicativi: la nostra scelta con lo studio sull'oro è stata quella di privilegiare una più larga diffusione applicativa del substrato a scapito di una più elevata sensibilità SERS.

## Risultati Ottenuti

Abbiamo effettuato alcune misure pilota di intensità Raman usando ancora Rodamina (6G), sempre con le stesse concentrazioni utilizzate per l'argento. In figura 6 sono mostrati gli spettri Raman acquisiti usando due concentrazioni di analita differenti (le due più alte), con tempo di integrazione pari a 30 secondi. Per le due concentrazioni più basse i conteggi sono risultati talmente pochi da non fornire degli spettri significativi.

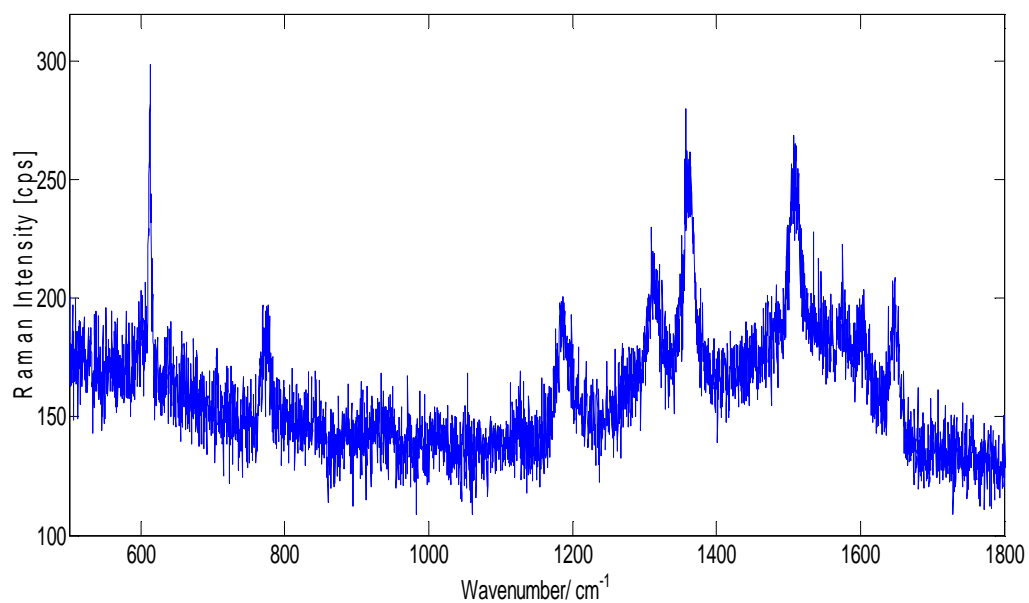
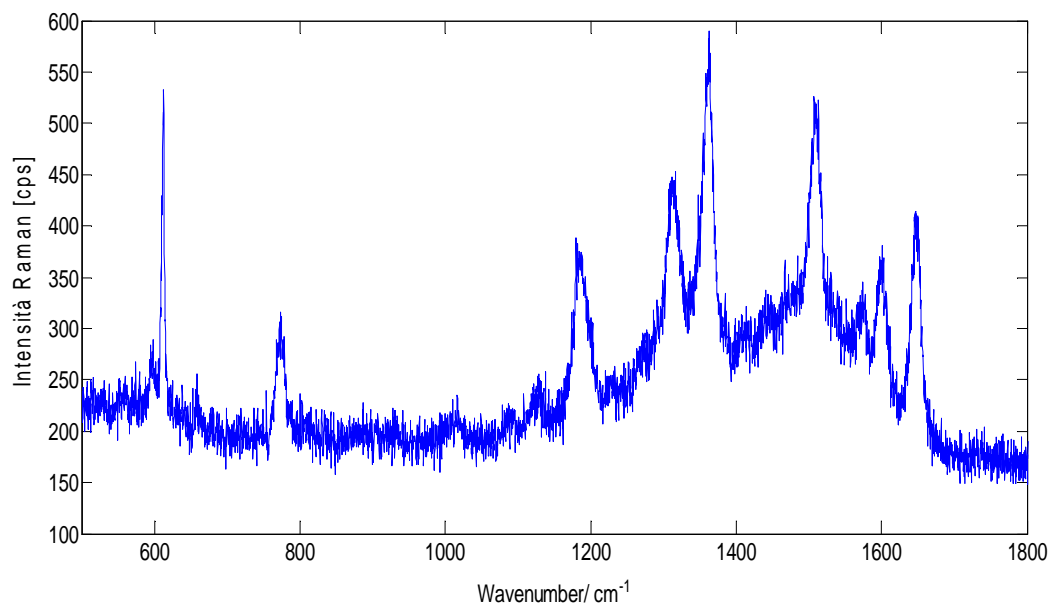


Fig. 6. Spettri Raman della Rodamina (6G) ottenuti da un campione di oro depositato in argon alla pressione di 70 Pa con 30000 impulsi laser (concentrazione pari a  $10^{-4}$  M (a) e  $2 \cdot 10^{-6}$  M (b)) .

Dalla figura si nota subito una notevole differenza con i corrispondenti spettri Raman ottenuti con l'argento: la posizione del picco più intenso (6.a) per la concentrazione massima non è la stessa rispetto a quella riferita alla concentrazione più bassa. Infatti per concentrazione di  $10^{-4}$ M il picco più intenso risulta essere a  $1365\text{ cm}^{-1}$  mentre per concentrazione pari a  $2 \cdot 10^{-6}$  M il picco più intenso è quello a  $615\text{ cm}^{-1}$  (come in tutti gli spettri relativi all'argento). Prendendo come riferimento il campione di oro alla massima concentrazione di analita e confrontando il dato dei conteggi Raman con il caso dell'argento nelle medesime condizioni (pag 23 e seguenti) , si nota che il campione di oro presenta un'intensità complessiva paragonabile.

La lunghezza d'onda di 632 nm risulta fuori dalla banda di fluorescenza della Rodamina6G su oro: questo fatto non permette un confronto qualitativo con i risultati ottenuti con l'argento.

Inoltre queste misure Raman sono state effettuate su campioni depositati alla pressione di 70 Pa e 30000 impulsi, condizioni che appaiono ottimizzabili in ottica SERS: infatti il valore della pressione di soglia che divide due regimi di crescita qualitativamente differenti appare essere 100 Pa. A questo valore di pressione di argon quindi ci aspettiamo di ottenere risultati più incoraggianti.

In conclusione i valori dell'innalzamento del segnale SERS per l'argento e per l'oro sulla base di questi risultati preliminari appaiono paragonabili. L'unica differenza sostanziale risiede nel fatto che l'argento sembra essere più sensibile

alla concentrazione di Rodamina presente in soluzione, dato che per le due concentrazioni più basse, siamo riusciti a determinare il fattore di innalzamento, cosa che invece nel caso dell'oro non è stato possibile stimare.

## Conclusioni

Questo lavoro di tesi ha avuto lo scopo di studiare alcuni comportamenti della materia condensata, segnatamente come variano le sue modalità di aggregazione e quelle ottiche, quando le dimensioni medie delle particelle costituenti i “mattoni elementari” sono su scala nanometrica. Per fare ciò abbiamo analizzato l’aggregazione di particelle metalliche prodotte tramite la tecnica PLD (ablazione a laser pulsato) che permette un controllo fine sulle dimensioni delle nanoparticelle. In particolare abbiamo rassegnato criticamente la letteratura relativa alla deposizione in gas ambiente, in particolare argon, di nanoparticelle di argento.

Indi, attraverso dapprima l’analisi di espansione della piuma di plasma tramite modelli teorici presenti in letteratura e, successivamente, mediante la fotografia *fast imaging* del plasma e le microscopie elettroniche SEM e TEM, abbiamo studiato la sintesi e l’aggregazione di nanoparticelle di oro su un substrato di riferimento con particolare riguardo alla stima delle loro dimensione medie e al loro controllo sia di queste ultime, sia della forma delle particelle stesse.

Questo scopo è stato raggiunto sia con un approccio di tipo modellistico sia con un approccio sperimentale: i risultati ottenuti per la propagazione del plasma sono stati un necessario dato di partenza per stimare le dimensioni medie delle

nanoparticelle aggregatesi direttamente nella piuma di plasma durante la propagazione, mentre le osservazioni microscopiche dei substrati prodotti hanno mostrato come sia presente un processo aggregativo che si sviluppa dopo la fine della deposizione, di importanza crescente al crescere dello spessore del substrato.

Un confronto tra i risultati delle deposizioni di argento e di oro, effettuate in condizioni identiche, ha evidenziato come esistano differenze significative nella morfologia dei film ottenuti, legate in particolare alla pressione adottate per il gas ambiente utilizzato e al numero di impulsi laser.

I film prodotti, formati da aggregati più, o meno coesi di nanoparticelle, mostrano interessanti proprietà ottiche e, in particolare, la presenza di risonanze plasmoniche nella regione visibile dello spettro ottico, se eccitati con una radiazione di lunghezza d'onda opportuna.

Un possibile ambito di sviluppo futuro di substrati ottimizzati preparati con la modalità qui sperimentata, è rappresentato dall'impiego di questi film, costituiti da aggregati di nanoparticelle, come substrati SERS attivi per il riconoscimento di esigue quantità di composti chimici, caratteristica fondamentale per applicazioni dedicate sia medicali, sia ingegneristiche.

## Appendice

Riportiamo i codici Matlab<sup>®</sup> utilizzati per l'analisi dei dati di espansione della piuma di plasma.

Codice per la lettura delle immagini .sif acquisite con la fotocamera a impulsi ultrarapidi CCD:

```
function [data,back,ref]=sifread(file)
f=fopen(file,'r');
if f < 0
    error('Could not open the file.');
```

```
end
if ~isequal(fgetl(f),'Andor Technology Multi-Channel File')
    fclose(f);
    error('Not an Andor SIF image file.');
```

```
end
skipLines(f,1);
[data,next]=readSection(f);
if nargin > 1 & next == 1
    [back,next]=readSection(f);
    if nargin > 2 & next == 1
        ref=back;
        back=readSection(f);
    else
        ref=struct([]);
    end
else
    back=struct([]);
    ref=back;
end
fclose(f);
```

```
function [info,next]=readSection(f)
o=fscanf(f,'%d',6);
info.temperature=o(6);
skipBytes(f,10);
o=fscanf(f,'%f',5);
info.exposureTime=o(2);
info.cycleTime=o(3);
info.accumulateCycles=o(5);
info.accumulateCycleTime=o(4);
skipBytes(f,2);
o=fscanf(f,'%f',2);
info.stackCycleTime=o(1);
```



```

info.pixelReadoutTime=o(2);
o=fscanf(f,'%d',3);
info.gainDAC=o(3);
o=fscanf(f,'%s',1);
info.timeDelay=str2double(o);
o=fscanf(f,'%s',1);
info.timeGate=str2double(o);
skipLines(f,1);
info.detectorType=readLine(f);
info.detectorSize=fscanf(f,'%d',[1 2]);
info.fileName=readString(f);
skipLines(f,13);
skipLines(f,3);
info.frameAxis=readString(f);
info.dataType=readString(f);
info.imageAxis=readString(f);
o=fscanf(f,'65538 %d %d %d %d %d %d %d %d 65538 %d %d %d %d %d
%d',14);
info.imageArea=[o(1) o(4) o(6);o(3) o(2) o(5)];
info.frameArea=[o(9) o(12);o(11) o(10)];
info.frameBins=[o(14) o(13)];
s=(1 + diff(info.frameArea))./info.frameBins;
z=1 + diff(info.imageArea(5:6));
if prod(s) ~= o(8) | o(8)*z ~= o(7);
    fclose(f);
    error('Inconsistent image header.');
```

end

```

info.timeStamp=fread(f,1,'uint16');
info.imageData=reshape(fread(f,prod(s)*z,'single=>single'),[s
z]);
next=fscanf(f,'%d',1);

function o=readString(f)
n=fscanf(f,'%d',1);
if isempty(n) | n < 0 | isequal(fgetl(f),-1)
    fclose(f);
    error('Inconsistent string.');
```

end

```

o=fread(f,[1 n],'uint8=>char');
```

```

function o=readLine(f)
o=fgetl(f);
if isequal(o,-1)
    fclose(f);
    error('Inconsistent image header.');
```

end

```

o=deblank(o);

function skipBytes(f,N)
[s,n]=fread(f,N,'uint8');
```

```

if n < N
    fclose(f);
    error('Inconsistent image header.');
```

end

```

function skipLines(f,N)
for n=1:N
    if isequal(fgetl(f),-1)
        fclose(f);
        error('Inconsistent image header.');
```

end

end

Codice per la generazione dei profili di intensità luminosa:

```

for j=1:121
    if j<10
        f='nAu00';
    else if (j>=10) & (j<=99)
        f='nAu0';
    else
        f='nAu';
    end
    end
    f=[f num2str(j) '.sif'];
    [d,b,r]=sifread(f);
    I=d.imageData;
    Is=mat2gray(I);
    Iss=smooth2(Is,2,2);
    l=634;
    Iss=Iss';
    Iss=flipud(Iss);
    K=Iss(l-5:l+5,:);
    Ks=sum(K);
    [Ml,Mp]=max(Ks);
    Iss=Iss./Ml;
    lpx=0.057;
    x0=60*0.057;
    x=[1:1024].*lpx-x0;
    t(j)=(d.timeDelay+d.timeGate/2)/1000+80;
    L(j)=x(Mp);
    subplot (2,1,1);
    imshow(Iss);
    colormap hot;
    subplot (2,1,1);
    plot(x,Ks);
    [M,i]=max(Ks);
    xr=x(i+1:end);
```

```

    Kr=Ks(i+1:end);
    Kr=Kr-Kr(end);
    M=M-xr(end);
    m=M/10;
    g=sum(Kr>m);
    subplot(2,1,2);
    plot(x,Ks,x(i),Ks(i),'s',xr,Kr,xr(g),Kr(g),'o');
    ymax(j)=Ks(i);
    xmax(j)=x(i);
    pause;
end

```

Modello 'ModDragDiff' per descrivere l'espansione della piuma alla pressione di 10 Pa:

```

global R t dragR diffR vs in vd D2 dR2a
[t,R]=readxy('AuRt10Pa.dat');
t=(t)./1000;
[t,R]=removeequalx(t,R);
[t,i]=sort(t);
R=R(i);
Rs=sg70(3,1,0,t,R);
vs=sg70(15,1,1,t,Rs);
[Rs,vs]=readxy('data10.dat');
Rs=Rs';
figure;
plot(t,vs,'.');
xl=xlabel('t (\mus)');
yl=ylabel('Plasma velocity (cm \mus^{-1})');
k=sum(t<30.1);
R=R(1:k);
Rs=Rs(1:k);
t=t(1:k);
p0= [3 0.3 -0.144 1.09];
v1b= [ 0.1 0 -.6 0 ];
vub= [ 6 6 .075 2.5 ];
myopt(1)=0;myopt(2)=1e-8;myopt(3)=1e-8;myopt(14)=1e4;
myopt=optimset;
figure;
p = fmincon('dragdiff',p0,[],[],[],[],v1b,vub);
v0=p(1)*p(2)/100*1e6;
vD=p(4)/100*1e6;
lf=sum(vs>p(4));
ld=sum(vs>vd);
vRs=vs(ld)/100*1e6;

```

```

f1=figure;
p1=plot(t,R, '.',t,dragR+diffR, '-',t,dragR, '--',t(ld),R(ld), 's');
set(p1(4), 'markersize',6, 'MarkerEdgeColor', 'r', 'MarkerFaceColor'
, 'r');
tit=title(['Au@Ar 10 Pa - v_0=' num2str(v0) ' m/s v_0^D='
num2str(vD) 'm/s']);
p1=plot(t,R, '.',t,dragR, '-
k',t(ld),R(ld), 's',even(t),even(dragR+dR2a), '--
k');%t,dragR+diffR, '-r',
set(p1(3), 'markersize',6, 'MarkerEdgeColor', 'r', 'MarkerFaceColor'
, 'r');
tit=title(['Au@Ar 10 Pa - v_0=' num2str(v0) ' m/s v_0^D='
num2str(vRs) 'm/s']);
xl=xlabel('t (\mus)');
yl=ylabel('R (cm)');
set(yl, 'fontsize',16);
set(xl, 'fontsize',16);
set(p1(1), 'markersize',18);
set(p1(2), 'LineWidth',2);
set(p1(3), 'LineWidth',2);
set(p1(4), 'LineWidth',2);
limY=get(gca, 'Ylim');
limX=get(gca, 'Xlim');
tm=text(10,.2*max(limY), 'R(t)=v_0\mu^{-1}D'(1-e^{-
\mu/D't})+sqrt(D''(t-t_0))');
set(tm, 'fontsize',14);
t1=text(.75*max(limX),p(2).*0.9, 'Drag Model');
t2=text(.75*max(limX),3.5, 'Diffusion model');

```

Funzione che descrive i modelli teorici per la deposizione alla pressione di 10 Pa:

```

function [f,g]=dragdiff(p)

global R t dragR diffR pippo vs in vd D2 dR2a
in=sum(R<p(1)*1.1);
in=in-0;
if in<1
    in=1;
end
dragR=p(1).*(1-exp(-p(2)*t))-p(3);

K=8;
naAr=[2.41e15 9.66e15 1.69e16 2.41e16] ;
sga=3.68e-15;
vd=vs(in);
D1=K.*p(4)./(naAr(1).*sga);
D2=K.*vd./(naAr(1).*sga);

```

```

dR=sqrt(D1.*(t(in+1:end)-t(in)));
dR2=sqrt(D2.*(t(in+1:end)-t(in)));
z=zeros(1,in);
diffR=[z dR];
dR2a=[z dR2];
g=0;
plot(t,R, '.',t,dragR+diffR, '-',t,dragR, '--',t,diffR, '-
. ');drawnow;
f=sum((R-(dragR+diffR)).^2);
pippo=p;
title(num2str(f))

```

Modello ‘*ModShockDiff*’ per l’espansione della piuma alle rimanenti pressioni di argon:

```

global R t shockR diffR vs in vd D2 dR2a dR dR2 RSWdiff1
RSWdiff2
[t,R]=readxy('AuRt40Pa.dat');
t=(t)./1000;
R=R./10;
[t,R]=removeequalx(t,R);
[t,i]=sort(t);
R=R(i);
Rs=sg70(3,1,0,t,R);
vs=sg70(15,1,1,t,Rs);
[Rs,vs]=readxy('data40.dat');
Rs=Rs';
plot(t,vs, '. ');
xl=xlabel('t (\mus)');
yl=ylabel('Plasma velocity (cm \mu s^{-1})');
k=sum(t<16.1);
R=Rs(1:k);
t=t(1:k);
loglog(t(1:k),vs(1:k), '. ');
pause;
figure;
p0= [ 0.8 0 0.007 1.09];
v1b= [ 0.1 0 1/10000 0 ];
vub= [ 100 6 k/10000 2.5 ];
myopt(1)=0;myopt(2)=1e-8;myopt(3)=1e-8;myopt(14)=1e4;
myopt=optimset;
[p,fval] = fmincon('shockdiff',p0,[],[],[],[],v1b,vub);
ym=mean(R);
SStot=sum((R-ym).^2);
SSerr=sum((R-RSWdiff1).^2);
R2=1-SSerr/SStot;
lf=sum(vs>p(4));
ld=sum(vs>vd)

```

```

v0=p(1)*p(2)/100*1e6;
vD=p(4)/100*1e6;
f1=figure;
lv=sum(vs>p(4));
p1=plot(t,R,'.b',t,RSWdiff1,'-k',t(1:in),shockR,'--
r',t(in+1:end),shockR(end-1)+dR(2:end),'-.g',t(lv),R(lv),'s');
p1=plot(t,R,'.',t,dragR,'k',t(ld),R(ld),'s',even(t),even(dragR+d
R2a),'--k');
t,dragR+diffR,'r',set(p1(5),'markersize',6,'MarkerEdgeColor','r'
,'MarkerFaceColor','r');
xl=xlabel('t (\mus)');
yl=ylabel('R (cm)');
set(yl,'fontsize',16);
set(xl,'fontsize',16);
set(p1(1),'markersize',18);
set(p1(2),'LineWidth',2);
set(p1(3),'LineWidth',2);
set(p1(4),'LineWidth',2);
tit=title(['Au@Ar 40 Pa - v_0=' num2str(vs(1)/100*1e6) ' m/s
v_0^D=' num2str(vD) 'm/s']);
limY=get(gca,'Ylim');
limX=get(gca,'Xlim');
tm1=text(2,.6,'R^{SW}(t)=\xi({E_0}/{\rho_0})^{1/5}t^{2/5}
t<t_0');
tm2=text(6,1.4,'R^{SW}(t_0)+sqrt(D''''(t-t_0)) t>t_0');
set(tm1,'fontsize',14,'color','red');
set(tm2,'fontsize',14,'color','green');

```

Funzione che descrive i modelli teorici e i parametri iniziali per le deposizioni alle rimanenti pressioni di argon:

```

function [f,g]=shockdiff(p)

global R t shockR diffR pippo vs in vd D2 dR2a dR dR2 RSWdiff1
RSWdiff2

in=round(p(3)*10000);
if in<1
    in=1;
end

shockR=p(1).*(t(1:in).^4)-p(2);

K=8;
naAr=[2.41e15 9.66e15 1.69e16 2.41e16] ;
sga=3.68e-15;
vd=vs(in);
Dl=K.*p(4)./(naAr(2).*sga);

```

```

D2=K.*vd./(naAr(2).*sga);
dR=sqrt(D1.*(t(in:end)-t(in)));
dR2=sqrt(D2.*(t(in:end)-t(in)));

RSWdiff1=[shockR shockR(end-1)+dR(2:end)];
RSWdiff2=[shockR shockR(end-1)+dR2(2:end)];

g=0;

plot(t,R,'.',t,RSWdiff1,'-',t(1:in),shockR,'--
',t(in+1:end),shockR(end-1)+dR(2:end),'-.' );
drawnow;
f=sum((R-(RSWdiff1)).^2);

pippo=p;
title(num2str(f))

```

Funzione per leggere un file di testo di 2 colonne inserendole in 2 variabili x,y:

```

function [x,y]=readxy(filename);
command=['load ' filename ];
eval (command);
f=findstr('.',filename);
command=['data=' filename(1:f-1) ';' ];
eval(command);
x=data(:,1);
y=data(:,2);

```

Funzione per correggere/rimuovere eventuali valori di tempi di ritardo non monotoni crescenti o doppi:

```

function [xout,yout]=removeequalx(xin,yin)
k=0
for j=1:length(xin)-1
    if xin(j)~=xin(j+1)
        k=k+1;
        xout(k)=xin(j);
        yout(k)=yin(j);
    end
end
end

```

Funzione che calcola la derivata numerica con il metodo di *Savitzky,Golay*:

```

function ys=sg70(window,order,derivative,x,y)

error=0;

```

```

numpointsX=length(x);
numpointsY=length(y);
if (order-derivative)<0
    disp('Error in sg70.m ');disp('order must be > of derivative
    ')
    error=1;
end
if (window-order)<0
    disp('Error in sg70.m ');disp('window must be > of order ')
    error=1;
end
if (2*window+1)>=numpointsX
    disp('Error in sg70.m ');disp('number of data point must be >
    2*window+1 ')
    error=1;
end
if numpointsX~=numpointsY
    disp('Error in sg70.m ');disp('Vectors must be the same
    lengths.')
    error=1;
end
if (~isreal(x) | ~isreal(y) | ~isreal(window) | ~isreal(order) |
    ~isreal(derivative))
    disp('Error in sg70.m ');disp('Arguments must be real.')
    error=1;
end;
if(length(order)~=1 | length(derivative)~=1 | length(window)~=1)
    disp('Error in sg70.m ');disp('First 3 arguments must be
    scalars.')
    error=1;
end;
if (~error)
    ys=ones(1,length(x));
    pys = libpointer('doublePtr',ys);
    mm = int32(window);
    nn = int32(order);
    ss = int32(derivative);
    try
        calllib('sg', 'sgxy', length(x), x, y, mm, nn, ss,
pys);
    catch
        loadlibrary('sg');
        calllib('sg', 'sgxy', length(x), x, y, mm, nn, ss, pys);
    end
    ys=get(pys, 'Value');
else
    ys=[];
end

```



## Bibliografia

1. Claude R. Phipps, *Laser ablation and its applications* – 2007
2. Benxin Wu, Yung C. Shin, *Physics Letters A* 371 (2007), p.128–134
3. J. G. Lunney, B. Doggett, Y. Kaufman, *Journal of Physics: Conf. Series* **59** (2007), p. 470–474
4. E. Fazio, F. Barreca, B. Fazio, F. Neri, S. Trusso, *Atti dell'Accademia Peloritana dei Pericolanti Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali* Vol. LXXXV, (2007)
5. S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, S. Lafane, S. Malek, *Spect. Acta Part B* 64 (2009), p. 968–973
6. N. Arnold, J. Gruber, J. Heitz, *Appl. Phys. A* 69 [Suppl.], S87–S93 (1999)
7. P.M. Ossi, *Cluster Synthesis and Cluster-Assembled Film Deposition in Nanosecond Pulsed Laser Ablation* (2010)
8. A. Savitzky, M.J. Golay, *Anal. Chem.* 36, 1627 (1964)
9. F. Neri, P.M. Ossi, S. Trusso *Laser and Particle Beams* (2010), 28, p. 53–59
10. F. Neri, P.M. Ossi, S. Trusso *Radiation Effects & Defects in Solids*, Vol. 165, 2010, 1–7
11. P.M. Ossi, A. Bailini, *Appl Phys A* (2008) 93, p. 645–650
12. E. Fazio, F. Neri, C. D'Andrea, P. M. Ossi, N. Santo, S. Trusso, *J.Raman Spectr.*, 2010
13. E. Fazio, F. Barreca, B. Fazio, F. Neri, S. Trusso, *Atti dell'Accademia Peloritana dei Pericolanti Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali* Vol. LXXIV, (2006)

14. P.M. Ossi, Cluster Synthesis and Cluster-Assembled Film Deposition in Nanosecond Pulsed Laser Ablation (2010)
- 15.C. Haynes, A. McFarland, R. Van Duyne *Anal. Chem.* (2005), p 339
- 16.C. Haynes, A. McFarland, R. Van Duyne *Anal. Chem.* (2005), p 340
- 17.P. Stiles, J. Dieringer, N. Shah, R. Van Duyne *Annu. Rev. Anal. Chem.* (2008), p.603
- 18.M. Moskovits *J. Raman Spectroscopy* (2005) p,486
- 19.M. Moskovits *J. Raman Spectroscopy* (2005) p,487
- 20.C. Haynes, A. McFarland, R. Van Duyne *Anal. Chem.* (2005), p 341
- 21.M. Moskovits *J. Raman Spectroscopy* (2005) p,488
- 22.A. Champion, P. Kambhampati *Chem. Soc. Reviews* 27 (1998) , p. 242
- 23.C. Hicks *Spring* (2001) p. 5
- 24.C. Hicks *Spring* (2001) p. 1
- 25.Moskovits *J. Raman Spectroscopy* (2005) p,488-489
- 26.R. Brown, J. Wang, R. Tantra, R. Yardley, M. Milton *Faraday Discussion* 132(2006), p. 205
- 27.R. Brown, J. Wang, R. Tantra, R. Yardley, M. Milton *Faraday Discussion* 132(2006), p. 206
- 28.A. Champion, P. Kambhampati *Chem. Soc. Reviews* 27(1998) , p. 243
- 29.P. Stiles, J. Dieringer, N. Shah, R. Van Duyne *Annu. Rev. Anal. Chem.* (2008), p.602
30. R.Gupta, W.A. Weimer *Chemical Physics Letters* 374 (2003) , p302–306
31. D. Toptygin, B. Z. Packard ,L. Brand, *277 Chemical Physics Letters* (1997), p.430-435

32. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy - 2008