

Università Cattolica del Sacro Cuore

Sede di Brescia

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Fisica



TESI DI LAUREA

TERMOMECCANICA IMPULSIVA DI UN SINGOLO NANODISCO

Relatore:

Dott. Francesco Banfi

Correlatore:

Dott. Gabriele Ferrini

Laureando: **Andrea Ronchi**

mat. 3804660

Anno Accademico 2012/2013

Indice

1	Introduzione	1
2	Dinamica termomeccanica impulsiva in un sistema modello	3
3	Tecnica Sperimentale	9
3.1	Microscopia ottica risolta in tempo con tecnica ASOPS	10
3.1.1	Funzionamento dell'ASOPS	11
3.2	Setup Sperimentale	14
3.2.1	Linea Ottica	14
3.2.2	Nanoscopio	15
3.2.3	Campione	19
3.3	Procedure Operative	21
4	Misura risolta in tempo su singolo nanodisco con tecnica ASOPS	23
4.1	Overview delle misure effettuate	23
4.2	Misura disco 90-7-D1	26
4.2.1	Parte Termica	33
4.2.2	Parte Meccanica	36
4.3	Misura disco 100-7-D2	46
4.3.1	Parte Termica	49
4.3.2	Parte Meccanica	51
4.3.3	Confronto tra 90-7-D1 e 100-7-D2	57
4.4	Confronto con misura FemptoNanoOptics - Università Lyon 1	58
4.4.1	Parte Termica	61

4.4.2	Parte meccanica	63
5	Prospettive e conclusioni	71
A	Elettronica e Sensori	73
A.1	High-speed Photodetector	73
A.1.1	Photodetector Differenziale: PDB430 A	73
A.1.2	Photodetector: PDA 10CS-EC	76
B	Elenco dei simboli	77

Capitolo 1

Introduzione

Il trasferimento di calore alla nanoscala è una sfida intellettuale di prim'ordine dalle rilevanti ricadute applicative [1] 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].

In un oggetto di dimensioni confrontabili con il libero cammino medio dei portatori di calore (fononi, ecc.), o le cui dimensioni sono tali da far emergere effetti legati alle dimensioni finite (effetti di bordo, ecc.), le proprietà termiche differiscono sostanzialmente dal caso macroscopico [6, 7]. Nei sistemi macroscopici le fluttuazioni delle variabili estensive sono trascurabili rispetto ai loro valori medi, ragion per cui il calore e il lavoro meccanico sono concetti distinti e ben definiti, non così nei sistemi nanoscopici in cui calore e lavoro meccanico sono intrinsecamente correlati.

Le dinamiche termiche alla nanoscala avvengono (a) *su scale temporali ultraveloci*, (b) *sono fortemente perturbabili da sonde esterne*, (c) *coinvolgono flussi di energia esigui*, (d) *le scale di lunghezza caratteristiche della dinamica vanno da μm a pochi nm*. Il loro studio sperimentale richiede tecniche (a) *ultraveloci*, (b) *di non-contatto*, (c) *estremamente sensibili*, (d) *applicabili fino a scale dell'ordine del nm* (Fig.1.1).

Il lavoro di questa tesi si sviluppa in questo contesto. La tesi si prefigge di indagare il trasporto di calore e di energia meccanica alla nanoscala, sulle scale temporali – da 100 *fs* a 10 *ns* - e

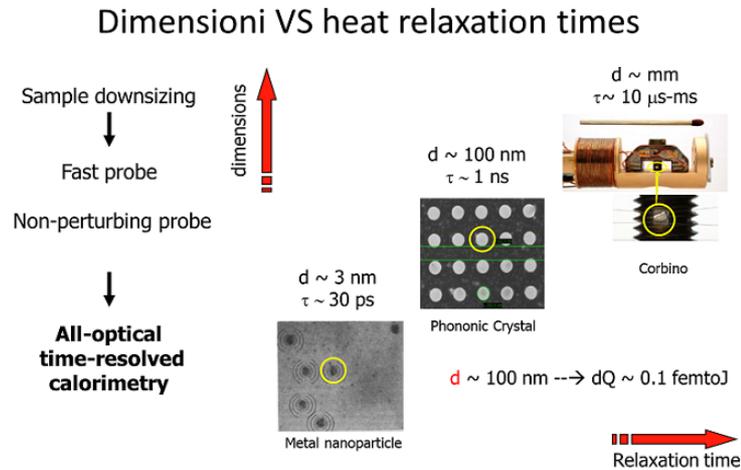


Figura 1.1: A sinistra: rilevanza della tecnica ottica di risoluzione temporale nei sistemi termomeccanici alla nanoscala. A destra: Dimensioni VS tempi di rilassamento del calore.

spaziali – a mezzo di microscopia ottica risolta in tempo con tecnica ASOPS (si veda Capitolo 3). Tale tecnica soddisfa i requisiti sopra citati in termini di sensibilità e assenza di contatto diretto, garantendo la risoluzione temporale richiesta su campioni di dimensioni nanometriche [8].

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. Nel Capitolo 3, dopo un succinto richiamo al principio di funzionamento della tecnica ASOPS, sono descritte la linea ottica, e il nanoscopio sviluppato. Viene poi illustrato il campione. Segue breve illustrazione delle procedure operative messe in atto per la diagnostica dei fasci lasers focalizzati al limite di diffrazione e per il loro controllo. [9, 10] Nel Capitolo 4 viene riportata la misura di dinamica termica e meccanica compiuta in trasmissione su di un singolo nanodisco di Au/Ti, diametri $100 \text{ nm}/90 \text{ nm}$ e altezza $20 \pm 5 \text{ nm}$ depositati su substrato di Zaffiro.

I tempi delle dinamiche termomeccaniche vengono dedotti dalle misure.

Capitolo 2

Dinamica termomeccanica 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 Au/Ti, diametro 100 nm e altezza $20 \pm 5\text{ nm}$, depositato su di un substrato solido di Zaffiro. Un sistema analogo sarà oggetto della misura *pump & probe*, argomento del presente lavoro di tesi. 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 [11].

1. Il riscaldamento degli elettroni del nanodisco causato dall'assorbimento di un singolo impulso laser (centinaia di femtosecondi).
2. La termalizzazione degli elettroni e dei fononi all'interno del nanodisco si completa sulla scala dei tempi dei *ps*.
3. Il rilassamento di energia del disco con il substrato che avviene sulla scala dei *ns*. 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

Experimental concept

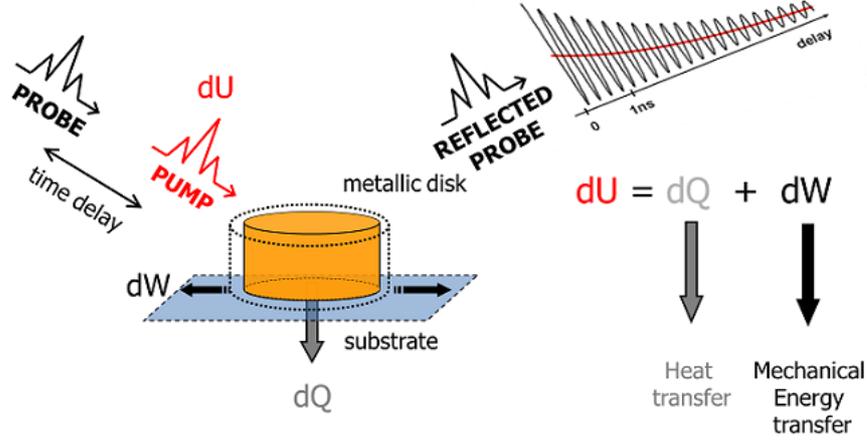


Figura 2.1: Schema esemplificativo del processo *pump & probe* e delle dinamiche termomeccaniche coinvolte. Il fascio di pompa cede un'energia δU alla nanostruttura. L'energia è ceduta al substrato mediante un canale termico, δQ e un canale meccanico, δW . Il delay-time del probe riflesso monitora entrambi i canali di decadimento.

flusso di energia meccanica. Seguendo [11] si ha la stima $\delta W_V / \delta Q_V \sim 10^{-5}$, applicabile al caso presente. (vedi Fig. 2.1)

Il processo a tre 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, tenendo conto solo dell'immagazzinamento di energia termica nel nanodisco (l'energia termica domina quella meccanica),

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

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'oro ($\kappa_{Au} = 317 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [16]), la lunghezza di penetrazione nello stesso del nostro laser di pompa a 1560 nm ($\Lambda_{Au} = 7,45 \text{ nm}$ [13]) e lo spessore del disco (20 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 trascurabile¹. Il substrato gioca quindi il ruolo di un bagno termico a temperatura costante T_{sub} ²

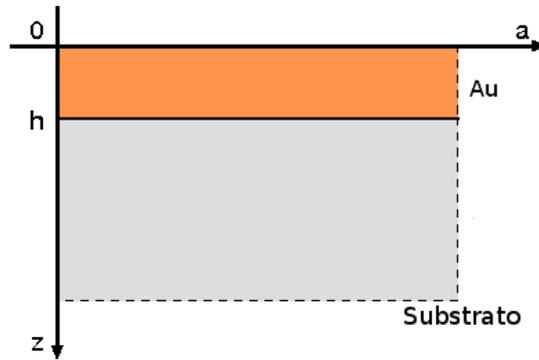


Figura 2.2: Geometria del film sottile depositato su substrato adottato per la soluzione analitica del problema unidimensionale [14].

Per semplicità simuliamo la nostra geometria con la geometria *film su substrato* riportata in Fig. 2.2³. Tale semplificazione riduce il problema 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

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

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

²ciò è anche dovuto all'elevato k dello zaffiro - tenendo conto che si tratta di un dielettrico - $k = 20 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ @ 300K .

³Tale semplificazione è resa possibile dal fatto che, dato l'esiguo spessore del film (20 nm), i tempi di fuga termica planari eccedono i tempi di fuga di calore attraverso l'interfaccia film-substrato.

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 Au/Zaffiro è dell'ordine di $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ [17], per $h = 20 \text{ nm}$ otteniamo $B \sim 0.06$, cioè la condizione $B \ll 1$ è verificata.

Per l'Au a temperatura ambiente si trova $\rho = 19.3 \cdot 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$ e $c_m = 137 \text{ JK}^{-1} \text{ Kg}^{-1}$ [13], dall'equazione 2.3 ci attendiamo quindi un tempo di decadimento $\tau_{th} \sim 500 \text{ ps}$.

Se definiamo una conducibilità d'interfaccia

$$\kappa_{int} = \frac{V}{A \rho_{th}} = \frac{h}{\rho_{th}} \left[\frac{W}{mK} \right] \quad (2.4)$$

che indica quanto sia efficace lo scambio di calore tra disco e substrato, appare subito chiaro il significato fisico del numero di Biot B : esso è il rapporto tra la conducibilità termica del campione e la conducibilità termica d'interfaccia

$$B = \frac{\kappa_{int}}{\kappa} \quad (2.5)$$

Un numero di Biot $\ll 1$ implica che la conduzione di calore all'interno del campione è molto più rapida che la dissipazione di calore del campione, attraverso l'interfaccia, verso il bagno termico. In questo caso il gradiente di temperatura all'interno del campione risulta trascurabile, quindi, nel processo di termalizzazione con il bagno termico, il campione può essere considerato isoterma. 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. 2.3 è riportata, a titolo di esempio, la dinamica di rilassamento termico

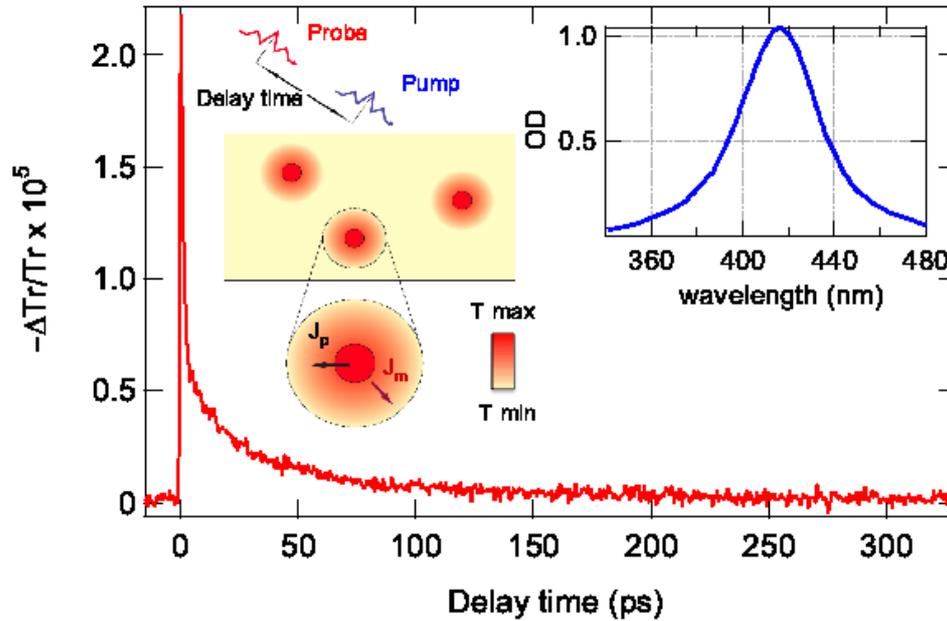


Figura 2.3: Misura risolta in tempo del rilassamento termico di un insieme di nanoparticelle di Ag di diametro 9 nm immerse in matrice vetrosa. Gli impulsi di *pump* e di *probe* hanno lunghezze d'onda rispettivamente di 400 nm e 800 nm [18].

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 $100 \text{ ps} - 10 \text{ ns}$. Quando i campioni oggetto di studio sono particolarmente piccoli, le fluttuazioni delle loro dimensioni possono essere importanti (10%-50%), da qui la necessità di effettuare misure su di un singolo nano-oggetto e quindi di una microscopia risolta in tempo.

Capitolo 3

Tecnica Sperimentale

In questo capitolo è descritta l'ideazione e la realizzazione di un setup sperimentale per misure di microscopia ottica risolta in tempo. Tale setup utilizza il *Campionamento Ottico Asincrono* (ASOPS) (si veda Fig. 3.1) e gli obiettivi per la microscopia ottica. Il setup è ideato per realizzare imaging di oggetti nanoscopici e per compiere misure in trasmissione.



Figura 3.1: Sorgenti Laser e sistema ASOPS.

3.1 Microscopia ottica risolta in tempo con tecnica ASOPS

Il setup in seguito illustrato permette di effettuare misure di 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 che vanno da 100 *ps* 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 molto diverse mediante un *beam splitter*. Tra i due fasci quello con intensità maggiore (*pompa*) viene utilizzato per eccitare il campione. Il secondo, di intensità minore (*sonda*), serve invece a "fotografare" la dinamica del campione. Essendo il fascio di *sonda* molto meno intenso di quello di *pompa* sostanzialmente non eccita il campione.

Ciò che si misura direttamente con questa tecnica è la differenza di trasmissione relativa (o di riflettività 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 indagata per mezzo degli impulsi di *sonda*.

Se 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 *pompa* 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 fascio di *sonda* rispetto a quello di *pompa* si monitora il ritardo tra i due impulsi. Variando di volta in volta questo ritardo si può accedere 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 [20]:

- Una lunga linea di ritardo rende difficile il mantenimento della coincidenza spaziale tra il fascio di *pompa* e quello di *sonda*. A titolo esemplificativo si pensi a un esperimento in cui

i diametri dei fasci di *pompa* e di *sonda* siano rispettivamente di 60 e 40 μm e si immagini di voler 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 più stringenti.

I problemi sopracitati possono essere ovviati utilizzando una tecnica *pump & probe* basata su ASOPS, che non coinvolge movimento di parti meccaniche (assenza della linea di ritardo).

3.1.1 Funzionamento dell'ASOPS

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

Definendo come ν_{pompa} e ν_{sonda} le frequenze di *repetition rate* dei due lasers possiamo determinare il tempo di ritardo tra i due:

$$\Delta t = \left| \frac{1}{\nu_{pompa}} - \frac{1}{\nu_{sonda}} \right| = \frac{\Delta\nu}{\nu_{pompa} \cdot \nu_{sonda}} \quad (3.1)$$

dove $\Delta\nu$ è la differenza di frequenza tra i due lasers (*detuning*). Supponendo che la differenza di frequenza sia molto piccola e sviluppando in serie l'ultima relazione ($\nu_{sonda} = \nu_{pompa} + \Delta\nu$) si ottiene:

$$\Delta t \approx \frac{\Delta\nu}{\nu_{pompa}^2} \quad (3.2)$$

L'equazione 3.2 definisce la *risoluzione temporale* di una misura *pump & probe*. Considerando una tipica frequenza di *detuning* di 10 KHz , otteniamo una risoluzione di $10^{-12}s$. La finestra

temporale campionata si ottiene mediante la seguente formula:

$$t_{window} = \frac{1}{\nu_{pompa}} = \frac{1}{100 \text{ MHz}} = 10 \text{ ns} \quad (3.3)$$

Si vuole ora valutare il tempo impiegato per compiere una misura *pump & probe*. L'impulso di *probe* accumula un ritardo Δt per ogni impulso di *pump*, finché si rincontrano di nuovo dopo un intervallo di tempo fissato t_0 . Il funzionamento del *detuning* è rappresentato graficamente in Figura 3.2. Cerchiamo di stimare t_0 . Ci si chiede quanti impulsi di *probe* sono necessari per coprire l'intervallo tra due impulsi successivi.¹ Definendo m come il numero d'impulsi cercato:

$$m(\Delta t) = \frac{1}{\nu_{pompa}} \quad (3.4)$$

dove nel right-hand side c'è la distanza in tempo tra due successivi impulsi di pompa. Richiamando la relazione 3.2:

$$m \left(\frac{\Delta\nu}{(\nu_{pompa})^2} \right) = \frac{1}{\nu_{pompa}} \quad (3.5)$$

così

$$m = \frac{\nu_{pompa}}{\Delta\nu_{pompa}} \quad (3.6)$$

Il valore di t_0 è legato a m come segue:

$$t_0 = m \left(\frac{1}{\nu - \Delta\nu} \right) \quad (3.7)$$

Sostituendo m dall'equazione 3.5 nella 3.7 si ottiene:

$$t_0 = \left(\frac{\nu_{pompa}}{\Delta\nu_{pompa}} \right) \frac{1}{\nu_{pompa}}$$

$$t_0 \simeq \frac{1}{\Delta\nu_{pompa}} \quad (3.8)$$

La gestione elettronica del ritardo tra i due lasers elimina i problemi che caratterizzano il metodo *pump & probe* tradizionale. Infatti, non avendo bisogno di creare un ritardo meccanico mediante la slitta non si hanno problemi nel tenere coincidenti spazialmente i due fasci lasers. Con la tecnica tradizionale il tempo necessario per indagare una singola finestra temporale di 10 ns

¹La distanza tra due impulsi di pompa è fissata, vedi Fig. 3.2

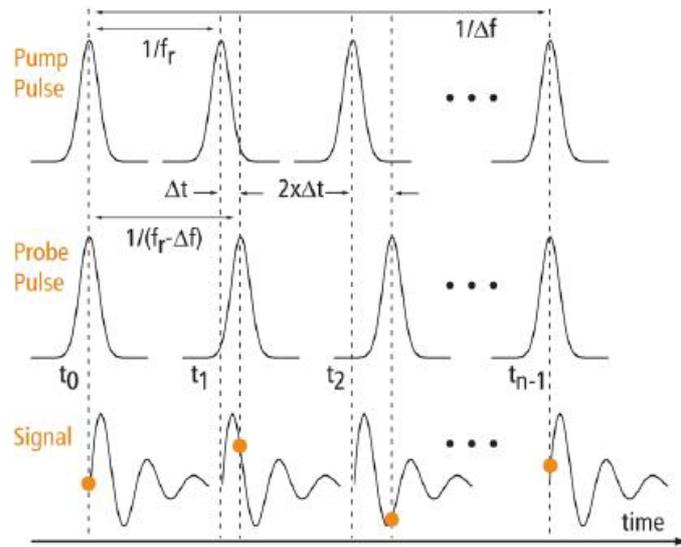


Figura 3.2: Funzionamento dell'ASOPS. Nell'immagine f_r corrisponde a ν_{pompa} del testo. L'immagine è stata presa dal manuale per l'utilizzo dell'ASOPS [21]. Nella Fig. viene mostrato il ritardo temporale relativo tra l'impulso di *pompa* e quello di *sonda*. A causa della differenza di frequenza Δf tra gli impulsi dei due lasers si genera un progressivo ritardo temporale tra di essi che permette di misurare la dinamica di rilassamento termico del campione a diversi ritardi temporali.

con una risoluzione in tempo di 150 fs comporta un tempo di acquisizione dell'ordine dell'ora, con l'utilizzo dell'ASOPS la stessa misura viene fatta in 1 ms^2 . Per quanto riguarda la finestra temporale, con la tecnica tradizionale si ha tipicamente un range dinamico dell'ordine del ns [20, 22, 23, 24, 25] o inferiore [18, 26, 27, 28], utilizzando l'ASOPS la finestra temporale è aumentata di un ordine di grandezza, ovvero a 10 ns .

²Se 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 all'ordine dei minuti.

3.2 Setup Sperimentale

In questa sezione è descritto un apparato che consente lo studio delle dinamiche termiche di un singolo nanodisco metallico mesoscopico ($\sim 10-100 \text{ nm}$). Come spiegato nel capitolo precedente, tali dinamiche sono dell'ordine di $1-10 \text{ ns}$.

3.2.1 Linea Ottica

In questa sottosezione sono descritti i percorsi delle linee ottiche e il materiale utilizzato.

Le cavità dei fasci lasers e il nanoscopio sono trattati come scatole nere con associati input/output.

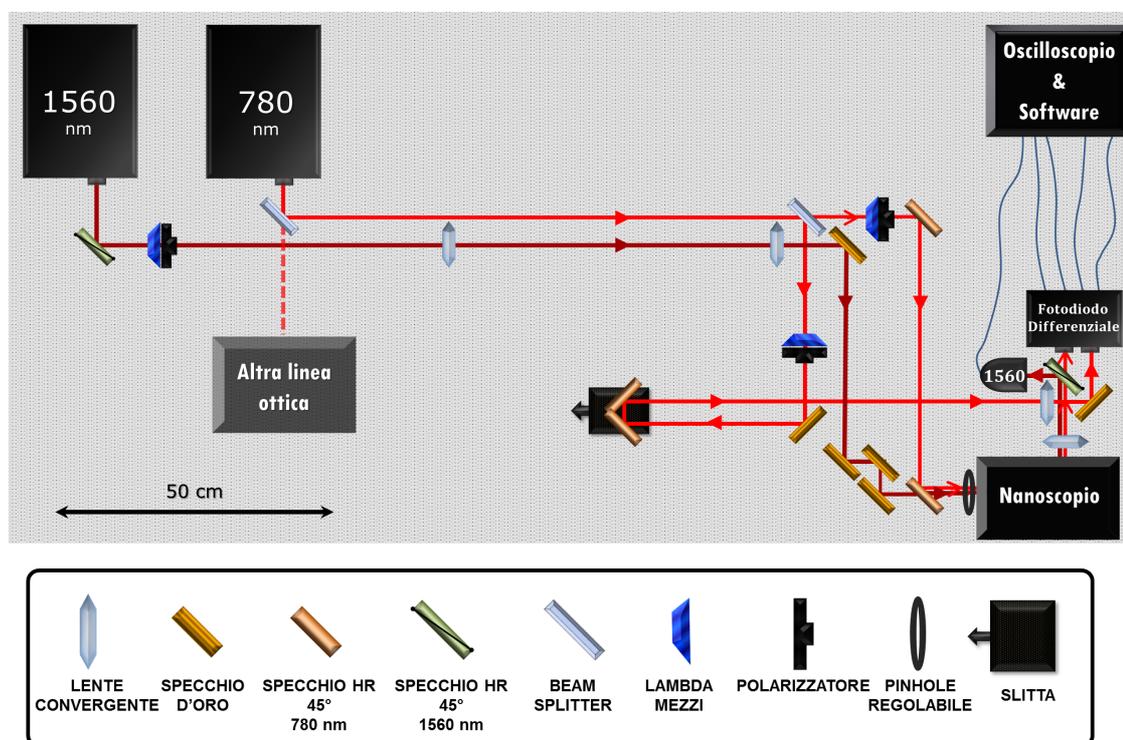


Figura 3.3: Linee ottiche.

In Fig. 3.3 sono schematizzati i percorsi dei due fasci lasers impulsati a 1560 nm e 780 nm uscenti dalle corrispondenti cavità.

Il fascio a 1560 nm , o di *pompa*, viene immesso nel nanoscopio mediante uno specchio high-reflectivity (HR) e quattro specchi d'oro. La coppia lambda mezzi - polarizzatore permette di regolarne l'intensità, mentre il passaggio per due lenti convergenti di focale 40 e 20 cm ne riduce

il diametro della metà.

Subito prima dell'entrata nel nanoscopio avviene il passaggio per un pinhole di raggio variabile. Il fascio di *pompa* in uscita dal nanoscopio viene rilevato mediante un fotodiodo ("1560" in figura). Il fascio viene immesso nel fotodiodo mediante una lente convergente (focale $f = 10 \text{ cm}$) e uno specchio HR.

Il fascio a 780 nm viene diviso due volte mediante beam splitter 50/50. La prima divisione serve ad alimentare un'altra linea ottica, che non concerne questo lavoro.

La seconda divisione genera due fasci a 780 nm : il fascio di *probe*, passante per il nanoscopio, e il fascio di *riferimento*, condotto direttamente al fotodiodo differenziale Thorlabs PDB430 A $320 - 1000 \text{ nm}$ ("fotodiodo differenziale" in figura)[15]³.

Il fascio di *probe* viene immesso nel nanoscopio mediante due specchi HR e se ne regola l'intensità con la coppia lambda mezzi - polarizzatore. Il fascio di *probe* in uscita dal nanoscopio è indirizzato nel fotodiodo differenziale mediante una lente convergente (focale $f = 10 \text{ cm}$), la stessa in uso per la *pompa*.

Il fascio di *riferimento* viene immesso direttamente nel fotodiodo differenziale mediante due specchi d'oro e due specchi HR montati su slitta con corsa 2.5 cm e risoluzione $10 \mu\text{m}$. La coppia lambda mezzi - polarizzatore serve a regolare l'intensità, mentre la lente convergente (focale $f = 15 \text{ cm}$) a permettere la raccolta del fascio da parte del fotodiodo differenziale.

La lunghezza del cammino ottico del fascio di *riferimento* può essere variata con l'ausilio della slitta micrometrica. In particolare può essere resa uguale alla lunghezza del cammino del fascio di *probe*.

3.2.2 Nanoscopio

In questa sottosezione è esplicitata la struttura del nanoscopio e il percorso dei fasci di *pump* e di *probe* al suo interno.

Inoltre vengono sottolineati i motivi che hanno portato alla realizzazione di tale strumento.

In Fig. 3.4 è schematizzato il percorso dei due fasci lasers di *pump* e di *probe* ed è indicato il sistema di riferimento adottato.

Procedendo nel nanoscopio uno dei due fasci viene riflesso da due specchi d'oro e da uno specchio

³si vedano specifiche tecniche in Appendice A.

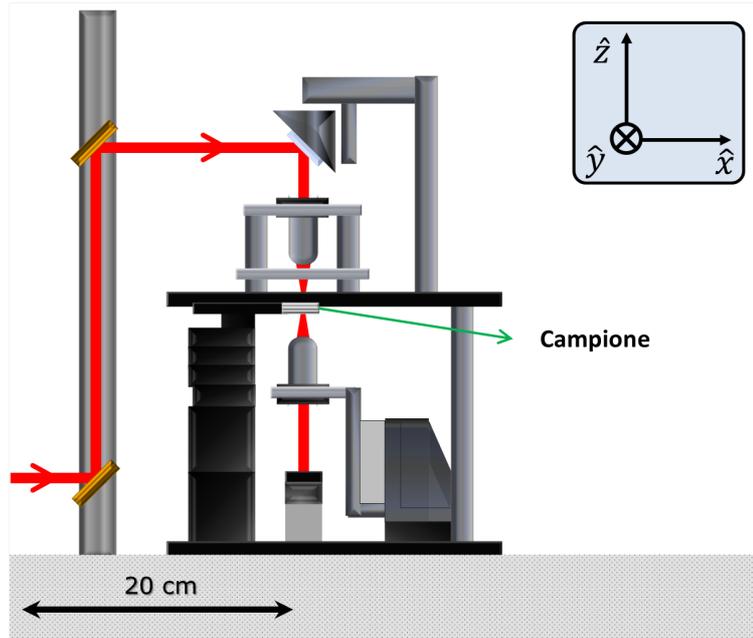


Figura 3.4: Percorso ottico dei fasci lasers nel nanoscopio.

HR (inclinati di 45° rispetto al fascio) nell'obiettivo Nikon. L'obiettivo focalizza il fascio nella zona successiva dove è sito il portacampione. Segue un obiettivo identico al precedente, ma montato al rovescio in modo da raccogliere il fascio ora divergente. Uno specchio d'alluminio riflette il fascio all'esterno del nanoscopio (in direzione y).

La superficie dello specchio HR sulla quale incidono i fasci lasers presenta un coating che le rende HR con $R > 98\%$ per lunghezze d'onda di 1560 nm , 780 nm e 390 nm (ad angoli di incidenza di 45°).

L'obiettivo è denominato 50X Nikon CFI 60 LU Plan Epi ELWD. La magnificazione è di 50X, l'apertura numerica NA è di 0.55, la lunghezza focale è risultata $(9 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ m}$, mentre il diametro D della lente focalizzante è 0.0177 m ⁴.

I pregi dell'uso del nanoscopio sono:

- La nanoscopia.

Focalizzando il fascio di probe (780 nm) al limite di diffrazione è possibile individuare un elemento di dimensioni molto inferiori alla lunghezza d'onda del fascio.

⁴La lunghezza focale riportata dalla casa madre è di 4 mm [30].

- La caratterizzazione e il controllo della posizione dei fasci lasers.

Tramite il nanoscopio è possibile risalire alla distribuzione spaziale 3D dei fasci, focalizzare il fascio sul piano xy solidale con il campione, stimare l'angolo di inclinazione dell'asse di propagazione del fascio rispetto a z .

- L'ottimizzazione dei fasci per le misure di *pump & probe*.

Essendo il profilo dei fasci gaussiano è facilmente accessibile la densità di energia in piani a quote z diverse per ciascuno dei due fasci.

È possibile individuare la posizione reciproca dei due fasci per poi renderli collineari, incidenti sul campione e diretti lungo z .

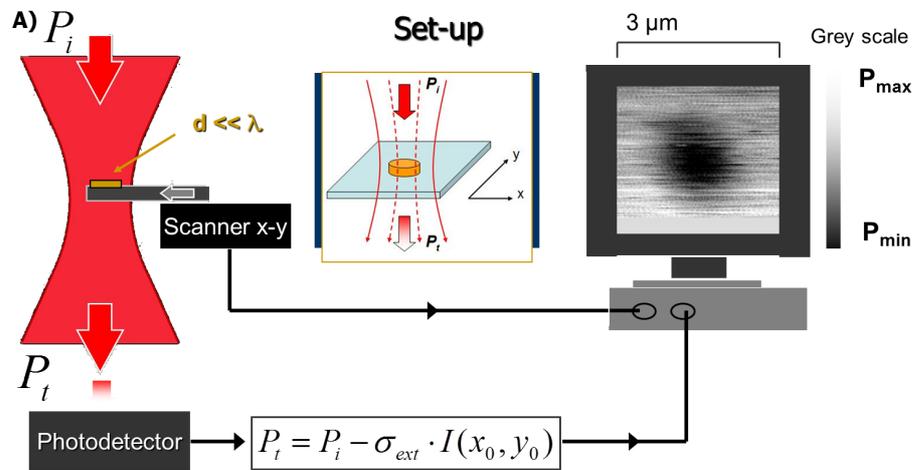
A causa dell'aberrazione cromatica del primo obiettivo il fascio di *sonda* ($\lambda = 780 \text{ nm}$) viene focalizzato a una quota superiore rispetto al fascio di *pompa* ($\lambda = 1560 \text{ nm}$). Anche se questo aspetto può sembrare sconveniente, nel presente setup è un vantaggio in quanto posizionando il campione nel fuoco del fascio di sonda si ha la certezza che il fascio di *sonda* sia totalmente 'immerso' nel fascio di pompa e quindi che vada effettivamente a sondare una zona eccitata sul campione.

Tutto questo è di fondamentale importanza per il corretto posizionamento dei fasci sui nanodischi. Oggetto della tesi sarà infatti la misura della potenza trasmessa mediante l'utilizzo di un photodetector differenziale Thorlabs PDB430 A⁵, definita come

$$P_t = P_i - \sigma_{ext} \cdot I(x_0, y_0) \quad (3.9)$$

dove P_i è la potenza incidente al campione, σ_{ext} è la sezione d'urto efficace e $I(x_0, y_0)$ l'intensità incidente. Il termine $\sigma_{ext} \cdot I(x_0, y_0)$ ha quindi le dimensioni di una potenza e tiene conto dell'energia assorbita e scatterata dal campione. Il photodetector restituirà un segnale in voltaggio. Per poter individuare il campione è necessario eseguire un *raster scan*, ovvero una serie di traslazioni che permettono mediante l'utilizzo del SPM Control di ricostruire un'immagine digitale del nanodisco (*imaging*) Fig.3.5. Tale immagine risulterà essere la ricostruzione del fascio stesso. (per ulteriori dettagli si veda tesi di laurea di Sterzi e Medeghini [9, 10])

⁵le cui specifiche vengono riportate in bibliografia [15]



B) Risultati: Imaging con un disco da 100 nm

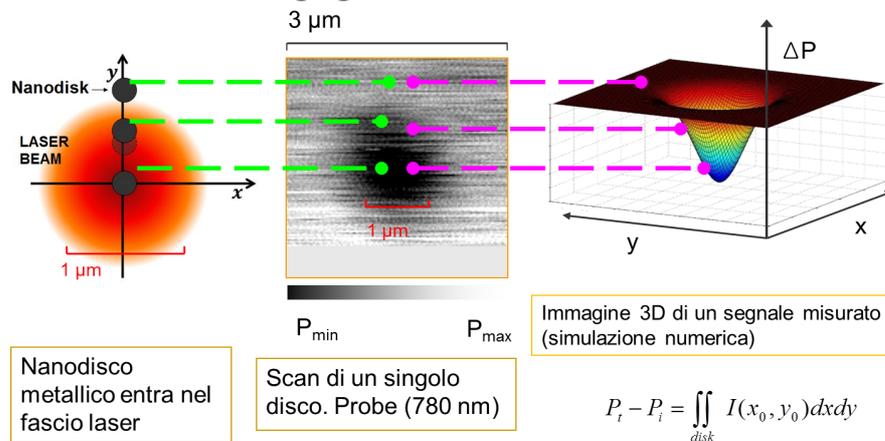


Figura 3.5: In figura A viene illustrato concettualmente il principio di funzionamento della fotorivelazione del nanodisco. In figura B viene mostrato il processo di *imaging* gestito dal SPM Control. Come si può vedere, il segnale in voltaggio viene utilizzato per ricostruire una mappatura digitale del disco. Ad una variazione di trasmissione maggiore (i.e voltaggio maggiore) corrisponde una zona più scura nella mappa digitale.

3.2.3 Campione

In questa sottosezione è descritta la struttura del campione. La sua posizione nel nanoscopio (sopra il portacampione) è indicata nella Fig. 3.4.

Il campione è stato realizzato mediante **litografia elettronica** presso il *Lasim*⁶, quindi con una definizione pari a 10 nm .

Il campione consiste in un substrato di zaffiro (Al_2O_3) monocristallino (R-plane cut, dimensioni $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ e spessore $127\text{ }\mu\text{m}$) sul quale sono depositate strutture in alluminio (Al).

Il substrato di zaffiro ha il pregio di essere un dielettrico trasparente (indice di rifrazione $n_z = 1.77$ @ 780 nm e $n_z = 1.74$ @ 1560 nm [31]) con conducibilità $k = 20\text{ W/m} \cdot \text{K}$ @ 300 K . Tale k è uno dei più elevati tra quelli dei materiali isolanti e trasparenti alle lunghezze d'onda da noi utilizzate. La scelta di un substrato trasparente e con un elevato k facilita l'interpretazione in quanto permette di considerare lo zaffiro "quasi" isoterma durante il processo di scambio di calore nanodisco/substrato. Il campione è costituito da un nanodisco di Au evaporato su un

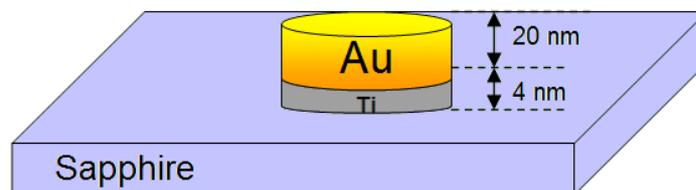


Figura 3.6: Geometria e spessore di un nanodisco di Au.

substrato di Zaffiro. Tra i due è interposto uno strato adesivo di Titanio. In Fig. 3.6 viene riportato lo spessore e la geometria del disco. Si hanno cinque differenti misure per il diametro: $60, 70, 80, 90,$ e 100 nm . I dischi di ciascuna misura sono collocati in differenti settori a seconda del dosaggio del fascio elettronico⁷. In Fig. 3.7 viene mostrata la struttura del campione. Uno schema esemplificativo di una tipica area caratterizzata da dischi di un dato diametro e dosaggio è mostrato in Fig. 3.8 e consiste di 16 nanodischi circondati da markers rettangolari.

⁶Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, Lyon, France

⁷per la definizione di dose in EBL si veda: http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_beam_lithography.

I valori qui riportati sono normalizzati su una dose di riferimento e sono quindi adimensionali.

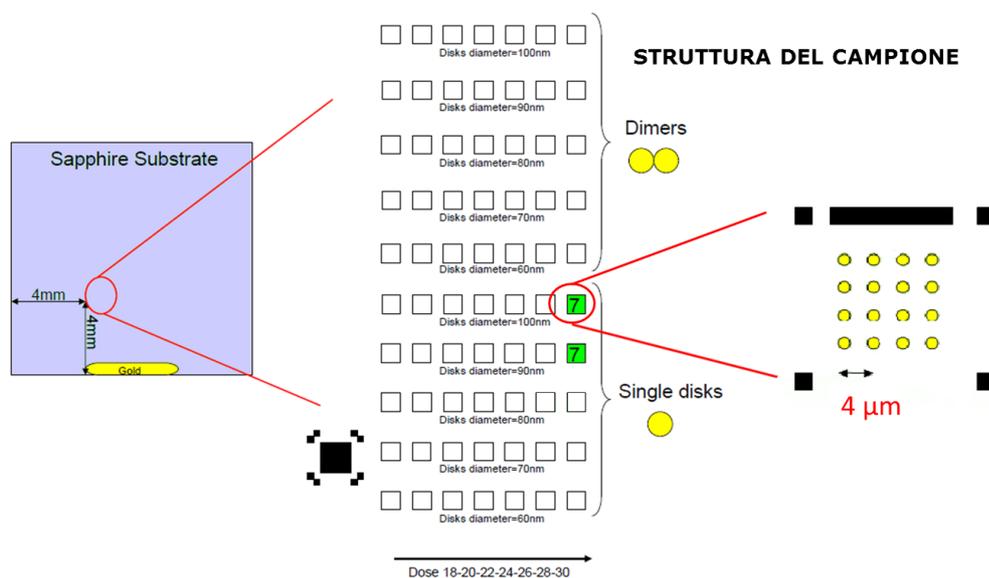


Figura 3.7: Struttura in sezioni del campione. Come si può vedere i nanodischi sono distribuiti a seconda della dimensione e del dosaggio elettronico.

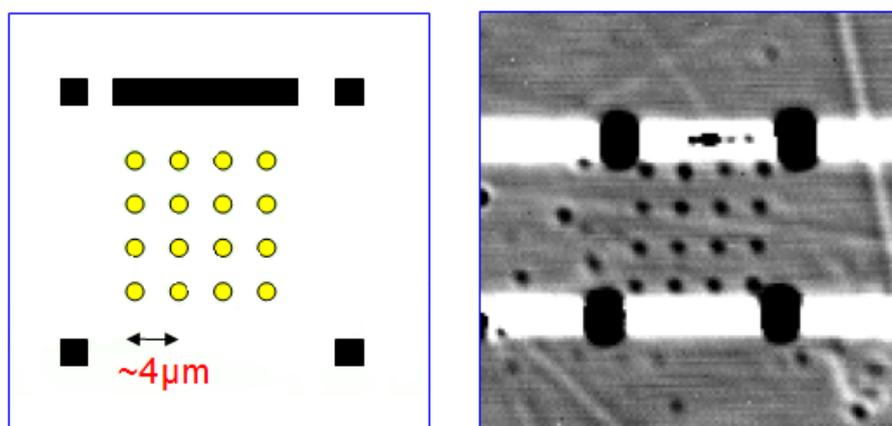


Figura 3.8: Sulla sinistra è illustrata la struttura di un settore. Sulla destra si può vedere un'immagine di un *optical scanning* di dimensione $30 \times 30 \mu\text{m}$, diametro del disco = 100nm e massimo dosaggio.

3.3 Procedure Operative

La sezione mostra come configurare il set-up al fine di posizionare i fasci sul campione ed ottenere le misure risolte in tempo. Per ottenere la migliore misura è di fondamentale importanza che i fasci di *pump* e di *probe* siano paralleli, e che entrambi siano coassiali con il nanodisco. Tutto questo si ottiene mediante l'utilizzo delle seguenti procedure:

- **Allineamento dei fasci laser**

I fasci di *pump* e di *probe* vengono collimati e spazialmente sovrapposti prima di entrare nel nanoscopio.

- **Ottimizzazione del nanoscopio**

Il nostro obiettivo è guidare il fascio laser attraverso le due ottiche Nikon. È importante che la distanza tra le due ottiche e il campione sia la stessa.

- **Ricerca dell'altezza di *waist* minimo**

Si vuole determinare il *waist* minimo w_0 ⁸ del fascio *probe*, con l'ausilio del *Knife-edge*⁹.

- **Posizionamento sul singolo nanodisco**

Mediante il programma "SPM Control" installato sul computer è possibile realizzare un *raster scan* del campione. Il processo consente la realizzazione di un'immagine. Definiamo tale immagine come l'*imaging* del fascio. Tramite tale mappatura è possibile allineare i fasci laser di *pump* e di *probe* sul singolo disco.¹⁰

⁸Si definisce la coordinata di minimo waist w_0, z_0

⁹Per maggiori dettagli sulla tecnica di Knife-edge si vedano le tesi di laurea di Medghini e Sterzi [9, 10]

¹⁰Per maggiori dettagli su le procedure di posizionamento sul nanodisco si vedano le tesi di laurea di Medghini e Sterzi [9, 10]

Capitolo 4

Misura risolta in tempo su singolo nanodisco con tecnica ASOPS

In questo capitolo vengono dapprima presentate le misure *pump & probe* di nanodischi di Au/Ti su substrato di Zaffiro (Al_2O_3) del diametro di 90 e 100 nm e spessore 20 ± 5 nm. Si discuteranno le dinamiche temporali termiche e meccaniche. In seguito viene proposto un confronto con le misure effettuate sullo stesso campione con tecnica *pump & probe* tradizionale dal gruppo di Fabrice Vallée e Natalia Del Fatti - FemptoNanoOptics - Université Lyon 1.

4.1 Overview delle misure effettuate

Il presente lavoro di tesi ha come scopo la misura della dinamica termo-meccanica di un singolo nanodisco su scale temporali dell'ordine dei nanosecondi.

La struttura del campione, realizzato mediante litografia elettronica, è già stata presentata nel paragrafo 3.2.3. I nanodischi analizzati sono:

- **Disco 90-7-D1**

Con tale notazione s'intende un singolo disco di diametro 90 nm, posizionato nel settore 7 (dose 30). La rappresentazione schematica della posizione nel campione viene mostrata in Fig. 4.1.

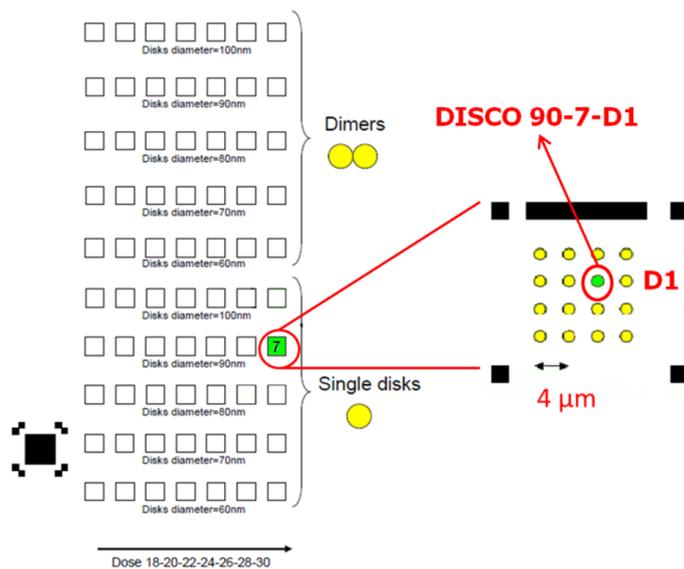


Figura 4.1: Rappresentazione schematica dell'posizione del disco 90-7-D1.

- Disco 100-7-D2

Un singolo disco di diametro 100 *nm*, posizionato nel settore 7 (dose 30). La rappresentazione schematica della posizione nel campione viene mostrata in Fig. 4.2.

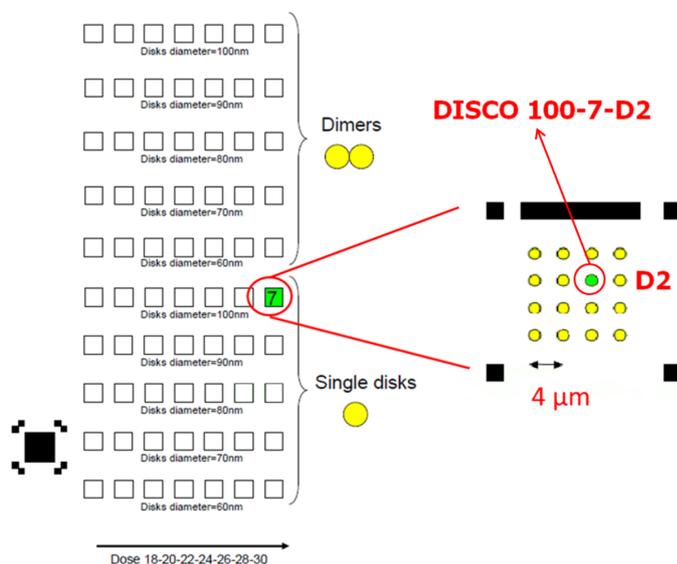


Figura 4.2: Rappresentazione schematica dell'posizione del disco 100-7-D2.

Per ciascun disco sono state effettuate due misure (nelle medesime condizioni sperimentali) che indicheremo con *mis1* e *mis2*.

4.2 Misura disco 90-7-D1

Una volta posizionati i fasci di *pompa* e di *sonda* sul nanodisco si compie la misura risolta in tempo utilizzando la tecnica ASOPS. Il singolo impulso di pompa cede la propria energia dU al nanodisco (il substrato è trasparente alle lunghezze d'onda di *pompa* e di *sonda*). L'energia assorbita porta prima ad un riscaldamento impulsivo degli elettroni, poi ad una termalizzazione degli stessi con i fononi del disco. La temperatura del reticolo aumenta da T a $T + \Delta T$, ciò porta ad una dilatazione termica del nanodisco. Le dinamiche temporali su cui si sviluppano questi processi sono state presentate nel capitolo 2. Il riscaldamento degli elettroni porta ad una variazione della costante dielettrica elettronica e a una variazione delle dimensioni del nanodisco, quindi ad un aumento della sezione d'urto di estinzione che il disco offre al fascio di sonda. L'effetto dell'aumento della sezione d'urto sul fascio di sonda ad opera del riscaldamento impulsivo è facilmente intuibile per quanto riguarda la dinamica di rilassamento di energia dai fononi del disco (ormai isoterma con gli elettroni) e quelli del substrato. Un'aumento della temperatura del disco ΔT porta ad un'espansione dello stesso e quindi ad una riduzione della potenza del fascio trasmesso secondo l'eq. 3.9. Col passare del tempo il disco torna lentamente all'equilibrio termomeccanico. Ciò comporta una diminuzione della variazione della trasmissione ΔTr che torna a zero quando il disco è completamente termalizzato con il substrato a temperatura T . La variazione della trasmissione ΔTr è proporzionale al fotovoltaggio misurato sul canale RF-OUTPUT del fotodiodo differenziale, la trasmissione assoluta Tr è invece proporzionale al fotovoltaggio misurato sul canale MONITOR+ dello stesso fotodetector. Sull'entrata MONITOR- avremo quindi il fascio di sonda di riferimento, mentre sull'entrata MONITOR+ avremo il fascio di sonda uscente dal nanoscopio. Essendo i guadagni dei due canali differenti si ha che il segnale reale è circa 0.5 volte il valore $\Delta Tr/Tr$ riportato nei grafici. Le costanti di proporzionalità sono dello stesso ordine di grandezza¹ ragion per cui si ha che $\Delta Tr/Tr \sim \Delta T/T$. L'esatto valore di $\Delta Tr/Tr$ non è rilevante in quanto l'informazione da noi cercata è contenuta nei tempi di decadimento del segnale e non nel valore assoluto. Il valore di $\Delta Tr/Tr$ permette tuttavia di calcolare l'innalzamento di temperatura del nanodisco. Un errore di un fattore 0.5 non inficia gli ordini di grandezza e risulta quindi, anche in tal senso, trascurabile. In realtà per misurare ΔTr

¹in realtà c'è un fattore 0.5 tra le due a causa della diversa conversione V/W operata dai canali RF-OUTPUT e MONITOR+, si veda l'Appendice A in cui sono esposte le specifiche relative al fotodetector differenziale PDB430

si acquisisce il fotovoltaggio generato dal fascio di sonda, (trasmesso attraverso il campione) sul canale RF-OUTPUT con il fascio di *pompa* attivo sul campione. Tale acquisizione è compiuta mediando n scan temporali. Successivamente si compie la misura del fondo. Ciò consiste in una misura del fotovoltaggio prodotto dal fascio di *sonda* (trasmessa attraverso il campione) sempre sul canale RF-OUTPUT, ma in assenza di fascio di *pompa*. Tale misura va ovviamente compiuta mantenendo invariato il numero n di scan su cui si media. La differenza tra queste due misure costituisce la vera misura di ΔTr .

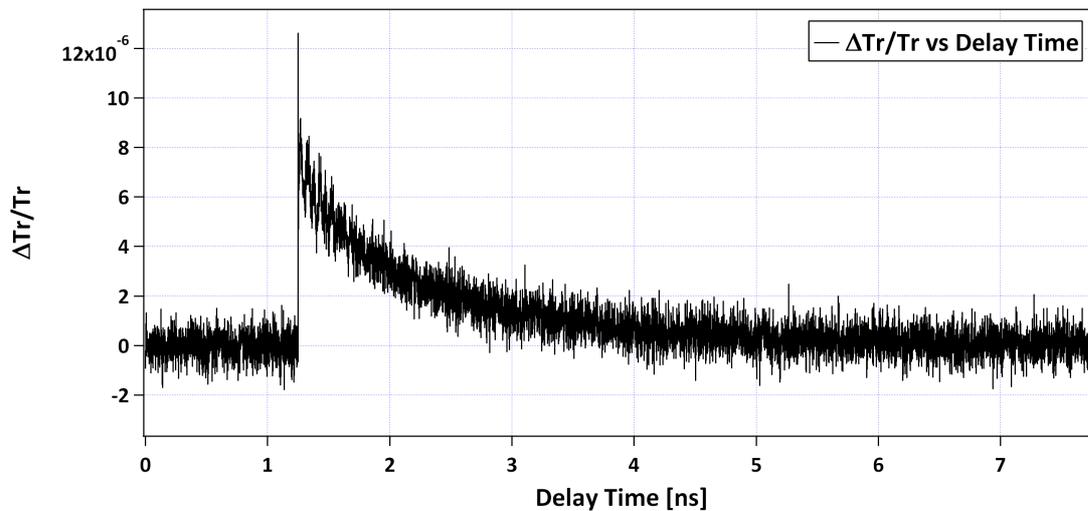


Figura 4.3: Variazione di trasmissione relativa in funzione del ritardo *pompa-sonda* misurato su 90-7-D1 (*mis1*). Il diametro del nanodisco è 90 nm . Il diametro *FWHM* del fascio di sonda@ 780 nm è di $1.05\text{ }\mu\text{m}$ (diametro $1/e^2 = 1.8\text{ }\mu\text{m}$). Il detuning è $\Delta\nu = 10\text{ KHz}$ (in realtà è pari a 10.007 KHz) il che comporta una risoluzione temporale di 1 ps . In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

In Fig. 4.3 è riportata la misura termomeccanica *mis1* di $\Delta Tr/Tr$ ottenuta. Come si può osservare la misura si presenta disturbata da un rumore ad alta frequenza. Per migliorare l'analisi è stato applicato un filtro passa-basso (Fig.4.4).

La misura è stata ottenuta con una potenza del fascio di *pompa* sul campione stimata² in 61 mW . La misura del *FWHM* del fascio di pompa sul campione era di $2.4\text{ }\mu\text{m}$. Tramite queste informazioni è possibile calcolare l'energia per impulso per unità di superficie alla quota

²La potenza misurata all'ingresso del nanoscopio era di 88 mW . Stimando 2% di perdita per ognuno dei due specchi d'Au e per il multistrato dielettrico HR@ $45@1560$ e 780 nm posti nel nanoscopio, e stimando una perdita del 26% attraverso l'obiettivo di focalizzazione si hanno sul campione $88\text{ mW} \cdot 0.98^3 \cdot 0.74 = 61\text{ mW}$

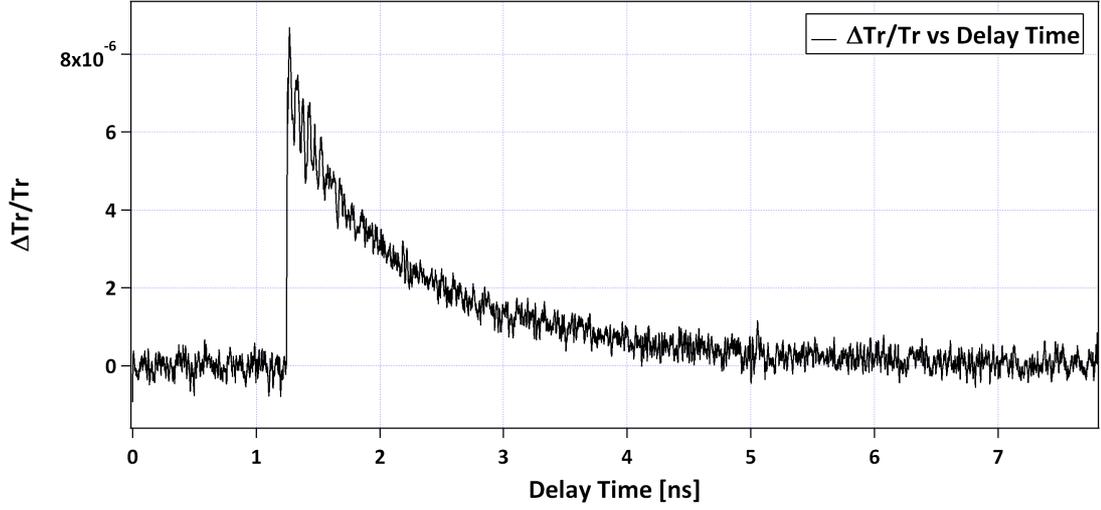


Figura 4.4: Variazione di trasmissione relativa in funzione del ritardo *pompa-sonda* misurato su 90-7-D1 (mis1) dopo l'applicazione di un filtro passa-basso. In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

del campione:

$$\frac{dE_{pulse}}{dS} = \frac{\langle P \rangle \cdot 10^{-8} s}{\pi \left(\frac{FWHM}{2} \right)^2} \quad (4.1)$$

dove P è la potenza di *pompa* o di *sonda* del fascio laser che arriva sul campione. L'energia per impulso sul campione calcolata con l' $FWHM$ era di $135 J/m^2$. Per quanto riguarda la potenza del fascio di *probe* sul campione, essa è stata stimata nell'ordine di $4.7 \times 10^{-4} W$. La misura del $FWHM$ del fascio di sonda sul campione era di $1.05 \mu m$. L'energia per impulso era quindi di $5.4 J/m^2$. La misura riportata è stata acquisita impostando un detuning $\Delta\nu = 10 KHz$ ($10.007 KHz$ per l'esattezza) tra i due lasers. Nella traccia in Fig. 4.3 è riconoscibile un picco veloce, riconducibile al riscaldamento elettronico impulsivo, con la tipica dinamica temporale dell'ordine dei ps . Su scale temporali maggiori, è possibile distinguere i due principali fenomeni oggetto di studio di questo lavoro:

- Lo smorzamento legato al rilassamento termico tra il disco e il substrato che avviene nella scala temporale delle centinaia di $ps - ns$.
- L'oscillazione meccanica del nanodisco che viene mostrata meglio in Fig. 4.5. Si può già notare che il periodo d'oscillazione è dell'ordine di qualche decina di ps e questa si esaurisce entro $1 ns$.

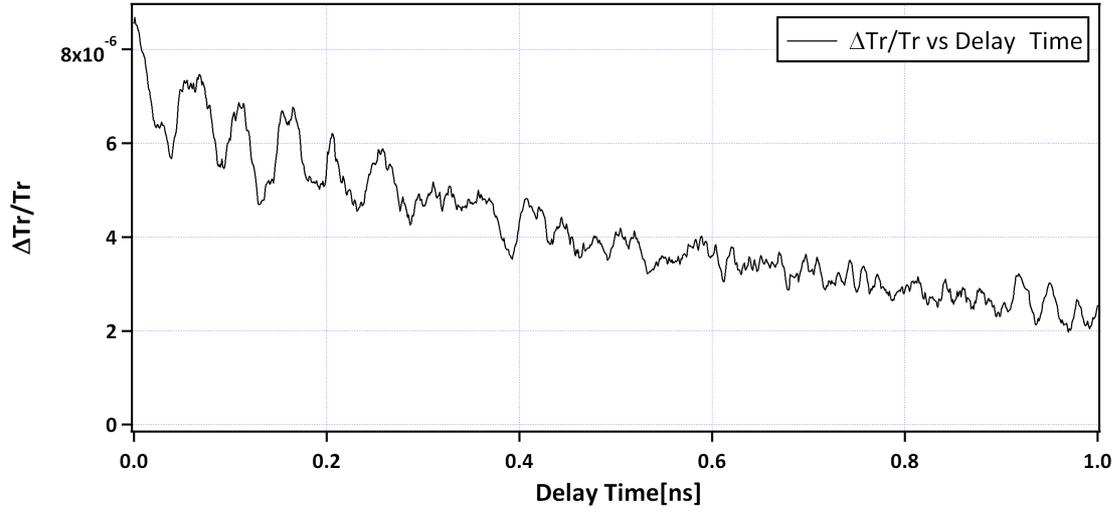


Figura 4.5: Nel grafico si mostra la precedente misura limitando la scala dei tempi a 1 ns. Si può osservare l'oscillazione meccanica del nanodisco. In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

Per meglio capire l'ordine di grandezza delle variazioni in gioco si può eseguire il seguente facile conto. Ogni singolo impulso laser trasporta un'energia

$$E_{pulse} = \frac{\langle P \rangle}{\nu_{rep}} \quad (4.2)$$

dove $\langle P \rangle$ è la potenza media e ν_{rep} il numero d'impulsi per secondo, ovvero la frequenza di ripetizione.³

Si vuole stimare l'energia per unità di volume ceduta al disco, dU_{Abs}/V . Come viene mostrato in Fig. 4.6 l'energia assorbita dal disco è pari all'energia trasportata dal singolo impulso tolta quella riflessa e trasmessa. Si ha quindi

$$\frac{dU_{Abs}}{V} = E_{pulse} \left(\frac{\pi r_d^2}{\pi r_{pump}^2} \right) A \left(\frac{1}{(\pi r_d^2)h} \right) = E_{pulse} \left(\frac{A}{(\pi r_{pump}^2)h} \right) \quad (4.3)$$

dove $\frac{\pi r_d^2}{\pi r_{pump}^2}$ stabilisce la frazione del fascio che arriva effettivamente sul disco, r_d è il raggio del disco, r_{pump} il raggio del fascio di pompa, h lo spessore del disco e A è il coefficiente di assorbimento che nel nostro caso può essere scritto come segue

$$A = 1 - R - T \quad (4.4)$$

³Nel nostro caso 100 MHz.

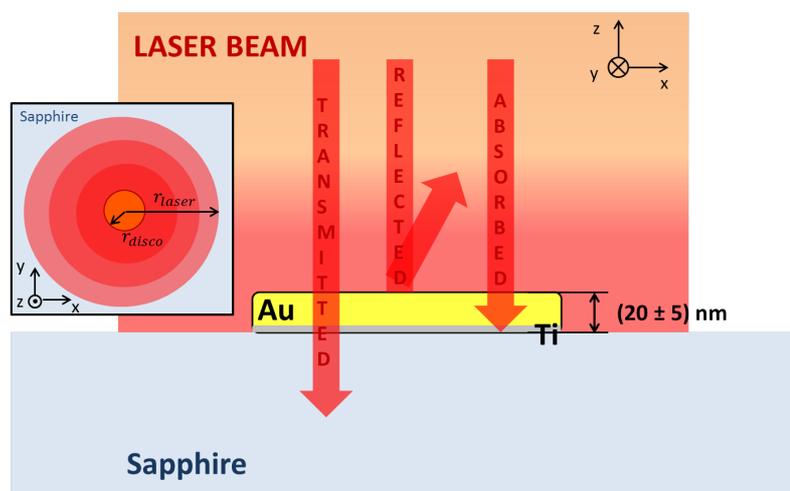


Figura 4.6: Schema semplificato del processo di assorbimento dell'energia del fascio da parte del nanodisco. Nell'immagine si può vedere come solo una piccola frazione di tutta l'energia trasportata dal fascio venga effettivamente assorbita.

con R e T rispettivamente la riflettanza e trasmittanza, che possono essere calcolati mediante l'utilizzo degli indici di rifrazione complessi⁴ e ricordando che nel nostro caso si tratta di un multilayer Aria-Oro-Zaffiro (Fig.4.7). Nel conto qui effettuato si tratta il disco come un multilayer di films sottili non considerando quindi gli effetti di confinamento laterali - ciò da stime corrette per la lunghezza d'onda del laser di pompa (1560 nm), non per quella del laser di probe (780 nm). La lunghezza d'onda del laser di probe cade infatti sulle code della risonanza del plasmone di superficie (si veda Fig. 4.23) e tale risonanza non emerge dai conti che non tengono in debito conto il confinamento laterale.

Nel nostro caso si ottiene un assorbimento del 3.5% circa. Il valore di $A@1560\text{ nm}@0^\circ$ è infatti 0.03544. Questo è significativo perchè indica che solo una piccolissima parte dell'energia che arriva sul campione viene assorbita, l'unica che interessa ai fini sperimentali.

Una volta nota l'energia effettivamente assorbita dal disco, ci si chiede quale sia la variazione di temperatura subita dal disco per l'arrivo dell'impulso di *pompa*, per due principali motivi:

⁴L'indice di rifrazione complesso è definito

$$\tilde{n} = n + ik \quad (4.5)$$

Per l'Au si ha $n = 0.558$ e $k = 1.15$ (@ $\lambda=1560$ nm). Per lo zaffiro $n = 1.746$ (@ $\lambda=1560$ nm).[35]

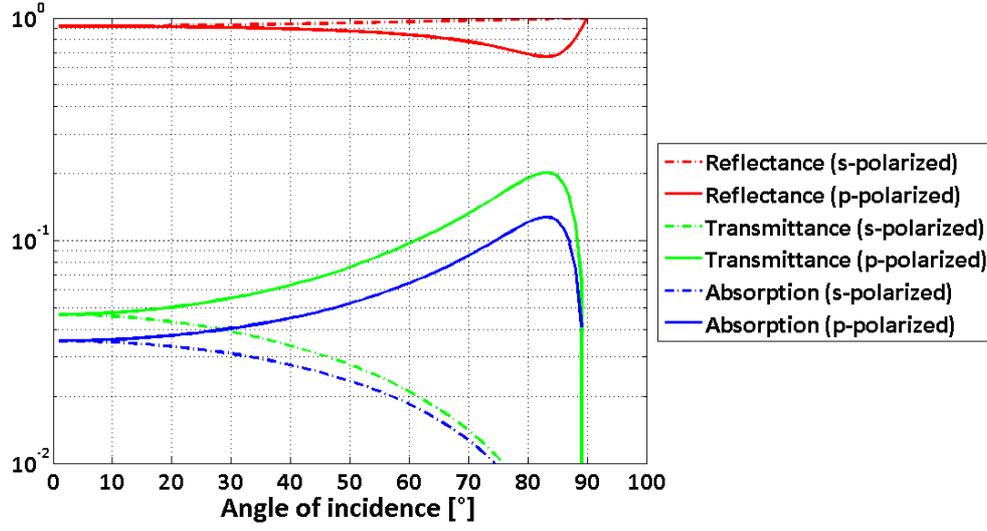


Figura 4.7: Nel grafico si mostra al variare dell'angolo d'incidenza di un fascio di lunghezza d'onda 1560 nm il valore di trasmissione, riflessione e assorbimento per un multi-layer Aria-Oro-Zaffiro. Lo strato di Au è pari a 20 nm. L'asse delle ordinate è riportato in una scala \log_2 .

1. Non si vuole che la temperatura del disco di Au superi il punto di fusione;⁵
2. Si vuole valutare la variazione della superficie del nanodisco dS dovuta alla dilatazione termica.

Ricordando la definizione di calore specifico per unità di volume

$$c_V = \frac{1}{V} \left(\frac{dU_{Ass}}{dT} \right) \quad (4.6)$$

e invertendo l'equazione si ottiene

$$dT = \frac{1}{c_V} \left(\frac{dU_{Ass}}{V} \right) \quad (4.7)$$

Sostituendo la 4.3 nella 4.7 si ottiene la variazione di temperatura del disco dovuta all'impulso

$$dT = \frac{1}{c_V} \left(\frac{AE_{pulse}}{(\pi r^2_{pump})h} \right) \quad (4.8)$$

Inserendo i parametri nell'Eq.4.8 si può stabilire che la variazione di temperatura ΔT del disco è pari a 96 K.

⁵Il punto di fusione dell'Au alla pressione di 1 Atm è 1337 K.

32 Misura risolta in tempo su singolo nanodisco con tecnica ASOPS

Considerando ora la formula della dilatazione termica superficiale⁶

$$\frac{\Delta S}{S} = \alpha \Delta T \quad (4.9)$$

dove S è la superficie del disco. Si ottiene una variazione della superficie dell'ordine di poche decine di nm^2 , ovvero una variazione del diametro del disco Δd di circa 0.13 nm . In definitiva le oscillazioni meccaniche viste in Fig.4.5 sono quattro ordini di grandezza più piccole del diametro del disco.

⁶Coefficiente di dilatazione Superficiale $\alpha_{Au} = 3 \cdot 10^{-5} \left[\frac{1}{K} \right]$ [35].

4.2.1 Parte Termica

Si analizzano ora i tempi di smorzamento legati al flusso di calore tra disco e substrato. Per stimare queste dinamiche temporali si è proceduto a fare un fit del dato sperimentale mostrato in figura 4.3. La funzione usata per il *curve fitting* è la combinazione lineare di tre esponenziali:

$$f(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + C \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (4.10)$$

La Fig.4.8 mostra il fit eseguito.

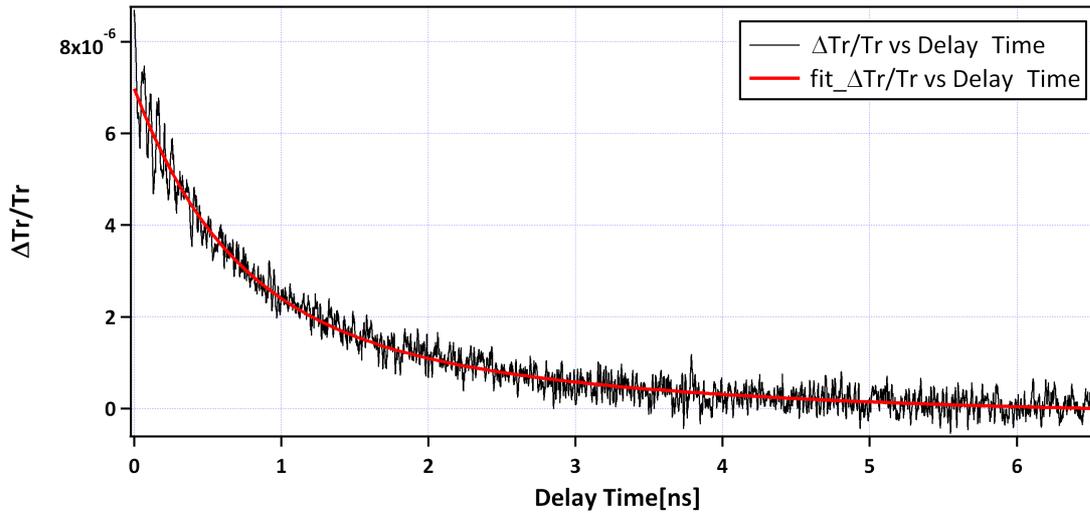


Figura 4.8: Variazione di trasmissione relativa in funzione del ritardo *pompa-sonda* (curva nera) e risultato del fit con triplo esponenziale (curva rossa) per la *mis1*. In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

I tempi di smorzamento (con relativo intervallo d'incertezza al 95%) sono riportati in tabella 4.1.

	τ_1 [fs]	τ_2 [ps]	τ_3 [ns]
mis1	792 (540, 1485)	345 (297, 411)	1.42 (1.36, 1.49)
mis2	402 (227, 1733)	317 (257, 413)	1.29 (1.23, 1.35)

Tabella 4.1: Valori di fit dei tempi di smorzamento termico delle *mis1* e *mis2* su disco 90-7-D1.

I tempi di decadimento ottenuti sono confrontabili con la teoria. Ci si attendeva infatti una dinamica ultraveloce - delle centinaia di *fs* a qualche *ps* - una dinamica di rilassamento tra disco

34 Misura risolta in tempo su singolo nanodisco con tecnica ASOPS

e substrato ~ 500 ps, si veda Capitolo 2 Eq 2.3, ed infine una dinamica di rilassamento tra il substrato prossimale al disco e il resto del substrato (da ns a decine di ns).

In entrambe le misure τ_1 si presenta dell'ordine delle centinaia di fs. Ricordando l'equazione 3.2, e considerando un $\Delta\nu = 10$ KHz, si ottiene una risoluzione temporale dell'ordine di 1 ps, che rende impossibile osservare dinamiche termiche più veloci. Per questo motivo tale risultato non si può considerare particolarmente significativo.

I valori di τ_2 sono nell'intorno dei 300 ps e quindi si discostano dal valore teorico atteso. A tale proposito bisogna fare alcune considerazioni:

- Il valore teorico di τ_{th} è stato calcolato modellizzando il sistema reale con un disco di Au su substrato di zaffiro. In realtà, il sistema è un multilayer Au-Ti-zaffiro, di conseguenza a contatto con il substrato non vi è Au, bensì una lega di Au-Ti. Sebbene le resistività d'interfaccia di Au/zaffiro e Ti/zaffiro siano dello stesso ordine di grandezza [17], inevitabilmente variano il valore di τ_{th} creando un certo margine d'errore sulla stima. Le stime del τ_{th} per l'interfaccia Ti/Zaffiro e Au/Zaffiro sono rispettivamente $4.7 \cdot 10^{-10}$ s e $1.17 \cdot 10^{-9}$ s.
- Lo spessore h è pari a 20 ± 5 nm. Ricordando l'equazione 2.3, abbiamo una proporzionalità diretta tra τ_{th} e spessore del disco h . Applicando le regole di propagazione degli errori si ottiene che la stima di τ_{th} è affetta da un errore percentuale pari al 25 %. Tale osservazione permette di affermare che i valori di τ_2 e τ_{th} teorico sono confidenti.
- Utilizzando l'equazione 2.3 è stato possibile stimare⁷ il valore sperimentale della resistività d'interfaccia per il nostro sistema

$$\rho_{th} = 7.1 \cdot 10^{-9} \pm 30\% \left[\frac{m^2 K}{W} \right] \quad (4.11)$$

I valori di ρ_{th} per l'interfaccia Ti/Zaffiro e Au/Zaffiro sono rispettivamente di $2.2 \cdot 10^{-8}$ $m^2 K/W$ e di $8.9 \cdot 10^{-9}$ $m^2 K/W$ [17].

Per completezza sono necessarie alcuni chiarimenti sull'utilizzo di fit multi-esponenziali per rendere conto delle dinamiche termiche coinvolte nel sistema nanodisco metallico-substrato isolante. I processi fisici a cui sono state imputate le dinamiche 1 e 3 (si veda Capitolo 2) non sono analiticamente descritte da funzioni esponenziali (sebbene, sotto opportune ipotesi, il processo 1 sia

⁷Il valore è stato calcolato mediante media pesata dei singoli ρ_{th} - ottenuti per propagazione degli errori - delle *mis1* e *mis2*.

approssimabile con una legge di tipo esponenziale). Tuttavia l'idea di fondo è che una funzione monotona decrescente possa essere ben descritta da una serie di esponenziali decrescenti a patto di stabilire il numero minimo di esponenziali necessari alla realizzazione di un buon fit. In tal caso i tempi di smorzamento ottenuti danno un'indicazione delle scale temporali coinvolte.

4.2.2 Parte Meccanica

Si analizzano ora le oscillazioni meccaniche del disco visibili in figura 4.5. Il fenomeno può essere descritto dalla teoria lineare dell'elasticità. Un materiale elastico ideale si deforma linearmente in proporzione alla forza applicata e recupera le sue dimensioni originali e il suo stato (nessun danno) non appena il carico viene rimosso (Legge di Hooke).

Un'onda elastica è una perturbazione meccanica che propaga attraverso il materiale causando oscillazioni delle particelle che lo costituiscono rispetto alla loro posizione di equilibrio. I materiali reali differiscono dal modello ideale in diversi modi ma tra tutti vale la pena menzionare i meccanismi di dissipazione.

Nel nostro sistema, un intenso impulso laser di pompa, focalizzato su un'area della superficie, impulsivamente consegna al disco una densità di energia dU_{Abs}/V . A partire da questo istante, la fisica è ben rappresentata da una sequenza a tre fasi. Nella prima fase, l'impulso laser ultracorto riscalda il gas elettronico del nanodisco. Nella seconda fase, il gas elettronico riscaldato termalizza con il reticolo. Nella terza fase, l'innalzamento locale della temperatura dT è responsabile di un'espansione impulsiva del reticolo attraverso il coefficiente di dilatazione termica α . A questo punto, (A) Il nanodisco termalizza con il substrato (B) l'espansione impulsiva del disco, meccanicamente accoppiato al substrato, eccita un campo di *displacement* $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t_0)$.

Il campo dei *displacement* è così definito

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0) \quad (4.12)$$

dove $\mathbf{r}(t)$ e $\mathbf{r}(t_0)$ sono rispettivamente i vettori posizione all'istante t e t_0 . I campi $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t_0)$ e $\dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t_0) = 0$. Il *displacement* iniziale, sostanzialmente non nullo nel disco, può essere spettralizzato sugli automodi del disco stesso soluzioni dell'equazione agli autovalori elastici

$$\nabla \cdot [\mathbf{c}(\mathbf{r}) : \nabla \tilde{\mathbf{u}}_i(\mathbf{r})] = -\rho(\mathbf{r}) \omega_i^2 \tilde{\mathbf{u}}_i(\mathbf{r}) \quad (4.13)$$

L'analisi spettrale della soluzione dipendente dal tempo richiede la normalizzazione degli autovettori. Questo è soddisfatto definendo

$$\mathbf{u}_i \equiv A_i \tilde{\mathbf{u}}_i \quad (4.14)$$

dove A_i è una costante di normalizzazione calcolata da

$$\langle \mathbf{u}_i | \mathbf{u}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (4.15)$$

Il prodotto scalare tra due campi di *displacement* è definito come

$$\langle \mathbf{u}_i | \mathbf{u}_j \rangle \equiv \frac{C}{M} \int_V \rho(\mathbf{r}) \mathbf{u}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}_j(\mathbf{r}) dV \quad (4.16)$$

dove M è la massa del disco, C una costante unitaria di dimensioni $[m^{-2}]$, e V il Volume del disco. Il substrato viene visto come una perturbazione che accoppia l'oscillazione meccanica del disco e che ne causa lo smorzamento. Per questo motivo gli automodi del disco non sono più rigorosamente automodi del sistema ma modi *quasi-stazionari* (modi del disco soggetti ad un decadimento esponenziale).

Per trovare le frequenze di oscillazione meccanica del disco si è eseguita una *Trasformata di Fourier Discreta* (DFT) dei residui tra segnale misurato e fit a tre esponenziali. La DFT permette di passare dal segnale nel dominio del tempo al dominio delle frequenze. La trasformata di Fourier (su un dominio infinito) è definita convenzionalmente come

$$\hat{f}(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{x}) e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x} \quad (4.17)$$

$$\hat{f}(\mathbf{x}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\mathbf{k}) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{k} \quad (4.18)$$

La versione discreta della Trasformata di Fourier, la DFT e la sua inversa iDFT, usate dai programmi di analisi dati, sono le stesse del algoritmo numerico FFT (*Trasformata di Fourier Veloce*). La FFT calcola l'equivalente della somma discreta

$$F_k = \sum_{n=1}^N f_n e^{-i2\pi(k-1)(n-1)/N}, 1 \leq k \leq N \quad (4.19)$$

con F_k la trasformata di Fourier discreta di un segnale f_n (con indice $n = 1, 2, \dots, N$). La trasformata inversa è data da

$$f_n = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N F_k e^{-i2\pi(k-1)(n-1)/N}, 1 \leq k \leq N \quad (4.20)$$

Essendo il nostro segnale formato da un numero discreto di punti N , la risoluzione massima in frequenza nella nostra FFT sarà

$$\Delta\nu_{FFT} = \frac{1}{N \cdot \Delta t} = \frac{1}{t_{max}} \quad (4.21)$$

dove Δt e t_{max} sono rispettivamente la risoluzione e la finestra temporale della misura. Il massimo valore in frequenza, detta anche frequenza di Nyquist, sarà

$$\nu_{max} = \frac{N}{2} \cdot \Delta\nu_{FFT} = \frac{N}{2} \cdot \frac{1}{N \cdot \Delta t} = \frac{1}{2 \cdot \Delta t} \quad (4.22)$$

Un esempio dei residui della *mis1* e del suo *Power Spectrum* vengono mostrati rispettivamente in Fig. 4.9 e Fig. 4.10.

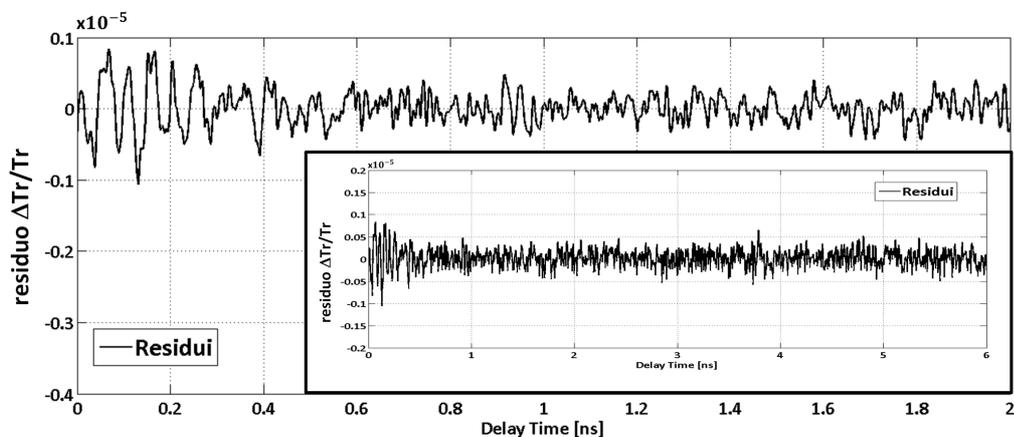


Figura 4.9: Residui calcolati dai dati filtrati e relativo fit di cui in Fig. 4.8 relativi all' *mis1*. In figura sono riportati solo i dati da 0 a 2 ns al fine di evidenziare le oscillazioni meccaniche. La dinamica resta invariata per tempi più lunghi. Inset: I residui riportati fino a un ritardo temporale di 6 ns. In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

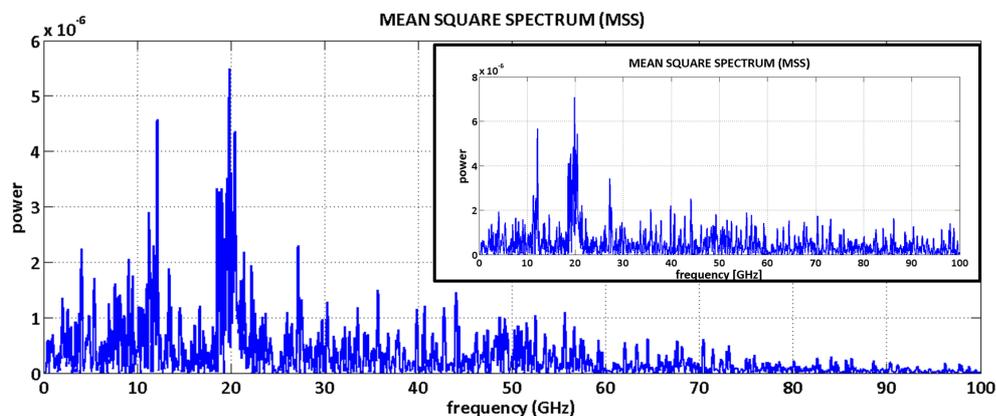


Figura 4.10: In figura è mostrato il *Power Spectrum* dei residui rappresentati in Fig. 4.9. Si riportano solo frequenze da 0 a 100 GHz. Dopo tale valore il filtro passa-basso elimina il rumore ad alta frequenza e il segnale risulta nullo. Inset: si riporta il *Power Spectrum* della stessa misura non filtrata.

In tabella 4.2 si riportano le due frequenze principali ottenute dalla FFT, che corrispondono alle frequenze di oscillazione dei due automodi eccitati per il sistema disco-substrato. In realtà, dalle misure si possono vedere solo gli automodi eccitati che danno una variazione di trasmissione apprezzabile. Il fascio di *pump* potrebbe aver eccitato anche altri automodi che però non soddisfano tale condizione.

Come si può osservare dalla Fig.4.10 la FFT presenta numerosi picchi, che rendono difficile

	ν_1 [GHz]	ν_2 [GHz]
mis1	19.8 ± 0.1	12.1 ± 0.1
mis2	19.5 ± 0.1	11.5 ± 0.1

Tabella 4.2: Frequenze degli automodi d'oscillazione meccanica *mis1* e *mis2* su disco 90-7-D1.

l'individuazione di ulteriori frequenze oltre le due principali. La trasformata di Fourier si adatta particolarmente all'analisi di segnali con spettro stazionario nel tempo. Nel nostro caso però, le frequenze d'oscillazione ricercate sono temporalmente localizzate nei primi nanosecondi dopo l'arrivo dell'impulso di *pompa*.

Uno strumento utile per visualizzare in quali *range* temporali dominano le frequenze trovate è la *Trasformata Wavelet Continua* (CWT)[36]. A differenza della trasformata di Fourier, dove le funzioni della base sono localizzate in frequenza ma non in tempo, la trasformata Wavelet proietta il segnale su delle basi generate mediante dilatazione (frequenza) e traslazione (tempo) di una determinata funzione base detta *Mother Wavelet*. Questo rende la CWT particolarmente adatta all'analisi di segnali il cui spettro varia nel tempo.

Si definisce la CWT di un segnale nel tempo $f(t)$ nel seguente modo

$$CWT_f(s, \tau) = \int_a^b f(t) \psi_{s,\tau}(t)^* dt \quad (4.23)$$

dove

$$\psi_{s,\tau} = \frac{1}{\sqrt{s}} \psi \left(\frac{t - \tau}{s} \right) \quad (4.24)$$

con $f, \psi \in \mathbf{L}^2(\mathbb{R})$, dove $\mathbf{L}^2(\mathbb{R})$ è lo Spazio di Lebesgue di dimensione 2. Si tratta dunque di un prodotto scalare in $\mathbf{L}^2(\mathbb{R})$. Le funzioni $f, \psi \in \mathbf{L}^2(\mathbb{R})$.

L'Eq. 4.24 deve godere di una proprietà importante, chiamata ipotesi di regolarità:

$$\int_a^b \psi dt = 0 \quad (4.25)$$

cioè la *Mother Wavelet* deve avere valor medio nullo nel dominio del tempo, quindi un andamento oscillatorio.

La mother wavelet utilizzata nell'analisi del nostro segnale si chiama "Morlet" e si presenta come un'onda piana modulata da una Gaussiana, la sua forma funzionale è la seguente

$$\psi_0(t) = \pi^{-1/4} \exp(i\omega_0 t) \exp(-t^2/2) [36] \quad (4.26)$$

dove ω_0 è la frequenza dell'onda piana. Si noti che la mother wavelet è complessa.

Di seguito si riporta la CWT applicata ai residui già mostrati in Fig. 4.9.

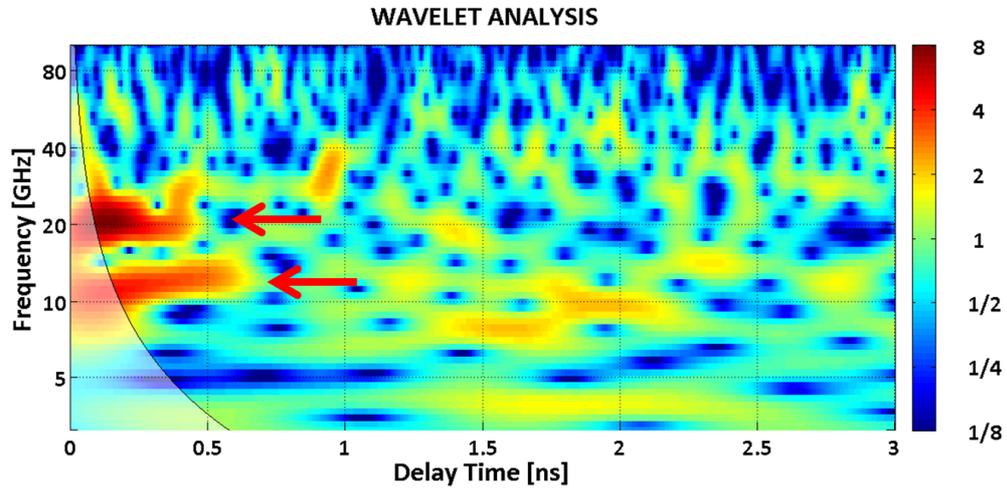


Figura 4.11: In figura è mostrata la CWT del residui rappresentati in Fig.4.9. Si riportano solo tempi da 0 a 3 ns. La scala dei colori indica il peso della frequenza nel tempo in una scala \log_2 . La zona sfuocata della wavelet, delimitata dalla curva nera, è il cono d'incertezza. La wavelet non è da ritenersi affidabile per valori di (ν, t) che cadono in tale cono.

Dalla Fig.4.11 si deducono:

- I due valori delle frequenze meccaniche: $\nu_1 \sim 20GHz$ e $\nu_2 \sim 12 GHz$.
- La finestra temporale in cui queste frequenze risultano attive: $\sim 0.5 ns$.

Per determinare questi tempi di smorzamento meccanico si è proceduto a fare un fit del dato sperimentale mostrato in figura 4.9. La funzione usata per il *curve fitting* è la combinazione lineare di due seni smorzati con degli esponenziali:

$$f(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \sin(2\pi\nu_1 t + \phi_1) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \sin(2\pi\nu_2 t + \phi_2) \quad (4.27)$$

Gli esponenziali decrescenti smorzano nel tempo gli oscillatori. Fisicamente lo smorzamento tiene conto dell'accoppiamento tra disco e substrato: il campo di *displacement* e l'energia dell'oscillazione meccanica nel tempo fluiscono dal disco al *bulk*. La Fig. 4.12 mostra il risultato del fit sovrapposto al dato sperimentale. Il risultato del fit è lontano dall'essere ottimale, tuttavia le frequenze e i tempi di smorzamento sono consistenti con quelli determinati sulla base della analisi di Fourier e Wavelet.

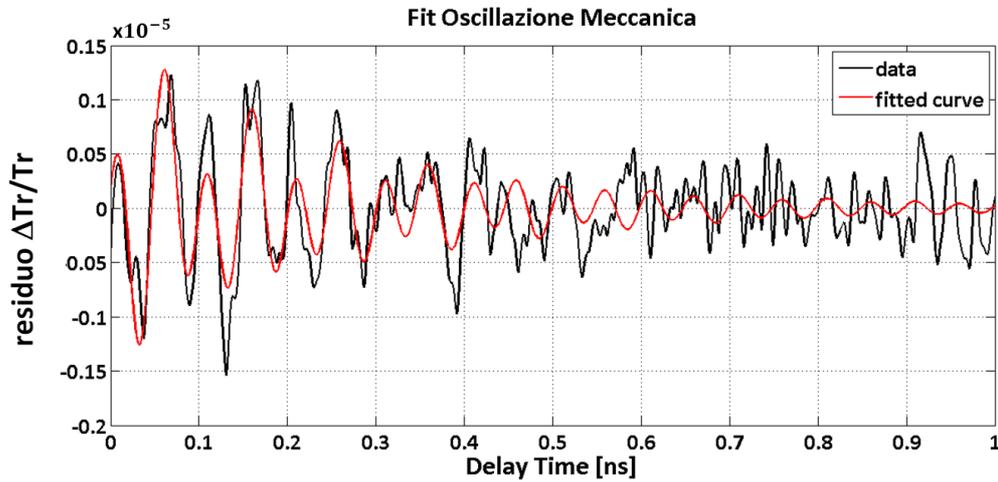


Figura 4.12: Residui della *mis1* filtrata su disco 90-7-D1 (curva nera) e risultato del fit con due oscillatori smorzati esponenzialmente (curva rossa). Il fit è stato eseguito su una finestra temporale di 1 ns. In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

42 Misura risolta in tempo su singolo nanodisco con tecnica ASOPS

Nelle tabelle 4.3 e 4.4 si riportano i valori dei parametri di fit ottenuti (con relativo intervallo d'incertezza al 95%).

	$\mathbf{A} [\cdot 10^{-5}]$	$\tau_1 [ns]$	$\nu_1 [GHz]$	ϕ_1
mis1	0.101 (0.091, 0.110)	0.31 (0.28, 0.36)	20.09 (20.03, 20.16)	0.22 (0.13, 0.31)
mis2	0.083 (0.074, 0.094)	0.46 (0.37, 0.63)	20.02 (19.93, 20.11)	0.87 (0.76, 0.78)

Tabella 4.3: Valori di fit del primo oscillatore riguardante le *mis1* e *mis2* su disco 90-7-D1. Fit compiuto sulla finestra 0 - 1 ns.

	$\mathbf{B} [\cdot 10^{-5}]$	$\tau_2 [ns]$	$\nu_2 [GHz]$	ϕ_2
mis1	-0.071 (-0.082, -0.060)	0.20 (0.16, 0.25)	10.7 (10.5, 10.9)	0.20 (0.04, 0.37)
mis2	-0.059 (-0.069, -0.049)	0.42 (0.31, 0.64)	10.7 (10.5, 10.8)	-8e-3 (-0.17, 0.16)

Tabella 4.4: Valori di fit del secondo oscillatore le *mis1* e *mis2* su disco 90-7-D1. Fit compiuto sulla finestra 0 - 1 ns.

La stessa procedura di fit è stata eseguita su una finestra temporale di 500 ps. Tale risultato è suggerito dall'analisi Wavelet. Il risultato è mostrato in Fig. 4.13.

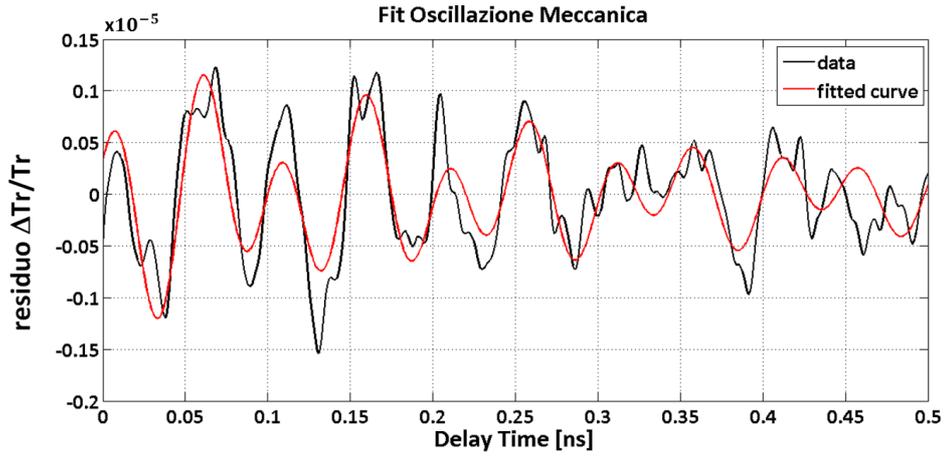


Figura 4.13: Residui della *mis1* filtrata su disco 90-7-D1 (curva nera) e risultato del fit con due oscillatori smorzati esponenzialmente (curva rossa). Il fit è stato eseguito su una finestra temporale di 0.5 ns. In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

Nelle tabelle 4.5 e 4.6 si riportano i valori dei parametri di fit ottenuti (con relativo intervallo d'incertezza al 95%).

	$A \cdot 10^{-5}$	τ_1 [ns]	ν_1 [GHz]	ϕ_1
mis1	0.092 (0.081, 0.102)	0.39 (0.31, 0.50)	20.08 (19.99, 20.17)	0.25 (0.14, 0.36)
mis2	0.083 (0.073, 0.093)	0.46 (0.37, 0.60)	19.95 (19.87, 20.03)	0.61 (0.48, 0.73)

Tabella 4.5: Valori di fit del primo oscillatore riguardante le *mis1* e *mis2* su disco 90-7-D1. Fit compiuto sulla finestra 0 - 0.5 ns.

	$B \cdot 10^{-5}$	τ_2 [ns]	ν_2 [GHz]	ϕ_2
mis1	-0.057 (-0.066, -0.048)	0.44 (0.33, 0.66)	10.8 (10.7, 10.9)	-5e-3 (-0.19, 0.18)
mis2	-0.055 (-0.065, -0.044)	0.40 (0.29, 0.62)	10.9 (10.8, 11.1)	0.65 (0.46, 0.83)

Tabella 4.6: Valori di fit del secondo oscillatore le *mis1* e *mis2* su disco 90-7-D1. Fit compiuto sulla finestra 0 - 0.5 ns.

Riguardo ai fit presentati si possono fare le seguenti considerazioni:

- Il fit mostrato in Fig. 4.13 coglie l'andamento temporale dei residui. Si notano alcune difficoltà nel fittare i massimi e minimi delle oscillazioni. Per tener conto di questo problema in fase di analisi si è provato a fittare i residui anche con tre oscillatori, uno dei quali bloccato a frequenza maggiore rispetto a ν_1 e ν_2 . Anche con questo accorgimento non si sono avuti miglioramenti nel fit. Si osservi che dopo i 500 ps la curva di fit diviene imprecisa nel seguire le dinamiche del segnale, infatti, con il passare del tempo, l'oscillazione meccanica si smorza e viene coperta dal rumore.
- Dopo 0.5 ns si supponeva che l'oscillazione meccanica fosse completamente estinta (si veda Fig. 4.11). Per essere certi si è eseguito anche un fit fino a 1 ns. In entrambi i casi (fit su finestra temporale di 1 ns e 0.5 ns) i coefficienti ottenuti risultano confrontabili. I tempi di smorzamento ottenuti dal fit sulla finestra temporale di 0.5 ns sono opinabili, risultando dell'ordine della larghezza temporale della finestra stessa. Il fatto che tempi di smorzamento simili emergano dal fit compiuto su una finestra di 1 ns da invece credito ai valori trovati.
- Le frequenze ottenute dai fit sono confidenti con quelle ottenute mediante FFT. In entrambe le misure (*mis1* e *mis2*), si ha $\nu_1 \sim 20$ GHz e $\nu_2 \sim 11$ GHz.
- Valutando la larghezza in frequenza dei picchi della FFT si può stimare il tempo di vita di tali frequenze, infatti si ha

$$\tau \sim \frac{1}{\Delta\omega} \quad (4.28)$$

Nel nostro caso, per il picco maggiore (20 GHz), si ha $\Delta\omega \sim 2$ GHz⁸, ovvero un corrispondente $\tau \sim 0.5$ ns, il che torna con i coefficienti del fit tabulati in tabella 4.5. Lo stesso confronto può essere fatto osservando la wavelet in Fig. 4.11, dove si osserva chiaramente che le frequenze sono dominanti nel primo mezzo nanosecondo.

- A partire dalle frequenze e dai τ di smorzamento trovati ho stimato il *fattore di merito* per entrambi gli oscillatori:

$$Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu} \quad (4.29)$$

⁸La stima è stata eseguita considerando la larghezza a metà altezza.

dove $\Delta\nu$ era circa $1/\tau$, ottenendo $Q_1 = 8.5$ e $Q_2 = 4.6$. Fisicamente, Q rappresenta il rapporto tra l'energia immagazzinata e l'energia dissipata in una singola oscillazione.

4.3 Misura disco 100-7-D2

La misura sul disco 100-7-D2 è stata condotta in maniera analoga a quella sul disco 90-7-D1. In Fig. 4.14 è riportata la misura ottica *mis1* di $\Delta Tr/Tr$ ottenuta.

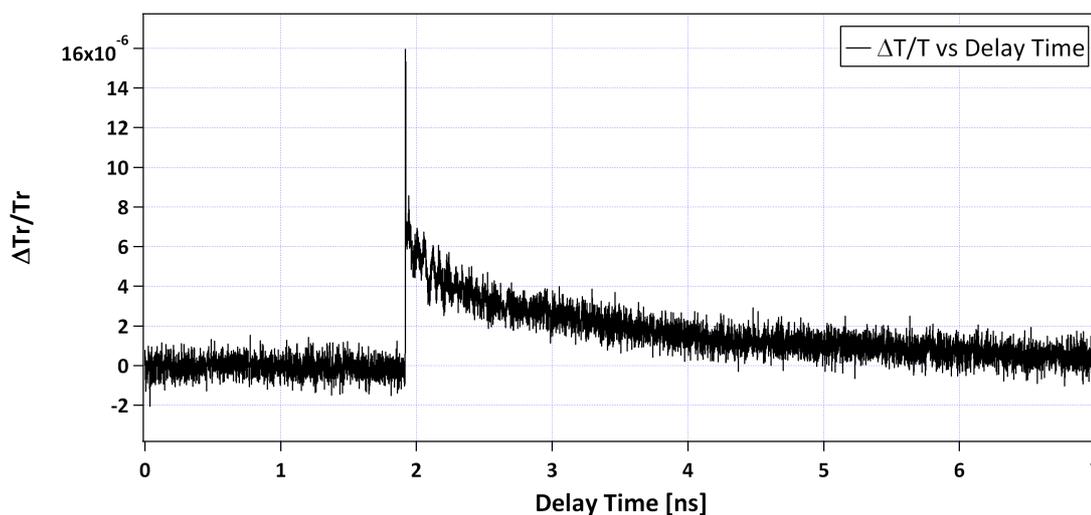


Figura 4.14: Variazione di trasmissione relativa in funzione del ritardo *pompa-sonda* misurato su 100-7-D2 (*mis1*). Il diametro del nanodisco è 90 nm . Il diametro *FWHM* del fascio di sonda@ 780 nm è di $1.05\text{ }\mu\text{m}$ (diametro $1/e^2 = 1.8\text{ }\mu\text{m}$). Il detuning è $\Delta\nu = 10\text{ KHz}$ (in realtà è pari a 10.007 KHz) il che comporta una risoluzione temporale di 1 ps . In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

In modo analogo alle misure su disco 90-7-D1 si è applicato un filtro passa-basso per rimuovere il rumore ad alta frequenza (Fig.4.15). La potenza del fascio di *pompa* sul campione è stata stimata⁹ in 61 mW . La misura del *FWHM* del fascio di pompa sul campione era di $2.4\text{ }\mu\text{m}$. L'energia per impulso sul campione calcolata con l'*FWHM* era di 135 J/m^2 . Per quanto riguarda la potenza del fascio di *probe* sul campione, essa è stata stimata nell'ordine di $4.7 \times 10^{-4}\text{ W}$. La misura del *FWHM* del fascio di sonda sul campione era di $1.05\text{ }\mu\text{m}$. L'energia per impulso era quindi di 5.4 J/m^2 . La misura riportata è stata acquisita impostando un detuning $\Delta\nu = 10\text{ KHz}$ tra i due lasers.

⁹La potenza misurata all'ingresso del nanoscopio risultava essere di 88 mW . Stimando 2% di perdita per ognuno dei due specchi d'Au e per il multistrato dielettrico HR@ $45@1560$ e 780 nm posti nel nanoscopio, e stimando una perdita del 26% attraverso l'obiettivo di focalizzazione si hanno sul campione $88\text{ mW} \cdot 0.98^3 \cdot 0.74 = 61\text{ mW}$

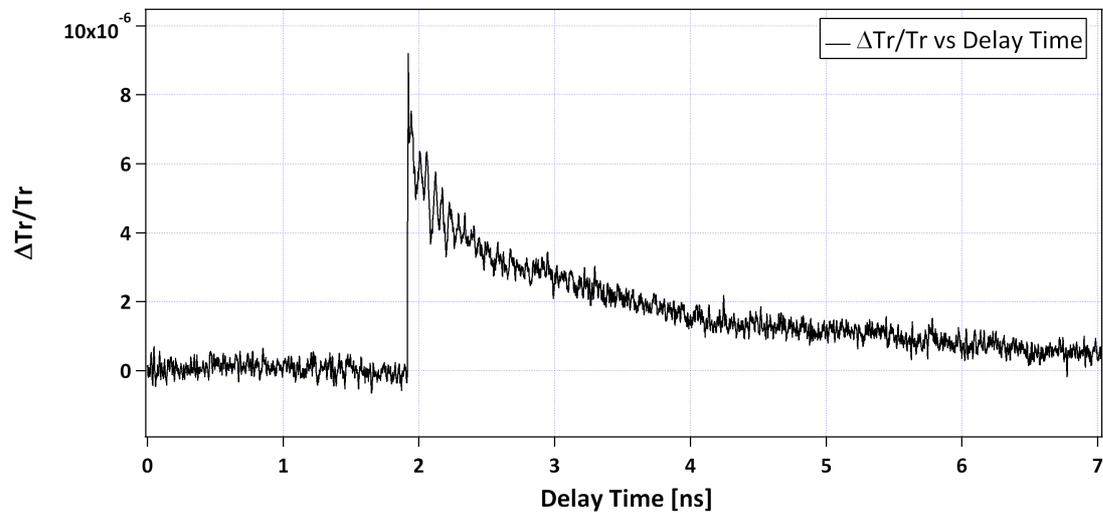


Figura 4.15: Variazione di trasmissione relativa in funzione del ritardo *pompa-sonda* misurato su 100-7-D2 (mis1) dopo aver applicato un filtro passa-basso. In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

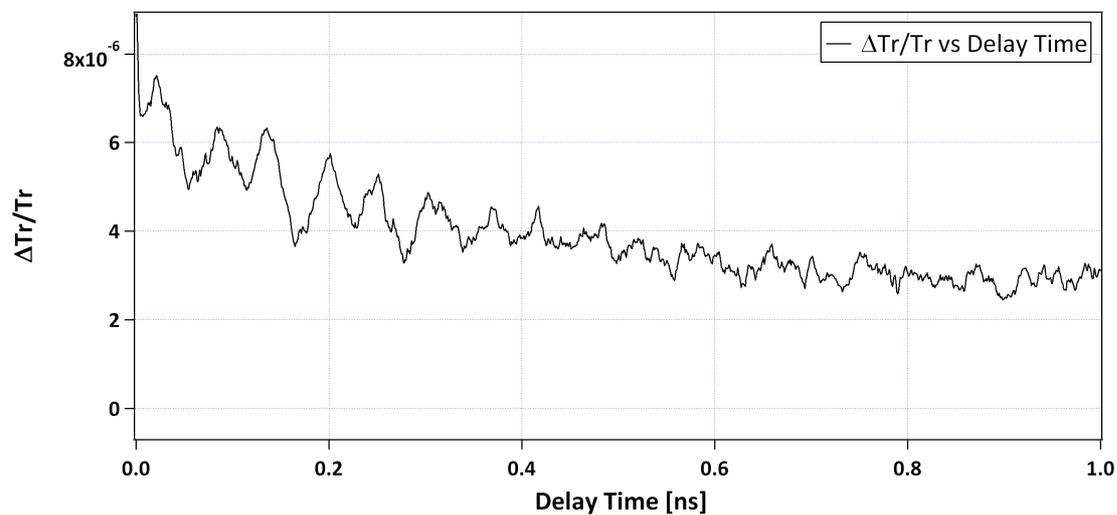


Figura 4.16: Nel grafico si mostra la precedente misura limitando la scala dei tempi a 1 ns. Si può ben osservare l'oscillazione meccanica del nanodisco. In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

48 Misura risolta in tempo su singolo nanodisco con tecnica ASOPS

Anche nella traccia in Fig. 4.14 è riconoscibile:

- Il picco veloce, riconducibile al riscaldamento elettronico impulsivo.
- Lo smorzamento legato al rilassamento termico tra il disco e il substrato.
- L'oscillazione meccanica del nanodisco che viene mostrata meglio in Fig.4.16. Si può notare che il periodo d'oscillazione è dell'ordine di qualche decina di *ps*.

4.3.1 Parte Termica

Anche per questo disco, si analizzano i tempi di smorzamento legati al flusso di calore tra disco e substrato. Per stimare queste dinamiche temporali si è proceduto a fare un fit del dato sperimentale mostrato in Fig. 4.14. La funzione usata per il *curve fitting* è la combinazione lineare di tre esponenziali:

$$f(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + C \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (4.30)$$

La Fig.4.17 mostra il fit eseguito.

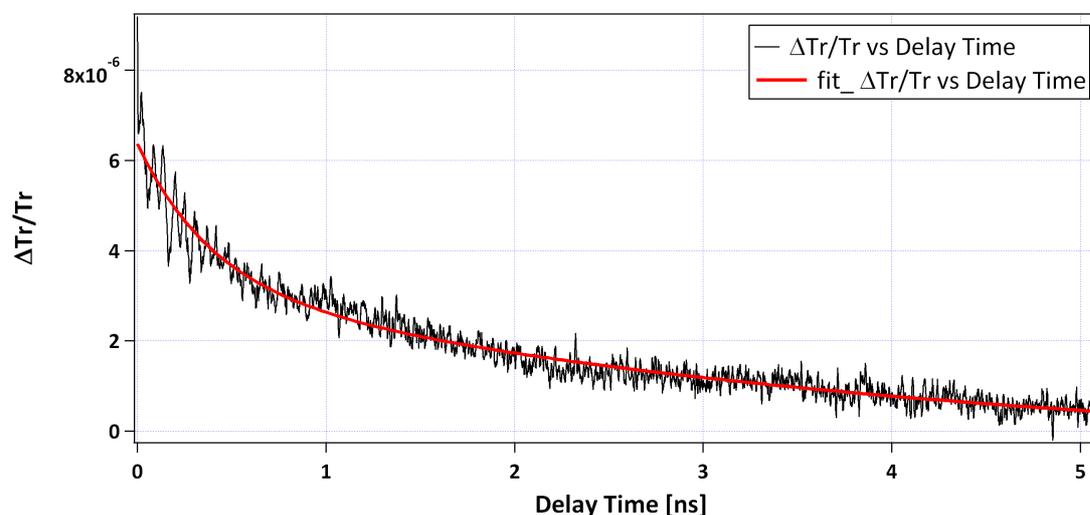


Figura 4.17: Variazione di trasmissione relativa in funzione del ritardo *pompa-sonda* (curva nera) e risultato del fit con triplo esponenziale (curva rossa) relativa alla *mis1*. In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

I tempi di smorzamento (con relativo intervallo d'incertezza al 95%) sono riportati in tabella 4.7.

	τ_1 [ps]	τ_2 [ps]	τ_3 [ns]
mis1	1.51 (1.29, 1.83)	199 (179, 223)	2.25 (2.20, 2.31)
mis2	1.34 (0.99, 2.04)	145 (116, 196)	1.94 (1.88, 2.01)

Tabella 4.7: Valori di fit dei tempi di smorzamento termico delle *mis1* e *mis2* su disco 100-7-D2.

50 Misura risolta in tempo su singolo nanodisco con tecnica ASOPS

Si ha una dinamica ultraveloce dell'ordine dei ps , una dinamica di rilassamento tra disco e substrato di $\sim 200 ps$, si veda Capitolo 2 Eq 2.3, ed infine una dinamica di rilassamento tra il substrato prossimale al disco e il resto del substrato dell'ordine del ns . In entrambe le misure τ_1 si presenta dell'ordine dei ps . Si è già osservato che la risoluzione temporale per queste misure è $1 ps$.

I valori di τ_2 sono nell'intorno dei $150-200 ps$, e quindi si discostano dal valore teorico atteso. La stima¹⁰ sperimentale della resistività d'interfaccia ρ_{th} per questa misura risulta infatti

$$\rho_{th} = 3.5 \cdot 10^{-9} \pm 32\% \left[\frac{m^2 K}{W} \right] \quad (4.31)$$

I tempi di rilassamento τ_2 dovrebbero essere gli stessi misurati sul disco 90-7-D1, contando nella determinazione di τ_2 , solo l'altezza dei dischi. Un'analisi all'AFM¹¹ dei singoli dischi permetterà di chiarire questo punto.

¹⁰Il valore è stato calcolato mediante media pesata dei singoli ρ_{th} - ottenuti per propagazione degli errori - delle *mis1* e *mis2*.

¹¹Atomic Force Microscopy.

4.3.2 Parte Meccanica

In modo analogo al disco 90-7-D1 sono state analizzate le oscillazioni meccaniche del disco riportate in Fig. 4.16. Tramite la FFT si è analizzato il contenuto spettrale dei residui. Un esempio dei residui del segnale e del loro *Power Spectrum* vengono mostrati rispettivamente in Fig. 4.18 e Fig. 4.19

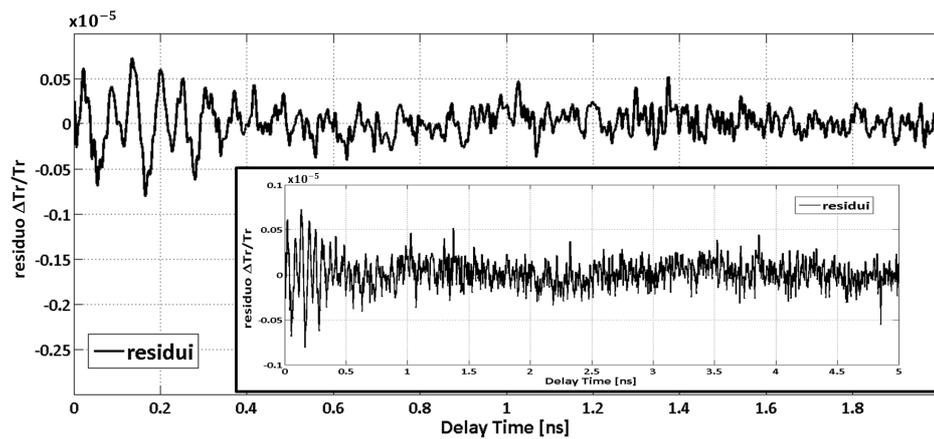


Figura 4.18: Residui calcolati dai dati filtrati e fit di cui in Fig. 4.17 relativi alla *mis1*. In figura sono riportati solo i dati da 0 a 2 ns al fine di evidenziare le oscillazioni meccaniche. La dinamica resta invariata per tempi più lunghi. Inset: I residui riportati fino a un ritardo temporale di 5 ns. In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

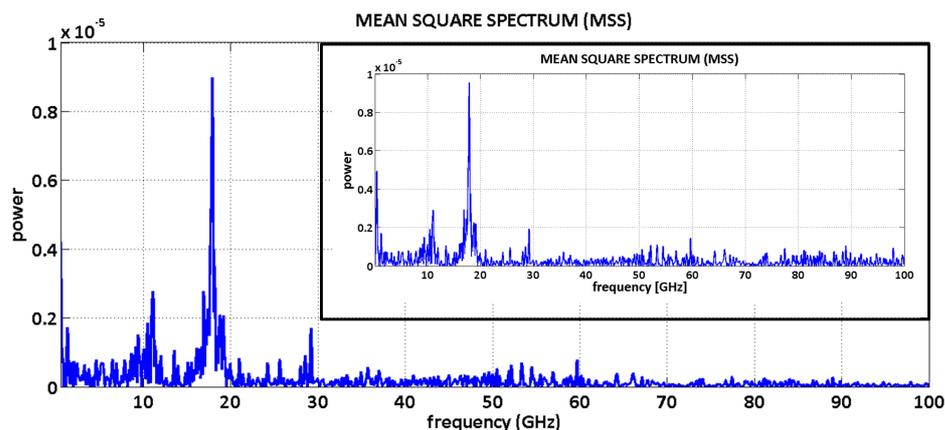


Figura 4.19: In figura è mostrata il *Power Spectrum* dei residui rappresentati in Fig. 4.18. Si riportano solo frequenze da 0 a 100 *GHz*. Dopo tale valore il filtro passa-basso elimina il rumore ad alta frequenza e il segnale risulta nullo. Inset: si riporta il *Power Spectrum* della stessa misura non filtrata.

In tabella 4.8 si riportano le due frequenze principali ottenute dalla FFT, che corrispondono alle frequenze di oscillazione dei due automodi eccitati per il sistema disco-substrato. Si osservi che rispetto al disco 90-7-D1 le frequenze risultano più basse. Questo è concorde con la teoria. Gli automodi maggiormente eccitati dal *pump* e maggiormente attivi nel determinare $\Delta Tr/Tr$ sono modi di “respirazione” del disco. Se si assume che il disco sia isolato meccanicamente dal substrato, tali automodi hanno frequenze $\nu \sim \frac{1}{d}$ con d diametro del disco. Ciò significa che ad un diametro maggiore corrispondono frequenze minori.

	ν_1 [GHz]	ν_2 [GHz]
mis1	17.9 ± 0.1	11.1 ± 0.1
mis2	18.1 ± 0.1	7.9 ± 0.1

Tabella 4.8: Frequenze degli automodi d’oscillazione meccanica *mis1* e *mis2* su disco 100-7-D2.

Si riporta la CWT applicata ai residui già mostrati in Fig. 4.18.

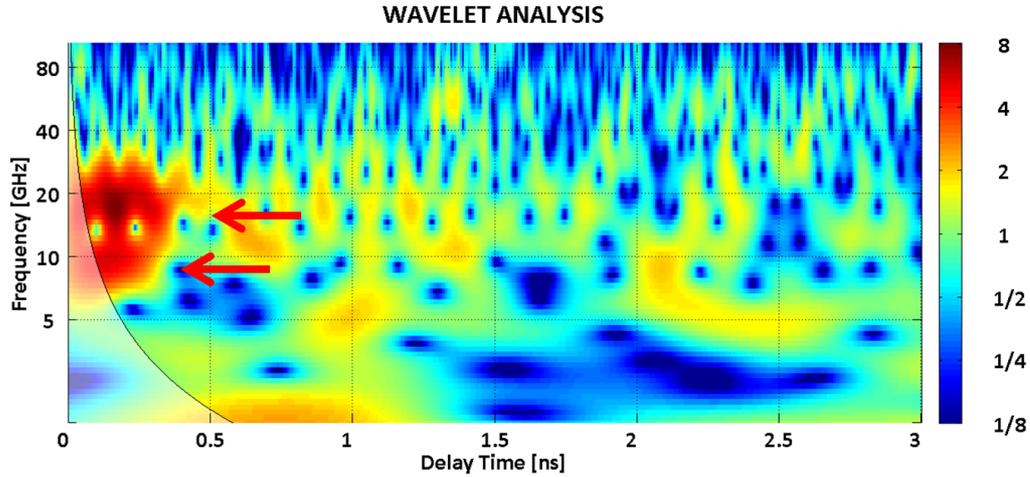


Figura 4.20: In figura è mostrata la CWT dei residui rappresentati in Fig. 4.18. Si riportano solo tempi da 0 a 3 *ns*. La scala dei colori indica il peso della frequenza nel tempo in una scala \log_2 . La zona sfuocata della wavelet, delimitata dalla curva nera, è il cono d'incertezza. La wavelet non è da ritenersi affidabile per valori di (ν, t) che cadono in tale cono.

Dalla Fig.4.20 si deducono due importanti osservazioni:

- I due valori delle frequenze meccaniche: $\nu_1 \sim 18GHz$ e $\nu_2 \sim 10 GHz$.
- La finestra temporale in cui queste frequenze risultano attive: $\sim 0.4 ns$.

Per stimare questi tempi di smorzamento meccanico si è proceduto a fare un fit del dato sperimentale mostrato in figura 4.18. La funzione usata per il *curve fitting* è la combinazione lineare di due seni smorzati esponenzialmente:

$$f(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \sin(2\pi\nu_1 t + \phi_1) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \sin(2\pi\nu_2 t + \phi_2) \quad (4.32)$$

Gli esponenziali decrescenti smorzano nel tempo gli oscillatori. Fisicamente lo smorzamento tiene conto dell'accoppiamento tra disco e substrato: il campo di *displacement* e l'energia dell'oscillazione meccanica nel tempo fluisce dal disco al *bulk*. La Fig.4.21 mostra il risultato del fit sovrapposto al dato sperimentale. Il risultato del fit è lontano dall'essere ottimale, tuttavia le frequenze e i tempi di smorzamento sono consistenti con quelli determinati sulla base della analisi di Fourier e Wavelet.

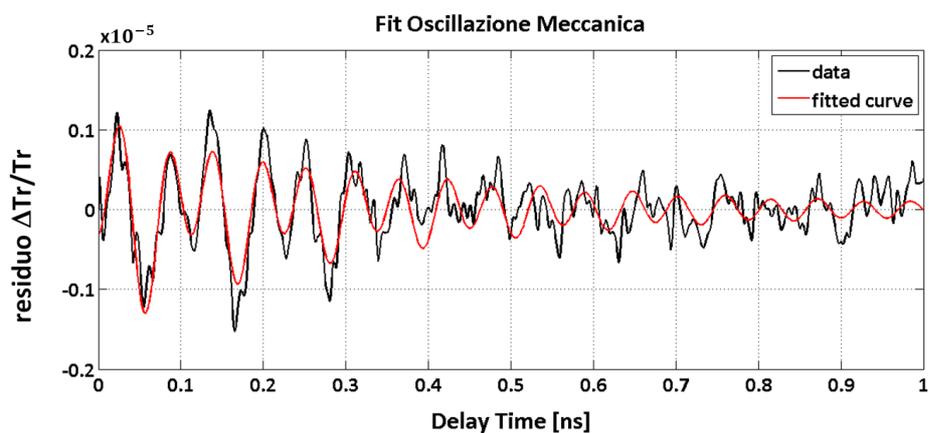


Figura 4.21: Residui della *mis1* filtrata su disco 100-7-D2 (curva nera) e risultato del fit con due oscillatori smorzati esponenzialmente (curva rossa). Il fit è stato eseguito su una finestra temporale di 1 *ns*. In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

Nelle tabelle 4.9 e 4.10 si riportano i valori dei parametri di fit ottenuti (con relativo intervallo d'incertezza al 95%).

	$\mathbf{A} [\cdot 10^{-5}]$	$\tau_1 [ns]$	$\nu_1 [GHz]$	ϕ_1
mis1	-0.092 (-0.098, -0.086)	0.43 (0.39, 0.49)	17.79 (17.75, 17.83)	1.52 (1.45, 1.60)
mis2	-0.098 (-0.110, -0.085)	0.37 (0.30, 0.44)	17.97 (17.89, 18.05)	2.10 (1.98, 2.23)

Tabella 4.9: Valori di fit del primo oscillatore riguardante le *mis1* e *mis2* su disco 100-7-D2. Fit compiuto sulla finestra 0 - 1 *ns*.

	$\mathbf{B} [\cdot 10^{-5}]$	$\tau_2 [ns]$	$\nu_2 [GHz]$	ϕ_2
mis1	0.064 (0.055, 0.072)	0.23 (0.20, 0.29)	9.1 (9.0, 9.2)	1.29 (1.14, 1.43)
mis2	0.039 (0.029, 0.049)	0.53 (0.37, 0.91)	7.6 (7.5, 7.8)	6.30 (6.03, 6.57)

Tabella 4.10: Valori di fit del secondo oscillatore le *mis1* e *mis2* su disco 100-7-D2. Fit compiuto sulla finestra 0 - 1 *ns*.

La stessa procedura di fit è stata eseguita su una finestra temporale di 500 *ps* (si veda Fig. 4.22).

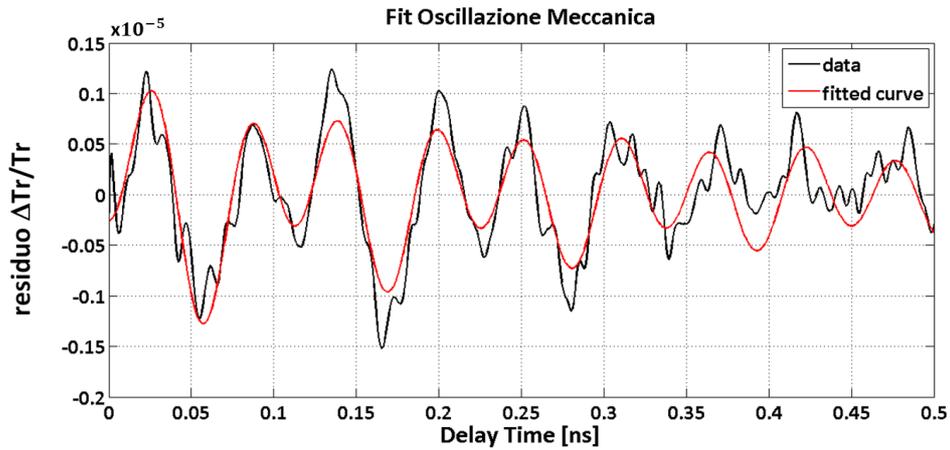


Figura 4.22: Residui della *mis1* filtrata su disco 100-7-D2 (curva nera) e risultato del fit con due oscillatori smorzati esponenzialmente (curva rossa). Il fit è stato eseguito su una finestra temporale di 0.5 ns. In realtà il valore di $\Delta Tr/Tr$ è da moltiplicarsi per un fattore 0.5.

Nelle tabelle 4.11 e 4.12 si riportano i valori dei parametri di fit ottenuti (con relativo intervallo d'incertezza al 95%).

	$A \cdot 10^{-5}$	$\tau_1 [ns]$	$\nu_1 [GHz]$	ϕ_1
mis1	-0.086 (-0.094, -0.079)	0.58 (0.47, 0.75)	17.83 (17.77, 17.89)	1.46 (1.37, 1.56)
mis2	-0.088 (-0.101, -0.074)	0.51 (0.38, 0.78)	18.21 (18.10, 18.32)	1.53 (1.33, 1.73)

Tabella 4.11: Valori di fit del primo oscillatore riguardante le *mis1* e *mis2* su disco 100-7-D2. Fit compiuto sulla finestra 0 - 0.5 ns.

	$B \cdot 10^{-5}$	$\tau_2 [ns]$	$\nu_2 [GHz]$	ϕ_2
mis1	0.064 (0.055, 0.073)	0.24 (0.20, 0.31)	9.2 (9.0, 9.4)	1.09 (0.92, 1.25)
mis2	0.062 (0.044, 0.080)	0.22 (0.16, 0.39)	8.4 (8.1, 8.7)	-1.49 (-1.89, -1.09)

Tabella 4.12: Valori di fit del secondo oscillatore le *mis1* e *mis2* su disco 100-7-D2. Fit compiuto sulla finestra 0 - 1 ns.

Riguardo ai fit presentati si possono fare le seguenti considerazioni:

- Anche in questo caso, il fit mostrato in Fig. 4.11 segue abbastanza bene l'andamento temporale dei residui. Come per il disco 90-7-D1 si notano alcune difficoltà nel fittare i massimi e minimi delle oscillazioni. Le considerazioni fatte per il disco 90-7-D1 sono valide anche per questo disco. Questa volta passati i 500 ps la curva di fit sembra assecondare l'andamento dei residui. Tuttavia, anche in questo caso, non si riscontrano discrepanze tra il fit su finestra temporale di 1 ns e quello a 0.5 ns.
- Le frequenze ottenute dai fit sono confidenti con quelle ottenute mediante FFT. In entrambe le misure (*mis1* e *mis2*), si ha $\nu_1 \sim 18 \text{ GHz}$, mentre i valori di ν_2 sono rispettivamente $\sim 9 \text{ GHz}$ e $\sim 8 \text{ GHz}$. Questa discrepanza è attribuibile ad un problema di fitting, infatti, come è già stato spiegato nella precedente sezione, si ha che $\Delta\nu \cdot \tau \geq \text{cost}$. Un valore di τ troppo grande limita le frequenze a un intervallo piccolo e viceversa. Con questi vincoli, il programma di analisi dati si limita a trovare la miglior combinazione tra i due valori.
- Come per il disco 90-7-D1, la larghezza in frequenza dei picchi della FFT è una stima del tempo di vita di tali frequenze. In questo caso, per il picco maggiore (18 GHz), si ha $\Delta\omega \sim 1.8 \text{ GHz}$ ¹², ovvero un corrispondente $\tau \sim 0.55 \text{ ns}$, che è consistente con i coefficienti del fit tabulati in tabella 4.11. Lo stesso confronto può essere fatto osservando la wavelet in Fig. 4.20, dove si osserva chiaramente che le frequenze sono dominanti nel primo mezzo nanosecondo.
- A partire dalle frequenze e dai τ di smorzamento trovati ho stimato il *fattore di merito* per entrambi gli oscillatori:

$$Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu} \tag{4.33}$$

dove $\Delta\nu$ era circa $1/\tau$, ottenendo $Q_1 = 9.7$ e $Q_2 = 2.0$. Fisicamente, Q rappresenta il rapporto tra l'energia immagazzinata e l'energia dissipata in una singola oscillazione.

¹²La stima è stata eseguita considerando la larghezza a metà altezza.

4.3.3 Confronto tra 90-7-D1 e 100-7-D2

Analizzati i dischi 90-7-D1 e 100-7-D2, si possono fare le seguenti considerazioni:

- Il valore di τ_2 termico dovrebbe essere uguale per entrambi i dischi (non dipende dal diametro), tuttavia l'analisi mostra risultati discostanti. Un'analisi all'AFM¹³ dei singoli dischi permetterà di determinare le geometrie esatte. In questo modo sarà possibile chiarire questo punto.
- Le frequenze ν_1 e ν_2 dei due automodi eccitati risultano minori per il disco 100-7-D2. Si ha infatti $\nu_1 \sim 18 \text{ GHz}$ e $\nu_2 \sim 9 \text{ GHz}$ per il disco 100-7-D2, $\nu_1 \sim 20 \text{ GHz}$ e $\nu_2 \sim 11 \text{ GHz}$ per il disco 90-7-D1. Questa osservazione risulta coerente con la teoria, infatti si ha:
 1. Il processo di eccitazione e detezione privilegia i modi di respirazione del disco.
 2. La frequenza $\nu_{\text{respirazione}} \div \frac{1}{d}$ dove d è il diametro del disco.
- I τ_1 e τ_2 di smorzamento meccanico sono, per i due dischi, comparabili.
- I tempi di smorzamento termico e meccanico risultano confrontabili. Le dinamiche di dissipazione termiche e meccaniche avvengono quindi sulla stessa scala temporale ($\sim 0.5 \text{ ns}$).

¹³Atomic Force Microscopy.

4.4 Confronto con misura FemptoNanoOptics - Université Lyon 1

In questa sezione si analizzerà la misura effettuata su disco 100-7-D2 da parte del gruppo di Fabrice Vallée e Natalia Del Fatti - FemptoNanoOptics - Université Lyon 1. L'analisi sarà incentrata sul confronto con le misure già presentate in questo lavoro di tesi. La misura è stata condotta mediante tecnica *pump & probe* tradizionale con slitta di ritardo dove le lunghezze d'onda dei fasci di *pump* e *probe* erano rispettivamente 820 nm e 720 nm. Il *repetition rate* del laser era 80MHz. Le principali differenze tra le due condizioni di misura sono:

- La tecnica *pump & probe* tradizionale presenta notevoli problemi quando il *range* dinamico da esplorare eccede le centinaia di ps. La risoluzione temporale della misura di Lione era 0.5 ps.

La tecnica ASOPS garantisce una finestra temporale fino a 10 ns. Nel nostro caso, abbiamo impostato una frequenza di *detuning* di $\Delta\nu = 10$ KHz. Tale scelta è stata fatta per consentire una integrazione più rapida in fase di misura. Il nostro obiettivo era ridurre al minimo il rumore. Questo settaggio ha comportato una risoluzione temporale di 1 ps, inferiore rispetto alla misura di Lione.

- Il set up ASOPS, allo stato attuale, non permette di variare la lunghezza d'onda dei fasci di pompa e sonda. Le due misure sono state quindi condotte pompando e sondando a lunghezze d'onda differenti. In particolare, è necessario sottolineare che le lunghezze d'onda utilizzate dal gruppo di Lione cadono nella risonanza del plasmon di superficie. In questo modo l'assorbimento di energia da parte del nanodisco, proporzionale alla sezione d'urto efficace σ_{ext} , era facilitata. Data la simmetria della curva in Fig. 4.23, si deduce che per la misura di Lione $\sigma_{ext}@820$ nm era ~ 12.500 nm². Le nostre misure sono state effettuate con fascio di pompa @ 1560 nm, come si può vedere in Fig. 4.23 tale valore cade fuori della curva di risonanza. Nel nostro caso, manca una stima affidabile di σ_{ext} ¹⁴.

Una sezione di assorbimento maggiore determina una variazione $\Delta Tr/Tr$ maggiore. Il risultato è un rapporto segnale/rumore inferiore.

¹⁴Una stima molto approssimativa di σ_{ext} può essere presa pari alla sezione effettiva del disco, ovvero circa 7900 nm². Ciò non è necessariamente corretto. Solo un calcolo della σ_{ext} o una misura della stessa stabilirà la veridicità di tale stima.

4.4 Confronto con misura FemtoNanoOptics - Università Lyon 1 59

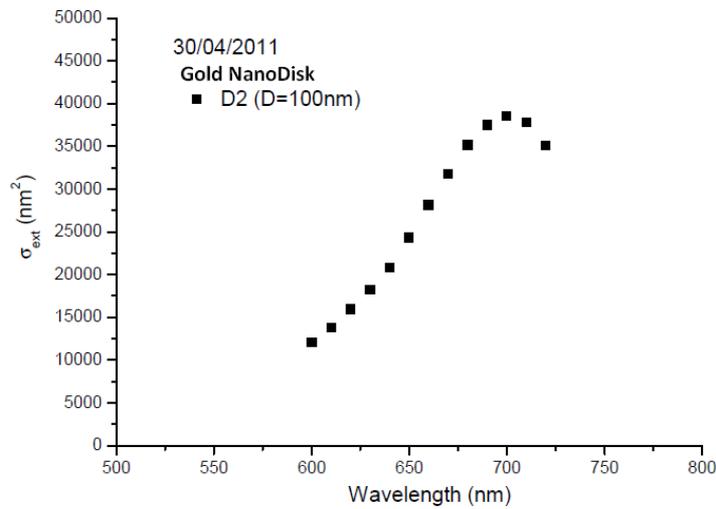


Figura 4.23: Curva che rappresenta la sezione efficace di assorbimento σ_{ext} in funzione della lunghezza d'onda λ per il disco 100-7-D2-L. Il picco di risonanza è centrato a circa 700 nm. Per gentile concessione del FemtoNanoOptics Group, Università Lyon 1.

In Fig. 4.24 viene mostrata la misura effettuata a Lione sul disco 100-7-D2. In seguito, tale misura verrà denotata con la sigla 100-7-D2-L.

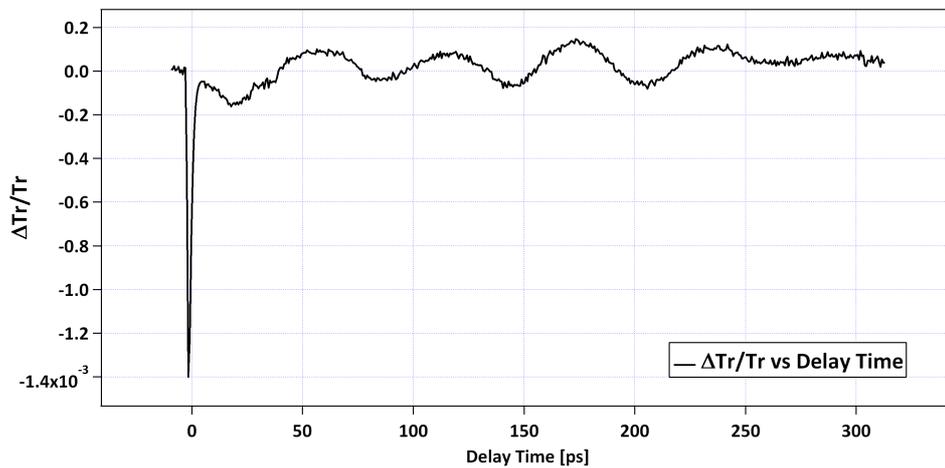


Figura 4.24: Variazione di trasmissione relativa in funzione del ritardo *pompa-sonda* misurato su 100-7-D2-L (mis1). Il diametro del nanodisco è 100 nm. Il diametro *FWHM* del fascio di sonda@720 nm è di 0.5 μm . La risoluzione temporale è di 0.5 ps. Per gentile concessione del FemtoNanoOptics Group, Università Lyon 1.

60 Misura risolta in tempo su singolo nanodisco con tecnica ASOPS

La potenza del fascio di *pompa* sul campione è stata stimata¹⁵ in 0.6 mW . La misura del *FWHM* del fascio di pompa sul campione era di $0.57 \mu\text{m}$. L'energia per impulso sul campione calcolata con l'*FWHM* era di 29.4 J/m^2 . Per quanto riguarda la potenza del fascio di *probe* sul campione, essa è stata stimata nell'ordine di 87 nW sul campione. La misura del *FWHM* del fascio di sonda sul campione era di $0.5 \mu\text{m}$. L'energia per impulso era quindi di 6 mJ/m^2 .

	$\frac{dE_{\text{pump}}}{dS} \left[\frac{J}{m^2} \right]$	$\frac{dE_{\text{probe}}}{dS} \left[\frac{J}{m^2} \right]$	$\sigma_{\text{pump}} \left[\text{nm}^2 \right]$	$\sigma_{\text{probe}} \left[\text{nm}^2 \right]$
misura Lione	29.4	$6 \cdot 10^{-3}$	12500	40000
misure Brescia	135	5.4	unknown	unknown

Tabella 4.13: Tabella riassuntiva - Brescia/Lione - delle Energie per unità di superficie e σ_{ext} di *pump* e *probe*.

¹⁵La potenza misurata all'ingresso del obiettivo risultava essere di 2 mW . Stimando una perdita del 70% attraverso l'obiettivo di focalizzazione si hanno sul campione $2 \text{ mW} \cdot 0.30 = 0.6 \text{ mW}$

4.4.1 Parte Termica

Anche per la misura 100-7-D2-L, si analizzano i tempi di smorzamento legati al flusso di calore tra disco e substrato. Per stimare queste dinamiche temporali si è proceduto a fare un fit del dato sperimentale mostrato in figura 4.24. La funzione usata per il *curve fitting* è la combinazione lineare di tre esponenziali:

$$f(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + C \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (4.34)$$

La Fig. 4.25 mostra il fit eseguito. Al fine di un confronto, in tabella 4.14 sono riportate tutte

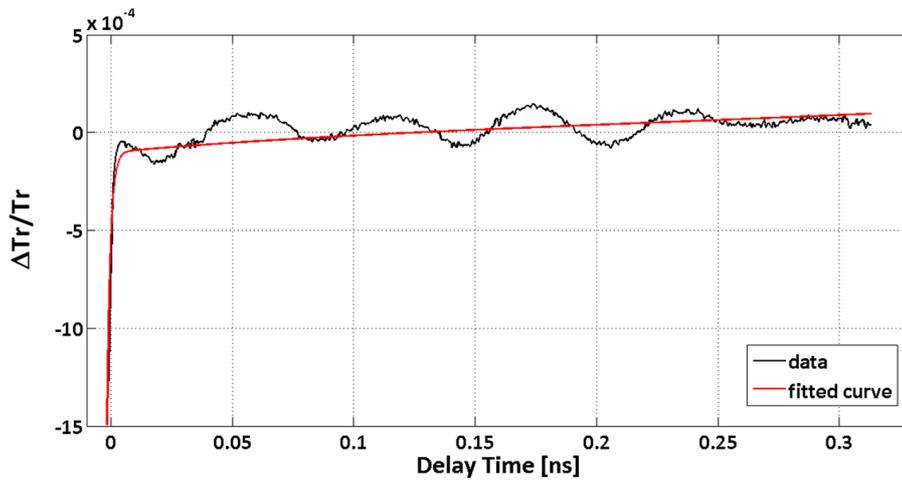


Figura 4.25: Variazione di trasmissione relativa in funzione del ritardo *pompa-sonda* (nero) e risultato del fit con triplo esponenziale (rosso). $\lambda_{pump} = 820 \text{ nm}$, $\lambda_{probe} = 720 \text{ nm}$. Per cortesia del FemtoNanoOptics Group.

le misure effettuate sul disco 100-7-D2. I tempi di smorzamento vengono riportati con il relativo intervallo d'incertezza al 95%.

	τ_1 [ps]	τ_2 [ps]	τ_3 [ns]
misura Lione	1.43 (1.23, 1.71)	233 (81, 262)	0.13 (0.05, 0.31)
mis1 Brescia	1.51 (1.29, 1.83)	199 (179, 223)	2.25 (2.20, 2.31)
mis2 Brescia	1.34 (0.99, 2.04)	145 (116, 196)	1.94 (1.88, 2.01)

Tabella 4.14: Coefficienti di fit dei tempi di smorzamento termico di tutte le misure su disco 100-7-D2.

62 Misura risolta in tempo su singolo nanodisco con tecnica ASOPS

Il Fit sulle misure fornite da Lione danno una dinamica ultraveloce dell'ordine dei ps e una dinamica di rilassamento tra disco e substrato di $\sim 233 ps$.

Purtroppo una finestra temporale di soli $300 ps$ non permette di considerare affidabile il valore di τ_2 , né di acquisire informazioni sulle dinamiche di rilassamento più lunghe, quelle tra il substrato prossimale al disco e il resto del substrato dell'ordine dei ns . Il valore di τ_2 è pari a $233 ps$, anche in questo caso si discosta dal valore teorico atteso. L'intervallo d'incertezza associato alla migliore stima è rilevante rispetto alle misure ASOPS. Tale incertezza non sorprende dato che τ_2 è dell'ordine della finestra temporale della misura.

Riassumendo, il valore di τ_2 derivato dalle misure di Lione è compatibile con il valore di τ_2 derivato dalle misure di Brescia. La barra di errore è però ovviamente maggiore nel primo caso. Il τ_3 è dello stesso ordine di grandezza del τ_2 . Questo fa supporre che per ottenere un buon fit fossero sufficienti due soli esponenziali.

4.4.2 Parte meccanica

In questa parte vengono analizzate le oscillazioni meccaniche del disco ben rappresentate in Fig. 4.24. Tramite la FFT, descritta nella sezione 4.2.2, si è analizzato il contenuto spettrale dei residui. Un esempio dei residui della misura e del suo *Power Spectrum* vengono mostrati rispettivamente in Fig. 4.26 e Fig.4.27

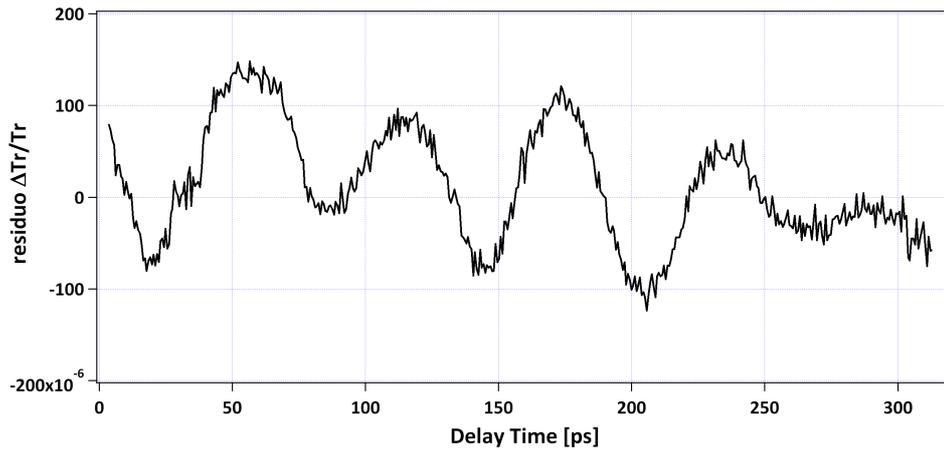


Figura 4.26: Residui calcolati dai dati e dal relativo fit in Fig.4.25. Si noti che, a differenza della misura 100-7-D2, il rapporto segnale/rumore è molto basso.

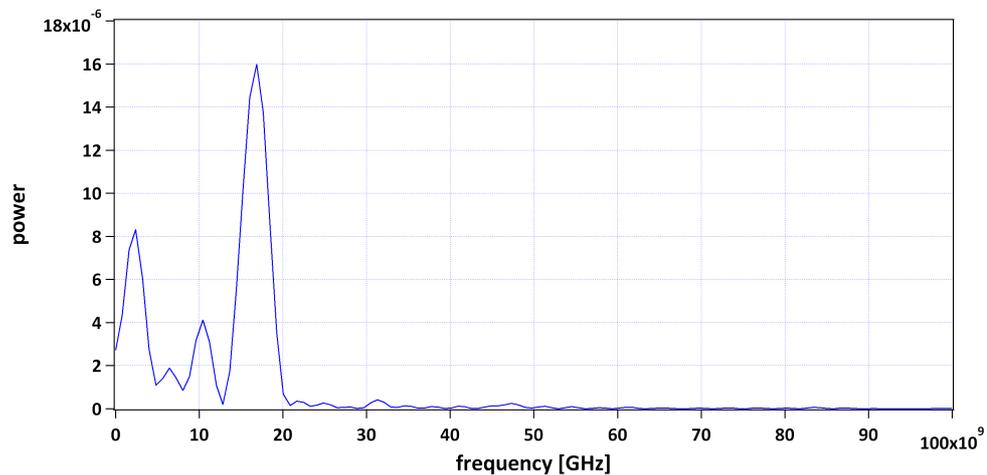


Figura 4.27: In figura è mostrato il *Power Spectrum* dei residui rappresentati in Fig. 4.26. Si riportano solo frequenze da 0 a 100 GHz. Dopo tale valore il segnale risulta nullo.

64 Misura risolta in tempo su singolo nanodisco con tecnica ASOPS

In tabella 4.15 si riportano le due frequenze principali ottenute dalla FFT. Si osservi che rispetto alla misura 100-7-D2 le frequenze risultano diverse. A questo proposito è necessario fare la seguente considerazione.

Nella misura di Lione la finestra temporale è di circa 325 *ps*. Ricordando che la risoluzione in frequenza della FFT è data dalla formula

$$\Delta\nu_{FFT} = \frac{1}{t_{max}} \quad (4.35)$$

si ottiene $\Delta\nu_{FFT} \sim 3 \text{ GHz}$. Tale valore è anche l'incertezza attribuibile alla frequenze riportate in tabella.

	$\nu_1 \text{ [GHz]}$	$\nu_2 \text{ [GHz]}$
misura Lione	17 ± 3	11 ± 3
mis1 Brescia	17.9 ± 0.1	11.1 ± 0.1
mis2 Brescia	18.1 ± 0.1	7.9 ± 0.1

Tabella 4.15: Frequenze degli automodi d'oscillazione meccanica della misura di Lione su disco 100-7-D2.

Anche in questo caso si propone la CWT applicata ai residui già mostrati in Fig. 4.26. Dalla Fig. 4.28 si deduce che i valori delle frequenze trovate mediante la FFT sono presenti anche nella CWT.

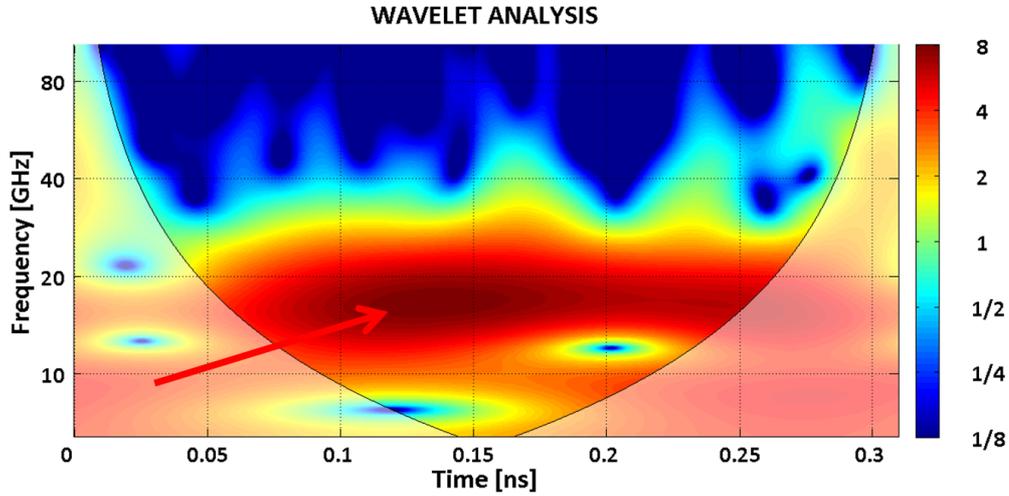


Figura 4.28: In figura è mostrata la CWT dei residui rappresentati in Fig.4.26. La scala dei colori indica il peso della frequenza nel tempo in una scala \log_2 . La zona sfuocata della wavelet, delimitata dalla curva nera, è il cono d'incertezza. La wavelet non è da ritenersi affidabile per valori di (ν, t) che cadono in tale cono.

Per stimare questi tempi di smorzamento meccanico si è proceduto a fare un fit del dato sperimentale mostrato in Fig. 4.24. La funzione usata per il *curve fitting* è la combinazione lineare di due seni smorzati sommati a due esponenziali decrescenti (che tengono conto dello smorzamento termico):

$$f(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \sin(2\pi\nu_0 t + \phi_0) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \sin(2\pi\nu_1 t + \phi_1) + C \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + D \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (4.36)$$

La scelta di utilizzare solo due esponenziali per tener conto delle dinamiche termiche è stata presa per limitare il numero di parametri liberi durante la procedura di fit. Si è riscontrato, infatti, che un numero troppo alto di parametri ostacola la buona riuscita dell'interpolazione. Si consideri anche, che in questa misura le dinamiche lunghe, quelle riguardanti la termalizzazione tra il substrato adiacente al disco e il resto del substrato, non sono osservabili.

La Fig. 4.29 mostra il fit eseguito.

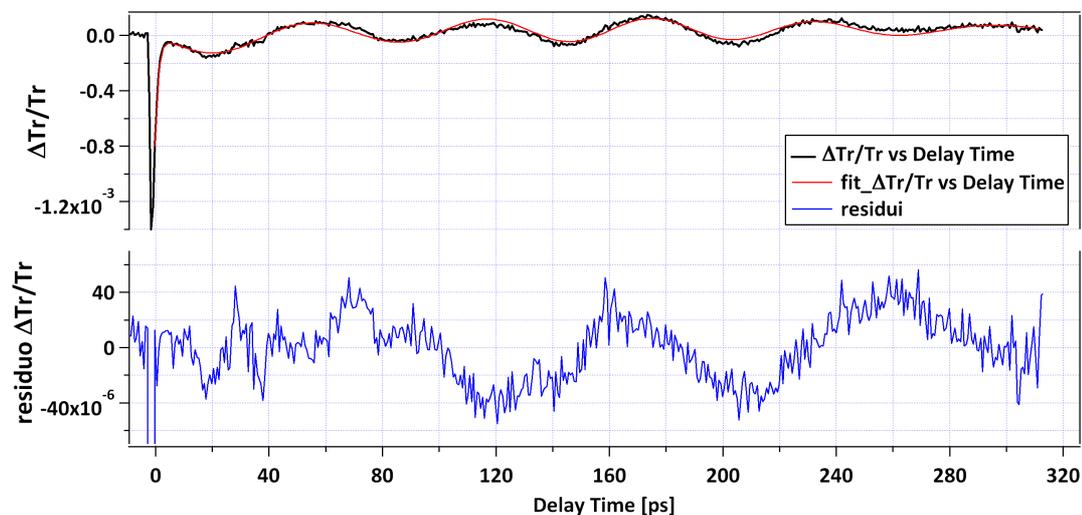


Figura 4.29: Variazione di trasmissione relativa in funzione del ritardo *pompa-sonda* misurato su 100-7-D2-L (nero) e fit con Eq. 4.36 (rosso). In blu: Residui calcolati dai dati e dal relativo fit.

Nelle tabelle 4.16 e 4.17 si riportano i valori dei coefficienti dell'oscillazione meccanica ottenuti dal fit (con relativo intervallo d'incertezza al 95%).

	A	τ_0 [ps]	ν_0 [GHz]	ϕ_0
misura Leone	$-1.1e^{-4} \pm 7.5e^{-6}$	329.1 ± 49.5	16.5 ± 3.3	-0.93 ± 0.06

Tabella 4.16: Coefficienti di fit del primo oscillatore riguardante la misura 100-7-D2-L.

	B	τ_1 [ps]	ν_1 [GHz]	ϕ_1
misura Leone	$1.71e^{-5} \pm 5.76e^{-6}$	$6402 \pm 7.81e^4$	20.7 ± 1.7	-2.25 ± 0.33

Tabella 4.17: Coefficienti di fit del secondo oscillatore riguardante la misura 100-7-D2-L.

4.4 Confronto con misura FemptoNanoOptics - Università Lyon 1 67

Nella tabella 4.18 si riportano i valori dei coefficienti dello smorzamento termico ottenuti dal fit (con relativo intervallo d'incertezza al 95%).

	C	τ_2 [ps]	D	τ_3 [ps]
misura Lione	$-6e^{-4} \pm 2e^{-5}$	1.16 ± 0.07	$-1.3e^{-4} \pm 1.1e^{-5}$	37.1 ± 4.0

Tabella 4.18: Coefficienti di fit degli esponenziali termici riguardante la misura 100-7-D2-L.

Riguardo ai fit presentati si possono fare le seguenti considerazioni:

- Il fit mostrato in Fig. 4.29 segue l'andamento della misura. Nei residui si osserva però un'ulteriore oscillazione che discuteremo a breve. Un'osservazione necessaria riguarda l'influenza del rumore ad alta frequenza. Nella misura di Lione la massima variazione di trasmissione relativa è dell'ordine di 10^{-3} . Nelle misure ASOPS questa variazione è approssimativamente due ordini di grandezza inferiore. Per entrambe le misure l'ampiezza del rumore è dell'ordine di 10^{-6} . La misura di Lione ha in definitiva un miglior rapporto segnale/rumore. Nella misura 100-7-D2-L la risonanza plasmonica gioca quindi un ruolo essenziale nella riduzione del rapporto segnale/rumore.
- Le frequenze ottenute dai fit sono confrontabili con quelle ottenute mediante FFT, infatti si ha $\nu_0 = (16.5 \pm 3.3) \text{ GHz}$ e $\nu_1 = (20.7 \pm 1.7) \text{ GHz}$. Da un'analisi preliminare sembrerebbe che il programma di analisi dati prediliga scegliere due frequenze all'interno del picco principale della FFT, piuttosto che prenderle in due picchi differenti. La situazione fa supporre che basti una sola frequenza per ricostruire l'andamento del segnale. Per verifica è stato eseguito un'ulteriore fit utilizzando un'equazione ad un solo oscillatore smorzato del tipo

$$f(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \sin\left(\frac{2\pi}{T_0}t + \phi_0\right) + C \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + D \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (4.37)$$

Il risultato viene mostrato in Fig. 4.30. Osservando le Figg. 4.30 e 4.29 non si notano sostanziali differenze. Per verifica si riporta la sovrapposizione dei residui a uno e a due oscillatori. Dall'analisi del grafico in Fig. 4.31 si deduce:

1. I due andamenti sono perfettamente sovrapponibili. In questo caso, per ricostruire l'oscillazione è quindi sufficiente un solo oscillatore.

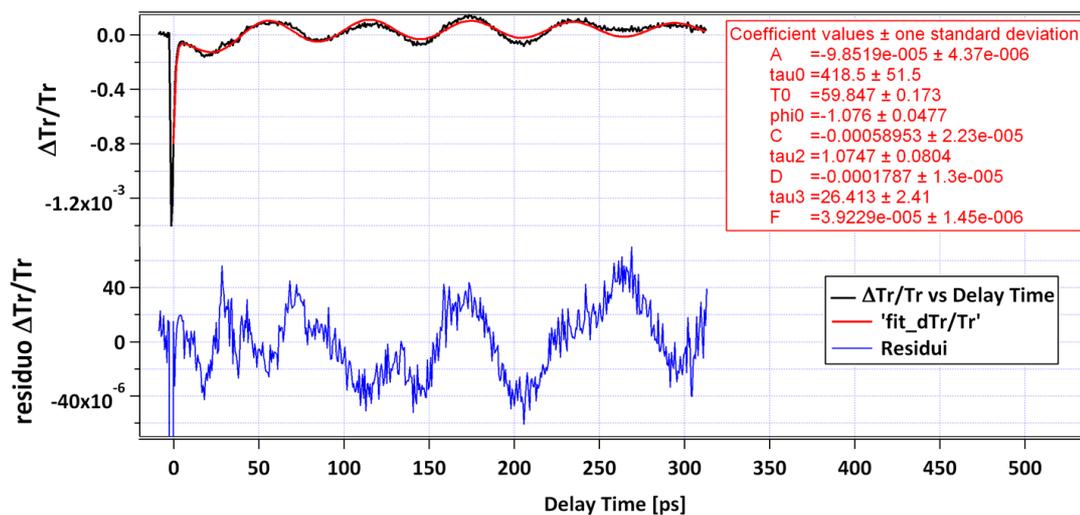


Figura 4.30: Variazione di trasmissione relativa in funzione del ritardo *pompa-sonda* misurato su 100-7-D2-L (nero) e fit con Eq. 4.37 (rosso). In blu: Residui calcolati dai dati e dal relativo fit. In tabella sono riportati i coefficienti di fit.

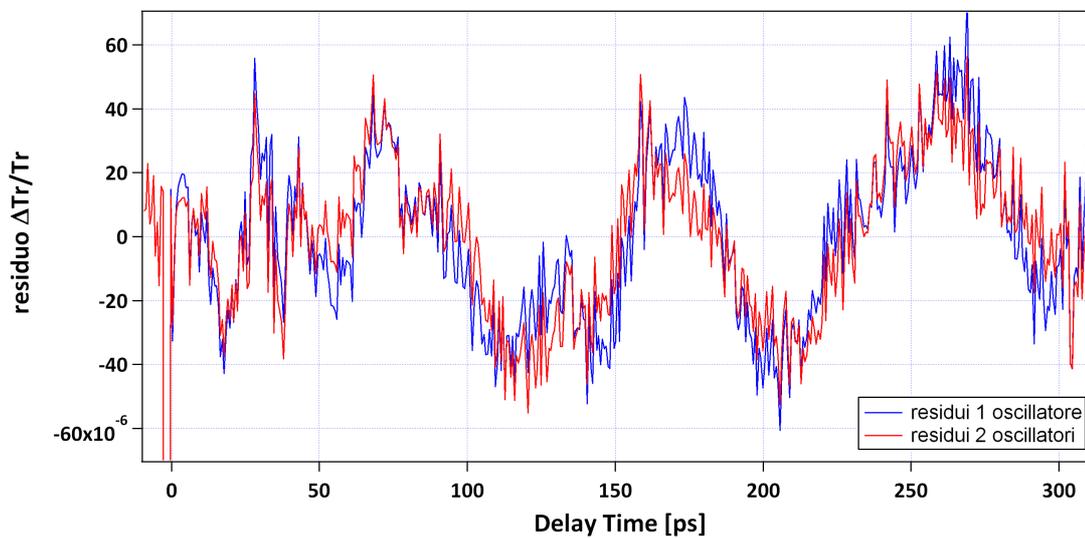


Figura 4.31: In rosso: Residui calcolati dai dati e dall' Eq. 4.36 in funzione del ritardo *pompa-sonda* misurato su 100-7-D2-L. In blu: Residui calcolati dai dati e dall' Eq. 4.37.

4.4 Confronto con misura FemptoNanoOptics - Università Lyon 1 69

Il periodo T_0 dell'unico oscillatore risulta confrontabile sia con il fit in Fig. 4.29 che con la FFT mostrata in Fig. 4.27. Tale periodo, corrispondente ad una frequenza $\nu_0 = (16.7 \pm 5.9) \text{ GHz}$ è confidente con la frequenza principale della misura 100-7-D2 ASOPS.

2. Nei grafici dei residui è presente un'ulteriore modulazione in frequenza. Il periodo d'oscillazione è circa 100 ps corrispondente ad una frequenza di circa 10 GHz . Tale frequenza è presente nell'analisi spettrale della FFT. Si osservi che l'ampiezza di oscillazione è circa $2 \cdot 10^{-5}$, ovvero due ordini di grandezza inferiore rispetto alle oscillazioni in Fig. 4.30. La stessa considerazione può essere fatta osservando la FFT in Fig. 4.27. Per questo motivo nel fit non è necessario tener conto di questa frequenza secondaria.

- Come per il disco 100-7-D2, la larghezza in frequenza dei picchi della FFT è una stima del tempo di vita di tali frequenze. In questo caso, per il picco maggiore (17 GHz), si ha $\Delta\omega \sim 3.3 \text{ GHz}$, ovvero un corrispondente $\tau \sim 300 \text{ ps}$, che è confrontabile con il coefficiente di fit τ_0 tabulato nel grafico 4.37 pari a 418 ps .
- A partire dalle frequenze e dai τ di smorzamento trovati si è stimato il *fattore di merito* per entrambi gli oscillatori:

$$Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu} \quad (4.38)$$

dove $\Delta\nu$ era circa $1/\tau$, ottenendo $Q = 7.0$. Fisicamente, Q rappresenta il rapporto tra l'energia immagazzinata e l'energia dissipata in una singola oscillazione.

70 Misura risolta in tempo su singolo nanodisco con tecnica ASOPS

Capitolo 5

Prospettive e conclusioni

In questo lavoro sono state dapprima discusse le scale temporali delle dinamiche termomeccaniche in nano-sistemi con riferimento alla dinamica termica impulsiva di un sistema modello. Dopo una breve digressione sul principio di funzionamento della tecnica ASOPS, sono state descritte la linea ottica, il nanoscopio, e il campione. Il fulcro del lavoro è stato la presentazione e l'analisi dei dati ottenuti nelle misure ottiche in trasmissione su di un singolo nanodisco di Au/Ti, diametri 90/100 nm e spessore (20 ± 5) nm depositati su substrato di Zaffiro. Sono state analizzate le dinamiche termiche ricavando i tempi di smorzamento e la resistività termica d'interfaccia. In seguito, è stato presentato lo studio delle dinamiche di oscillazione meccanica, ricavando le frequenze degli automodi eccitati e i tempi di rilassamento ad essi associati. Dall'analisi è emerso che per il disco di diametro 90 nm le due frequenze di oscillazione meccanica principali sono 19.5 GHz e 11.5 GHz, mentre per il disco di diametro 100 nm, 18 GHz e 9 GHz. Per entrambi i dischi i tempi di smorzamento sono dell'ordine del mezzo nanosecondo, dello stesso ordine del tempo di rilassamento termico tra disco e substrato. Infine si è condotto un confronto con le misure compiute sullo stesso disco di diametro 100 nm eseguite dal gruppo di Fabrice Vallée e Natalia Del Fatti - FemptoNanoOptics - Università Lyon 1 tramite tecnica *Pump & probe* tradizionale. Mediante la tecnica ASOPS è stato possibile investigare le dinamiche termiche lunghe (scala dei ns), dinamiche assenti nelle misure di Lione, nonché i tempi di rilassamento meccanici. Nel corso del lavoro sono emersi alcuni aspetti che possono essere migliorati. In primo luogo è d'obbligo l'uso di un campione in cui la composizione e le dimensioni dei nanodischi siano ben

note. L'incertezza sullo spessore del disco è uno degli aspetti che ha limitato l'analisi. Un disco di cui sono ben note le dimensioni permette una stima precisa della resistività d'interfaccia. Di grande interesse sarebbe una misura su dischi di stesso diametro, ma diversi spessori. Tale studio permetterebbe di determinare con esattezza quale dei tre esponenziali usati per il fit termico è da associare al τ_{th} dell'Eq. 2.3.

Al momento sono state effettuate misure con *pump* @1560 nm e *probe* @780 nm. Invertire tali lunghezze d'onda permetterebbe di pompare in risonanza plasmonica (i.e permettere un assorbimento maggiore di energia da parte del disco) e di sondare al di fuori di essa, evitando artefatti che inficino il passaggio da $\Delta Tr/Tr$ a $\Delta T/T$ [26]. Questo accorgimento avrebbe come diretta conseguenza la riduzione del rapporto segnale/rumore, migliorando notevolmente la leggibilità della misura.

In ultimo sarà necessario sviluppare codici di calcolo agli elementi finiti per razionalizzare le deduzioni qualitative qui riportate sulla base delle sole misure e di semplici modelli.

Appendice A

Elettronica e Sensori

A.1 High-speed Photodetector

I fasci laser sono stati rilevati mediante due differenti photodetectors. Si sono utilizzati un InGaAs photodetector Thorlabs PDA 10CS-EC e un Balanced Amplified Photodetector Thorlabs PDB430 A (due canali), che chiameremo *photodetector differenziale*. Il sistema ASOPS richiede il detector differenziale. La tecnica necessita, infatti, di acquisire la *differenza di segnale* tra l'intensità del *probe* trasmesso e del *probe di riferimento*. Le specifiche di questi *devices* soddisfano i requisiti per poter effettuare la nostra misura. In particolare, abbiamo bisogno di una risoluzione temporale elevata e di un basso livello di rumore.

A.1.1 Photodetector Differenziale: PDB430 A

I sensori della serie PDB4xx Balanced Amplified Photodetectors sono costituiti da due fotodiodi bilanciati e da un amplificatore ad altissima transimpedenza e con un bassissimo rumore che generano un voltaggio d'uscita (RF OUTPUT) proporzionale alla differenza tra le due fotocorrenti dei relativi fotodiodi (i.e. i due segnali ottici d'ingresso).

In aggiunta, il detector presenta due uscite "monitor" (MONITOR + e MONITOR -) per osservare il voltaggio del segnale ottico entrante in ciascun fotodiodo¹.

Per quanto riguarda l'elettronica, uno schema funzionale è rappresentato in Fig. A.1. La serie

¹Se misuriamo il voltaggio dal canale MONITOR +, questo è differente dal voltaggio che possiamo misurare dal canale RF-OUTPUT

PDB4xx è alimentata da un alimentatore esterno ($\pm 12\text{ V}$, 200 mA). Le caratteristiche principali del photodetector sono riportate nelle tabelle A.1 e A.2. La Tabella A.1 elenca i dati tecnici comuni alla serie PDB4xx, mentre la Tabella A.2 elenca le specifiche individuali del Thorlab PDB430 A. L'intensità dei fasci laser deve sempre essere controllata per evitare danni ai fotodiodi.

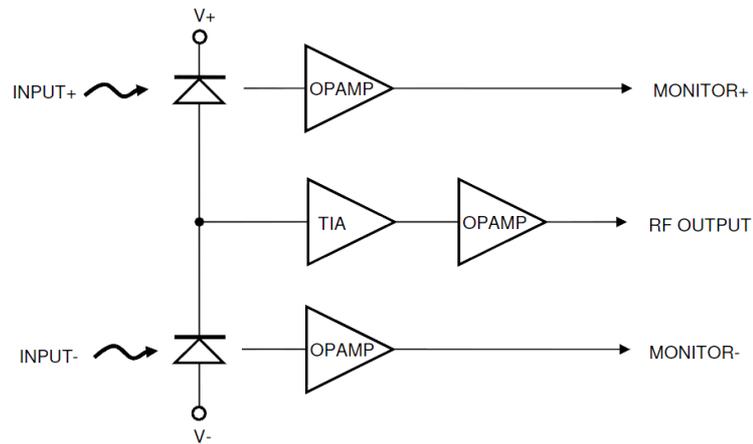


Figura A.1: 350 MHz Balanced Amplified Photodetector PDB4xx.

Specifiche comuni - Serie PDB4xx	
Max. Input Power	20 mW (photodiode damage threshold)
RF-Output Impedance	50 Ω
RF OUTPUT voltage swing, max.	± 3.6 V (high impedance load) *)
Monitor Output Impedance	220 Ω
Monitor Output Bandwidth	DC 1 MHz
Conversion Gain Monitor Outputs	10 V/mW @ peak responsivity
Monitor Output voltage noise	180 μV_{RMS}
DC-offset MONITOR Outputs	+/-2 mV
Size	85x80x30 mm^3
Power Supply	+/-12 V, 200 mA

Tabella A.1: Specifiche comuni alla serie Thorlabs PDB4xx

Specifiche individuali Thorlabs PDB430 A	
Detector Material/Type	Si / PIN
Wavelength Range	320nm – 1000nm
Typical Max. Responsivity	0.5A/W
Detector Diameter	0.4mm
RF-Output Bandwidth (3dB)	DC – 350MHz
Transimpedance Gain	10 x 10 ³ V/A
Conversion Gain RF-Output	5x10 ³ V/W
CW Saturation Power	720 μW @820nm
Overall output voltage noise	1.5mV RMS

Tabella A.2: Specifiche del sensore Thorlabs PDB430 A.

A.1.2 Photodetector: PDA 10CS-EC

Si riportano di seguito le specifiche tecniche del detector del fascio di *pompa*:

Electrical Specifications - PDA 10CS-EC	
Detector Material/Type	InGaAs / PIN
Active Area	0.8 mm ²
Wavelength Range	800 nm – 1700 nm
Peak Wavelength	1550 nm
Typical Max. Responsivity	0.5A/W
Amplifier GBC	660 MHz
Output Impedance	50 Ω
Max. Output Current	100 mA
Gain Adjustment range	0 dB to 70 dB
Gain Steps	8 x 10 dB Steps
Output Voltage	0 to 5 V (50 Ωm)
Power Supply	+/-12 V, 200 mA

Tabella A.3: Specifiche elettriche Thorlabs PDA 10CS-EC

Performance Specifications - 20 dB Setting	
Gain (hi-Z)	1.5x10 ⁴ V/A ± 2%
Gain (50 Ωm)	2.38x10 ⁴ V/A ± 2%
Bandwidth	8.5 MHz
Noise (RMS)	320 μV
Offset	6 mV (15 mV max)

Tabella A.4: Specifiche Gain 20 dB (Thorlabs PDA 10CS-EC).

Appendice B

Elenco dei simboli

ASOPS *Asynchronous Optical Sampling*

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

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_{Au} *lunghezza di penetrazione del laser di pompa nell'oro*

T_{sub} *temperatura del substrato*

ρ_{th} *resistività termica dell'interfaccia*

B numero di Biot

J_p flusso di calore tra nanoparticella e substrato

σ_{ext} sezione d'urto efficace

N.A. apertura numerica

f lunghezza focale

D diametro della lente focalizzante

λ lunghezza d'onda

w_0 waist minimo

z_0 quota del waist minimo

P potenza

$\frac{dE_{pulse}}{dS}$ energia per impulso per unità di superficie

τ tasso di troncamento

a.u. unità arbitraria

A coefficiente di assorbimento

R coefficiente di riflessione

T coefficiente di trasmissione

r_d raggio del disco

r_{pump} raggio del fascio di pompa

dT variazione di temperatura del disco

c_v calore specifico per unità di volume

α coefficiente di dilatazione termica superficiale

DFT trasformata di Fourier discreta

FFT trasformata di Fourier veloce

CWT trasformata wavelet continua

EBM Electron Beam Lithography

AFM Atomic Force Microscopy

Bibliografia

- [1] G. Chen, Nanoscale energy transport and conversion, Oxford University Press, 2005.
- [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] *Science* **338**, 936 (2012).
- [7] *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013. Accepted Manuscript. DOI: 10.1039/C2CP43771F.
- [8] *Nano Lett.* **11**, 4126 (2011).
- [9] F. Medeghini, Time resolved microscopy on nanostructured materials, Tesi di Laurea in Fisica, Università Cattolica del Sacro Cuore, A.A. 2011-2012.
- [10] A. Sterzi, Time resolved microscopy on nanostructured materials, Tesi di Laurea Magistrale in Fisica, Università Cattolica del Sacro Cuore, A.A. 2011-2012.
- [11] F. Banfi, F. Pressacco, B. Revaz, C. Giannetti, D. Nardi, G. Ferrini and F. Parmigiani, *Phys. Rev. B* **81** 155426 (2010).
- [12] A. Canteri, Studio di fattibilità di una microscopia ottica risolta in tempo basata su tecnica ASOPS, Tesi di Laurea in Fisica, Università Cattolica del Sacro Cuore, A.A. 2010-2011.

- [13] M.J. Weber *Handbook of optical materials* CRC Press, 2003.
- [14] 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/>.
- [15] <http://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=PDB430A-AC>.
- [16] www.nist.gov/data/nsrds/NSRDS-NBS-8.pdf.
- [17] Stoner1993: R. J. Stoner and H. J. Maris, *Phys. Rev B* **48**, 16373 (1993).
- [18] 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).
- [19] Siemens, M. E.; Li, Q.; Yang, R.; Nelson, K. A.; Anderson, E. H.; Murnane, M. M.; Kapteyn, H. C. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 26.
- [20] 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).
- [21] Menlo System, *ASOPS white paper*, April 15 2009.
- [22] A. Comin, C. Giannetti, G. Samoggia, P. Vavassori, D. Grandi, P. Colombi, E. Bontempi, L. E. Depero, V. Metlushko, B. Ilic, and F. Parmigiani *Phys. Rev. Lett.* **97**, 217201 (2006).
- [23] D. Nardi, M. Travaglini, M. E. Siemens, Q. Li, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, G. Ferrini, F. Parmigiani, and F. Banfi, *Nano Lett.* **11**, 4126 (2011).
- [24] M. Travaglini, *Fabrication and time-resolved optical investigation of hypersonic phononic crystals*, Università Cattolica del Sacro Cuore, Master Thesis (2007); <http://www.dmf.unicatt.it/elphos/>.
- [25] M. Travaglini, 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).
- [26] V. Juvé, M. Scardamaglia, P. Maioli, A. Crut, S. Merabia, L. Joly, N. Del Fatti, and F. Vallée *Phys. Rev. B* **80**, 195406 (2009)

-
- [27] V. Hartland, *Chem. Rev.* **111**, 3858 (2011).
- [28] O. L. Muskens, N. Del Fatti, F. Vallée, *Nano. Lett.* **6**, 552 (2006).
- [29] Catalog Datasheet Piezo Nano Positioning; http://www.physikinstrumente.com/en/pdf/-P611_XZ_Datasheet.pdf.
- [30] <http://www.edmundoptics.com/imaging/imaging-lenses/fixed-magnification-lenses/nikon-cfi-60-infinity-corrected-brightfield-objectives/2690>.
- [31] www.quartz-silica.net/sapphire.htm.
- [32] A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3ed., Jhon Wiley and Sons, 1989.
- [33] E. D. Swartz and R. O. Pohl, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 605 (1989).
- [34] O. Muskens, D. Christofilos, N. Del Fatti & F. Vallée, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8**, S264 (2006).
- [35] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, 1191.
- [36] C. Torrence and G. P. Compo, *A Pratical Guide to Wavelet Analysis*, Bulletin of the American Meteorological Society, Vol. 79, No. 1, January 1998.

Un sincero ringraziamento va al mio relatore Francesco Banfi, a Gabriele Ferrini e a tutti coloro che mi hanno assistito per questo lavoro di tesi, in particolar modo ad Andrea Sterzi.

Si ringrazia anche il gruppo di Fabrice Vallée e Natalia Del Fatti per la collaborazione, in particolare Anna Lombardi per il prezioso aiuto dato.

Uno speciale ringraziamento va a tutta la mia famiglia, che mi ha supportato in questi anni.