



UNIVERSITÀ DI PADOVA

Facoltà di Ingegneria

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA ELETTRONICA

**SISTEMA DI TRASDUZIONE OTTICA
BASATA SULLA
SURFACE PLASMON RESONANCE**

RELATORE:

Prof. Maria Guglielmina Pelizzo

LAUREANDO:

Favero Alberto

Matr. 578212

Anno Accademico 2010/2011

Dedicata alla mia famiglia che mi ha dato la possibilità di avverare
il mio sogno.

Indice

1	Introduzione	1
1.1	SPR	1
1.2	Simulazioni in Matlab	9
1.3	Set-up banco	10
1.4	Risultati	11
2	Prisma cilindrico	12
2.1	Motivazioni up-grade	12
2.2	Studio delle geometrie	12
2.2.1	Analisi vetro	12
2.2.2	Valutazioni delle lenti necessarie	13
2.2.3	Set-up banco ottico	16
2.3	Analisi dei risultati ottenuti	17
2.4	Conclusioni	18
3	Versione statica	20
3.1	Motivazioni del set-up statico	20
3.2	Set-up banco ottico	21
3.3	Analisi risultati e conclusioni	22
A	Appendice	24
	Ringraziamenti	25

Sommario

In questa tesina si spiegherà il lavoro svolto in laboratorio Luxor per migliorare un trasduttore ottico [1, 2], il quale si basa sul principio della Surface Plasmon Resonance (SPR). Sfruttando questo fenomeno fisico si riesce a determinare l'indice di rifrazione di sostanze gassose e liquide.

Si andrà a modificare il set-up ottico apportando dei miglioramenti che consentiranno di avere un sistema più preciso e al tempo stesso veloce (più performante) rispetto ad alcuni metodi utilizzati in laboratorio, che oltretutto sono costosi e richiedono diverse ore prima di ottenere un risultato valido. Verrà fatto poi un confronto delle misure sperimentali con il risultato teorico atteso.

Nel corso della trattazione verranno sviluppate e descritte queste migliorie tecniche. Nel primo capitolo si descrive il sistema realizzato fino ad oggi, si spiegano i parametri da questo utilizzati e il motivo della loro scelta. Il primo up-grade derivante dalla sostituzione del prisma retto con uno cilindrico viene delineato nel secondo capitolo, nel quale si sottolinea anche l'attenzione alle geometrie. Infine nel terzo capitolo si discute il passaggio da sistema dinamico (nel quale il prisma ruota) a statico valutando i risultati ottenuti. Eliminando la parte mobile il sistema risulta molto più rapido poiché non è più necessario attendere il tempo che il fotodiode impiega per analizzare ogni angolo.

I campi di applicazione di questo sensore sono svariati, dalla medicina al monitoraggio ambientale, in questi settori l'alta velocità e i costi contenuti lasciano sperare in sviluppi futuri interessanti.

Capitolo 1

Introduzione

In questo capitolo verrà descritto il funzionamento del biosensore che si basa sul principio fisico della Surface Plasmon Resonance (SPR). Successivamente si motivano i valori dei parametri chiave e si descrive lo studio effettuato per ottenerli. Infine si presentano brevemente i risultati finora ottenuti.

1.1 SPR

Sensore: si definisce un dispositivo che trasforma una grandezza fisica (ad esempio una grandezza chimica) che si vuole misurare in un segnale di natura diversa (tipicamente elettrico) più facilmente misurabile o memorizzabile. In particolare un sensore ottico è un dispositivo che converte una immagine ottica in un segnale elettrico.

Per descrivere il funzionamento fisico può essere molto utile anteporre alla spiegazione il percorso che fa la luce dalla sorgente al fotodiode come mostrato in figura 1.1, per poi evidenziare il fenomeno fisico. Come si vede in figura 1.1 la sorgente è un laser ($\lambda = 632.8nm$) di colore rosso, poi è posto un filtro per attenuare l'intensità, altrimenti il fotodiode satura. Dopo il filtro è posizionato un polarizzatore che fa passare solamente la componente p attenuando del tutto la componente s.

Il raggio si appresta ad entrare nel cuore del sensore, supera la prima faccia del prisma retto con angolo di incidenza θ rispetto alla normale (il primo cateto), attraversa il vetro di cui è formato il prisma fino a raggiungere la faccia più estesa (ipotenusa) dove è stato depositato un film metallico dell'ordine dei nm. Il raggio

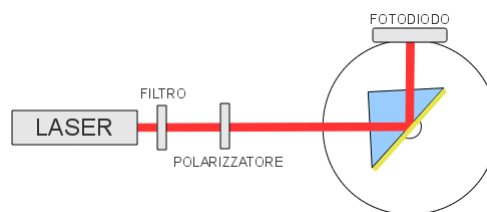


Figura 1.1: Illustrazione del percorso che fa la luce.

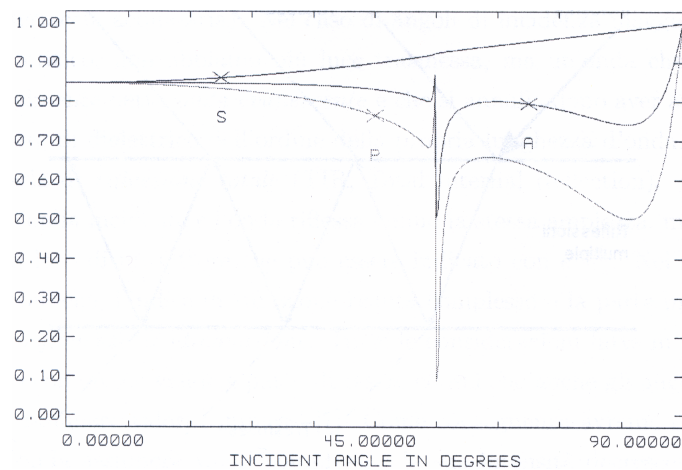


Figura 1.2: Riflettività in funzione dell'angolo e della polarizzazione.

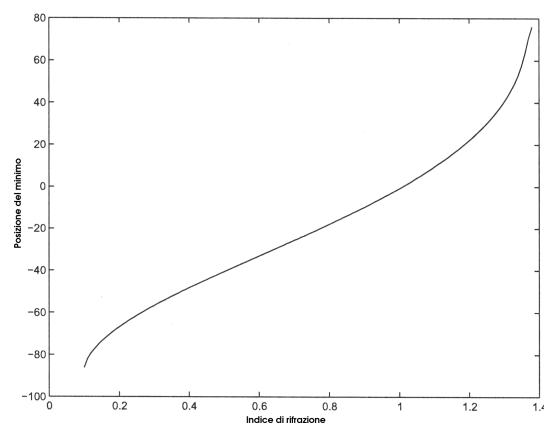


Figura 1.3: relazione angolo - indice

riflesso dal metallo raggiunge poi la terza faccia (2° cateto) e ritorna in aria, infine un fotodiode ne rileva l'intensità. Il prisma e il fotodiode sono fissati sullo stesso asse di rotazione e ruotano tra di loro e rispetto alla sorgente attraverso un sistema di motori sincronizzati.

L'effetto ottico d'interesse è la relazione che lega l'intensità dell'onda riflessa dal film metallico al variare dell'angolo di incidenza del fascio laser. Come mostrato in figura 1.2 si vede il rapporto di riflettività al variare dell'angolo di incidenza, e il dato di interesse è l'angolo in cui si ha il picco di risonanza per la curva p.

L'angolo del picco di antirisonanza è in stretta relazione con l'indice di rifrazione della sostanza a contatto con il film metallico (aria, oppure liquidi o gas specifici con la cella di flusso). Si nota sempre in figura 1.2 che l'effetto si ha se la polarizzazione del fascio è di tipo p, e visto che il laser non è polarizzato è stato inserito un polarizzatore.

Da wikipedia: Principi fisici:

Per affrontare la spiegazione del fenomeno fisico della surface plasmon resonance, si parte dall'idea che il metallo viene considerato come plasma, e da alcune definizioni

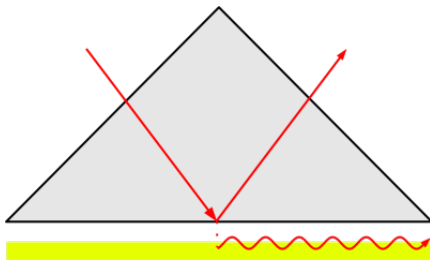


Figura 1.4: C

preliminari.

Eccitone è una quasiparticella che descrive lo stato eccitato di un solido o più in generale, di un sistema della materia condensata. In un isolante o in un semiconduttore, può essere visto come uno stato legato di un elettrone e di una lacuna, interagenti mediante la forza di Coulomb.

Polaritone è una quasiparticella risultante dall'accoppiamento di un eccitone con un fotone. Essendo l'eccitone a sua volta una quasiparticella a carattere bosonico, ed essendo il fotone un bosone, il polaritone ha le caratteristiche di un bosone. Il polaritone resta comunque un modello, utile a rappresentare e caratterizzare in equazioni particolari fenomeni: è infatti un quasiparticella, ovvero un'astrazione, un artificio matematico.

I plasmoni di superficie, conosciuti anche come polaritoni plasmonici di superficie, sono onde elettromagnetiche che si propagano in direzione parallela all'interfaccia metallo/dielettrico (o metallo/vuoto). Dal momento che l'onda è al limite del metallo e del mezzo esterno (aria o acqua per esempio), queste oscillazioni sono molto sensibili a qualsiasi cambiamento di questo confine, come l'assorbimento di molecole di superficie del metallo. Per descrivere l'esistenza e le proprietà dei plasmoni di superficie si può scegliere tra vari modelli. Il modo più semplice per affrontare il problema è quello di trattare ogni materiale come un continuum omogeneo, descritto da una permittività relativa dipendente dalla frequenza tra il mezzo esterno e la superficie. Questa quantità, d'ora innanzi riferita alla "costante dielettrica" dei materiali, è valutata come complessa. Affinché i termini che descrivono i plasmoni di superficie elettronica esistano, la parte reale della costante dielettrica del metallo deve essere negativa e la sua grandezza deve essere superiore a quella del dielettrico. Questa condizione si incontra nella regione della lunghezza d'onda dell'infrarosso visibile per l'interfaccia aria/metallo e acqua/metallo (dove la costante dielettrica reale di un metallo è negativa e quella dell'aria o dell'acqua è positiva).[5]

Al fine di eccitare i plasmoni di superficie in una maniera risonante, si può utilizzare un fascio di luce (in genere visibile). L'impulso del fascio in entrata dovrà corrispondere con quello del plasmone. Nel caso di luce p-polarizzata (la polarizzazione si verifica parallela al piano di incidenza); questo è reso possibile facendo

passare la luce attraverso un blocco di vetro onde aumentare il numero d'onda (e l'impulso) e raggiungere la risonanza ad una data lunghezza d'onda e angolo. La luce s-polarizzata (la polarizzazione si verifica perpendicolare al piano di incidenza), non può eccitare i plasmoni di superficie elettronica. I plasmoni della superficie magnetica ed elettronica obbediscono alla seguente relazione di dispersione:

$$K(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \mu_1 \mu_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \mu_1 \mu_2}}$$

dove ε sta per la costante dielettrica, e μ per la permeabilità magnetica dei materiali (1: il blocco di vetro, 2: la pellicola metallica). I metalli tipici che supportano i plasmoni di superficie sono argento e oro, ma è noto che sono idonei allo scopo anche metalli quali rame, titanio o cromo. Utilizzando la luce per eccitare le onde PS, è fatta brillare sulla parete di un blocco di vetro, di solito un prisma, dove viene totalmente riflessa. Una pellicola sottile di metallo (per esempio oro) viene posizionata abbastanza vicino in modo che le onde evanescenti possano interagire con le onde del plasma sulla superficie ed eccitare così i plasmoni. La luce sta intanto di nuovo propagandosi dal vetro, mentre un'onda evanescente penetra attraverso la pellicola metallica. I plasmoni vengono eccitati sul lato esterno del pellicola.

I plasmoni di superficie sono stati utilizzati per le misurazioni della riflettanza è usuale che venga misurato l'angolo della riflessione minima (massimo di assorbimento). variazioni nell'indice locale di rifrazione, mutando le condizioni di risonanza delle onde plasmoniche di superficie.

All'angolo corrispondente alla risonanza tra radiazione e plasmone di superficie si osserva un minimo di riflettività; tale angolo varia in funzione degli indici di rifrazione dei mezzi utilizzati e dalla lunghezza d'onda di osservazione.

Da parte della silvia: Principi fisici

Un sensore basato sulla plasmonica di superficie operante in Riflessione Totale Attenuata composto da una sorgente luminosa, un prisma od altro mezzo di accoppiamento, da uno strato di materiale dielettrico ed un sottile strato metallico. Quest'ultimo deve avere uno spessore molto sottile, inferiore ai 90 nm ed affinché avvenga l'eccitazione dei plasmoni di superficie la radiazione incidente deve esser polarizzata Transversal Magnetic. Il sistema ottico in uso è operante in Riflessione Totale Attenuata, la radiazione luminosa subisce riflessione totale dal prisma ma all'interno dello strato metallico si propaga un'onda evanescente che si accoppia al plasmone di superficie, un'oscillazione del plasma di elettroni presente tra lo strato metallico ed il mezzo esterno, dielettrico.

Principi Fisici

L'effetto della SPR sembra a prima vista del tutto anomalo in quanto trovandosi in riflessione totale (TIR), intuitivamente ci si aspetta un'intensità costante della

luce riflessa per tutti gli angoli in cui vale tale condizione. In realtà per giustificare questo andamento bisogna addentrarsi maggiormente nel comportamento elettronico del materiale. Un approccio per la spiegazione delle proprietà ottiche dei metalli è quello di studiare la relazione alle sollecitazioni degli elettroni di conduzione e ricorrere alla teoria nota come teoria di *Drude-Lorenz-Sommerfeld*. Se immaginiamo il metallo come un insieme di nuclei o ioni immersi in una nube di elettroni, una parte di questi elettroni risulterà legata, ma i più esterni (elettroni di conduzione) risulteranno liberi. Supponendo che tali elettroni risultino indipendenti e rispondano alle perturbazioni in modo analogo, basterà di studiare il comportamento di un singolo e poi estendendo al numero totale di elettroni. Di fatto, un metallo può essere immaginato come un plasma, cioè come un sistema costituito da due fluidi: quello elettronico e quello ionico. Se la densità di questi fluidi viene in qualche modo perturbata essa tende a riportarsi alle condizioni d'equilibrio del sistema attraverso oscillazioni di frequenza caratteristica. Per il fluido elettronico questa frequenza è molto più alta di quella delle oscillazioni del fluido ionico, a causa della maggiore inerzia degli ioni. Una caratteristica fondamentale del plasma è quella di essere un sistema con sue proprie frequenze di risonanza che dipendono dalla densità, dalla carica e dalla massa delle particelle che lo costituiscono. Supponendo che sia presente una radiazione incidente monocromatica a frequenza ω e campo elettrico $E(t)$, l'elettrone si comporterà verosimilmente come un oscillatore con smorzamento viscoso a causa di diversi fattori, tra cui le interazioni con gli altri elettroni, imperfezioni reticolari, attrazione dei nuclei solo parzialmente schermati. L'equazione del moto può essere modellizzata nel modo seguente

$$m_e \ddot{x} + \gamma \dot{x} + kx = e\bar{E}(t) \quad (1.1)$$

dove m_e è la massa dell'elettrone, γ un fattore di smorzamento viscoso e k una costante elastica. La soluzione della formula precedentemente enunciata è data da:

$$x(t) = \frac{e}{m_e} \frac{\bar{E}(t)}{\omega_0^2 - i\omega_d \omega - \omega^2} \quad (1.2)$$

con $\omega_0^2 = k/m_e$ frequenza di risonanza dell'oscillatore e $\omega_d = \gamma/m_e$ frequenza di smorzamento. A questo punto è necessario riuscire a legare tale equazione del moto alle caratteristiche ottiche e a tale scopo risulta conveniente considerare l'indice di rifrazione $n(\omega)$ o la funzione dielettrica $\epsilon(\omega)$, tenendo presente che entrambi possono assumere valori complessi e sono legati dalla relazione

$$\tilde{n} = n_R + in_I = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (1.3)$$

con n_R parte reale ed n_I parte immaginari di n . Di conseguenza otteniamo che

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_R + \epsilon_I = n_R^2 - n_I^2 + 2in_I n_R \quad (1.4)$$

Consideriamo dapprima la polarizzazione complessiva del mezzo

$$P = N_e p = N_e e x \quad (1.5)$$

con $p = ex$ momento di dipolo del singolo elettrone ed N_e densità di elettroni che possiamo sostituirla nella definizione di funzione dielettrica

$$\epsilon = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 \bar{E}} \quad (1.6)$$

dove ϵ_0 è la costante dielettrica del vuoto. Indicando inoltre la *frequenza di plasma di Drude* con la seguente

$$\omega_P = \sqrt{\frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} = \sqrt{\frac{4\pi N_e e^2}{m_e}} \quad (1.7)$$

sostituendo la 1.2 nella 1.5 e tale risultato nella 1.6, otteniamo:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \frac{\omega_P^2}{\omega_0^2 - i\omega_d \omega - \omega^2} \quad (1.8)$$

Queste relazioni valgono per il caso generale, ma se consideriamo quello più semplice in cui gli elettroni di conduzione formano un plasma di particelle libere e non smorzate (k e γ nulli), otteniamo che

$$n^2(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad (1.9)$$

da cui si deduce la dipendenza dall'indice di rifrazione dalla frequenza della radiazione incidente. In particolare se $\omega = \omega_P$, viene detta *frequenza di plasma* e l'indice di rifrazione si annulla. Una radiazione con frequenza angolare maggiore della frequenza di plasma del metallo riesce a propagarsi con un'onda in un dielettrico, altrimenti essa viene totalmente riflessa. Da questa considerazione deriva il noto fenomeno della trasparenza dei metalli all'ultravioletto, dovuto al fatto che per essi la frequenza di plasma cade proprio in questa regione dello spettro.[6]

Immaginiamo ora di vedere il campo elettrico incidente come un'onda piana: essa può essere scritta nel seguente modo:

$$\bar{E} = \bar{E}_0 e^{i(\bar{k} \cdot \bar{r} - \omega t)} \quad (1.10)$$

con \bar{E}_0 vettore di polarizzazione e \bar{k} vettore d'onda diretto nel verso di propagazione. Ricordiamo che nel vuoto abbiamo che valgono le seguenti: $\tilde{\epsilon} = 1$, $\tilde{\mu} = 1$, $k = 2\pi/\lambda =$

ω/c , $\lambda = c/\nu$. Considerando invece di lavorare in un mezzo dielettrico con indice di rifrazione anche complesso, avremo che $k = 2\pi/\lambda = \tilde{n}\omega/c$. Se consideriamo l'incidenza di tale onda su un dielettrico, questa seguirà le leggi della riflessione e della rifrazione generando un'onda riflessa e una rifratta con equazioni

$$\bar{E}' = \bar{R}_0 e^{i(\bar{k}'\bar{r} - \omega't)} \quad (1.11)$$

$$\bar{E}'' = \bar{T}_0 e^{i(\bar{k}''\bar{r} - \omega''t)} \quad (1.12)$$

Dal punto di vista della polarizzazione è possibile esprimere i vettori d'onda secondo le loro componenti lungo gli assi. Per quanto riguarda le onde di tipo p, sono date dalle componenti lungo x e z e possono essere scritte nel modo:

$$k = (k \sin \theta, 0, k \cos \theta) \quad (1.13)$$

$$k' = (k' \sin \theta, 0, k' \cos \theta) \quad (1.14)$$

$$k'' = (k'' \sin \theta, 0, k'' \cos \theta) \quad (1.15)$$

mentre le onde s saranno formate della componente lungo y e quindi risultano parallele al piano di incidenza ($z = 0$). Su tale piano inoltre le componenti tangenziali del campo elettrico non possono avere discontinuità e quindi $E_x + E'_x = E''_x$. Per esteso:

$$E_P \cos \theta e^{i(k_x x - \omega t)} + R_p \cos \theta' e^{i(k'_x x - \omega' t)} + T_P \cos \theta'' e^{i(k''_x x - \omega'' t)} \quad (1.16)$$

che dovendo essere soddisfatta per ogni x pone:

$$\omega = \omega' + \omega'' \quad (1.17)$$

$$k \sin \theta = k' \sin \theta' + k'' \sin \theta'' \quad (1.18)$$

Essendo, come detto in precedenza, $k^{(i)} = \tilde{n}_i \omega^{(i)}/c$ e dovendo essere $\omega = \omega''$, si ottiene la legge di Snell:

$$\tilde{n}_1 \sin \theta = \tilde{n}_2 \sin \theta'' \quad (1.19)$$

e l'equazione 1.17, considerando che $\theta' = \pi - \theta$, si riduce a:

$$(E_p - R_p) \cos \theta = \cos \theta'' \quad (1.20)$$

Lungo la direzione y , vale $E_S + R_S = T_S$.

Per quanto riguarda i coefficienti di riflessione e trasmissione, essi sono definiti come il rapporto tra l'ampiezza dell'onda incidente e l'ampiezza dell'onda riflessa o trasmessa rispettivamente. Vengono indicati come r_p e t_p per le onde polarizzate p, analogamente con r_s e t_s per le onde polarizzate s. Il legame tra queste grandezze

si esprime come:

$$n_1(1 + r_p) = n_2 t_p \quad (1.21)$$

$$1 + r_s = t_s \quad (1.22)$$

Considerando un'onda incidente sulla superficie di separazione tra due dielettrici con indice di rifrazione n_1 e n_2 , i coefficienti di riflessione possono essere scritti nella forma di Fresnel:

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta - n_1 \cos \theta''}{n_2 \cos \theta + n_1 \cos \theta''} \quad (1.23)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta - n_2 \cos \theta''}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \theta''} \quad (1.24)$$

da cui poi risulta facile ricavare l'espressione dei relativi coefficienti di trasmissione [da aggiungere vede 6].

Consideriamo ora il caso in cui l'onda trasmessa formi un angolo retto rispetto alla normale alla superficie di separazione: in questo caso l'onda si propaga parallela alla superficie e $\sin \theta'' = 1$. Questa situazione si verifica solo nel caso in cui $n_2 < n_1$ e ad un angolo critico $\theta_c = \arcsin(n_2/n_1)$ (circa 48.66° nel caso di una interfaccia acqua-aria). Nel caso di angoli di incidenza maggiori rispetto all'angolo critico, non abbiamo più luce trasmessa, ma un'onda che si smorza esponenzialmente detta *onda evanescente* e che si annulla dopo aver attraversato uno spessore di dielettrico dell'ordine della propria lunghezza d'onda. In questo caso si parla di *riflessione totale* (TIR, Total Internal Reflection). Come conseguenza l'onda incidente e l'onda riflessa hanno la stessa ampiezza, ma risultano sfasate tra di loro di un fattore che può essere indicato con $e^{-i\delta_p}$. Nel caso di superfici metalliche, l'indice di rifrazione risulta complesso e la parte immaginaria indica il coefficiente di attenuazione. Tutte le considerazioni fatte in precedenza rimangono comunque valide, a patto di essere consci che anche gli angoli possono venire ad assumere valori complessi [da inserire nota 7]. Come conseguenza avremo che anche il vettore d'onda assumerà valori complessi e la sua intensità decrescerà in modo esponenziale lungo x secondo il coefficiente $e^{2Im(k_x)x}$. Il tipo di onda che origina l'effetto da noi cercato è quella con polarizzazione p, in quanto subisce una discontinuità lungo z (cosa che non succede alle onde s essendo formate solo da componenti lungo y e quindi parallele al piano di incidenza). Per i metalli abbiamo visto che la costante dielettrica è un valore complesso dato dalla 1.9. Inoltre sull'interfaccia prisma metallo abbiamo che la componente lungo l'asse x è uguale per entrambi i mezzi e quindi:

$$k_x = \sqrt{\epsilon_1} \frac{\omega}{c} \cos \theta = k'_x \quad (1.25)$$

A questo punto siamo in grado di calcolare l'effettiva entità della radiazione riflessa considerando un minimo di tre strati: il prisma, il metallo e l'analita. Da tenere presente che nel metallo, la radiazione incidente genera delle riflessioni interne multiple

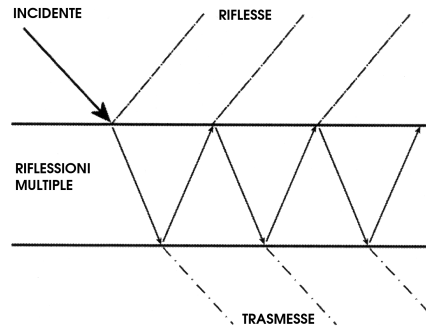


Figura 1.5: SPR fisica

come mostrato in figura 1.5 (immagine da verificare, è quella che viene tra poco:)), che nel suo percorso subisce un'attenuazione e che ad ogni contatto con una interfaccia avviene una sfasatura.

La quantità di radiazione riflessa quindi sarà composta non solo dal primo raggio riflesso, ma anche dagli infiniti contributi dovuti alle riflessioni del metallo. Fortunatamente si tratta di una serie geometrica convergente e si ottiene che il coefficiente di riflessione dovuto ai tre strati per quanto riguarda la radiazione p risulta:

$$r^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{2ik'_z d}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{2ik'_z d}} \quad (1.26)$$

dove si sono numerati gli strati del prisma (1) all'analita (3) e con d si è voluto indicare lo spessore dello strato intermedio. Questo modello risulta valido per sistemi a soli tre strati, mentre per strutture più complesse è necessario sfruttare delle approssimazioni o degli algoritmi numerici. Per quanto riguarda la riflettività, essa si esprime come il modulo al quadrato del coefficiente trovato:

$$R = |r^p|^2 \quad (1.27)$$

Per avere un'idea sull'andamento della riflettività delle onde con diversa polarizzazione, si può vedere simulazione effettuata con Zemax in figura 1.2. Si può notare come la polarizzazione di tipo p dia luogo ad un picco di risonanza, mentre la polarizzazione s rimane pressoché piatta. La presenza di entrambe contemporaneamente dà luogo ad un fenomeno molto attenuato.

1.2 Simulazioni in Matlab

La scelta dei parametri chiave è stata guidata principalmente dalle simulazioni effettuate con matlab. La scelta del tipo di materiale ed il relativo spessore del film

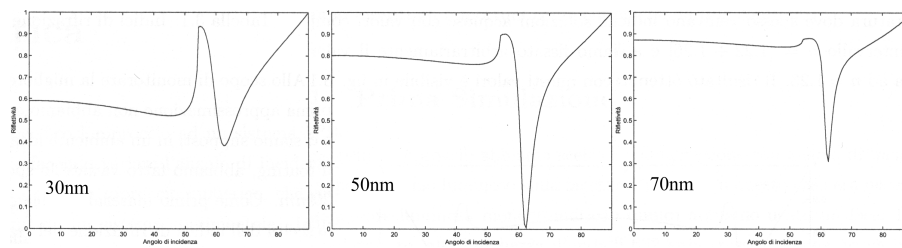


Figura 1.6: Spessore dell'oro.

metallico, è stata effettuata grazie a delle simulazioni mostrate in figura 1.5.

Per il film metallico è stato scelto l'oro che presenta resistenza alle alterazioni chimiche e si può notare che il picco di antirisonanza è più marcato e vicino allo zero se lo spessore del film metallico è di 50nm, poi uno strato di 2nm di cromo è stato inserito tra il vetro e l'oro per far aderire quest'ultimo. Per la lunghezza d'onda del laser si è scelto in modo che il picco di risonanza sia più vicino allo zero, grazie ad una funzione, si ha potuto trovare che con il laser a $632.8nm$ si ottengono degli ottimi risultati.

1.3 Set-up banco

4) Il set-up del banco ottico è composto come si vede in figura 1.3.x dai seguenti elementi disposti sul banco ottico:

Figura mancante set_up con prisma retto_da fartela passare:

- laser He-Ne con $\lambda = 632.8nm$
- filtro neutro con O.D=0.4
- polarizzatore
- fenditura
- prisma retto fatto di vetro BK7
- motore passo-passo
- fotodiode

Da come si può vedere il raggio laser viene attenuato dal filtro e polarizzato. Viene posta poi una fenditura con diametro maggiore del raggio laser la quale servirà per allineare il sistema ed evitare retro-riflessioni indesiderate. A questo punto il raggio colpisce il prisma, lo attraversa fino ad arrivare sullo strato di oro, viene riflesso e indirizzato verso il fotodiode. Servendosi di un programma in Labview, che comanda i motori e legge dal fotodiode, si ottiene una misura seguendo un preciso procedimento. Per prima cosa si effettua una misura a laser spento detta dark, che rispetto al picco di risonanza parte circa 3 gradi prima e 7 gradi dopo

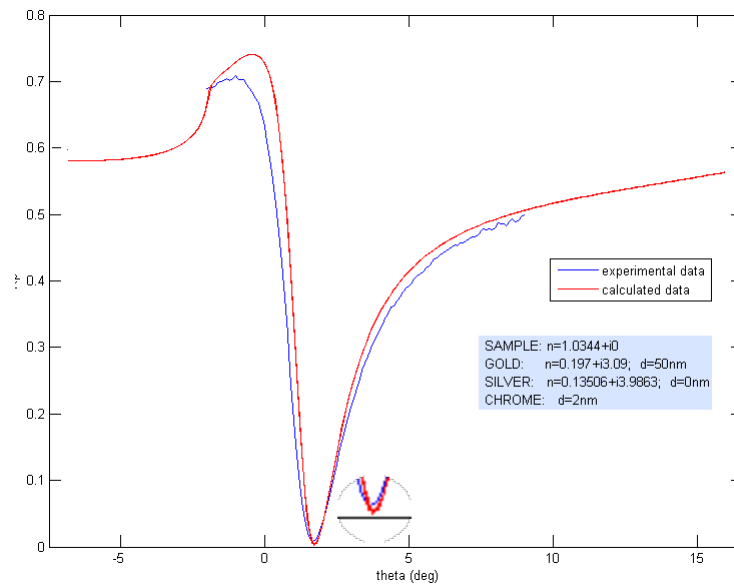


Figura 1.7: prisma retto con film di oro (50nm).

con passo di 0.1 gradi. Ora si accende il laser, e si riesegue la misura effettuata precedentemente però questa volta a laser acceso. Infine senza spegnere il laser si posiziona il fotodiodo sul fascio diretto come mostrato in figura 2.x(a pagina capitolo 2 set_up) e si acquisisce per un angolo da -3 a +3, questo ci permette di fare la stima dell'intensità del laser con 60 campioni. La formula ora da utilizzare per ciascun angolo è:

$$\frac{(misura - dark)}{massimo}$$

dove *massimo* è la media dei 60 campioni.

1.4 Risultati

I risultati finora ottenuti con il prisma retto, mostrati in figura 1.7, dove lo spessore dell'oro è di 50nm con 2nm di cromo per far aderire l'oro al vetro, sono molto soddisfacenti. La differenza delle misure (in blu) dai valori teorici (in rosso) è molto limitata, in particolare il picco di antirisonanza si avvicina molto all'ascissa. Questo permette un'ottima determinazione dell'angolo θ , da cui otteniamo l'indice n con elevata precisione.

Capitolo 2

Prisma cilindrico

In questo capitolo viene motivata la scelta di utilizzare un prisma cilindrico, successivamente viene valutato l'inserimento di una o più lenti per correggere una parte del fascio che non incide in modo ortogonale al film metallico. Infine viene mostrato e discusso il risultato ottenuto.

2.1 Motivazioni up-grade

Finora si è sempre utilizzato un prisma retto, che ha un angolo di 45° tra la faccia su cui incide il fascio e la faccia nella quale è stato depositato il film metallico. Si sono studiati prismi con diversi angoli tra le facce ed è risultato che più l'angolo di incidenza si sposta verso la normale, più gli effetti "parassiti" diminuiscono[2]. Come descritto, l'unico prisma che risponde perfettamente a queste richieste è quello cilindrico, a patto che lo spot del raggio laser sia completamente normale, situazione non realizzabile alla quale però ci si può avvicinare grazie ad una o più lenti. Di questo parleremo in seguito, descrivendo il modo per ovviare al problema.

2.2 Studio delle geometrie

2.2.1 Analisi vetro

Il prisma cilindrico è fatto con il vetro SF6 il quale ha un indice di rifrazione $n=1,7988$ e il prisma retto finora utilizzato invece è fatto di bk7 con $n=1,51$. Aver utilizzato un vetro diverso con indice molto più elevato ci permette di avere un vantaggio: il picco risiede ad un angolo inferiore, rendendo possibile l'analisi di sostanze liquide, come si può notare in figura 2.1.

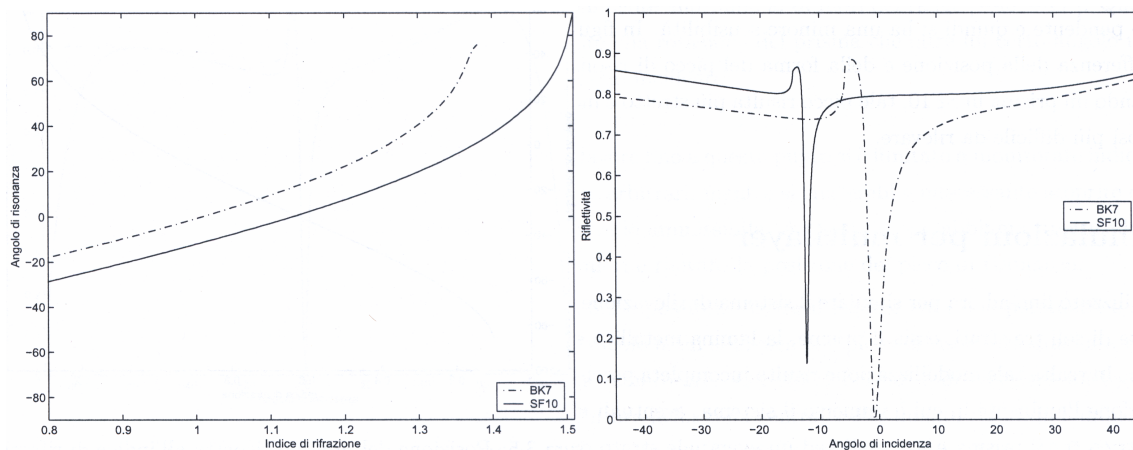


Figura 2.1: a) range del prisma, b) picco di risonanza dell'SF10 rispetto al bk7.

In *Matlab* è stata realizzata la figura 2.2, mostra in particolare l'angoli di antrisonanza se si utilizza la cella di flusso ($n=1.3303$ (acqua) in rosso e in blu aria ($n=1.0003$)).

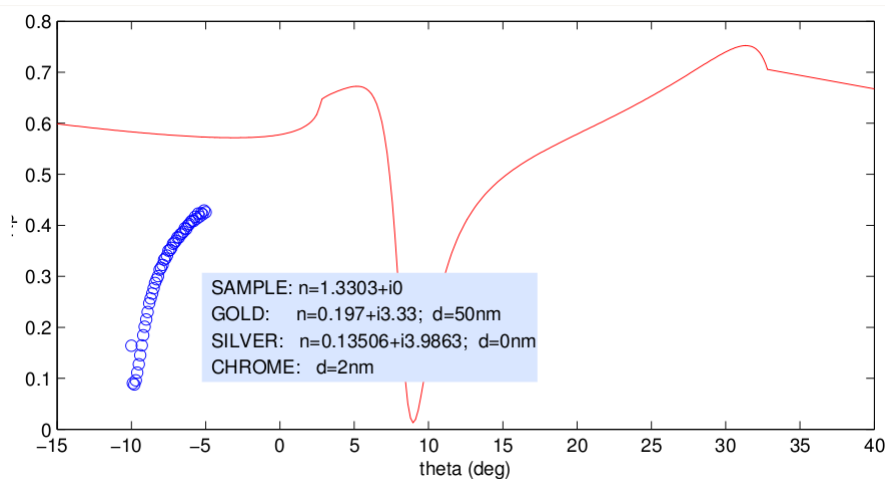


Figura 2.2: analisi prisma cilindrico (SF6) con acqua.

Grazie al vetro SF6 si può analizzare sostanze con indici di rifrazione molto elevato come l'acqua.

2.2.2 Valutazioni delle lenti necessarie

L'utilizzo di un prisma cilindrico comporta un'analisi della superficie curva dello stesso, in particolare di come il fascio incide e si rifrange. Il fascio laser ha modo gaussiano con diametro crescente all'aumentare della distanza dal waist. Come si vede in figura 2.3, esso incide sulla prima superficie del prisma (faccia curva) in

modo non del tutto ortogonale, infatti presenta un angolo di incidenza che aumenta allontanandosi dal centro.

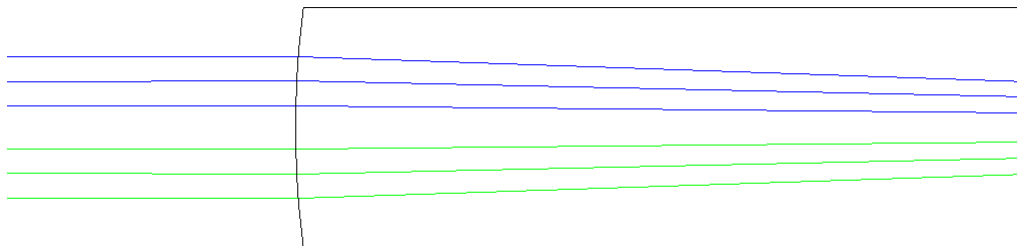


Figura 2.3: Il laser non è totalmente ortogonale alla superficie curva del prisma.

Questo presenta un problema, il prisma si comporta da lente e seguendo la legge di Snell il fascio incide con angoli diversi sul film metallico. In questo modo non si riesce ad ottenere il picco di risonanza che si dovrebbe avere per un preciso angolo di incidenza (nel film metallico), visto che si hanno dei raggi con angoli diversi che incidono sulla medesima superficie. Teoricamente il picco di risonanza è zero ma in pratica si cercherà di ottenere un valore che vi si avvicini, per determinare l'indice n con maggior precisione. Per ovviare al problema si sono percorse due strade diverse, verranno descritte entrambe e alla fine si confronteranno i risultati ottenuti.

La prima idea sviluppata è stata inserire un beamreducer¹ per avere il raggio laser puntiforme, così l'angolo di incidenza del fascio sarebbe quasi totalmente normale alla superficie curva del prisma e non si avrebbe l'effetto di rifrazione. Facendo dei calcoli, per poter avere un angolo di incidenza pressoché zero, il rapporto di riduzione dovrebbe essere molto elevato rispetto a quello che si può ottenere con un prodotto commerciale. Tra l'altro utilizzando il beamreducer si hanno anche effetti di rifrazione per via delle due lenti in cascata. La soluzione adottata è stata quella di utilizzare solamente una lente convergente con focale più alta possibile per avere vergenza bassa.

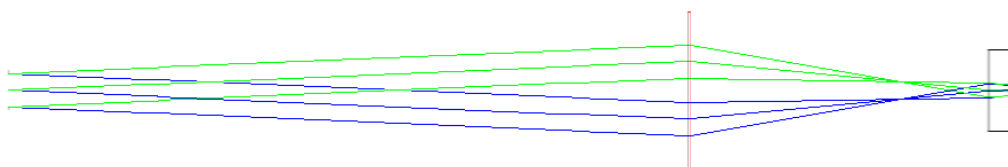


Figura 2.4: i raggi arrivano stretti sulla superficie, $f=240\text{mm}$.

¹Il beamreducer serve per ridurre il diametro del fascio laser ed è composto da due lenti

Il raggio che si ottiene, mostrato in figura 2.4, è praticamente parallelo per tutto l'attraversamento del prisma grazie alla focale elevata che presenta bassa vergenza, il diametro è molto ridotto visto che ci si è messi alla distanza focale. Si ottiene una diffrazione trascurabile per via della legge di Snell², $\theta_i \sim 0$ per gran parte del raggio quindi si ha $\theta_t = \arcsin\left(\frac{n_i}{n_t} \sin \theta_i\right) \approx 0$, come si voleva. Per determinare la posizione della lente rispetto all'asse di rotazione del prisma si sono studiate due possibili alternative.

La prima, grazie a *Zemax*, ci ha permesso di simulare il comportamento, poi per via pratica si è proceduto per tentativi fino ad ottenere il risultato ricercato.

La seconda idea è stata inserire una lente divergente al posto della lente convergente, per ottenere un fascio parallelo, il quale incide il film metallico con lo stesso angolo di incidenza per tutti i raggi. Come si vede dalla figura 2.5, in prima analisi, e trascurando la divergenza del raggio laser, si ottengono raggi paralleli in ingresso e in uscita, in pratica si realizza un beamespander³.

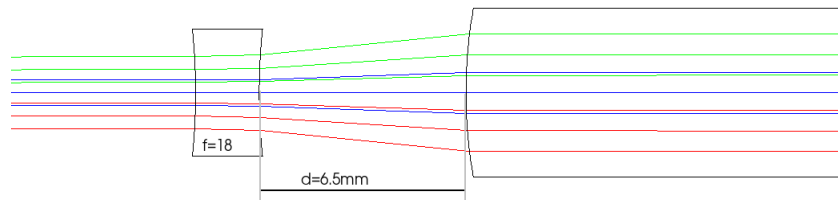


Figura 2.5: lente concava.

Utilizzando la legge del costruttori di lenti si è determinata in prima approssimazione la focale del prisma che è di 19mm, per realizzare il beamExpander si va a posizionare una lente convergente in modo che i fuochi combacino. Visto che il raggio del prisma è di 15mm e la lente ha focale molto bassa dovrebbe essere posta a 6.5mm di distanza, come mostrato in figura 2.5. Questo è stato un problema vista la difficile realizzabilità fisica, l'assenza di una lente con focale così bassa come quella necessaria e del supporto richiesto. La soluzione è stata inserire due lenti in modo da ottenere lo stesso risultato.

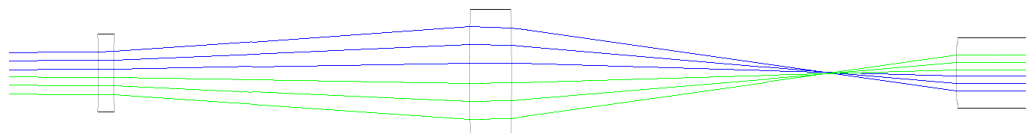


Figura 2.6: raggi paralleli sulla faccia piana del prisma.

² $n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t$.

³beamexpander: espansore di fascio realizzato con due lenti.

Come si vede in figura 2.6 i raggi dentro al prisma sono paralleli tra di loro e quindi incidono il film metallico, al variare dell'angolo durante la misura, tutti allo stesso modo. Così l'effetto dovrebbe essere più marcato e il grafico risultante è con un picco più acuto.

2.2.3 Set-up banco ottico

Il bio-sensore ottico come mostrato in figura 1.1 è stato realizzato in laboratorio sul banco ottico e il risultato ottenuto è illustrato in figura 2.6. Una notevole importanza si è data alla schermatura da altre fonti di luce, questo per non intaccare la misura effettuata dal fotodiode. L'allineamento iniziale è stato nel rendere il laser parallelo al banco ottico, poi si è inserito una o più lenti (come si vede nella figura 2.7 parte centrale) con cui il raggio risultante è andato a colpire il punto ottenuto senza quest'ultime. Lo stesso allineamento è fatto con il prisma semidilindrico e grazie a delle viti μm si è andati a posizionare il raggio laser incidente sull'asse di rotazione del supporto. Si ha tiltato il prisma agendo su delle viti poste sotto al supporto per ovviare al problema di retro-riflessioni dentro alla cavità del laser, le quali portano al formarsi di modi diversi da quello gaussiano (modo zero) che ci interessa.

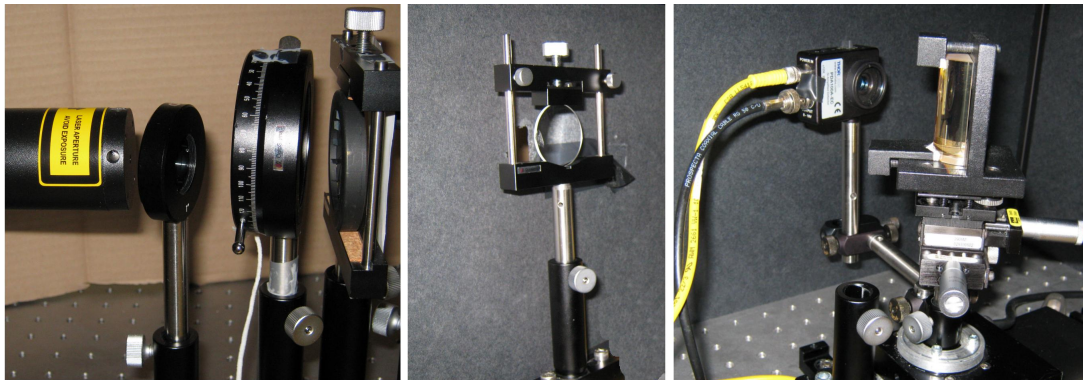


Figura 2.7: Banco ottico, da sinistra verso destra: laser, filtro, polarizzatore, fenditura, lente, fotodiode, prisma.

Il supporto del prisma cilindrico è realizzato in alluminio in modo che sia leggero, poi è stato verniciato di nero opaco per evitare riflessioni indesiderate durante la misura. La forma geometrica permette anche di utilizzare la cella di flusso con un altro vetrino il quale si può accoppiare al prisma tramite del liquido apposito. In figura 2.8 si vede il progetto tridimensionale realizzato con Rhinoceros⁴, invece in figura 2.9 viene mostrato il prototipo realizzato con il prisma montato.

⁴Rhinoceros: programma per il disegno tridimensionale.

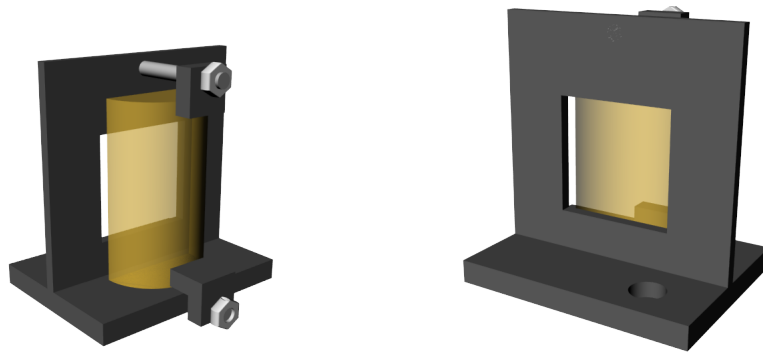


Figura 2.8: supporto 3d.

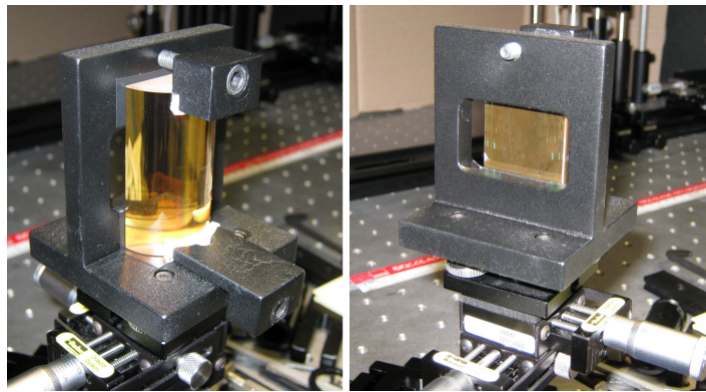


Figura 2.9: supporto realizzato per il prisma cilindrico.

2.3 Analisi dei risultati ottenuti

Con la prima strategia la distanza ottenuta della lente rispetto al prisma grazie alle simulazioni è stata di 240mm, poi sono stati effettuati dei tentativi andando a posizionare la lente ricercando in modo "binario" la posizione che presentasse il minimo più acuto. Dopo alcune misure si è ottenuto il miglior risultato, l'intensità del minimo si presenta al 7% rispetto all'intensità massima, e come si vede in figura 2.10 l'utilizzo di una lente migliora la situazione. La posizione della lente in questo caso differisce da quella ricavata da *Zemax*.

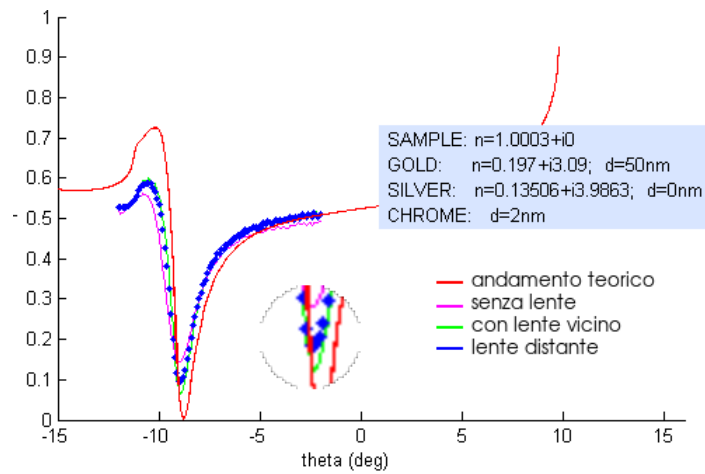


Figura 2.10: risultati con lente e senza

Con la seconda strategia (come si vede dalla figura 2.11) invece, si usa una doppietta di lenti e si ottiene un risultato che è simile a quello ottenuto col primo caso .

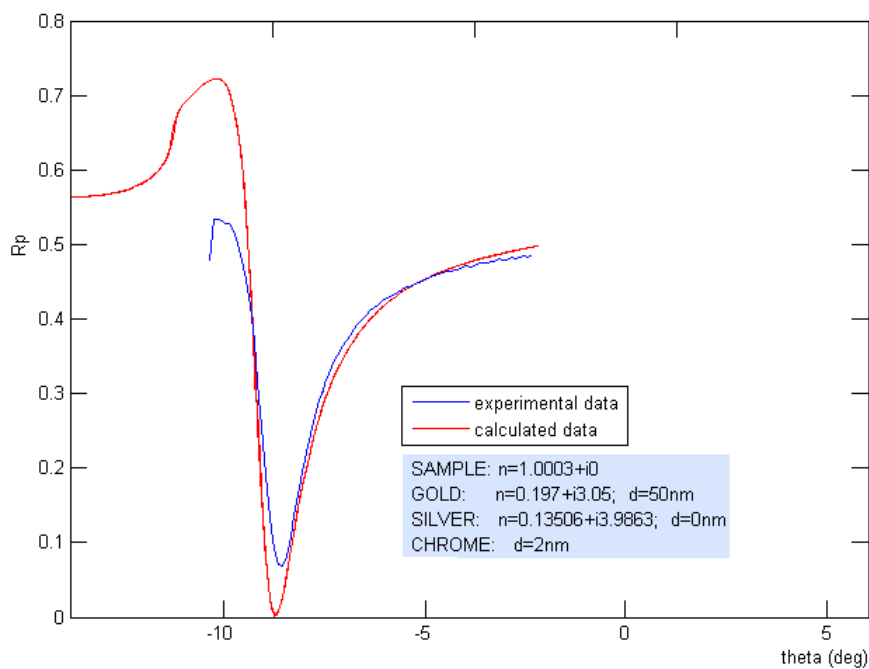


Figura 2.11: risultato della seconda strategia.

2.4 Conclusioni

I risultati ottenuti finora con il prisma cilindrico non sono molto soddisfacenti, basta osservare nel primo capitolo la figura 1.7. Il deposito d'oro e di cromo sono stati

effettuati direttamente sul prisma, e questo è stato limitante visto che non si potevano testare dei vetrini con diverso coating, anche se lo spessore dovrebbe essere comunque intorno ai $50nm$ di oro. Sono state effettuate diverse misure per i singoli casi e i risultati qui proposti sono i migliori che si sono ottenuti. Nel set-up con due lenti si è potuto notare che facendo avvicinare la 2° lente al prisma il più possibile, si ha un'anticipazione del lavoro che verrà presentato nel capitolo 4 (con il set-up statico del sensore).

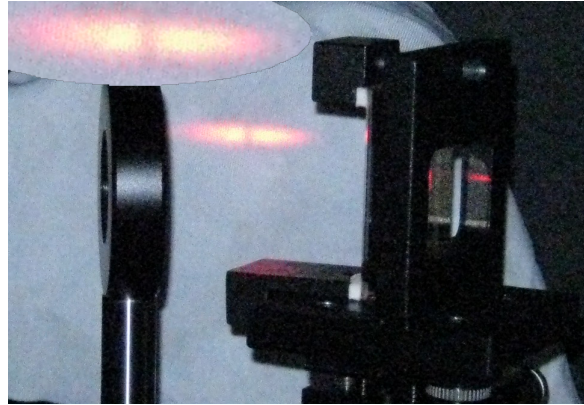


Figura 2.12: si vede il picco di risonanza tra i due lobi.

Capitolo 3

Versione statica

3.1 Motivazioni del set-up statico

Finora abbiamo misurato l'angolo di risonanza facendo ruotare il supporto e il fotodiodo rispetto al laser e utilizzato un programma di acquisizione in *Labview* che per ogni angolo di incidenza del raggio laser sul film metallico memorizza l'intensità dell'onda riflessa. Questo procedimento impiega circa un'ora per effettuare una misura. Per ridurre questo tempo la soluzione è passare ad una configurazione statica in cui il raggio laser incide simultaneamente sullo stesso punto nel film metallico con più angoli di incidenza. In questo modo possiamo fare una foto della riflessione con un sensore ccd visto che è estesa e si può determinare il picco di antirisonanza in un tempo quasi istantaneo come si vede in figura 3.1.

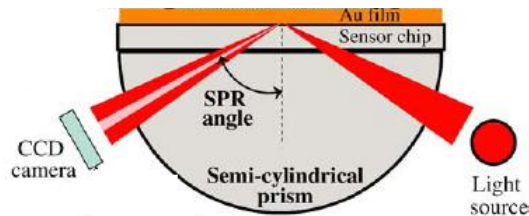


Figura 3.1: set-up statico del sensore.

Come sorgente utilizziamo lo stesso laser della configurazione dinamica e grazie ad un beamexpander ampliamo la larghezza del raggio laser. Con una lente convessa (convergente) focalizziamo il raggio nel film metallico facendolo incidere in modo ortogonale alla superficie del prisma da come si può vedere dalla figura 3.2:

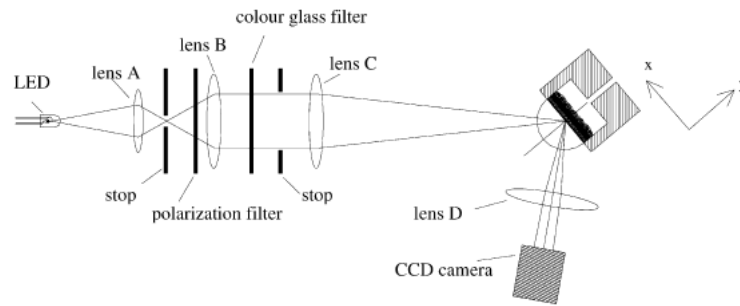
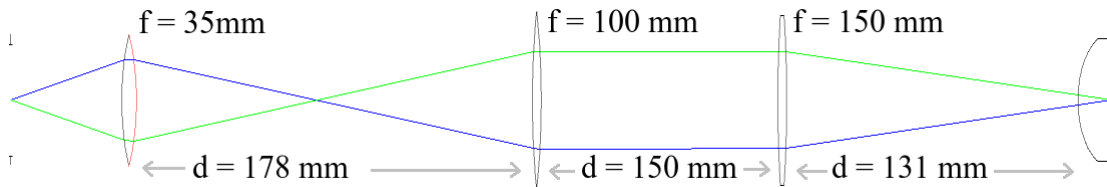


Figura 3.2: set-up ottico della modalità statica.

Per realizzare questa configurazione ottica ci si avvale del programma *Zemax* e grazie a questo siamo riusciti a determinare posizione e focale delle lenti come si vede in figura 3.3.

Figura 3.3: simulazione con *Zemax* delle lenti.

3.2 Set-up banco ottico

Il set-up del banco ottico è stato stravolto notevolmente, si è sostituito fin da subito il fotodiodo con una fotocamera ccd. Come sorgente si è scelto di utilizzare lo stesso laser e come da figura 3.4 viene collimato e polarizzato grazie a delle lenti e ad un polarizzatore. Per acquisire l'immagine basta scattare una foto, poi con *Matlab* si otterrà la curva mostrata in figura 3.6. A questo punto il tempo per misurare dipende solamente dall'analita. La lente posta tra il prisma cilindrico e la fotocamera ccd ha focale di 35mm.

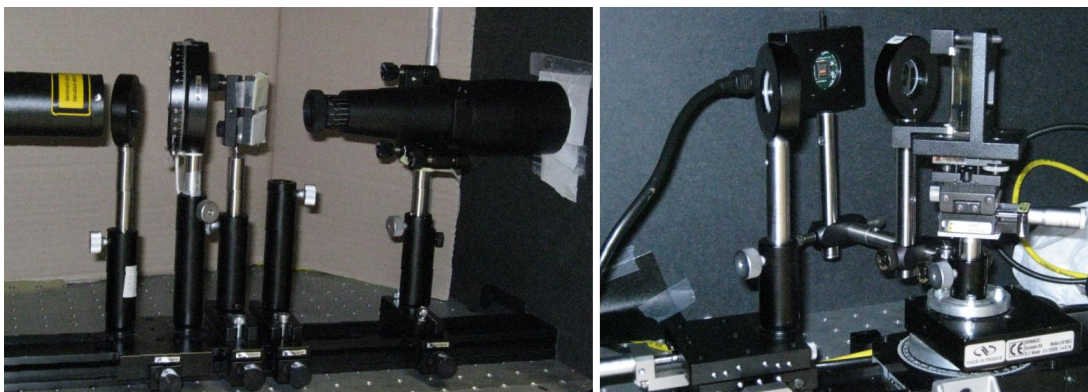


Figura 3.4: ste-up nella versione statica, beamexpander, lenti e fotocamera ccd.

3.3 Analisi risultati e conclusioni

Dalla figura 3.5 si può vedere la foto ottenuta da parte della fotocamera ccd.

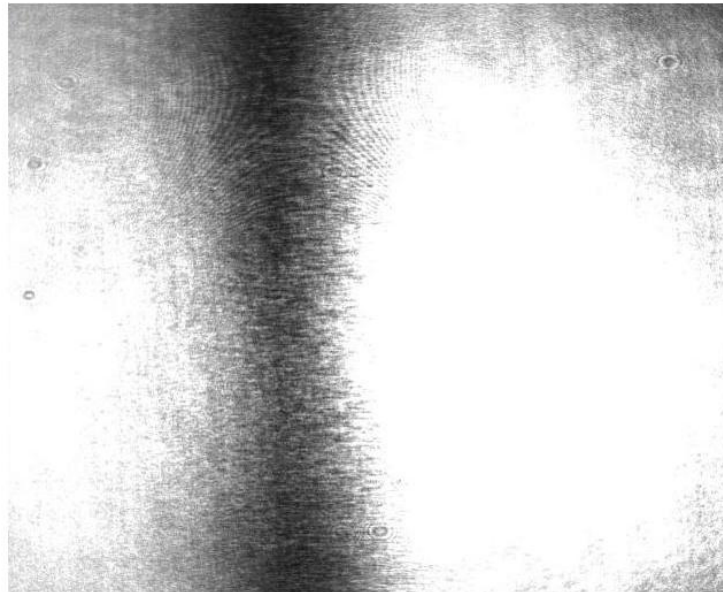


Figura 3.5: foto da parte della fotocamera ccd.

Grazie ad un programma in Matlab (esposto nell'appendice) sono riuscito ad ottenere la media dell'intensità luminosa colonna per colonna, il risultato dell'elaborazione è mostrato in figura 3.6. La curva ottenuta segue l'andamento ottenuto con la configurazione dinamica, come primo risultato è più che soddisfacente.

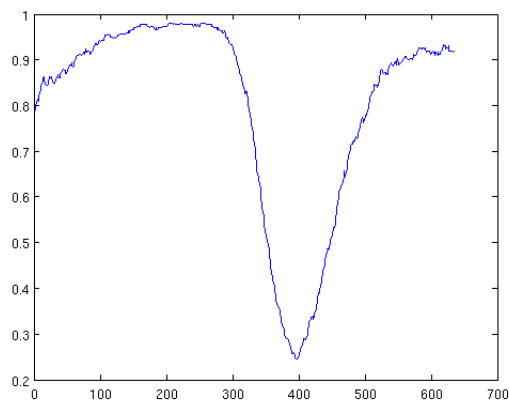


Figura 3.6: elaborazione della foto.

Questo sistema statico riduce notevolmente il tempo di acquisizione, ed elimina le parti meccaniche che ruotano. Questo è un passo in avanti in quanto si ha una riduzione del costo (assenza di motori) e un aumento nella precisione del risultato, infatti si escludono gli errori relativi alla misurazione dell'angolo di incidenza.

Sviluppi futuri

Questo sistema di misura presenta notevoli vantaggi visto che il range di campioni analizzabili è notevolmente elevato. La velocità di risposta è piuttosto elevata nel set-up statico e non servono liquidi né un operatore altamente specializzato per utilizzare il sensore. Dal punto di vista sperimentale si potranno implementare ulteriori accorgimenti. Utilizzando un prisma cilindrico con un raggio di 25mm (al posto degli attuali 15mm), visto che il supporto realizzato lo permette, e composto da un materiale che deve presentare un indice di rifrazione minore/uguale di $n = 1.7000$ (in quanto la sostanza utilizzata per accoppiare il vetrino con il prisma presenta tale indice di rifrazione). Il raggio di curvatura più elevato permette infatti di ridurre gli effetti indesiderati vista la non completa ortogonalità del fascio. Per avere uno spot più elevato si andrà a sostituire la fotocamera ccd con un array di fotodiodi. La sorgente potrà essere sostituita con un led e inserendo un filtro la luce ottenuta avrà la stessa lunghezza d'onda del laser (con $\lambda = 632.8nm$). Visto che il sistema è completamente autonomo l'inserimento di un sensore di temperatura è facilmente realizzabile e poco costoso, questo può fornire un ulteriore dettaglio del campione sotto esame. Si sta lavorando ad un progetto per una rete di sensori wireless per il monitoraggio ambientale di acqua e aria.

Appendice A

Appendice

Codice Matlab del programma nel terzo capitolo, esegue la media sulle colonne della figura.

```
clear all;
close all;
%la figura da utilizzare è di tipo png a 256 colori (scala di grigio)
f = imread('nome_figura.png');

%imshow(f);
g=size(f);
a=zeros(1,g(1,2));
val=0;
ff=0;
for i=1:g(1,2)%scansiona le colonne
    ff=0;
    for j=1:g(1,1)%scansiona le righe
        %riga j, colonna i
        val=int32(f(j,i));
        ff = val+ff;
    end
    a(1,i)=ff/(g(1,2));
end
%ciclo per invertire la matrice:
b=zeros(1,g(1,2));
for i1=1:g(1,2)
    b(1,i1)=a(1,(g(1,2)-i1+1));
end
%stampa risultato
plot(b./255);
```

Ringraziamenti

Questi ultimi 4 anni di studi per me sono stati davvero importanti (...e impegnativi), mi hanno formato come persona e come uomo, colmato delle lacune e dato più sicurezza in me stesso. Ci sarebbero tante persone da ringraziare e spero di non saltare qualcuno, ovviamente colui/colei mi perdonerà. La mia famiglia mi ha aiutato nelle scelte della mia vita e ho ricevuto sempre appoggio finanziario ed emotivo, in particolare dopo tutte le difficoltà che avuto il primo anno. Le frasi che mi sono piaciute di più sono state da parte del babbo: "fai quello che vuoi, non ci sono problemi" e la mamma "tu sai quello che devi fare, non preoccuparti".... grazie. La morosa (Martina) è stata insieme ai coinquilini (Stefano, Federico e Matteo) le persone che hanno subito di più in assoluto la parte più emotiva della mia persona negli ultimi due mesi. Tutti gli altri amici di serate e di calcetto mi hanno aiutato a fare altro e a staccare la spina dopo lo studio, cosa fondamentale ma non posso includere la lunghissima lista (tutti gli invitati alla mia laurea). I nonni mi hanno dato sempre sostegno negli studi data l'importanza di un'istruzione al giorno d'oggi, con la mancia e molti prodotti coltivati in casa, sempre molto apprezzati vista la mia posizione di studente, e soprattutto con gli interessanti racconti di com'era la vita ai loro tempi, che mi ha fatto capire la fortuna che ho avuto.

Da piccolo volevo fare lo scienziato, e grazie al lavoro di tesista ci sono andato molto vicino, è stata una bella esperienza e soprattutto molto istruttiva, e capisci come le cose dai libri, alla simulazione, infine una realizzazione pratica non sempre combaciano. Spero che i prossimi 2 anni di magistrale passino lentamente così da poterne assaporare tutto il gusto e ricavarne nuova conoscenza per maturare ulteriormente.

Bibliografia

- [1] B. Tirapelle, *Studio di uno strumento basato sul principio della surface plasmon resonance per monitoraggio di cinetiche biomolecolari* (2005).
- [2] M. Darin, *Studio di un biosensore basato sulla surface plasmon resonance: principi fisici e sviluppo di un sistema di prova* (2006).
- [3] Vladimir M. Shalaev, Sergey I. Bozhevolnyi, *Nanophotonics with Surface Plasmon - Part II* (2006)
- [4] Jirí Homola, Sinclair S. Yee, Günter Gauglitz, *Surface plasmon resonance sensor: review* (1999)
- [5] Wikipedia, http://it.wikipedia.org/wiki/Risonanza_plasmonica_di_superficie
- [6] P. Elvati, *Preparazione e studio delle proprietà ottiche di dispersione di nanoparticelle d'oro e di complessi di Ni e Cu in matrice polimerica*, Università degli Studi di Pisa, pp.102-105 (2004)