



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA "TOR VERGATA"

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

DOTTORATO DI RICERCA IN FISICA

A.A. 2009/2010

XII CICLO DEL CORSO DI DOTTORATO

2006/2009

**LA SPETTROSCOPIA DI RIFLETTANZA ANISOTROPA (RAS)
APPLICATA ALLO STUDIO DI STRATI ULTRA-SOTTILI DI
PORFIRINE DEPOSITATI SU GRAFITE IN ULTRA-ALTO VUOTO**

Dottoranda:

Sara Cirilli

Docente Guida: Prof. Claudio Goletti

Relatore esterno: Dott. Cristiano Albonetti (Institute for Nanostructured Materials, CNR-ISMN
Bologna)

Coordinatore del Dottorato: Prof. Pier Giorgio Picozza

“La teoria è quando si sa tutto e niente funziona.
La pratica è quando tutto funziona e nessuno sa il perché.
In questo caso abbiamo messo insieme la teoria e la pratica:
non c'è niente che funziona...
e nessuno sa il perché!”

Albert Einstein

INTRODUZIONE

L'argomento su cui si è sviluppata la mia tesi di dottorato riguarda la realizzazione di strati ultra-sottili e sottili di porfirine su substrato cristallino e il loro studio con tecniche ottiche. Tale lavoro si è articolato in questi tre anni dapprima allestendo la camera di crescita per organici (sul modello di un sistema OMBD, Organic Molecular Beam Deposition) all'interno della quale sono stati realizzati i campioni, poi studiando questi ultimi con una particolare tecnica ottica, la spettroscopia di riflettanza anisotropa (Reflectance Anisotropy Spectroscopy, RAS).

Il sistema da vuoto utilizzato per gli esperimenti ha richiesto un lungo (circa due anni) e impegnativo lavoro di riadattamento, essendo stato in origine progettato ed assemblato per la deposizione e lo studio di materiali inorganici, principalmente del gruppo III-V. Ciò ha comportato che molti importanti particolari della strumentazione e del porta-campione sono stati modificati e in parte originalmente ricostruiti per renderli adatti alle caratteristiche dei materiali organici (prima fra tutte, la loro maggiore "delicatezza" rispetto ai possibili danneggiamenti prodotti dalle sonde elettroniche e dalle temperature eccessive). Al termine delle modifiche, è stata necessaria una estesa serie di test di taratura e controllo. Ovviamente, la maggiore cura e il più intenso sforzo hanno riguardato la strumentazione utilizzata per la sublimazione, ovvero il crogiolo e il misuratore di spessori. Visti i risultati, le prestazioni del sistema mi permettono di affermare con una certa tranquillità che al momento abbiamo la possibilità di lavorare con un buon apparato di crescita.

I campioni realizzati sono stati studiati con la spettroscopia in riflettanza anisotropa (RAS, Reflectance Anisotropy spectroscopy), tecnica ottica che da alcuni anni caratterizza la ricerca del gruppo nel quale ho svolto il periodo di dottorato. I risultati raggiunti hanno confermato le potenzialità della RAS quando è applicata allo studio di film sottili e ultra-sottili di materiale organico, e hanno indicato la possibilità di una originale interpretazione delle interazioni che si instaurano in questi sistemi molecolari.

Infatti, per interpretare il significato della forma di riga degli spettri RAS ho sviluppato un semplice modello interpretativo che, applicato direttamente ai dati sperimentali, ha permesso di spiegare come la morfologia del sistema molecolare e la anisotropia ottica associata siano strettamente legati.

Nonostante i film sottili organici siano ormai da anni sotto l'attenta indagine di chimici, biologi e fisici, ancora oggi importanti domande riguardo il controllo del processo di deposizione su un substrato e su quali siano le interazioni che governano la formazione delle strutture molecolari (dalle quali dipendono le proprietà ottiche ed elettroniche del campione) rimangono senza soddisfacenti risposte. Si può facilmente comprendere l'importanza della problematica scientifica associata a questi interrogativi qualora si vogliano utilizzare i materiali organici per sviluppare la cosiddetta tecnologia "soft" di ultima generazione.

I risultati presentati in questo lavoro di tesi entrano nel merito del problema dimostrando che lo studio sistematico del semplice sistema costituito da strati ultrasottili di porfirine H₂TPP depositi su substrati di grafite (HOPG) può condurre a conclusioni significative, dimostrandosi un utile sistema modello per l'ottenimento di conclusioni di validità più generale. Nel primo capitolo, saranno presentati e brevemente discussi dati presenti in letteratura che riguardano gli strati ultrasottili e sottili di molecole organiche, in particolare porfirine. Nel secondo capitolo, sarà presentata con dettaglio la spettroscopia RAS, e descritto l'apparato sperimentale. Infine, nel terzo riporterò i dati sperimentali originali, concludendo (nel quarto ed ultimo capitolo) con la presentazione del modello euristico che permette di interpretare le particolari forme di riga misurate negli spettri.

CAPITOLO 1

1.1 INTRODUZIONE

I materiali organici rappresentano a tutt'oggi uno dei principali obiettivi dell'attenzione scientifica di chi opera nel campo applicativo dell'elettronica e delle nanotecnologie [1]. Alcuni importanti traguardi sono stati già ottenuti nella realizzazione di dispositivi a base organica, ed i risultati ottenuti nel campo dell'elettronica di largo utilizzo hanno talvolta già raggiunto la commercializzazione, come (per citare esempi significativi): display a base di diodi organici ad emissione di luce (Organic Light Emission Diode, OLED), transistor organici ad effetto di campo (Organic Field Effect Transistor, OFET), celle fotovoltaiche realizzate con materiali organici (celle di Graetzel, celle di Heeger).

In generale, comunque, la tecnologia "soft" resa possibile da questi materiali integra ma non sostituisce l'elettronica al silicio, poiché dotata di caratteristiche differenti. Innanzi tutto i materiali organici hanno il vantaggio di essere naturalmente compatibili con le materie plastiche, insieme alle quali è possibile realizzare dispositivi elettronici su base flessibile e trasparente, di peso ridotto, elevata adattabilità progettuale, spesso realizzabili senza l'impiego di strumentazioni e tecnologie impegnative (si pensi allo spin-coating e all'ink-jet printing per la deposizione su supporto). I costi di realizzazione rispetto ai dispositivi basati su semiconduttori inorganici sono fino a cento volte inferiori, rendendoli così un prodotto molto allettante sul piano commerciale. Non dimentichiamo la caratteristica forse più interessante, ovvero la possibilità di modificare direttamente, con metodi generalmente affidabili ed efficienti, e con una relativa semplicità, la struttura delle singole molecole organiche per determinare le proprietà ottiche ed elettroniche del materiale che costituiranno.

Le molecole organiche soffrono comunque ancora di importanti limitazioni, suggerendo come sia prematuro pensare ad una sostituzione integrale della "vecchia" tecnologia a semiconduttori inorganici: ad esempio, gli ancora non soddisfacenti valori di mobilità dei portatori di carica, e la efficienza in un intervallo di temperature ridotto, che

impedisce applicazioni nelle quali i dispositivi siano soggetti ad ampie escursioni termiche (ad esempio per le componenti elettroniche in apparecchiature utilizzate in missioni spaziali).

In generale, le applicazioni tecnologiche dei dispositivi a semiconduttori organici - normalmente costituiti da eterogiunzioni tra materiali diversi, composte da strati molecolari su metalli, semiconduttori, elettrodi di polimeri conduttivi e strati adiacenti di differenti specie molecolari- richiedono proprietà strutturali controllate e stabili, ed efficienze di trasporto elevate e riproducibili, che possono essere garantite affrontando e risolvendo problemi che riguardano la crescita dei materiali ed il controllo accurato degli spessori. Tra i principali obiettivi, quindi, compare la realizzazione di spessori molecolari sottili e ultra-sottili per ottimizzare i fenomeni legati al trasporto di cariche: si pensi all'importanza nei dispositivi fotovoltaici di una efficiente separazione degli eccitoni (la cui lunghezza di diffusione è limitata spesso a pochi nanometri) generati a seguito dell'assorbimento di luce. Analogamente, ha grande importanza la crescita ordinata di uno strato sottile nell'ottenimento di elevati valori di mobilità (ottenendo fino a sei ordini di grandezza in più nel caso di oligotiofeni, per esempio).

È necessario impiegare tecniche di crescita adatte, che permettano un elevato grado di controllo della deposizione anche per piccole quantità di materiale, e nello stesso tempo adottare spettroscopie di analisi e controllo che consentano di verificare con velocità ed efficienza i risultati, al fine di ottenere -grazie ad una continua interazione con il sistema di crescita- le caratteristiche richieste.

Prima di entrare nel dettaglio delle tecniche di crescita e delle spettroscopie con le quali studiare i sistemi realizzati, si tenga presente un particolare fenomeno caratteristico di molte molecole organiche, ovvero la tendenza ad auto-aggregarsi (self-assembly) [2] in base alla quale ciascuna molecola interagisce spontaneamente con le altre a formare strutture molecolari ordinate che possono assumere varie forme e dimensioni (3-D, 2-D, 1-D) [3]. Il self-assembly è processo attraverso il quale le molecole interagiscono tra loro formando architetture regolari dello spessore di qualche nanometro, ma che possono ricoprire aree anche di qualche mm^2 (sistemi 2-D e 1-D). Come in natura, l'auto-aggregazione e l'auto-organizzazione forniscono spesso il mezzo migliore per realizzare materiali opto-elettronici molto efficienti e durevoli [4].

Pur conoscendo le interazioni intramolecolari e le proprietà delle singole molecole, non è però semplice stabilire i meccanismi che inducono la formazione delle diverse architetture nelle quali si ordinano le molecole quando formano aggregati più o meno estesi. Imparando a controllare le proprietà di aggregazione, che si basano su interazioni di tipo non covalente (interazione dipolo-dipolo, legame idrogeno, interazioni elettrostatiche e π - π) si ha la possibilità di produrre materiali "funzionalizzati" e sfruttarli per dispositivi a base molecolare con le caratteristiche che si desiderano [5-7]. L'ulteriore approfondimento delle conoscenze su questi sistemi, oltre che migliorare i risultati già raggiunti, serve a selezionare le competenze delle singole strutture a

dimensione nanometrica (catalisi, trasferimento elettronico foto-indotto, conducibilità, etc.), e ad integrare le potenzialità dei metodi di crescita diversi dal self-assembly (come la deposizione da fascio molecolare organico –OMBD- di cui ci occuperemo nel prossimo paragrafo) senza interferire con i processi di sviluppo delle architetture molecolari, ma arricchendone le possibilità.

Quando si realizzano materiali funzionalizzati sfruttando le proprietà di self-assembly, è necessario il pieno controllo sui processi termodinamici coinvolti, indotti o meno. Sono infatti i fattori termodinamici a condizionare in fase di realizzazione la morfologia e le proprietà del sistema molecolare che si intende realizzare. Riproducendo quello che accade spontaneamente in natura, negli ambienti di laboratorio si utilizza l'energia termica per aiutare il processo di auto-assemblaggio o per ridurre il tempo necessario al sistema per raggiungere la configurazione di equilibrio. Allo stesso modo, i sistemi biologici presenti in natura sfruttano l'energia termica e l'energia chimica che derivano dalle reazioni chimiche prodotte nel contesto in cui si sviluppano (ad esempio l'idrolisi ATP nei sistemi biologici genera sia energia chimica che termica). Sebbene la caratteristica principale del self-assembly sia la spontaneità del processo, bisogna tenere in considerazione che ogni reazione dipende fortemente dalla temperatura e dall'energia iniziale che ne innescano il meccanismo. Oltre i parametri termodinamici è importante stabilire le condizioni di equilibrio che interessano il sistema che si vuole realizzare. In primo luogo non è necessariamente vero che un sistema auto-organizzato si trovi all'equilibrio; nel caso di sistemi molecolari organici è più appropriato definire lo stato di equilibrio relativamente alle caratteristiche energetiche e all'intervallo temporale di interesse. Tale "incertezza" deriva dal fatto che le molecole sono unità dinamiche di notevole complessità che possono subire modificazioni anche all'interno strutture auto-aggregate.

1.2 TECNICHE IMPIEGATE NELLA REALIZZAZIONE DEI SISTEMI ORGANICI

Sul piano industriale, tecniche tra le più diffuse per la realizzazione di dispositivi a base organica sono lo spin-coating e l'ink-jet, semplici e veloci, ma che negano la possibilità di controllare opportunamente il processo di formazione del sistema, limitandone l'efficienza [2]. Un'altra possibilità è quella di sfruttare le proprietà di auto-assemblaggio che le molecole dimostrano di possedere in soluzione. Al fine di rendere stabili ed utili le strutture che si vengono a formare, queste nano-architetture devono però essere trasferite su un substrato e contemporaneamente mantenere le proprietà strutturali e la propria funzionalità. Tale operazione richiede grande accortezza poiché il sistema può

cambiare significativamente anche per l'interazione con l'ambiente circostante: per le molecole organiche, che interagiscono attraverso legami deboli, la stessa presenza del solvente all'interno della soluzione può avere un ruolo cruciale sulla struttura morfologica del film risultante [2]. Anche l'angolo al quale è mantenuto il substrato durante l'immersione nella soluzione (verticale o orizzontale) ed il tipo di substrato (le sue proprietà energetiche e le caratteristiche strutturali) possono influenzare l'organizzazione delle molecole.

È possibile ottenere differenti gradi di auto-organizzazione molecolare utilizzando metodi diversi di deposizione: film sottili, costituiti da pochi strati possono essere fabbricati con tecniche di deposizione strato-su-strato che si basano su interazioni elettrostatiche non covalenti, ioniche, di coordinazione o idrogeno; monolayer auto-assemblati vengono legati alla superficie del substrato attraverso legami covalenti di coordinazione o per adsorbimento.

Il metodo da noi scelto per realizzare i sistemi molecolari è l'adsorbimento delle porfirine su una superficie regolato principalmente dal processo di self-assembly (che sfrutta le deboli interazioni intermolecolari), tentando di ridurre -con una opportuna scelta del substrato- il ruolo di quest'ultimo nel determinare l'ordinamento molecolare. In questo caso le molecole adsorbite e organizzate a formare un singolo strato (ML) giacciono generalmente parallele alla superficie del substrato, ma possono verificarsi casi (come ad esempio può accadere con la tecnica "self-assembled monolayers" – SAMs- generalmente a seguito dell'interazione tramite legami chimici forti) in cui le molecole possono formare un angolo rispetto al piano superficiale [8,9].

Per ottenere un controllo elevato sul processo di deposizione è possibile impiegare la tecnica Langmuir-Blodgett (LB) che consente di realizzare strutture molto ordinate di pochi strati molecolari, la cui applicabilità –poiché la deposizione avviene anche in questo caso da soluzione- si limita però alle sole molecole solubili composte da gruppi idrofobi e idrofili opportuni [10].

La realizzazione di sovrastrutture molecolari e film, ultra-sottili e sottili, è stata ampiamente perfezionata nei processi elettrochimici: applicando al substrato un potenziale elettrico, è possibile modulare direttamente l'orientamento delle molecole [11]. In riferimento a 11 è commentato come alcune molecole, i cui gruppi periferici (gruppi che caratterizzano la particolare molecola: legano generalmente con una struttura di base ben definita che rappresenta il corpo centrale, possono essere sostituiti determinando nuove proprietà dell'intera unità molecolare e le loro terminazioni, non legate direttamente al corpo centrale, possono determinare le interazioni tra le molecole o tra le molecole ed il substrato) interagiscono preferenzialmente attraverso legami idrogeno, siano particolarmente sensibili al potenziale elettrochimico tanto che variando tale potenziale è possibile ottenere differenti tipi di architetture. Questo è il

caso della porfirina CoCTPP (carbossifenil-trifenil-cobalto porfirina) su Au(111) dissolta in soluzione, mentre la CoTCPP (tetrakis-carbossifenil-cobalto porfirina) sullo stesso substrato non risente della modulazione elettrochimica e si auto-assembla in una unica struttura stabile [11].

Differentemente dai metodi descritti sino ad ora, la deposizione da fascio molecolare organico (Organic Molecular Beam Deposition, OMBD), che affonda le origini nell'equivalente tecnica per materiali inorganici (Molecular Beam Epitaxy, MBE) [12], è un metodo di crescita particolarmente adatto alla realizzazione di film sottili e ultrasottili [13,14], durante la quale è possibile seguire la formazione del sistema fin dalle prime fasi, con spessori inferiori al singolo monostrato (secondo la sensibilità della spettroscopia di controllo).

Nella deposizione da fascio molecolare organico, OMBD, le molecole vengono sublimare in un ambiente di ultra-alto vuoto (UHV) ad una pressione base di 10^{-10} Torr o meglio, scaldando la cella di sublimazione alla temperatura caratteristica del materiale organico che contiene. Molti sono i parametri che possono essere tenuti sotto controllo, oltre alla pulizia dell'ambiente di deposizione: lo spessore molecolare che si forma sul substrato, il flusso molecolare e quindi la velocità di deposizione, la temperatura sia del substrato che del materiale organico, le condizioni geometriche di sublimazione (direzione delle molecole rispetto a particolari orientazioni del campione), etc.. Variando questi parametri è possibile individuare le condizioni di crescita ottimali per ottenere un film molecolare con le proprietà che si desiderano. Inoltre una camera UHV di crescita può essere con relativa facilità implementata mediante apparati che consentono un'analisi *in-situ* ed in tempo reale del processo di deposizione, attraverso tecniche spettroscopiche che rilevano la struttura, l'omogeneità, la composizione e la morfologia del sistema. La deposizione in vuoto rappresenta, quindi, la tecnica migliore per ottenere sistemi molecolari omogenei o eterogenei ben definiti, sui quali è possibile svolgere indagini altrimenti alterate o persino rese impossibili dalle imperfezioni strutturali che possono verificarsi in altri processi di fabbricazione.

1.3 LE SPETTROSCOPIE UTILIZZATE PER L'ANALISI DEI CAMPIONI MOLECOLARI

Lo studio dei materiali organici ha normalmente coinvolto spettroscopie elettroniche e ottiche già utilizzate per i semiconduttori inorganici (Silicio, Germanio, elementi del gruppo III-V) come ad esempio: microscopia ad effetto tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM), diffrazione da elettroni a bassa energia (Low Energy Electron Diffraction, LEED), diffrazione da raggi X (X-ray Diffraction, XRD), ellissometria

(Ellisometry, ES), spettroscopia di riflettività differenziale di superficie (Surface Differential Reflectance, SDR) e la spettroscopia in riflettanza anisotropa (Reflectance Anisotropy Spectroscopy, RAS), microscopia a forza atomica (Atomic Force Microscopy, AFM). Nell'ultimo decennio, la tecnica di caratterizzazione più diffusamente applicata ai sistemi molecolari è stata certamente la microscopia STM, attraverso la quale è possibile determinare con risoluzione molecolare la morfologia dei campioni. Misure STM sono state realizzate su substrati di vario tipo sui quali si sono auto-organizzati [3], in UHV o in soluzione [13-16], singoli layer molecolari talvolta implementati da un ulteriore ordinamento sopramolecolare di porfirine, ftalocianine e fullereni. La caratterizzazione STM ha permesso di indagare quali siano -tra le interazioni molecola-molecola e molecola-substrato- quelle che effettivamente inducono l'auto-aggregazione in film 2-dimensionali (2-D).

Attraverso le tecniche foto-elettroniche è possibile indagare gli stati elettronici, in particolare quelli coinvolti nella transizione principale tra lo stato HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), e lo stato LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), ma soltanto le tecniche di spettroscopia ottica sono in grado di evidenziare (in assorbimento e in emissione di luce) caratteristiche particolarmente importanti per i semiconduttori organici, poiché permettono di stimare i contributi di interazione eccitonica (presente nella gap ottica e non nella gap elettronica).

Gli strati molecolari ultra-sottili, in particolare, si offrono con buoni risultati allo studio ottico, poiché le molecole organiche hanno solitamente coefficienti di assorbimento molto elevati. Inoltre l'assorbimento dipende sensibilmente dalla morfologia del campione (strutture amorfe e clusters generano risposte differenti rispetto ai cristalli molecolari, pur costituiti dalla stessa molecola), e la risposta ottica di un singolo strato molecolare varia in base al tipo di interazione che domina il sistema e da cui dipendono la posizione dei singoli monomeri nel layer, possibili anisotropie strutturali, deformazioni delle singole molecole, etc..

Le spettroscopie ottiche sono "non distruttive" dal momento che i fotoni normalmente utilizzati non danneggiano i campioni per la loro ridotta energia, caratteristica particolarmente apprezzata per lo studio dei materiali organici; infine, possono essere utilizzate con facilità durante il processo di crescita in UHV [17], utilizzando per l'accesso al campione la finestra normalmente alloggiata al centro della flangia di crescita per permettere il controllo della temperatura del substrato mediante un pirometro.

Le spettroscopie ottiche (studio dell'assorbimento ottico, fotoluminescenza, fluorescenza, ellissometria, etc.) sono state fino ad oggi applicate ai sistemi molecolari conseguendo ottimi risultati [18,19]. Grazie a tali spettroscopie, è stato possibile studiare campioni organici realizzati con le differenti tecniche descritte nel paragrafo 1.2, fin dai primi stadi di formazione. Recentemente, sono state applicate agli strati

organici spettroscopie ottiche originariamente utilizzate per lo studio di sistemi a bassa dimensionalità di cristalli inorganici, basate sul rilevamento del segnale di luce riflessa da una superficie, come la spettroscopia di riflettanza differenziale SDR [20] o la spettroscopia di riflettanza anisotropa RAS [21-23].

Oltre ad indagare nuove proprietà dei campioni molecolari, per la loro elevata sensibilità le tecniche di riflessione SDR e RAS si prestano naturalmente all'indagine "passo dopo passo" ed in tempo reale di quali cambiamenti avvengano, partendo da un substrato pulito, durante la deposizione di molecole organiche sulla superficie dello stesso. La prima misura RAS effettuata su sistemi organici risale al 1995, quando venne studiato l'adsorbimento di acido formico e benzoico (O_2HCO_2H e $C_6H_5CO_2H$) su una superficie di rame Cu(110). L'analisi di comparazione tra gli spettri di assorbimento e quelli RAS evidenziò la presenza in entrambi di alcune strutture caratteristiche degli acidi [24]. Nel 1998, Weightman e collaboratori implementarono l'utilizzo della RAS studiando la anisotropia ottica nel visibile in funzione dell'angolo di azimuth della rotazione del campione intorno alla normale alla superficie. Riuscirono in questo modo ad estrarre informazioni sull'orientazione di molecole di antracene e 3-tiofene depositate in condizioni UHV su Cu(110), legando l'analisi azimutale all'anisotropia ottica della riflettanza [22,25].

Negli anni successivi la RAS è stata applicata per la caratterizzazione ottica di sistemi LB ed LS (Langmuir-Shaeffer) di porfirine e saffirine (entrambe composte da macrocicli aromatici), su substrati metallici policristallini e su quarzo [26-28]. La risposta RAS di questi sistemi ha mostrato una evidente struttura di anisotropia localizzata nella stessa zona spettrale del picco principale di assorbimento della molecola [27] la cui intensità cresce all'aumentare dello spessore molecolare.

Gli esempi citati mostrano come la RAS abbia progressivamente provato la propria sensibilità nel riconoscere gli effetti della presenza di molecole su un substrato. L'interpretazione del segnale RAS, invece, è ancora oggi fonte di discussione e indagine [29,30].

1.4 LE PORFIRINE

Tra i materiali organici, quelli a base porfirinica si sono rivelati di grande interesse per la comunità scientifica, grazie alla loro affinità (e conseguente applicabilità) al campo biologico. Le porfirine, il cui nome deriva dal greco "*porphura*" (porpora), sono una

classe di molecole presenti in natura alla base di una grande varietà di processi biologici: dalla cattura dell'ossigeno alla fotosintesi, dalla catalisi al cambiamento di pigmentazione [31,32]. La caratteristica comune di queste molecole è la loro composizione di base: un macrociclo consistente di un anello a sedici atomi che a sua volta contiene quattro atomi di azoto (N) (figura 1). Il macrociclo aromatico racchiude 22 elettroni π , 18 dei quali delocalizzati. Le dimensioni di questo corpo centrale quadrato (mediamente circa 1,5 nm di lato) sono ideali per accogliere nel centro ioni o atomi metallici (come ad esempio: Fe, Zn, Cu, Ni e Co) generando così le metallo-porfirine.

Sistemi biologici porfirinoidi sono il gruppo *Heme*, la clorofilla, la vitamina B-12, etc.. Le proteine "*Heme*", che contengono ferro-porfirine, svolgono funzioni come ad esempio l'immagazzinamento ed il trasporto di O_2 (mioglobina ed emoglobina), il trasporto di elettroni, l'attivazione di O_2 . La clorofilla (contenente uno ione di magnesio nel centro della molecola) si trova invece nel sistema di piante e batteri. La vitamina B-12, composta da cobalto-porfirine, è presente all'interno dell'apparato metabolico di piante ed animali.

In conseguenza della capacità delle porfirine di catturare e rilasciare gas e di attivare i centri di catalisi nei sistemi biologici, lo studio di film molecolari a base porfirinica, su superfici metalliche o semiconduttrici, costituisce un argomento estremamente interessante per la realizzazione di sensori chimici e di gas, come anche di materiali nano-porosi per la catalisi [2,31,33,34]. Inoltre il ruolo primario delle porfirine nel meccanismo di fotosintesi dimostra l'attitudine di queste molecole a governare il processo fotoelettronico di trasferimento di energia.

Poiché le porfirine vengono impiegate nella realizzazione di dispositivi ottici, è opportuno comprendere i processi foto-fisici e foto-chimici che caratterizzano queste cromofore. Molti studi sono stati dedicati a questo scopo [35,36], in particolare alla caratterizzazione degli spettri di assorbimento e di fluorescenza, e allo studio della dinamica ultra-veloce che ha luogo a seguito dell'esposizione alla luce [37-40].

La transizione dallo stato fondamentale al primo stato eccitato di singoletto S_1 è indicata come la banda Q. Questa banda è caratterizzata da alcuni picchi (da due fino a quattro) tra i 450 nm e i 650 nm. Tali strutture sono associate a differenti stati vibrazionali. Nel caso di molecole con minore grado di simmetria, per esempio nelle molecole a base libera dove la simmetria passa da D_{4h} (propria delle metallo-porfirine) a D_{2h} , la banda Q viene ulteriormente divisa in Q_x e Q_y , la prima corrispondente ad una minore energia di eccitazione e ad un minore coefficiente di estinzione. La transizione allo stato S_2 , invece, rappresenta la transizione principale ed è detta banda Soret, generalmente centrata tra i 400nm e i 450nm (si veda figura 2). Entrambe le bande, Soret e Q, mostrano le stesse proprietà di simmetria, ma la Soret possiede un coefficiente di estinzione molto più alto.

Sebbene a lunghezze d'onda più basse compaia una piccola struttura associata a progressioni vibrazionali, la Soret delle molecole a base libera non presenta alcuno splitting energetico (recentemente è stata discussa l'esistenza di uno stato in prossimità della Soret [37,41]).

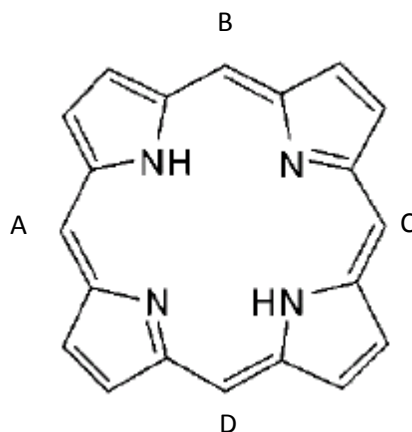


Figura 1 Nel disegno è schematizzato il macrociclo tetrapirrolico che caratterizza la struttura di base delle porfirine. Nelle posizioni indicate con le lettere A,B,C e D si formano i legami tra il macrociclo ed i gruppi sostituenti della particolare porfirina. Inoltre, a seguito della sostituzione dei due atomi di idrogeno (H) all'interno del macrociclo con un atomo metallico, si ottengono le metallo-porfirine.

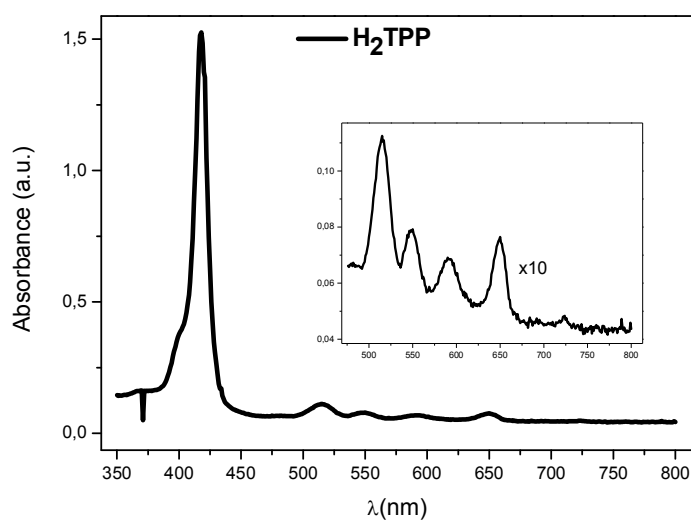


Figura 2 Spettro in assorbimento della tetrafenilporfirina (H₂TPP) in soluzione di dicloro (CH₂Cl₂). La banda principale è localizzata alla lunghezza d'onda di 415nm, mentre nell'inserto è visibile uno zoom delle bande Q della molecola a base libera localizzate tra i 515nm e i 650nm.

Lo spettro caratteristico di queste molecole può essere interpretato con l'ausilio di opportuni modelli, come quello "della particella su un anello" oppure "dei quattro orbitali" di Gouterman [35]. Le piccole strutture visibili in assorbimento nella forma di riga complessiva della Soret per alcune porfirine e in condizioni di alta risoluzione non sono riconducibili all'esistenza di singole transizioni minori, negata dalle trattazioni teoriche citate per le regole di selezione che ne derivano. A questo scopo è necessario un opportuno calcolo quantomeccanico [42-45].

Le energie tipiche di assorbimento dipendono chiaramente dalle caratteristiche della particolare porfirina in considerazione. Ai fini di ciò che verrà discusso in questa tesi, annotiamo che l'intensità e la lunghezza d'onda delle strutture di assorbimento di un sistema porfirinoide variano sensibilmente quando si modifica la struttura delle molecole che lo compongono. Infatti, è possibile osservare effetti sulle proprietà ottiche del sistema a seguito della protonazione di 2 degli atomi di azoto del macrociclo centrale delle molecole o dell'inserimento/sostituzione dell'atomo metallico al centro. Variazioni minori avvengono quando si cambiano i gruppi periferici legati all'anello centrale.

Come sottolineano studi sull'assorbimento delle porfirine [42], anche l'ambiente nel quale il campione è realizzato può determinare significative variazioni delle sue proprietà: quando le molecole sono in soluzione, ad esempio, la composizione del solvente (fenomeno di solvatocromismo) e la concentrazione dei monomeri all'interno di questa possono modificare lo spettro di assorbimento sia per quanto riguarda l'intensità delle strutture sia la posizione spettrale. Alcune strutture possono, infatti, essere modificate dall'interazione tra solvente e soluto, sia in intensità che in posizione energetica. In secondo luogo la concentrazione delle molecole all'interno della soluzione può determinare aggregazioni differenti sia nella struttura sia nelle dimensioni e cambiare in questo modo l'assorbimento. Le molecole che presentano la tendenza ad aggregarsi in soluzioni acquose possono risentire del potere ionico o del pH di queste poiché influiscono in favore o sfavore, rispettivamente, delle interazioni elettrostatiche tra i monomeri. Zhou e collaboratori [46] mostrano che lo spettro di assorbimento del gruppo TPP protonato e disciolto in soluzione acquosa acida evidenzia le strutture degli aggregati molecolari che interagiscono attraverso legami π , ma anche contributi che derivano da legami idrogeno tra i monomeri non aggregati e le molecole di acqua (figura 3).

Generalmente gli aggregati molecolari che prendono forma all'interno delle soluzioni comportano alcune modifiche delle bande sia in larghezza sia nella posizione energetica rispetto alle caratteristiche in assorbimento del singolo monomero. In particolare possiamo distinguere due differenti forme di base principali: dimeri (aggregati composti da due molecole) nei quali le singole unità molecolari giacciono una sopra all'altra, e

dimeri in cui le molecole sono spostate l'una rispetto all'altra (figura 4). In entrambi i casi i piani sui quali giacciono i macrocicli dei monomeri sono paralleli.

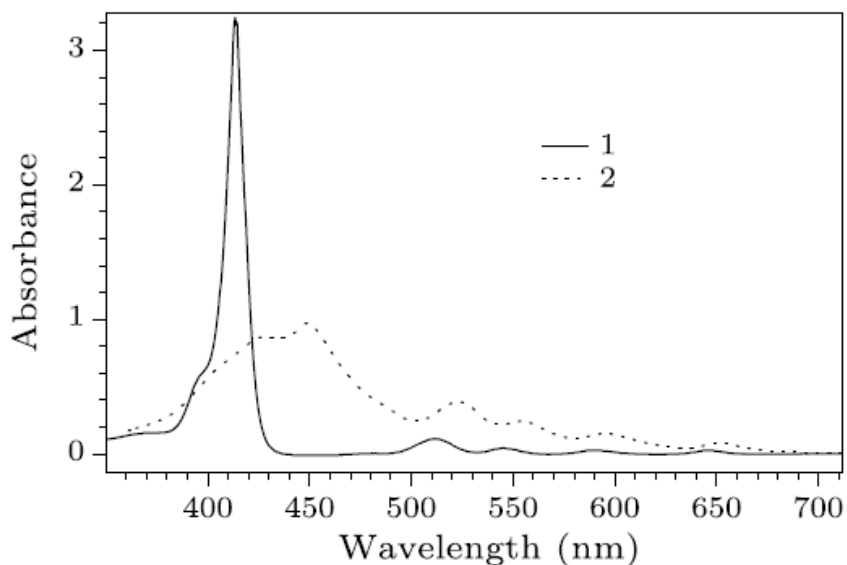


Figura 3 Spettri in assorbimento del gruppo TPP disciolto in soluzioni con differenti gradi di acidità [46]. La curva etichettata con 1 riporta lo spettro della TPP in soluzione di acqua e tetraidrofurano (9:1) e con l'aggiunta di una quantità di 0.01M di acido idroclorico. La curva etichettata con 2 rappresenta la medesima porfirina ma disciolta in una soluzione di solo tetraidrofurano.

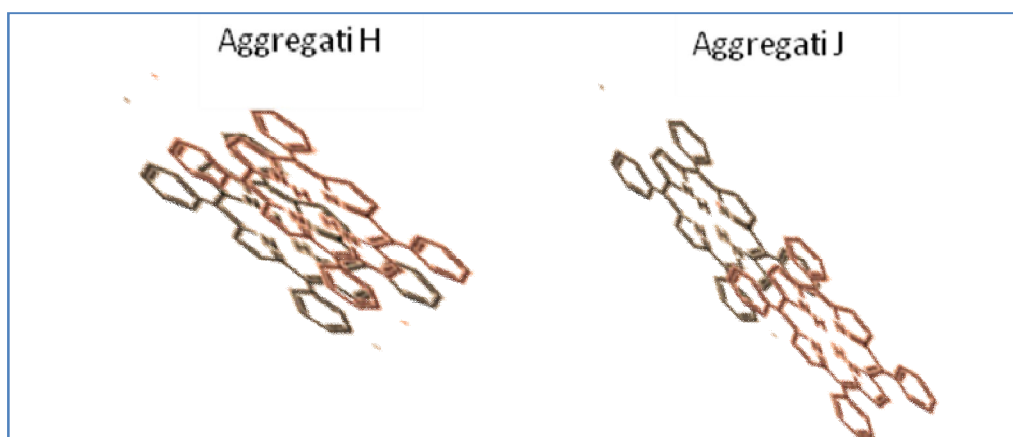


Figura 4 Rappresentazione semplificativa della posizione delle molecole all'interno di aggregati J e H.

In base a quanto stabilito dalla teoria dello splitting eccitonico [47], nel primo caso, ossia in presenza di aggregati H, si osserva una traslazione delle bande verso il blu (cioè ad energie più alte), mentre, nel caso di aggregati J (secondo caso), la Soret e le Q sono shiftate verso il rosso (ad energie più basse).

Khairutdinov e Serpone [48] riportano uno studio approfondito della porfirina a base libera utilizzata nel presente lavoro di tesi, la meso-tetrafenil-porfirina (H_2TPP), solubile in solventi organici. Lo spettro di assorbimento del monomero di H_2TPP è caratterizzato dalla transizione principale Soret nella regione del visibile vicina al blu, e da quattro componenti della banda Q localizzate tra i 500nm e i 600nm. Quando alla soluzione acquosa, contenente H_2TPP , viene aggiunta una soluzione MEK (Methyl Ethyl Ketone) l'assorbimento delle molecole cambia: la banda Soret si sposta verso il rosso e la larghezza a mezza altezza risulta molto maggiore. Anche le bande Q risultano traslate nella stessa direzione, anche se con uno shift minore rispetto alla Soret. Le componenti della banda principale sono attribuite ad aggregati geometricamente differenti che si formano con l'aggiunta della MEK. L'intensità della Soret dipende dalla concentrazione iniziale dei monomeri all'interno della soluzione: se questa aumenta la banda diventa via via più intensa, mentre la sua forma, associata alla convoluzione di più contributi, si modifica al variare dell'intensità di ciascuna componente. Al contrario la forma delle bande Q non sembra dipendere dalla concentrazione dei monomeri.

Ad ogni modo, le componenti della Soret derivano principalmente dalla formazione di due differenti aggregati, J e H, all'interno dei quali le molecole interagiscono in modi completamente diversi. Lo spostamento in energia della transizione dallo stato fondamentale a quelli eccitati ($\pi \rightarrow \pi^*$), secondo l'analisi dovuta a Kasha [47,49], dipende da:

- i) i gradi di aggregazione;
- ii) la distanza di separazione tra i piani su cui giacciono i macrocicli delle molecole;
- iii) l'orientazione delle molecole all'interno dell'aggregato;
- iv) la probabilità di transizione elettronica;
- v) le proprietà caratteristiche delle cromofore che compongono il sistema [48,50-52].

Nelle porfirine aventi gruppi fenilici (figura 5) come terminazioni (come nel caso della H_2TPP), un ulteriore shift nel rosso può avvenire se nella formazione di un aggregato tali sostituenti risultano complanari al corpo centrale della molecola, mentre nella molecola sono in posizione *meso*-stabile (i fenili sono legato al macrociclo nelle posizioni indicate in figura 1 ed il piano sul quale giacciono i gruppi fenilici è ruotato di circa 87° rispetto al piano del macrociclo).

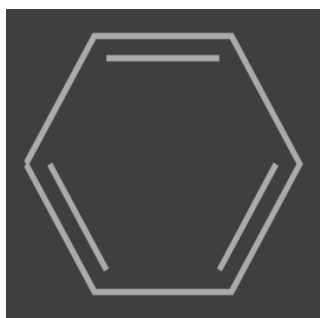


Figura 5 Rappresentazione schematica di un fenile la cui formula chimica è C_6H_5 .

1.5 IL SISTEMA: H_2TPP (meso-tetrafenil-porfirina) SU HOPG (grafite pirolitica altamente orientata)

All'interno del gruppo di ricerca nel quale ho lavorato in questi tre anni, l'interesse per sistemi costituiti da materiale organico è nato a seguito degli studi -effettuati con la RAS- delle proprietà ottiche di strati sottili di porfirine, in collaborazione con il gruppo del Prof. Paollesse del dipartimento di Chimica (Università degli Studi di Roma "Tor Vergata"). Tali sistemi sono stati realizzati al fine di caratterizzare spettroscopicamente l'impiego delle porfirine in applicazioni di tipo sensoristico [26-28].

Proprio al fine di approfondire e ampliare le conoscenze riguardo alle proprietà optoelettroniche di questi materiali, in particolare per interpretare gli spettri RAS di questi sistemi e sfruttare opportunamente la proprietà di self-assembly delle molecole, abbiamo intrapreso la realizzazione di sistemi porfirinici mediante sublimazione in un apparato di ultra-alto vuoto, sui quali sono state svolte analisi con STM e RAS. I primi esperimenti [53] sono stati effettuati in collaborazione con il gruppo del Prof. De Crescenzi (Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Roma "Tor Vergata") in concomitanza con l'inizio del mio dottorato: i risultati, per quanto preliminari, sono stati giudicati molto promettenti ed hanno determinato una nuova linea di ricerca, riguardante lo studio di strati sottili ed ultra-sottili di porfirine depositati all'interno di un apparato UHV appositamente allestito per questo scopo.

Tra le possibili scelte, abbiamo deciso di sublimare la *meso*-tetrafenil-porfirina (H_2TPP), una molecola strutturalmente molto semplice, a base libera (priva dell'atomo metallico al centro). Le deposizioni sono state effettuate su substrati di grafite HOPG le cui proprietà ottiche ed elettroniche sono note: inoltre, essendo composta da atomi di carbonio, la grafite risulta particolarmente predisposta all'interazione con molecole organiche come le porfirine, ed ammette l'allargamento dell'indagine ai sistemi biologici (in tempi futuri, non riguardanti questa tesi).

Dettagli riguardanti la H₂TPP e la HOPG saranno trattati nel capitolo 3, ma a questo punto è utile, seppur brevemente, evidenziare i due elementi su cui si basa la selezione di questo sistema:

- 1) la voluta *semplicità* degli elementi che lo compongono, in modo da stabilire le linee guida utili allo studio di strutture più complesse;
- 2) la sua *originalità*, in quanto, sebbene singolarmente la molecola ed il substrato siano largamente studiati, in letteratura non esistono articoli che descrivono il processo di aggregazione di porfirine H₂TPP su HOPG. Ciò ovviamente pone anche un limite, in quanto -per la mancanza di altri dati pubblicati- non è stato possibile confrontare i risultati ottenuti con quelli conseguiti da altri gruppi e con altre spettroscopie. Nel seguito quindi citeremo e commenteremo esempi da letteratura su sistemi simili, comunque utili alla comprensione dei risultati sperimentali.

In letteratura sono presenti molti articoli in cui strati sottili e ultra-sottili di porfirine o molecole porfirinoidi sono studiati con la microscopia STM: ciò consente di caratterizzare la morfologia e le proprietà elettroniche dei film molecolari, e di valutare quali siano le interazioni tra le molecole e tra le molecole ed il substrato, talvolta manipolando singole molecole in ambiente UHV per scendere nel dettaglio delle interazioni [54].

Scudiero e collaboratori riportano diversi lavori nei quali sono commentati i risultati per deposizioni da soluzione di porfirine e ftalocianine su grafite (HOPG) e oro Au(111). I dati STM mostrano la struttura e l'orientazione delle molecole in funzione dei differenti parametri di deposizione utilizzati. In particolare, immergendo il substrato HOPG in soluzioni di benzene e cloroformio contenenti la stessa concentrazione della metalloporfirina NiOEP (Ni(II)-Octaetilporfirina), le immagini STM visualizzano in entrambi i casi la formazione di strati molecolari ordinati a formare reticoli 2-D ma con parametri reticolari differenti, all'interno dei quali le distanze intermolecolari lungo le due direzioni **a** e **b** di simmetria del sistema, e l'angolo tra loro, sono confrontabili [55].

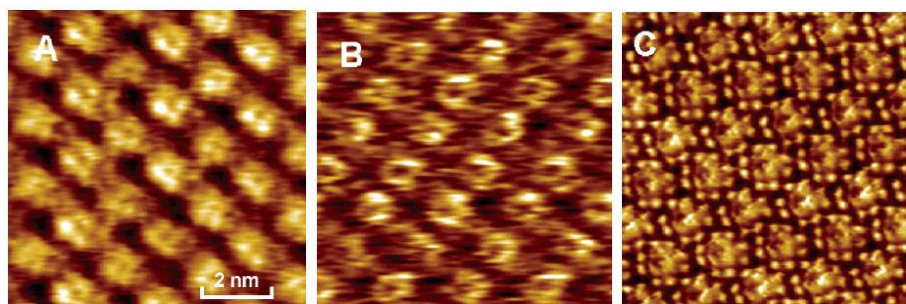


Figura 6 - Immagini STM ad alta risoluzione (8nmx8nm) che mostrano reticoli 2-D di differenti celle unitarie della NiOEP adsorbita (A) su grafite da soluzione di benzene, (B) su grafite da soluzione di cloroformio e (C) su Au(111) da sublimazione in UHV [55].

Sublimando la stessa molecola su substrato Au(111) (fig.6 C), l'impaccamento molecolare è esagonale a differenza di quanto riportato precedentemente (fig.6 A e B). Questo risultato potrebbe avere diverse spiegazioni: i) le differenti dimensioni dei reticoli delle superfici C(0001) e Au(111): entrambi sono esagonali ma il reticolo della grafite risulta più piccolo (2,44Å vs 2,88Å); ii) le diverse possibili interazioni tra le molecole NiOEP con i due substrati. La stima della posizione energetica dei livelli HOMO e LUMO, effettuata con spettroscopia STM, sembra invece non dipendere dal substrato o dall'addensamento delle molecole, ed è lo stesso nei due casi.

Poiché nel processo di aggregazione partecipano e competono le interazioni molecola-molecola e molecola-substrato, ancora oggi non ben conosciute, voglio evidenziare altri risultati raggiunti nello studio di molecole su grafite.

L'indicazione principale e più chiara che può essere estrapolata dai dati presenti in letteratura è che la grafite rappresenta un eccellente substrato per la realizzazione di sistemi 2-dimensionali ordinati. Differenti porfirine (ZnTDP -zinco tetradodecil porfirina- e TDP - tetradodecil porfirina- a base libera [57], PtOEP -platino octaetil porfirina- [58], NiOEP -nichel octaetil porfirina- [55], TCPP [59], VOOEP -ocaetil vanadio porfirina- e CoOEP -octaetil cobalto porfirina- [60]), tutte depositate su HOPG in soluzione, mostrano aggregazione 2-D, risultando ordinate generalmente in una struttura quadrata o esagonale.

Differenti parametri reticolari risultano dall'analisi di questi reticoli, attribuiti ai legami che si instaurano tra le molecole, di tipo idrogeno o van der Waals. L'effetto della superficie della grafite sembra essere minimo e riguarda principalmente l'orientazione dei reticoli molecolari rispetto a quello del substrato [59]. L'*impaccamento* molecolare sulla superficie è il risultato di un compromesso principalmente governato dai legami con cui le cromofore interagiscono e, in secondo luogo, dalla minimizzazione dell'energia libera di superficie del substrato.

Per citare risultati ottenuti su strati realizzati con sublimazioni in UHV, in letteratura sono riportati sistemi costituiti da metallo-ftalocianine¹ su grafite. Esperimenti condotti con FePc (ferroftalocianina) [61], PdPc (palladioftalocianina) [62] e CuPc (rameftalocianina) [63], dimostrano che molecole porfirinoidi, come le ftalocianine [2], presentano caratteristiche di aggregazione molto simili a quelle descritte in precedenza. Sono stati osservati reticoli 2-D a base quadrata o esagonale, interpretati secondo le proprietà di aggregazione delle molecole. Anche in questi casi si osservano differenti parametri reticolari, e in alcuni casi allineamenti preferenziali tra le strutture molecolari

¹ Ricordiamo che le ftalocianine sono molecole caratterizzate dallo stesso macrociclo pirrolico delle porfirine ma i gruppi sono legati direttamente ciascuno ai quattro anelli pirrolici. Come per le porfirine, è possibile inserire un atomo metallico al centro del macrociclo e generare le metallo-ftalocianine.

e il reticolo del substrato, un risultato che suggerisce (come in precedenza) l'esistenza di un contributo della grafite nell'orientazione delle molecole [61].

Gli esempi fin qui citati si riferiscono principalmente a metallo-porfirine o metallo-ftalocianine, per le quali la presenza dell'atomo metallico all'interno del macrociclo pirrolico può incidere sulle energie di interazione tra substrato e molecole (soprattutto se il substrato è un metallo o un semiconduttore) oltre che a determinare le caratteristiche strutturali e di assorbimento della molecola singola.

In generale, quando molecole complesse (in grado di manifestare gradi di libertà interni) sono messe a contatto con una superficie, le interazioni possono indurre pesanti modifiche nella configurazione molecolare, causando adattamenti della conformazione o cambiando la composizione chimica e le strutture elettroniche [64,65]. Per questo motivo oltre a determinare la geometria di adsorbimento e la particolare aggregazione delle molecole, è importante stabilire se esiste qualche relazione tra i siti di adsorbimento delle molecole e il reticolo atomico del substrato inorganico [67]. In questo modo è possibile catalogare le interazioni tra substrato e adsorbato e fornire le basi per indagini teoriche sui meccanismi e le energie di legame, le quali -oltre ad essere regolate dalle proprietà di self-assembly delle molecole- possono essere influenzate dalla conformazione della superficie sulla quale sono depositate.

Ad esempio, J.V. Barth e collaboratori hanno dimostrato come l'adsorbimento su Cu(111) provoca una forte deformazione della molecola TPyP (tetrapiridil-porfirina) [64] (si veda figura 7).

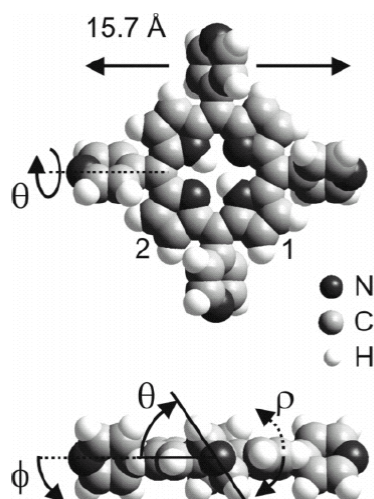


Figura 7 Modello a sfere di una molecola di tetrapiridil-porfirina (TPyP), così come riportata in Ref. 64.

Le molecole oltre ad orientarsi lungo le direzioni di alta simmetria del substrato e posizionarsi in siti specifici del reticolo sottostante (fig. 8), risultano avere una conformazione completamente differente da quella che assumono in fase gassosa.

L'analisi NEXAFS presentata in referenza [64] mostra differenti angoli di deformazione del macrociclo della TPyP, da attribuirsi ai 2 differenti gruppi pirrolici. In secondo luogo viene evidenziato un angolo di 30° rispetto al substrato dei gruppi piridili che terminano la molecola. L'energia necessaria a distorcere il macrociclo risulta completamente bilanciata dall'energia guadagnata nell'interazione tra il gruppo piridile² e gli atomi Cu.

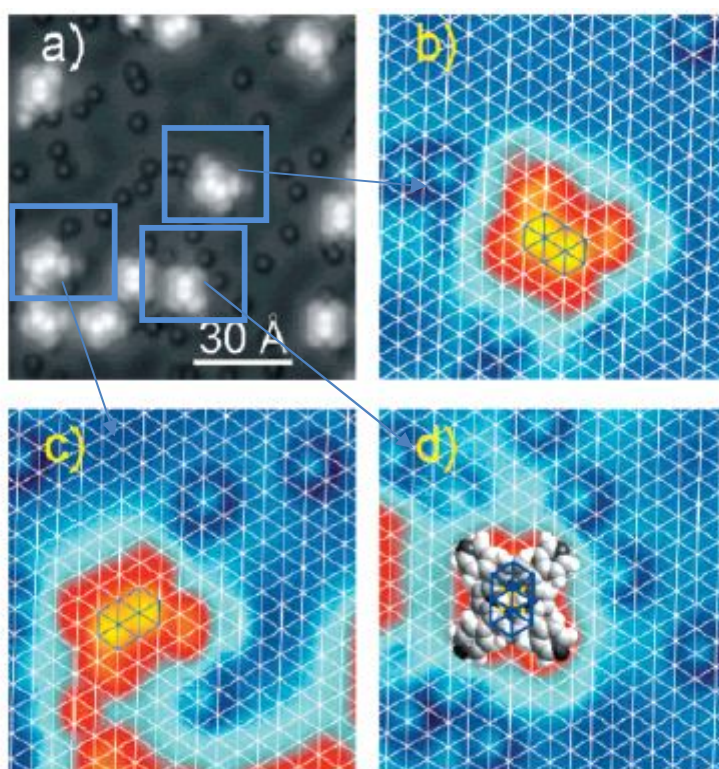


Figura 8 Immagini STM ad alta risoluzione dei siti di adsorbimento della molecola TPyP su Cu(111): b), c), e d) rappresentano gli ingrandimenti delle zone selezionate in a). Nelle immagini vengono evidenziate le possibili orientazioni delle molecole (in rosso) rispetto alle direzioni di alta simmetria del substrato (delineate in bianco) [64].

In questo caso quindi le molecole si deformano pesantemente per il forte legame che si instaura tra gli atomi di azoto del macrociclo e gli atomi di rame del substrato. La stessa molecola, evaporata in UHV, sulla superficie Ag(111) mostra un comportamento

² Per gruppo piridile si intende un gruppo specifico di atomi ($R-C_5H_4N$, con R un generico radicale) che possono essere presenti all'interno di una macromolecola.

completamente diverso [66]. In questo lavoro W. Auwarter e collaboratori descrivono ancora il comportamento della TPyP sul substrato di Ag(111), sistema realizzato non più in soluzione ma tramite evaporazione in condizioni di ultra-alto vuoto. Le immagini STM mostrano come le molecole giacciono piatte sulla superficie non presentando alcuna evidente distorsione. Infatti le dimensioni della molecola, così come misurate dalle immagini STM, sono in buon accordo con i modelli di struttura previsti e, conseguentemente, escluderebbero la possibilità di angoli di tilt della molecola rispetto al substrato (vedi fig.9).

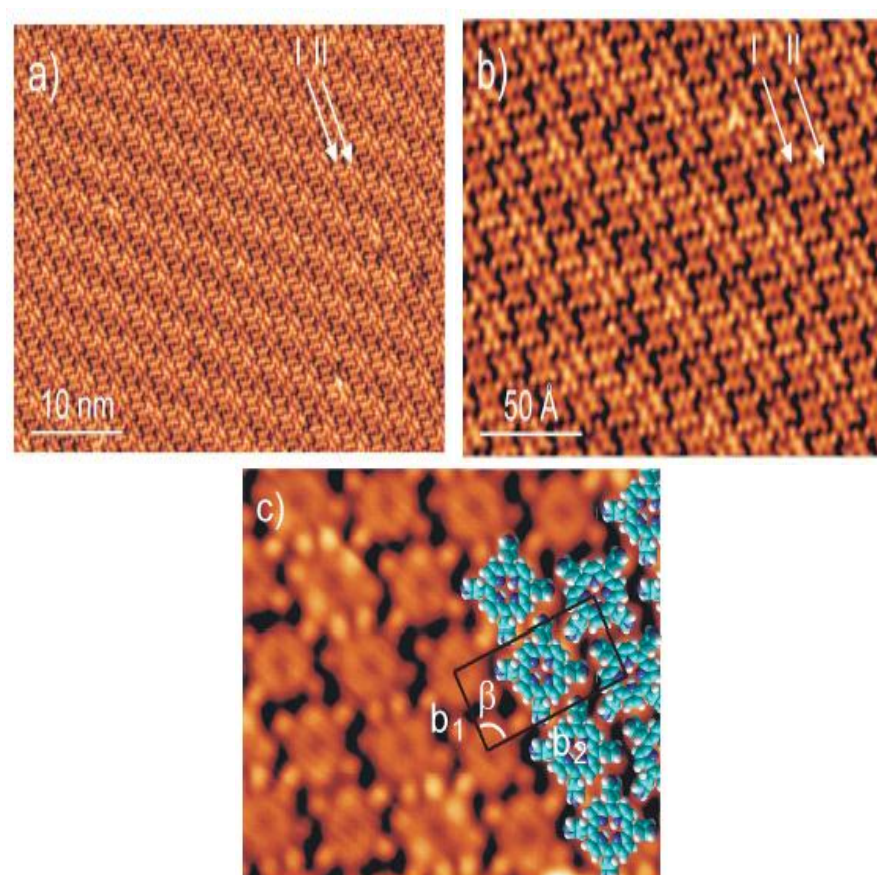


Figura 9 Immagini STM ad alta risoluzione della molecola TPyP depositata in UHV su Ag(111). In a) e b) si evidenziano le molecole disposte in file che seguono le direzioni specificate nelle due figure; c) le molecole alternatamente assumono due differenti orientazioni azimutali, infatti nello zoom possono essere distinte le unità molecolari ed i particolari intramolecolari (tra cui i gruppi sostituenti) come evidenziato dalle immagini schematiche sovrapposte nelle quali sono state inserite le direzioni di alta simmetria (b_1, b_2) che individuano la cella unitaria del reticolo molecolare 2-D [66].

In questo studio [66] si pone una particolare attenzione al ruolo dei gruppi sostituenti che si trovano in posizione *meso* rispetto al macrociclo della molecola alla quale sono legati attraverso legami (C-C). I gruppi piridili che contraddistinguono la cromofora risultano essere i maggiori responsabili dell'ordinamento 2-D delle molecole sul substrato, mentre quest'ultimo influenza l'orientazione del layer molecolare sulla superficie.

Ulteriori approfondimenti effettuati sul sistema [67] portano alla conclusione che non esiste una relazione tra i siti di adsorbimento delle molecole e il reticolo della superficie di Ag(111), poichè non sono commensurabili le celle unitarie che definiscono le due strutture reticolari.

Fino a questo momento abbiamo citato lavori nei quali viene spiegato in che modo la tecnica di deposizione, in particolar modo se si parla di soluzione, e il substrato possano influire sulla struttura dei layer molecolari, e ci siamo soffermati ad analizzare le implicazioni di una determinata conformazione molecolare solo per distinguere le differenze tra metallo-porfirine e porfirine a base libera.

Dato che il processo di aggregazione è un delicato compromesso tra le interazioni molecola-molecola e molecola-substrato è doveroso considerare altri fattori riguardanti la struttura dei monomeri che possono sbilanciare il sistema a favore di un self-assembly in definite nano-strutture a bassa dimensionalità piuttosto che in altre.

Un importante parametro da valutare con attenzione quando si lavora con molecole organiche porfirinoidi è rappresentato dai gruppi sostituenti che terminano le cromofore: mantenendo inalterato il corpo centrale delle molecole, è possibile "giocare" con i gruppi periferici e diversificare le proprietà dei monomeri derivati.

Ad esempio, porfirine con terminazioni carbossiliche sono in grado di stabilire legami di tipo idrogeno che inducono un ordine nel layer organico molto differente rispetto ad aggregazioni generate da interazioni dettate dalla coordinazione tra substrato e atomo metallico appartenente alla molecola [59].

I sostituenti che presentano al loro interno un'anisotropia nella distribuzione di carica promuovono interazioni di tipo dipolo-dipolo tra le molecole ed è possibile attraverso loro controllare la forma e le dimensioni degli aggregati che ne derivano [68,69]. Quindi, la funzionalizzazione delle molecole non è un dettaglio trascurabile nella definizione dell'aggregazione risultante degli strati organici.

Come discusso sin qui, le misure STM ad alta risoluzione hanno reso possibile determinare direttamente l'ordine complessivo di un layer organico e la struttura interna delle molecole adsorbite. La visualizzazione a livello molecolare, inoltre, costituisce un significativo passo per comprendere le interazioni tra il substrato ed il materiale organico adsorbito, e studiare quale sia l'influenza dei gruppi sostituenti legati al macrociclo tetrapirrolico sulle proprietà elettroniche complessive del sistema molecolare.

1.6 DEPOSIZIONE DI MATERIALI ORGANICI IN ULTRA-ALTO VUOTO

I sistemi composti da sottili strati di materiale organico (qualche decina di nm) possono essere considerati come solidi le cui proprietà ottiche ed elettroniche dipendono sostanzialmente dalla struttura, dalla composizione chimica delle singole molecole costituenti e dagli effetti collettivi legati alla cristallizzazione dei film [70]. Per questo motivo è possibile modulare la risposta ottica ed elettronica di questi sistemi manipolando le molecole di cui sono costituiti. Come detto in precedenza, le proprietà di trasporto all'interno dei solidi organici sono definite dalla struttura e dall'ordinamento delle molecole sin dal primo strato (monolayer, ML), in contatto col substrato, oltre che dalle caratteristiche delle singole unità. La formazione del primo strato molecolare è, quindi, un punto chiave poiché da esso dipendono spesso le proprietà dell'intero sistema. Nella realizzazione di un dispositivo elettronico, solitamente costituito da strati di materiali differenti, è importante controllare l'impaccamento delle molecole nel primo monolayer che indurrà, a seguire, un ordinamento degli strati successivi e, di conseguenza, le proprietà di trasporto complessive [71].

Ancora più importante è mantenere un controllo fine nella realizzazione di dispositivi composti da differenti materiali, poiché le interfacce, o eterogiunzioni, ossia gli strati a contatto tra i differenti materiali, regolano il passaggio di carica dall'uno all'altro. Sebbene la struttura dei singoli strati determini l'efficienza del dispositivo, anche la presenza di difetti all'interno dei layer ne definisce la qualità. Da questi elementi dipende complessivamente l'andamento della curva caratteristica tensione-corrente.

La struttura del sistema molecolare, inoltre, può essere facilmente alterata se si considerano le deboli interazioni di tipo van der Waals, π - π e legami idrogeno tra le molecole tra gli strati molecolari e tra questi ed il substrato. Per questo motivo la scelta di realizzare le deposizioni in un ambiente in ultra-alto vuoto (UHV) si rivela spesso la scelta ideale. In particolare alcuni sistemi di crescita, solitamente indicati con il nome di Organic Molecular Beam Deposition (OMBD), permettono un controllo *fine* della crescita del film organico [70], utilizzando una strumentazione specifica come descritto nel seguito. La pressione di base all'interno di tali sistemi è mantenuta nell'ordine di 10^{-10} Torr (o meglio), ma può salire sino a 10^{-7} Torr durante la sublimazione del materiale organico, opportunamente purificato tramite riscaldamento prima della deposizione (malgrado l'elevata purezza di base del materiale inserito nella cella).

Il processo di purificazione della polvere molecolare avviene principalmente attraverso cicli consecutivi di riscaldamento durante i quali la temperatura viene aumentata gradualmente, fino al raggiungimento della temperatura di sublimazione del materiale. La purificazione può avvenire direttamente all'interno della camera UHV, purché sia disponibile un sistema di pompaggio opportunamente dimensionato, con pompe turbomolecolari o criogeniche in grado di tenere la pressione a valori inferiori di 1×10^{-6} Torr. In questo modo, quando si raggiunge la temperatura di sublimazione caratteristica del

materiale, le impurità presenti nella polvere vengono separate ed eliminate. Sebbene durante l'intero processo si perda spesso una significativa quantità di materiale organico, il restante risulta di purezza compatibile con gli standard richiesti [12].

Il sistema di sublimazione è composto essenzialmente da un crogiolo (normalmente in quarzo) contenente la polvere molecolare, scaldato attraverso un filamento metallico (tungsteno) avvolto attorno al crogiolo stesso ed alimentato dall'esterno. Al fine di ottenere le migliori condizioni di crescita, l'utilizzo di celle di Knudsen rappresenta la scelta più adatta. In genere equipaggiate con un efficiente sistema di controllo della temperatura, queste celle sono corredate da una serie di orifizi disposti sulla linea di vista del campione, attraverso i quali il fascio molecolare è collimato sul substrato. Sulla sommità della cella è generalmente montato uno shutter, che blocca il flusso occludendo la vista del campione fino al momento scelto per la sublimazione. Montando diverse celle contenenti diverse specie molecolari, è possibile predisporre una camera per crescite eterogenee.

Per ovviare a possibili processi termici (non voluti) indotti dalla temperatura della cella di sublimazione che riscalda la superficie del substrato con il flusso di calore che da essa proviene, è buona regola mantenere tra cella e campione una distanza di circa 15-20 cm. La direzione dell'asse della cella è solitamente perpendicolare al substrato (ma queste condizioni geometriche possono variare a seconda delle caratteristiche della camera di crescita). Il flusso molecolare può assumere valori nell'intervallo 10^{-3} Å/s - 10^2 Å/s, ma la scelta più comune è per un range più ristretto (0,1:5)Å/s, in quanto deposizioni più lente favorirebbero l'inclusione di contaminanti, mentre valori di flusso troppo elevati potrebbero influenzare la cinetica di superficie che controlla il comportamento delle molecole quando arrivano sul substrato.

Al fine di determinare il flusso e assicurarne la regolarità, le camere di crescita sono dotate di un misuratore di spessori (thickness monitor, TM), in genere una bilancia al quarzo in grado di monitorare istante per istante il valore del flusso e lo spessore del film organico depositato sul substrato nell'intervallo di tempo di apertura dello shutter. Per avere un'indicazione il più affidabile possibile della quantità depositata, è necessario posizionare la bilancia al quarzo nell'immediata prossimità del substrato, ovviamente con l'attenzione di non oscurare il fascio sublimato.

La calibrazione del misuratore di spessori è una procedura importante, in cui intervengono diversi parametri, e il cui non perfetto controllo può condurre ad una limitata affidabilità dei valori ottenuti per lo spessore depositato, intesi come "indicativi", ovvero da verificare con un ulteriore controllo indipendente a posteriori.

Il primo passo nella calibrazione è determinare i parametri specifici del materiale organico che si sta utilizzando (densità e peso molecolare). È quindi necessario effettuare un certo numero di sublimazioni (in funzione del tempo di deposizione e della temperatura della cella) su un substrato scelto per la taratura. In seguito, il

substrato e il quarzo del TM (estratti dalla camera UHV, ove sono stati posti nella stessa posizione in cui verranno effettuate le sublimazioni durante un esperimento) sono analizzati con tecniche di microscopia, come AFM o STM, per misurare le caratteristiche -tra cui (ma non solo) lo spessore- degli strati molecolari depositi, e valutare eventuali significative differenze nella quantità di materiale prodotte dalla diversa disposizione rispetto al campione, per correggere il valore nominale dello spessore letto sull'unità di controllo dello strumento.

Oltre a strumenti e tecniche per il controllo della crescita, un apparato OMBD si avvale di sistemi per il riscaldamento ed il raffreddamento del substrato su cui si deposita il materiale organico. A questo scopo, il manipolatore che sostiene il campione è corredato di tubi in acciaio da vuoto, collegati ad un serbatoio in rame in contatto termico con il campione, grazie ai quali è possibile mantenere dall'esterno un flusso costante di azoto liquido per raffreddare il substrato. Serpentine resistive o filamenti sono, invece, predisposti subito nelle vicinanze del campione per scaldarlo. Nel nostro caso, l'intervallo di temperatura entro il quale è possibile portare il substrato varia tra i 140 K e i 900 K. Avere il controllo della temperatura del campione consente di variare le condizioni di deposizione del materiale organico e di innescare eventuali processi termicamente attivabili.

Durante gli esperimenti, solitamente, il substrato viene mantenuto a temperatura ambiente o comunque più bassa rispetto a quella di sublimazione delle molecole (mediamente nell'intervallo (570-670)K). Un basso valore di T del substrato favorisce l'efficienza di deposizione delle molecole e permette di ridurre il desorbimento, per quanto molecole con peso molecolare molto basso possano desorbire anche a temperature prossime a quella dell'azoto liquido [72].

Bibliografia CAPITOLO 1

- [1]W.Brutting, *Physics of Organic Semiconductor*, Wiley, New York (2005).
- [2]C.M.Drain, A.Varotto, I.Radivojevic, *Chem. Rev.* 109, 1630-1658 (2009).
- [3]S.Yoshimoto and K.Itaya, *Journal of Porphyrins and Phtalocynines* 11, 313-333 (2007).
- [4]C.M.Drain, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 99, 5178-5182 (2002).
- [5]J.M.Lehn, *Science* 295, 2400-2403 (2002).
- [6] J.M.Lehn, *Chem. Soc. Rev.* 36, 151-160 (2007).
- [7]D.Bonifazi, O.Enger and F.Diederich, *Chem. Soc. Rev.* 36, 390-414 (2007).
- [8]D.E.Barlow, L.Scudiero and K.W.Hipps, *Langmuir* 20, 4413-4421 (2004).
- [9]Y.H.Chan, A.E.Schuckman, L.M.Perez, M.Vinodu, C.M.Drain and J.D.Batteas, *J.Phys. Chem. C* 112, 6110-6118 (2008).
- [10]R.H.Tredgold, "Order in Thin Organic Films", Cambridge University Press: Cambridge, (1994).
- [11]S.Yoshimoto, N.Yokoo, T.Fukuda, N.Kobayashi and k.Itaya, *Chem. Comm.*, 500-502 (2006).
- [12]S.R.Forrest, *Chem. Rev.* 97, 1793-1896 (1997).
- [13]J.V.Barth, G.Costantini and K.Kern, *Nature* 437, 671-679 (2005).
- [14]S.Chang, *Chem. Rev.* 97, 1083-1096 (1997).
- [15]L.J.Wan, *Acc. Chem. Res.* 39, 334-342 (2006).
- [16]K.Itaya, *Prog. Surf. Sci.* 58, 121-248 (1998).
- [17]R.Forker and T.Fritz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 2142-2155 (2009).
- [18]D.Schlettwein, H.Tada and S.Mashiko, *Langmuir* 16, 2872-2881 (2000).
- [19]M.Loenhardt, O.Mager and H.Port, *Chem. Phys. Lett.* 313, 24-30 (1999).
- [20]C.Beitia and Y.Borensztein, *Phys. Stat. Sol. A* 175, 39-44 (1999).
- [21]D.S.Martin and P.Weightman, *Surf. Rev. Lett.* 7, 389-397 (2000).
- [22]P.Weightman, *Phys. Stat. Sol A* 188, 1443-1453(2001).
- [23]P.Weightman, D.S.Martin, R.J.Cole and T.Farrell, *Rep. Prog. Phys.* 68, 1251-1341(2005).
- [24]M.E.Pemle, A.R.Turner, N.Shukla, T.Bitzer, B.G.Frederick, K.J.Kitching, N.V.Richardson, *J. Chem. Soc-Faraday Trans.* 91, 3627 (1995).
- [25]B.G. Frederick, R.J. Cole, J.R. Power, C.C. Perry, Q. Chen, N.V. Richardson, P. Weightman, C. Verdozzi, D.R. Jennison, P.A. Schultz, M.P. Sears, *Phys. Rev. B* 58, 10883 (1998).
- [26]C.Di Natale, C.Goletti, F.Della Sala, M.Grago, P.Chiaradia, R.Paolesse, P.Lugli, A.D'Amico, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3164(2000).
- [27]C.Goletti, R.Paolesse, C.Di Natale, G.Bussetti, P.Chiaradia, A.Froiio, L.Valli, A.D'Amico, *Surf. Sci.* 501, 31 (2002).
- [28]C.Goletti, R.Paolesse, E.Dalcanale, T.Berzina, C.Di Natale, G.Bussetti, P.Chiaradia, A.Froiio, L.Cristofolini, M.Costa, A.D'Amico, *Langmuir* 18, 6881 (2002).
- [29]J.D.E.McIntyre and D.E.Aspnes, *Surf. Sci.* 6, 4370 (1971).

- [30] B.S.Mendoza and R.A.Vazquez-Nava, *Phys. Rev. B* 72, 35411 (2005).
- [31] K.M.Smith, *Porphyryns and Metalloporphyryns*, Ed., Elsevier, Amsterdam (1975).
- [32] E.I.Sagun et al., *Chem. Phys.* 275, 211 (2002).
- [33] P.Bhyrappa et al., *J. Am. Chem. Soc.* 118, 5708 (1996).
- [34] J.A.A.Elemans et al., *Org. Chem.* 64, 7009 (1999).
- [35] M.Gouterman, In *the Porphyrins*, vol. 3, p.1. Ed. D.Dolphin, Academic Press, New York (1979).
- [36] U.Tripathy, R.P.Steer, *J. Porphyryns Phtalocyanines* 11, 228 (2007).
- [37] H.-Z. Yu, J.S.Baskin, A.H.Zewail, *J. Phys. Chem. A* 106, 9845 (2002).
- [38] J.S.Baskin, H.-Z. Yu, A.H.Zewail, *J. Phys. Chem. A* 106, 9837 (2002).
- [39] Y.He, Y.Xiong, Q.H.Zhu, F.Kong, *Acta Phys. Chim. Sim.* 15, 636 (1999).
- [40] H.Chosrowyan, S.Tanigichi, T.Okada, S.Takagi, T.Arai, K.Tokumaru, *Chem. Phys. Lett.* 242, 644 (1995).
- [41] J.Karolczak, D.Kowalska, A.Lukaszewicz, A.Macieyewski, R.P.Steer, *J. Phys. Chem. A* 108, 4570 (2004).
- [42] O.Schalk, H.Brands, T.S.Balaban, A.N.Unterreiner, *J.Phys. Chem. A* 112, 1719-1729 (2008).
- [43] A.Lukaszewicz, J.Karolczak, D.Kowalska, A.Macieyewski, M.Ziolek, R.P.Steer, *Chem. Phys.* 331, 359 (2007).
- [44] S.Tobita, Y.Kaizu, H.Kobayshi, I.Tanaka, *Chem. Phys* 81, 2962 (1984).
- [45] X.Liu, E.K.L.Yeow, S.Velate, R.P.Steer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 1298 (2006).
- [46] M.Zhou, Y.H.Jiang, L.G.H.Lu, S.Q.Gao, Z.W.Li, *Chin. Phys. Lett.*, Vol. 26 n°8, 083201 (2009).
- [47] M.Kasha, H.R.Rawls and M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure and Applied Chemistry* 11, 3-4 (1965).
- [48] R.F.Khairutdinov and N.Serpone, *J. Phys. Chem. B* 103, 761-769 (1999).
- [49] M.Kasha, *Rev. Mod. Phys.* 31 n°1, (1959).
- [50] C.K.Chang, *Adv. Chem. Ser.* 173, 162 (1979).
- [51] M.Kasha, *Radiat. Res.* 20, 55 (1963).
- [52] A.S.Davydov, *Zhur. Eksptl. I Teoret. Fiz.* 18, 210 (1948). (La versione in inglese dei lavori di Davydov è un contributo importantissimo di M.Kasha reperibile in 'Theory of Molecular Exiton' McGraw Hill, New York (1962)).
- [53] M.Scarselli, G.Ercolani, P.Castrucci, D.Monti, G.Bussetti, M.Russo, C.Goletti, P.Chiaradia, R.Paolesse and M.De Crescenzi, *Surf. Sci.* 601, 2607-2610 (2007).
- [54] L.Scudiero, K.W.Hipps, *J. Phys. Chem. C* 111, 17516-17520 (2007).
- [55] A.Ogunrinde, K.W.Hipps, L.Scudiero, *Langmuir* 22, 5697-5701 (2006).
- [56] L.Scudiero, D.E.Barlow, K.W.Hipps, *J. Phys. Chem. B* 106, 996 (2002).
- [57] J.Visser, N.Katsonis, J.Vicario, B.L.Feringa, *Langmuir* 25(10), 5980-5985 (2009).
- [58] N.Oncel and L.Bernasek, *Appl. Phys. Lett.* 92, 133305 (2008).

- [59] S.B.Lei, C.Wang, S.X.Yin, H.N.Wang, F.Xi, H.W.Lui, B.Xu, L.J.Wan, C.L.Bai, *J. Phys. Chem B* 105, 10838-10841 (2001).
- [60] Y.Miyake, H.Tanaka, T.Ogawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 313-314, 230-233 (2008).
- [61] J.Ahlund, J.Schnadt, K.Nilson, E.Gothelid, J.Schiessling, F.Besenbacher, N.Martensson, C.Puglia, *Surface Science* 601, 3661-3667 (2007).
- [62] T.G.Gopakumar, M.Lackinger, M.Hietschold, *J. Appl. Phys.* 45, 2268 (2006).
- [63] S.D.Wang, X.Dong, C.S.Lee, S.T.Lee, *J. Phys. Chem. B* 108, 1529-1532 (2004).
- [64] W.Auwarter, F.Kleppenberger, A.Weber-Bargioni, A.Schiffirin, T.Strunskus, C.Woll, Y.Pennec, A.Riemann, J.V.Barth, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 11279-11285 (2007).
- [65] F.Rosei, M.Schunack, Y.naitoh, P.Jiang, A.Gourdon, E.Laegsgaard, I.Stensgaard, C.Joachim, F.Besenbacher, *Surf. Sci.* 71, 95-146 (2003).
- [66] W.Auwarter, A.Weber-Bargioni, A.Riemann, A.Schiffirin, O.Groening, R.Fasel, J.V.Barth, *J. Chem. Phys.* 124, 194708 (2006).
- [67] J.V.Barth, *Surf. Sci.* 603, 1533-1541 (2009).
- [68] T.yokoyama, S.Yokoyama, T.Kamikado, S.Mashiko, *J. Chem. Phys.* 115, 3814 (2001).
- [69] T.Yokoyama, S.Yokoyama, T.Kamikado, Y.Okuno, S.Mashiko, *Nature* 413, 619 (2001).
- [70] R.Tubino, A.Borghesi, L.Dalla Bella, S.Destri, W.Porzio, A.Sassella, *Opt. Mater.* 9, 437 (1998).
- [71] D.E.Hooks, T.Fritz, M.D.Ward, *Adv. Mater.* 13, 227-241 (2001).
- [72] A.Sassella, M.Campione, M.Moret, A.Borghesi, C.Goletti, G.Bussetti, P.Chiaradia, *Phys. Rev. B* 71, 201311(R) (2005).

CAPITOLO 2

LA SPETTROSCOPIA IN RIFLETTANZA ANISOTROPA - RAS

2.1 CENNI STORICI

Sin dagli anni 60', le spettroscopie di modulazione sono state largamente impiegate nello studio delle proprietà del bulk dei semiconduttori [1,2], per giungere -circa un decennio più tardi- alla prima dimostrazione sperimentale dell'esistenza di stati elettronici caratteristici delle superfici dei semiconduttori [3,4]. In generale le sonde ottiche non sono particolarmente sensibili alla superficie di un cristallo perché, per i comuni valori di assorbimento, la luce si propaga per decine o centinaia di nanometri all'interno del bulk: quindi le informazioni sono dominate dai contributi di volume e contengono solo un piccolo apporto dalla superficie. Tale contributo è nell'ordine di qualche parte su mille del segnale totale. Per isolare ed utilizzare il piccolo contributo di superficie, è necessario eliminare il predominante contributo di volume mediante opportune tecniche o accorgimenti sperimentali, come avviene ad esempio in alcune spettroscopie ottiche differenziali, le quali raggiungono in tal modo i livelli di sensibilità necessari allo studio delle proprietà delle superfici e degli strati sottili [5].

La prima osservazione diretta di stati di superficie intrinseci è stata presentata da Chiarotti e collaboratori negli anni '60 con misure di spettroscopia di riflettanza

differenziale (SDR) sul Ge(111)2x1 [3,6], comparando la superficie pulita e quella ossidata di un campione di germanio cristallino ottenuta per sfaldatura in un apparato di ultra-alto vuoto. Lo stesso tipo di studio è stato condotto, qualche anno dopo, dal gruppo di Chiarotti sulla superficie Si(111)2x1 preparata in condizioni UHV: in particolare, utilizzando luce polarizzata [7,8] si ottenne la evidente prova sperimentale di quale fosse la ricostruzione della superficie.

Sfruttando proprio la differenza tra i segnali di luce riflessa per polarizzazione della luce lungo due direzioni ortogonali nel piano della superficie, D. Aspnes, alla Bell Laboratories negli USA [9,10], e V. Safarov, allo Ioffe Institute di San Pietroburgo (Russia) [11], nello stesso anno (1985) ed indipendentemente l'uno dall'altro realizzarono un apparato per spettroscopia di riflettanza anisotropa (Reflectance Anisotropy Spectroscopy, RAS) in grado di rilevare anche piccoli segnali di anisotropia ottica per lo studio delle caratteristiche elettroniche delle superfici (110) o (001) dei semiconduttori III-V [12,13]. Poiché, come detto, la luce penetra molte decine o centinaia di strati atomici all'interno del bulk di materiali 'opachi', la sensibilità alla superficie della risposta ottica lineare della RAS è garantita dalla isotropia del cristallo, come avviene nel caso di struttura cristallina cubica. Se tale condizione è soddisfatta, l'anisotropia della riflettanza eventualmente misurata può nascere *soltanto* dal contributo anisotropo della superficie (che determina spesso una simmetria diversa dal cristallo sottostante per gli stati elettronici associati) o da effetti non-lineari che però, generalmente, possono essere ignorati nella RAS.

Sono indicate come *di modulazione* [1] le tecniche che sfruttano la variazione dei parametri fisici di un sistema prodotta da una causa esterna opportunamente modificata (come il campo elettrico, la struttura, la temperatura, etc.) per evidenziare un particolare contributo spettrale. Sono invece dette *modulatorie* le tecniche nelle quali è variato appositamente un parametro fisico della sonda invece che del campione. Nel nostro caso in particolare il contributo che vogliamo isolare è quello di superficie (o di uno strato sottile in superficie) rispetto al segnale totale che proviene dal campione. La RAS è una *spettroscopia ottica modulatoria* nella quale il parametro che viene variato è lo stato di polarizzazione lineare del campo elettrico della luce incidente (cioè della sonda) [2,14].

Per quanto la maggior parte dei dati sperimentali ottenuti con la RAS si riferisca allo studio delle superfici di mono-cristalli preparate in ultra-alto vuoto, la tecnica di riflettanza anisotropa può essere utilizzata per misurare l'anisotropia di vari sistemi, accomunati dal fatto di presentare strutture geometricamente anisotrope allineate lungo una particolare direzione. Citando la RAS come strumento di analisi delle superfici pulite preparate in ultra-alto vuoto, è bene ricordare come inizialmente tali studi si siano spesso accompagnati ad una larga gamma di spettroscopie di superficie, come la microscopia ad effetto tunnel (scanning tunnelling microscopy, STM) [15,16], la microscopia a forza atomica (atomic force microscopy, AFM) [17], la diffrazione di

elettroni a bassa energia (low energy electron diffraction , LEED) [16,18,19], la fotoemissione con raggi X (Xray Photoemission Spectroscopy, XPS) [20], la spettroscopia di fotoemissione con radiazione UV (ultraviolet photoemission spectroscopy, UPS) e la spettroscopia di fotoemissione inversa (inverse photoemission spectroscopy, IPE) [18], ecc.. Unendo le informazioni di queste tecniche a quelle della RAS è stato possibile determinare la struttura atomica ed elettronica e la morfologia di molte superfici di metalli e semiconduttori [12 e referenze ivi contenute].

Una lunga serie di risultati significativi ha indicato la RAS come una tecnica particolarmente indicata per caratterizzare gli stati di superficie, fino ad affiancare e talvolta sostituire le spettroscopie tradizionali a sonda elettronica, intrinsecamente sensibili ai primi strati atomici in virtù del breve cammino libero medio degli elettroni all'interno dei solidi alle energie utilizzate. È inoltre da aggiungere che è impossibile operare con sonde elettroniche in ambienti differenti dall'ultra-alto vuoto, mentre l'uso della luce non soffre di queste limitazioni, purché il campione studiato sia immerso in un qualsivoglia mezzo trasparente [12].

Rispetto alle tecniche elettroniche, le spettroscopie ottiche, in particolare RAS e SDR, offrono quindi importanti vantaggi;

- vi) possono essere utilizzate in qualsiasi condizione di pressione, senza limitazioni all'ultra-alto vuoto;
- vii) non vi sono effetti di caricamento, danneggiamento o contaminazione del campione, caratteristiche ancora più importanti nello studio dei campioni organici;
- viii) permettono di investigare interfacce sepolte;
- ix) consentono di effettuare misure anche in ambiente liquido, ad esempio su campioni immersi in cella elettrochimica.

Da un punto di vista sperimentale, la RAS si sviluppa dall'ellissometria (SE) [21,22], tecnica largamente utilizzata per determinare sperimentalmente la funzione dielettrica di materiali anche complessi e disomogenei. Nella SE il fascio di luce linearmente polarizzato incide sul campione con un angolo prossimo a quello di Brewster [21,23]; al contrario la RAS utilizza un fascio di luce polarizzato linearmente che colpisce la superficie del campione in incidenza quasi normale, spesso semplificando le condizioni sperimentali.

L'interpretazione degli spettri RAS, anche nel caso delle superfici monocristalline che sino ad oggi ne hanno dominato la applicazione, non è mai banale sebbene risulti più semplice che per l'ellissometria. La risposta della superficie in esame dipende, infatti, dalla funzione dielettrica complessa relativa alla regione di superficie, ma non possono essere trascurati i contributi ottici del bulk sottostante, sebbene l'incidenza quasi-normale comporti anche una semplificazione non trascurabile nella trattazione matematica della risposta in riflessione del campione. Notiamo infine che la scelta di modulare la sonda e non agire direttamente sul campione consente di ottenere una maggiore stabilità del sistema rispetto agli effetti possibili generati da eventuali movimenti meccanici.

2.2 LE GRANDEZZE FISICHE NELLO STUDIO DELL'ANISOTROPIA DELLA RIFLETTIVITA'

Le tecniche ottiche, come detto, per la bassa energia dei fotoni utilizzati offrono il vantaggio di non procurare in genere alcun danneggiamento del campione, caratteristica fondamentale che le rende particolarmente idonee allo studio di campioni delicati come quelli organici. Ma quale è la relazione che intercorre tra la luce riflessa e le proprietà elettroniche del campione? Ovvero come sono legati i coefficienti di riflessione di Fresnel e la costante dielettrica del solido?

Per piccoli valori dell'anisotropia in riflessione (il lettore interessato può trovare la definizione del limite di piccole anisotropie e lo sviluppo del conto per grandi anisotropie nelle referenze [24-27]) è possibile dimostrare che:

$$\frac{\Delta R}{\bar{R}} = \frac{R_\alpha - R_\beta}{R_\alpha + R_\beta} \approx 2 \operatorname{Re} \left(2 \frac{r_\alpha - r_\beta}{r_\alpha + r_\beta} \right) \quad 1$$

dove R è la riflettività del segnale mentre r è il coefficiente di Fresnel, legati dalla relazione:

$$R_i = |r_i|^2 \quad 2$$

$$i = \alpha, \beta$$

(α e β sono le due direzioni mutuamente ortogonali di polarizzazione lineare della luce). La risposta degli stati elettronici del sistema alla sollecitazione di un campo elettromagnetico è descritta dalla funzione dielettrica del mezzo, ϵ :

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad 3$$

ove la funzione dielettrica ϵ è una grandezza complessa.

Due sono i contributi alla funzione dielettrica totale: quello di reticolo e quello elettronico. Le frequenze di vibrazione reticolare cadono generalmente nella regione infrarossa dello spettro elettromagnetico, e quindi possiamo trascurarne il contributo a più alte frequenze. Nel vicino infrarosso, visibile, e vicino ultravioletto il contributo predominante nei segnali ottici è associato al termine elettronico. Muovendoci nell'ambito della ben nota trattazione dell'interazione radiazione-materia, è possibile esprimere la parte immaginaria (assorbitiva) di ϵ in termini di densità di stati elettronici vuoti e occupati e di elementi di matrice della transizione ottica.

Nell'ipotesi di lunghezze d'onda grandi rispetto alla distanza interatomica ($d \ll \lambda$) e nell'ambito delle approssimazioni di dipolo, ϵ_2 può essere ricavata dalla teoria standard delle perturbazioni:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{CV} \sum_{BZ} \left| \int d\bar{r} \Psi_c(\bar{k}, \bar{r}) \hat{e} \vec{p} \Psi_v(\bar{k}, \bar{r}) \right|^2 \delta[E_c(\bar{k}) - E_v(\bar{k}) - \hbar\omega] \quad 4$$

dove l'indice "BZ" indica che la sommatoria è estesa alla prima zona di Brillouin, infine C indica la banda di conduzione di energia E_c , V la banda di valenza di energia E_v , \hat{e} è la direzione di polarizzazione della luce e \vec{p} l'operatore momento.

Attraverso le trasformate di Kramers-Kronig è possibile dedurre da ε_2 anche ε_1 , parte reale della funzione dielettrica:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad 5$$

Definire interamente la funzione dielettrica ε significa individuare anche l'indice di rifrazione complesso \tilde{n} , in quanto:

$$\tilde{n} = n + ik = \sqrt{\tilde{\varepsilon}} = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2} \quad 6$$

ovvero:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2nk \end{aligned} \quad 7$$

dove n e k sono rispettivamente parte reale ed immaginaria dell'indice di rifrazione. Nell'ipotesi più semplice di lavorare in incidenza normale, ricordiamo che:

$$r = \frac{1 - n - ik}{1 + n + ik} \quad 8$$

Poiché la riflettività R corrisponde al modulo quadro del coefficiente di Fresnel, siamo così riusciti a mettere in relazione il segnale RAS con le proprietà elettroniche della materia.

2.4 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DELL'APPARATO RAS

Un apparato RAS misura la differenza di riflettività tra due direzioni ortogonali, α e β , normalizzata alla riflettività media:

$$\frac{\Delta R}{R} = 2 \frac{R_{\alpha}(\omega) - R_{\beta}(\omega)}{R_{\alpha}(\omega) + R_{\beta}(\omega)} \quad 9$$

La sorgente di luce è una lampada ad arco Xe, scelta per la buona intensità luminosa e l'emissione pressoché costante nell'intervallo energetico normalmente utilizzato per le misure (dal visibile al vicino ultra-violetto: 200nm-700nm ossia 1.7eV-6.2 eV) (per maggiori dettagli riguardo i singoli elementi dell'apparato sperimentale vedere paragrafo 2.8 di questo capitolo). La lampada genera un fascio luminoso non polarizzato ad ampio spettro che viene focalizzato con una lente nella fenditura di ingresso del monocromatore, il quale seleziona un intervallo di lunghezze d'onda opportunamente ridotto per la radiazione uscente, secondo l'ampiezza scelta per le fenditure. Il monocromatore utilizzato è uno Jobin-Yvon di lunghezza focale pari a 10cm e range spettrale (200:-800)nm. L'impiego di appropriate fenditure, nel nostro caso 0.25mm, permette di ottenere una banda passante pari a 2nm. La lunghezza d'onda in uscita viene cambiata mediante un motorino passo-passo guidato dal sistema di acquisizione secondo un movimento spettrale a singolo step che garantisce uno spostamento spettrale minimo pari a 1nm. Dopo il monocromatore, il fascio attraversa un polarizzatore di tipo Glan-Taylor con coefficiente di estinzione della componente spuria pari a 10^{-5} , che polarizza la luce lungo una direzione predominante (α) (fig.1).

Il fascio polarizzato arriva, quindi, al cuore dell'apparato RAS, il modulatore fotoelastico (Photo Elastic Modulator, PEM). La funzione del PEM è quella di cambiare lo stato di polarizzazione lineare dal fascio alternativamente dalla direzione α a quella β , ortogonale ad α . Nel nostro caso, questo processo viene ripetuto ad una frequenza di circa 52 kHz, che rappresenta la risonanza caratteristica con cui vibra il cristallo piezoelettrico che costituisce il PEM (la quale dipende a sua volta dalle dimensioni e dalla massa del cristallo: per dispositivi con dimensioni fisiche di qualche centimetro si ottengono frequenze di risonanza dell'ordine di 10^5 Hz), a cui è incollata la testa ottica, ovvero un cristallo trasparente di quarzo o fluoruro di calcio, normalmente isotropo per luce polarizzata che incida perpendicolarmente ad una delle sue facce esposte. Applicando una tensione variabile ai capi del piezoelettrico del PEM, è possibile generare uno stress lungo uno degli assi del cristallo isotropo (asse straordinario) che determina la variazione dell'indice di rifrazione parallelamente alla propagazione dell'onda di stress: ne consegue lo sfasamento tra i fasci di luce polarizzata secondo le direzioni RAS α e β (per maggiori dettagli vedere il paragrafo 2.8.5 di questo capitolo).

Una lente posta di seguito al PEM focalizza nuovamente il fascio, questa volta sul campione. La luce, che incide quasi-normalmente sul campione, è quindi riflessa e raccolta da un rivelatore che converte il segnale luminoso in segnale elettrico.

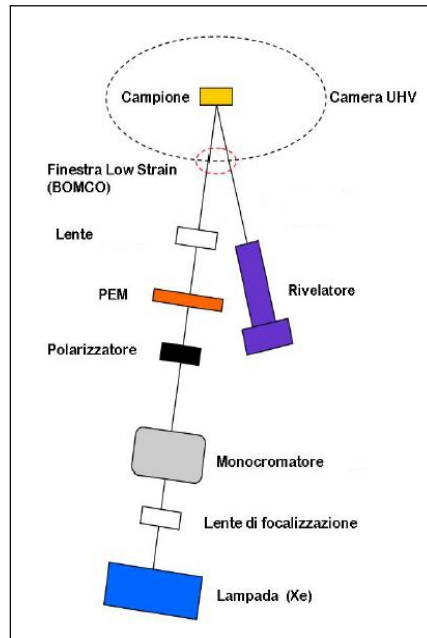


Figura 2 Schema semplificato dell'apparato sperimentale in configurazione "alla Safarov".

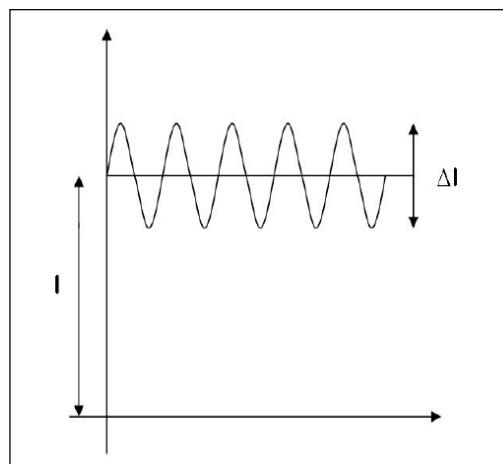


Figura 3 Contributo costante e contributo oscillante del segnale acquisito.

Si ottiene in conclusione un segnale di corrente con andamento temporale quasi sinusoidale, avente una frequenza propria chiaramente associata alle proprietà di oscillazione del PEM (esattamente pari al doppio della frequenza di risonanza), sovrapposto ad un segnale costante dovuto a tutti i contributi isotropi raccolti lungo il cammino ottico (vedi figura 2).

Come vedremo nel seguito, la componente modulata a 104kHz, il doppio della frequenza di risonanza del PEM, è direttamente in relazione alla parte reale del segnale complesso $\Delta r/r$, ed è acquisita tramite un amplificatore lock-in che seleziona la parte del segnale in seconda armonica: senza far riferimento alla trattazione matematica, è comunque possibile comprendere che la variazione di intensità di luce (proporzionale al quadrato del campo elettrico) deve avvenire a frequenza doppia della portante se si considera che il funzionamento del PEM determina la polarizzazione del campo elettrico lungo la direzione α (lo stesso avviene per la direzione β ortogonale) due volte ad ogni ciclo di risonanza.

L'apparato RAS può essere allestito in due differenti configurazioni. La prima, che per motivi storici diremo "alla Safarov" [11] (finora considerata) è stata utilizzata in tutte le sessioni di lavoro presentato in questa tesi e si riferisce al set-up strumentale (figura 1) nel quale si trova un solo polarizzatore posizionato prima del PEM. La seconda configurazione è detta "alla Aspnes" [10]: in questo caso compare un secondo polarizzatore (figura 3) posto a seguito del campione. Dal punto di vista del cammino ottico compiuto dal fascio luminoso la differenza tra i due apparati riguarda il passaggio della luce nel secondo polarizzatore dopo la riflessione sul campione. Le informazioni che possono essere ottenute e che riguardano in entrambi i casi il segnale di anisotropia sono:

- i) nella configurazione alla Safarov, la modulazione (in seconda armonica) dell'intensità;
- ii) nella configurazione alla Aspnes, una ulteriore componente modulata in prima armonica, proporzionale alla parte immaginaria di $\Delta r/r$ (vedi più avanti). Il significato di questa nuova parte del segnale -seppure importante- è meno immediatamente comprensibile del contributo in seconda armonica. Ne parleremo più avanti.

Nella versione sperimentale dello spettrometro "alla Aspnes", data la dipendenza del segnale dalle relazioni di fase, diventa critico l'orientamento relativo tra i due polarizzatori, che deve essere accuratamente controllato e verificato per eliminare i segnali spuri che nulla avrebbero a che fare con l'anisotropia del campione. Si può dimostrare [28] che eventuali non perfetti allineamenti di tutti gli elementi ottici, che agiscono sulla fase del fascio ottico che li attraversa, provocano un contributo che appare nel segnale come un termine del primo ordine nella versione "alla Aspnes", e solo del secondo ordine nella versione "alla Safarov", molto meno critica.

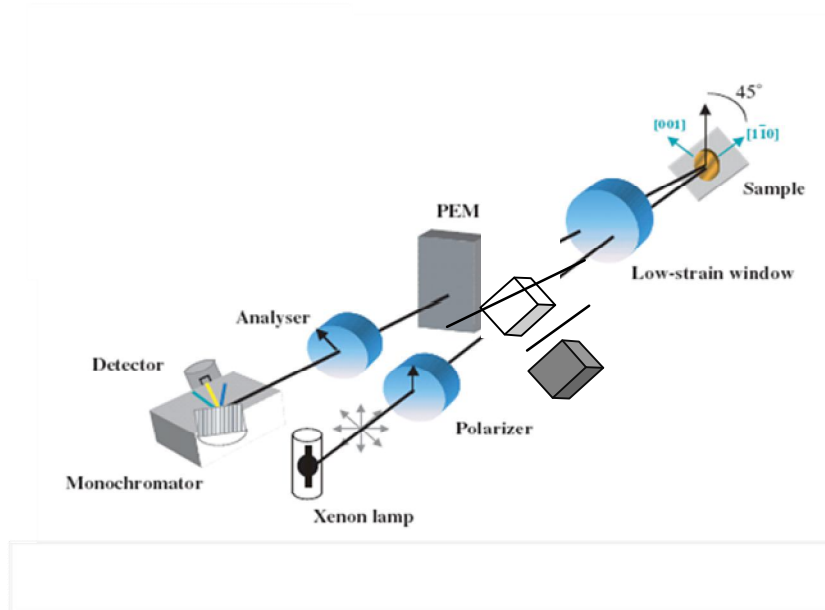


Figura 4 Schema di un apparato in configurazione “alla Aspnes” [12].

L'intensità della luce (nella formulazione di Salvati e collaboratori [28]) risulta quindi molto più complicata per un apparato “alla Aspnes”:

$$I_{FIN} = \bar{E}_{FIN}^* \bar{E}_{FIN} \propto \frac{1}{2} (1 - 2(\Delta M + \Delta A)) + \frac{\cos(\Delta\phi)}{2} \left(\text{Re} \frac{\Delta r}{r} - 2(\Delta M + \Delta P) \right) + \frac{\sin(\Delta\phi)}{2} \left(\text{Im} \frac{\Delta r}{r} + 2(a_p - 2iF_{S1} - 2iF_{S2}) \right) \quad 10$$

poiché compaiono termini che tengono conto degli effetti di polarizzazione nel fascio di luce dovuti al PEM, ΔM , all'analizzatore, ΔA , al primo polarizzatore, ΔP , e alla finestra ottica BOMCO, a_p , F_{S1} e F_{S2} . Al contrario, per un apparato RAS in configurazione “alla Safarov”, fermandoci ai termini del primo ordine, si ottiene:

$$I_{FIN} = \bar{E}_{FIN}^* \bar{E}_{FIN} \propto 1 + \cos(\Delta\phi) \left(\text{Re} \frac{\Delta r}{r} \right) \quad 10 \text{ bis}$$

nella quale non compaiono gli errori generati dagli elementi ottici, presenti solo dal secondo ordine dello sviluppo in poi.

2.5 IL PEM

Il modulatore fotoelastico, PEM, è il fulcro dell'apparato RAS. E' opportuno comprendere il funzionamento del PEM e come agisce sulla polarizzazione della luce modulando il campo elettrico lungo due direzioni mutuamente ortogonali α e β .

Il PEM è composto da una testa ottica (TO) di cristallo isotropo (quarzo, CaF_2) unito ad un cristallo piezoelettrico (PC) opportunamente tagliato ed orientato, le cui dimensioni definiscono la frequenza di risonanza propria dell'oscillatore. Le oscillazioni meccaniche prodotte dal piezo (opportunamente guidato) inducono onde di stress che si propagano lungo direzioni note del cristallo. Sotto la sollecitazione dello stress (la cui frequenza è pari alla risonanza del piezo), il cristallo isotropo modifica in funzione del tempo le sue proprietà di simmetria lungo la direzione di propagazione delle onde meccaniche, provocando effetti sulla polarizzazione del fascio di luce che lo attraversa (figura 4). Definiamo tre direzioni mutuamente ortogonali (assi principali) rispetto ai quali il tensore dielettrico può essere diagonalizzato, ed esprimiamo le relazioni tra le componenti del vettore di induzione dielettrica \mathbf{D} e il vettore campo elettrico \mathbf{E} :

$$D_i = \varepsilon_i E_i$$

$$i = x, y, z.$$

11

È ora possibile stabilire le proprietà ottiche del sistema determinando il modo in cui l'indice di rifrazione in un cristallo anisotropo varia in dipendenza dalla direzione di propagazione dell'onda elettromagnetica all'interno del cristallo stesso. A seguito dello stress meccanico la simmetria del cristallo trasparente cambia parallelamente ad uno dei tre assi (al quale ci si riferisce come all'asse straordinario: nella figura 4 l'asse straordinario è rappresentato dall'asse x lungo cui agisce l'onda di stress), divenendo uniassico. In questo caso, l'indice di rifrazione diventa dipendente dalla direzione di propagazione dell'onda, generando il fenomeno della birifrangenza. La configurazione adottata nel PEM del nostro sistema ottico è schematizzata in figura 4.

Il fascio di luce incide sul PEM polarizzato linearmente in un piano la cui proiezione è definita dalla direzione indicata dal vettore \mathbf{D} , ruotata di 45° rispetto all'asse X del cristallo, lungo cui si propaga lo stress (asse straordinario). Le componenti del vettore di induzione dielettrica D_x e D_y (uguali per la scelta dell'angolo, ed ovviamente –entro gli errori- in fase all'ingresso del cristallo), rispettivamente parallela e perpendicolare all'asse straordinario, si propagano nel PEM con due differenti velocità a motivo dei due diversi valori dell'indice di rifrazione, risultando in uscita sfasate l'una rispetto all'altra dell'angolo $\Delta\phi$ definito dalla relazione:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi d}{\lambda}(n_s - n_0)$$

12

con n_s indice di rifrazione dell'asse straordinario e n_0 indice di rifrazione dell'asse ordinario.

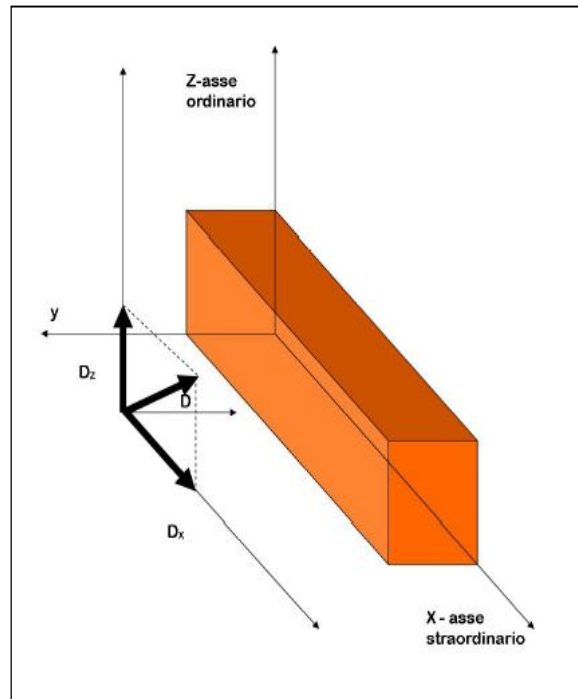


Figura 5 Raffigurazione schematica del PEM.

Generalmente la polarizzazione del fascio uscente (definita dalla sovrapposizione delle due componenti X e Y) non sarà più lineare, ma ellittica. E' importante sottolineare che lo stress applicato (prodotto dal potenziale elettrico applicato al cristallo piezoelettrico, di ampiezza opportuna e di frequenza pari alla risonanza) è una funzione periodica di frequenza ν [29], da cui segue la funzione sinusoidale che descrive la variazione dell'indice di rifrazione:

$$n_s(t) = n_0 + \delta_m \text{sen}(2\pi\nu t)$$

13

dove δ_m è una funzione del potenziale applicato al cristallo piezoelettrico. Poiché lo sfasamento può essere espresso come:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi d}{\lambda}(n_s - n_0) = \frac{2\pi d}{\lambda}\delta_m \text{sen}(2\pi vt) \quad 14$$

il valore del potenziale applicato è definito dalla condizione per cui si ottiene uno sfasamento pari a $\delta_m = \lambda/2d$.

In conclusione, è possibile generare uno stress opportuno che determini uno sfasamento pari a π tra le due componenti ed ottenere quindi in uscita ancora una polarizzazione lineare per il fascio uscente, ma ruotata di $\pi/2$ rispetto al fascio incidente. Possiamo infatti concludere:

- se $(n_s - n_0)d = \lambda/2$ ne segue che $\Delta\phi = \pi$ (il PEM funziona come una lamina a mezz'onda),

- se $(n_s - n_0)d = \lambda/4$ si ha $\Delta\phi = \pi/2$ (il PEM funziona come una lamina a quarto d'onda).

Come risulta evidente, δ_m dipende dalla lunghezza d'onda del fascio incidente e per questo motivo diventa fondamentale variare opportunamente lo stress affinché sia garantita la rotazione di $\pi/2$ del campo elettrico uscente su tutto il range di misura.

2.6 UN MODELLO MATEMATICO PER DESCRIVERE LA RAS: LE MATRICI DI JONES

Il modello matematico descritto in questo paragrafo consente di mettere in relazione il segnale ottenuto sperimentalmente nella misura RAS con le caratteristiche del sistema ottico utilizzato, e in definitiva con l'informazione fisica legata al sistema in esame, ovvero al campione studiato. L'idea che si cela dietro la trattazione matematica nasce dall'intuizione di Poincaré (1892) di descrivere ciascun elemento ottico, non assorbente ma in grado di agire sulla polarizzazione del fascio ottico che lo attraversa, mediante un rotore, ovvero una funzione matematica che ruota gli assi del sistema, e una lamina di ritardo. In anni successivi, tale modello fu sviluppato e dimostrato analiticamente da Hurwitz e Jones [30]. Con questo formalismo ogni elemento ottico nella configurazione del nostro sistema ottico è associato ad una matrice 2x2 che ha il compito di descriverne gli effetti sul campo elettrico del fascio di luce che lo attraversa.

Consideriamo un raggio di luce la cui direzione di propagazione è diretta lungo l'asse z, parallelamente all'asse ottico del sistema, mentre il campo elettrico oscilla nel piano xy, con polarizzazione definita. Il campo è dunque descritto dalla seguente relazione:

$$\vec{E}(\vec{z}, t) = E_x e^{i(\omega t - kz - \delta_x(t))} \hat{x} + E_y e^{i(\omega t - kz - \delta_y(t))} \hat{y} \quad 15$$

dove δ_x e δ_y sono le fasi arbitrarie del sistema. Nell'ipotesi che gli elementi ottici non assorbono, si può considerare \mathbf{k} reale e rendere la rotazione più semplice tralasciando la dipendenza dal tempo e dallo spazio. Il vettore campo elettrico sarà rappresentato secondo il formalismo di Jones come:

$$\bar{E}(\bar{z}, t) = \begin{pmatrix} \hat{E}_x e^{i\delta_x(t)} \\ \hat{E}_y e^{i\delta_y(t)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad 16$$

Lo stato di polarizzazione della luce può essere modificato variando l'ampiezza dei campi e la relativa fase. Vengono definiti "attenuatori" gli elementi ottici che cambiano l'ampiezza del campo elettrico e "phase-shifter" quelli che agiscono sulla fase. Questi ultimi sono associati a rotori, polarizzatori e lamine di ritardo, ciascuno dei quali è rappresentato da una particolare matrice di Jones:

$$A_R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad \text{rotori} \quad 17$$

$$A_p = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{polarizzatore totale (componente x)} \quad 18$$

$$A_{RP}(\delta) = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\delta}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\delta}{2}} \end{pmatrix} = e^{-i\frac{\delta}{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{pmatrix} \quad \text{lamina di ritardo.} \quad 19$$

Qualora gli assi principali della lamina di ritardo siano ruotati di un angolo β rispetto agli assi x ed y di riferimento, la matrice di Jones corretta è la seguente:

$$J_{RP}(\delta, \beta) = J_R(-\beta) J_{RP}(\delta) J_R(\beta) \quad 20$$

Grazie al formalismo di Jones è possibile determinare il contributo dei vari elementi ottici che il fascio luminoso attraversa nel suo percorso e correlare il segnale sperimentale ai coefficienti di Fresnel del campione, quindi alla funzione dielettrica del sistema. Le ipotesi alla base del calcolo sono due:

1. gli elementi ottici non generano dispersioni, assorbimenti, e non considereremo errori di allineamento dell'ottica (a meno che non siano espressamente indicati per particolari scopi);
2. con il primo polarizzatore si definiscono il sistema di riferimento e l'intensità della luce entrante nell'intero apparato ottico.

Conseguentemente a quanto ipotizzato, il vettore di campo elettrico di Jones diventa:

$$E_{0i} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad 21$$

mentre il primo polarizzatore è descritto da:

$$J_p = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad 22$$

In generale ogni elemento ottico opera sul campo elettrico in modo tale che la sua azione è descritta da una combinazione lineare delle componenti del campo dell'onda incidente:

$$E'_x = A_{11}E_x + A_{12}E_y \quad 23$$

$$E'_y = A_{21}E_x + A_{22}E_y \quad 23bis$$

ossia:

$$E' = AE \quad 24$$

con E' vettore di Jones dell'onda uscente dall'elemento ottico, E vettore di Jones incidente ed A matrice di Jones dell'elemento ottico [28]:

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \quad 25$$

2.7 IL FORMALISMO DI JONES APPLICATO ALLA RAS.

Il calcolo completo che lega il formalismo di Jones ai risultati sperimentali ottenuti con la RAS è stato riportato in un articolo del nostro gruppo [28]. In questo lavoro sono stati presi in considerazione gli effetti di tutti gli elementi ottici che il fascio di luce incontra sul suo cammino: primo polarizzatore, PEM, finestra ottica, campione, sia nella configurazione “alla Safarov” che “alla Aspnes” (dove viene considerato l'effetto dell'analizzatore aggiuntivo). Nel calcolo non compare il monocromatore, che seleziona la lunghezza d'onda λ del fascio di luce proveniente dalla lampada (con larghezza di banda $\Delta\lambda$ definita dalle fenditure), poiché produce effetti di polarizzazione che vengono annullati dal primo polarizzatore che il fascio attraversa in uscita dal monocromatore. Le lenti possono incidere sullo stato di polarizzazione della luce ma il loro effetto è considerato poco rilevante, come effettivamente si può verificare dopo una accurata opera di allineamento.

2.7.1 IL FORMALISMO DI JONES PER IL PEM.

Nel paragrafo 2.5 abbiamo compreso in che modo il PEM induce lo sfasamento tra le componenti del campo elettrico incidente sul cristallo oscillante. Lo shift di fase può essere formalizzato secondo Jones applicando la seguente matrice:

$$\bar{A} = \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{-2\pi n_s d}{\lambda}\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(\frac{-2\pi n_o d}{\lambda}\right) \end{pmatrix} \quad 26$$

con d spessore del cristallo trasparente, n_o ed n_s indici di rifrazione ordinario e straordinario rispettivamente, λ lunghezza d'onda della radiazione incidente. Facciamo l'ipotesi che il PEM sia orientato in modo che i suoi assi ordinario e straordinario coincidano con le direzioni X e Y delle componenti del campo elettrico della luce incidente. Indichiamo con:

$$\delta_1 = \frac{2\pi n_s d}{\lambda} \quad 27$$

$$\delta_2 = \frac{2\pi n_o d}{\lambda} \quad 27\text{bis}$$

le fasi rispetto agli assi del PEM e riscriviamo la matrice di Jones:

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \begin{pmatrix} \exp(-\delta_1) & 0 \\ 0 & \exp(-\delta_2) \end{pmatrix} = \exp(-i\delta_1) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(-i\delta) \end{pmatrix} = \\ &= \exp \left[-i \left(\delta_1 + \frac{\delta}{2} \right) \right] \begin{pmatrix} \exp \frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & \exp \left(-\frac{\delta}{2} \right) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad 28$$

dove:

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_o - n_s) \quad 29$$

Questa matrice, che rappresenta la trasmissione del PEM, deve essere applicata al vettore di Jones del campo elettrico incidente. Poiché i sistemi di riferimento del PEM – dove i versori coincidono con gli assi ordinario e straordinario-, e del vettore incidente sono ruotati di 45° l'uno rispetto all'altro, è necessario applicare la matrice di rotazione alla matrice di trasmissione del PEM. Otteniamo quindi:

$$\bar{A}_{PEM} = \bar{R}_{\frac{\pi}{4}}^{-1} \bar{A}_{PEM} \bar{R}_{\frac{\pi}{4}} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\delta}{2} & i \sin \frac{\delta}{2} \\ i \sin \frac{\delta}{2} & \cos \frac{\delta}{2} \end{pmatrix} \quad 30$$

avendo ommesso il fattore di fase che non contribuisce all'intensità del campo. Nella rotazione di 45° tra PEM e campo elettrico, bisogna considerare la possibilità di compiere un errore, che valutiamo “piccolo”, ovvero infinitesimo del prim'ordine, indicandolo con ΔM ; di conseguenza l'angolo di rotazione sarà espresso come:

$$\Delta\theta = \frac{\pi}{4} + \Delta M \quad 31$$

Nell'ipotesi realistica che gli errori di orientazione degli elementi ottici siano comunque piccoli, possiamo sviluppare gli elementi della matrice in serie di Taylor al primo ordine, ed ottenere:

$$\bar{A}_{PEM} = \bar{R}_{\frac{\pi}{4}+\Delta M}^{-1} \bar{A}_{PEM} \bar{R}_{\frac{\pi}{4}+\Delta M} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\delta}{2} - 2i\Delta M \operatorname{sen}\frac{\delta}{2} & i \operatorname{sen}\frac{\delta}{2} \\ i \operatorname{sen}\frac{\delta}{2} & \cos\frac{\delta}{2} - 2i\Delta M \operatorname{sen}\frac{\delta}{2} \end{pmatrix} \quad 32$$

Quest'ultima rappresenta la matrice di Jones che descrive cosa accade al fascio di luce polarizzato linearmente attraverso l'azione del PEM.

2.7.2 CONFIGURAZIONE ALLA SAFAROV

È ora possibile ottenere il campo elettrico che arriverà al rivelatore una volta attraversati tutti gli elementi ottici del banco RAS. Abbiamo già osservato che alcuni di loro, monocromatore e lenti, non hanno alcun ruolo nel determinare lo stato di polarizzazione lineare del campo elettrico e per questo non saranno tenuti in considerazione. Facciamo semplici osservazioni riguardanti gli altri elementi ottici, per chiarire con quale ruolo e peso intervengano sul campo elettrico del fascio di luce che li attraversa.

La finestra ottica, trasparente e non assorbente, è soggetta ad uno stress meccanico dovuto alle diverse condizioni di pressione da una parte e dall'altra di essa (UHV e atmosfera), e in principio può determinare importanti effetti sul campo elettrico della luce che la attraversa. Solitamente in sistemi per UHV sono utilizzate finestre di quarzo strain-free opportunamente progettate e costruite (come la finestra BOMCO, dal nome della ditta che la commercializza), che riducono notevolmente tali artefatti, ed il contributo residuo della eventuale anisotropia può comunque essere rimosso dal segnale sottraendo ai dati RAS sperimentali il segnale misurato ponendo un substrato riflettente isotropo al posto del campione [Si(001) ossidato, ad esempio]. Nel formalismo di Jones, l'effetto ottico prodotto dalla finestra è rappresentato da una matrice 2x2 che tiene conto soltanto dell'eventuale birifrangenza.

I polarizzatori sono in grado di selezionare una direzione di polarizzazione della luce e smorzare (idealmente in modo completo) la componente ortogonale a questa.

Il campione è l'elemento ottico sul quale avviene la riflessione della luce e può essere rappresentato da una matrice di Jones, la cui diagonale principale è espressa in termini di coefficienti di Fresnel purché il campione stesso sia opportunamente orientato rispetto agli assi RAS. Tali coefficienti sono grandezze complesse che dipendono dalla lunghezza d'onda incidente.

Avendo così definito le matrici di Jones per tutti gli elementi ottici, è possibile determinare l'espressione del campo della radiazione che giunge al rivelatore, calcolando il modulo quadro del vettore di Jones per il campo elettrico in uscita dal sistema ottico:

$$\bar{E}_{FIN} = \bar{A}_{BOMCO} \bar{A}_{campione} \bar{A}_{BOMCO} \bar{A}_{PEM} \bar{A}_{polariz.} \bar{E}_{post-monocromatore} \quad 33$$

Le matrici riportate nell'espressione 33 descrivono l'effetto dell'ottica sul campo elettrico della luce nella configurazione alla Safarov: un solo polarizzatore, PEM, finestra ottica BOMCO, campione e (dopo la riflessione) di nuovo BOMCO. L'intensità finale è data da:

$$I_{FIN} = \bar{E}_{FIN}^* \bar{E}_{FIN} \propto |r|^2 + \cos(\Delta\phi) \left(2 \operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r} \right) \quad 34$$

Questa relazione collega il segnale misurato dall'amplificatore lock-in con la parte reale della anisotropia della riflettività, modulata secondo il coseno dello sfasamento indotto dal PEM. Il lock-in seleziona un segnale con opportuna frequenza: in questo caso, il riferimento in frequenza è la modulazione prodotta in risonanza dall'oscillazione del PEM. Per definire quale sia la componente armonica del segnale effettivamente misurata esplicitiamo la dipendenza temporale dello sfasamento $\Delta\phi$:

$$\Delta\phi = \pi \operatorname{sen} \omega t \quad 35$$

osservando che è una funzione sinusoidale nel tempo ed assume un valore massimo pari a π . Il $\cos\Delta\phi$ è quindi la funzione oscillante di una seconda funzione oscillante, ed è conveniente svilupparlo attraverso funzioni di Bessel:

$$\cos(\pi \operatorname{sen} \omega t) = j_0(\pi) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(\pi) \cos(2n\omega t) \quad 36$$

Di questo sviluppo il lock-in non misura il termine $J_0(\pi)$ che non dipende dal tempo, soppresso in ingresso all'amplificatore da un condensatore. Il $\cos\Delta\phi$ risulta così direttamente legato alla funzione di Bessel $J_2(\pi)$ (si veda fig. 5) che assume valore prossimo al massimo possibile ($J_2(x) = 0,4862$) con $x = 3,0521$. Scegliere uno sfasamento di $\Delta\phi = \pi$ (molto vicino a 3,0521) equivale quindi ad ottenere il massimo segnale misurabile dal lock-in in seconda armonica. Indichiamo con ΔI la componente a 2ω della relazione 36:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{2J_2(\pi) \left(2\text{Re} \frac{\Delta r}{r} \right) \cos(2\omega)}{1 + \left(2\text{Re} \frac{\Delta r}{r} \right) \cos(\pi \sin(\omega t))}$$

37che

sviluppato al primo ordine in $\Delta r/r$ diventa:

$$\frac{\Delta I}{I} \approx 2J_2(\pi) \left(2\text{Re} \frac{\Delta r}{r} \right) \cos(2\omega t)$$

38

Questa relazione esprime il segnale modulato di riflettività dovuto all'anisotropia ottica del campione, estratto dal lock-in rispetto al fondo costante.

In conclusione, per un sistema ottico RAS nella configurazione alla Safarov il segnale di anisotropia è modulato alla frequenza pari al doppio della frequenza di funzionamento del PEM, ed è data dall'espressione 38.

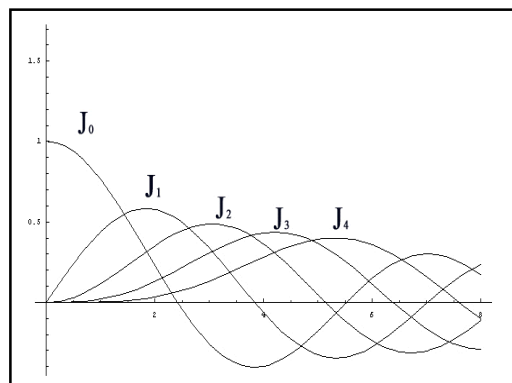


Figura 6 - Funzioni di Bessel.

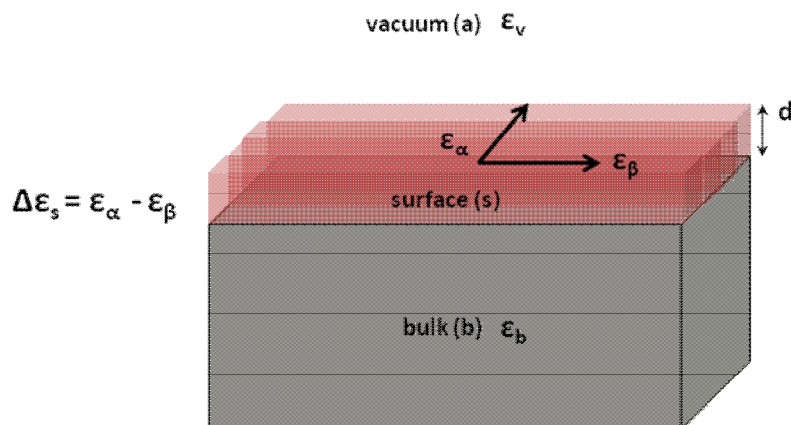


Figura 6 Schema del modello a tre passi e relative funzioni dielettriche.

Per collegare il segnale RAS alle proprietà ottiche del campione e comprendere in che modo la simmetria del sistema sia legata agli stati elettronici, è necessario introdurre una opportuna modellizzazione della sua risposta ottica, completamente descritta in termini del tensore dielettrico. Nel seguito ci riferiremo al modello semiclassico sviluppato da McIntyre e Aspnes [31] nel 1971, basato sulla teoria di Fresnel, e ulteriormente approfondito in anni successivi da Selci et al. [32], Cole et al. [33] e Del Sole [34].

Il campione (figura 6) è schematizzato come la successione di tre mezzi otticamente definiti, omogenei: due semi-infiniti (il bulk, isotropo, e il mezzo trasparente circostante, generalmente aria o vuoto), ed uno di spessore d molto minore della lunghezza d'onda nell'intervallo delle misure, eventualmente anisotropo (la superficie, o uno strato sottile deposto sul substrato).

A differenza di quanto accade realmente, nella trattazione matematica si assume che le interfacce di passaggio da un mezzo all'altro (dal bulk isotropo alla superficie anisotropa, e da questa all'ambiente) siano geometricamente nette, coincidenti con il piano di separazione, con un cambiamento drastico delle grandezze fisiche. Se, inoltre, si escludono effetti di campo non-locali il tensore dielettrico ϵ dipende dalla sola posizione. Infine, sono isotropi i tensori sia del bulk che del vuoto [35].

La anisotropia ottica dovuta ai coefficienti di Fresnel lungo le direzioni di simmetria nel piano del layer di spessore d determina il segnale RAS, che -per $d \ll \lambda$ e nel limite di piccole anisotropie- nell'ambito del modello di Aspnes-McIntyre risulta espresso come:

$$\left(\frac{\Delta r}{r} \right)_{TF} \approx \text{Re} \frac{\Delta r}{r} - i \text{Im} \frac{\Delta r}{r} = \frac{2i\omega d}{c} \frac{\Delta \epsilon_s}{\epsilon_b - 1} \quad 39$$

$$\Delta \epsilon_s = \epsilon_s^\alpha - \epsilon_s^\beta \quad (\text{RAS}) \quad 40$$

con:

$$\text{Re} \frac{\Delta r}{r} = -2 \frac{\omega d}{c} \left(A(\omega) \Delta \epsilon_s''(\omega) + B(\omega) \Delta \epsilon_s'(\omega) \right) \quad 41$$

$$\text{Im} \frac{\Delta r}{r} = 2 \frac{\omega d}{c} \left(A(\omega) \Delta \epsilon_s'(\omega) + B(\omega) \Delta \epsilon_s''(\omega) \right) \quad 41\text{bis}$$

Nelle formule precedenti (41 e 41bis) i coefficienti $A(\omega)$ e $B(\omega)$, che dipendono dall'energia della radiazione incidente, sono funzioni reali della costante dielettrica del bulk, definiti da:

$$A(\omega) - iB(\omega) = \frac{1}{1 - \varepsilon_b(\omega)} = \frac{(1 - \varepsilon_b'(\omega)) - i\varepsilon_b''(\omega)}{|1 - \varepsilon_b(\omega)|^2} \quad 42$$

Il significato delle relazioni 41 è importante: in generale, il segnale misurato con la RAS dipenderà dalla parte reale e da quella immaginaria della anisotropia della funzione dielettrica del layer in superficie, i cui contributi intervengono in una combinazione lineare, pesati da funzioni delle proprietà ottiche del substrato. In casi particolari, sono possibili semplificazioni importanti che permettono una più immediata comprensione del significato fisico dello spettro: ad esempio, se il substrato è trasparente in una regione spettrale (come ad esempio avviene in un materiale semiconduttore o isolante per fotoni di energia minore della gap), poiché $B=0$ il segnale è immediatamente riconducibile alla sola parte immaginaria $\Delta\varepsilon''_s$, ovvero all'anisotropia del termine di assorbimento della superficie o dello strato sottile.

2.7.3 CONFIGURAZIONE ALLA ASPNES.

Per completezza mostriamo ora cosa accade se aggiungiamo alla configurazione finora considerata il secondo polarizzatore (analizzatore), posizionato (in generale, ma sono possibili situazioni diverse non considerate qui) dopo la riflessione sul campione, e orientato in modo tale da definire un piano di polarizzazione ruotato di 45° rispetto al primo. L'apparato sperimentale così ottenuto viene normalmente indicato come configurazione "alla Aspnes".

Nel formalismo di Jones, la presenza del secondo polarizzatore implica l'inserimento di una matrice in più (che va ruotata correttamente di 45° rispetto a quella relativa al primo polarizzatore), che in termini di percorso della luce si traduce nella relazione seguente:

$$\bar{E}_{FIN} = \bar{A}_{analizzatore} \bar{A}_{BOMCO} \bar{A}_{campione} \bar{A}_{BOMCO} \bar{A}_{PEM} \bar{A}_{polariz.} \bar{E}_{post-monocromatore} \quad 49$$

Consideriamo dapprima l'ampiezza del campo elettrico che arriva sul detector della RAS descritta dalla relazione:

$$E_{FIN} \propto \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_x & 0 \\ 0 & r_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\Delta\phi}{2} & i \operatorname{sen} \frac{\Delta\phi}{2} \\ i \operatorname{sen} \frac{\Delta\phi}{2} & \cos \frac{\Delta\phi}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad 50$$

dove $\Delta\phi$ è lo sfasamento [12].

Ne segue anche in questo caso che l'intensità della luce misurata è una serie di armoniche $I_0 + I_{1\omega} + I_{2\omega} + \dots$, nella quale solo I_0 è indipendente dal tempo, e può essere espressa in termini di funzioni di Bessel J_n , con n ordine della funzione, in relazione alla parte immaginaria e reale di $\Delta r/r$ [12]:

$$\frac{I_{n\omega}}{I_0} = \frac{2J_n(\Delta\phi) \operatorname{Im} \left[\frac{\Delta r}{r} \right]}{1 + \frac{|\Delta r/r|^2}{4}} \approx 2J_n(\Delta\phi) \operatorname{Im} \left[\frac{\Delta r}{r} \right] \quad (\text{n intero dispari}) \quad 51$$

$$\frac{I_{n\omega}}{I_0} = \frac{2J_n(\Delta\phi) \operatorname{Re} \left[\frac{\Delta r}{r} \right]}{1 + \frac{|\Delta r/r|^2}{4}} \approx 2J_n(\Delta\phi) \operatorname{Re} \left[\frac{\Delta r}{r} \right] \quad (\text{n intero pari}) \quad 51\text{bis}$$

È ora possibile misurare il termine proporzionale ad $\operatorname{Im}(\Delta r/r)$ con il lock-in utilizzato in modalità di prima armonica. Infatti, nello sviluppo in serie di Bessel di $\operatorname{sen} \Delta\phi$, compare la funzione $J_1(x)$ che presenta un massimo per $x \approx \pi/2$. Il PEM continua quindi a lavorare come lamina a mezz'onda e l'acquisizione del segnale in prima armonica avviene correggendo per un fattore che tiene conto del fatto che non si sta acquisendo sul massimo della funzione di Bessel $J_1(x)$.

La differenza significativa rispetto alla configurazione alla Safarov è proprio in questo termine aggiuntivo, modulato alla frequenza della portante, mentre non cambia il contributo in seconda armonica, proporzionale alla anisotropia dell'intensità di luce riflessa.

Allo stesso tempo, diventano cruciali gli errori di allineamento dell'ottica del sistema, che intervengono come contributi al primo ordine, amplificando eventuali segnali di birifrangenza, come, ad esempio, quelli generati dalla finestra ottica. Se si tengono in considerazione i possibili errori, l'intensità di luce totale ha la seguente espressione:

$$I_{FIN} = \bar{E}_{FIN}^* \bar{E}_{FIN} \propto \frac{1}{2} \left(1 - 2(\Delta M + \Delta A) \right) + \frac{\cos(\Delta\phi)}{2} \left(\operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r} - 2(\Delta M + \Delta P) \right) + \frac{\sin(\Delta\phi)}{2} \left(\operatorname{Im} \frac{\Delta r}{r} + 2(a_p - 2iF_{S1} - 2iF_{S2}) \right) \quad 52$$

nella quale ΔM esprime l'effetto spurio generato dal non perfetto allineamento del PEM, ΔA e ΔP quelli dovuti all'analizzatore e al primo polarizzatore rispettivamente, mentre a_p è il rapporto di ellitticità e F_{S1} e F_{S2} i termini di birifrangenza della finestra ottica BOMCO [28].

Il formalismo di Jones è utile per descrivere cosa accade nel processo di riflessione della luce, ma anche in questo caso bisogna ricorrere al modello a tre fasi [31] per comprendere come l'anisotropia di riflessione misurata sia riconducibile alla funzione dielettrica dello strato in superficie. Poiché in configurazione "alla Aspnes" è possibile misurare direttamente anche la parte immaginaria di $\Delta r/r$ e ottenere informazioni sulla parte immaginaria della funzione dielettrica di superficie, è utile riportare per esteso le espressioni sia della parte immaginaria sia di quella reale di $\Delta r/r$ valide nell'ambito del modello a tre strati dove compaiono tutte le grandezze fisiche alle quali si può accedere direttamente con la misura:

$$\operatorname{Im} \left[\frac{\Delta r}{r} \right] = \frac{4\pi d}{\lambda} \left\{ \frac{(\varepsilon_b' - 1)\Delta\varepsilon_s' + \varepsilon_b''\Delta\varepsilon_s''}{(\varepsilon_b' - 1)^2 + \varepsilon_b''^2} \right\} \quad 53$$

$$\operatorname{Re} \left[\frac{\Delta r}{r} \right] = \frac{4\pi d}{\lambda} \left\{ \frac{(\varepsilon_b' - 1)\Delta\varepsilon_s'' + \varepsilon_b''\Delta\varepsilon_s'}{(\varepsilon_b' - 1)^2 + \varepsilon_b''^2} \right\}. \quad 53\text{bis}$$

Sebbene una misura eseguita in configurazione a due polarizzatori ci consenta di dedurre direttamente dai dati sperimentali informazioni sulla parte immaginaria e reale di $\Delta r/r$, le misure RAS effettuate in questo lavoro di tesi sono state effettuate con un banco ottico "alla Safarov" fondamentalmente per due ragioni: la parte reale del segnale $\Delta r/r$ (alla quale possiamo accedere con tale configurazione) contiene il significato fisico di nostro interesse, ovvero la variazione dell'intensità di luce riflessa; inoltre, l'uso di un unico polarizzatore determina una maggiore semplicità nell'allineamento dei singoli elementi ottici, e garantisce un maggiore livello di luce.

2.8 L'APPARATO SPERIMENTALE. L'OTTICA.

Lo spettrometro RAS con il quale sono state effettuate le misure presentate in questa tesi è stato utilizzato in configurazione alla Safarov (configurazione con un solo polarizzatore). In questo paragrafo saranno illustrati nel dettaglio i componenti del sistema, secondo l'ordine con il quale il fascio di luce li attraversa: la sorgente luminosa, il monocromatore, il polarizzatore, il PEM, le lenti di focalizzazione ed il fotomoltiplicatore.

Al termine del suo percorso il segnale luminoso, convertito in impulso di corrente dal rivelatore, è amplificato e quindi filtrato da un lock-in accordato in seconda armonica. Il segnale RAS è definito dalla relazione seguente:

$$RAS_{SIGNAL} = \frac{\Delta R}{R} = \frac{2\sqrt{2}\Delta I_{lock-in}^{104 kHz}}{R} \quad 54$$

dove il fattore numerico $2\sqrt{2}$ è necessario per ottenere la corretta ampiezza picco-picco del segnale di anisotropia misurato dal Lock-in (ΔI). Il nostro dispositivo RAS lavora a fotocorrente costante, ovvero la tensione ai dinodi del fotomoltiplicatore (PM) è opportunamente variata per mantenere l'uscita costantemente uguale ad un valore prefissato, indipendentemente dalle condizioni della luce raccolta. In questo modo non è necessario misurare l'intensità della riflettività totale (su cui il segnale dovrebbe essere normalizzato).

2.8.1 LA SORGENTE

Come già anticipato, la sorgente di luce utilizzata è una lampada ad arco a Xenon da 75W della Oriel Corporation [36]. Questa lampada garantisce una buona intensità luminosa (1000 Lumen) su tutto il range spettrale in cui opera l'apparato (dal visibile al vicino ultra-violetto, 200nm-800nm). Le righe di emissione caratteristiche (si veda fig.8) relative allo xenon non determinano alcun problema nella misura in quanto il segnale RAS è normalizzato istante per istante secondo la luce totale ed i tempi di integrazione della misura normalmente utilizzati sono grandi rispetto alla scala temporale in cui avvengono le fluttuazioni associate alle righe. Il principio di funzionamento di una lampada ad arco è relativamente semplice. La fonte luminosa è attivata da una scarica elettrica che attraversa il gas tra due elettrodi, eccitandolo: la conseguente diseccitazione produce l'emissione di luce. Il bulbo che contiene gli elettrodi di

tungsteno e lo Xenon è di quarzo, materiale che resiste alle pressioni esercitate dal gas contenuto nell'ampolla (decine di Bar). La presenza del quarzo determina il caratteristico taglio ad alta energia che limita l'emissione della lampada al vicino UV.

La lampada genera una sorgente di luce con uno spot di pochi millimetri quadrati ed elevata brillantezza, grazie alla ridotta distanza che separa gli elettrodi. In questo modo è agevole concentrare gran parte della luce emessa all'interno delle fenditure d'ingresso del monocromatore, massimizzando il segnale che arriva effettivamente sul campione.

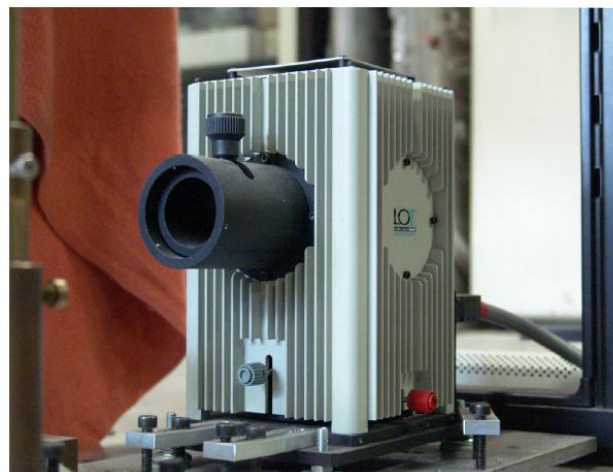


Figura 7 Lampada Oriel da 75W.

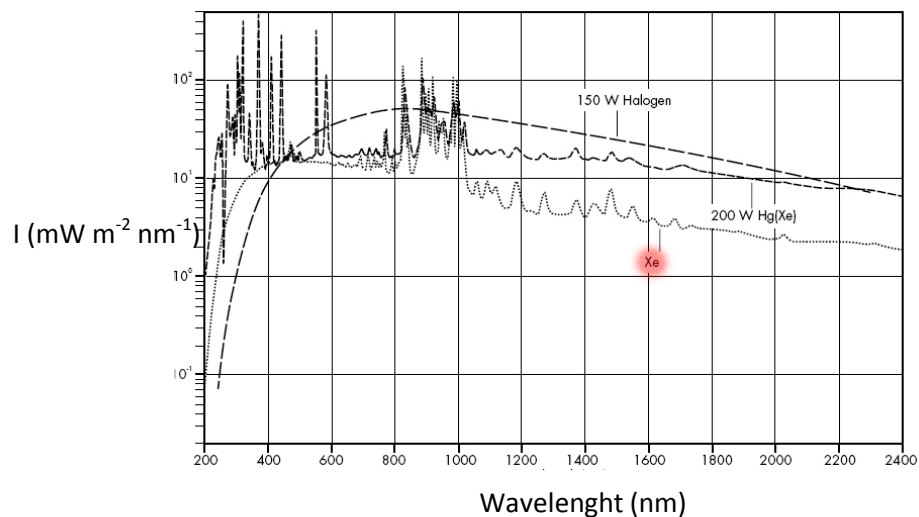


Figura 8 Spettri di irradianza; con il cerchio rosso è indicata la curva relativa alla lampada Xe (tarata a 0,5m come da catalogo Oriel).

2.8.2 IL MONOCROMATORE

Il monocromatore è uno Jobin-Yvon a reticolo olografico con dispersione nel piano focale di 8 nm/mm. La lunghezza focale dello strumento (operante nell'intervallo spettrale tra i 200nm e gli 800nm) è 10 cm, con risoluzione che può essere variata agendo sulla larghezza delle fenditure. Per ottenere un rapporto favorevole tra risoluzione e intensità di luce che arriva sul campione, abbiamo solitamente utilizzato fenditure da 0,5mm, che garantiscono una risoluzione pari a 4nm. La lunghezza d'onda della luce in uscita dal monocromatore viene selezionata da un motorino passo-passo guidato dall'unità elettronica del sistema di acquisizione, che controlla continuamente la posizione spettrale registrando il segnale di un encoder, costituito dalla caduta di tensione su una resistenza variabile collegata all'asse del motorino.

2.8.3 LE LENTI

Il fascio luminoso attraversa complessivamente due lenti di quarzo: la prima (1 pollice di diametro e focale $F=20\text{cm}$) ha il compito di focalizzare il fascio luminoso in uscita dalla lampada sulla fenditura di ingresso del monocromatore; la seconda (1 pollice di diametro e focale $F=50\text{cm}$) è la lente di lancio che focalizza il fascio in uscita dal PEM direttamente sul campione. Tutte le lenti montate sull'apparato RAS sono di quarzo, che assicura una trasmissione del 95% nell'intero intervallo di lavoro e un adeguato grado di isotropia fondamentale in misure di anisotropia.

2.8.4 IL POLARIZZATORE

Il polarizzatore è di tipo Glan-Taylor, quindi in grado di sopprimere completamente la componente di polarizzazione spuria (il rapporto di estinzione è pari a 10^{-5}) pur mantenendo un alto indice di trasmissione. Esso è composto essenzialmente da due cristalli di carbonato di calcio naturale separati da una sottile gap di aria come mostrato in figura 9.

La calcite ha naturali proprietà di birifrangenza a causa delle quali il fascio che attraversa il polarizzatore viene scisso in due componenti diversamente polarizzate, indicate come fascio ordinario e fascio straordinario. Sfruttando la conformazione e la geometria dei prismi, quest'ultimo -colpendo lo strato di aria con un angolo maggiore di quello di Brewster- è completamente riflesso e quindi assorbito da un apposito supporto di alluminio anodizzato nero, lasciando in uscita dal polarizzatore una sola componente polarizzata linearmente. Il polarizzatore Glan-Taylor può operare nell'intervallo (215-2300)nm.

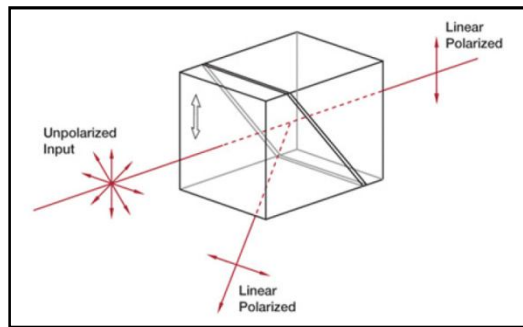


Figura 9 Polarizzatore Glan-Taylor.

2.8.5 IL PEM (PHOTO ELASTIC MODULATOR)

Il PEM rappresenta la parte fondamentale dell'apparato RAS. In un paragrafo precedente è stata presentata una breve trattazione matematica per evidenziare quale sia l'effetto che il PEM provoca sul fascio di luce, mentre in questa sezione sarà analizzato il funzionamento dello strumento.

Il modulatore fotoelastico dell'apparato RAS utilizzato negli esperimenti di questo lavoro non è un PEM commerciale [37], ma è stato progettato e costruito originalmente nel nostro laboratorio. Poiché il funzionamento del PEM si basa sul fenomeno fisico della risonanza, ogni elemento che lo costituisce, ossia il piezoelettrico, il cristallo di quarzo (testa ottica) e la stessa scatola in alluminio nel quale è alloggiato sono stati progettati con cura nel taglio e nelle dimensioni per massimizzare l'efficienza dell'oscillazione meccanica.

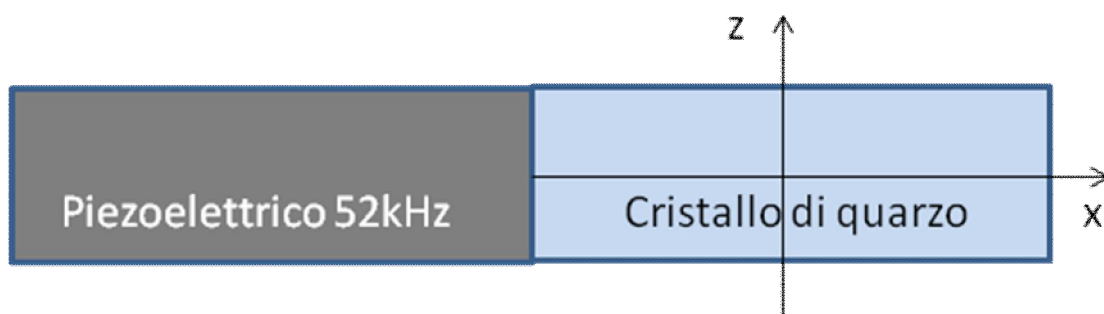


Figura 10 Illustrazione schematica del PEM.

La scatola in alluminio è fornita di un piccolo pistone meccanico con il quale è possibile variare la gap di aria presente tra la sua estremità e il cristallo, modificando di conseguenza l'efficienza della oscillazione in risonanza, incrementando (o riducendo) il fattore di qualità Q attraverso una regolazione fine. La testa ottica in quarzo ed il cristallo piezoelettrico sono tenuti insieme con uno strato sottilissimo di cera d'api, la quale non danneggia le due parti, determina un'ottima adesione, può facilmente essere rimossa e favorisce efficacemente il passaggio dell'onda di stress all'interfaccia tra i due materiali. La taratura dell'oscillazione e la verifica dell'efficienza di modulazione del PEM, ossia il rapporto tra la luce effettivamente modulata e l'intensità di luce incidente sul modulatore, permettono di ottenere un risultato eccellente, circa il 98% in tutto l'intervallo di funzionamento.

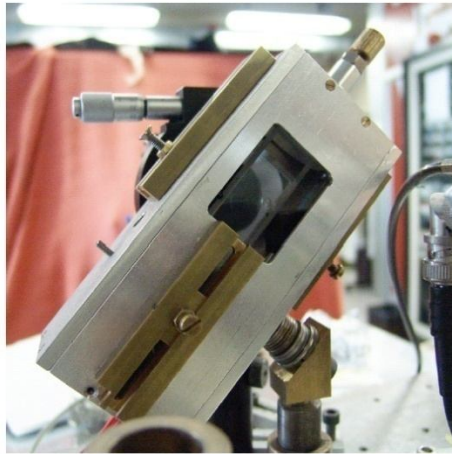


Figura 11 Immagine di un PEM realizzato artigianalmente e utilizzato in uno degli apparati RAS del laboratorio.

La modulazione viene indotta applicando una tensione variabile ai capi del piezoelettrico, il quale genera a sua volta la vibrazione che deforma il quarzo per tutta la sua lunghezza. Se si fa riferimento all'illustrazione in figura 10, è possibile indicare la deformazione del cristallo di quarzo rispetto all'equilibrio come:

$$\delta = \delta_0 \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda_s}\right) \sin\omega t \quad 55$$

dove con λ_s è la lunghezza d'onda del suono nel materiale birfrangente e δ_0 è la massima deformazione possibile. Ne segue che lo stress generico $\Delta\delta$ può essere espresso dalla relazione seguente:

$$\frac{d\delta}{dx} = \delta_0 \frac{2\pi}{\lambda_s} \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_s}\right) \text{sen}\omega t . \quad 56$$

Dall'ultima espressione si ricava che lo stress massimo ha luogo al centro della testa ottica dove, infatti, si ha cura di far incidere fascio luminoso. Possiamo indicare lo stress come:

$$P = \frac{2\pi\delta_0}{\lambda_s} \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_s}\right) \quad 57$$

e ridefinire lo sfasamento in funzione di P:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi d}{\lambda} P \text{sen}\omega t \quad 58$$

mostrando come è possibile ottenere la polarizzazione desiderata (prodotta da una lamina a mezz'onda) selezionando $P=\lambda/2d$ e ottenendo uno sfasamento totale $\Delta\phi=\pi \text{sen}\omega t$.

2.8.6 LA FINESTRA BOMCO

Il fascio di luce in uscita dal PEM è focalizzato da una lente sul campione che si trova all'interno dell'apparato da vuoto. La finestra ottica, montata sulla camera UHV e necessariamente attraversata dalla luce, deve avere caratteristiche ottiche tali da minimizzare i possibili segnali spuri di anisotropia associati alla sua birifrangenza (assumendo ovviamente che l'assorbimento sia nullo) sull'intero intervallo spettrale mantenendo un elevato coefficiente di trasmissione. La finestra deve anche tollerare sia il gradiente di pressione esistente tra l'ambiente esterno (1atm) e l'ambiente da vuoto (pressione di base 6×10^{-11} Torr), sia le temperature di degasaggio alle quali viene portata la camera da vuoto per eliminare possibili contaminanti (solitamente dell'ordine di 150°C). Tali condizioni sono pienamente soddisfatte da alcune finestre commerciali realizzate dalla ditta BOMCO [38].

Le finestre sono solitamente realizzate in quarzo fuso e sono composte da più parti opportunamente saldate tra loro con tecniche che minimizzano la tensione meccanica associata al processo (saldatura quarzo-quarzo e infine brasatura quarzo-flangia): la parte della finestra attraversata dal fascio luminoso (al centro della finestra) è quindi la meno affetta da deformazioni dovute allo stress.



Figura 12 Finestra BOMCO.

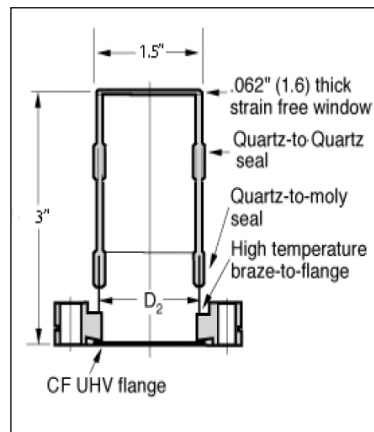


Figura 13 Dettaglio schematico della finestra ottica BOMCO [38].

2.9 IL SISTEMA DA ULTRA-ALTO VUOTO

Il termine 'vuoto' definisce un ambiente caratterizzato da una pressione molto minore di quella atmosferica. Tale condizione è indispensabile se si vogliono studiare sistemi sensibili agli effetti dei contaminanti atmosferici, come ad esempio le superfici pulite di metalli e semiconduttori. Gli studi presentati in questo lavoro di tesi sono stati condotti all'interno di un apparato da ultra alto vuoto con una pressione di base pari a 6×10^{-11} Torr, per preservare la superficie del substrato di grafite da possibili contaminazioni e

per impedire eventuali interazioni del materiale organico sublimato con gli elementi atmosferici.

Poiché le pressioni in camera di misura sono (in condizioni standard) inferiori a 1×10^{-10} Torr, si può applicare la teoria cinetica dei gas ideali per ricavare l'espressione della frequenza con cui le molecole di gas collidono con la superficie ad una certa temperatura:

$$r = 3,51 \times 10^{22} \frac{P}{(TM)^{1/2}}$$

59

dove r (rate) è espresso in $[\text{molecole} \times \text{s}^{-1} \times \text{cm}^{-2}]$, P è la pressione espressa in Torr, T è la temperatura in gradi Kelvin ed M è il peso molecolare della specie gassosa. Per evitare la contaminazione del campione durante lo svolgimento di un esperimento (solitamente dell'ordine delle ore), dalla relazione 59 si ricava un range di pressione ottimale compreso nell'intervallo $(10^{-10}-10^{-11})$ Torr ossia valori che determinano le condizioni di ultra-alto vuoto [39].

2.9.1 L'APPARATO UHV

La camera da vuoto è un sistema di acciaio all'interno del quale la pressione di base è mantenuta nell'intervallo $(10^{-10}-10^{-11})$ Torr da un adeguato sistema di pompaggio. E' necessario sottoporlo ad opportuni cicli di riscaldamento (degasaggio), durante i quali la camera è riscaldata a 150 gradi centigradi per eliminare l'acqua che aderisce alle pareti interne della camera quando, per motivi tecnici di manutenzione, viene aperta all'aria perdendo le condizioni di vuoto. Il sottile film (pochi strati molecolari) di molecole di acqua che di conseguenza adsorbe sulle pareti non può essere rimosso dal solo sistema di pompaggio a causa dell'alto momento di dipolo della molecola d'acqua e della sua elevata adesione, per cui le molecole desorbono lentamente e la pressione non scenderebbe al di sotto di 10^{-8} Torr. Il processo di degasaggio dura mediamente 36-48h durante le quali si porta l'intero sistema alle temperature tipiche di desorbimento dell'acqua. Al termine, dopo il raffreddamento della camera la pressione raggiunge i valori di ultra-alto vuoto.

Il materiale utilizzato per la costruzione della camera da vuoto è l'acciaio inossidabile a basso tenore di carbonio (AISI316), grazie al quale si riducono presenze in camera di CO e CO₂ (a seguito del rilascio di carbonio dalle pareti) che, avendo un elevato coefficiente di sticking, possono contaminare i sistemi e, in particolare, le superfici preparate all'interno del sistema UHV.

Le misure presentate in questo lavoro di tesi sono state realizzate all'interno dell'apparato mostrato in figura 14. Il sistema è munito di un manipolatore sul quale

viene alloggiato il campione/substrato su cui sono poi effettuate le deposizioni di materiale organico. Il porta-campione è dotato di un sistema di riscaldamento a filamento incandescente (in tungsteno), grazie al quale è possibile portare il substrato (il cui spessore può variare tra 1mm e 3mm) fino alla temperatura di 800°C; generalmente prima di iniziare l'esperimento il substrato di grafite utilizzato viene sottoposto ad un ciclo di degasaggio per eliminare l'acqua e portato ad una temperatura di 180°C per circa 15 minuti. Il disco di rame che sostiene il campione è collegato attraverso due trecce, sempre di rame, ad un serbatoio di raffreddamento all'azoto liquido attraverso il quale è possibile portare il campione alla temperatura minima di -130°C. Il serbatoio viene mantenuto pieno facendo fluire in maniera costante un flusso di azoto all'interno di una serpentina alimentata esternamente alla camera UHV.

Sull'apparato è stata montata una cella di sublimazione per materiale organico per realizzare i campioni presentati in questa tesi. Le sublimazioni di porfirine avvengono utilizzando un crogiolo di nitruro di boro opportunamente scaldato tramite filamento di tungsteno (avvolto intorno a spirale) alle temperature di sublimazione tipiche del materiale organico. Nel caso della molecola H₂TPP (Meso-tetrafenil-porfirina) la cella contenente la polvere molecolare viene portata alla temperatura di 350°C grazie al passaggio di corrente regolato da un alimentatore esterno. Attorno al crogiolo si è provveduto al montaggio di un diaframma cilindrico, realizzato con alluminio, dotato sull'estremità superiore di un foro: l'inserimento del diaframma ha lo scopo di ottenere un flusso molecolare omogeneo e collimato, diretto lungo la normale alla superficie del campione. Inoltre, per avere maggiore controllo sui processi di sublimazione, abbiamo predisposto in due diversi punti della cella (sul crogiolo e sulle pareti esterne del diaframma) un alloggiamento per posizionare due termocoppie Chromel-Alumel affinché sia possibile monitorare durante gli esperimenti l'uniformità della temperatura sull'intero dispositivo di sublimazione.

Il crogiolo di evaporazione è separato dal campione mediante uno shutter metallico posizionato di fronte al foro di uscita del diaframma. Lo shutter consente di preservare il substrato da possibili sublimazioni accidentali che possono derivare dall'accensione del filamento di riscaldamento, ed è aperto solo nel momento in cui il flusso molecolare in condizioni a regime (ovvero quando le temperature misurate con le termocoppie indicano il valore prefissato della temperatura di sublimazione).

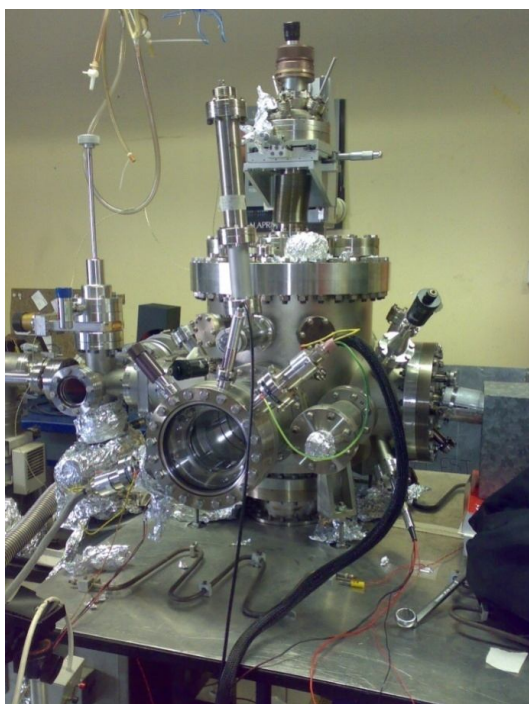


Figura 14 Immagine della camera da ultra-alto vuoto (di volume totale pari a 1 m^3) sul quale sono stati svolti gli esperimenti di porfirine su grafite. Per avere un'idea delle dimensioni della camera l'oblò in vetro in primo piano è montato su una flangia CF-150 (diametro esterno 20cm).

All'apertura dello shutter, il flusso molecolare è monitorato anche dal misuratore di spessori (bilancia al quarzo, Thickness Monitor, TM) recentemente inserito all'interno della camera e posizionato in prossimità del substrato (inserto in figura 15) per il controllo del processo di sublimazione. La procedura di taratura del TM è ancora da ultimare (i valori del flusso misurato andranno corretti in base ad un fattore che tiene in considerazione il diverso posizionamento del misuratore di spessori rispetto al substrato, ed eventualmente il diverso coefficiente di sticking delle molecole, dipendente da materiale e temperatura), è stato possibile avere informazioni sulla stabilità del flusso molecolare. Il TM ha indicato che il flusso è costante mantenendo la temperatura della cella a 360°C .

È importante sottolineare, anche in vista dei risultati mostrati nel prossimo capitolo, che la cella di sublimazione è disposta con un certo angolo rispetto alla normale al campione: ciò avviene per la geometria della camera, perché il fascio ottico della RAS (in funzione anche durante la deposizione) deve incidere quasi perpendicolarmente sul campione. L'angolo di tilt tra la normale alla superficie e la direzione del flusso molecolare è circa 30° .

Vista dall'alto dell'apparato UHV

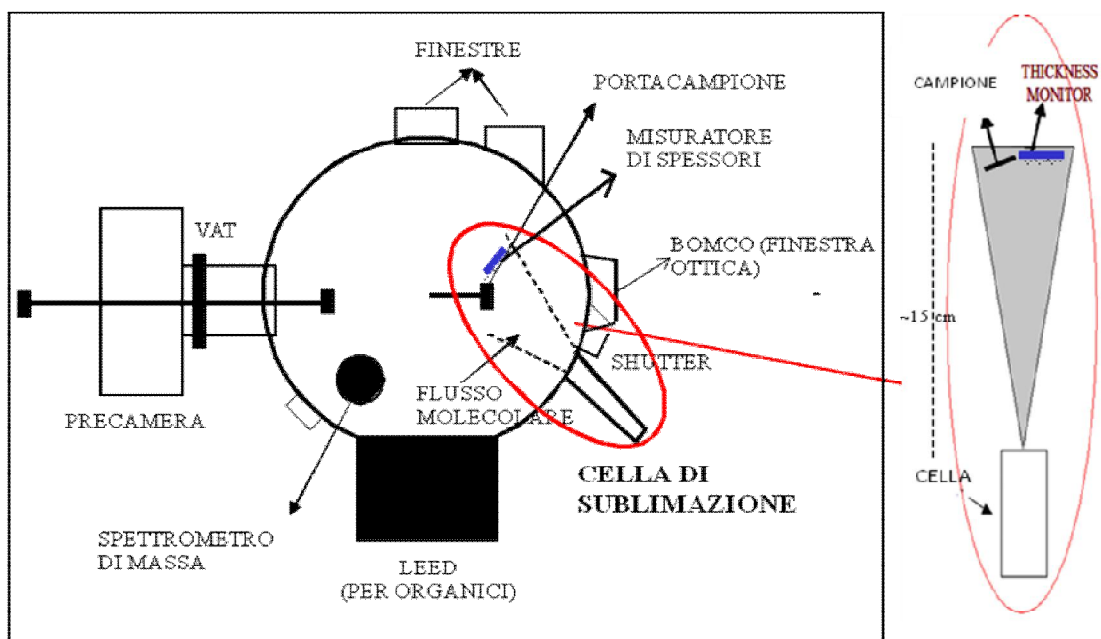


Figura 15 Vista dall'alto del sistema UHV all'interno del quale sono state effettuate le sublimazioni. Nell'inserto vengono messe in evidenza le posizioni del campione e del misuratore di spessori rispetto al flusso molecolare.

APPENDICE AL CAPITOLO 2: IL SISTEMA DI POMPAGGIO NELL'APPARATO UHV

Per garantire il mantenimento delle condizioni UHV nel nostro apparato sono state impiegate tre tipi di pompe: una pompa a turbina, una pompa ionica ed una pompa a sublimazione di titanio. La pompa a turbina viene attivata per il raggiungimento di una condizione di vuoto medio partendo da condizioni di pressione atmosferica. Il suo funzionamento si basa sull'azione di un rotore ad alta velocità (15000-30000 giri/min) le cui pale sono inclinate in modo da favorire (per urti successivi) il passaggio delle molecole dalla camera all'ambiente esterno e sfavorire il processo inverso. L'azione del pompaggio è del tutto meccanica ed è efficace per le molecole più pesanti mentre risulta poco efficace per l' H_2 e per altre molecole leggere [35]. L'azione di pompaggio avviene in condizioni ottimali se il rotore trasferisce il gas verso una zona in cui sia stato fatto un vuoto minore; per questo motivo le pompe a turbina sono sempre abbinata a una pompa rotativa.

La pompa ionica è usata per il raggiungimento ed il mantenimento delle condizioni UHV; il principio di funzionamento si basa sulla ionizzazione delle molecole di gas residuo dovuta all'urto con elettroni o ioni preesistenti che, sottoposti all'azione di un campo magnetico, percorrono traiettorie elicoidali aumentando la probabilità di urto con altre molecole di gas; gli ioni così formati e quelli preesistenti vengono accelerati verso catodi al titanio provocando, per sputtering, l'emissione di atomi e molecole di Ti, chimicamente molto attivi, che si legano stabilmente al gas, rimuovendolo dall'ambiente. La struttura delle pompe è a multi-cella per aumentare l'efficacia di pompaggio, alta per pressioni fino a 10^{-12} torr ma comunque bassa per i gas nobili e specialmente per l'argon, contenuto nelle misure dell'1% nell'aria.

La pompa a sublimazione di titanio è usata come pompa di sostegno all'azione della ionica; essa è costituita da tre filamenti di titanio, che, durante l'utilizzo, vengono portati a temperatura di sublimazione in modo che gli atomi del metallo sublimino all'interno della camera, aderendo sulle pareti interne formando un film attivo in grado di chemisorbire le molecole di gas residuo. La pompa deve essere posizionata in un punto lontano dal campione per evitare di contaminarlo con la produzione di specie gassose ionizzate o attivate. Questo tipo di pompa rappresenta un valido completamento all'azione di pompaggio della ionica. Tuttavia, lo strato di Ti depositato perde velocemente (4 ore a 10^{-10} torr) la sua efficacia rendendo necessaria una nuova sublimazione.

Bibliografia CAPITOLO 2

- [1] M. Cardona, *Modulation Spectroscopy Solid State Phys.* (New York: Academic), (Suppl.11), (1969).
- [2] A.F. Drake, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 9, 170 (1986).
- [3] G. Chiarotti, A. Cricenti and S. Nannarone, *Phys. Rev. Lett.* 21, 1170 (1968).
- [4] G. Chiarotti, *Surf. Sci.* 299/300, 541 (1994).
- [5] Y. Borensztein, *Phys. Stat. Sol. (a)* 202, no.7, 1313-1324 (2005).
- [6] G. Chiarotti, S. Nannarone, *Phys. Rev. Lett.* 37, 934-937 (1976).
- [7] P. Chiaradia, A. Cricenti, S. Selci and G. Chiarotti, *Phys. Rev. Lett.* 52, 1145 (1984).
- [8] S. Selci, P. Chiaradia, F. Ciccacci, A. Cricenti, N. Sparvieri and G. Chiarotti, *Phys. Rev. B* 31, 4096 (1985).
- [9] D.E. Aspnes and A.A. Studna, *Phys. Rev. Lett.* 54, 1956 (1985).
- [10] D.E. Aspnes, *J. Vac. Sci. Technol. B* 3, 1498 (1985).
- [11] V.L. Berkovits, I.V. Makarenko, T.A. Minashvili and V.I. Safarov, *Solid State Commun.* 56, 449 (1985).
- [12] P. Weightman, D.S. Martin, R.J. Cole and T. Farrell, *Rep. Prog. Phys.* 68, 1251-1341 (2005).
- [13] V.L. Berkovitz et al., *Surf. Sci.* 211/212, 517 (1989).
- [14] J. McGilp, *Prog. Surf. Sci.* 49, 1 (1995).
- [15] G.E. Poirier, *Chem. Rev.* 97, 1117 (1997).
- [16] <http://www.princeton.edu/~kahnlab/images.html>
- [17] A. Ulman, "Self-assembled monolayers of thiol. Thin films", vol. 24 Academic Press, San Diego (1998).
- [18] H. Luth, "Surfaces and interfaces of solids" Springer, Berlin (1993).
- [19] L.H. Dubois, B.R. Zegarski and R.G. Nuzzo, *J. Phys. Chem.* 98, 678 (1993).
- [20] A. Ulman, "An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly", Academic Press, Boston (1991).
- [21] K. Wadam, *Thin Solid Films*, 313-314 (1998).
- [22] R.M. Azzam and N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarised Light* (Amsterdam: Elsevier) (1977).
- [23] T.E. Jenkins, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, R45 (1999).
- [24] O. Acher and B. Drevillon, *Rev. Sci. Instrum.* 63, 5332 (2004).
- [25] C. Goletti, G. Bussetti, P. Chiaradia, A. Sassella, A. Borghesi, *Org. Elect.* 5, 73-81 (2004).
- [26] G. Bussetti, S. Cirilli, A. Violante, V. Chiostrì, C. Goletti, P. Chiaradia, A. Sassella, M. Campione, L. Raimondo, D. Braga, A. Borghesi, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 27, 4, 1029-1034 (2009).
- [27] G. Bussetti, Tesi di dottorato: "La Spettroscopia in Riflettanza Anisotropa (RAS) applicata allo studio di film organici e ultra-sottili", Università di Roma "Tor Vergata", (2004). Una copia può essere richiesta dall'autore della presente tesi o al Prof. Goletti.

- [28] A. Salvati and P. Chiaradia, *Appl. Opt.* 39, 5820 (2000).
- [29] J.C. Kemp, *J. Opt. Soc. Am.* 59, 950 (1969).
- [30] R.C. Jones, *J. Opt. Soc. A* 31, 488 (1941).
- [31] J.D.E. McIntyre and D.E. Aspnes, *Surf. Sci.* 24, 417 (1971).
- [32] S. Selci, F. Ciccacci, G. Chiarotti, P. Chiaradia and A. Cricenti, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5, 327 (1987).
- [33] R.J. Cole, B.G. Frederick and P. Weightman, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 3088 (1998).
- [34] R. Del Sole, 'Reflected Spectroscopy-Theory' *Photonic Probes of Surfaces* ed. P. Halevi (Amsterdam: Elsevier), Chapter 4 (1995).
- [35] O. Acher et al., *J. Appl. Phys.* 68 (7), 3564 (1990).
- [36] Per maggiori dettagli consultare www.oriel.com.
- [37] T. Zettler et al., HINDS Instruments, Inc. Literature-keyword: PEM, (2000).
- [38] Per maggiori dettagli consultare il sito www.bomco.com.
- [39] H. Luth, *Solids surfaces, interfaces and thin films*, Springer Verlag (2001).

CAPITOLO 3

I RISULTATI SPERIMENTALI

3.0 INTRODUZIONE

In questo capitolo saranno presentati i dati ottenuti con la spettroscopia RAS su strati sottili di porfirine depositi in UHV su grafite, a due diverse temperature (300K e 140K). Con l'ausilio di immagini STM si mostrerà come la caratteristica forma di riga per l'anisotropia ottica associata a ricoprimenti fino a un singolo strato sia riconducibile ad una fase ordinata esagonale delle molecole di porfirina. Il segnale RAS, la cui interpretazione in letteratura richiede modelli complessi e dipendenti da numerosi parametri di non facile determinazione sperimentale, sarà infine ricondotto ad una interazione tra i dipoli dinamici di molecole adiacenti, permettendo una elegante e comprensibile interpretazione della anisotropia misurata.

3.1 INTRODUZIONE

La realizzazione "controllata" di film di porfirine ultra-sottili rende possibile, contemporaneamente alla crescita, l'indagine approfondita delle proprietà optoelettroniche dei sistemi molecolari, condotta attraverso lo studio delle proprietà elettroniche e strutturali da cui le prime risultano spesso determinate. Un passo importante nella realizzazione di strutture su scala nanometrica è rappresentato dall'impiego dell'ultra-alto vuoto (UHV) per ottenere un elevato controllo sulla

morfologia e sulla struttura dei singoli strati molecolari durante la crescita dei film organici [1-3]. È possibile mantenere un buon controllo sui singoli layer anche in tecniche come le deposizioni Langmuir-Blodgett (LB), Langmuir-Schaeffer (LS) o SAMs (self-assembled monolayers) in soluzione, ma la crescita in ultra-alto vuoto aggiunge il vantaggio di ridurre o eliminare del tutto possibili contaminazioni degli strati e del substrato. In ciascun metodo di crescita è comunque possibile intervenire variando in modo più o meno esteso alcuni parametri del processo, e quindi modificare in base alle esigenze il sistema fisico risultante. Questa opportunità -certamente importante- si traduce però in un ulteriore limite se non si ha la possibilità di “vedere” in tempo reale il risultato delle modifiche effettuate. Per sopperire a questa difficoltà, è necessario utilizzare una tecnica di controllo che operi durante la realizzazione del campione senza interferire con la crescita, contaminare o danneggiare il sistema organico, che sia applicabile su film talvolta chimicamente eterogenei, con spessori che possono variare da frazioni di nanometro a centinaia di nanometri.

Come ho discusso nel primo e nel secondo capitolo, le tecniche ottiche sono applicabili *in-situ* per la caratterizzazione elettronica del film molecolare, senza limiti di pressione e con qualsiasi substrato [4]. L'applicazione della RAS rimanda agli spettri di assorbanza in luce polarizzata acquisiti con lo spettrofotometro (SF) che hanno messo in evidenza il forte dicroismo dei film LB [5]. Lo spettrofotometro rappresenta uno strumento diffuso e assai utile nei procedimenti di caratterizzazione dei prodotti di sintesi chimica: acquisendo spettri (generalmente in trasmittanza), è possibile mettere in relazione la luce assorbita con la concentrazione di materiale depositato sul substrato mediante la legge di Lambert-Beer [6]. In linea di principio è possibile dai dati SF estrapolare informazioni sulla qualità e sulle caratteristiche del film molecolare facendo riferimento all'intensità della banda Soret e delle bande Q. L'uso dello SF, però, richiede generalmente substrati trasparenti, impone una misura *ex-situ* e non è efficace se i segnali di dicroismo, in misure con luce polarizzata, sono tenui. La tecnica RAS, al contrario, permette una misura in riflessione (spesso più agevole) e garantisce la possibilità di seguire in tempo reale la deposizione in UHV, con una elevatissima sensibilità (fino a una parte su 10^5) per rivelare anche effetti molto ridotti prodotti nel campione.

Negli ultimi anni, strati Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaefer di porfirine su differenti substrati sono stati dettagliatamente studiati con la RAS [7-9], dimostrando come questa tecnica permetta di indagare durante la crescita le proprietà optoelettroniche, e rivelando che esse sono strettamente legate alla morfologia di questi sistemi. In particolare, porfirine e metallo-porfirine sono state utilizzate nella realizzazione di sensori per la valutazione della qualità in alimenti di largo consumo e per la rilevazione di gas tossici per l'uomo [10]. I risultati ottenuti evidenziano che attraverso il controllo della deposizione è possibile ottimizzare le prestazioni di questi sensori organici, benché

l'indagine ottica mediante RAS dei processi di auto-assemblaggio e dei meccanismi di interazione molecola-molecola, molecola-substrato e molecola-analita sia ancora in uno stadio preliminare.

3.2 LA RAS APPLICATA ALLO STUDIO DI STRATI SOTTILI DI PORFIRINE

Negli esperimenti presentati in questa tesi sono state sfruttate le particolari proprietà di auto-aggregazione della *meso*-tetrafenil-porfirina (H_2TPP), che hanno offerto l'opportunità di intervenire nel dettaglio della formazione di film ultra-sottili di porfirine realizzati sublimando le molecole in UHV.

La scelta di questa porfirina è suggerita dalle sue caratteristiche intrinseche. La H_2TPP è, infatti, una porfirina a base libera, cioè priva dell'atomo metallico che può talvolta trovarsi al centro del macrociclo, e la sua struttura, oltre a rappresentare la base di molti sistemi porfirinoidi, ha la proprietà di rimanere stabile e inalterata anche quando la molecola è portata alla temperatura di sublimazione (623K). La molecola ha una struttura quadrata (figura 1) propria del macrociclo (di lato pari a circa 1,7nm e spessore 0,4nm), formato a sua volta da quattro anelli pirrolici, al quale sono legati i gruppi fenilici. Questi sostituenti sono in una posizione meso-stabile rispetto al corpo centrale, giacciono su un piano a 87° rispetto al piano del macrociclo (nella molecola isolata) e sono liberi di ruotare (in caso di interazione con un substrato o con altre molecole). La transizione ottica principale, detta comunemente di Soret, per la molecola in soluzione di diclorometano è a 415nm [11], mentre le bande Q sono localizzate nell'intervallo di lunghezze d'onda (514-645)nm (si veda Tab.1). I dipoli dinamici di transizione della H_2TPP giacciono lungo le direzioni α e β indicate nella figura 2, e sono anisotropi: ma poiché gli atomi di idrogeno H (figura 2) cambiano continuamente la loro posizione all'interno del macrociclo -passando dagli atomi di azoto amminici (N legati agli H) a quelli imminici (N)-, sulla scala temporale delle misure ottiche (circa 1 secondo) i due dipoli risultano del tutto equivalenti.

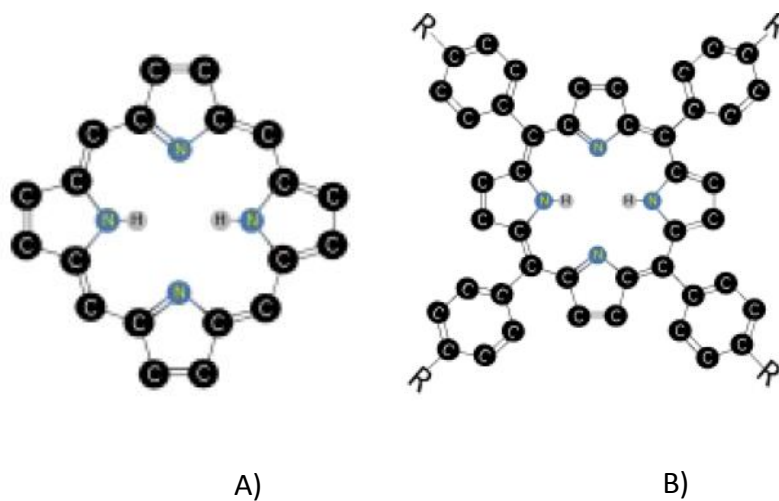


Figura 1 A) Struttura del macrociclo tetrapirrolico; B) struttura della H₂TPP (non sono rappresentati gli atomi di idrogeno che saturano i legami con gli atomi di carbonio).

Per la comprensione dei risultati sperimentali che saranno presentati in questo capitolo, voglio ricordare alcune particolari proprietà di auto-aggregazione delle porfirine e della H₂TPP in particolare, osservate in sistemi realizzati sia in soluzione che in camere da vuoto. In soluzione sono state osservate due diverse classi di aggregati: di “tipo J” o di “tipo H” [12-15] (figura 3). La distinzione deriva dalle interazioni elettrostatiche che si innescano tra le molecole negli aggregati e che determinano differenti effetti sullo spettro in assorbimento.

Porphyrin	Soret band (nm)	Q band (nm) (
		Q _{y1}	Q _{y2}	Q _{x1}	Q _{x2}
H ₂ TPP	415	514	549	589	645

Tabella 1 Caratteristiche di assorbimento della molecola H₂TPP (in soluzione di diclorometano [11]).

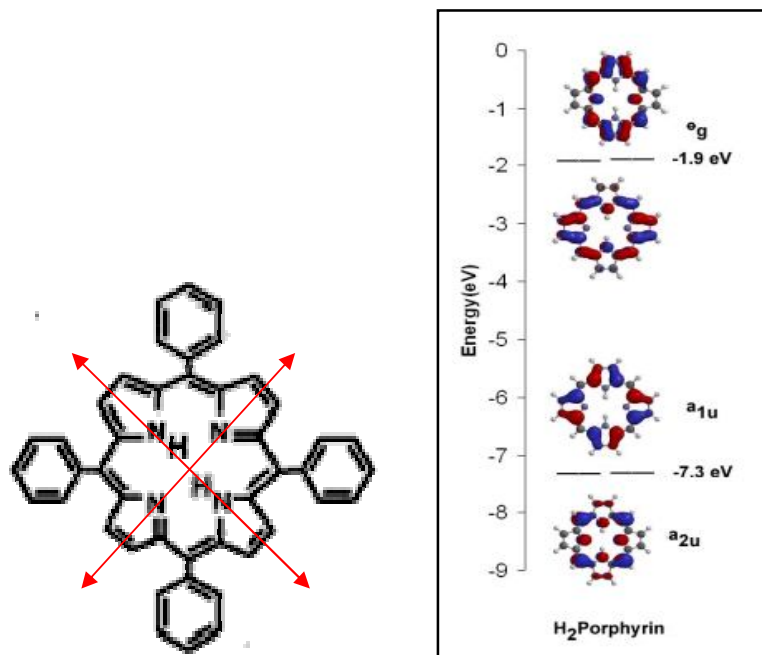


Figura 2 A sinistra: rappresentazione schematica della molecola H_2TTP dove vengono rappresentati i gruppi fenilici sullo stesso piano del macrociclo; i dipoli indotti di transizione giacciono lungo le direzioni indicate dalle doppie frecce rosse in figura. A destra sono mostrati i livelli elettronici della molecola H_2TPP .

Preferenzialmente le molecole tendono ad unirsi in strutture, principalmente tridimensionali (3-D), di “tipo J” nelle quali i dipoli molecolari risultano allineati tra loro, generando un effetto complessivo che si traduce in una traslazione nel rosso di tutte le strutture nello spettro di assorbimento. Un sistema molecolare regolato da interazioni tra dipoli paralleli l’uno all’altro è detto invece di “tipo H” e le transizioni risultano traslate verso il blu rispetto alle posizioni che occupano nello spettro di assorbimento effettuato su molecole in fase isolata. Questa seconda classe di aggregati è meno frequente rispetto alla prima nello spontaneo processo di auto-aggregazione delle porfirine perché energeticamente meno favorevole. L’effetto prodotto dalle differenti configurazioni di dipoli è stato teorizzato anche per sistemi a più bassa dimensionalità [16], ma solo recentemente si sono potute cercare evidenze sperimentali a seguito dell’ottimizzazione di tecniche che consentono la realizzazione di sistemi molecolari 2-D o 1-D, quali la modulazione da potenziale elettrochimico o la deposizione in ultra-alto vuoto.

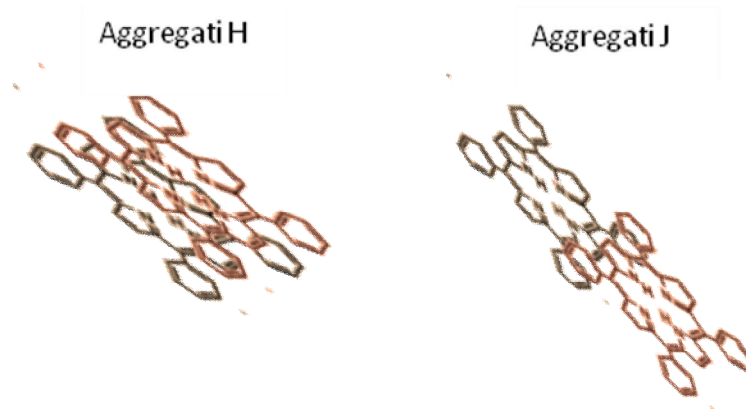


Figura 3 Rappresentazione della posizione delle molecole all'interno di aggregati J e H.

Abbiamo quindi scelto di sublimare le molecole su un substrato di grafite pirolitica (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) sulla base delle seguenti considerazioni:

- iii) la grafite HOPG è un substrato con proprietà ottiche ed elettroniche ben note. I coefficienti A e B della grafite, da considerare nella interpretazione modellistica del segnale RAS (vedi formula 42, Capitolo 2), sono riportati nella figura 4 [2]. Si vede che, nell'intervallo (300-600)nm di nostro interesse (ove si trovano le caratteristiche strutture in assorbimento delle porfirine), sono entrambi non nulli, ma senza strutture. $A(\omega)$ e $B(\omega)$ sono funzioni reali che dipendono dalla parte assorbitiva e dispersiva della funzione dielettrica di bulk: in particolare, se il coefficiente B è nullo non si ha assorbimento da parte del bulk del materiale nella regione spettrale considerata. Nel caso di HOPG, B è diverso da zero ed ha un andamento quasi costante caratteristico di un materiale opaco, senza strutture proprie nell'intera regione spettrale (300-600)nm. Ciò implica che nella modellizzazione del segnale RAS, pur tenendo conto della presenza di entrambi i contributi (reale ed immaginario) della anisotropia della funzione dielettrica, non dobbiamo attenderci strutture spettrali di particolare complessità (rispetto a quelle proprie della molecola);
- iv) la superficie C(0001) può essere facilmente rigenerata mediante una semplice sfaldatura effettuata con nastro adesivo (scotch-tape cleavage), seguita da un breve riscaldamento in camera UHV (circa 15') ad una temperatura $T \approx 450K$ per rimuovere eventuali contaminanti (soprattutto acqua);
- v) la superficie di grafite è molto stabile, non si deteriora se esposta all'aria (come può accadere al contrario durante l'ossidazione di superfici reattive agli agenti contaminanti dell'aria);

- vi) il piano C(0001) ha una cella unitaria esagonale con lato di 0,14nm (vedi figura 5 e relativa didascalia). Si noti che a questa simmetria è associato un segnale RAS nullo;
- vii) infine, il reticolo della grafite è composto di atomi di carbonio, elemento perfettamente compatibile con le molecole organiche.

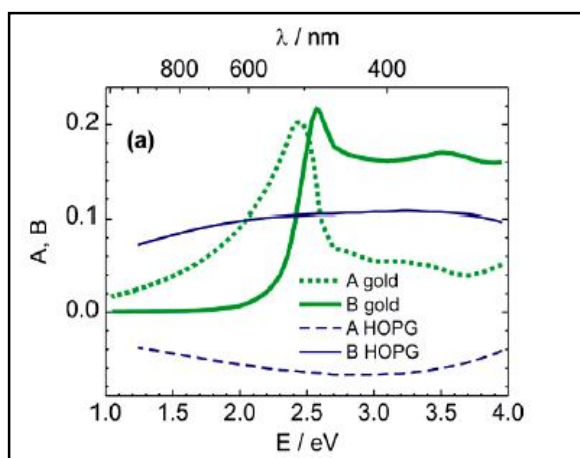


Figura 4 Coefficienti A e B della HOPG [2].

In questa tesi di dottorato il sistema “molecole di porfirine H₂TPP su substrato di grafite HOPG” è stato studiato e proposto come un sistema modello per comprendere i fenomeni d’interazione molecola-molecola e molecola-substrato, in particolare attraverso l’analisi delle misure RAS, messe a confronto –laddove sia possibile- con immagini STM del medesimo sistema molecolare. Come discusso nel primo capitolo, numerosi gruppi di ricerca si occupano della realizzazione e della caratterizzazione, principalmente morfologica e ottica, di campioni di base porfirinoide su differenti substrati (si vedano le referenze del Capitolo 1). Ma nella letteratura attuale, il sistema proposto in questo lavoro di tesi non trova corrispondenza.

Un unico lavoro [17] –che ha rappresentato l’inizio del nostro interesse alla deposizione di H₂TPP su grafite- ha tentato di collegare le informazioni morfologiche contenute nelle immagini STM con gli spettri RAS acquisiti durante la sublimazione delle molecole. Il risultato raggiunto in quel primo esperimento ha individuato due problemi scientifici significativi: 1) quali siano le condizioni di crescita (temperatura, spessore depositato) per le quali si sono ottenute particolari strutture morfologiche; 2) come interpretare correttamente gli spettri RAS misurati in corrispondenza di ben definiti aggregati molecolari.

Seguendo la via tracciata in referencia [17], abbiamo operato alcuni mirati cambiamenti nei dettagli sperimentali. In primo luogo abbiamo ottimizzato le condizioni di sublimazione per ottenere una deposizione molecolare più controllata: la polvere di porfirine prodotta dalla sintesi è stata sottoposta a cicli di purificazione per eliminare tracce residue di contaminanti ancora presenti, principalmente residui di solventi rimasti dal processo di sintesi (la polvere di H₂TPP è stata fornita dal gruppo del dipartimento di Chimica del Prof. R. Paolesse, nell'Università di Roma "Tor Vergata"). Anche la temperatura di sublimazione è stata accuratamente misurata, mantenendola a 623K nelle varie fasi di deposizione. Il flusso in uscita dal crogiolo di sublimazione, meglio diretto sul campione introducendo un diaframma, è stato monitorato con un misuratore di spessori, in modo che fosse costante nell'intervallo temporale di deposizione.

I campioni di grafite sui quali si sono effettuati gli esperimenti presentati in questo capitolo sono rettangoli di dimensioni 8mm(h)x6mm(l), con spessore 1,5mm(s).

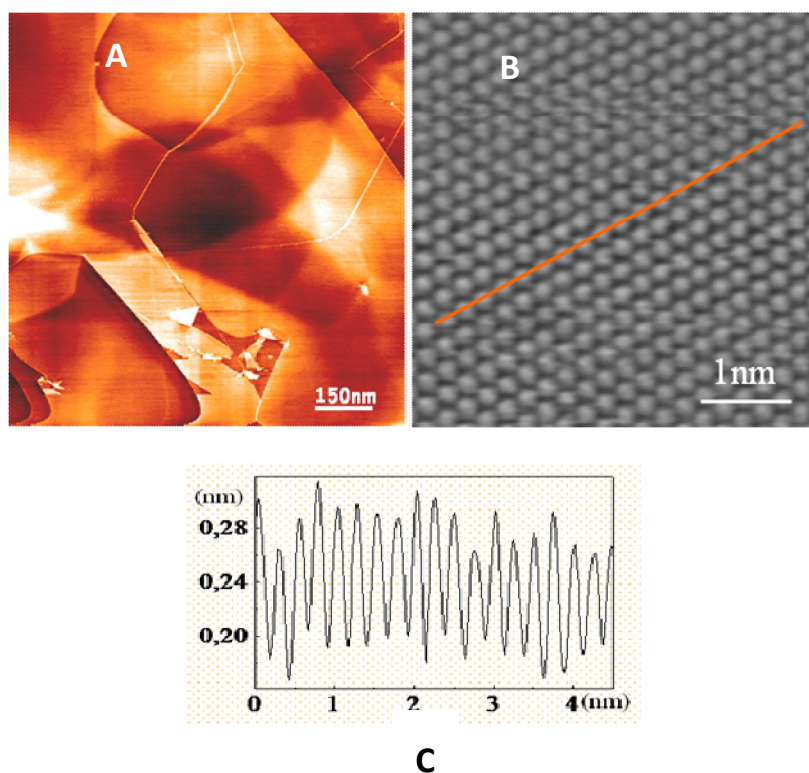


Figura 5 A. Immagine STM del substrato di grafite (120 μ m \times 120 μ m, I=400pA e V_{Bias} =50mV). B. Zoom sulla superficie HOPG (5nm \times 5nm, I=400pA e V_{Bias} =400mV). C. Analisi profilometrica relativa alla linea arancione nell'immagine B. La grafite presenta una struttura ad alveare (esagono non centrato) dove la distanza tra gli atomi di carbonio è 0,14nm. Nell'immagine STM riportata compare una struttura esagonale centrata che individua la distribuzione di carica nella superficie e la distanza tra gli spot è 0,24nm.

Data la configurazione geometrica della camera UHV (in particolare la posizione della cella di sublimazione rispetto alla finestra ottica), per disporre il substrato di fronte alla cella di sublimazione ed ottenere una deposizione il più omogenea possibile è stato necessario ruotare il campione di circa 8° rispetto alla posizione delle misure RAS (fig. 6). Per tale scopo, abbiamo sacrificato la possibilità di seguire in tempo reale la variazione di segnale RAS prodotta dalla deposizione e dall'evoluzione dello strato molecolare, misurando solo spettri RAS al termine di ogni fase di crescita.

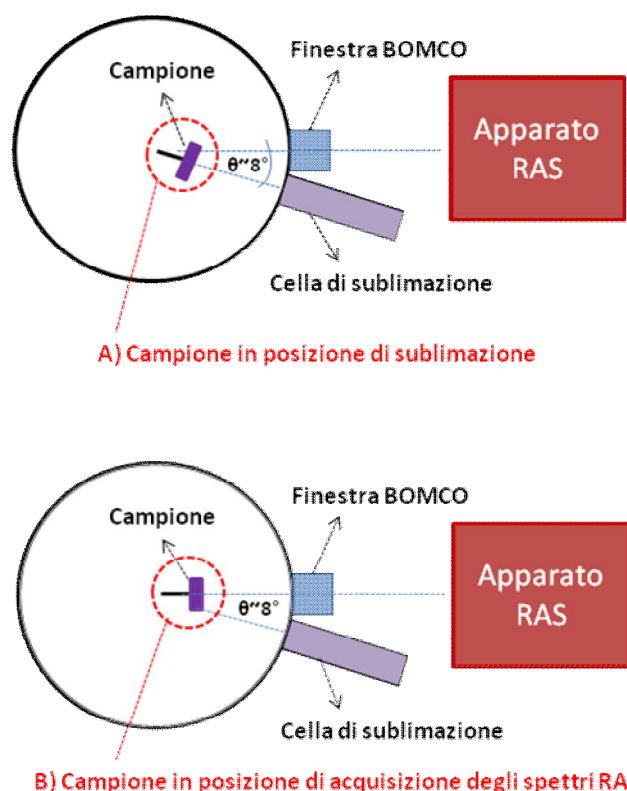


Figura 6 Vista dall'alto schematica del campione in posizione A) di sublimazione e B) di misura RAS all'interno della camera da vuoto.

Prima della sublimazione delle molecole di porfirina, è stata misurata l'anisotropia ottica della superficie di grafite C(0001), sfaldata in aria con il metodo "scotch-tape" e sottoposta ad un ciclo termico di pulizia in camera da vuoto (a 450K per 15'). Come accennato in precedenza, tale superficie ha una cella unitaria esagonale di passo reticolare 0,14nm. La RAS misura l'anisotropia di riflettanza lungo due direzioni mutuamente ortogonali α e β (vedi inserto di fig.7), alle quali ci riferiremo come agli assi RAS, normalizzata al valor medio R:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_\alpha - R_\beta}{\bar{R}} \cos 2\theta.$$

Nella formula che riporta il segnale $\Delta R/R$ compare esplicitamente anche la dipendenza dall'angolo azimutale θ , definito come l'angolo tra gli assi RAS ed il sistema di riferimento che individua le direzioni di alta simmetria del campione in esame. La formula scritta è facilmente ottenibile con elementari passaggi di trigonometria. Si può vedere come il segnale sia nullo per $\theta = 45^\circ$, risultato facilmente spiegabile con elementari argomentazioni di simmetria.

Lo spettro RAS della grafite "pulita" (figura 7) non mostra un vero e proprio "zero" (ovvero un segnale quasi nullo sostanzialmente piatto), ma presenta una debole risalita verso le basse energie dei fotoni, benché senza significative strutture, con una variazione complessiva inferiore all' 1×10^{-3} . Per verificare se il segnale rappresenti il vero contributo anisotropo della superficie del substrato o piuttosto l'anisotropia residua del sistema ottico, abbiamo ruotato il campione intorno alla normale alla sua superficie, misurando lo spettro $\Delta R/R$ per i diversi valori dell'angolo θ . Questa analisi azimutale (non riportata) dimostra che lo spettro in figura 7 rimane sostanzialmente invariato in funzione di θ , permettendoci così di legare il segnale misurato al fondo di anisotropia generato dai componenti ottici del sistema (lenti, finestra BOMCO), ovviamente non dipendente dalla rotazione del campione. In linea di principio, quindi, lo spettro di figura 7 può essere assunto come una linea di zero, e come tale sottratto da tutti gli spettri. In conclusione, il segnale RAS di un piano di grafite HOPG C(0001) è nullo entro la precisione sperimentale, come ci si aspettava dalla simmetria esagonale della cella unitaria.

Dopo aver sperimentalmente verificato che la grafite HOPG è un substrato otticamente isotropo, abbiamo sublimato in UHV molecole di porfirina per ottenere uno strato ultrasottile, inferiore al monolayer.

La stima della quantità di molecole sublimato e adsorbite sul substrato è stata effettuata *a posteriori* mediante una analisi comparata di misure STM e spettri RAS. Infatti, non avendo la possibilità di determinare il valore del flusso molecolare con il misuratore di spessori (la procedura di taratura deve essere ancora ultimata, e fino ad ora è stato possibile ottenere informazioni solo sulla stabilità del flusso, sulla sua omogeneità e non sul valore) per ottimizzare i parametri di deposizione si sono effettuate diverse prove, valutando dalle immagini STM la quantità deposta sul substrato di grafite. L'analisi delle immagini ha evidenziato che, a seguito di sublimazioni identiche (per durata e temperatura della cella), la superficie di grafite -ogni volta rigenerata- appare sempre ricoperta dalla stessa quantità di molecole. Abbiamo così stabilito il "quanto" di sublimazione utilizzato per la realizzazione dei film ultrasottili di porfirine (tale per cui

dalle immagini STM si osserva un ricoprimento complessivo pari ad un decimo della superficie totale di grafite; nel seguito, analizzando le immagini STM, sarà spiegato nel dettaglio la morfologia che corrisponde a questa prima fase di interazione tra le molecole).

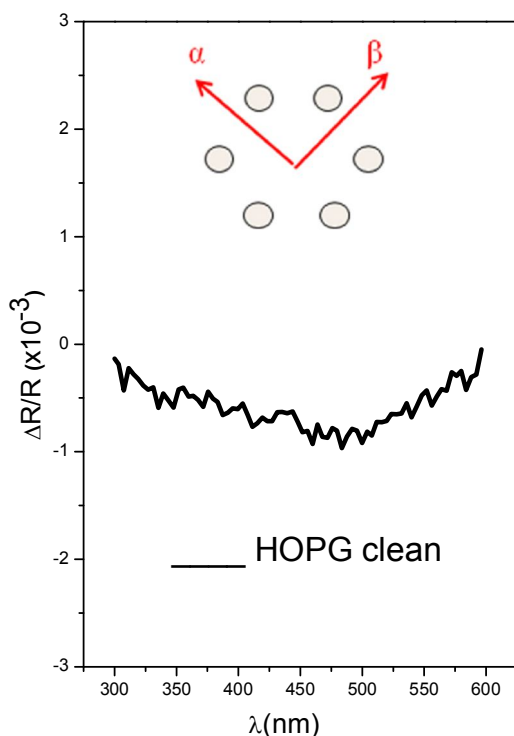


Figura 7 Spettro RAS della grafite. Nell'inserto in figura è illustrato la simmetria esagonale che genera un segnale RAS pari a zero.

Sin dalle prime fasi di formazione del singolo strato di H_2TPP , che è possibile osservare a seguito di una singola sublimazione, la RAS ha misurato un chiaro segnale di anisotropia che, assente nello spettro della grafite, è da attribuirsi alla presenza di molecole sulla superficie (figura 8). Il segnale RAS è composto due strutture opposte in segno, centrate rispettivamente a 431nm e 454nm. Riguardo il significato del segno *assoluto* dello spettro, si consideri che il segnale RAS è intrinsecamente determinato a meno di una rotazione di 90° del campione. Tale indeterminazione può essere eliminata solo definendo univocamente la corretta orientazione dello stesso. Nel nostro caso, tutte le rappresentazioni degli spettri RAS sono consistenti con quella iniziale, ovvero abbiamo

sempre assunto il medesimo orientamento dei substrati. Rispetto alla transizione ottica principale (di Soret) della molecola isolata in soluzione, localizzata in assorbimento a 415nm (tabella 1) [11], è evidente un forte spostamento verso il rosso oltre che una forma di riga differente.

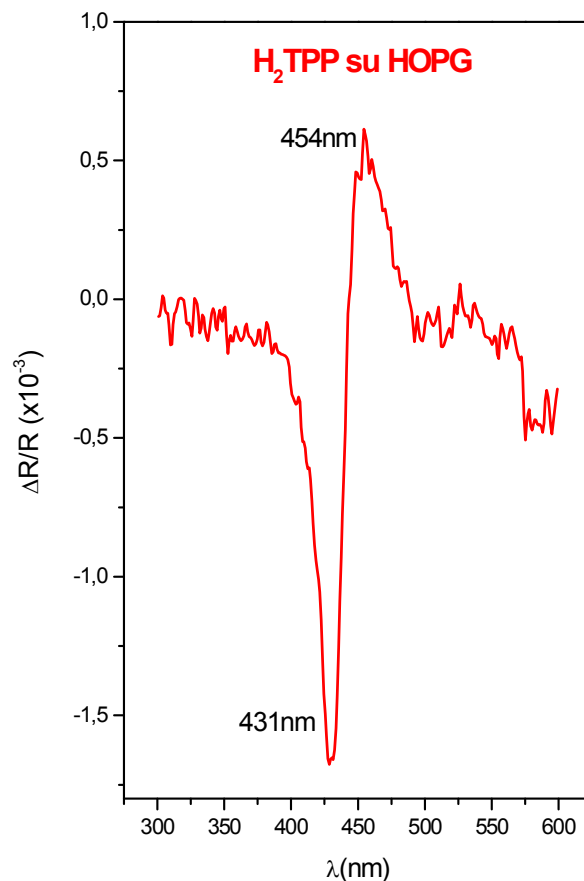


Figura 8 Spettro RAS relativo alla formazione di uno strato molecolare ordinato.

È però noto che le porfirine interagiscono tra loro e possono aggregarsi in strutture molecolari per le quali l'assorbimento è fortemente traslato nel rosso (interazione di tipo "J"), mentre più rari sono gli aggregati porfirinici i cui legami comportano spostamenti delle transizioni nel blu (interazioni di tipo "H") [12-16]. Questo comportamento si osserva anche nei film Langmuir-Blodgett formati da pochi strati molecolari [7,8].

In ref. [17] era già stata individuata una forma di riga "oscillante" (spettro relativo a 0.5 ML nella fig.1 di ref.[17]), ma non con l'ampiezza misurata in questo esperimento (circa un fattore 3 maggiore). D'altra parte, abbiamo già evidenziato lo sforzo fatto in questa

occasione per migliorare l'aspetto più "delicato" dei dati precedenti: il limitato controllo delle sublimazioni.

Dobbiamo però riconoscere che la situazione (almeno di questo esperimento) non è ancora ottimale, come chiaramente evidenziato dall'esame sperimentale che segue. Mantenendo il campione in camera UHV, abbiamo eseguito una serie di spettri intorno alla regione della banda di Soret ruotando il campione secondo l'angolo di azimuth θ . Questa analisi è normalmente utilizzata per avere informazioni sugli assi di simmetria del campione, sulla loro orientazione reciproca e sulla loro posizione rispetto a quelli della RAS. In generale, ricordiamo che dobbiamo attenderci una dipendenza dall'angolo secondo $\cos(2\theta)$. Nel nostro caso, il risultato è evidentemente "inconsueto" (figura 9): i) il massimo valore del segnale di anisotropia è stato misurato dopo avere ruotato il campione di $\theta=11^\circ$ in senso antiorario rispetto alla posizione in cui viene mantenuto durante la sublimazione; ii) procedendo alla rotazione del campione, l'andamento complessivo del segnale misurato sul massimo a 432nm non segue l'attesa dipendenza da $\cos(2\theta)$. In particolare, anche se il segno dello spettro cambia a seguito della rotazione, non abbiamo individuato una linea di zero (correttamente ciò dovrebbe avvenire per una variazione dell'angolo pari a 45° oltre la posizione di massimo segnale), associata all'angolo per cui i segnali in riflessione lungo α e β sono uguali.

Una spiegazione di questo andamento anomalo può essere proposta considerando come varia la posizione dello spot luminoso sul campione mentre si varia l'angolo θ . Come si può vedere dalla figura 10, il campione in posizione di sublimazione viene colpito dallo spot su una zona differente rispetto a quella del campione in posizione ruotata. Il segnale totale potrebbe essere quindi il risultato dell'anisotropia di zone ordinate ma orientate differentemente rispetto alla superficie, o comunque di evidenti disomogeneità presenti sul campione. La conclusione che ne traiamo è al momento sul campione non abbiamo ancora –malgrado la maggiore cura nella sublimazione- una effettiva uniformità del layer.

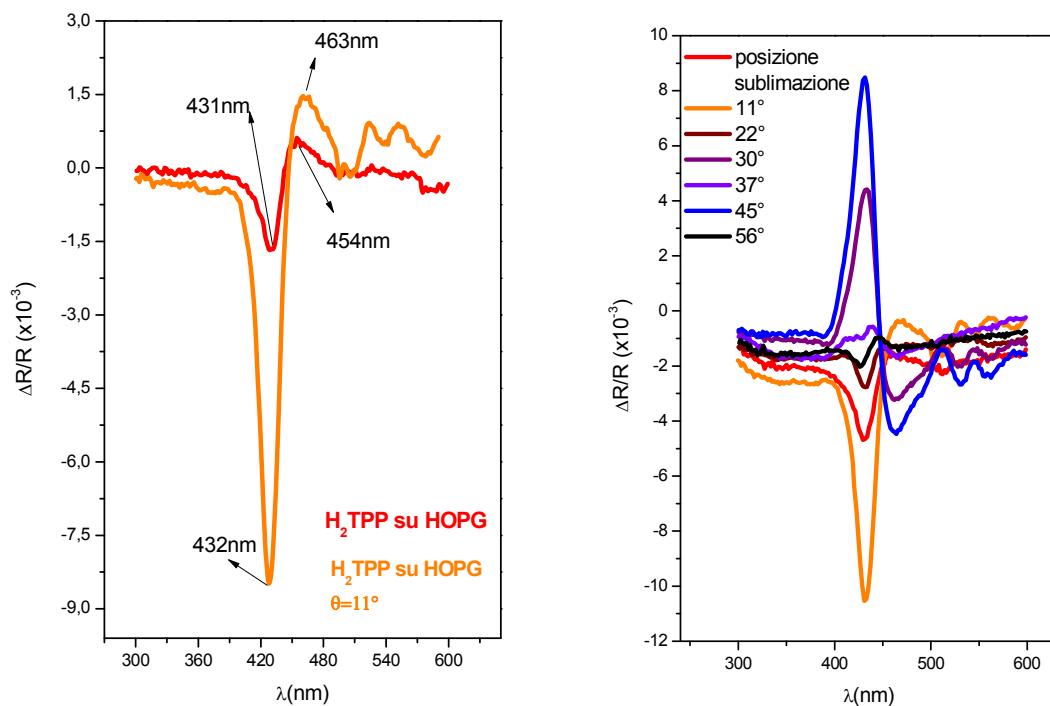


Figura 9 Immagine di confronto tra lo spettro acquisito con il campione nella stessa posizione di sublimazione (rosso) e ruotato rispetto all'angolo azimutale di angoli differenti.



Figura 10 Posizione di sublimazione del campione (in viola) rispetto all'incidenza del fascio della RAS (in verde); a) e b) rappresentano rispettivamente la posizione di sublimazione e quella con l'angolo azimutale $\theta=45^\circ$ dello spot luminoso rispetto al campione.

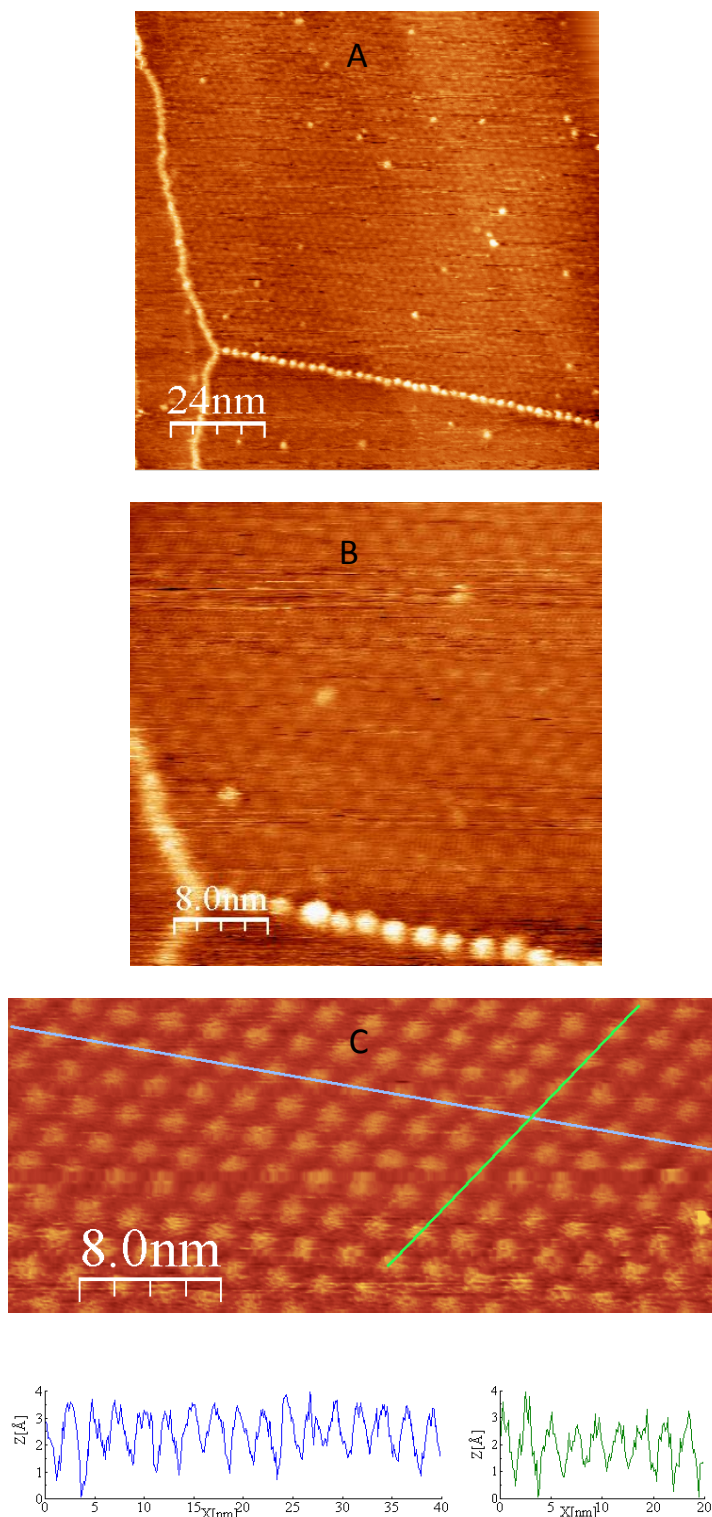


Figura 11 H_2TPP su HOPG: A e B immagini STM del reticolo 2-D di cella esagonale centrata formato dalle molecole. C immagine dello zoom su B sulla quale sono state effettuate le analisi profilometriche mostrate sotto, lungo le due direzione blu e verde.

A. (120nmx120nm, $I=0,20nA$ e $V_{Bias}=840mV$). **B.** (40nmx40nm, $V_{Bias}=800mV$ e $I=0,20nA$). **C.** (19nmx40nm, $V_{Bias}=500mV$ e $I=0,15nA$).

Per ricollegare la particolare forma di riga RAS ad una definita struttura o morfologia dello strato di porfirine abbiamo quindi estratto il campione dalla camera UHV portandolo in aria per introdurlo in un secondo separato sistema da ultra-alto vuoto nel quale è montato ed operante un microscopio STM (in collaborazione con il gruppo del Prof. M. De Crescenzi, Dipartimento di Fisica nell'Università di Roma "Tor Vergata").

Le immagini ottenute rivelano zone del substrato ricoperte da porfirine (figura 11) all'interno delle quali le molecole sono perfettamente assemblate a formare uno strato 2-D con cella unitaria esagonale centrata, mentre sulle aree limitrofe non si osserva nucleazione di agglomerati né presenza di strutture molecolari, ma solo la grafite pulita. La presenza della grafite non ricoperta è sostanziata dalla struttura esagonale -già osservata sul substrato pulito- che immagini registrate con maggiore risoluzione evidenziano in tali aree (nelle quali la distanza tra gli spot risulta pari a 0,24nm come in figura 5).

Questo risultato è spiegabile per la probabilmente elevata mobilità delle molecole a 300K, grazie alla quale sarebbero in grado di spostarsi sulla superficie di grafite e quindi aggregarsi nel reticolo 2-D che osserviamo. L'analisi profilometrica indica che ciascuno spot luminoso che appare nelle immagini ha dimensioni compatibili con la singola porfirina H₂TPP, ossia le molecole giacciono piatte parallelamente al piano di superficie. Abbiamo visto nel capitolo primo come una forte interazione tra le molecole e substrato [18] possa causare una distorsione evidente della molecola, che possiede diversi gradi di libertà interni ed ha la capacità di adattarsi alle sollecitazioni esterne come quelle prodotte dalla superficie del substrato. In questo caso le evidenze sperimentali, ossia che le molecole non risultano disposte casualmente ma si concentrano in zone bene organizzate rimanendo nella loro configurazione planare originaria, indicano che l'interazione tra la HOPG e H₂TPP è piuttosto debole, e non appare determinante per la struttura molecolare finale. Al contrario, è verosimile che siano le molecole, attraverso interazioni esistenti tra loro, a stabilire la morfologia più favorevole.

Per indagare ulteriormente quale sia il ruolo del substrato rispetto all'interazione tra porfirine nel definire la morfologia del sistema molecolare, abbiamo realizzato una serie di sublimazioni su una superficie Si(001) ossidata, che ci attendiamo poco interagente con le molecole (se non sostanzialmente inerte), senza alcuna direzione preferenziale che possa giustificare a priori una anisotropia. Il substrato è stato sottoposto a etching chimico (come da referenza [19]) prima di essere inserito nella camera UHV e subire, a seguire, un ciclo di riscaldamento a temperatura inferiore a quelle in grado di produrre la ricostruzione della superficie (per tale processo, malgrado una certa dipendenza dalla particolare ricetta di preparazione, si prevedono in genere temperature nell'ordine di 1200K) per eliminare eventuali residui contaminanti. Alla fine del processo di preparazione, la superficie del campione (ottenuto da un wafer nominalmente

perfettamente planare, quindi privo di step, altrimenti in grado di fornire un possibile ordinamento al layer [18]) è ricoperta da un sottile strato di ossido. La temperatura del substrato (300K) e quella di sublimazione sono state mantenute uguali a quelle dell'esperimento effettuato su grafite.

Sublimando la medesima quantità di molecole degli esperimenti precedenti (per la quale si osserva un ricoprimento della grafite pari a un decimo della superficie totale), si osserva chiaramente nello spettro RAS (figura 12, dove è stato sottratto lo spettro residuo del Si(001)) una struttura di anisotropia: questa –molto attenuata rispetto allo spettro RAS del layer su grafite- mostra una oscillazione, le cui strutture sono però localizzate a lunghezze d'onda differenti da quelle su grafite, e non coincidono con alcuna possibile anisotropia misurata su silicio. Se ne può trarre in modo convincente la conclusione che l'interazione tra le molecole e quindi le proprietà di auto-aggregazione sono in questo caso gli elementi responsabili della strutturazione del layer –almeno su regioni poco estese- a cui sarebbe associata l'anisotropia ottica misurata dalla RAS. Il substrato mantiene un ruolo importante nel definire l'ordine strutturale su estensioni maggiori, paragonabili all'area ispezionata dal fascio ottico: in questo caso, tale ordinamento delle molecole è sostanzialmente assente per il carattere "isotropo" del silicio ossidato. La minore ampiezza misurata su Si(001) sarebbe quindi causata da una maggiore disomogeneità del layer, con diversi domini differenzialmente orientati localmente che danno una risposta media necessariamente inferiore. Se poi vi sia un effetto proprio del silicio ossidato, ovvero una mobilità minore delle molecole su questa superficie (con conseguente minore efficacia del processo di auto-assemblaggio tra porfirine per formare lo strato ordinato di molecole) non possiamo al momento avanzare che ipotesi, in mancanza di immagini STM.

La stabilità del layer ottenuto per sublimazione su grafite è stata controllata misurando lo spettro RAS dopo avere estratto il campione dal sistema UHV, lasciandolo in aria per più di 24 ore. È possibile infatti che le deboli interazioni intermolecolari possano essere alterate da agenti contaminanti presenti nell'atmosfera, dal momento che le porfirine sono sensibili ad alcuni gas (si consideri il loro uso come sensori). Le misure RAS (non riportate) mostrano però che gli spettri misurati in UHV e in aria sono praticamente indistinguibili, suggerendo la stabilità del sistema.

Il risultato di questo primo insieme di esperimenti è a mio parere evidente: la RAS è in grado di individuare la presenza di un film ordinato di H₂TPP, indicata dalla presenza di una "particolare" anisotropia che si deve principalmente all'interazione tra le porfirine. Questa conclusione comunque non è sufficiente a giustificare il segnale misurato: la presenza di sistemi di molecole disposte casualmente sulla superficie avrebbe dato luogo ad un sistema isotropo, e quindi ad un segnale nullo. Quindi, dobbiamo aggiungere che l'auto-aggregazione delle molecole su aree maggiori (verosimilmente guidata dal

substrato) risulta determinante nella formazione di sistemi almeno parzialmente ordinati, giustificando l'uso della RAS come tecnica di indagine idonea.

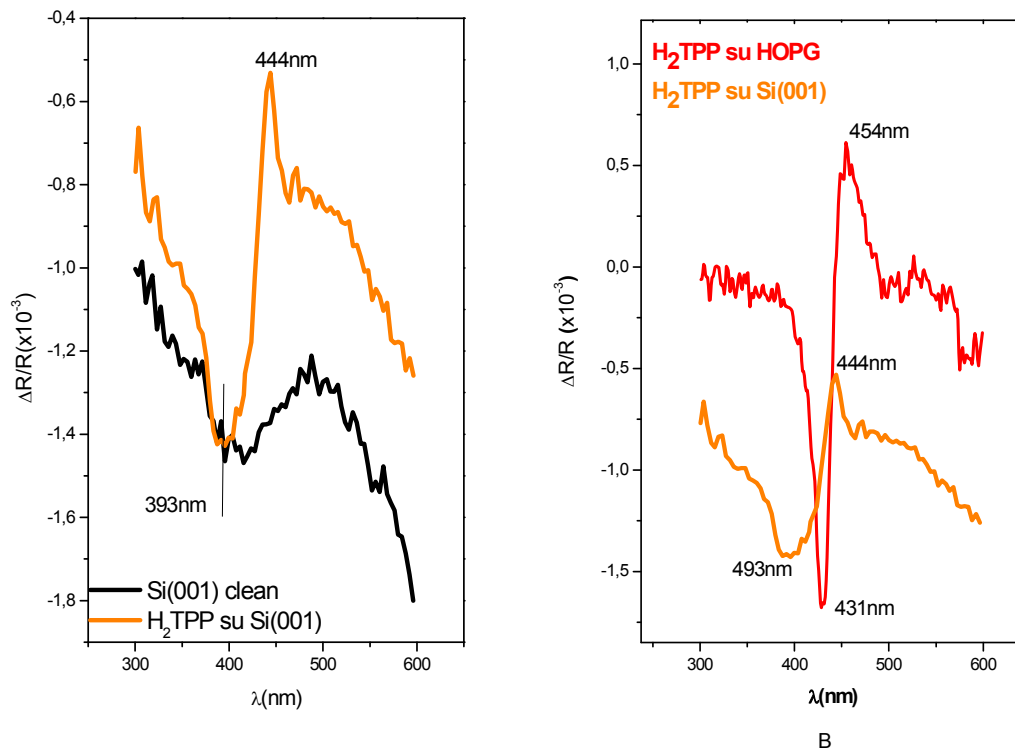


Figura 12 A. Spettri RAS relativi alla deposizione di H₂TPP su Si(001) ossidato. B. Confronto tra gli spettri RAS acquisiti sui sistemi H₂TPP su HOPG (rosso) e H₂TPP su Si(001) (arancione).

Un altro risultato significativo di riferimento [17] è il collegamento tra particolari fasi di aggregazione delle porfirine su grafite e la forma di riga dello spettro RAS, ottenuto confrontando immagini STM e segnali RAS misurati per i medesimi ricoprimenti. La conclusione allora raggiunta è che solo quando sulla superficie si osserva la formazione di un layer ordinato, con reticolo a cella unitaria esagonale, la forma di riga dello spettro RAS assume il caratteristico andamento oscillante. Nelle fasi appena precedenti o successive a quella individuata come esagonale, l'andamento oscillante scompare e

comparare un singolo picco di anisotropia, corrispondente a differenti fasi di aggregazione molecolare evidenziate dalle immagini STM (fig.13).

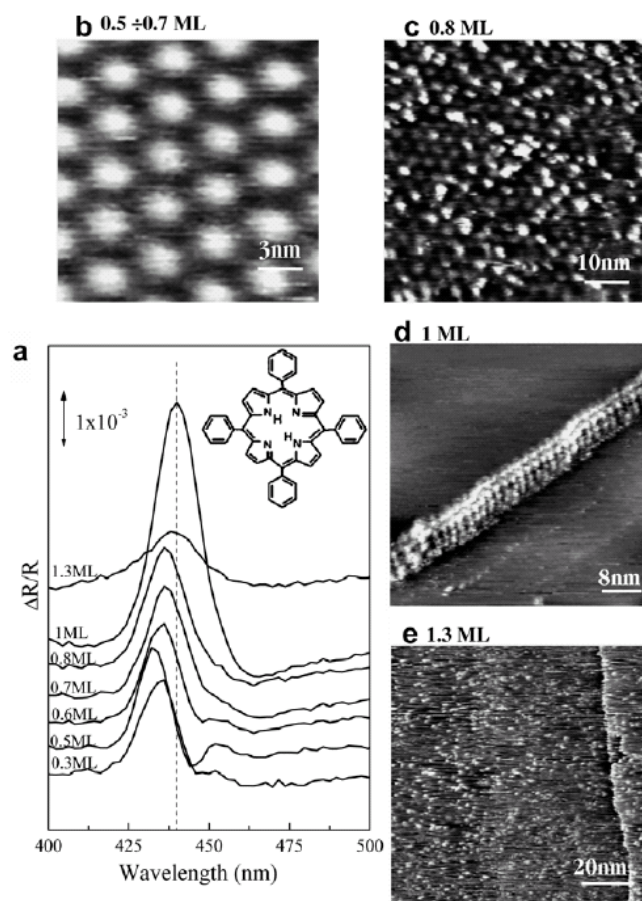


Figura 13 Spettri RAS in funzione della quantità di molecole depositate e immagini STM dei sistemi molecolari relative a deposizioni di quantità di porfirine depositate [17].

Le aggregazioni molecolari, talvolta complesse, che sono state osservate nella sequenza di sublimazioni riportata da Scarselli e collaboratori non sono però mai apparse nella serie di esperimenti riportati in questo lavoro di tesi, probabilmente a seguito delle diverse (e, nella nostra intenzione, migliorate) condizioni di sublimazione, e per il quantitativo minore di materiale organico che è stato depositato.

Partendo dal layer di porfirine “esagonale” osservato su parte del substrato di grafite, sono state effettuate ulteriori deposizioni, mantenendo sempre costanti i parametri di sublimazione (ovvero depositando in ogni fase la stessa quantità di molecole). La risposta ottica del sistema è mostrata in figura 14, nella quale sono riportati solo gli

spettri relativi sino alla nona sublimazione. Ogni sublimazione è stata numerata progressivamente, partendo dal substrato di grafite pulita.

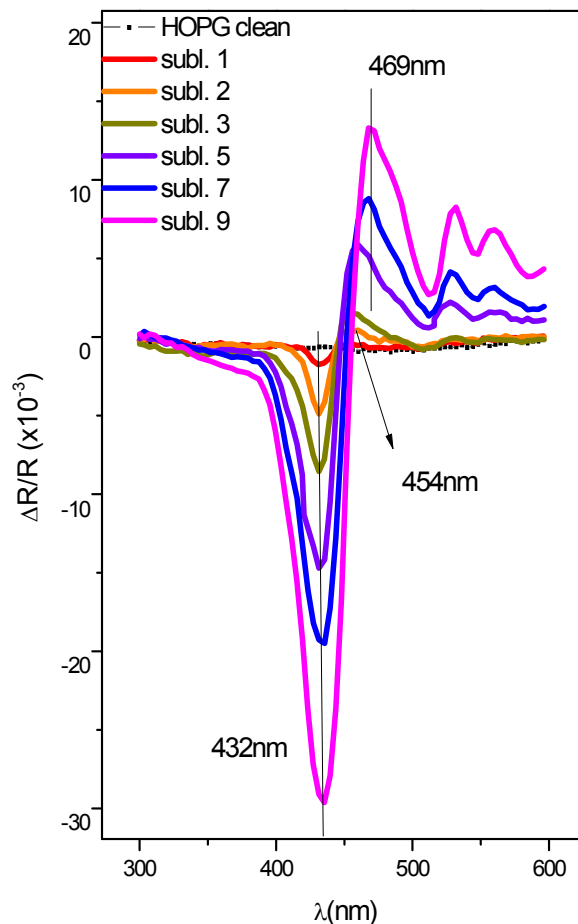


Figura 13 Spettri RAS in funzione del ricoprimento di H₂TPP.

Anche in questo esperimento, a seguito della prima deposizione la RAS evidenzia il caratteristico segnale di anisotropia che corrisponde alla presenza sulla superficie di zone nelle quali le molecole si auto-assemblano in un singolo strato ordinato, con cella unitaria ad esagono centrato. Dall'analisi degli spettri RAS associati alle sublimazioni successive, risulta evidente che la forma oscillante della fase ordinata si mantiene sino alla nona sublimazione consecutiva, mentre l'intensità delle strutture cambia notevolmente con l'aumentare della quantità di molecole che arrivano sulla superficie. L'andamento della struttura localizzata a 432nm, che rimane fissa durante l'intera

crescita, è lineare rispetto alla quantità di materiale che si deposita sulla grafite durante gli intervalli, tutti uguali, tra l'apertura e la chiusura dello shutter (si veda figura 15). La struttura positiva, invece, cresce linearmente ma con una diversa pendenza dopo la terza sublimazione e non rimane fissa alla lunghezza d'onda iniziale (454nm), bensì trasla verso lunghezze d'onda sempre maggiori (figura 16). Confrontando gli andamenti dell'intensità e della posizione delle due strutture, quella a minore energia sembra esibire una diversa sensibilità per i processi legati alle interazioni tra le molecole dello strato, mentre il comportamento della prima struttura indica una dipendenza solo dal numero di porfirine che interagiscono. Resta comunque evidente che la forma di riga complessiva (oscillante) è comunque riconoscibile, suggerendo che l'origine di tale forma spettrale sia sostanzialmente inalterata durante l'intero processo.

Le indicazioni sperimentali che derivano dall'analisi degli spettri RAS avvalorano l'ipotesi che sul substrato stia avvenendo un ben determinato processo: le molecole stanno via via ricoprendo uniformemente la superficie assemblandosi nel reticolo 2-D con cella esagonale centrata. Gli elementi che ci portano ad escludere un diverso processo di interazione tra le porfirine, e di conseguenza la formazione di strutture molecolari differenti da quella osservata sino ad ora, sono i seguenti:

- viii) l'andamento linearmente crescente con le deposizioni delle intensità per le due strutture RAS, facilmente compatibile con il progressivo ricoprimento della superficie di HOPG;
- ix) la persistenza della caratteristica forma di riga oscillante associata al reticolo 2-D (nei risultati sperimentali in ref.[17] è evidentemente scomparsa a seguito della formazione di un secondo layer di porfirine sul primo: vedi spettro e immagine STM relativi a 0,8 ML);
- x) la presenza della struttura a 432nm (associata alla transizione principale di Soret) e dei picchi localizzati tra 530 e 560 nm (le bande Q) che rimangono localizzati alle stesse lunghezze d'onda;
- xi) infine (anticipando un risultato che sarà mostrato nel seguito) la modifica della forma di riga a seguito delle sublimazioni successive alla nona che, appare coerente con il raggiungimento del ricoprimento completo della superficie (ricordiamo la nostra stima della quantità di molecole che adsorbe sul substrato a seguito di ciascuna sublimazione).

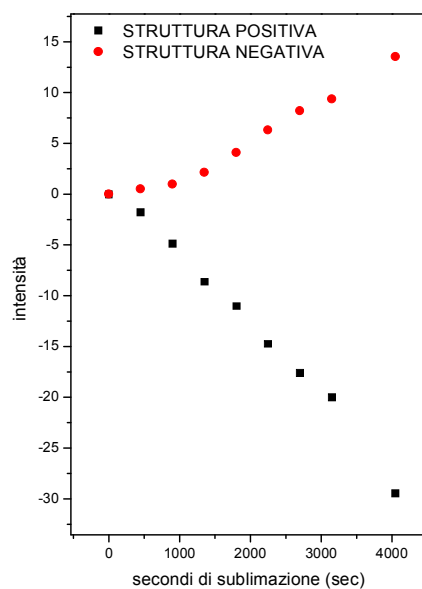


Figura 15 Andamento delle intensità delle due strutture principali negli spettri RAS all'aumentare del ricoprimento.

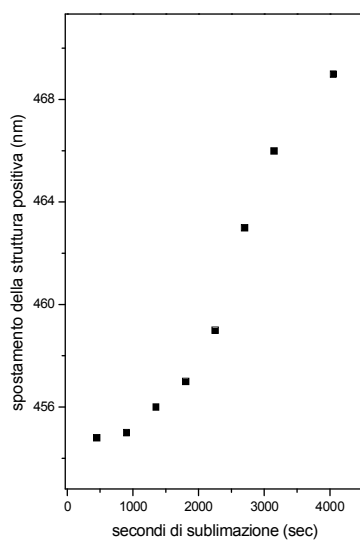


Figura 16 Spostamento in lunghezza d'onda della struttura positiva all'aumentare del ricoprimento.

A seguito di nuove deposizioni (fig. 17), la forma di riga degli spettri cambia in modo ben distinto e riconoscibile rispetto a quanto osservato precedentemente: in particolare, l'intensità delle strutture si riduce dapprima sensibilmente (quasi della metà), per poi aumentare di nuovo. Anche la larghezza della struttura a minori lunghezze d'onda aumenta tanto che la curva relativa alla decima sublimazione interseca lo spettro della precedente.

Sebbene senza immagini STM non si possa stabilire esattamente cosa sia avvenuto nello strato molecolare, al termine di questa serie di esperimenti possiamo avanzare alcune considerazioni:

- x) dalle immagini STM sul layer ordinato formatosi a seguito della prima sublimazione si vede che la quantità deposta non è quella necessaria a ricoprire completamente la grafite, ancora largamente visibile su ampie zone;
- xi) possiamo quindi assumere che diversi singoli stadi di deposizione (qui nove) siano necessari per ottenere il completamento del primo layer. Nella serie riportata ogni singolo step determina la deposizione di circa un decimo del primo strato molecolare completo, consistentemente con la stima precedente;
- xii) la variazione di comportamento spettrale registrato dopo la decima sublimazione può quindi indicare la formazione di un deposito molecolare oltre il primo monostrato.

Completato il primo layer, le molecole verosimilmente non seguono una crescita secondo strati ordinati successivi, ma producono al contrario una deposizione più disordinata (come appare anche nelle immagini STM in ref.[17]), o comunque differentemente ordinata rispetto al primo .

Nel caso di strati di molecole depositati su un substrato, un'importante informazione è rappresentata dall'intensità del legame tra queste e il substrato stesso, normalmente ricavata sperimentalmente in esperimenti di desorbimento stimolato programmato (Thermal programmed desorption, TPD [20]), in cui vengono analizzate le specie, precedentemente adsorbite, rilasciate dal campione sottoposto a un riscaldamento controllato e crescente (secondo una rampa "programmata" di temperatura). La presenza di chiare variazioni (a valori ben definiti di T) nel tasso di desorbimento o nella tipologia delle specie desorbite fornisce informazioni sulle energie di legame tra layer e substrato.

Nel nostro esperimento, il campione è stato sottoposto a cicli di riscaldamento attraverso l'irraggiamento prodotto con un filamento (portato all'incandescenza per passaggio di corrente) posto sul retro del campione. Selezionando una determinata lunghezza d'onda, nel caso particolare $\lambda=432\text{nm}$ (nei pressi di una delle strutture dominanti negli spettri RAS), abbiamo seguito in tempo reale la variazione dell'intensità del segnale ottico. Ogni qualvolta è apparso un cambio di intensità a causa del riscaldamento, abbiamo spento il filamento e quindi acquisito spettri estesi

nell'intervallo tra 300nm e 600nm, per verificare complessivamente le variazioni. Come criterio, per non produrre alterazioni o deterioramenti eccessivi nel campione, abbiamo sospeso il riscaldamento ogni qualvolta abbiamo registrato una minima ma significativa variazione di segnale ottico (ovvero nell'ordine di circa 5×10^{-4} del segnale), senza però attendere che il segnale raggiungesse nuovamente un livello di stabilità, non avendo modo di controllare altrimenti cosa effettivamente stesse succedendo.

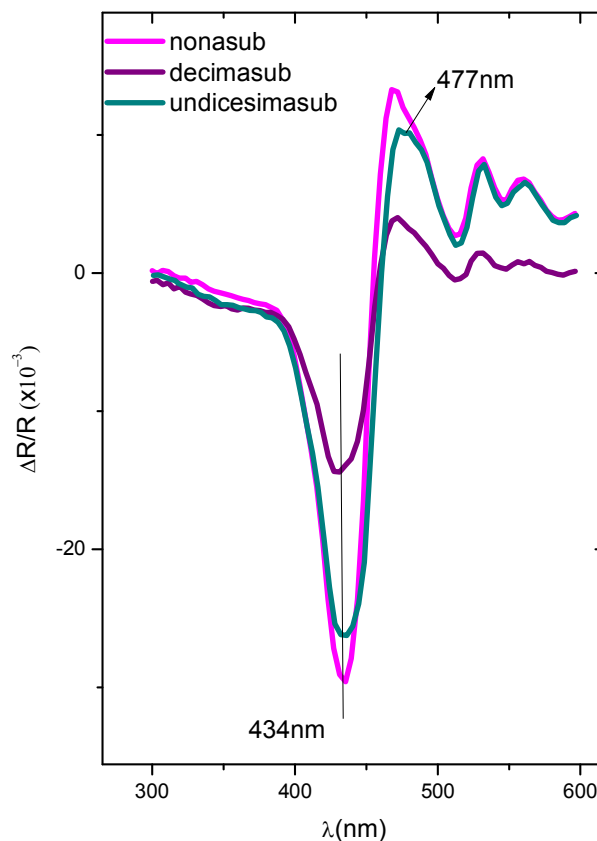


Figura 17 Confronto degli spettri relativi alle ultime tre sublimazioni.

Sulla base dei nostri dati sperimentali, non si è verificata alcuna variazione dell'intensità RAS per valori di temperatura sul campione inferiori a 390K. Raggiunto tale valore, T è stata mantenuta costante, riscaldando il campione durante una serie di intervalli di tempo che abbiamo riportato nell'inserito della figura 18 insieme alla serie completa degli spettri estesi misurati in corrispondenza.

Le posizioni di entrambe le strutture spettrali significative appaiono fisse durante l'intero processo: è da notare che la struttura negativa, a 477nm, aveva al contrario esibito un progressivo spostamento verso il rosso durante la deposizione.

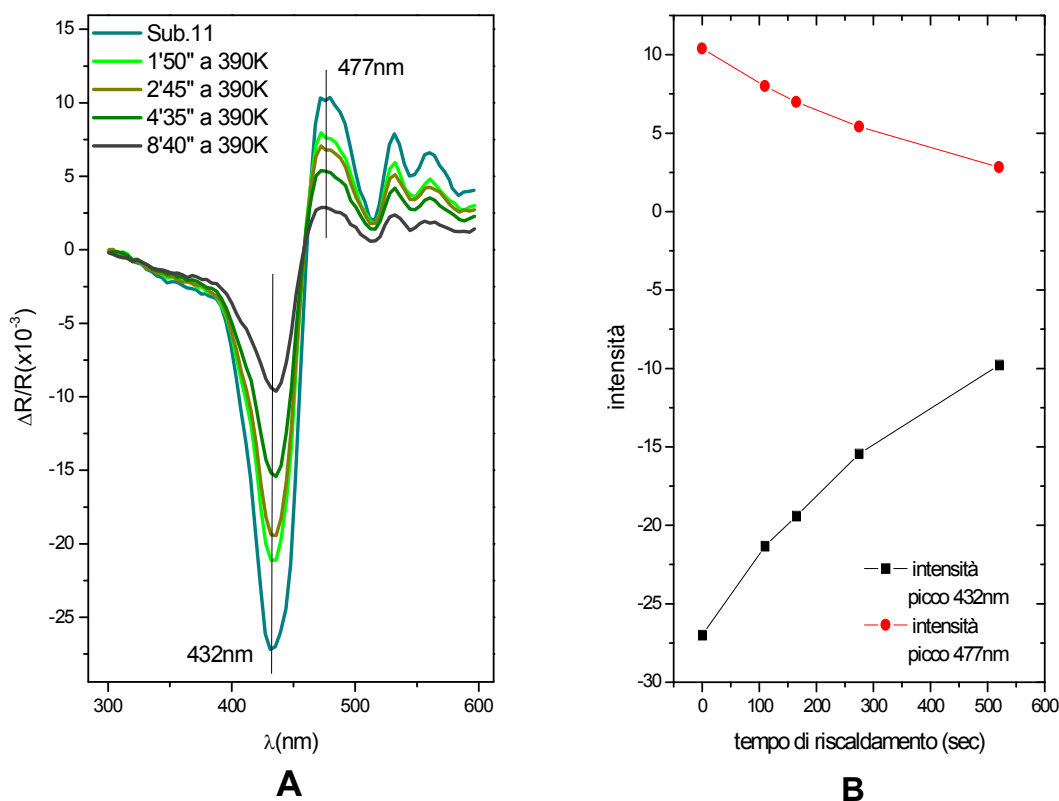


Figura 18 A Sequenza di spettri acquisiti nei vari step del desorbimento e **B** andamento relativo alle intensità delle due strutture principali.

Per esaminare con STM lo strato molecolare residuo in una particolare fase del processo *prima del completo desorbimento* (a tale scopo il campione deve essere estratto dalla camera di deposizione), abbiamo interrotto bruscamente il riscaldamento (portando a zero la corrente nel filamento) quando ancora era visibile una piccola oscillazione RAS, associata alle presenza di molecole residue interagenti sul substrato e non ancora desorbite. Su questo layer "residuo" è stata condotta *ex-situ* una analisi della dipendenza azimutale dello spettro RAS (non riportata), ottenendo un andamento regolare, con l'attesa periodicità pari a π . Questo avvalorava l'ipotesi di una distribuzione molecolare omogeneamente disposta sulla grafite in questo caso, per il possibile ruolo della temperatura.

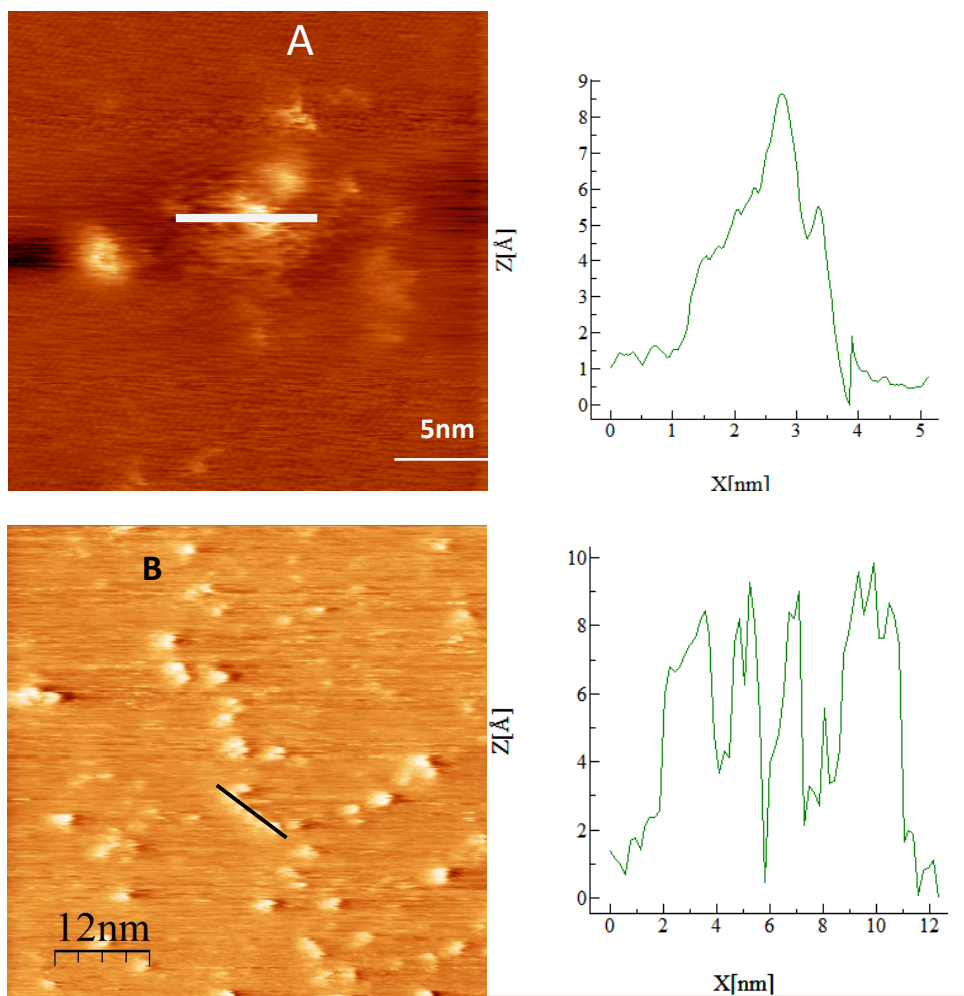


Figura 19 A. Immagine STM di una struttura di molecole H_2TPP su HOPG ($14nm \times 14nm$; $V_{Bias}=713mV$; $I=0,40nA$) e relativa analisi profilometrica. **B.** Insieme di cluster molecolari ($60nm \times 60nm$; $V_{Bias}=-300mV$; $I=0,30nA$) e relativa analisi profilometrica.

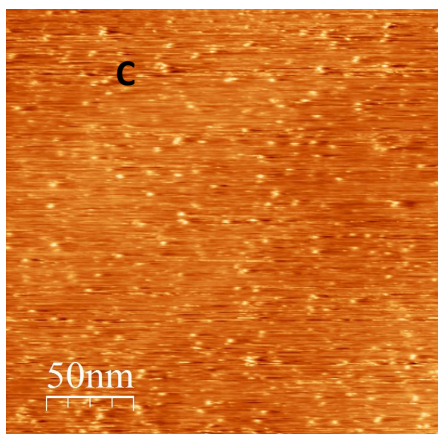


Figura 20 H_2TPP su HOPG ($250nm \times 250nm$; $V_{Bias}=-300mV$; $I=0,30nA$).

Le immagini STM di questo campione non mostrano, però, zone estese ordinatamente ricoperte dalle porfirine sulla superficie di grafite: sono invece presenti piccoli aggregati molecolari, composti per la maggior parte da poche porfirine unite in piccoli cluster (alti mediamente 1nm e larghi circa 2nm), distribuiti uniformemente sul substrato. Il dettaglio profilometrico indica uno spessore degli spot luminosi compatibile, per lo più, con l'unione di poche molecole (figure 19 e 20). Di conseguenza, la forma di riga residua è dovuta all'esistenza di aggregazioni tra molecole non risolubili nelle immagini, ovvero a situazioni "locali", e non a particolari disposizioni delle molecole ordinate su larga scala, situazione che invece certamente contribuisce all'ampiezza dell'effetto (per la somma di contributi coerenti). Questa conclusione è in accordo con quanto osservato per le deposizioni su Si(001). È interessante notare che anche l'esistenza di una anisotropia del sistema, rilevata dalla RAS, non è percepibile nelle immagini STM, indicando l'origine elettronica (a sua volta legata alla aggregazione locale) e non morfologica del segnale, forse indotta dalla geometria di sublimazione per la quale la cella di evaporazione è leggermente angolata rispetto alla normale alla superficie del campione.

I dati RAS presentati sino a questo punto hanno messo in evidenza che la formazione di un singolo strato molecolare sulla superficie HOPG è determinata principalmente dalle interazioni tra le singole porfirine e che la forma di riga degli spettri RAS ha una particolare corrispondenza con la struttura dell'aggregato molecolare.

Riguardo la situazione evidenziata in Fig. 11 per un singolo strato molecolare su grafite, è verosimile che le molecole di H₂TPP presentino un certo grado di mobilità che consente loro di muoversi sul piano superficiale giungendo a formare così zone uniformemente ricoperte dal reticolo 2-D a cella esagonale centrata, alternate a regioni in cui la superficie del substrato è completamente pulita.

Per determinare in che modo la temperatura possa influire sullo stato di aggregazione molecolare e sulla interazione molecola-substrato, abbiamo variato la temperatura della grafite, sublimando le porfirine su substrati a 140K, introdotti nella camera UHV dopo sfaldatura in aria (scotch-tape cleavage) e pulizia in ultrasuoni, infine sottoposti in UHV al consueto ciclo di riscaldamento per rimuovere i contaminanti residui. Negli esperimenti a bassa temperatura, il substrato è stato raffreddato facendo circolare azoto liquido nel manipolatore, fino a portarlo alla temperatura voluta, misurata con una termocoppia Chromel-Alumel posta in contatto con il campione di grafite HOPG in uno degli spigoli, lasciando libero il resto del campione all'indagine ottica. Durante la termalizzazione della grafite, ovvero aspettando che la temperatura del campione si stabilizzasse, le porfirine nel crogiolo sono state riscaldate per raggiungere la condizione di sublimazione, mantenendo chiuso lo shutter sulla linea di vista del campione ed evitare accidentali e non volute deposizioni.

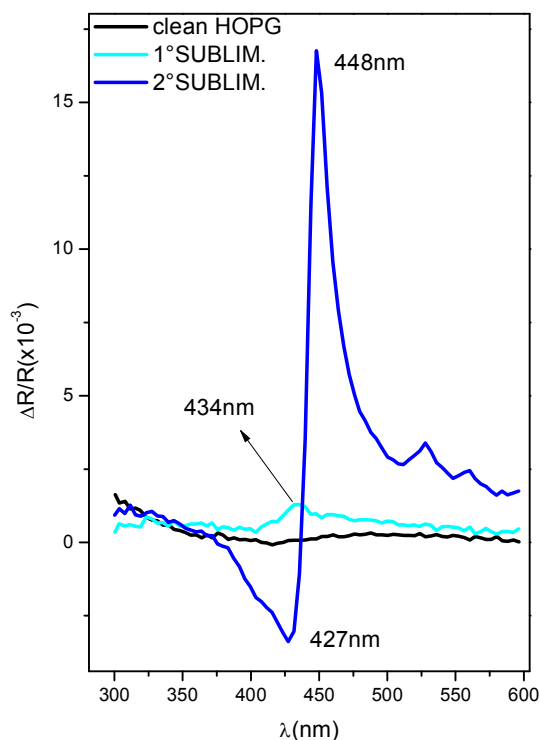


Figura 21 Spettri RAS relativi alle due sublimazioni effettuate sul substrato HOPG a T=140K.

Lo spettro RAS relativo alla prima sublimazione, effettuata seguendo la stessa procedura seguita a 300K (T della sorgente e tempo di deposizione), evidenzia anche in questo caso la nascita di una piccola struttura (figura 21) dovuta alla presenza delle molecole H_2TPP sul substrato. Il piccolo picco che compare (curva celeste in figura 21) è localizzato alla lunghezza d'onda di 432nm, ovvero in evidente prossimità delle strutture ottiche caratteristiche della molecola adsorbita a temperatura ambiente. La forma di riga però non corrisponde a quella registrata per sublimazioni equivalenti effettuate a temperatura ambiente: lo spettro non esibisce l'andamento oscillante che abbiamo associato ad una particolare configurazione di porfirine adiacenti, ordinate in un layer 2-D a ricoprire la superficie.

Sebbene i parametri della sublimazione indichino che è stata diretta sul campione la stessa quantità di materiale organico, nulla garantisce che la quantità di molecole adsorbita sulla superficie HOPG sia la stessa alle due temperature. La presenza di un singolo picco nello spettro RAS indica che le molecole sono presenti sul piano

superficiale di grafite ma che l'aggregazione molecolare è differente rispetto a quanto avviene a temperatura ambiente.

Una seconda indicazione ci viene dall'intensità della struttura. Il fatto che l'anisotropia del sistema sia pari a 0,2% del segnale totale di luce riflessa potrebbe essere interpretato come una scarsa densità di porfirine che hanno aderito alla superficie oppure indicare una orientazione delle strutture molecolari non omogenea su tutto il campione. La prima ipotesi è però poco verosimile, poiché il substrato freddo dovrebbe favorire la condensazione più di quanto non avvenga a 300K, come generalmente osservato in letteratura. È invece molto probabile che le molecole, dopo avere raggiunto la grafite fredda, non abbiano la stessa mobilità che a 300K le rende in grado di muoversi sulla superficie di grafite fino ad arrivare in prossimità di altre molecole con cui coordinarsi in strutture ordinate più vaste. Al contrario, possiamo ipotizzare che le porfirine aderiscano immediatamente al substrato, risultando immobilizzate, anzi "congelate", nella posizione e nell'orientamento con cui arrivano sul substrato (almeno nei primi momenti, e per i più bassi valori di ricoprimento). La presenza di una lieve struttura di anisotropia indica comunque la presenza di una direzione preferenziale che rompe la sostanziale isotropia del substrato: è possibile anche in questo caso che sia prodotta dalla direzione di sublimazione delle molecole.

A seguito della seconda sublimazione, identica alla prima, si sviluppa –seppure con caratteristiche diverse- la ben più evidente struttura oscillante (figura 21, curva blu). In questo caso non è stato possibile svolgere un'analisi STM, poiché il campione - mantenuto a bassa temperatura durante la sublimazione- avrebbe dovuto prima termalizzare fino a T ambiente, e successivamente essere estratto dalla camera di crescita per essere introdotto nella camera UHV/STM. Di conseguenza, l'analisi dei layer cresciuti a bassa T è stata condotta esclusivamente sulla base dei dati ottici.

La somiglianza degli spettri alle due diverse temperature è a mio parere un importante indizio che indica l'esistenza *anche a 140K* di zone sulla grafite ricoperte da uno strato ordinato di porfirine interagenti disposte secondo un reticolo, esattamente come avviene negli esperimenti condotti a temperatura ambiente. La forma di riga dello spettro RAS è chiaramente riconducibile a quella misurata a 300K: data la medesima orientazione del substrato di grafite, il segnale RAS mostra un lobo negativo (con massimo localizzato a 427nm) e uno positivo (estremamente aguzzo, con un chiaro picco a 448nm). Dal confronto con T=300K appare però che le due componenti della oscillazione di anisotropia (a 427nm e a 448nm) esibiscono una traslazione complessiva nel blu: tale spostamento, a parità di condizioni di sublimazione nei due esperimenti, risulta una chiara conseguenza della minore temperatura alla quale è tenuto il substrato. Anche l'intensità delle due componenti è diversa, risultando evidentemente più intenso il lobo a maggiore lunghezza d'onda.

Interpretando l'anisotropia in termini di interazioni molecolari tra molecole adiacenti all'interno di uno strato ordinato, ne consegue che all'equilibrio queste dipendano in modo significativo dalla temperatura, benché al momento non sia facile interpretarne la struttura più fine. Anche valutando gli effetti della temperatura su differenti sistemi molecolari realizzati da soluzione [21] o tramite evaporazione in ultra-alto vuoto [22 e referenze ivi comprese], non è possibile al momento stabilire quali siano le variazioni indotte nelle strutture ottiche. In letteratura, infatti, si vede come modifiche negli spettri ottici -quali lo shift verso il blu piuttosto che nel rosso, variazioni nelle intensità- sono infatti facilmente indotte (oltre che da T) anche dal tipo di soluzione (in cui si include la concentrazione dei monomeri all'interno di questa) o del substrato utilizzati, rendendo di fatto impossibile comparare i risultati sperimentali da noi presentati con quelli pubblicati da altri gruppi.

Senza entrare nel dettaglio delle interazioni tra porfirine, che analizzeremo più avanti (capitolo 4), possiamo comunque avanzare l'ipotesi che i layer ottenuti alle due temperature derivino da due distinti processi di adsorbimento sul substrato. A 140K, la prima sublimazione produce il parziale ricoprimento della superficie di grafite con un film disomogeneo, nel quale -come già scritto- le molecole di H₂TPP risultano bloccate là dove toccano il substrato, 'congelate' in posizioni differenti l'una dall'altra. Le molecole della seconda sublimazione adsorbono su un substrato già ricoperto da uno strato di porfirine, il quale -sebbene disordinato- con il suo progressivo completamento funge da wetting-layer per le porfirine "in arrivo": ciò favorirebbe un legame meno intenso tra le porfirine e il layer molecolare sottostante, situazione effettivamente verificata in esperimenti di deposizione da fascio molecolare organico (Organic Molecular Beam Deposition, OMBD) [23,24]. Grazie alla maggiore libertà di diffusione, conseguenza della minore adesione al substrato, le molecole di questo secondo strato sono in grado di disporsi "assecondando" le interazioni tra primi vicini, e il processo di auto-aggregazione (self-assembly) produce la formazione di un film più ordinato, con importanti e coerenti interazioni. Alla eventuale obiezione che a 300K le nostre condizioni di sublimazione portano (per ogni singolo stadio di deposizione) al ricoprimento di circa 1/10 del substrato, rispondo che è del tutto verosimile ammettere che la più bassa temperatura determini una maggiore condensazione delle molecole.

Per valutare l'energia di coesione del layer di porfirine realizzato a bassa T abbiamo lasciato tornare il campione a temperatura ambiente sospendendo il flusso di azoto liquido all'interno del circuito refrigerante, registrando con continuità gli eventuali cambiamenti di anisotropia ottica, e misurando uno spettro ogni 50 minuti circa. La sequenza di spettri in figura 22 mostra la progressiva diminuzione delle intensità per entrambe le componenti con l'aumentare della temperatura. Raggiunto il valore T=300K, l'oscillazione appare fortemente ridotta, indicando che l'intero sistema ha subito una

importante modificazione: il reticolo 2-D di porfirine (verosimilmente quello deposto sul wetting-layer) dovrebbe ricoprire una parte molto meno estesa della grafite.

La struttura a 448nm, in particolare, appare molto più stretta ($\Gamma=20\text{nm}$) a differenza di quanto osservato sino ad ora, tutte indicazioni che le interazioni molecolari all'interno dello strato ordinato e gli equilibri tra esse dipendono anche dalla temperatura alla quale si realizza il sistema [24].

Le immagini STM relative a questo sistema, prese *ex-situ* dopo una ulteriore, più lunga permanenza del campione a 300K, hanno mostrato che sulla superficie HOPG rimane una abbondante quantità di materiale organico in cui non è possibile identificare disposizioni regolari di molecole, se cioè mantengono la medesima orientazione su ampie regioni: al contrario, il sistema risulta complessivamente molto disordinato.

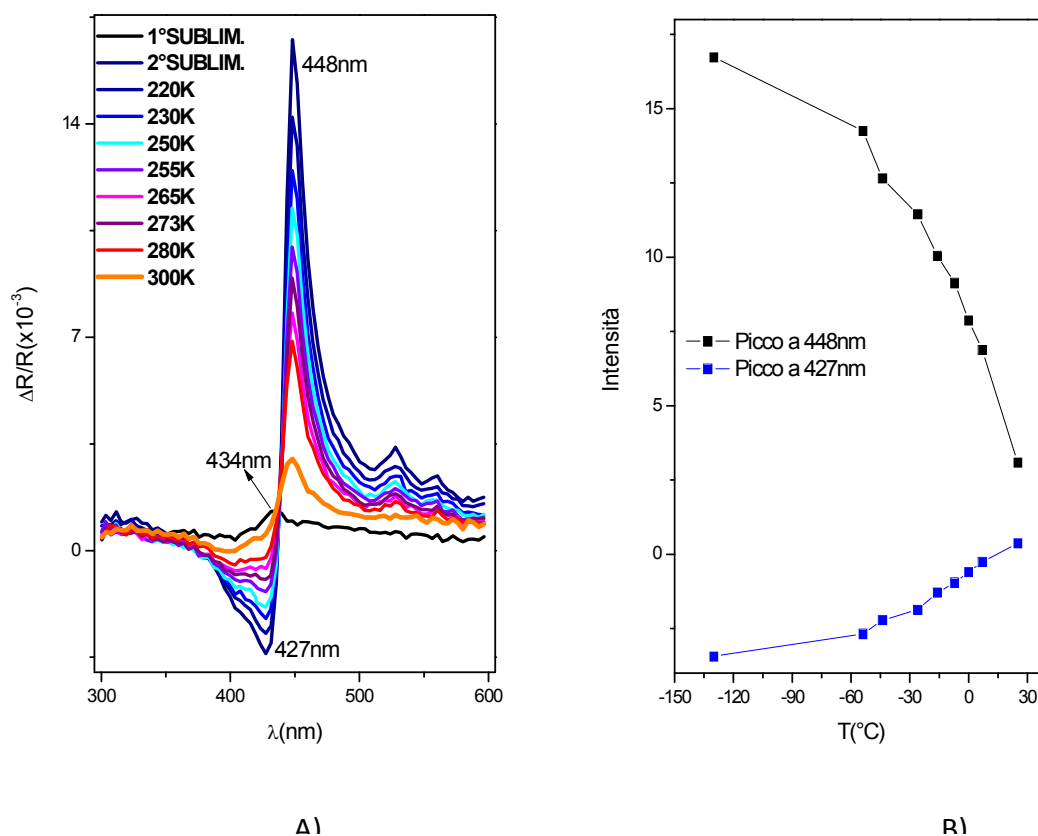


Figura 22 A) Spettri RAS relativi alla termalizzazione progressiva del campione realizzato su substrato a bassa temperatura. B) Andamento delle intensità due strutture principali che compaiono negli spettri.

Una breve annotazione finale: se si osserva attentamente la struttura “fine” delle curve relative alla componente negativa, a partire dalla seconda sublimazione sino ad arrivare all’ultimo spettro RAS del sistema termalizzato a 300K, si osserva che la struttura di anisotropia assume un aspetto più complesso, apparentemente strutturato, suggerendo la possibile convoluzione di due contributi distinti [25]. A seguito della seconda sublimazione, con la formazione della fase ordinata, la componente negativa risulta massima a 426nm ma è possibile individuare una spalla appena pronunciata intorno ai 400nm. Via via che il campione raggiunge la temperatura ambiente la parte inizialmente più intensa comincia a deprimersi sino a riassorbirsi del tutto, mentre l’altra, che pure diminuisce in intensità, rimane leggermente pronunciata.

L’analisi accurata di questo aspetto degli spettri RAS, alle diverse T, è ancora allo stadio iniziale. In definitiva, la riga spettrale di anisotropia non dovrebbe solo essere interpretata secondo la forma, la posizione e l’intensità, ma anche mediante una attenta deconvoluzione di eventuali diverse componenti sul modello della fotoemissione (con diverse componenti associate a fasi di differente aggregazione). Tale analisi sarà di enorme importanza per l’interpretazione degli spettri RAS e dei risultati sperimentali nel loro complesso.

Bibliografia CAPITOLO 3

- [1] S.Forrest, Chem. Rev. 97, 1793-1896 (1997).
- [2] R.Forker and T.Fritz, Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 2142-2155 (2009).
- [3] C. Goletti, G.Bussetti, P.Chiaradia, A.Sassella and A.Borghesi, Org. Elect. 5, 73-81 (2004).
- [4] C.Pickering, Surf. Interface Anal. 31, 909-914 (2001).
- [5] D.P.Arnold, D.Manno, G.Micocci, A.Serra, A.Tepore and L.Valli, Thin Solid Films 327, 341-344 (1998).
- [6] <http://class.fts.ohio-state.edu/fts601/PPlectures/Spectrometry.ppt>
- [7] C.Goletti, R.Paolesse, E.Dalcanale, T.Berzina, C.Di Natale, G.Bussetti, P.Chiaradia, A.Froio, L.Cristofolini, M.Costa and A.D'Amico, Langmuir 18, 6881-6886 (2002).
- [8] C.Goletti, G.Bussetti, P.Chiaradia, R.Paolesse, C.Di Natale, E.Mazzone and A.D'Amico, Phys. Stat. Sol. A 188 n°4, 1339-1344 (2001).
- [9] C.Goletti, R.Paolesse, C.Di Natale, G.Bussetti, P.Chiaradia, A.Froio, L.Valli and A.D'Amico, Surf. Sci. 501, 31 (2001).
- [10] A.D'Amico, C.Di Natale, A.Macagnano, F.Davide, A.Mantini, E.Tarizzo, R.Paolesse, T.Boschi, Biosensors & Bioelectronocs 13, 711 (1998).
- [11] X.Sun, J.Zhang and B.He, J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 172, 283-288 (2005).
- [12] A.S.Davydov, Theory of Molecular Excitons, Plenum, New York (1971).
- [13] M.Kasha, Radiat. Res. 20, 55 (1963).
- [14] W.I.White, D.Dolphin (Eds.), The Porphyrins, Academic Press, New York, 303 (1978).
- [15] I.G.Scheblykin, M.M.Bataiev, M.Van der Auweraer, A.G.Vitukhnovsky, Chem. Phys. Lett. 316, 37-44 (2000).
- [16] M.Kasha, H.R.Rawl and M.Ashraf El-Bayoumi, Pure and applied Chemistry 11, 371 (1965).
- [17] M.Scarselli, G.Ercolani, P.Castrucci, D.Monti, G.Bussetti, M.Russo, C.Goletti, P.Chiaradia, R.Paolesse and M.De Crescenzi, Surf. Sci. 601, 2607-2610 (2007).
- [18] W.Auwarter, F.Kleppenberger, A.Weber-Bargioni, A.Schiffirin, T.Strunskus, C.Woll, Y.Pennec, A.Riemann and J.V.Barth, J. Am. Chem. Soc. 129, 11279-11285 (2007).
- [19] Y.Borensztein, N.Witkowski and S.Royer, Phys. Stat. Sol. C 0, 2966 (2003).
- [20] G.Szintay and A.Horvath, Inorganica Chimica Acta 310, 175-182 (2000).
- [20] E.Demirci and A.Winkler, J. Vac. Sci. Technol. A 26, 0734-2101 (2008).
- [21] G.Szintay and A.Horvath, Inorganica Chimica Acta 310, 175-182 (2000).
- [22] F.Klappenberger, A.Weber-Bargioni, W.Auwarter, M.Marschall, A. Schiffirin, and J.V.Barth, J. Chem. Phys. 129, 214702 (2008).
- [23] A.Winkler, "Thermal desorption of organic molecule". Comunicazione privata.
- [24] F.Frank, F.Nussbacher, J.Stettner, A.Winkler, "SAM's of 11-MUA grown on polycrystalline Au-foils by physical vapour deposition in UHV". Comunicazione privata.

[25]O.Schalk, H.Brands, T.S.Balaban and A.N.Unterreiner, J. Phys. Chem A 112, 1719-1729 (2008).

CAPITOLO 4

INTERPRETAZIONE DEL SEGNALE RAS

4.1 IL PROBLEMA DELL'INTERPRETAZIONE DEL SEGNALE RAS

I risultati sperimentali che sono stati presentati nel Capitolo 3 mostrano che la spettroscopia ottica di anisotropia in riflettanza (RAS) è una tecnica che offre molti vantaggi per seguire i processi di crescita dei sistemi molecolari, consentendo di seguire i cambiamenti delle proprietà ottiche ed elettroniche delle molecole fin dalle prime fasi in cui questi si determinano come conseguenza delle interazioni intermolecolari. È importante poter osservare le proprietà di un sistema mentre lo si realizza sia per un interesse scientifico di base (comprendere ad esempio i meccanismi di self-assembly delle molecole organiche), sia dal punto di vista applicativo in quanto rende possibile la realizzazione di dispositivi con caratteristiche opto-elettroniche ben determinate.

Gli esperimenti hanno evidenziato, inoltre, che l'anisotropia ottica misurata dalla RAS dipende dalle interazioni che governano i sistemi nei quali le porfirine si aggregano, diversi a seconda dei parametri di crescita. È importante, quindi, legare la forma di riga degli spettri RAS alla morfologia e al particolare arrangiamento del materiale organico depositato sul substrato. In questo capitolo mostreremo in che modo nel caso di layer ultrasottili la risposta ottica può essere legata alle interazioni intermolecolari esistenti tra le porfirine, presentando un modello euristico sviluppato durante lo svolgimento di questa tesi. Saranno anche presentati e discussi alcuni articoli e risultati teorici che ci hanno orientati nell'interpretazione dell'anisotropia dei film ultra-sottili di porfirine.

Ricordiamo che le porfirine sono caratterizzate da una banda di assorbimento ottico principale, detta di Soret, che corrisponde alla transizione elettronica tra il più alto stato elettronico occupato (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) e il livello libero più basso (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Come già discusso (vedi Capitoli 1 e Capitolo 3) la posizione spettrale della banda ottica può spostarsi nel blu o nel rosso a seconda dell'aggregazione molecolare, ossia delle interazioni tra le porfirine ordinatamente assemblate, ad esempio in un singolo strato organico.

4.2 LA RAS SU STRATI MOLECOLARI LANGMUIR-BLODGETT E LANGMUIR-SHAEFFER

In un articolo pubblicato nel 2002 sono stati riportati i risultati dell'analisi RAS su sistemi di metallo-porfirine ($\text{PdC}_{10}\text{OAP}$ e $\text{NiC}_{10}\text{OAP}$) depositate su substrati di quarzo e oro [1]. I campioni sono stati realizzati con la tecnica Langmuir-Shaefer, che garantisce un buon ordinamento del layer di molecole anche se non al livello della tecnica Langmuir-Blodgett [2,3]. In questo lavoro è stata proposta una interpretazione degli spettri RAS che definisce una corrispondenza tra la forma di riga di anisotropia ed il tipo di interazioni che governano il sistema. In particolare, si è osservato come lo spettro vari significativamente con l'aumento degli strati depositati sul substrato. Per le prime quattro deposizioni, ciascuna delle quali consistente nella realizzazione di due singoli strati molecolari, la forma di riga dello spettro RAS è un singolo picco di anisotropia, associato alla presenza delle molecole sul substrato di oro. Effettuando successive deposizioni sul film spesso 8ML, la forma di riga cambia radicalmente e assume un andamento oscillante che ricorda la derivata del picco precedente (talvolta è stata chiamata per questo "di tipo derivativo"). La misura con AFM dello spessore totale dei vari strati, pur risultando sempre linearmente proporzionale al numero di layer depositati, indica una evidente variazione di pendenza proprio in corrispondenza con gli 8 ML, provando da questo valore in poi un aumento dello spessore del singolo strato (Fig. 1 e 2).

Questi risultati sono stati interpretati come l'indicazione di una variazione della disposizione delle molecole che avviene tra gli 8ML e i 10ML. Infatti, poiché la quantità di materiale organico depositato è sempre la stessa, l'incremento della variazione dello spessore totale può essere spiegato con le molecole inclinate a formare un angolo con il piano del substrato, il quale aumenta dopo 8-10 ML, provocando una variazione nell'interazione tra le nuvole elettroniche delle molecole adiacenti.

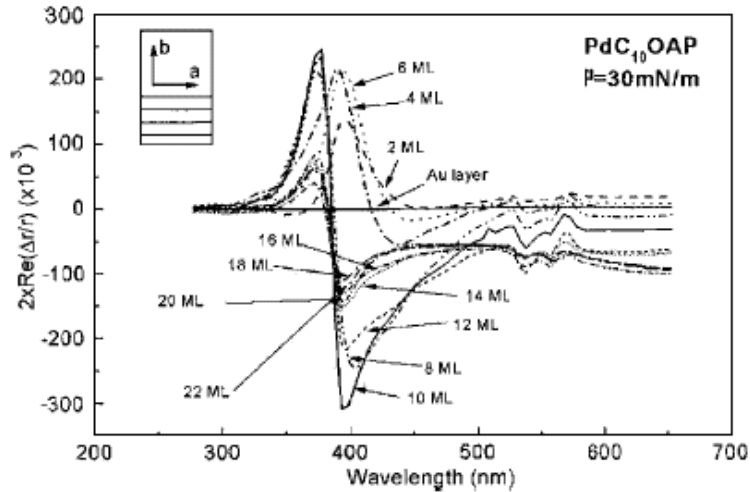


Figura 1 Misura RAS sul campione Langmuir-Shaeffer [1].

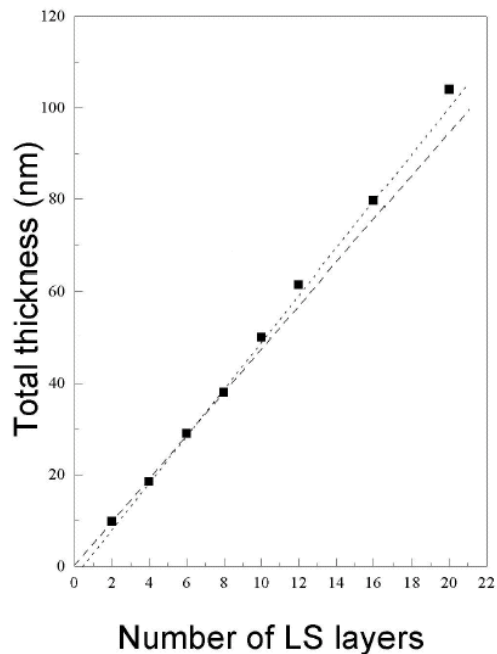


Figura 2 Spessore del film in funzione del numero di layer depositati [1].

Andamenti degli spettri RAS equivalenti a quelli riportati in referenza [1] sono stati osservati dagli stessi autori anche su film sottili realizzati con tecnica Langmuir-Blodgett con porfirine a base libera su un substrato di quarzo [2,3]. In corrispondenza di determinati spessori l'anisotropia misurata è anche in questo caso una struttura di forma oscillante, localizzata in prossimità dell'energia della Soret caratteristica delle molecole. Similmente a quanto già osservato, l'andamento sembra assumere la forma della derivata dello spettro di assorbimento associato.

In principio si è tentato di spiegare questa forma di riga degli spettri utilizzando il modello a tre strati (in questo caso aria, strato sottile organico e substrato) di McIntyre e Aspnes [4], ottenendo la relazione seguente:

$$Re \frac{\Delta r}{r} = \frac{2\omega_{light}d}{c} (A\Delta\epsilon''_{layer} - B\Delta\epsilon'_{layer})$$

1

dove A e B sono coefficienti, dipendenti dalla lunghezza d'onda, che tengono conto della parte dispersiva e assorbitiva della funzione dielettrica del substrato, $\Delta\epsilon''$ e $\Delta\epsilon'$ sono le anisotropie della parte assorbitiva e dispersiva del layer molecolare di spessore d, c è la velocità della luce e ω_{light} è la frequenza dei fotoni incidenti. Dall'equazione 1 risulta evidente che il segnale RAS contiene informazioni tanto sulla parte reale quanto su quella immaginaria dell'anisotropia ottica del sistema. È possibile fare una semplificazione quando l'assorbimento del substrato è nullo o trascurabile nella regione spettrale in cui si effettuano le misure ($B \approx 0$), come in questo caso per il quarzo oltre i 350nm.

Per i film LB, venne fatta l'ipotesi che gli strati depositi più esterni, sperimentando un ambiente diverso da quelli più profondi, darebbero luogo ad una situazione riconducibile a quella esistente tra bulk e superficie nei cristalli inorganici, permettendo così l'applicazione del modello di Aspnes-McIntyre. La seconda ipotesi (conseguenza della prima, ma più discutibile) è che l'anisotropia delle transizioni ottiche misurate per polarizzazioni della luce mutuamente ortogonali consista nella variazione al primo ordine della funzione dielettrica degli strati più esterni, la quale differisce da quella dei layer più profondi ("bulk") per una piccola variazione sia nella posizione energetica che nella larghezza (broadening) della transizione. Si introducono di conseguenza i parametri ΔE e $\Delta\Gamma$ relativi a tale variazione, ottenendo per ciascuna delle polarizzazioni (qui di seguito viene esplicitata solo per α):

$$\epsilon_{layer}^{\alpha} = \epsilon^{bulk}(E) + (-\Delta E^{\alpha} + i\Delta\Gamma^{\alpha}) \left(\frac{d\epsilon^{bulk}}{dE} \right)$$

2

e complessivamente per entrambe le polarizzazioni:

$$Re \frac{\Delta r}{r} = Re \left[-i \frac{2\omega_{light}d}{c} A (-\Delta E + i\Delta\Gamma) \left(\frac{d\epsilon^{bulk}}{dE} \right) \right]$$

3

Questa trattazione, sebbene formalmente risolva l'interpretazione dello spettro RAS grazie al termine contenente la derivata prima della funzione dielettrica del film, è di ardua comprensione fisica, poiché è difficile giustificare esaurientemente le ipotesi sulle quali poggia. Resta il fatto che per legare la forma di riga allo spettro di assorbimento dello strato molecolare è necessario che le transizioni associate alle due diverse polarizzazioni avvengano ad energie differenti (pur non chiarendone la motivazione).

Al contrario, l'interpretazione riportata in referenza [2] (accettabile e comprensibile) ha un merito significativo: seppure basandosi solo su considerazioni fenomenologiche, suggerisce l'importanza del legame tra la disposizione delle molecole in ogni singolo strato (ad esempio, in funzione dell'angolo di tilt rispetto al piano di superficie) con la forma di riga oscillante misurata con la RAS.

Successivamente, i dati sperimentali presentati nello stesso lavoro [2] sono stati utilizzati in un articolo teorico nel quale lo strato molecolare di porfirine è stato interpretato secondo un modello di dipoli polarizzabili [5,6]. Secondo l'approccio di Mendoza e collaboratori, le molecole sono soggette all'effetto del campo locale generato dall'interazione a primi vicini e quindi dalla struttura e dalla disposizione delle molecole nell'intorno del punto considerato. Il sistema è schematizzato come una serie di piani, ciascuno rappresentante un singolo strato molecolare composto da un numero N di molecole non sovrapposte, ordinate in un reticolo bidimensionale di Bravais. Ogni molecola a sua volta è individuata da un singolo dipolo: all'interno di uno stesso piano gli N dipoli sono orientati allo stesso modo (l'orientazione è definita dagli angoli ϕ nel piano e θ rispetto alla normale al piano, si veda figura 3). I piani possono presentare valori di ϕ e θ differenti gli uni dagli altri e sono separati da una distanza d , uguale per tutti.

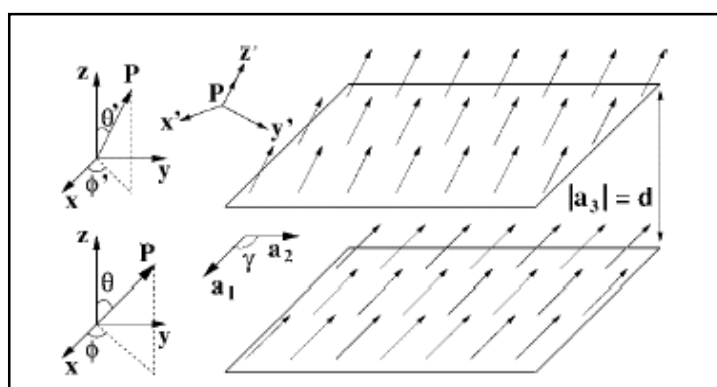


Figura 3 Rappresentazione secondo il modello di Mendoza et al. di un sistema composto da diversi layer molecolari. Ciascuna freccia rappresenta una molecola (entità polarizzabile) e i piani dove giacciono le frecce sono i layer molecolari [6].

Ogni molecola è schematizzata come un oscillatore di Lorentz sul quale agisce il campo elettrico della luce incidente, per cui è possibile calcolare il momento di dipolo indotto nelle N molecole di un piano, ciascuna delle quali subisce anche l'effetto del campo locale generato dalle molecole circostanti. Nella formulazione di Mendoza il segnale RAS (R) è definito dalla relazione:

$$\Re \equiv 8\pi \left(\frac{d}{\lambda}\right) \frac{1}{p_0} \sum_{l=1}^L [\text{Im}(p_x(l, \omega)) - \text{Im}(p_y(l, \omega))]$$

4

con λ lunghezza d'onda della luce incidente, d la distanza tra i piani e p_0 fattore di normalizzazione di dipolo medio [6]. Il segnale totale R è ottenuto sommando i contributi di tutti i piani che formano il sistema.

Lo spettro RAS può quindi essere espresso esplicitamente come funzione dell'arrangiamento delle porfirine nei diversi strati depositati, e ciò permette di spiegare il cambiamento drastico della forma di riga osservata per i sistemi Langmuir-Blodgett e Langmuir-Shaeffer (figura 1). La trattazione teorica proposta da Mendoza presenta però un aspetto criticabile, poiché introduce molte variabili difficilmente ricavabili direttamente per via sperimentale (l'angolo azimutale che indica l'orientazione delle molecole nel piano, l'angolo di tilt che descrive la non planarità delle molecole rispetto al piano e lo spessore del film), che quindi appaiono a tutti gli effetti come parametri liberi, riducendone il potenziale applicativo.

4.3 LA TEORIA DI KASHA

Nel 1959 Michael Kasha pubblicò un lavoro teorico nel quale era modellizzata la relazione tra le bande eccitoniche e quelle di conduzione in sistemi molecolari lamellari [7] approfondendo in seguito l'effetto dell'eccitone nella spettroscopia molecolare [8]. Egli propose un modello basato sulla teoria dell'eccitone di Frenkel [9] per i reticoli atomici che fu sviluppata pochi anni più tardi per i cristalli molecolari da Davydov [10]. L'eccitone molecolare è la quasi-particella che si forma quando un elettrone a seguito dell'assorbimento di un fotone viene promosso nello stato eccitato, cioè energeticamente più alto di quello da cui deriva, lasciando posto nello stato di partenza

ad una lacuna. L'interazione all'interno della molecola tra la lacuna e l'elettrone genera l'eccitone. La teoria di Davydov spiega perché i livelli energetici delle molecole isolate cambiano a seguito delle interazioni esistenti tra loro all'interno di strutture cristalline. Nel lavoro del 1965, Kasha sviluppò tale argomento per sistemi semplici (dimeri, trimeri, singoli piani molecolari) nei quali prevalgono interazioni di tipo van der Waals, e determinò in che modo la variazione dei livelli elettronici sia legata alla disposizione delle molecole che interagiscono.

Secondo la trattazione di Kasha, se la sovrapposizione elettronica tra due o più molecole è piccola e ciascun cromoforo preserva le proprie caratteristiche anche nell'aggregato, la teoria dell'eccitone molecolare soddisfa i requisiti della teoria delle perturbazioni.

Si consideri un dimero la cui funzione d'onda relativa allo stato fondamentale sia data da:

$$\Psi_G = \psi_u \psi_v \tag{5}$$

con ψ_u e ψ_v separatamente funzioni d'onda degli stati fondamentali delle molecole. L'operatore Hamiltoniano che agisce sul dimero ha la forma seguente:

$$H = H_u + H_v + V_{uv} \tag{6}$$

dove H_u e H_v sono gli operatori Hamiltoniani delle molecole isolate u e v , e V_{uv} è il potenziale perturbativo di interazione tra le cromofore. L'energia dello stato fondamentale può essere dunque ricavata risolvendo l'equazione di Schrodinger associata, ottenendo:

$$E_G = \iint \psi_u \psi_v H \psi_u \psi_v d\tau_u d\tau_v \tag{7}$$

ossia:

$$E_G = E_u + E_v + \iint \psi_u \psi_v (V_{uv}) \psi_u \psi_v d\tau_u d\tau_v \tag{8}$$

all'interno della quale l'ultimo termine rappresenta l'interazione di tipo van der Waals che abbassa il livello complessivo fondamentale. Lo stato eccitato del dimero è descritto dalla relazione:

$$\Psi_E = r\psi_u^\dagger \psi_v + s\psi_u \psi_v^\dagger \tag{9}$$

in cui $\psi_{u,v}^\dagger$ indica le funzioni d'onda degli stati eccitati della molecola u o v rispettivamente. Risolvendo l'equazione secolare associata si determinano i coefficienti r e s che pesano i due contributi:

$$\begin{vmatrix} H_{uu} - E_E & H_{uv} \\ H_{uv} & H_{vv} - E_E \end{vmatrix} = 0 \quad . \quad 10$$

Tenendo presente le condizioni intrinseche di ortogonalità delle funzioni d'onda, per ciascuna molecola possiamo determinare i valori delle energie degli stati elettronici:

$$E'_E = E_u^\dagger + E_v + \iint \psi_u^\dagger \psi_v (V_{uv}) \psi_u^\dagger \psi_v d\tau_u d\tau_v + \dots$$

$$E''_E = E_u^\dagger + E_v + \iint \psi_u^\dagger \psi_v (V_{uv}) \psi_u^\dagger \psi_v d\tau_u d\tau_v - \dots \quad 11$$

dove il termine evidenziato nelle equazioni 11 indica lo splitting eccitonico ϵ , ossia la separazione in energia dei livelli energetici accessibili al sistema. In approssimazione di dipolo ϵ può essere espresso in funzione del dipolo di transizione \mathbf{M} e della distanza tra i dipoli delle molecole ottenendo l'espressione:

$$\epsilon = \frac{M_u \cdot M_v}{r^3} - \frac{3(M_u \cdot r)(M_v \cdot r)}{r^5} \quad 13$$

la quale dipende dall'interazione dipolo-dipolo (primo termine eq.ne 13) e da un termine di interazione di quadrupolo. La variazione dei livelli energetici del dimero (composto) formato dalle molecole u e v rispetto a quelli del monomero singolo è data da:

$$\Delta E_{comp} = \Delta E_{sing} + \Delta D \pm \epsilon \quad 14$$

con ΔD che rappresenta la differenza del termine di van der Waals tra lo stato fondamentale e quello eccitato del composto.

Nella referenza [8], Kasha e collaboratori determinarono i livelli energetici accessibili per sistemi composti di due molecole in funzione della relativa posizione dei rispettivi dipoli molecolari, basandosi sull'interazione elettrostatica tra i momenti di transizione associati ai dipoli.

Nel paragrafo successivo descriveremo due configurazioni che possono verificarsi tra i dipoli dei monomeri che formano un dimer, particolarmente significative in relazione al sistema studiato nel lavoro di tesi. È comunque possibile utilizzare il modello di Kasha anche per sistemi che presentano morfologie differenti rispetto alle due fondamentali illustrate nel seguito, come vedremo più avanti.

4.3.1 DIPOLI DI TRANSIZIONE PARALLELI

Il diagramma delle energie di eccitazione presentato in referenza [8] descrive un sistema per il quale i singoli monomeri giacciono entrambi su uno stesso piano, e i dipoli di transizione sono paralleli tra loro (figura 4).

I dipoli di transizione dei due monomeri possono essere in fase (dipoli paralleli), o in antifase (dipoli antiparalleli). Quando i dipoli interagiscono in fase si respingono vicendevolmente, determinando un valore di ϵ positivo (formula 13): ciò significa che questa prima configurazione provoca uno spostamento complessivo dello stato eccitato ad una energia E'' più alta e quindi uno spostamento nel blu della transizione del dimer.

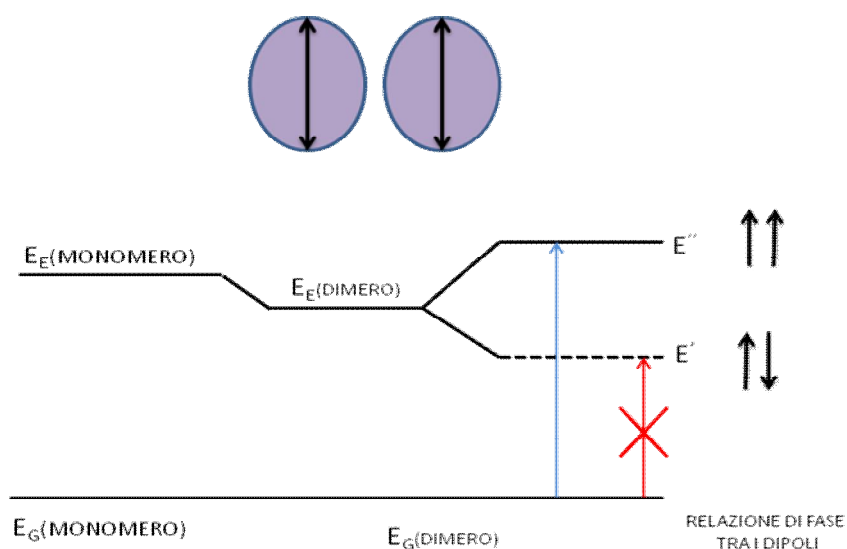


Figura 4 Schematizzazione alla Kasha di due molecole con dipoli paralleli: diagramma delle energie del dimer.

Nel caso di dipoli antiparalleli il contributo ϵ è negativo e comporta un abbassamento del livello energetico verso il rosso, ossia ad energie più basse. Ma l'interazione in opposizione di fase presenta un momento di dipolo complessivo nullo, determinato dalla somma vettoriale dei singoli momenti di dipolo, e quindi associato ad una transizione proibita del sistema. Ne deriva che nel caso di monomeri complanari a dipoli paralleli l'unica interazione permessa, che regola la transizione dallo stato fondamentale del dimero a quello eccitato, determina un complessivo shift nel blu della banda principale Soret.

4.3.2 DIPOLI DI TRANSIZIONE IN LINEA

L'altra configurazione possibile è illustrata nel diagramma in figura 5. In questo caso i monomeri sono sullo stesso piano e i loro dipoli di transizione giacciono su una stessa retta.

Le relazioni che possono verificarsi tra i dipoli quando le molecole sono disposte in questa configurazione rimangono due: in fase o in opposizione di fase. Rispetto al sistema con dipoli paralleli, l'unica transizione possibile questa volta corrisponde ad uno shift nel rosso della transizione ottica rispetto al livello energetico eccitato del dimero. Il momento di transizione totale, infatti, ha valore non nullo tra lo stato fondamentale ed E' ed è nullo per la configurazione in antifase che corrisponde al livello energetico E'' .

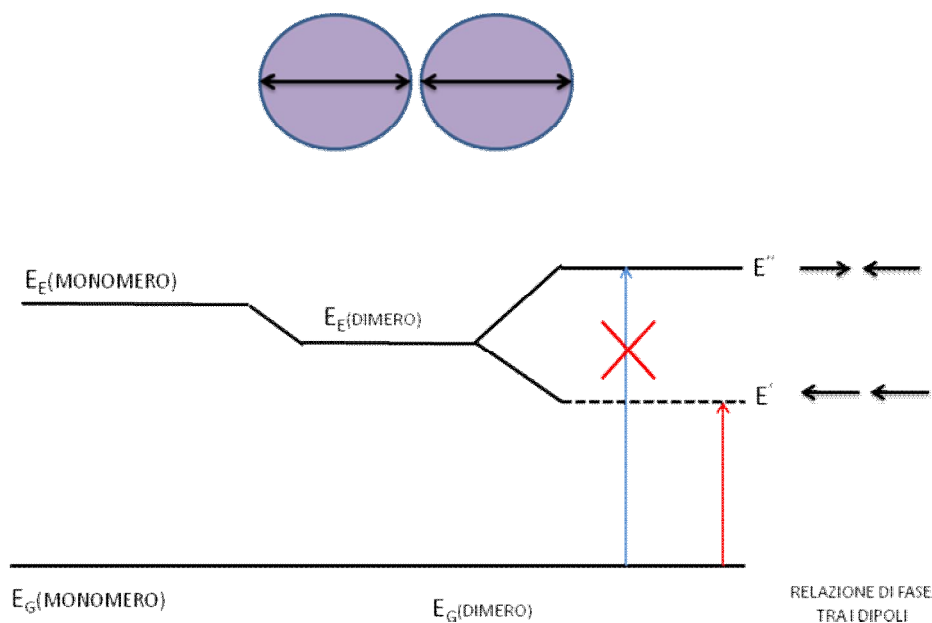


Figura 5 Schematizzazione alla Kasha di due molecole con i dipoli in linea: diagramma delle energie del dimero.

4.4 UN MODELLO SEMPLICE ISPIRATO A KASHA

Il tentativo di spiegare l'anisotropia ottica relativa agli strati ordinati di porfirine misurata sperimentalmente ci ha condotto allo sviluppo di un modello che si basa sull'interpretazione delle interazioni intermolecolari di Kasha presentato nel paragrafo precedente [11]. Questo modello convalida l'ipotesi, sviluppata finora su base fenomenologica, che l'anisotropia dipenda dalle particolari interazioni tra le molecole organizzate nel reticolo 2D.

Si è osservato sperimentalmente che nel caso del substrato HOPG-C(0001) (con cella di superficie esagonale) la anisotropia ottica in riflettanza genera un segnale praticamente nullo nella regione spettrale (300-600)nm (si veda fig.6 nel Capitolo 3), come ci si aspetta per la simmetria del reticolo esagonale. Quando le porfirine si d in un singolo layer ordinato, la cella unitaria del reticolo molecolare assume simmetria C_{3V} da cui dovrebbe derivare un segnale RAS nullo come per il substrato. Allora, da che cosa è determinata l'anisotropia che osserviamo negli spettri RAS a seguito della formazione del singolo strato molecolare? Perché un sistema geometricamente isotropo genera un segnale RAS diverso da zero?

Il modello euristico che consente di dare una risposta a queste domande spiega l'anisotropia ottica in riflettanza come la conseguenza dell'ordinamento delle porfirine, che a sua volta dipende dalle interazioni agenti tra le molecole. Consideriamo all'interno del sistema molecolare solo interazioni a primi vicini: la teoria di Kasha prende in considerazione sistemi molecolari all'interno dei quali i monomeri interagiscono attraverso legami van der Waals tra dipoli indotti, che si spengono molto rapidamente al crescere della distanza tra le molecole. Dobbiamo determinare, secondo l'approccio alla Kasha, l'orientazione dei dipoli delle molecole nel layer.

Ciascuna molecola H_2TPP ha due dipoli dinamici di transizione che giacciono lungo direzioni mutuamente ortogonali (figura 6), i quali risultano del tutto equivalenti sulla scala temporale delle misure ottiche poiché gli atomi di idrogeno nel piano del macrociclo (che ne determinerebbero l'inequivalenza), cambiano la loro posizione almeno 10^3 volte più velocemente rispetto ai tempi di acquisizione dello spettro RAS, rendendo di fatto impossibile apprezzare tale anisotropia durante la misura.

Consideriamo inizialmente la possibilità che le direzioni di alta simmetria della molecola lungo cui giacciono i dipoli 1 e 2 (si veda figura 7) non siano allineate con gli assi RAS α e β . Per indicare il possibile non perfetto allineamento dei sistemi di riferimento introduciamo l'angolo θ : è facile dimostrare che acquisendo gli spettri RAS al variare di θ si ottiene la ben nota dipendenza azimutale ben descritta nella prima parte del capitolo 3.

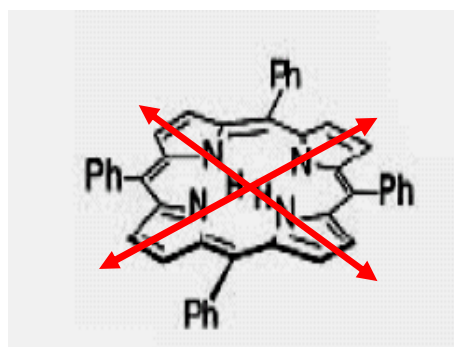


Figura 6 Le doppie frecce in rosso indicano le direzioni lungo le quali giacciono i dipoli di transizione della singola molecola H₂TPP.

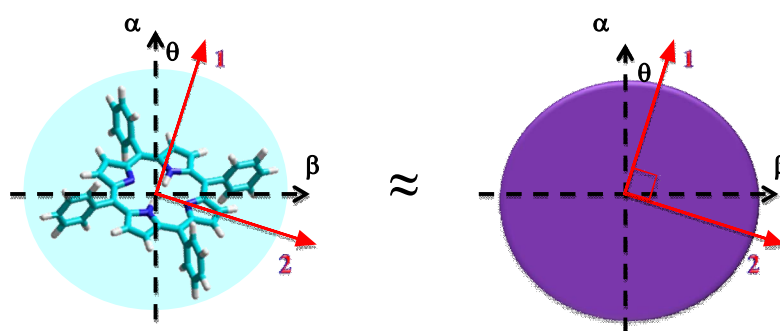


Figura 7 Immagini schematiche dei dipoli 1 e 2 della molecola rispetto agli assi RAS α e β .

Il campo elettrico della luce, che incide normalmente sul campione, è individuato da due componenti ed è rappresentato dal vettore colonna:

$$\begin{pmatrix} E_\alpha \\ E_\beta \end{pmatrix} e^{i\omega t}$$

15

Utilizzando il formalismo di Jones [12], otteniamo quindi:

$$\begin{vmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} r_\alpha & 0 \\ 0 & r_\beta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} E_\alpha \\ E_\beta \end{pmatrix} e^{i\omega t}$$

16

dove $\begin{vmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{vmatrix}$ rappresenta la matrice di rotazione di Jones, $\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}$ indica l'azione di un polarizzatore ideale in grado di polarizzare totalmente la luce mantenendo la sola componente α , r_α e r_β sono i coefficienti di Fresnel che descrivono macroscopicamente la riflessione della luce polarizzata con $R = |r_i|^2$ (con $i = \alpha, \beta$). Si può definire a questo punto la differenza ΔR tra la luce lungo le due polarizzazioni riflesse:

$$\Delta R = R_\alpha((\cos \theta)^2 - (\sin \theta)^2) + R_\beta((\sin \theta)^2 - (\cos \theta)^2) \quad 17$$

Se $R_\alpha = R_\beta$ l'anisotropia è nulla.

Il valore di ΔR può essere calcolato anche in modo diverso, sfruttando direttamente la definizione di riflettività. Poiché ΔR è la differenza di intensità di luce riflessa lungo le direzioni di polarizzazione α e β , consideriamo le proiezioni dei campi elettrici dei dipoli 1 e 2 su entrambe, calcoliamo i moduli e sottraiamo i due contributi. Chiamando \mathbf{E} ed \mathbf{E}' il campo elettrico incidente e il campo elettrico riflesso rispettivamente, allora i contributi lungo le due direzioni α e β saranno:

$$R_\alpha = |E'_\alpha|^2; R_\beta = |E'_\beta|^2 \quad 18.1$$

$$E'_{1\alpha} = E_\alpha \cos \theta; E'_{1\beta} = E_\beta \sin \theta \quad 18.2$$

$$E'_{2\alpha} = E_\alpha \cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta\right); E'_{2\beta} = E_\beta \cos \theta \quad 18.3$$

$$E'_\alpha = E_\alpha(\cos \theta - \sin \theta); E'_\beta = E_\beta(\sin \theta + \cos \theta) \quad 18.4$$

da cui svolgendo i calcoli si ottiene la relazione 17:

$$\Delta R = (R_\alpha - R_\beta) \cos 2\theta$$

Per una molecola singola anisotropa ($R_\alpha \neq R_\beta$), il segnale dipende dalla rotazione azimutale dei dipoli 1 e 2 rispetto agli assi RAS e si annulla quando $\theta = 45^\circ$. Nel caso di una singola molecola H_2TPP , nella quale i dipoli di transizione sono uguali, otterremo sempre un segnale nullo.

Supponiamo di simulare un sistema più esteso, che comprende un numero N di molecole disposte ordinatamente in un piano secondo un certo reticolo. Se tra le

molecole non si instaura alcun tipo di interazione, ovvero i dipoli di ciascuna molecola assumono orientazioni diverse da sito a sito, è naturale aspettarsi che, anche nel caso di molecola singolarmente anisotropa, il segnale RAS complessivo sia nullo.

Ma nel caso in cui siano presenti interazioni tra i dipoli, possiamo descrivere la risposta del sistema secondo il modello di Kasha. La posizione della banda di Soret è determinata dall'aggregazione delle molecole all'interno del layer, la quale definisce la geometria della interazione tra i dipoli.

Secondo Kasha, il valore dell'interazione dipenderà dalla orientazione reciproca tra i dipoli: noi ci limitiamo a considerare i casi, importanti, di dipoli paralleli, che generano uno shift nel blu della Soret, o in linea, che spostano la transizione principale verso il rosso. Se rappresentiamo graficamente i dipoli con frecce orientate, è possibile determinare il contributo ottico del sistema anche per situazioni intermedie rispetto a questi due casi, come ad esempio due dipoli ruotati entrambi di un angolo γ (figura 8). Come riportato nel lavoro originale di Kasha, è possibile introdurre un termine che consente di passare con continuità al variare di γ dal caso limite di dipoli paralleli (blu-shift della Soret, S_b) a quello di dipoli in linea (red-shift della Soret, S_r), dato da:

$$R_i = S_b (1 - k \sin^2 \gamma) \quad (\text{con } i=\alpha, \beta) \quad 19$$

Nella formula 19 compare il parametro k che indica la differenza relativa tra le posizioni energetiche della banda di Soret nei due casi limite:

$$k S_b = (S_b - S_r) . \quad 20$$

Utilizzando questa espressione, è possibile passare con continuità dallo spostamento generato dalla configurazione a dipoli paralleli ($\gamma=0$), a posizioni spettrali intermedie relative a configurazioni nelle quali i dipoli sono disposti in modo da interagire con i primi vicini in entrambi i modi ($0 < \gamma < \pi/2$), sino al limite opposto di dipoli in linea ($\gamma=\pi/2$).

Consideriamo l'effetto dell'interazione di una coppia di molecole disposte su un piano al variare dell'angolo γ (figura 8). In questa trattazione verrà omessa la dipendenza del segnale RAS dall'angolo θ di azimuth poiché non influisce sulla tipologia dell'interazione tra i dipoli ma solo sull'intensità delle strutture dello spettro. Per questa ragione consideriamo il sistema costituito dalle due molecole come il mattoncino fondamentale che si ripete all'interno di ogni singolo strato ordinato molecolare, nel quale l'unica variabile è l'angolo γ che indica la disposizione angolare reciproca tra i dipoli dei singoli monomeri. Supporremo gli assi α e β allineati agli spigoli, ideali, del mattoncino.

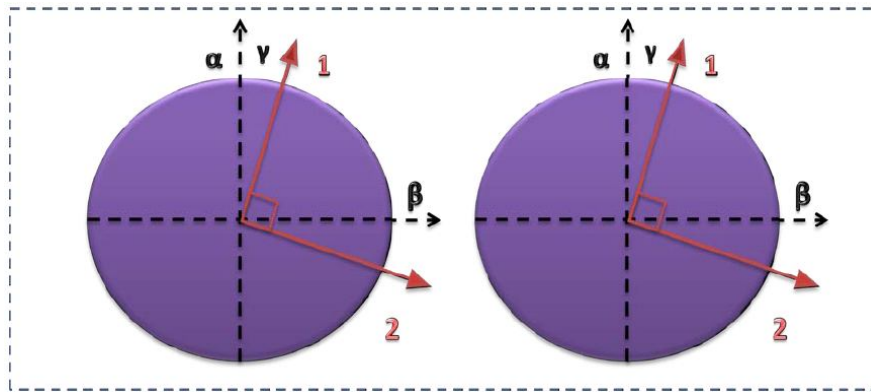


Figura 8 Rappresentazione geometrica delle direzioni di simmetria nel mattoncino fondamentale rispetto agli assi RAS. Nella figura è riportato l'angolo γ che indica il disallineamento tra i dipoli delle due molecole.

Calcolando le proiezioni dei dipoli 1 e 2 di entrambe le molecole lungo α e β , è possibile formulare le relazioni che legano le riflettività per luce polarizzata lungo gli assi in funzione del parametro k e dell'angolo di rotazione γ nella forma mostrata nella relazione 19:

$$R_i = S_b (1 - k \sin^2 \gamma)$$

da cui, proiettando lungo gli assi RAS e facendo la differenza, otteniamo:

$$\Delta R = f(\gamma) (-k S_b) (\sin \gamma - \cos \gamma)^2 \approx (-k S_b) (\sin \gamma - \cos \gamma)^2 \quad 21$$

con $f(\gamma) > 0$.

Poiché k esprime la differenza di due contributi spettrali centrati a lunghezze d'onda differenti ed il segnale RAS risulta linearmente proporzionale a questa differenza, ci si aspetta uno spettro la cui forma di riga rappresenta la sottrazione tra due contributi definiti positivi, che in nessun modo possono annullarsi del tutto proprio perché spostati in energia. Simulando il caso limite per il quale $\gamma = 0$ (figura 9), con i dipoli perfettamente allineati con gli assi RAS e paralleli a due a due, è possibile mostrare in maniera immediata gli effetti sul segnale RAS.

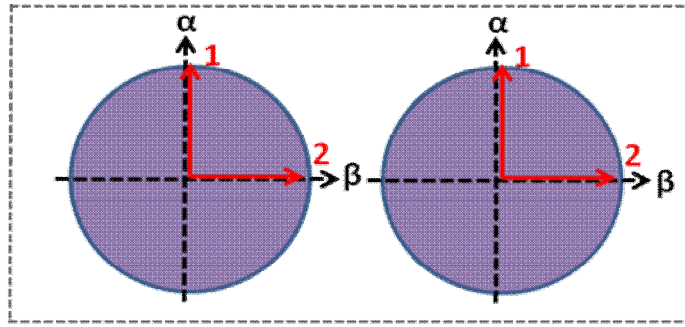


Figura 9 Caso di molecole con disallineamento nullo.

In questo caso proiettando lungo la direzione α si ha il solo contributo dei dipoli 1, che interagiscono parallelamente secondo Kasha, mentre lungo β le uniche proiezioni non nulle sono dovute ai dipoli 2, tra i quali risulta una interazione in linea. Quindi, abbiamo simulato la risposta ottica considerando prima un sistema ideale di dipoli paralleli (figura 10, spettro blu), poi di dipoli in linea (figura 10, spettro rosso), facendo quindi la differenza per ottenere il segnale RAS (figura 11). La forma di riga dello spettro è un'oscillazione determinata dalla differenza operata dalla misura RAS tra due componenti spostate in energia.

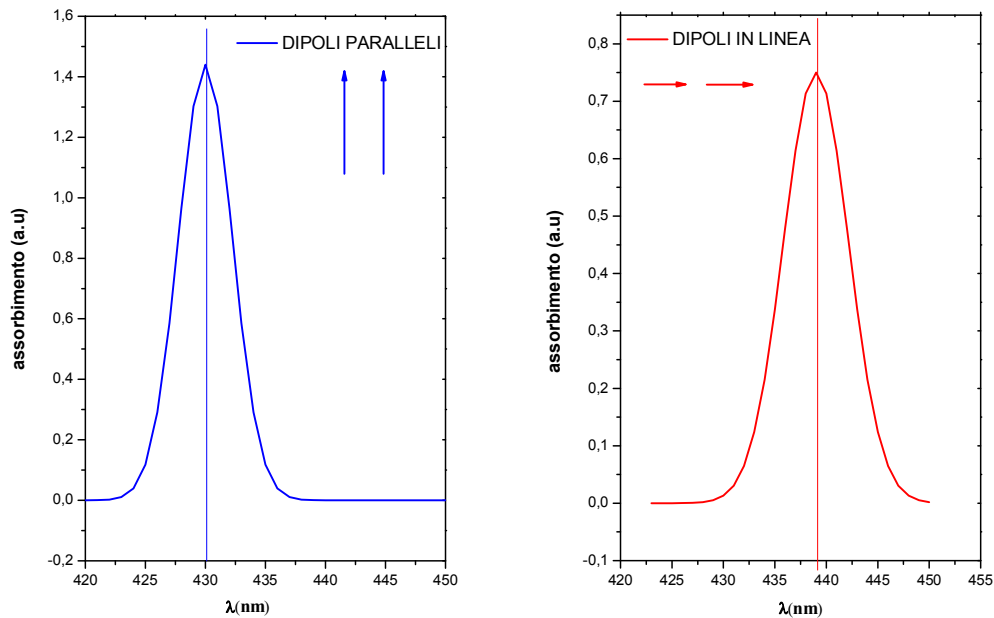


Figura 10 Simulazione del blu-shift e red-shift nello spettro di assorbimento determinati da interazioni tra i dipoli paralleli e in linea rispettivamente.

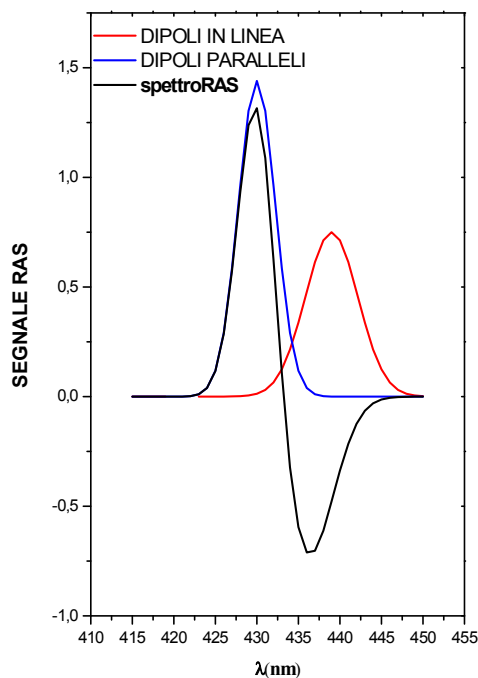


Figura 11 Simulazione della risposta RAS.

Considerando le sole interazioni a primi vicini, utilizzando questo mattoncino fondamentale, è possibile ora ricondurre le strutture molecolari più complesse alla somma delle interazioni tra coppie di monomeri.

La disposizione delle porfirine in un singolo strato ordinato può essere rappresentata come un insieme complesso di singoli mattoncini che interagiscono tra loro (figura 12). Le immagini STM relative al layer di H₂TPP (si veda Capitolo 3) mostrano un reticolo 2-D con cella esagonale centrata. All'interno di un singolo esagono ciascuna molecola è condivisa da tre mattoncini fondamentali orientati diversamente gli uni rispetto agli altri. Anche in questo caso è possibile calcolare i contributi ΔR_1 , ΔR_2 e ΔR_3 relativi ai tre mattoncini proiettando i dipoli lungo gli assi RAS, e determinare il segnale RAS totale:

$$\Delta R = \sum_j \Delta R_j \approx (-kS_b) [3 + (3)^{1/2} (\sin^2 \gamma - \cos^2 \gamma)] \quad 22$$

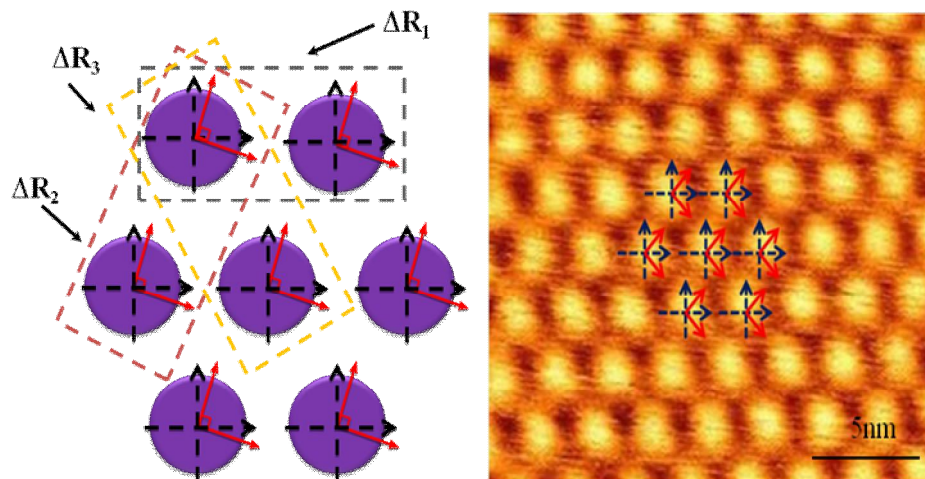


Figura 12 Rappresentazione schematica delle interazioni di un mattoncino all'interno di un esagono.

Il modello sviluppato da Kasha si basa su interazioni tra dipoli e si adatta molto bene al sistema di porfirine presentato nel capitolo 3. Attraverso questa semplice trattazione abbiamo potuto dimostrare che, pur trattandosi di un sistema apparentemente isotropo sia per le caratteristiche dei singoli costituenti (porfirine H₂TPP) sia per la morfologia del layer nel quale si auto-assemblano, deve esistere un segnale di anisotropia non nullo. Benché la descrizione del sistema fisico derivante da questo modello sia sicuramente semplificata (e necessariamente approssimativa), vogliamo sottolineare come, riproducendo in modo soddisfacente i dati sperimentali, sia in grado di suggerire il ruolo importante, forse decisivo, delle interazioni tra singole molecole di porfirine.

Consideriamo lo spettro RAS relativo alla prima sublimazione di porfirine (con spessore inferiore o uguale ad un singolo monostrato) riportato in figura 7 del capitolo 3. Assumiamo la spiegazione alla Kasha, ovvero che la forma di riga derivi dalla sottrazione di due contributi differenti, il primo dei quali, lungo la polarizzazione α , è centrato a 440nm in lunghezza d'onda, con larghezza a mezza altezza pari a $\Gamma=20$ nm, e l'altro, per polarizzazione lungo la direzione β , si trova a 432nm con $\Gamma=15$ nm. Con questi parametri si ottengono le curve in figura 13, che rappresentano i contributi S_R e S_B del nostro sistema. Se facciamo la differenza ($R_\alpha - R_\beta$) dei segnali raccolti lungo le due direzioni della RAS otteniamo un segnale che approssima in maniera eccellente il dato sperimentale (si veda figura 14).

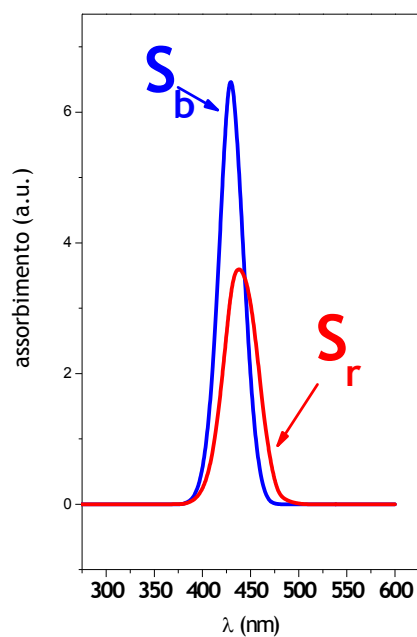


Figura 13 Simulazione delle bande Soret relative a differenti interazioni dei dipoli.

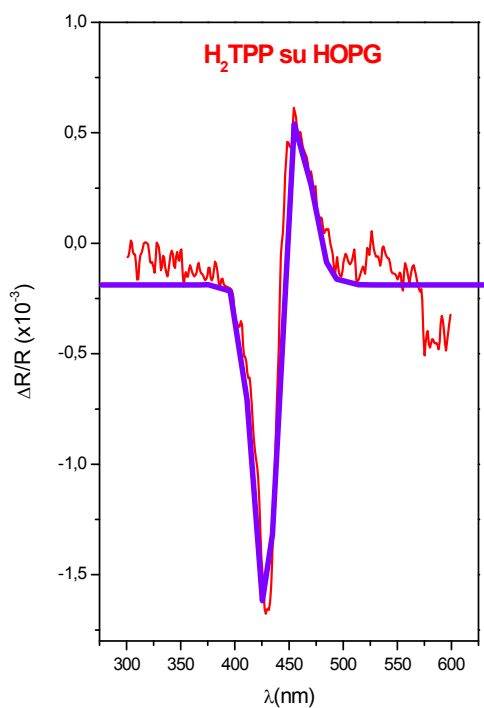


Figura 14 Il segnale rosso rappresenta il dato sperimentale della RAS, il dato in viola è il risultato della modellizzazione alla Kasha.

All'interno del singolo layer ordinato di porfirine le molecole interagiscono attraverso legami deboli, che dipendono dall'orientazione dei dipoli in monomeri primi vicini. Questa trattazione evidenzia che, oltre alle note proprietà di auto-assemblaggio caratteristiche delle molecole H₂TPP, anche i dipoli di tutte le molecole sarebbero orientati *in media* lungo le stesse direzioni. È una ipotesi verosimile e necessaria: si noti che le immagini STM riportate nella prima parte del capitolo 3, acquisite a temperatura ambiente, mostrano l'ordinamento delle molecole ma non la loro orientazione per la quale si dovrebbero risolvere i gruppi fenilici con misure STM a bassa temperatura. Il risultato finale è un sistema molecolare per il quale vale la rappresentazione alla Kasha, grazie alla quale si dimostra in che modo lungo due direzioni mutuamente ortogonali sia possibile avere proprietà elettroniche differenti, con la conseguente anisotropia ottica misurata con la RAS.

Bibliografia CAPITOLO 4

- [1] C.Goletti, R.Paolesse, E.Dalcanale, T.Berzina, C.Di Natale, G.Bussetti, P.Chiaradia, A.Froio, L.Cristofolini, M.Costa and A.D'Amico, *Langmuir* 18, 6881-6886 (2002).
- [2] C.Goletti, G.Bussetti, P.Chiaradia, R.Paolesse, C.Di Natale, E.Mazzone and A.D'Amico, *Phys. Stat. Sol. A* 188 n°4, 1339-1344 (2001).
- [3] C.Goletti, R.Paolesse, C.Di Natale, G.Bussetti, P.Chiaradia, A.Froio, L.Valli and A.D'Amico, *Surf. Sci.* 501, 31 (2001).
- [4] J.D.E.McIntyre and D.E.Aspnes, *Surf. Sci.* 6, 4370 (1971).
- [5] N.Arzate, B.S.Mendoza and R.A.Vasquez-Nava, *J. Phys. Cond. Matt.* 16, 4259 (2004).
- [6] B.S.Mendoza and R.A.Vasquez-Nava, *Phys. Rev. B* 72, 035411 (2005).
- [7] M.Kasha, *Rev. Mod. Phys.* 31 n°1, (1959). M.Kasha, *Radiat. Res.* 20, 55 (1963).
- [8] M.Kasha, H.R.Rawl and M.Ashraf El-Bayoumi, *Pure and applied Chemistry* 11, 371 (1965).
- [9] J.Frenkel, *Phys. Rev.* 37 n° 17, 1276 (1931).
- [10] A.S.Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Plenum, New York (1971). (A.S.Davydov, *Zhur. Eksptl. I Teoret. Fiz.* 18, 210 (1948). La versione in inglese dei lavori di Davydov è un contributo importantissimo di M.Kasha reperibile in 'Theory of Molecular Exiton' McGraw Hill, New York (1962)).
- [11] L.Fazi, Tesi di Laurea Triennale, 'Sul ruolo dell'interazione tra dipoli nel segnale di anisotropia ottica in strati sottili ordinati di molecole organiche', Università di Roma "Tor Vergata", anno accademico 2008/2009. È possibile ottenere una copia della tesi rivolgendosi al Prof. C.Goletti.
- [12] R.M.Azzam and N.M.Bashara, *Ellissometry and Polarised Light* (Amsterdam: Elsevier) (1977).

CONCLUSIONI

Il lavoro sperimentale che ha portato alla scrittura di questa tesi di dottorato è stato articolato su tre punti principali:

- 1) la scelta delle porfirine (e, in secondo luogo, di quale porfirina) per indagare il comportamento delle molecole organiche nella formazione di sistemi auto-assemblati a bassa dimensionalità;
- 2) la realizzazione di strati organici ultra-sottili in ultra-alto vuoto mediante deposizione controllate;
- 3) la misurazione, anche durante la deposizione, e infine l'analisi della anisotropia ottica del sistema organico.

In conclusione della tesi, vorrei individuare i risultati che ritengo più significativi -potrei definirli i "punti di arrivo"- ed evidenziare i progressi che sono stati raggiunti, analizzando separatamente e più in dettaglio ciascuno dei tre punti appena individuati.

PUNTO 1

Il progetto di lavoro è stato fin dall'inizio finalizzato alla comprensione dei processi di interazione che intervengono tra le molecole nella formazione di uno strato organico ultra-sottile (frazioni di nanometro) su una superficie inorganica. Il sistema scelto per la ricerca è stato individuato cercando un campione-prototipo che fosse rappresentativo e semplice nelle sue componenti (il substrato e le molecole), per individuare efficacemente nuovi dettagli utili dei processi di crescita ed evoluzione dei layer.

Come discusso nel primo capitolo, numerosi gruppi di lavoro in ambito chimico e fisico si occupano da tempo dell'ingegnerizzazione dei materiali organici, raggiungendo una stupefacente precisione di manipolazione a livello molecolare. Ciò comporta la

possibilità di modificare direttamente le molecole per definire le proprietà funzionali del sistema, progettato e realizzato per mirate applicazioni tecnologiche. Più recentemente, si è compresa l'importanza di controllare non solo le caratteristiche e le proprietà della singola unità molecolare, ma anche le proprietà dei sistemi di molecole aggregate in strutture complesse con forme e proprietà opto-elettroniche talvolta nuove e sorprendenti.

La scelta di utilizzare le porfirine è stata suggerita dalla loro importanza in molteplici processi naturali, trattandosi delle molecole su cui si basano in natura delicati e importanti processi biologici, e dalla cui struttura si sviluppano altre classi di molecole organiche.

In particolare abbiamo selezionato la porfirina H₂TPP, molecola a base libera di struttura quadrata, in un certo senso il "modello-base" per questa classe. Per la deposizione, abbiamo identificato come substrato la grafite HOPG, a sua volta di ben note proprietà, di facile preparazione, stabile e poco reattiva.

In definitiva, mi sono posta l'obiettivo che il processo di auto-aggregazione molecolare non fosse pesantemente condizionato né dalla struttura di superficie, né dalle specifiche interazioni associate ad una notevole complessità della molecola (sia nelle terminazioni esterne dell'anello, sia per la presenza di un atomo metallico al centro). Al contrario, ho voluto focalizzare l'attenzione su elementi semplici, per cogliere gli aspetti essenziali del processo, senza ovviamente impedire la possibilità di estendere successivamente lo studio a sistemi differenti e più complessi.

PUNTO 2

Volendo indagare il processo di auto-aggregazione delle porfirine, ho giudicato necessario realizzare campioni in assenza di contaminazioni, che permettano un buon controllo da un punto di vista strutturale e soprattutto che mostrino l'evoluzione delle interazioni all'interno del sistema molecolare sin dalle prime fasi di interazione tra le singole unità. Per questo motivo, sono stati realizzati strati ultra-sottili (spessore \leq 1ML, ossia inferiore al nanometro) in ambiente di ultra-alto vuoto (UHV).

Sebbene la crescita in ultra-alto vuoto non rappresenti una possibilità praticabile per la produzione di massa, è invece un importante strumento disponibile per la ricerca sulle proprietà di base dei materiali organici. Le camere di crescita da ultra-alto vuoto eliminano, infatti, le contaminazioni che possono intervenire durante la formazione del sistema, condizionando le caratteristiche dei campioni ottenuti in altre tecniche di deposizione (si pensi alla deposizione di singoli strati molecolari da soluzione, ove il solvente stesso può pesantemente intervenire nelle proprietà ottiche e strutturali,

come spiegato nel capitolo 1). Il lavoro compiuto per rendere funzionante e funzionale la camera di crescita per organici ha rappresentato un notevole impegno di tempo e risorse, ma si è rivelato determinante per ottenere campioni della necessaria qualità.

L'obiettivo raggiunto è stato quello di stabilire le condizioni ottimali per la realizzazione di un singolo strato ordinato di H₂TPP su HOPG.

PUNTO 3

I campioni realizzati nella camera UHV sono stati analizzati sin dalle prime fasi di crescita con la tecnica ottica di riflettanza anisotropa (RAS). Tale tecnica consente di studiare in tempo reale e *in situ* le proprietà ottiche del sistema molecolare presente sul substrato a seguito della deposizione delle porfirine.

Lo studio ottico è stato accompagnato da misure STM condotte sugli stessi sistemi. È significativo sottolineare che lo studio STM è stato realizzato dopo la deposizione, quindi al termine dei processi che determinano l'aggregazione nel sistema organico delle unità molecolari; la RAS, al contrario, ci ha consentito di avere informazioni durante la crescita. Ciò in linea di principio offre l'importante vantaggio di poter modificare la deposizione variando ad esempio i parametri di crescita.

Questa importante peculiarità della RAS era già nota prima dell'applicazione di questa spettroscopia allo studio di campioni organici in questa tesi. I contributi originalmente sviluppati in questo lavoro di tesi sono altri:

- i) in primo luogo, la sistematica analisi e la comparazione tra spettri RAS e immagini STM ha permesso di associare una ben determinata disposizione delle molecole su substrato (identificata con lo STM) ad una altrettanto specifica forma di riga dello spettro RAS, collegando la morfologia e le proprietà elettroniche dello strato molecolare. Grazie a questa corrispondenza, la RAS è ora una tecnica spettroscopica in grado di dare informazioni sulla morfologia dei sistemi;
- ii) l'altro importante risultato è nato da un attento approfondimento del significato di alcune particolari forme spettrali sperimentali: l'interpretazione semplice ma efficace (seppure a un livello in parte euristico) delle interazioni molecolari all'interno del singolo strato ordinato. Il modello sviluppato basandoci sulla teoria di Kasha delle interazioni tra dipoli molecolari ha consentito di legare l'interazione determinata dalla auto-aggregazione delle molecole alla forma di riga dello spettro RAS e, di conseguenza, alla morfologia del layer di porfirine.

Sebbene il risultato raggiunto sia relativo al particolare sistema in esame (H₂TPP su HOPG) l'interpretazione che ne deriva credo possa dimostrarsi di validità più generale,

applicabile a sistemi realizzati con componenti differenti da quelli analizzati in questa tesi.

Pubblicazioni e relazioni su invito

- "Pseudomorphic growth of organic semiconductor thin films driven by incommensurate epitaxy"

A. Sassella, M. Campione, L. Raimondo, A. Borghesi, G. Bussetti, S.Cirilli, A. Violante, C. Goletti, and P. Chiaradia

Appl. Phys. Lett. 94, 073307 (2009).

- "Reflectance anisotropy spectroscopy: A probe to explore organic epitaxial growth"

Bussetti, G. Cirilli, S. Violante, A. Chiostrri, V. Goletti, C. Chiaradia, P. Sassella, A. Campione, M. Raimondo, L. Braga, D. Borghesi, A.

Journal of Vacuum Science & Technology A, 27, 4,1029-1034 (2009).

- "Optical anisotropy readout in solid-state porphyrins for the detection of volatile compounds"

G. Bussetti, S. Cirilli, A. Violante, P. Chiaradia, C. Goletti, L.Tortora, R. Paolesse, E. Martinelli, A. D'Amico, C. Di Natale, G. Giancane, and L. Valli

Appl.Phys.Lett. 95, 091906 (2009).

- "Alteration of optical anisotropy by adsorption of volatile molecules on ordered metalloporphyrins layers"

G. Bussetti, D. D'Ercole, S. Cirilli, A. Violante, C. Goletti, P.Chiaradia, Luca Tortora, R. Paolesse, E. Martinelli, C. Di Natale, A.D'Amico, and L. Valli

J. Nanophoton. 3, 031945 (2009).

- "Recent results of optical detection of surface states"

G. Chiarotti, P. Chiaradia, C. Goletti, G. Bussetti, B. Bonanni and S. Cirilli. In "Highlights on Spectroscopies of Semiconductors and Nanostructures", edited by G. Guizzetti, L.C. Andreani, F. Marabelli and M. Petrini, SIF Bologna, vol. 94 pp.169-176 (2007).

- "Dispersion of surface bands and chain coupling at Si and Ge (111) surfaces"

G. Bussetti, C. Goletti, P. Chiaradia, M. Rolphing, M. G. Betti, F. Bussolotti, S. Cirilli, C. Mariani, A. Kanjilal,

Surface Science 602 (2008) 1423-1427.

-Relazione su invito:

XCIV CONGRESSO NAZIONALE- Società Italiana di Fisica, Genova 22-27 Settembre 2008.

