

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Fisica



**Studio modellistico della
risposta ottica nonlineare in
materiali metallo-dielettrici
nanostrutturati**

Giorgio Micotti (matr. 782343)

Relatore: Prof. Giuseppe Della Valle
A.A. 2012-2013

03 ottobre 2013

Ai miei genitori

Indice

Sommario	10
Abstract	15
1 Non-linearità incoerente del terz'ordine in materiali metallici	20
1.1 Origine fisica e descrizione qualitativa del fenomeno	21
1.2 Parte temporale: dinamica di rilassamento energetico ed evoluzione dei numeri di occupazione	24
1.2.1 Il modello a due temperature	24
1.2.2 Il Modello a <i>tre temperature</i> (di Sun)	25
1.2.3 Il modello a due temperature esteso (di Carpenè)	28
1.2.4 Estensione per il caso di semiconduttori altamente drogati	29
1.2.5 Il modello completo basato sull'equazione di Boltzmann	31
1.3 Parte spettrale: variazione della permittività dielettrica	32
1.3.1 Contributo da portatori liberi (transizioni <i>intra</i> banda) .	33
1.3.2 Contributo da portatori legati (transizioni <i>inter</i> banda)	34
1.4 Definizione di una suscettività nonlineare del terzo ordine equivalente	40
1.5 Conclusioni	42
2 Proprietà ottiche e plasmoniche lineari di materiali metallo-dielettrici bidimensionali	44
2.1 Rilevanza nel lavoro	44
2.2 Film metallico otticamente spesso	45
2.3 Film metallico otticamente sottile	53
2.4 Filo metallico a sezione ellittica	57
2.5 Risonanze di Fano in strutture plasmoniche accoppiate	63

3	Tecniche per la progettazione di nanostrutture metalliche e plasmoniche non-lineari	70
3.1	Scopi di progetto	70
3.2	Strumenti software utilizzati e metodologia generale	71
3.3	Procedura per il calcolo della risposta ottica transiente	73
3.4	Algoritmo di ottimizzazione	80
3.5	Aspetti implementativi delle simulazioni elettromagnetiche	81
3.6	Criteri di confronto tra strutture	83
4	Simulazione numerica ed ottimizzazione di dispositivi metallo-dielettrici non-lineari	85
4.1	Dispositivo 1:	
	Multi-strato metallo-dielettrico	85
4.1.1	Struttura di partenza	85
4.1.2	Ottimizzazione	86
4.1.3	Risultati finali	90
4.2	Dispositivo 2:	
	Multi-strato metallo dielettrico e array di nano-fili metallici	97
4.2.1	Struttura di partenza	97
4.2.2	Ottimizzazione	98
4.2.3	Risultati finali	100
4.3	Confronto tra i dispositivi	106
4.3.1	Pro e Contro delle strutture	108
4.3.2	Possibili applicazioni	109
5	Conclusioni e Prospettive	111
	Appendici	113
A	Relazioni di Kramers-Kronig	114
B	Riflettività e trasmittività di un multi-strato dielettrico	116
C	Metodo degli Elementi Finiti	120
	Bibliografia	133

Elenco delle figure

1	Diagrammi di transizioni che illustrano, a titolo di esempio, due diversi fenomeni di ottica non lineare: generazione di seconda armonica, a sinistra, e “Four Wave Mixing”, a destra.	11
2	Transition diagrams depicting, as an example, two different nonlinear interactions: second harmonic generation, on the left, and four wave mixing on the right.	16
1.1	Raffigurazione schematica dei vari meccanismi coinvolti nell'eccitazione del metallo da parte di un impulso di pompa.	22
1.2	Forma della variazione del numero di occupazione dovuta all'assorbimento di un impulso delforme, con energia del fotone pari a $\hbar\omega$	27
1.3	Prima zona di Brillouin per un cristallo di con struttura <i>FCC</i> . Sono riportati i punti ad elevata simmetria, tra cui i punti <i>L</i> ed <i>X</i>	34
1.4	Struttura a bande nell'oro. Si nota come le transizioni a piú bassa energia si trovino vicino al punto <i>L</i> e al punto <i>X</i> , nelle regioni evidenziate.	35
1.5	Struttura a bande nell'oro nelle vicinanze dei punti <i>L</i> ed <i>X</i>	36
2.1	Geometria considerata per l'eccitazione di SPP.	46
2.2	Spettro di riflettività ottenuto in configurazione di Otto (film d'oro di spessore infinito) al variare della distanza tra prisma ed interfaccia metallo-dielettrica (permittività del metallo imperturbata).	49
2.3	Configurazione di Otto: confronto tra k_x all'interno del prisma e k_x risonante calcolato tramite la formula 2.11.	49
2.4	Spettro di riflettività ottenuto in configurazione di Kretschmann, per un film d'oro di spessore variabile (permittività del metallo imperturbata).	51
2.5	Modifiche nello spettro di riflettività ottenuto in configurazione di Otto, per una distanza tra prisma e film d'oro pari a $600nm$	52

2.6	Modifiche nello spettro di riflettività ottenuto in configurazione di Kretschmann, per un film d'oro di spessore $60nm$	52
2.7	Geometria considerata per film sottile: per semplicità, consideriamo lo stesso dielettrico al di sopra e al di sotto del film.	53
2.8	Riflettività del film sottile investito da un'onda evanescente proveniente da un prisma distante $600nm$, per diversi spessori metallici.	55
2.9	Film sottile: i minimi di riflettività coincidono con le condizioni di risonanza calcolate tramite le equazioni 2.19.	56
2.10	Modifiche nello spettro di riflettività di un film sottile, per una distanza tra prisma e film d'oro pari a $600nm$ e uno spessore metallico di $60nm$ dovute a variazioni della permittività del metallo.	57
2.11	Fili a sezione ellittica di dimensioni diverse con rapporto d'aspetto 5 a 1: efficienze di assorbimento e di scattering calcolate con formula approssimata e con simulazioni agli elementi finiti.	61
2.12	Filo a sezione ellittica: efficienze di assorbimento e di scattering calcolate con formula analitica, per vari valori di perturbazione $\Delta\epsilon_{Au}$	62
2.13	Struttura plasmonica che presenta una evidente risonanza di Fano (rappresentazione non in scala).	67
2.14	Riflettività presentata dalla struttura di fig. 2.13, per incidenza a 42°	68
2.15	Raffigurazione schematica dei modi plasmonici interagenti.	69
3.1	Andamento delle variazioni di temperatura per $\bar{P}_a = 4.5 \times 10^{20}W/m^3$	75
3.2	Sezione in λ dei risultati ottenuti, a diversi istanti di tempo e per $\bar{P} = 2.17 \times 10^{20} \frac{W}{m^3}$	77
3.3	Sezione in t dei risultati ottenuti, a $\lambda = 700nm$ e per diversi valori di \bar{P}	78
3.4	Sezione in \bar{P} dei risultati ottenuti, a $\lambda = 700nm$ e per diversi valori di t	79
3.5	Risultati delle due differenti modalità di simulazione in Comsol Multiphysics: risoluzione in modalità <i>total field</i> , a sinistra, e in modalità <i>scattered field</i> , a destra.	83
4.1	Rappresentazione schematica della prima struttura presa in esame.	86

4.2	Dispositivo 1: rappresentazione del risultato del processo di ottimizzazione; si nota la vicinanza tra i valori di ϵ_1 e ϵ_4 , per cui anche l'incidenza del fascio di pompa risulta a 42° di inclinazione dall'asse y .	88
4.3	Dispositivo 1: riflettività, trasmissione ed assorbimento del fascio di pompa.	91
4.4	Dispositivo 1: riflettività, trasmissione ed assorbimento del fascio di probe in assenza del fascio di pompa.	92
4.5	Dispositivo 1: mappe della parte reale del campo \mathbf{H} . Nella prima è visibile l'eccitazione del plasmone di superficie da parte del fascio di pompa, mentre nella seconda da parte del fascio di probe.	93
4.6	Dispositivo 1: riscaldamento resistivo del film d'oro in funzione della posizione.	94
4.7	Dispositivo 1: andamento in funzione del tempo della riflettività per il fascio di probe.	95
4.8	Dispositivo 1: riflettività vista dal fascio di probe a diversi ritardi di tempo.	95
4.9	Rappresentazione schematica della seconda struttura presa in esame.	97
4.10	Rappresentazione del risultato del processo di ottimizzazione; è riportato un singolo periodo della struttura. I valori di d_x e d_y , non evidenziati in figura, valgono rispettivamente 57.5 e 30.5 nm.	101
4.11	Riflettività, trasmissione ed assorbimento del fascio di pompa.	102
4.12	Eccitazione del plasmone di superficie e riscaldamento resistivo determinati dal fascio di pompa.	103
4.13	Riflettività, trasmissione ed assorbimento del fascio di probe: mettiamo a confronto i due casi, presenza dei fili d'oro a sinistra, assenza a destra. L'effetto è quello di una antenna: i fili sottraggono energia al modo plasmonico che propaga lungo l'interfaccia oro-dielettrico 3, convertendola in onde elettromagnetiche che propagano nel dielettrico superiore, aria.	104
4.14	Andamento in funzione del tempo della riflettività per il fascio di probe, nella seconda struttura.	105
4.15	Andamento in funzione della lunghezza d'onda della riflettività per il fascio di probe, nella seconda struttura, per diversi valori di ritardo di tempo dal probe.	105
4.16	Andamento temporale della riflettività per il probe calcolata a 700 nm, in entrambe le strutture.	106

4.17	Andamento temporale della variazione di riflettività per un fascio di probe collineare con la pompa, calcolata a $700nm$, in entrambe le strutture; per leggibilità, la curva del secondo dispositivo è moltiplicata per 10.	107
A.1	Percorso di integrazione per la funzione complessa $\epsilon(\omega')/(\omega' - \omega)$.115	
B.1	Contributi a riflettività e trasmittività di un multistrato costituito da tre materiali distinti.	117
C.1	Esempio di mesh utilizzabile per la soluzione delle equazioni di Maxwell in un dominio, tramite il metodo degli elementi finiti. 121	

Elenco delle tabelle

4.1	Valori o range assunti per le grandezze fisiche nella simulazione del primo dispositivo e relative motivazioni.	89
4.2	Valori o range assunti per le grandezze fisiche nella simulazione del secondo dispositivo e relative motivazioni.	99

Sommario

Fin dalla sua origine, che possiamo far risalire agli esperimenti di Franken del 1961 [1], l'ottica non lineare ha conosciuto una rapida e continua espansione, trovando applicazione in numerosi campi della scienza e della tecnologia: dall'imaging alla spettroscopia, dalle lavorazioni industriali all'elaborazione ottica dei segnali. In alcuni settori, l'utilizzo di processi che sfruttano interazioni tra fotoni mediate dalla materia rappresenta il metodo più semplice (se non addirittura l'unico) per generare ad esempio radiazione coerente a larga banda (impiegata per indagini spettrali) o impulsi di luce ultrabrevi, oppure ancora luce coerente a lunghezze d'onda per le quali non esistono sorgenti ad alta efficienza.

Sotto il nome generico di *Non-linear Optics* ricadono innumerevoli fenomeni, molti dei quali sono già stati ampiamente investigati; vengono impiegati quotidianamente in tutto il mondo, nei laboratori di ricerca ma anche al di fuori di essi, dispositivi in grado di generare seconda/terza armonica, amplificatori parametrici, generatori di *white light supercontinuum*.

La risposta non lineare nei materiali, se si adotta un punto di vista classico, si basa sulla *anarmonicità* del potenziale elettrostatico visto dagli elettroni del mezzo. Interpretando invece quanto avviene dal punto di vista quantistico, i fenomeni non lineari coinvolgono spesso assorbimento contemporaneo di più fotoni tramite livelli virtuali. A titolo esemplificativo, riportiamo in fig. 1 i diagrammi di transizione che illustrano due tra i più importanti fenomeni ottici non lineari: (a sinistra) la generazione di seconda armonica (*Second Harmonic Generation*, SHG), e (a destra) il *mixaggio* a quattro onde (*Four Wave Mixing*, FWM).

La risposta di un materiale (omogeneo ed isotropo) ad un campo elettrico \mathbf{E} (polarizzato linearmente) è descritta, come ben noto, dal campo di polarizzazione \mathbf{P} :

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots] \quad (1)$$

Tale equazione ci dice che la polarizzazione interna del materiale sarà costituita da diverse componenti; ciascuna di queste sarà proporzionale al

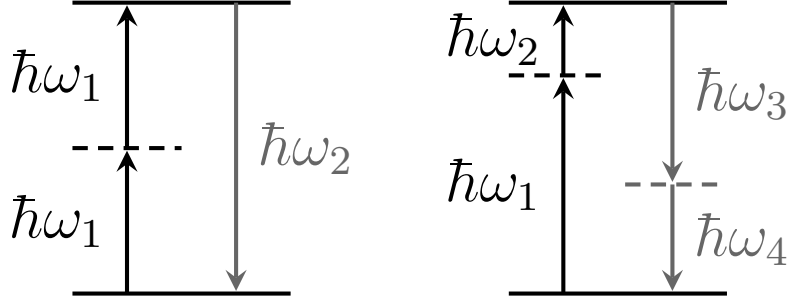


Figura 1: Diagrammi di transizioni che illustrano, a titolo di esempio, due diversi fenomeni di ottica non lineare: generazione di seconda armonica, a sinistra, e “Four Wave Mixing”, a destra.

campo elettrico, elevato a una certa potenza $n = 1, 2, 3, \dots$. Al crescere dell'esponente n il coefficiente di proporzionalità $\chi^{(n)}$ (detto *suscettività di ordine n*) si riduce, e per questo motivo non vengono in genere considerati nella espansione di \mathbf{P} termini di ordine superiore alla terza, o raramente alla quarta, potenza del campo elettrico.

Poiché in tutti i mezzi dielettrici utilizzati comunemente in ottica le deviazioni da un comportamento perfettamente lineare sono deboli, affinché la componente non lineare della risposta ottica di un materiale diventi non trascurabile, sono necessarie di norma: (i) potenze incidenti elevate e (ii) lunghezze di interazione di qualche *migliaio* di lunghezze d'onda. Queste circostanze impongono severe limitazioni alla realizzazione pratica di dispositivi che sfruttino questi effetti, e per avere generazione o amplificazione della componente spettrale di interesse mediante processi ottici non lineari è sempre necessario un attento design del dispositivo.

A titolo di esempio delle criticità imposte dai suddetti vincoli, prendiamo in considerazione la generazione di seconda armonica. La possibilità di questo fenomeno si evince dalla equazione 1, in base alla quale la polarizzazione non lineare del secondo ordine risulta:

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \left[\chi^{(2)} E^2 \right] = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 e^{-i(2\omega t - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad (2)$$

dove si è supposto come campo elettrico incidente l'onda piana monocromatica, di frequenza ω , $E = E_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$, con $k = n(\omega)\omega/c$ modulo del vettore d'onda \mathbf{k} .

Tale polarizzazione agirà come sorgente locale di un ulteriore campo elettrico a frequenza 2ω (seconda armonica, appunto); questa radiazione generata nel materiale propagherà anch'essa nel mezzo ottico ma con un diverso vettore d'onda, di modulo $k_2 = n(2\omega)2\omega/c$ (sempre rimanendo in ipotesi d'onda piana). Affinché l'intensità di tale onda in un dato punto \mathbf{r} sia

non trascurabile, è necessario che i campi elettrici di seconda armonica generati nei diversi punti del materiale (ad esempio i punti \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2) interferiscano costruttivamente nel punto \mathbf{r} , cioè presentino la medesima fase (a meno di un multiplo di 2π). Tale condizione è detta di *Phase Matching*, e per i campi generati in \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 implica che sia verificata la seguente condizione sullo sfasamento relativo $\Delta\phi$ tra i suddetti campi:

$$\begin{aligned}\Delta\phi &= \phi_2 - \phi_1 = (2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)) - (2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)) = \\ &= 2\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = (2\mathbf{k} - \mathbf{k}_2) \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = 0.\end{aligned}\quad (3)$$

Dunque, data l'arbitrarietà dei punti \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , il phase matching è verificato se e solo se $(2\mathbf{k} - \mathbf{k}_2) = 0$, e cioè se l'indice di rifrazione del mezzo alla seconda armonica, $n(2\omega)$, risulta uguale all'indice di rifrazione alla fondamentale, $n(\omega)$.

Senza accorgimenti particolari, come l'utilizzo di mezzi birifrangenti, questa condizione non è in genere mai verificata, in quanto l'indice di rifrazione ha una dipendenza non trascurabile dalla lunghezza d'onda (dispersione del mezzo).

Inoltre, la necessità di garantire un'elevata lunghezza di interazione rende pressoché impossibile miniaturizzare alla scala micrometrica dispositivi ottici non lineari basati su materiali dielettrici convenzionali. Una classe di materiali che risulta particolarmente promettente per il superamento di questi inconvenienti è quella dei metalli.

È ben noto che la maggior parte dei metalli presenta a frequenze ottiche un indice di rifrazione dominato dalla parte immaginaria, quindi un'onda luminosa che incide sull'interfaccia tra un dielettrico ed un metallo viene quasi completamente riflessa, mentre la componente rifratta è evanescente, cioè si attenua rapidamente (sulla scala spaziale di qualche lunghezza d'onda) all'interno del metallo. Per questa ragione, l'ottica dei metalli è stata per secoli relegata principalmente ad un ambito assai ristretto, quello degli specchi (conosciuti fin dall'antichità). Recentemente però i metalli hanno attratto un nuovo e crescente interesse nell'ambito dell'ottica per diversi motivi: (i) Un indice di rifrazione immaginario, conseguenza di una costante dielettrica negativa, rende possibile l'esistenza di soluzioni di campo elettromagnetico localizzate all'interfaccia tra metallo e dielettrico con proprietà uniche [2], che non hanno controparte in sistemi multi-dielettrici. Si tratta delle cosiddette soluzioni plasmoniche di campo elettromagnetico (distinte in varie tipologie a seconda della geometria delle interfacce, dai cosiddetti *Surface Plasmon-Polaritons*, SPPs, delle interfacce metallo-dielettriche estese ai *Localized Plasmons*, LPs, delle nano-particelle metalliche). (ii) La presenza di una elevata densità di portatori liberi, che domina la risposta elettromagnetica dei metalli a frequenze ottiche, implica una elevata risposta ottica non-lineare

anche a fronte di un modesto campo elettrico incidente. Anche se non esiste in letteratura a tutt'oggi una comprensione completa dell'origine delle forti non-linearità osservate nei metalli, è evidenza sperimentale che essi presentino suscettività dielettriche non-lineari più elevate di diversi ordini di grandezza rispetto al caso dei classici cristalli birifrangenti [3]. Ciò può consentire di superare alcune limitazioni imposte dalla condizione di phase-matching, poiché limitandosi a spessori di interazione pari a frazioni della lunghezza d'onda, in ogni punto la radiazione generata può essere considerata avente la stessa fase. (iii) Tra le proprietà uniche delle soluzioni plasmoniche vi è l'elevato innalzamento locale di campo vicino (*field enhancement*), definito come il rapporto tra il modulo quadro del campo elettrico nel punto e modulo quadro del campo elettrico incidente. Esso può raggiungere in strutture con geometrie ottimizzate livelli di $10^2 - 10^3$ [4]. Questo fatto, unito all'elevata suscettività non-lineare del bulk metallico o di dielettrici non-lineari posti nella regione di campo vicino delle nanostrutture plasmoniche, può consentire un significativo aumento delle performance non-lineari in materiali metallo-dielettrici nanostrutturati [5].

È da notare infine che accanto ai metalli, recentemente sono stati proposti e sviluppati anche materiali plasmonici per così dire sintetici, basati su semiconduttori fortemente drogati. In tali materiali infatti, esiste la possibilità che in un intervallo spettrale ridotto nel vicino infrarosso si abbia un comportamento metallico [6], con una risposta ottica dominata da un gas di portatori (elettroni in banda di conduzione o lacune in banda di valenza, a seconda del tipo di drogaggio) del tutto simile a quella osservata nei metalli nobili a frequenze ottiche. Tali materiali inoltre possono offrire importanti vantaggi, come ridotte perdite di assorbimento (che rappresentano il principale fattore limitante per l'applicazione dei metalli in ottica) o proprietà ottiche non-lineari migliori.

Proprio in questo filone di attività si va ad inserire il presente lavoro, dove andremo a studiare una non-linearità non coerente del terz'ordine, di tipo Kerr, presente sia in metalli che in semiconduttori. Come anticipato, questo fenomeno è utilizzabile già con fluenze di picco pari a $10^{20} W/m^3$, molto inferiori ai valori necessari all'interno di materiali convenzionali [6].

Nel capitolo 1 illustreremo i meccanismi fisici alla base di tale fenomeno, con una panoramica dei vari modelli disponibili allo stato dell'arte. Anche se la comprensione teorica di quanto accada all'interno del metallo durante l'interazione non è ancora del tutto completa, i più raffinati tra questi modelli (riportati per la prima volta solo negli ultimissimi anni) ottengono già un accordo pressoché perfetto con quella che è la realtà sperimentale. Uno di questi modelli, basato sulla descrizione delle dinamiche elettroniche nel metallo che utilizza un formalismo semiclassico in grado di estendere il più

comune modello a due temperature (dovuto a Carpene [7]) sarà implementato in MATLAB, per caratterizzare sia nel dominio del tempo che spettralmente le variazioni della permittività dielettrica dell'oro perturbato da un impulso di pompa.

In vista di applicare il modello di nonlinearietà alla progettazione di nanostrutture metallo-dielettriche in grado di svolgere una funzione di modulazione ottica, riportiamo nel capitolo 2 uno studio analitico e numerico di quelle che sono le proprietà ottiche *lineari* di alcune strutture metallo-dielettriche semplici, sulla base delle quali svilupperemo il nostro progetto. Inoltre, sempre nell'ambito di questo studio preliminare indagheremo la dipendenza di tali proprietà lineari da variazioni della costante dielettrica del metallo.

Il capitolo 3 riunisce i metodi illustrati nei due precedenti capitoli e riporta la procedura di simulazione completa della risposta ottica nonlineare di strutture plasmoniche bidimensionali che abbiamo sviluppato nel presente lavoro (in particolare, con il metodo agli elementi finiti implementato dal programma commerciale Comsol Multiphysics). La procedura si rivolge, sotto opportune ipotesi, allo studio di strutture plasmoniche bidimensionali piuttosto generali. Viene inoltre definito l'algoritmo individuato per l'ottimizzazione multi-parametrica di tali strutture in vista della progettazione di dispositivi per la modulazione ottica. I risultati dello studio ingegneristico basato sui metodi illustrati nel capitolo 3 sono riportati nel capitolo 4.

Per concludere, descriveremo alcune possibili applicazioni per dispositivi in cui venga sfruttata questa non linearità, andando ad evidenziare pregi e difetti delle geometrie più promettenti che avremo determinato nel corso del lavoro.

A prescindere dai meriti delle configurazioni individuate durante lo svolgimento del lavoro, il risultato di maggior pregio ottenuto nello svolgimento di questa tesi è stato il delineare una precisa metodologia applicabile per la ottimizzazione di strutture metallo-dielettriche nanostrutturate in un regime di funzionamento non lineare.

Abstract

Since its origins, dating back to the pioneering experiments by Franken in 1961 [1], non-linear optics knew a rapid and continuous expansion. It has found applications in many fields of Science and Technology: from imaging to spectroscopy, but also in industrial treatments and optical elaboration of signals. In many fields, exploiting processes where photons interact with each other (enabled by the presence of a material) represents the simplest or even the only way to obtain what is needed: coherent radiation spanning a wide band, ultrashort pulses, or even simply coherent light at a wavelength for which an efficient direct source doesn't exist yet.

Under the generic name of *Non-linear Optics* we group countless phenomena, many of which have been thoroughly investigated. Every day, in many labs of the world but also in non-scientific contexts, devices are used that employ second/third harmonic generation, parametric amplification, *white-light supercontinuum generation*.

Non-linear response in material, in a classical framework, is coming from anarmonicities of the electrostatic potential seen by bound electrons inside it. Seeing it from a quantic point of view, those phenomena often involve the simultaneous absorption of two or more photons through virtual energy levels. As an example, we show in figure 2 transition diagrams that depict two of the most important non-linear interactions: *Second Harmonic Generation*, SHG, on the left, while on the right *Four Wave Mixing*, FWM.

The response of an homogenous and isotropic material to an electric field \mathbf{E} , linearly polarized, which propagates through it can be described, as it is well known, by the vector field \mathbf{P} :

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots] \quad (4)$$

This equation tells us that the internal polarization of the material can be divided into several components; each one of those will be proportional to the incoming electric field, elevated to a certain power $n = 1, 2, 3, \dots$. As the exponent n grows, the proportionality coefficient $\chi^{(n)}$ (named *susceptibility of*

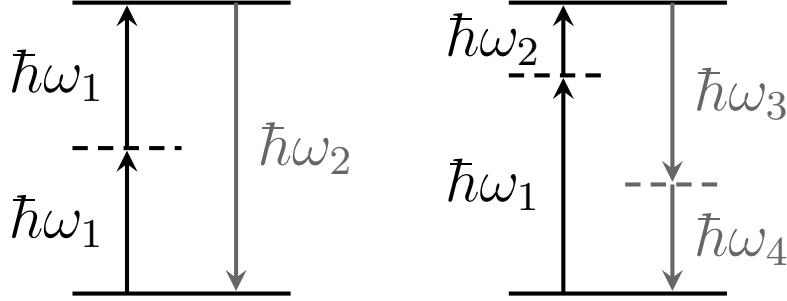


Figure 2: Transition diagrams depicting, as an example, two different nonlinear interactions: second harmonic generation, on the left, and four wave mixing on the right.

order n) weakens, and for this reason terms over the third (or rarely fourth) order in the expansion of \mathbf{P} are usually neglected.

Since in every commonly used material those deviations from a purely linear behaviour are weak, in order to have a nonlinear response from the system which is not negligible it is necessary to: (i) impinge on it with high peak intensities and (ii) interaction lengths which are at least a thousand times greater than the optical wavelength. These conditions force important limitations for the practical realization of devices that can leverage those effects. It is always necessary to carefully design a device to improve the efficiency of generation or amplification of the wavelength of interest.

As an example of the criticalities which those conditions impose, let's consider second harmonic generation. The possibility of this phenomenon to occur can be inferred from eq. 4, which tells us that nonlinear polarization of the second order results:

$$P^{(2)} = \epsilon_0 [\chi^{(2)} E^2] = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 e^{-i(2\omega t - 2\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} \quad (5)$$

where we consider as an incident electric field the monochrome plane wave, of angular frequency ω , $E = E_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$, with $k = n(\omega)\omega/c$ modulus of the wave vector \mathbf{k} .

The polarization $P^{(2)}$ will act as a local source of electric field, this one of angular frequency 2ω (which is why it is called second harmonic). This new radiation generated inside the material will propagate through the optical medium as well, but with a different wave vector the modulus of which is $k_2 = n(2\omega)2\omega/c$ (if we suppose it is a plane wave as well). In order to have a non-negligible second-harmonic intensity in a generic point \mathbf{r} , it is necessary for those electric fields generated inside the material (let's say in the points \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2) to interfere constructively at point \mathbf{r} , which means that they will have to present the same phase (or with a difference that is a multiple of

2π). That condition is called *Phase Matching*, and we can translate it to this mathematical condition on the difference $\Delta\phi$ between phases of the fields generated in \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 :

$$\begin{aligned}\Delta\phi &= \phi_2 - \phi_1 = (2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)) - (2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)) = \\ &= 2\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = (2\mathbf{k} - \mathbf{k}_2) \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = 0.\end{aligned}\quad (6)$$

Since the condition has to hold true for every couple of points \mathbf{r}_2 and \mathbf{r}_1 , this implies we can have phase matching if and only if $(2\mathbf{k} - \mathbf{k}_2) = 0$, i.e., the refractive index of the material calculated at the second harmonic, $n(2\omega)$, is equal to the refractive index seen by the fundamental wavelength, $n(\omega)$.

Without taking special precautions, like using birefringent materials, this condition will never be met, since the refractive index varies with the considered wavelength (the so-called material dispersion).

Moreover, the necessity to have a long interaction length means the impossibility to miniaturize those devices to the micrometer scale, at least if we keep considering only conventional materials. A promising class of materials that still has to be widely employed in this field is the one of metals, which have several properties that promise them to be able to overcome the previous limitations.

It is very well known that the majority of metals presents, for frequencies in the visible range, a refractive index that is dominated by its imaginary part; this means that a luminous wave impinging on an interface between a dielectric and a metal is almost completely reflected. The refracted component is said to be evanescent, which means that it rapidly wanes (on a spatial scale of some wavelengths) inside the metal. Exactly for this reason, for centuries the presence of metals in optics had been limited to the construction of mirrors. In recent years however metals gained a new and ever bigger interest in the optical field, for several reasons: (i) an imaginary refractive index, consequence of the negative dielectric permittivity, enables the existence of solutions for the electromagnetic field that present unique features mayergoyz2005electrostatic, like being confined on the metal-dielectric interface, which have no counterpart in multi-dielectric systems. Those are the so-called plasmonic solutions of the EM field (subdivided in different classes basing on the geometry of the involved interface, from *Surface Plasmon-Polaritons*, SPPs, excited on extended metal-dielectric interfaces, to *Localized Plasmons*, LPs, which can be observed on metallic nano-particles). (ii) The presence of an high density of free charge carriers, which predominates the electromagnetic response of metals in the range of visible wavelengths, implies an high non-linear response even from a relatively weak incident electric field. Even if, to the present day, in scientific literature there's no complete comprehension of the origin of those strong nonlinearities observed in metals, it can be easily experimentally

verified that they present susceptibility coefficients which are several orders of magnitude greater than those in standard birefringent crystals [3]. This could mean the possibility to overcome the limitation imposed by the phase-matching condition, since by limiting the interaction length to a fraction of the interacting wavelength, at every point in the material the generated radiation could be considered to have the same phase. (iii) Among the unique properties presented by plasmonic solutions, there is the so-called *field enhancement* in the vicinity of the metal-dielectric interface, which is defined as the ratio between the square modulus of the electric field in the considered point and the square modulus of the incident electric field. This quantity can reach levels of $10^2 - 10^3$ if the geometry is properly optimised [4]. This, together with the high nonlinear susceptibility of the metallic bulk or inside nonlinear dielectrics within the near-field range of the plasmonic nanostructures, could enable a significant enhancement of nonlinear performances in metallo-dielectric nanostructured materials [5].

It should also be noted that along with metals research groups have recently been employing synthetic plasmonic materials, based on heavily doped semiconductors. In those materials it is possible to have a limited spectral range, usually in the near infrared, in which it is possible to observe a metallic behaviour [6], where the optical response is dominated by a gas of charged particles (electrons in the conduction band or holes in the valence band, depending on the doping typology), exactly like what is happening in noble metals at visible wavelengths. Those materials can present some advantages, like limited absorption losses (which are the main limitation for the adoption of metals in optics) or better optical nonlinear properties.

This is the context in which this master thesis work will develop. We will study an incoherent third-order nonlinearity, of Kerr type, which can be found in metals and semiconductors alike. As we already said, this phenomenon is already non-negligible with peak fluences of $10^2 \text{OW}/\text{m}^3$, much lower than those necessary to exploit traditionally used nonlinearities.

In Chapter 1 we will detail the physical mechanisms that determine this phenomenon, with an overview of the models available at the state of the art. Even if the theoretic comprehension of what is happening inside the metal during interaction is still incomplete, the most advanced of those models can already achieve an almost perfect agreement between predictions and experimental data. We will implement one of those models, the extended Two Temperature model by Carpane [7], using MATLAB, and through that we will be able to characterize both in time and spectral domains the variations of dielectric permittivity induced inside gold by a pump pulse.

Functionally to our final goal of applying this model to the designing and optimization of metal-dielectric nanostructures, we will report in chapter 2

the *linear* properties of several simple metal-dielectric structures, on which we will base our consequent projects. In this context we will also explore the dependency of those linear properties to variations of the dielectric permittivity of the metal.

In Chapter 3 we will link the application of the methods we described in the previous two chapters in order to simulate the nonlinear optical response of bidimensional plasmonic structures, outlining the procedure we developed during this work, employing the commercial program Comsol Multiphysics. The procedure is apt, under some hypotheses, to study very general bidimensional plasmonic structures. We will also describe the algorithm we defined to optimize those structures for the application in optical modulators.

The results we obtained applying those procedures will be reported in chapter 4.

In the final part of this work we will also outline possible applications for such devices in which the nonlinearity is being employed, stressing advantages and disadvantages of the most promising structures we could identify during this work.

Letting aside the specific configurations we identified as the result of the application of those methods, we repute the method itself as the most valuable outcome of this work. We outline a precise methodology to optimize metal-dielectric nanostructured devices in a nonlinear working regime.

Capitolo 1

Non-linearità incoerente del terz'ordine in materiali metallici

Lo studio della permittività dielettrica lineare dei metalli ha una lunga storia, sia dal punto di vista teorico, con il semplice modello formulato da Drude nei primi anni del 1900 [8] e successivamente esteso da Sommerfeld nel 1927 [9], ed una serie di contributi successivi fino ad anni recenti [10] [11] [12] [13] [14]; sia dal punto di vista sperimentale, con le storiche misure di Johnson e Christy [15] effettuate nel 1972, e ancora oggi punto di riferimento per la letteratura.

Le proprietà ottiche nonlineari dei metalli invece risultano a tutt'oggi poco studiate, e comprese solo in parte da un punto di vista teorico, pur essendo evidente da diversi anni che i metalli esibiscono forti nonlinearità, anche diversi ordini di grandezza più elevate rispetto ai migliori materiali dielettrici nonlineari. Trattandosi tipicamente di materiali con struttura cristallina centro-simmetrica (per cui non sono ammesse nonlinearità di ordine pari nel bulk), la nonlinearità ottica dei metalli è tipicamente descritta come un puro effetto Kerr (nonlinearità del terz'ordine), mentre effetti di generazione di seconda armonica (nonlinearità del secondo ordine) sono stati osservati da superfici metalliche (in film o in nanostrutture, ove si manifesta una rottura della simmetria centrale del cristallo). Tuttavia è da notare che l'origine e la descrizione fisica di questo effetto risulta a tutt'oggi ancora dibattuta nel mondo scientifico, e solo negli ultimissimi anni sono stati proposti e formulati dei modelli consistenti, in grado di interpretarla quantitativamente [16] [5] [3].

1.1 Origine fisica e descrizione qualitativa del fenomeno

Come già affermato, l'origine dell'esistenza di non linearità nell'interazione tra radiazione elettromagnetica e materia è spesso attribuita ad anarmonicità nel potenziale elettrostatico visto dalla nube di carica all'interno del dielettrico. Da un punto di vista quantistico si può anche dire che la radiazione incidente determini delle transizioni tra stati quantistici (reali o virtuali) del mezzo materiale, con la possibilità di dare origine alla distruzione o generazione di fotoni a frequenze diverse (scambio di quanti di eccitazione tra le diverse componenti spettrali del campo elettromagnetico).

La probabilità con cui queste transizioni avvengono dipende, tra gli altri fattori, dalla probabilità di occupazione dello stato di partenza e di quello di arrivo. Per transizioni che coinvolgono stati elettronici di un sistema all'equilibrio termodinamico, possiamo descrivere questi numeri di occupazione attraverso la funzione di Fermi-Dirac, nella quale figurano solo due parametri caratteristici: il livello di Fermi e la temperatura del sistema. È questo il caso dei metalli, in cui le proprietà ottiche sono dominate dalle proprietà elettroniche del sistema. Possiamo quindi intuire che la distribuzione energetica dei portatori di carica in un metallo avrà un forte effetto sul valore della permittività dielettrica ϵ , in quanto può andare ad aumentare o ridurre l'efficienza di assorbimento per alcune transizioni. Questo si riflette sia sulla parte reale di ϵ che sulla sua parte immaginaria, essendo le due componenti legate dalle relazioni di Kramers-Kronig¹ (non è possibile variarne una senza avere un effetto sull'altra).

Le prime evidenze sperimentali di una forte e complessa dipendenza della permittività dielettrica dei metalli dalla temperatura risalgono ai primi anni '70 del XX secolo, grazie ad esperimenti di termo-modulazione condotti sui metalli nobili (principalmente oro e argento) [17] [18]. In tali esperimenti si osservarono significative variazioni della riflettività spettrale di tali metalli quando venivano riscaldati mediante correnti elettriche.

Più recentemente, grazie ad esperimenti di pump-probe, è stato possibile comprendere che un meccanismo di termo-modulazione analogo anche se assai più complesso è alla base della non linearità ottica dei metalli. Essa è quindi dovuta principalmente alla variazione della distribuzione energetica dei portatori in banda di conduzione indotta dall'assorbimento di una radiazione elettromagnetica intensa, la quale a sua volta induce una variazione nelle probabilità di transizione ottica sia all'interno della stessa banda (modulazione

¹Vedi appendice A.

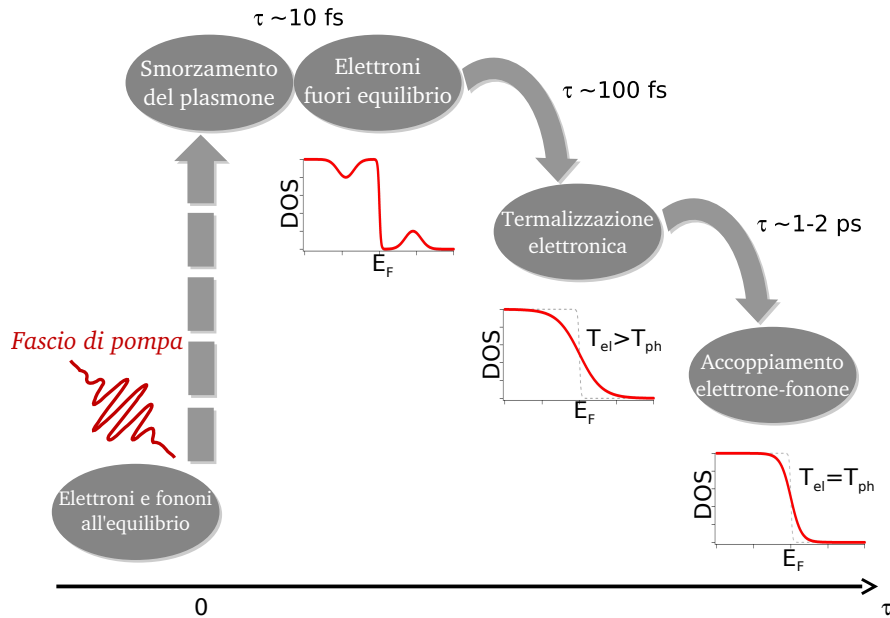


Figura 1.1: Rappresentazione schematica dei vari meccanismi coinvolti nell'eccitazione del metallo da parte di un impulso di pompa.

intrabanda) che tra banda di conduzione e banda di valenza (modulazione interbanda).

Per modellizzare l'effetto dato da un assorbimento di un fascio di pompa all'interno di un metallo sulla sua permittività dielettrica, è necessario quindi descrivere innanzitutto la dinamica dei portatori elettronici eccitati otticamente. In particolare è necessario determinare la dinamica del rilassamento energetico del sistema, che si compie attraverso i seguenti passaggi (vedi figura 1.1):

(i) assorbimento della radiazione ottica attraverso l'oscillazione collettiva del plasma di portatori (risposta ottica di Drude, dominata dai cosiddetti *plasmoni*, di volume, di superficie, ecc.);

(ii) sfasamento dell'oscillazione plasmonica (sulla scala temporale di una decina di fs) che lascia il sistema in uno stato di fuori equilibrio termodinamico, con una frazione dei portatori non termalizzata (che non può essere descritta da una statistica di Fermi-Dirac);

(iii) termalizzazione delle popolazioni elettroniche ad un gas di portatori caldi, mediante interazioni elettrone-elettrone;

(iv) termalizzazione del cristallo (gas di elettroni e reticolo ionico) mediante interazioni elettrone-fonone.

La modellizzazione di questi processi dinamici è svolta principalmente in ambito classico, rappresentando ogni componente coinvolto nel trasferimento di energia (portatori non termalizzati, portatori termalizzati, reticolo) attraverso un parametro energetico specifico (solitamente una temperatura), e descrivendo gli scambi di energia attraverso equazioni di bilancio, regolate da opportuni tassi determinati per via fenomenologica o a partire da calcoli ab-initio basati su modelli fondamentali (come ad esempio il modello di Holstein per l'interazione elettrone-fonone, ecc.).

Una volta determinata, dalla soluzione numerica di tali equazioni, l'evoluzione temporale delle grandezze energetiche del sistema (che come vedremo si compie sulla scala temporale di qualche ps), occorrerà poi determinare da esse la variazione corrispondente della funzione dielettrica del materiale. Per fare questo dovremo ricorrere ad una descrizione anche quantistica del mezzo ottico. Infatti per quanto concerne le popolazioni elettroniche, una variazione della loro energia implica necessariamente una variazione della probabilità di occupazione dei livelli energetici elettronici del sistema, con conseguente variazione delle probabilità di transizione da e verso tali livelli, e la conseguente variazione dei tassi di assorbimento ottico. Il computo di tali variazioni verrà svolto nell'ambito della teoria semi-classica delle transizioni ottiche dei solidi, in cui il campo elettromagnetico è descritto in termini classici, mentre la materia è quantizzata (il mezzo ottico è descritto in termini di stati quantistici, dati dalle funzioni d'onda di Bloch del cristallo per le bande elettroniche coinvolte nelle transizioni considerate).

Secondo questa visione distinguiamo quindi una parte temporale del modello di nonlinearietà ottica, definita dalle dinamiche di rilassamento energetico del sistema e dalla evoluzione temporale dei numeri di occupazione dei livelli, che verrà presentata nel paragrafo 2.2, e una parte per così dire spettrale del modello, in cui a partire dalla soluzione della parte dinamica viene determinata la variazione della funzione dielettrica del mezzo, che verrà presentata nel paragrafo 2.3.

1.2 Parte temporale: dinamica di rilassamento energetico ed evoluzione dei numeri di occupazione

1.2.1 Il modello a due temperature

Il modo più semplice per tenere conto dello stato degli elettroni è tramite un singolo parametro, ossia tramite la definizione di una temperatura elettronica $T_e = T_0 + \Delta T_e$, in generale superiore alla temperatura ambiente T_0 . L'ipotesi fondativa di questo primo modello è di considerare istantanea la termalizzazione elettronica. Alla luce di questo tutta la popolazione elettronica sarà descritta istante per istante da un'unica distribuzione energetica, data dalla legge di Fermi-Dirac alla temperatura elettronica di quel dato istante. Analogamente si definisce una temperatura per il sistema fononico, $T_L = T_0 + \Delta T_L$ che, data la capacità termica ionica del reticolo (per unità di volume) C_L , consente di esprimere l'energia in eccesso contenuta nel reticolo cristallino come $E = C_L \Delta T_L$.

Per quanto riguarda invece la relazione tra energia immagazzinata nella distribuzione dei portatori di carica e temperatura equivalente T_e da essi assunta, essa risulta altamente non lineare. In particolare, in seguito all'assorbimento di una quantità di energia E , deve essere soddisfatta la relazione:

$$\int_0^{+\infty} f(\varepsilon, T_0 + \Delta T_e, \mu(T_0 + \Delta T_e)) \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^{+\infty} f(\varepsilon, T_0, \mu(T_0)) \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = E \quad (1.1)$$

dove $f(\varepsilon, T_e, \mu)$ è la funzione di Fermi-Dirac, $\mu(T_e)$ è il potenziale chimico del sistema, e $g(\varepsilon)$ la densità degli stati.

Fortunatamente, è possibile dimostrare [19] che nel limite di temperature elettroniche molto inferiori alla temperatura di Fermi² il calore specifico degli elettroni assume una forma semplice:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T_e} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T_e}{T_F} = \gamma T_e \quad (1.2)$$

La capacità termica degli elettroni è quindi praticamente sempre considerabile come lineare nella temperatura, e il parametro γ , detto *costante di capacità termica dei portatori*, è disponibile in letteratura per i diversi materiali. A questo punto possiamo impostare un sistema di equazioni accoppiate che renda conto del trasferimento di energia dai portatori al reticolo cristallino:

²L'energia di Fermi ε_F è l'ultimo livello energetico occupato a 0 K; viene definita per comodità una temperatura di Fermi: $T_F = \varepsilon_F/k_B$, dove k_B è la costante di Boltzmann.

$$\begin{cases} \gamma T_e \frac{dT_e}{dt} = -G(T_e - T_L) + P_a(t) \\ C_L \frac{dT_L}{dt} = G(T_e - T_L) - G_L(T_L - T_0) \end{cases} \quad (1.3)$$

In questo sistema il parametro G rappresenta il tasso di accoppiamento tra elettroni e reticolo, il parametro G_L rappresenta il tasso di accoppiamento tra il reticolo e l'ambiente circostante, mentre $P_a(t)$ è la densità volumica di energia assorbita dal sistema nell'unità di tempo, che rappresenta la forzante del sistema. Il profilo temporale dell'impulso di pompa determina l'andamento temporale della forzante, mentre le sue caratteristiche spettrali determineranno, insieme alla geometria considerata, quale frazione dell'energia di pompa verrà effettivamente assorbita e quanta riflessa o trasmessa. Da questo sistema siamo perfettamente in grado di determinare, date le condizioni iniziali e l'andamento di $P_a(t)$, l'evoluzione temporale di T_e e T_L .

1.2.2 Il Modello a *tre temperature* (di Sun)

Se vogliamo andare ad investigare l'evoluzione temporale della risposta all'impulso di pompa con una risoluzione temporale dell'ordine della decina di femtosecondi, il modello a due temperature inizia a mostrare forti limiti nell'interpretazione dei dati sperimentali. Il motivo è intuibile: in tale modello la termalizzazione del gas di elettroni viene assunta come istantanea. Se in realtà andiamo ad osservare cosa avviene ad una scala temporale abbastanza piccola, il fenomeno mostrerà una propria dinamica non trascurabile.

Una prima estensione del modello [20] va ad aggiungere questo ingrediente semplicemente introducendo un terzo parametro, l'energia immagazzinata dai portatori non ancora termalizzati. Si suddivide concettualmente il gas di elettroni in due componenti, la prima, a densità più elevata, costituita dalla popolazione termalizzata; la seconda, meno densa, costituita dai portatori che hanno interagito con l'impulso di pompa e non sono ancora tornati in equilibrio con il gas circostante.

L'ipotesi che consente di limitarsi all'aggiunta di un unico parametro $N(t)$ (che rappresenta la densità di energia in eccesso contenuta nella componente non termalizzata del gas di elettroni) per conoscere ad ogni istante la distribuzione energetica $f(\varepsilon, t)$ degli elettroni è che questa possa essere scomposta come segue:

$$f(\varepsilon, t) = f_0(\varepsilon) + \Delta f_T(\varepsilon, T_e(t)) + \Delta f_{NT}(\varepsilon, N(t)) \quad (1.4)$$

e che la variazione dovuta ai portatori non termalizzati abbia una dipendenza da ε e t separabile:

$$\Delta f_{NT}(\varepsilon, t) = \sigma N(t) f_{norm}(\varepsilon) \quad (1.5)$$

dove si è esplicitata la dipendenza lineare dell'ampiezza di Δf_{NT} dal valore assunto da $N(t)$, ed $f_0(\varepsilon)$ è la funzione di Fermi-Dirac del sistema imperturbato (alla temperatura ambiente).

L'ipotesi è equivalente a dire che i portatori fuori equilibrio locale rilassino tutti con la stessa costante di tempo, e la forma di Δf_{NT} rimanga invariata. Questa sarà descritta da $f_{norm}(\varepsilon)$ ad ogni istante; essendo una descrizione della forma, abbiamo scelto di renderla adimensionale e normalizzato l'integrale del modulo quadro all'unità.

L'estensione del sistema di equazioni accoppiate è immediata e questo diventa:

$$\begin{cases} \frac{\partial N}{\partial t} = -aN - bN + P_a(t) \\ \gamma T_e \frac{dT_e}{dt} = -G(T_e - T_L) + aN \\ C_L \frac{dT_L}{dt} = G(T_e - T_L) - G_L(T_L - T_0) + bN \end{cases} \quad (1.6)$$

La potenza assorbita ad ogni istante è accoppiata direttamente sul parametro N ; durante l'evoluzione temporale, questa si può trasferire sia al sistema di portatori termalizzati, aumentando T_e , sia direttamente al reticolo, aumentando T_L . Tali trasferimenti sono regolati dai tassi a e b rispettivamente, che costituiscono dei parametri fenomenologici del modello.

Nonostante il parametro N sia dimensionalmente una energia per unità di volume, spesso questo modello viene chiamato "Modello a tre temperature", cosa che faremo anche noi da adesso in poi.

Il punto rimanente è la determinazione della forma di $f_{norm}(\varepsilon)$: questa è determinata da come viene assorbito l'impulso di pompa all'interno del materiale, e quindi fortemente influenzata dalla forma delle bande nei dintorni del livello di Fermi. Ipotizzando che la densità degli stati $g(\varepsilon)$ sia costante nei dintorni del livello di Fermi, ipotesi valida nei metalli per l'interazione con impulsi nel range del visibile e dell'infrarosso, e che nell'intervallo di energie considerato tutte le transizioni siano equivalenti dal punto di vista dell'eccitabilità (la cosiddetta *constant matrix element approximation*) si ottiene [20]:

$$f_{norm}(\varepsilon) = f^+(\varepsilon) - f^-(\varepsilon) = f_0(\varepsilon - E_p)[1 - f_0(\varepsilon)] - f_0(\varepsilon)[1 - f_0(\varepsilon + E_p)] \quad (1.7)$$

dove E_p è l'energia del fotone di pompa.

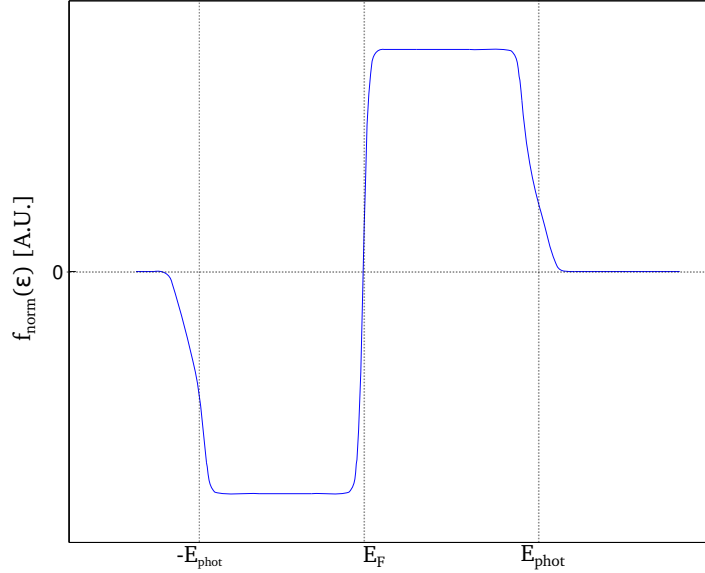


Figura 1.2: Forma della variazione del numero di occupazione dovuta all'assorbimento di un impulso delformale, con energia del fotone pari a $\hbar\omega$.

Il risultato vale rigorosamente per impulso di pompa delformale; per impulsi con durata non trascurabili, è possibile infatti che un elettrone venga dapprima eccitato da ϵ a $\epsilon + E_p$, a tempi successivi da $\epsilon + E_p$ a $\epsilon + 2E_p$, e così via. La forma della curva ottenuta, riportata in figura 1.2, è molto squadrata, con solo qualche allargamento dovuto alla temperatura.

La probabilità che l'occupazione per energia ϵ sia incrementata, $f^+(\epsilon)$, dipende dalla probabilità che lo stato di arrivo sia libero ($1 - f_0(\epsilon)$) e che lo stato di partenza sia occupato ($f_0(\epsilon - E_p)$); similmente la riduzione della probabilità di occupazione dipende dalla probabilità che lo stato di arrivo sia libero ($1 - f_0(\epsilon + E_p)$) e che lo stato di partenza sia occupato ($f_0(\epsilon)$).

I parametri a e b sono dimensionalmente l'inverso di costanti di tempo; possiamo definire quindi

$$\begin{aligned}\tau_{ee} &= 1/a \\ \tau_{ep} &= 1/b\end{aligned}\tag{1.8}$$

costanti di tempo di rilassamento per la componente non termalizzata del sistema. Per una eccitazione assimilabile ad una delta di Dirac, l'evoluzione temporale del parametro N assume quindi la semplice forma:

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{ee}} - \frac{t}{\tau_{ep}}\right)\tag{1.9}$$

dove N_0 , per la conservazione dell'energia, è pari alla frazione assorbita dell'energia fornita dall'impulso di pompa per unità di volume.

1.2.3 Il modello a due temperature esteso (di Carpene)

Anche se il modello di Sun *et al.* è in grado di ottenere un ottimo accordo con i dati sperimentali, una possibile critica viene proprio da questi ultimi parametri citati, τ_{ee} e τ_{ep} , o equivalentemente a e b . Si tratta sostanzialmente di parametri di fit del modello. Inoltre, andando ad approfondire lo studio delle dinamiche di interazione elettrone-elettrone alla luce della teoria dei liquidi di Fermi [7], è possibile mettere in evidenza come il tempo di rilassamento τ_{ee} non sia affatto una costante, ma dipenda dall'energia dello stato elettronico fuori equilibrio, secondo la legge:

$$\tau_{ee} = \frac{128\pi^2\omega_p}{\sqrt{3}} \left(\frac{\varepsilon_F}{\varepsilon - \varepsilon_F} \right)^2 \quad (1.10)$$

dove ω_p è la pulsazione di plasma del metallo.

Questo comportamento è spiegabile anche intuitivamente: un elettrone che si trovi molto al di sopra del livello di Fermi ha sotto di sé numerosi stati accessibili, e quindi per giungere alla termalizzazione potrà seguire diversi percorsi intermedi; un elettrone che al contrario si trovi di poco al di sopra di ε_F avrà bisogno di interagire con un altro portatore dall'energia ben precisa, di modo da finire in quei pochi stati liberi che ha a disposizione, e al tendere di ε a ε_F , il tempo di termalizzazione va a divergere.

A causa di questo aspetto, il considerare una distribuzione non termica dal profilo fissato ad ogni istante risulta una assunzione non giustificata. E. Carpene propone una modifica del modello in [7] in grado di superare questo livello di approssimazione; invece di unire la dinamica in un unico parametro N , si dovrà distinguere tra i vari valori in energia, per cui:

$$N(t) = \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} \delta(t, \varepsilon) d\varepsilon \quad (1.11)$$

dove ε_0 è il livello energetico più basso, e $\delta(t, \varepsilon)d\varepsilon$ rappresenta la densità di energia per unità di volume dei portatori che si trovano nella banda infinitesima $d\varepsilon$ intorno al livello ε . L'evoluzione temporale terrà però conto di questa dispersione in energia, e a seguito di eccitazione da un impulso di pompa deltiforme all'istante t' si avrà:

$$\delta(t - t', \varepsilon) = \delta_0(t', \varepsilon) \exp \left(-\frac{t - t'}{\tau_0} \left(\frac{\varepsilon_F}{\varepsilon - \varepsilon_F} \right)^2 - \frac{t - t'}{\tau_{ep}} \right) \quad (1.12)$$

Il valore di τ_{ep} , per i valori di energia in gioco, sostanzialmente tra $\varepsilon_F - h\nu$ e $\varepsilon_F + h\nu$, risulta praticamente non disperso.

È possibile a questo punto integrare l'espressione precedente in ε , per ottenere la densità di energia trasferita al reticolo cristallino e alla popolazione termalizzata. Distinguendo tra i due contributi si può ottenere:

$$\frac{\partial u_{ee}}{\partial t} = - \int \frac{\delta(t - t', \varepsilon)}{\tau_0} \left(\frac{\varepsilon_F}{\varepsilon - \varepsilon_F} \right)^2 g(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon \quad (1.13)$$

$$\frac{\partial u_{ep}}{\partial t} = - \int \frac{\delta(t - t', \varepsilon)}{\tau_{ep}} g(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon \quad (1.14)$$

Andando a generalizzare per un impulso di pompa non deltiforme, possiamo determinare la quantità di energia trasferita dalla distribuzione atermica integrando su ogni istante $t' < t$:

$$\frac{\partial U_{ee}}{\partial t} = \int_{-\infty}^t \frac{\partial u_{ee}}{\partial t} dt' \quad (1.15)$$

$$\frac{\partial U_{ep}}{\partial t} = \int_{-\infty}^t \frac{\partial u_{ep}}{\partial t} dt' \quad (1.16)$$

Le equazioni accoppiate che descrivono l'evoluzione temporale delle temperature diventano quindi

$$\begin{cases} \gamma T_e \frac{dT_e}{dt} = -G(T_e - T_L) + \frac{\partial U_{ee}}{\partial t} \\ C_L \frac{dT_L}{dt} = G(T_e - T_L) - G_L(T_L - T_0) + \frac{\partial U_{ep}}{\partial t} \end{cases} \quad (1.17)$$

Un grosso punto a favore per questo modello è che le espressioni integrali per $\frac{\partial u_{ee}}{\partial t}$ e $\frac{\partial u_{ep}}{\partial t}$ hanno una soluzione analitica, anche se questa non è stata esposta per non appesantire la trattazione. Questo fa sì che la complessità computazionale del modello rimanga contenuta: la soluzione numerica di un integrale richiede molto più tempo della valutazione di una espressione analitica.

In analogia con il termine “modello a tre temperature”, potremmo definire questa estensione come un “modello a n temperature”, dove n diventa arbitrariamente elevato e sostanzialmente determinato dalla risoluzione in ε che si voglia avere; le $(n - 2)$ “temperature” aggiuntive rispetto al modello originario sono costituite dai diversi $\delta(t, \varepsilon)$ di cui si vada a tenere traccia.

1.2.4 Estensione per il caso di semiconduttori altamente drogati

In questa piccola sezione illustreremo un contributo originale sviluppato in questo lavoro di tesi, che consiste nell'aver applicato questi modelli non ad un

metallo ma ad un sistema costituito da un semiconduttore degenere, dove il drogaggio sia così elevato da portare il livello di Fermi all'interno della banda di conduzione.

In questo caso, l'assunzione spesso fatta (anche implicitamente) di densità degli stati costante nell'intervallo di energie considerato non sarà sempre valida. Basti considerare il caso in cui, chiamato ε_0 il fondo della banda di conduzione, risulti $\varepsilon_F - \varepsilon_0 < \hbar\omega$, con $\hbar\omega$ pari all'energia del fotone nel fascio di pompa. Nell'intervallo di energie considerato, la densità degli stati $g(\varepsilon)$, considerando un fondo banda parabolico e isotropo, varrà:

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} 0 & \forall \varepsilon : \varepsilon < \varepsilon_0 \\ k(\varepsilon - \varepsilon_0)^{1/2} & \forall \varepsilon : \varepsilon_0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_F + \hbar\omega \end{cases} \quad (1.18)$$

Risulta quindi necessario tenere in conto di queste variazioni, ad esempio per assicurarsi che la carica sia conservata nelle relazioni che si andranno a utilizzare. Cerchiamo ora, partendo da principi primi, di verificare quali cambiamenti andranno introdotti nell'espressione di $f_{norm}(\varepsilon)$ utilizzata precedentemente.

Ogni transizione diretta eccitata dall'impulso di pompa porterà un numero dn di portatori dal livello energetico ε al livello $\varepsilon + \hbar\omega$. Sappiamo quindi che

$$dn \propto f^-(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon = f^+(\varepsilon + \hbar\omega)g(\varepsilon + \hbar\omega)d\varepsilon \quad (1.19)$$

ottenendo quindi la relazione

$$f^+(\varepsilon + \hbar\omega) = \frac{g(\varepsilon)}{g(\varepsilon + \hbar\omega)} f^-(\varepsilon) \quad (1.20)$$

valida quando $g(\varepsilon + \hbar\omega) \neq 0$, ossia quando né lo stato di partenza né lo stato di arrivo si trovino all'interno della gap.

A questo punto si può osservare come questa condizione assicuri la conservazione della carica:

$$\begin{aligned} \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} f_{norm}(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon &= \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} (f^+(\varepsilon) - f^-(\varepsilon))g(\varepsilon)d\varepsilon = \\ &= \int_{\varepsilon_0 - \hbar\omega}^{+\infty} f^+(\varepsilon + \hbar\omega)g(\varepsilon + \hbar\omega)d\varepsilon - \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} f^-(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon \end{aligned}$$

dove abbiamo spezzato l'integrale e sostituito la variabile di integrazione al primo membro; adesso possiamo sfruttare che f^+ sia identicamente nullo per $\varepsilon < \varepsilon_0$ e il risultato di eq. 1.20:

$$\int_{\varepsilon_0}^{+\infty} f^+(\varepsilon + \hbar\omega)g(\varepsilon + \hbar\omega)d\varepsilon - \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} f^-(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon =$$

$$= \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} (f^-(\varepsilon) \frac{g(\varepsilon)}{g(\varepsilon + \hbar\omega)} g(\varepsilon + \hbar\omega) - f^-(\varepsilon)g(\varepsilon))d\varepsilon = 0.$$

Il medesimo risultato può essere ottenuto nel caso dell'espressione di f_{norm} utilizzata precedentemente, solo con l'esplicita ipotesi di avere una densità degli stati costante in ε ; la modifica qui proposta pertanto può essere considerata come un raffinamento applicabile anche ai metalli. Possiamo considerare ancora valida l'espressione di f^- utilizzata in precedenza ed ottenere quindi:

$$\begin{aligned} f_{norm} &= \frac{g(\varepsilon - \hbar\omega)}{g(\varepsilon)} f^-(\varepsilon - \hbar\omega) - f^-(\varepsilon) = \\ &= \frac{g(\varepsilon - \hbar\omega)}{g(\varepsilon)} f_0(\varepsilon - \hbar\omega)[1 - f_0(\varepsilon)] - f_0(\varepsilon)[1 - f_0(\varepsilon + \hbar\omega)] \end{aligned}$$

Come si può vedere da questa espressione, i livelli energetici tra ε_F e $\varepsilon_0 + \hbar\omega$ (se $\varepsilon_0 + \hbar\omega > \varepsilon_F$) risultano non toccati dall'impulso di pompa, e varieranno il loro numero di occupazione solo a seguire durante il processo di termalizzazione.

1.2.5 Il modello completo basato sull'equazione di Boltzmann

Un approccio completamente diverso rispetto a quelli descritti finora è quello di basarsi sull'equazione di Boltzmann, in grado di descrivere l'evoluzione di un gas al di fuori dell'equilibrio termodinamico. Gli elettroni di conduzione all'interno di un metallo si possono descrivere con ottima precisione assimilandoli a un gas di particelle libere, dotate di carica. L'equazione di Boltzmann permette di studiare l'evoluzione del numero di occupazione per ciascuno stato elettronico descritto dal vettore d'onda \mathbf{k} :

$$\frac{df(\mathbf{k})}{dt} = \left. \frac{df(\mathbf{k})}{dt} \right|_{e-e} + \left. \frac{df(\mathbf{k})}{dt} \right|_{e-p} + I(\mathbf{k}, t) \quad (1.21)$$

dove $I(\mathbf{k}, t)$ rappresenta la perturbazione da parte del fascio di pompa per ciascuno stato \mathbf{k} .

La versione più completa dell'equazione di Boltzmann può essere espressa nella forma

$$\begin{aligned} &\left. \frac{df(\mathbf{k})}{dt} \right|_{e-e} = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} \{M^2(\mathbf{q})f(\mathbf{k}_2)f(\mathbf{k}_3)[1 - f(\mathbf{k}_1)(1 - f(\mathbf{k}))\delta(\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k})\delta(E_2 + E_3 - E_1 - E) \\ &- M^2(\mathbf{q})f(\mathbf{k})f(\mathbf{k}_1)[1 - f(\mathbf{k}_2)(1 - f(\mathbf{k}_3)]\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3)\delta(E + E_1 - E_2 - E_3)\} \end{aligned} \quad (1.22)$$

dove i due termini si riferiscono allo scattering con \mathbf{k} rispettivamente considerato come stato di arrivo o stato di partenza; \mathbf{k}_1 è il secondo stato coinvolto nella transizione, \mathbf{k}_2 e \mathbf{k}_3 sono i due stati coinvolti per il secondo elettrone che partecipa al processo.

$M(\mathbf{q})$ è la ampiezza di scattering con $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1$; per ridurre la complessità, è possibile seguire una procedura analitica che riduce l'espressione a funzione di uno scalare:

$$M(q) = \frac{e^2}{V\epsilon} \frac{1}{q^2 + k_0^2} \quad (1.23)$$

dove k_0 è l'inverso della *lunghezza di screening*.

Spesso, per quanto riguarda il termine che tiene conto dell'interazione con i fononi, anche all'interno di questo modello si mantiene una unica costante di tempo di decadimento:

$$\left. \frac{df(\mathbf{k})}{dt} \right|_{e-p} = \frac{f_0(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k})}{\tau_p} \quad (1.24)$$

Una motivazione ulteriore per mantenere questa costante per ogni energia è che il decadimento del numero di occupazione per stati molto energetici è molto rapido, e nel range energetico predominante nel processo l'approssimazione risulta molto buona.

A confronto degli altri modelli presentati, questo è il più vicino alla realtà fisica, con poche assunzioni sul comportamento dei materiali; tuttavia, interpretare i risultati provenienti da un approccio di questo tipo diventa estremamente complesso, ed anche l'implementazione e la complessità di calcolo associate alla risoluzione di questo problema risulta non indifferente. Tipicamente, in letteratura l'utilizzo dell'equazione di Boltzmann si limita a scopi di confronto e di conferma della validità di nuovi modelli semplificativi, che si propongono di cogliere tutte le sfumature di un processo fisico raggruppando le grandezze e semplificando quanto sta al di sotto per facilitarne la comprensione. Per questo motivo, non implementeremo né approfondiremo ulteriormente questa possibilità.

1.3 Parte spettrale: variazione della permittività dielettrica

Una volta risolto uno dei modelli sopra descritti per la parte temporale (quello che meglio si adatta ai nostri scopi, selezionato in base a criteri di accuratezza ma anche di semplicità computazionale), sarà necessario collegare i numeri

di occupazione trovati a ciascun istante con la permittività dielettrica ϵ da essi determinata. A tale scopo, è utile suddividere i contributi alla variazione di ϵ in due parti distinte. Adottiamo qui una visione semi-classica, in cui le transizioni intra-banda eccitate dal probe vengono viste come una interazione classica dei portatori con il campo elettromagnetico incidente; mentre le transizioni interbanda vengono trattate dal punto di vista quantistico. Queste due possibili modalità di interazione danno origine a contributi differenti alla permittività dielettrica, e li analizzeremo separatamente.

1.3.1 Contributo da portatori liberi (transizioni *intra-banda*)

Per lunghezze d'onda distanti da transizioni interbanda, il modello classico di Drude-Sommerfeld è in grado di ottenere un ottimo accordo con i dati sperimentali. Solo i portatori in banda di conduzione partecipano a questo processo: transizioni intra-banda sono possibili solo se la banda interessata non è completamente piena (come è il caso della banda di conduzione di un metallo). La permittività dielettrica prevista dal modello è esprimibile come

$$\epsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_p^2 + i\gamma\omega} \quad (1.25)$$

dove $\omega_p = \sqrt{ne^2/\epsilon_0 m_e}$ è la pulsazione di plasma, n è la densità di portatori, e e m_e sono carica e massa degli elettroni, ϵ_0 è la permittività del vuoto e γ è una frequenza caratteristica che tiene in conto delle collisioni tra elettroni [21]. Tra questi termini sia ω_p che γ potrebbero subire delle variazioni a seguito dell'assorbimento del fascio di pompa. Per il secondo parametro, è possibile dimostrare [22] che vale la relazione:

$$\Delta\gamma = \beta_L \Delta T_L + \beta_e (2T_0 + \Delta T_e) \Delta T_e \quad (1.26)$$

dove però il contributo elettronico risulta molto inferiore a quanto si ottiene per le variazioni di temperatura del reticolo, e viene di fatto trascurato. Per quanto riguarda ω_p , invece, consideriamo le quantità che ne determinano il valore: tra queste, un incremento in temperatura (sia questa elettronica o di reticolo) potrebbe modificare n o m_e solo se estremamente elevato³, portando alla presenza di stati non occupati nelle bande di valenza ed elettroni ad alta energia dove la curvatura delle bande determini una differente massa efficace. Per questi ragionamenti, confermati dai dati sperimentali, appare

³Stiamo ragionando nel caso di interazione con metalli: nel caso di semiconduttori, è ben noto che n subisce variazioni non trascurabili in funzione della temperatura.

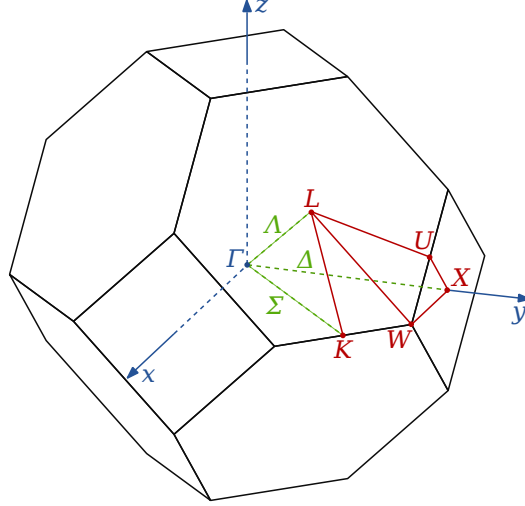


Figura 1.3: Prima zona di Brillouin per un cristallo di con struttura *FCC*. Sono riportati i punti ad elevata simmetria, tra cui i punti *L* ed *X*.

lecito mantenere un valore costante per questo parametro. Si ottiene quindi il primo contributo alla variazione di ϵ :

$$\Delta\epsilon_{DS}(\omega) = \frac{i\omega_p^2\Delta\gamma}{\omega(\omega + i\gamma_0)(\omega + i\gamma_0 + i\Delta\gamma)} \quad (1.27)$$

1.3.2 Contributo da portatori legati (transizioni interbanda)

In grosse finestre spettrali la permittività dielettrica dei metalli misurata sperimentalmente si discosta ampiamente da quanto predetto dal modello di Drude. Questo modello infatti è fondamentalmente classico; ignora completamente i concetti di transizione di stato e diagrammi a bande. La risposta fisica del materiale ad un campo elettromagnetico incidente raramente si limita a comportamenti simili a quanto descritto precedentemente.

Trasportando il modello di Drude in un contesto quantistico, si può vedere che quelle descritte al suo interno sono *transizioni indirette*, all'interno della stessa banda, tra due stati descritti da vettori d'onda \mathbf{k} e \mathbf{k}' . Questi due vettori d'onda devono essere necessariamente diversi, in quanto all'interno di un'unica banda gli stati sono descritti univocamente dal loro vettore d'onda. Per rendere possibile la transizione è necessario che sia coinvolto anche un fonone, di modo che la quantità di moto sia conservata; questo ingrediente

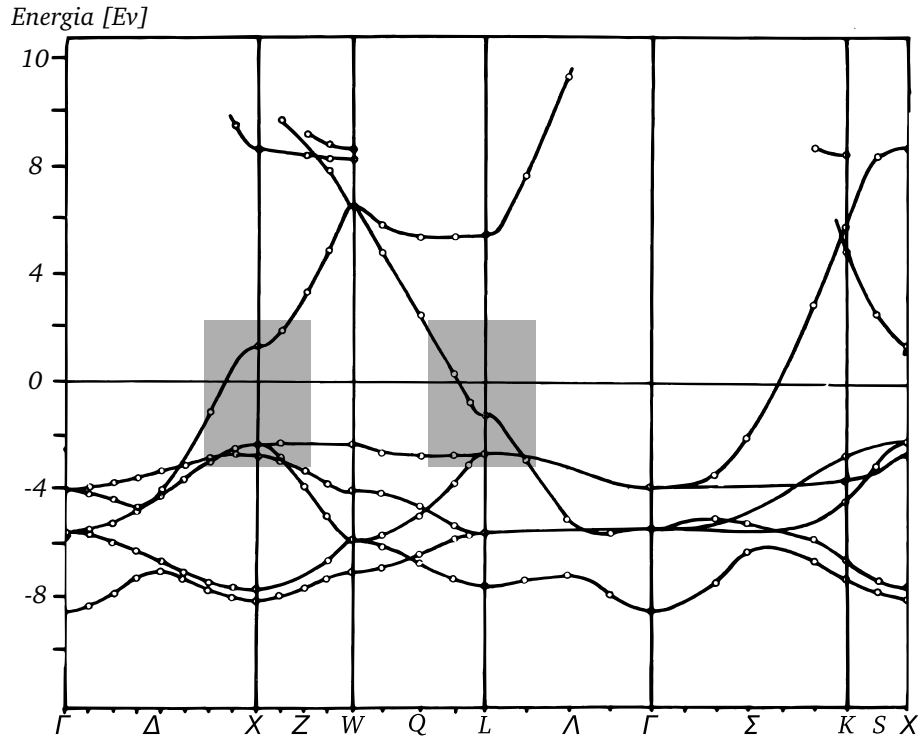


Figura 1.4: Struttura a bande nell'oro. Si nota come le transizioni a più bassa energia si trovino vicino al punto L e al punto X, nelle regioni evidenziate.

aggiuntivo rende però l'intero processo molto meno efficiente di una *transizione diretta*, qualora questa sia possibile.

La transizione di un portatore da una banda ad un'altra presume l'esistenza di uno stato di arrivo con energia incrementata di un $\hbar\omega$ rispetto allo stato di partenza, corrispondente allo stesso vettore d'onda \mathbf{k} di partenza, a parte la piccola quantità di moto portata dal fotone assorbito. La complessa struttura a bande di un solido cristallino tridimensionale determinerà quali lunghezze d'onda sono in grado di eccitare questo tipo di transizioni; solo in caso queste non siano possibili, la risposta del materiale sarà dominata da un comportamento tipo Drude.

Analizziamo ora più in dettaglio come la struttura a bande e i numeri di occupazione all'interno di questa possano determinare il valore della parte immaginaria di ϵ per una certa lunghezza d'onda.

La parte immaginaria di ϵ , se diversa da 0, rappresenta le perdite dovute ad assorbimenti all'interno del materiale. Come questi assorbimenti avvengano dipende strettamente dalla struttura a bande e da proprietà intrinseche degli

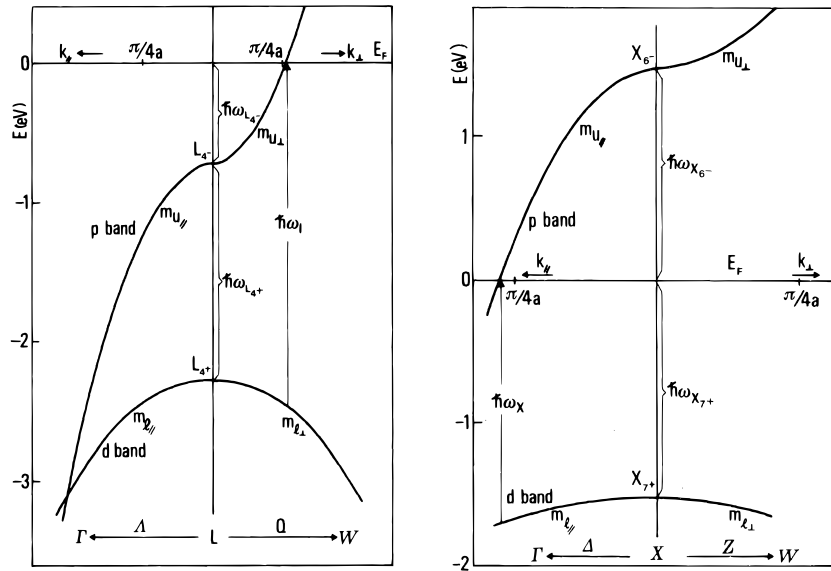


Figura 1.5: Struttura a bande nell'oro nelle vicinanze dei punti L ed X.

stati coinvolti, il cosiddetto *elemento di matrice* che descrive la proprietà di eccitare la transizione esaminata con una particolare onda elettromagnetica. In figura 1.4 è riportata la struttura a bande all'interno dell'oro, ricavata da dati sperimentali da Christensen *et al* [12]. La trattazione da ora in poi si baserà su questo materiale, che è quello che verrà utilizzato all'interno dei dispositivi ottici da noi utilizzato; ciò non toglie che la validità di quanto affermato rimane sia per altri metalli nobili come l'argento ma anche per semiconduttori degeneri.

Le transizioni interbanda sono influenzate dalla *densità congiunta degli stati*, o JDOS. Questa grandezza corrisponde a quante coppie di stati esistono, in tutta la prima zona di Brillouin, con separazione in energia esattamente pari a $\hbar\omega$. Questa grandezza può essere calcolata analiticamente assumendo una forma parabolica per la zona delle bande interessata alle transizioni che stiamo considerando.

Nel caso dell'oro, la sua struttura a bande fa sì che per frequenze ottiche le transizioni interbanda permesse si trovino nelle vicinanze dei punti X ed L della sua cella reciproca, riportata in figura 1.3. I contributi dovuti ai due punti possono essere determinati separatamente; procediamo delineando la procedura per determinare quanto dovuto al punto L.

Seguendo la notazione di Guerrisi e Rosei [23] riportata in fig. 1.5, nelle

vicinanze del punto L si può scrivere:

$$\hbar\omega_u = -\hbar\omega_{L_{4^-}} + \frac{\hbar^2 k_\perp^2}{2m_{u\perp}} - \frac{\hbar^2 k_\parallel^2}{2m_{u\parallel}}, \quad (1.28)$$

$$\hbar\omega_l = -\hbar\omega_{L_{4^-}} - \hbar\omega_{L_{4^+}} - \frac{\hbar^2 k_\perp^2}{2m_{l\perp}} - \frac{\hbar^2 k_\parallel^2}{2m_{l\parallel}}, \quad (1.29)$$

dove $k_\perp = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ con gli assi x e y giacenti sulla faccia esagonale della cella di Brillouin a cui il punto L appartiene. Se effettivamente consideriamo solo transizioni verticali, le transizioni permesse da un fotone di energia $\hbar\omega$ giacciono su una superficie definita da

$$\Omega_{lu}(\mathbf{k}) = \hbar\omega_u(\mathbf{k}) - \hbar\omega_l(\mathbf{k}) - \hbar\omega = 0. \quad (1.30)$$

Una espressione per la JDOS può quindi essere:

$$\mathcal{J}_{l \rightarrow u}(\hbar\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \delta(\Omega_{lu}(\mathbf{k})) \quad (1.31)$$

dove vado a contare, nello spazio reciproco, tutti gli stati appartenenti alla superficie.

Il dominio di integrazione va scelto accuratamente, in quanto deve valere $\hbar\omega_l < E_F < \hbar\omega_u$ affinché la transizione sia effettivamente disponibile.

L'espressione è ben lungi dall'essere utilizzabile così com'è; possiamo tuttavia semplificarla ulteriormente introducendo il concetto di EDJDOS, *distribuzione in energia della densità congiunta degli stati*. Definiamo quindi $\mathcal{D}_{l \rightarrow u}(E, \hbar\omega)$ come:

$$\mathcal{D}_{l \rightarrow u}(E, \hbar\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \delta(\Omega_{lu}(\mathbf{k})) \delta(E - \hbar\omega_u(\mathbf{k})) \quad (1.32)$$

dove ora l'integrale è calcolato nell'intero spazio reciproco, e la delta di Dirac seleziona solo gli stati con energia di arrivo pari ad E . È immediato dimostrare quindi che

$$\mathcal{J}_{l \rightarrow u}(\hbar\omega) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} \mathcal{D}_{l \rightarrow u}(E, \hbar\omega) (1 - f(E, T_e)) dE. \quad (1.33)$$

Il fattore $(1 - f(E, T_e))$, che rappresenta la probabilità che lo stato di arrivo sia vuoto, fa sì che le sole transizioni disponibili siano effettivamente contate. A rigore anche un analogo fattore per gli stati di partenza sarebbe necessario, ma la banda d risulta sufficientemente al di sotto del livello di

Fermi da poterla considerare completamente piena in qualunque condizione realistica.

Il luogo dei punti definito all'interno dello spazio reciproco dalle due condizioni

$$\begin{cases} \Omega_{lu} = 0 \\ E - \hbar\omega_u(\mathbf{k}) = 0 \end{cases}$$

corrisponde ad una linea; in particolare, grazie alla simmetria del problema, corrisponde a circonferenze giacenti su piani perpendicolari all'asse Λ e centri appartenenti allo stesso.

Tenendo a mente queste considerazioni è possibile quindi trasformare l'espressione per $\mathcal{D}_{l \rightarrow u}(E, \hbar\omega)$ in un integrale di linea risolvibile analiticamente:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{l \rightarrow u}(E, \hbar\omega) &= \\ &= (2\pi)^{-3} \int \frac{dl_{lu}}{|\nabla_{\mathbf{k}}(\hbar\omega_p) \times \nabla_{\mathbf{k}}(\hbar\omega_d)|} = \\ &= \frac{4\sqrt{2}}{16\pi^2 \hbar^{5/2}} m_{rL} k_{\parallel L} \end{aligned} \quad (1.34)$$

dove sono stati definiti i termini

$$m_{rL} = \left(\frac{m_{l\perp L} m_{u\perp L} m_{l\parallel L} m_{u\parallel L}}{m_{l\parallel L} m_{u\perp L} + m_{l\perp L} m_{u\parallel L}} \right) \quad (1.35)$$

$$k_{\parallel L} = \left[\frac{\hbar}{m_{u\perp L}} (\hbar\omega - E - \hbar\omega_{L_{4-}} - \hbar\omega_{L_{4+}}) - \frac{\hbar}{m_{l\perp L}} (E - \hbar\omega_{L_{4-}}) \right]^{-1/2} \quad (1.36)$$

A questo punto non rimane altro da fare che determinare gli estremi di integrazione E_{max} ed E_{min} . L'estremo superiore di integrazione è determinato dall'esistenza stessa di stati in banda d con energia pari ad $E - \hbar\omega$. Infatti allontanandosi dal punto L (nei limiti di banda parabolica) l'energia degli stati in banda d continua a diminuire, in qualunque direzione. Per questo motivo l'energia dello stato di arrivo non è fissata dato $\hbar\omega$, ma varia in base ai valori assunti da (k_{\parallel}) nella circonferenza che sto considerando per l'integrazione. Ragionando sulla geometria del problema, si vede che l'espressione per E_{max} vale quindi

$$E_{max} = \begin{cases} -\hbar\omega_{L_{4-}} + \frac{m_{l\parallel L}}{m_{l\parallel L} - m_{u\parallel L}} (\hbar\omega - \hbar\omega_{L_{4+}}) \quad \forall \hbar\omega : \hbar\omega < \hbar\omega_{L_{4+}} \\ -\hbar\omega_{L_{4-}} + \frac{m_{l\perp L}}{m_{l\perp L} - m_{u\perp L}} (\hbar\omega - \hbar\omega_{L_{4+}}) \quad \forall \hbar\omega : \hbar\omega > \hbar\omega_{L_{4+}} \end{cases} \quad (1.37)$$

Il valore dell'estremo inferiore di integrazione è fissato invece dall'esistenza di stati non occupati all'interno della banda p . In questo caso esiste una certa arbitrarietà nell'assumere un valore, in quanto rigorosamente gli stati sotto l'energia di Fermi E_F sono tutti occupati solo per $T = 0K$; il contributo degli stati liberi "sepolti", tuttavia, diventa sempre più trascurabile quanto ci si allontani dalla superficie di Fermi, e l'inclusione di contributi ad energie più basse non implica necessariamente una maggiore precisione dei risultati ottenuti. Infatti più ci si va ad allontanare dal punto L , tanto più la descrizione parabolica per le bande diventa imprecisa, e quindi si rischia di includere quello che a tutti gli effetti risulta solo rumore per il risultato finale.

Imponendo come distanza massima dal punto L un valore pari a $1/4$ del segmento $L\Gamma$, e chiamando questa k_{max} , si ottiene

$$E_{min} = -\hbar\omega_{L_{4-}} - \frac{\hbar^2}{2m_{u\parallel L}} k_{max}^2 + \frac{m_{l\perp L}}{m_{u\perp L} + m_{l\perp L}} \left[\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_{u\parallel L}} - \frac{1}{m_{l\parallel L}} \right) k_{max}^2 + \hbar\omega - \hbar\omega_{L_{4+}} \right]. \quad (1.38)$$

Abbiamo a questo punto tutti gli ingredienti per calcolare la variazione nella parte immaginaria di ϵ dovuta al punto L , che nella *constant matrix element approximation* vale:

$$\Delta\epsilon_L''(\lambda, t) = \frac{e^2\lambda}{3m^2c^2} |P_L|^2 \Delta\mathcal{J}_{l\rightarrow u}(\lambda, t) \quad (1.39)$$

dove m è la massa dell'elettrone nel vuoto e P_L l'elemento di matrice della transizione nell'approssimazione di dipolo elettrico.

Seguendo un percorso analogo, è possibile calcolare la variazione dovuta alle transizioni in prossimità del punto X . Tuttavia, questo contributo risulta nella finestra spettrale considerata del tutto trascurabile rispetto alla variazione dovuta al solo punto L , ed è stata trascurata nel lavoro seguente.

Avendo a disposizione la variazione di permittività dielettrica nella sua parte immaginaria, e in un range spettrale ampio a piacere, possiamo ricavare la variazione sulla parte reale andando ad applicare la relazione di Kramers-Kronig, che lega parte reale e immaginaria di una funzione complessa analitica. Definizione, proprietà e campo di applicabilità di questa sarà approfondita in appendice [A](#).

1.4 Definizione di una suscettività nonlineare del terzo ordine equivalente

Dalla perturbazione su ϵ_{Au} è possibile estrarre quella che è la $\chi^{(3)}$ equivalente del processo. Dal momento che si tratta di un processo non istantaneo, bisogna fare attenzione al procedimento seguito; conviene mantenere la trattazione nel dominio del tempo, diversamente da quanto avviene di norma nei processi nonlineari più comuni in ottica, in cui si va a considerare tutta la trattazione nel dominio delle frequenze.

Dalle equazioni di Maxwell, mantenendo l'ipotesi di un campo costituito da un'onda piana, è possibile ricavare l'equazione di propagazione 1D per il campo elettrico $E(z, t)$:

$$\frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \int_{-\infty}^{+\infty} E(z, t') \epsilon(t - t') dt' = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P_{NL}(z, t), \quad (1.40)$$

dove c è la velocità della luce nel vuoto ed ϵ_0 è la permittività dielettrica del vuoto. Considerando un regime perturbativo, è possibile andare a scomporre la polarizzazione nonlineare P_{NL} in serie di Volterra, il cui termine del terz'ordine incoerente può essere espresso come

$$P_{NL}(z, t) = \epsilon_0 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(3)}(t_1) E^2(t - t_1, z) dt_1 \right] E(z, t). \quad (1.41)$$

Nel caso di un esperimento di pump-probe, possiamo esprimere il campo elettrico come somma di due termini, uno corrispondente alla pompa A, molto più intenso del termine B corrispondente al probe:

$$E(z, t) = \frac{1}{2} \left[A(z, t) e^{i\omega_A t} + B(z, t) e^{i\omega_B t} \right] + c.c., \quad (1.42)$$

con $A \gg B$. Adottando l'approssimazione di involuppo lentamente variabile (*SVEA*, *slowly varying envelope approximation*, che implica $|\partial_t A| \ll \omega_A |A|$, $|\partial_t B| \ll \omega_B |B|$), è possibile ottenere l'equazione di propagazione per il probe [3]:

$$\frac{\partial^2 B}{\partial z^2} + k_B^2 B = -\frac{\omega_B^2}{2c^2} \int_{-\infty}^{+\infty} |A(z, t')|^2 \chi^{(3)}(t - t') dt' B, \quad (1.43)$$

dove $k_B^2 = \omega_B^2 \epsilon_B / c^2 = \omega_B^2 \hat{\epsilon}(\omega_B) / c^2$ in cui abbiamo introdotto $\hat{\epsilon}(\omega)$ trasformata di Fourier della permittività dielettrica *lineare* $\epsilon(t)$ del mezzo metallico. Ipotizzando di essere all'interno di una struttura sottile, possiamo trascurare la dipendenza da z di A e scrivere

$$\frac{\partial^2 B}{\partial z^2} + \frac{\omega_B^2}{c^2} \left[\epsilon_B + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} |A(t')|^2 \chi^{(3)}(t - t') dt' \right] B = 0. \quad (1.44)$$

Si noti che tale equazione rappresenta esattamente una equazione di propagazione lineare per il probe in un mezzo dielettrico con permittività diversa da quella originaria, variabile nel tempo (che entra qui come un parametro), cioè:

$$\frac{\partial^2 B}{\partial z^2} + \frac{\omega_B^2}{c^2} [\epsilon_B + \Delta\epsilon (|A(t)|^2)] B = 0, \quad (1.45)$$

ove:

$$\Delta\epsilon = (|A(t)|^2) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} |A(t')|^2 \chi^{(3)}(t-t') dt'. \quad (1.46)$$

Si può dimostrare che questa variazione $\Delta\epsilon (|A(t)|^2)$ può essere identificata con quanto determinato dai modelli esposti in precedenza.

Più precisamente, consideriamo il modello a tre temperature (esposto nel paragrafo 1.2.2). Se si ipotizza $\Delta T_e \ll T_0$, possiamo assumere la capacità termica dei portatori termalizzati circa costante e pari a $C_e = \gamma T_0$. Il sistema di equazioni accoppiate diviene quindi lineare e può essere risolto analiticamente. Considerando inoltre che C_L risulta molto maggiore di C_e (anche per temperature elettroniche di centinaia di K), si può dimostrare che la soluzione per la variabile T_e è data dalla seguente formula:

$$T_e(t) = T_0 + \Delta T_e(t) = T_0 + \int P_a(t-t_1) h_{tot}(t_1) dt_1, \quad (1.47)$$

ove

$$h_{tot}(t) = \frac{1}{C_L} \left[1 - e^{-t/\tau_{th}} + \frac{a C_L \tau \tau_{th}}{C_e (\tau - \tau_{th})} (e^{-t/\tau} - e^{-t/\tau_{th}}) \right] H(t), \quad (1.48)$$

con $\tau_{th} = 1/(a+b)$, $\tau \simeq C_e/G$, e $H(t)$ la funzione di Heaviside. Si noti che $h_{tot}(t)$ rappresenta la risposta impulsiva del sistema dinamico considerato, che è stata determinata univocamente dai parametri fisici del modello.

Sviluppriamo ora al primo ordine la variazione della funzione dielettrica del sistema alla lunghezza d'onda di pompa, in funzione della temperatura elettronica (possibilità anch'essa rigorosamente valida per variazioni non troppo alte della temperatura del sistema, fino a qualche centinaia di K):

$$\Delta\epsilon(\omega_B, T_e) = \left[\frac{\partial \Delta\epsilon(\omega_B, T_e)}{\partial T_e} \right]_{T_e=T_0} \Delta T_e. \quad (1.49)$$

Sostituendo nell'equazione 1.49 le equazioni 1.47 e 1.48, e uguagliando il risultato all'espressione data dall'equazione 1.46, si trova infine la seguente espressione per la suscettività dielettrica non lineare del terz'ordine:

$$\chi^{(3)}(t) = \frac{\partial \Delta\epsilon}{\partial T_e} a c n \epsilon_0 h_{tot}(t), \quad (1.50)$$

ove α è una grandezza con le dimensioni di una lunghezza alla meno uno, che lega la potenza ottica assorbita per unità di volume $P_a(t)$ all'ampiezza istantanea dell'impulso di pompa d'onda piana incidente $|A(t)|$ attraverso la relazione $P_a(t) = (1/2)cn\epsilon_0\alpha|A(t)|^2$.

Andando ad esplicitare il valore assunto da $\chi^{(3)}(t)$, considerando un fascio di pompa nell'infrarosso con $\lambda_A = 950nm$ e un fascio di probe nel visibile con $\lambda_B = 500nm$, si trova nel dominio delle frequenze $\chi^{(3)}(\omega_B, \omega_A) = (-1.2 + 1.5i) \times 10^{-15}m^2/V^2$, un valore di sei ordini di grandezza più elevato di quanto è possibile osservare nel *fused silica*.

1.5 Conclusioni

La presente esposizione non pretende in nessun modo di essere esaustiva, e si basa sul modello di nonlinearietà proposto nei lavori di Della Valle *et al.* [3] [21]. Tale modello ha trovato un eccellente riscontro in recentissimi esperimenti condotti sia su film sottili di oro eccitati con impulsi ultrabrevi (20 fs) che su filtri ottici basati su multi-layer di oro e vetro [24] [25].

Esistono però altri modelli per la risposta ottica nonlineare dei metalli nobili. Una recente pubblicazione [26] propone una nonlinearietà non locale della forza ponderomotrice agente sul plasma di elettroni liberi; tuttavia i valori predetti per la suscettività del terz'ordine equivalente sono di molti ordini di grandezza inferiori a quanto si osserva sperimentalmente. Un altro approccio differente da quanto riportato nel presente lavoro di tesi è quello di Scalora *et al.* [5], che, mantenendo completamente la propria interpretazione all'interno di una cornice classica, considera un modello idrodinamico per il gas di portatori liberi comprendente effetti sia di pressione che di convezione. Tale modello tuttavia non è direttamente comparabile a quello da noi presentato, in quanto è utilizzato per la descrizione di nonlinearietà del terz'ordine di tipo coerente, dipendenti cioè dalla fase del campo (come ad esempio la generazione di terza armonica).

Tra le diverse formulazioni della parte dinamica che si possono adottare nell'ambito del modello di nonlinearietà da noi presentato, abbiamo selezionato il modello a due temperature esteso, che pur essendo un modello semplificato è in grado di ottenere un quasi perfetto accordo con i risultati sperimentali, mantenendo la complessità computazionale e concettuale ad un livello gestibile nell'ambito del più complesso modello di calcolo necessario per simulare il comportamento di un materiale nanostrutturato.

Infine, l'estensione per semiconduttori degeneri è stata qui citata in quanto sviluppata durante il lavoro di tesi. Essa è stata implementata con successo in un lavoro parallelo, confermando la sua fondatezza anche attraverso un

confronto diretto con risultati sperimentali condotti su nanocristalli di seleniuro di rame non-stoichiometrico [27] [28]. Tuttavia non verrà applicata nel presente lavoro di tesi, che si focalizza sull'oro, materiale più noto e studiato e con maggiori possibilità di trovare ricadute applicative allo stato dell'arte.

Capitolo 2

Proprietà ottiche e plasmoniche lineari di materiali metallo-dielettrici bidimensionali

2.1 Rilevanza nel lavoro

Le proprietà ottiche di strutture che comprendano al loro interno sia materiali metallici che isolanti possono presentare caratteristiche molto interessanti. L'accoppiamento di energia verso un modo plasmonico può causare un picco nello spettro di assorbimento, o di scattering, o di trasmissione, assieme a tutta un'altra serie di fenomeni. Tale comportamento può essere molto selettivo nella lunghezza d'onda che va effettivamente ad eccitarli, da cui l'immediata applicazione al campo del sensing che sta conoscendo in questi anni una esplosione di applicazioni.

Nel presente capitolo studieremo in dettaglio le proprietà ottiche e plasmoniche lineari di strutture metallo-dielettriche in geometrie semplici, bidimensionali e ad elevata simmetria e con un solo metallo e un solo dielettrico, che ammettono soluzioni analitiche del problema elettromagnetico. Tali strutture costituiranno gli elementi di base per lo sviluppo di strutture più complesse che verranno studiate in regime nonlineare mediante i metodi numerici descritti nei capitoli successivi.

Le risonanze plasmoniche all'interno di strutture complesse saranno sicuramente influenzate dalla nonlinearietà descritta nel capitolo precedente: come vedremo in casi emblematici nei prossimi paragrafi, a determinare esattamente quali lunghezze d'onda siano in grado di eccitare un modo plasmonico e

quali non è sostanzialmente un mix tra la geometria della struttura e il valore della permittività dielettrica dei mezzi alla lunghezza d'onda considerata, sia nella parte reale che immaginaria. A differenza della geometria (che resterà invariata, se trascuriamo dilatazioni dovute all'incremento di temperatura), la permittività dielettrica del metallo, ε_{Au} , viene perturbata dall'assorbimento di un fascio di pompa. In vista di ciò nel presente capitolo illustreremo anche come tali variazioni si riflettano sugli spettri di assorbimento, riflessione, trasmissione o scattering delle strutture elementari qui considerate, senza però fare riferimento all'origine di tali variazioni delle permittività. Ad esempio, vedremo che generalmente (anche se analizzeremo quanto avviene caso per caso) un incremento della parte immaginaria di ε nel metallo incrementa le perdite di tipo resistivo; questo causa nelle caratteristiche spettrali un deciso allargamento dei picchi, come vedremo dalle formule analitiche. Una variazione sulla parte reale di ε va invece a spostare le risonanze, che vengono quindi soddisfatte per lunghezze d'onda differenti.

Queste risonanze risultano utili non solo per le variazioni che sperabilmente potremo imporre, ma anche per conseguire un assorbimento efficace della pompa: incidendo semplicemente su una superficie metallica, la maggior parte dell'energia verrà riflessa senza avere effetti sullo stato del sistema. Andando a studiare risonanze plasmoniche adatte invece, la riflettività di un sistema può essere portata arbitrariamente vicino a 0. L'efficienza energetica di dispositivi che possibilmente saranno integrati in circuiti ottici è estremamente importante; per questo motivo sfruttare questo tipo di assorbimenti risulta imprescindibile in uno studio che si proietta verso una possibile applicazione reale.

2.2 Film metallico otticamente spesso

La configurazione più semplice in cui in una struttura metallo-dielettrica si manifestano proprietà ottiche del tutto peculiari rispetto al caso di strutture interamente dielettriche è rappresentata da una singola interfaccia piana tra due semispazi costituiti da un metallo e da un dielettrico, lineari, omogenei ed isotropi. In questa geometria, chiaramente del tutto ideale, è semplice dimostrare che le equazioni di Maxwell in assenza di sorgenti impresse ammettono soluzioni che rappresentano onde evanescenti in entrambi i mezzi e che propagano lungo l'interfaccia stessa, dette plasmoni-polaritoni di superficie (Surface Plasmon Polaritons, SPP).

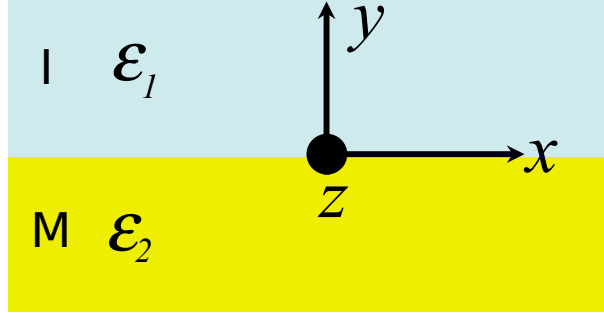


Figura 2.1: Geometria considerata per l'eccitazione di SPP.

Tali soluzioni prendono la forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_j &= \begin{pmatrix} E_{j,x} & E_{j,y} & 0 \end{pmatrix} \exp(ik_{j,x}x - i\omega t) \exp(ik_{j,y}y) \\ \mathbf{H}_j &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & H_{j,z} \end{pmatrix} \exp(ik_{j,x}x - i\omega t) \exp(ik_{j,y}y) \end{aligned} \quad (2.1)$$

dove gli assi sono orientati come in figura 2.1.

Per come è espresso ora, il campo elettromagnetico potrebbe rappresentare semplicemente un'onda che si propaghi in qualunque direzione appartenente al piano xy . La polarizzazione è di tipo TM, ossia con la componente del campo magnetico perpendicolare al piano di interfaccia. Ipotizziamo però adesso che $k_{j,y}$ sia immaginario; ossia che non ci sia propagazione in direzione y ma solo lungo l'asse x , all'interfaccia tra i due mezzi. Ricaviamo quindi le caratteristiche di tale soluzione.

Imponendo la continuità della componente tangenziale di \mathbf{E} , si ottiene:

$$E_{1,x}(x, y = 0, t) = E_{2,x}(x, y = 0, t) \quad (2.2)$$

$$E_{1,x} \exp(ik_{1,x}x - i\omega t) = E_{2,x} \exp(ik_{2,x}x - i\omega t) \quad (2.3)$$

da cui

$$E_{1,x} = E_{2,x} \quad (2.4)$$

$$k_{1,x} = k_{2,x}. \quad (2.5)$$

Analogamente imponendo la continuità della componente normale di \mathbf{D} :

$$\epsilon_1 E_{1,y} = \epsilon_2 E_{2,y} \quad (2.6)$$

Se applichiamo la legge di Gauss in ciascuno dei due sottodomini, nell'ipotesi di assenza di sorgenti ($\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$) si trova:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} E_{j,x}(x, y, t) + \frac{\partial}{\partial y} E_{j,y}(x, y, t) &= 0 \\ \Downarrow & \\ k_x E_{1,x} - k_{1,y} E_{1,y} &= 0 \\ k_x E_{2,x} - k_{2,y} E_{2,y} &= 0 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Riunendo le quattro condizioni trovate, abbiamo un sistema di quattro equazioni algebriche omogenee in quattro incognite, rappresentate dalle componenti x e y delle ampiezze di campo nei due mezzi. Tale sistema ammette soluzione diversa dalla soluzione banale (campo nullo) se e solo se il suo determinante è nullo. Imponendo tale condizione si ricava una importante relazione tra le componenti y dei vettori d'onda.

$$\begin{aligned} \mathcal{M} \cdot \begin{Bmatrix} E_{1,x} \\ E_{1,y} \\ E_{2,x} \\ E_{2,y} \end{Bmatrix} &= \begin{Bmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 & \epsilon_2 \\ k_x & k_{1,y} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_x & k_{2,y} \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} E_{1,x} \\ E_{1,y} \\ E_{2,x} \\ E_{2,y} \end{Bmatrix} \\ \det \mathcal{M} &= 0 \\ \Downarrow & \\ \epsilon_1 k_{2,y} &= \epsilon_2 k_{1,y} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Imponendo inoltre che la soluzione soddisfi l'equazione delle onde

$$\nabla^2 \mathbf{E}_j + k_0^2 \epsilon_j \mathbf{E}_j = 0 \quad (2.9)$$

si ottiene l'ulteriore relazione

$$k_x^2 + k_{j,y}^2 = \epsilon_j k_0^2 \quad (2.10)$$

che, unitamente alla eq. 2.8, consente di determinare univocamente k_x :

$$k_x = \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} k_0 \quad (2.11)$$

Affinché questo risultato corrisponda effettivamente a quanto ipotizzato sulla forma della soluzione che stiamo cercando, deve essere $k_x > 0$; quindi il numeratore e il denominatore della frazione sotto radice avranno lo stesso segno. Ma allo stesso tempo, abbiamo imposto $k_{j,y} \in \Im$. Per cui, dalle eq. 2.9 e 2.11 si ottiene come condizione necessaria alla formazione di SPP

$$\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega) < 0 \quad (2.12)$$

Dunque occorre che uno dei due mezzi presenti una funzione dielettrica negativa e in modulo maggiore di quella dell'altro mezzo. Questo è proprio il caso dei metalli nobili, che nel visibile e nell'infrarosso presentano una permittività dominata da una parte reale negativa e in modulo assai più elevata che negli isolanti.

Il valore di k_x così determinato, per un metallo reale, sarà disperso in ω ; se assumiamo inoltre che $\epsilon_2(\omega)$ abbia anche una parte immaginaria non nulla, il valore di k_x diventa complesso ed include l'effetto di smorzamento durante la propagazione dovuto alle perdite di tipo ohmico. Nel seguito tuttavia considereremo un k_x reale, per semplificare la trattazione.

Per andare ad eccitare questo tipo di configurazione elettromagnetica non sarà sufficiente incidere con un'onda propagativa sull'interfaccia interessata. Infatti dall'eq. 2.9 si vede come valga sempre $k_x(\omega) > \epsilon_1 k_0$, mentre per un'onda che propaghi all'interno del dielettrico inclinata di θ rispetto alla normale all'interfaccia, vale $k_x(\omega) = \epsilon_1 k_0 \sin(\theta) < \epsilon_1 k_0$.

La soluzione più comune per ovviare a questo problema è incidere su tale superficie con un'onda evanescente; le configurazioni più usate a tale scopo sono due.

La prima, detta **configurazione di Otto**, utilizza un prisma posto a brevissima distanza (dell'ordine della lunghezza d'onda) dall'interfaccia metallo-dielettrico. All'interno del prisma la luce incide ad un angolo superiore all'angolo critico e, in assenza del metallo, si avrebbe riflessione interna totale, ma l'onda evanescente così generata può effettivamente avere il k_x richiesto, ad una data ω , per eccitare il plasmon di superficie.

L'eccitazione del plasmon di superficie può essere messa in evidenza studiando le proprietà di riflessione del sistema costituito dal prisma e dall'interfaccia metallo-dielettrica eccitato da un'onda piana ad incidenza obliqua. La trattazione analitica di questo problema (piuttosto standard) è fornita in appendice B. Riportiamo il risultato del calcolo in figura 2.2 per un dato angolo di incidenza all'interno del prisma, pari a $\theta_{inc} = 42^\circ$. Il metallo considerato è oro, mentre abbiamo assunto un prisma con permittività $\epsilon_{prisma} = 3.675$, e un mezzo dielettrico intermedio con $\epsilon_1 = 1.5$.

Come si può vedere, esiste un valore ottimale di distanza tra il prisma e la superficie del metallo; se la distanza è troppo elevata, la sovrapposizione tra onda evanescente e modo plasmonico risulta troppo ridotta; se gli elementi risultano troppo vicini, la riflettività aumenta anche in questo caso poiché anche se il plasmon-polaritone viene eccitato efficientemente, esiste anche il processo inverso, ossia l'energia viene ritrasferita dall'interfaccia metallo-dielettrica indietro al prisma sotto forma di onda propagativa.

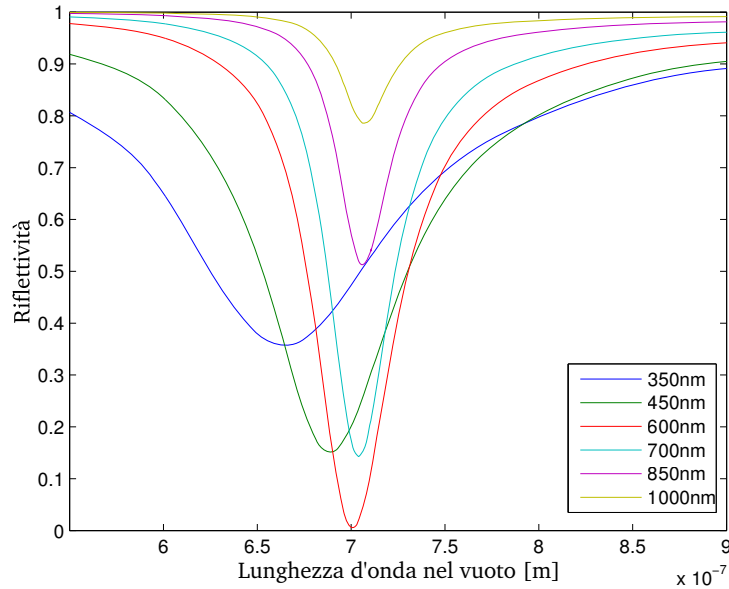


Figura 2.2: Spettro di riflettività ottenuto in configurazione di Otto (film d'oro di spessore infinito) al variare della distanza tra prisma ed interfaccia metallo-dielettrica (permittività del metallo imperturbata).

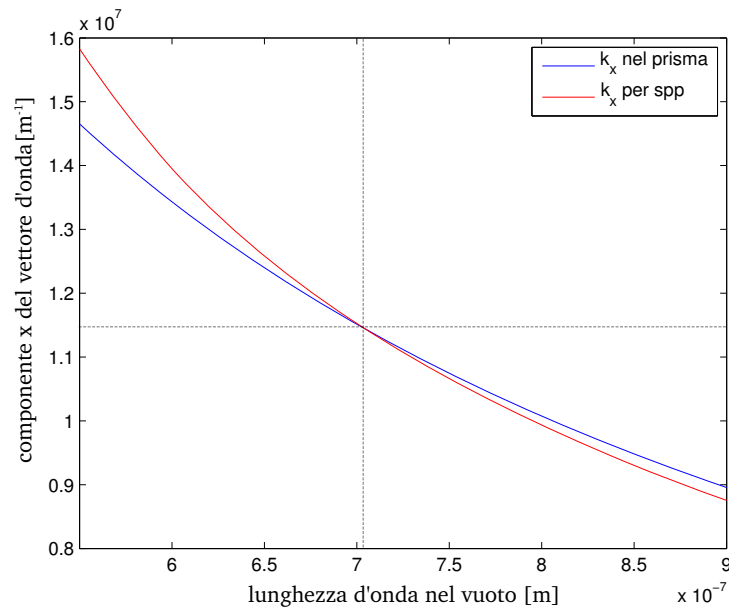


Figura 2.3: Configurazione di Otto: confronto tra k_x all'interno del prisma e k_x risonante calcolato tramite la formula 2.11.

Il calo di riflettività visibile in figura 2.2 corrisponde a quando il k_x all'interno del prisma risulta pari al k_x del SPP calcolato mediante l'equazione 2.11, come evidenziato in figura 2.3, ma solo per distanze tra il prisma e il metallo più elevate di $600nm$. Al di sotto di questa soglia l'ipotesi che la soluzione del problema elettromagnetico per il plasmone di superficie sia imperturbata non vale più, e la lunghezza d'onda di risonanza subisce un *blue-shift*.

La seconda semplice modalità per eccitare plasmoni di superficie viene detta **configurazione di Kretschmann**. In questo caso le onde evanescenti che vanno a incidere sulla superficie provengono dal dominio metallico, che quindi necessariamente non sarà più un semispazio ma un film di spessore finito. Nell'ipotesi di accoppiamento debole tra le due superfici che lo delimitano, tuttavia, la soluzione plasmonica rimarrà imperturbata, come nel caso della configurazione di Otto. Il calcolo della riflettività di una tale struttura è analogo al caso precedente, con lo scambio tra dominio metallico e dielettrico ad indice di rifrazione più basso. Mantenendo gli stessi dati della configurazione precedente, il profilo di riflettività ottenuto è riportato in figura 2.4. In questo caso il valore ottimale di spessore per il film d'oro è molto inferiore alla distanza ottima tra prisma e metallo in configurazione di Otto. Questo è comprensibile in quanto all'interno del metallo l'attenuazione dell'onda evanescente è molto maggiore che all'interno del mezzo dielettrico; affinché l'eccitazione sia efficace bisogna avvicinare notevolmente le due superfici del film. Allo stesso tempo però, fino a valori molto bassi di tale distanza la forma del modo plasmonico risulta imperturbata, con la risonanza localizzata nelle vicinanze di dove predetto dalla formula 2.11. Si nota tuttavia che la corrispondenza è meno buona che nel caso della configurazione di Otto.

Per valori più bassi di spessore, il minimo subisce questa volta un *red-shift*. Si nota inoltre che fuori risonanza plasmonica la riflettività non risale più ad 1 (diversamente dalla configurazione di Otto), in quanto la luce incide direttamente sulla superficie metallica, che causa delle perdite di tipo resistivo; nel caso precedente invece, se il trasferimento di energia al SPP non risulta possibile, il regime resta di riflessione totale interna, quindi non si ha nessun tipo di perdita. Il caso in cui lo spessore del film si riduce al di sotto dei 40 nm si avvicina maggiormente al comportamento di quello che è detto "film sottile", che verrà analizzato nella prossima sezione.

Andiamo ora a vedere come queste risonanze possono modificarsi a fronte di una variazione del valore di $\epsilon_{Au}(\omega)$. Andiamo a modificare separatamente la parte reale e la parte immaginaria, per avere una migliore comprensione di come tali componenti modificano il comportamento ottico della struttura.

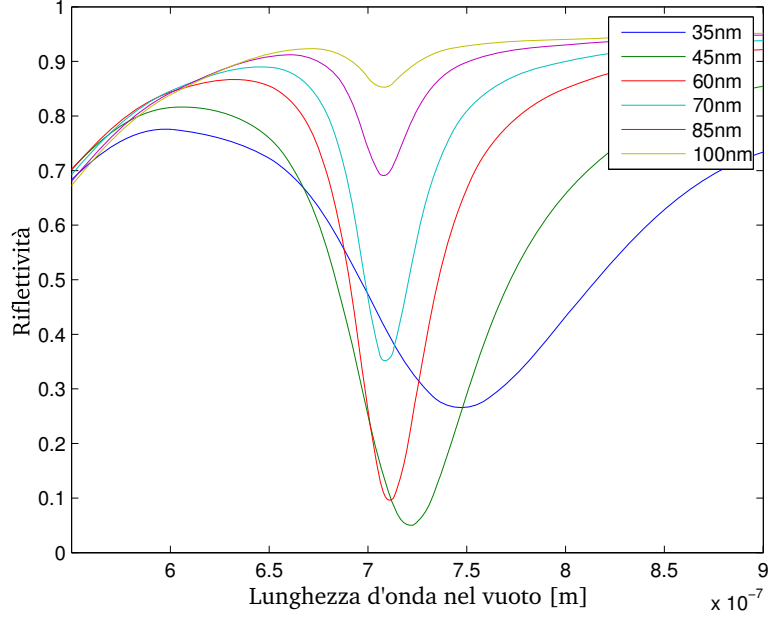


Figura 2.4: Spettro di riflettività ottenuto in configurazione di Kretschmann, per un film d'oro di spessore variabile (permittività del metallo imperturbata).

Per avere effetti comparabili, imponiamo

$$\Delta\epsilon'_{Au}(\omega) = 0.05\Re(\epsilon_{Au}(\omega))$$

$$\Delta\epsilon''_{Au}(\omega) = 0.4\Im(\epsilon_{Au}(\omega))$$

Come si può vedere da fig. 2.5 e 2.6, le due variazioni prese singolarmente determinano effetti opposti; la variazione della parte reale causa un *blue-shift* del minimo in entrambe le configurazioni, mentre la variazione sulla parte immaginaria determina un *red-shift*. Questo rende difficile dire cosa accadrà considerando una perturbazione realistica, che andrà ad agire simultaneamente su parte reale ed immaginaria di $\epsilon_{Au}(\omega)$.

Per completezza è stato incluso anche un risultato ottenuto dalle simulazioni più complete riportate nei capitoli successivi, che implementano per il $\Delta\epsilon_{Au}$ le relazioni illustrate nel capitolo 1. Imponendo che la variazione massima sulla parte immaginaria di ϵ_{Au} valga proprio $0.4\Im(\epsilon_{Au}(\omega))$, la variazione sulla parte reale associata (dedotta in base ai modelli del capitolo 1) ne contrasta quasi perfettamente l'effetto di *shift*; si ottiene quindi un allargamento della risonanza ma questa rimane centrata alla lunghezza d'onda della situazione imperturbata.

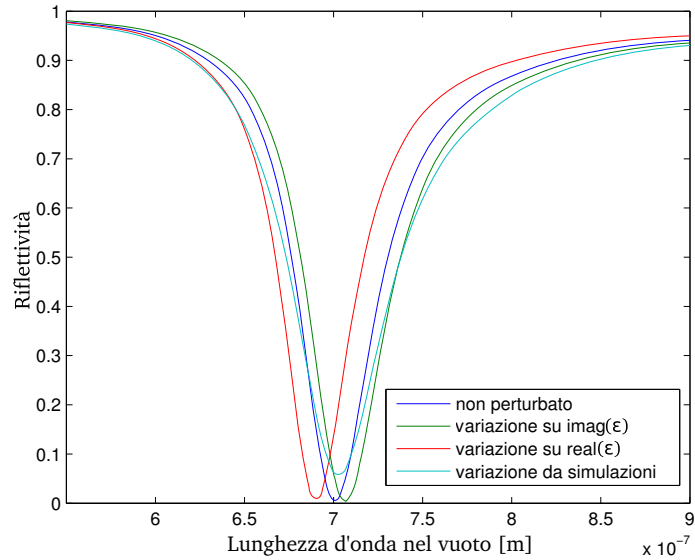


Figura 2.5: Modifiche nello spettro di riflettività ottenuto in configurazione di Otto, per una distanza tra prisma e film d'oro pari a $600nm$.

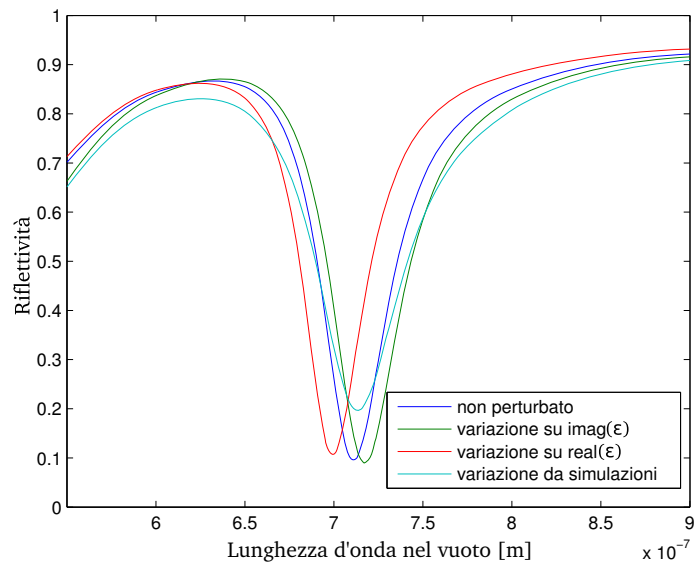


Figura 2.6: Modifiche nello spettro di riflettività ottenuto in configurazione di Kretschmann, per un film d'oro di spessore $60nm$.

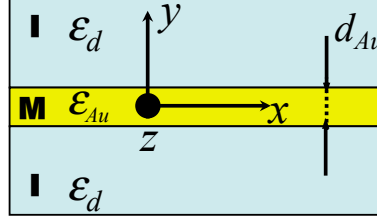


Figura 2.7: Geometria considerata per film sottile: per semplicità, consideriamo lo stesso dielettrico al di sopra e al di sotto del film.

Questi risultati sono stati ottenuti imponendo una variazione di $\epsilon_{Au}(\omega)$ costante ed uniforme in tutto il volume del metallo, in accordo con l'ipotesi di omogeneità dei domini fatta per derivare le espressioni analitiche delle relazioni di dispersione dei SPP e della riflettività dei sistemi metallo-dielettrici considerati in questo paragrafo. Per avere risultati più aderenti alla situazione in cui le variazioni delle permittività del metallo vengano indotte dall'assorbimento di un impulso di pompa, andrebbe considerata una eccitazione puntuale del materiale, variabile con la profondità (y); abbiamo limitato questa analisi più approfondita alle strutture più complesse che verranno indagate nei capitoli successivi. Tuttavia è da notare che tale approssimazione sarà meno rilevante in film sottili, descritti nel prossimo paragrafo.

2.3 Film metallico otticamente sottile

Un'altra configurazione semplice, che può essere utile da analizzare, è il caso di un film sottile. Distinguiamo tra film otticamente sottile o spesso in base alla relazione di dispersione dei suoi modi plasmonici: se questa è assimilabile a quanto ricavato nel paragrafo precedente, il film è da considerarsi otticamente spesso (superfici non interagenti), in caso contrario sottile. La geometria considerata, insieme all'orientazione scelta per gli assi cartesiani, è mostrata in figura 2.7.

Come nel caso del film spesso, imponiamo la forma della soluzione affinché risulti evanescente lungo l'asse y :

$$\mathbf{H}_z = \begin{cases} A \exp[ik_{1,y}(y - d/2)] \exp(ik_x x) & y > d/2 \\ \{B \exp[ik_{2,y}(y - d/2)] + C \exp[-ik_{2,y}(y + d/2)]\} \exp(ik_x x) & -d/2 \leq y \leq d/2 \\ D \exp[-ik_{1,y}(y + d/2)] \exp(ik_x x) & y < -d/2 \end{cases} \quad (2.13)$$

dove abbiamo già indicato un unico parametro k_x per ogni dominio, costante di propagazione (incognita) dell'onda plasmonica che stiamo cercando. Sapendo

che $k_{j,y} \in \Im$, possiamo definire

$$\begin{aligned} k_d &= -ik_{1,y} \\ k_m &= -ik_{2,y} \end{aligned} \quad (2.14)$$

parametri reali e positivi, per alleggerire la notazione.

Come nel caso precedente, è valida l'equazione delle onde per il campo \mathbf{H} :

$$\nabla^2 \mathbf{H}_j + k_0^2 \epsilon_j \mathbf{H}_j = 0 \quad (2.15)$$

da cui otteniamo la relazione $k_x^2 + k_{j,y}^2 = \epsilon_j k_0^2$. Dalle equazioni di Maxwell è possibile dimostrare che vista la forma TM della soluzione che stiamo considerando, la componente x di campo elettrico è legata alla componente di campo magnetico dalla relazione

$$E_{j,x} = -\frac{i}{\omega \epsilon_0 \epsilon_j} \frac{1}{\partial y} \frac{\partial H_{j,z}}{\partial y} \quad (2.16)$$

che ci dice che imporre la continuità di E_x equivale a imporre la continuità di $\frac{1}{\epsilon_j} \frac{\partial H_{j,z}}{\partial y}$. Inoltre, anche la componente tangenziale di \mathbf{H} risulta continua attraverso le superfici. Imponendo queste due condizioni troviamo il sistema

$$\mathcal{M} \cdot \begin{Bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 1 & -1 & -e^{-k_m d} & 0 \\ 0 & -e^{-k_m d} & -1 & 1 \\ -\frac{k_d}{\epsilon_d} & -\frac{k_m}{\epsilon_m} & \frac{k_m}{\epsilon_m} e^{-k_m d} & 0 \\ 0 & -\frac{k_m}{\epsilon_m} e^{-k_m d} & \frac{k_m}{\epsilon_m} & \frac{k_d}{\epsilon_d} \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{Bmatrix} = 0 \quad (2.17)$$

ed imponendo anche questa volta una soluzione non banale, ossia $\det \mathcal{M} = 0$, otteniamo:

$$\left(\frac{k_d}{\epsilon_d} + \frac{k_m}{\epsilon_m} \right) e^{k_m \frac{d}{2}} = \pm \left(\frac{k_d}{\epsilon_d} - \frac{k_m}{\epsilon_m} \right) e^{-k_m \frac{d}{2}} \quad (2.18)$$

In questo caso, le soluzioni possibili risultano due; otteniamo due distinte relazioni di dispersione per i modi che possono essere sostenuti dalla struttura, che in forma implicita risultano

$$\begin{aligned} \tanh\left(\frac{k_m d}{2}\right) &= -\frac{\epsilon_m k_d}{\epsilon_d k_m} \\ \tanh\left(\frac{k_m d}{2}\right) &= -\frac{\epsilon_d k_m}{\epsilon_m k_d} \end{aligned} \quad (2.19)$$

corrispondenti a diverse simmetrie per le soluzioni del campo elettromagnetico associato. Per la prima relazione, risulta $A = D$, $B = C$; per la seconda, $A = -D$, $B = -C$.

Nel limite per $d \rightarrow \infty$, $\tanh\left(\frac{k_m d}{2}\right) \rightarrow 1$; le due relazioni di dispersione tendono a coincidere tra loro e con la soluzione trovata per un film spesso.

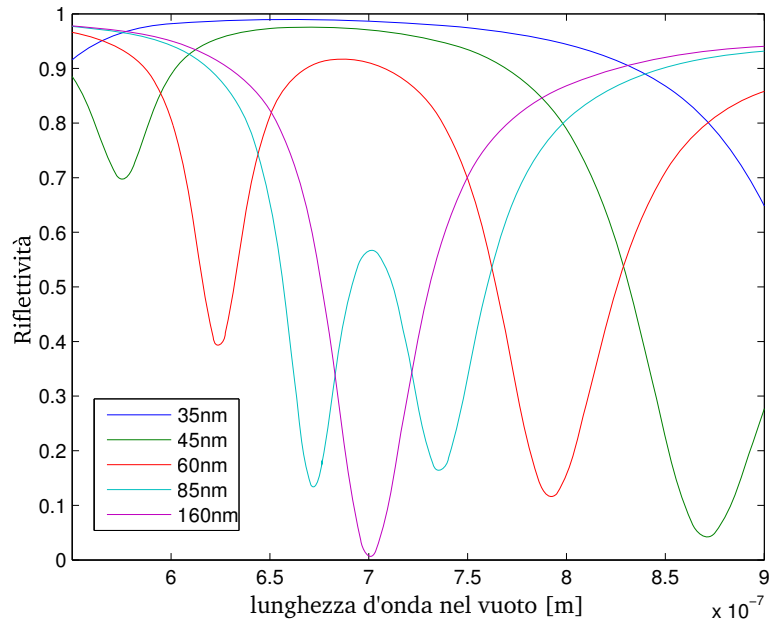


Figura 2.8: Riflettività del film sottile investito da un'onda evanescente proveniente da un prisma distante $600nm$, per diversi spessori metallici.

Vediamo ora come si comporta la riflettività all'interno di un prisma posto nelle vicinanze di un film sottile d'oro; una configurazione simile a quella di Otto considerata precedentemente per il film spesso. Da quanto abbiamo visto, in questo caso i minimi di riflettività dovrebbero essere due, in corrispondenza della condizione di phase-matching per ciascuno dei due modi, ottenuta alla lunghezza d'onda che soddisfa la relazione di dispersione del rispettivo modo per il dato k_x dell'onda incidente. Manteniamo il valore delle varie grandezze uguale allo studio della configurazione di Otto del paragrafo precedente: per spessori elevati del film, dovremmo trovare la stessa soluzione.

Effettivamente l'accordo tra spettri di riflessione calcolati per un prisma a $600nm$ di distanza dal film (fig. 2.8) sono in ottimo accordo con quanto ottenuto dalle relazioni di dispersione (fig. 2.9). In particolare, per uno spessore del film d'oro pari a $60nm$ i minimi di riflettività si ritrovano a $\lambda_1 = 624nm$ e a $\lambda_2 = 798nm$, coincidenti con le due soluzioni numeriche delle relazioni di dispersione. Per uno spessore maggiore ritroviamo le soluzioni delle relazioni di dispersione per la configurazione di Otto trovate nel paragrafo precedente: quello che accade fisicamente è che entrambi i modi plasmonici vengono eccitati con la stessa efficienza, e la sovrapposizione lineare degli stessi fa sì che per interferenza distruttiva sulla faccia inferiore del film il

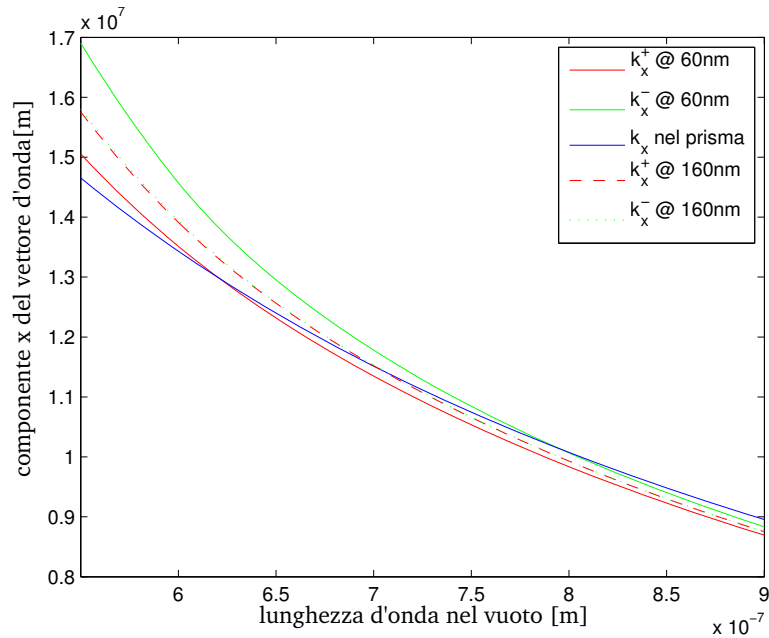


Figura 2.9: Film sottile: i minimi di riflettività coincidono con le condizioni di risonanza calcolate tramite le equazioni 2.19.

campo sia praticamente nullo.

In figura 2.10 si può vedere l'effetto di variazioni sulla parte reale ed immaginaria di $\epsilon_{Au}(\omega)$. Abbiamo imposto lo stesso tipo di variazioni utilizzate per il film spesso; come si può vedere, l'effetto è simile a quanto già osservato. L'unica differenza è che attribuendo il $\Delta\epsilon$ disperso correttamente e calcolato tramite le formule del modello riportate nel capitolo 1, il picco a lunghezza d'onda più elevata subisce un leggero red-shift, ad indicare che l'effetto di variazione della parte immaginaria prevale sulla variazione di riflettività dovuta alla parte reale. In entrambi i minimi si riduce la profondità ed è possibile osservare un allargamento della risonanza, non chiaramente visibile né nel caso di variazione solo reale né per una perturbazione solo sulla parte immaginaria. In generale, per un film sottile possiamo aspettarci che quanto ottenuto sia più vicino ad un risultato realistico che consideri l'origine della variazione della permittività dell'oro come dovuta all'assorbimento di un intensa radiazione elettromagnetica nel vicino infrarosso: la diffusione termica e la velocità dei portatori ad alte energie fanno sì che uno spessore di qualche decina di nm si possa considerare perturbato uniformemente, dopo i primi istanti dall'assorbimento della pompa.

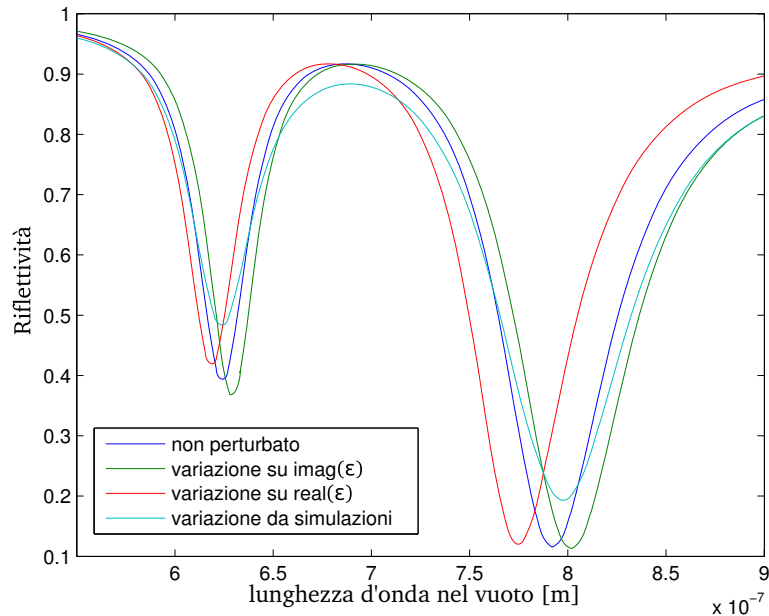


Figura 2.10: Modifiche nello spettro di riflettività di un film sottile, per una distanza tra prisma e film d'oro pari a 600nm e uno spessore metallico di 60nm dovute a variazioni della permittività del metallo.

2.4 Filo metallico a sezione ellittica

Un'altra geometria di interesse nel presente lavoro di tesi è rappresentata, in generale, da strutture filiformi. Si tratta della seconda grande tipologia di geometrie elementari bidimensionali, cioè invarianti lungo una direzione (in pratica un dominio metallico con elevatissimo rapporto d'aspetto, che presenti una sezione costante, circondato da un mezzo dielettrico).

Per ottenere una soluzione esatta del problema elettromagnetico dobbiamo limitarci a geometrie semplici: un caso affrontabile in due dimensioni è costituito da un dominio di forma circolare o più in generale ellittica. È noto (a partire dagli anni '70 del XX secolo [29] [30]) che tale struttura sostiene modi plasmonici nella forma di onde che propagano lungo l'asse del filo e che sono evanescenti sia nel metallo che nel dielettrico. Non tratteremo il problema di tali soluzioni. Per gli scopi del presente lavoro, risulta invece interessante studiare le proprietà di scattering di tale sistema, cioè risolvere il problema elettromagnetico di determinare il campo diffuso da un nanofilo metallico in presenza di un campo incidente assegnato. La teoria di Mie consente di affrontare in modo esatto tale problema elettromagnetico. Tuttavia, la teoria

di Mie è particolarmente complessa, ed esistono altri metodi analitici in grado di ricavare una soluzione approssimata per nanostrutture *otticamente piccole*.

Uno di questi metodi è la cosiddetta *teoria quasi-statica*, che illustriamo qui brevemente nei suoi aspetti fondativi. Indicando con d la distanza massima tra due punti appartenenti alla frontiera del dominio metallico, definiamo il parametro κ come

$$\kappa = \frac{\omega}{c}d \quad (2.20)$$

dove c è la velocità della luce nel vuoto. Tale parametro (adimensionale) rappresenta lo sfasamento massimo tra due punti della frontiera subito da un'onda elettromagnetica di pulsazione ω incidente sull'oggetto, ed in qualche modo fornirà una indicazione quantitativa circa la correttezza di assumere l'oggetto piccolo dal punto di vista ottico. Cercando soluzioni non banali del problema elettromagnetico, possiamo rigorosamente sviluppare i campi \mathbf{E}_j , \mathbf{H}_j in serie di potenze di κ :

$$\mathbf{E}_j = \mathbf{E}_j^{(0)} + \kappa\mathbf{E}_j^{(1)} + \kappa^2\mathbf{E}_j^{(2)} + \dots \quad (2.21)$$

$$\mathbf{H}_j = \mathbf{H}_j^{(0)} + \kappa\mathbf{H}_j^{(1)} + \kappa^2\mathbf{H}_j^{(2)} + \dots \quad (2.22)$$

Equivalentemente, gli autovalori del problema ω_l a cui si hanno soluzioni non banali, con l indice della risonanza, sono espandibili in serie di κ . Più convenientemente per la formulazione del problema si tende ad espandere in serie la permittività dielettrica:

$$\epsilon_j(\omega_l) = \epsilon_j^{(0)} + \kappa\epsilon_j^{(1)} + \kappa^2\epsilon_j^{(2)} + \dots \quad (2.23)$$

Definendo le grandezze $\mathbf{e}_j = \sqrt{\epsilon_0}\mathbf{E}_j$, $\mathbf{h}_j = \sqrt{\mu_0}\mathbf{H}_j$, $\nabla' = d\nabla$, possiamo riscrivere le equazioni di Maxwell in assenza di sorgenti evidenziando il parametro κ :

$$\nabla' \times \mathbf{e}_j = i\kappa\mathbf{h}_j \quad (2.24)$$

$$\nabla' \times \mathbf{h}_j = -i\kappa\epsilon_j\mathbf{e}_j \quad (2.25)$$

$$\nabla' \cdot \mathbf{e}_j = 0 \quad (2.26)$$

$$\nabla' \cdot \mathbf{h}_j = 0 \quad (2.27)$$

e le condizioni al contorno:

$$\hat{n} \times (\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2) = 0 \quad (2.28)$$

$$\hat{n} \times (\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2) = 0 \quad (2.29)$$

$$\hat{n} \cdot (\epsilon_1\mathbf{e}_1 - \epsilon_2\mathbf{e}_2) = 0 \quad (2.30)$$

$$\hat{n} \cdot (\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2) = 0. \quad (2.31)$$

Si noti che eguagliando i termini di pari ordine a primo e secondo membro nelle equazioni 2.24 e 2.25, si ha che all'ordine zero dell'approssimazione $\mathbf{h}_j^{(0)} = 0$ identicamente.

A questo punto è chiaro quanto la soluzione all'ordine 0 in κ sia molto più semplice da determinarsi che agli ordini successivi, divenendo elettrostatica. Possiamo riformulare il problema definendo il potenziale Ψ_j tale che

$$\frac{1}{\sqrt{\epsilon_0}} \mathbf{e}_j = \mathbf{E}_j = -\nabla \Psi \quad (2.32)$$

e si trova facilmente che le equazioni di Maxwell conducono all'equazione fondamentale dell'elettrostatica (in assenza di sorgenti), l'equazione di Laplace

$$\nabla \Psi_j = 0. \quad (2.33)$$

Detta Σ la frontiera tra dominio metallico e materiale dielettrico, avremo le condizioni al contorno

$$\Psi_1|_{\Sigma} = \Psi_2|_{\Sigma} \quad (2.34)$$

$$\epsilon_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial n} = \epsilon_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial n} \quad (2.35)$$

Proprio perché il problema si presenta identico al caso elettrostatico, tale regime approssimato è detto “quasi-statico”: si trascurano infatti le differenze di fase tra punti diversi del dominio. Le soluzioni così determinate sono in genere considerate valide per $d_{max} = 100nm$, sopra cui le discrepanze tra i risultati così ottenuti e i valori non approssimati diventano troppo elevate per essere trascurate.

Adottando questa teoria approssimata, possiamo andare a determinare le sezioni d'urto di scattering e di assorbimento per un filo di sezione ellittica. Il procedimento è abbastanza standard; si dovrà adottare un sistema di coordinate ellittiche (μ, θ) , definite dalla trasformazione

$$\begin{cases} x = c \cosh \mu \cos \theta \\ y = c \sinh \mu \sin \theta \end{cases} \quad (2.36)$$

Fissato un dato valore di μ o un dato valore di θ , le suddette equazioni definiscono nel piano cartesiano xy rispettivamente una ellissi o una iperbole con i fuochi sull'asse x separati della distanza $2c$. Più precisamente, fissato $\bar{\mu}$ si individua una ellissi di semiassi $a = c \cosh(\bar{\mu})$ e $b = c \sinh(\bar{\mu})$. Questo cambio di variabili consente di descrivere le condizioni al contorno in modo semplice per una struttura di sezione ellittica, scegliendo in modo appropriato il parametro c e il valore di $\bar{\mu}$ per individuare la frontiera Σ stessa.

È possibile a questo punto determinare la forma generale delle soluzioni per il potenziale $\Psi_j(\mu, \theta)$; imponendo le condizioni al contorno si ricavano i coefficienti moltiplicativi che descrivono il campo in ogni punto dello spazio. Per ottenere dal campo scatterato le sezioni d'urto di scattering e assorbimento, definite come

$$\sigma_a = \frac{P_{Abs}}{I_0} \quad (2.37)$$

$$\sigma_s = \frac{P_{Em}}{I_0}, \quad (2.38)$$

dove I_0 è l'intensità incidente, P_{Abs} è la potenza assorbita dal filo e P_{Em} è la potenza diffusa, è necessario risalire alla espressione del dipolo puntiforme equivalente indotto, responsabile dei processi di assorbimento e di diffusione, e da esso alla polarizzabilità α della nanostruttura. Non riportiamo i dettagli del calcolo, piuttosto standard anche se gravoso di molti passaggi analitici, rimandando il lettore a testi specializzati di teoria dello scattering come il testo di Bohren e Huffman [31]. Imponendo un campo incidente con vettore d'onda parallelo all'asse y e campo elettrico nel piano xy , si trovano così i risultati:

$$\alpha = \pi\epsilon_0 \frac{ab(a+b)(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{b\epsilon_1 + a\epsilon_2} \quad (2.39)$$

$$\sigma_a = \frac{k_2}{\epsilon_0} \Im(\alpha) \quad (2.40)$$

$$\sigma_s = \frac{k_2^3 |\alpha|^2}{3\pi\epsilon_0^2} \quad (2.41)$$

dove l'indice 1 e 2 si riferiscono rispettivamente al metallo e al dielettrico, a e b sono i semiassi della sezione ellittica del filo rispettivamente lungo l'asse x e lungo l'asse y e k_2 è il modulo del vettore d'onda all'interno del dielettrico. Per ottenere le stesse quantità nel caso di incidenza lungo l'asse x , sarà sufficiente scambiare i parametri a e b . Nel caso più generale di incidenza ad un angolo qualsiasi, si otterrebbe una espressione tensoriale per α ; le risonanze della struttura sono comunque date dalle espressioni da noi ricavate, ed incidendo con un angolo θ si andrà semplicemente ad eccitare con diversa efficienza il dipolo equivalente lungo x e quello lungo y .

Osservando l'espressione così ottenuta per α , si può notare come la posizione dei picchi di efficienza di assorbimento e di scattering siano determinati dal rapporto a/b , piuttosto che dal loro valore assoluto. Questa è una proprietà valida in generale nell'approssimazione quasi statica.

Riportiamo in figura 2.11 un confronto tra i risultati approssimati così ottenuti e delle simulazioni agli elementi finiti per un filo d'oro, in cui l'indice

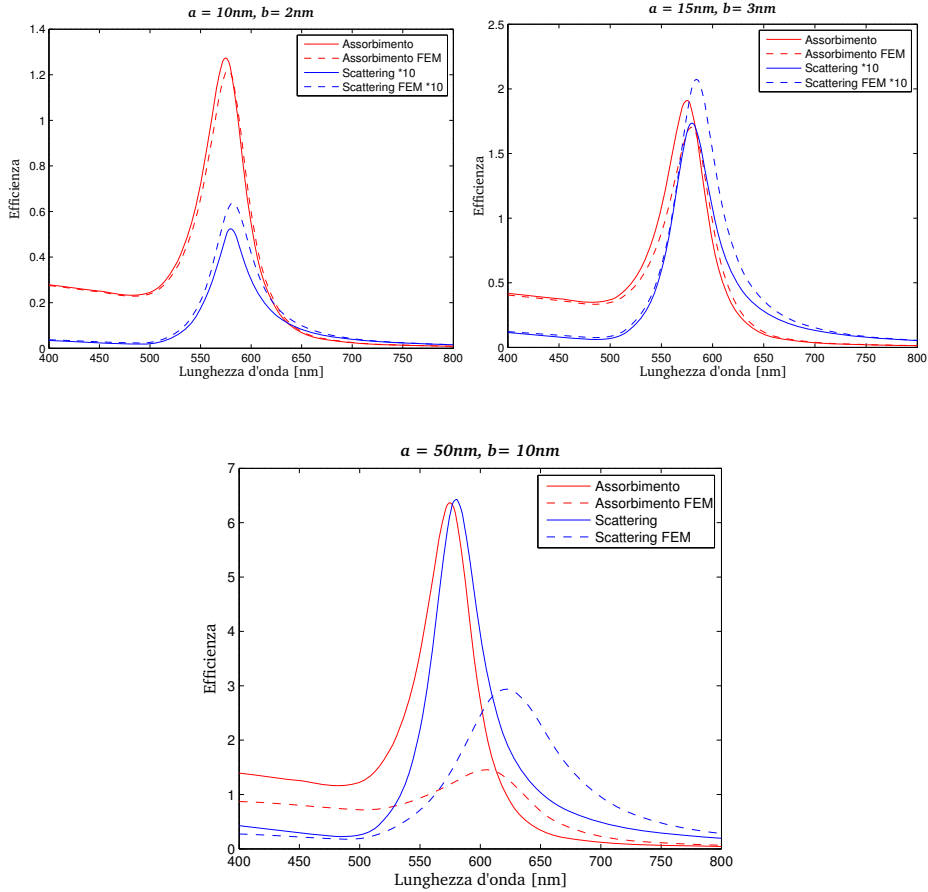


Figura 2.11: Fili a sezione ellittica di dimensioni diverse con rapporto d'aspetto 5 a 1: efficienze di assorbimento e di scattering calcolate con formula approssimata e con simulazioni agli elementi finiti.

di rifrazione del dielettrico è assunto pari a 1.22 e assumiamo un rapporto di aspetto $a/b = 5$. I valori riportati nei grafici sono dati in termini di efficienza, pari al rapporto tra le sezioni d'urto di scattering o assorbimento e la proiezione della sezione geometrica lungo la direzione ortogonale al vettore d'onda incidente, pari a $2a$ nel nostro caso. Come si può vedere i valori ottenuti sono in ottimo accordo per valori di a e b ridotti, ma già per $a = 50\text{nm}$ (che implica un parametro $\kappa = 2ak_0 = 1.12$ per la lunghezza d'onda di risonanza stimata) i risultati approssimati sono del tutto inadeguati a descrivere la soluzione del problema reale. Una buona indicazione sul fatto che la teoria applicata nel suo campo di validità è che l'efficienza di estinzione sia dominata dall'assorbimento.

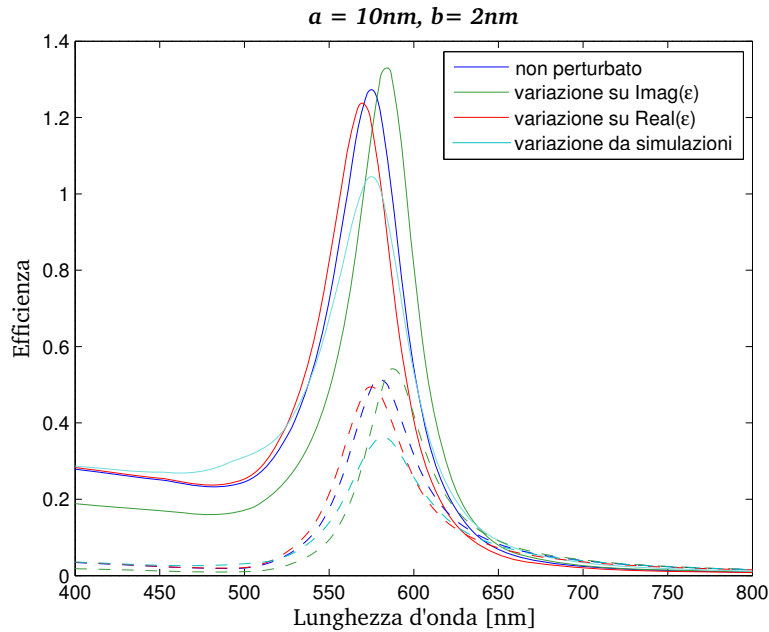


Figura 2.12: Filo a sezione ellittica: efficienze di assorbimento e di scattering calcolate con formula analitica, per vari valori di perturbazione $\Delta\epsilon_{Au}$.

Rimanendo pertanto nel campo di validità delle formule, possiamo stimare l'effetto della variazione della permittività dielettrica del metallo sulle efficienze di scattering ed assorbimento, in modo simile a quanto fatto per film otticamente spesso e film sottile. Adottando per questo confronto i valori $a = 10nm$, $b = 2nm$, geometria per la quale si ha un ottimo accordo tra simulazioni agli elementi finiti e formule analitiche, adottando le stesse perturbazioni su ϵ_{Au} utilizzate nei casi precedenti si ottengono i risultati visibili in figura 2.12. Come nelle figure precedenti, le curve a tratto continuo corrispondono ad efficienze di assorbimento, mentre curve tratteggiate ad efficienze di scattering; queste ultime sono moltiplicate per 10 per questioni grafiche.

Gli effetti sono analoghi a quanto accade nei casi precedenti; mentre variazioni arbitrarie su parte reale e parte immaginaria, imposte distintamente, causano entrambe uno shift nella risonanza con variazioni di efficienza di picco poco apprezzabili, il valore di perturbazione calcolato correttamente tramite i modelli prevede un forte allargamento dello spettro, con un deciso calo dei valori di picco sia per efficienza di assorbimento che per efficienza di scattering.

2.5 Risonanze di Fano in strutture plasmoniche accoppiate

Sotto l'etichetta di *Risonanze di Fano* viene raggruppata tutta una serie di fenomeni, la cui interpretazione può essere fatta risalire ad effetti interferenziali tra processi quantistici. La più completa descrizione teorica di tali meccanismi si deve ad Ugo Fano, con un celeberrimo articolo del 1961 [32] (uno dei lavori scientifici più citati in assoluto in Fisica). L'interesse originario di Fano per questi processi scaturì dallo studio di alcune anomalie nella forma di riga di assorbimento dei gas nobili (che presentano delle righe di assorbimento fortemente asimmetriche in corrispondenza dei livelli energetici di particolari stati, detti di autoionizzazione¹), di cui fornì per primo un'interpretazione teorica già in un lavoro del 1935 [33].

La teoria di Fano mise in evidenza alcune proprietà generalissime di tutti i processi che vedono una qualche interazione tra stati del continuo e stati discreti con energie comprese all'interno del continuo (detti stati BIC, *Bound States in the Continuum*). Come noto, gli stati non legati appartengono ad un continuo di energie, mentre per gli stati legati esiste un insieme discreto di livelli energetici ammessi.

La forma più semplice del modello di Fano considera ad esempio la seguente Hamiltoniana [34]:

$$H = C \sum_n (\phi_n \phi_{n-1}^* + \phi_n^* \phi_{n-1}) + E_F |\psi|^2 + V_F (\psi^* \phi_0 + \psi \phi_0^*) \quad (2.42)$$

dove l'asterisco indica l'operazione di complesso coniugato. Tale sistema è costituito da due sottosistemi. Il primo è un cristallo monodimensionale di siti (non meglio definiti, atomi, quantum dots, guide d'onda) accoppiati tra loro ai primi vicini, mediante tunneling, definito dal coefficiente C , e per i quali la probabilità di occupazione (dell' n -esimo sito) è definita dalle ampiezze complesse ϕ_n , con $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ indice del sito; tale sistema

¹Nello spettro di assorbimento di un atomo infatti sono visibili dei picchi molto stretti. Le frequenze di risonanza per tali picchi sono caratterizzate dal poter innescare due distinti meccanismi di interazione: il primo di ionizzazione diretta, in cui l'energia $\hbar\omega$ del fotone porta un elettrone dell'atomo oltre la soglia di energia per la ionizzazione, facendolo transire in uno stato non legato; il secondo di ionizzazione indiretta, ovvero dove la transizione iniziale, innescata dal fotone, porta l'elettrone in uno stato legato ma pur sempre al di sopra della soglia di ionizzazione; da qui l'elettrone può decadere e causare la ionizzazione di un secondo elettrone trasmettendogli la sua energia. Tali stati vengono detti auto-ionizzanti. In un sistema quantistico, la sovrapposizione di due possibili meccanismi degeneri in energia causa interferenza tra gli stessi; tale interferenza può essere costruttiva o anche distruttiva, andando quindi ad incrementare o a deprimere, finanche ad annullare la risposta del sistema.

ammette come noto un continuo di modi di Bloch (delocalizzati sull'intero cristallo) con relazione di dispersione $\omega_k = 2C \cos k$ ed energia corrispondente $E_k = \hbar\omega_k$. Il secondo sottosistema è un singolo sito isolato descritto dallo stato ψ , di energia E_F . Questi due sistemi sono interagenti con V_F costante di accoppiamento tra lo stato ψ e il sito della catena più vicino, ϕ_0 . Nel sistema complessivo, un'onda che propaga lungo il cristallo ha due modalità per attraversare la catena: potrà muoversi liberamente lungo la catena (come per il caso del cristallo isolato), oppure, in prossimità del sito, accoppiarsi allo stato localizzato di tale sito il quale potrà a sua volta decadere su modi propagativi del cristallo e dare origine a una nuova componente d'onda propagativa. Questi due distinti meccanismi possono interferire tra di loro e dare origine a fenomeni risonanti.

Dall'equazione 2.42 discendono direttamente le seguenti equazioni differenziali per l'evoluzione temporale delle ampiezze di probabilità:

$$\begin{cases} i\dot{\phi}_n &= C(\phi_{n-1} + \phi_{n+1}) + V_F\psi\delta_{n0} \\ i\dot{\psi} &= E_F\psi + V_F\phi_0 \end{cases} \quad (2.43)$$

ove δ_{n0} è il simbolo di Kronecker. Ricercando ora una forma della soluzione del tipo:

$$\phi_n(\tau) = A_n e^{-i\omega\tau}, \quad \psi(\tau) = B e^{-i\omega\tau} \quad (2.44)$$

è possibile trovare un insieme di equazioni algebriche per le ampiezze A_n e B :

$$\begin{aligned} \omega A_n &= C(A_{n-1} + A_{n+1}) + V_F B \delta_{n0}, \\ \omega B &= E_F B + V_F A_0. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Possiamo ora formulare un problema di scattering, imponendo le condizioni al contorno

$$A_n = \begin{cases} I e^{ikn} + r e^{-ikn} & n < 0 \\ t e^{ikn} & n > 0 \end{cases} \quad (2.46)$$

con I ampiezza dell'onda incidente, r ampiezza dell'onda riflessa e t ampiezza dell'onda trasmessa. Dalla soluzione delle precedenti equazioni si ricava la seguente espressione per il coefficiente di trasmissione $T = |t/I|^2$ [35]:

$$T = \frac{\alpha_k^2}{\alpha_k^2 + 1} \quad (2.47)$$

dove $\alpha_k = 2C \sin k(E_F - \omega_k)/V_F^2$. Da quest'ultima relazione si vede come uno stato BIC, che corrisponde alla condizione $|E_F| < 2C$, possa dar origine ad un fenomeno risonante molto particolare nel problema di scattering, cioè un'onda propagativa con energia $\omega_k = E_F$ non può essere trasmessa ($T = 0$).

La forma assunta da T è un caso particolare della forma di riga di Fano, esprimibile in generale come [36]

$$\sigma = \frac{(F\gamma + \omega - \omega_0)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \quad (2.48)$$

dove γ e ω_0 sono parametri che determinano posizione e larghezza della risonanza, mentre F è un parametro detto di asimmetria. Per $F = 0$ la curva presenta un minimo; negli altri casi, è presente sia un minimo (interferenza distruttiva) che un massimo (interferenza costruttiva). Il caso limite di $F \rightarrow \infty$ corrisponde ad avere il solo massimo.

Questa tipologia di fenomeni è di interesse nell'ambito del presente lavoro in quanto è possibile osservare meccanismi simili anche in strutture plasmoniche, facendo interagire elementi plasmonici distinti. Abbiamo visto infatti che le strutture metallo-dielettriche sono in grado di sostenere modi localizzati con spettri più o meno allargati (dalle perdite di assorbimento o di scattering). Quindi accostando tra loro strutture plasmoniche è possibile, sotto opportune condizioni (di risonanza energetica ad esempio, ma non solo) introdurre un accoppiamento elettromagnetico tra di esse, ed eventualmente concepire degli schemi di interazione che mimano il modello quantistico di Fano e Anderson in un contesto elettromagnetico del tutto classico. Anche se una analogia precisa con tale modello non è sempre stabilita, sotto la denominazione di interferenza di Fano e di risonanza di Fano vengono indicati dei processi di scattering o di assorbimento ottico in cui sono coinvolti almeno due nanostrutture, di cui una svolge il ruolo del continuo ed una svolge il ruolo del discreto del modello quantistico originario. Tali strutture vengono talvolta dette *bright* e *dark* rispettivamente. Ciò si deve al fatto che una nanostruttura plasmonica con uno spettro largo, che mima un sistema di un continuo di stati quindi, presenta un tale allargamento in virtù del fatto che si comporta come una buona antenna, cioè la sua risonanza plasmonica è allargata dalla perdite radiative. Tale struttura è eccitabile facilmente attraverso un campo elettromagnetico propagativo. Invece una struttura plasmonica con una risonanza stretta presenta un allargamento minimo (dovuto alle ineliminabili perdite ohmiche) in virtù del fatto che il quasi-modo associato a tale risonanza non può decadere in onde propagative. Tale struttura quindi non può essere eccitata su tale modo da un campo elettromagnetico propagativo.

A grandi linee quindi, possiamo dire che l'analogia con il sistema di Fano-Anderson in plasmonica si basa sul fatto che l'eccitazione della struttura *bright* e della struttura *dark* può essere descritta da equazioni accoppiate (per le ampiezze dei campi vicini delle nanostrutture interagenti) analoghe alle equazioni 2.45. La presenza di una risonanza di Fano verrà quindi a

manifestarsi nell'osservazione di righe spettrali anomale nello scattering del sistema plasmonico accoppiato, essendo tale scattering determinato quantitativamente dalla eccitazione o diseccitazione dello scatteratore e cioè della struttura *bright* del sistema.

Sfruttando questa analogia con il modello di Fano-Anderson è possibile quindi ingegnerizzare nuove tipologie di risonanze ottiche, con larghezze di riga assai più strette delle risonanze plasmoniche che si possono eccitare otticamente da strutture (naturalmente *bright*) singole, ma che conservano le proprietà di localizzazione e di innalzamento di campo proprie di tutte le risonanze plasmoniche [37].

Per la natura complessa dei fenomeni coinvolti, le strutture in grado di presentare risonanze di Fano in plasmonica non sono in genere trattabili analiticamente, anche se sono stati riportati in letteratura alcuni approcci semi-analitici in approssimazione quasi-statica, in cui i coefficienti di accoppiamento vengono determinati mediante integrali di sovrapposizione dalle soluzioni di campo vicino delle singole strutture. Tipicamente però lo studio e l'ottimizzazione di queste strutture è condotto con tecniche numeriche.

Nel presente lavoro, l'interesse per questo tipo di risonanze plasmoniche si deve al fatto che un risonanza più stretta può potenzialmente consentire un maggiore effetto di modulazione della risposta ottica in presenza di una variazione della funzione dielettrica del sistema. Tuttavia, non è banale concepire una geometria che consenta di prevedere se e quali siano effettivamente i miglioramenti delle prestazioni di modulazione ottica senza condurre una campagna di accurate simulazioni numeriche.

Una prima idea è quella di considerare una geometria che combini alcuni degli elementi plasmonici studiati nei paragrafi precedenti. Ad esempio, si potrebbe considerare come struttura *bright* un nanofilo metallico e come struttura *dark* una semplice interfaccia metallo-dielettrica (ossia un film metallico spesso). I due potrebbero essere accoppiati nel campo vicino ponendo il filo a breve distanza (inferiore alla lunghezza d'onda) dalla interfaccia metallo-dielettrica. Incidendo con un'onda piana monocromatica ad un dato angolo rispetto alla normale, se i modi delle due strutture plasmoniche in esame (supposte ancora isolate tra loro) presentano una sovrapposizione in energia, l'accoppiamento potrebbe dare origine ad un meccanismo interferenziale alla Fano: il campo incidente può essere diffuso direttamente dal filo, oppure il filo eccitato dal campo incidente può eccitare a sua volta il film, lanciando un modo SPP (come fa la nanopunta di un microscopio SNOM) il quale a sua volta può decadere nel modo *bright* del filo (che a sua volta genererà radiazione diffusa). Dunque il sistema *bright* può essere eccitato attraverso due meccanismi differenti che presentano una correlazione (fase) tra loro e che quindi possono interferire in modo costruttivo o distruttivo in corrispondenza

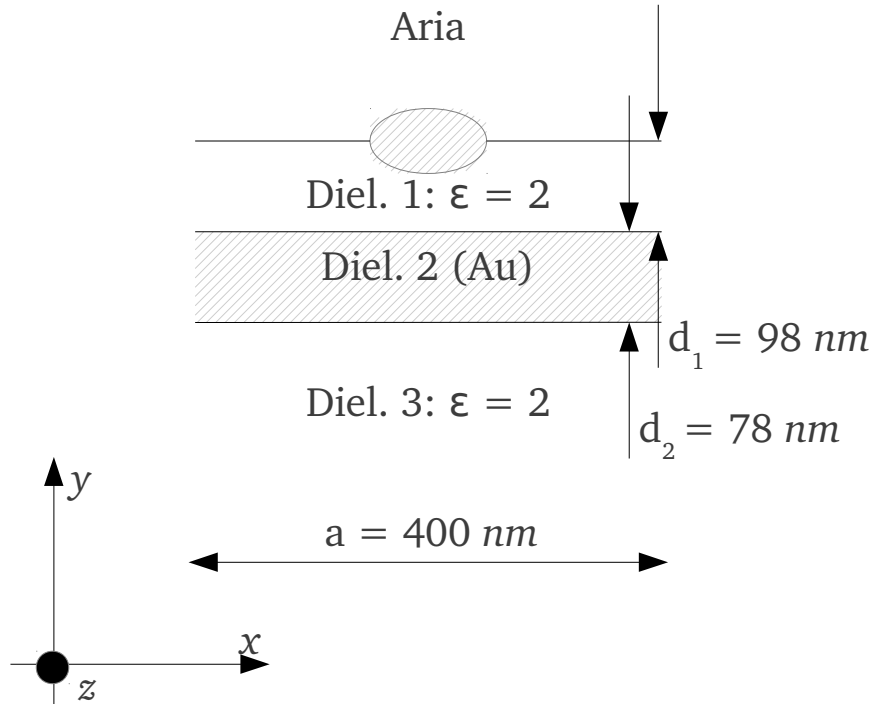


Figura 2.13: Struttura plasmonica che presenta una evidente risonanza di Fano (rappresentazione non in scala).

di lunghezze d'onda diverse del campo incidente. Ne seguirà che anche la riflettività del sistema complessivo presenterà un comportamento risonante, dominato appunto da una risonanza di Fano.

Una realizzazione del sistema così costituito è presentata in figura 2.13. Il filo a sezione ellittica presenta semiasse maggiore e minore rispettivamente pari a 60 nm e 7 nm ; lo studio della risposta ottica è stato fatto in regime di onda piana TM (campo magnetico diretto lungo l'asse z) ed angolo di incidenza pari a 42° rispetto all'asse y . Il sistema è stato reso periodico con periodicità pari a 400 nm , per simulare effettivamente una struttura bidimensionale estesa. Dalle simulazioni condotte, si è osservato come il comportamento del sistema periodico sia comunque dominato dalla risposta ottica della singola cella, a meno di eventuali effetti diffrattivi in campo lontano (certamente presenti), cioè non hanno luogo significativi accoppiamenti in campo vicino tra celle adiacenti. Ciò si deve al fatto che l'elemento *bright* è qui rappresentato non dal nanofilo ma dal nanofilo accoppiato alla prima interfaccia metallo dielettrica,

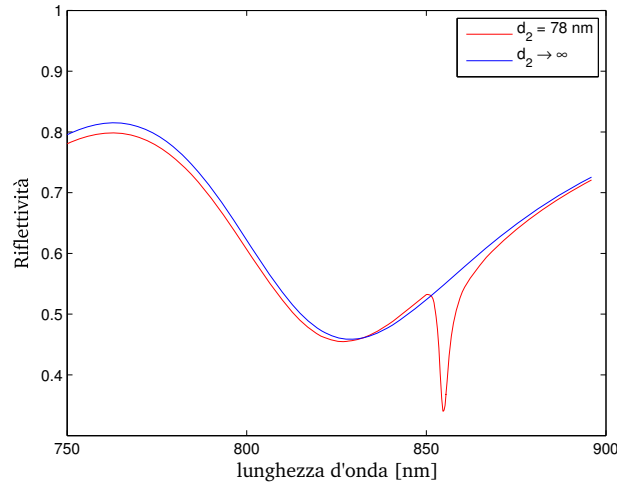


Figura 2.14: Riflettività presentata dalla struttura di fig. 2.13, per incidenza a 42° .

e tale struttura risulta avere una capacità di localizzazione spaziale dei campi vicini nel piano xy decisamente elevata. La scelta di utilizzare non il nanofilo ma appunto questa struttura lievemente più complessa per realizzare il sistema *bright*, si deve al fatto che nel corso del lavoro, come descritto nei capitoli successivi, al fine di separare spazialmente fascio di pompa e fascio di probe, abbiamo scelto di studiare strutture che lavorino in riflessione, e il solo nanofilo avrebbe comportato una trasparenza del sistema a lunghezza d'onda lontane dal picco plasmonico. Nella configurazione scelta invece il nanofilo scava una buca (per ciascuna delle proprie risonanze plasmoniche) nello spettro di riflettività pressoché piatto del film, come mostrato nella curva blu di figura 2.14. Ciò si deve al fatto che intorno alle risonanze del nanofilo, il sistema aumenta l'estinzione attraverso lo scattering e l'assorbimento plasmonici del nanofilo stesso. La struttura *dark* è invece rappresentata dall'interfaccia metallo-dielettrica inferiore, che supporta un modo SPP non direttamente eccitabile da un campo elettrico propagativo nel mezzo dielettrico superiore. Uno schema qualitativo delle due strutture *bright* e *dark* e dei rispettivi modi plasmonici in campo vicino è riportato in fig. 2.15 (pannelli di sinistra). Avvicinando tali strutture, cioè facendo sovrapporre spazialmente i loro modi, possiamo realizzare un accoppiamento tra di esse (fig. 2.15, pannello di destra).

Lo spettro di riflettività del sistema accoppiato è rappresentato dalla curva rossa di figura 2.14, e mostra la comparsa di una risonanza molto stretta e asimmetrica intorno agli 850 nm, con un minimo della riflettività a $\lambda_0 = 854.8\text{nm}$. Tale lunghezza d'onda risulta assai prossima alla lunghezza d'onda

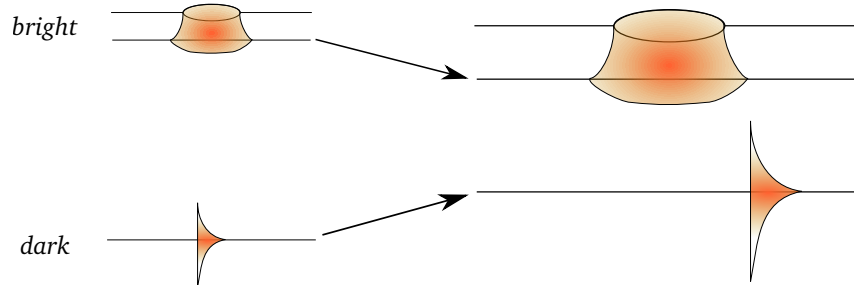


Figura 2.15: Raffigurazione schematica dei modi plasmonici interagenti.

del SPP dell'interfaccia metallo dielettrica inferiore calcolata dall'eq. 2.11 in corrispondenza del vettore d'onda k_x stabilito dalla radiazione monocromatica incidente. Si osserva inoltre come il valore di λ_0 cresca al crescere dell'angolo di incidenza, sempre in accordo con l'eq. 2.11, fino a scomparire quando λ_0 risulti non più sovrapposta spettralmente con la risonanza del filo (nel linguaggio quanto-meccanico potremmo dire che lo stato BIC cessa di essere *embedded* nel continuo e diviene uno stato BOC, *Bound state Outside the Continuum*). Possiamo concludere quindi che le proprietà ottiche del sistema in esame sono effettivamente dominate da una risonanza plasmonica di Fano.

Date le particolari proprietà di questa configurazione, essa è stata utilizzata come punto di partenza per alcune delle ottimizzazioni che seguiranno nel capitolo 4. Tuttavia è risultato che avere risonanze così strette non presenta particolari vantaggi per la modulazione di riflettività; la geometria che risulterà massimizzare le performance presenterà un comportamento ancora identificabile come una risonanza di Fano, ma meno selettiva in lunghezza d'onda.

Capitolo 3

Tecniche per la progettazione di nanostrutture metalliche e plasmoniche non-lineari

3.1 Scopi di progetto

Abbiamo visto come un impulso ottico intenso (pompa) possa modificare la permittività dielettrica di un metallo otticamente sottile. Un secondo impulso laser (sonda o probe) vedrà quindi una modificazione delle proprietà ottiche del metallo. Tale fenomeno può essere sfruttato per realizzare una modulazione tutta-ottica di un segnale luminoso. Scopo del presente capitolo è di individuare una metodologia che consenta di simulare in modo quantitativo la risposta ottica transiente di una struttura metallo-dielettrica eccitata da un laser impulsato. Più precisamente ci si prefigge:

(i) di definire una procedura numerica che sotto opportune ipotesi semplificative consenta di determinare quantitativamente l'evoluzione temporale della riflettività spettrale R (o della trasmittività spettrale T) di sistemi metallo-dielettrici bidimensionali sulla scala temporale di qualche ps e con risoluzioni di una decina di fs;

(ii) di implementare un algoritmo efficiente per l'ottimizzazione di tali strutture rispetto a parametri sia geometrici (spessori degli strati, raggi di curvatura di regioni nanostrutturate, ecc.) che costitutivi (costanti dielettriche, ecc.) al fine di massimizzarne le performance in termini di modulazione del segnale.

Spesso in questi casi si va a massimizzare, o a valutare semplicemente, il rapporto $\Delta R/R$; questo parametro è sicuramente indicativo della efficacia della modulazione in esame, ed è quindi di grande importanza per applicazioni

sensoristiche. Tuttavia si è scelto di puntare ad un altro obiettivo: se fossimo in grado con questo effetto di avere un ΔR abbastanza vicino all'unità, la struttura in esame avrebbe buone potenzialità per essere utilizzata come modulatore tutto-ottico per l'elaborazione logica di segnali.

Ottimisticamente abbiamo quindi deciso di massimizzare il valore assoluto della differenza di riflettività, cioè ΔR , esperita da un (debole) fascio di sonda in presenza o assenza di un fascio di pompa.

3.2 Strumenti software utilizzati e metodologia generale

I software utilizzati per le simulazioni sono:

- The MathWorks MATLAB 7.7.0, per l'integrazione delle equazioni differenziali del modello a tre temperature esteso, per il computo delle variazioni spettrali della funzione dielettrica del metallo, e per il calcolo della riflettività lineare delle strutture più semplici, per le quali è disponibile una soluzione analitica del problema elettromagnetico;
- COMSOL Multiphysics 3.5a, per il calcolo dell'assorbimento e della riflettività lineare delle strutture metallo-dielettriche più complesse, basato sul metodo numerico agli elementi finiti, che consente di risolvere problemi elettromagnetici integrando le equazioni di Maxwell in forma vettoriale, senza ipotesi semplificative (metodo cosiddetto *full-wave*, vedi Appendice C).

L'utilizzo di questi due software affiancati è comune, in quanto ricoprono necessità complementari; per questo motivo dagli sviluppatori di COMSOL è resa disponibile una modalità in cui il programma viene eseguito come plugin per MATLAB, consentendo una elevatissima integrazione tra i due strumenti. Tutte le funzioni di Comsol sono richiamabili come funzioni in Matlab, ed è quindi possibile creare *script* che automatizzino molte operazioni che altrimenti richiederebbero una continua interazione da parte dell'utente.

Tra le possibilità dello scripting, c'è quella di modificare la geometria del problema parametricamente: in questo modo, risulta possibile ottimizzare alcuni parametri come la distanza tra due elementi, un angolo di incidenza, il raggio di curvatura di un elemento nanostrutturato, etc. (una possibilità che è stata ampiamente sfruttata nel presente lavoro).

Inoltre, tutto il codice è stato ottimizzato per sfruttare l'esecuzione *multi-core* su piattaforma LINUX a 64 bit.

Per quanto riguarda la metodologia seguita, occorre notare innanzitutto che alla luce della complessità computazionale dei metodi agli elementi finiti (pur ripagata da una superiore accuratezza), un approccio completo al problema nel dominio del tempo risulterebbe impraticabile. Cioè il costo computazionale di integrare più volte (al variare dei parametri) le equazioni di Maxwell nel dominio del tempo per un problema bidimensionale in presenza di due sorgenti elettromagnetiche impulsate (con l'aggiunta di una relazione costitutiva molto complessa per introdurre la non linearità del metallo) è davvero proibitivo.

Tuttavia il problema, entro opportune ipotesi semplificative, si presta ad una segregazione secondo i quattro seguenti sotto-problemi:

(A) soluzione del problema elettromagnetico del calcolo dell'assorbimento (densità locale di energia assorbita per unità di volume, o riscaldamento resistivo) per la radiazione di pompa;

(B) soluzione dell'andamento temporale delle grandezze che caratterizzano lo stato del metallo dovuto all'assorbimento della radiazione di pompa ($T_e(t)$, $T_l(t)$ e $N(t)$);

(C) determinazione della perturbazione sulla $\epsilon(\lambda)$ del metallo, da esse determinato;

(D) soluzione del problema elettromagnetico del calcolo della riflettività per la radiazione di sonda.

Ciò è consentito a patto di poter determinare $T_e(t)$, $T_l(t)$ e $N(t)$ ad ogni istante senza conoscere il $\Delta\epsilon$ da essi determinato. Per fare ciò dobbiamo considerare un assorbimento lineare del fascio di pompa. Infatti, in caso contrario, dovremmo ricalcolare ad ogni istante di interazione l'effetto sulla permittività dielettrica determinato dalla porzione del fascio di pompa che è già stata assorbita dal materiale, ricalcolare la riflettività della geometria ed assumere il nuovo valore per l'assorbimento a tale istante. Vista anche la durata dell'impulso di pompa considerato in seguito, pari a $150fs$, appare lecito assumere che l'assorbimento della pompa risulti sostanzialmente lineare.

Un'ulteriore approssimazione fatta consiste nel trascurare ogni interazione tra elementi di volume adiacenti, come la diffusione dei portatori energetici eccitati dal fascio di pompa e la diffusione del calore una volta che questi saranno rilassati verso una distribuzione di tipo Fermi-Dirac. Questa è forse l'assunzione più forte, ma è funzionale al rendere gestibile il problema. È certamente buona per strutture metalliche molto sottili (paragonabili allo spessore pelle del metallo alla lunghezza d'onda considerata). Ogni elemento di volume sarà caratterizzato totalmente dalla densità di energia assorbita istante per istante, determinata dalla soluzione al problema (A).

Infine, poiché per quanto brevi gli impulsi ottici considerati contengono centinaia di cicli ottici, si è assunto di risolvere i problemi (A) e (D) introdu-

cendo come forzante non un campo impulsato ma un'onda continua. Questo aspetto ha consentito di semplificare notevolmente il computo dell'assorbimento e della risposta spettrale implementando il metodo agli elementi finiti nel dominio delle frequenze, con la frequenza portante dell'impulso come parametro del problema elettromagnetico in continua.

3.3 Procedura per il calcolo della risposta ottica transiente

Alla luce delle ipotesi descritte in precedenza, è possibile definire la seguente procedura per il calcolo della risposta ottica transiente di strutture metallo-dielettriche bidimensionali che implementa numericamente la soluzione ai quattro sotto-problemi (A)-(D) descritti nel paragrafo 4.2.

1. Simulazione agli elementi finiti (in COMSOL) della struttura in esame eccitata da un'onda elettromagnetica in continua alla lunghezza d'onda e all'angolo di incidenza della pompa, dove si determinano:

- assorbimento lineare del fascio di pompa;
- distribuzione spaziale del riscaldamento resistivo locale indotto dall'assorbimento della pompa, dato dalla variabile Comsol $Q_{av}(x, y)$ ¹

È importante notare che poiché consideriamo un assorbimento lineare della pompa, è sufficiente determinare $Q_{av}(x, y)$ per un solo valore della intensità di pompa incidente I_{ref} noto, ma scelto arbitrariamente, e salvare tale dato in un file per le elaborazioni successive. Infatti, per l'ipotesi di linearità dell'assorbimento, in ogni punto del metallo l'andamento temporale della densità di potenza assorbita seguirà esattamente quello dell'impulso di pompa incidente. Potremo quindi scrivere

$$P_a(x, y, t) = \frac{Q_{av}(x, y)}{I_{ref}} I(t) = \alpha(x, y) I(t) \quad (3.1)$$

ove $I(t)$ rappresenta l'intensità istantanea dell'impulso di pompa, dato, per un impulso gaussiano, dalla espressione

$$I(t) = I_0 \exp \left[-2 \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

¹Si trova che tale grandezza, nelle condizioni specifiche delle simulazioni numeriche da noi effettuate, risulta equivalente alla seguente espressione: $Q_{av}(x, y) = 0.5\omega\epsilon''_m(\omega)|E(x, y)|^2$, ove ω è la frequenza del campo elettromagnetico che induce il riscaldamento resistivo, che nel nostro caso è il campo di pompa, ϵ''_m è la parte immaginaria della funzione dielettrica in continua del metallo ed $E(x, y)$ è il campo totale all'interno del metallo.

con $\tau_0 = 150$ fs, e I_0 intensità di picco dell'impulso assegnata. Sarà quindi:

$$P_a(x, y, t) = \bar{P}_a(x, y) \exp \left[-2 \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^2 \right], \quad (3.3)$$

con $\bar{P}_a(x, y) = \alpha(x, y)I_0$. Altri parametri relativi all'impulso di pompa sono la lunghezza d'onda portante $\lambda_{pu} = 700nm$, e la banda spettrale $\delta\lambda_{pu} = 70nm$.

È da notare che per strutture costituite da semplici multilayer il coefficiente $\alpha(x, y)$ potrà essere determinato analiticamente, senza ricorrere alla soluzione numerica.

2. Risoluzione (in MATLAB) del modello a due temperature esteso dato dalle Eq. 1.17 per un elemento di volume di oro eccitato dalla densità di potenza assorbita locale $P_a(t) = \bar{P} \exp \left[-2 (t/\tau_0)^2 \right]$, per un set di set di valori di densità di potenza (di picco) assorbita per unità di volume \bar{P} , compresi nel range di valori di $\bar{P}_a(x, y)$ determinato al punto precedente. Più precisamente, i valori di \bar{P} per una intensità di pompa incidente $I_0 = 5 \times 10^7 W/m^2$ sono dati dal set $[\bar{P}_{min} : \Delta\bar{P} : \bar{P}_{max}]$, ove:

$$\begin{aligned} \bar{P}_{min} &= 1.35 \times 10^{19} W/m^3, \\ \bar{P}_{max} &= 2.05 \times 10^{21} W/m^3, \\ \Delta\bar{P} &= 6.77 \times 10^{19} W/m^3. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Le soluzioni determinate in corrispondenza di ciascun valore di \bar{P} , dette $T_e(t; \bar{P})$ e $T_l(t; \bar{P})$, vengono salvate su file per elaborazioni successive.

Impostando le condizioni iniziali come $T_l(t=0) = T_e(t=0) = T_0 = 300K$, siamo in grado di determinare la soluzione delle equazioni differenziali accoppiate 1.17, utilizzando la funzione di MATLAB `ode113` che implementa il metodo *multi-step* predittore-correttore di Adams Bashforth e Moulton [38]. Ad esempio, per $\bar{P} = 4.5 \times 10^{20} W/m^3$, riportiamo in figura 3.1 le soluzioni del modello a due temperature esteso. Si noti che con il livello di eccitazione considerato siamo sia ancora ben lontani dalla soglia di danneggiamento del materiale. Infatti, a fronte di una variazione di temperatura elettronica di picco pari a $1000K$, la variazione di temperatura reticolare risulta inferiore ai $40K$. Questo è dovuto alla grande discrepanza tra i valori di capacità termica elettronica e reticolare.

3. Computo (in MATLAB) delle variazioni subite dalla funzione dielettrica del metallo alla lunghezza d'onda di probe, a partire dalle soluzioni trovate al punto precedente, secondo il modello descritto nel capitolo 2.

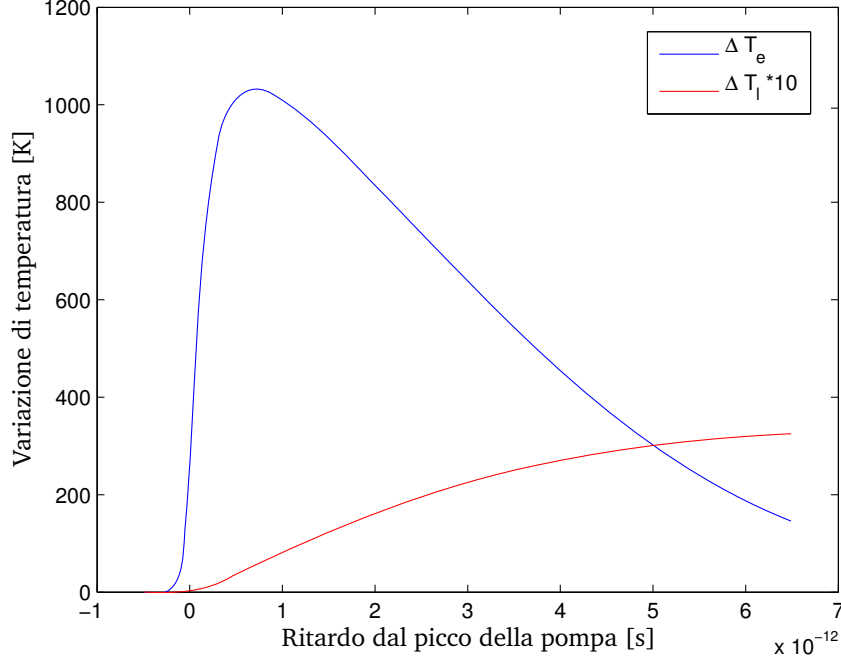


Figura 3.1: Andamento delle variazioni di temperatura per $\bar{P}_a = 4.5 \times 10^{20} \text{W/m}^3$.

Si determinano così le seguenti funzioni di due variabili (ritardo t tra pompa e probe e lunghezza d'onda di probe λ), parametrizzate da \bar{P} :

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon'(\lambda, t; \bar{P}) \\ \Delta\epsilon''(\lambda, t; \bar{P}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

rispettivamente per la variazione della parte reale e della parte immaginaria della permittività dell'oro.

Come descritto dettagliatamente nel capitolo 2, tali variazioni sono attribuite a due diversi tipi di transizioni, quelle intrabanda e quelle interbanda. Per quanto riguarda il primo tipo, la valutazione dell'espressione analitica data dall'equazione 1.27 è immediata, ed otteniamo allo stesso tempo sia la variazione sulla parte reale che sulla parte immaginaria per ogni istante. Per quanto riguarda i contributi da transizioni interbanda, abbiamo calcolato separatamente le variazioni dovute a popolazione termalizzata e non. Questo contributo è molto più complesso da calcolare rispetto alle transizioni intrabanda, in quanto richiede la risoluzione numerica di diversi integrali; inoltre, le formule illustrate precedentemente danno una espressione per la variazione sulla parte immaginaria di ϵ_{Au} , e per ottenere la parte reale è necessario applicare le relazioni di Kramers-Kronig, che presentano alcune criticità di

implementazione numerica, visto che la parte immaginaria della variazione di ϵ_{Au} è determinabile solo in un intervallo spettrale limitato. È possibile implementare in Matlab la trasformazione di Kramers-Kronig attraverso la trasformata di Hilbert (funzione matlab omonima `hilbert`). La relazione tra le definizioni delle due trasformate è approfondita in appendice A.

I valori così ottenuti per diversi valori di \bar{P} risultano estremamente regolari, anche se non perfettamente lineari.

Il *campionamento* della funzione complessa $\Delta\epsilon(\lambda, t; \bar{P})$ in lunghezza d'onda, è tra $\lambda_{min} = 400 \text{ nm}$ e $\lambda_{max} = 900 \text{ nm}$, con una risoluzione di 2.5 nm , mentre per quanto riguarda il campionamento temporale, l'asse dei tempi (ritardo tra pompa e probe) è stato suddiviso in intervalli non equispaziati, in quanto la popolazione elettronica non termalizzata ha dinamiche molto rapide che si esauriscono in pochi *ps*, mentre per seguire l'evoluzione dovuta alla parte termalizzata del sistema è sufficiente una risoluzione temporale meno spinta. Nel primo *ps* dall'interazione del fascio di pompa con il campione la risoluzione temporale è di $\sim 50 \text{ fs}$; a seguire, fino a 6.5 ps dall'interazione, la risoluzione diventa di $\sim 120 \text{ fs}$.

Per dare un'idea della complessità computazionale, il calcolo della funzione $\Delta\epsilon(\lambda, t; \bar{P})$ con il numero di punti dati dal range spettrale e dalla risoluzione temporale scelti richiede circa 4 ore di esecuzione su hardware del 2008 (cosa che potrebbe rendere molto onerosa l'ottimizzazione delle strutture, aspetto che approfondiremo nel prossimo paragrafo).

Nelle figure 3.2–3.4 sono presentati i risultati del computo di $\Delta\epsilon(\lambda, t; \bar{P})$ in un ampio range di valori per tutte le variabili in esame, \bar{P} , λ e t . Esaminandoli in dettaglio, si possono notare diverse *feature* interessanti.

In figura 3.2 abbiamo una sezione in λ per diversi valori di ritardo dal picco dell'impulso di pompa. \bar{P} ha valore fissato a $2.17 \times 10^{20} \text{ W/m}^3$, che come si può vedere comporta variazioni fino al 200% sulla parte immaginaria di ϵ , mentre sulla parte reale le variazioni percentuali risultano più modeste. Come si può notare, le variazioni più elevate sono nella regione dei 500 nm ; tuttavia in questa parte dello spettro l'assorbimento dovuto a transizioni interbanda risulta troppo elevato per poter utilizzare queste lunghezze d'onda. Tuttavia anche per λ più elevate si può notare una grossa variazione nella parte immaginaria, con un andamento temporale non banale. Questo è visibile in maggior dettaglio in fig. 3.3 che mostra una sezione temporale per $\lambda = 700 \text{ nm}$, lunghezza d'onda coincidente con quella di pompa, e che perciò sarà di particolare interesse in seguito. Si nota che per qualunque fluensa, il picco di variazione della parte immaginaria si ha subito al termine dell'assorbimento del fascio di pompa, a circa 120 fs dal picco di tale impulso; invece la parte reale ha un massimo di variazione a ritardi più lunghi, per circa 640 fs dal picco del fascio di eccitazione.

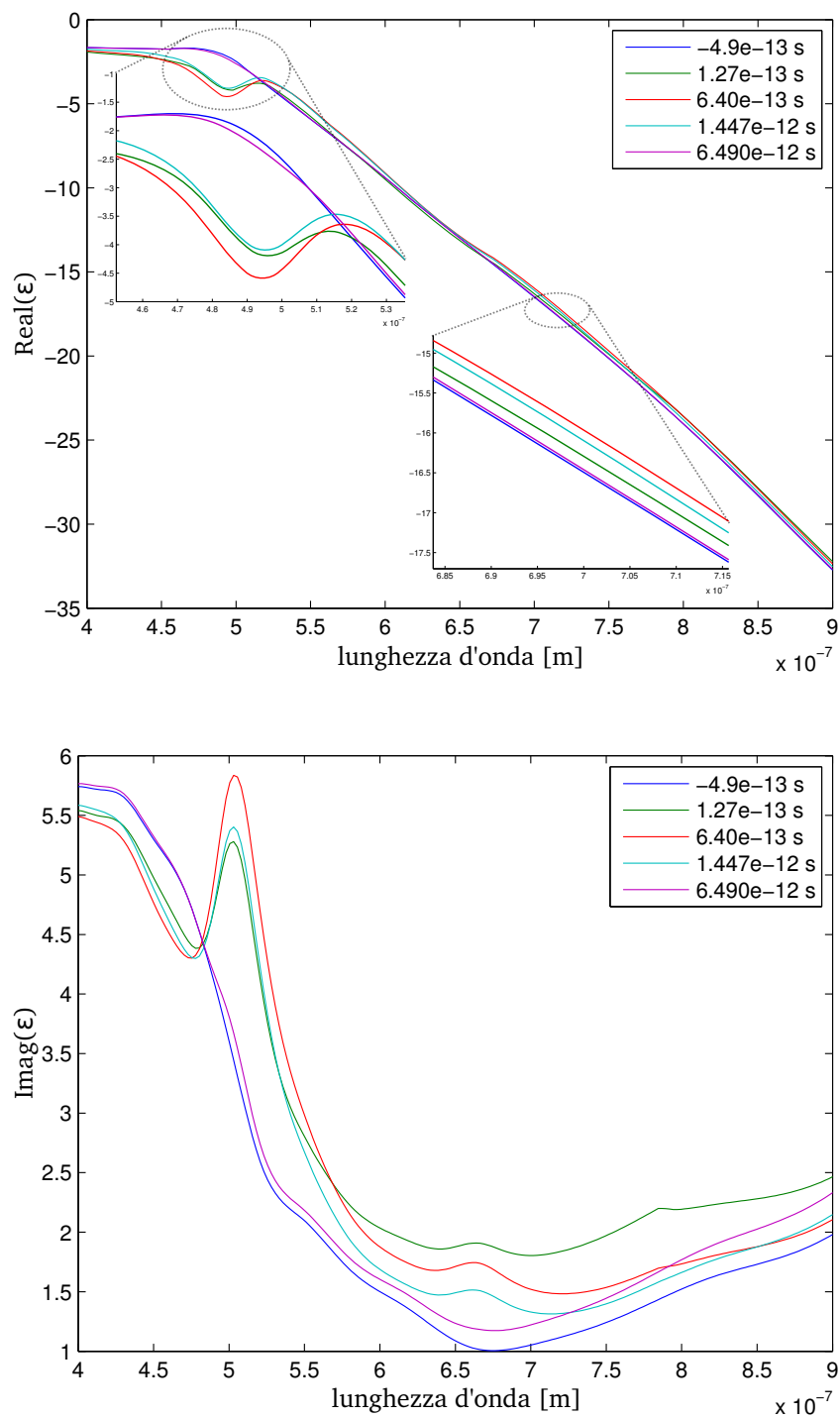


Figura 3.2: Sezione in λ dei risultati ottenuti, a diversi istanti di tempo e per $\bar{P} = 2.17 \times 10^{20} \frac{W}{m^3}$.

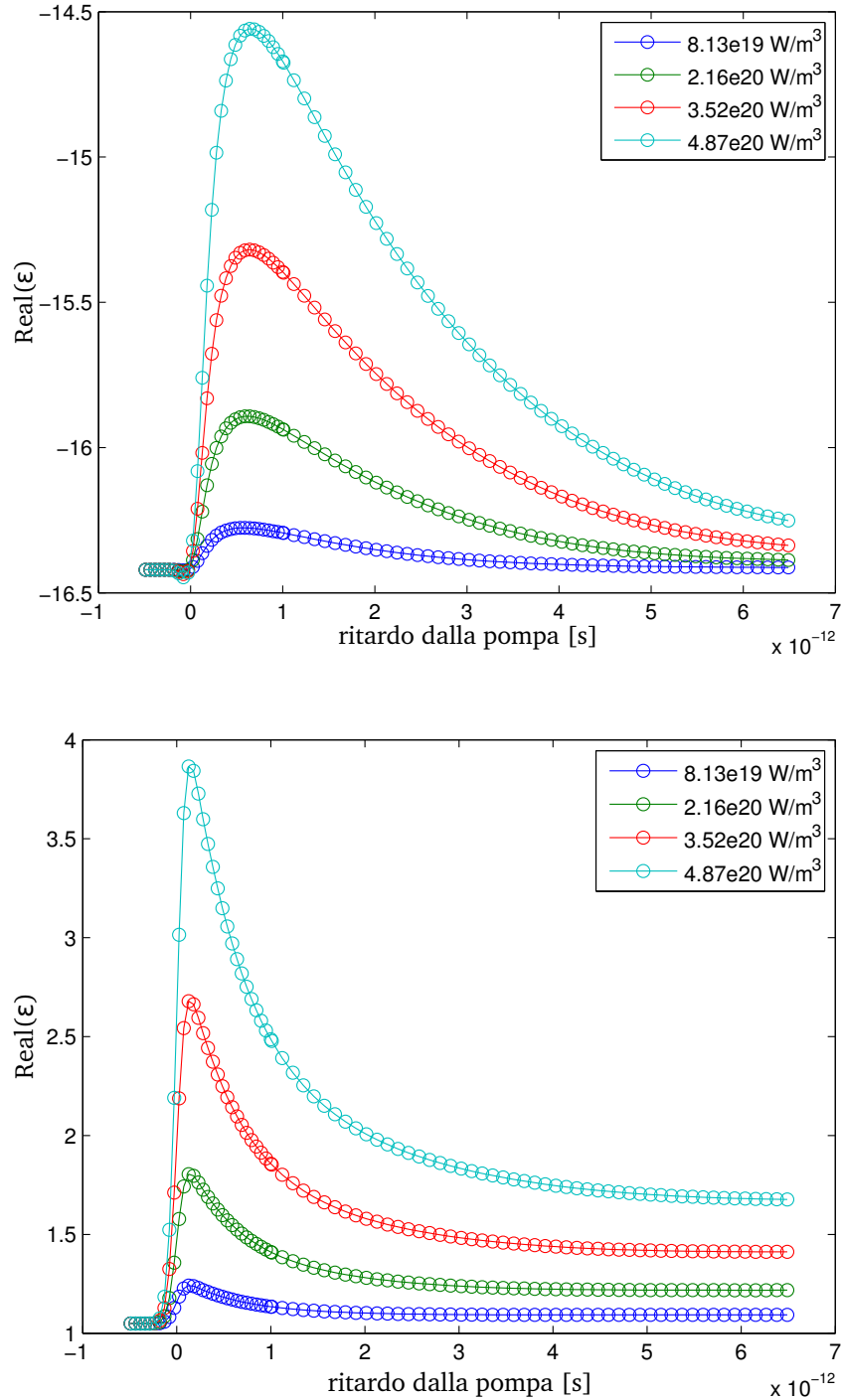


Figura 3.3: Sezione in t dei risultati ottenuti, a $\lambda = 700nm$ e per diversi valori di \bar{P} .

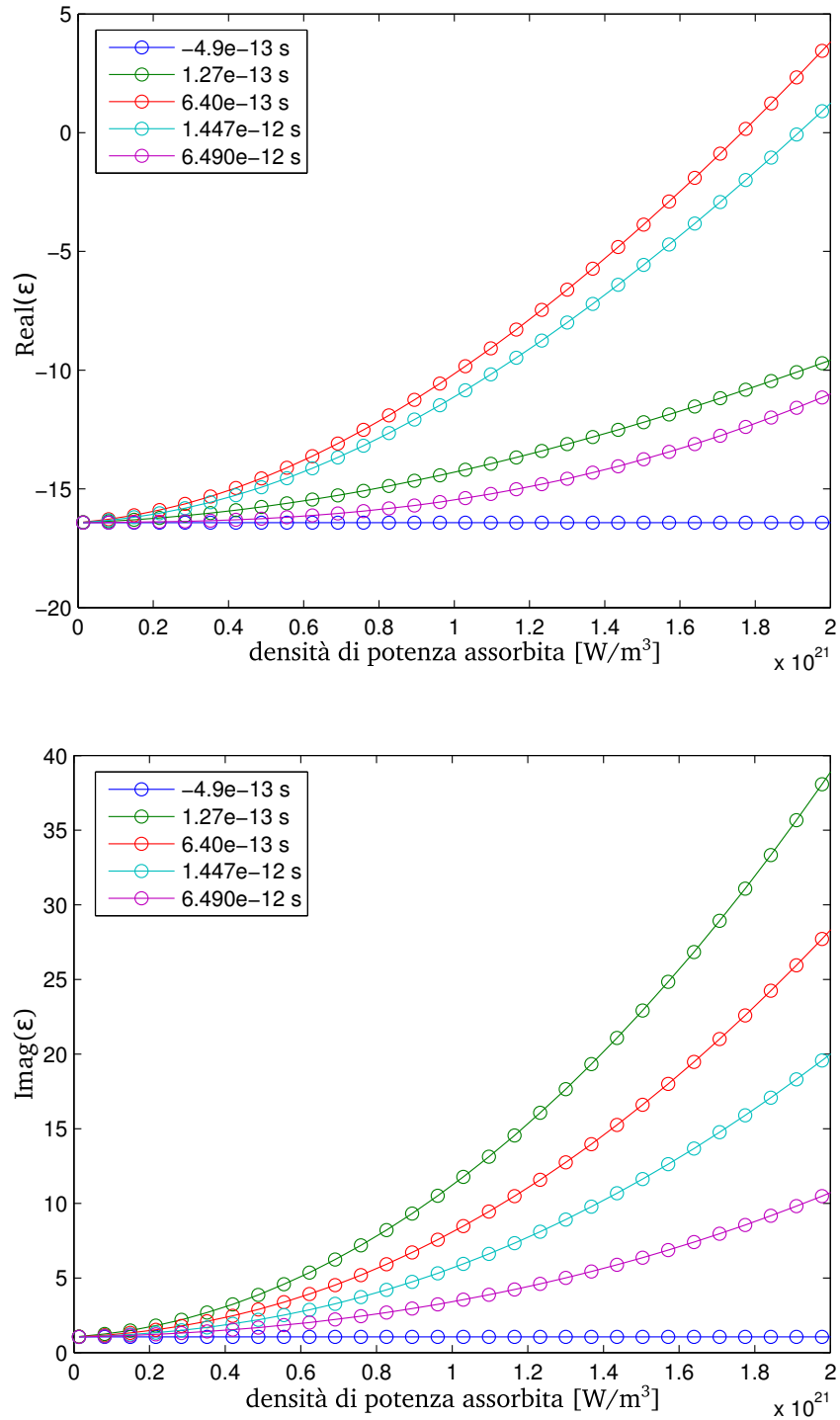


Figura 3.4: Sezione in \bar{P} dei risultati ottenuti, a $\lambda = 700nm$ e per diversi valori di t .

L'ultima sezione che reputiamo interessante da mostrare è riportata in figura 3.4. Vediamo qui delle sezioni di $\Delta\epsilon(\lambda, t; \bar{P})$ in funzione della densità di potenza assorbita, per diversi ritardi di tempo e per $\lambda = 700nm$. Le curve risultano molto regolari, ben approssimabili tramite interpolazione cubica tra i punti così calcolati; anche se effettivamente nelle simulazioni limiteremo l'intensità incidente in modo da non eccedere i $4.5 \times 10^{20} W/m^3$ assorbiti in ogni punto della struttura, e in questo intervallo cadono solo 6 punti, questi paiono sufficienti per determinare l'andamento con ottima approssimazione anche per gli altri valori di fluensa, tramite interpolazione.

4. Simulazione agli elementi finiti (in COMSOL) della struttura in esame eccitata da un'onda elettromagnetica in continua alla lunghezza d'onda e all'angolo di incidenza del probe, dove si determinano

- riflettività per il probe in assenza dell'eccitazione di pompa, cioè per una permittività dielettrica dell'oro $\epsilon_{Au}(\lambda)$ imperturbata;
- riflettività per il probe in presenza dell'eccitazione di pompa, cioè per una permittività dielettrica dell'oro $\epsilon_{Au}(\lambda) + \Delta\epsilon_{Au}(x, y, \lambda, t)$.

Si noti che la permittività dielettrica nel metallo è variabile con la posizione (x, y) all'interno della struttura. Ciò si deve al fatto che il carico termico dovuto all'eccitazione della pompa varia con la posizione. Tale dipendenza spaziale della funzione dielettrica è stata determinata interpolando le variabili $\Delta\epsilon'(\lambda, t; \bar{P})$ e $\Delta\epsilon''(\lambda, t; \bar{P})$ calcolate al punto precedente rispetto al campo $\bar{P}_a(x, y)$ determinato al punto 1. Per tale interpolazione è possibile utilizzare routine interne a comsol, come l'interpolazione *piecewise cubic*.

La soluzione numerica così determinata da COMSOL può essere espressa ad esempio in termini di riflettività spettrale della struttura:

$$R = R(\lambda, t). \quad (3.6)$$

3.4 Algoritmo di ottimizzazione

Una volta individuata, alla luce della procedura descritta nel paragrafo precedente, una famiglia di strutture con buone potenzialità, ossia elevato assorbimento della pompa, elevata modulazione della riflettività, si è effettuata una ottimizzazione tramite COMSOL e Matlab in modalità interfacciata, dei parametri geometrici e costitutivi di tale struttura volta a massimizzare una predefinita figura di merito (vedi Cap. 5).

L'algoritmo di ottimizzazione è basato sui metodi della procedura sopra indicata, ma per rendere più rapido l'approccio è stata introdotta una

importante semplificazione. Invece di risolvere il problema del calcolo dell'assorbimento della pompa (sotto-problema A), per caratterizzarne l'effetto sulla variazione della risposta ottica per il probe, abbiamo assunto una variazione assegnata *a priori* ed omogenea (indipendente da x e da y) per la funzione dielettrica dell'oro pari a $\Delta\epsilon_{Au}(\lambda) = \Delta\epsilon(\lambda, t = t_{peak}; \bar{P} = 1.5 \times 10^{20} W/m^3)$. Si noti che essa è determinata in corrispondenza di un valore di \bar{P} intermedio nell'intervallo di valori considerato dalla procedura descritta in precedenza. Inoltre tale $\Delta\epsilon$ è calcolato ad un istante di tempo preciso, che corrisponde al picco della variazione reale della funzione dielettrica, pari a $t_{peak} \simeq 120 fs$ (vedi Fig. 3.3). Tale ipotesi semplificativa non corrisponde ad una condizione realistica di eccitazione, ma consente di velocizzare notevolmente il calcolo numerico, evitando: (i) uno step di computazione numerica in Comsol per il problema della pompa; (ii) l'integrazione delle equazioni del modello a due temperature e conseguente computo della variazione della funzione dielettrica a diversi istanti di tempo; (iii) la parametrizzazione del problema Comsol rispetto alla variabile temporale. Queste semplificazioni consentono di liberare tempo di calcolo per la parametrizzazione della geometria, delle costanti dielettriche degli isolanti, e delle condizioni di incidenza dei campi (come descritto in dettaglio nel Cap. 5). Naturalmente l'ipotesi si basa sulla assunzione che la geometria ottima per ottenere il massimo di modulazione del segnale per questa variazione fittizia della permittività dielettrica coincida o sia molto prossima a quella che si otterrebbe considerando la variazione $\Delta\epsilon_{Au}(x, y, \lambda, t)$ che si avrebbe realmente nella struttura. Si tratta di una ipotesi forte che andrebbe approfondita. Andando ad ottimizzare la modulazione a tempi brevi, inoltre, si spera di ottenere un dispositivo utilizzabile a cadenze di pochi *ps*.

Una volta individuato il valore dei parametri ottimi, si è proceduto alla determinazione dell'intera evoluzione temporale della riflettività spettrale per la geometria ottimizzata, alle lunghezze d'onda di interesse, applicando senza approssimazioni i metodi della procedura del paragrafo precedente per risolvere tutti i sotto-problemi (A), (B), (C), e (D).

3.5 Aspetti implementativi delle simulazioni elettromagnetiche

La simulazione di strutture tramite il metodo degli elementi finiti consente di superare il limite dato dall'esistenza di una soluzione analitica per il problema considerato. Non si tratta dell'unica opzione esistente per ottenere risultati di tipo numerico, ma sicuramente è la metodologia che meglio si presta al

problema in esame. Approfondimenti su questo tema sono disponibili in appendice C.

Il programma COMSOL Multiphysics consente di effettuare simulazioni elettromagnetiche di una gran varietà di materiali, di geometrie, e di condizioni di eccitazione. Nel nostro caso, abbiamo considerato geometrie bidimensionali per mantenere i tempi di computazione ragionevoli: per risolvere il singolo problema elettromagnetico per una data lunghezza d'onda e una precisa geometria, nella maggior parte dei casi non sono necessari più di 60 secondi per hardware non eccessivamente performante; tuttavia nella fase di ottimizzazione sono state simulate diverse migliaia di varianti diverse della stessa struttura.

Per ottenere lo spettro di riflettività, trasmissione e assorbimento ottico di una struttura esistono sostanzialmente due diverse modalità di simulazione. La prima ricava come incognita, date condizioni al contorno come il profilo del campo magnetico lungo un confine, la soluzione del problema elettromagnetico in tutto lo spazio di simulazione; è detta modalità *total field* in quanto non distingue tra campo incidente e campo riflesso o trasmesso. La seconda è la modalità *scattered field*; in questo caso, si specifica la soluzione al problema elettromagnetico nell'intero dominio di integrazione ma in assenza di un dato elemento *scatteratore* (la struttura che si vuole simulare); l'incognita restituita dal programma sarà il campo scatterato dall'oggetto. In questo caso è dunque immediato distinguere tra onda incidente e riflessa; tuttavia, l'implementazione di questa modalità in Comsol è stata fatta considerando il caso di elementi *scatteratori* circondati da un mezzo omogeneo, identico in tutti i punti di confine del dominio di integrazione, e l'applicazione a casi diversi non è direttamente supportata (non è garantita l'accuratezza dei risultati ottenuti). In figura 3.5 sono riportati i risultati ottenuti dalla simulazione della medesima struttura nelle due modalità; come si può vedere, il campo scatterato è di più semplice lettura del campo totale, che sovrappone al modo plasmonico il campo incidente. Nonostante la convenienza di avere già a disposizione la soluzione per il campo riflesso o trasmesso, circondare le strutture considerate con un mezzo omogeneo esteso avrebbe causato un enorme costo computazionale, perdendo inoltre la possibilità di sfruttare periodicità o altre simmetrie della struttura. Per questo motivo abbiamo deciso di optare per la modalità *total field*.

Anche in tale modalità è possibile separare campo incidente da campo riflesso utilizzando un particolare accorgimento, di facile implementazione in Comsol, che abbiamo applicato in tutti i casi considerati. È possibile definire infatti più di una regione di simulazione, ciascuna non interagente con le altre a meno di particolari linee (o superfici in 3D) di confine tra le due regioni sulle quali è possibile definire delle particolari condizioni al contorno, dette "*identity pairs*". Esse di fatto sdoppiano la linea di confine in

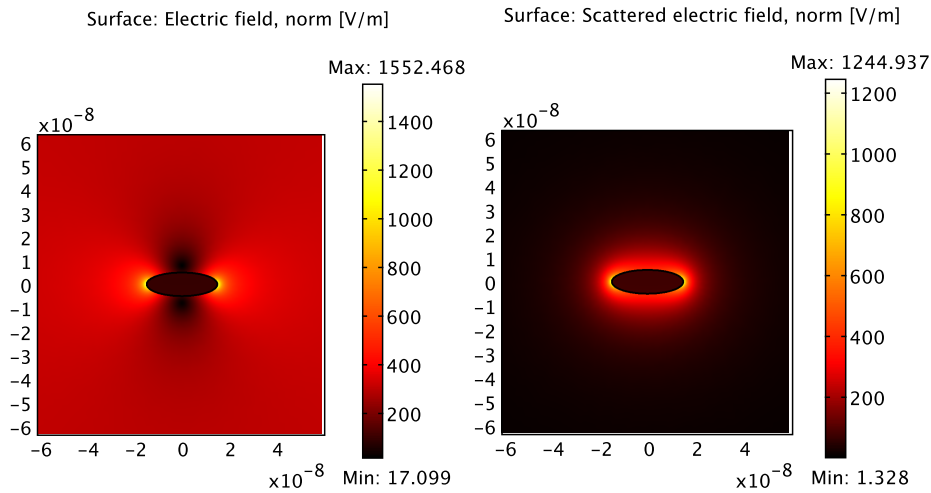


Figura 3.5: Risultati delle due differenti modalità di simulazione in Comsol Multiphysics: risoluzione in modalità *total field*, a sinistra, e in modalità *scattered field*, a destra.

due e consentono di imporre che il profilo di campo per uno dei due confini determinato dalla soluzione di una regione sia identico per l'altra regione, consentendo di propagare da una regione all'altra solo alcune componenti del campo totale. Infatti, applicando questa procedura ad una regione di confine considerato come sorgente della perturbazione, impostato ossia come "port" all'interno dell'interfaccia, si ottiene la propagazione nella seconda regione della sola componente riflessa: infatti il campo definito come entrante nella struttura ha un vettore d'onda diretto in senso opposto alla normale entrante nella seconda regione attraverso la *identity pair* e non propaga quindi all'interno di tale spazio. Si ha così a disposizione tutta una zona in cui l'unico campo elettromagnetico presente è costituito dalla componente riflessa, su cui quindi è immediato andare ad effettuare operazioni come il calcolo dell'intensità associata.

3.6 Criteri di confronto tra strutture

Tra i parametri di merito individuabili per un dispositivo, possiamo elencare:

- livello di assorbimento del fascio di pompa: un assorbimento vicino al 100% consente una maggiore efficienza nella perturbazione del materiale. Possiamo anche valutare la *stabilità* nel tempo con cui il livello di assorbimento viene mantenuto, nel caso di impulsi di pompa consecutivi

e ravvicinati: nel caso di applicazioni pratiche, si tratta di un criterio possibilmente limitante per la frequenza massima a cui il dispositivo andrà ad operare;

- distinguibilità tra fascio di pompa e fascio di probe: assumendo fascio di pompa e fascio di probe spettralmente identici, requisito per una applicazione di tipo transistor ottico, la radiazione in uscita dovrà essere separata o temporalmente o spazialmente tra pump e probe, per evitare effetti spuri;
- grado di modulazione di riflettività per il probe;
- complessità di realizzazione: a parità di performance, è chiaro che sarà da preferire il dispositivo più semplice da realizzare; nel caso in cui un dispositivo più complesso presenti dei vantaggi applicativi, bisognerà valutare un compromesso costi/benefici.

Il parametro principe, ossia la differenza di riflettività per il probe ΔR , andrà valutato attentamente quando si vada a comparare strutture differenti.

Un primo modo per il confronto è mantenere l'intensità incidente costante tra i diversi dispositivi; con questa modalità la modulazione di riflettività è di per sé sufficiente come stima dell'efficienza, in quanto comprende le conseguenze di un minore assorbimento del fascio di pompa o della localizzazione dell'assorbimento in regioni non rilevanti per l'interazione con il fascio di probe.

Le perdite dovute a riflessione, trasmissione ed assorbimenti mal localizzati sono però facilmente compensabili incidendo con un fascio di pompa più intenso. Se non si è interessati ad una applicazione in cui l'efficienza energetica è un parametro chiave, una seconda modalità di confronto può essere quindi rilevante, dove ad essere mantenuta costante tra le strutture è la densità di energia assorbita nella zona di interazione con il probe. In qualche modo quanto ottenuto sarà indicativo delle massime performance ottenibili dal dispositivo, senza badare all'efficienza.

Nel capitolo seguente, che illustra i risultati dello studio effettuato su due strutture diverse, verranno considerate entrambe le modalità di confronto.

Capitolo 4

Simulazione numerica ed ottimizzazione di dispositivi metallo-dielettrici non-lineari

4.1 Dispositivo 1: Multi-strato metallo-dielettrico

4.1.1 Struttura di partenza

La prima struttura che andiamo ad esaminare è molto semplice. Si tratta di un dispositivo multi-strato in cui uno degli elementi sovrapposti è costituito da un film d'oro. L'idea di progetto è avere meccanismi di interazione distinti per il fascio di pompa e per quello di probe: questo consente di andare ad ottimizzare indipendentemente l'assorbimento dell'impulso di eccitazione e la modulazione di riflettività per il segnale.

In figura 4.1 è riportato uno schema della struttura non quotato; gli spessori dei vari strati, assieme ad altri parametri liberi che saranno elencati, verranno determinati dalla procedura di ottimizzazione. Il pensiero dietro questa impostazione è di eccitare tramite l'impulso di pompa un SPP nella configurazione di Kretschmann, mentre il probe interagirà con l'oro eccitando un SPP nella configurazione di Otto. Queste sono però solo considerazioni preliminari, e durante il processo di ottimizzazione sono state studiate diverse configurazioni in cui l'interazione avviene diversamente, ad esempio con incidenza al di sotto dell'angolo critico necessario per l'eccitazione di SPP, in cui si possono osservare effetti interferenziali.

Uno dei vantaggi della struttura, oltre alla sua semplicità realizzativa, è la facilità di implementazione per le simulazioni. La sola presenza di interfacce

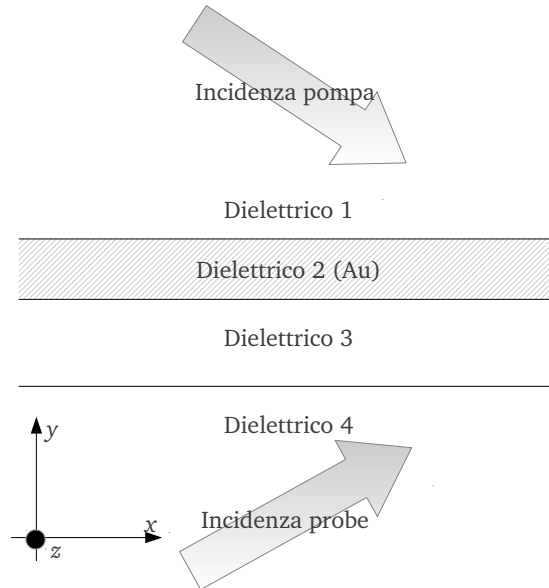


Figura 4.1: Rappresentazione schematica della prima struttura presa in esame.

planari tra i vari materiali è un caso semplice, in cui è possibile trovare forme analitiche per i valori di riflettività e trasmittività; è quindi possibile in breve tempo esaminare un enorme numero di strutture con parametri di progettazione differenti, mentre in casi più complessi la complessità computazionale può costringere a limitare il numero dei parametri liberi per rendere gestibili i tempi di esecuzione.

4.1.2 Ottimizzazione

Come già affermato, questo tipo di struttura si presta ad una trattazione di tipo analitico, all'interno di alcune approssimazioni. I coefficienti in campo di riflessione e trasmissione da una singola interfaccia tra due mezzi, indicati dagli indici 1 e 2 rispettivamente, sono dati dalle equazioni di Fresnel per luce polarizzata p [39]

$$r_{p12} = \frac{\epsilon_2 k_{y1} - \epsilon_1 k_{y2}}{\epsilon_2 k_{y1} + \epsilon_1 k_{y2}} \quad (4.1)$$

$$t_{p12} = 2 \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}} \frac{\epsilon_2 k_{y1}}{\epsilon_2 k_{y1} + \epsilon_1 k_{y2}}, \quad (4.2)$$

ove

$$k_x^2 + k_{y_i}^2 = \epsilon_i \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \quad (4.3)$$

$$k_x = \sqrt{\epsilon_i} \left(\frac{\omega}{c} \right) \sin(\theta_i), \quad (4.4)$$

con θ_1, θ_2 gli angoli di incidenza e di rifrazione rispettivamente.

Se passiamo a considerare un film dielettrico contenuto tra due dielettrici differenti, abbiamo l'interazione con entrambe le interfacce; il valore dei coefficienti di riflessione e trasmissione, come ricavato in appendice B, diventa:

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{i2\alpha}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i2\alpha}} \quad (4.5)$$

$$t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\alpha}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i2\alpha}} \quad (4.6)$$

dove $\alpha = k_{y_2}d_2$ è lo sfasamento nello strato intermedio. Passando al caso della struttura di fig. 4.1, si trova:

$$r_{1234} = r_{123} + \frac{t_{123}t_{321}r_{34}e^{2i\varphi}}{1 - r_{321}r_{34}e^{2i\varphi}} \quad (4.7)$$

$$t_{1234} = \frac{t_{123}t_{34}e^{i\varphi}}{1 - r_{321}r_{34}e^{2i\varphi}} \quad (4.8)$$

dove $\varphi = k_{y_3}d_3$ è lo sfasamento nel terzo strato.

Quest'ultima relazione è sufficiente per caratterizzare il nostro dispositivo per quanto ci interessa. Bisogna tenere presente che la validità di queste formule si limita a strati isotropi nel volume; l'eccitazione causata dall'impulso di pompa all'interno del volume d'oro, per spessori di qualche decina di nanometri, andrebbe considerata non uniforme. L'approccio seguito è stato quindi di massimizzare la variazione di riflettività del segnale per una perturbazione arbitraria ed uniforme nel volume, per poi studiare cosa accade nella struttura così determinata andando a considerare una perturbazione variabile punto per punto.

Per andare a valutare quale sia la struttura migliore all'interno del range di variabilità dei parametri, riportati in tabella 4.1, bisogna innanzitutto definire una valutazione di merito. Questa scelta contiene una certa arbitrarietà, e dovrebbe essere adattata in base al tipo di applicazione che si ha in mente. Nel nostro caso, è stata definita come:

$$M = (1 - R_{pump}) + 10|\Delta R_{probe}| \quad (4.9)$$

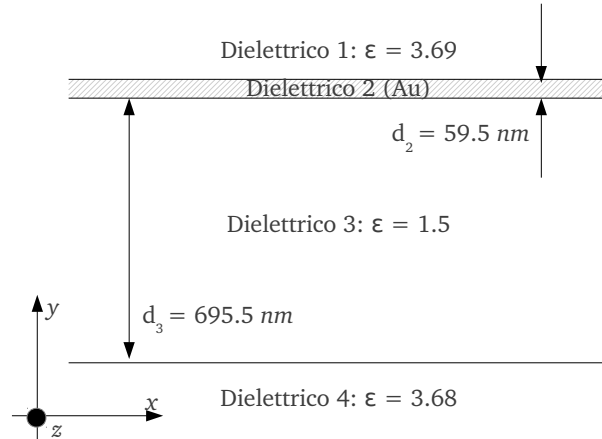


Figura 4.2: Dispositivo 1: rappresentazione del risultato del processo di ottimizzazione; si nota la vicinanza tra i valori di ϵ_1 e ϵ_4 , per cui anche l'incidenza del fascio di pompa risulta a 42° di inclinazione dall'asse y .

In questo modo diamo la stessa importanza a un buon assorbimento dell'impulso di perturbazione e al valore di modulazione per il probe, che per il valore assegnato a $\Delta\epsilon_{Au}$ è dell'ordine del 10%.

La perturbazione della permittività dielettrica assegnata è ottenuta da simulazioni di assorbimento, con fluensa di picco tale da non superare quello che viene considerato il limite massimo di validità della teoria: si tratta del valore per cui la variazione massima sulla parte immaginaria è pari al 50% del valore assunto inizialmente. Nel massimizzare la modulazione si è assunto proprio questo $\Delta\epsilon_{Au}$ uniforme nel volume.

Per la ricerca dei massimi assunti dal parametro di merito all'interno del range considerato, è stata utilizzata l'apposita funzione `fmincon` di MATLAB, con algoritmo di ricerca Interior Point. Questo tipo di ricerca prende un punto di partenza e restituisce il minimo locale più vicino; essendo interessati al massimo assoluto del parametro M (o equivalentemente al minimo assoluto di $-M$), è stato effettuato un sampling del dominio di ricerca per ottenere i vari punti di partenza da passare a `fmincon`. Il valore restituito viene di volta in volta confrontato con il risultato migliore ottenuto fino a quel momento.

Grandezza e valore/ range assunto	Motivazioni
Lunghezza d'onda centrale: 700 nm	Nelle vicinanze della transizione interbanda situata intorno al punto X, dove la modulazione della parte immaginaria di ϵ_{Au} è massima; ma comunque non sufficiente a innescare transizioni interbanda.
$\epsilon_3 = 1.5$	Valore in grado di sostenere SPP all'interfaccia con Au, da altre simulazioni effettuate.
Angolo di incidenza del probe, nel mezzo 4: 42°	Scelta arbitraria, il valore di ϵ_4 determina quale sia il k_x assunto nella struttura (invariante per simmetria in ogni strato)
Angolo di incidenza della pompa, nel mezzo 1: funzione di ϵ_1 , in modo da avere lo stesso k_x del probe	Vorremmo eccitare con la pompa lo stesso modo plasmonico eccitato dal probe, per avere massima sovrapposizione tra volume eccitato e volume di interazione.
ϵ_1, ϵ_4 : 2 ÷ 9 (Variabili indipendenti)	Valori liberi considerati in un range che può essere ricoperto con i principali materiali dielettrici
Spessore dell'oro d_2 : 20 ÷ 120nm	Per spessori troppo bassi la modulazione di riflettività si riduce; per valori troppo elevati diventa impossibile eccitare SPP nella configurazione di Kretschmann
Spessore del dielettrico d_3 : 300 ÷ 800nm	Per valori più elevati, il fascio di probe non risente della presenza dell'oro; per valori minori, il dielettrico 4 diventa un canale di perdita per il fascio di pompa.

Tabella 4.1: Valori o range assunti per le grandezze fisiche nella simulazione del primo dispositivo e relative motivazioni.

4.1.3 Risultati finali

All'interno delle ipotesi fatte, e con i criteri di valutazione esposti, la struttura che presenta le caratteristiche migliori rispecchia quanto ci aspettavamo: il valore trovato per ϵ_1 e ϵ_4 sono tali per cui l'incidenza del probe è sopra l'angolo critico, e sia fascio di pompa che fascio di probe eccitano lo stesso modo plasmonico.

Come accennato in tabella 4.1, la determinazione delle grandezze geometriche della struttura consiste principalmente nel trovare il migliore compromesso. Spessori elevati del film d'oro portano ad una modulazione della riflettività più elevata, almeno nella nostra approssimazione di perturbazione uniforme; ma l'eccitazione in configurazione di Kretschmann diventa sempre meno efficiente. La parte inferiore d'altro canto, disposta nella configurazione di Otto, richiede un giusto bilanciamento tra accoppiamento dell'onda evanescente con il plasmone di superficie e perdite radiative successive all'eccitazione, presenti anche per la pompa.

In figura 4.2 è riportato uno schema quotato della struttura finale. Come si può notare, lo spessore del film d'oro è di $59.5nm$, un valore per cui il considerare una eccitazione uniforme in ogni punto non è più una buona approssimazione. Procediamo quindi ora con la caratterizzazione tramite Comsol Multiphysics, in cui ogni punto all'interno del film assume un diverso valore di ϵ_{Au} in funzione della variabile interna $Q_{av,r,f}(x,y)$, corrispondente al riscaldamento resistivo determinato dall'assorbimento lineare della pompa.

Abbiamo esplorato le proprietà lineari della struttura per valori di λ_0 compresi tra 600 e $900nm$, per comprendere meglio quali siano i fenomeni presenti; il calcolo delle proprietà transienti dovute all'assorbimento del probe è stato effettuato unicamente per alcune sezioni di interesse. L'andamento temporale è calcolato a $700nm$, lunghezza d'onda della portante del fascio di pompa; più ad altre due lunghezze d'onda nelle vicinanze, 694 e $709nm$, per avere un'idea della distorsione spettrale che subirà la parte riflessa del fascio di probe. L'andamento completo in lunghezza d'onda da 600 a $900nm$ è presentato per determinati ritardi di particolare interesse:

- l'istante di maggior perturbazione sulla parte immaginaria di ϵ ($127fs$ dal picco della pompa);
- l'istante di maggior perturbazione sulla parte reale di ϵ ($650fs$ dal picco della pompa);
- due istanti successivi, $1.48ps$ e $6.5ps$, per visualizzare la successiva evoluzione.

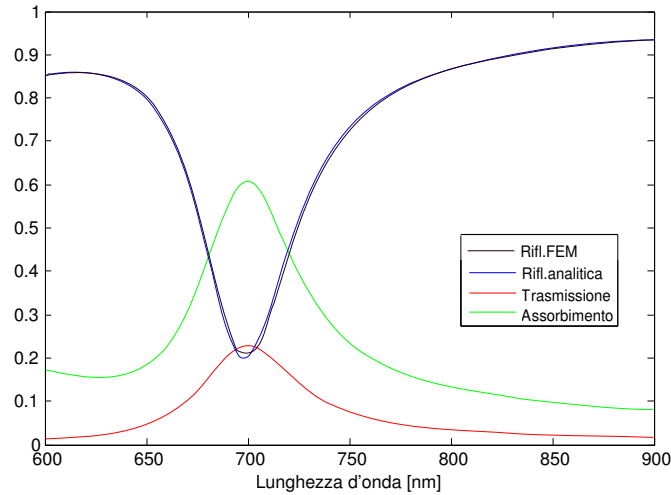


Figura 4.3: Dispositivo 1: riflettività, trasmissione ed assorbimento del fascio di pompa.

Ci limitiamo a queste sezioni invece di calcolare una intera mappa, in quanto si tratta di un procedimento computazionalmente molto pesante; gli andamenti qui presentati dovrebbero essere in grado di caratterizzare del tutto le proprietà non lineari della struttura.

Caratterizzazione lineare

La riflettività spettrale R del fascio di pompa è riportata in figura 4.3. A titolo di confronto, sono riportati i valori ottenuti tramite simulazione agli elementi finiti e i risultati della formula analitica; le due curve sono in ottimo accordo, e le discrepanze, inferiori all'1%, sono dovute ad approssimazioni numeriche. Una delle criticità delle simulazioni agli elementi finiti è scegliere la densità dei punti della mesh; una densità troppo elevata allunga i tempi di calcolo, mentre una rete di punti troppo distanziati rende i risultati poco precisi, fino ad arrivare addirittura alla mancata convergenza¹.

Questi risultati confermano la correttezza sia del processo di creazione della mesh sia della formula analitica ricavata per trattare il problema. Riportiamo anche le curve di trasmissione T e di assorbimento $A = 1 - R - T$ all'interno dell'oro. Come si può vedere, la pompa ha un massimo di assorbimento esattamente per $700nm$. In questo caso, i valori riportati provengono da simulazioni numeriche.

¹Si approfondirà questo aspetto nell'appendice C.

Il comportamento lineare rispetto al fascio di probe è visibile in figura 4.4. Anche qui è chiaramente visibile la risonanza plasmonica, allargata in modo simile a quanto avviene per il fascio di pompa.

Si vede chiaramente che quello determinato dal processo di ottimizzazione è un compromesso. Come visto nel capitolo 2, con questi dati per le permittività dielettriche e di incidenza si potrebbe ottenere un migliore assorbimento della pompa con spessori d_3 più elevati; il limite per $d_3 \rightarrow \infty$ andrebbe a determinare un assorbimento della pompa pari a 90%. Le perdite radiative dovute al riaccoppiamento della radiazione nel dielettrico 4 causano un aumento della riflettività minima, ed in generale una riduzione dell'assorbimento. Andando a selezionare valori più elevati di d_3 questo effetto sarebbe stato più contenuto; ma il valore attuale è già maggiore rispetto a quello ideale per la configurazione di Otto, intorno ai 600nm. In questo modo la riflettività per il probe avrebbe avuto un minimo meno pronunciato.

Chiaramente se si volesse salire con le energie degli impulsi di pompa, una riflettività minima per il probe pari a 33% risulterebbe un fattore limitante, in quanto sarebbe impossibile modulare più del 67%, qualunque siano le energie utilizzate; ma per le fluenze in gioco, questo è il caso più favorevole per quanto riguarda la modulazione della riflettività.

In figura 4.5 si può vedere il plasmone-polaritone di superficie eccitato sia da pompa che da probe. Si tratta chiaramente del medesimo modo plasmonico,

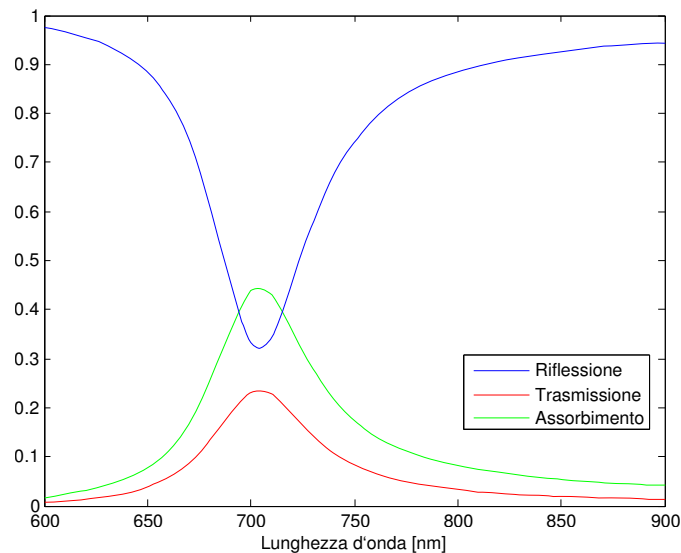


Figura 4.4: Dispositivo 1: riflettività, trasmissione ed assorbimento del fascio di probe in assenza del fascio di pompa.

eccitato con diversa efficienza dalle due configurazioni.

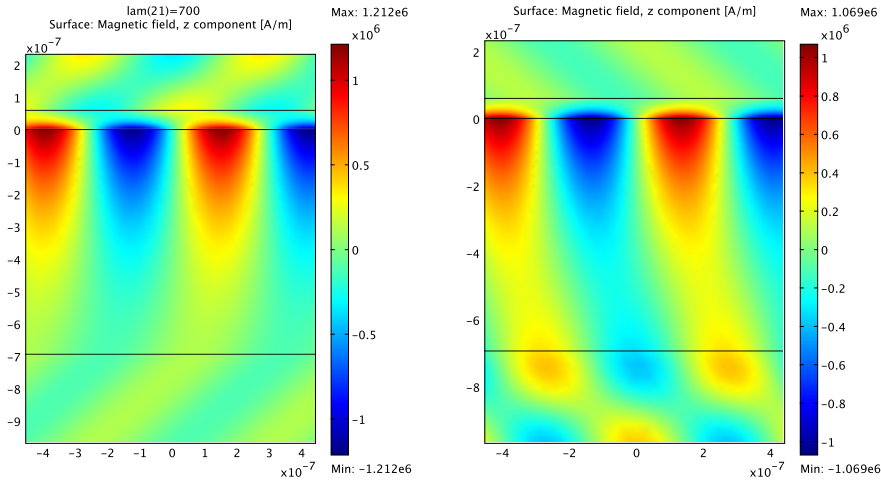


Figura 4.5: Dispositivo 1: mappe della parte reale del campo \mathbf{H} . Nella prima è visibile l'eccitazione del plasmone di superficie da parte del fascio di pompa, mentre nella seconda da parte del fascio di probe.

Il grafico di figura 4.6 riporta, in funzione della profondità, la potenza assorbita per unità di volume all'interno dell'oro. Questa grandezza sarà utilizzata per caratterizzare le proprietà non lineari di interazione con il fascio di probe.

Proprietà non lineari

Consideriamo l'interazione con un impulso di energia pari a 10 nJ . Tale valore mantiene la perturbazione su ϵ_{Au} , in ogni punto della struttura e ad ogni istante, all'interno dei limiti di validità che ci siamo imposti.

Per determinare l'evoluzione temporale della riflettività della struttura per il fascio di probe, procediamo come segue:

- dalle simulazioni lineari dell'assorbimento del fascio di pompa ricaviamo una mappa del riscaldamento resistivo $Q_{av,f}$ all'interno dell'oro; l'intensità incidente è impostata a quella di picco per l'impulso considerato.
- istante per istante, con una risoluzione temporale di 50 fs , simuliamo l'interazione con il fascio di probe; il valore di $\Delta\epsilon_{Au}$ assegnato ad ogni punto segue l'evoluzione temporale data dall'interazione con la pompa, ed è determinato dal valore assunto da $Q_{av,f}$ nel punto.

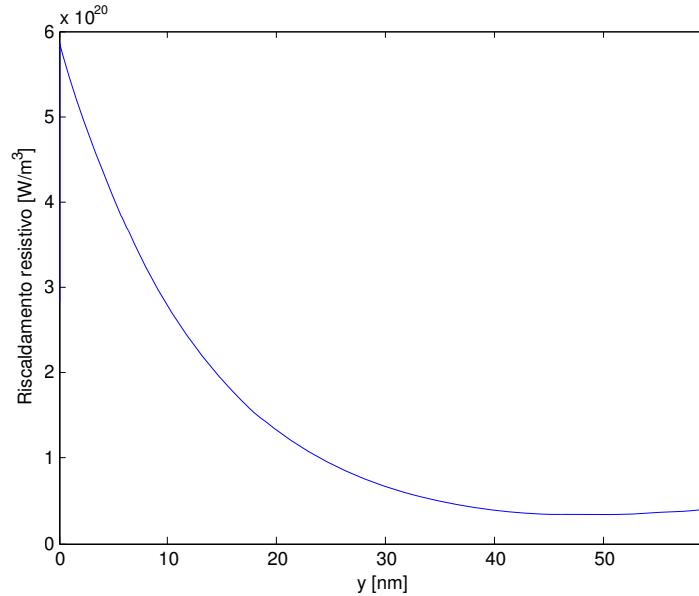


Figura 4.6: Dispositivo 1: riscaldamento resistivo del film d'oro in funzione della posizione.

I risultati ottenuti sono visibili nelle figure 4.7 e 4.8; nella prima, oltre alla lunghezza d'onda centrale per l'impulso, 700 nm, sono riportati gli andamenti temporali della riflettività anche per lunghezze d'onda adiacenti, 694 e 709 nm. Per queste ultime due si considerano sempre le mappe di riscaldamento resistivo determinate da un impulso di pompa centrato a 700 nm. Per tutte le curve, la rapida salita corrisponde all'acquisizione dell'energia dell'impulso da parte degli elettroni non termalizzati; la conseguente termalizzazione interna (prima elettrone-elettrone e poi elettrone-fonone) causa una discesa del segnale sulla scala temporale di qualche ps. Una particolarità della risposta a 709 nm è l'andamento non monotono della discesa della riflettività: evidentemente a questa lunghezza d'onda il contributo spettrale alla risposta dovuto ai portatori termalizzati risulta più debole che alle lunghezze d'onda minori (si ricordi che nell'intorno dei 700 nm vi è un picco della suscettività nonlineare del terzo ordine, dovuto alla modulazione della transizione interbanda intorno al punto X, e quindi una forte variabilità spettrale della risposta nonlineare intorno a tale picco); conseguentemente risulta più evidente il contributo al segnale dovuto ai portatori non termalizzati (che è spettralmente assai più uniforme) il quale come è noto decade sulla scala temporale del tempo di termalizzazione della popolazione elettronica, dell'ordine dei 500-1000 ps (vedi capitolo 2).

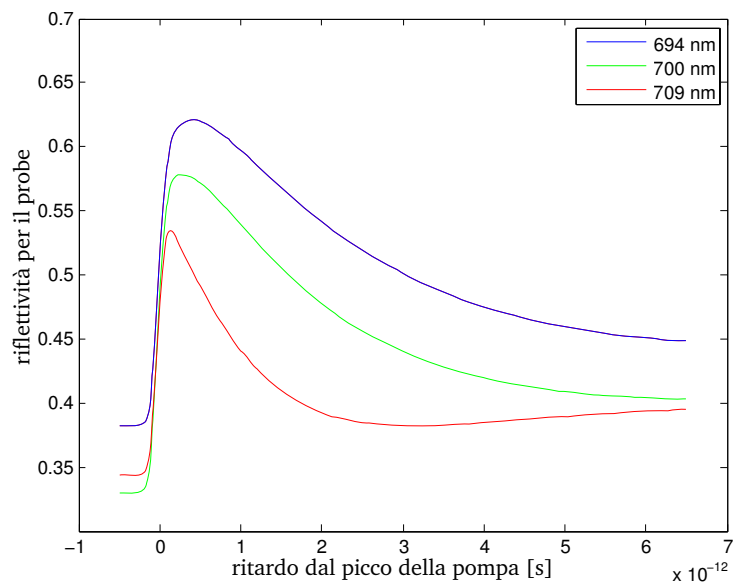


Figura 4.7: Dispositivo 1: andamento in funzione del tempo della riflettività per il fascio di probe.

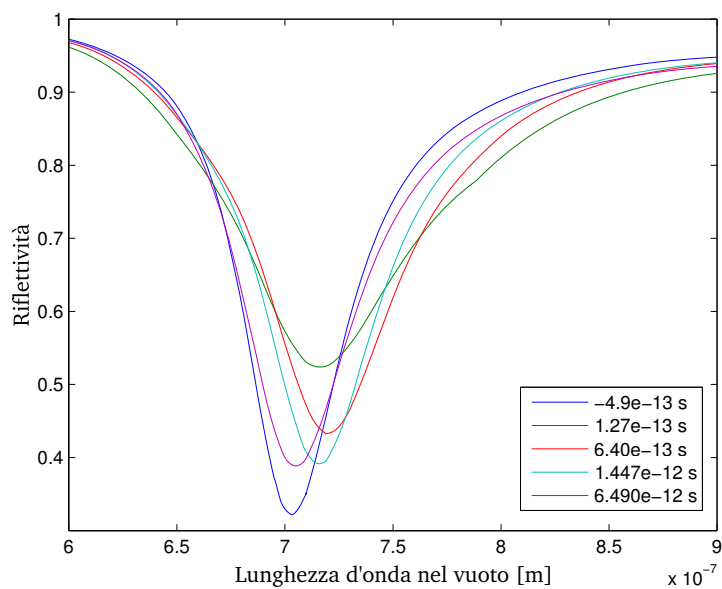


Figura 4.8: Dispositivo 1: riflettività vista dal fascio di probe a diversi ritardi di tempo.

Queste considerazioni si vedono confermate in figura 4.8, dove siamo andati a calcolare per vari ritardi di interesse uno spettro di riflettività nell'intervallo di lunghezze d'onda utilizzato per la caratterizzazione lineare. Al termine dell'impulso di pompa, ossia quando la variazione di ϵ è sostanzialmente dovuta ai portatori non termalizzati, l'effetto principale è un allargamento della risonanza plasmonica, con un aumento del valore assunto nel minimo ed un debole red-shift della risonanza. A ritardi più elevati l'effetto di allargamento va a sparire, mentre lo spostamento del minimo prosegue la sua evoluzione in modo marcato: dapprima con un ulteriore red-shift, seguito da un più lento blue-shift per arrivare a ripresentarsi alla lunghezza d'onda del caso imperturbato per $t > 6.5fs$. Su tempi più lunghi ci aspettiamo una lenta evoluzione del valore minimo di riflettività fino a raggiungere il comportamento del caso imperturbato.

Il massimo valore di ΔR così determinato è situato proprio a 700 nm , come atteso, ed è pari al 24.78%. Si trova inoltre che ripetendo lo stesso tipo di simulazioni con il fascio probe collineare al fascio di pompa (cioè per incidenza alla Kretschmann anche per il probe) si ottiene una modulazione massima lievemente superiore, pari al 25.51%, con una curva temporale simile al caso precedente. Questo risultato può essere dovuto al fatto che nella configurazione di Kretschmann, l'onda evanescente all'interno dell'oro interagisce con l'intero volume. I vantaggi di efficienza però risultano abbastanza marginali rispetto alla configurazione originaria, che offre l'importante vantaggio di separare spazialmente i fasci di pompa e di probe trasmessi (aspetto di rilevanza applicativa, visto che i due fasci sono sovrapposti spettralmente e non è quindi possibile distinguerli con operazioni di filtraggio spettrale).

4.2 Dispositivo 2: Multi-strato metallo dielettrico e array di nano-fili metallici

4.2.1 Struttura di partenza

Passiamo ora a considerare una struttura più complessa, sia per la sua caratterizzazione che per una eventuale realizzazione. Una sua raffigurazione schematica è riportata in figura 4.9. Come si può vedere, si tratta di una modifica al primo dispositivo, mediante l'aggiunta nella zona di interazione del fascio di pompa di un array di fili metallici.

Questo rende il problema elettromagnetico molto più complesso; se da una parte il singolo filo metallico a sezione ellittica in un dielettrico omogeneo è un problema risolvibile analiticamente, l'accostamento di più fili a formare un reticolo periodico posto al di sopra di un film metallico è trattabile solo tramite metodi numerici. L'interesse per questo tipo di geometria nasce dall'osservazione di una stretta risonanza per l'assorbimento del fascio di pompa; la speranza era che questa andasse a cancellarsi per effetto della non linearità studiata. Anche se poi questa previsione si è rivelata errata, la struttura presenta comunque dei motivi di interesse per presentarla in questa sede.

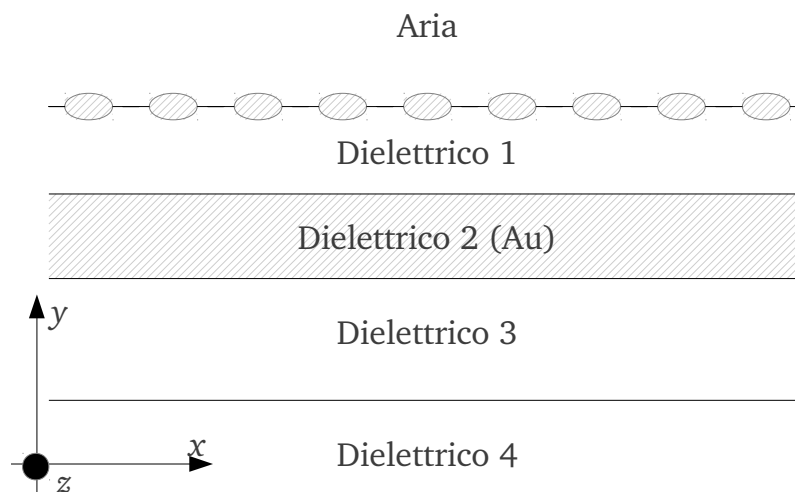


Figura 4.9: Rappresentazione schematica della seconda struttura presa in esame.

La presenza di un reticolo periodico unidimensionale è in grado di fornire quantità di moto nella direzione in cui è presente la periodicità; la luce diffratta dall'array di fili con periodicità a presenta come vettore d'onda in direzione x [39]:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \cos(\theta_0) + \nu g$$

dove $g = 2\pi/a$ e ν è un intero arbitrario. Dalle simulazioni, si osserva che, imponendo $\lambda_0 = 700nm$ e $\theta_0 = 42^\circ$, per $a = 358.41nm$ si ottiene un assorbimento della pompa altamente localizzato sulla superficie del film d'oro interessata dall'interazione con il fascio di probe. Questo valore è stato pertanto mantenuto costante durante le procedure di ottimizzazione; in caso contrario, avremmo potuto trovare strutture con assorbimento della pompa più elevato ma localizzazione totalmente errata per quanto ci poniamo come obiettivo.

4.2.2 Ottimizzazione

In fase di ottimizzazione per questo tipo di struttura non è possibile sfruttare formule analitiche. Per ogni configurazione geometrica considerata per questa struttura è stato dunque necessario passare direttamente agli elementi finiti per la caratterizzazione e l'attribuzione del parametro di merito, definito come per la struttura precedente. Per definire M è necessario ripetere 3 volte la simulazione; nella prima si calcola la riflettività per il fascio di pompa, nella situazione imperturbata; nelle successive due, si calcola la componente riflessa del fascio di probe, rispettivamente per permittività dielettrica dell'oro non perturbata e perturbata. In quest'ultimo caso la variazione di epsilon considerata è uniforme e uguale a quanto assunto per il primo dispositivo; una trattazione più fine potrebbe considerare una eccitazione variabile in base alla posizione anche in fase di ottimizzazione della struttura. Abbiamo tuttavia limitato questo raffinamento dei risultati alla analisi della configurazione finale, in quanto avrebbe appesantito notevolmente le simulazioni; inoltre l'interfaccia di scripting di Comsol si presta poco a questo tipo di operazioni, mentre è piuttosto semplice da impostare nell'interfaccia grafica della applicazione.

In tabella 4.2 sono riportati i parametri selezionati o lasciati liberi di variare in questa seconda struttura. I parametri liberi sono più numerosi che nel primo dispositivo; purtroppo la complessità della struttura consente di fissare a priori solo poche grandezze, in quanto è difficile determinare come l'interazione tra i vari componenti (fili, film metallico e dielettrici) vada ad influire sulla risposta dell'intera struttura.

Fortunatamente, per ridurre la complessità computazionale possiamo limitarci a simulare un singolo periodo della struttura: il teorema di Bloch per

Grandezza e valore/ range assunto	Motivazioni
$\epsilon_1 = \epsilon_3 = \epsilon_d = 1.5$	Come per la prima struttura; viene assunto uguale anche tra fili e film, in quanto nella parte di interazione con la pompa abbiamo già sufficienti gradi di libertà (dimensioni della sezione del filo, periodo)
Angolo di incidenza del probe, nel mezzo 4: 42°	Come per struttura 1
Angolo di incidenza della pompa, in aria: 42°	Scelta arbitraria
ϵ_4 : $2 \div 9$	Valori liberi considerati in un range che può essere ricoperto con i principali materiali dielettrici
Distanza tra fili e superficie superiore dell'oro d_1 : $40 \div 120nm$	Limite inferiore consente la presenza dei fili, limite superiore per mantenere l'interazione con la faccia inferiore del film.
Spessore dell'oro d_2 : $20 \div 120nm$	Come per struttura 1
Spessore del dielettrico d_3 : $300 \div 800nm$	Come per struttura 1
Semiassse dell'ellisse lungo x d_x : $20 \div 80nm$ Semiassse dell'ellisse lungo y d_y : $10 \div 50nm$	La coppia di range consente un rapporto di aspetti abbastanza ampio; i valori minimi sono realistici dal punto di vista realizzativo; il valore massimo di d_x è sostanzialmente determinato dalla periodicità che vogliamo dare alla struttura.

Tabella 4.2: Valori o range assunti per le grandezze fisiche nella simulazione del secondo dispositivo e relative motivazioni.

il reticolo ottico in esame (analogamente al caso dei reticoli cristallini in fisica dello stato solido) garantisce che la soluzione trovata si ripeterà, a meno di un fattore di fase, con la stessa periodicità del reticolo. Rigorosamente questo assunto sarebbe valido solo per un reticolo infinito; assumiamo implicitamente che la struttura, qualora fosse realizzata, si estenda su una superficie più ampia dell'area di focalizzazione degli impulsi di pump e probe.

Oltretutto, si è notata una scarsa interazione tra parte superiore ed inferiore della struttura: è possibile raggruppare i parametri in due sottoinsiemi, il primo (d_x, d_y, d_1, d_2) che influisce sull'assorbimento della pompa, il secondo (d_2, d_3, ϵ_4) che influisce sull'interazione con il probe. Si noti che l'unico parametro che influisce sia sulla pompa che sul probe è d_2 . Tuttavia si è osservato grazie ad alcune simulazioni preliminari che tale parametro ha una correlazione sempre positiva con la modulazione del segnale di probe. Ciò ha consentito in pratica di operare a parametri segregati per i due distinti aspetti dell'ottimizzazione, seguendo la seguente procedura:

- per valori crescenti di d_2 si determinano i valori dei parametri d_x, d_y, d_1 che rendono minima la riflettività per il probe;
- una volta determinato il valore massimo di d_2 per cui la riflettività risulta ancora inferiore all'1%, vengono determinati i valori di d_3 e di ϵ_4 che massimizzano la modulazione di riflettività per il fascio di probe.

Ragionevolmente questa linea di azione dovrebbe aver portato alla massimizzazione del medesimo parametro M valutato per la prima struttura.

Per trovare i parametri migliori per ciascuno dei due problemi, si è utilizzata la stessa tecnica del paragrafo precedente: la funzione `fmincon` di MATLAB, con algoritmo di ricerca Interior Point.

4.2.3 Risultati finali

Nonostante le numerose similarità con la prima struttura, i risultati ottenuti differiscono notevolmente in alcuni aspetti, mentre in altri i parametri determinati risultano gli stessi. In particolare nella struttura finale è visibile una risonanza di Fano, che rende possibile l'eccitazione di SPP in configurazione "simil-Kretschmann" anche per valori molto elevati di d_2 . Il valore massimo che soddisfa i vincoli imposti sulla riflettività è di 92.5 nm , molto più elevato di quanto determinato per il primo dispositivo, contribuendo così ad una potenziale riduzione delle perdite radiative per il plasmone di superficie eccitato dal fascio di probe. Nonostante ciò, l'array di fili risulta molto efficiente nel ri-accoppiare in forma radiativa tale plasmone, determinando un canale di

perdita aggiuntivo rispetto al caso della struttura considerata in precedenza, con conseguente allargamento della risonanza plasmonica e riduzione della massima modulazione ottenibile sul probe.

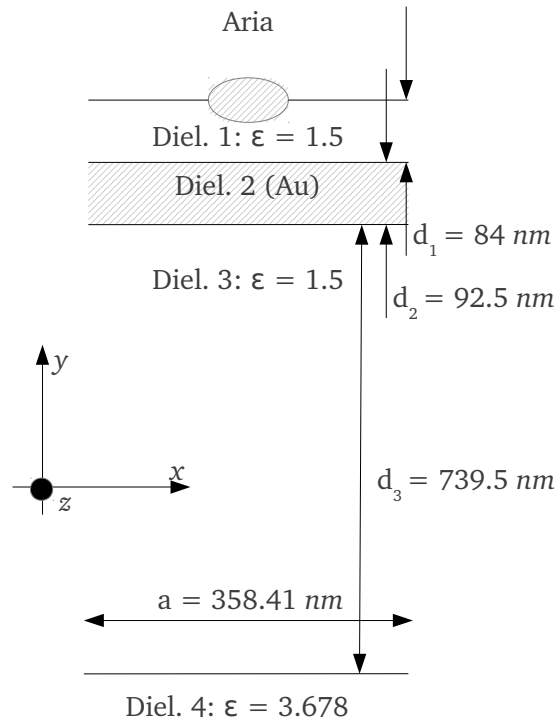


Figura 4.10: Rappresentazione del risultato del processo di ottimizzazione; è riportato un singolo periodo della struttura. I valori di d_x e d_y , non evidenziati in figura, valgono rispettivamente 57.5 e 30.5 nm .

Le dimensioni geometriche determinate dal processo di ottimizzazione sono indicate in figura 4.10. L'unica criticità costruttiva è costituita dal filo ellittico che si inserisce parzialmente all'interno del dielettrico 1; si presume che, in un dispositivo reale, questo elemento sarà sostituito da fili con sezione di forma diversa, e probabilmente solo appoggiati alla superficie del dielettrico sottostante. Qualunque sia la forma dei fili, si dovrebbe essere in grado di ottenere un comportamento simile a quello riscontrato con la nostra geometria andando a selezionare un rapporto d'aspetto adeguato.

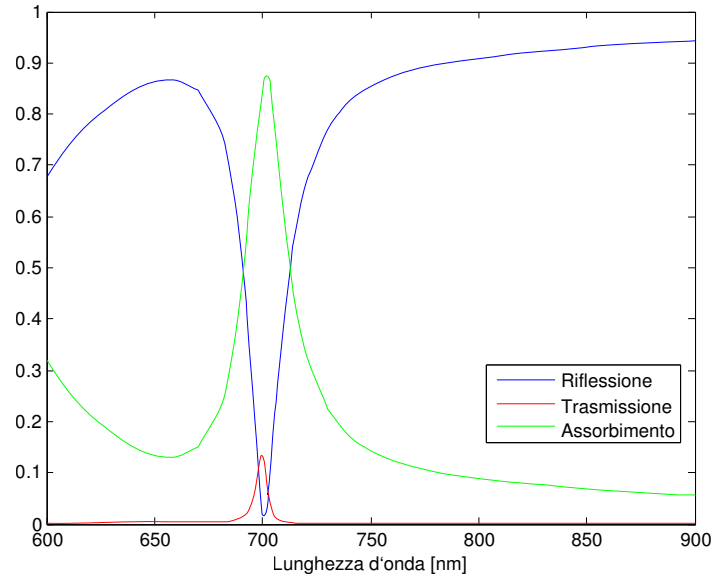


Figura 4.11: Riflettività, trasmissione ed assorbimento del fascio di pompa.

Caratterizzazione lineare

L'assorbimento del fascio di probe, riportato in figura 4.11, risulta molto efficiente; inoltre, come si può vedere nella mappa di riscaldamento resistivo di figura 4.12, la perturbazione è molto ben localizzata. Solo una piccola parte dell'energia assorbita (stimata intorno al 30 %) va a perturbare l'array di fili e la faccia superiore del film, e contrariamente a quanto ci si potrebbe aspettare, questo avviene dalla parte "in ombra" rispetto all'incidenza del fascio di pompa. Un secondo fenomeno interessante per quanto riguarda il fascio di pompa è la direzione di propagazione del fascio trasmesso: risulta infatti ribaltata in x , rispetto ad una pura propagazione (quanto avviene nella prima struttura considerata). Si tratta di una conseguenza della periodicità della struttura, che non conserva la componente tangenziale del vettore d'onda, k_x , (diversamente dal caso della precedente struttura, non periodica). Il fenomeno è parzialmente visibile sempre in fig. 4.12, dove si riporta una mappa della parte reale del campo \mathbf{H} .

Per quanto riguarda il fascio di probe, le caratteristiche di riflettività, trasmissione ed assorbimento sono riportate in figura 4.13. Si può vedere come la risonanza plasmonica risulti molto allargata a causa delle perdite radiative dovute all'array sull'altra superficie; a titolo di confronto, a fianco si può vedere il comportamento in assenza dell'insieme di fili, sostituiti con

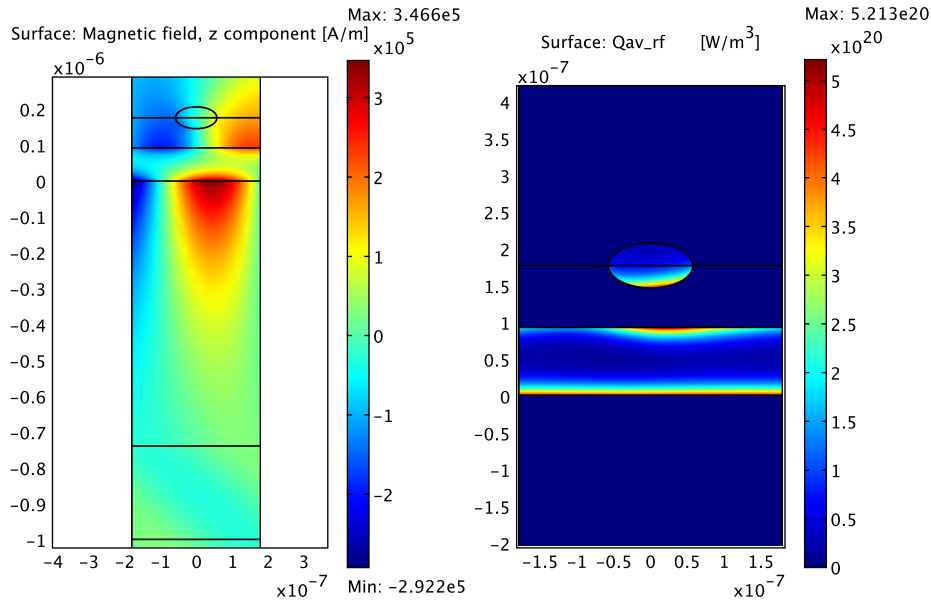


Figura 4.12: Eccitazione del plasmon di superficie e riscaldamento resistivo determinati dal fascio di pompa.

una interfaccia piana tra aria e dielettrico 1. La riflettività in questo caso ha un minimo molto più pronunciato e stretto, praticamente coincidente con la risposta data da un film d'oro otticamente spesso. Non è facile a questo punto dire a priori se effettivamente lo spessore più elevato per il film d'oro rispetto al primo caso abbia davvero un effetto positivo sul funzionamento; per capirlo si dovrà andare a confrontare direttamente le modulazioni ottenute, cosa che faremo nel paragrafo 4.3.

Proprietà non lineari

Anche in questo caso, passiamo a modellizzare l'effetto dato da un impulso di pompa da 10 nj, centrato a 700 nm e di durata pari a 150 fs. La mappa di perturbazione del valore di ϵ_{Au} è quella presentata in figura 4.12; come si può vedere, gran parte dell'energia assorbita è ben posizionata nella zona di interazione con il probe. Il valore massimo risulta anche in questo caso compatibile con i limiti di validità della teoria, stimati con buona confidenza per $4.5 \times 10^{20} W/m^3$ assorbiti al picco; risulta al di fuori solo in zone poco interessate dall'interazione con il fascio di pompa, o entro pochi nanometri dalla superficie del film d'oro.

I risultati ottenuti sono illustrati nelle figure 4.14 e 4.15. Questi ricalcano qualitativamente quanto ottenuto per la prima struttura; quantitativamente i

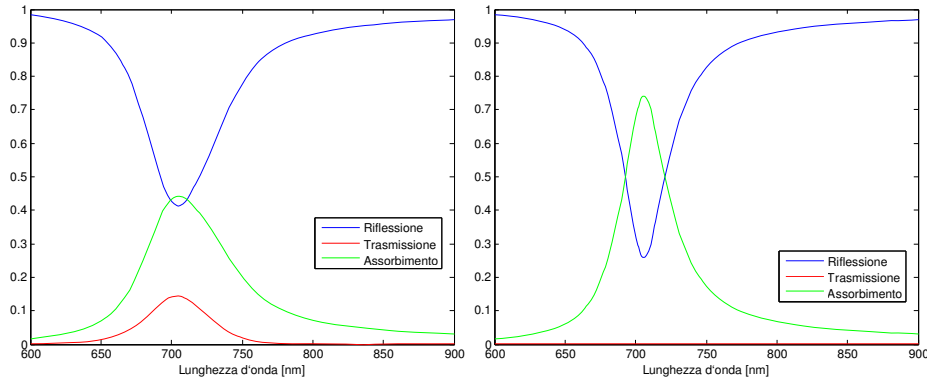


Figura 4.13: Riflettività, trasmissione ed assorbimento del fascio di probe: mettiamo a confronto i due casi, presenza dei fili d'oro a sinistra, assenza a destra. L'effetto è quello di una antenna: i fili sottraggono energia al modo plasmonico che propaga lungo l'interfaccia oro-dielettrico 3, convertendola in onde elettromagnetiche che propagano nel dielettrico superiore, aria.

valori di picco di riflettività sono, curiosamente, molto vicini, anche se i valori non perturbati differiscono di molto.

Anche il comportamento dello spettro di riflettività (fig. 4.15) è molto simile a quanto già visto per il primo dispositivo, confermando il fatto che il meccanismo di assorbimento e riflessione del fascio di probe è sostanzialmente lo stesso per le due strutture, nonostante nella seconda sia presente l'array di nanofili. Anche nel caso perturbato l'effetto di questo elemento aggiuntivo è la riduzione della profondità dei minimi di riflessione.

La modulazione maggiore si trova sempre per $\lambda_0 = 700\text{nm}$, per cui la struttura è stata ottimizzata; il valore ottenuto di modulazione è pari al 16.87%, inferiore al caso precedente nonostante l'assorbimento del fascio di pompa sia migliore.

La configurazione del fascio di pompa risulta in questo caso molto stabile: la riflessione passa da un valore imperturbato pari a 1.3% a un massimo di 2.6%. Questo può essere un pregio della struttura, che potrà funzionare anche a frequenze elevate senza ridurre la sua efficienza nell'assorbire il fascio di pompa.

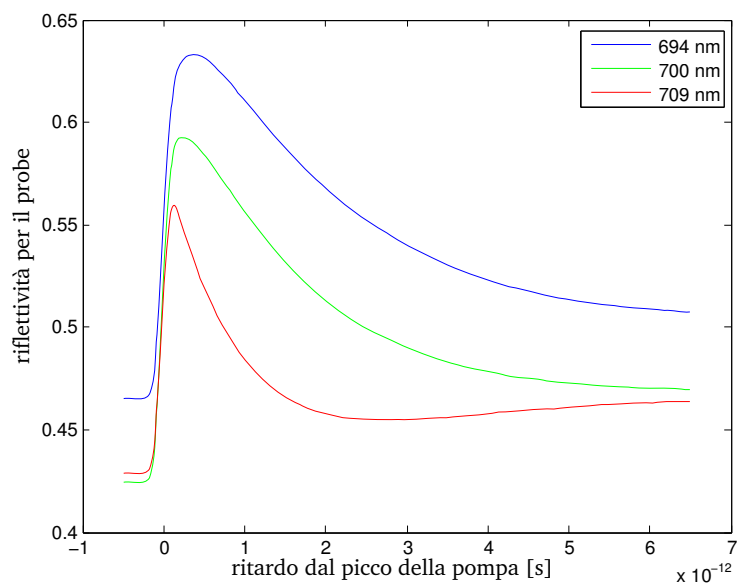


Figura 4.14: Andamento in funzione del tempo della riflettività per il fascio di probe, nella seconda struttura.

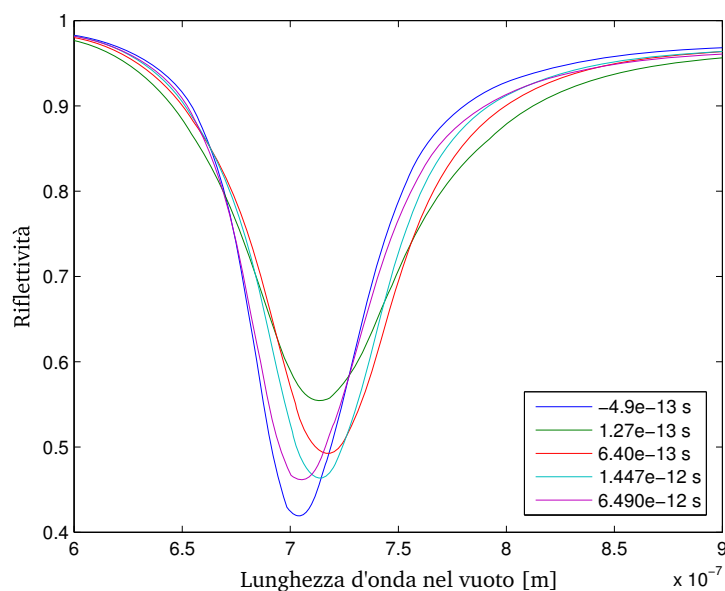


Figura 4.15: Andamento in funzione della lunghezza d'onda della riflettività per il fascio di probe, nella seconda struttura, per diversi valori di ritardo di tempo dal probe.

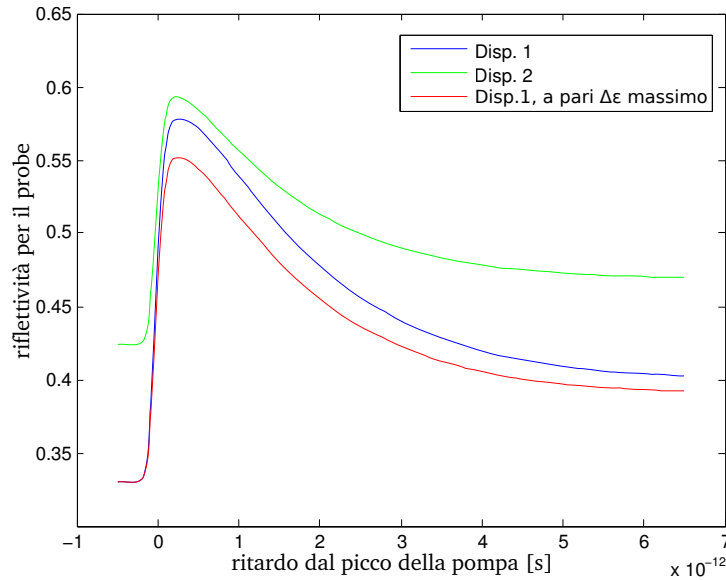


Figura 4.16: Andamento temporale della riflettività per il probe calcolata a $700nm$, in entrambe le strutture.

4.3 Confronto tra i dispositivi

Per chiarezza, riportiamo in un unico grafico (figura 4.16) l'andamento temporale di riflettività del probe osservato per le due strutture considerate, a $\lambda_0 = 700nm$, lunghezza d'onda scelta per l'utilizzo effettivo. In generale, il confronto è effettuato a parità di intensità incidente; nella prima figura è anche riportato l'andamento di ΔR nella prima struttura andando a incidere con una pompa ad energia minore, in grado di mantenere l'eccitazione massima $\Delta\epsilon$ pari a quella osservata nel secondo dispositivo.

Inoltre, riportiamo in fig. 4.17 l'andamento temporale di riflettività osservabile con un fascio di probe collineare al fascio di pompa, invece che incidente dal lato opposto, come mostrato nelle simulazioni precedenti. In questo modo è possibile infatti dare una stima qualitativa della dinamica di assorbimento della pompa, del tutto trascurata nel nostro modello, che ipotizza un assorbimento lineare per il fascio di pompa (senza effetti di memoria, per così dire). Da questa simulazione appare chiaro come la risonanza che determina l'assorbimento del fascio di pompa all'interno del secondo dispositivo sia sostanzialmente di altra natura rispetto al primo dispositivo. Risulta infatti estremamente stabile, sostanzialmente non soggetta a modulazione da parte della non linearità considerata. Possiamo giustificare il fatto in quanto si tratta di un effetto dovuto in massima parte alla geometria del sistema, e non

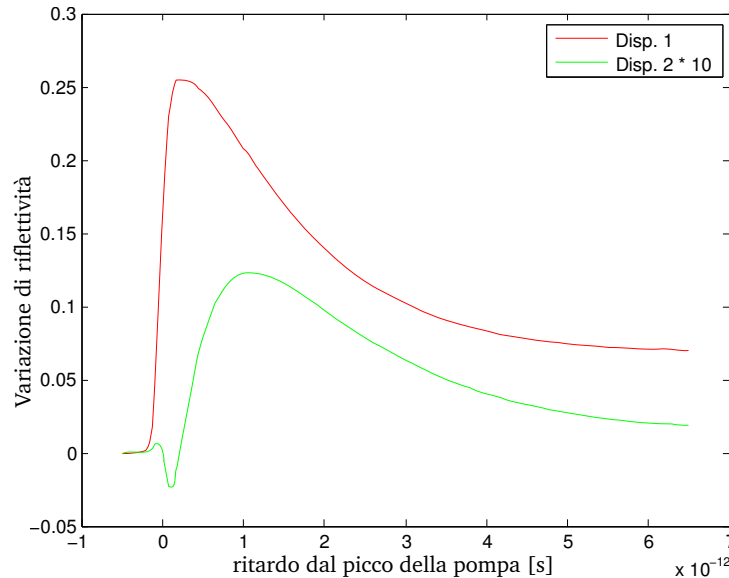


Figura 4.17: Andamento temporale della variazione di riflettività per un fascio di probe collineare con la pompa, calcolata a $700nm$, in entrambe le strutture; per leggibilità, la curva del secondo dispositivo è moltiplicata per 10.

al valore assunto dalla permittività dielettrica dell'oro come per l'eccitazione di plasmoni di superficie (vedi paragrafo 2.2). Infatti, un minimo di riflessione (anche se non altrettanto pronunciato) è visibile andando a sostituire ai fili dei semplici solchi nel primo dielettrico, in grado di imporre la stessa periodicità al sistema.

Questo punto fisso nel funzionamento del dispositivo è da un lato ottimo per l'assorbimento del fascio di pompa, che non viene influenzato dalla storia precedente; ma peggiorativo per quanto riguarda la modulazione di riflettività del fascio di probe, come già evidenziato in precedenza.

A questo punto, dobbiamo considerare la domanda più semplice, o quella che si pone come tale: quale delle due strutture è la migliore? Come spesso accade, la risposta è: "Dipende".

Dipende infatti dall'uso che se ne dovrà fare; entrambe le strutture presentano punti di forza o debolezza, e l'importanza da dare a questi aspetti varierà in base alle priorità della applicazione considerata. Per chiarificare questo discorso, andiamo a vedere quali siano almeno una parte di questi punti di forza o debolezza e, a seguire, delle possibili applicazioni in cui questi possano considerarsi rilevanti.

4.3.1 Pro e Contro delle strutture

- Modulazione a parità di intensità incidente.

Si tratta di un parametro importante per applicazioni con requisiti di bassa potenza; una volta determinato il consumo di energia massimo utilizzabile, il dispositivo selezionato sarà quello per cui la modulazione ottenuta sarà più elevata. Effettuando questo tipo di confronto, la prima struttura considerata, quella più semplice, risulta favorita; nonostante il fascio di pompa sia assorbito in percentuale maggiore, le perdite sul probe determinate nella seconda struttura da parte dell'array di fili fanno in modo che la modulazione ottenuta sia inferiore a quella del dispositivo più semplice.

- Modulazione a parità di densità di energia massima assorbita.

Questa modalità di confronto può essere valida per applicazioni in cui è importante la massima performance; il fattore limitante è il massimo riscaldamento che il dispositivo può assorbire senza essere danneggiato; è ragionevole ipotizzare che tale soglia sia uguale per diversi dispositivi se la causa del danneggiamento è la fusione degli elementi in oro. Ripetendo le simulazioni di comportamento non lineare andando ad allineare questo parametro², si ottiene un valore di modulazione più elevato sempre all'interno della prima struttura.

- Grado di separazione tra Pump e Probe.

In qualsiasi tipo di applicazione, sarà importante poter distinguere tra intensità di fascio di pompa e di probe. In alcune la separazione temporale tra questi sarà sufficiente a dividerli, ma in altri, ad esempio in sistemi passivi, o in cui pump e probe hanno un ritardo relativo troppo piccolo, è importante mantenere spazialmente separati i due impulsi. In entrambe le strutture si è cercato, idealmente, di soddisfare questo requisito; nella prima struttura in realtà le perdite trasmissive della pompa vanno a sovrapporsi esattamente al fascio di probe, creando possibilmente effetti spuri. Nella seconda struttura questo non accade, in quanto le perdite della pompa propagano nella direzione da cui proviene il probe; si presume che l'elaborazione del segnale prosegua nella direzione di propagazione, pertanto non si dovrebbero avere problemi da questa radiazione dispersa.

- Complessità realizzativa.

²Per la minore complessità computazionale, siamo andati a ridurre l'intensità incidente sul primo dispositivo, piuttosto che aumentarla nel secondo.

La realizzazione effettiva di un dispositivo studiato a livello teorico è spesso un punto dolente; esistono diversi casi in letteratura [40] di studi di risonanze plasmoniche molto strette, di possibile interesse applicativo, ma che ad oggi non sono mai state osservate sperimentalmente, in quanto richiedono una precisione nelle dimensioni e nel posizionamento di nano-oggetti plasmonici ancora non disponibili con la tecnologia attuale.

Le due strutture da noi immaginate hanno chiaramente un diverso livello di complessità; il primo dispositivo è presumibilmente realizzabile senza la necessità di alcuna modifica da parte di qualunque fabbricante di strutture a film sottili, con l'unica difficoltà rappresentata dalle tolleranze sugli spessori dei vari strati. Nel secondo caso, come già affermato, ci sono difficoltà aggiuntive, rappresentate dalla forma e dal posizionamento dei nanofili. Si tratta tuttavia di ostacoli sicuramente superabili, basti vedere le geometrie realizzate ultimamente, come le forme a mezzaluna dette “crescent” presentate in articoli recenti [41].

- Cadenza massima di utilizzo.

La dinamica temporale di entrambi i dispositivi è simile; in entrambi i casi, il comportamento è determinato solo dal riscaldamento locale dopo circa $5 fs$. Ipotizzando che per l'utilizzo ci si possa assestare a regime su questi valori di riflettività, la cadenza massima di utilizzo (in cui cioè si è in grado di discriminare tra presenza o assenza del fascio di pompa in base al comportamento del fascio di probe) risulta intorno ai $200 GHz$. Altri dispositivi ottici promettono utilizzi a livelli del THz ; per velocizzare le dinamiche a questi livelli, bisognerebbe selezionare un materiale in cui le dinamiche di interazione tra elettroni (per ottenerne la termalizzazione) siano più rapide.

4.3.2 Possibili applicazioni

Questa tipologia di dispositivo è descrivibile sostanzialmente come un filtro ottico, controllabile tramite un altro fascio luminoso. Si tratta quindi di un mattone verso l'elaborazione completamente ottica di segnali; è difficile immaginare una applicazione di tipo *stand-alone*, ma ci si può immaginare l'utilizzo all'interno di set-up più complessi. Nell'ottimizzazione ci siamo immaginati un impulso proveniente da una unica sorgente che venga poi suddiviso e manipolato all'interno del set-up; è per questo motivo principalmente che abbiamo sempre considerato fascio di pompa e fascio di probe come identici (a parte la diversa potenza) e centrati a $700 nm$. Per altri

utilizzi questa limitazione può essere sicuramente rimossa; ad esempio, il dispositivo potrebbe essere utile per trasportare un segnale codificato ad una certa lunghezza d'onda ad un'altra vicina. In questo caso, avremmo dovuto in realtà massimizzare il rapporto $\Delta R/R$, piuttosto che la variazione assoluta di riflettività ΔR , essendo naturalmente sempre possibile amplificare il segnale di probe a valle della codifica.

Naturalmente il massimo dell'efficienza immaginabile è di tipo *on-off*: la realizzazione di un transistor ottico sarebbe l'ideale, ma per le fluenze considerate e i limiti che ci siamo imposti per considerare validi i modelli utilizzati, non siamo in grado di arrivare a modulazioni vicine al 100%. Un modo per potercisi avvicinare sarebbe ottimizzare il dispositivo vincolando la riflettività in assenza di pompa vicino a 1, ottenendo quindi un ΔR negativo; in tal caso sarebbe possibile arrivare arbitrariamente vicino a uno stato *off* mettendo in cascata più dispositivi accesi.

È difficile immaginare l'utilizzo delle geometrie studiate all'interno di circuiti ottici integrati, in quanto abbiamo considerato propagazione libera degli impulsi; pensare un analogo in propagazione guidata non è banale. In ogni caso questo tipo di non linearità presenta forti potenzialità in questo senso: a differenza di altre proprietà di materiali più convenzionali, bastano intensità ridotte per osservare effetti quantificabili, quindi potrebbe prestarsi all'utilizzo all'interno di dispositivi integrati operanti a basse energie.

Capitolo 5

Conclusioni e Prospettive

I risultati ottenuti in questo lavoro, in termini di prestazioni assolute dei dispositivi progettati, sono forse ancora lontani dal vedere una immediata applicazione pratica. Tuttavia è stato possibile dimostrare, almeno in linea teorica, la possibilità di indurre modulazioni della riflettività di una struttura metallo-dielettrica che possono arrivare anche al 20% con impulsi ottici di intensità assai inferiore (di diversi ordini di grandezza) rispetto a quanto richiesto per ottenere performance analoghe da strutture ottiche convenzionali (che sfruttino effetti nonlineari in materiali dielettrici) di spessore comparabile a quelle da noi proposte, dell'ordine di una lunghezza d'onda. Tenendo conto quindi degli obiettivi di miniaturizzazione che si prefigge la nano-ottica, i risultati ottenuti sono incoraggianti, perquanto continuino a sussistere alcune fondamentali limitazioni (dovute ad esempio alle perdite ohmiche, che limitano il *cascading* di simili dispositivi).

Dal confronto tra le strutture qui considerate, siamo in grado di tratteggiare alcune linee guida per un eventuale proseguimento di questi studi:

- risonanze di tipo “configurazionale”, o risonanze di Fano, risultano poco influenzate da questo tipo di non linearità; possono essere interessanti per assicurare un buon assorbimento della pompa in ogni condizione;
- l'eccitazione di modi plasmonici che interagiscono con l'intero volume del metallo (tipo configurazione di Kretschmann) sembrano essere influenzati maggiormente dalla variazione della permittività dielettrica;
- il programma Comsol Multiphysics, affiancato da Matlab, risulta uno strumento sufficientemente flessibile ed adatto a questo tipo di studio, anche se non risulta al momento immediata una sua applicazione allo studio di altri fenomeni nonlineari nei metalli, come la generazione di seconda o di terza armonica.

Tra gli aspetti ancora da approfondire, sicuramente andrà determinato meglio quale sia il limite di validità della teoria attualmente disponibile, con dati sperimentali che si estendano anche ad energie più elevate. Per le energie utilizzate, siamo ancora lontani dal determinare la fusione degli elementi in oro. Le potenzialità di questo effetto possono essere maggiori di quanto sembra, se aumentando l'energia dell'impulso di pompa le modulazioni si avvicinassero sufficientemente al 100%. Una volta che siano disponibili osservazioni per energie elevate, sarà necessario affinare la teoria per dare spiegazione ad eventuali discrepanze.

Oltretutto ci siamo limitati al caso dell'oro, sicuramente più studiato e con più dati a disposizione per le simulazioni; altri materiali meno conosciuti, come ad esempio i già citati semiconduttori degeneri, o il grafene eccitato elettricamente [42], o ancora semplicemente altri metalli, come argento, rame o platino, potrebbero risultare più adatti a questo tipo di applicazioni.

A prescindere dai meriti delle configurazioni individuate durante lo svolgimento del lavoro, il risultato di maggior pregio ottenuto nello svolgimento di questa tesi è stato quello di delineare una precisa metodologia di modellizzazione applicabile per la progettazione di dispositivi metallo-dielettrici nanostrutturati in un regime di funzionamento non lineare. L'applicazione di questa metodologia può consentire di valutare le potenzialità di tali dispositivi con l'attenzione critica che è propria di un approccio ingegneristico in un settore ancora assai giovane da un punto di vista degli sviluppi applicativi. Ci auguriamo che questo lavoro di tesi possa dare un seppur minimo contributo a tale sviluppo.

Appendici

Appendice A

Relazioni di Kramers-Kronig

Le relazioni di Kramers-Kronig, così chiamate da Hendrik Anthony Kramers e Ralph Kronig che le determinarono indipendentemente rispettivamente nel 1926 e nel 1927, legano simmetricamente parte reale e parte immaginaria di una funzione analitica complessa. Definendo

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega) \quad (\text{A.1})$$

funzione definita in tutto il piano complesso, sotto l'ipotesi che si annulli più velocemente di $1/|\omega|$ per $|\omega| \rightarrow \infty$, si ottiene che valgono le relazioni

$$\epsilon_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{A.2})$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{A.3})$$

La funzione integranda ha un polo in $\omega' = 0$; per questo motivo il segno \mathcal{P} indica che si debba assumere come risultato il valore principale di Cauchy. Le due relazioni si possono scrivere in forma compatta:

$$\epsilon(\omega) = \frac{1}{i\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{A.4})$$

Dimostrazione. La dimostrazione è immediata utilizzando la teoria dei residui.

Se $\epsilon(\omega')$ è analitica nel semipiano complesso superiore, per ω reale tale proprietà sarà vera anche per la funzione $\epsilon(\omega')/(\omega' - \omega)$. Per la teoria dei residui, vale

$$\oint \frac{\epsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = 0 \quad (\text{A.5})$$

per ogni curva chiusa contenuta nel semipiano superiore. In particolare, integrando lungo il percorso evidenziato in figura A.1, possiamo suddividere l'integrale in 3 parti:

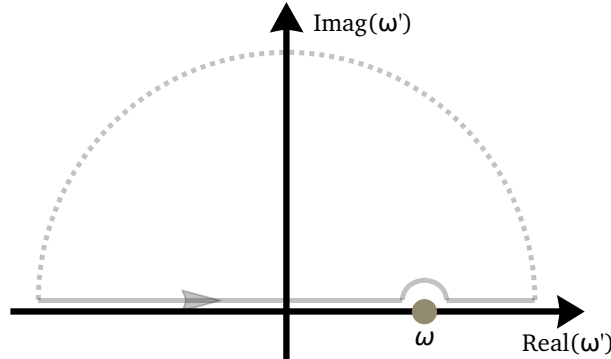


Figura A.1: Percorso di integrazione per la funzione complessa $\epsilon(\omega')/(\omega' - \omega)$.

- la prima, lungo una semicirconfenza centrata in 0 e con raggio $\rightarrow \infty$, dà un contributo nullo al risultato, data l'ipotesi di annullamento rapido per $\epsilon(\omega')$;
- la seconda, lungo una semicirconfenza centrata in ω e con raggio $\rightarrow 0$, è un contributo facilmente calcolabile tramite la teoria dei residui e pari a $-i\pi\epsilon(\omega)$;
- la terza, corrispondente al valore principale di Cauchy dell'integrale sull'asse reale di $\epsilon(\omega')/(\omega' - \omega)$, è facilmente ottenibile per differenza.

Si ottiene quindi la relazione

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' - i\pi\epsilon(\omega) = 0 \quad (\text{A.6})$$

che, suddivisa nella sua parte reale ed immaginaria, dà le due espressioni [A.2](#) e [A.3](#). \square

Le due relazioni possono essere scritte in forma compatta notando che le espressioni a cui siamo arrivati corrispondono alla definizione data per la trasformata di Hilbert:

$$H(u)(t) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{u(\tau)}{\tau - t} d\tau \quad (\text{A.7})$$

interpretabile come la convoluzione tra $u(t)$ e $-\frac{1}{\pi t}$.

Appendice B

Riflettività e trasmittività di un multi-strato dielettrico

Ricaviamo in questa appendice le formule che saranno implementate in MATLAB per l'analisi di semplici strutture dielettrico-metalliche, costituite da strati piani di spessore variabile impilati l'uno sull'altro.

Spesso l'interazione di onde elettromagnetiche con questo tipo di struttura è valutata con il formalismo dell'ottica matriciale; il caso di propagazione di un'onda evanescente può essere però problematico per questo tipo di trattazione, e si è quindi preferito adottare un approccio diverso, più vicino al problema.

Il mattone fondamentale per ricavare il comportamento della intera struttura è l'interazione della radiazione elettromagnetica con una interfaccia tra due dielettrici differenti; il comportamento è ben noto e le espressioni di riflessione e trasmissione, definite rispettivamente come rapporto tra campo incidente e campo riflesso o trasmesso, sono date dai coefficienti di Fresnel. Nel caso di polarizzazione di tipo p¹, i due coefficienti si possono esprimere come:

$$r_{p12} = \frac{\epsilon_2 k_{y1} - \epsilon_1 k_{y2}}{\epsilon_2 k_{y1} + \epsilon_1 k_{y2}} \quad (\text{B.1})$$

$$t_{p12} = 2 \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}} \frac{\epsilon_2 k_{y1}}{\epsilon_2 k_{y1} + \epsilon_1 k_{y2}} \quad (\text{B.2})$$

dove k_{y_i} è la proiezione del vettore d'onda in direzione z , con gli assi disposti come in figura B.1, ϵ_i è la permittività dielettrica del mezzo, comprensiva della parte immaginaria dovuta a eventuali perdite di tipo ohmico o di altro genere,

¹La polarizzazione di tipo p, dal tedesco *parallel*, o TM, dall'inglese *transverse magnetic*, è l'unica polarizzazione in grado di eccitare plasmoni di superficie, come visto nel capitolo 2.

e gli indici 1 e 2 si riferiscono, rispettivamente, al semispazio di incidenza e quello di trasmissione.

Consideriamo ora un primo livello di complessità aggiuntiva, il caso di tre materiali diversi separati da due interfacce piane. Le permittività dielettriche saranno distinte e pari a ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 ; lo spessore del materiale intermedio è pari a d_2 .

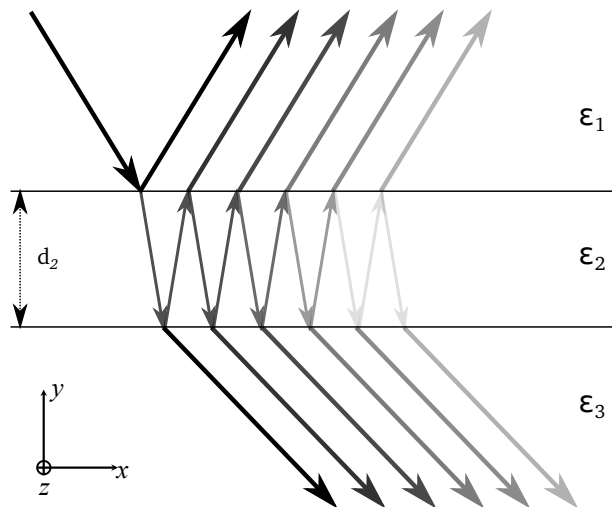


Figura B.1: Contributi a riflettività e trasmittività di un multistrato costituito da tre materiali distinti.

Un'onda elettromagnetica incidente dalla parte del dielettrico 1 verrà in parte riflessa alla prima interfaccia; la porzione trasmessa all'interno del secondo dielettrico propagherà al suo interno per essere in parte riflessa e in parte trasmessa alla seconda interfaccia, e così via. Andando a considerare dapprima i contributi dati alla riflessione, otteniamo la serie

$$\begin{aligned} r_{123} &= r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}e^{2i\alpha} + t_{12}r_{23}^2r_{21}t_{21}e^{4i\alpha} + t_{12}r_{23}^3r_{21}^2t_{21}e^{6i\alpha} + \dots \\ &= r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}e^{2i\alpha} \prod_{j=0}^{\infty} (r_{21}r_{23}e^{2i\alpha})^j \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

dove $\alpha = d_2k_{y2}$ è pari allo sfasamento subito nella propagazione nello strato intermedio, e abbiamo sottinteso l'indice p indicante la polarizzazione *parallel*.

Possiamo ottenere un risultato in forma chiusa in quanto la serie è risolvibile analiticamente, riconducendola ad una serie geometrica; utilizzando la relazione

$$r_{12} + \frac{k_{y1}}{k_{y2}}t_{12} = 1 \quad (\text{B.4})$$

otteniamo il risultato

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\alpha}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\alpha}} \quad (\text{B.5})$$

Procedendo in modo del tutto simile si trova una analoga espressione per la trasmittività:

$$t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\alpha}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\alpha}} \quad (\text{B.6})$$

Le relazioni trovate hanno una validità molto ampia: sono applicabili quando α assume valori complessi, ossia ci sia una attenuazione nella propagazione all'interno del secondo materiale; ma anche quando i k_{yi} assumono valori immaginari, caso in cui ad una delle interfacce l'angolo di incidenza sia maggiore di quello critico.

Per procedere con la trattazione e passare a 4 strati distinti, possiamo in realtà cercare di ricondurci al caso precedente. Infatti, le relazioni B.5 e B.6 sono una sorta di funzione di trasferimento per un impulso luminoso incidente sul sistema: ci danno lo stato completo, comprensivo di fase, dell'onda elettromagnetica riflessa o trasmessa. Possiamo quindi mantenere l'idea di studiare l'interazione con due interfacce, di cui la prima è caratterizzata da avere riflettività e trasmittività in campo descritte dalle equazioni B.5 e B.6, mentre la seconda è una interfaccia "convenzionale" tra due dielettrici, come descritta dai coefficienti di Fresnel.

Adottando questo punto di vista, è immediato ottenere le serie che descrivono riflettività e trasmittività del sistema complessivo:

$$\begin{aligned} r_{1234} &= r_{123} + t_{123}r_{34}t_{321}e^{2i\varphi} + t_{123}r_{34}^2r_{321}t_{321}e^{4i\varphi} + t_{123}r_{34}^3r_{321}^2t_{321}e^{6i\varphi} + \dots \\ &= r_{123} + t_{123}r_{34}t_{321}e^{2i\alpha} \prod_{j=0}^{\infty} \left(r_{321}r_{34}e^{2i\varphi} \right)^j \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

$$\begin{aligned} t_{1234} &= t_{123}t_{34}e^{i\varphi} + t_{123}t_{34}e^{i\varphi}r_{34}r_{321}e^{2i\varphi} + \\ &\quad + t_{123}t_{34}e^{i\varphi} \left(r_{34}r_{321}e^{2i\varphi} \right)^2 + t_{123}t_{34}e^{i\varphi} \left(r_{34}r_{321}e^{2i\varphi} \right)^3 + \dots \\ &= t_{123}t_{34}e^{i\varphi} \prod_{j=0}^{\infty} \left(r_{321}r_{34}e^{2i\varphi} \right)^j \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

dove $\varphi = d_3k_{y3}$. Confrontandoci con l'espressione B.3, è stato sufficiente sostituire l'espressione per lo sfasamento e le espressioni corrette per riflettività e trasmittività delle due superfici. Non possiamo tuttavia effettuare lo stesso procedimento sui risultati finali di eq. B.5 e B.6, in quanto per ottenerle abbiamo sfruttato relazioni che in questo caso non sono più valide.

Otteniamo ora l'espressione finale per riflettività e trasmissività da 4 strati:

$$r_{1234} = r_{123} + \frac{t_{123}t_{321}r_{34}e^{2i\varphi}}{1 - r_{321}r_{34}e^{2i\varphi}} \quad (\text{B.9})$$

$$t_{1234} = \frac{t_{123}t_{34}e^{i\varphi}}{1 - r_{321}r_{34}e^{2i\varphi}} \quad (\text{B.10})$$

Queste ultime espressioni non sono state ulteriormente esplicitate, in quanto da queste è facile procedere per induzione per ottenere, data riflettività e trasmissività da $(n - 1)$ strati, l'espressione di riflettività e trasmissività per n strati. Otteniamo così

$$r_n = r_{n-1} + \frac{t_{n-1}\tilde{t}_{n-1}re^{2i\phi}}{1 - \tilde{r}_{n-1}re^{2i\phi}} \quad (\text{B.11})$$

$$t_n = \frac{t_{n-1}te^{i\phi}}{1 - \tilde{r}_{n-1}re^{2i\phi}} \quad (\text{B.12})$$

dove ϕ è lo sfasamento all'interno dell'ultimo spessore finito, la tilde indica incidenza dal semispazio inferiore, r e t sono relativi alla nuova interfaccia introdotta.

Appendice C

Metodo degli Elementi Finiti

Il metodo degli elementi finiti, applicato in questo lavoro alla soluzione delle equazioni di Maxwell, è un metodo numerico applicabile per una vastissima tipologia di problemi. Ad oggi, anche se numerosi altri metodi numerici sono disponibili (come il metodo delle differenze finite, metodo dei volumi finiti, metodo degli elementi al contorno, metodo delle celle, metodo spettrale ed altri) è sicuramente la metodologia più utilizzata nell'analisi numerica di problemi complessi.

La sua applicazione consiste nel suddividere il dominio in cui vada integrata una equazione alle derivate parziali in sotto-domini di forma semplice: triangoli e quadrilateri se il dominio di integrazione è bidimensionale, tetraedri ed esaedri nel caso tridimensionale. L'insieme di questi sotto-elementi costituisce una griglia che va a ricoprire l'intero dominio, comunemente indicata con il termine inglese *mesh*. Il problema verrà risolto per ogni modo appartenente alla mesh; non necessariamente i valori determinati saranno la migliore approssimazione del valore assunto dalla soluzione in quel punto, si assume invece il valore tale da ottenere la migliore approssimazione nell'intero dominio.

A patto che i nodi siano sufficientemente fitti (con un minimo per il problema elettromagnetico di circa 5-6 punti per lunghezza d'onda) non ci sono altri vincoli sulla strutturazione della mesh, che può essere costruita a piacere rendendola più fitta nelle zone di maggior interesse e più lasca dove la soluzione calcolata non è rilevante a fini funzionali.

Quest'ultimo aspetto è il fattore decisivo che ha fatto propendere verso questo metodo e scartare altri strumenti basati sulle *differenze finite*: in questo secondo metodo infatti la griglia computazionale è uniforme, e per ottenere risultati accurati in strutture plasmoniche, dove il campo elettromagnetico può variare molto rapidamente su scala nanometrica, risulta necessario impostare una risoluzione inferiore al nm . Al di fuori del regime quasi-statico, andando

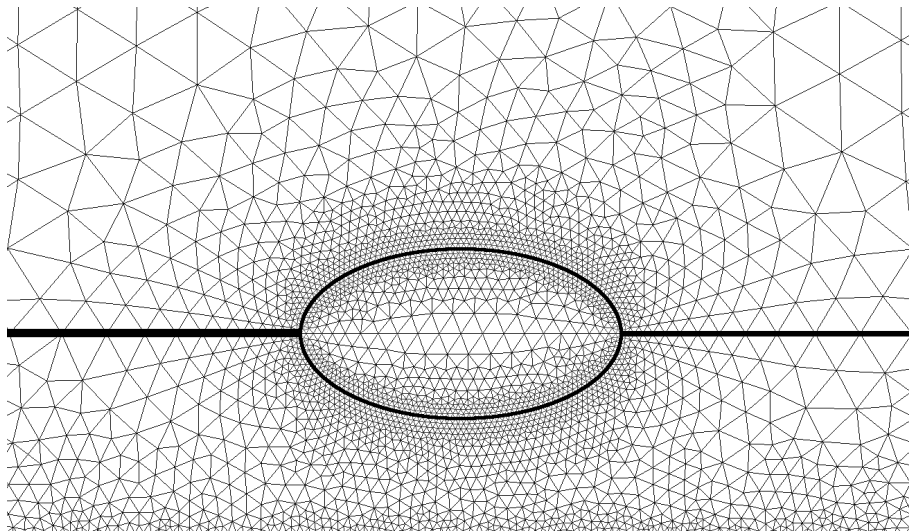


Figura C.1: Esempio di mesh utilizzabile per la soluzione delle equazioni di Maxwell in un dominio, tramite il metodo degli elementi finiti.

a studiare un dominio 2D anche solo di $1\mu m \times 1\mu m$, significa avere diversi milioni di gradi di libertà nel problema approssimato.

A titolo di esempio, mostriamo un dettaglio della mesh adottata per lo studio della seconda struttura presa in esame nel lavoro in figura C.1.

Come si può notare, i nodi più vicini sono a meno di $1nm$ uno dall'altro, mentre i più distanti sono ad oltre $20nm$ uno dall'altro. Questo fa sì che per l'intero problema i gradi di libertà siano limitati a qualche decina di migliaia. Questo aspetto è importante nella soluzione di un problema con il metodo FEM: l'utilizzo di numerosi punti può rendere i tempi computazionali inutilmente lunghi, ma d'altra parte avere troppi pochi nodi può rendere la soluzione inaccurata. È necessario trovare il giusto bilancio tra queste due necessità, spesso tramite un processo *trial and error*.

Conoscere in anticipo le proprietà della soluzione può essere di grande aiuto nella definizione della mesh: dove questa varierà su scale spaziali brevi, converrà mettere un maggior numero di punti. Nel nostro caso, questo avviene in generale dove la geometria dei materiali ha curve a raggio stretto; ma ancor di più dove avremo l'eccitazione di modi plasmonici. Per questo motivo all'interfaccia tra metallo e dielettrico la distanza massima tra nodi è stata impostata a $0.5nm$; nelle vicinanze la mesh si adatta automaticamente a tale imposizione e quindi anche nella coda evanescente del campo la densità dei nodi risulta sufficiente.

Includiamo a seguire il codice utilizzato per la simulazione della seconda struttura con geometria parametrica, di particolare interesse tra gli *script* prodotti durante il lavoro di tesi in quanto non esattamente standard.

```
function refl_diff=Struttura_mod7_matlab
    (porta,spessore_film,periodo,lambda_exc,...
        n_d1,diff,refltrans,plot_sol,...%gia' determinati
        spessore_d1_sup,semiasse_maggiore,semiasse_minore,...
        spessore_d1_inf,n_coat,alpha_inc)%secondo fit

flclear fem

% COMSOL version
clear vrsn
vrsn.name = 'COMSOL 3.5';
vrsn.ext = 'a';
vrsn.major = 0;
vrsn.build = 603;
vrsn.rcs = '$Name: $';
vrsn.date = '$Date: 2008/12/03 17:02:19 $';
fem.version = vrsn;

% Geometry
g1=rect2(periodo,'4e-6',...
        'base','center','pos',{0,0},'rot','0');
g2=curve2([-periodo/2,periodo/2],[0,0]);
[g3]=geomcopy({g2});
[g4]=geomcopy({g3});
g4=move(g4,[0,spessore_film]);
[g5]=geomcopy({g3});
g5=move(g5,[0,spessore_d1_sup+spessore_film]);
[g6]=geomcopy({g3});
g6=move(g6,[0,-spessore_d1_inf]);
[g7]=geomcopy({g3});
g7=move(g7,[0,-1.2E-6]);
[g9]=geomcopy({g3});
g9=move(g9,[0,-1.5E-6]);
[g10]=geomcopy({g3});
g10=move(g10,[0,1.0E-6]);
[g11]=geomcopy({g3});
g11=move(g11,[0,1.5E-6]);
g12=geomcoerce('solid',{g1,g2,g4,g5,g6,g7,g9,g10,g11});
garr=split(g12);
[g13,g14,g15,g16,g17,g18,g19,g20,g21]=deal(garr{:});
g22=ellip2(semiasse_maggiore,semiasse_minore,'base',...
        'center','pos',{0,spessore_d1_sup+spessore_film},...
        'rot','0');
g23=geomcoerce('solid',{g15,g16,g17,g18,g19,g22});
g24=geomcoerce('solid',{g20,g21});
g25=geomcoerce('solid',{g13,g14});

% Create assembly and imprints
clear s
```

```
s.objs={g23,g24,g25};
s.name={'C01','C04','C05'};
s.tags={'g23','g24','g25'};

fem.draw=struct('s',s);
fem.geom=geomgroup(fem,'imprint','on',...
    'paircand',{'C01','C04'});

% Create assembly and imprints
clear s
s.objs={g23,g24,g25};
s.name={'C01','C04','C05'};
s.tags={'g23','g24','g25'};

fem.draw=struct('s',s);
fem.geom=geomgroup(fem,'imprint','on',...
    'paircand',{'C01','C05'});

% Create assembly and imprints
clear s
s.objs={g23,g24,g25};
s.name={'C01','C04','C05'};
s.tags={'g23','g24','g25'};

fem.draw=struct('s',s);
fem.geom=geomgroup(fem,'imprint','on',...
    'paircand',{'C01','C05'});

run=1;
eps_Au=conj(JC(lambda_exc,'Au'));
refl=[0 0];

% Geometry

% Analyzed geometry
clear s
s.objs={g23,g24,g25};
s.name={'C01','C04','C05'};
s.tags={'g23','g24','g25'};

fem.draw=struct('s',s);
fem.geom=geomgroup(fem,'imprint','off','paircand','none');

list_of_edgelen = [0 0.02857142857142857 0.05714285714285714
    0.08571428571428572 0.11428571428571428
    0.14285714285714285 0.17142857142857143
    0.2 0.22857142857142856 0.2571428571428571
    0.2857142857142857 0.3142857142857143
```

```

0.34285714285714286 0.37142857142857144
0.4 0.42857142857142855 0.45714285714285713
0.4857142857142857 0.5142857142857142
0.5428571428571428 0.5714285714285714
0.6 0.6285714285714286 0.6571428571428571
0.6857142857142857 0.7142857142857143
0.7428571428571429 0.7714285714285715
0.8 0.8285714285714286 0.8571428571428571
0.8857142857142857 0.9142857142857143
0.9428571428571428 0.9714285714285714 1];

% Initialize mesh
fem.mesh=meshinit(fem,...
    'hauto',1,...
    'hmaxedg',[13,5e-9,15,5e-9,19,3e-9,...
        26,3e-9,27,3e-9,28,3e-9,29,3e-9],...
    'edgelem',...
    {2,list_of_edgelem,...
        4,list_of_edgelem,...
        5,list_of_edgelem,...
        9,list_of_edgelem,...
        18,list_of_edgelem,...
        31,list_of_edgelem,...
        33,list_of_edgelem,...
        34,list_of_edgelem},...
    'hnumedg',{1,40,6,40,32,40,36,40});

% (Default values are not included)

while run<2+diff
    % Constants
    fem.const = {'lambda_0',lambda_exc,...
        'lam',lambda_exc*1e9,...
        'H0','1[A/m]',...
        'alpha',alpha_inc*pi/180,...
        'cc','299792458[m/s]',...
        'k0','2*pi/lambda_0',...
        'kx','k0*sin(alpha)',...
        'ky','k0*cos(alpha)',...
        'eps_d1',n_d1^2,...
        'eps_coat',n_coat^2,...
        'eps_Au',eps_Au,...
        'n_coat','sqrt(eps_coat)',...
        'kx_coat','k0*n_coat*sin(alpha)',...
        'ky_coat','k0*n_coat*cos(alpha)'};
    % Application mode 1
    clear appl
    appl.mode.class = 'InPlaneWaves';
    appl.dim = {'Ez2','Hz2','Ax2','Ay2','Az2',...

```

```

        'scEz2','scHz2','psi2'});
    appl.name = 'rfwh';
    appl.module = 'RF';
    appl.sshape = 2;
    appl.assignsuffix = '_rfwh';
    clear prop
    prop.field='TM';
    prop.inputvar='lambda';
    clear weakconstr
    weakconstr.value = 'off';
    weakconstr.dim = {'lm2','lm3','tlmx2','tlmy2','lm4'};
    prop.weakconstr = weakconstr;
    appl.prop = prop;
    clear bnd
    bnd.type = {'E0','cont','periodic','SC'};
    if porta==1
        kx_floq='kx_coat';
    else
        kx_floq='kx';
    end
    bnd.kper = {{0;0},{0;0},{kx_floq;0},{0;0}};
    bnd.pertype = {'sym','sym','floque','sym'};
    bnd.srctype = {'H','H','H','I'};
    bnd.ind = [3,4,3,2,1,3,3,3,1,3,2,3,2,3,2,3,2,1,...
        2,2,3,3,3,3,3,2,2,2,2,3,1,3,2,4,3,3];
    clear pair
    if porta==1
        pair.inport = {0,1};
        pair.betaport = {0,'abs(ky_coat)'};
        pair.type = {'cont','port'};
        pair.H0 = {{0;0;0},...
            {0;0;'H0*exp(-i*kx_coat*x-i*ky_coat*y)'};}};
    else
        pair.inport = {1,0};
        pair.betaport = {'abs(ky)',0};
        pair.type = {'port','cont'};
        pair.H0 = {{0;0;'H0*exp(-i*kx*x+i*ky*y)'}},...
            {0;0;0}};
    end
    pair.pair = {'Pair 1','Pair 2'};
    bnd.pair = pair;
    appl.bnd = bnd;
    clear equ
    equ.coord0n = {{0;1},{0;0},{0;0},{0;0},{0;0},{0;1}};
    equ.epsilonr = {'eps_coat','eps_coat','eps_d1',...
        'eps_Au',1,1};
    equ.Stype = {'coord','none','none',...
        'none','none','coord'};
    equ.ind = [1,2,2,3,4,3,5,4,4,5,6];

```

```
appl.equ = equ;
appl.var = {'lambda0','lambda_0'};
fem.appl{1} = appl;
fem.frame = {'ref'};
fem.border = 1;
clear units;
units.basesystem = 'SI';
fem.units = units;

% Boundary settings
clear bnd
bnd.ind = [1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,...
          1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1];
bnd.dim = {'Hz2'};

% Boundary pairs
clear pair
pair{1}.type= 'identity';
pair{1}.name= 'Pair 1';
pair{1}.src.dl = [18];
pair{1}.src.operator = 'src2dst_ip2';
pair{1}.dst.dl = [31];
pair{1}.dst.operator = 'dst2src_ip2';
pair{2}.type= 'identity';
pair{2}.name= 'Pair 2';
pair{2}.src.dl = [9];
pair{2}.src.operator = 'src2dst_ip4';
pair{2}.dst.dl = [5];
pair{2}.dst.operator = 'dst2src_ip4';
bnd.pair = pair;

fem.bnd = bnd;

% Point settings
clear pnt
pnt.ind = [1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,...
          1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1];

% Point pairs
clear pair
pair{1}.type= 'identity';
pair{1}.name= 'Pair 1';
pair{1}.src.dl = [12,22];
pair{1}.src.operator = 'src2dst_ip1';
pair{1}.dst.dl = [23,26];
pair{1}.dst.operator = 'dst2src_ip1';
pair{2}.type= 'identity';
pair{2}.name= 'Pair 2';
pair{2}.src.dl = [3,6];
```

```

pair{2}.src.operator = 'src2dst_ip3';
pair{2}.dst.dl = [7,17];
pair{2}.dst.operator = 'dst2src_ip3';
pnt.pair = pair;
fem.pnt = pnt;
% Functions
clear fcns
% ODE Settings
clear ode
clear units;
units.basesystem = 'SI';
ode.units = units;
fem.ode=ode;
% Multiphysics
fem=multiphysics(fem);
% Extend mesh
fem.xmesh=meshextend(fem);
% Solve problem
fem.sol=femstatic(fem,...
    'complexfun','on',...
    'conjugate','on',...
    'solcomp',{'Hz2'},...
    'outcomp',{'Hz2'},...
    'blocksize','auto');

% Plot solution
if plot_sol
    postplot(fem,...
        'tridata',
        {'Hz2','cont','internal','unit','A/m'},...
        'trimap','Rainbow',...
        'title','Surface: Magnetic field [A/m]',...
        'axis',[-2E-6,2E-6,-2.2E-6,2.2E-6]);
end
% Integrate 4: porta bassa, 33:porta alta
boundary = porta*4+(1-porta)*33;
if refltrans % perdite da riflessione e trasmissione
    refl(run)=postint(fem,'nPoav_rfwh*(1-2*(y<0))',...
        'unit','W/m',...
        'recover','off',...
        'dl',33,...
        'edim',1) +
        postint(fem,'nPoav_rfwh*(1-2*(y<0))',...
        'unit','W/m',...
        'recover','off',...
        'dl',4,...
        'edim',1);
else % solo riflessione
    refl(run)=postint(fem,'nPoav_rfwh*(1-2*(y<0))',...

```

```
        'unit','W/m',...
        'recover','off',...
        'dl',boundary,...
        'edim',1);
    end
    run=run+1;
    eps_Au=conj(JC_pert(lambda_exc,'Au'));
end

if diff==0
    refl_diff = (abs(refl(1)));
else
    %minimizzo per porta 0, massimizzo per porta 1
    refl_diff = (1-2*porta)*abs(refl(1)-refl(2));
end

end
```

Bibliografia

- [1] PA Franken, AE Hill, CW Peters, and G Weinreich. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4):118–119, 1961.
- [2] Isaak D Mayergoyz, Donald R Fredkin, and Zhenyu Zhang. Electrostatic (plasmon) resonances in nanoparticles. *Physical Review B*, 72(15):155412, 2005.
- [3] Matteo Conforti and Giuseppe Della Valle. Derivation of third-order nonlinear susceptibility of thin metal films as a delayed optical response. *Physical Review B*, 85(24):245423, 2012.
- [4] Jon A Schuller, Edward S Barnard, Wenshan Cai, Young Chul Jun, Justin S White, and Mark L Brongersma. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature materials*, 9(3):193–204, 2010.
- [5] M Scalora, MA Vincenti, D De Ceglia, V Roppo, M Centini, N Akozbek, and MJ Bloemer. Second-and third-harmonic generation in metal-based structures. *Physical Review A*, 82(4):043828, 2010.
- [6] Francesco Scotognella, Giuseppe Della Valle, Ajay Ram Srimath Kandada, Dirk Dorfs, Margherita Zavelani-Rossi, Matteo Conforti, Karol Miszta, Alberto Comin, Kseniya Korobchevskaya, Guglielmo Lanzani, et al. Plasmon dynamics in colloidal $\text{Cu}_2 - x\text{Se}$ nanocrystals. *Nano letters*, 11(11):4711–4717, 2011.
- [7] E Carpene. Ultrafast laser irradiation of metals: Beyond the two-temperature model. *Physical Review B*, 74(2):024301, 2006.
- [8] Paul Drude. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, 306(3):566–613, 1900.
- [9] A Sommerfeld. On the theory of electrons in metals, 1927.
- [10] Maciej Suffczynski. Optical constants of metals. *Physical Review*, 117(3):663, 1960.

-
- [11] Neville V Smith. Photoelectron energy spectra and the band structures of the noble metals. *Physical Review B*, 3(6):1862, 1971.
- [12] N Egede Christensen and BO Seraphin. Relativistic band calculation and the optical properties of gold. *Physical Review B*, 4(10):3321, 1971.
- [13] N Egede Christensen. High-energy band structure of gold. *Physical Review B*, 13(6):2698–2701, 1976.
- [14] PG Etchegoin, EC Le Ru, and M Meyer. An analytic model for the optical properties of gold. *The Journal of chemical physics*, 125:164705, 2006.
- [15] Peter B Johnson and R-W_ Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6(12):4370, 1972.
- [16] Michael Scalora, Nadia Mattiucci, Giuseppe D’Aguanno, MariaCristina Larciprete, and Mark J Bloemer. Nonlinear pulse propagation in one-dimensional metal-dielectric multilayer stacks: Ultrawide bandwidth optical limiting. *Physical Review E*, 73(1):016603, 2006.
- [17] R Rosei and DW Lynch. Thermomodulation spectra of al, au, and cu. *Physical Review B*, 5(10):3883, 1972.
- [18] R Rosei. Temperature modulation of the optical transitions involving the fermi surface in ag: Theory. *Physical Review B*, 10:474–483, 1974.
- [19] Roberto Piazza. Indistinguibili armonie. In *Note di fisica statistica*, pages 215–266. Springer, 2011.
- [20] C-K Sun, F Vallee, LH Acioli, EP Ippen, and JG Fujimoto. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold. *Physical Review B*, 50(20):15337, 1994.
- [21] A Marini, M Conforti, G Della Valle, HW Lee, Tr X Tran, W Chang, MA Schmidt, S Longhi, P St J Russell, and F Biancalana. Ultrafast nonlinear dynamics of surface plasmon polaritons in gold nanowires due to the intrinsic nonlinearity of metals. *New Journal of Physics*, 15(1):013033, 2013.
- [22] Daniel T Owens, Canek Fuentes-Hernandez, Joel M Hales, Joseph W Perry, and Bernard Kippelen. A comprehensive analysis of the contributions to the nonlinear optical properties of thin ag films. *Journal of Applied Physics*, 107(12):123114–123114, 2010.

- [23] M Guerrisi, R Rosei, and P Winsemius. Splitting of the interband absorption edge in au. *Physical Review B*, 12(2):557, 1975.
- [24] G Della Valle, M Conforti, S Longhi, G Cerullo, and D Brida. Real-time optical mapping of the dynamics of nonthermal electrons in thin gold films. *Physical Review B*, 86(15):155139, 2012.
- [25] S Dal Conte, G Della Valle, G Cerullo, R Bertacco, C de Angelis, S Longhi, and M Conforti. Transient optical response of a metal dielectric distributed bragg reflector. *Atti della Conferenza Nazionale Italiana di Fisica della Materia, Milano (MI)*, Settembre 9-13, 2013.
- [26] Arthur R Davoyan. Plasmonic couplers with metal nonlinearities. *Physics Letters A*, 375(14):1615–1618, 2011.
- [27] G Della Valle, F Scotognella, A R S Kandada, M Zavelani-Rossi, H Li, M Conforti, G Micotti, S Longhi, L Manna, G Lanzani, and F Tassone. Nonlinear plasmon dynamics in Cu_{2-x}Se nanocrystals: ultrafast optical mapping by fs pump-probe spectroscopy. *Atti di Plasmonica 2013, Workshop Nazionale di Plasmonica e Applicazioni, Milano (MI)*, Luglio 1-3, 2013.
- [28] G Della Valle, F Scotognella, A R S Kandada, M Zavelani-Rossi, H Li, M Conforti, S Longhi, L Manna, G Lanzani, and F Tassone. Ultrafast optical mapping of nonlinear plasmon dynamics in Cu_{2-x}Se nanoparticles. *submitted to The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013.
- [29] L Novotny and Ch Hafner. Light propagation in a cylindrical waveguide with a complex, metallic, dielectric function. *Physical review E*, 50(5):4094, 1994.
- [30] Junichi Takahara, Suguru Yamagishi, Hiroaki Taki, Akihiro Morimoto, and Tetsuro Kobayashi. Guiding of a one-dimensional optical beam with nanometer diameter. *Optics letters*, 22(7):475–477, 1997.
- [31] CF Bohren and DR Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. *Wiley interscience publication*, 1983.
- [32] Ugo Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, 124(6):1866, 1961.
- [33] Ugo Fano. Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d'arco. *Il Nuovo Cimento*, 12(3):154–161, 1935.

-
- [34] Andrey E Miroshnichenko, Sergei F Mingaleev, Sergej Flach, and Yuri S Kivshar. Nonlinear fano resonance and bistable wave transmission. *arXiv preprint cond-mat/0412341*, 2004.
- [35] Andrey E Miroshnichenko, Sergej Flach, and Yuri S Kivshar. Fano resonances in nanoscale structures. *Reviews of Modern Physics*, 82(3):2257, 2010.
- [36] Boris Luk'yanchuk, Nikolay I Zheludev, Stefan A Maier, Naomi J Halas, Peter Nordlander, Harald Giessen, and Chong Tow Chong. The fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials. *Nature materials*, 9(9):707–715, 2010.
- [37] Niels Verellen, Yannick Sonnefraud, Heidar Sobhani, Feng Hao, Victor V Moshchalkov, Pol Van Dorpe, Peter Nordlander, and Stefan A Maier. Fano resonances in individual coherent plasmonic nanocavities. *Nano letters*, 9(4):1663–1667, 2009.
- [38] Lawrence F Shampine and Mark W Reichelt. The matlab ode suite. *SIAM journal on scientific computing*, 18(1):1–22, 1997.
- [39] Heinz Raether. *Surface plasmons on smooth surfaces*. Springer, 1988.
- [40] Shengli Zou, Nicolas Janel, and George C Schatz. Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes. *The Journal of chemical physics*, 120:10871, 2004.
- [41] Alexandre Aubry, Dang Yuan Lei, Stefan A Maier, and JB Pendry. Broadband plasmonic device concentrating the energy at the nanoscale: the crescent-shaped cylinder. *Physical Review B*, 82(12):125430, 2010.
- [42] Long Ju, Baisong Geng, Jason Horng, Caglar Girit, Michael Martin, Zhao Hao, Hans A Bechtel, Xiaogan Liang, Alex Zettl, Y Ron Shen, et al. Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials. *Nature Nanotechnology*, 6(10):630–634, 2011.

Ringraziamenti

Il primo e più grande ringraziamento va sicuramente al mio relatore, il Prof. Giuseppe Della Valle. Durante lo svolgimento del lavoro ha più che confermato l'idea che di lui mi ero fatto durante le sue lezioni del corso di Plasmonica che ho frequentato durante il primo anno di laurea specialistica, ossia di una persona disponibile e dalla profonda preparazione sia fisica che matematica. Sono rimasto addirittura stupito dalla quantità di tempo che è riuscito a dedicarmi in questi mesi, e dalla pazienza che ogni volta ha mostrato nei nostri incontri. Un esempio della sua estrema disponibilità è l'avermi consentito l'accesso al suo ufficio per poter sfruttare la potenza di calcolo della sua *Workstation*, senza la quale non sarebbe stato possibile ottenere molti dei risultati qui mostrati. Grazie, grazie, grazie!

Un altro grazie imprescindibile va alla mia famiglia, senza il cui sostegno non avrei potuto nemmeno pensare di arrivare al termine di una laurea specialistica. Nel corso di tutti questi anni di studio non mi hanno mai fatto mancare nulla, e spero che questo impegno darà buoni frutti.