

Università Cattolica del Sacro Cuore

Sede di Brescia

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Fisica



STUDIO DI FATTIBILITÀ DI UNA
MICROSCOPIA OTTICA RISOLTA IN TEMPO
BASATA SU TECNICA ASOPS

Relatore:

Dott. Francesco Banfi

Correlatore:

Dott. Claudio Giannetti

Laureando: **Adalberto Canteri**

mat. 3704822

Anno Accademico 2010/2011

INDICE

1	Introduzione	3
2	Dinamica termica impulsiva in un sistema modello	6
3	Microscopia risolta in tempo con campionamento ottico asincrono	12
3.1	Tecnica ASOPS	12
3.1.1	Funzionamento dell'ASOPS	15
3.2	Sviluppo di una microscopia con tecnica ASOPS	17
3.2.1	<i>Setup</i> sperimentale di una misura in trasmissione . . .	17
3.2.2	Caratterizzazione degli impulsi laser	22
4	Validazione della tecnica	34
4.0.3	Ingegnerizzazione del campione	35
4.0.4	Misura in trasmissione	40
5	Prospettive e conclusioni	43

6 Acronimi

45

1. INTRODUZIONE

L'interesse scientifico e tecnologico nel campo della termomeccanica alla meso- e nano-scala è in crescita continua da dieci anni a questa parte, grazie al continuo sviluppo di tecniche di *material processing*, *nano-patterning* e di nuove tecniche spettroscopiche.

Nei sistemi nanostrutturati la dinamica termomeccanica ha luogo su scale di tempi che vanno da pochi picosecondi a decine di nanosecondi e su scale spaziali sub-micrometriche. Tali scale mettono in dubbio l'applicabilità di schemi teorici utilizzati per sistemi macroscopici (sistemi *bulk*) da qui la necessità di compiere esperimenti con una risoluzione temporale rapida, ampio spettro dinamico temporale e con sonde sensibili e che perturbino poco il sistema.

Da un punto di vista applicativo la comprensione delle dinamiche termomeccaniche alla nanoscala sono di importanza fondamentale in variegati campi che vanno dallo sviluppo di terapie termiche in oncologia [2, 3] alla posologia selettiva *in-situ* di farmaci [4], dall'*imaging* termoacustico alle guide d'onda elettromagnetiche in dispositivi basati su plasmoni di superficie immersi in

matrice dielettrica [5]. Il presente lavoro si contestualizza in questo ambito. Nella presente tesi si sviluppa una microscopia ottica risolta in tempo basata su campionamento ottico asincrono (ASOPS). La tecnica ASOPS permette di accedere a dinamiche termo-meccaniche in una finestra ampia fino a 10 nanosecondi, estendendo quindi la finestra temporale tipica delle misure ottiche risolte in tempo basate su slitta di ritardo (ritardo meccanico) [6], permettendo una maggiore velocità nel processo di misura e, quindi, maggiore stabilità delle condizioni sperimentali nel corso della stessa. L'utilizzo della tecnica ASOPS, non coinvolgendo il movimento di parti meccaniche, permette poi l'implementazione di una microscopia risolta in tempo. L'unione di questi due aspetti permetterà quindi lo studio di dinamiche termo-meccaniche in nano-oggetti *singoli* coprendo *l'intera finestra temporale* interessata dalla dinamica.

Il lavoro è organizzato come segue. Nel Capitolo 2 sono brevemente discusse le scale dei tempi delle dinamiche termomeccaniche in nano-sistemi con riferimento alla dinamica termica impulsiva di un sistema modello. Tale discussione ha lo scopo di illustrare la necessità e le potenzialità di una microscopia ottica basata su tecnica ASOPS. Il Capitolo 3 descrive il principio di funzionamento della tecnica ASOPS e, nel dettaglio, il *setup* sperimentale approntato per la microscopia risolta in tempo. Nel Capitolo 4 viene validata la tecnica messa a punto nel capitolo 3. Viene riportata la misura di dinamica termica compiuta in trasmissione su di un singolo nanodisco di Al, diametro 350 nm e altezza 40 nm, con il *setup* qui sviluppato. La dinamica misurata è in accordo con quanto riportato in letteratura su misure compiute su di un insieme periodico di tali dischi [13, 14, 9]. I futuri sviluppi e migliorie da

apportare alla tecnica sono discussi nel Capitolo 6.

2. DINAMICA TERMICA IMPULSIVA IN UN SISTEMA MODELLO

Nel presente capitolo viene brevemente illustrata la scala dei tempi che coinvolge la dinamica termomeccanica impulsiva di un sistema modello costituito da un nanodisco di Al, diametro 350 nm e altezza 40 nm , depositato su di un substrato solido. Su un sistema analogo verrà validata la tecnica, oggetto della tesi, come riportato nel capitolo 4. Ci si sofferma sulla dinamica termica e si illustra la relazione che intercorre tra proprietà geometriche del materiale e tempi di rilassamento termico.

La dinamica termomeccanica di un nanodisco metallico eccitato da un impulso laser ultrarapido, detto di pompa, coinvolge tre processi che avvengono su tre scale temporali distinte [1].

1. Il riscaldamento degli elettroni del nanodisco causato dall'assorbimento di un singolo impulso laser (scala temporale del sub-picosecondo).
2. La termalizzazione degli elettroni e dei fononi all'interno del nanodisco. La differenza di temperatura ΔT tra il nanodisco ed il substrato su cui questo è depositato induce un'espansione impulsiva del diametro della

nanostruttura ($\delta d/d \sim \alpha^* \Delta T$, dove α^* è il coefficiente di espansione termica effettivo del sistema Al/substrato). L'espansione è responsabile del lancio di modi acustici (scala temporale del picosecondo).

3. Il trasferimento di energia dal disco al substrato. In questa fase la densità di energia δU_V assorbita dall'impulso laser di pompa è ceduta al substrato via un canale di fuga meccanico, δW_V ed uno termico, δQ_V . Il flusso di calore domina il flusso di energia meccanica. Seguendo [1] si ha la stima $\delta W_V/\delta Q_V \sim 10^{-5}$, applicabile al caso presente.

Il processo a 3 fasi sopra citato si ripete all'arrivo di ogni singolo impulso di pompa.

Siamo qui interessati a sviluppare la dinamica che ha luogo nella terza fase.

La conservazione dell'energia impone

$$-\nabla \cdot \mathbf{q} + g(\mathbf{r}, t) = \rho c_m \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.1)$$

dove $g(\mathbf{r}, t)$ è il termine sorgente della densità di potenza (W/m^3), $-\nabla \cdot \mathbf{q}$ è il termine pozzo per la densità di potenza (W/m^3), con \mathbf{q} densità di corrente termica (W/m^2), e $\rho c_m \partial T / \partial t$ la densità istantanea di potenza (ρ densità di massa e c_m il calore specifico per unità di massa). Assumiamo l'Eq. di Fourier come equazione costitutiva per la densità di corrente termica:

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T.$$

L'equazione di conservazione diviene allora:

$$\kappa \nabla^2 T + g(\mathbf{r}, t) = \rho c_m \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (2.2)$$

Nel problema in esame il termine sorgente descrive l'assorbimento dell'impulso di pompa. Considerando l'elevata conducibilità termica dell'alluminio ($\kappa_{Al} = 327 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [10]), la lunghezza di penetrazione nello stesso del nostro laser di pompa a 1560 nm ($\Lambda_{Al} = 7,45 \text{ nm}$ [10]) e lo spessore del disco (40 nm), possiamo assumere che, a termalizzazione elettrone-fonone avvenuta (pochi ps), il disco sia isoterma ad una temperatura $T_0 \sim 300 \text{ K}$. Si assume che la densità di energia assorbita dal substrato sia trascurabile ¹. Il substrato gioca quindi il ruolo di un bagno termico a temperatura costante T_{sub} .

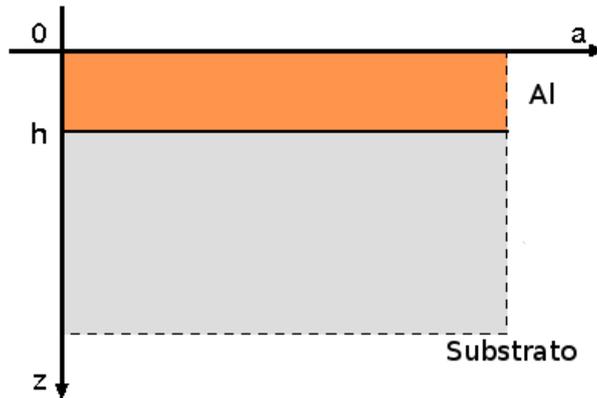


Figura 2.1: Geometria del film sottile depositato su substrato adottato per la soluzione analitica del problema unidimensionale [11].

Per semplicità simuliamo la nostra geometria con la geometria *film su substrato* riportata in Fig. 2.1 ². Tale semplificazione riduce il problema

¹Ciò è sicuramente valido nel caso di un substrato otticamente trasparente al fascio di pompa quale il vetro che costituisce il substrato del campione su cui è validata la tecnica nel presente lavoro, si veda Capitolo 4.

²Tale semplificazione è resa possibile dal fatto che, dato l'esiguo spessore del film (40 nm), i tempi di fuga termica planari eccedono i tempi di fuga di calore attraverso l'interfaccia film-substrato.

termico ad una dimensione rendendo possibile una soluzione analitica. Il trasferimento di calore all'interfaccia film (disco)-substrato è controllata dalla resistività termica d'interfaccia ρ_{th} ($\text{m}^2\text{K}/\text{W}$) tramite l'equazione

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{\rho_{th}} [T(t) - T_{sub}].$$

Assumendo che non ci sia flusso di calore all'interfaccia film-aria, a tale interfaccia vale la condizione al contorno:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0.$$

Nell' ipotesi in cui il numero di Biot, definito come

$$B = \frac{h}{\kappa \rho_{th}},$$

sia $B \ll 1$ la soluzione del problema termico consiste in un singolo esponenziale con tempo di decadimento

$$\tau_{th} = (\rho c_m \rho_{th}) h. \quad (2.3)$$

dove h rappresenta lo spessore del *film*. Il valore di ρ_{th} per l'interfaccia Al/Si è dell'ordine di $10^{-8} \text{ m}^2\text{K}/\text{W}$, per $h=40 \text{ nm}$ otteniamo $B \sim 0.05$, cioè la condizione $B \ll 1$ è verificata. Per l'Al a temperatura ambiente si trova $\rho = 2700 \text{ Kg m}^{-3}$ e $c_m = 897 \text{ JK}^{-1}\text{Kg}^{-1}$ [10], dall'equazione 2.3 ci attendiamo quindi un tempo di decadimento $\tau_{th} \sim 1 \text{ ns}$.

Abbiamo mostrato come, nel caso del campione in questione, i tempi di rilassamento termico scalino linearmente con lo spessore h del disco stesso. Il fatto che i tempi di rilassamento termico, sotto le stesse ipotesi qui discusse, scalino con una dimensione caratteristica dell'oggetto è un risultato generale. In Fig. 2.2 è riportata, a titolo di esempio, la dinamica di rilassamento

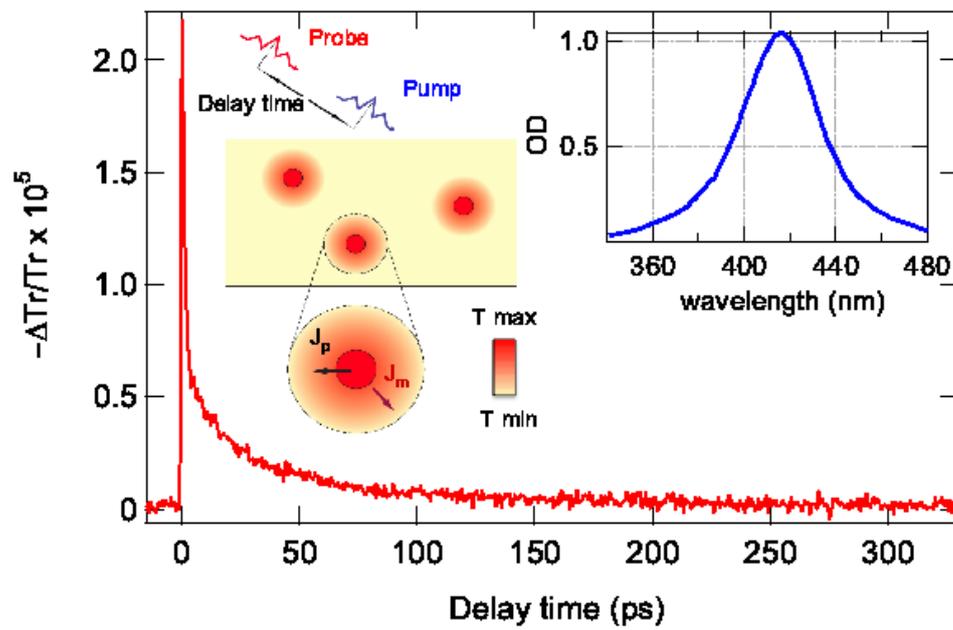


Figura 2.2: Misura risolta in tempo del rilassamento termico di un insieme di nanoparticelle di Ag di diametro 9 nm immerse in matrice vetrosa. Gli impulsi di pump e di probe hanno lunghezze d'onda rispettivamente di 400 nm e 800 nm [15].

termico di un insieme di nanoparticelle di Ag, diametro 9 nm, immerse in matrice vetrosa. In tal caso il flusso di calore da nanoparticella a substrato, J_p , scala con il raggio della nanoparticella stessa. Quanto discusso fino ad ora evidenzia come, i tempi di rilassamento termico in sistemi alla meso- e nano-scala abbraccino finestre temporali che scalano con le dimensioni dell'oggetto stesso. Valori tipici delle dinamiche in questione sono nell'intervallo 100 ps-10 ns. Quando i campioni oggetto di studio sono particolarmente piccoli, le fluttuazioni delle loro dimensioni possono essere importanti (10%), da qui la necessità di effettuare misure su di un singolo nano-oggetto e quindi di una microscopia risolta in tempo.

3. MICROSCOPIA RISOLTA IN TEMPO CON CAMPIONAMENTO OTTICO ASINCRONO

In questo capitolo spieghiamo l'ideazione e la realizzazione di un *setup* sperimentale per microscopia ottica risolta in tempo. Il *setup* utilizza strumentazione ASOPS e obiettivi per microscopia ottica. Il *setup* è ideato per compiere misure in trasmissione e riflessione.

3.1 Tecnica ASOPS

L'obiettivo di questo lavoro consiste nello sviluppo di una microscopia ottica risolta in tempo per analizzare la dinamica di rilassamento termomeccanico di campioni nano-strutturati. La dinamica di rilassamento termomeccanico di questi materiali interessa tempi da 100 *ps* fino a 10 *ns*.

La tecnica tradizionale che si utilizza per indagare queste finestre temporali è la tecnica *pump-probe* basata su di una linea di ritardo meccanica. Tale metodo consiste nell'utilizzo di un laser ad impulsi ultracorti il cui fascio viene diviso in due fasci di intensità diverse (una molto inferiore all'altra) mediante un *beams plitter*. Tra i due fasci quello con intensità maggiore

(*pump*) viene utilizzato per eccitare il campione. Il secondo, di intensità minore (*probe*), serve invece a “fotografare” la dinamica del campione. Essendo il *probe* molto meno intenso del *pump* sostanzialmente non eccita il campione. Ciò che si misura direttamente con questa tecnica è la differenza di riflettività relativa (o di trasmissione relativa) di un certo materiale. Inducendo una perturbazione nella struttura elettronica del materiale, le sue proprietà ottiche cambiano. La perturbazione è data dall’impulso di pompa, la variazione di riflettività è invece sondata a mezzo degli impulsi di sonda. Se, in qualche modo, si riesce a far sì che gli impulsi di sonda arrivino sul campione con ritardi sempre crescenti (rispetto all’impulso di pompa), allora si è anche in grado di seguire la dinamica di rilassamento del campione dallo stato eccitato a quello imperturbato. Per introdurre il ritardo fra gli impulsi, il metodo maggiormente in voga consiste nell’utilizzo di una linea di ritardo meccanica. Tale linea permette di far percorrere all’impulso di *pump* un cammino ottico sempre maggiore in modo che i due fasci arrivino sul campione in ritardo uno rispetto all’altro. Controllando la differenza di cammino ottico del *probe* rispetto al *pump* si controlla il ritardo relativo tra i due impulsi. Variando di volta in volta il ritardo si accede alla dinamica di rilassamento del campione. Questa tecnica permette quindi di fare delle misurazioni risolte in tempo con un’ottima risoluzione temporale, tuttavia presenta notevoli problemi quando il *range* dinamico da esplorare eccede le centinaia di ps. Le problematiche sono le seguenti [8]:

- Una lunga linea di ritardo rende difficile il mantenimento della coincidenza spaziale tra *pump* e *probe*. A titolo esemplificativo si pensi a un esperimento tipo in cui i diametri di *pump* e *probe* siano rispetti-

vamente di 60 e 40 μm e si immagini di volere seguire una dinamica temporale di 10 ns. In tal caso i due fasci dovrebbero essere mantenuti in coincidenza con una tolleranza spaziale di 5 μm circa, variando il cammino ottico di 3 m.

- L'acquisizione dei dati risulta molto lenta perché di volta in volta si deve spostare la slitta per cambiare il cammino ottico. Un'acquisizione lenta pone problemi in termini di stabilità della linea sperimentale (fluttuazioni termiche del laser, delle ottiche, della temperatura nel caso di misure criogeniche, ecc.).
- I problemi elencati sopra sono acuiti nel caso in cui la tecnica venga applicata in microscopia. In tal caso le accettanze sul disallineamento spaziale risultano infatti più stringenti.

I sopracitati problemi possono essere ovviati utilizzando una tecnica *pump-probe* basata sul campionamento ottico asincrono (ASOPS) che non coinvolge movimento di parti meccaniche (assenza della linea di ritardo). D'ora in avanti con il termine ASOPS verrà indicato il sistema di laser ed elettronica collegata che permette un campionamento ottico asincrono.

3.1.1 Funzionamento dell'ASOPS

L'ASOPS utilizzato in questo lavoro è composto da due laser con lunghezze d'onda di 780 nm e 1560 nm. I laser sono impulsati con lunghezza d'impulso di circa 150 fs. L'elettronica permette di avere un *repetition rate* di 100 MHz nel laser di *pump* e 100 MHz più un piccolo valore di *detuning* nel laser di *probe*.

Definendo come f_{pump} e f_{probe} le frequenze di *repetition rate* dei due laser possiamo determinare il tempo di ritardo tra i due:

$$\Delta t = \left| \frac{1}{f_{pump}} - \frac{1}{f_{probe}} \right| = \frac{\Delta f}{f_{pump} \cdot f_{probe}}; \quad (3.1)$$

dove Δf è la differenza di frequenza tra i due laser (*detuning*). Supponendo che la differenza di frequenza sia molto piccola e sviluppando in serie l'ultima relazione ($f_{probe} = f_{pump} + \Delta f$) otteniamo:

$$\Delta t \approx \frac{\Delta f}{f_{pump}^2}. \quad (3.2)$$

Il *probe* accumula un ritardo Δt per ogni impulso di *probe* fino a ritrovarsi dopo un tempo pari a $\frac{1}{\Delta f}$ nuovamente in coincidenza con il fascio di *pump*. Il funzionamento del *detuning* è rappresentato graficamente in Figura 3.1.

La gestione elettronica del ritardo tra i due laser elimina i problemi che caratterizzano il metodo *pump-probe* tradizionale. Non avendo bisogno di creare un ritardo meccanicamente mediante la slitta non si hanno infatti problemi nel tenere coincidenti spazialmente i due fasci laser. Con la tecnica tradizionale il tempo necessario per indagare una singola finestra temporale di 10 ns con una risoluzione in tempo di 150 fs comporta un tempo di acquisizione dell'ordine dell'ora, con l'utilizzo di ASOPS la stessa misura

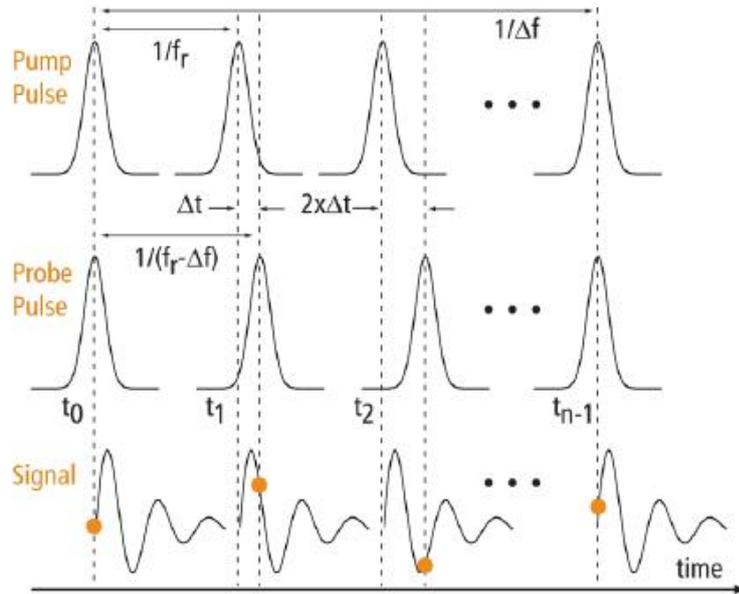


Figura 3.1: Funzionamento di ASOPS. Nell'immagine f_r corrisponde a f_{pump} del testo. L'immagine è stata presa dal manuale per l'utilizzo dell'ASOPS [12].

Nella figura viene mostrato il ritardo temporale relativo tra l'impulso di *pump* e quello di *probe*. A causa della differenza di frequenza Δf tra gli impulsi dei due laser si genera un progressivo ritardo temporale tra di essi che permette di misurare la dinamica di rilassamento termico del campione a diversi ritardi temporali.

viene fatta in 1 ms ¹. Per quanto riguarda la finestra temporale, con la tecnica tradizionale si ha tipicamente un range dinamico dell'ordine del ns [7, 8, 9, 13, 14] o inferiore [15, 16, 18, 17], utilizzando ASOPS la finestra temporale è aumentata di un ordine di grandezza cioè a 10 ns.

¹Se la misura viene fatta con un *detuning* di 1 kHz. Inoltre per migliorare il rapporto segnale rumore la misura va integrata portando il tempo di acquisizione per avere una misura soddisfacente all'ordine dei minuti.

3.2 Sviluppo di una microscopia con tecnica ASOPS

3.2.1 Setup sperimentale di una misura in trasmissione

Il nostro obiettivo è lo sviluppo di una microscopia ASOPS per indagare le dinamiche termiche di singoli oggetti metallici mesoscopici ($\sim 10\text{-}100\text{ nm}$). Tali oggetti, come spiegato nel capitolo precedente, hanno dinamiche termiche nell'intervallo 1-10 ns. Abbiamo sviluppato un apparato per *microscopia* capace di tali misure. L'apparato consiste nell'utilizzo di due obiettivi ottici da microscopio. I due obiettivi sono rispettivamente impiegati per focalizzare i fasci laser sul campione e per ricollezionare i due fasci e riparallelizzarli. In tabella 3.1 sono contenute le specifiche dei due obiettivi utilizzati:

	obiettivo focalizzante	obiettivo riparallelizzatore
Casa di produzione	<i>Leica</i>	<i>Newport</i>
apertura numerica (N.A.)	0,66	0,40
angolo di focalizzazione (θ)	41,3°	23,6°
<i>working distance</i> (W.D.)	0,5 mm	1,5 mm

Tabella 3.1: Specifiche degli obiettivi utilizzati per la misura in microscopia ottica

I due fasci attraversano il primo dei due obiettivi e sono focalizzati con spot dell'ordine del μm (come verrà precisato in seguito) nel punto focale del primo obiettivo. Successivamente i fasci vengono raccolti dal secondo obiettivo e vengono riparallelizzati, il secondo obiettivo è posto infatti ad una distanza pari alla sua *working distance* dal punto focale. Infine i due

fasci sono indirizzati all'interno di un fotodiodo oppure di un fotodiodo differenziale in base alla misura che vogliamo fare. Nel caso in cui si desideri caratterizzare il fascio nella posizione in cui si troverà successivamente il campione (cioè nello spazio che separa i due obiettivi) mediante una misura *knife-edge* indirizziamo i fasci nel fotodiodo, se invece si desidera procedere ad una misura *pump-probe* i fasci sono indirizzati nel fotodiodo differenziale. Una particolarità di questi due fotodiodi è che il primo (vedi tabella 3.1) ha un *range* di assorbimento in frequenza che comprende sia il fascio di *pump* che quello di *probe*, mentre il secondo (vedi tabella 3.1) taglia la frequenza di *pump*. Nel secondo caso la scelta del detector permette di filtrare il fascio di *pump* dal processo di rilevazione in maniera conveniente (i fasci di *pump* e di *probe* escono dal microscopio collineari). In tabella sono riportate le specifiche dei fotodiodi che utilizziamo:

	(<i>knife-edge</i>)	fotodiodo differenziale (<i>pump-probe</i>)
casa di produzione	<i>Thorlabs</i>	<i>Thorlabs</i>
<i>range</i> spettrale coperto	(700-1800)nm	(350-1080)nm
rilevatore	InGaAs	Si/PIN

Tabella 3.2: Specifiche dei fotodiodi utilizzati per misure di *knife-edge* e misure di *pump-probe*.

Si discute ora schematicamente il *setup* sperimentale sviluppato vedi figura 3.2.

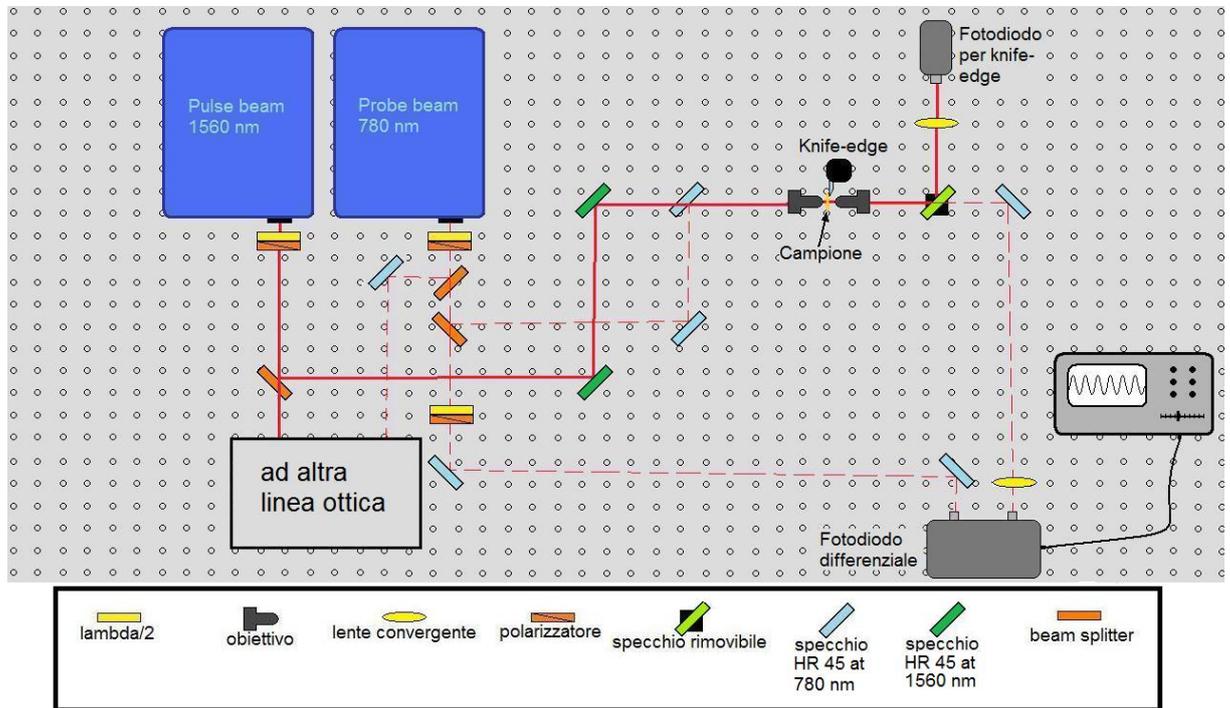


Figura 3.2: Setup sperimentale.

L'utilizzo di obiettivi con N.A. così grande comporta una notevole perdita di intensità dei fasci emessi dai laser quando questi passano attraverso la serie dei due obiettivi. La perdita d'intensità è causata principalmente dal fatto che i due obiettivi hanno due diverse N.A.; l'angolo di focalizzazione del secondo obiettivo è infatti molto stretto rispetto al primo (vedi figura 3.3).

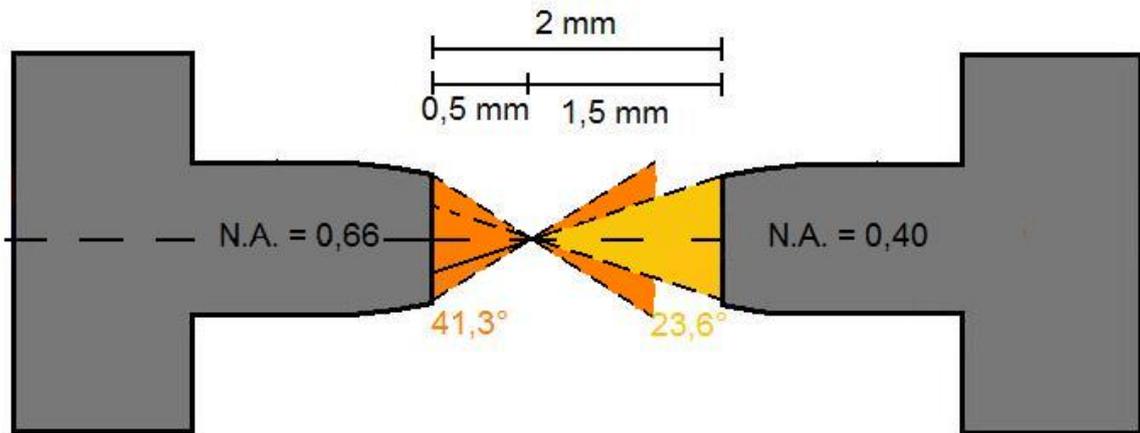


Figura 3.3: Schema della zona di focalizzazione e raccolta dei fasci. A sinistra è rappresentato l'obiettivo di focalizzazione e a destra quello di raccolta con rispettive distanze focali e angoli di focalizzazione (arancione per obiettivo di focalizzazione, giallo per obiettivo di raccolta).

Prendiamo in esame cosa accade ad uno dei due fasci ragionando, per il momento, in termini di ottica coerente supponendo un fronte d'onda piano incidente sul primo obiettivo (i dettagli dovuti al fatto che il raggio laser è gaussiano verranno presi in considerazione oltre). Passando attraverso il primo obiettivo, con $N.A. = 0,66$, il fascio viene focalizzato ad una distanza di 0,5 mm dall'estremo dell'obiettivo. Il θ di tale fascio è $41,3^\circ$. Il fascio laser continua a propagarsi con questo angolo anche dopo il fuoco. Di conseguenza quando il fascio arriva ad una distanza di 1,5 mm (W.D. del secondo obiettivo) dal punto focale, incidendo sul secondo obiettivo viene

tagliata buona parte del fascio, perdendo così molta intensità. La perdita di intensità osservata sperimentalmente è dell'ordine dell'80% rispetto a quella in entrata negli obiettivi.

3.2.2 Caratterizzazione degli impulsi laser

Per effettuare la misura di pompa-sonda e per determinare l'energia assorbita per impulso dal campione è necessario caratterizzare/manipolare le dimensioni dei fasci di *pump* e di *probe* e conoscere il loro profilo temporale nella posizione in cui verrà inserito il campione.

Fasci gaussiani

Per l'analisi dei dati raccolti con misure di *knife-edge* è utile discutere ora le caratteristiche dei fasci gaussiani [19]. Per un fascio gaussiano l'equazione del campo elettrico è data da:

$$E(r, z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} e^{\left(\frac{-r^2}{w^2(z)}\right)} e^{\left(-ikz - ik \frac{r^2}{2R(z)} + i\zeta(z)\right)} \quad (3.3)$$

dove r è la distanza radiale dall'asse centrale del fascio, z è la distanza assiale dal punto più stretto del fascio detto w_0 , i è l'unità immaginaria, $k = 2\pi/\lambda$ è il numero d'onda, E_0 è il campo elettrico nel punto di coordinate $(0, 0)$, $w(z)$ è il raggio a cui l'ampiezza del campo e l'intensità cadono rispettivamente a $1/e$ e $1/e^2$ dei loro valori massimi, $w_0 = w(0)$, $R(z)$ è il raggio di curvatura del fronte d'onda del fascio e $\zeta(z)$ è un contributo di fase costante.

La corrispondente distribuzione di intensità è:

$$I(r, z) = \text{costante} \cdot e^{\left(\frac{-2r^2}{w^2(z)}\right)}. \quad (3.4)$$

$I(r, z)$ è la quantità che misureremo mediante tecnica *knife-edge* (nelle misure la coordinata r viene sostituita con x).

Avendo definito così i fasci gaussiani possiamo descrivere l'andamento di $w(z)$

in funzione di z con la seguente equazione:

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.5)$$

dove λ è la lunghezza d'onda del fascio. Graficamente questo andamento di $w(z)$ in funzione di z è riportato in Fig. 3.4.

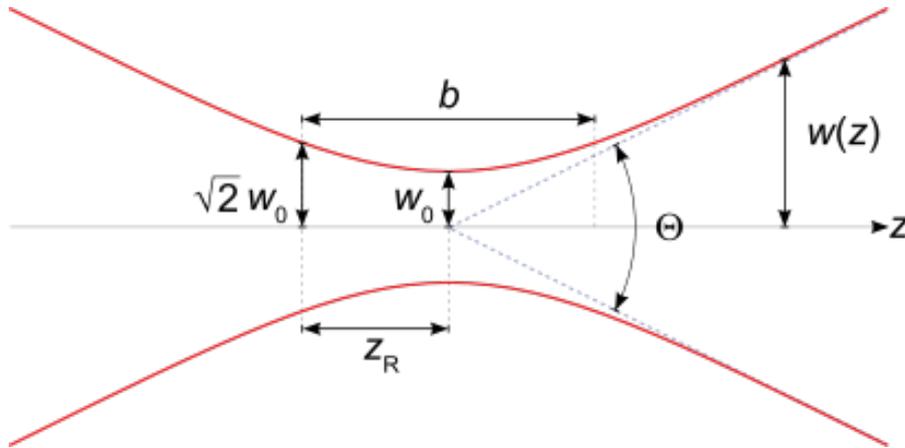


Figura 3.4: Parametri caratterizzanti il fascio gaussiano. Sulle ordinate troviamo $w(z)$ in funzione di z (ascisse). Sono mostrate le grandezze w_0 , waste minimo del fascio, $b = \sqrt{2}w_0$ profondità di fuoco, Θ angolo di apertura del fascio e z_R range di Rayleigh.

Caratterizzazione spaziale

La prima caratterizzazione che siamo interessati a fare è quella spaziale. Questa caratterizzazione ci permette di verificare la dimensione minima che possono assumere i due fasci. Conoscendo la dimensione dello spot del fascio di *pump* possiamo quindi calcolare l'energia per unità di superficie che viene ceduta al campione. Per fare questa caratterizzazione abbiamo utilizzato la tecnica *knife-edge*. Mostriamo in Fig. 3.5 un'immagine del *setup*.

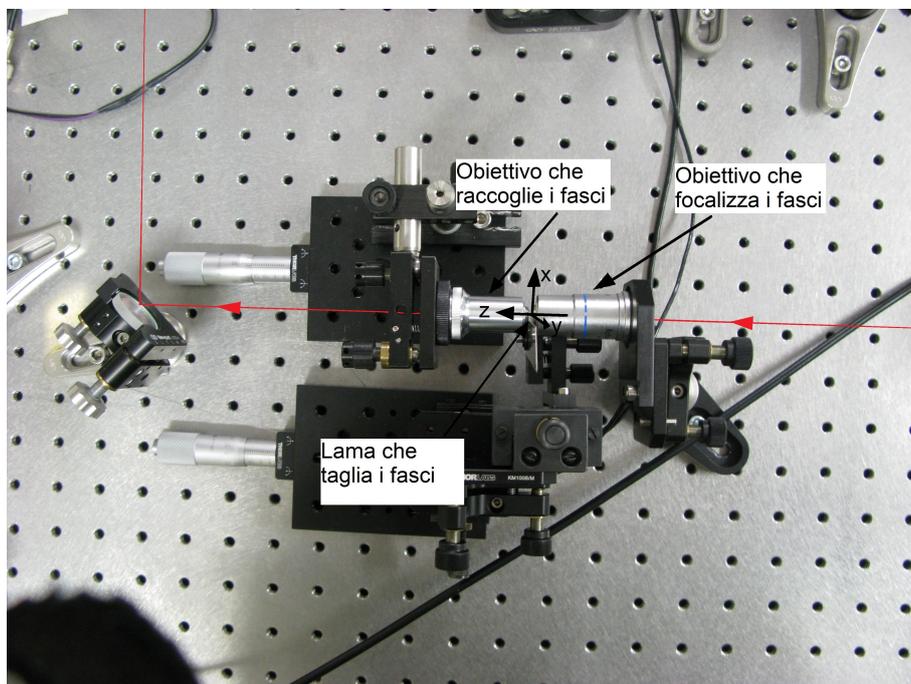


Figura 3.5: *Setup* sperimentale per la caratterizzazione spaziale dei fasci laser mediante la tecnica *knife-edge*. In rosso è rappresentato il percorso ottico dei fasci. Viene inoltre riportato in figura il sistema di riferimento tridimensionale che viene utilizzato in tutto il lavoro di tesi.

La tecnica *knife-edge* consiste nell'oscurare il fascio che si vuole studiare in maniera progressiva mediante l'utilizzo di un oggetto con un profilo fine

e preciso. Il movimento dell'oggetto oscurante viene controllato mediante l'utilizzo un traslatore piezo-elettrico. Man mano che il fascio viene oscurato si misura l'intensità che passa. Si ottiene così un grafico che ha sull'asse delle ascisse la posizione dell'oggetto che oscura il fascio e su quello delle ordinate il voltaggio in uscita dal fotodiode, voltaggio proporzionale all'intensità ottica che non viene tagliata. Caratterizziamo la semi-larghezza del fascio laser con il parametro $w(z)$, vedi Eq. 3.4. Sottolineiamo ancora una volta che $w(z)$ è il raggio a cui il valore del campo elettrico e l'intensità del fascio cadono rispettivamente a $1/e$ e $1/e^2$ del loro valore massimo. I valori di $w(z)$ sono ottenuti fittando la derivata della curva sperimentale (vedi inset Fig. 3.6) con l'eq. 3.4 in cui la coordinata r è sostituita con la coordinata x attuale.

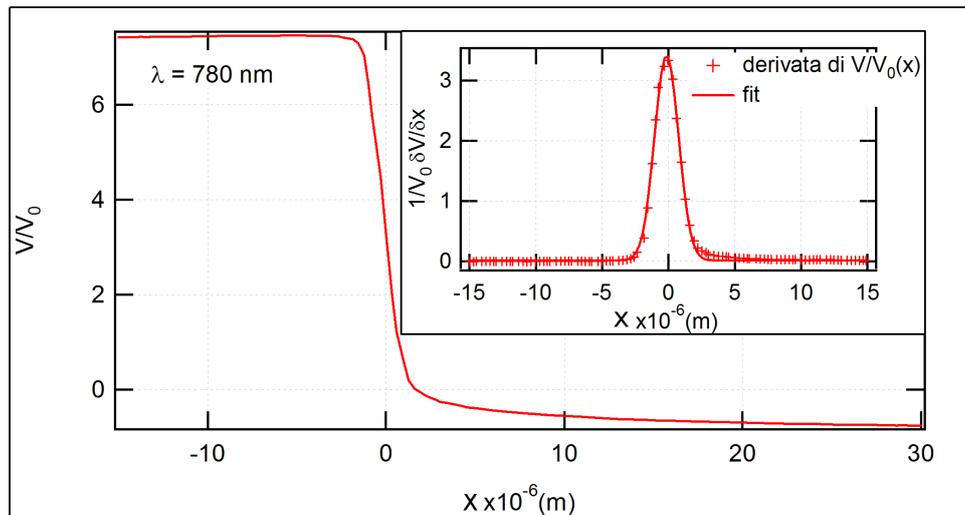


Figura 3.6: Tipica misura che si ottiene con tecnica *knife-edge*. Sull'asse delle ascisse la posizione della lama riferita alla lettura della posizione del traslatore piezo elettrico. Con riferimento alla Fig. 3.5 la lama trasla lungo l'asse x . Sull'asse della ordinate l'intensità del segnale misurata dal fotodiode. In posizione $0 \mu m$ il fascio è tagliato per metà.

Facendo misure spostandosi progressivamente lungo l'asse z (vedi figura 3.5), siamo stati in grado di caratterizzare $w(z)$ per vari valori di z . I dati relativi all'andamento di $w(z)$ sono stati fittati con l'equazione 3.5. Riportiamo due grafici; uno relativo al profilo spaziale del fascio di 780 nm di lunghezza d'onda (Fig. 3.7) e l'altro relativo al profilo spaziale del fascio di 1560 nm di lunghezza d'onda (Fig. 3.8).

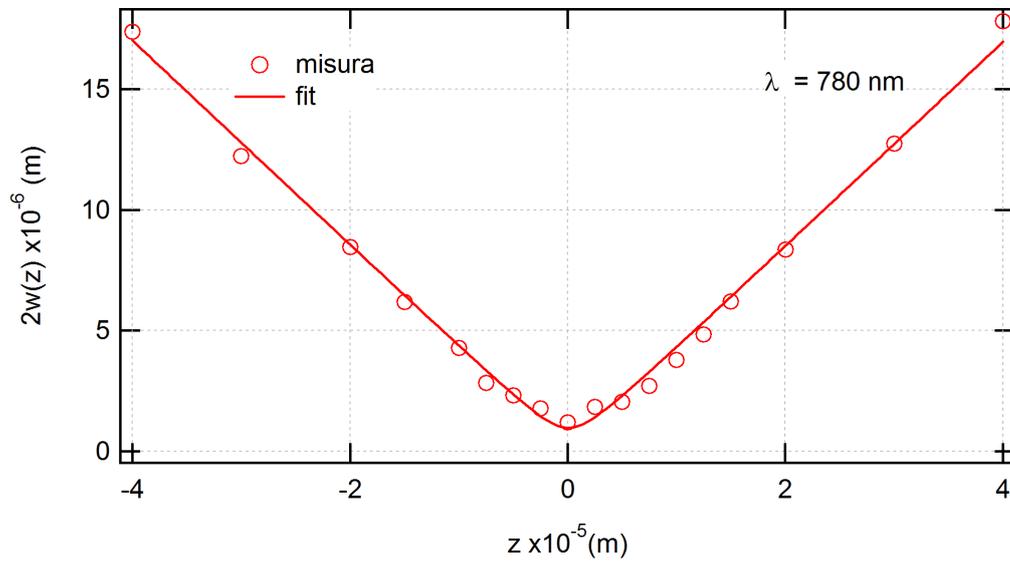


Figura 3.7: Misura con tecnica *knife-edge* del laser di *probe* di $\lambda = 780 \text{ nm}$. Sull'asse delle ascisse è riportata la posizione lungo l'asse z della lama che taglia il fascio laser (vedi Fig. 3.5) e sull'asse delle ordinate è riportato il valore del parametro $w(z)$. Il valore minimo per $w(z)$ misurato è $w_0 = 1,2 \mu\text{m}$. Il valore di w_0 determinato mediante il fit è $0,586 \mu\text{m}$.

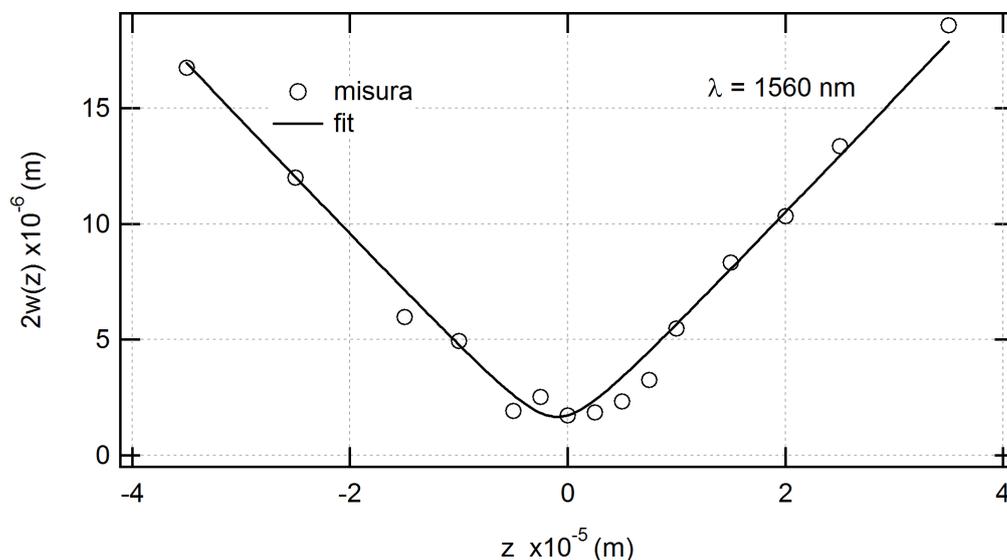


Figura 3.8: Misura con tecnica *knife-edge* del laser di *pump* di $\lambda = 1560 \text{ nm}$. Sull'asse delle ascisse è riportata la posizione lungo l'asse z della lama che taglia il fascio laser (vedi Fig. 3.5) e sull'asse delle ordinate è riportato il valore del parametro $w(z)$. Il valore minimo per $w(z)$ misurato è $w_0 = 1,72 \mu\text{m}$. Il valore di w_0 determinato mediante il fit è $1 \mu\text{m}$.

Si sono caratterizzati spazialmente i fasci e sono state misurate le dimensioni di w_0 in entrambi i fasci laser nella zona del *setup* in cui verrà inserito il campione. Non è possibile, causa aberrazione cromatica dell'obiettivo di focalizzazione, fare coincidere la coordinata z dei w_0 di entrambi i fasci. Porremo il campione nel punto lungo l'asse z in cui si ha il w_0 del *probe*. Ciò permette d'investire il campione con un fascio di *pump* di dimensioni superiori al fascio di *probe* e quindi investigare con il fascio di *probe* solo la zona del campione eccitata. Le misure fatte mediante tecnica *knife-edge* ci hanno permesso di osservare dimensioni di $w_0 \sim 1 \mu\text{m}$ (abbiamo per il *pump* $1,72 \mu\text{m}$ e per il *probe* $1,2 \mu\text{m}$). Se poi fittiamo i nostri dati con l'eq. 3.5 e pren-

diamo il valore di w_0 risultante dal fitting i valori scendono rispetto a quelli sperimentali. Abbiamo infatti per il *probe* $0,586 \mu m$ e $1 \mu m$ per il *pump*.

Caratterizzazione temporale

Altro aspetto dei fasci che siamo interessati a conoscere è la lunghezza temporale dell'impulso. Facciamo una cross-correlazione tra il fascio di *pump*, facendolo passare fuori dai due obiettivi, e il fascio di *probe*, facendolo passare all'interno dei due obiettivi. Supponiamo che l'allargamento dell'impulso dovuto a due obiettivi sia circa il doppio rispetto a quello dovuto ad un solo obiettivo. Riportiamo in figura 3.9 una figura del *setup* sperimentale utilizzato per fare la cross-correlazione.

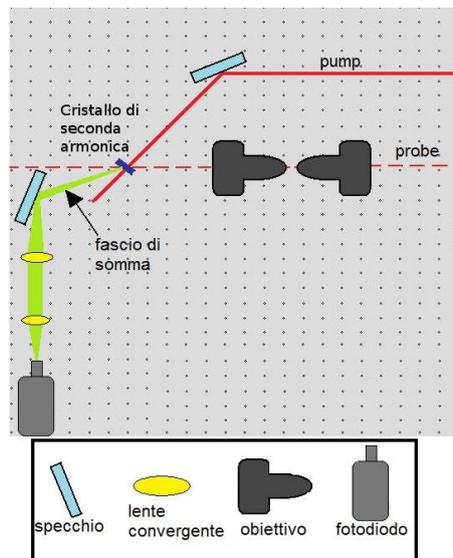


Figura 3.9: *Setup* sperimentale utilizzato per la cross-correlazione, misura con la quale caratterizziamo temporalmente gli impulsi laser. Facciamo passare il fascio di *pump* all'interno dei due obiettivi e il fascio di *probe* all'esterno. Facciamo incidere su di un cristallo di seconda armonica entrambi i fasci e misuriamo come varia l'intensità del segnale di somma in uscita del cristallo al variare del ritardo temporale relativo tra i due laser.

Conoscendo il profilo temporale del fascio che transita all'esterno della zona di microscopia abbiamo ottenuto una larghezza temporale del fascio di *probe* nella zona di microscopia di ~ 150 fs.

Coincidenza spaziale

Caratterizzati i due fasci dobbiamo essere sicuri che incidano esattamente nello stesso punto del campione, altrimenti il *pump* eccita una parte di campione che il *probe* non investiga. Dobbiamo quindi render collineari i due fasci con una accuratezza inferiore al μm . Per compiere questa operazione utilizziamo due metodi; uno qualitativo e abbastanza rapido e un altro più preciso ma che richiede più tempo.

Il primo metodo consiste nel far passare un fascio alla volta all'interno dei due obiettivi. Mentre passa il primo fascio portiamo la lama con cui facciamo *knife-edge* in una posizione in cui taglia metà fascio (questa operazione, se non si è nel w_0 del fascio, è banale da compiere). Successivamente dopo aver bloccato il fascio del primo laser e lasciato passare il secondo, mantenendo fissa la lama del *knife-edge*, mediante lo spostamento di due specchi, portiamo anche il secondo fascio ad essere oscurato per metà. Questa operazione va compiuta lungo due coordinate spaziali trasversali (x ed y) nello stesso punto dell'asse z per essere certi che i fasci siano allineati.

Il secondo metodo invece sfrutta effettivamente il *knife-edge*. Prendiamo infatti il caso in cui i due fasci siano posizionati come in figura 3.10.

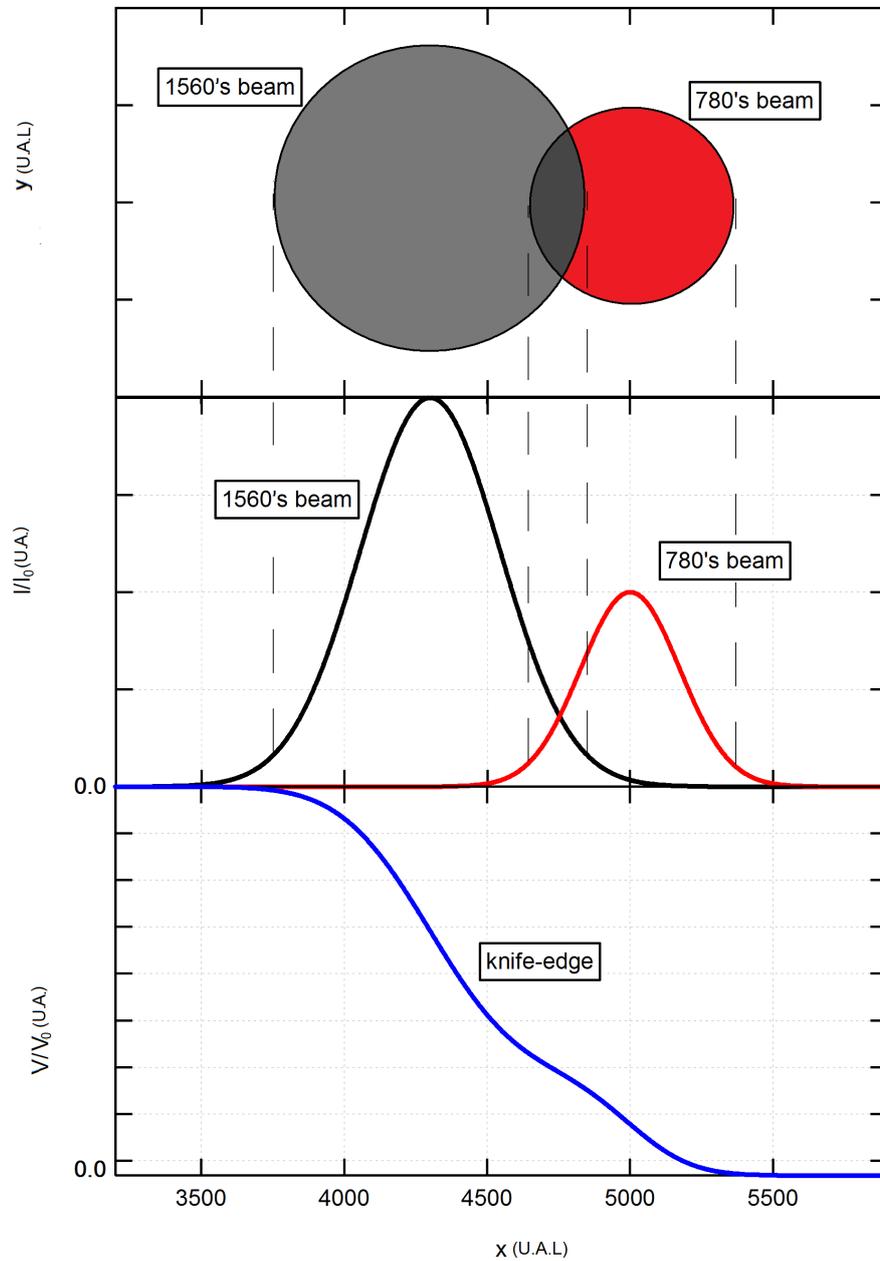


Figura 3.10: Grafico che rappresenta la misura che ci aspettiamo di ottenere mediante tecnica *knife-edge* nel caso in cui vengano tagliati due fasci laser non perfettamente sovrapposti. Essendo una simulazione usiamo come unità di misura delle varie grandezze un'unità arbitraria. Abbiamo infatti per l'asse delle ascisse e della grandezza y sulle ordinate U.A.L. (Unità Arbitraria di Lunghezza). Allo stesso modo sull'asse delle ordinate l'unità di misura delle grandezze V e I è U.A. (Unità Arbitraria).

Essendo i due fasci gaussiani se facciamo *knife-edge* su entrambi contemporaneamente la misura che dovremmo ottenere è quella riportata in figura. Il grafico infatti decresce come un grafico relativo ad un singolo fascio ma nel momento in cui la lama comincia a tagliare anche il secondo fascio c'è una variazione di pendenza della curva.

Questo andamento effettivamente viene osservato nelle nostre misure.

Spostando allora i due specchi che riflettono il fascio di *pump* precedenti all'obiettivo focalizzante (vedi Fig. 3.2) siamo in grado di fare sparire questo tipo di andamento dalla misura. Quando non vediamo più l'andamento descritto sopra nella misura significa che i fasci sono colineari e che quindi abbiamo coincidenza spaziale.

4. VALIDAZIONE DELLA TECNICA

In questo capitolo validiamo il *setup* sperimentale trattato nel capitolo 3. Per fare ciò facciamo delle misure su un campione precedentemente studiato con tecnica *pump-probe* basata su slitta di ritardo in configurazione diffrattiva [13, 14]. Il campione che studiamo è costituito da un *pattern* di nano dischi di 350 *nm* di diametro, di altezza 40 *nm* e con una periodicità di 1 μm . Con il *setup* mostrato nel capitolo 3 siamo in grado di studiare la dinamica di rilassamento termico di un singolo disco. La misura fatta con tecnica tradizionale studiava un numero di dischi di $\sim 10^4$. Essendo il campione costruito mediante litografia elettronica, e date le dimensioni dei dischi in esame, l'errore sulla struttura del singolo disco è dell'1%. I tempi che caratterizzano la dinamica di un singolo disco e un insieme di più dischi sono, nel caso presente, da attendersi uguali. Lo studio di questo campione permette quindi di validare il nostro *setup*.

4.0.3 Ingegnerizzazione del campione

Le W.D. degli obiettivi in gioco e la dimensione dei w_0 dei fasci di *pump* e *probe* richiedono l'utilizzo di campioni con la possibilità di compiere misure *knife-edge in-situ*, cioè integrando la lama sul campione stesso. Usiamo quindi dei campioni con una struttura geometrica particolare costruiti appositamente per le nostre necessità. Riportiamo l'immagine dei di questi campioni in figura 4.1 e 4.2:

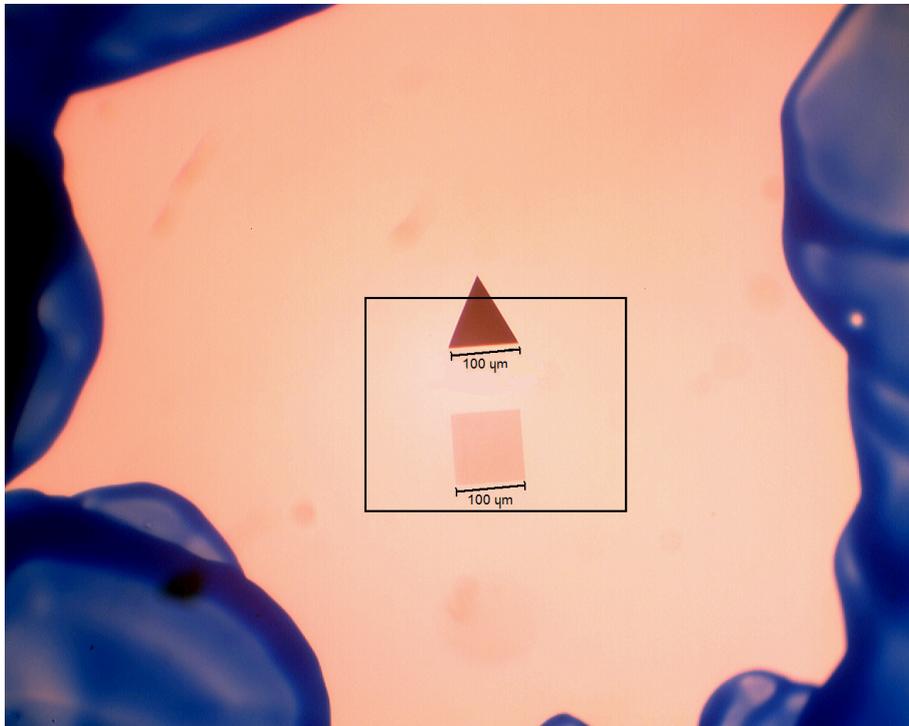


Figura 4.1: Immagine del campione al microscopio ottico (M.O.). Il *marker* triangolare con spessore di 40 nm e lato lungo 100 μm permette di compiere misure *knife-edge* direttamente sul campione. Il quadrato semitrasparente, con lato anch'esso di 100 μm , è composto da nano dischi di 350 nm di diametro con una periodicità di 1 μm . Sia i dischi che il *marker* sono in *Al*.

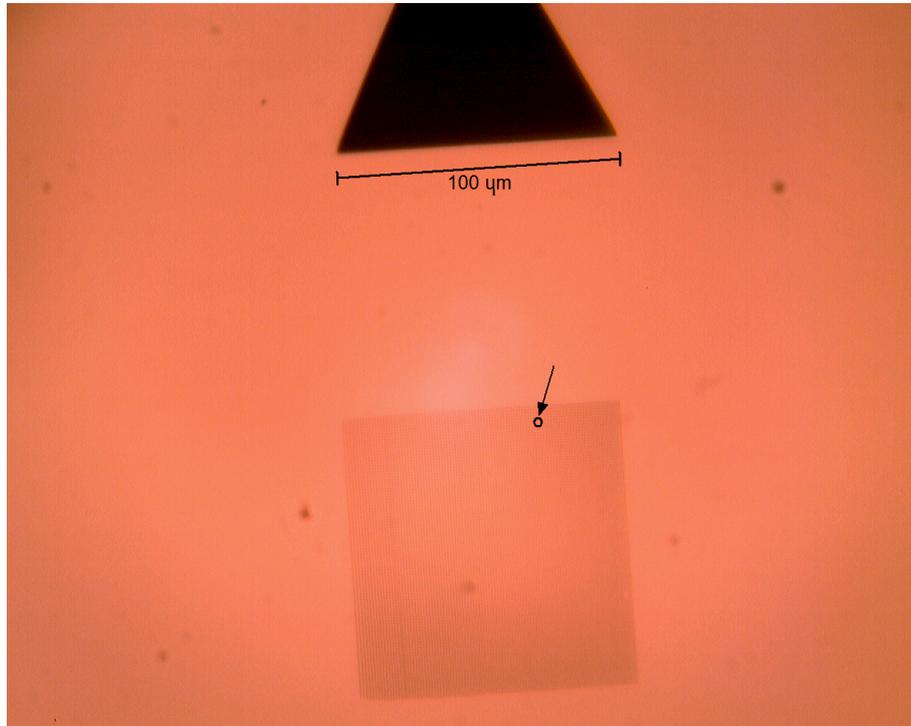


Figura 4.2: Zoom del campione. Lo zoom è della parte nel riquadro in figura 4.1. In questa figura si riesce ad apprezzare meglio la geometria del *marker* e si riesce anche a distinguere la presenza dei nanodischi. Sulla figura il cerchio di colore nero rappresenta la dimensione dello *spot* del fascio di *probe*.

Sul campione è stato evaporato un *marker* di *Al*, vedi fig. 4.1. Poichè, come abbiamo visto precedentemente, ad un piccolo movimento lungo l'asse z $w(z)$ aumenta considerevolmente, non possiamo fare *knife-edge* con una lama e successivamente montare su questa il campione da studiare sperando di ritrovare il w_0 traslando il campione lungo l'asse z di uno spessore equivalente allo spessore del substrato di vetro su cui sono evaporati i dischi. Usiamo allora il lato del triangolo orientato verso il quadrato (vedi figura 4.1) per fare misure di *knife-edge*, così facendo siamo in grado di posizionarci nel w_0 con il campione. Il *marker* ha uno spessore di 40 nm e quindi, con uno

spessore così limitato, ci da la sicurezza di essere nella coordinata z_0 in cui si ha il w_0 del fascio di *probe*. Prova di ciò si osserva in figura 3.7. Si nota come la variazione di $w(z)$ sia irrilevante per spostamenti di 40 nm lungo z . Una volta giunti nel w_0 ci spostiamo sul singolo nanodisco muovendo il campione nel piano $(x - y)$. Il quadrato che si vede in figura 4.2 è composto da numerosi dischi di *Al* con un diametro di 350 nm, si veda l'immagine al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) riportata in figura 4.3.

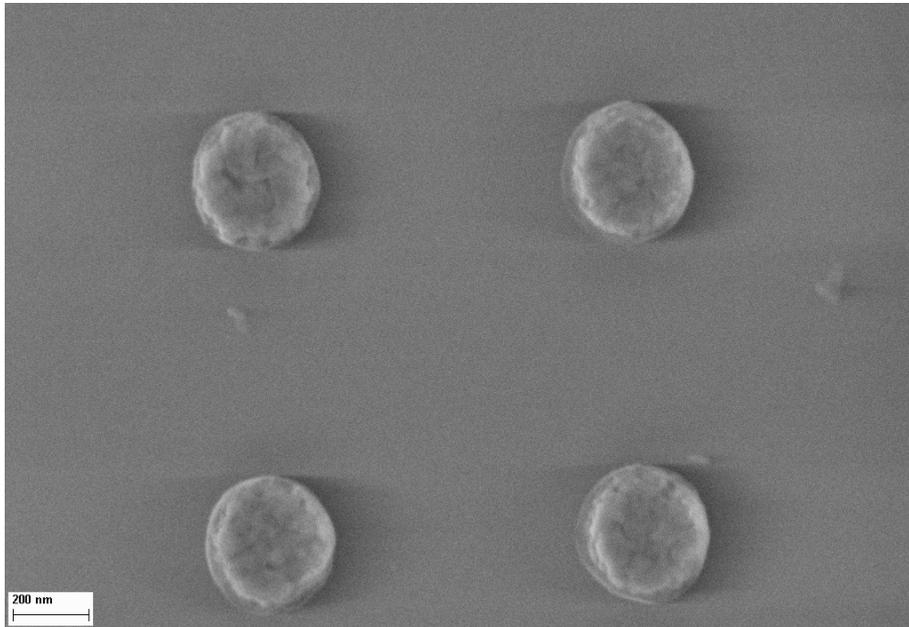


Figura 4.3: Immagine SEM dei dischi di *Al* evaporati sul campione. I dischi hanno diametro $d = 350$ nm, altezza $h = 40$ nm. La distanza tra i dischi è di $1 \mu\text{m}$.

Il campione è stato realizzato mediante litografia [13, 14]. È costituito da un substrato di vetro su cui è stato evaporato *Al*, materiale di cui sono composti sia i dischi che il *marker*. L'altezza dei dischi e del *marker* è di 40 nm. La periodicità del *pattern* è di $1 \mu\text{m}$.

Un μm di cella periodica implica che, con un w_0 del fascio di *probe* di $1,2 \mu m$, siamo in grado di osservare la dinamica di rilassamento termico di un numero di dischi inferiore a 2.

Le misure mediante *knife-edge* fatte con il *marker* del campione hanno dato un $w_0 = 3 \mu m$. Ciò è imputabile all'orientazione del *marker* triangolare rispetto alla direzione di traslazione e alla direzione di taglio dello stesso. La situazione ottimale è quella in cui il campione è perfettamente ortogonale alla direzione di propagazione dei due fasci e inoltre il lato del *marker* che taglia i fasci è perfettamente ortogonale alla direzione di taglio (vedi figura 4.4).

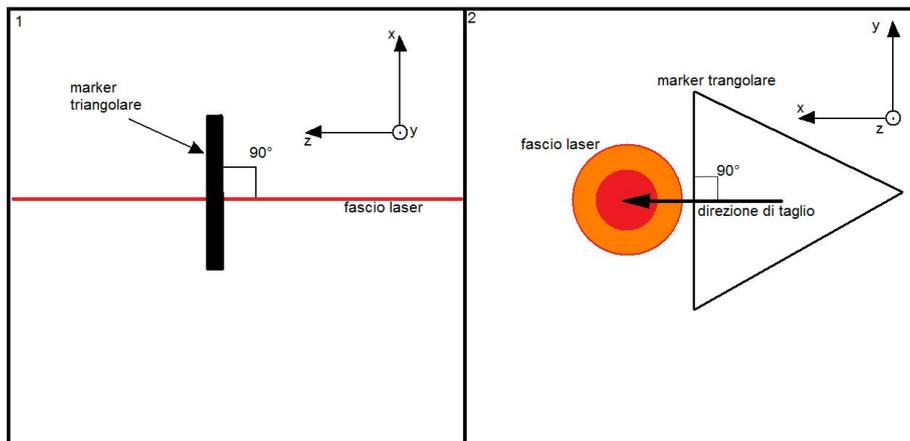


Figura 4.4: Geometria che deve soddisfare il campione per fare delle buone misure di *knife-edge* con il *marker*. Il campione deve essere perfettamente ortogonale alla direzione di propagazione dei fasci laser e il lato con cui facciamo *knife-edge* deve essere ortogonale alla direzione di taglio.

Queste due condizioni geometriche sono difficili da ottenere, da qui la bassa probabilità di vedere un w_0 di dimensioni piccole come avevamo ottenuto durante la caratterizzazione del fascio fatta utilizzando una lametta da bar-

ba. Sappiamo comunque posizionarci nel w_0 dei fasci. Per farlo è sufficiente posizionarsi nel valore minimo di $w(z)$ che si ottiene con *knife-edge* fatto con il *marker*. La posizione trovata in questo modo è la posizione in cui si ha il w_0 ottenuto dalla caratterizzazione del fascio.

L'obiettivo che focalizza i due fasci laser è affetto da aberrazione cromatica, di conseguenza i w_0 dei due fasci non sono nella stessa posizione lungo l'asse z . Questo fatto è per noi una risorsa. Siamo infatti interessati a posizionarci nel w_0 del *probe* per indagare la dinamica di rilassamento termico di un singolo disco. Essendo il $w(z)$ del *pump* più grande in tale posizione siamo sicuri che il *probe* non investighi una zona non eccitata dal *pump*. In figura 4.5 è riportato un grafico in cui si notano gli effetti dell'aberrazione cromatica dell'obiettivo focalizzante.

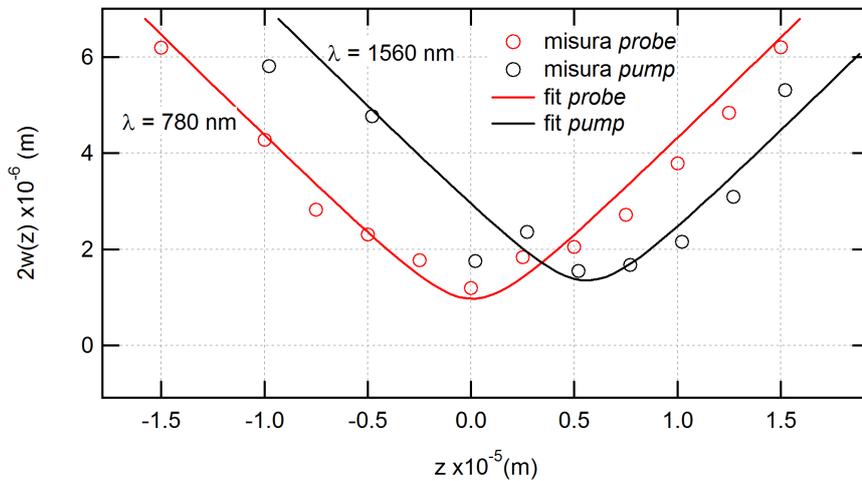


Figura 4.5: A causa dell'aberrazione acromatica dell'obiettivo che focalizza i fasci laser i w_0 del *pump* e del *probe* non sono nella stessa posizione lungo l'asse z .

4.0.4 Misura in trasmissione

Giunti a questo punto siamo pronti per prendere la nostra misura in trasmissione. Facciamo una misura di *knife-edge in-situ* per posizionarci nel w_0 del *probe*. Una volta posizionati misuriamo la dimensione di entrambi i fasci e la loro intensità per determinare poi la quantità di energia per unità di superficie che incide sul campione. I valori misurati sono per il fascio di *probe* $770 \frac{\mu J}{cm^2}$ e per il fascio di *pump* $10,7 \frac{\mu J}{cm^2}$.

Ci spostiamo quindi sui dischi e mediante il fotodiodo differenziale prendiamo la misura riportata in figura 4.6.

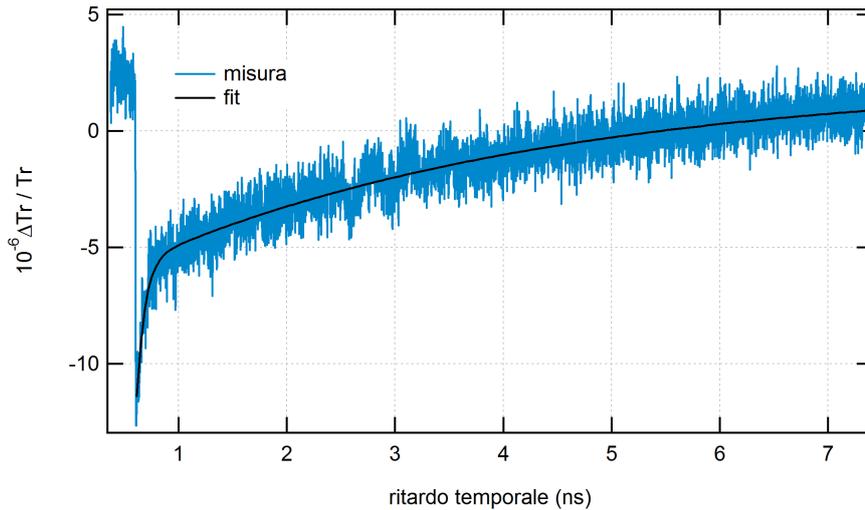


Figura 4.6: Misura fatta in trasmissione sul campione con nanodischi di 350 nm di diametro, altezza 40 nm, $1 \mu m$ di periodicità litografati su substrato di vetro. $\Delta f = 10 KHz$. I due valori τ_1 e τ_2 ricavati dal *fit* (nero in figura) valgono $\tau_1 = (0,008 \pm 0,001)ns$ e $\tau_2 = (3,8 \pm 0,1)ns$.

La misura è stata fatta con un *detuning* di $10 KHz$ ed è il risultato di due raccolte dati; la prima con entrambi i laser incidenti sul campione e la

seconda, necessaria per eliminare il rumore di fondo, con il fascio di *pump* bloccato. Sottraiamo quindi la misura di fondo dal segnale ottenuto con il *pump* incidente sul campione, ottenendo così la misura mostrata in figura 4.6. Abbiamo fittato il grafico con la funzione 4.1.

$$f(t) = y_0 + Ae^{\frac{t}{\tau_1}} + Be^{\frac{t}{\tau_2}} \quad (4.1)$$

dove y_0 è un parametro di *offset*, A e B determinano l'ampiezza dei due esponenziali e τ_1 e τ_2 sono legati al tempo di rilassamento termico del campione. Il tempo di rilassamento è infatti definito come $3\tau_i$ dove $i = 1, 2$.

Il motivo per cui abbiamo scelto di studiare questo campione è perché è già stato studiato con tecnica *pump-probe* tradizionale [13, 14, 9]. La misura fatta con la tecnica tradizionale non era in microscopia, bensì collettiva e misurava la dinamica di un numero di dischi dell'ordine di 10^4 . Essendo l'errore percentuale sulle dimensioni del singolo disco dell'1%, ci aspettiamo che la dinamica di rilassamento termico del campione sia la stessa nelle due misure. Paragonando quindi il τ della nostra misura al τ della misura fatta con tecnica tradizionale [13, 14, 9] siamo in grado di dire se il nostro *setup* funziona oppure no.

Riportiamo in figura 4.7 la misura fatta con tecnica tradizionale.

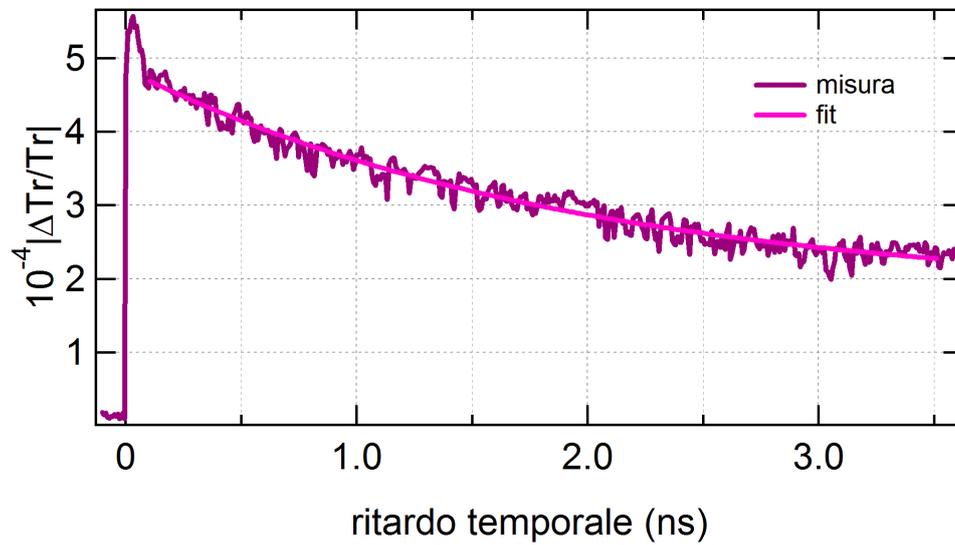


Figura 4.7: Misura fatta sullo stesso campione con tecnica *pump-probe* tradizionale. $\tau = (4,1 \pm 0,4)nm$.

Paragonando i due valori di τ possiamo asserire che il nostro metodo è valido poichè nella nostra misura abbiamo $\tau_2 = (3,8 \pm 0,1)nm$ e in quella fatta con tecnica tradizionale $\tau = (4,1 \pm 0,4)nm$.

5. PROSPETTIVE E CONCLUSIONI

Questo lavoro è consistito nella realizzazione di un *setup* sperimentale per microscopia risolta in tempo in grado di sondare dinamiche di rilassamento termico di oggetti mesoscopici (di dimensioni dell'ordine delle centinaia di nm). Il *setup* è stato testato misurando la dinamica termica di un singolo disco metallico di Al, diametro d 350 nm ed altezza 40 nm, depositato su un substrato di vetro. La dinamica termica misurata è consistente con quanto misurato su di un insieme periodico degli stessi nano-dischi con una tecnica di misurazione in diffrazione [13]. Le dinamiche termiche nei due casi, date le dimensioni dei nano-dischi in gioco, sono previste essere uguali, come effettivamente confermato dalle nostre misure.

Nonostante il successo ottenuto, il *setup* qui realizzato è suscettibile di migliorie. Un primo miglioramento consiste nell'utilizzo di obiettivi ottici con una W.D. maggiore. L'utilizzo di tali obiettivi aumenterebbe la profondità di fuoco e, di conseguenza, lo spazio fisico utile per lo studio del campione. Tale aspetto è particolarmente rilevante in vista di misure a temperature criogeniche, in cui i fasci devono essere focalizzati all'interno della camera del

criostato. L'utilizzo di questi obiettivi permetterebbe inoltre una caratterizzazione dei fasci di *pump* e *probe* più agevole, poichè, con uno spazio di lavoro maggiore, sarebbe più semplice integrare un *setup* per misure di *knife-edge* e cross-correlazione. Una seconda miglioria consiste nell' utilizzo di traslatori piezo-elettrici per gli spostamenti lungo tutti e tre i gradi di libertà del campione. L'utilizzo di una movimentazione precisa aumenterebbe notevolmente la capacità di posizionare il campione nel w_0 del fascio di *probe*. Inoltre, nel caso in cui si facciano misure di *knife-edge* utilizzando il campione come lama (come abbiamo fatto nel corso del nostro lavoro), con l'utilizzo di tali traslatori aumenterebbe la risoluzione delle misure di caratterizzazione. Nel nostro lavoro abbiamo infatti utilizzato viti micrometriche, con una risoluzione teorica stimata in un quarto di μm ¹. Con l'utilizzo di traslatori piezo-elettrici e di buone meccaniche ci si può attendere una risoluzione dell'ordine del centesimo di μm .

Con il nostro lavoro abbiamo comunque dimostrato che misure in microscopia risolta in tempo sono fattibili anche con obiettivi ottici, meccaniche e movimentazioni di basso costo. L'utilizzo di obiettivi con W.D. maggiore, di tre motori piezo-elettrici e di meccaniche di precisione, se da un lato permetteranno misure precise e rapidamente ripetibili, dall'altro porteranno ad un aumento del costo del *setup* di almeno un ordine di grandezza.

¹In realtà le meccaniche utilizzate non hanno permesso di ottenere tale risoluzione (ancoraggio dei traslatori per mezzo di scotch, mal funzionamento di alcuni traslatori, ecc.).

6. ACRONIMI

ASOPS *Asynchronous Optical Sampling*

d *diametro del singolo nano-disco*

α^* *coefficiente di espansione termica effettiva*

δU_V *densità di energia assorbita dall'impulso di pump*

δW_V *densità di energia meccanica ceduta al substrato*

δQ_V *densità di energia termica ceduta al substrato*

$g(\mathbf{r}, t)$ *termine sorgente della densità di potenza*

\mathbf{q} *densità di corrente termica*

ρ *densità di massa*

c_m *calore specifico per unità di massa*

κ *conducibilità termica*

Λ *lunghezza di penetrazione del laser di pompa*

T_{sub} *temperatura del substrato*

ρ_{th} *resistività termica dell'interfaccia*

B *numero di Biot*

J_p *flusso di calore tra nanoparticella e substrato*

N.A. *apertura numerica*

W.D. *working distance*

$w(z)$ *waste*

w_0 *waste minimo*

θ *angolo di focalizzazione*

z_R *range di Rayleigh*

Θ *angolo di apertura*

b *profondità di fuoco*

U.A.L. *unità arbitraria di lunghezza*

U.A. *unità arbitraria*

τ_{th} , τ , τ_1 e τ_2 *tempi di decadimento esponenziale*

M.O. *microscopi ottico*

SEM *microscopio elettronico a scansione*

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Banfi, F. Pressacco, B. Revaz, C. Giannetti, D. Nardi, G. Ferrini and F. Parmigiani, *Phys. Rev. B* **81** 155426 (2010)
- [2] L.R. Hirsch, R.J. Stafford, J.A. Bankson, S.R. Sershen, B. Rivera, R.E. Price, J.D. Hazle, N.J. Halas, and J.L. West, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **100**, 13549 (2003).
- [3] P.K. Jain, I.H. El-Sayed, and M.A. El-Sayed, *Nanotoday* **2**, 18 (2007).
- [4] L. Paasonena, T. Laaksonenb, C. Johansb, M. Yliperttulac, K. Kontturib, and A. Urttic, *J. of Controlled Release* **122**, 86 (2007).
- [5] M. Rini, A. Cavalleri, R. W. Schoenlein, R. Lopez, L. C. Feldman, R. F. Haglund Jr., L A. Boatner, and T. E. Haynes, *Opt. Lett.* **122**, 558 (2005).
- [6] C. Giannetti, F. Banfi, D. Nardi, F. Ferrini and F. Parmigiani, *IEEE Photonics Journal* **1**, 20 (2009).

-
- [7] A. Comin, C. Giannetti, G. Samoggia, P. Vavassori, D. Grando, P. Colombi, E. Bontempi, L. E. Depero, V. Metlushko, B. Ilic, and F. Parmigiani *Phys. Rev. Lett.* **97**, 217201 (2006).
- [8] C. Giannetti, B. Revaz, F. Banfi, M. Montagnese, G. Ferrini, F. Cilento, S. Maccalli, P. Vavassori, G. Oliviero, E. Bontempi, L. E. Depero, V. Metlushko, and F. Parmigiani, *Phys. Rev. B* **76**, 125413 (2007).
- [9] D. Nardi, M. Travagliati, M. E. Siemens, Q. Li, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, G. Ferrini, F. Parmigiani, and F. Banfi, *Nano Lett.* **11**, 4126 (2011).
- [10] M.J. Weber *Handbook of optical materials* CRC Press, 2003.
- [11] F. Pressaco *Studio di fattibilità per una tecnica completamente ottica per misure nanocalorimetriche*, Università di Trieste, Master Thesis (2008); <http://www.dmf.unicatt.it/elphos/>
- [12] Menlo System, *ASOPS white paper*, April 15 2009.
- [13] M. Travagliati, *Fabrication and time-resolved optical investigation of hypersonic phononic crystals*, Università Cattolica del Sacro Cuore, Master Thesis (2007); <http://www.dmf.unicatt.it/elphos/>
- [14] M. Travagliati, D. Nardi, F. Banfi, V. Piazza, and P. Pingue, *Thermomechanical decoupling in hypersonic phononic crystals*, MNE 2010 - 36th International conference on Micro & Nano Engineering: September 19-22, 2010, Genova (Italy).
- [15] F. Banfi, V. Juvé, D. Nardi, S. Dal Conte, C. Giannetti, G. Ferrini, N. Del Fatti, and F. Vallée, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 011902 (2012).

-
- [16] V. Juvé, M. Scardamaglia, P. Maioli, A. Crut, S. Merabia, L. Joly, N. Del Fatti, and F. Vallée *Phys. Rev. B* **80**, 195406 (2009).
- [17] O. L. Muskens, N. Del Fatti, F. Vallée, *Nano. Lett.* **6**, 552 (2006).
- [18] G. V. Hartland, *Chem. Rev.* **111**, 3858 (2011).
- [19] A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3ed., Jhon Wiley and Sons, 1989