



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PARMA

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

CORSO DI LAUREA IN FISICA

**EFFETTO DELLA SUPERFICIE LIBERA
SULLA FOTOESPANSIONE
DI FILM POLIMERICI ULTRASOTTILI**

RELATORE

Prof. Luigi Cristofolini

CORRELATRICE

Dott. Tatiana Berzina

LAUREANDA

Valentina Chiesi

ANNO ACCADEMICO 2005-2006

INDICE

INTRODUZIONE	1
1 ELLISSOMETRIA	2
1.1 CONSIDERAZIONI GENERALI	2
1.2 LUCE POLARIZZATA E MATRICI DI JONES	3
1.3 EQUAZIONE BASE DELL' ELLISSOMETRIA	5
1.4 SCHEMATIZZAZIONE DELL' ELLISSOMETRO E CONFIGURAZIONE "PCSA".....	6
1.5 ELLISSOMETRIA APPLICATA A FILM SOTTILI.....	10
1.6 RUGOSITA'	11
1.7 COME PROCEDERE PER L' ACQUISIZIONE DI UNA MISURA ELLISSOMETRICA	12
1.8 INVERSIONE DEI DATI	15
1.9 UN ESEMPIO DI MISURA: OSSIDAZIONE DEL SILICIO	17
2 POLIMERI E FILM DI LANGMUIR-BLODGETT	20
2.1 PA4 E CATENE AZOBENZENICHE	20
2.2 PMMA	22
2.3 METODO DI PREPARAZIONE DI MULTISTRATI DI LANGMUIR.....	23
2.4 MORFOLOGIA DI UN FILM IN FUNZIONE DELLA PRESSIONE DI DEPOSIZIONE	27
2.5 SUBSTRATO	30
2.6 PROPRIETA' DEI FILM MOLECOLARI: ESPANSIONE TERMICA	31
2.7 PROPRIETA' DEI FILM MOLECOLARI: ESPANSIONE FOTOINDOTTA	32
2.8 CONCETTO DI SUPERFICIE LIBERA	33

3	ISOMERIZZAZIONE E DEWETTING	34
3.1	CONDIZIONI SPERIMENTALI	34
3.2	FOTOESPANSIONE DEL PA4	36
3.3	IL PMMA PUO' ESSERE USATO PER UN RIVESTIMENTO INERTE?	38
3.4	CAMPIONI DEPOSITATI SU SILICIO CON OSSIDO NATIVO	39
3.5	CAMPIONI DEPOSITATI SU SILICIO SILANIZZATO	42
3.6	DEWETTING	45
4	CONCLUSIONI.....	49
	BIBLIOGRAFIA	51

INTRODUZIONE

La tecnica ellissometrica è una tecnica ottica per la caratterizzazione ed osservazione di fenomeni tra interfacce o film tra due mezzi. È basata sullo studio della variazione di polarizzazione della luce, che avviene quando un raggio di luce polarizzata è riflesso o trasmesso dall'interfaccia o dal film.

Tale tecnica è importante per due motivi:

- (1) il suo carattere non perturbativo
- (2) la sua alta sensibilità ad effetti di interfaccia, come, ad esempio, la formazione di uno strato distribuito di atomi o molecole.

La grande diversità di situazioni in natura e di sistemi creati dall'uomo, in cui interfacce e film svolgono un ruolo importante, ha permesso all'ellissometria un ampio spettro di applicazioni: fisica, chimica, scienze dei materiali, biologia, ottica, elettronica, meccanica, metallurgia, ingegneria biomedica.

Nel primo capitolo si darà una breve spiegazione della tecnica ellissometrica, cercando di dare una visuale completa ma sintetica della tecnica, cercando di inquadrarla nel formalismo delle matrici di Jones, di come acquisire una misura ed infine di come interpretare i risultati.

Si darà, inoltre un esempio di misura da noi realizzata, su di un sistema standard conosciuto: la riformazione dell'ossido su di un wafer di silicio disossidato.

In particolare in questo lavoro abbiamo concentrato la nostra attenzione su film polimerici azobenzenici fotosensibili.

Tali sistemi sono uno dei campi di grande interesse della fisica dei materiali, il loro comportamento non è completamente inquadrato ed è tuttora oggetto di studio.

Nel secondo capitolo si darà una descrizione della tecnica di deposizione di tali film polimerici e delle loro caratteristiche chimico-fisiche, facendo riferimento ad articoli e studi di recente pubblicazione. Inoltre ci sarà un esempio di misura ellissometrica su di un film all'interfaccia aria acqua.

Nel terzo capitolo riporteremo i risultati dello studio da noi realizzato, con la tecnica ellissometrica sulla fotoespansione, sotto radiazione UV di tali film polimerici.

Il nostro scopo è cercare di capire in che modo la superficie libera condiziona questo fenomeno.

Infine abbiamo concentrato la nostra attenzione sul fenomeno del *dewetting* fotoindotto, che abbiamo studiato in modo indiretto attraverso l'ellissometria.

1 ELLISSOMETRIA

1.1 CONSIDERAZIONI GENERALI

L'ellissometria può essere definita come la misura dello stato di polarizzazione di un vettore d'onda, nel nostro caso di un raggio di luce. Tale misura fornisce informazioni sul sistema ottico investigato, che modifica lo stato di polarizzazione del raggio.

Lo stato di polarizzazione può essere modificato attraverso i seguenti processi:

- a) Riflessione: il raggio luminoso è riflesso all'interfaccia tra due mezzi otticamente diversi. Il cambiamento è brusco ed è dovuto alla differenza dei coefficienti di Fresnel di riflessione per le polarizzazioni lineari parallele e perpendicolari al piano di incidenza.
- b) Rifrazione: il raggio è rifratto all'interfaccia tra due mezzi otticamente diversi, anche in questo caso, il cambiamento è brusco ed è dovuto alla differenza dei coefficienti di Fresnel di trasmissione.
- c) Trasmissione: il raggio varia con continuità attraverso il mezzo, a causa della sua anisotropia ottica.

Da questi tre diversi fenomeni si distinguono due tipologie di Ellissometria:

- Ellissometria di Riflessione o di Superficie
- Ellissometria di Trasmissione

Quella utilizzata in questo lavoro è l'ellissometria di riflessione.

Usualmente, tale tecnica è impiegata per studiare superfici o film sottili. Ha il pregio di fornire, come verrà ampiamente discusso, risultati con precisione altissima, pur essendo uno strumento un po' "cieco". Infatti il raggio luminoso che investe il sistema ottico, illumina un'area di alcuni millimetri e restituisce come valore una media su tale area. Non evidenzia le disomogeneità laterali sulla superficie del campione, ma ne fa una media.

L'ellissometria fornisce due parametri, corrispondenti ai valori degli assi dell'ellissoide di polarizzazione, da cui si ricavano spessore e costanti ottiche del materiale analizzato.

1.2 LUCE POLARIZZATA E MATRICI DI JONES

Ricordiamo brevemente che per tutti i tipi di onde, la polarizzazione si riferisce al comportamento nel tempo di uno dei vettori dei campi associati, osservato in un dato punto dello spazio.

Il campo elettrico \vec{E} è scelto per definire lo stato di polarizzazione della luce, poiché quando quest'ultima interagisce con la materia, esso esercita una forza di maggiore intensità sugli elettroni rispetto a quella del campo magnetico.

Ci sono tre diversi stati di polarizzazione e sono classificati in base alla traiettoria percorsa dal campo elettrico in un periodo. La più generale è ellittica, quella lineare e circolare ne sono due casi particolari.

Per averne una completa descrizione, si deve conoscere l'orientazione nello spazio del piano di polarizzazione dell'ellissi, l'orientazione dell'ellissi nel piano, la sua area e la fase temporale assoluta. L'orientazione del piano nello spazio può esser data dalla normale, che in un riferimento cartesiano, è rappresentata dai coseni direttori. La posizione dell'ellissi all'interno del piano è determinata da:

- Azimuth ϑ che è l'angolo tra l'asse maggiore dell'ellisse e la direzione positiva dell'asse x, quelli osservabili fisicamente sono $-\pi/2 \leq \vartheta \leq \pi/2$
- Ellitticità $e = \frac{b}{a}$ ove b lunghezza asse minimo, a lunghezza asse maggiore ($e = \pm 1$ polarizzazione circolare, $e = 0$ polarizzazione lineare)
- Orientazione dell'ellissi determina il senso di percorrenza nel quale è descritta, può essere left o right handed. Si include questo parametro nel segno dell'ellitticità.
- Ampiezza $A = \sqrt{a^2 + b^2}$ e fase assoluta. Quest'ultima è l'angolo tra la posizione iniziale del campo elettrico al tempo $t = 0$ e l'asse maggiore dell'ellisse.

Ogni stato di polarizzazione può essere descritto come la sovrapposizione di due onde polarizzate linearmente in un conveniente sistema di coordinate.

Gli esperimenti di riflessione ottica sono usualmente descritti in un sistema, dato dal piano di incidenza, definito dalla direzione di propagazione e dalla normale alla superficie. La luce polarizzata linearmente con il vettore di campo elettrico \hat{p} parallelo al piano di incidenza, rimane polarizzata linearmente dopo la riflessione su un sistema uniassico isotropo, e lo stesso accade anche quando il vettore \hat{s} del campo è perpendicolare (vedi figura 1.1).

Con queste coordinate, un generico stato del vettore campo elettrico, può essere rappresentato in questo modo:

$$\vec{E}_p(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} |E_p| \cos(\omega t - kz + \delta_p) \\ |E_s| \cos(\omega t - kz + \delta_s) \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

ove $|E_p|$ e $|E_s|$ sono le ampiezze lungo la direzione parallela e perpendicolare, δ_p e δ_s le fasi, $k = 2\pi/\lambda$ è il vettore d'onda e $\omega = 2\pi\nu$ ove ν è la frequenza, \hat{z} la direzione di propagazione.

Più avanti, vedremo che la sorgente di raggio luminoso utilizzata, è un laser, che fornisce perciò luce monocromatica e proprio per questo motivo, si può utilizzare questo tipo di rappresentazione per la polarizzazione. In generale, se la luce fosse quasi monocromatica, o non monocromatica, il discorso sarebbe un po' più complicato. Poiché per un'onda monocromatica, le componenti del campo oscillano sinusoidalmente con il tempo alla stessa frequenza, l'informazione temporale può essere soppressa e, per questo motivo, la rappresentazione completa dello stato di polarizzazione, può essere univocamente data dal vettore di Jones:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} |E_p| e^{i\delta_p} \\ |E_s| e^{i\delta_s} \end{pmatrix}. \quad (1.2)$$

Grazie a questo modo sintetico si possono rappresentare:

- ◇ Polarizzazione lineare se $\delta_p - \delta_s = 0$ o $\delta_p - \delta_s = \pi$
- ◇ Polarizzazione ellittica se $\delta_p \neq \delta_s$ e $|E_p| \neq |E_s|$
- ◇ Polarizzazione circolare se $\delta_p - \delta_s = \pi/2$ e $|E_p| = |E_s|$

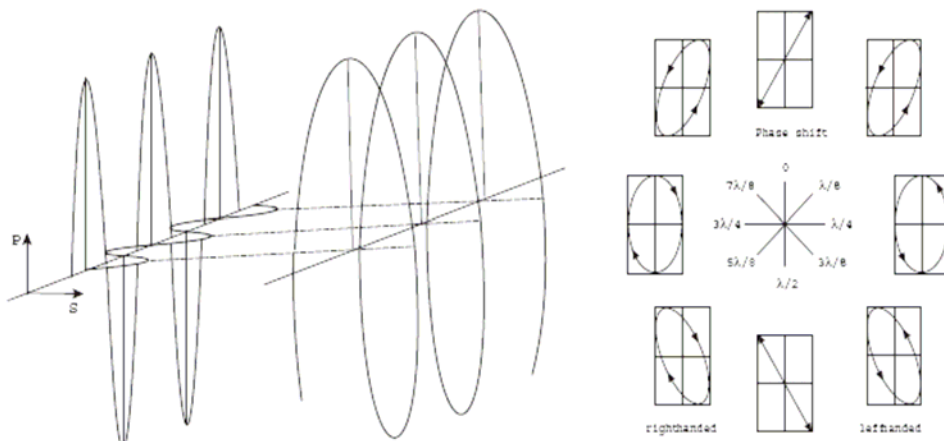


Figura 1.1 Rappresentazione di Jones di un qualsiasi stato di polarizzazione della luce come sovrapposizione di due componenti ortogonali polarizzate linearmente

Se lo stato di polarizzazione è modificato da una componente ottica J, il raggio può essere descritto grazie all'uso matriciale, sostituendo a tale elemento una matrice 2x2:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}^{Ja} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix}^J \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}^e = T^J \vec{E}^{Je} \quad (1.3)$$

Il membro a sinistra è il raggio trasmesso, la matrice 2x2 a destra la componente e l'altra matrice a destra è il raggio incidente (il pedice e indica il raggio incidente sull'elemento, a quello trasmesso).

1.3 EQUAZIONE BASE DELL'ELLISSOMETRIA

Un tipico esperimento di ellissometria, consiste nel fare incidere un raggio di luce di polarizzazione nota su di un campione ed analizzare il nuovo stato di polarizzazione.

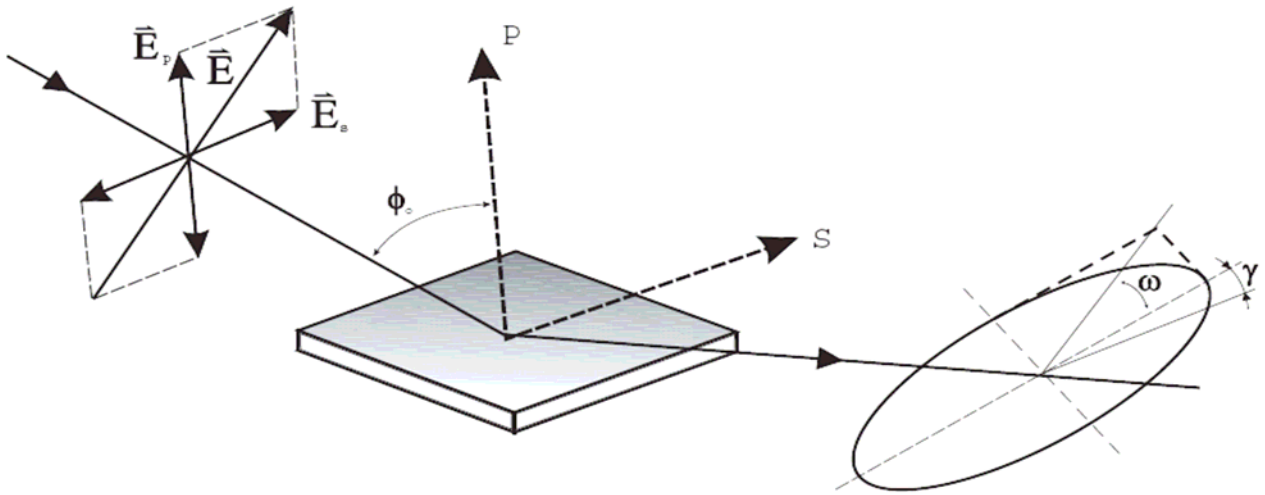


Figura 1.2 Esperimento di ellissometria riflessiva

Gli stati di polarizzazione del raggio incidente e del raggio riflesso possono quindi essere descritti:

$$\vec{E}_{inc}(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} |E_p^e| e^{i\delta_p^e} \\ |E_s^e| e^{i\delta_s^e} \end{pmatrix} \quad \vec{E}_{rifl}(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} |E_p^r| e^{i\delta_p^r} \\ |E_s^r| e^{i\delta_s^r} \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

I due parametri che vengono forniti dall'ellissometria sono Ψ e Δ e descrivono il cambiamento di ampiezza e di fase tra raggio incidente e riflesso

$$\Delta = (\delta_p^r - \delta_s^r) - (\delta_p^e - \delta_s^e) \quad (1.4)$$

$$\tan \Psi = \frac{\left| \frac{E_p^r}{E_p^e} \right|}{\left| \frac{E_s^r}{E_s^e} \right|}$$

Si può notare che il rapporto tra le ampiezze, è indicato come tangente di un angolo ed, in quanto tale, può assumere qualsiasi valore. Per esperimenti di riflessione si possono introdurre due coefficienti complessi di riflessione R_p ed R_s

$$R_p = \frac{|E_p^r|}{|E_p^e|} e^{i(\delta_p^r - \delta_p^e)} \quad R_s = \frac{|E_s^r|}{|E_s^e|} e^{i(\delta_s^r - \delta_s^e)} \quad (1.5)$$

Da questa nuova e molto semplice notazione, si può ricavare *l'equazione base dell'ellissometria*

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (1.6)$$

L'importanza di tale equazione è palese, perché collega i parametri ellissometrici misurati, con le proprietà ottiche del campione analizzato.

1.4 SCHEMATIZZAZIONE DELL' ELLISSOMETRO E CONFIGURAZIONE "PCSA"

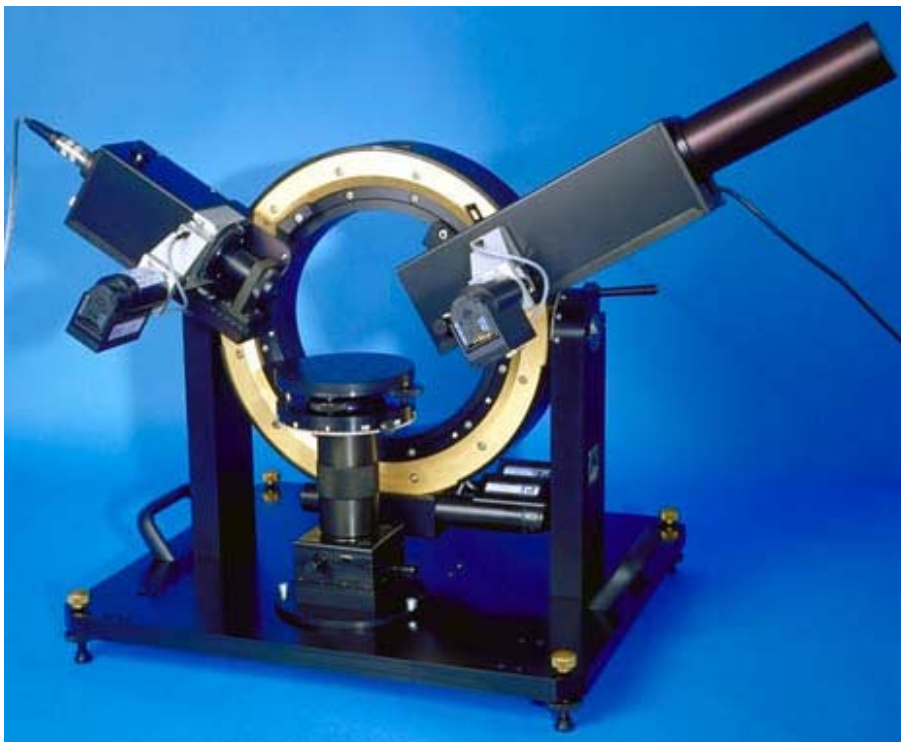


Figura 1.3 Ellissometro

Come si può vedere in “figura 1.3”, l’ellissometro è uno strumento ottico formato da due bracci, che giacciono in unico piano, detti telescopi. L’angolo tra i due è letto su un goniometro. La precisione nel posizionare i due bracci è inferiore a 0.1°C. Sull’asse centrale dello strumento, che corrisponde all’asse del goniometro, viene posizionato il campione. La sorgente luminosa è costituita, nel nostro caso, da un laser *HeNe* ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), che fornisce luce monocromatica, polarizzata linearmente. Sui due telescopi sono montate le componenti ottiche.

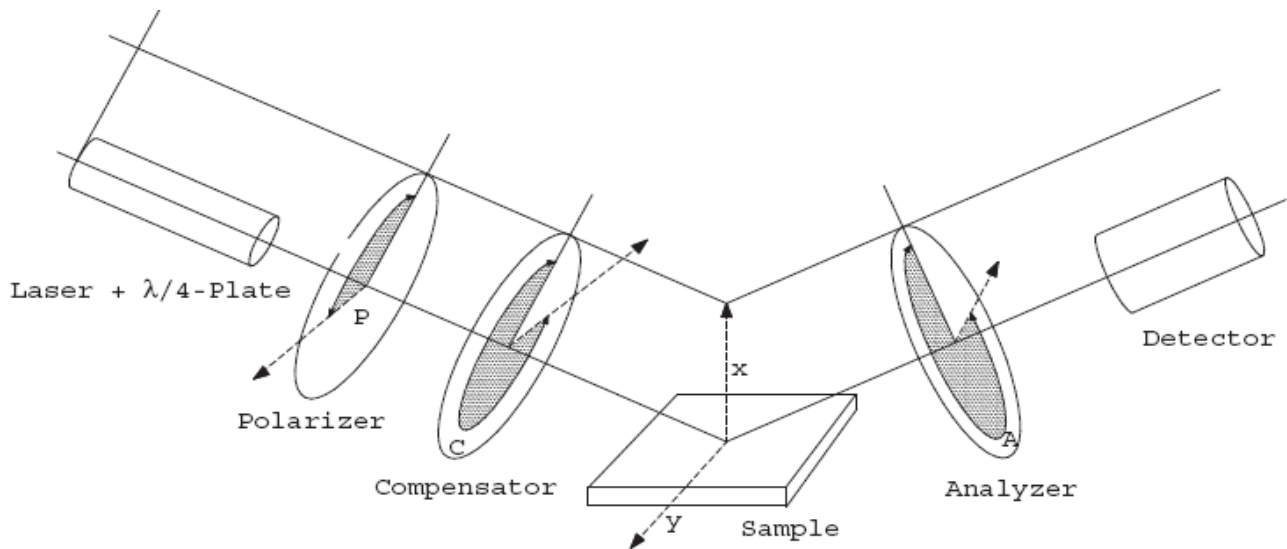


Figura 1.4 Schema dell’ellissometro in configurazione PCSA

In dettaglio tali componenti sono la sorgente di luce, la lamina $\lambda/4$, il polarizzatore P, il compensatore C, il campione S, l’analizzatore A ed il detector.

Subito dopo il laser si trova una lamina $\lambda/4$, che trasforma la luce polarizzata linearmente, in luce con polarizzazione circolare. Grazie a questa, l’intensità del raggio, dopo il polarizzatore, non dipende dalla posizione angolare di quest’ultimo elemento.

Il polarizzatore è un prisma Glan Thompson CaCO_3 con indice di estinzione 10^{-8} , montato su di una piccola piattaforma ruotante attorno al proprio asse, la cui posizione è indipendentemente misurata tramite un sensore di Hall. Se la polarizzazione è lineare e l’asse è perpendicolare all’angolo di polarizzazione, non viene trasmesso quasi nulla, grazie all’alto rapporto di estinzione.

Il compensatore è una lamina $\lambda/4$, montata su di un supporto rotante manualmente, con una risoluzione di 0.01 grado. La precisione di tale lamina garantisce un ritardo di fase $\lambda/4 \pm 0.002\lambda$. E’ un elemento anisotropo, costituito da due assi: veloce e lento. L’onda incidente viene scomposta lungo le direzioni di tali assi, la componente allineata lungo quello veloce, viene trasmessa più velocemente rispetto a quella lungo l’asse lento. Due componenti in fase, passando attraverso il

compensatore, risultano fuori fase di $\frac{\pi}{2}$. Per esempio da una polarizzazione lineare orientata a 45° rispetto agli assi, ne risulta una circolare. In generale la polarizzazione, dopo questa componente ottica, diviene ellittica e, in tale configurazione, incontra il campione, che la riflette e la assorbe, mutandone lo stato.

L'analizzatore ha la stessa funzione del polarizzatore ed è anche esso montato su di una piattaforma rotante, controllata da un motore.

Entrambi gli assi del polarizzatore ed analizzatore sono misurati con una accuratezza massima 10^{-3} e riproducibilità misurata di 0.002° .

Infine si trova il detector, questo è un diodo a quattro quadranti, il cui scopo è acquisire il segnale, inviarlo ad una scheda analogico-digitale ed infine ad un pc interfacciato, grazie al programma di acquisizione: "Multi".

Diamo ora una descrizione dettagliata con l'uso delle matrici di Jones.

Componenti	Sistema di coordinate	Matrici di Jones
Polarizzatore	t_p = asse di trasmissione e_p = asse di estinzione	$T^P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$
Compensatore	S_c = asse lento L_c = asse veloce	$T^C = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \rho_c \end{pmatrix}$
Campione	p s	$T^S = \begin{pmatrix} R_p & 0 \\ 0 & R_s \end{pmatrix}$
Analizzatore	t_A e_A	$T^A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$

Ove $\rho_c = t_c e^{i\delta_c} = \frac{|E_S^{C_a}|}{|E_L^{C_a}|} e^{i(\delta_S - \delta_L)}$, indicando con apice e il raggio prima dell'elemento e con a il

raggio dopo δ_c sfasamento tra le due componenti lungo i due assi S ed L e t_c rapporto tra l'intensità delle due; e dove R_p ed R_s sono i coefficienti di riflessione per la luce p ed s rispettivamente (vedi formula (1.5)).

La posizione degli elementi, all'interno dell'ellissometro, è definita dagli angoli che formano rispetto al piano di incidenza (P, C, A). Come evidenziato nella tabella, ogni elemento è definito dalla

matrice di Jones, nel proprio sistema di coordinate. Quindi la luce nel passare da una componente alla successiva, si deve introdurre una matrice che introduce un cambio di sistema di riferimento.

$$\vec{E}_{xy}^{J+1,e} = R(\alpha)\vec{E}_{xy}^{J,a} \quad \text{con} \quad R(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

Da questa notazione matriciale, ne consegue che il vettore \vec{E} che giunge al detector sarà:

$$\vec{E}_{e_{t_A}^{A,a}} = T^A R(A) T^S R(-C) T^C R(C-P) \vec{E}_{e_{t_P}^{P,a}}$$

Il prodotto tra le matrici risulta

$$\vec{E}_{e_{t_A}^{A,a}} = \begin{pmatrix} E_{t_A}^{A,a} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Gamma E_{t_P}^{P,a} \{\Omega_1 + \Omega_2\} \quad (1.9)$$

$$\Omega_1 = R_p \cos A [\cos C \cos(C-P) - \rho_C \sin C \sin(C-P)]$$

$$\Omega_2 = R_s \sin A [\sin C \cos(C-P) + \rho_C \cos C \sin(C-P)]$$

Γ rappresenta l'attenuazione dell'intensità del raggio.

L'intensità al detector è proporzionale a

$$I \propto \left| \vec{E}_{e_{t_A}^{A,a}} \right|^2 \quad (1.10)$$

La tecnica d'*ellissometria d'estinzione* consiste quindi, nel porre gli elementi ottici in una configurazione di angoli rispetto al piano di incidenza, tale che l'intensità luminosa, giunta al detector, sia minima.

Si fa ruotare il braccio su cui è posta la sorgente di luce, posizionandolo in modo che il raggio incidente formi un angolo prossimo (di solito alcuni gradi attorno) all'angolo di Brewster, tipico del materiale sotto analisi, in modo da avere massima intensità di segnale riflesso. Tale angolo di incidenza è quello per cui si ha $\tan(\theta_i + \theta_r) = \infty$ essendo θ_r l'angolo di rifrazione rispetto al corrispondente θ_i . Affinché ciò sia verificato deve essere $\theta_i + \theta_r = \pi/2$ si ha, noto che

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_r} = \frac{\sin \theta_i}{\cos \theta_i} = \tan \theta_i, \quad \text{dunque} \quad \theta_i = \arctan \frac{n_2}{n_1} \quad \text{ove } n_1 \text{ è l'indice di rifrazione}$$

dell'aria ed n_2 quello del campione. Quindi se la luce incide sul campione con un angolo uguale a quello di Brewster, l'onda riflessa è polarizzata linearmente, con vettore elettrico ortogonale al piano di incidenza.

Determinato l'angolo di incidenza, posizioniamo in modo opportuno l'analizzatore ed il polarizzatore, in modo da estinguere il fascio, ottenendo così intensità minima al detector.

$I = 0$ equivale a dire $\{\Omega_1 + \Omega_2\} = 0$ dunque

$$\frac{R_p}{R_s} = -\tan A \frac{[\tan C + \rho_c \tan(C - P)]}{[1 - \rho_c \tan C \tan(C - P)]} \quad (1.11)$$

Come già specificato, nel nostro strumento, il compensatore è una lamina $\lambda/4$, con un ricoprimento antiriflettente da entrambi i lati. Il rapporto di trasmissione tra asse veloce ed asse lento è $t_c = 1$ ed il ritardo di fase è $\delta_c = \pi/2$ per cui risulta $\rho_c = -i$. Essendo $C = -45^\circ$ (in generale potrebbe anche essere $+45^\circ$) risulta

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} = \tan A_0 \exp \left[i \left(2P_0 + \frac{\pi}{2} \right) \right] \quad (1.12)$$

Così si ottiene un collegamento tra parametri ellissometrici e angoli di polarizzatore P_0 , ed analizzatore A_0 , nella condizione di intensità luminosa nulla. Trovata tale configurazione, ne esistono altre facilmente ricavabili, studiando la periodicità delle formule (1.13) e (1.12); una di queste sarà $(\tilde{P}_0, \tilde{A}_0) = (P_0 + 90^\circ, 180^\circ - A_0)$.

Infine, si ottengono semplici relazioni tra parametri ellissometrici ed angoli

$$\Psi = |A_0| \quad \Delta = 2P_0 \pm 90^\circ \quad (1.13)$$

1.5 ELLISSOMETRIA APPLICATA A FILM SOTTILI

Si definisce film sottile uno strato di materia di pochi nm di spessore. La tecnica ellissometrica, in questo caso, è molto utile per la sua elevata precisione. Tale strato deve essere posto su un substrato, le cui caratteristiche ottiche siano abbondantemente conosciute. Il monostrato, dato il suo ridotto spessore, non attenua il raggio, ma lo sfasa, perciò Ψ rimane sostanzialmente costante, e ciò che cambia è unicamente Δ . Nel caso più semplice, un singolo film con indice di rifrazione $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$, è posto tra due mezzi: il substrato con indice di rifrazione $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$ e l'aria con indice $n_0 = \sqrt{\varepsilon_0}$. Tali strati, rispetto al film, sono approssimabili come semi-infiniti. Ad un determinato angolo di incidenza φ , che si imposta in base al substrato, si ha che:

$$\Delta = \arctan \frac{\operatorname{Im} \left(\frac{R_p}{R_s} \right)}{\operatorname{Re} \left(\frac{R_p}{R_s} \right)} \quad (1.14)$$

$$\text{Con} \quad R_p = |R_p| \cdot e^{i\delta_{r,p}} = \frac{R_{0,1,p} + R_{1,2,p} e^{-2i\beta}}{1 + R_{0,1,p} R_{1,2,p} e^{-2i\beta}} \quad R_s = |R_s| \cdot e^{i\delta_{r,s}} = \frac{R_{0,1,s} + R_{1,2,s} e^{-2i\beta}}{1 + R_{0,1,s} R_{1,2,s} e^{-2i\beta}}$$

Dove $R_{0,1,p}$, $R_{1,2,p}$, $R_{0,1,s}$ e $R_{1,2,s}$ descrivono la riflessione al passaggio tra un mezzo e quello successivo per le componenti \hat{p} ed \hat{s} del raggio e sono dati dalle leggi di Fresnel.

$\beta = 2\pi \frac{h}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi}$ (h =spessore e λ =lunghezza d'onda della luce incidente) tiene conto del fattore di sfasamento dovuto al singolo passaggio del raggio attraverso il film.

Essendo $h \ll \lambda$ si può espandere in serie Δ che diventa dunque

$$\Delta \approx \frac{4\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \pi \cos \varphi \cdot \sin^2 \varphi}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_2)((\varepsilon_0 + \varepsilon_2) \cdot \cos^2 \varphi - \varepsilon_0)} \cdot \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)}{\varepsilon_1} \cdot \frac{h}{\lambda} \quad (1.15)$$

Grazie a questa equazione, si può quindi capire come si possono ricavare informazioni sul campione, grazie al parametro ellissometrico Δ .

1.6 RUGOSITA'

Le superfici incontrano sempre un certo grado di rugosità, che si manifesta con differenza di quota fra i vari punti. La quota, a cui si trovano i vari punti, può essere considerata in generale diversa per ciascuno di essi. Si assume il valor medio di tale distribuzione come quota della superficie e la deviazione standard come rugosità. In campioni formati da più strati successivi, quindi, si può considerare la rugosità, sia sulla superficie esterna, che fra le varie interfacce.

Vi sono schemi che ben rappresentano ciò che può accadere in un multistrato:

- *Rugosità ad interfaccia identica:* si suppone che il profilo del primo strato si riproduca inalterato in tutti gli strati successivi.
- *Rugosità crescente:* la rugosità aumenta dal substrato verso la superficie esterna. Ad esempio, su di un substrato, con una propria rugosità intrinseca, si adagia un secondo strato della stessa composizione. Perciò, all'irregolarità dello strato, si somma quello dello strato irregolare precedente.
- *Replicazione parziale ed assenza di rugosità intrinseca:* porta ad una diminuzione di rugosità verso la superficie libera, partendo da uno strato rugoso e replicandolo non identicamente. Per esempio, nel caso di deposizione di strati lisci e rigidi, su substrato

rugoso, ad ogni deposizione, diminuisce la rugosità, perché si fa sempre meno sentire il substrato e la superficie risulta sempre più liscia.

- *Assenza di replicazione*: il profilo di ogni strato è indipendente.

La lunghezza d'onda della luce è molto maggiore, rispetto alla scala spaziale su cui si manifesta la rugosità, perciò l'unica manifestazione che possiamo avere è indiretta, dovuta ad un cambiamento macroscopico della densità del film, a causa di una variazione della rugosità.

1.7 COME PROCEDERE PER L'ACQUISIZIONE DI UNA MISURA ELLISSOMETRICA

Prima di iniziare una misura, si devono allineare il raggio incidente ed il raggio riflesso, ovvero allineare i due telescopi in modo che siano tra loro perpendicolari ed intersechino l'asse centrale dell'ellissometro. Inoltre grazie ad un comando (hallsensor), tramite computer, posizioniamo a valori noti gli angoli dell'analizzatore e del polarizzatore.

Per determinare la graduazione dei bracci rispetto al goniometro, su cui si misura l'angolo di incidenza (figura 1.3), facciamo ruotare il telescopio su cui è posizionata la sorgente, in modo che risulti circa perpendicolare al piano. Posizioniamo sotto al raggio una bacinella di acqua e ruotiamo opportunamente il braccio finché il raggio riflesso coincide esattamente con quello incidente. Determiniamo in questo modo i 90° . Per determinare lo zero, ruotiamo entrambi i bracci in modo che siano all'incirca paralleli al piano, sostituiamo il detector con un "tubo" con sopra una crociera e ruotiamo i bracci finché il raggio non arriva esattamente al centro di tale crociera. Tale configurazione coincide con l'angolo zero del goniometro.

Posizioniamo il campione che vogliamo analizzare, su un portacampione, che è una piattaforma, regolabile in altezza, con movimenti traslazionali e adattandone l'inclinazione, posta al centro dell'asse dell'ellissometro. Determiniamo l'angolo di incidenza della luce sul campione, come precedentemente spiegato. Impostiamo tale angolo, ruotando entrambi i telescopi di φ , rispetto allo zero del goniometro.

Sostituiamo il diodo con il cannocchiale con crociera, utilizzato per determinare lo zero, regoliamo il portacampione in altezza e cambiamo la pendenza del piano, in modo che il raggio sia esattamente al centro della crociera.

Rimettiamo il detector e affiniamo l'allineamento. Il computer è interfacciato grazie al programma di acquisizione, che permette di visualizzare ciò che il diodo riceve. Visualizza un cerchio fisso,

che corrisponde all'immagine centrata e un cerchio che corrisponde al segnale rilevato. Il campione è allineato quando il segnale rilevato è al centro del diodo. A questo punto dobbiamo variare, in modo fine, l'orientazione del piano del portacampione, cosicché i due cerchi corrispondano.

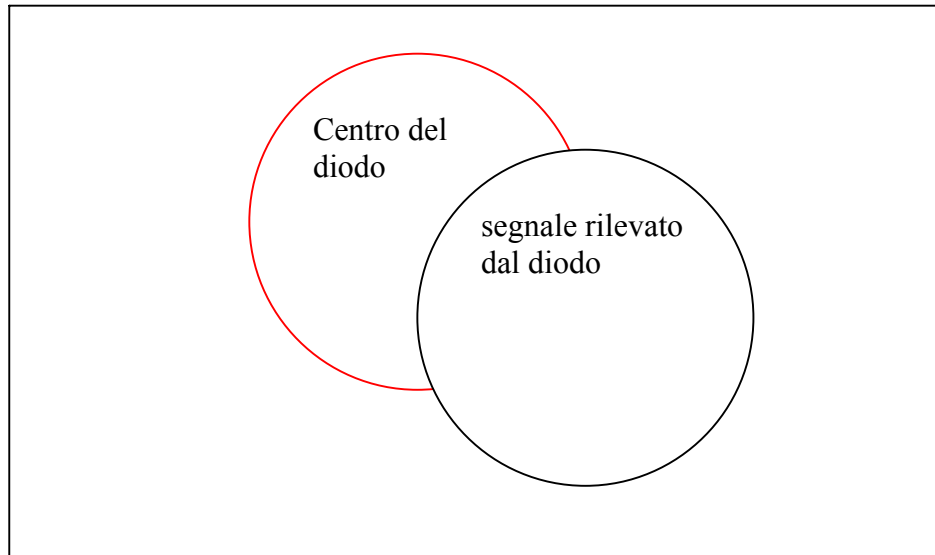


Figura 1.5 Schema di un'immagine di Multi per l'allineamento del campione.

Ciò che variamo durante una misura è l'angolo del polarizzatore e quello dell'analizzatore. Sostanzialmente, facciamo ruotare polarizzatore ed analizzatore intorno alla configurazione di ellissometria d'estinzione.

In una generica configurazione dalle formule (1.9) e (1.10) otteniamo che

$$I \propto |\vec{E}^{P,a}|^2 \left\{ \sin^2(A - A_0) - \sin 2A \sin 2A_0 \sin^2(P - P_0) \right\} \quad (1.16)$$

Ove (A_0, P_0) denota lo stato di minima intensità.

Dalla formula precedente, possiamo notare che l'intensità è simmetrica rispetto allo stato di minimo del polarizzatore, indipendentemente dalla configurazione dell'analizzatore; inoltre è simmetrica rispetto al setting dell'analizzatore, solo se il polarizzatore è nella configurazione di minimo P_0 . Per piccole deviazioni di 8° attorno al minimo, è possibile rappresentare la funzione intensità con una parabola, che corrisponde al profilo ottenuto, espandendo in serie di Taylor.

Multi visualizza su di una barra il livello di intensità del segnale, acquisito dal diodo e dunque, la configurazione di estinzione, può essere determinata, variando l'angolo del polarizzatore e dell'analizzatore, fino a che non viene registrato un minimo. Si chiede al programma di visualizzare a schermo, l'intensità, in funzione dell'angolo del polarizzatore, e risulterà essere una parabola, il cui vertice è l'angolo P_0 .

A questo punto, si chiede di visualizzare l'intensità, in funzione però dell'angolo dell'analizzatore. Si otterrà un'altra parabola il cui minimo è A_0 .

Valutata una configurazione di ellissometria d'estinzione, si procede con l'acquisizione della misura, che consiste, come abbiamo già detto, nel fare piccole rotazioni del polarizzatore e dell'analizzatore attorno alla configurazione di minimo e si ottengono i parametri ellissometrici. Ogni misura può essere effettuata in 4 zone:

Zona	Compensatore C	Polarizzatore P	Analizzatore A
1	-45°	P_1	A_1
3	-45°	P_1+90°	$180^\circ-A_1$
2	$+45^\circ$	$90^\circ-P_1$	A_1
4	$+45^\circ$	$180^\circ-P_1$	$180^\circ-A_1$

Queste quattro zone corrispondono a set di angoli di estinzione. Ogni misura si può effettuare in *zona 1 e 3* o *zona 2 e 4*, in base a come è stato posizionato il compensatore. Nel nostro caso è a -45° quindi, le zone permesse sono la 1 e la 3. Sostanzialmente se si fa questa scelta, cioè *zona 1 e 3* anziché solo *zona 1*, il polarizzatore e l'analizzatore vengono prima posti all'angolo P_1 e A_1 e si effettua una misura, successivamente vengono ruotati il primo di 90° , ed il secondo di 180° , e si effettua un'altra misura. Infine, il risultato, per i parametri ellissometrici, è dato da una media tra quelli ottenuti, grazie alla prima ed alla seconda misura. Con tale media si corregge il non perfetto allineamento del campione. Il raggio laser analizza alcuni millimetri quadri di superficie e non si accorge delle disomogeneità distribuite. Proprio per questo motivo è utile farne una mappa, che consiste sostanzialmente nell'effettuare misure su tutta la superficie del campione, translando il portacampione rispetto al raggio laser, per riuscire a vedere l'omogeneità di spessore e di proprietà ottiche. Si può controllare l'evolvere temporale del campione, impostando una misura in *cinetica*, cioè fissando il tempo di durata della acquisizione e il numero di campioni per unità di tempo.

1.8 INVERSIONE DEI DATI

Invertire i dati significa ricavare dai parametri ellissometrici i coefficienti ottici e lo spessore dei campioni analizzati. Le informazioni che possiamo ottenere, sono sostanzialmente lo spessore e l'indice di rifrazione di uno strato, ipotizzando di conoscere perfettamente le caratteristiche degli altri. Nel caso più semplice, di film ultrasottili, che non è però quello da noi trattato, si è ricavata una formula chiusa, che permette di collegare i parametri e le caratteristiche del film sottile. In realtà, i problemi che ci si trova ad affrontare, sono molto più complicati, non esistono formule chiuse che permettano di invertirli. Dobbiamo munirci di un modello, in cui siano specificate e note il numero di interfacce che il raggio attraversa, lo spessore di ogni strato ed il suo indice di rifrazione. Non esiste una formula unica risolutiva, ma si debbono compiere delle approssimazioni, utilizzando algoritmi, basati sulle matrici di Fresnel. Sul pc è impostato il programma "Elli", che chiede di introdurre il modello corrispondente al problema affrontato e risolve gli algoritmi restituendo i valori dell'indice di rifrazione e dello spessore.

Per calcolare tali valori, il programma chiede di porre dei limiti sullo spessore e sull'indice di rifrazione da determinare, di cui bisogna quindi avere un ordine di grandezza preventivo. Calcola una matrice, che contiene Δ e Ψ , in funzione delle diverse combinazioni di (n,t), ovvero indice di rifrazione e spessore. Simula, sulla base del modello, una superficie di valori possibili di Δ , in funzione di spessore ed indice di rifrazione, ed una per Ψ . La superficie di Δ ottenuta, è intersecata con il dato sperimentale per Δ . Ci saranno quindi una o più linee, che rappresentano tutti i valori di n e t, che danno lo stesso angolo Δ . La stessa cosa viene ripetuta per Ψ . L'intersezione, se esiste, tra le linee ottenute, rappresenta quella coppia di n e t che soddisfa simultaneamente i valori osservati di Δ e Ψ . Lo stesso è fatto per $\Psi \pm \delta\Psi$, ove $\delta\Psi$ è l'errore sperimentale sulla Ψ e per $\Delta \pm \delta\Delta$, ove $\delta\Delta$ è l'errore sperimentale sulla Δ . Calcola così il range di valori possibili di spessore ed indice di rifrazione.



Figura 1.6 Esempio di inversione dati. Nella finestra sotto il grafico a sinistra, vengono inseriti i limiti su spessore ed indice di rifrazione. Nella finestra sotto al grafico a destra, vengono inseriti Δ e Ψ sperimentali con i loro errori. Nel grafico a sinistra in rosso, ci sono tutti i valori di n e t , nel range fissato, a cui corrisponde lo stesso valore di Δ , ottenuto sperimentalmente; ed in blu tutti valori di n e t , nel range fissato, a cui corrisponde lo stesso valore di Ψ , ottenuto sperimentalmente. Nel grafico a destra c'è l'intersezione tra le due linee: una ottenuta da Δ ed una da Ψ del grafico a sinistra. Possiamo notare che a destra sono rappresentati anche gli intervalli di errore, quindi i valori ottenuti da $\Psi \pm \delta\Psi$ e per $\Delta \pm \delta\Delta$. L'intersezione tra le linee è il valore cercato e viene riportato nella finestra in basso a sinistra come "results", viene anche indicato il periodo di periodicità della soluzione "period" e i limiti su n e t , dati dalle barre di errore su Δ e Ψ .

Data la periodicità delle soluzioni di Fresnel, la soluzione non è unica, ma vi saranno più soluzioni possibili, con una certa periodicità, che comunque, è dell'ordine della lunghezza d'onda della luce incidente. Per avere una conferma della bontà dell'inversione, si può fare calcolare con una simulazione, a partire dallo spessore e indice di rifrazione ottenuti, i parametri ellissometrici. Si possono calcolare facendo variare l'indice di rifrazione, lo spessore o l'angolo di incidenza. Si scelgono gli estremi di variazione e, grazie alle matrici di Fresnel, calcola Δ , in funzione dei parametri che si vogliono fare variare e Ψ in funzione degli stessi.

1.9 UN ESEMPIO DI MISURA: OSSIDAZIONE DEL SILICIO

Come esempio di misura abbiamo studiato un processo fisico già abbondantemente conosciuto: l'ossidazione del silicio.

Abbiamo preso un wafer di silicio cristallino Si(100), coperto dal suo strato di ossido e lo abbiamo disossidato in una soluzione di acido fluoridrico al 10% in acqua. Abbiamo lasciato il campione in immersione per 15 minuti e poi sciacquato prima con etanolo e poi con acqua. Lo abbiamo asciugato con un soffio di aria diretto sulla superficie.

Abbiamo impostato l'angolo di incidenza della luce pari a $\varphi = 70^\circ$. Consideriamo il silicio come substrato e lo strato di ossido come film sottile.

Realizzando una mappa del campione, grazie alla tecnica ellissometrica, questo risultava disossidato in modo disomogeneo. Dopo più tentativi, variando la concentrazione di acido ed il tempo di immersione, ci siamo resi conto, che la maggiore omogeneità, si otteneva proprio con la soluzione iniziale, cioè quella con 15 minuti di immersione in una soluzione al 10%. Abbiamo tentato di studiare l'andamento dell'ossidazione in funzione della temperatura e cercato di individuare una zona in cui il campione fosse omogeneo. Abbiamo scaldato il campione su di una piastra a temperatura 190°C , per tempi di 5 minuti, ad intervalli regolari. Tale misura è stata impossibile da realizzarsi, a causa dell'altissima disomogeneità della superficie. Infatti una volta scaldato non si riusciva a riposizionarlo esattamente nello stesso punto, poichè anche nella zona in cui sembrava essere omogeneo, in realtà non lo era. Abbiamo quindi deciso di osservare l'evolvere temporale della formazione dell'ossido, lasciando il campione a temperatura ambiente, cercando di illuminare con il laser una zona che fosse il più possibile omogenea.

Per invertire i dati si è utilizzato un modello a due interfacce, quindi tre mezzi:

silicio, con indice di rifrazione costante pari a $n_0=3.882-0.02i$, considerato come semi-infinito; ossido, con indice di rifrazione costante pari a $n_1=1.457$ e spessore variabile;

aria, considerata come mezzo semi-infinito, con indice di rifrazione costante pari a 1.

I primi quattro minuti dopo l'estrazione, sono impiegati per il lavaggio, per l'allineamento del campione sull'ellissometro e impostazione dei parametri necessari per la cinetica.

Durante questi quattro minuti si forma un primo spessore di ossido, la cui formazione non è controllabile. Dalla letteratura [1] [2] sappiamo, che nei primi passi, la formazione dell'ossido ha un andamento di tipo logaritmico, seguendo una legge di questo tipo:

$$\frac{ds}{dt} = a \exp(-bs) \quad (1.17)$$

Ove s è lo spessore; t il tempo; a è un parametro che dipende dalla pressione; b è un parametro costante pari ad 1.5 per decade.

Integrata tale legge risulterà:

$$s = \ln\left(\frac{t-t_0}{\tau} + d\right) \quad (1.18)$$

Ove $\tau = \frac{\exp(b)}{ba}$ e dove $d = \exp(s_0)$. s_0 e t_0 sono lo spessore iniziale dell'ossido ed il tempo nel momento in cui inizia la misura, considerando come zero il momento in cui inizia la formazione dell'ossido. Abbiamo fittato i nostri dati con tale legge, facendo minimizzare a matlab, grazie alla funzione *fminuit* il χ^2 , abbiamo ottenuto questi risultati:

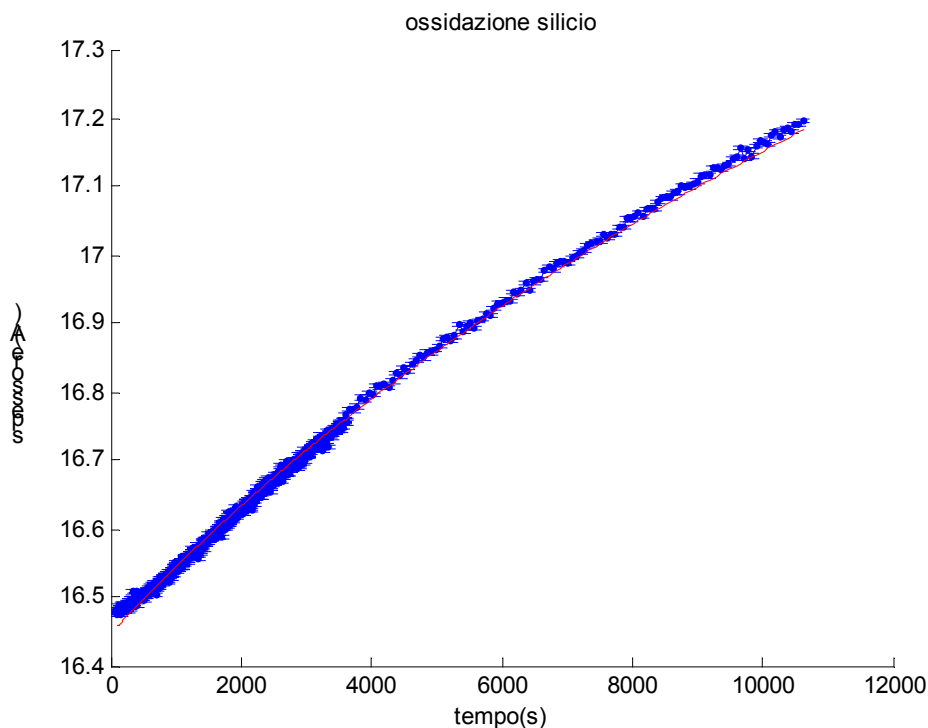


Figura 1.7 Dati relativi alla formazione dello strato di ossido nelle prime ore dopo alla disossidazione, fittati attraverso la legge (1.18)

Abbiamo lasciato come parametri da minimizzare nel fit t_0 , τ , da cui ricaviamo i seguenti valori:

$$a = (4741 \pm 949) \text{ \AA}$$

$$b = (1.8 \pm 0.5) \text{ strato per decade}$$

$$t_0 = (280 \pm 50) \text{ s}$$

I dati sembrano seguire, con buona approssimazione, il fit sperimentale. Il valore di b è paragonabile a quello teorico nel range degli errori associati. Avremmo potuto imporre t_0 come noto, ma abbiamo preferito farlo minimizzare dal fit, in modo da avere un'ulteriore prova, come ci attendevamo $t_0 \approx 4$ minuti.

Successivamente abbiamo disossidato un altro campione, atteso quattro ore e osservato l'evoluzione dell'ossido. Come ci aspettavamo dalla letteratura otteniamo un andamento diverso rispetto a quello nelle prime ore. Il processo è molto complicato, dipende in modo significativo dalla temperatura, dalla pressione e dall'umidità presente nell'aria.

2 POLIMERI E FILM DI LANGMUIR-BLODGETT

2.1 PA4 E CATENE AZOBENZENICHE

Il polimero studiato in questo lavoro è il PA4 poly([4-pentyloxy-3'-methyl-4'(6-acryloxyoxyloxy)]azo-benzene). Facciamo riferimento a [6],[7],[9],[11].

L'unità monomerica è formata dalla catena principale, uno spaziatore mobile di sei unità alchinarie ed una catena azobenzonica laterale.

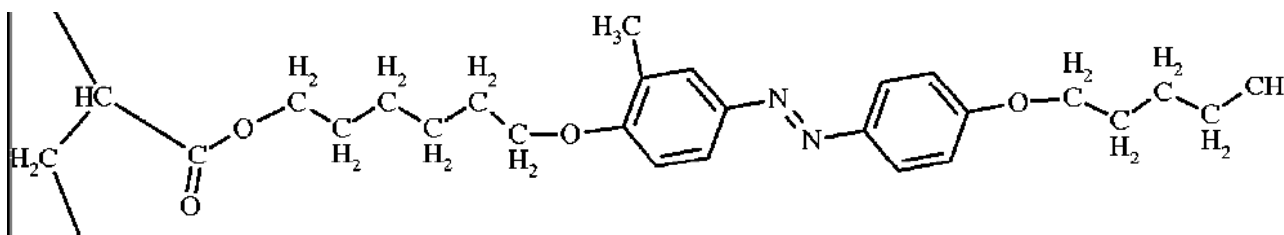


Figura 2.1 Struttura chimica del PA4

Il gruppo azobenzonico è costituito da due anelli di benzene uniti attraverso un doppio legame azoto

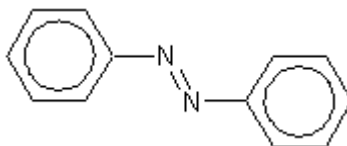


Figura 2.2 Struttura azobenzene

Le catene azobenzoniche possono trovarsi generalmente in due configurazioni spaziali: *trans* (E isomero) o *cis* (Z isomero).

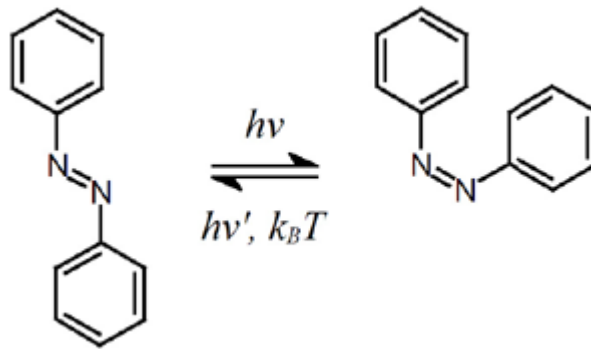


Figura 2.3 Trans-cis isomerizzazioni

La configurazione a sinistra è la *trans* isomerizzazione, quella a destra la *cis*.

Queste due configurazioni possono passare reversibilmente da una all'altra, attraverso fotoisomerizzazione, infatti, come si può notare anche in figura, si può passare da *trans* a *cis* fornendo un'energia pari a $h\nu$, mentre si può passare da *cis* a *trans* fornendo un'energia $h\nu'$.

Sotto illuminazione UV $\lambda = 360\text{nm}$ si passa quindi dalla *trans* alla *cis* configurazione.

La *cis* isomerizzazione è metastabile, poiché la Z-E isomerizzazione può essere attivata anche fornendo energia termica, superando una barriera energetica di 0.7eV.

La fotoisomerizzazione dell'azobenzene può aver luogo attraverso due diversi meccanismi: rotazione ed inversione. Il primo è il processo di isomerizzazione standard *trans-cis* e *cis-trans*, che implica una rotazione attorno al doppio legame di un anello. Il secondo processo, invece, implica una inversione di uno od entrambi gli azoti. Questo secondo meccanismo richiede meno volume escluso e può spiegare il manifestarsi di transizioni E-Z e Z-E in condizioni vincolate, come sono i polimeri, a temperature anche lontane dalla temperatura di transizione vetrosa.

La più semplice struttura molecolare di un polimero consiste in gruppi mesogenici e fotocromatici, unite alla catena principale come catene laterali.

La catena polimerica principale, come nel caso del PA4, è unita alla catena laterale, attraverso uno spaziatore mobile, che può essere formato da uno o più gruppi metilenici. Nel caso del PA4, lo spaziatore mobile è composto da sei metileni.

La catena principale non è in grado di spiegare il comportamento su di un largo range di temperature, mentre la catena laterale è in grado di spiegarlo. Anche la struttura dello spaziatore mobile determina il comportamento e le caratteristiche del polimero.

Per esempio la temperatura vetrosa diminuisce con l'aumentare della lunghezza dello spaziatore.

Il PA4 ha una temperatura di transizione da fase solida a fase nematica a 83°C , da fase nematica a fase isotropica a 96°C e di transizione vetrosa a 21°C .

L'effetto della fotoisomerizzazione dell'azobenzene causa cambi configurazionali reversibili nel polimero e cambi reversibili delle sue proprietà fisico-chimiche.

Le proprietà fisico-chimiche che vengono variate sono: anisotropia ottica, fase strutturale e trasparenza, viscosità, solubilità e proprietà meccaniche.

Ciò che si può osservare con l'ellissometria è la variazione di spessore del film, e la variazione dell'indice di rifrazione, che corrispondono quindi a variazioni della configurazione spaziale delle catene all'interno del polimero e di una variazione del polimero, delle sue caratteristiche ottiche.

2.2 PMMA

L'altro polimero analizzato è il PMMA ovvero il poly methyl metacrylate, polimero molto importante nell'industria (nome commerciale plexiglas) e quindi molto studiato. Facciamo riferimento a [6],[10].

Il PMMA ha una struttura base identica a quella del PA4, ma non presenta le catene azobenzeniche laterali.

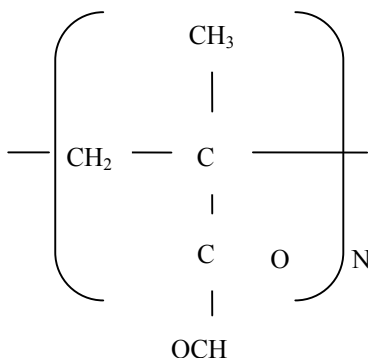


Figura 2.4 Catena principale del PMMA

Esistono tre tipi di tale polimero ovvero quello isotattico, sindotattico e atattico. Corrispondono a diversi tipi di disposizione tridimensionale dei gruppi di molecole rispetto all'atomo di carbonio.

Se i gruppi di molecole uguali giacciono dallo stesso lato rispetto all'atomo di carbonio, ovvero chiamando X ed Y i due generici gruppi la loro disposizione sarebbe XCYXCYXCYXCY.. in tale disposizione si dice isotattico. Se i gruppi giacciono alternativamente rispetto a CXCYXCXXCYXCX.. allora si dice sindotattico. Infine se la loro disposizione è casuale si dice atattico. Quello da noi utilizzato è il PMMA isotattico.

2.3 METODO DI PREPARAZIONE DI MULTISTRATI DI LANGMUIR

Il termine film di *Langmuir-Blodgett* è utilizzato per indicare monostrati o multistrati trasferiti da un'interfaccia aria-acqua su di un substrato solido. Il film di molecole all'interfaccia aria-acqua è chiamato film di *Langmuir*.

L'apparato necessario, per la formazione di film molecolari, consiste in una vasca in teflon, su cui possono scorrere due barriere mobili, anche queste in teflon, controllate da un pc.

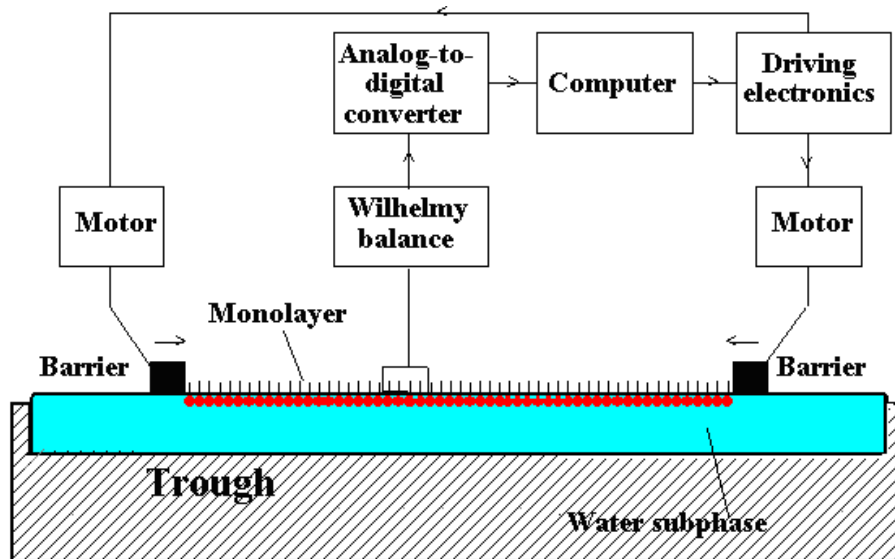


Figura 2.5 Schema della vaschetta di deposizione



Figura 2.6 Vaschetta in teflon con barriere mobili e bilancia di Wilhelmy

La vaschetta viene riempita con acqua depurata con il sistema di Millipore, che porta la resistività a 18.2 M Ω cm, contro i 0.004 M Ω cm dell'acqua della rete e riduce la presenza di sali minerali di circa 1000 volte.

Il menisco, che l'acqua forma sopra alla vaschetta, deve essere convesso, in modo che le barriere, scivolandovi sopra, riescano a comprimerne la superficie. La pressione superficiale è misurata da uno strumento detto "bilancia di Wilhelmy", che sostanzialmente è costituito da una "bandierina" quadrata di un paio di centimetri quadrati di superficie e pochi millimetri di spessore. Grazie a tale bandierina si misura la forza per unità di perimetro. Tale bilancia regola il movimento delle barriere che si fermano quando viene raggiunta la pressione superficiale impostata da pc.

Per creare un film si realizza una soluzione del composto desiderato, nel nostro caso polimero PA4 o PMMA, ed altre sostanze volatili che aiutano la formazione del film. Per esempio, nel caso del PMMA, abbiamo realizzato una soluzione con concentrazione 0.33 mg/ml ovvero: per ogni 2 mg di campione mettiamo 1 ml di benzene, 1ml di cloroformio, 2 ml di esano, ed ancora 2 ml di benzene. Il benzene è un solvente apolare, mentre il cloroformio è polare, l'esano invece migliora lo spreading, facendo disperdere in modo più efficace le molecole sull'acqua. Per il PA4 abbiamo utilizzato una soluzione in cloroformio 1mg/ml. Con una siringa, si distribuiscono lentamente sulla superficie della vasca, le gocce di soluzione, in modo che non affondino nella subfase.

Prima però di porre la sostanza, si fa una compressione dell'acqua, controllando che la pressione rimanga zero. Infatti, se nel comprimere, si nota, a bassa distanza tra le barriere, un aumento della pressione, significa che la vaschetta non è pulita e si potrebbero trovare sulla superficie dell'acqua sostanze da eliminare. Affinché il film sia di buona qualità e non abbia collassi (strutture tridimensionali o agglomerati di molecole) la pulizia della vaschetta e delle barriere ha una grande importanza. Ogni residuo di polvere o di tensioattivi, come ad esempio saponi utilizzati per la pulizia della vaschetta, può costituire un nucleo, intorno al quale il film collassa. A tale scopo, la vaschetta viene pulita con un qualsiasi sapone neutro e sciacquata con acqua depurata.

Una volta asciutta, viene accuratamente "tamponata" con cloroformio, grazie al quale i residui di sostanze organiche si staccano dalla vaschetta. Viene poi riempita di acqua depurata in modo che, come per la formazione dei film, il menisco sia convesso.

Si lasciano trascorrere alcuni minuti, così che le sostanze affiorino e, grazie ad una "spatola", si elimina la superficie del menisco. Si riempie nuovamente di acqua, in modo che si riformi e si ripete l'operazione un paio di volte. In questo modo si eliminano i possibili residui di sostanze indesiderate. Analogo trattamento si riserva alle barriere. A questo punto si disperde, come già detto, la soluzione e si aspettano un paio di minuti, in modo che le sostanze volatili presenti

evaporino, lasciando sulla superficie dell'acqua solo le molecole del nostro polimero. Tali molecole avranno una "faccia" idrofila ed una idrofobica. Dopo di che si inizia la compressione

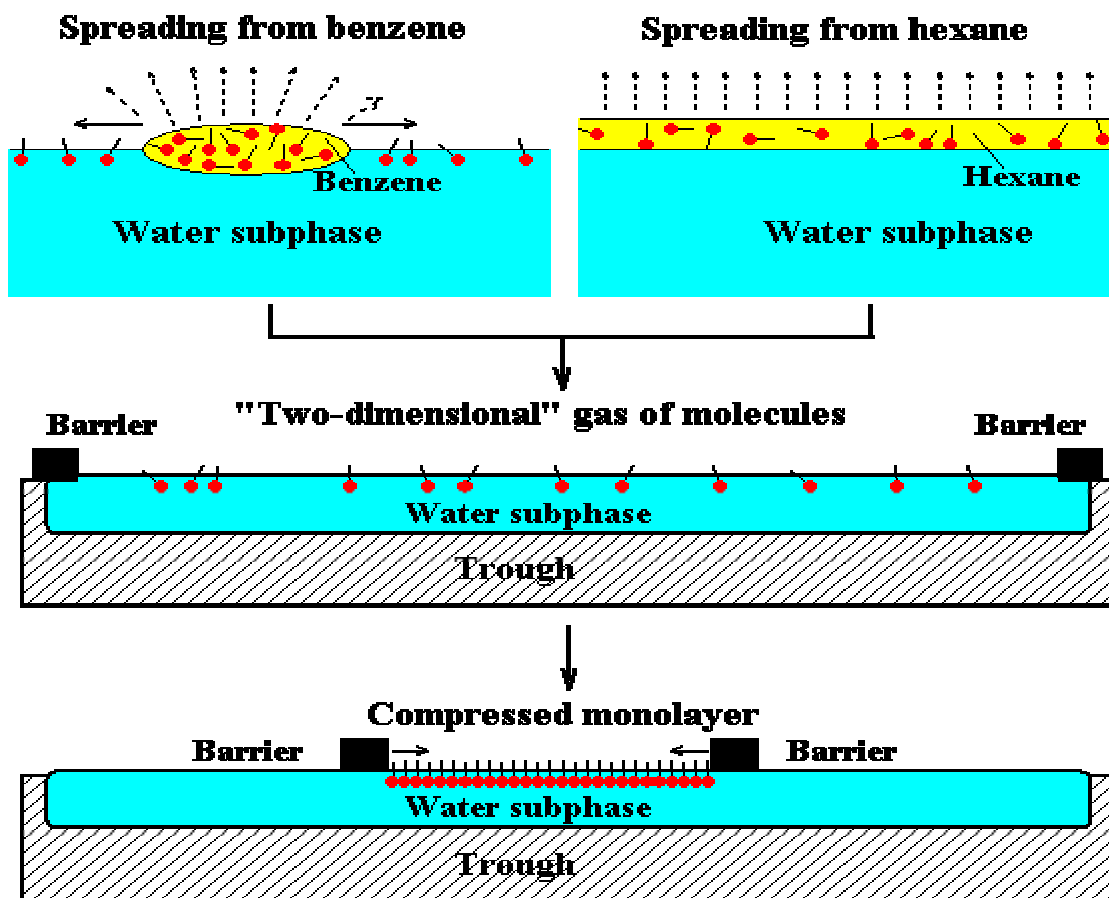


Figura 2.7 Formazione di un film

Il movimento delle barriere è controllato da pc, che grazie ad un programma di acquisizione, visualizza, in tempo reale, la pressione misurata dalla bilancia. Impostiamo la pressione che vogliamo raggiungere.

Attraverso la compressione della superficie, le molecole si avvicinano e si orientano, in modo che la faccia idrofila sia in acqua, e quella idrofobica sia fuori. Si forma il film, man mano che la distanza tra le barriere diminuisce e quindi anche l'area per molecola del polimero, ed aumenta la pressione misurata.

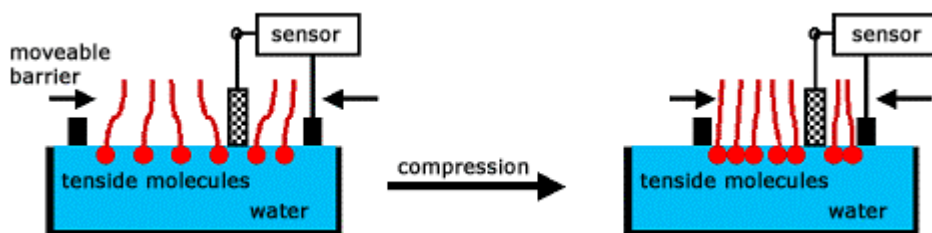


Figura 2.8 Film

Raggiunta la pressione impostata, le barriere possono, o fermarsi rimanendo fisse in una posizione, o mantenere la pressione raggiunta, spostandosi attorno a tale configurazione, regolate dal sistema elettronico rappresentato in figura 2.5 . Usualmente si tenta di mantenere la pressione raggiunta. In questo modo dopo la deposizione dello strato, le barriere si avvicinano, tentando di ricreare un film omogeneo e privo di “buchi”.

Nel nostro caso abbiamo preferito fermare le barriere nella posizione raggiunta, ed abbiamo posto una griglia, che divida le varie parti del film, facendo attenzione a non strisciarla, disintegrandolo o lacerandolo.



Figura 2.9 Griglia e posizione barriere impostate per la deposizione

Scelto il substrato più opportuno, che nel nostro caso è il silicio silanizzato o con ossido nativo, si passa dunque alla deposizione.

Esistono due tecniche: Langmuir-Blodgett (LB) e Langmuir-Schaefer (LS). In entrambi i casi, il substrato idrofilico o idrofobico, viene messo a contatto con il monostrato che vi aderisce. Nel primo caso il substrato viene immerso verticalmente, mentre nel secondo viene adagiato orizzontalmente sulla superficie della subfase. Questo secondo metodo è particolarmente adatto alla deposizione di film rigidi e film polimerici ed è quello che abbiamo utilizzato. Sollevando il substrato con il primo monostrato depositato, dobbiamo inclinarlo leggermente, in modo che, nel caso vi fossero gocce di acqua, possano scivolare lungo il campione. Soffiamo via i residui di acqua con un getto d'aria diretto sul monostrato e ripetiamo l'operazione di deposizione per il secondo strato e così via.

Il tipo di multistrato che si realizza dipende, quindi, dal tipo di interazione che si crea fra le molecole del film e quelle del substrato solido, ed in seguito, dalle interazioni che si creano tra le parti delle molecole del film stesso.

2.4 MORFOLOGIA DI UN FILM IN FUNZIONE DELLA PRESSIONE DI DEPOSIZIONE

Per svolgere contemporaneamente misure ellissometriche ed isoterme, durante la formazione del film, in analisi successive, abbiamo utilizzato una vaschetta in teflon più piccola. Tale vaschetta viene utilizzata esattamente nello stesso modo in cui viene utilizzata quella per la deposizione film. Infatti è anch'essa formata da barriere mobili, di cui possiamo regolare la distanza. L'unica differenza tra le due è, oltre alle dimensioni, la tecnica utilizzata per la pulizia.

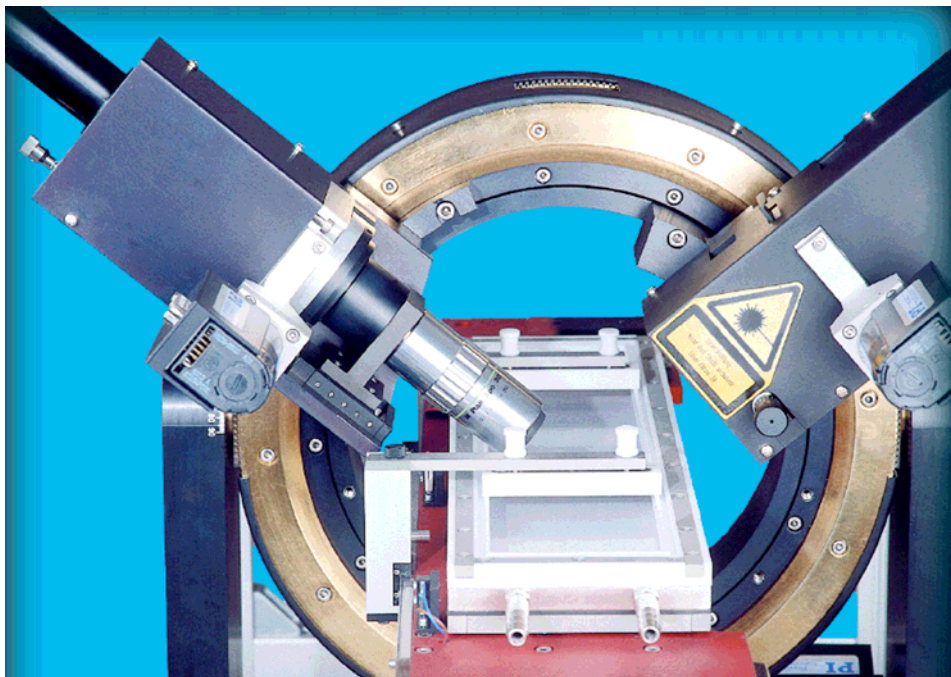


Figura 2.10 Vaschetta sotto ellissometro

Questa seconda vaschetta, come si può vedere in figura sopra, è fissata sotto all'ellissometro, quindi per essere pulita, deve essere tolta dal suo sostegno, per il resto la tecnica di pulizia è del tutto analoga al caso precedente.

Per la misura ellissometrica, abbiamo impostato l'angolo di incidenza della luce laser a 48°C, ed una misura in cinetica, in modo da controllare lo spessore medio del film durante la sua formazione. Grazie ad una "bilancia di Wilhelmy", controlliamo la pressione di deposizione raggiunta dal film.

Per invertire i dati ellissometrici, utilizziamo un modello a tre mezzi:

subfase acqua, considerata come semi-infinita;

film polimerico, con spessore variabile;

aria, considerata semi-infinita e con indice di rifrazione pari a 1.

Grazie a tale misura, e a tentativi di deposizione a varie pressioni, possiamo notare come lo spessore e l'omogeneità del film dipendano in modo decisivo dalla pressione impostata. Per il PMMA inizialmente, abbiamo provato una pressione di 3 mN/m, ma ci siamo resi conto che il film era troppo sottile: (come si può notare dal grafico sotto) solo 3-4Å, e anche la deposizione non semplice.

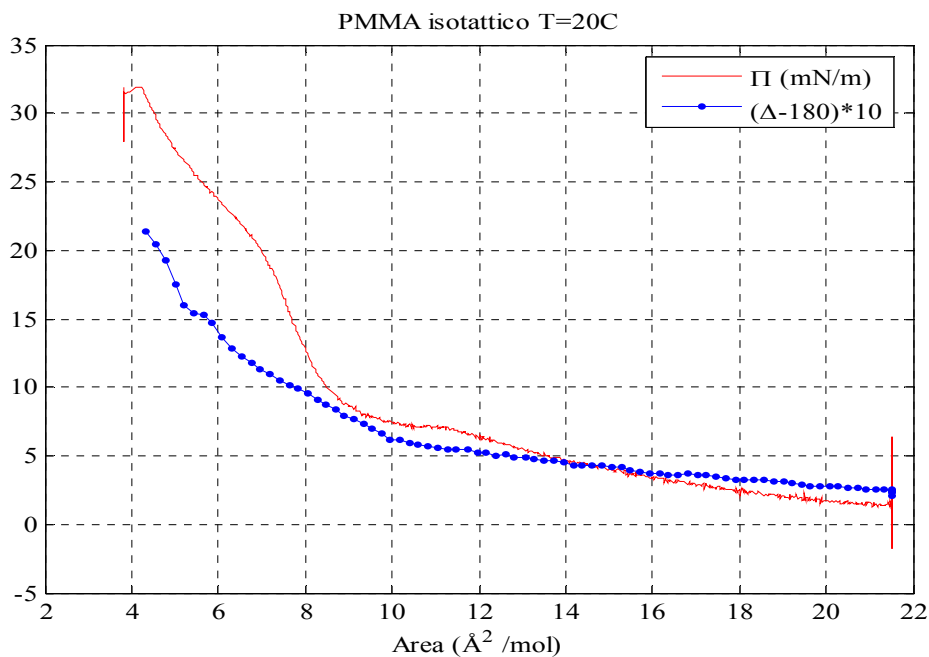


Figura 2.11 In rosso misura di pressione vs area per molecola, in blu misura ellissometrica

Come possiamo notare, in figura sono rappresentati due andamenti, alla temperatura di 20°C durante la compressione: quello in rosso è l'isoterma, quello in blu la misura ellissometrica.

La prima rappresenta l'andamento della pressione sull'asse y, in funzione della distanza tra le barriere, che sull'asse delle x, è l'area a disposizione per ogni molecola di PMMA.

La seconda è la misura ellissometrica, ottenuta durante la formazione del film in una cinetica. Anche qui osserviamo, sull'asse delle x l'area per molecola, che ha l'andamento contrario al tempo, e sull'asse delle y lo spessore del film.

L'area per molecola si calcola note le dimensioni della vaschetta l =lunghezza=26cm, a =larghezza=8cm, la concentrazione della soluzione dispersa $c=0.33\text{mg/ml}$, $V_{disp}=50\mu\text{l}$ il volume di soluzione disperso ed il peso molare $M=100.1\text{g/moli}$ del solvente. Quindi si ottiene $N_{molecole} = V_{disp} * \frac{c}{M} * N_a$ ove $N_a = 6.0221 \cdot 10^{26}$ molecole/moli è il numero di Avogadro.

Impostiamo una velocità costante v delle barriere e quindi risulta $A = (l - vt)a$ area totale dunque l'area per molecola sarà $\frac{A}{molecola} = \frac{(l - vt)a}{N_{molecole}}$.

Dopo alcuni tentativi a diverse pressioni, abbiamo deciso di impostare come pressione di deposizione, 20 mN/m a cui, come possiamo osservare dal grafico, corrisponde uno spessore di circa 10 Å ed il film appare omogeneo e facilmente depositabile su substrato solido.

Per il PA4 il discorso fatto è analogo. Impostiamo come pressione finale 15 mN/m a cui corrisponde un film con spessore di circa 18Å.

2.5 SUBSTRATO

Abbiamo utilizzato due tipi di substrato.

I primi campioni sono stati realizzati su substrati costituiti da wafer di silicio cristallino, coperto da ossido nativo.

Successivamente, abbiamo utilizzato un substrato costituito da un wafer di silicio, reso idrofobico, grazie al processo chimico di silanizzazione. Tale processo permette di rendere idrofobiche alcune superfici come vetro, quarzo e silicio. Il wafer di silicio, coperto dal suo ossido nativo, viene immerso in una soluzione, con concentrazione al 5% di dimetilclorosilano in esano. È necessario dare una breve spiegazione, senza addentrarci troppo nei particolari chimici. Il cloro presente nel dimetilclorosilano, si unisce all'idrogeno presente sul silicio, attraverso legame covalente, staccandosi dalla molecola e lasciando l'ossigeno direttamente legato al silicio presente nel dimetilclorosilano, che a sua volta risulta legato a CH_3 . In questo modo la faccia esterna è idrofobica.

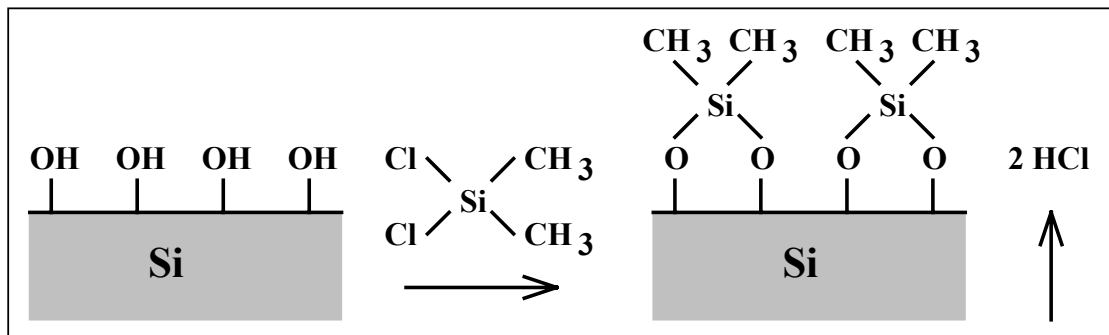


Figura 2.12 Processo silanizzazione. A sinistra il substrato prima di essere silanizzato, in mezzo la molecola introdotta di dimetilclorosilano, a destra il substrato silanizzato con la liberazione della molecola HCl

Successivamente si immerge il campione in solventi per tempi non inferiori a 15 minuti, in modo da eliminare le molecole assorbite in eccesso. Tali solventi sono:esano, acetone ed infine ancora esano. Grazie all'ellissometria, misuriamo lo spessore ottenuto sopra al silicio dopo la silanizzazione. Con la tecnica ellissometrica osserviamo che l'ossido nativo fa all'incirca 20-26Å di spessore, mentre dopo la silanizzazione lo spessore aumenta a 28-35Å, quindi viene introdotto uno strato idrofobico di 10Å.

2.6 PROPRIETA' DEI FILM MOLECOLARI: ESPANSIONE TERMICA

È noto [13],[14],[15],[16],[8] che lo spessore di un film depositato su substrato dipende dalla temperatura, infatti all'aumentare di questa il film si espande, e lo fa in misura diversa nella fase vetrosa ed in quella liquida.

In particolar modo nella figura che segue, mostriamo l'andamento della espansione termica del PA4, da cui si ricava la temperatura di transizione vetrosa.

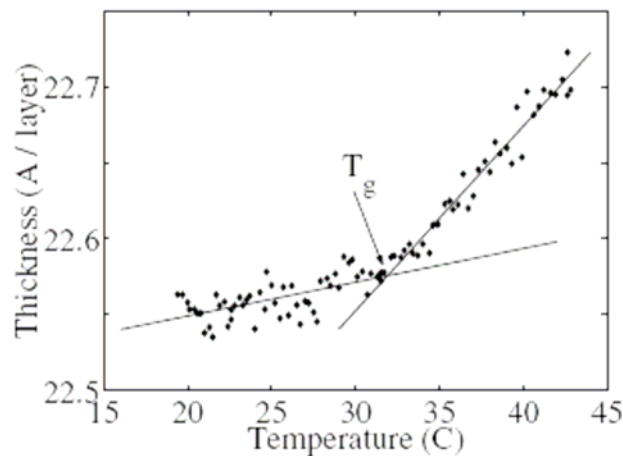


Figura 2.13 Dipendenza dello spessore per strato di campioni di PA4 dalla temperatura tratto da [8]. Il punto di intersezione tra le due rette è la temperatura di transizione vetrosa.

Lo spessore di ogni strato dipende inoltre anche dal numero di strati depositati [8].

Un singolo strato di PA4 depositato ha uno spessore 25-27Å. Multistrati, superiori a 4 strati, hanno uno spessore tipico di 21-22Å per strato, ciò è probabilmente dovuto ad una parziale interazione tra le catene laterali o/e “nodi” nelle catene alchinarie.

Si sa inoltre [8], che rispetto ai valori di bulk, nei film, vi è una variazione dell'indice di rifrazione. Nel caso in esame del PA4, utilizzando una radiazione $\lambda = 632.8\text{nm}$, si ottiene $n_e = 1.70$ per luce che si propaga perpendicolarmente al piano del campione, e $n_o = 1.54$ per luce che si propaga nel piano. Tale anisotropia macroscopica deriva probabilmente dalla tecnica di deposizione LS, in cui le catene laterali tendono a porsi perpendicolarmente all'interfaccia aria/acqua.

Nello svolgere del nostro lavoro abbiamo provato a misurare i campioni subito dopo la deposizione e dopo 12-24 ore. Abbiamo notato, che, appena dopo la deposizione, l'indice di rifrazione era più alto rispetto alle misure svolte successivamente. Probabilmente perché il film non aveva ancora raggiunto un equilibrio, il quale viene raggiunto solo dopo 6-12 ore.

Abbiamo notato che, come si afferma già negli articoli e nei lavori precedenti al nostro [8], lo spessore di ogni strato e l'indice di rifrazione dei film non dipende dal tipo di substrato.

2.7 PROPRIETA' DEI FILM MOLECOLARI: ESPANSIONE FOTOINDOTTA

Come abbiamo già discusso, le catene azobenzeniche del PA4, passano dalla forma *trans* a quella *cis*, sotto illuminazione UV. Tale transizione induce una cospicua espansione del polimero, che varia del 10% circa il suo spessore, ed una diminuzione del suo indice di rifrazione. Tale fenomeno sembra essere tipico dei film. Si pensa che gli strati di polimero ad interfaccia aria abbiamo un maggior riarrangiamento sotto fotoperturbazione. Grazie alla tecnica ellissometrica di estinzione, ci proponiamo di seguire la dinamica della fotoespansione del PA4. In prima approssimazione, l'evoluzione temporale dell'indice di rifrazione n , è dovuta alla minore polarizzabilità dei gruppi azobenzenici nella configurazione *cis*, mentre lo spessore varia a causa del disordine fotoindotto e della corrispondente variazione del volume escluso.

La presenza degli spaziatori mobili, nella struttura del PA4, permette la descrizione del sistema in termini di due fluidi: la catena centrale e quelle laterali fotosensibili. Questi due fluidi, nella scala temporale dei picosecondi, che è quella tipica del processo di *trans-cis* fotoisomerizzazione, possono essere visti, in buona approssimazione, come indipendenti.

Prima del nostro lavoro, erano già stati svolti esperimenti sulla fotoespansione del PA4, osservata con la tecnica ellissometrica [8]. Nello specifico, era stato studiato il tempo necessario al ritorno all'equilibrio, una volta spenta la lampada UV.

Tali misure erano state svolte ponendo il campione ad una temperatura superiore a quella di transizione vetrosa, poiché a tali temperature, il tempo di rilassamento diventa paragonabile a quello per la fotoespansione.

Dopo aver indotto la configurazione *cis*, si era osservato l'andamento di ritorno all'equilibrio, che segue la legge di Kohlrausch-Williams-Watts [20], ovvero un'esponenziale a potenza, il cui coefficiente β , varia da 0.6 a 1.0. L'andamento del tempo di rilassamento, in funzione della temperatura, segue inoltre, la legge di Vogel-Fulcher-Tammann [19].

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{T_a}{T - T_0}\right) \quad (3.1)$$

Ove $T_a = 1270K$ è la temperatura di attivazione per la *cis-trans* isomerizzazione e si ottiene che la temperatura $T_0 = (230 \pm 10)K$ in accordo con [17].

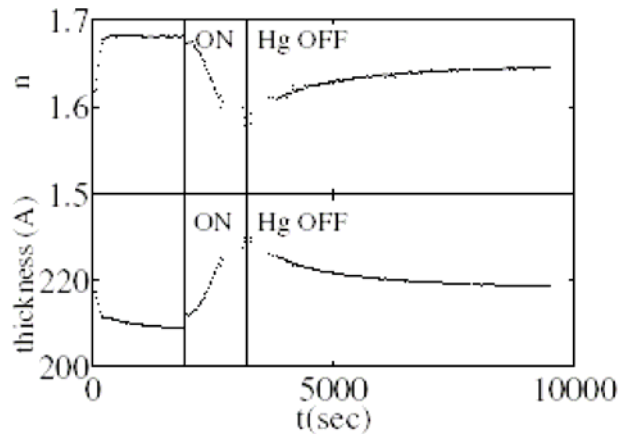


Figura 2.14 Fotoespansione sotto radiazione UV di campione formato da 10strati PA4 e ritorno all'equilibrio. Tratto da [8].

Il tempo di ritorno all'equilibrio, non dipende dal tipo di substrato.

2.8 CONCETTO DI SUPERFICIE LIBERA

Lo scopo di questo lavoro è quello di cercare di capire se ed in quale modo, la superficie libera condiziona il processo fisico della fotoespansione del PA4.

Abbiamo cercato un polimero con caratteristiche strutturali simili a quelle del PA4 ed abbiamo scelto il PMMA.

Il PMMA non contiene catene azobenzeniche, contrariamente al PA4, e quindi ci aspettiamo che sotto illuminazione UV, non subisca espansioni, se non quella dovuta all'energia termica, che corrisponde all'accensione della lampada.

Abbiamo costruito campioni con strati di PA4, a cui sono sovrapposti strati di PMMA.

Il PMMA, avendo la catena principale uguale a quella del PA4, non dovrebbe condizionare in modo significativo la cinetica di fotoespansione, ma allontanare la superficie libera, introducendo strati inerti. In questo modo possiamo vedere come varia il processo di espansione all'allontanarsi della superficie libera.

3 ISOMERIZZAZIONE E DEWETTING

3.1 CONDIZIONI SPERIMENTALI

I campioni, come abbiamo già evidenziato nel capitolo precedente, sono stati realizzati con la tecnica di deposizione LS, sia su silicio silanizzato, che su silicio con ossido nativo, facendo attenzione che non venissero illuminati né durante la deposizione, né successivamente, prima di essere analizzati. Dopo la deposizione, venivano lasciati per 12-24 ore a riposo, a temperatura controllata e non esposti a radiazioni, in modo che le catene polimeriche ed i vari strati raggiungessero un equilibrio.

Per analizzare i campioni ci siamo posti sempre nelle medesime condizioni di lavoro. Inizialmente con la tecnica ellissometrica, abbiamo sempre effettuato una mappa per vedere l'omogeneità del film depositato.

Per indurre la fotoisomerizzazione dei campioni, abbiamo utilizzato una lampada a mercurio Hg filtrata, con una potenza di 100W. I campioni erano posti sempre ad una distanza di 8 cm dalla lampada. Per prima cosa, abbiamo cercato di caratterizzare il comportamento della lampada, ovvero l'intensità luminosa in funzione del tempo, grazie all'utilizzo di un fotodiodo.

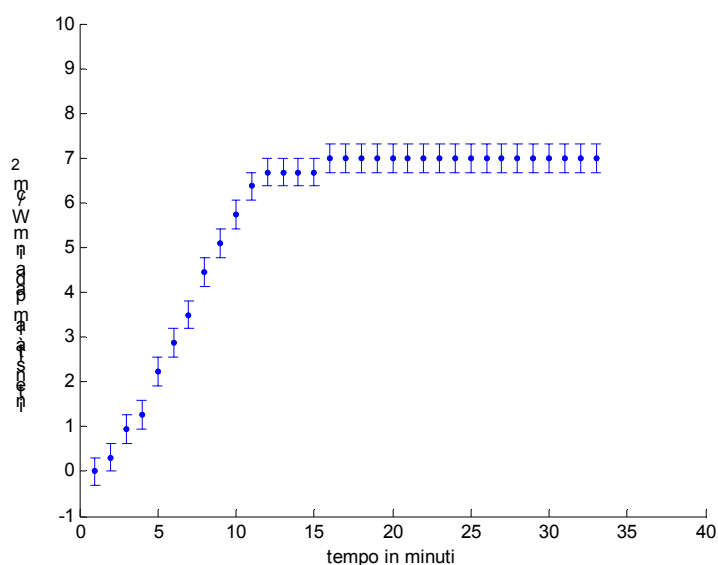


Figura 3.1 Caratterizzazione del comportamento della lampada UV a mercurio utilizzata per la fotoisomerizzazione. Intensità luminosa in funzione del tempo trascorso dall'accensione.

Abbiamo posto il diodo ad una distanza di 8 cm dal centro della lampada e l'intensità risulta essere costante dopo circa 15 minuti dall'accensione ed è $(7.0 \pm 0.3) \text{ mW/cm}^2$. Quindi nelle misure abbiamo sempre aspettato 15 minuti prima di illuminare il campione.

Nell'inversione dei dati è necessario conoscere l'esatto valore dell'angolo di incidenza della luce, quindi, prima di compiere le misure della giornata, ogni mattina, abbiamo misurato un riferimento standard, in particolare lo strato di ossido presente sopra ad un silicio cristallino (100) di riferimento, coperto di ossido nativo. Per invertire i dati, abbiamo utilizzato un modello a due interfacce: silicio-ossido, ossido-aria. Abbiamo tenuto fisso l'indice di rifrazione del silicio a $n=3.882-0.02i$, considerandolo come semi-infinito, e l'indice di rifrazione dell'ossido $n=1.457$. Abbiamo quindi calcolato con il programma Elli, lo spessore dell'ossido. Si otteneva un certo errore sulla Ψ . Per eliminare tale errore, anziché variare l'indice di rifrazione dell'ossido, abbiamo variato nel modello, l'angolo φ di alcuni centesimi di grado, fino ad ottenere errore nullo, sia sulla Δ che sulla Ψ . In questo modo abbiamo ottenuto l'esatto angolo di incidenza della luce, con sensibilità 0.01° e lo spessore dell'ossido. Nel caso di campioni su silicio silanizzato, prima veniva analizzato il silicio di riferimento con ossido nativo, poi il silicio di riferimento silanizzato. Dal primo ottenevamo l'angolo di incidenza della luce, dal secondo, invertendo i dati come se vi fosse ossido, ottenevamo lo spessore dell'ossido, sommato a quello dello strato idrofobico.

Come abbiamo già evidenziato nel capitolo precedente, i multistrati di Langmuir-Blodgett sono situazioni di equilibrio metastabile e proprio per questo motivo, è importantissimo avere un ambiente il più possibile controllato. Molto importante sappiamo essere la temperatura. Per tale motivo abbiamo posto il campione sopra ad una cella termostata, posta sopra al portacampioni, collegata ad un bagno termico, di cui possiamo impostare la temperatura con una precisione di 0.1°C . La cella termostata è controllata attraverso una termocoppia, con sensibilità 0.1°C . Il bagno termico è collegato alla cella termostata attraverso tubi, in cui viene pompata acqua; di conseguenza la cella termostata non sarà mai esattamente alla stessa temperatura del bagno termico. La cella termostata si muove sopra al portacampioni a causa dell'acqua pompata e del movimento dei tubi. Questo causa dei problemi di allineamento del campione ed è quindi necessario utilizzare un sostegno fisso per i tubi, che non permetta loro di fare movimenti bruschi e fissare la cella al portacampioni attraverso viti e con l'uso di plastica adesiva. Ci siamo spinti a temperature inferiori a quella ambiente e sul campione si creava condensa, che non permetteva la misura, causando luce diffusa. Per eliminarla, abbiamo utilizzato un soffio di azoto liquido.

3.2 FOTOESPANSIONE DEL PA4

Per avere una conferma del tipico andamento di fotoespansione del PA4, osserviamo un campione di 14 strati di PA4, depositati su silicio cristallino Si (100), coperto con ossido nativo. Impostiamo la temperatura del bagno a 10°C, a cui corrispondono 11°C sulla cella termostata e quindi sul campione.

Per invertire i dati, impostiamo un modello a quattro mezzi:

substrato di silicio, considerato come semi-infinito, con indice di rifrazione costante;

ossido nativo, con indice di rifrazione costante e spessore misurato su riferimento pari a 22Å;

multistrati di PA4, con spessore ed indice di rifrazione variabile;

aria, considerata come mezzo infinito, avente indice di rifrazione unitario.

L'angolo di incidenza della luce laser è stato impostato a 70° e nel modello, è stato raffinato, grazie alla tecnica precedentemente spiegata, a $\varphi = 70.03^\circ$.

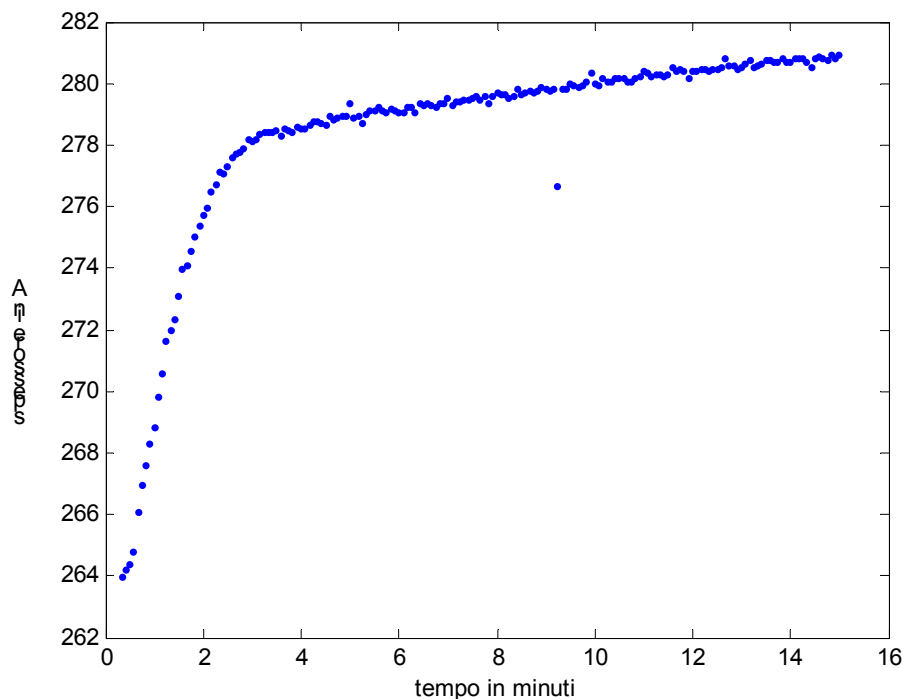


Figura 3.2 Esempio della variazione dello spessore durante la fotoespansione sotto radiazione UV di campione formato da 14strati PA4depositati su silicio con ossido nativo. Temperatura cella=11°C.

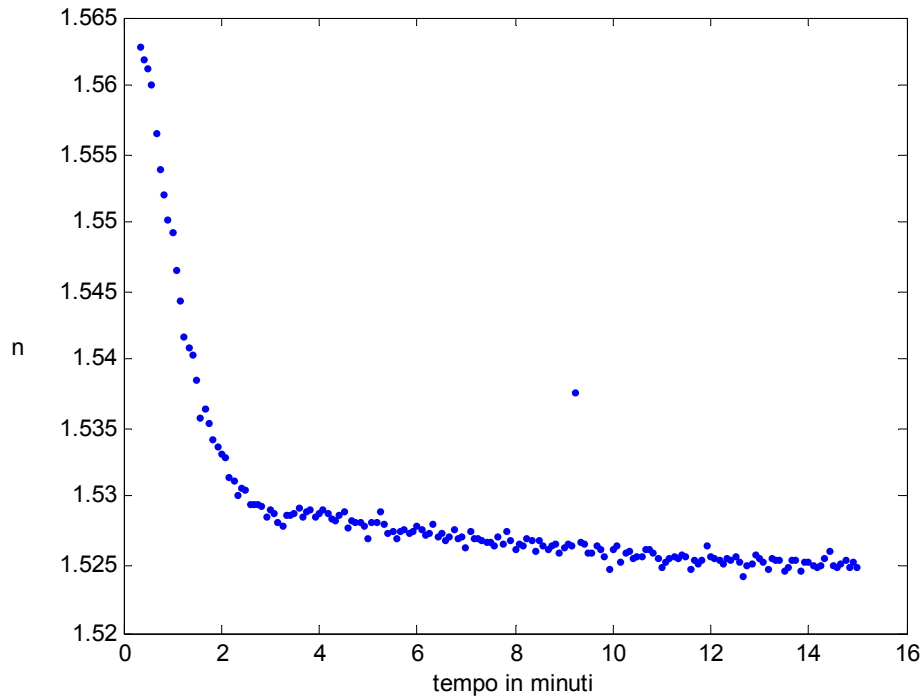


Figura 3.3 Esempio della variazione dell'indice di rifrazione durante la fotoespansione sotto radiazione UV di campione formato da 14strati PMMAdepositati su silicio silanizzato. Temperatura cella=11°C.

Nello spessore possiamo notare due fenomeni: la fotoespansione, che ha un andamento di tipo esponenziale ed un secondo andamento di espansione più lento, dovuto alla rugosità del polimero. Per quello che riguarda l'indice di rifrazione, notiamo una diminuzione più veloce, dovuta alla fotoisomerizzazione ed una più lenta, dovuta alla rugosità.

L'indice di rifrazione varia in modo meno significativo rispetto allo spessore, ed è per questo motivo che ci concentreremo soprattutto su quest' ultimo.

3.3 IL PMMA PUO' ESSERE USATO PER UN RIVESTIMENTO INERTE?

Prima di procedere con la costruzione dei campioni, abbiamo voluto essere sicuri che l'espansione termica del PMMA potesse ritenersi trascurabile, rispetto alla fotoespansione dell'altro polimero. Abbiamo depositato campioni con numero variabile di strati di PMMA, a pressioni di deposizione diverse, sia su silicio cristallino con ossido nativo, che su silicio silanizzato.

Per invertire i dati abbiamo utilizzato un modello analogo al caso precedente di multistrati di PA4, tenendo però fisso l'indice di rifrazione del PMMA e facendo variare solo lo spessore.

Abbiamo illuminato con lampada UV.

Osserviamo in figura, 10 strati di PMMA, depositati alla pressione di 20 mN/m su silicio silanizzato, esposti ad illuminazione UV, alla temperatura di 10°C

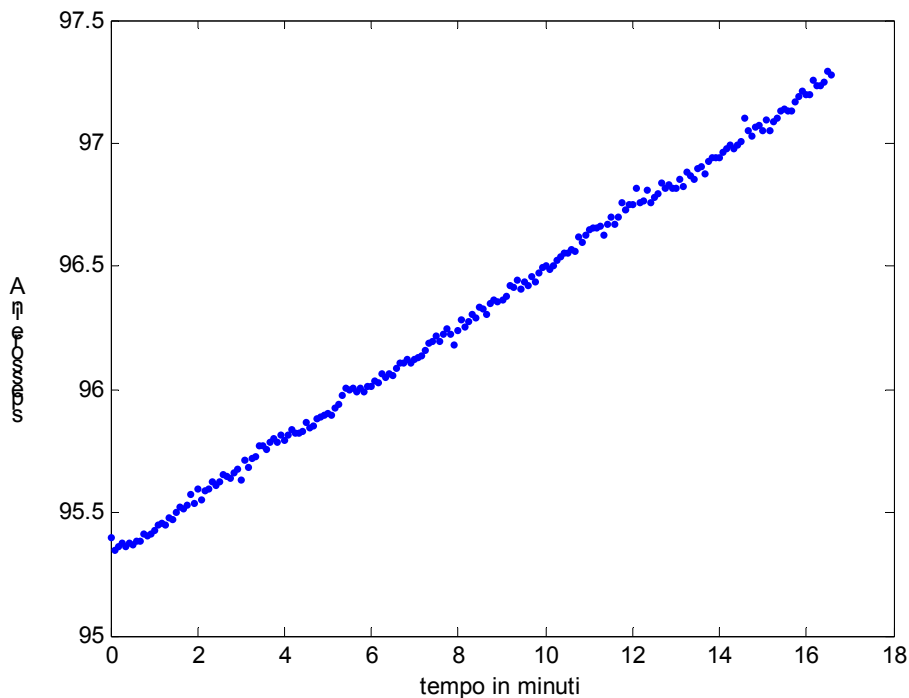


Figura 3.4 Fotoespansione sotto radiazione UV di campione formato da 10strati PMMA depositati su silicio silanizzato alla pressione di 20mN/m. Temperatura cella=11°C.

Abbiamo ripetuto l'esperimento a temperatura ambiente su 26 strati di PMMA, depositati a pressione 3mN/m su silicio con ossido nativo ed abbiamo ottenuto risultati analoghi:

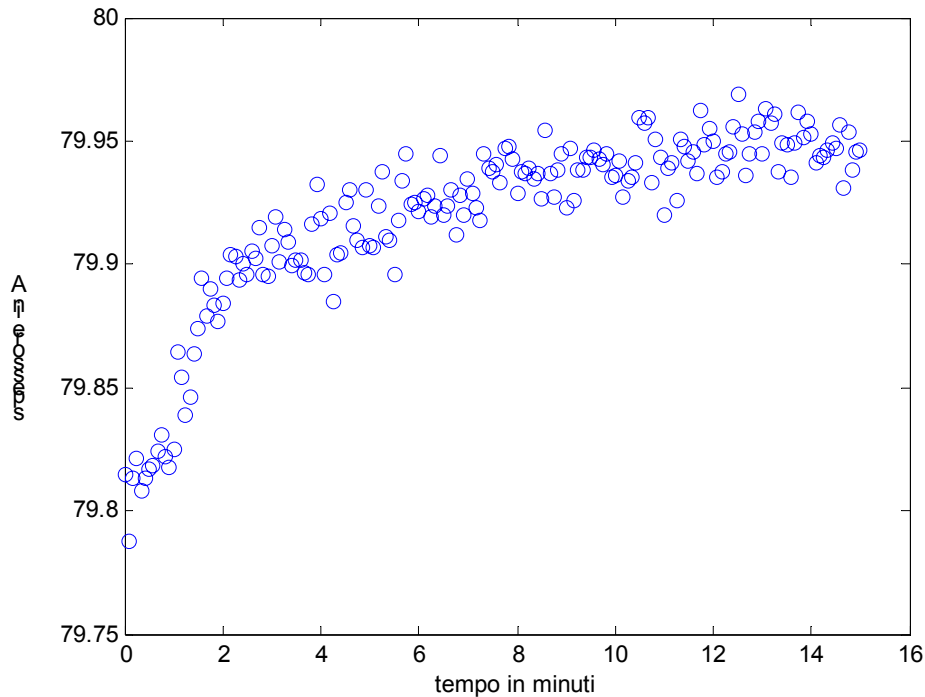


Figura 3.5 Fotoespansione sotto radiazione UV di campione formato da 26 strati PMMA depositati su silicio con ossido nativo alla pressione di deposizione di 3mN/m. Temperatura cella=23.9°C.

Nel caso del grafico (3.4) lo spessore di ogni strato di PMMA è circa 10Å ed, in quindici minuti, ha una variazione di 0.175Å, a cui corrisponde una dilatazione del 1,75% .

Nel caso del grafico(3.5), lo spessore medio di ogni strato è di circa 3Å, su 26 strati, la dilatazione è di 0.15Å, in 15 minuti che corrisponde a 2 parti su mille.

Nel primo grafico, l'espansione termica continua, nel secondo invece, sembra subire un rallentamento dopo i primi sei minuti. Probabilmente, questa differenza, è dovuta alla diversità sia dei substrati, che della temperatura.

Quindi, la situazione non è ideale perché abbiamo una dilatazione termica indotta, comunque è molto inferiore rispetto a quella del PA4, che nelle medesime condizioni di lavoro si dilata di circa il 10%.

3.4 CAMPIONI DEPOSITATI SU SILICIO CON OSSIDO NATIVO

I primi campioni analizzati sono stati realizzati su silicio cristallino Si (100) con ossido nativo. Abbiamo depositato un numero fisso di 10 strati di PA4, a cui sono stati sovrapposti un numero variabile di strati di PMMA, depositati alla pressione di 20mN/m. È stata analizzata la fotoespansione, a diverse temperature costanti, senza considerare la trascurabile espansione termica

del PMMA. Come evidenziato nel paragrafo (3.3), si osservano due fenomeni diversi, uno causato dalla isomerizzazione dell'unità azobenzenica e l'altro dalla rugosità del film. Il nostro scopo è quello di concentrarci sul primo dei due e quindi consideriamo solo l'andamento esponenziale, cioè la prima parte dell'espansione. La misura è stata effettuata in zona 1 e 3.

Per invertire i dati abbiamo utilizzato un modello a quattro mezzi più l'aria:

silicio, considerato come semi-infinito con indice di rifrazione costante;

ossido nativo, con spessore misurato di volta in volta sul silicio di riferimento;

PA4, con spessore ed indice di rifrazione variabile;

PMMA, considerato con spessore ed indice di rifrazione di circa $n= 1.49$ presi per convenzione costanti.

Abbiamo associato ad ogni valore un errore pari a 0.1\AA , considerandolo come la sensibilità minima dello strumento.

Abbiamo fittato i dati relativi allo spessore con la funzione

$$s = n + m\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad (3.2)$$

ove n =spessore iniziale del film prima della isomerizzazione,

m =variazione di spessore del film,

τ =tempo caratteristico dell'esponenziale.

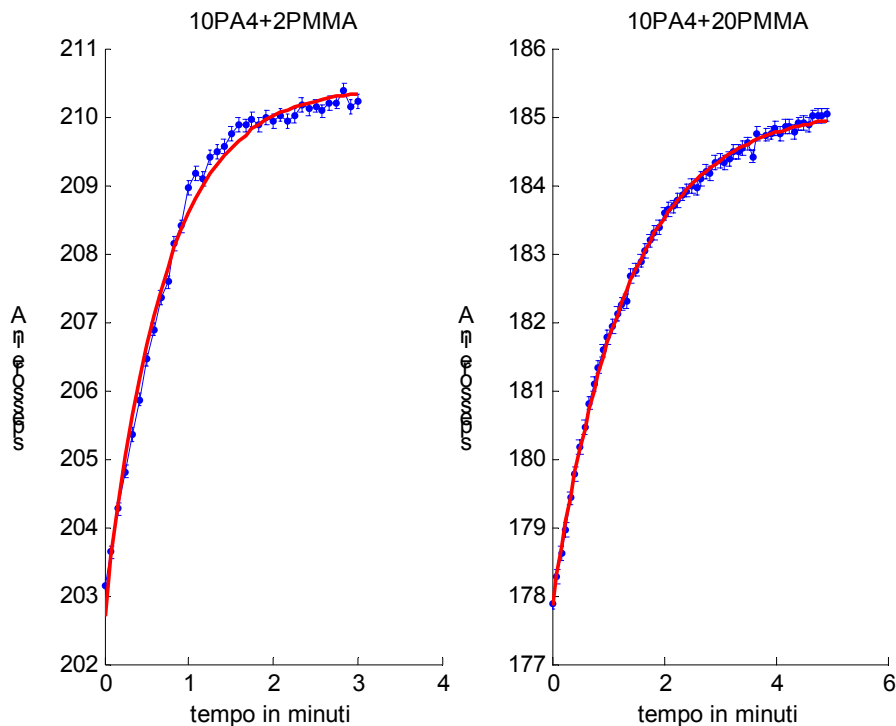


Figura 3.6 Fotoespansione sotto radiazione UV di campione depositati su silicio con ossido nativo. Temperatura cella=23.9°C.

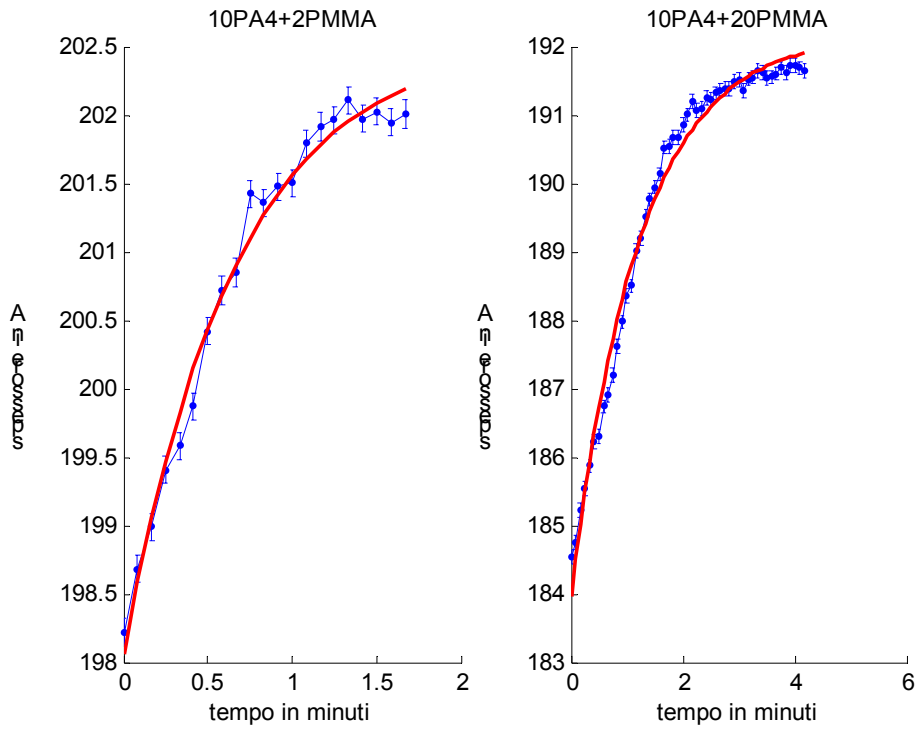


Figura 3.7 Fotoespansione sotto radiazione UV di campioni depositati su silicio con ossido nativo. Temperatura cella=20.5°C.

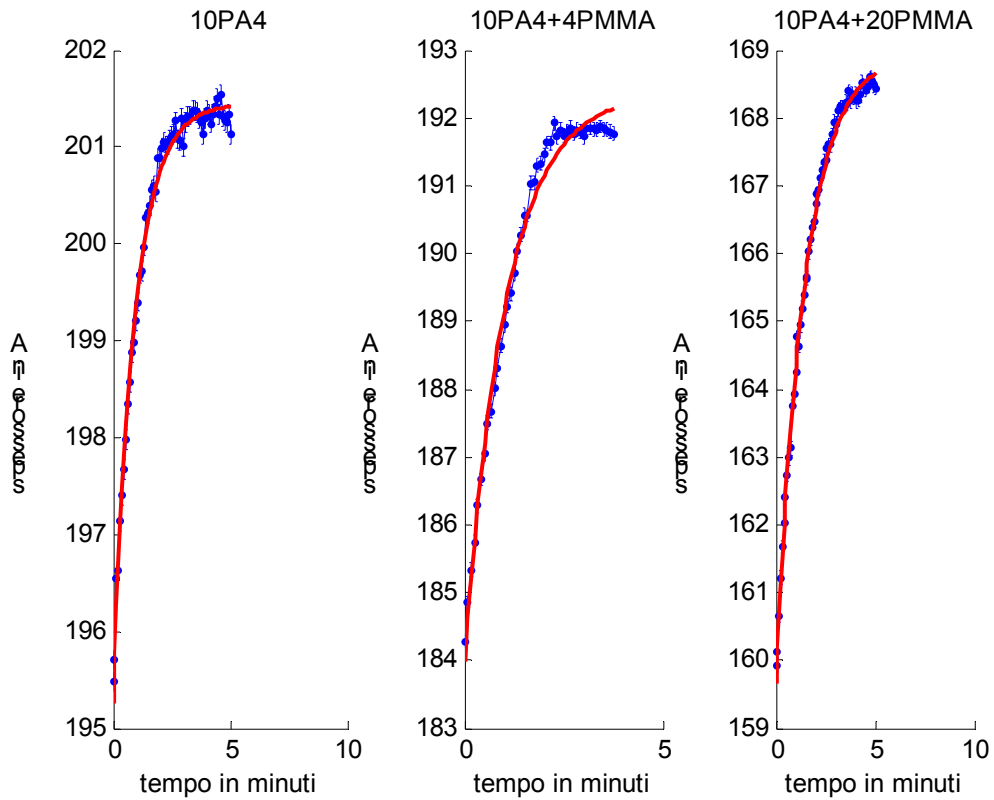


Figura 3.8 Fotoespansione sotto radiazione UV di campioni depositati su silicio con ossido nativo. Temperatura cella=11°C.

Temperatura T	N strati PMMA	τ	$\delta s = m$
11°C	0	56 ± 8 s	6.19 ± 1 Å
	4	62 ± 7 s	8.4 ± 0.4 Å
	20	86 ± 10 s	9.3 ± 0.4 Å
20.5°C	2	40 ± 10 s	4.5 ± 0.4 Å
	20	73 ± 9 s	8.2 ± 0.4 Å
23.9°C	2	41 ± 4 s	7.7 ± 0.4 Å
	20	80 ± 6 s	7.3 ± 0.4 Å

Al variare della temperatura, il comportamento della fotoespansione, rimane lo stesso.

Possiamo notare, ad ogni temperatura, che l'andamento dello spessore, dovuto alla fotoespansione è casuale all'aumentare del numero di strati di PMMA. Ci aspetteremmo una diminuzione di spessore raggiunto, all'aumentare del numero di strati, ma ciò non succede. L'unica cosa che varia è il tempo caratteristico dell'esponenziale. All'aumentare del numero di strati, il tempo aumenta. Questo aspetto potrebbe essere dovuto ad una maggiore difficoltà delle catene azobenzeniche nel muoversi, a causa della presenza degli strati sovrapposti di PMMA.

3.5 CAMPIONI DEPOSITATI SU SILICIO SILANIZZATO

Il fenomeno sembra non dipendere in modo incisivo dalla temperatura, quindi abbiamo deciso di porci, per l'analisi degli ultimi campioni, alla temperatura di 11°C.

Abbiamo analizzato campioni con 10 strati di PA4, depositati su silicio silanizzato, a cui sono stati sovrapposti un numero variabile di strati di PMMA.

Anche in questo caso si osservano due andamenti diversi: uno causato dalla isomerizzazione dell'unità azobenzenica e l'altro dalla rugosità del film.

Come nel caso precedente, ci soffermiamo sul primo dei due fenomeni.

L'inversione dei dati è stata svolta sempre nello stesso modo, in questo caso però abbiamo considerato lo strato idrofobico.

L'errore associato ad ogni valore è sempre di 0.1Å, ma in questo caso abbiamo effettuato le misure solo in zona 1, in modo da seguire più dettagliatamente una cinetica così veloce.

Consideriamo una dilatazione termica di spessore di PMMA, per ogni strato, pari a 0.02\AA .

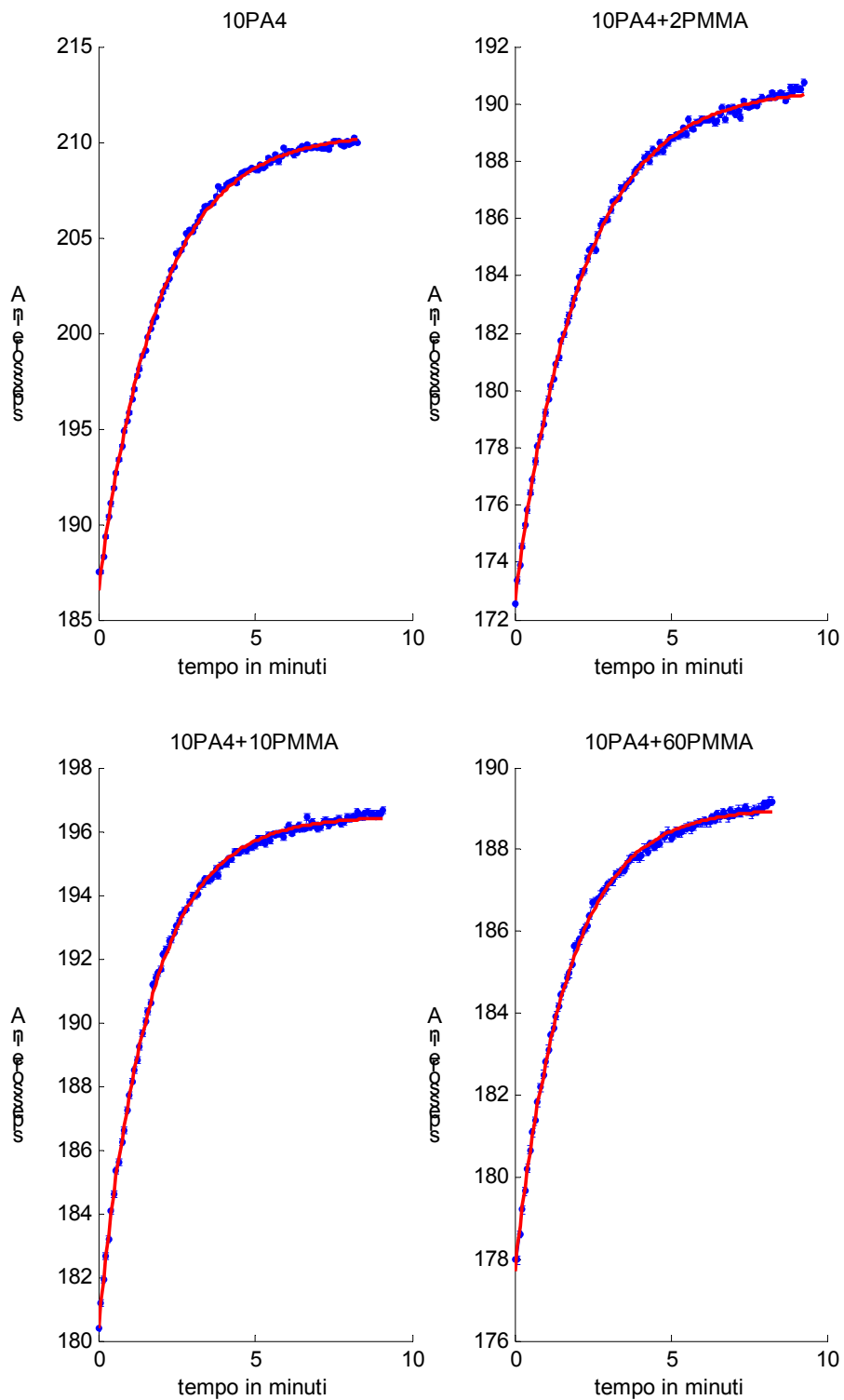


Figura 3.9 Fotoespansione sotto radiazione UV di campione depositati su silicio silanizzato. Temperatura cella=11°C.

Nstrati pmma	0	2	10	60
τ	117 ± 5 s	129.0 ± 7 s	99 ± 6 s	100 ± 8 s
$\delta s = m$	23.96 ± 0.4 Å	17.9 ± 0.4 Å	16.1 ± 0.4 Å	11.3 ± 0.4 Å
$\delta s = m - \delta s_{PMMA}$	23.96 ± 0.4 Å	17.9 ± 0.4 Å	15.9 ± 0.4 Å	10.1 ± 1.2 Å

La prima riga della tabella è il tempo caratteristico dell'esponenziale; la seconda è lo spessore raggiunto con la fotoespansione; la terza è la dilatazione dovuta alla fotoespansione a cui è sottratta la dilatazione termica del PMMA.

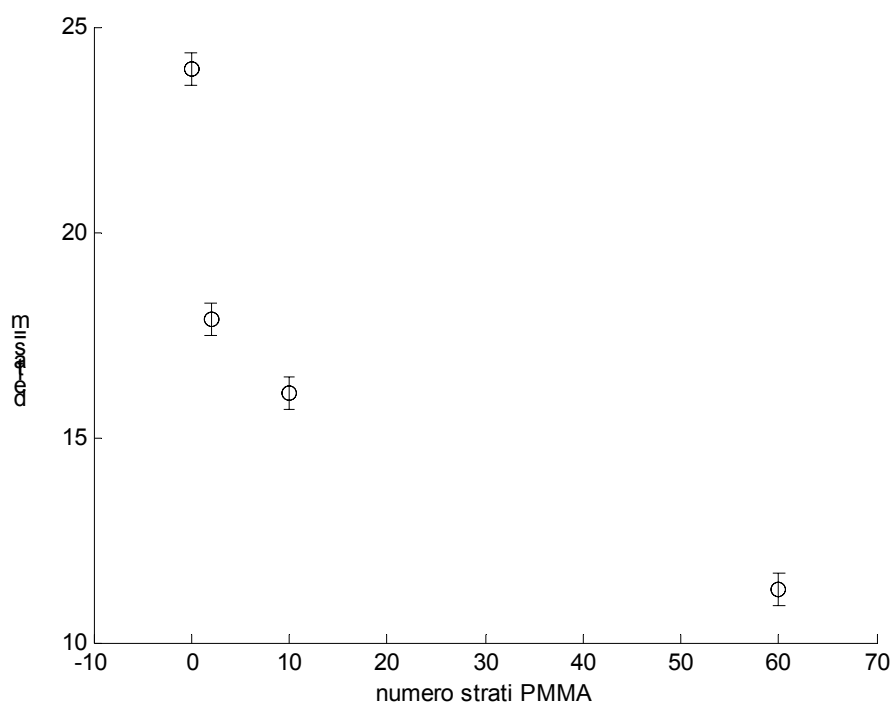


Figura 3.10 Differenza di spessore dovuto alla fotoespansione in funzione del numero di strati di PMMA sovrapposti.

Rappresentiamo in figura la differenza di spessore raggiunto attraverso fotoespansione, in funzione del numero di strati.

In questo caso il tempo caratteristico dell'esponenziale, rimane sostanzialmente uguale per ogni campione. Questo significa che, in campioni realizzati su substrato idrofobico, la cinetica non dipende dal numero degli strati di PMMA.

La dilatazione diminuisce all'aumentare del numero di strati. Possiamo notare che da 0 strati di PMMA a 60 strati, lo spessore, dovuto alla dilatazione, si riduce più della metà.

Possiamo escludere che ci sia un assorbimento rilevante della radiazione UV da parte del PMMA.

Inoltre, confrontando i dati di spessore raggiunto, nel caso di substrato idrofobico e silicio con ossido nativo, notiamo valori profondamente diversi. Nel caso di silicio con ossido nativo, lo spessore raggiunto è molto inferiore rispetto a quello di silicio silanizzato. Questo probabilmente perché le catene polimeriche, nel momento della deposizione, si dispongono in modo diverso al variare del substrato e quindi il film polimerico si dilata in modi diversi.

3.6 DEWETTING

È noto, da misure effettuate con la tecnica AFM [12], microscopio a forza atomica, che in campioni di PA4, depositati a pressione 15mN/m, esistono aree coperte da film ed aree non coperte. Con l'illuminazione UV, la rugosità diminuisce, diminuendo la dimensione delle aree coperte. Come detto nel paragrafo (1.6), mostriamo qui un'applicazione dell'osservazione della rugosità, attraverso tecnica ellissometrica.

Infatti, su scale temporali maggiori, sempre sotto radiazione UV, si può osservare, in modo indiretto, un'altro fenomeno fisico molto importante: il dewetting.

Quando la rugosità tende a zero, il film smette di essere compatto, si formano dei domini di piccole dimensioni circolari, con alta concentrazione di densità. Il film non esiste più e, con il microscopio a forza atomica [12], si osservano solo "gocce" di polimero: nanoparticelle vetrose, con un diametro medio di 2-3nm. Macroscopicamente, con la misura ellissometrica, osserviamo una netta variazione dei parametri ellissometrici. Riportiamo l'analisi di 10 strati di PA4, depositati su silicio reso idrofobico, alla temperatura di 15.8°C. Per l'inversione dei dati abbiamo utilizzato sempre il solito modello a tre interfacce.

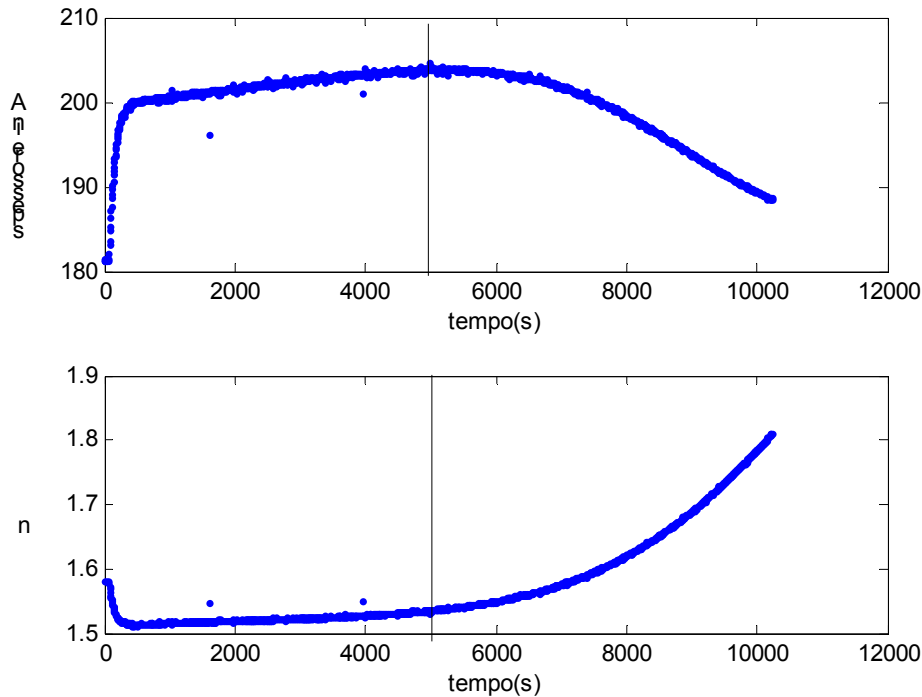


Figura 3.11 Esempio di evoluzione di spessore ed indice di rifrazione che in realtà non esistono più, osserviamo perciò una variazione dei parametri ellissometrici, a causa del dewetting fotoindotto 10strati PA4 T=15.8°C, le righe verticali dividono la parte in cui si pensa iniziare il dewetting.

Un film LS non è uno stato di equilibrio stabile, il suo assetto varia in modo significativo al variare della temperatura. Il dewetting può essere indotto termicamente su qualsiasi film polimerico. Tale temperatura, per 10 strati di PA4, è di 30°C, superandola il film diventa instabile e subisce un cambiamento di fase.

Nel nostro esperimento invece, abbiamo indotto dewetting, illuminando con radiazione UV il campione. Le unità azobenzeniche, sotto radiazione UV, passano, come abbiamo più volte ripetuto, dalla fase *trans* a quella *cis*. Questo processo rende il film instabile e quindi, continuando a fornire radiazione luminosa, si ottiene il dewetting. In realtà il dewetting e la fotoespansione sono due processi concorrenziali. All'aumentare della temperatura diminuisce il tempo caratteristico impiegato dal campione a dewettare.

Abbiamo realizzato campioni con 10 strati di PA4, depositati su silicio idrofobico. Abbiamo indotto il dewetting attraverso illuminazione UV, a temperature diverse e rappresentato il tempo caratteristico, impiegato dal campione a dewettare, in funzione della temperatura.

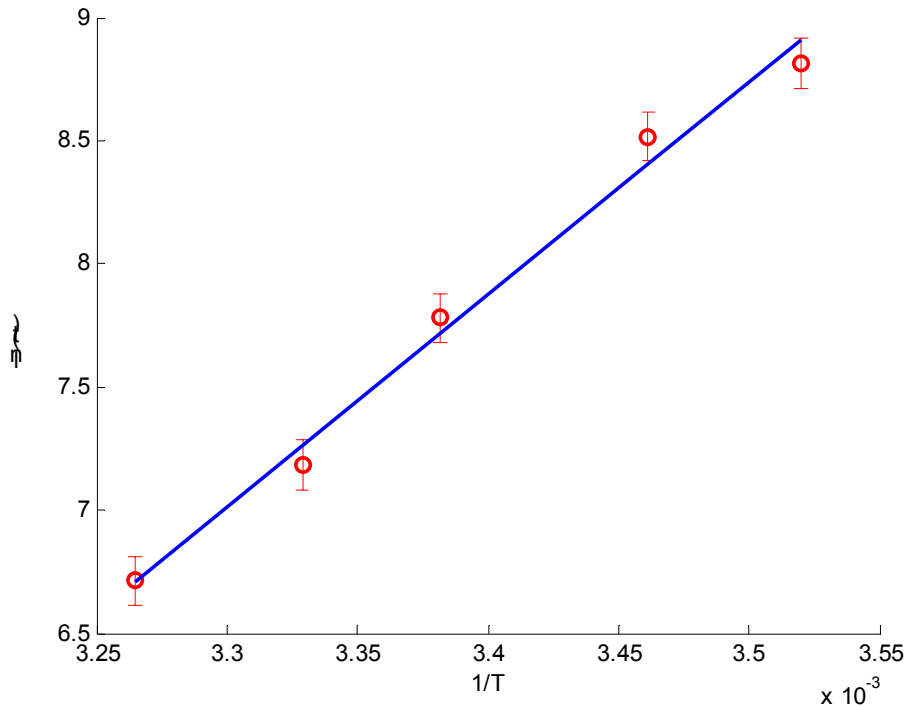


Figura 3.12 Arrhenius plot: logaritmo del tempo di dewetting in funzione dell' inverso della temperatura

Temperatura	284.1K	288.9K	295.7K	300.4K	306.3K
Tempo di dewetting	6730s	5000s	2395s	1317s	822s

Come si vede in figura (3.11) abbiamo ottenuto il tempo caratteristico per dewettare graficamente dalla variazione delle misure ellissometriche. L'errore associato per il fit è di 0.1 sul valore del logaritmo del tempo.

Abbiamo ottenuto un andamento lineare del logaritmo naturale del tempo, in funzione dell'inverso della temperatura. Abbiamo fittato i nostri dati con una legge di tipo Arrhenius [6]

$$t = t_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (3.3)$$

Ove ε è una barriera di potenziale, la possibilità che ha l'atomo di superarla è data dalla distribuzione di Boltzmann. $t_0 = \frac{1}{\nu}$ ove ν è la frequenza di oscillazione tipica del singolo atomo. k =costante di Boltzmann.

Tale legge rappresenta la transizione dallo stato liquido, o, nel nostro caso di film, allo stato vetroso.

Otteniamo una retta $f=ax+b$ ove $a= (8619 \pm 500)$ $b=(-21.4 \pm 1.7)$ quindi ciò significa che $\varepsilon = ak = (1.19 \pm 0.07) * 10^{-19} J = (0.743 \pm 0.04) eV$.

Il valore dell'energia ottenuto è in buon accordo con quello stimato con varie tecniche per l'energia di attivazione dell'azobenzene.

Ricordiamo:

[17] Andreozzi tesi *PhD Dissertation* University of Pisa (1997)

[9] L.Cristofolini, P. Facci, P.Camorani and M. Fontana, *Phys. Condens. Matter.* **11**, A359 (1999)

[18] Tesi di tirocinio D. Melfi (2006)

4 CONCLUSIONI

Durante il nostro lavoro, abbiamo analizzato con la tecnica ellissometrica la formazione dell'ossido su di un wafer di silicio, ed abbiamo ottenuto risultati soddisfacenti, in buon accordo con le previsioni teoriche.

Per quello che riguarda la fotoespansione del PA4, si ha un aumento dello spessore ed una diminuzione dell'indice di rifrazione. In prima approssimazione, l'evoluzione temporale dell'indice di rifrazione n , è dovuta alla minore polarizzabilità dei gruppi azobenzenici nella configurazione *cis*, mentre lo spessore varia a causa del disordine fotoindotto e della corrispondente variazione del volume escluso.

Si osservano due andamenti: uno esponenziale dovuto alla fotoisomerizzazione delle unità azobenzeniche ed uno più lento dovuta alla rugosità. A parità di condizioni di lavoro abbiamo osservato due comportamenti diversi della dilatazione dovuta alla fotoisomerizzazione, in funzione del substrato. Su silicio con ossido nativo si osserva una dilatazione di un 5% di spessore, mentre su silicio silanizzato si osserva un' espansione del 15%.

Abbiamo utilizzato come strati inerti, da sovrapporre al PA4, multistrati di PMMA, che, depositato su silicio silanizzato, ha una dilatazione termica di circa l'1,75%, quindi di 0.17\AA , situazione non ideale, ma che abbiamo considerato trascurabile rispetto a quella fotoindotta del PA4.

Nello studio di come la superficie libera condiziona il fenomeno di fotoespansione dovuta alla fotoisomerizzazione, si osservano due andamenti diversi a causa del substrato:

- In campioni depositati su substrato di silicio con ossido nativo, l'andamento dello spessore di dilatazione raggiunto, non dipende dal numero di strati di PMMA sovrapposti. Il tempo tipico dell'esponenziale aumenta all'aumentare del numero di strati di PMMA, probabilmente perché le catene polimeriche di PA4 incontrano una maggiore difficoltà nel muoversi. Il fenomeno non sembra dipendere dalla temperatura.

- In campioni depositati su substrato di silicio silanizzato, lo spessore raggiunto è inversamente proporzionale al numero di strati sovrapposti di PMMA. Da zero strati a 60 strati la differenza di spessore, dovuta alla fotoespansione, si dimezza. Ipotizzando che non ci sia assorbimento da parte del PMMA, tale diminuzione è dovuta al fatto che gli strati con una maggiore mobilità, che erano quelli ad interfaccia aria, sono ora vincolati, ecco quindi, come l' allontanarsi della superficie libera, influenza il processo di fotoespansione. In questo caso, il tempo tipico dell'esponenziale non varia, ma rimane costante all'aumentare degli strati di PMMA. Non abbiamo effettuato altre misure in funzione della temperatura.

Le diversità di comportamento di espansione che si osservano sui due diversi tipi di substrato, potrebbero essere causate dalla differenza di disposizione delle catene polimeriche sui diversi substrati.

Infine abbiamo analizzato il fenomeno del *dewetting* del PA4, non termoindotto, ma fotoindotto. Osserviamo che l'andamento del tempo impiegato dal campione a dewettare sotto illuminazione UV, in funzione della temperatura, ha un andamento di tipo Arrhenius $t = t_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$, abbiamo ricavato $\varepsilon = ak = (1.19 \pm 0.07) * 10^{-19} J = (0.743 \pm 0.04) eV$ come valore di energia di attivazione, in buon accordo con i valori ottenuti con altre tecniche[17],[9],[18].

BIBLIOGRAFIA

- [1] *Ellipsometry and Polarized Light*, edited by R.M.A. Azzam and N.M. Bashara (North-Holland, Amsterdam, 1977).
- [2] R.J. Archer and G.W. Gobeli *J. Phys. Chem. Solids* **26** 343 (1965).
- [3] *Langmuir-Blodgett Films*, edited by G. Roberts (Plenum Press, New York, 1990).
- [4] *An Introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, edited by A. Ulman (Academic Press, Inc, 1991).
- [5] F. Serra (2003) Tesi di tirocinio Università di Parma.
- [6] *Soft Condensed Matter*, edited by R.A.L. Jones (Oxford University Press, New York, 2002).
- [7] P.Camorani (2003) Ph.D Thesis University of Parma P.Camorani (2003).
- [8] L. Cristofolini, S. Arisi, and M. P. Fontana, *Phys. Rev. Lett.*, **85** 4912 (2000).
- [9] L. Cristofolini, P. Facci, P. Camorani, and M.P. Fontana , *J. Phys. Condens. Matter* **11**, A355 (1999).
- [10] R.H.G: Brinkhuis and A.J. Schouten, *Macromolecules* **24**, 1487 (1991).
- [11] L. Cristofolini, M.P. Fontana, M. Laus, and B. Frick, *Phys. Rev. E.* **64** 61803 (2001).
- [12] L. Cristofolini, M.P. Fontana, T. Berzina, and O. Konovalov, *Phys. Rev. E.* **66** 041801 (2002).
- [13] J.L.Keddie, R.A.L. Jones, and R.A. Cory, *Europhys. Lett.* **27**, 59 (1994).
- [14] J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J.R. Stevens, and J.R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2002 (1996).
- [15] J.H. Van Zanten, W.E. Wallace, and W. Wu, *Phys. Rev. E.*, **53**, 2053 (1996).
- [16] B. Jerome and J. Commandeur, *Nature (London)* **386**, 589 (1997).
- [17] L. Androozzi (1997) PhD Thesis University of Pisa.
- [18] D. Melfi (2006) Tesi di tirocinio Università di Parma.
- [19] K.L. Ngai, *J.Non-Cryst. Solids* **131**, 80 (1991).
- [20] R. Kohlrausch, *Pogg. Ann. Phys.* **12**, 293 (1847);
G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80, (1970).

RINGRAZIAMENTI

In primis vorrei ringraziare il Prof. Luigi Cristofolini per avermi guidato durante tutto il percorso per la realizzazione di questo lavoro, per l' impegno e la disponibilità dimostratami nei momenti di difficoltà.

Ringrazio poi tutte le persone che mi hanno aiutato in questi mesi, in particolare la dott.ssa Tatiana Berzina ed il prof. Marco Fontana.

Sono grata inoltre a Francesca Serra, per i consigli e la collaborazione costante ed amichevole.

Un grazie ai docenti di questi tre anni di corso.

Un grazie speciale va alla mia famiglia: a papà e mamma, a nonno Aldo e nonna Aralda, che hanno sempre creduto in me e mi hanno trasmesso fiducia e sicurezza nei momenti più critici.

Un saluto al Tato Primo, all' Ale, a Davide e Mattia, alla Tata Do, ad Idilio e a Marco, che sono un prolungamento della mia famiglia.

Ringrazio il mio compagno di laboratorio, nonché confidente Giacomo, il mio amico Paul, le "girls" di fisica Carmen e Marti e tutti i compagni di corso: Ed, Luca, Davide, Sebastiano, Francesco, Paolo, Stefano, Michele, e tutti gli altri che non ho ricordato.

Ringrazio tutte le mie amiche che hanno reso piacevoli e divertenti questi tre anni di università: Michela, Martina, Valentina, Anna, Elena, Alessandra e le due Serena.

Un pensiero per Luca, che mi è stato vicino durante questo ultimo anno.