

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA "TOR VERGATA"

**LA SPETTROSCOPIA IN RIFLETTANZA ANISOTROPA (RAS)
APPLICATA ALLO STUDIO DI FILM ORGANICI SOTTILI ED
ULTRA-SOTTILI**

Tesi presentata da

Gianlorenzo Bussetti

al Dipartimento di Fisica per il conseguimento del titolo di

Dottore di Filosofia in Fisica
(XVII ciclo)

Roma, dicembre 2004

Supervisore:
prof. P. Chiaradia

Coordinatore di dottorato:
prof. P. Picozza

© (2004) by Gianlorenzo Bussetti

All rights reserved.

Ai miei nonni

Please, send me an e-mail (g.bussetti@libero.it) to have an English version.

SOMMARIO

PREFAZIONE.....	1
CAPITOLO I.....	7
§ 1: Cenni storici sullo sviluppo dell'elettronica organica.....	7
§ 2: Tecniche di deposizione.....	12
§ 2.1: Langmuir-Blodgett & Langmuir-Schaefer.....	12
§ 2.2: Organic Molecular Beam Epitaxy.....	23
§ 2.3: Tecniche Sperimentali per la caratterizzazione dei film organici.....	31
§ 2.4: Differential Reflectivity (SDR) & Reflectance Anisotropy (RAS)....	38
Bibliografia.....	54
CAPITOLO II.....	59
§ 1: Cenni storici sulla Spettroscopia in Riflettanza Anisotropa (RAS)....	59
§ 2: Apparato sperimentale.....	62
§ 2.1: Il nuovo apparato IR-RAS.....	64
§ 3: Confronto fra dati sperimentali ottenuti dalla RAS ed i calcoli teorici.	69
§ 4: Applicazione delle matrici di Jones alla RAS.....	72
§ 4.1: Configurazione con un solo polarizzatore.....	77
§ 4.2: Configurazione con due polarizzatori.....	83
Bibliografia & Siti internet utili.....	85
CAPITOLO III.....	87
§ 1: Introduzione.....	87

§ 2: La RAS applicata allo studio delle porfirine.....	90
§ 2.1: Studio della dipendenza dell'ordinamento delle molecole in funzione del substrato usato durante la deposizione.....	90
§ 2.2: Studio della risposta anisotropa in funzione del tipo di porfirina e della tecnica di deposizione utilizzata.....	102
§ 2.3: Quadro interpretativo dei dati RAS sulle porfirine.....	118
Bibliografia.....	134
CAPITOLO IV.....	135
§ 1: Introduzione.....	135
§ 1.1: Cenni sui concetti di base di crescita epitassiale di film organici sottili ed ultra-sottili.....	135
§ 1.2: L'apparato sperimentale SMART-RAS.....	138
§ 1.3: Campioni di oligotiofeni usati in questa ricerca: quatertiofene (4T) ed esatitofene (6T).....	140
§ 2: Prima applicazione della RAS per la caratterizzazione <i>in-situ</i> della crescita di film organici sottili ed ultra-sottili in camera OMBE.....	148
§ 3: Applicazione della RAS allo studio della deposizione di 4T su KAP in funzione dei parametri termodinamici della crescita: prima osservazione di una crescita epitassiale layer-by-layer di una eterogiunzione organico-organico.....	163
§ 4: Studio di una omogiunzione mediante spettroscopia RAS.....	178
Bibliografia.....	183

CAPITOLO V.....	185
§ 1: Conclusioni generali del lavoro.....	185
§ 2: Pubblicazioni personali relative a RAS film organici.....	189
§ 3: Pubblicazioni personali su argomenti differenti.....	192

RINGRAZIAMENTI

PREFAZIONE

La tesi di dottorato che presento è il risultato di un lungo lavoro sviluppatosi nell'arco di tre anni. L'obiettivo è dimostrare le potenzialità della tecnica in Riflettanza Anisotropa (RAS, Reflectance Anisotropy Spectroscopy), quando applicata allo studio delle proprietà elettroniche e morfologiche di film sottili o ultra-sottili di materiali organici, cresciuti con differenti tecniche di deposizione. I vantaggi di una caratterizzazione ottica dei film organici erano noti da tempo: in questa tesi mostrerò come la RAS sia stata estremamente utile nello studio di film depositati con tecniche Langmuir-Blodgett (LB), Langmuir-Scheffer e in camere a crescita epitassiale (OMBE), aprendo la reale possibilità di uno studio *in-situ* ed in tempo reale del campione durante la crescita.

Nella spettroscopia RAS una sonda di luce è polarizzata linearmente lungo due direzioni mutuamente ortogonali, variando tra le due ad una frequenza di 100kHz. Lo spot di luce, generalmente di alcuni millimetri quadrati, incide sul campione ed è riflesso indietro verso il rivelatore. La RAS misura la differenza di intensità di luce riflessa polarizzata linearmente lungo le due direzioni specificate, ed il segnale è legato all'anisotropia di riflettanza* del campione. Varie tecniche spettroscopiche, ottiche e no, sono state estensivamente applicate per indagare le proprietà e le possibili applicazioni dei composti organici. Una abbondante letteratura sia in campo teorico che sperimentale è a testimonianza dell'attualità e dell'interesse di questi studi. Cercherò nelle pagine seguenti di spiegare i motivi che hanno spinto la ricerca degli ultimi vent'anni ad approfondire gli studi nel campo dei materiali organici, ma vorrei fin dalla prefazione richiamare brevemente i punti fondamentali di due sottogruppi di ricerca in questo settore: gli studi su sensori organici (fin dalle prossime righe) e le ricerche sulla nuova tecnologia di dispositivi elettronici, basata su composti organici (subito a seguire).

I risultati ottenuti sono di notevole interesse.

Come si illustrerà nei prossimi capitoli (capp. III-IV), la RAS è in grado di monitorare cambiamenti strutturali microscopici del film, che possono avvenire quando lo spessore depositato viene via via aumentando; la stessa cinetica di adsorbimento e desorbimento del campione dal substrato è visibile dall'evoluzione del segnale RAS.

* si legga la nota a termine della prefazione.

Film organici si possono ottenere tramite varie tecniche di crescita, che differiscono tra loro principalmente per l'efficienza nel controllo dello spessore effettivo depositato e sulla purezza raggiunta nell'ambiente di crescita. Non sempre è richiesta un'elevata qualità ed i sensori organici, per gas tossici all'uomo, ne sono un buon esempio: la richiesta di buona efficienza a basso costo impone una crescita semplice del sensore, il particolare utilizzo poi che se ne vuole fare non richiede un controllo ferreo sulla possibile contaminazione esterna durante la deposizione degli strati organici, poiché il film stesso verrà usualmente esposto ad agenti aggressivi e dovrà essere rigenerabile dopo ogni contaminazione per eseguire nuove misure. Le tecniche Langmuir-Blodgett (LB) e Langmuir-Sheffer (LS) uniscono semplicità di esecuzione ad un buon controllo sullo spessore depositato e sono state perciò utilizzate spesso per studiare materiali idonei per sensori. Infatti, gli stessi film LB vengono direttamente esposti a differenti gas per studiarne la risposta ottica e/o elettronica (variazioni nelle strutture di assorbimento fino a variazioni colorimetriche, cambiamenti nella conduttività del materiale o nella risposta in frequenza).

Nonostante molteplici caratterizzazioni *in-situ* ed *ex-situ* dei film LB ed LS, sia con spettroscopie ottiche (spettrofotometro) che con microscopi a sonda (Scanning Tunneling Microscopy -STM- o Atomic Force Microscopy -AFM-) e promettenti risultati teorici, molte domande restano ancora senza risposta. Le interazioni fra queste macromolecole in ricoprimenti sotto ed al monolayer (ML), così come nuove interazioni che si possono accendere solo dopo alcune decine di strati molecolari depositati, sono ancora oggetto di attento studio. Inoltre è difficile controllare in tempo reale piccole variazioni morfologiche e/o opto-elettroniche che possono intervenire quando, ad esempio, il film viene esposto all'azione di gas contaminanti, mentre è arduo trovare modelli teorici per spiegare i meccanismi di interazione, data l'eccessiva complessità del sistema.

In questa tesi la RAS è stata applicata in modo nuovo ed originale allo studio di porfirine e metallo-porfirine, depositate con tecnica LB ed LS su diversi tipi di substrati (i campioni cresciuti in vuoto con l'OMBE saranno presentati fra breve, perché più inerenti a problematiche relative all'elettronica organica, che non a studi più prettamente legati ai sensori di gas tossici): l'idea era quella di caratterizzare da un lato l'evoluzione del segnale ottico in funzione del ricoprimento, e dall'altro di monitorare eventuali cambiamenti durante l'esposizione dei film LB ad alcuni vapori di solventi organici. La RAS ha

misurato per la prima volta piccole variazioni morfologiche che intervengono mano a mano che lo spessore del film aumenta e possibili nuove transizioni ottiche che si accendono a seguito di questi cambiamenti strutturali. La variazione del segnale di anisotropia in funzione dell'esposizione a vapori di analiti è stata studiata ed analizzata, per cercare così di capire in dettaglio i differenti meccanismi che intervengono durante l'interazione fra le molecole organiche del film e quelle del gas organico. Infine un modello interpretativo dell'andamento del segnale spettroscopico, in funzione di variazioni strutturali del film depositato, viene proposto all'attenzione del lettore. Lo studio è ancora lungi dall'essere concluso e nuove misure sono già in programma; nonostante ciò i risultati ottenuti sono organizzati e commentati nel capitolo III della presente tesi.

I composti organici sono al centro di una crescente attenzione anche per le recenti applicazioni nel campo dell'elettronica integrata. Alcuni dei risultati più significativi conseguiti sono le recenti commercializzazioni di monitor con dispositivi organici ad emissione di luce, l'uso di molecole organiche come interruttori in circuiti elettronici di nuova concezione; si ricorda anche l'enorme progresso ottenuto nella deposizione e caratterizzazione di transistor organici o nello sviluppo di nuove ed efficienti celle fotovoltaiche. In questi settori la necessità di controllare la deposizione del film strato a strato, al fine di ottenere le volute proprietà di trasporto dei portatori di carica, attraverso i vari layer, non permette più l'uso di semplici tecniche di deposizione. In ogni strato depositato devono essere controllate, *in-situ* ed in tempo reale, la morfologia del sistema, la presenza di eventuali difetti, le stesse condizioni di crescita e le proprietà elettroniche ed ottiche del semiconduttore organico; anzi l'obiettivo è proprio quello di poter intervenire durante la crescita per modificare le proprietà fisiche di alcuni materiali per poi poterli utilizzare in particolari dispositivi opto-elettronici.

La possibilità di usare tecniche da vuoto durante la deposizione di materiali organici ha permesso, a partire dalla metà degli anni '80, un salto di qualità nello studio di questi sistemi e sulla qualità dei film depositati. Le camere per crescita epitassiale – Organic Molecular Beam Epitaxy (OMBE)- permettono di raggiungere tutti questi obiettivi. Così come per la tecnica MBE anche le tecniche di caratterizzazione in vuoto sono state utilizzate estensivamente. A differenza dei semiconduttori inorganici, i materiali organici possono però essere danneggiati e/o contaminati se si utilizzano tecniche con sonda elettronica, come la Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED);

l'uso poi dello STM o dell'AFM non è sempre possibile durante la crescita del film, non permettendo così di studiare in tempo reale la cinetica di evoluzione. Solo una spettroscopia ottica, che possa fornire informazioni sia strutturali che elettroniche, può consentire l'uso dell'OMBE nelle sue massime potenzialità e permettere di osservare l'evoluzione della crescita del film organico direttamente *in-situ*. In questo modo non c'è più necessità di una estrazione del campione dalla camera di crescita, con conseguenti contaminazioni da parte dell'atmosfera.

Per la prima volta la RAS è stata applicata per studiare *in situ* ed in tempo reale la crescita di film sottili di oligotiofeni su substrati organici in camera OMBE. Si è osservata la cinetica di crescita del film durante tutta la fase di deposizione, così come è stato evidenziato un interessante fenomeno di desorbimento del campione dal substrato, anche a bassa temperatura (123K). Una attenta analisi delle condizioni termodinamiche di crescita è stata effettuata variando la temperatura del substrato ed il tasso di materiale organico sublimato di volta in volta. In questo modo abbiamo osservato la prima crescita epitassiale di una interfaccia organico-organico. Recentissimi studi sulla crescita epitassiale di omogiunzioni su monocristalli organici saranno a loro volta illustrate nel capitolo IV.

Per raggiungere questi importanti risultati è stata preziosa e fruttuosa la collaborazione con il gruppo di crescita OMBE dell'università di Milano-Bicocca, diretto dal prof. A. Borghesi. Il gruppo di Roma diretto dal prof. P. Chiaradia, dal canto suo, ha lunga tradizione nello studio delle proprietà ottiche delle superfici di semiconduttori inorganici. Tecniche in uso nel laboratorio di Roma sono il Kelvin-Probe, la Riflettività Differenziale di Superficie (SDR) e la RAS ma per portare a termine questo studio sono stati allestiti due nuovi prototipi di apparati RAS: il primo è una originale estensione della tecnica convenzionale per esplorare il vicino infrarosso. Il range complessivo si estende ora da 0.3eV fino a 6eV. Il secondo è un nuovo compatto apparato RAS in "fibra ottica" che permette un facile utilizzo della tecnica in condizioni estreme, quando le camere di crescita hanno spazi utili estremamente ridotti. E' nostra intenzione, però, preparare anche un multicanale ottico, per misure tipo SDR, per monitorare il segnale complessivo di riflettanza sui campioni cresciuti a Milano, senza limitarci alla sola risposta di anisotropia.

L'importanza dello studio dei composti organici, di cui ho dato qui un breve cenno, sarà trattata più ampiamente nel capitolo I della tesi. Sempre nello

stesso capitolo illustrerò le caratteristiche principali della crescita LB, LS ed il funzionamento della camera OMBE.

Il capitolo II è dedicato alla tecnica RAS; in particolare viene trattato, mediante formalismo con matrici di Jones, il delicato problema di misure RAS con grandi segnali di anisotropia (sopra il 20%), come sovente si osserva su campioni organici. Dimostreremo definitivamente come il segnale RAS sia sempre riconducibile alle proprietà microscopiche del layer sia in presenza di piccoli segnali di anisotropia così come per grandi anisotropie maggiori del 20%.

Come si è precedentemente detto, nel capitolo III saranno esposti i risultati dell'applicazione della spettroscopia in riflettanza anisotropa su sistemi depositati con tecniche LB ed LS, mentre la caratterizzazione RAS *in-situ* di film ultra-sottili, cresciuti in camera OMBE, sarà illustrata nel capitolo IV.

Le conclusioni sull'intero lavoro svolto saranno sintetizzate nel capitolo V.

Nota alla lettura del testo

Molto spesso ricorreranno nella lettura della presente tesi termini quali riflettanza e riflettività. Questi sono da alcuni usati quasi come sinonimi, altri li definiscono in modo differente a seconda che sia necessario o meno indicare aspetti differenti nel processo di riflessione della luce da un'interfaccia. Molto spesso la riflettività viene definita come semplice coefficiente di Fresnel (CdF) per la riflessione, mentre altre volte come il suo modulo quadro.

In questa tesi adotteremo una definizione dei termini riflettività e riflettanza in accordo con le definizioni usate in alcuni testi importanti nell'ambito dell'ottica classica e moderna[†].

Il *coefficiente di Fresnel* per la riflessione o *coefficiente di riflessione* è indicato con il simbolo: r .

Il *coefficiente di Fresnel* per la trasmissione o *coefficiente di trasmissione* è indicato con il simbolo: t .

Restringiamoci ora al caso della riflessione: le desinenze che useremo per alcuni termini possono essere usate anche nel caso della trasmissione (es.: *riflettività-trasmittività*).

Per *riflettività* indichiamo il modulo quadro del CdF.

La riflettività è una proprietà di un dato materiale.

La *riflettanza* è legata all'energia riflessa da un campione ed è perciò legata al modulo quadro del CdF[‡]. Indichiamo con R la riflettanza.

R è perciò una proprietà di un dato oggetto ed è corretto usare R quando si commentano misure di intensità di luce riflessa da un dato campione.

Tuttavia userò il termine riflettività quando intendo analizzare alcuni aspetti non legati ad una particolare misura, ma propri di un certo materiale o della tecnica sperimentale in esame (misure di riflettività).

[†] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*. Pergamon Press, 6 th edition, 1993
F. A. Jenkins and H. E. White, *Fundamentals of Optics*, 4E, McGraw-Hill, 1976
Yurgen R. Mayer-Arendt, *Introduzione all'ottica classica e moderna*, Zanichelli

[‡] l'anisotropia del segnale di riflettanza, lungo due direzioni mutuamente perpendicolari (quali quelle definite dalla RAS), non è più legata così semplicemente al CdF (vedi capitolo II).

CAPITOLO I

1. Cenni storici sullo sviluppo dell'elettronica organica.

Molti seminari ed interi congressi affrontano il delicato problema della ricerca teorica ed applicata in quella che possiamo definire fisica della complessità. L'interesse nel gettare finalmente uno sguardo sul mondo biologico, utilizzando gli strumenti delle scienze esatte, è ben esemplificato dalla vastità di pubblicazioni scientifiche su riviste e libri di testo, a cui si può accedere anche semplicemente da Web [Reff.1÷5].

L'obiettivo vero è però estremamente ambizioso: gettare le basi per una tecnologia di nuova concezione che soppianti l'era del silicio con dispositivi elettronici fabbricati interamente con materiali organici: dalla resistenza al diodo, dal transistor fino allo stesso circuito elettrico [Ref.6]. I composti organici presentano alcuni importanti vantaggi [Ref.7]: ad esempio economici, con l'uso di materiali a costi molto ridotti; o tecnici, con la possibilità di pensare a circuiti organici di facile rigenerazione quando danneggiati. Per passare dagli studi teorici alla possibile realizzazione di questi nuovi dispositivi, si deve cercare di funzionalizzare e caratterizzare i materiali organici di modo tale che alcuni ad esempio mostrino anche proprietà di tipo metallico. E' necessario un attento controllo delle proprietà fisiche dei singoli dispositivi, come peraltro già avviene per l'elettronica inorganica, se vogliamo ottenere le volute curve tensione-corrente, che caratterizzano le proprietà di un dato dispositivo elettronico.

Benché i polimeri siano stati studiati ed utilizzati nella ricerca per molti decenni, polimeri con proprietà intrinseche di semiconduttori o metalli sono di studio recente [Ref.8]. Il lavoro del 1977 sull'alta conducibilità del poliacetilene [Ref.9], quando drogato, aprì un nuovo orizzonte di ricerca per fisici e chimici, e per tutta la tecnologia in generale. Gli studi che immediatamente seguirono chiarirono meglio come tutta l'elettronica dei polimeri (e di tutti i materiali organici) si basi principalmente sulla presenza di orbitali π , che permettono di avere un "network" di molecole π -coniugate, capace di aumentare l'interazione (e la possibilità di formare legami) del materiale organico verso altre molecole e di modificare le sue proprietà opto-elettroniche a seguito della stessa interazione [Ref.8]. Le interazioni π infatti ammettono energie di gap per il solido organico relativamente piccole quindi, modificando le caratteristiche dei singoli componenti durante la crescita del cristallo molecolare, è possibile ottenere peculiari caratteristiche metalliche o semiconduttrici [Ref.8].

Nel 1981 nei laboratori della Bell Research Center fu realizzata la prima eterogiunzione organico-inorganico [Ref.10]. Anche se questi studi pionieristici non avevano l'obiettivo di provare la reale possibilità di fabbricare un dispositivo elettronico di natura organica, ma solo di capire il funzionamento di semplici semiconduttori organici, si dimostrò che tutti gli elementi utili per pensare concretamente ad una elettronica di nuova concezione erano pronti per essere implementati su matrici di circuiti stampati.

Inizialmente i semiconduttori molecolari organici (SMO) presentavano una fastidiosa instabilità all'atmosfera e la loro stessa fabbricazione era lontana da una facile realizzazione. Il lavoro dei successivi vent'anni permise di raggiungere risultati impensabili riguardo caratterizzazione e sintesi di polimeri metallici e semiconduttori e gli stessi test di resistenza e stabilità, basati sull'esposizione dei SMO a vapori saturi di solventi organici ed inorganici, fornirono risultato positivo [Ref.8]. Il salto di qualità fu possibile grazie alle nuove tecniche di crescita che permettono infatti un elevato controllo della qualità dell'atmosfera della camera di crescita e la possibilità di modificare le condizioni termodinamiche della deposizione, con sensibilità estrema.

A metà degli anni '80 l'introduzione di tecniche di ultra alto vuoto (UHV, cui ci si riferisce anche con il termine di "vuoto ultra spinto") anche nel campo degli organici, ha permesso di raggiungere gli obiettivi voluti aprendo la strada alla realizzazione di film spessi, sottili o ultra-sottili di una qualità tale che mai si era potuta sperare di ottenere con altre tecniche di deposizione in aria o sotto gas controllati. Prima del controllo in UHV, la tecnica Langmuir-Blodgett era di gran lunga la più utilizzata per ottenere un controllo al monolayer (ML) (ora la crescita è seguita al centesimo di ML o meglio) e, più recentemente, sono state utilizzate anche tecniche di deposizione tipo self-assembling in soluzione [Ref.10].

Le tecniche UHV hanno permesso l'uso di spettroscopie più potenti quali la Reflectance High Energy Electron Diffraction (RHEED), lo Scanning Tunneling Microscopy (STM) o lo Atomic Force Microscopy (AFM) (in particolare, le misure con microscopio a scansione non possono però essere eseguite in tempo reale -vedi sotto- durante la crescita del film organico), e conseguentemente è stato possibile una caratterizzazione molto più fine dei layer cresciuti, con un controllo maggiore sulla qualità e sulle proprietà fisiche dei campioni.

Nonostante questi interessanti sviluppi, restano ancora aperte profonde questioni riguardo alla fisica di base dei solidi molecolari [Ref.8]. Il primo obiettivo è la comprensione profonda del meccanismo di conducibilità elettrica di questi materiali, specialmente nei polimeri drogati. Negli ultimi dieci anni poi

un crescente interesse verso i semiconduttori organici e le loro proprietà ottiche ha concentrato l'attenzione di molti gruppi di ricerca nel mondo. Interessanti pubblicazioni su dispositivi ad emissione di luce fabbricati con sistemi molecolari si trovano a partire dagli anni '60 e successivi sviluppi dalla metà degli anni '80 ma, solo a partire dagli anni '90, lo studio delle proprietà ottiche di composti polimerici ha stimolato sempre più questo settore di ricerca [Ref.8 e citazioni a fine dell'introduzione]. Le principali categorie di composti organici usati in questi studi sono riportati rispettivamente in Fig.1, per quelli con caratteristiche metalliche quando drogati, ed in Fig.2, per quelli con proprietà semiconduttrici. Il carattere uni-dimensionale della struttura elettronica di alcuni di questi composti si ripercuote in interessanti proprietà di confinamento di carica, in forti correlazioni coulombiane, nella presenza di stati eccitonici con grande energia di legame, in interazioni elettrone-fonone, in stati polaronici come conseguenza della forte polarizzabilità del sistema, in effetti esotici come la distorsione di Peierls ed in tutta una serie di proprietà che nascono da forti confinamenti quantistici, una volta solo casi limite per calcoli teorici, ora sistemi realizzabili e controllabili addirittura per composti organici. La coniugazione delle molecole su scala nanometrica gioca infine un ruolo importante nell'influenza che esercita sulle proprietà elettroniche dei composti organici organizzati nei film.

Contemporaneamente a questo impressionante sviluppo dell'elettronica organica, lo studio di sensori a basso costo per l'analisi di atmosfere, in ambienti nocivi all'uomo, progrediva parallelamente. Ad un interesse applicativo si affianca anche uno studio della chimica e della fisica alla base dello stesso apparato olfattivo. Come ha sottolineato K.C. Persaud*, padre dei primi studi in questo settore e primo ricercatore ad aver usato il termine "naso elettronico" [Ref.11], l'obiettivo che si vuole raggiungere è quello di separare i differenti odori presenti in natura nei loro possibili costituenti base: un poco come accade per la luce bianca ed i colori. Se ciò fosse realizzato, si potrebbe pensare di funzionalizzare i sensori al solo rivelamento dei diversi costituenti base, diminuendo il loro numero e contemporaneamente aumentando la sensibilità del "naso elettronico". Lo stesso Persaud ha però indicato le difficoltà di questa ricerca: gli odori non sembra possano al momento essere divisi in odori-base, adombrando la possibilità che la ricchezza emotiva, che l'apparato olfattivo racchiude, nasconde ancora molti misteri.

* durante lo svolgimento del XC congresso della Società Italiana di Fisica (SIF) – settembre 2004

La storia della sensoristica contemporanea nasce nel 1956, quando un elettrodo Clark [Ref.12] fu applicato per la ricerca biomedica. A distanza di pochi anni (1959) l'idea di usare un quarzo oscillante, come trasduttore da un segnale di variazione di massa ad uno elettrico, rivoluzionò completamente il mondo dei sensori [Ref.13]: si pensi che ancora oggi molti nasi elettronici sfruttano questa idea per ottenere una elevata sensibilità ai gas cui vengono esposti [Ref.14].

Nel 1962 un elettrodo, che sfruttava le proprietà selettive di un enzima, apriva la ricerca dei sensori anche al mondo dei composti organici la cui funzionalizzazione è di gran lunga più semplice: si pensi al solo fatto che in natura già esistono macromolecole con proprietà di coordinazione per legarsi selettivamente solo ad alcuni gas e poi rigenerarsi in processi come la respirazione umana [Ref.15].

Gli anni '70 ed '80 sono stati ricchi di innovazioni e progressi nel campo dei sensori e dell'elettronica. Solo per menzionare i contributi principali ricordiamo per gli anni '70 la fabbricazione del primo FET ad enzimi per uso biosensoristico (1975), mentre nel 1984 fu sviluppato il primo sensore ottico ad onde evanescenti.

Dai primi anni '90 fino ai giorni nostri i sensori di natura organica, usati singolarmente o in dispositivi come nasi elettronici, hanno concentrato lo sforzo di molti centri di ricerca. Valga come esempio l'interessante studio di Persaud [Ref.16] sull'adsorbimento di molecole su speciali film organici: anche in questo caso la variazione di massa e lo shift nella risposta in frequenza caratteristica del substrato permettono l'analisi di speciali atmosfere con matrici di sensori organici. A partire da questi studi si è osservato che, a differenza dei dispositivi elettronici che richiedono tecniche più sofisticate come l'OMBE, pellicole organiche funzionalizzate per lavorare correttamente come sensori possono essere ottenute con tecniche di deposizione molto più semplici. Tecniche quali spin-coating, self-assembling in soluzione, Langmuir-Blodgett o Langmuir-Sheffer hanno dimostrato da tempo le loro potenzialità.

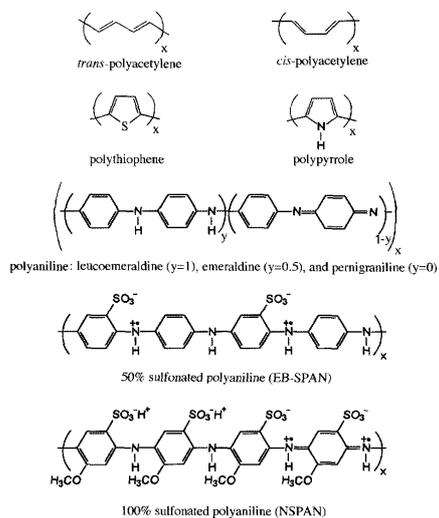


Fig.1: struttura schematica di alcuni polimeri e loro derivati usati nell'elettronica organica [Ref.8].

Questi composti, quando drogati, mostrano proprietà di conduzione elettrica con una conduttività che dipende dal tipo di drogaggio e dai processi di crescita.

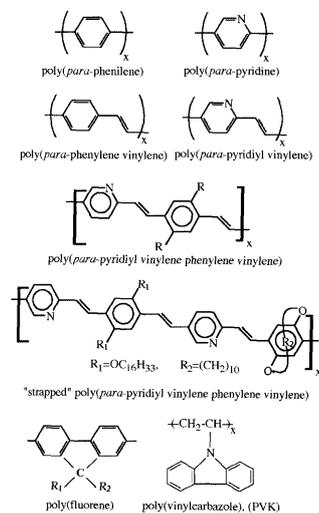


Fig.2: struttura schematica di alcuni selezionati polimeri semiconduttori [Ref.8].

2. Tecniche di deposizione

2.1. LANGMUIR-BLODGETT (LB) & LANGMUIR-SCHAEFER (LS)

La tecnica di deposizione Langmuir-Blodgett (LB) permette di ottenere deposizioni di film di materiali organici con un buon controllo sul numero di ML depositati. Per ciò che riguarda la definizione di ML, conviene attenersi alla caratterizzazione chimica: 1ML corrisponde ad uno spessore di materiale organico, formato esclusivamente da una singola fila di molecole, senza nessun riferimento al reticolo del substrato su cui viene deposto il campione. Non è possibile eseguire deposizioni di materiale organico a spessori inferiori al ML. L'atmosfera dell'ambiente in cui la crescita viene eseguita è attentamente controllata: le deposizioni dei film avvengono in camere depolverizzate di classe almeno 1000 per diminuire la probabilità di contaminazioni del layer organico da parte di impurezze presenti nell'aria.



Fig.3: tecnico al lavoro durante una deposizione Lagmuir-Blodgett.

Si osservi come la vasca di deposizione sia ulteriormente protetta dall'ambiente esterno tramite barriere di plexiglass. Sulla sinistra una bilancia di Wilhelmy (vedi testo) con la quale si misura la tensione superficiale durante la deposizione del composto sul substrato.

L'idea su cui si basa la tecnica risale ad una intuizione di lord Rayleigh [Ref.17]: una pellicola di olio depositata sull'acqua ha uno spessore di 1ML. Langmuir, in seguito, dimostrò che gli acidi grassi possono essere ordinati sulla superficie di un liquido, tanto da formare uno strato molecolare uniforme, e che è possibile modificare la loro mutua interazione semplicemente variando lo

spazio a disposizione delle singole molecole. Quest'ultime infatti, se depositate sulla superficie di un solvente[†] senza ulteriori costrizioni, sfruttano tutto lo spazio a loro disposizione cercando di minimizzare le interazioni con altre molecole; se invece le addensiamo possiamo indurre una sorta di transizione di fase da un sistema "gassoso" ad uno con molecole interagenti (liquido), quando la distanza a primi vicini diminuisce sotto un valore critico, caratteristico del composto in esame.

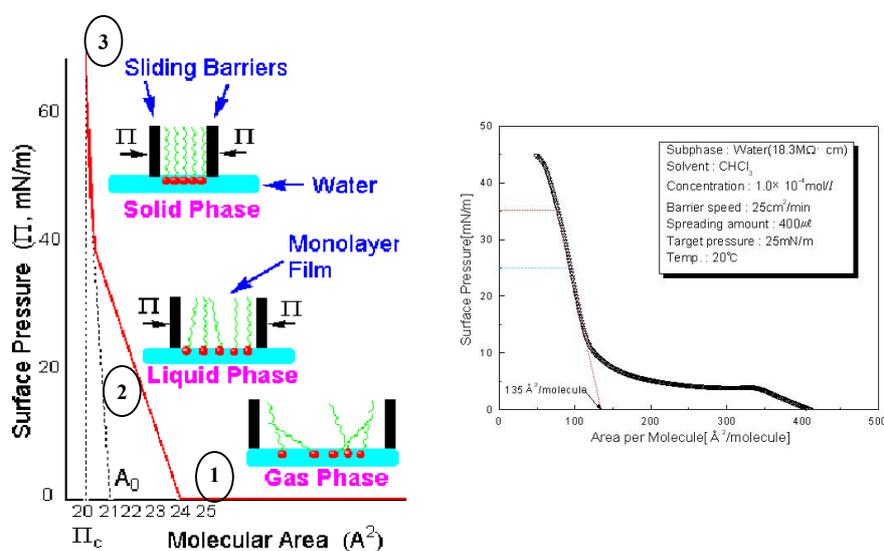


Fig.4: (sinistra) andamento teorico della tensione superficiale in funzione dell'area per molecola.

Sono ben distinte le tre fasi del composto in soluzione al variare delle barriere. Il composto usato è una ideale catena polimerica con testa idrofila e coda idrofobica. I valori numerici sono indicativi di parametri tipici per deposizioni LB [Ref.18].

(destra) isoterma sperimentale di una Zn-porfirina [Ref.19] riportata in Fig.8.

Nel riquadro a destra sono riportati tipici parametri utili per la caratterizzazione del film depositato. Variazioni in questi parametri comportano variazioni nell'andamento dell'isoterma stessa e nei valori di pressione per cui si assiste alla transizione da una fase alla successiva.

[†] da ciò risulta anche il limite delle tecniche di deposizione tipo Langmuir: solo alcuni materiali organici possono essere cresciuti con le tecniche sopra descritte. E' infatti necessario, per ordinare correttamente le molecole sulla superficie del solvente (generalmente acqua), che i composti scelti presentino specifiche caratteristiche (ad esempio, nel caso di solvente acquoso, teste idrofile e code idrofobiche -vedi anche Fig.4-)

Per ottenere questo risultato, il campione viene posto in soluzione in una vasca di circa 0.5 m^2 , con bordi semovibili: in particolare su di un lato della vasca, una barriera in teflon può addensare la pellicola di materiale organico in superficie, scorrendo su opportune guide. La pressione superficiale che la barriera può esercitare sul campione è controllata con una speciale bilancia, detta di Wilhelmy, che controlla il movimento della barriera istante dopo istante con un dispositivo a feedback, per raggiungere e mantenere la pressione desiderata. Dato un certo composto organico, ad ogni valore di pressione corrisponde uno ed un solo rapporto di area per molecola in condizioni standard ($P=1\text{atm}$ e temperatura costante, generalmente ambiente) e quindi una tensione superficiale Π . In questo modo è possibile seguire l'effetto dell'addensamento del campione su speciali isoterme -tensione superficiale (mN/m) versus area per molecola (nm^2)-, che vengono fornite per caratterizzare la deposizione stessa.

Seguendo la variazione lungo un'isoterma di deposizione (Fig.4-sinistra) si distinguono tre regioni principali (1-2-3). La prima (1) mostra un andamento pressoché costante: questo indica chiaramente come la fase "gassosa" sia estremamente poco sensibile a variazioni e costrizioni da parte della barriera, visto che la tensione superficiale -misurata dalla bilancia di Wilhelmy- non subisce importanti cambiamenti. Segue poi una fase di variazione lineare (2) in cui, ad ogni variazione della pressione, c'è una diminuzione dell'area a disposizione per molecola. Possiamo immaginare tutte le molecole disposte sulla superficie del solvente a formare un singolo layer, fra una molecola e l'adiacente una molla di compressione mantiene la distanza fra primi vicini: in questo semplice modello teniamo conto delle interazioni fra le molecole ed imponiamo che non si creino legami chimici, legami che sperimentalmente non si osservano e che renderebbero irrealizzabile una deposizione LB. Con il semplice modello che abbiamo proposto, l'andamento lineare dell'isoterma è semplice da spiegare, rappresenterebbe infatti una misura macroscopica della resistenza opposta dalle molecole all'addensamento provocato dalla barriera. L'andamento però è solo approssimativamente lineare, perché sono visibili di tanto in tanto piccoli cambiamenti nella pendenza della curva, ma le variazioni restano comunque di piccola entità. Tipici range di variazione sono compresi fra 10 e 40 mN/m per la tensione superficiale, cui corrispondono variazioni dell'area per molecola anche di un fattore 4, passando da valori tipici di 2 nm^2 a 0.5 nm^2 .

Andamenti lineari successivi (3), ma con cambiamento della pendenza della curva, sono conseguenza di variazioni nell'organizzazione delle molecole, durante la fase liquida e prima solida, e differenti interazioni con il solvente

della vasca. Per maggiori dettagli rimandiamo all'utile Ref.18, di cui segnaliamo l'immagine che riportiamo in Fig.5.

Dopo questa fase lineare lo spazio per singola molecola si riduce sensibilmente e lo spessore del film può perdere la natura bidimensionale per dar origine a sovrapposizioni di molecole l'una sull'altra e a piccoli aggregati, effetto che vogliamo rigorosamente evitare, se vogliamo restare nei parametri dettati da Langmuir. Quest'ultima fase prende il nome di collassamento della pellicola. Gli andamenti specifici possono però essere di gran lunga più complessi rispetto alla variazione teorica descritta e ciò dipende anche dal tipo di materiale usato durante la deposizione.

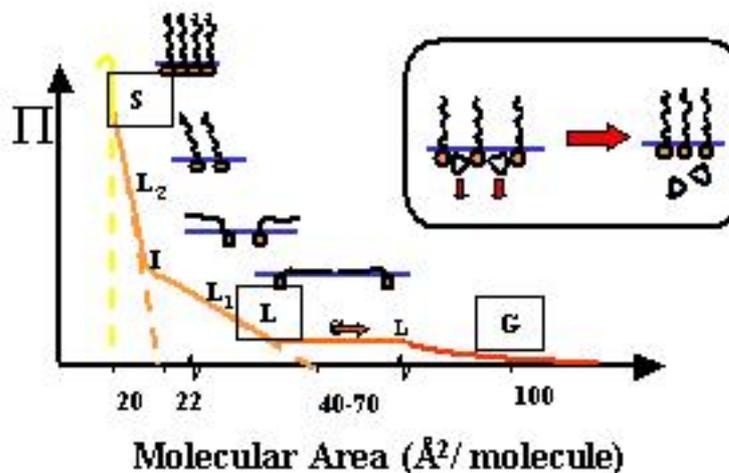


Fig.5: tipica isoterma (tensione Π vs area per molecola) di una deposizione tipo Langmuir [Ref.18].

Si osservi come la fase liquida (L) presenti due andamenti lineari (L_1 ed L_2) con differente pendenza. Accanto a queste differenti variazioni della tensione di superficie (Π) vs area per molecola sono riportati i possibili ordinamenti ed orientamenti delle molecole durante l'azione della barriera di teflon.

Anche il solvente e la tensione di vapore giocano un ruolo importante per la cristallizzazione delle molecole. La deposizione LB permette di ottenere film ordinati su lungo range ma, se la cristallizzazione è troppo veloce (ultrafast-LB), il film appare localmente spugnoso se analizzato *ex-situ* con un microscopio AFM [Ref.20].

Il problema finale è trasferire il campione su di un substrato rigido, precedentemente trattato, in modo che si possano accendere interazioni tipo Van

der Waals fra composto e substrato; la successiva essiccazione permetterà al solvente residuo di essere eliminato e di raggiungere così la condensazione finale. Blodgett riuscì ad ottenere questo risultato facendo lentamente passare il substrato attraverso l'interfaccia aria/liquido. A seconda di come avviene questo passaggio si possono distinguere diversi tipi di deposizione: deposizione tipo Y, quando il passaggio avviene attraverso l'interfaccia aria-liquido e vice-versa; deposizione tipo Z, si ammette solo il passaggio aria-liquido; deposizione tipo X, deposizione opposta a quella Z. I risultati sperimentali, che abbiamo ottenuto applicando la Spettroscopia in Riflettanza Anisotropa (RAS) su alcuni campioni LB, sono relativi solo a deposizioni tipo Y e li descriveremo in dettaglio nel capitolo III.

In una deposizione tipo Y, ad ogni passaggio del substrato attraverso l'interfaccia, seguendo l'ipotesi di Langmuir, depositiamo 2ML alla volta (Fig.6-7) [Ref.21].

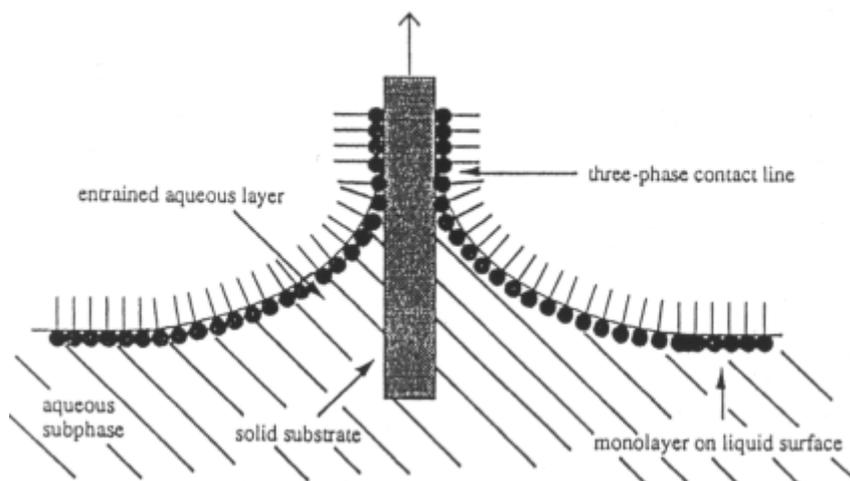


Fig.6: passaggio di un substrato attraverso una interfaccia liquido/aria, secondo l'idea di Blodgett.

Nell'immagine si possono osservare le molecole organiche ordinate dalla tensione superficiale esercitata dalla barriera di teflon: le teste idrofile sono immerse nel solvente mentre le strutture idrofobiche sono allineate fuori del solvente ed ordinate dall'ingombro sterico proprio del campione organico usato. Si noti che, secondo l'ipotesi di Langmuir, sulla superficie del solvente è presente un solo ML di composto.

E' indicata anche la direzione di moto del substrato, il suo valore viene riportato e monitorato durante la deposizione in quanto parametro critico per la deposizione LB. Si osservi infine come l'impaccamento delle molecole è assunto pressoché uguale sia nel solvente che una volta posto sul substrato.

Come abbiamo detto le interazioni molecola-molecola e molecola-substrato sono di tipo Van der Waals, non possiamo perciò esaminare questi campioni in UHV (in modo da utilizzare sonde elettroniche per un'eventuale caratterizzazione), perché per raggiungere il vuoto finale è necessario scaldare tutta la camera a temperature tipiche di 150°C, valore sufficientemente alto per creare danni irreversibili al campione organico. Si potrebbe allora pensare di introdurlo in camera UHV solo dopo aver raggiunto il vuoto finale. In questo caso però il campione non desorbirebbe eventuali impurezze adsorbite in aria: queste possono essere allora rilasciate violentemente in camera da vuoto durante lo studio con sonde elettroniche del campione (sputtering) con ovvie conseguenze sulla misura stessa di caratterizzazione.

Quando il campione è sul substrato, cessa la pressione ad opera della barriera di teflon. Attente estrapolazioni lineari dall'isoterma caratteristica [Fig.5], fino ad intercettare l'asse delle ascisse (pressione della barriera nulla), permettono di avere un'idea dell'area per molecola anche quando il campione è oramai depositato. In questo lavoro di estrapolazione è necessario tenere ben presenti le variazioni dall'andamento lineare dell'isoterma, cui abbiamo accennato prima: solo da queste piccole differenze è possibile ottenere valori di area per molecola significativamente diversi, per campioni depositati a differenti pressioni superficiali.

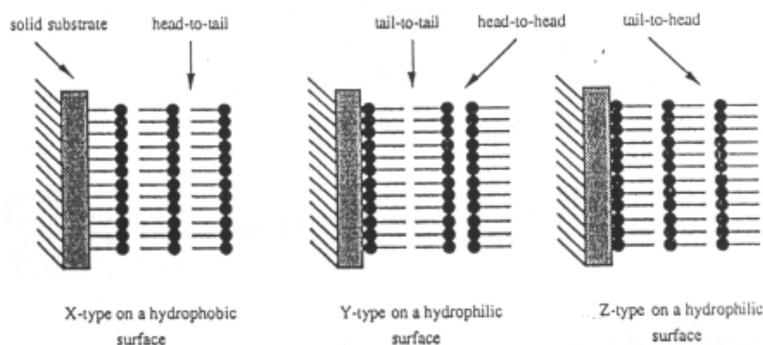


Fig7: organizzazione sul substrato del campione organico.

A seconda del diverso tipo di deposizione LB (X, Y o Z) che viene effettuato, il film organico può mostrare la testa idrofila (deposizione X) o la coda idrofobica (deposizione Z). E' utile tener presente queste differenze se, in particolare, il film deve essere successivamente usato come base per la crescita di altre strutture organiche o per l'interazione con gas. Si osservi anche che l'assemblaggio degli strati profondi può cambiare a seguito di un certo tipo di crescita invece che un altro: la deposizione Y mette a diretto contatto le code di uno strato sepolto con le code del nuovo layer depositato.

Una interessante applicazione delle deposizioni LB, che apre la possibilità di studiare i meccanismi alla base del funzionamento delle membrane cellulari, avviene usando polimeri 1-dimensionali, aventi testa idrofila e coda idrofobica, come quelli descritti nella Fig.7 [Ref.22]. Durante la fase “gassosa” le code idrofobiche si posizioneranno nei modi più diversi, mentre la testa idrofila resta immersa nel solvente acquoso. Quando però la pressione aumenta, le molecole iniziano a risentire della loro mutua interazione e le code idrofobiche cercheranno di minimizzare il più possibile lo spazio a loro disposizione. L’ingombro sterico imporrà alle code di posizionarsi solo perpendicolarmente alla superficie del solvente, creando una sorta di membrana. In realtà la membrana cellulare è formata da un doppio strato di code idrofobiche ma la pellicola creata è già sufficientemente complessa per spiegare alcuni fenomeni che avvengono a livello cellulare.

I film Langmuir-Schaefer (LS) si preparano con procedimenti analoghi a quelli LB, a differenza di quest’ultimi però il substrato viene adagiato parallelamente al pelo libero dell’acqua, senza immergerlo attraverso l’interfaccia aria/solvente. I film LS non risentono quindi di eventuali forze aggiuntive prodotte della tensione superficiale del solvente nel momento in cui il substrato attraversa l’interfaccia aria/liquido, forze che possono in linea di principio interferire con una buona deposizione del film organico.

Campioni LB & LS usati in questa ricerca.

Le misure eseguite con la RAS su diversi campioni LB ed LS hanno principalmente riguardato molecole di porfirine e metallo-porfirine [Fig.8].

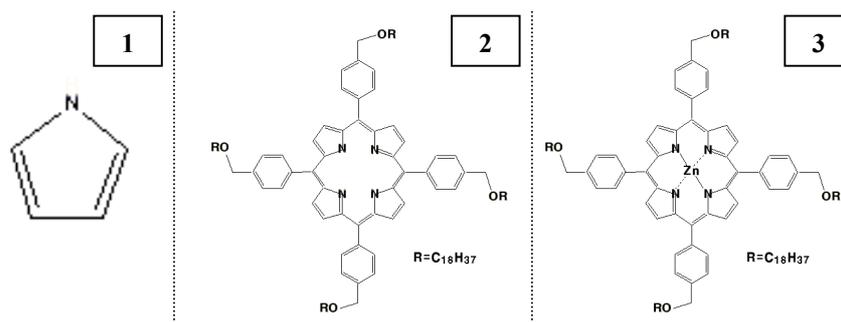


Fig.8: anello pirrolico (1), porfirina (2), Zn-porfirina (metallo porfirina) (3) [Ref.19].

(1) anello pirrolico: costituente base delle porfirine.

(2) porfirina (macrocielo pirrolico).

(3) metallo(Zn)-porfirina. Altri metalli possono sostituire lo zinco come il cobalto, rame, etc. I metalli sono sempre presenti al centro del macrocielo, mentre ai bordi della porfirina si osservano alcuni gruppi radicali (R) che caratterizzano ulteriormente sia la porfirina che la metallo-porfirina.

Una scelta così particolare è stata dettata dall'importanza che queste molecole ricoprono nell'ambito della tecnologia e dello sviluppo dei moderni sensori organici. In particolare lo studio delle variazioni nella risposta ottica, durante l'esposizione ai gas, potrebbe servire per un prototipo di sensore a trasduzione ottica. Lo studio che ho svolto intende estrarre informazioni morfologiche sul film depositato, semplicemente seguendo l'evoluzione del segnale RAS in funzione dello spessore cresciuto o dell'esposizione a vapori saturi di solventi organici.

Le porfirine sono composti organici eterociclici a struttura complessa, costruiti da 4 nuclei pirrolici (vedi Fig.8) [Ref.87], studiate da lungo tempo per l'importanza del ruolo che svolgono nei sistemi biologici [Ref.23]. Una delle caratteristiche principali delle porfirine è la presenza di un elevato numero di legami π . Quest'ultimi permettono di ottenere quello che, nell'introduzione al presente capitolo, abbiamo definito sistema π coniugato. Macrocieli π coniugati

aumentano la possibilità di coordinazione[‡] con composti organici polari e/o debolmente polari, come solventi e taluni gas, specialmente NO₂ (tossico per l'uomo); queste interazioni sono misurabili come variazioni nello spettro di assorbimento sia in intensità che in larghezza di riga spettrale, a seconda del gas usato e della sua concentrazione [Ref.23]. La coordinazione può essere facilmente spezzata tramite azione di massa effettuata con gas covalenti inerti, di massa relativamente grande, tipo azoto, permettendo così la rigenerazione del sistema.

Le porfirine sono pigmenti molto diffusi in natura e svolgono ruoli molto importanti nei processi di biosintesi dell'organismo; comprendono, ad esempio, l'eme[§] dell'emoglobina e dei citocromi che contiene nel centro un atomo di ferro (da cui il nome di porfirina, legato al colore rosso), o la clorofilla che contiene un atomo di magnesio.

Il legame π caratterizza le proprietà ottiche ed elettroniche delle porfirine. Questi composti mostrano tipiche bande di assorbimento nel visibile tra 380 e 420 nm (2.95÷3.26eV), che vengono denominate bande di Soret. La banda di Soret rappresenta la transizione diretta fra lo stato legante e quello antilegante ($\pi \rightarrow \pi^*$) ed è di notevole intensità, concentrando quasi tutta la forza di oscillatore. Si osservano poi 4 bande Q a lunghezze d'onda più elevate (tra i 500 ed i 700 nm – 1.77÷2.48eV) dovute a transizioni semipermesse dalle regole di selezione.

Lo spettro UV-vis si modifica fra porfirine e metallo-porfirine. In particolare il metallo cambia la simmetria del sistema, modificando il gruppo di simmetria da D_{2H} a D_{4H}, comportando una semplificazione nello spettro di assorbimento: solo due bande Q sono visibili nelle metallo porfirine, poiché due transizioni sono degeneri con le altre due restanti. Anche la banda di Soret si modifica parzialmente: la riga spettrale associata alla Soret di una porfirina è costituita da due componenti (split eccitonico), che si ricompongono in un'unica riga di assorbimento con la rimozione della degenerazione fra stati elettronici, operata dal metallo di coordinazione. In Fig.9 riportiamo una tipica curva di

[‡] I composti di coordinazione sono specie molecolari o ioniche costituite da un atomo centrale circondato da più atomi o gruppi di atomi (*leganti* o *ligandi*) [Ref.88]. L'atomo centrale ed i leganti formano la *sfera di coordinazione* che, nelle formule, è indicata con parentesi quadre. Salvo rari casi (B, Si) l'atomo centrale è metallico, generalmente della serie di transizione. I composti di coordinazione svolgono azioni catalitiche in processi biochimici fondamentali (vedi testo), conseguenza della presenza e della chimica dell'atomo metallico centrale, che permette una facile interazione con diversi elementi e composti, data la sua configurazione elettronica.

[§] Il gruppo eme è proprio una metallo-porfirina.

assorbanza di una Zn-porfirina [Ref.19] acquisita allo spettrofotometro in luce non polarizzata.

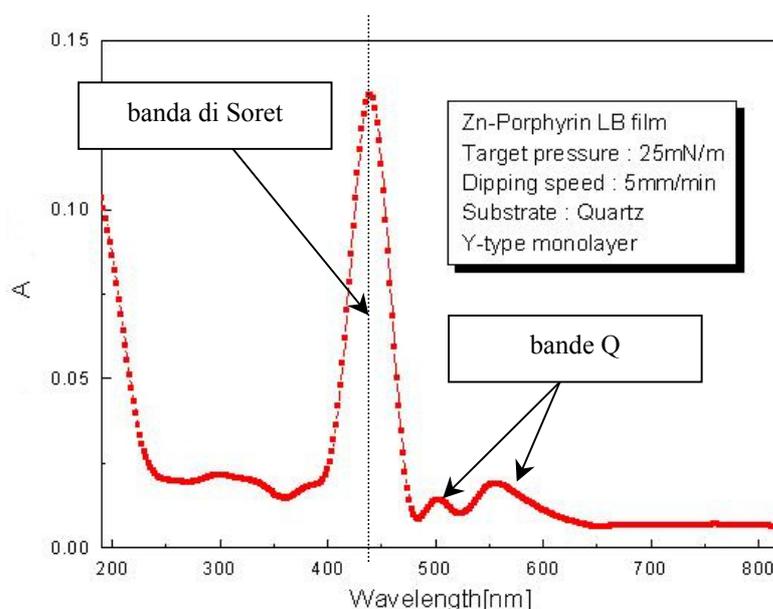


Fig.9: assorbanza (A) tipica di una metallo-porfirina, misurata allo SF in luce non polarizzata.

Il campione è una Zn-porfirina depositata con tecnica LB.

In figura è indicata sia la posizione della banda di Soret, tipica a seconda della porfirina e del metallo usato per funzionalizzarla, e le sole 2 bande Q, caratteristiche di una metallo-porfirina (vedi testo).

Il substrato usato è SiO₂ amorfo.

I substrati usati per le deposizioni LB ed LS studiate in questa tesi sono di diverso tipo. Porfirine e metallo-porfirine sono state depositate su substrati di quarzo, Si(001), oro ed argento. Le differenze e le analogie negli spettri saranno evidenziate nel capitolo III della presente tesi, qui però preme sottolineare come le superfici dei substrati metallici, usati in queste misure, non siano piani cristallini noti: in generale sono pellicole metalliche ottenute per evaporazione su vetrino da microscopio e successiva fiammeggiatura. Il risultato dell'operazione di fiammeggiatura è quello di creare un substrato amorfo, di per

sé isotropo, ma la deposizione della pellicola metallica su vetrino crea stress e sforzi su tutta la struttura che, conseguentemente, presenta un segnale di anisotropia non più nullo.

Nonostante ciò il segnale RAS del substrato è trascurabile rispetto al segnale proveniente dal film organico LB o LS.

2.2. ORGANIC MOLECULAR BEAM EPITAXY (OMBE)

I materiali organici, depositati come film sottili, si possono definire come dei solidi in cui le proprietà ottiche, elettroniche e di trasporto dipendono sensibilmente dalla composizione chimica e dalla struttura delle singole unità molecolari depositate, oltre che da effetti collettivi legati alla cristallizzazione del film; differenti i semiconduttori inorganici dove le stesse proprietà derivano più da effetti collettivi del sistema cristallino [Ref.24]. La risposta ottica ed elettronica dei film organici può quindi essere modificata semplicemente manipolando, in modo opportuno, la loro struttura cristallina [Ref.25]. Il trasporto dei portatori di carica dipende a sua volta sia dalla struttura del film che dall'ordinamento delle molecole del primo strato depositato rispetto al substrato. In definitiva è chiaro come il primo ML giochi un ruolo fondamentale nel caratterizzare il campione *in toto*, anche negli strati depositati successivi al primo, problema cruciale nei dispositivi elettronici che sfruttano strutture a multistrato per il loro corretto funzionamento [Ref.26]. Il passaggio di carica, ad esempio, attraverso strati di diversa natura (eterogiunzioni) è funzione delle proprietà della giunzione stessa, mentre i singoli strati devono avere proprietà fisiche e di trasporto diverse così da caratterizzare elementi quali la sorgente, la base ed il collettore in un dato transistor organico.

Come nella fabbricazione di dispositivi a semiconduttore inorganici la presenza di difetti può alterare le tipiche curve tensione-corrente, con la conseguente inutilizzazione del dispositivo stesso, allo stesso modo in campo organico il controllo sulla crescita dei dispositivi è di primaria importanza. Le deboli interazioni tipo Van der Waals, le interazioni π e i possibili legami idrogeno rendono la struttura cristallina esposta ai delicati bilanci fra i legami chimici, che intervengono fra le molecole del layer e fra il layer ed il substrato, facilmente alterabili da agenti contaminanti esterni [Ref.26].

Un attento monitoraggio della crescita di film organici, a partire dal primo strato fino all'ultimo depositato, risulta dunque critico se si vuole controllare da un lato lo sviluppo di certe proprietà fisiche del film e, dall'altro, assicurargli una crescita senza difetti o contaminazioni [Ref.27]. Le dimensioni delle molecole in gioco poi e la bassa simmetria della cella unitaria non permettono di conoscere in anticipo come evolverà la deposizione, costringendo a monitorare in tempo reale l'evoluzione del campione [Ref.10].

Per rispondere alla richiesta di una deposizione controllata, le tecniche di crescita in vuoto ultra spinto (UHV), alle quali ci si riferisce a volte in termini di

Organic Molecular Beam Deposition (OMBD) ovvero Organic Molecular Beam Epitaxy (OMBE), sono state decisive, permettendo di sfruttare sia un più alto controllo della crescita del film organico anche sotto il ML (controllo del primo strato depositato), sia una purificazione maggiore delle sorgenti e di tutto il sistema di crescita, rispetto a quanto possibile nelle deposizioni LB. I sistemi di crescita UHV per film organici sono simili alle camere di crescita inorganica [Ref.24]. Generalmente la crescita avviene a pressioni di circa $10^{-7} \div 10^{-11}$ Torr tramite sublimazione di polveri altamente purificate inserite in una cella di Knudsen (vedi Fig.10). Il materiale sublimato viene collimato da una serie di orifizi ed incide sul substrato scelto, posizionato quasi perpendicolarmente alla sorgente, ad una distanza di alcune decine di centimetri.

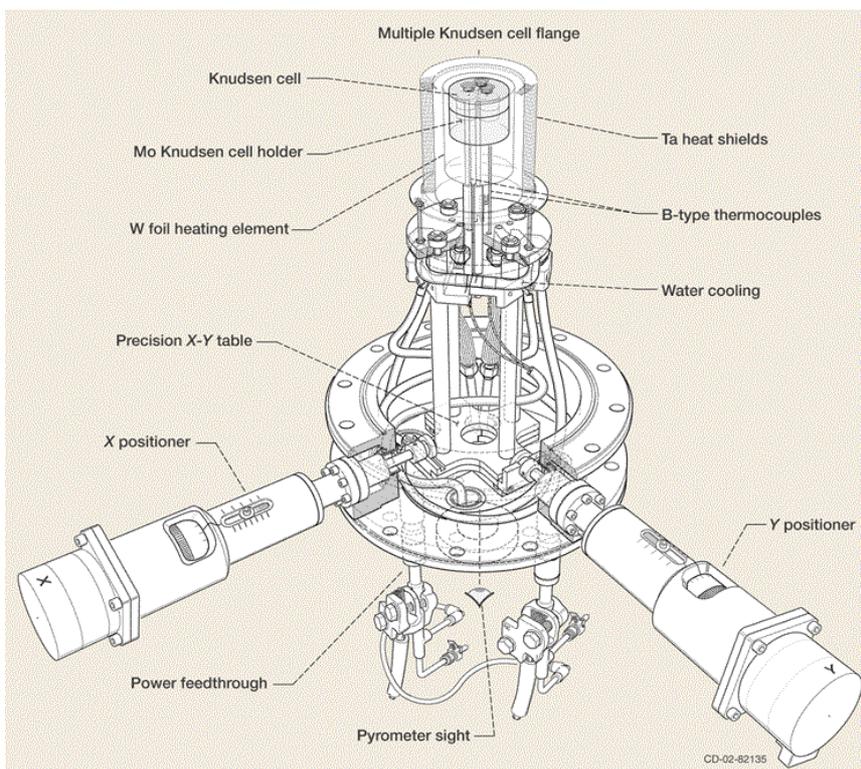


Fig.10: tipica cella di Knudsen [Ref.28].

Le singole parti della cella sono indicate nella figura. Ogni camera OMBE ne monta più di una per poter depositare materiali differenti e crescere omo ovvero eterostrutture.

La purificazione delle polveri da inserire nella cella di Knudsen è necessaria per assicurarsi che non vi siano impurità che possano compromettere la qualità del film depositato [Ref.10]. Varie tecniche vengono usate per purificare le sorgenti. La più usata è quella a gradiente di temperatura, che prevede cicli di riscaldamento a temperature via via crescenti. La purificazione può essere effettuata direttamente in camera da vuoto, perché questi composti non presentano una fase liquida alle pressioni tipiche dei sistemi UHV ed alle temperature utilizzate nei processi di preparazione dell'esperimento. La pressione iniziale, con le polveri ancora sporche, viene mantenuta inferiore a 1×10^{-6} Torr, con pompe turbomolecolari o criopompe (per una dissertazione sul miglior sistema di pompaggio delle camere OMBE, si veda l'ottima Ref.10), e la temperatura viene progressivamente variata fino a raggiunge quella di sublimazione di alcune centinaia di gradi centigradi. La temperatura di sublimazione, diversa per i singoli composti, permette di separare i contaminanti dal composto organico che si vuole depositare. Il ciclo di riscaldamento progressivo è ripetuto più volte fino a raggiungere la purezza voluta. Alla fine di tutto il processo, quasi il 50% delle polveri iniziali vengono perse e la pressione in camera migliora fino a portarsi in basso 1×10^{-7} Torr.

La cella di sublimazione è sempre tenuta a temperatura elevata, di poco inferiore a quella di sublimazione e mai superiore alla temperatura di decomposizione del materiale scelto. Sulla sommità della cella di Knudsen, uno shutter automatico controlla la quantità di materiale sublimato lanciato in camera e permette di usare diverse polveri, preparate in diverse celle di Knudsen, aprendo o chiudendo alternativamente gli shutter delle differenti celle (ogni camera monta almeno 2-3 celle di Knudsen), permettendo così di depositare strutture etero-epitattiche sul medesimo substrato.

Tipici valori del tasso di crescita si aggirano fra i 10^{-3} Å/s ed i 10^2 Å/s. Generalmente 1ML corrisponde a circa 3-5Å, il tasso di crescita a singolo lancio può andare da circa 30ML/s fino a valori dell'ordine di 0.7 ML/h [Ref.10]. Una scelta prudente consiglia di usare parametri intorno ai 0.1-5 Å/s, perché deposizioni troppo lente permettono ad eventuali contaminanti di perturbare la crescita del sistema, mentre i risultati di deposizioni troppo veloci sono difficili da controllare. La crescita è monitorata istante per istante da una bilancia al quarzo** posta vicina al campione anche se, in questo modo, non si ha un effettivo controllo di ciò che avviene sulla superficie del substrato, ma solamente una indicazione del materiale complessivo sublimato, senza considerare eventuali desorbimenti o modifiche morfologiche ed elettroniche

** la calibrazione del quarzo è però procedura lunga e non sempre possibile.

che possono avvenire sulla superficie. La sorgente è tenuta costantemente calda durante tutta la deposizione, garantendo la purezza delle polveri.

Anche la temperatura del substrato è importante nella cinetica di deposizione. I manipolatori delle camere da vuoto montano, per questi motivi, tubi flessibili in acciaio (con serbatoio in rame elettrolitico) per far circolare azoto liquido e permettere deposizioni a bassa temperatura; serpentine resistive di pochi millimetri quadrati possono poi scaldare il sistema, quando vengono poste subito sotto il substrato. Tipici valori di temperatura variano fra 80K e 400K. Si noti che a bassa temperatura la probabilità di adsorbire impurezze, e quindi contaminare il film durante la crescita, è più alta che a temperatura ambiente o maggiore: pertanto la purezza del materiale nella cella è ancor più stringente. Le molecole organiche sono grandi e la temperatura del substrato è inferiore a quella di sublimazione, dunque si può assumere un coefficiente di sticking circa pari all'unità, ma non bisogna dimenticare che materiali con basso peso molecolare possono presentare fenomeni di desorbimento anche a temperature prossime a quelle dell'azoto liquido.

Il controllo della temperatura del substrato è comunque un buon criterio per modificare i parametri di deposizione e l'evoluzione della cinetica stessa.

Campioni usati per le crescite OMBE in questa ricerca.

Un primo approccio, nel tentativo di depositare cristalli molecolari strato dopo strato, consiste nell'assemblare le molecole organiche parallelamente al substrato (piano della molecola parallelo alla superficie del substrato), cercando di formare una coniugazione a lungo range attraverso interazioni tipo Van der Waals, mentre fra i differenti strati depositati si accendono forti interazioni tra i legami π . La letteratura degli ultimi anni offre una larga classe di molecole che si assemblano parallelamente alla superficie del substrato: molecole aromatiche (perilene, naftalene, ecc.), ftalocianine e loro derivati [Ref.24 ed articoli citati].

Un metodo alternativo consiste nella realizzazione di una crescita periodica con i piani delle molecole disposti con un certo angolo di tilt (anche prossimo o uguale a 90°) rispetto alla superficie del substrato, ad esempio con tiofene, fenili e vinilfenili, oligomeri azometinici. In questo caso è possibile una deposizione di eterostrutture polimeriche attraverso processi chimici, quali la condensazione, tra i diversi strati depositati. Infatti, con le molecole assemblate quasi perpendicolarmente al substrato si forza il sistema ad organizzare in registro anche gli strati successivi, benché costituiti da molecole diverse, come in una sorta di incastro e si possono così accendere reazioni fra i singoli strati che portano all'eliminazione di piccole molecole -prodotti nelle reazioni-, quali acqua, alcool, ammoniaca, etc. presenti fra un layer ed il successivo, cosa più difficile che avvenga con la tecnica di deposizione sopra descritta. I monomeri in strati adiacenti sono legati attraverso legami covalenti.

Monomeri adatti per questa serie di deposizioni possono essere scelti fra molecole π coniugate e funzionalizzate, ad esempio dialdeidi, diammine o cloridi e dialcoli.

Quale che sia la deposizione scelta, gli oligomeri del tiofene (nT , $n < 10$) sono i composti più adatti e largamente usati nello studio dell'elettronica organica [Reff.29-30]. Le principali cause sono: i) utilizzare un composto con stato elettronico eccitato estremamente sensibile alle variazioni nell'interazione fra le singole molecole; ii) la possibilità di usufruire di diverse strutture cristalline aventi specifiche risposte ottiche; iii) particolari proprietà ottiche, quali l'anisotropia pressoché totale in molecole quali il 4-tiofene (4T); iv) la particolare struttura degli oligomeri con una lunghezza di coniugazione definita; v) l'interessante relazione inversa fra lunghezza della catena monomerica e solubilità del tiofene [Ref.25]; vi) l'alta stabilità del materiale sia da un punto di vista strutturale che da quello elettronico (non modificando le sue caratteristiche semiconduttrici nel tempo), prova ne è l'uso del 6-tiofene (6T) come composto

per la realizzazione del primo transistor organico ad effetto campo, realizzato da F.Garnier e collaboratori [Ref.31].

Lo studio degli oligotiofeni è giustamente diffuso e ciò permette di usufruire di una ricca letteratura sulle proprietà ottiche ed elettroniche di questi composti. E' noto infatti che il picco di assorbimento e la lunghezza d'onda di fluorescenza dei tiofeni (in fase condensata) è legata al numero di anelli presenti nel composto, con un andamento asintotico come mostrato in Fig.11 [Ref.25]. Da un punto di vista chimico, questo fenomeno è spiegato dall'aumento della lunghezza di coniugazione del sistema elettrico, ora con un numero maggiore di anelli, cui corrisponde una diminuzione della gap HOMO-LUMO.

Questi i motivi principali per cui abbiamo applicato per la prima volta la RAS nello studio di crescite di film sottili ed ultra sottili di 6T e di 4T in camera OMBE. Anche la deposizione di 4T su di un monocristallo di 4T, dello spessore di circa $1\mu\text{m}$, è stata seguita *in-situ* ed in tempo reale.

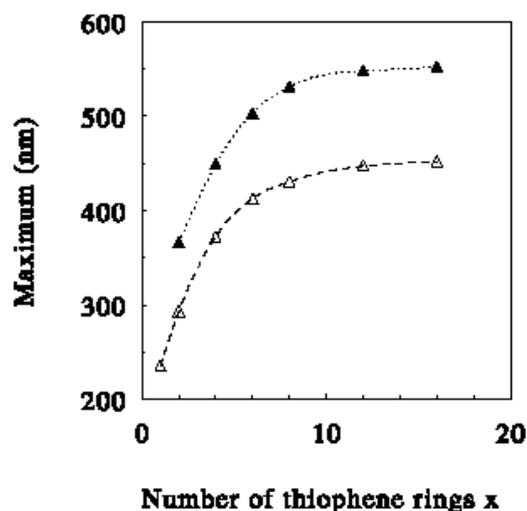


Fig.11: lunghezza d'onda di assorbimento (triangoli chiari) e di fluorescenza (triangoli scuri).

Si osservi come oltre un certo numero di anelli tiofenici non ci siano ulteriori variazioni.

La scelta del substrato più adatto, sul quale depositare il campione, dipende dal tipo di molecole usate, dalle caratteristiche morfologiche e strutturali che si

desidera ottenere per il film e dalle caratterizzazioni fisiche che si intende effettuare successivamente (trasparenza, buona conducibilità, ecc.) [Ref.24].

Nella nostra ricerca abbiamo usato wafer di Si(001), di Si(110) ed un cristallo organico: lo ftalato acido di potassio (KAP) [Ref.32]. La scelta di questo cristallo organico è dettata da diversi fattori: i) il KAP è di per sé un cristallo organico e aiuta a capire l'interazione fra composti organici; ii) il KAP è un cristallo trasparente fino a 4eV, è possibile quindi eseguire caratterizzazioni ottiche nel visibile anche in trasmissione; iii) la deposizione di tiofeni su KAP permette di accendere specifiche interazioni fra il campione e la superficie, con una conseguente orientazione dei tiofeni in direzioni note. Quest'ultimo punto è decisivo se vogliamo applicare la RAS ad un campione organico: l'ordine strutturale si ripercuote in un ordinamento dei dipoli elettrici e, conseguentemente, è possibile misurare la risposta anisotropa di molecole quali il 4T e 6T. Se infatti queste molecole fossero disposte casualmente sul substrato, la risposta anisotropa complessiva sarebbe nulla.

Non sono state utilizzate superfici vicinali di semiconduttori inorganici, nel tentativo di forzare una orientazione precisa dei tiofeni, rispetto al substrato, a seguito dell'interazione delle molecole con gli step della superficie. Poiché i passi atomici sono molto inferiori rispetto alle dimensioni delle molecole e ai passi reticolari dei cristalli molecolari, generalmente si ha poca fiducia nel pensare ad una effettiva orientazione di macromolecole su una superficie con step atomici. E' comunque mia intenzione vagliare questa possibilità in prossime misure.

Non sono stati utilizzati substrati metallici.

Per modificare i parametri termodinamici durante la deposizione degli oligotiofeni è utile ed interessante variare la temperatura del substrato (KAP). Molti sono gli studi sulle proprietà ottiche del KAP a temperatura ambiente: con questi dati è utile confrontarsi per studiare il segnale ottico acquisito dalla RAS. Manca invece uno studio sistematico sulle proprietà ottiche del KAP in funzione della temperatura (in particolare la variazione della soglia di assorbimento dello ftalato acido di potassio al diminuire della temperatura). Un studio limitato anche in questa direzione è stato effettuato e verrà illustrato nel capitolo IV, insieme ai dati spettroscopici raccolti durante la deposizione di oligotiofeni in camera OMBE.

Chiudiamo questo paragrafo con la foto [Fig.12] della camera OMBE, situata presso il Dipartimento di Scienze dei Materiali dell'università di Milano-Bicocca, dove sono state effettuate le deposizioni e le caratterizzazioni ottiche.

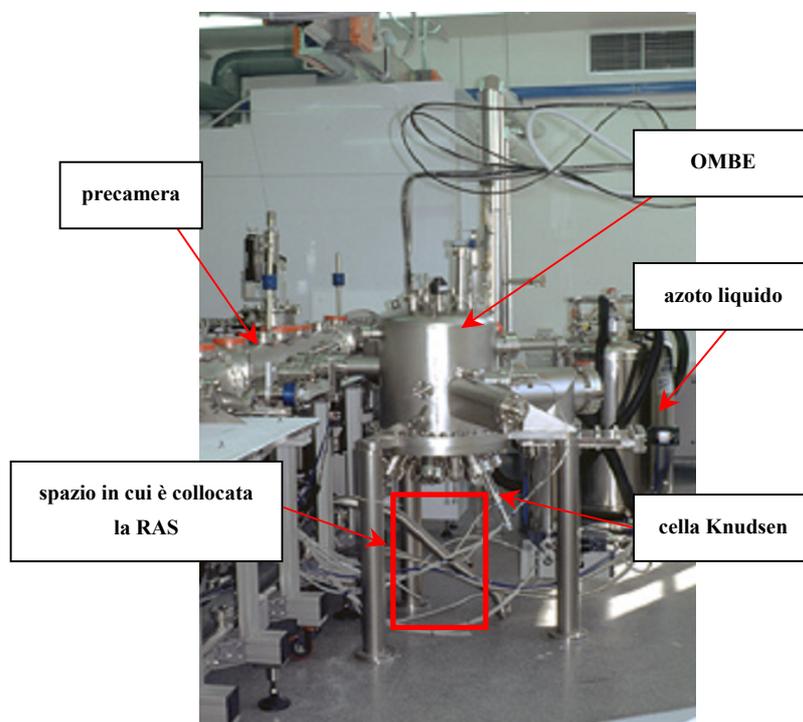


Fig.12: camera OMBE a Milano-Bicocca (pressione base della camera $\sim 5 \times 10^{-10}$ Torr).

In figura sono indicate alcune parti del sistema e lo spazio nel quale è stata sistemata tutta l'apparecchiatura ottica della RAS.

Nella precamera un portacampioni multiplo permette di alloggiare un certo numero di substrati, che poi possono essere introdotti in camera OMBE. La camera OMBE prevede 6 celle di Knudsen poste sulla circonferenza inferiore della camera e con un certo angolo rispetto all'orizzonte, in questo modo tutte le celle puntano verso un punto sull'asse della camera ad una quota di circa 40 cm al di sopra delle celle stesse, dove è posto il substrato su cui depositare il composto organico. Il substrato viene trasferito dalla precamera alla camera OMBE tramite una serie di manipolatori.

Lo spazio a disposizione per l'apparato RAS è immediatamente sotto la camera OMBE, dove è montata una speciale finestra BOMCO, che permette di minimizzare lo sforzo del quarzo sottoposto alla pressione atmosferica e, conseguentemente, di ridurre effetti di anisotropia spuri che potrebbero alterare il segnale misurato (vedi capitolo II). Tutta l'ottica della RAS viene montata su un banco ottico che, tramite opportuni sostegni, è posto verticalmente sotto la camera. Particolare attenzione è stata dedicata al modulatore foto-elastico (PEM, vedi capitolo II). Il PEM è assemblato nel nostro laboratorio e successivamente caratterizzato nella sua efficienza di modulazione; questa è particolarmente elevata quando il PEM è in oscillazione libera. Per poter lavorare in verticale è necessario bloccare il PEM nei suoi punti nodali, in questo modo il modulatore è in grado di oscillare con elevata efficienza senza rischi per la posizione di lavoro.

2.3. TECNICHE SPERIMENTALI PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI FILM ORGANICI

Tante sono le tecniche spettroscopiche applicate allo studio dei film organici sottili ed ai sistemi auto-assemblati (self-assembled) che descriverle tutte in dettaglio andrebbe oltre gli scopi e l'obiettivo di questa tesi di dottorato. Si rimanda ad alcuni testi di base per approfondimenti [Ref.33÷36], mentre in questa sede verrà fornito solo uno sguardo d'insieme alle tecniche spettroscopiche usate; si entrerà invece un poco più in dettaglio nelle spettroscopie ottiche. Raccogliamo le differenti tecniche in base alla loro risoluzione spaziale, cioè sonde locali versus quelle non locali. Si distinguerà anche fra sonde spettroscopiche generiche e quelle che invece sono in grado di evidenziare direttamente la struttura del film. Fin da ora però preme sottolineare che ogni spettroscopia, diretta o meno, è in grado di rivelare solo una parte delle proprietà fisiche del campione e che quindi è sempre consigliabile analizzare il proprio film con differenti spettroscopie, al fine di avere un quadro sperimentale completo. Nonostante ciò, non sempre è possibile seguire *in-situ* ed in tempo reale l'evoluzione del segnale spettroscopico mentre, per quanto detto sopra, l'obiettivo è proprio quello di trovare ed applicare una sonda capace di seguire istante dopo istante la deposizione, fornendo quanto più possibile informazioni sia strutturali che elettroniche, senza danneggiare o contaminare il campione.

TECNICHE BASATE SU MICROSCOPIO

VANTAGGI

La forza di tecniche quali il microscopio ad effetto tunnel (STM) [Ref.37] o del microscopio a forza atomica (AFM) [Ref.35] è indubbiamente quella di fornire una immagine diretta della struttura. In questo senso lo STM e lo AFM sono strumenti difficilmente sostituibili. Lo STM permette una risoluzione spaziale maggiore rispetto allo AFM ma entrambi possono essere utilizzati sia in vuoto che in aria, e dunque possono essere strumenti di indagine utile sia su campioni depositati con tecniche LB che con crescite quasi-epitassiali in camera OMBE.

SVANTAGGI

I microscopi ad effetto tunnel e quelli a forza atomica analizzano in generale parti ristrette della superficie, quindi si deve assumere che ciò che vale localmente valga più o meno sull'intera superficie.

Non sempre poi i microscopi STM ed AFM possono essere usati *in-situ*: questo è semplice nelle camere OMBE, visto che i microscopi possono essere usati in vuoto ultra spinto (UHV), ma non è possibile utilizzarli direttamente in camera di crescita anche per le deposizioni LB, vista la presenza di una interfaccia aria/liquido, che potrebbe rendere estremamente difficoltoso l'avvicinamento delle punte per il tunneling o per la deformazione del cantilever. La possibilità di misure in tempo reale può a volte essere preclusa anche in camere OMBE: la punta stessa dello STM o il cantilever dello AFM non solo creano un cono d'ombra alla linea di vista della sorgente rispetto al substrato ma anche la presenza delle punte può perturbare la deposizione e l'assembling delle molecole.

Qui di seguito [Fig.13] riportiamo una immagine acquisita allo STM su di un film organico depositato su oro.

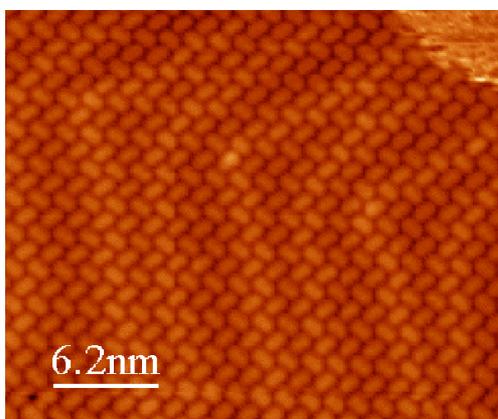


Fig.13: immagine STM di un film di 3,4,9,10 - perilenetetracarbossilico dianidro [Ref.38].

Il film è depositato su Au(111); viene riportata anche la scala della superficie esaminata.

TECNICHE DI DIFFRAZIONE

VANTAGGI

La Low-Energy Electron Diffraction (LEED) [Reff.36-39], Grazing-Incidence X-ray Diffraction (GIXD) [Reff.40-41] e Low-Energy Atom Diffraction (LEAD) -non solo di atomi di He ma, ad esempio, anche di atomi di Ne- [Reff.42-43] sono utilizzate per la diffrazione di strutture 2-dimensionali di film e campioni auto-assemblati.

Fra tutte queste tecniche il LEED è il più vecchio ma, rispetto alle altre, ha il vantaggio di sondare l'intero spazio reciproco.

Il LEAD è forse la tecnica di superficie più specifica, essendo la meno contaminante e dannosa per il campione.

La tecnica GIXD è quella con migliore risoluzione ed ha il vantaggio di sottostare a semplici teorie di scattering, permettendo una lettura più diretta e semplice del segnale. E' possibile inoltre ottenere informazione lungo la direzione normale al film depositato, variando il momento trasferito normale q_z . Nel caso in cui il momento parallelo alla superficie trasferito è nullo e tutta la variazione del momento è legata alla componente normale si parla di riflettività speculare. La riflettività dei raggi X [Reff.44-45] permette di misurare il profilo di densità perpendicolare alla superficie e tutte le quantità ad esso abbinate, come lo spessore del film, i difetti e la densità elettronica. Si può ben comprendere l'importanza di questa tecnica nello studio di sistemi a multi strato.

La riflettività di atomi di elio (HAR) [Ref.42] può fornire informazioni analoghe sulla rugosità ma, a differenza della diffrazione di raggi X, la HAR "vede" solo gli strati più superficiali del film depositato e, conseguentemente, è estremamente sensibile a fenomeni di adsorbimento sulla superficie.

SVANTAGGI

Al di là di alcuni problemi specifici, quali una scarsa risoluzione della tecnica LEED rispetto altre specificate, il problema principale è l'uso di sonde elettroniche su materiali facilmente danneggiabili. Gli elettroni hanno un momento trasferito non trascurabile, a differenza delle sonde ottiche, e conseguentemente possono danneggiare o contaminare localmente, nella regione di analisi spettroscopica, il campione stesso. Le caratterizzazioni con sonde elettroniche di materiali organici sono tali che, se si riscontra una contaminazione o un danneggiamento del campione, è necessario crescerne uno nuovo assumendo, senza ovviamente una seconda caratterizzazione, che nulla nella crescita del film o nel risultato finale sia mutato. In più queste tecniche sono applicabili solo in camere UHV affinché il fascio di elettroni non subisca

assorbimenti, precludendo l'uso di queste spettroscopie per campioni depositati con metodi LB per un'analisi *in-situ* ed in tempo reale.

Infine le tecniche elettroniche possono avere un problema di focalizzazione del fascio elettronico: il LEED deve usualmente lavorare ad una distanza di alcuni centimetri, impedendo di poter esporre contemporaneamente il substrato alla linea di vista del sublimatore. Una soluzione a questo problema sarebbe l'uso di tecniche quali il Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) che lavora usualmente ad una distanza di 40-50 cm e ad incidenza radente, invece che ortogonale come il LEED. Come però è stato sottolineato prima per il LEED, gli svantaggi della tecnica elettronica valgono anche per il RHEED, che per di più usa una sonda elettronica molto più energetica.

Qui di seguito [Fig.14] riportiamo l'immagine acquisita al LEED di un campione di esabenzocoronene depositato su GeS.

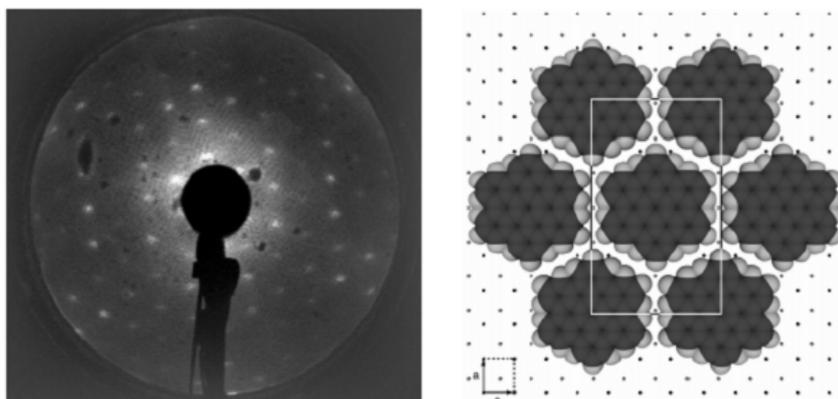


Fig.14: esabenzocoronene depositato su GeS ed analizzato al LEED [Ref.46].

(sinistra) pattern LEED acquisito da un reverse-LEED ad una energia del primario di circa 55eV.

(destra) modello strutturale di un singolo dominio, dal quale ci si aspetta una immagine LEED come quella effettivamente osservata.

In Fig.15 presentiamo l'immagine LEED di un film di NTCDA depositato su MoS₂, rinviando alla Ref.46 per maggiori dettagli. Qui ci preme sottolineare come il LEED sia una buona tecnica di diffrazione da superfici anche per film organici, salvo gli svantaggi che abbiamo sottolineato sopra: si osservi infatti

come il pattern LEED sia completamente differente a seconda della simmetria e dell'impaccamento delle molecole.

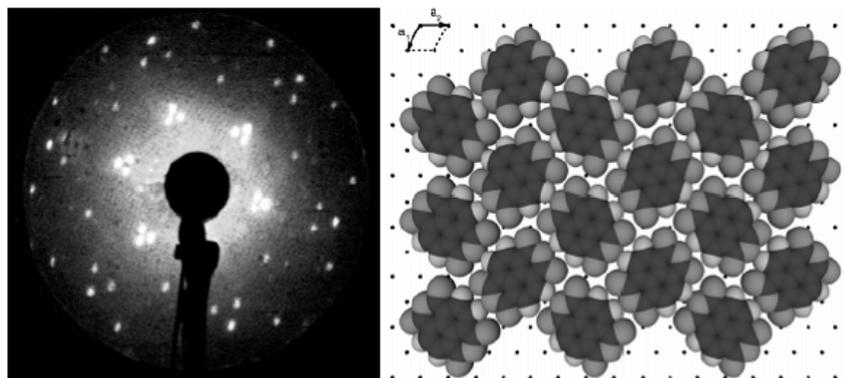


Fig.15: molecola di NTCDA depositata su MoS₂ ed analizzata al LEED [Ref.46].

(sinistra) pattern LEED acquisita da un reverse-LEED ad una energia del primario di circa 29eV.

(destra) modello strutturale di un singolo dominio.

TECNICHE SPETTROSCOPICHE

Diverse tecniche spettroscopiche, differenti in natura ed in scala d'energia, possono essere usate per esplorare i sistemi organici e dedurre informazioni sulla struttura e sulla crescita. Un segnale spettroscopico è tuttavia la risposta di un campione ad una certa sonda e non permette, come una scansione STM, di ottenere una informazione diretta sulla morfologia del film. Alcune curve spettrali però sono così caratteristiche di una data struttura o di una certa evoluzione nella crescita del film che, come mostreremo, sono evidenze quasi dirette di quanto avviene a livello strutturale (vedi in particolare il capitolo IV).

1. Spettroscopia ottica (nel vis-UV). Ne discuteremo in dettaglio nella sezione successiva.
2. Spettroscopia IR. [Reff.34-47-48] Si intende tutte quelle spettroscopie con radiazione nell'infrarosso, senza distinzione fra misure in geometria di riflessione o trasmissione.

3. Generazione di Seconda Armonica (SHG) [Reff.49-50]; Sum Frequency Generation (SFG) [Ref.51].
4. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) [Ref.34]
5. High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS) [Ref.36 e Ref.52].
6. Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (spectroscopy) (NEXAFS) [Ref.53].
7. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) [Ref.34].

E' importante notare che le tecniche di diffrazione e quelle spettroscopiche non hanno una risoluzione spaziale spinta come quella dei microscopi. Di conseguenza, analizzando una regione di maggiore superficie, si ha una risposta media su diversi domini del campione in esame, che possono avere in linea di principio pesi differenti. Ad esempio se si determina un angolo di tilt delle molecole organiche, questo non è associato solo ad alcune di esse, come una scansione STM può rilevare, ma è il risultato di una media su tante molecole, includendo difetti e altre molecole adsorbite, e dunque è una proprietà media dell'intero film organico.

ALTRE TECNICHE

Oltre alle tecniche sopra elencate, molte altre sono state applicate nel tempo [Ref.34]. Dovremmo menzionare misure di angolo di contatto [Ref.34 e Ref.54], per la determinazione dell'energia superficiale; *Termally-Programmed desorption (TPD)* [Ref.36 e Ref.55-56]; varie tecniche legate alla determinazione dello spessore o del ricoprimento, come la *Surface Plasmon Spectroscopy (SPS)* [Reff.57-58], l'*ellissometria* [Ref.59], l'uso della *microbilancia al quarzo (QCM)* [Ref.35], *Metastable Induced Electron Spectroscopy (MIES)* [Ref.60]; *Nuclear Magnetic Resonance (NMR)* [Ref.35]; *Electron Spin Resonance (ESR)* [Ref.61]; *X-ray Standing Waves (XSW)* [Reff.62-63]; *Angle-Resolved Absorbance with Photoacoustic Detection (ARAPD)* [Ref.64]; sonda di Kelvin (*Kelvin-Probe*) [Ref.86].

Tutte queste tecniche sono a media spaziale.

Vogliamo solo sottolineare l'importanza della tecnica QCM, visto che i sensori costituiti da materiali organici -depositati su quarzi oscillanti- sfruttano come trasduttore elettronico la variazione della frequenza di risonanza, quando adsorbono molecole di gas a cui vengono esposti [Ref.65].

In Fig.16 riportiamo la risposta di una meso-tetrafenilporfirina funzionalizzata con tioli, usata come sensore in misure QCM, quando esposta a vapori di etanolo.

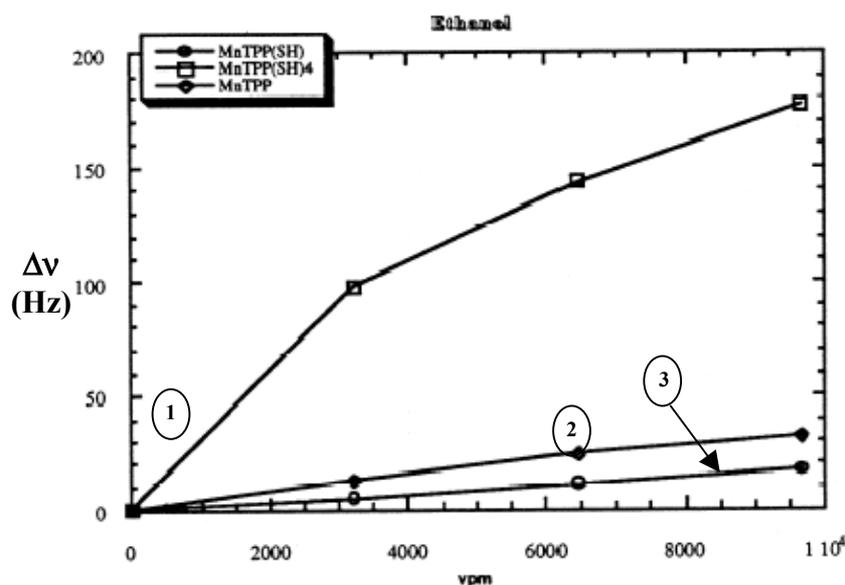


Fig.16: risposta in frequenza di una meso-tetrafenilporfirina, quando esposta a vapori di etanolo.

Sull'asse delle ascisse è riportata la concentrazione dell'analita in volume per milione (vpm), mentre sull'asse delle ordinate è riportata la variazione in frequenza (Hz), come conseguenza dell'esposizione della porfirina ai vapori di etanolo.

- 1) è la risposta in variazione di frequenza della MnTPP(SH)₄, in funzione della concentrazione di etanolo. Questo composto è il più sensibile ai vapori di analita immessi nella camera di misura, dunque è il più adatto nel caso pensassimo di costruire un sensore organico basato su questa particolare molecola;
- 2) risposta della porfirina MnTPP(SH). Estremamente meno sensibile della precedente, è però importante per chiarire il ruolo della sfera di coordinazione, di gruppi quali (SH), nei processi di interazione porfirina-analita;
- 3) risposta della porfirina MnTPP, senza gruppi (SH).

2.4. SURFACE DIFFERENTIAL REFLECTIVITY (SDR) & REFLECTANCE ANISOTROPY SPECTROSCOPY (RAS) APPLICATE ALLO STUDIO DEI FILM ORGANICI.

In questa sezione vogliamo sottolineare alcune delle principali caratteristiche della spettroscopia ottica in risposta lineare applicata a film sottili ed ultrasottili di materiali organici. Analizzeremo due tecniche spettroscopiche in particolare: la Surface Differential Reflectivity (SDR) e la Reflectance Anisotropy Spectroscopy (RAS). Su quest'ultima si concentrerà infine la nostra attenzione per poter analizzare le potenzialità e l'utilità nella caratterizzazione della crescita di film organici *in-situ* ed in tempo reale della RAS, come apparirà chiaramente nei prossimi capitoli.

SURFACE DIFFERENTIAL REFLECTIVITY (SDR)

La tecnica SDR, ideata da Harrick [Ref.89], è stata utilizzata per la prima volta, nello studio delle superfici pulite di semiconduttori, dal gruppo del prof. G. Chiarotti, per lo studio delle transizioni ottiche fra gli stati di superficie generati dai legami non saturi (dangling-bond) presenti sulle superfici del Ge(111)2x1 e del Si(111)2x1 [Reff.66÷69], quando i cristalli vengono sfaldati in UHV.

La SDR è una tecnica differenziale, che prevede una misura della variazione nell'intensità di luce riflessa (polarizzata o no) tra due situazioni ben contrapposte del campione (superficie appena preparata -pulita- e ad esempio superficie contaminata da gas quali l'ossigeno). Per superficie pulita possiamo indicare cose diverse in base al tipo di campione ed alle particolari esigenze spettroscopiche. Ad esempio nello studio delle superfici inorganiche (Si, Ge, InAs, GaAs, GaP, etc.) definiamo superficie pulita quella preparata in vuoto ultra spinto con tecniche quali annealing [Ref.70] o sfaldatura [Ref.69]; per campioni organici possiamo definire superficie pulita quella corrispondente ad un ben preciso ricoprimento o il substrato stesso su cui depositeremo un dato campione organico.

Nel rivelare un segnale con la SDR è necessario tener presente due problemi ben distinti:

- a) la misura della luce totale proveniente dalla sorgente (I_0) [caso (i)], tramite campione di riferimento (dummy) o specchietto, che serve per tener conto del ruolo di tutti gli elementi dell'ottica, inclusa la lampada, e permette

poi di isolare il contributo ottico del solo campione, tramite opportuna sottrazione;

- b) il carattere relativo invece che assoluto delle misure per cui si confronta $(I/I_0)_\zeta$ con $(I/I_0)_\xi$, con ζ e ξ condizioni fisiche diverse per il campione [caso (ii)].

Nel caso (i) è necessario che il raggio di luce proveniente dalla sorgente, e per ogni valore di energia del fascio, venga riflesso sia dal campione che dalla superficie di riferimento ed infine misurato dallo stesso rivelatore. Generalmente si lavora con due fasci di luce, ottenuti usando un beam-splitter posto davanti al monocromatore, come in un interferometro alla Michelson: opportuni shutter provvedono a far passare sul rivelatore alternativamente la luce riflessa dal campione e dal riferimento. Nel caso (ii) si confrontano le intensità di luce riflessa dal campione in due diverse condizioni, quali pulita-contaminata oppure pulita con adsorbato o ancora per diverse deposizioni. Il carattere relativo della misura permette di estrarre anche piccoli segnali (di superficie) dal grande contributo di fondo (bulk). Tuttavia, nel caso di grandi segnali, come quelli acquisiti per gli organici, si può pensare di utilizzare questa tecnica in una versione semplificata, in cui si fa a meno del fascio di riferimento [caso (i)] e in tal caso l'ottica è notevolmente semplificata potendo lavorare con fascio di luce singolo. Le tecniche differenziali, come la SDR, prevedono di seguire le variazioni del segnale spettroscopico in relazione a variazioni di alcuni parametri fisici importanti. Si può scegliere di variare la temperatura del campione, il campo elettrico applicato, etc. Nel caso di campioni inorganici generalmente si è interessati ad estrarre il contributo degli stati di superficie al segnale di riflettività totale e questo è possibile saturando parzialmente o completamente i dangling-bonds di superficie: esposizioni a gas, quali H_2 o O_2 etc., parziali o totali permettono di distruggere gli stati di superficie e di isolare il loro contributo nel segnale spettroscopico. Caso diverso è quello dei campioni organici, poiché questi possono minimizzare la loro energia direttamente durante la crescita, accendendo interazioni π o tipo Van der Waals fra le varie molecole depositate e saturando tutti i legami. In questi casi l'evoluzione del segnale SDR può essere monitorata in funzione dello spessore depositato su di un substrato di riferimento o esponendolo a diversi analiti, che possano modificarne la struttura e quindi il segnale di riflettanza.

Il segnale SDR può essere definito nel modo seguente:

$$\frac{\Delta R}{\bar{R}} = 2 \frac{R(\omega) - R_0(\omega)}{R(\omega) + R_0(\omega)} \quad (1)$$

dove $R(\omega)$ è l'intensità di luce riflessa (riflettanza) dal campione in certe condizioni, funzione dell'energia dei fotoni, mentre $R_0(\omega)$ è la riflettanza di un campione in condizioni diverse (contaminato oppure dopo deposizione di un adsorbato). Il segnale è poi normalizzato per la riflettanza media (o per quella del campione di riferimento).

Il segnale SDR in luce polarizzata è definito sempre nello stesso modo, solo che la luce incidente sul campione è in questo caso polarizzata linearmente. Sono quindi necessarie due misure SDR una con luce polarizzata lungo una direzione, diciamo α , ed una successiva con luce polarizzata linearmente lungo una direzione perpendicolare alla precedente, β .

Il grande vantaggio della tecnica SDR è certamente quello di poter misurare tutte le transizioni ottiche isotrope ed anisotrope.

Rimane invece il problema che la SDR, prevedendo una modifica irreversibile della superficie stessa del campione (ossidazione o nuove deposizioni), non permette misure ripetute sullo stesso campione in funzione di condizioni fisiche differenti: in questo caso è necessario utilizzare più campioni dello stesso tipo, assumendo però che siano uguali.

Una delle applicazioni più recenti della tecnica SDR allo studio di film organici ultra-sottili cresciuti in camera OMBE è ad opera del gruppo coordinato da T. Fritz [Reff.71-72].

La tecnica SDR è particolarmente utile quando, lavorando con substrati opachi, sono possibili solo misure di riflettanza. Per poter estrarre il segnale ottico proveniente dal campione depositato, il gruppo di Fritz ha comparato il segnale riflesso dal film per ogni deposizione con quello del substrato, precedentemente acquisito, assumendo che non vi siano variazioni nell'intensità della luce emessa dalla sorgente (fascio singolo) durante il corso di tutto l'esperimento.

In questo caso il segnale SDR è definito:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{sample} - R_{substrate}}{R_{substrate}} \quad (2)$$

La normalizzazione del segnale avviene solo sulla riflettanza del substrato visto che il suo contributo è quello predominante nel segnale complessivo. Il film sottile ha uno spessore molto inferiore alla lunghezza d'onda (visibile) usata nell'analisi spettroscopica: può essere allora usato il modello a 3-strati di McIntyre-Aspnes (vedi capitolo II) per estrarre la funzione dielettrica del film.

In Fig.17 riporto uno schema dell'apparato sperimentale del gruppo di Fritz [Ref.71].

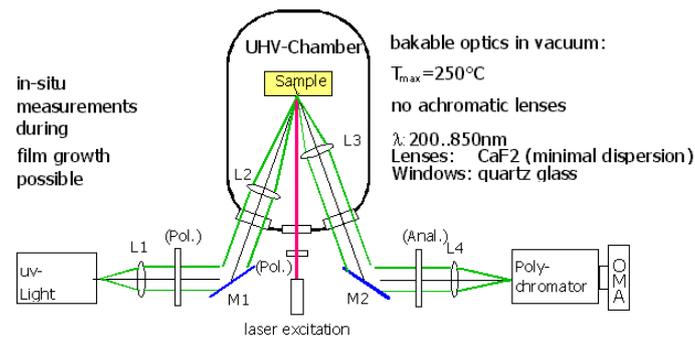


Fig.17: apparato sperimentale del gruppo di T. Fritz [Ref.71].

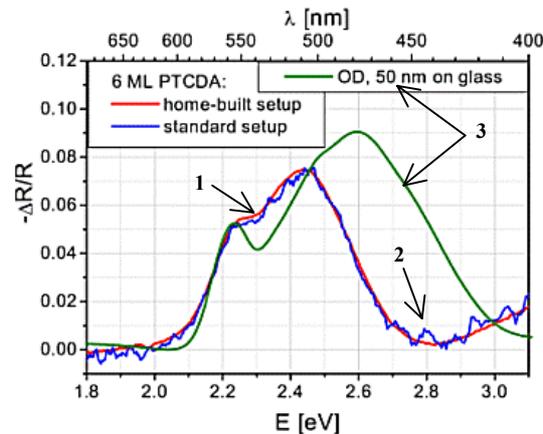


Fig.18: misura SDR su di un campione di PTCDA [Ref.71].

Su di un substrato di oro sono stati depositati 6ML di PTCDA ed il campione è stato analizzato da due apparati: il primo (home-built setup: linea rossa [1]) è quello ottimizzato per estrarre anche piccoli segnali di riflettanza da superfici di cristalli inorganici (vedi testo) e permette un confronto con il segnale proveniente dall'ottica montata *in-situ* con la camera da vuoto (standard setup: linea blu [2]), che lavora invece in configurazione a singolo fascio senza una misura ripetuta della I_0 , visti i grandi segnali provenienti dai composti organici (vedi testo). Come si può osservare lo scattering dei dati non permette di rilevare strutture con una riflettanza inferiore all' 1% del segnale totale incidente sul rivelatore. Si potrebbe aumentare la sensibilità di un fattore 10, se si utilizzasse un apparato a doppio fascio.

La linea verde [3] mostra la densità ottica (OD, in figura) e chiarisce come il segnale SDR non corrisponda alla OD. Quindi un'attenta analisi è necessaria per estrarre le costanti ottiche.

L'apparato sperimentale è in grado di eseguire misure SDR e di fluorescenza *in-situ* ed in tempo reale, durante la crescita di film ultrasottili organici (la sensibilità massima stimata è di circa 1/10 ML).

Ovviamente dovendo lavorare con singolo fascio la sensibilità dalla SDR è legata soprattutto alla stabilità della lampada usata. In Fig.18 riportiamo le misure di stabilità acquisite dal gruppo di Fritz, che mostrano il limite in sensibilità della tecnica SDR a singolo fascio. Le misure sono acquisite su 6 ML di perilene - 3,4,9,10 - tetracarbossilico - 3,4,9,10 - dianidride (PTCDA) [Ref.71].

In Fig.19 sono mostrati i risultati sperimentali acquisiti durante la crescita (0.5 ÷ 6ML) di un film di PTCDA policristallino, depositato su oro policristallino. Gli spettri sono registrati ad intervalli temporali fissi, corrispondenti ad una deposizione ben precisa del composto organico [Ref.71].

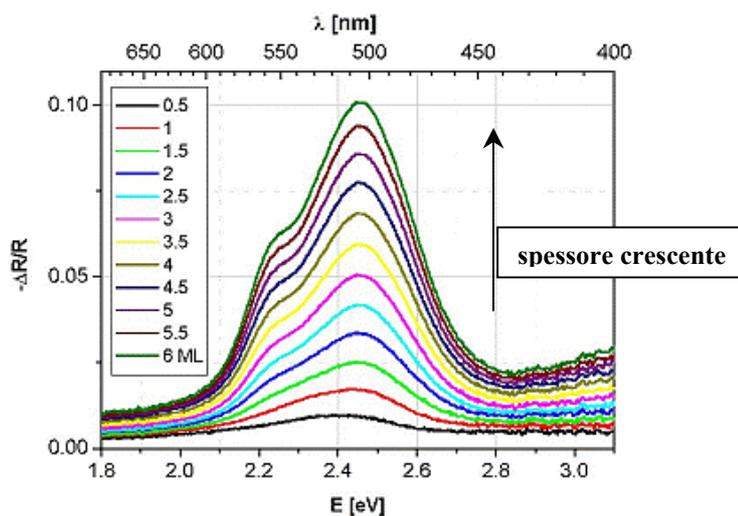


Fig.19: sequenza di spettri SDR in funzione del ricoprimento di un substrato di oro [Ref.71].

L'obiettivo di queste misure è di poter estrarre l'indice di rifrazione ed il coefficiente di assorbimento del film, parametri importanti per caratterizzare *in-situ* la crescita del film e studiarne l'evoluzione. Proprio dall'evoluzione del segnale SDR riportato in Fig.19, e dagli spettri recentemente pubblicati [Ref.72], Fritz e collaboratori sono riusciti ad individuare transizioni legate a singole molecole (monomeri) e a distinguerle da quelle di strutture nate da auto

aggregazione fra molecole (dimeri) e dunque, in ultima analisi, a dimostrare di risolvere transizioni di fase monomeri-dimeri e dimeri-cristallo molecolare, con una sonda ottica macroscopica. Importanti per questa analisi sono anche posizione e larghezza delle strutture osservate.

REFLECTANCE ANISOTROPY SPECTROSCOPY (RAS)

La tecnica RAS misura la differenza dell'intensità di luce polarizzata linearmente (lungo due direzioni mutuamente ortogonali $-\alpha$ e β -) riflessa dal campione: il campo elettrico oscilla fra queste due direzioni ad una frequenza di 100kHz. Mentre la SDR acquisisce tutte le transizioni ottiche del campione, la RAS misura solo segnali di anisotropia ottica, lungo le due direzioni specificate.

Il segnale RAS è definito in formule nel modo seguente:

$$\frac{\Delta R}{\bar{R}} = 2 \frac{R_{\alpha}(\omega) - R_{\beta}(\omega)}{R_{\alpha}(\omega) + R_{\beta}(\omega)} \quad (3)$$

dove R_{α} (R_{β}) è la riflettanza con luce polarizzata lungo una certa direzione α (β), perpendicolare a β (α). E' facile mettere in relazione un segnale SDR, in luce polarizzata, con uno RAS e si rimanda il lettore interessato all'utile Ref.68, per ulteriori dettagli riguardo difficoltà, vantaggi e svantaggi.

La RAS normalizza -istante per istante- il segnale di anisotropia ottica, acquisito a 100kHz da un amplificatore lock-in, con il segnale totale riflesso dal campione (vedi capitolo II): non si è esposti a problemi di stabilità della lampada (permettendo una sensibilità 100 volte maggiore rispetto a quella ottenuta dal gruppo di Fritz) o meccanici, ad esempio vibrazioni dovute a turbine per il pompaggio della camera o riassetamenti del campione durante un raffreddamento o un riscaldamento.

Molte molecole organiche presentano forti anisotropie intrinseche: per questi materiali è ragionevole attendersi un segnale RAS diverso da zero.

Se le molecole del film sono invece isotrope non è possibile, in linea di principio, misurare la risposta di anisotropia ottica. Nonostante ciò, particolari aggregazioni delle molecole possono rendere inequivalenti i dipoli di transizione della molecola, permettendo di misurare segnali di anisotropia legati alla struttura del film in esame. Le anisotropie misurate sono a volte di notevole intensità (anche 40% del segnale totale riflesso dal campione) rispetto a valori tipici di pochi percento e spesso solo di alcune parti su mille nei semiconduttori inorganici [Reff.73-74].

In un lavoro del 1996, Pemble e collaboratori [Ref.75] hanno dimostrato come sia possibile monitorare una crescita epitassiale, quale quella di Si sulla superficie di Si(001), con una sonda ottica: infatti la deposizione del campione è stata seguita *in-situ* ed in tempo reale con la RAS ed una tradizionale spettroscopia a diffrazione RHEED, usata normalmente nelle camere di crescita. Le modifiche nella geometria delle oscillazioni del RHEED e le variazioni di intensità in funzione del ricoprimento sono riconducibili all'avanzamento ed allo stato della crescita del campione sul substrato [Fig.20] [Ref.75].

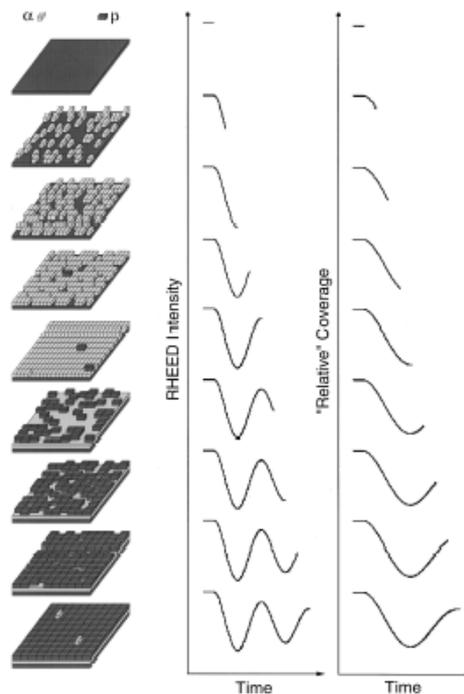


Fig.20: rappresentazione schematica dell'evoluzione nel ricoprimento della superficie [Ref.75].

E' riportata l'evoluzione del segnale RHEED, confrontato con il ricoprimento della superficie. Un periodo nell'oscillazioni del segnale RHEED permette di capire lo stato di ricoprimento della superficie.

La deposizione di Si sulla superficie di Si(001) è stata effettuata tramite Gas-Source Molecular Beam Epitaxy (GSMBE).

In Fig.21 riporto il risultato sperimentale ottenuto da Pemble e collaboratori.

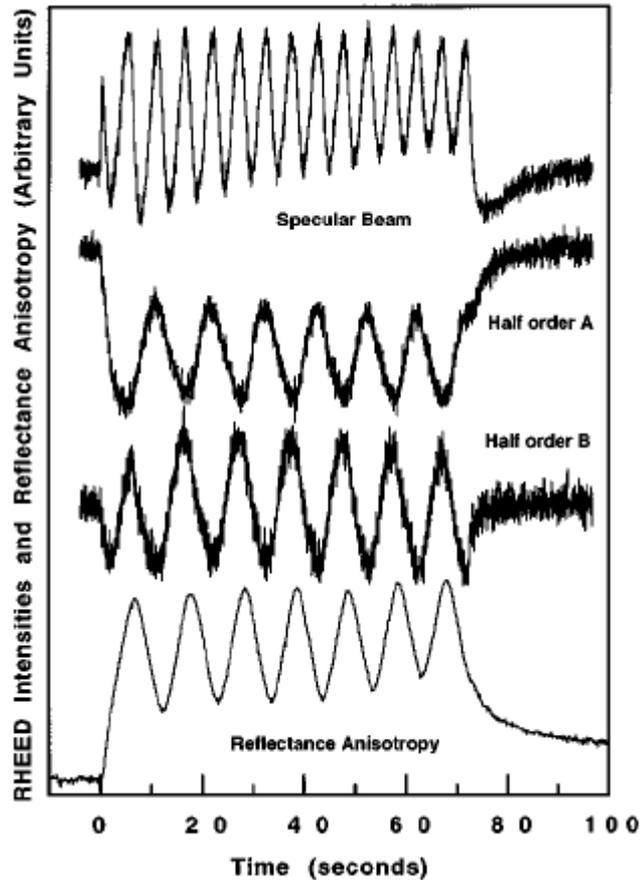


Fig.21: confronto fra le oscillazioni RHEED (*specular beam*) e quelle del segnale RAS durante la crescita di Si su Si (001) mediante Gas-Source Molecular Beam Epitaxy (GSMBE) [Ref.75].

In figura sono riportati anche i segnali di intensità degli ordini secondari (*half-order*) di diffrazione, sensibili al ricoprimento del substrato da parte di domini singoli differenti (si veda sotto).

Dalla Fig.21 si osserva come il RHEED e la RAS seguano la crescita epitassiale del Si su Si(001) con caratteristiche oscillazioni del segnale, legate all'avanzamento della deposizione nel tempo. In particolare, la frequenza delle oscillazioni RHEED (*specular beam*, in figura) è doppia rispetto a quella del segnale ottico. Questa differenza può essere spiegata con il semplice modello a

doppio dominio illustrato in Fig.20. Il RHEED è sensibile alla formazione di step sulla superficie del campione durante il passaggio da un dominio al successivo (da layer scuro *-a-* a layer chiaro *-p-*): quando si ottiene nuovamente il dominio di partenza il segnale RHEED ha quindi registrato 2 oscillazioni complete; se la RAS è invece sensibile alla risposta ottica dei singoli domini (Fig.20, “relative” coverage) allora sarà necessario attendere la formazione di un doppio layer sul campione: ottenuto così il dominio di partenza, il segnale RAS avrà un’intensità uguale a quella iniziale prima della crescita (periodo doppio rispetto al RHEED). Per avvalorare questo semplice modello interpretativo, in Fig.21 sono riportate anche le intensità delle strutture di diffrazione secondarie (half-order), che dovrebbero indicare l’avanzamento nella formazione dei singoli domini^{††} (si noti infatti la differenza di fase di π fra gli ordini secondari A e B, legati al completamento di domini differenti).

La relazione fra le oscillazioni nell’intensità del RHEED e l’avanzamento nel ricoprimento della superficie (Fig.20), e la corrispondenza di strutture fra la tecnica di diffrazione e la spettroscopia ottica dimostra come la RAS possa essere usata *in-situ* durante una deposizione in sostituzione delle tecniche elettroniche, qualora queste non possano essere usate per motivi di contaminazione del campione.

I principali vantaggi della spettroscopia RHEED:

- (i) essere montata lontana dal substrato, lasciando completamente libera la linea di vista fra celle di sublimazione e substrato;
- (ii) lavorare in configurazione di incidenza quasi radente fra fascio di elettroni e superficie del substrato, dunque la spettroscopia RHEED non viene a trovarsi dallo stesso lato rispetto alle celle di sublimazione;
- (iii) essere completamente integrabile su di una flangia da vuoto della camera di crescita

sono di fatto analoghi a quelli della spettroscopia ottica RAS, che infatti:

- (i) può essere posizionata a qualsivoglia distanza dal campione, essendo sufficiente modificare la focale delle lenti di collimazione;
- (ii) può lavorare solo in incidenza quasi normale (vedi capitolo II) fra fascio di luce e superficie del substrato, ma le camere di crescita generalmente montano una flangia ottica (per misure di temperatura sul substrato tramite pirometro ottico) dallo stesso lato rispetto ai sublimatori;

^{††} T.Sakamoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 1612

- (iii) necessita di uno spazio utile, per alloggiare tutti gli elementi dell'ottica, ma fuori della camera di crescita e questo è un notevole vantaggio della spettroscopia ottica rispetto a quella RHEED.

In conclusione, tecnica RHEED e spettroscopia RAS hanno dimostrato entrambe grande sensibilità nella caratterizzazione del campione durante la sua crescita.

I vantaggi delle tecniche elettroniche sono simili a quelli delle spettroscopie ottiche, anzi quest'ultime sono generalmente sistemate fuori della camera da vuoto, permettendo una migliore manovrabilità da parte degli utenti.

Le tecniche elettroniche non sono opportune nella caratterizzazione di film organici a causa del loro carattere invasivo (vedi sezione 2.3) dunque la scelta è pressoché univoca: solo la spettroscopia ottica è in grado di monitorare la crescita *in-situ* ed in tempo reale.

Nonostante questa possibilità, non era in linea di principio sicuro che la RAS fosse effettivamente in grado di misurare segnali provenienti da film ultrasottili di molecole organiche.

Nel 1998 però Weightman e collaboratori hanno pubblicato un lavoro [Ref.76] in cui dimostrano di poter determinare l'orientazione delle molecole mediante una sonda ottica nel visibile, quale la RAS.

Già nel 1995 Pemble e collaboratori osservarono alcune strutture coincidenti fra spettri RAS e gli spettri di assorbimento dell'acido formico e di quello benzoico [Ref.77], però il lavoro di Weightman rappresenta un salto di qualità nell'uso della tecnica ottica: l'obiettivo è quello di sfruttare fasci di luce che coprono alcuni mm^2 [Ref.78] per poter estrarre informazioni strutturali sull'orientamento delle molecole organiche quando giungono sulla superficie di un metallo.

La scelta di una sonda ottica -e della RAS in particolare- è legata ad alcune caratteristiche peculiari e ad alcuni vantaggi, rispetto ad altre sonde, che qui di seguito sintetizzeremo: (i) è una spettroscopia non distruttiva per i materiali organici, così come abbiamo già sottolineato in precedenza; (ii) può essere implementata su tutte le camere di crescita, in vuoto o no, poiché la luce può lavorare in tutte le condizioni di pressione; (iii) le spettroscopie ottiche possono monitorare sia segnali di superficie che di interfacce sepolte [Ref.79-80]; (iv) in realtà l'ottica della RAS può essere modificata per ottenere anche elevate risoluzioni spaziali [Ref.81]; (v) recentemente è stato esteso il range di funzionamento della RAS passando dal visibile ($1.5\div 6.0\text{eV}$) al primo infrarosso

($0.3 \div 6.0 \text{eV}$) [Ref.82]; (vi) è possibile infine utilizzare una RAS “rapida” sfruttando un multicanale ottico [Ref.83].

Non bisogna però dimenticare che la RAS misura solo segnali di anisotropia, dunque le informazioni che si possono ottenere da una deposizione di molecole organiche su di un substrato possono essere principalmente le seguenti:

- i) su superfici disordinate e perciò isotrope, per dimostrare che le molecole si assemblano in una struttura macroscopicamente ordinata;
- ii) su superfici ordinate ma sempre isotrope, per dimostrare anche in questo caso la struttura ordinata delle molecole;
- iii) su superfici ordinate e perciò con un segnale RAS di partenza differente da zero, per dimostrare che il substrato può indurre un ordinamento anche sulle molecole depositate;
- iv) su substrati con segnale RAS non nullo, per evidenziare l'evoluzione di strutture e proprietà ottiche che influenzino l'anisotropia iniziale.

La possibilità di monitorare solo il segnale di anisotropia non rappresenta un grave ostacolo per l'indagine spettroscopica: molto spesso i film organici devono essere depositati ordinatamente (elettronica molecolare); al contrario, qualora si richieda un campione isotropo, interazioni di auto-assemblaggio, che possono formare macro domini ordinati, possono essere misurati con grande sensibilità dalla RAS, permettendo un controllo di qualità nella deposizione dei sensori: qui il disordine assicura una maggiore superficie attiva per il rilevamento dei gas. La possibilità infine di controllare l'azione del substrato, o la stessa tecnica di crescita, sulla deposizione del film è di fondamentale importanza per sviluppi successivi nelle crescite di giunzioni organico-inorganico.

La RAS è in grado di fornire informazioni utili in tutte queste indagini considerando anche che, potendo analizzare interfacce solido/liquido [Ref.84], è una spettroscopia adatta anche nello studio di quei composti che richiedono un ambiente acquoso per la loro stabilità.

In Fig.22 [Ref.79] riportiamo uno dei risultati principali del lavoro del gruppo di Weightman sui composti organici. Nell'immagine è visibile l'evoluzione del segnale RAS (superficie pulita - 1ML) durante la deposizione di un acido tereftalico sulla superficie di Cu(110) alla temperatura di 340K.

La superficie di rame ha un segnale RAS di circa 1% e dunque presenta un parziale ordinamento macroscopico della superficie (110) [Ref.79], che può indurre un orientamento parziale anche alle molecole che si depositano sulla

superficie in ambiente UHV. La scelta del substrato di rame è dovuta ai possibili legami che si possono instaurare con alcune molecole organiche, favorendo in questo modo l'adsorbimento delle molecole. I dettagli dell'interazione acido-Cu(110) sono riportati in Ref.79.

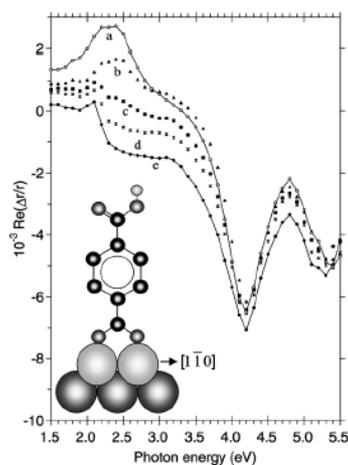


Fig.22: misure RAS durante la deposizione di acido tereftalico su Cu(110) a 340K.

- (a) superficie Cu(110) pulita
- (b) → (e) evoluzione del segnale durante la formazione del primo strato di acido
- (e) primo strato di acido tereftalico

Come è mostrato nella raffigurazione sulla sinistra di Fig.22, al completamento del ML gli atomi di ossigeno interagiscono con atomi primi vicini di rame, lungo la direzione [1-10]. L'evoluzione del segnale RAS, dalla superficie pulita fino al ML, mostra la sensibilità della tecnica nel monitorare la crescita. Al fine di ottenere un segnale RAS diverso da zero, le molecole devono orientarsi rispetto alle due direzioni, mutuamente ortogonali, e misure di Reflection Absorption Infrared Spectroscopy (RAIRS o IRRAS) hanno permesso di determinare questo orientamento.

La RAS applicata al mondo degli organici dal gruppo di Roma

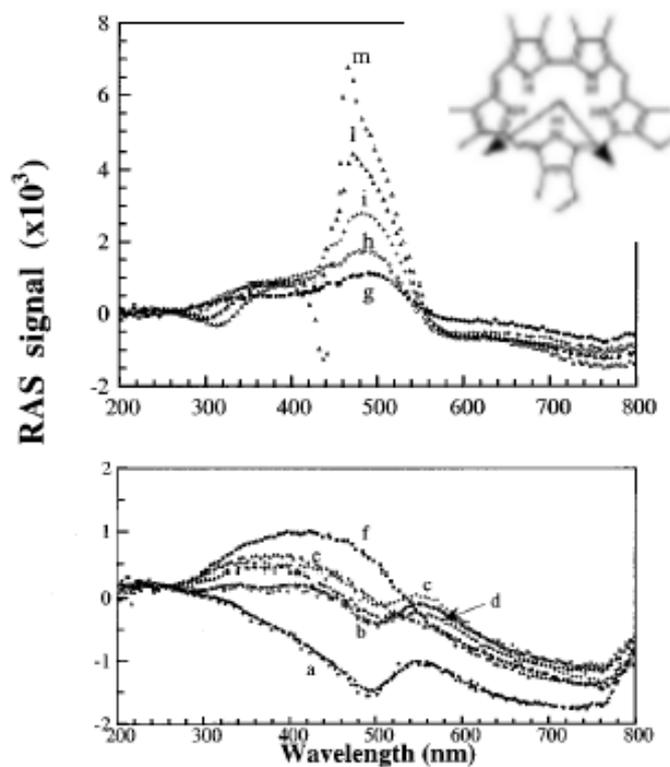


Fig.23: spettri RAS acquisiti in aria su campioni di saffirine depositate con tecnica LB [Ref.85].

(inserto): schema della molecola della saffirina. Sono indicate anche le direzioni dei dipoli di transizione della molecola, lungo i quali sono allineati i campi elettrici polarizzati linearmente dalla RAS.

(figura inferiore)

- (a) Au policristallino (punti pieni)
- (b) 2 ML nominali (punti vuoti)
- (c) 4 ML nom. (croci)
- (d) 6 ML nom. (triangoli pieni)
- (e) 8 ML nom. (triangoli vuoti)
- (f) 10 ML nom. (quadrati pieni)

(figura superiore)

- (g) 12 ML nom. (punti pieni)
- (h) 14 ML nom. (punti vuoti)
- (i) 16 ML nom. (croci)
- (l) 18 ML nom. (triangoli pieni)
- (m) 20 ML nom. (triangoli vuoti)

Le potenzialità della RAS nello studio dell'ordinamento strutturale di film organici, come mostrato dal gruppo di Weightman, non richiede un substrato "ordinatore" così come è stato dimostrato dalla deposizione di strati di molecole di saffirina su un vetrino da microscopio ricoperto da una pellicola d'oro, con tecnica Langmuir-Blodgett [Ref.85].

Gli spettri RAS (vedi Fig.23) sono stati acquisiti in aria ed hanno mostrato una forma di riga caratteristica a seconda dello strato analizzato. Il campo elettrico, polarizzato linearmente, è allineato secondo le direzioni dei dipoli di transizione della molecola (vedi riquadro in alto a destra della Fig.23).

In particolare un'indagine sugli stessi campioni mediante STM (Fig.24) [Ref.86] ha mostrato un orientamento delle saffirine in lunghe catene, allineate lungo la direzione di immersione del substrato.

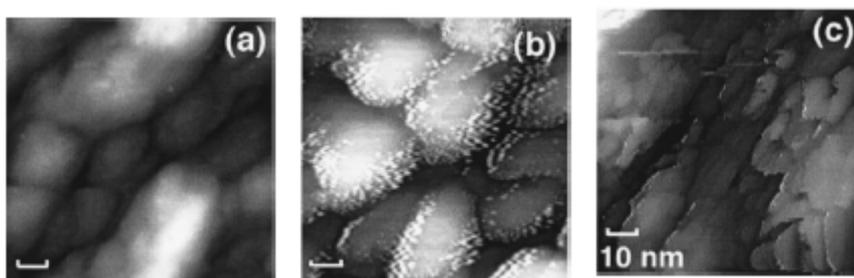


Fig.24: immagini STM acquisite a corrente costante, $90 \times 90 \text{ nm}^2$ [Ref.86].

- (a) Au pulito: $I_{\text{tunnel}} = 2 \text{ nA}$; $V_{\text{bias}} = +1850 \text{ mV}$
- (b) 4 ML nominali: $I_{\text{tunnel}} = 0.66 \text{ nA}$; $V_{\text{bias}} = +600 \text{ mV}$
- (c) 10 ML nominali: $I_{\text{tunnel}} = 0.01 \text{ nA}$; $V_{\text{bias}} = +613 \text{ mV}$

La figura (a) è l'immagine tipica di un substrato di oro.

Dopo la deposizione di 4 ML nominali di saffirina (b) sono ancora evidenti larghe regioni di substrato non ricoperte. Dall'immagine sembra che le saffirine si dispongano preferibilmente lungo i grani di Au del substrato. La frazione di substrato in media ricoperto è di circa il 25%, mentre l'angolo fra le molecole ed il substrato è di circa 70° . E' altresì evidente come i 4ML nominali non corrispondono all'effettivo ricoprimento.

Figura (c): il substrato di oro è completamente coperto ed in corrispondenza di questo ricoprimento il segnale RAS inizia a mostrare una struttura di anisotropia, che poi evolverà in un picco a 500nm. Quindi la RAS è veramente sensibile al ricoprimento effettivo della superficie del substrato.

Gli studi STM hanno inoltre evidenziato come il primo ML effettivo si ottiene solo dopo aver depositato 10ML nominali di materiale organico. In corrispondenza del primo ML effettivo, il segnale RAS inizia a mostrare una chiara struttura di anisotropia, che poi andrà a svilupparsi e ad aumentare in intensità per spessori depositati maggiori (banda di Soret intorno a 500nm).

Dopo 10ML nominali di saffirina il substrato è completamente ricoperto ma, al tempo stesso, l'angolo fra piano della molecola e piano del substrato diminuisce, come mostrato dalle stesse misure STM. I dipoli di transizione della molecola di saffirina sono inequivalenti, dunque è atteso un segnale RAS non nullo: l'anisotropia intrinseca della saffirina e la possibilità di lavorare con un monostrato effettivo spiegano l'evoluzione del segnale RAS per questi campioni.

Con la misura del 2000 [Ref.85] si è iniziato uno studio sistematico dei composti organici con la RAS. I risultati principali ottenuti negli ultimi 4 anni saranno analizzati nei prossimi capitoli e sono stati possibili grazie alla fruttuosa collaborazione con:

- i) gruppo diretto dal prof. R. Paolesse (Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università "Tor Vergata", Roma), per quanto riguarda l'analisi di campioni di porfirine depositati con tecniche LB e LS, tecniche di deposizione per sublimazione in basso vuoto o self-assembling in soluzione.
- ii) gruppo diretto dal prof. A. Borghesi (Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano-Bicocca), per lo studio *in-situ* ed in tempo reale di crescite epitassiali di film sottili e ultra-sottili di oligotiofeni in camera OMBE.

L'importanza dei composti organici è stata ampiamente discussa, così come le possibilità offerte dalle tecniche ottiche, in generale, e dalla RAS in particolare. Questo lavoro, come mostrerò nelle pagine successive, ha inteso studiare le proprietà ottiche ed elettroniche di molecole importanti per l'elettronica organica e per la sensoristica contemporanea. L'indagine si è allargata a differenti tecniche di deposizione, utilizzate in differenti settori in base ai vantaggi o meno che offrono.

In Tab.1 si mostra un pannello riassuntivo in cui le differenti tecniche sono organizzate in base al grado di controllo che riescono a raggiungere sullo

spessore depositato, segnalando quei settori in cui si sono già ottenuti interessanti risultati e quelli in cui si continua a lavorare.

Gli articoli più significativi per ogni settore vengono segnalati all'attenzione del lettore.

Metodi di deposizione per film organici

<p>In laboratorio, con un controllo <u>poco accurato</u> dello spessore deposto:</p> <p>spin coating</p> <p>spin casting (scarso anche il controllo di qualità: morfologia e struttura cambiano da campione a campione, anche a parità di condizioni)</p> <p>elettropolimerizzazione</p> <p>aerosol spray deposition [in progress]</p>
<p>Non in vuoto, ma con un <u>accurato</u> controllo dello spessore:</p> <p>Langmuir-Blodgett [C.Goletti <i>et al.</i>, <i>Surf.Sci.</i> 501 (2002) 31-36]</p> <p>Langmuir-Schaeffer [C.Goletti <i>et al.</i>, <i>Langmuir</i> 18 (2002) 6881-6886]</p> <p>self-assembly from liquid phase [D.Monti <i>et al.</i>, <i>New J. Chem.</i> 9 (2004) 1123]</p>
<p>In vuoto (o in Ultra Alto Vuoto), con <u>crescita layer-by-layer</u>:</p> <p>Sputtering</p> <p>sublimazione [in progress; collaborazione con il gruppo di M. De Crescenzi]</p> <p>hot wall epitaxy</p> <p>OMBE con fasci supersonici [nuovo contatto con il gruppo di S. Iannotta.]</p> <p>OMBE/OMBD [C.Goletti <i>et al.</i>, <i>App. Phys. Lett.</i> 83 (2003) 4146-4148]</p>

Tab1: tabella riassuntiva delle principali tecniche di deposizione per film organici.

Sono indicate le principali pubblicazioni per ogni settore in cui la RAS è stata già applicata, con risultati che verranno commentati nei prossimi capitoli. Per le restanti tecniche di deposizione, non ancora esplorate con la RAS, ho segnalato quelle di prossimo studio.

Bibliografia.

1. <http://www.ccp.zhwin.ch/project/pro11.php>
2. http://www.brightsurf.com/news/nov_03/EDU_news_110503.php
3. <http://www.iop.org/EJ/article/0953-8984/11/2/001/cm1100211.html>
4. <http://researchweb.watson.ibm.com/journal/rd/451/dimitrakopoulos.html>
5. editorial, *Org. Electron.*, **1**(1),3 (2000)
6. <http://www.nnl.it/>
7. F. Schreiber, *Progress in Surface Science* **65** (2000) 151±256
8. R. Farchioni, G. Grosso, *Organic Electronic Materials*, (2001) Springer
9. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. Y. Louis, S. C. Gua, A. G. Mac Diarmid, *Phys.Rev.Lett.* **39** (1977) 1098
10. S. R. Forrest, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 1793-1896
11. K. Persaud, G. Dodd, *Nature* **299**, (1982) 352-355
12. M. Thompson, D. C. Stone, *Surface-launched Acoustic Wave Sensor* (1997), Wiley-Interscience
13. A. K. Deisingh, M. Thompson, D. C. Stone, *Inter. J. Food Sci. Technol.* **39**, (2004) 587-604.
14. J. W. Gardner, P. N. Barlett, *Sens. Act. B*, **18**, (1994) 211-220
15. L.C. Clark, M Lyons, *Ann. New York Academ Sci.* **102**, (1962) 29-45
16. K. C. Persaud *et al.*, *Handbook Biosen. Electr. Noses* (1997), Kress-Rogers
17. <http://mmpwww.ph.qmul.ac.uk/lbassem.html>
18. <http://www.mpikg-golm.mpg.de/gf/Andersen.ppt>.
19. <http://www foresight.org/Conferences/MNT9/Papers/Koo/>
20. C. M. Dooling, O. Worsfold, T. H. Richardson, R. Tregonning, M. O. Vysotsky, C. A. Hunter, K. Kato, K. Shinbo, F. Kaneko, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 392-398
21. <http://www.ksvinc.com/LB.htm>
22. <http://wwwchem.leidenuniv.nl/surfat/html/Mischa.htm>;
http://mazur-www.harvard.edu/publications/Pub_105.pdf
23. M. Russo, tesi di laurea in chimica, Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", 2001;
O. Worsfold, C. M. Dooling, T. H. Richardson, M. O. Vysotsky, R. Tregonning, C. A. Hunter, C. Malins, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 399-403
24. R. Tubino, A. Borghesi, L. Dalla Bella, S. Destri, W. Porzio, A. Sassella, *Optical Materials* **9** (1998) 437-444
25. <http://www.ub.rug.nl/eldoc/dis/science/j.k.herrema/>
26. D. E. Hooks, T. Fritz, M. D. Ward, *Adv. Mater.* **13** (2001) 227-241
27. F. Schreiber, *phys. stat. sol. (a)* **201**(6) (2004) 1037-1054
28. www.grc.nasa.gov/WWW/RT2002/5000/5160copland.html
29. F. Garnier, *Pure & Appl. Chem.* **68** (7) (1996) 1455-1462

30. A. Soukopp, C. Seidel, R. Li, M. Bäessler, M. Sokolowski, E. Umbach, *Thin Solid Films* **284-285** (1996) 343-346
31. <http://www.esi-topics.com/conducting-polymers/interviews/Prof-Francis-Garnier.html>
32. D. Besana, A. Borghesi, M. Campione, A. Sassella, R. Tubino, M. Moret, R. Rinaldi, F. Garnier, *J. Cryst. Growth* **235** (2002) 241-247
33. F. Schreiber, *Progress in Surf. Sci.* **65** (2000) 151-256
34. A. Ulman, *An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly*, Academic Press (1991) Boston
35. A. Ulman, *Self-assembled monolayers of thiols. Thin films*, vol. **24**, Academic Press (1998) San Diego
36. H. Lüth, *Surfaces and interfaces of solids*, Springer (1993), Berlino
37. G. E. Poirier, *Chem. Rev.* **97** (1997) 1117
38. <http://www.princeton.edu/~kahnlab/images.html>
39. L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *J. Phys. Chem.* **98** (1993) 678
40. R. Feidenhans'l, *Surf. Sci. Rep.* **10** (1989) 105
41. P. Fenter, *Self-assembled monolayers of thiols. Thin films*, vol. **24**, Academic Press (1998) San Diego
42. G. Scoles, *Atomic and molecular beam methods*, voll. **1-2**, Oxford University Press (1992) Oxford
43. C. E. D. Chidsey, G. Y. Liu, P. Rowntree, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 4421
44. M. Tolan, *X-ray scattering from soft-matter thin films*, Springer Tracts in Modern Physics, vol. **148** (1999) Springer
45. I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, J. D. Axe, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1111
46. N. Karl, C. Günther, *Cryst. Res Technol.*, **34** (2) (1999) 243-254
47. R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 558
48. A. N. Parikh, D. L. Allara, *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 927
49. F. Eisert, O. Dannenberger, M. Buck, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 10860
50. O. Dannenberger, M. Buck, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 2202
51. M. S. Yeganeh, S. M. Dougal, R. S. Polizzotti, P. Rabinowitz, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 1811
52. G. J. Kluth, C. Carraro, R. Maboudian, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) R 10449
53. J. Stöhr, *Nexafs spectroscopy*, Springer (1992) New York
54. C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 506
55. L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 570
56. S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, T. Cummings, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 9266
57. E. F. Aust, M. Sawodny, S. Ito, W. Knoll, *Scanning* **16** (1994) 353
58. K. A. Peterlinz, R. Georgiadis, *Langmuir*, **12** (1996) 4731

59. S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, J. D. Axe, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5852
60. B. Heinz, H. Morgner, *Surf. Sci.* **372** (1997) 100
61. T. Risse, T. Hill, M. Beckendorf, U. J. Katter, H. Schlienz, H. Hamann, H. J. Freund, *Langmuir* **12** (1996) 5512
62. J. Zegenhagen, *Surf. Sci. Rep.* **18** (1993) 199
63. P. Fenter, F. Schreiber, L. Berman, G. Scoles, P. Eisenberger, M. Bedzyk, *Surf. Sci.* **425** (1999) 138
64. <http://www.colorado.edu/Chemistry/grad/faculty/Rowlen/molecularorientation.ppt>
65. R. Paolesse, C. Di Natale, A. Macagnano, F. Davide, T. Boschi, A. D'Amico, *Sensors and Actuators B*, **47** (1998) 70-76
66. G. Chiarotti, G. Del Signore, S. Nannarone, *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968) 1170-1172
67. G. Chiarotti, S. Nannarone, R. Pastore, P. Chiaradia, *Phys. Rev. B* **4** (1971) 3398-3402
68. G. Bussetti, tesi di laurea in fisica, Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", 2001
69. C. Goletti, G. Bussetti, F. Arciprete, P. Chiaradia, G. Chiarotti, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 153307
70. C. Goletti, F. Arciprete, S. Almagia, P. Chiaradia, N. Esser, W. Richter, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 193301
71. <http://ppprs1.phy.tu-dresden.de/~nitsche/ombe/index.html>
72. H. Proehl, T. Dienel, R. Nitsche, T. Fritz, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 097403
73. C. Goletti, R. Paolesse, E. Delcanale, T. Berzina, C. Di Natale, G. Bussetti, P. Chiaradia, a. Froio, L. Cristofolini, M. Costa, A. D'Amico, *Langmuir* **18** (2002) 6881-6886
74. K. Fleischer, G. Bussetti, C. Goletti, W. Richter, P. Chiaradia, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) S4353-S4365
75. J. Zhang, A. G. Taylor, A. K. Less, J. M. Fernández, B. A. Joyce, D. Raisbeck, N. Shukla, M. E. Pemble, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 10107
76. 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** (1998) 10883
77. M. E. Pemble, A. R. Turner, N. Shukla, T. Bitzer, B. G. Frederick, K.J. Kitching, N. V. Richardson, *J. Chem. Soc-Faraday Trans.* **91** (1995) 3627
78. P. Weightman, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **188** (4) (2001) 1443-1453
79. D. S. Martin, P. Weightman, *Thin Solid Films* **455-456** (2004) 752-758
80. T. F. Heinz, F. J. Himpsel, E. Palange, E. Burstein, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 644-647

81. B. Koopmans, B. Richards, P. Santos, K. Eberl, M. Cardona, *Appl. Phys. Lett.* **69** (6) (1996) 782-784
82. C. Goletti, G. Bussetti, F. Arciprete, P. Chiaradia, G. Chiarotti, *Phys. Rev.* **B 66** (2002) 153307
83. P. Harrison, T. Farrell, A. Maunder, C. I. Smith, P. Weightman, *Meas. Sci. Technol.* **12** (2001) 2185-2191
84. V. Mazine, Y. Borensztein, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 147403-1
85. C. Di Natale, C. Goletti, R. Paolesse, F. Della Sala, M. Drago, P. Chiaradia, P. Lugli, A. D'Amico, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 3164
86. C. Goletti, A. Sgarlata, N. Motta, P. Chiaradia, R. Paolesse, A. Angelaccio, M. Drago, C. Di Natale, A. D'Amico, M. Cocco, V. I. Troitsky, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1237
87. R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Chimica Organica* (1997) Casa Editrice Ambrosiana
88. P. Silvestroni, *Fondamenti di Chimica* (1997) Masson
89. N. J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy* (1967) John Wiley & Sons, Inc.

CAPITOLO II

1. CENNI STORICI SULLA SPETTROSCOPIA IN RIFLETTANZA ANISOTROPA (RAS).

Nel 1985 Aspnes, alla Bell Laboratories, poi diventata Bell Communications Research Center (USA), e Safarov, allo Ioffe Institute di San Pietroburgo (Russia), indipendentemente idearono ed utilizzarono un nuovo spettrometro sensibile alla rilevazione di segnali di anisotropia ottica, per uno studio sistematico sull'assorbimento delle superfici di semiconduttori a reticolo cubico [Ref.1-2]: era la prima volta che veniva utilizzata la Spettroscopia in Riflettanza Anisotropa.

L'idea originale era quella di colmare una mancanza di dati spettroscopici riguardo le superfici (110) dei semiconduttori III-V, materiali che avevano concentrato in quegli anni l'interesse di vari gruppi di ricerca per la realizzazione di nuovi dispositivi elettronici [Ref.3].

Sempre in Ref.3, Safarov e collaboratori ricordano che i principali risultati sperimentali, ottenuti sulle superfici (110), avevano usufruito fino a quel momento solo del prezioso contributo delle spettroscopie elettroniche. Le tecniche con sonda ottica non erano diffuse e ciò era legato ad un problema base della fisica delle superfici: la principale difficoltà di questi esperimenti era quella di distinguere un debole segnale ottico, proveniente dalla superficie del semiconduttore, rispetto ad un segnale più intenso quale quello riflesso dal bulk.

Le tecniche ottiche però sono spesso preferite a quelle elettroniche principalmente per tre ragioni:

- i) possono essere applicate in ogni condizione di pressione;
- ii) a differenza delle sonde elettroniche, sono evitati con i fotoni fenomeni di carica, danneggiamenti e fastidiose contaminazioni del campione. Questa caratteristica è particolarmente apprezzata con i composti organici, più sensibili e delicati rispetto alle superfici di semiconduttori inorganici o metalli;
- iii) è possibile studiare campioni isolanti, semiconduttori o metallici, senza alcuna limitazione [Ref.4-5].

La scelta spettroscopica di rilevare un segnale di anisotropia e non l'intero contributo di tutte le transizioni ottiche, come in una spettroscopia SDR, era legata a considerazioni di simmetria. Infatti, lavorando con semiconduttori a

reticolo cubico, la riflettanza (vedi sotto) lungo due direzioni mutuamente ortogonali è uguale, se il campione è opportunamente orientato: il segnale di anisotropia può allora essere legato direttamente alla ricostruzione di superficie del semiconduttore almeno in linea di principio, trascurando effetti che oggi vanno sotto il nome di “bulk modificato dalla superficie”^{*}.

I primi studi con sonde ottiche su campioni III-V mostrarono immediatamente una difficoltà: le transizioni di superficie hanno un'intensità al più pari all'1% del segnale totale riflesso da questi campioni [Ref.1-2]. Per incrementare la sensibilità ed ottenere una miglior risoluzione spettrale è allora richiesta una tecnica in modulazione.

La Reflectance Anisotropy Spectroscopy (RAS) fu la risposta, nella metà degli anni '80, a tutti questi problemi.

Una tecnica di modulazione è generalmente definita come un sistema spettroscopico capace di sfruttare la variazione di alcuni parametri fisici connessi al campione, come temperatura, campo elettrico, etc., per isolare un particolare contributo spettrale, nel nostro caso della sola superficie, rispetto al segnale totale che proviene dal campione. Per analogia, vengono chiamate modulatorie anche altre tecniche in cui viene fatto variare un parametro fisico della sonda (luce) invece che del campione, per esempio lo stato di polarizzazione lineare del campo elettrico incidente. La RAS si può allora considerare una tecnica modulatoria di questo secondo tipo. Infatti, nella RAS la stessa sonda luminosa è polarizzata linearmente lungo due direzioni, ortogonali fra di loro, e la direzione viene modulata ad una frequenza di 100 kHz. La luce incide sul campione quasi normalmente ed è riflessa verso il fotorivelatore (fotomoltiplicatori o fotodiodi). La scelta dell'incidenza quasi-normale è obbligata, altrimenti si lavorerebbe a tutti gli effetti con un apparato per ellissometria (la RAS altri non è che una ellissometria ad incidenza normale) ma questa scelta ha anche delle interessanti conseguenze nella semplificazione delle formule matematiche connesse con la risposta in riflessione della sonda ottica dal campione: così facendo il segnale rilevato è direttamente leggibile come anisotropia nella riflettanza del campione, rispetto alle due direzioni ortogonali sopra specificate.

^{*} La presenza di una superficie è per il bulk cristallino una discontinuità rispetto alla condizione di reticolo infinito. Questa discontinuità si può ripercuotere sull'elettronica e sulla struttura del bulk per alcuni strati sotto la superficie. La raffigurazione della superficie reale è allora più complessa perché, oltre alla ricostruzione che coinvolge gli ultimi strati, anche layer profondi possono presentare modifiche che sono rilevabili da una sonda spettroscopica, quale è la luce, che può penetrare nel bulk anche per alcune migliaia di Ångstrom.

La modulazione della sonda assicura una più alta stabilità rispetto ad una eventuale rotazione meccanica del campione stesso, come nei primi studi di questo tipo [Ref.17].

2. APPARATO SPERIMENTALE.

In Fig.1, sono mostrate tipiche configurazioni di un apparato UV-vis RAS.

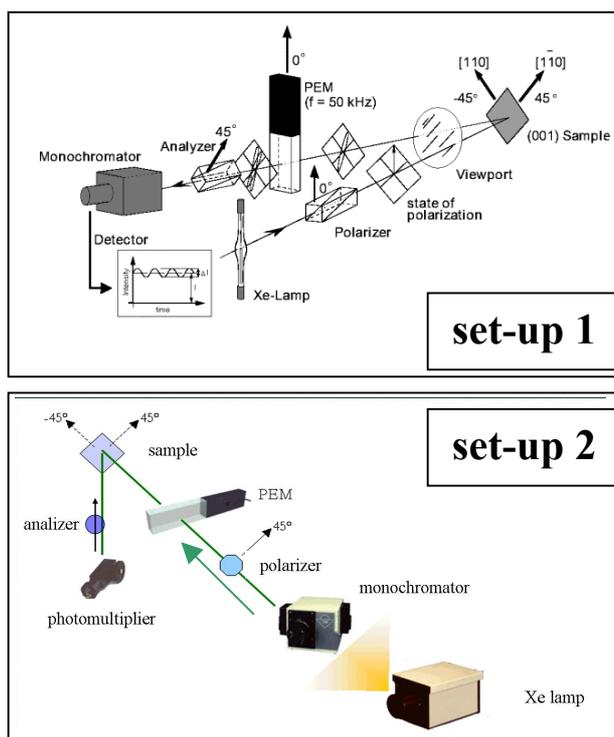


Fig.1: tipici apparati RAS (set-up 1-2).

Il PEM può essere posizionato anche dopo il polarizzatore (set-up 2) ed il monocromatore immediatamente dopo la sorgente di luce.

Le due configurazioni (1 e 2) sono equivalenti.

Il set-up 2 è la nostra scelta usuale.

La sorgente di luce è di solito una lampada Xe ad arco, poiché ha una buona intensità nel range del visibile e nel primo UV. Inoltre la sorgente ad arco ha una elevata brillantezza in uno spot di pochi millimetri quadrati, così è più facile

concentrare tutta la luce della sorgente all'interno delle fenditure d'ingresso del monocromatore. In questo modo si possono scegliere lampade meno potenti, evitando ingombranti apparecchiature di raffreddamento. L'emissione è pressoché costante, anche se ci sono alcune linee di emissione caratteristiche intorno ai 2.6 eV.

Il dispositivo RAS, utilizzato per le misure sui campioni organici, lavora a fotocorrente costante: viene variata la tensione applicata ai dinodi del fotomoltiplicatore (PM) affinché, in qualsiasi condizione di luce, l'uscita del PM sia sempre costante. In questa configurazione non è necessario misurare l'intensità totale di riflettanza, essendo questa nota a priori (fotocorrente fissata).

Il Photo-Elastic Modulator (PEM) [Ref.6] è il cuore dell'apparato RAS: esso cambia lo stato di polarizzazione lineare del campo elettrico lungo due direzioni mutuamente ortogonali. La differenza di riflettanza tra queste direzioni è una misura diretta dell'anisotropia del campione (vedi sotto), quest'ultima è allora un segnale alternato che può essere analizzato da un amplificatore lock-in.

Il PEM è formato da un cristallo isotropo di CaF_2 -testa ottica (TO)- e da un cristallo piezoelettrico (PC).

Il PC produce stress meccanici in direzioni note del cristallo (assi straordinari) e la TO passa da cristallo isotropo ad anisotropo per effetto dello stress: il CaF_2 è ora un cristallo uniassico.

Se la luce colpisce il PEM con un appropriato stato di polarizzazione lineare (45° rispetto alla direzione dello stress $-\alpha-$) -set up 2 di Fig.1- la componente (A) parallela alla direzione dello stress si propaga con velocità diversa nel PEM quindi, dato lo spessore costante di quest'ultimo, A si sfasa rispetto alla componente ortogonale allo stress (B) in uscita dal modulatore: in generale, non avremo polarizzazione lineare della luce dopo il PEM.

Variando lo stress però si può ottenere uno shift di π per la componente A e, conseguentemente, ottenere ancora una polarizzazione complessiva della luce lineare, ma con una rotazione di $\pi/2$ rispetto all'ingresso nel PEM (β).

L'efficienza del PEM è legata alla lunghezza d'onda della luce, perciò è necessario variare opportunamente lo stress del PC, durante l'acquisizione dello spettro, per garantire la corretta rotazione di 90° del campo elettrico su tutto il range di misura.

Un semplice ragionamento dimostra come la differenza tra i picchi nel segnale oscillante in uscita dal modulatore, direttamente misurata dal lock-in, sia l'anisotropia cercata dal campione (ΔI) -vedere *inset* del set-up1 di Fig.1 e Ref.7-. L'anisotropia percentuale è calcolata dividendo ΔI per un valore

costante, ad esempio la riflettanza totale misurata dal PM (I), che è stata precedentemente fissata (fotocorrente costante).

Per quanto detto il segnale RAS sperimentale è definito come:

$$\frac{\Delta R}{R} = 2 \frac{R_\alpha - R_\beta}{R_\alpha + R_\beta} = \frac{2\sqrt{2}\Delta I_{100kHz}^{lock-in}}{I_{const}} \quad (1)$$

Il termine $2\sqrt{2}$ è necessario per ottenere la differenza picco-picco dal segnale efficace misurato dal lock-in.

Per ulteriori approfondimenti sui principi di funzionamento del PEM, rimandiamo il lettore all'utile Ref.7.

Polarizzatori Glan-Taylor (polarizzatore & analizzatore) sono usati per ottenere l'appropriato stato di polarizzazione, come descritto in Fig.1(set-up 1).

Ci sono due possibili configurazioni di lavoro: Aspnes set-up (A), con due polarizzatori (polarizzatore ed analizzatore), e Safarov set-up (S), in cui è usato il solo polarizzatore.

Entrambe le configurazioni sono in linea di principio equivalenti ma, con la prima delle due, è possibile misurare sia la parte reale che la parte immaginaria dei coefficienti di Fresnel (CdF) (vedere sotto), mentre solo la parte reale è rilevabile con la configurazione S.

Nonostante la possibilità di ottenere più informazione con la configurazione A, quest'ultima richiede una maggiore cura nell'allineamento ottico, come dimostrato da Salvati *et al.* [Ref.8]; d'altro canto anche solo la parte reale è significativa per il segnale di anisotropia del campione, quindi è possibile utilizzare la configurazione S senza perdere il segnale fisico importante.

2.1. Il nuovo apparato IR-RAS.

Nel 2001 ho costruito un nuovo prototipo RAS, che rivela segnali di anisotropia fra 0.3 e 6.0eV (IR-RAS) [Ref.7].

Le motivazioni che hanno spinto a costruire tale prototipo sono:

- i) la IR-RAS fornisce le possibilità di studiare le transizioni ottiche delle superfici di semiconduttori, solitamente dentro la gap di bulk. Inoltre apre la possibilità di chiarire l'interazione elettrone-fonone alla temperatura dell'elio liquido sul Si(111)2x1 ed ottenere un quadro definitivo dei processi di assorbimento su tale superficie;

- ii) la possibilità di investigare l'eventuale formazione di fili metallici atomici (elevata riflettività nel IR), ottenuti dalla sublimazione di metalli (alcalini, In, etc.) su superfici di semiconduttori (Si, III-V, etc.), nei range sotto il monolayer (ML);
- iii) studiare i film organici, descritti nei prossimi capitoli, anche nel range del primo infrarosso.

La IR-RAS è stata applicata per la prima volta nello studio della superficie di Si(111)2x1: l'apparato IR-RAS è l'unico prototipo esistente al mondo con queste specifiche [Ref.9].

Siamo in grado di acquisire spettri da 0.3eV a 6.0eV solo cambiando rivelatore in modo opportuno, per ottenere massima sensibilità in uno specifico range di misura. Per fare alcuni esempi: un fotodiode InSb è usato tra gli 0,3eV e 1eV, mentre un rivelatore InGaAs è usato per coprire il range tra 1-1.5eV ed infine un PM, che risulta la miglior scelta per raggiungere 6.0eV con la maggior sensibilità.

Il range dello spettro di misura è definito dalla sorgente di luce (radiazione di corpo nero) per le basse energie; dalla sensibilità del rivelatore (PM) e dall'assorbimento della luce da parte di alcuni gas presenti nell'atmosfera per le alte energie: in linea di principio è possibile raggiungere 0.25eV solo scegliendo la sorgente di luce opportuna.

Il rumore Johnson (introdotto dal preamplificatore non raffreddato, ad esempio, alla temperatura dell'azoto liquido come il rivelatore) impedisce di rilevare segnali di anisotropia al di sotto dei 200nV con una frequenza di 100kHz, perciò l'intensità di emissione deve essere almeno di un ordine di grandezza maggiore per ottenere un buon rapporto segnale/rumore in tutto il range di misura.

In Fig.2 riporto lo schema dell'apparato IR-RAS.

Come descritto in Fig.2, la struttura principale dell'apparato IR-RAS è la stessa di quella di un apparato tradizionale, ma voglio sottolineare due differenze peculiari:

- i) la presenza di un chopper. Questo assicura che solamente la luce proveniente dal monocromatore venga rivelata (la luce ambiente non è modulata). Nel range IR ogni elemento ha una emissione di radiazione elettromagnetica e questa luce parassita può raggiungere il rivelatore, oltre a quella proveniente dalla sorgente, e ridurre la reale anisotropia (si normalizzerebbe infatti su di un divisore maggiore, vedere Eq.1). Risulta così necessario

discriminare la luce proveniente dalla lampada alogena, correttamente modulata, da ogni altra possibile sorgente di radiazione IR;

- ii) al fine di ridurre il contributo spurio di emissione IR degli stessi elementi ottici, presenti lungo il cammino effettuato dal fascio di luce, è necessario ridurre l'apertura di campo visivo di lenti, polarizzatori, modulatore, etc. L'emissione IR del primo polarizzatore poi indebolisce sensibilmente il segnale reale, perché l'emissione luminosa spuria è linearmente polarizzata e raggiunge il PEM così come quella proveniente dalla sorgente dell'apparato sperimentale. Il PEM non può distinguere fra le due radiazioni luminose ed il segnale RAS è conseguentemente alterato da un fondo di luce modulata a 100kHz. Al fine di minimizzare questo contributo, è utile ridurre l'emissione di luce spuria del polarizzatore riducendo la sua superficie attiva alla sola necessaria per far passare il fascio di luce proveniente dalla sorgente. Lo schermo utilizzato, dal canto suo, non deve avere una emissione IR troppo elevata anche se, essendo posto dopo il chopper, il suo contributo sul segnale di fondo complessivo può essere facilmente discriminato. Un foglio di alluminio è posto allora all'uscita del primo polarizzatore: questa risulta essere la giusta soluzione per ottenere il corretto rapporto segnale/rumore.

E' ora importante definire il segnale RAS in questa nuova configurazione.

La frequenza del chopper è di circa 370Hz: questa è molto bassa rispetto a quella del PEM (100kHz), così i due segnali oscillanti non interferiscono l'un l'altro. Quando il chopper è aperto, la luce raggiunge il campione ed il segnale di anisotropia è rilevabile mentre, se il chopper è chiuso, il rivelatore è esposto a luce spuria, che deve essere opportunamente minimizzata nei modi sopra descritti. Il chopper modula il segnale in un'onda quadra, conseguentemente l'intensità fra i due picchi dell'onda rappresenta la luce totale che raggiunge il rivelatore; la luce è rilevata con un fotodiode raffreddato ad azoto liquido (JUDSON). Considerando il duty-cycle del chopper, si può definire il segnale IR-RAS come:

$$\frac{\Delta R}{R} = 2 \frac{R_\alpha - R_\beta}{R_\alpha + R_\beta} = 2 \frac{2\sqrt{2}\Delta I_{100kHz}^{lock-in}}{2\Delta I_{370Hz}^{lock-in}} = \frac{2\sqrt{2}\Delta I_{100kHz}^{lock-in}}{\Delta I_{370Hz}^{lock-in}} \quad (2)$$

Il prefattore 2 è conseguenza del duty-cycle del chopper.

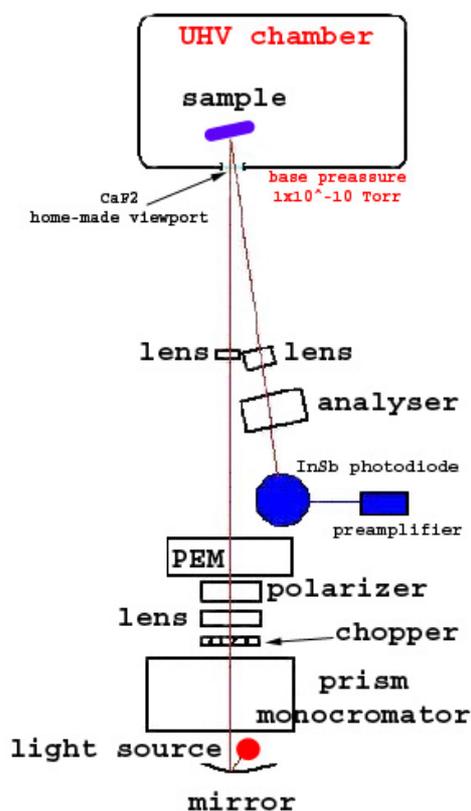


Fig.2: apparato IR-RAS.

L'IR-RAS lavora in configurazione Aspnes (A, cioè con polarizzatore ed analizzatore) ed usa una lampada alogena commerciale da 100W, con alta densità di spire per millimetro quadrato. La scelta della configurazione A è conseguenza del tipo di rivelatore usato nell'IR. Il fotodiode InSb è posizionato sulla testa di un dito freddo raffreddato ad azoto liquido per ridurre il rumore Johnson. Per evitare allora fenomeni di condensazione di acqua su parti del circuito elettrico o sulla finestra di zaffiro del rivelatore (con conseguente assorbimento nell'IR), il fotodiode è inserito in una piccola camera da vuoto. Lo zaffiro del rivelatore è allora sottoposto alla pressione atmosferica che in generale rende la finestra dicroica e birifrangente. Per evitare effetti spuri di anisotropia sul segnale RAS, introdotti dalla finestra del rivelatore, è sufficiente posizionare un secondo polarizzatore (analizzatore) prima del rivelatore (vedi testo).

La presenza del chopper assicura di rilevare solo la luce proveniente dalla sorgente, che attraversa correttamente tutto l'allineamento ottico. Alcuni accorgimenti permettono di ottenere il voluto rapporto segnale rumore (vedi testo).

Il preamplificatore è stato da noi ottimizzato per convertire la foto-corrente in tensione, incrementando il suo livello di un fattore 5×10^3 .

Anche il segnale del chopper è rilevato da un apposito lock-in.

Quindi la misura richiede 2 lock-in, ambedue posti all'uscita del rivelatore. Il collegamento non può però essere fatto banalmente con una "T", ma richiede un gate elettronico che permette di passare dal lock-in in lettura sulla modulazione a 370Hz a quello in lettura sulla modulazione a 100kHz, senza interferenze tra i due sistemi elettronici che perturberebbero l'acquisizione del segnale.

Tutto l'apparato IR-RAS è infine particolarmente sensibile alle emissioni em di altri dispositivi elettronici, non è quindi un punto di secondaria importanza l'attenzione dovuta allo screening di possibili sorgenti em spurie.

3. CONFRONTO FRA I DATI SPERIMENTALI OTTENUTI DALLA RAS ED I CALCOLI TEORICI.

La tecnica RAS può misurare direttamente l'anisotropia del coefficiente di riflessione complesso di Fresnel, quando misuriamo piccoli segnali di anisotropia.

Infatti è possibile dimostrare (vedi sotto) che:

$$\frac{\Delta R}{\bar{R}} = \frac{R_\alpha - R_\beta}{(R_\alpha + R_\beta)/2} \approx 2 \operatorname{Re} \left[2 \frac{r_\alpha - r_\beta}{r_\alpha + r_\beta} \right] \quad (3)$$

R è la riflettanza del segnale, mentre r è il CdF con:

$$R = |r|^2 \quad (4)$$

Le misure sono state ridotte alla sola parte reale del segnale RAS, dato che effetti di birifrangenza dei vari elementi ottici influenzano significativamente solo la parte immaginaria del segnale RAS [Ref.5,8].

Anche se l'apparato RAS rivela la differenza di riflettanza, è opportuna l'analisi dei dati sperimentali in termini di coefficienti di Fresnel.

La risposta degli stati elettronici del sistema ai campi elettromagnetici è descritta in termini della funzione dielettrica ϵ del mezzo.

Ci sono due principali contributi alla funzione dielettrica del campione: un contributo elettronico e uno di reticolo. Per alte frequenze, relativamente alle naturali frequenze di vibrazione dei reticoli, che di solito sono collocabili nella regione infrarossa dello spettro em, il contributo alla funzione dielettrica del reticolo può essere trascurato.

E' possibile dunque ottenere una descrizione per la parte immaginaria (assorbitiva) di ϵ , in funzione dell'energia, in termini di densità di stati elettronici occupati e vuoti e di elementi di matrici della transizione ottica.

Tutte le proprietà fisiche del mezzo sono allora descritte in termini della seguente funzione dielettrica complessa:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (5)$$

Per grandi lunghezze d'onda, relativamente agli usuali spazi interatomici, la parte immaginaria della funzione dielettrica può essere derivata dalla teoria standard perturbativa:

$$\varepsilon_2 = \left(\frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \right) \sum_{cv} \sum_{BZ} \left| \int d\vec{r} \psi_c(\vec{k}, \vec{r}) \hat{e} \cdot \vec{p} \psi_v(\vec{k}, \vec{r}) \right|^2 \delta[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega] \quad (6)$$

c si riferisce ad una banda di conduzione non occupata e v ad una banda di valenza occupata con energie rispettivamente E_v ed E_c ; \hat{e} indica la direzione di polarizzazione della luce e \vec{p} è l'operatore momento.

La parte reale della funzione dielettrica può essere ottenuta tramite la trasformata di Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (7)$$

La funzione dielettrica è legata alla parte reale ed immaginaria dell'indice di rifrazione, rispettivamente n e k , attraverso la seguente relazione:

$$\tilde{n} = n + ik = \sqrt{\tilde{\varepsilon}} = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2} \quad (8)$$

e dunque:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2nk \end{aligned} \quad (9)$$

Il CdF a incidenza normale, formula più semplice rispetto al CdF generico sotto un arbitrario angolo di incidenza, è poi dato da:

$$r = \frac{1 - n - ik}{1 + n + ik} \quad (10)$$

La relativa riflettanza è solo il modulo quadro del CdF.

Il punto di partenza per il calcolo teorico di uno spettro RAS sono le funzioni d'onda del cristallo in esame, ottenute o da calcoli *ab initio* tipo pseudopotenziale auto-consistente o da calcoli semi-empirici tipo tight-binding. Entrambi i tipi di calcoli sopra descritti sono di solito eseguiti con una configurazione geometrica di alcuni piani reticolari impilati (slab); è allora importante garantire che il segnale di anisotropia provenga solo dalla superficie dello slab, poiché tutti gli altri piani reticolari devono simulare un bulk cristallino. Questo può essere ottenuto utilizzando l'approccio di Manghi *et al.* [Ref.10] definendo la polarizzabilità di metà dello slab (l'altra metà non interessa: è il semi-piano che simula un bulk isotropo), o posizionando un layer di atomi di idrogeno sulla superficie dello slab, in modo da saturare tutti i *dangling-bond* e contribuire alla riflettività con un segnale nullo di anisotropia, come nel lavoro di Morris *et al.* [Ref.11].

4. APPLICAZIONE DELLE MATRICI DI JONES ALLA RAS.

Nel 1892 Poincaré, usando la sua nuova idea per sviluppare calcoli relativi alla polarizzazione della luce oggi nota come “sfera di Poincaré”, provò che un elemento ottico -che non presenta assorbimenti, ma con effetti di polarizzazione sul fascio ottico che lo attraversa- può essere simulato, da un punto di vista calcolistico, con un sistema equivalente costituito da un rotore (che opera ruotando gli assi del sistema) e da una lamina di ritardo. Questo approccio, in origine completamente geometrico, fu dimostrato analiticamente da Hurwitz e Jones circa 50 anni dopo [Ref.12]; oggi ci si riferisce all’originale idea di Poincaré in termini di “matrici di Jones”.

Immaginiamo di avere un fascio di luce polarizzata che si propaghi lungo la direzione z : il campo elettrico oscillerà nel piano x - y , ortogonale al versore z . L’ampiezza del rapporto delle singole componenti di campo elettrico, lungo x ed y , e la loro differenza di fase determinano lo stato di polarizzazione del fascio.

In questo formalismo, le due componenti del campo elettrico sono espresse tramite un vettore nel modo seguente:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A e^{i(k_z z - \omega t + \phi_1)} \\ B e^{i(k_z z - \omega t + \phi_2)} \end{pmatrix} \quad (11)$$

dove A e B sono le ampiezze delle singole componenti del campo elettrico, k_z è il modulo del vettore d’onda della radiazione diretto lungo la direzione di propagazione della luce (z), ω è la pulsazione della luce, ϕ_1 e ϕ_2 fasi arbitrarie per le due componenti x ed y .

La matrice colonna di Eq.11 è chiamata vettore di Jones.

Possiamo cambiare lo stato di polarizzazione variando l’ampiezza dei campi e/o cambiando la relativa fase.

Definiamo “attenuatori” tutti gli elementi ottici che modificano l’ampiezza dei campi elettrici del fascio, “phase-shifter” quelli che cambiano la fase relativa.

Il phase-shifter è a sua volta ottenuto in termini equivalenti di rotori, lamine di ritardo e polarizzatori parziali.

Queste tre particolari matrici di Jones sono:

Rotori:

$$J_R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (12)$$

Lamine di ritardo:

$$J_{RP}(\delta) = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\delta}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\delta}{2}} \end{pmatrix} = e^{-i\frac{\delta}{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{pmatrix} \quad (13)$$

L'ultima equivalenza è conseguenza dell'inutilità del fattore di fase, quando si calcola il quadrato del modulo del vettore elettrico, per ottenere l'ampiezza e la fase finale dei campi.

Se gli assi principali della lamina di ritardo non coincidono con gli assi di riferimento x-y, ma sono inclinati rispetto a questi di un angolo β , l'appropriata matrice di Jones è:

$$J_{RP}(\delta, \beta) = J_R(-\beta) J_{RP}(\delta) J_R(\beta) \quad (14)$$

Polarizzatore totale:

$$J_P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (15)$$

Lo scopo di questo paragrafo è calcolare, con il formalismo di Jones, cosa realmente misura la RAS e come si possono correlare i dati sperimentali del segnale RAS con il CdF e, successivamente, con la funzione dielettrica del campione. Dimostreremo per la prima volta come il segnale RAS sia sempre significativo, per piccoli e/o per grandi segnali di anisotropia, come sia sempre possibile stabilire una relazione fra riflettanza e CdF[†] e, in conclusione, come la

[†] intendo la riflettanza misurata dalla RAS (anisotropia di riflettanza) con la differenza nei CdF lungo le due direzioni ortogonali definite dall'apparato sperimentale. In altre parole, è possibile

definizione di segnale RAS risulti univoca sia per superfici inorganiche sia per film organici [Ref.13].

Salvati *et al.* [Ref.8] già usano il formalismo delle matrici di Jones per evidenziare come piccoli disallineamenti lungo la disposizione dei singoli elementi ottici, dove corre il fascio di luce, influiscano sul segnale RAS finale, nel regime di piccole anisotropie.

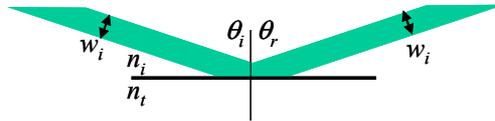
Qui invece si vuole eseguire il calcolo senza alcun tipo di approssimazione.

Prima di elencare le ipotesi alla base del calcolo, vorrei sottolineare le eventuali differenze tra misure di RAS in riflettanza e in trasmittanza, che ci saranno utili nel capitolo IV della presente tesi di dottorato.

Quando la luce incide sul rivelatore non è possibile misurare il CdF del campione, perché il segnale di corrente generato dal rivelatore è proporzionale all'intensità luminosa incidente e quindi, in ultima analisi, ciò che realmente misuriamo è la riflettanza del campione.

$$R \equiv \text{Reflected Power} / \text{Incident Power} = \frac{I_r A_r}{I_i A_i} \quad \leftarrow A = \text{Area}$$

$$I = \left(n \frac{\epsilon_0 c_0}{2} \right) |E_0|^2$$



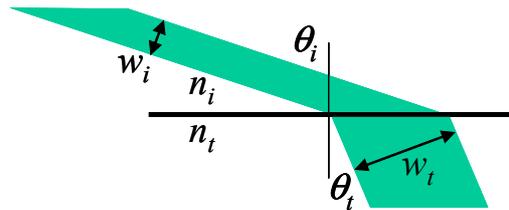
Nella riflessione dal campione, gli angoli e la larghezza del raggio di luce rimangono gli stessi, così possiamo scrivere:

$$r = \frac{E_{0r}}{E_{0i}} \Rightarrow R = |r|^2 \quad (16)$$

E' importante notare che, sebbene il campione possa essere caratterizzato con il suo CdF per la riflessione (se opaco e trasparente) o con il suo CdF per la trasmissione (se trasparente), senza cambiare il significato delle misure RAS (basta solo sostituire r con t in tutte le formule che presentiamo di seguito), i

misurare una anisotropia nei CdF (e dunque nella funzione dielettrica) con una semplice misura RAS?

cambiamenti del raggio di luce introducono una correzione fra misure di riflessione e quelle di trasmissione, come descritto sotto:



$$T = \frac{I_t A_t}{I_i A_i} = \frac{\left(n_t \frac{\epsilon_0 c_0}{2} \right) |E_{0t}|^2 \left[\frac{w_t}{w_i} \right]}{\left(n_i \frac{\epsilon_0 c_0}{2} \right) |E_{0i}|^2} = \frac{n_t |E_{0t}|^2 w_t}{n_i |E_{0i}|^2 w_i} = \frac{n_t w_t}{n_i w_i} t^2 \quad (17)$$

Il problema sopra descritto è comunque evitato nelle misure RAS, perché la RAS lavora ad incidenza quasi normale, così le variazioni della larghezza dello spot sono minimizzate, permettendo di eseguire misure RAS sia in riflessione che in trasmissione e di poter sempre leggere il segnale spettroscopico come immediata conseguenza dell'anisotropia del campione.

Si noti tuttavia il peso del rapporto fra gli indici di rifrazione dei due mezzi (es. vuoto – campione) nella definizione di trasmittanza (T) in termini di CdF di trasmissione.

Ipotesi del calcolo:

- i) ogni elemento ottico è ideale: non ci sono dispersioni, assorbimenti spuri o disallineamenti nell'apparato ottico;
- ii) il primo polarizzatore (I Pol) definisce il sistema di riferimento e l'intensità della luce entrante nell'apparato ottico (normalizzata su un valore arbitrario pari ad 1) è solo quella che attraversa il I Pol: questo significa che la sorgente di luce del calcolo ha un'intensità pari a quella che passa fisicamente attraverso il I Pol.

Come conseguenza dell'ipotesi (ii) il vettore elettrico di Jones è, senza perdere in generalità:

$$E_{0i} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (18)$$

Il primo polarizzatore è descritto nella seguente maniera (ipotesi 1):

$$J_P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (19)$$

Il campo elettrico polarizzato linearmente dal I polarizzatore deve passare a 45° rispetto al piano dell'ottica, per ottenere due componenti di eguale intensità luminosa: la prima parallela all'asse ordinario del PEM (dove cioè non ci sono stress meccanici e quindi non c'è phase-shift indotto dallo stress del PC), la seconda parallela all'asse straordinario (dove in uscita prende una fase di π).

Così se si scrive la matrice del PEM come:

$$J_{RP} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{pmatrix} \quad (20)$$

bisogna ruotarla di 45° , come spiegato sopra (Eq.13):

$$J_{RP}(\delta, 45^\circ) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + e^{i\delta} & 1 - e^{i\delta} \\ 1 - e^{i\delta} & 1 + e^{i\delta} \end{pmatrix} \quad (21)$$

Qui $\delta = \pi \sin \omega t$ e $\omega = 50 \text{ kHz}$ (frequenza naturale di risonanza del PC, quando usato delle dimensioni proprie per il PEM – circa 10 cm^3).

Caratterizziamo il campione nei seguenti modi, tutti peraltro equivalenti fra loro:

$$J_S^{(1)} = \begin{pmatrix} r_\alpha & 0 \\ 0 & r_\beta \end{pmatrix} \leftrightarrow J_S^{(2)} = r \begin{pmatrix} 1 + \frac{\Delta r}{2r} & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\Delta r}{2r} \end{pmatrix} \leftrightarrow J_S^{(3)} = r_\alpha \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\Delta r}{r_\alpha} \end{pmatrix} \quad (22)$$

Qui $\Delta r = r_\alpha - r_\beta$ e $r = (r_\alpha + r_\beta)/2$.

4.1. I configurazione: I polarizzatore (Safarov set-up).

Il prodotto complessivo delle matrici e del vettore di Jones forniscono il campo elettrico in uscita, prima che raggiunga il rivelatore:

$$M = J_S^{(1)} \bullet J_{RP}(\delta, 45^\circ) \bullet J_P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} r_\alpha(1 + e^{i\delta}) & 0 \\ r_\beta(1 - e^{i\delta}) & 0 \end{pmatrix} \quad (23)$$

$$E_{0f} = M \bullet E_{0i} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} r_\alpha(1 + e^{i\delta}) \\ r_\beta(1 - e^{i\delta}) \end{pmatrix} \quad (24)$$

Infine dobbiamo calcolare l'intensità del segnale in uscita:

$$I_f^{(1)} = |E_{0f}|^2 = R + \frac{\Delta R}{2} \cos \delta \rightarrow R + \Delta R J_0(\pi) + 2 \frac{\Delta R}{2} J_2(\pi) \cos 2\omega t \quad (25)$$

Dove $R = (R_\alpha + R_\beta)/2$, $\Delta R = R_\alpha - R_\beta$; $J_0(\pi)$ e $J_2(\pi)$ (≈ 0.5) sono funzioni di Bessel.

Ora questo segnale è rivelato da un amplificatore lock-in e, di conseguenza, solo la parte oscillante (ad una frequenza doppia: 2ω) può essere rivelata attraverso il valore efficace misurato dallo strumento:

$$\Delta I_{100kHz}^{lock-in} = \frac{\Delta R}{2\sqrt{2}} \quad (26)$$

dove il fattore $\frac{1}{2}$ è dovuto alla funzione di Bessel $J_2(\pi)$, mentre la radice a denominatore è legata al modo in cui il lock-in misura un segnale oscillante: dall'ampiezza dell'onda (vedi Eq.25) lo strumento misura il segnale efficace, cioè l'ampiezza diviso la radice quadrata di 2.

Alcune osservazioni sono utili:

- i) questo risultato è perfettamente in accordo con la definizione di segnale RAS sperimentale fornita in precedenza [Eq.1];
- ii) non sono state prese in considerazione ipotesi sull'intensità o sulla natura dell'anisotropia;
- iii) il risultato è invariante per la riflessione (R) o per la trasmissione (T).

Sopra è stata menzionata l'importanza di legare la riflettanza al CdF: affinché una misura RAS possa fornire informazioni sugli stati elettronici del campione è importante ricavare il CdF per la riflessione che, come abbiamo visto nella Sez.3, è legato alla funzione dielettrica del film.

Nel 1971, Aspnes [Ref.14] considerò le proprietà ottiche di una ipotetica pellicola di spessore d , molto minore della lunghezza d'onda λ della radiazione incidente, posta sopra un bulk isotropo. Egli provò che, sotto opportune ipotesi valide per $d \ll \lambda$, la complicata espressione di riflettività di un sistema a strati può essere ridotta ad una semplice forma che permette di identificare l'anisotropia del sistema come causata solamente dalla parte assorbitiva e dispersiva della funzione dielettrica della pellicola, pesate per le funzioni dielettriche del bulk.

Il cambiamento di riflettività prodotto dalla formazione di un film sottile su di un substrato cubico di superficie è dunque legato allo spessore del film, al ricoprimento della superficie, alla lunghezza d'onda ed alle costanti dielettriche dell'ambiente, del film e del substrato (three-layer-model).

Usando il limite di film sottili si ottiene [Ref.15]:

$$\left. \frac{\Delta r}{r} \right|_{rf} = \operatorname{Re} \left(\frac{\Delta r}{r} \right) - i \operatorname{Im} \left(\frac{\Delta r}{r} \right) = 2i \frac{\omega d}{c} \frac{\Delta \epsilon_s}{\epsilon_b - 1} \quad (27)$$

$$\Delta \epsilon_s = \epsilon_s^{clean} - \epsilon_s^{ox} (SDR); \Delta \epsilon_s = \epsilon_s^\alpha - \epsilon_s^\beta (RAS)$$

dove

$$\begin{aligned}\operatorname{Re}\left(\frac{\Delta r}{r}\right) &= -2\frac{\omega d}{c}[A(\omega)\Delta\varepsilon_s''(\omega) + B(\omega)\Delta\varepsilon_s'(\omega)] \\ \operatorname{Im}\left(\frac{\Delta r}{r}\right) &= 2\frac{\omega d}{c}[A(\omega)\Delta\varepsilon_s'(\omega) - B(\omega)\Delta\varepsilon_s''(\omega)]\end{aligned}\quad (28)$$

ed A, B sono funzioni reali determinate solamente dalla funzione dielettrica del bulk:

$$A(\omega) - iB(\omega) = \frac{1}{1 - \varepsilon_b(\omega)} = \frac{(1 - \varepsilon_b'(\omega)) - i\varepsilon_b''(\omega)}{|1 - \varepsilon_b(\omega)|^2} \quad (29)$$

Si raggiunge l'obiettivo voluto se si riesce a mettere in relazione il segnale di riflettanza anisotropa (misurato) con le differenze nel CdF fra le due direzioni ortogonali definite dalla RAS, risalendo così all'anisotropia della funzione dielettrica del campione.

A questo scopo, sostituiamo la matrice di caratterizzazione del campione con una matrice di Jones equivalente, $J_s^{(2)}$, e svolgiamo i calcoli nuovamente. Con questa manipolazione algebrica otteniamo:

$$I_f^{(2)} = |r|^2 \left[\left(1 + \left| \frac{\Delta r}{2r} \right|^2 \right) + \operatorname{Re}\left(\frac{\Delta r}{r}\right) \cos \delta \right] \quad (30)$$

Se si ricorda lo sviluppo in funzioni di Bessel per la funzione $\cos \delta$ e considerando solo i termini oscillanti, gli unici ad essere misurati da un lock-in, possiamo scrivere:

$$I_f^{(2)} = |r|^2 \operatorname{Re}\left(\frac{\Delta r}{r}\right) \cos 2\omega t \quad (31)$$

Confrontiamo ora i risultati ottenuti.

Da calcoli precedenti si ha:

$$RAS_signal \equiv \frac{\Delta R}{R} = \frac{2\sqrt{2}\Delta I_{100kHz}^{lock-in}}{R} \quad (32)$$

Qui la normalizzazione con R è eseguita “manualmente” dividendo l’output del lock-in per il valore della fotocorrente del rivelatore, precedentemente fissato (apparato RAS UV-vis) ovvero usando il valore picco-picco fornito dal lock-in in lettura a 370 Hz (IR-RAS).

Dall’ultimo calcolo si ottiene:

$$\Delta I_{100kHz}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} |r|^2 \operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r} \quad (33)$$

e sostituendo

$$\frac{\Delta R}{R} = 2\sqrt{2} \frac{1}{R} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} |r|^2 \operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r} \right) = 2 \left(\frac{|r|^2}{R} \right) \operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r} \quad (34)$$

Si può usare il modello a tre strati per sostituire $\operatorname{Re}(\Delta r/r)$ con la più appropriata funzione dielettrica del campione ed ottenere una relazione che metta immediatamente in collegamento il segnale sperimentale con le proprietà fisiche del campione, in un modo estremamente semplice.

Nel limite delle piccole anisotropie (segnale RAS < 0.2 , in accordo con la Ref.16), si può scrivere:

$$\frac{|r|^2}{R} \approx 1 \quad (35)$$

Relazione che rimane facile da provare.

Il risultato finale è comunque:

$$\frac{\Delta R}{R} = 2 \operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r} = -4 \frac{\omega d}{c} \operatorname{Im} \frac{\Delta \epsilon_s}{\epsilon_b - 1} \quad (36)$$

Per grandi anisotropie però l'Eq.36 non è più valida, perché viene a cadere il risultato di Eq.35.

In Ref.16, gli autori suggeriscono che una più corretta normalizzazione del segnale RAS, nel limite di grandi anisotropie, prevede una sola componente di Fresnel (r_α o r_β) e non il valore medio del CdF $((r_\alpha + r_\beta)/2)$; ciò è anche una buona scelta per le riflettanze, se si vuole ottenere $\Delta R/R_\alpha=1$ per anisotropie totali del campione.

Ma la questione è più delicata: che cosa realmente misura la RAS per grandi anisotropie?

Per rispondere a questa domanda, usiamo la terza matrice delle equivalenze di Eq.22, $J_s^{(3)}$.

Nuovamente si può calcolare l'intensità della luce che incide sul rivelatore:

$$I_f^{(3)} = \frac{1}{2} |r_\alpha|^2 \left(2 \operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r_\alpha} - \left| \frac{\Delta r}{r_\alpha} \right|^2 \right) \cos \delta = \frac{1}{2} R_\alpha \left(2 \operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r_\alpha} - \left| \frac{\Delta r}{r_\alpha} \right|^2 \right) \cos \delta \quad (37)$$

L'output del lock-in è come sempre:

$$\Delta I_{100kHz}^{(3)} = \frac{1}{2\sqrt{2}} R_\alpha \left(2 \operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r_\alpha} - \left| \frac{\Delta r}{r_\alpha} \right|^2 \right) \quad (38)$$

Come precedentemente osservato, è consigliabile normalizzare il segnale misurato dal lock-in (Eq.38) sul valore di una sola fra le due riflettanze (R_α o R_β) e non sul loro valore medio $((R_\alpha + R_\beta)/2)$, sempre nel limite di grandi anisotropie.

Scegliamo di considerare R_α ; valore che, in linea di principio, è anche misurabile sperimentalmente.

Così il segnale RAS diventa:

$$RAS_signal \equiv \frac{\Delta R}{R_\alpha} = \frac{2\sqrt{2}}{R_\alpha} * \frac{1}{2\sqrt{2}} R_\alpha \left(2 \operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r_\alpha} - \left| \frac{\Delta r}{r_\alpha} \right|^2 \right) = 2 \operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r_\alpha} - \left| \frac{\Delta r}{r_\alpha} \right|^2 \quad (39)$$

Due note:

- i) il risultato ottenuto in Eq.39 chiarisce in modo inequivocabile come il segnale di riflettanza sia sempre riconducibile a quello legato al CdF. A differenza però di quanto accade nel caso di piccoli segnali RAS (vedi Eq.36) l'anisotropia nel CdF del campione non è più normalizzata sul CdF medio ma solo su una componente di Fresnel. In questo ultimo caso, se si volesse usare il modello a tre strati [Ref.14] ci si scontrerebbe con la difficoltà di normalizzare il segnale Δr su una sola delle componenti (r_α o r_β): infatti nel lavoro di Ref.14 la possibilità di esprimere l'anisotropia di superficie in modo semplice rispetto alle proprietà di bulk è proprio legata all'isotropia di quest'ultimo che permette una normalizzazione indifferentemente su r_α , su r_β o sul loro valore medio. Ora invece ogni espressione presente nello sviluppo perturbativo di Ref.14 verrebbe a dipendere sensibilmente dalla polarizzazione della luce, con il conseguente effetto di rendere non semplici e poco utili le espressioni finali;
- ii) la presenza del modulo quadro definisce il ruolo del secondo ordine in d/λ , conseguentemente possiamo semplificare l'Eq.39 solo nel limite di film sottili.

In conclusione, il segnale RAS è sempre riconducibile all'anisotropia del CdF del campione anche se, per grandi anisotropie, non si può correlare in modo semplice la riflettanza alla funzione dielettrica del film, usufruendo del modello a tre fasi: è necessario effettuare un calcolo, modellizzando il campione e le sue proprietà fisiche.

Se infine consideriamo l'output dell'apparato sperimentale, il segnale $\Delta R/R$ non presenta nessuno di questi problemi. Il suo significato è semplice ed assolutamente senza alcuna ambiguità.

4.2. II configurazione: 1 polarizzatore + 1 analizzatore (Aspnes set-up)

La principale modifica in questa configurazione è che, prima di giungere sul rivelatore, la luce modulata deve attraversare un secondo polarizzatore (analizzatore), che è fissato in modo da avere la direzione di polarizzazione a 45° rispetto al primo polarizzatore.

Conseguentemente è necessario ruotare la matrice descrittiva del polarizzatore, per posizionarla correttamente lungo l'allineamento ottico ed il sistema di riferimento scelto:

$$\tilde{M}_{Aspnes} = R(-45^\circ) \cdot P \cdot R(45^\circ) \cdot M_{Safarov} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} r_\alpha(1+e^{i\delta}) + r_\beta(1-e^{i\delta}) & 0 \\ r_\alpha(1+e^{i\delta}) - r_\beta(1-e^{i\delta}) & 0 \end{pmatrix} \quad (40)$$

così l'intensità finale è:

$$I_f = \frac{1}{2} \left(\bar{R} + \frac{\Delta R}{2} \cos \delta - |r_\alpha| |r_\beta| \sin \Delta \phi \sin \delta \right) \quad (41)$$

Se scegliamo il limite di piccole anisotropie (per le grandi è poi possibile eseguire un'analisi simile a quella precedentemente svolta), ricordando che $|r_\alpha| \approx |r_\beta| \approx |(r_\alpha + r_\beta)/2|$ e che $\Delta \phi \approx 0$, si ottengono due segnali a frequenze diverse (2ω , per lo sviluppo del $\cos \delta$ in funzioni di Bessel, ed ω , per lo sviluppo del $\sin \delta$; con $\omega = 50 \text{ kHz}$ frequenza di risonanza del PC), dopo che è intervenuto l'amplificatore lock-in:

$$\begin{aligned} \Delta I_{100 \text{ kHz}}^{lock-in} &= \frac{\Delta R}{2\sqrt{2}} \\ \Delta I_{50 \text{ kHz}}^{lock-in} &\approx -\frac{\bar{R} \Delta \phi}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (42)$$

Nella configurazione A è possibile misurare anche la componente immaginaria del CdF, semplicemente analizzando con il lock-in la prima

armonica del segnale incidente sul rivelatore (a 50kHz). La configurazione di Aspnes è però più sensibile a disallineamenti degli elementi ottici dell'apparato RAS, per questo la configurazione S è preferita, qualora sia possibile utilizzarla [Ref.8].

La configurazione A, usando un secondo polarizzatore (analizzatore), permette di eliminare effetti spuri di birifrangenza e di dicroismo di tutto ciò che segue l'analizzatore nell'allineamento ottico. La luce modulata proveniente dal campione viene infatti proiettata lungo l'asse di polarizzazione dell'analizzatore: non è più possibile dunque sommare al segnale ottico l'anisotropia (misurata lungo due direzioni mutuamente ortogonali alla frequenza di 100kHz) dovuta a successivi elementi ottici presenti nell'apparato.

Bibliografia.

1. D.E.Aspnes, *J.Vac.Sci.Technol.* **B 3(4)** (1985) 1138
2. V.L.Berkovits *et al.*, *Sov.Phys.Semicond.* **20(6)** (1986) 654
3. V.L.Berkovits *et al.*, *Surf.Sci.* **211/212** (1989) 489
4. P.Chiaradia *et al.*, *Surf.Rev.Lett.* **6(3-4)** (1999) 517
5. Z.Sobiesierski *et al.*, *J.Phys.:Condens.Matter* **10** (1998) 1
6. T.Zettler *et al.*, *HINDS Instruments, Inc. Literature-keyword: PEM* (2000)
7. G.Bussetti, *degree thesis* Dep.Phys., University of Rome “Tor Vergata” (2001)
8. A.Salvati *et al.*, *Applied Optics* **39(31)** (2000) 1
9. C.Goletti *et al.*, *Phys.Rev.* **B 66** (2002) 153307
10. F.Manghi *et al.*, *Phys.Rev.* **B 41** (1990) 9935
11. S.J.Morris *et al.*, *Phys.Rev.* **B 52** (1995) 16739
12. R.C.Jones, *J.Opt.Soc.* **A 31** (1941) 488
13. C.Goletti *et al.*, *Organic Electronics* **5** (2004) 73
14. J.D.E.MacIntyre *et al.*, *Surf.Sci.* **24** (1971) 417
15. R.J.Cole *et al.*, *J.Vac.Sci.Technol.* **A 16(5)** (1998) 3088
16. O.Acher *et al.*, *J.Appl.Phys.* **68(7)** (1990) 3564
17. M.Cardona, F.H.Pollak, K.L.Shaklee, *J.Phys.Soc.Jap.* **21** (1966) 89

Siti Internet utili.

Optical RAS set-up :

http://www.physik.tu-berlin.de/institute/IFFP/richter/new/research/method_ras.shtml

Dettagli sulla sorgente di luce:

<http://www.lot-oriel.com/uk/htm/all/home01.php>

Approfondimenti sul Photo-Elastic Modulator (PEM):

<http://www.hindsinstruments.com/>

Poincarè sphere method:

<http://www.ipr.res.in/~othdiag/zeeman/poincare2.htm>

Preamplificatore della IR-RAS :

<http://pendragon.eln.uniroma2.it/v02/index.htm>

CAPITOLO III

1. Introduzione.

I campioni organici depositati con tecnica LB sono stati sottoposti a due controlli della qualità del film ottenuto: il primo durante la crescita, quando viene monitorata in tempo reale l'isoterma di evoluzione; il secondo *ex-situ* con differenti tecniche spettroscopiche o microscopiche.

Durante la deposizione del film il crescitore può seguire e variare la pressione della barriera di teflon e/o la velocità di passaggio del substrato attraverso l'interfaccia aria/solvente. Questi controlli però sono "al buio", nel senso che sono eseguiti senza "vedere" ciò che realmente accade sulla superficie del substrato ed il crescitore, nel modificare i diversi parametri, non può che seguire la sua esperienza ed il buon senso con il rischio che, ad ogni minima variazione, il sistema possa rispondere negativamente con il conseguente fallimento della deposizione stessa.

Tempi, costi, materiali e buona riproducibilità (per una produzione di film organici che non riguarda solo la ricerca) sono alcuni temi che esigono un controllo di qualità *in-situ* del campione e possibilmente durante la crescita. Questo significa usufruire di una tecnica di monitoraggio in linea durante la deposizione del campione, di una spettroscopia versatile per poterla utilizzare con film spessi, sottili o ultra-sottili depositati su substrati eterogenei.

Un'analisi del campione dopo la deposizione è certamente utile per controllare la qualità del film.

A questo scopo lo spettrofotometro (SF) è lo strumento più usato dai chimici. Lo SF è in grado di eseguire una misura assoluta di trasmittanza del campione poi, sfruttando la legge di Lambert-Beer [Ref.1] che lega la percentuale di luce assorbita alla concentrazione di materiale cristallizzato sul substrato, è possibile ricavare informazioni utili sul campione depositato. A partire dai risultati forniti dallo SF è in linea di principio possibile uno studio sulla qualità del film: l'intensità della banda di Soret, così come quella delle bande Q, sono preziose indicazioni della bontà dell'avvenuta cristallizzazione.

Lo SF non permette però una grande versatilità: il substrato deve essere trasparente, perché la luce deve passarvi attraverso per raggiungere il rivelatore; difficile poi pensare di introdurre linee di gas nell'ambiente di misura dello strumento, concepito per alloggiare un solo campione alla volta e schermarlo completamente rispetto all'ambiente circostante. Lo stesso modo di operare

dello SF impone una misura *ex-situ* ed è quindi impossibile testare in tempo reale le varie fasi di crescita del campione.

Strumento largamente diffuso è anche il profilometro (Pr), meccanico o capacitivo, in grado di misurare anche spessori di pochi Ångstrom. Preclusa al Pr la possibilità di un'analisi del film durante la crescita: solo il composto cristallizzato può essere analizzato in un opportuno alloggiamento previsto dallo stesso strumento.

I microscopi STM o AFM rappresentano un salto di qualità nella caratterizzazione morfologica ed elettronica del sistema. Limite di queste tecniche è però sempre legato all'incompatibilità di misure in linea, perché l'avvicinamento della sonda al campione, necessaria per entrare in tunneling o per flettere il cantilever, può avere conseguenze nella contaminazione della sonda stessa.

Analogo problema si riscontra in una delle tecniche estremamente più semplici rispetto a quelle sopra citate, quale il Kelvin-Probe o sonda di Kelvin [Ref.2].

In linea di principio, solo le tecniche ottiche sono applicabili *in-situ* nella caratterizzazione elettronica e morfologica del film, lavorando in qualunque condizione di pressione della camera di analisi e con qualsivoglia substrato [Ref.3].

In particolare, l'idea di usare una tecnica quale la RAS può essere fatta risalire a noti studi di assorbanza allo SF in luce polarizzata [Ref.4], che indicavano un forte dichroismo dei film LB. A differenza però dello SF, una misura RAS assicura una maggiore sensibilità nel rivelare deboli segnali di anisotropia, perché è una misura diretta di piccole differenze nell'intensità di luce riflessa lungo due direzioni ortogonali, senza dover ruotare alcun polarizzatore fra un'acquisizione e la successiva e senza manipolare alcun dato sperimentale. Se il forte dichroismo di alcuni film organici è comunque rivelabile senza difficoltà da uno SF in luce polarizzata, una misura RAS può essere utile allorquando si vogliano indagare anche piccoli effetti, ad esempio esponendo i film a basse concentrazioni di differenti analiti (etanolo, propanolo, etc.).

Infine, eseguendo una misura in riflessione e non in trasmissione, la RAS può essere implementata accanto ad una vasca di crescita LB o LS (vedi capitolo I) ed essere usata come tecnica per un controllo di qualità del film depositato *in-situ* ed in tempo reale.

Il risultato delle misure RAS sulle saffirine (vedi capitolo I) apre le porte alla reale possibilità di una caratterizzazione ottica dei film organici, ma il problema cruciale da chiarire è la sensibilità della tecnica nel rilevare diverse condizioni morfologiche del film o piccole variazioni strutturali, che possono

avvenire a seguito di interazioni del film con diversi analiti. Se la RAS non fosse in grado di fornire informazioni di questo genere, la sua reale utilità sarebbe limitata, risolvendosi di fatto in una tecnica non dissimile da uno SF in luce polarizzata.

Gli studi che illustrerò nelle prossime sezioni hanno inteso chiarire proprio queste potenzialità della RAS, dimostrando definitivamente la sua utilità nella caratterizzazione in tempo reale di film sottili di materiale organico.

2. La RAS applicata allo studio delle porfirine.

A differenza delle saffirine, le porfirine rappresentano un composto organico di largo interesse. Le loro proprietà chimico-fisiche, l'importanza che svolgono in processi naturali come fotosintesi e respirazione ed infine il loro recente utilizzo come sensori di gas tossici all'uomo hanno pesato nella scelta di questi composti per gli studi che mi accingo a commentare.

In particolare, matrici di porfirine e metallo-porfirine (vedi sotto) sono state utilizzate per vari controlli di qualità su alimenti di largo consumo [Ref.5]. Per ottimizzare le prestazioni delle porfirine nei sensori organici è necessario deporle in modo controllato su opportuni substrati, studiare eventuali processi di auto-assemblaggio ed indagare il meccanismo d'interazione delle molecole con vari analiti a livello molecolare: per queste ragioni è importante caratterizzare la risposta ottica delle porfirine, al fine di ottenere utili informazioni elettroniche e morfologiche dei film.

2.1. Studio della dipendenza dell'ordinamento delle molecole in funzione del substrato usato durante la deposizione [Reff.6-7].

RISULTATI.

20 ML di 5,10,15,20-tetrakis-[4-(1-eptilossi)fenil]porfirina (H_2THOPP) sono stati depositati su quarzo ed argento (Ag) con una pressione di 25mN/m*.

Il motivo di una scelta così particolare di porfirina è dovuto al fatto che la tecnica LB permette di ottenere multistrati ordinati di composti organici, ma la porfirina più comune - 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (H_2TPP) - non può essere depositata direttamente con il metodo LB, perché ha un'elevata tendenza ad auto-assemblarsi (self-assembling), andando così fuori dei parametri dettati da Langmuir. Per ovviare a questo problema è necessaria una modifica chimica della porfirina, che si ottiene semplicemente depositando assieme al campione anche acidi grassi. Per questa ragione si è usata la 5,10,15,20-tetrakis-[4-(1-eptilossi)fenil]porfirina (H_2THOPP) in un rapporto molare di $\frac{1}{4}$ con acido arachidico per ottenere un film LB stabile.

In Fig.1 è riportata l'analisi del campione allo spettrofotometro, quando depositato su quarzo (ovviamente non si dispone di un analogo risultato per il campione depositato su Ag).

* la tensione superficiale viene in genere chiamata pressione, anche se è forza su lunghezza.

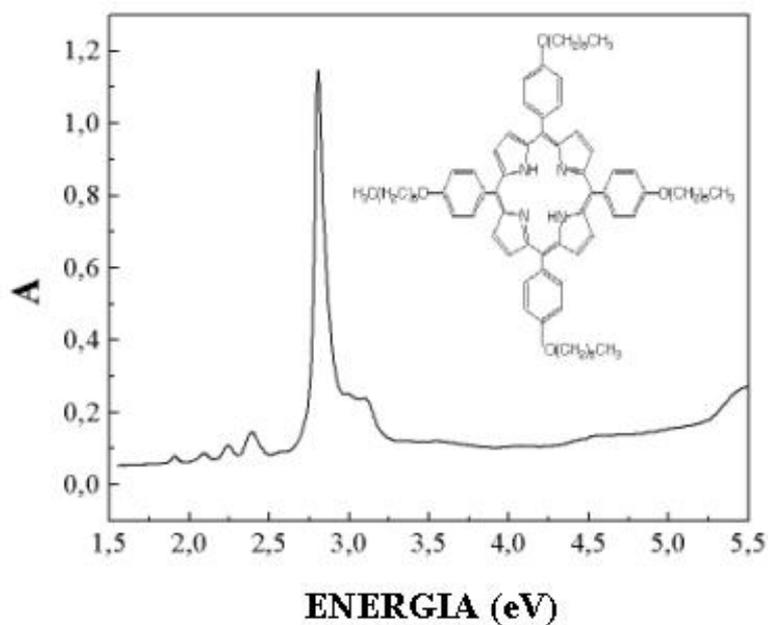


Fig.1: spettro di assorbanza di una 5,10,15,20-tetrakis[4-(eptilossi)fenil]porfirina (H₂THOPP).

Nel riquadro a destra: schema della porfirina depositata su quarzo ed argento ad una pressione di 25mN/m.

Fra 1.8 e 2.5 eV sono visibili le bande Q della porfirina. Se ne osservano 4, poiché non ha il metallo di coordinazione a centro molecola (vedi capitolo I).

Gli spettri RAS sono acquisiti nel range 200÷800 nm (1.5÷6. eV) anche se a volte sono mostrati in range ridotti per concentrare l'attenzione del lettore sulle strutture principali.

In Fig.2 è riportato lo spettro RAS acquisito sul campione depositato su quarzo.

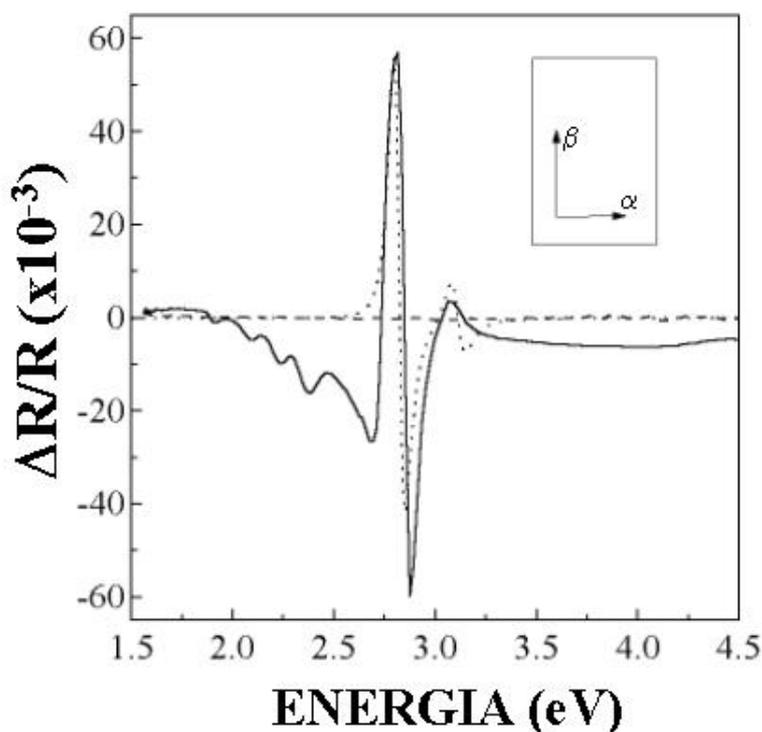


Fig.2: spettro RAS di 20ML nominali di porfirina depositati con tecnica LB su quarzo.

Il segno assoluto del segnale RAS è arbitrario.

Lo spettro di un campione isotropo di Si(001) ossidato è riportato per confronto (linea spezzata).

La linea a punti rappresenta un fit dei dati sperimentali seguendo l'Eq.5 (riportata successivamente), con i seguenti parametri $\Delta E = -20.5 \text{ meV}$ e $\Delta \Gamma = -5.7 \text{ meV}$ (per ulteriori dettagli vedere il testo).

Nel riquadro a destra sono riportate le direzioni α e β lungo le quali viene modulato il campo elettrico polarizzato linearmente. In particolare la direzione β risulta parallela alla direzione d'immersione del substrato nella vasca di deposizione.

Tutte le strutture presenti nello spettro sono legate a risposte caratteristiche del layer organico depositato, visto il confronto con il segnale isotropo

proveniente dalla superficie ossidata di Si(001). In particolare sono ben visibili le 4 bande Q fra 1.8 e 2.5eV, ciò significa che queste stesse transizioni, già osservate allo SF alle stesse posizioni di energia, sono in realtà anisotrope e la ragione della loro anisotropia sarà discussa in seguito.

La banda di Soret non è ben visibile come negli spettri RAS su saffirine: nel nostro caso, invece di rilevare una struttura di anisotropia che ricordi il picco di assorbanza della banda, osserviamo una larga oscillazione spettroscopica. Nel prosieguo del capitolo mi riferirò a queste strutture spettroscopiche con i termini peak-like (quando si osservano andamenti tipo picco assorbitivo) e derivative-like (quando siamo in presenza di un andamento tipo derivativo).

La struttura derivative-like non può essere osservata allo SF, ma questi non mostra neppure altri picchi assorbitivi oltre a quello legato alla banda di Soret, così come ci si aspetterebbe per giustificare lo spettro RAS in termini di strutture assorbitive con polarizzazioni opposte. Sembra quindi che l'andamento derivativo sia una struttura spettroscopica peculiare della RAS.

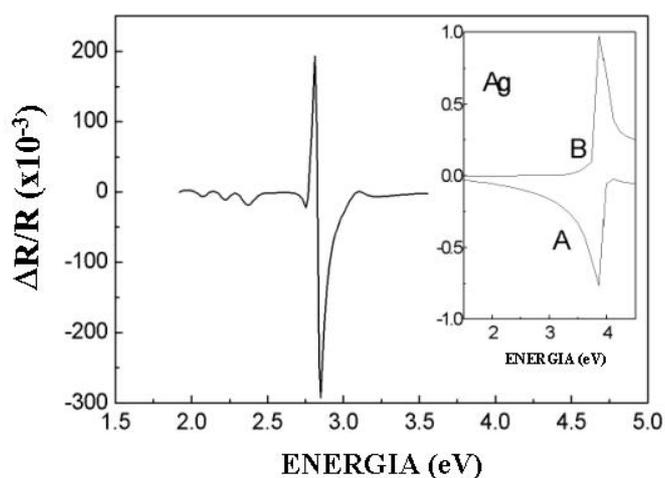


Fig.3: spettro RAS di 20ML nominali di porfirina depositati con tecnica LB su Ag.

Il segno assoluto del segnale RAS ($\Delta R/R$) è del tutto arbitrario.

Nel riquadro: coefficienti A e B calcolati per l'Ag [Ref.7] in funzione dell'energia.

In Fig.3 riportiamo lo spettro RAS per lo stesso campione di porfirina, con gli stessi parametri di deposizione, ma depositato su un diverso substrato: Ag.

In questo modo si vuole determinare il ruolo giocato dal substrato nelle deposizioni LB, ad esempio su possibili effetti che il metallo o un isolante possono indurre sull'ordinamento delle molecole del film.

Ancora una volta la porfirina a base libera mostra 4 bande Q anisotrope. Anche nel caso del substrato di Ag, al posto della banda di Soret, lo spettro RAS rileva una larga oscillazione tipo derivative-like. Ad una indagine qualitativa la forma di riga è pressoché eguale a quella acquisita sul campione deposto su quarzo.

Alcune differenze devono però essere sottolineate:

- i) il segnale RAS misurato è in questo caso circa triplicato rispetto al caso precedente, portandosi da valori intorno al 6% di anisotropia sul segnale totale nel quarzo, a segnali di circa il 20-25% nell'argento;
- ii) mentre per il substrato di quarzo il segnale di massima anisotropia dei due picchi, che formano la struttura derivative-like (430nm & 440nm ovvero 2.82eV & 2.88eV), assume lo stesso valore, le medesime strutture spettrali sono asimmetriche nel caso del substrato di Ag.

Lo studio di questi campioni si è rilevato subito di estremo interesse perché, non solo mostra un nuovo andamento della forma di riga spettrale rispetto a quello misurato sulle saffirine, ma anche perché può chiarire meglio il significato di una misura RAS su film spessi, dove la luce penetra attraverso tutto il campione per decine di nanometri.

La radiazione luminosa nel visibile ha una lunghezza d'onda di alcune centinaia di nanometri, è allora ancora possibile applicare il modello a tre strati (vedi capitolo II, Ref.14) associando al "bulk" il substrato su cui è depositato il film ed alla "superficie" il film organico stesso. Il risultato finale, come abbiamo già visto, è quello di legare il segnale RAS all'anisotropia della "superficie", nel nostro caso del film organico depositato, pesandola per le funzioni dielettriche del "bulk". I differenti substrati (nel nostro caso quarzo ed Ag) possono quindi indurre effetti sulla struttura derivative-like, come risultato del differente peso delle diverse funzioni dielettriche.

Il ruolo dei coefficienti A e B sarà messo in evidenza nella sezione *ANALISI*, dove riprodurremo la struttura derivative-like con un fit semi-empirico che terrà conto della parte reale ed immaginaria della funzione dielettrica del substrato, come si evince dall'Eq.5.

Per meglio evidenziare analogie e differenze presenti nei singoli grafici, in Fig. 4 riportiamo l'insieme di questi spettri: assorbanza, substrato di quarzo, substrato di Ag.

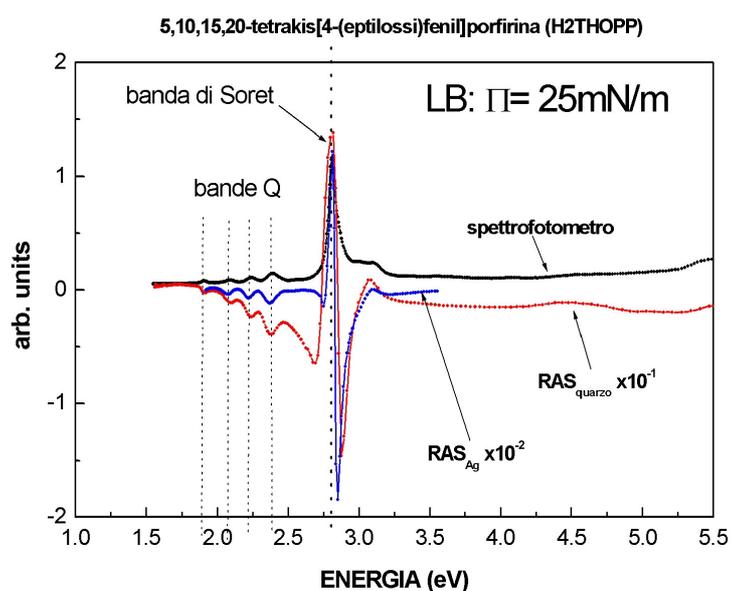


Fig.4: confronto fra risultati spettroscopici.

(nero): spettrofotometro di 20ML di porfirina depositati su quarzo.

(rosso): spettro RAS su medesimo campione. Il segnale è stato moltiplicato per 0.1 per riportarlo su di una scala di valori confrontabile con quella dello spettrofotometro.

(blu): spettro RAS su 20ML di porfirina depositati su Ag. Il segnale è stato moltiplicato per 0.01 per poterlo confrontare con il segnale dello spettrofotometro.

Il risultato più evidente di Fig.4 è l'analogia negli andamenti qualitativi degli spettri: ad esempio, le bande Q sono correttamente allineate e presenti in tutti e tre i grafici sperimentali. Dal confronto però emerge anche la corretta lettura della struttura derivative-like: uno dei due picchi della "derivata" coincide con la banda di Soret misurata allo SF ed è solo questa struttura ad essere la banda anisotropa di assorbimento, correlata al picco di assorbanza[†]. Il

[†] è noto che il segnale massimo di riflettività di un cristallo non coincide in energia con il segnale massimo di assorbimento [Ref.17]. Nel nostro caso però la luce riflessa dalla prima interfaccia

contro-picco (c-p) della struttura derivativa è un qualche cosa di nuovo che viene visto solo dalla spettrografia RAS.

Si osservi però che, mentre tutte le altre strutture spettroscopiche sono allineate (banda di Soret, bande Q), il c-p assume valori di energia diversi anche se sempre intorno a 2.8eV.

La differenza nei valori di anisotropia misurati è altresì evidente.

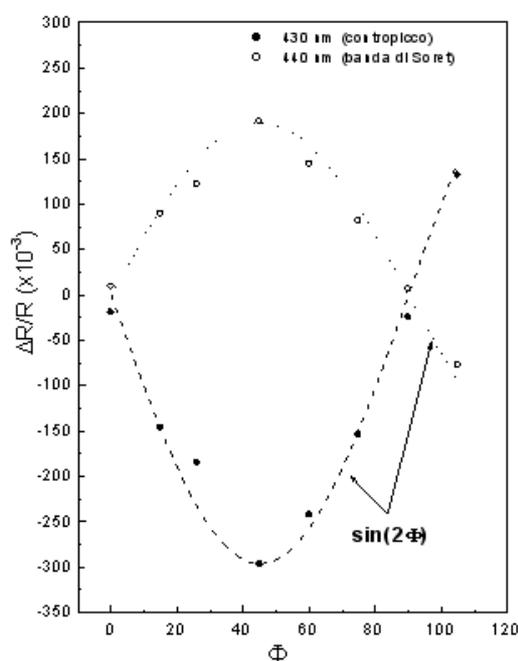


Fig.5: andamento azimutale delle strutture a 430 e 440nm per la porfirina depositata su Ag.

Per ottenere l'andamento azimutale si misura l'intensità del segnale di anisotropia (segno incluso) al variare dell'angolo di rotazione del substrato rispetto all'orizzonte (Φ). In particolare $\Phi=0^\circ$ significa che il campo elettrico, modulato linearmente lungo le direzioni α e β , forma rispettivamente angoli di $+45^\circ$ e -45° con la direzione di immersione nella vasca di crescita LB.

aria/porfirina è trascurabile, perché l'effetto dominante di diffusione preclude la possibilità di avere uno spot di luce riflesso con intensità sufficiente per essere rivelato. Il contributo maggiore resta dunque quello associato alla luce che, dopo aver attraversato il campione, viene riflessa dall'interfaccia porfirina/substrato indietro verso il rivelatore. In questo modo la RAS compie una misura tipo SF in luce polarizzata alternata, ma con una sensibilità e stabilità dell'apparato estremamente maggiore.

A differenza dei cristalli inorganici, in cui le direzioni cristallografiche sono ben definite, la cristallizzazione delle porfirine non prevede una direzione preferenziale di aggregazione: è quindi necessario eseguire un'attenta analisi azimutale del campione, cioè ruotare il substrato di fronte all'apparato RAS per cercare la posizione relativa fra i due sistemi, per la quale il segnale di anisotropia è massimizzato. Una volta trovato quest'angolo, esso indicherà una direzione preferenziale per la quale le molecole sono ordinate su lungo range.

In Fig.5 riportiamo lo studio azimutale eseguito sul campione con substrato di Ag. Un andamento simile è misurato anche per il campione depositato su quarzo.

L'apparato RAS, usato in questi esperimenti, lavora in configurazione Safarov (vedi capitolo II), quindi non siamo esposti a grandi errori sull'allineamento del campione. In ogni caso problemi legati al posizionamento del film di fronte all'apparato sperimentale sono stati accuratamente minimizzati.

Come si osserva dalla figura, il massimo segnale di anisotropia è misurato con il campo elettrico parallelo alla direzione d'immersione del substrato nella vasca di crescita LB.

Lo stesso andamento azimutale poi è osservato sia per il segnale legato alla banda di Soret (440nm – 2.82eV) sia per la struttura di c-p a 430nm (2.88eV) ed il fit teorico per le due strutture è riportato in Fig.5. L'andamento dei dati sperimentali in funzione del $\sin(2\Phi)$ è conseguenza del modo di lavorare della RAS, con campi elettrici polarizzati linearmente lungo due direzioni fra loro ortogonali: non c'è allora distinzione nella risposta di anisotropia ottica per rotazioni del campione di 180°.

ANALISI.

20ML di H₂THOPP hanno uno spessore minore di 50nm, che è inferiore alla lunghezza della luce usata nella spettroscopia RAS (200÷800nm) di almeno un fattore 4.

Se il film fosse mediamente omogeneo, tale cioè da poter definire una funzione dielettrica media per il campione, si potrebbe schematizzare il sistema in esame con il modello a 3 strati di McIntyre-Aspnes (vedi capitolo II). In questo caso il vuoto (fase 1) sarebbe sostituito con l'atmosfera, per la quale possiamo assumere un valore costante di $\epsilon = 1$ senza commettere grandi errori, il bulk (fase 2) è ora il substrato utilizzato nella deposizione LB e la superficie (fase 3) altri non è che il film organico che dobbiamo studiare.

Il substrato interviene nel modello con le sue specifiche funzioni dielettriche, quindi usare quarzo o Ag può modificare sensibilmente il risultato

finale, almeno in certe regioni dello spettro; le funzioni dielettriche del substrato sono tabulate per moltissimi materiali in testi base di riferimento [Ref.8].

L'intensità delle anisotropie che presentano questi campioni raggiungono al più valori intorno al 20%, non commettiamo allora un grande errore nell'assumere valida l'approssimazione di piccole anisotropie (Acher, capitolo II) e se mediamo il segnale di anisotropia sulla riflettanza media cioè, in ultima analisi, sul coefficiente di Fresnel (CdF) medio.

Riprendendo i risultati commentati nel capitolo II possiamo allora scrivere:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R} &= 2 \operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r} \propto \operatorname{Re} \left[-i \frac{2\omega d}{c} (A + iB) (\epsilon_{film}^{\alpha} - \epsilon_{film}^{\beta}) \right] = \\ &= \frac{2\omega d}{c} [A \Delta \epsilon''_{film} - B \Delta \epsilon'_{film}] \end{aligned} \quad (1)$$

dove $(\epsilon_{film}^{\alpha} - \epsilon_{film}^{\beta})$ rappresenta l'anisotropia della funzione dielettrica del film per luce polarizzata linearmente lungo le direzioni α e β . Le corrispondenti parti reale ed immaginaria sono rispettivamente $\Delta \epsilon'_{film}$ e $\Delta \epsilon''_{film}$.

I coefficienti A e B sono quantità reali che dipendono rispettivamente dalla parte dispersiva ($\epsilon'_{substrato}$) e da quella dissipativa ($\epsilon''_{substrato}$) della funzione dielettrica del substrato:

$$A = \frac{\epsilon'_{substrato} - 1}{(1 - \epsilon'_{substrato})^2 + \epsilon''_{substrato}{}^2}, B = \frac{\epsilon''_{substrato}}{(1 - \epsilon'_{substrato})^2 + \epsilon''_{substrato}{}^2} \quad (2)$$

La loro dipendenza dall'energia dei fotoni è ben nota da testi pubblicati [Ref.8]. Infine c è la velocità della luce ed ω la frequenza dei fotoni.

In generale il segnale RAS è una misura di anisotropia sia della parte reale che di quella immaginaria del film depositato ma, se B è trascurabile, le espressioni sopra scritte si semplificano sensibilmente. In questo caso si osserva che il segnale RAS è legato solo alla parte assorbitiva della funzione dielettrica del film, proporzionalmente al coefficiente A . Questa approssimazione è lecita per il sistema che stiamo studiando, infatti sia il quarzo che l'Ag hanno $B \sim 0$, nel range spettrale di interesse. Il quarzo è trasparente nella regione della banda di Soret della porfirina (sopra 300nm), mentre per l'Ag i coefficienti A e B sono stati calcolati nel range di energia fra 1.5eV e 4.5eV e riportati nel riquadro di figura 3 ($B \sim 0$ per $\lambda > 360$ nm). In particolare, sotto 3.4eV B è trascurabile. Conseguentemente per entrambi i substrati possiamo scrivere:

$$\operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r} \cong \operatorname{Re} \left[-i \frac{2\omega d}{c} A (\varepsilon_{film}^{\alpha} - \varepsilon_{film}^{\beta}) \right] \quad (3)$$

Poiché l'andamento qualitativo degli spettri (per i campioni depositati su quarzo ed Ag) è analogo e considerando il risultato dell'Eq.3, possiamo affermare che i meccanismi alla base dell'aggregazione del film organico sono gli stessi per tutti e due i campioni studiati, indipendentemente dal substrato usato per la loro crescita. Il segnale di anisotropia ($\Delta R/R$) è direttamente proporzionale alla parte dissipativa della funzione dielettrica del film ($\Delta \varepsilon_{film}''$) ma attraverso il coefficiente A : ora, poiché A assume valori più alti nel quarzo che non nell'Ag, relativamente alla regione intorno alla banda di Soret, il valore di $\Delta \varepsilon_{film}''$ deve essere molto maggiore per l'Ag che non per il quarzo, in modo da poter giustificare il risultato sperimentale ottenuto. L'andamento poi di A in funzione dell'energia dei fotoni può provocare parziali deformazioni nella forma di riga spettroscopica.

La prominente struttura a 2.8eV in Figg.2-3 coincide con la banda di Soret della porfirina (vedi Fig.4) ma la forma di riga complessiva fra 2.7 e 3.0eV è di tipo derivative-like e ricorda da vicino lo spettro RAS per una superficie di Si(001) vicinale [Ref.9]. Seguendo lo stesso ragionamento usato in Ref.9, modellizziamo lo spettro sperimentale in termini di derivata prima, secondo l'energia, della funzione dielettrica del film. Supponiamo che i punti critici del film siano ad energie E_i , cui corrispondono degli allargamenti Full Width Half Maximum (FWHM) che possiamo parametrizzare con Γ_i ; sia E_i che Γ_i dipendono dalla polarizzazione della luce. Vicino ad un punto critico, al primo ordine perturbativo per polarizzazioni α (β), la funzione dielettrica del film differirà allora da $\tilde{\varepsilon}_{porfirina} = \varepsilon_1^{porf} + i\varepsilon_2^{porf}$ per piccoli incrementi ΔE^{α} (ΔE^{β}) e $\Delta \Gamma^{\alpha}$ ($\Delta \Gamma^{\beta}$):

$$\varepsilon_{film}^{\alpha}(E) = \varepsilon_{porfirina}(E) + (-\Delta E^{\alpha} + i\Delta \Gamma^{\alpha}) \left(\frac{d\varepsilon_{porfirina}}{dE} \right) \quad (4)$$

Introducendo l'Eq.4 nell'Eq.3 per entrambe le polarizzazioni, otteniamo:

$$\operatorname{Re} \frac{\Delta r}{r} = \operatorname{Re} \left[-i \frac{2\omega d}{c} A (-\Delta E + i\Delta \Gamma) \left(\frac{d\varepsilon_{porfirina}}{dE} \right) \right] \quad (5)$$

Nella Eq.5 $\Delta E = \Delta E^{\alpha} - \Delta E^{\beta}$ e $\Delta \Gamma = \Delta \Gamma^{\alpha} - \Delta \Gamma^{\beta}$.

La funzione dielettrica complessa $\epsilon_{\text{porfirina}}$ è stata calcolata usando 2 oscillatori di Lorentz: la banda di Soret della porfirina in esame è posizionata a circa 416nm (2.98eV) ma in fase condensata (depositata ad esempio su substrato con tecnica LB) la banda di Soret si scompone in due strutture spettroscopiche (teoria degli aggregati molecolari, vedi Ref.12) una più intensa a 440nm (2.82eV) ed una seconda di intensità minore a 400nm (3.1eV). Da ciò l'uso necessario di 2 oscillatori di Lorentz. Il confronto fra il fit teorico ed il risultato sperimentale si può osservare in Fig.2 (linea con i punti); per raggiungere tale accordo è necessario fissare i parametri semiempirici a valori quali: $\Delta E = -20.5\text{meV}$ e $\Delta\Gamma = -5.7\text{meV}$. Le bande Q non possono essere riprodotte da questo fit, poiché queste obbediscono a regole di selezione non tenute in conto nel fit, benché coinvolgano gli stessi elettroni della banda di Soret.

Nonostante il risultato del fit semi-empirico sia promettente, non è assolutamente chiara la ragione fisica degli shift dei punti critici di energia e la variazione dei valori di broadening.

Un'ulteriore questione riguarda la stessa anisotropia delle molecole di porfirina. Mentre per le saffirine le molecole mostrano un'anisotropia legata all'ineguaglianza dei dipoli elettrici, la simmetria delle porfirine porterebbe a credere ad un risultato pressoché nullo da parte della RAS. I grossi segnali di anisotropia sono alquanto sorprendenti e meritano una più profonda riflessione. Consideriamo, ad esempio, una molecola simmetrica che forma un angolo θ fra uno dei due dipoli (diciamo p_x) ed il piano del substrato (vedi sezione 2.3), allora un fattore di depressione del segnale di riflettanza pari a $[1 - \cos^2(\theta)]$, per il campo elettrico polarizzato linearmente e parallelo a p_x , può essere facilmente ottenuto da semplici considerazioni geometriche (proiezioni dei campi elettrici sul piano del substrato) e ricordando che la RAS misura un segnale di intensità di luce (il modulo quadro del campo elettrico). Sarebbe allora una disuguaglianza fra i dipoli della molecola, indotta da un'orientazione delle porfirine non planare rispetto al substrato, la causa del grande segnale di anisotropia.

Sicuramente questo quadro interpretativo non è in grado di spiegare la forma di riga derivative-like, che lascia aperte ulteriori questioni. Si potrebbe però ipotizzare che, mentre i primi strati depositati assumono un certo angolo rispetto al piano del substrato (creando le condizioni affinché la RAS possa vedere un segnale di anisotropia in corrispondenza della banda di Soret), gli ultimi strati depositati si dispongano con un angolo differente dai precedenti. Anzi si potrebbe affermare che, quando gli spessori depositati sono elevati, i primi strati di porfirine rappresentano una sorta di bulk per gli ultimi strati di film cresciuti: questi, non avendo più un diretto contatto con il substrato, ma solo

con altre molecole a loro simili, possono minimizzare la loro energia disponendosi in una configurazione nuova rispetto agli strati profondi.

Come conseguenza di questa modifica strutturale, possiamo interpretare il significato del fit semi-empirico e degli shift nell'energia dei punti critici e nei parametri di broadening, nel modo seguente: il nostro film è divisibile in "bulk" e "superficie", con morfologie e proprietà differenti, mentre la sonda ottica attraversa indistintamente tutto lo spessore del campione ed il segnale riflesso porta con sé il contributo di tutti gli strati depositati. La RAS rileva quindi assorbimenti sia di "bulk" che di "superficie" tra loro differenti tanto nelle posizioni energetiche che nel broadening.

CONCLUSIONI.

I primi studi su campioni di porfirine depositati con substrati differenti (quarzo, Ag e, nelle prossime sezioni, vedremo anche oro e Si) hanno dimostrato l'influenza del substrato nell'aggregazione delle molecole. E' noto da altri studi [Ref.2 e bibliografia citata] che la disposizione delle molecole su substrati metallici e semiconduttori è differente, disponendosi in modo più planare nel primo caso, ed assumendo un maggiore angolo di tilt quando deposte su superfici semiconduttrici.

Un ulteriore ed importante contributo, che emerge da questi primi studi, è l'aver ipotizzato una risposta ottica correlata alla morfologia del film. In questa prospettiva l'idea di applicare la RAS per una "caratterizzazione di qualità" del film trova basi più solide.

Nonostante questi successi si avverte la difficoltà d'interpretare in modo semplice ed unitario il quadro sperimentale e teorico: per poter spiegare una forma di riga derivative-like è necessario far ricorso ad un fit semi-empirico che non risulta in definitiva così chiaro nello spiegare le dinamiche che avvengono sulla superficie del film depositato.

Solo a termine del presente capitolo, e come conseguenza di alcune misure RAS su porfirine in interazione con diversi analiti, avanza l'ipotesi di un modello interpretativo semplice per una spiegazione complessiva dei dati sperimentali.

2.2. Studio della risposta anisotropa in funzione del tipo di porfirina e della tecnica di deposizione utilizzata [Reff.10-11].

RISULTATI.

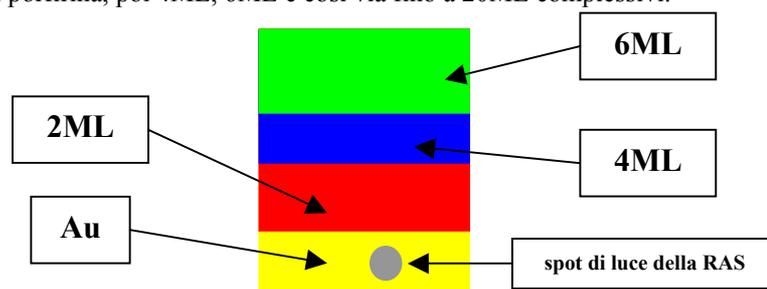
Un problema lasciato aperto dalle indagini precedenti è capire l'influenza del tipo di deposizione sull'ordinamento finale del film.

Una deposizione LB, prevedendo un'immersione del substrato attraverso l'interfaccia aria/liquido, può influenzare in qualche modo la deposizione del film organico ed il suo ordinamento su lungo range con l'azione diretta della tensione superficiale?

La domanda è lecita se si pensa che il segnale di massima anisotropia delle porfirine si ottiene per campi elettrici polarizzati parallelamente al verso di immersione del substrato in vasca di crescita, indicando un ordinamento del film proprio in questa direzione.

Per chiarire questa importante questione sono stati studiati campioni depositati con tecnica LS che, non prevedendo immersione ma semplice contatto superficiale, non sono soggetti al problema delle tecniche LB.

Nelle misure discusse precedentemente (vedi paragrafo 2.1) manca un controllo dell'evoluzione del segnale RAS in funzione dello spessore depositato. I campioni qui presentati sono invece preparati in modo da mostrare più strati depositati su un medesimo lato: sullo stesso substrato sono depositati un totale di 20ML di composto organico, disposti in modo tale che si abbia una successione di regioni (area di circa 1cm²) con spessore via via crescente di 2ML in 2ML. In altre parole sullo stesso supporto troviamo il substrato (Au) poi 2ML di porfirina, poi 4ML, 6ML e così via fino a 20ML complessivi.



In questo modo possiamo misurare la risposta ottica dallo stesso campione, escludendo possibili differenze fra film cresciuti in tempi, vasche o crescitrici diversi.

Fino a questo momento non si è fatto cenno all'influenza che i parametri di crescita possono avere sulla qualità della deposizione. Ricordiamo che si possono modificare pressione delle barriere di addensamento in vasca e, nel caso di deposizioni LB, anche velocità di passaggio del substrato attraverso l'interfaccia aria/solvente. Lo studio dei campioni LS ha permesso di analizzare le differenze nello spettro di anisotropia fra campioni cresciuti con pressioni superficiali differenti. I dati ottici sono stati poi confrontati con analisi AFM eseguite sugli stessi campioni.

Le misure RAS sono state eseguite su campioni di metallo-porfirina. In questo modo si è verificata l'influenza del metallo di coordinazione della porfirina negli spettri di anisotropia ottica. Il confronto si è esteso anche su campioni della stessa porfirina ma con metallo di coordinazione differente.

In Fig.1 riportiamo lo schema della porfirina ($MC_{10}OAP$) usata in questa serie di esperimenti. A centro-molecola la semplice dicitura M indica che si tratta di una metallo-porfirina con metallo di coordinazione specificato in basso nella figura.

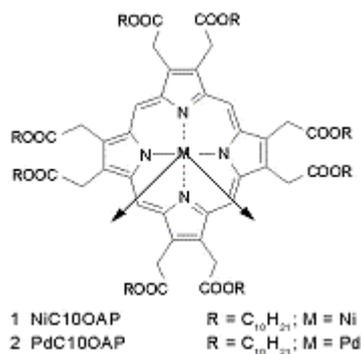


Fig.1: schema di una metallo-porfirina.

Sono indicati anche i dipoli di transizione della molecola ed i gruppi radicali (R) specifici per il campione usato.

Come si osserva dalla figura, il metallo di coordinazione è scelto fra palladio (Pd) e nichel (Ni); viene anche indicato il gruppo radicale della molecola. Si noti infine la simmetria della molecola che, come specificato nella sezione precedente, farebbe pensare ad una risposta isotropa delle transizioni ottiche, almeno nel caso di una disposizione planare delle molecole stesse.

In Fig.2 sono riportati i risultati allo SF della porfirina PdC₁₀OAP per differenti pressioni delle barriere ed uguali rispettivamente a 10mN/m e 30mN/m.

In Fig.3 confrontiamo direttamente le due curve di assorbanza per meglio evidenziare analogie e differenze fra i campioni. Le due curve sono state normalizzate per permettere un confronto diretto delle larghezze delle singole strutture spettrali e della posizione dei picchi assorbitivi.

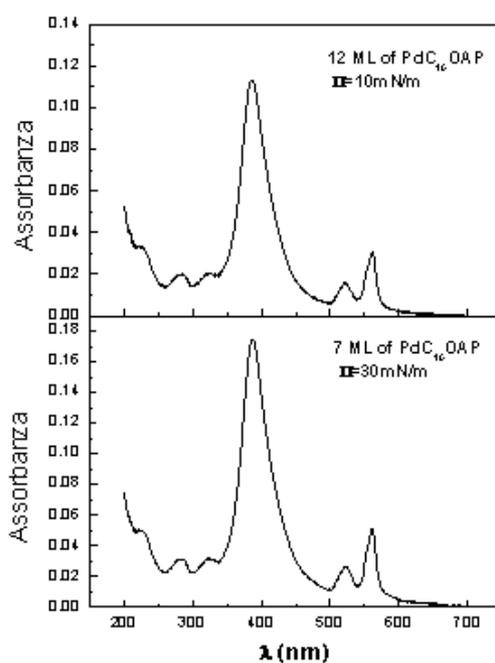


Fig.2: spettri di assorbanza per la porfirina PdC₁₀OAP.

pannello superiore: assorbanza per 12ML (< 36nm) di porfirina depositati con una pressione superficiale di 10mN/m. Sono visibili banda di Soret e le due bande Q, conseguenza del metallo di coordinazione a centro molecola (vedi capitolo I).

pannello inferiore: assorbanza di 7ML (< 20nm) di porfirina depositati con una pressione superficiale di 30mN/m.

Si osservi la differenza nel valore di assorbanza nei due casi specificati: indicazione che, nel caso di deposizione di materiale organico con una pressione di 30mN/m, la concentrazione del composto sul substrato è maggiore che con 10mN/m. Questo risultato è ragionevole ma si osservi come la definizione di ML, data nel capitolo I, non tenga minimamente conto dell'ingombro sterico delle molecole, creando così un fastidioso paradosso: 12ML di spessore depositato, sotto le ipotesi di Langmuir, sono in realtà legati al modo in cui vengono depositati e dunque mantengono memoria della tecnica di deposizione utilizzata.

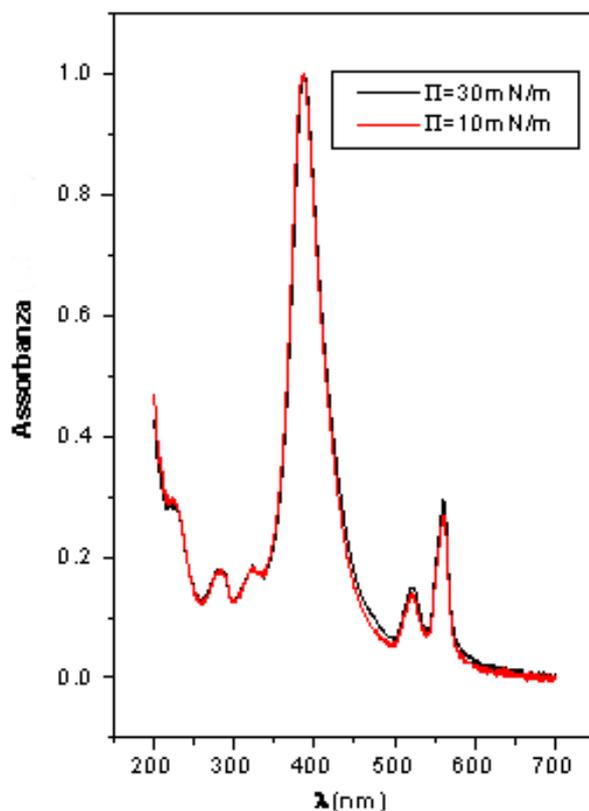


Fig.3: confronto diretto fra le assorbanze dei campioni depositati a pressione diversa.

La differenza fra la posizione dei due picchi assorbitivi è di circa 10\AA .

Come si può osservare tutte le strutture sono completamente sovrapposte l'una con le altre. Si osserva però una differenza nel broadening delle due curve, infatti il campione depositato a pressione maggiore (ma di soli 7ML) ha una larghezza leggermente maggiore rispetto a quello depositato a 10mN/m (con 12ML depositati).

Dal confronto fra gli spettri di assorbanza si osserva una piccola ma evidente differenza nella larghezza della curva corrispondente a pressioni di deposizioni di 30mN/m (7ML – spessore (d) $<20\text{nm}$) rispetto a quella depositata con pressioni di 10mN/m (12ML - $d <36\text{nm}$), in un range che si estende da circa 450nm fino a 540nm . Se la pressione di deposizione fosse stata la stessa per i

due film organici, ci si sarebbe dovuto aspettare una larghezza di riga maggiore per il campione con 12ML che non quello con soli 7ML depositati, contrariamente a quanto osservato. Se eseguiamo una misura di assorbanza in fase liquida la banda di Soret sarebbe sensibilmente più stretta di quella misurata sul medesimo composto ma condensato su di un substrato (risposta al campo em delle singole molecole, senza mutua interazione). La larghezza a mezza altezza dell'assorbanza risentirà conseguentemente anche della quantità di materiale depositato (se la densità delle molecole per unità di superficie fosse estremamente bassa la banda di Soret sarebbe estremamente simile a quella ottenuta in fase liquida, non essendoci una "cristallizzazione" del sistema). Proprio la differente pressione di deposizione permette allora di ottenere un sistema condensato più denso, così come mostra anche l'intensità di assorbanza registrata in Fig.2.

In Fig.4 riporto l'isoterma di deposizione per le Pd e Ni-porfirine.

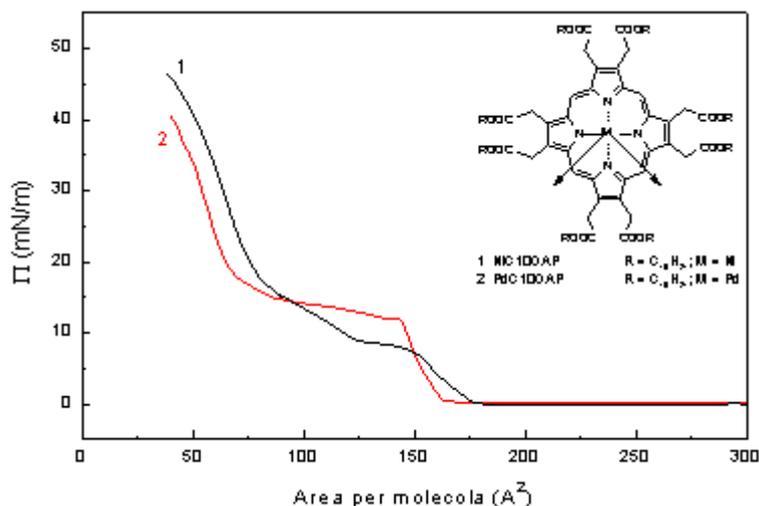


Fig.4: isoterme di deposizione per la Pd-porfirina e per la Ni-porfirina.

I risultati sperimentali RAS acquisiti sulla Pd-porfirina, depositata con una pressione superficiale di 30mN/m, sono riportati in Fig.5.

Il substrato di Au non introduce particolari strutture di anisotropia se confrontato con il segnale ottico proveniente dai differenti strati depositati. Il

suo segnale è una buona linea di fondo e perciò le variazioni in intensità di segnale di anisotropia le andremo a confrontare relativamente all'Au.

Anche per la metallo-porfirine la forma di riga spettrale è derivative-like, così come per le porfirine senza metallo di coordinazione, ma lo studio in funzione dello spessore depositato mostra qualche cosa di nuovo ed interessante.

I primi strati depositati, da 2ML fino a 6ML, hanno una risposta ottica di tipo peak-like con intensità crescente in funzione dello spessore depositato. Questo risultato ricorda le primissime misure eseguite sulle saffirine, dove la forma di riga è rigorosamente peak-like. Partendo da 8ML depositati, e per deposizioni maggiori, la forma di riga “derivativa” è ben visibile: assistiamo ad una sorta di transizione fra due regimi per un ricoprimento ben preciso del substrato. Chiameremo ricoprimento critico (Θ_c), lo spessore nominale per il quale avviene la transizione.

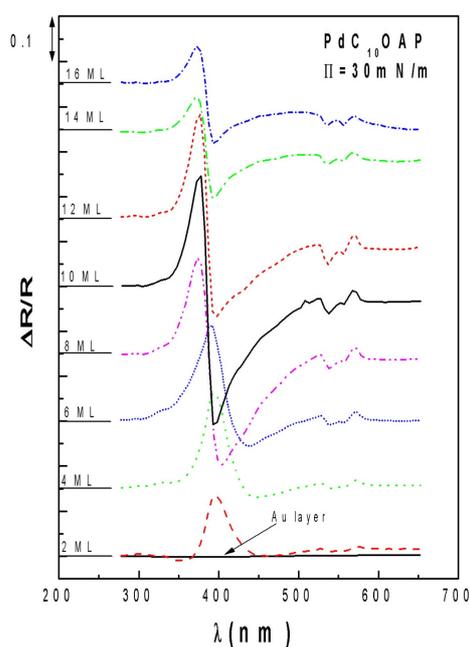


Fig. 5: spettri RAS della porfirina PdC₁₀OAP in funzione dello spessore depositato.

E' interessante notare come vi sia la presenza di un ricoprimento critico Θ_c sotto il quale la RAS evidenzia una forma di riga assorbitiva (peak-like) mentre, per deposizioni maggiori a Θ_c , la forma di riga è di tipo “derivativo” (derivative-like).

Gli spettri analizzati nella sezione precedente mostrano solo un carattere derivativo. Per quei campioni possiamo ipotizzare di aver già superato la deposizione critica Θ_c (<20ML). La loro deposizione Θ_c resterebbe sconosciuta ma 20ML sono comunque largamente superiori agli 8ML necessari per la transizione della metallo-porfirina: l'andamento derivative-like dei campioni di porfirina H₂THOPP resta così ragionevolmente giustificato.

Si potrebbe iniziare a pensare di unificare i dati sulle saffirine con quelli ottenuti per le porfirine, in un quadro interpretativo comune, basato sul nuovo concetto di deposizione critica: come hanno dimostrato le misure STM sulle saffirine [Fig.24 – capitolo I] il ricoprimento effettivo del substrato è diverso rispetto a quello nominale indicato dalle deposizioni tipo Langmuir. Per ottenere 1ML effettivo di saffirine bisogna raggiungere circa 8ML nominali ed effettivamente solo intorno a 10 ML lo STM inizia a misurare un ricoprimento uniforme della superficie. In corrispondenza di questo ricoprimento anche la RAS misura un segnale di anisotropia del campione, coincidente con la banda di Soret delle saffirine. Inoltre a guardare con attenzione gli spettri ottici (Fig.23 – capitolo I) si vede un inizio di “derivata” per spessori di circa 18ML: per osservare una vera transizione peak-like/derivative-like nel caso delle saffirine bisognerebbe forse raggiungere valori estremamente maggiori rispetto a quelli studiati.

Durante la fase peak-like, il segnale RAS aumenta in funzione del ricoprimento: sono depositate sul substrato sempre più molecole tutte orientate nella stessa direzione e dunque complessivamente il segnale di anisotropia aumenta. Stesso effetto è presente nella struttura derivative-like, per deposizioni immediatamente superiori a quella critica mentre, ad un aumento ulteriore dello spessore, il segnale RAS inizia a diminuire, lasciando invariato l'andamento derivative-like. Questa diminuzione è probabilmente legata ad un aumento del disordine superficiale per film troppo spessi.

In Fig.6 viene confrontato il segnale di assorbanza, acquisito allo SF per una deposizione di 7ML, con i dati RAS per deposizioni di 6ML ed 8ML. Viene riportato nella medesima immagine anche lo spettro RAS per 2ML nominali di Pd-porfirina.

Si osservi come la posizione del picco RAS, per lo spettro relativo a 6ML, coincida ragionevolmente con il picco di assorbanza così come abbiamo notato per le misure discusse nella sezione precedente. Dopo la transizione, il picco principale sembra essersi ulteriormente spostato verso alta energia. E' opportuno osservare però che l'ulteriore blue-shift del picco principale potrebbe essere erroneamente sopravvalutato, conseguenza dell'effetto di sottrazione fra

le due riflettanze che la RAS automaticamente esegue per fornire il risultato finale di anisotropia: immaginiamo infatti di avere due picchi assorbitivi ma con polarizzazioni opposte, allora la sottrazione di una struttura dall'altra ($R^\alpha - R^\beta$) potrebbe falsare la posizione del picco con un conseguente blue-shift della prima delle due strutture.

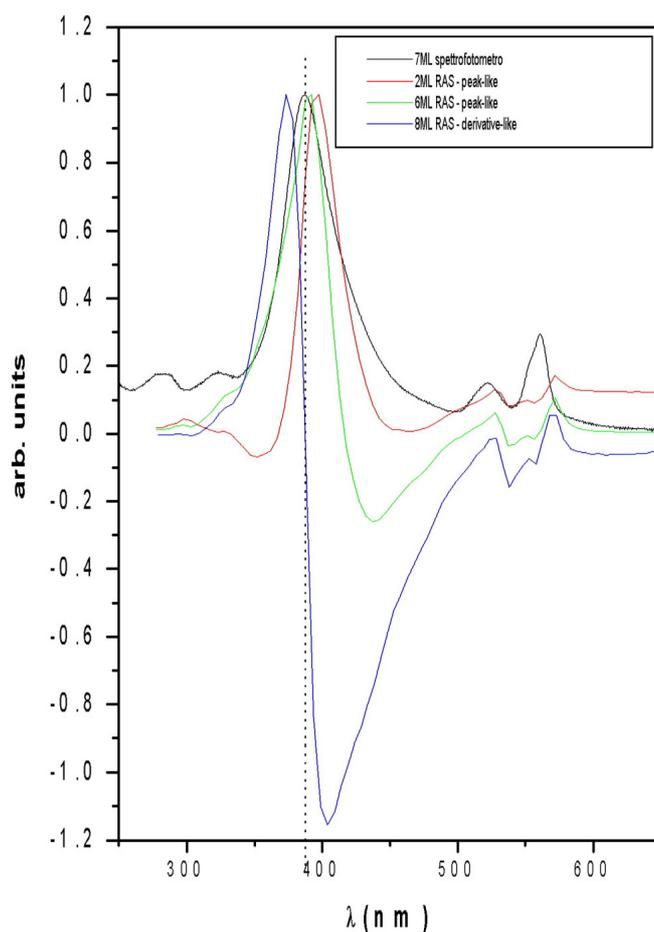


Fig.6: confronto fra i dati dello spettrofotometro e le misure RAS.

La misura RAS sul ricoprimento di 6ML mostra un buon accordo fra la posizione della banda di Soret ed il picco di anisotropia della RAS. Dopo la transizione a derivative-like, la struttura a più alta energia ricorda ancora la forma del picco di assorbimento di Soret, mentre il c-p ha una forma larga che si estende da circa 380nm fino a 500nm.

Rimane invece significativo il blue-shift osservato alla RAS fra le strutture peak-like di 2ML e di 6ML.

La $\text{PdC}_{10}\text{OAPQ}$ porfirina presenta però un'aggregazione tipo H^\ddagger dunque, seguendo le regole di Kasha [Ref.12] ci si può aspettare un blue-shift passando dai primi layer depositati ad una fase cristallizzata più densa, dove nuove interazioni possono accendersi.

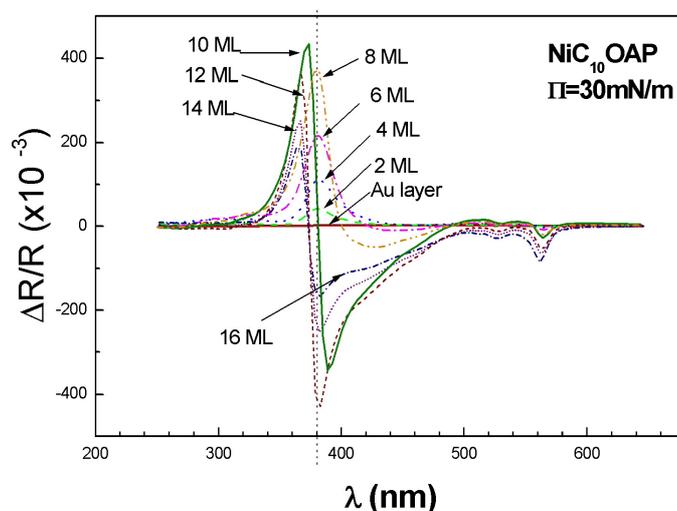


Fig.7: spettro RAS della porfirina $\text{NiC}_{10}\text{OAP}$.

E' riportato lo studio dell'evoluzione del segnale RAS in funzione dello spessore della deposizione da 2ML fino a 16ML.

La linea tratteggiata indica la posizione della banda di Soret.

Anche per questa porfirina si osserva una deposizione critica sotto la quale la forma di riga è di tipo assorbitivo (peak-like), mentre raggiungendo il ricoprimento di $\Theta_c=10\text{ML}$ si osserva una forma di riga derivative-like. La struttura a più alta energia ($3.35\text{eV} - 370\text{nm}$) ricorda sempre l'andamento della banda di Soret, mentre il c-p è molto largo, coprendo una regione che si estende da 380nm fino a 500nm .

[‡] Consideriamo un monomero; assumiamo che durante l'interazione con il campo em la transizione ottica avvenga ad una certa energia, diciamo E_0 , che rappresenta la transizione fra un livello pieno ed uno vuoto del monomero.

Consideriamo ora una struttura stabile creata da due monomeri (dimero); dal precedente livello vuoto del monomero otteniamo ora un doppio livello di stati vuoti per il dimero (o multilivelli per un polimero) e la transizione ottica avverrà dal livello pieno ad uno di quelli vuoti.

A seconda di come si sistemano relativamente l'uno all'altro i dipoli dei singoli monomeri che formano il dimero, le regole di selezione per la transizione ottica saranno differenti; in particolare, nel caso di una transizione ottica permessa ad un'energia maggiore di E_0 parleremo di aggregato H mentre, se l'energia di assorbimento è inferiore, definiremo il dimero aggregato J.

Infine sono state eseguite misure su di una metallo-porfirina ma con diverso metallo di coordinazione: il nichel (Ni).

In Fig.7 riportiamo l'evoluzione del segnale RAS in funzione del ricoprimento per la Ni-porfirina, sempre depositata con una pressione superficiale di $\Pi=30\text{mN/m}$.

I risultati ottenuti sul campione di Ni ricordano da vicino quelli già descritti per il Pd. Due sono le principali differenze:

- i) l'intensità di anisotropia delle strutture misurate dalla RAS: si ha un valore massimo di circa 25% per la Pd-porfirina, contro un valore di circa il 40% per quella con Ni come metallo di coordinazione;
- ii) lo spessore critico di transizione per il Pd è $\Theta_c=8\text{ML}$, mentre si ha $\Theta_c=10\text{ML}$ per il Ni.

Altrove gli andamenti sono del tutto confrontabili per le due porfirine.

La Pd-porfirina è stata anche usata per studiare l'evoluzione del segnale RAS in funzione della pressione superficiale applicata durante la deposizione del film. Abbiamo visto in precedenza (Fig.2) la Pd-porfirina depositata con una pressione di 30mN/m mentre, in Fig.8, mostro spettri RAS relativi ad una PdC₁₀OAP depositata con una pressione superficiale di soli 10mN/m . Il medesimo studio in funzione del ricoprimento è stato eseguito sul campione.

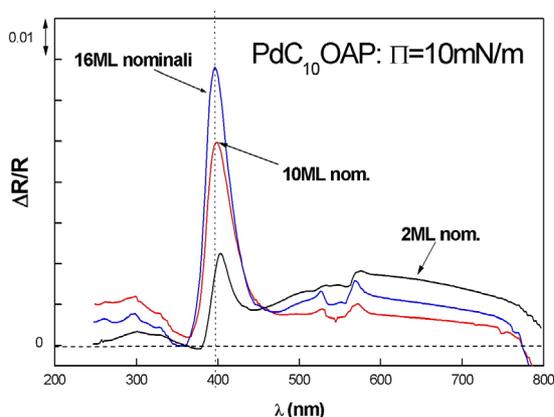


Fig.8: spettri RAS di una Pd-porfirina depositata con una pressione di $\Pi=10\text{mN/m}$.

Gli spettri RAS sono acquisiti in funzione dello spessore depositato.

Si osserva che lo spettro RAS mantiene la forma peak-like anche per spessori fino a 16ML.

La porfirina PdC₁₀OAP, depositata a $\Pi=10\text{mN/m}$, mostra un carattere peak-like senza la transizione a derivative-like almeno fino a 16ML nominali (spessore massimo indagato) depositati su substrato. Ricordiamo che la stessa porfirina, ma depositata con una pressione di 30mN/m, subiva la transizione per 8ML nominali di composto depositato.

In altre parole non si raggiunge, almeno negli strati da noi osservati, lo spessore critico necessario per la transizione.

E' sempre possibile invece vedere un blue-shift dell'intensità del segnale di anisotropia all'aumentare dello spessore depositato, conseguenza dell'aver utilizzato un aggregato tipo H [Ref.12].

ANALISI.

Come già osservato nella precedente sezione, ogni volta che si studia un composto organico non è possibile stabilire a priori una direzione preferenziale di cristallizzazione, è quindi necessario eseguire un'analisi azimutale per individuare la direzione per la quale si osserva il maggiore segnale di anisotropia. Questa orientazione risulta sempre essere con i campi elettrici (modulati dal PEM) paralleli ed ortogonali alla direzione di immersione del substrato in vasca di deposizione. Anche per i campioni sopra commentati l'analisi azimutale è stata eseguita e tutte le successive misure sono state effettuate con la corretta orientazione del film.

I risultati ottenuti sono qualitativamente in accordo con quelli precedentemente acquisiti su deposizioni LB. Non osserviamo differenze fra film depositati con tecnica LB e i campioni depositati con tecnica LS. Le due tecniche di deposizione però differiscono fra loro, come descritto nel capitolo I: i film LB prevedono il passaggio del substrato attraverso l'interfaccia aria/solvente ed il substrato viene immerso sempre (e solo) parallelamente alle barriere (mai ortogonalmente), mentre i film LS sono preparati semplicemente appoggiando la superficie del substrato sul pelo libero della vasca di deposizione, permettendo l'interazione fra le molecole presenti sulla superficie del solvente e quelle sulla pellicola di Au.

L'ipotesi secondo la quale la tecnica LB possa forzare un ordinamento preferenziale, come conseguenza dell'effetto della tensione superficiale del solvente sul substrato durante il suo passaggio, è chiaramente errata e ci spinge a riconsiderare le due tecniche nel loro insieme per cercare una stessa spiegazione per tutti i campioni analizzati.

Un'ipotesi ragionevole è quella di pensare alla possibilità di ottenere un film auto-organizzato già in fase liquida: il materiale organico deposto sulla superficie del solvente viene ad addensarsi come conseguenza dell'interazione

con le barriere, e le singole molecole interagiscono fra loro e si aggregano già sulla superficie del solvente. Si crea quindi un ordinamento a lungo range del sistema, che poi si trasferisce senza grosse modifiche sul substrato, indipendentemente dal metodo di deposizione scelto. Per dimostrare definitivamente questa ipotesi, sarebbe interessante studiare gli stessi campioni depositati con una maggiore velocità di passaggio del substrato attraverso l'interfaccia aria/solvente, ovvero eseguire misure RAS su deposizioni fast-LB (vedi capitolo I). Campioni cresciuti con queste varianti sono stati già chiesti ai crescitatori e le misure RAS verranno eseguite nei prossimi mesi.

L'analisi in funzione del ricoprimento ha mostrato la presenza di un ricoprimento critico Θ_c che distingue chiaramente due regimi nella risposta RAS: per film sottili il segnale ottico è dominato da una chiara riga spettrale di tipo assorbitivo e coincidente con la banda di Soret della molecola; poi, per film spessi, lo spettro RAS è caratterizzato da una linea spettrale di tipo derivativo.

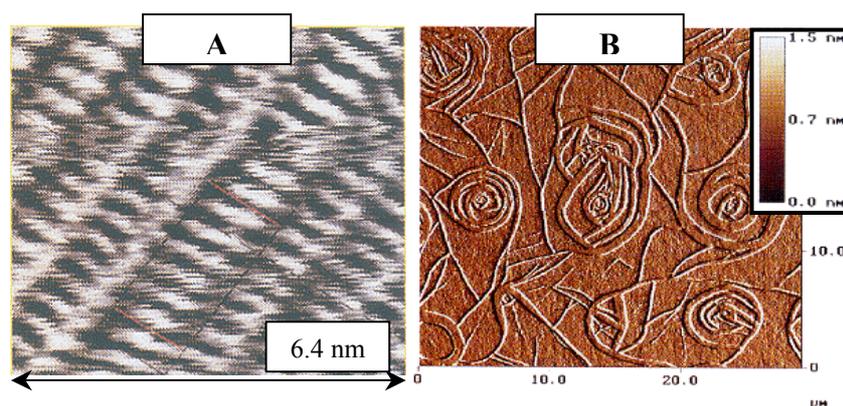


Fig.9: immagini AFM acquisite sulla Pd-porfirina, depositata con diverse pressioni di superficie.

(A): 3 ML di PdC₁₀OAP depositata su Au con $\Pi=30\text{mN/m}$.

(B): 1 ML di PdC₁₀OAP depositata su Au con $\Pi=10\text{mN/m}$.

Nell'immagine di sinistra si osserva una disposizione regolare di tutte le molecole, che sono ordinate come tante lamelle (zone più chiare), con un certo angolo rispetto al substrato, in catene che corrono lungo la superficie. Questa configurazione è stabile nel tempo fin da quando è deposta sul substrato.

Nell'immagine di destra non si osserva una disposizione regolare delle porfirine: quando il materiale è depositato con una pressione di 10mN/m la cristallizzazione non è stabile e necessita di alcune ore per trovare una configurazione di equilibrio, che infine mostra l'aspetto ad arabesco ben visibile nelle immagini AFM. Il segnale di anisotropia di questa configurazione, rispetto a quello rilevabile dall'impacchettamento regolare, deve necessariamente avere un segnale di anisotropia minore, perché legato a contributi di domini diversamente orientati, secondo i ghirigori dell'arabesco.

Il valore effettivo del ricoprimento critico può variare a seconda del tipo di molecola (confronto saffirine-porfirine), del substrato usato (vedi sezione precedente sull'influenza del substrato nella risposta di anisotropia ottica), del tipo di metallo di coordinazione della molecola (confronto Ni-Pd) o del valore di pressione esercitata delle barriere durante la deposizione del film (confronto campioni depositati con 30mN/m o con 10mN/m): tutti parametri che alterano la quantità effettiva di materiale deposto e la sua densità in fase cristallizzata. L'ipotesi sviluppata nella sezione precedente, secondo la quale lavorando con film più spessi le molecole del film sperimentano una condizione energetica differente a seconda della loro vicinanza o meno dal substrato, tanto da farci parlare di "bulk" -per i primi strati depositati- e di "superficie" -per le molecole degli ultimi layer-, è qui in buon accordo con i nuovi dati acquisiti con le metallo-porfirine. Esiste cioè uno spessore oltre il quale le molecole di successivi layer trovano energeticamente favorevole cambiare l'assetto morfologico, tanto da comportarsi come uno strato a tutti gli effetti differente rispetto al "bulk" degli strati profondi. Se il "bulk" deve però rispondere ad alcuni requisiti per essere nominato tale e distinguerlo dalla "superficie", questi parametri sono ragionevolmente legati alla quantità di materiale depositato: tutte le condizioni di crescita che possono influenzare la densità saranno variabili indipendenti per il valore finale del ricoprimento critico Θ_c .

Assunto che la transizione derivativa avviene in conseguenza di questo cambiamento strutturale è lecito domandarsi se altre tecniche spettroscopiche osservano differenti morfologie del film in concomitanza della transizione nella risposta ottica della RAS. A questo fine sono state eseguite misure AFM su i campioni di Pd-porfirina depositati con pressione superficiale differente: in Fig.9 (sinistra) si riporta l'analisi AFM sul campione depositato con una pressione di 30mN/m, mentre in Fig.9 (destra) lo stesso campione è depositato con una pressione di soli 10mN/m. Va subito precisato che il secondo campione, a differenza del primo, è instabile subito dopo la deposizione: solo dopo alcune ore raggiunge una configurazione di equilibrio con una morfologia estremamente singolare, come quella mostrata in Fig.9 (destra).

Dalle misure AFM, il campione depositato con 30mN/m mostra una struttura ordinata e tutte le molecole sono orientate in una certa direzione come a formare lunghe catene di materiale organico, che corrono lungo la superficie. Il campione depositato con 10mN/m mostra invece una configurazione superficiale più caotica, con una serie di "arabeschi" che lasciano intuire come il segnale di anisotropia possa essere inferiore rispetto al primo caso. Infatti il

campione depositato a pressione maggiore, e a parità di deposizione nominale di 16ML, ha un segnale di anisotropia di circa il 40%, mentre per il secondo campione il segnale è di solo il 7%.

La consistenza fra i dati AFM e RAS è interessante: rappresenta la prima evidenza diretta della possibilità di leggere il segnale di anisotropia in termini di differente morfologia del film. Il segnale di anisotropia della RAS è massimo quando tutte le molecole formano domini orientati in direzioni ben precise [Fig.9 (sinistra)]. Quando questi domini ricoprono gli arabeschi e sono quindi orientati in varie direzioni [Fig.9 (destra)] il segnale di anisotropia è inferiore.

La mancanza di un ricoprimento critico di transizione poi è in accordo con quanto sostenuto precedentemente: quando la pressione è relativamente bassa non si riesce a formare, in pochi strati, quella struttura compatta e densa che possiede tutte le proprietà di un “bulk”, rispetto agli ultimi strati depositati.

Nonostante sia chiaro come l’evoluzione del segnale di anisotropia sia in relazione ad un ordinamento del film su lungo range, non abbiamo ancora controllato se lo studio AFM in funzione dello spessore depositato può aggiungere utili informazioni su possibili cambiamenti della morfologia, proprio in corrispondenza del ricoprimento critico.

A questo scopo riporto in Fig.10 la variazione dello spessore in funzione degli strati nominali depositati, per una Pd-porfirina (campione depositato con $\Pi=30\text{ML}$).

Seguendo i punti sperimentali, si osserva un chiaro cambiamento nello spessore depositato proprio per 8ML nominali. In altre parole, la variazione dello spessore è di circa 45-50Å ogni 2ML nominali depositati[§] da 0 fino a 6ML, ma da 8ML in poi (10ML se il campione ha il Ni come metallo di coordinazione) l’aumento dello spessore ogni 2ML aumenta di circa 1%.

Questa variazione morfologica può essere interpretata affermando che esiste una deposizione critica (Θ_c) oltre la quale le porfirine cambiano l’angolo fra il loro piano ed il substrato. Se l’angolo di tilt aumenta allora anche lo spessore depositato ogni 2ML risulterà maggiore. I primi strati hanno indubbiamente una interazione maggiore con il substrato tanto da trovare una posizione di equilibrio con un certo angolo di tilt, diciamo θ_0 ; quando poi si è

[§] in questo caso lo spessore complessivo del film è quasi confrontabile con la lunghezza d’onda della luce (film spessi). Non sarebbe più lecito interpretare i dati RAS nell’ambito del modello a tre strati di McIntyre-Aspnes, ma gli andamenti osservati del segnale ottico, in funzione del ricoprimento del substrato, sono del tutto analoghi a quelli di film sottili.

L’interpretazione complessiva del quadro sperimentale è allora più complessa e, nella prossima sezione, avanza ipotesi che ben si adattano sia a film sottili che a quelli spessi, per interpretare il segnale RAS.

formato una sorta di “bulk”, le molecole assumono una struttura morfologica diversa, aumentando l’angolo di tilt con il substrato (formazione di quella che precedentemente abbiamo definito “superficie”). Ne risulta modificata tutta la struttura elettronica e, conseguentemente, anche gli spettri di anisotropia.

I campioni depositati con una pressione di 10mN/m mostrano dal canto loro una variazione di soli 15Å per ogni layer nominale depositato.

Infine si osserva che il metallo di coordinazione della porfirina non influenza la risposta ottica del film: la Pd-porfirina e la Ni-porfirina mostrano un andamento peak-like con valori di anisotropia dello stesso ordine di grandezza, così come una transizione a derivative-like dopo un certo ricoprimento critico.

Dai dati risulta invece che lo spessore critico per i due campioni è leggermente differente: 8ML per la Pd-porfirina e 10ML per la Ni-porfirina; questa variazione può essere collegata ragionevolmente al metallo di coordinazione che, in linea di principio, può modificare il tipo e l’efficienza di aggregazione delle molecole e dunque, in ultima analisi, lo spessore minimo affinché si accenda la transizione.

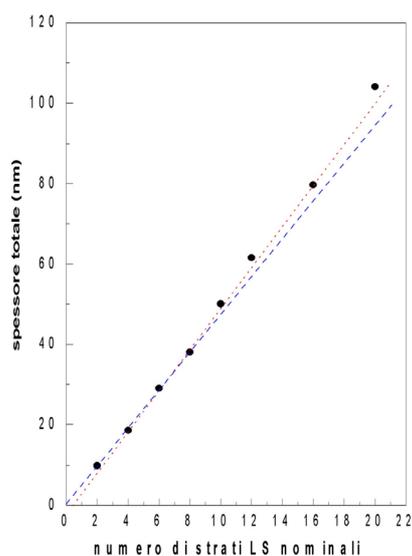


Fig.10: andamento dello spessore totale depositato in funzione del ricoprimento nominale.

Il campione usato è il PdC₁₀OAP, depositato con una pressione di $\Pi=30\text{mN/m}$.

E’ chiaramente visibile una variazione dello spessore a partire da 10ML, con il ricoprimento di 8ML che è il “perno” della variazione fra i due regimi.

CONCLUSIONI.

La possibilità di fornire informazioni anche strutturali a partire dal segnale di anisotropia ottica è un risultato nuovo e promettente per ulteriori indagini e future applicazioni. Si pensi ai vantaggi che si possono ricavare in termini di costi, efficienza, etc. potendo fornire informazioni sulla morfologia del film, semplicemente studiando la variazione in intensità di luce riflessa dal campione, per uno spot di luce di alcuni millimetri quadrati che colpisce il film. L'interazione fra le molecole che si instaura già in fase liquida crea un problema per l'utilizzo di queste tecniche di deposizione quando applicate alla fabbricazione di film organici ad uso sensoristico: in questo caso infatti quanto più il sistema è disordinato tanto maggiore sarà il rapporto superficie/volume e, conseguentemente, tanto migliore sarà la sensibilità del composto organico all'esposizione a differenti analiti. Il self-assembling di questi composti, che avviene ancor prima della loro deposizione, è un problema ben conosciuto dai crescitrici e pone alcuni limiti nella scelta delle porfirine più adatte per creare un sensore: è necessario modificare chimicamente alcuni composti, in modo che si possano diminuire gli effetti della mutua interazione fra molecole.

La sensibilità della RAS alle proprietà elettroniche del sistema, alla morfologia, ai parametri di deposizione, al tipo di porfirina, al tipo di metallo-porfirina rende questa tecnica estremamente versatile per una caratterizzazione *in-toto* del campione organico *ex-situ* ed *in-situ*, direttamente durante la crescita.

Nelle sezioni precedenti è stato commentato un possibile quadro interpretativo generale di natura puramente fenomenologica: sembra infatti ragionevole interpretare i dati ottici con un modello che preveda una differenza fra gli strati profondi delle porfirine depositate, rispetto agli ultimi layer del film. Argomentazioni a favore di questa ipotesi sono state fornite, resta però del lavoro da fare sulla reale possibilità di questo modello e sulle ragioni profonde che portano ad ottenere una forma di riga derivative-like oltre una deposizione critica.

2.3. *Quadro interpretativo dei dati RAS sulle porfirine.*

IL LAVORO TEORICO DI MENDOZA.

Nei lavori di Ref.13-14, Mendoza e collaboratori presentano uno studio teorico sulla risposta di anisotropia ottica di campioni di porfirine depositati con tecnica LS su un substrato di Au. Lo studio intende controllare, anche da un punto di vista teorico, le ipotesi alla base del quadro interpretativo avanzato a termine del lavoro sperimentale.

L'attività ottica di una PdC₁₀OAP porfirina è stata modellizzata con un dipolo elettrico, orientato con un certo angolo di tilt (θ_0) rispetto al substrato ed interagente con la luce incidente come un oscillatore di Lorentz.

Il film organico depositato è riprodotto in termini di dipoli, ordinati sulla superficie del substrato (isotropo) e ben distinti: non sono cioè consentiti fenomeni di overlap o mutua interazione fra le molecole. Questo punto merita una nota, perché la proposta originaria che emerge dai lavori sperimentali è invece proprio quella di ipotizzare una variazione nella configurazione elettronica del sistema (a seguito di un aumento dell'angolo di tilt della molecola), come conseguenza dell'interazione fra orbitali π . Gli orbitali π , essendo ortogonali al piano della molecola, iniziano ad interagire fra loro solo quando la molecola non si dispone planarmente al substrato, ed interagiranno tanto di più quanto maggiore sarà l'angolo di tilt.

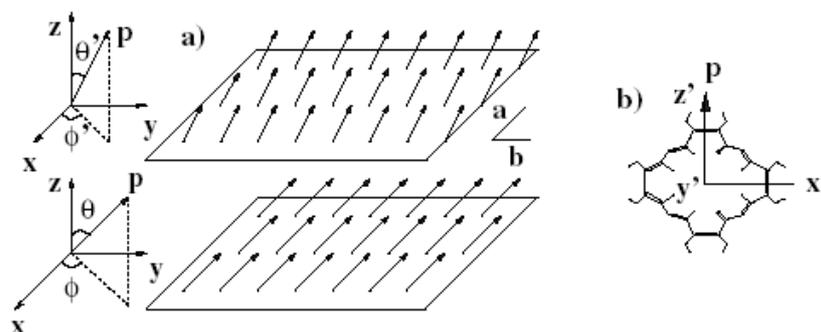
Nel modello di Mendoza i soli parametri da considerare sono:

- i) l'angolo di tilt θ ;
- ii) l'angolo di rotazione azimutale ϕ ;
- iii) lo spessore del layer totale depositato L perché, trattandosi di oscillatori armonici indipendenti, è necessario sommare linearmente i contributi di tutti gli oscillatori presenti su ogni strato e poi sommare su tutti gli strati, se si vuole ottenere la risposta complessiva del film.

In Fig.11-a si riportano le orientazioni delle molecole per due diversi valori dell'angolo di tilt e di quello azimutale, mentre in Fig.11-b è riportato lo schema della porfirina.

La molecola usata negli esperimenti RAS con deposizione LS è simmetrica, come abbiamo precedentemente osservato, così come è visibile anche nella Fig.11-b, dunque la risposta ottica dovrebbe essere isotropa: ricordo che il segnale di anisotropia si sviluppa ed aumenta in intensità solo se la molecola ha un angolo di tilt (θ) rispetto al substrato. Per questo motivo lo stesso gruppo di Mendoza simula la risposta ottica dei primi strati depositati utilizzando un

angolo di tilt iniziale pari a 32° , angolo scelto *ad hoc* per riprodurre le curve sperimentali. Le ragioni di questo valore vanno ricercate nelle forti interazioni dei legami π con il substrato e nell'ingombro sterico delle molecole, che



vincolano la molecola ad ordinarsi in un modo ben preciso.

Fig.11: schema della disposizione dei dipoli della porfirina, sulla superficie del substrato di Au.

- a) disposizione dei dipoli elettrici della $\text{PdC}_{10}\text{OAP}$ sulla superficie del substrato per due diversi valori dell'angolo di tilt (θ) e dell'angolo azimutale (ϕ).
- b) schema della molecola e indicazione del momento totale di dipolo.

Tramite variazione dell'angolo azimutale (ϕ) il gruppo di Mendoza riesce poi a simulare la transizione dello spettro RAS alla forma di riga derivative-like e a seguire la sua evoluzione. A dire degli stessi autori, la variazione dell'angolo azimutale “esula dal quadro teorico proposto” e serve solo a ottenere una corretta risposta ottica dal campione, confrontabile con i dati sperimentali: variando infatti l'angolo ϕ , la molecola mostra il suo momento di dipolo alle differenti componenti del campo elettrico incidente. Il motivo fisico, che genera questo risultato, non appare sufficientemente spiegato negli articoli [Reff.13-14].

Alcune osservazioni sono però necessarie:

- i) il regime peak-like è ben simulato in forma di riga ed evoluzione dell'intensità di anisotropia, quindi le ipotesi avanzate fin dalle misure sperimentali, per interpretare il segnale RAS, troverebbero in questo calcolo una conferma.
- ii) la transizione a derivative-like è simulata variando l'angolo azimutale: le ragioni che spingono le molecole ad orientarsi con un angolo di tilt non nullo rispetto al substrato possono essere

ricercate nell'interazione delle molecole con la superficie di Au, mentre non sembra facile trovare semplici ragioni fisiche che giustifichino la variazione dell'angolo di rotazione azimutale. Ammesso che ciò sia comunque possibile, il film che ne risulterebbe sarebbe stabile poiché sarebbe conseguenza di una nuova configurazione delle molecole per minimizzare l'energia del sistema. Le strutture spettrali osservate (picco di Soret e c-p) sarebbero quindi conseguenza di una nuova configurazione geometrica delle porfirine: le loro evoluzioni in funzione del ricoprimento o dell'esposizione a diversi analiti dovrebbero essere confrontabili. Una serie di misure, che fra breve mostreremo, dimostrano invece un comportamento completamente opposto fra banda di Soret e c-p, quando la porfirina è esposta a vapori di etanolo.

- iii) l'evoluzione della forma di riga derivative-like è differente da quella che si osserva nei dati sperimentali. Il risultato di Mendoza prevede uno spettro simmetrico, mentre i dati sperimentali offrono una collezione di forme di riga per il c-p estremamente varia. In alcuni spettri il c-p è acuminato e formato da pochi punti spettrali, in altri invece forma una struttura larga che copre circa un centinaio di nanometri (fra 380 e 500nm). Si osservi infine che il c-p non mostra mai una forma di riga peak-like, come invece la banda di Soret. Dal calcolo di Mendoza, la simmetria fra la forma di riga della banda di assorbimento ed il c-p scaturisce semplicemente dal fatto che, variando l'angolo di tilt e quello azimutale, esponiamo differenti proiezioni del momento di dipolo della molecola alle differenti componenti del campo em. Infine l'evoluzione sperimentale della forma di riga derivative-like prevede una diminuzione nel segnale di anisotropia, senza però deformare la riga spettrale, mentre nei dati teorici l'evoluzione del segnale prevede una diminuzione del picco di Soret, dopo gli 8ML di ricoprimento critico, ed un aumento del c-p.

Il merito di questo lavoro teorico risiede nel mostrare come, nonostante la complessità dei sistemi coinvolti nello studio di interazione con campo em, una semplice schematizzazione della molecola di porfirina, in termini di oscillatori armonici, è sufficiente a spiegare alcuni fatti sperimentali. L'analisi azimutale, eseguita per banda di Soret e c-p, ed illustrata nelle precedenti sezioni, ha mostrato come le due strutture spettroscopiche abbiano evoluzioni simili e questo risultato resterebbe ben giustificato dal modello teorico: l'analisi

azimutale è eseguita su proiezioni, lungo le direzioni di polarizzazione del campo em, del medesimo momento di dipolo della molecola.

Nonostante ciò rimane una certa insoddisfazione nelle differenze fra risultati teorici e dati sperimentali soprattutto per quel che riguarda l'evoluzione e la forma di riga del c-p.

Anche le ipotesi e le assunzioni alla base di tutto il calcolo di Mendoza suonano un poco misteriose (si pensi ad esempio all'introduzione *ad hoc* dell'angolo azimutale ϕ , al fine di ottenere un migliore accordo con i dati sperimentali, ma che non trova alcuna giustificazione in altri studi sperimentali o lavori teorici) ed infine le stesse argomentazioni riportate nei lavori citati non chiariscono mai in modo esauriente quale sia la ragione fisica alla base della transizione peak-like/derivative-like negli spettri ottici RAS.

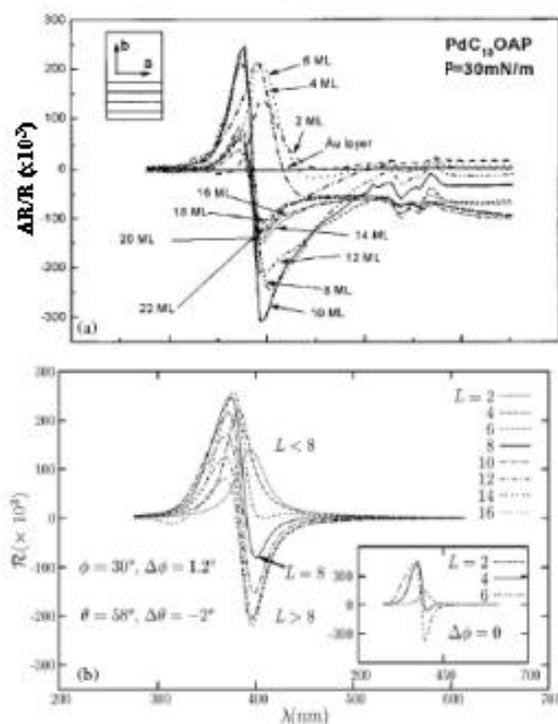


Fig.12: confronto fra i dati sperimentali (sopra) ed il risultato teorico (sotto) come da Ref.14.

L'angolo di tilt (θ) permette a Mendoza e collaboratori di simulare l'andamento peak-like e l'intensità del segnale di anisotropia, mentre la variazione dell'angolo azimutale (ϕ) conduce alla transizione alla forma derivative-like ed alla sua evoluzione in funzione del ricoprimento.

INTERAZIONE DI PORFIRINE CON ANALITI.

Quale che sia la corretta interpretazione della transizione peak-like/derivative-like e successiva evoluzione, sappiamo che la variazione nel segnale ottico nasce e si sviluppa da una modifica nella struttura del film: in particolare le molecole degli ultimi strati depositati, dopo un certo spessore critico, si orientano con un angolo di tilt maggiore rispetto ai layer profondi (si veda l'interpretazione proposta per il risultato ottenuto dalle indagini con AFM).

Le porfirine, come sottolineato nell'introduzione, sono ottimi sensori organici tanto da essere utilizzati nei moderni nasi elettronici per la loro efficienza di adsorbimento e rigenerazione dopo ogni esposizione ai gas. La possibilità di osservare otticamente variazioni nel segnale di anisotropia, come conseguenza dell'interazione con analiti aventi proprietà chimico-fisiche differenti, può essere uno studio promettente sia per definire un prototipo di trasduttore ottico per sensori sia per aumentare il bagaglio di informazioni sui meccanismi microscopici che intervengono durante l'interazione delle molecole del film con quelle degli analiti, con la possibilità di comprendere meglio la morfologia del film stesso. Non dimentichiamo che la RAS ha dimostrato particolare sensibilità alle variazioni morfologiche dei layer LB ed LS e può quindi essere altrettanto sensibile a misurare, in tempo reale, eventuali piccole variazioni nell'angolo di tilt delle molecole, quando queste interagiscono con i vapori degli analiti immessi nella camera di misura.

In Fig.13 riportiamo la misura RAS su di un film di 30ML di una eptilossitetrafenil-porfirina (avente struttura simile a quella mostrata nell'inserto di Fig.1) depositata con tecnica LB su di un substrato di Si(001) con pressione superficiale di 25mN/m. La forma di riga è derivative-like con 4 bande Q, essendo una porfirina senza metallo di coordinazione. Si osservi in particolare la forma del c-p: si tratta di una struttura estremamente acuminata, molto differente rispetto al c-p previsto dal modello teorico di Mendoza.

La porfirina è stata esposta a vapori saturi di etanolo. L'etanolo non è un solvente per la porfirina e l'effetto previsto per l'interazione di questo analita con il campione è un semplice fisisorbimento, in cui la molecola di etanolo dovrebbe posizionarsi fra molecole adiacenti di porfirine.

I risultati sperimentali, acquisiti dalla RAS a punto fisso, sono presentati in Figg.13-14.

La banda di Soret non sembra particolarmente sensibile all'esposizione del campione ai vapori dell'analita: il segnale di anisotropia aumenta di poche parti per mille. Non si osservano neppure variazioni nella posizione del picco (spettri non riportati).

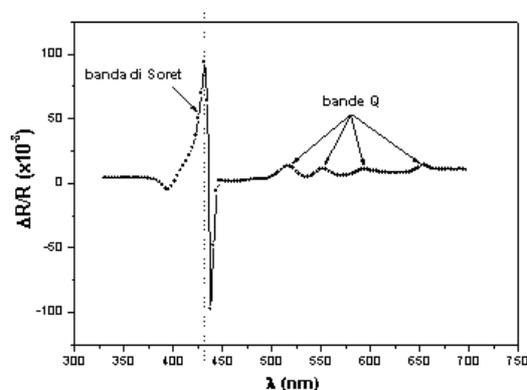


Fig.13: spettro RAS di una epitylloxy-tetrafenil-porfirina.

Si osserva la banda di Soret a 431nm (2.88eV), seguita da un c-p estremamente acuminato a 437nm (2.84eV), molto differente da quelli osservati nella sezione precedente.

Fra 500nm e 650nm sono visibili 4 bande Q, conseguenza della mancanza del metallo di coordinazione a centro molecola.

Contrariamente alla banda di Soret il c-p è estremamente sensibile all'azione di vapori saturi di etanolo: la variazione del segnale di anisotropia, a parità di tempo di esposizione (~2minuti), è di alcune parti per cento.

Questa differenza nella risposta ottica delle strutture che costituiscono la forma di riga derivative-like è interessante e per certi aspetti sorprendente: ne risulterebbe infatti che picco e c-p sono realmente strutture differenti, originate da cause differenti, perché si modificano indipendentemente l'uno dall'altro.

Una seconda differenza nella variazione del segnale di anisotropia fra picco (Fig.14) e c-p (Fig.15), durante l'esposizione all'etanolo, risiede nel segno della variazione spettroscopica: il picco di Soret aumenta il segnale RAS a seguito dell'esposizione all'analita, mentre il c-p riduce sensibilmente il segnale di anisotropia.

Voglio infine portare all'attenzione del lettore la buona riproducibilità della risposta ottica: a parità di tempo di esposizione all'analita, l'anisotropia varia sempre della stessa quantità ed il valore di anisotropia iniziale viene riottenuto allorquando il film è esposto all'azione di massa dell'azoto, che si ottiene per semplice flussaggio di N₂ nella camera di misura. L'effetto dell'azoto sembra quello di ripristinare la condizione morfologica iniziale del film, alterata dall'immissione dell'analita.

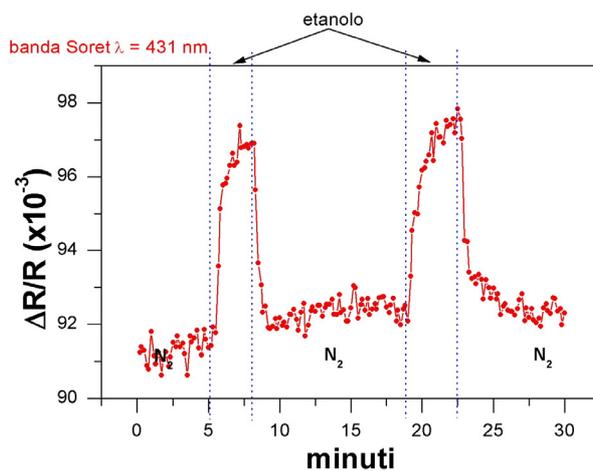


Fig.14: variazione del segnale RAS per la banda di Soret, durante l'esposizione ai vapori di etanolo.

Si osservi come la variazione porti un aumento del segnale di anisotropia ma di sole poche parti per mille del segnale totale.

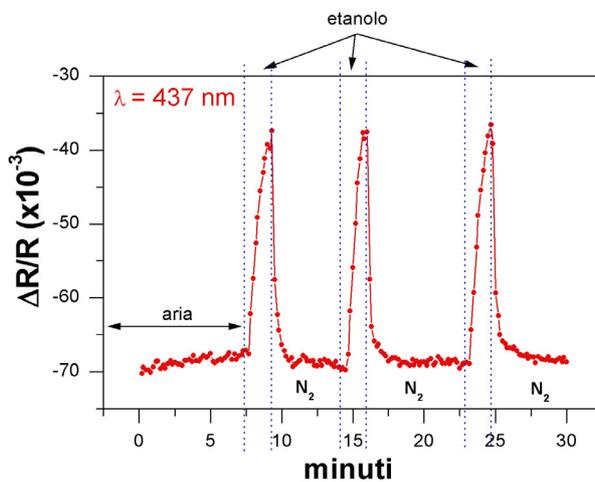


Fig.15: variazione del segnale RAS in corrispondenza del c-p della porfirina.

Si osservi l'entità della variazione di alcune parti per cento del segnale totale e l'ottima rigenerazione del film quando viene esposto all'azoto.

Il segnale di anisotropia del c-p diminuisce in intensità mentre la risposta ottica della banda di Soret aumenta.

MODELLI INTERPRETATIVI PER I FILM LB ED LS.

In questa sezione vorrei proporre un nuovo modello interpretativo, che ha il pregio di unire tutti i dati sperimentali in un'unica, ragionevole, interpretazione.

Vorrei iniziare mostrando, in Fig.16, un'ulteriore misura RAS su di una metallo-porfirina: è la stessa porfirina usata per studiare l'interazione del film organico con i vapori di analiti, ma con un metallo di coordinazione a centro molecola (Zn).

La struttura principale dell'andamento derivativo coincide sempre con la banda di Soret misurata dallo SF. Il c-p del segnale RAS non è assolutamente registrato come ulteriore picco assorbitivo dallo SF.

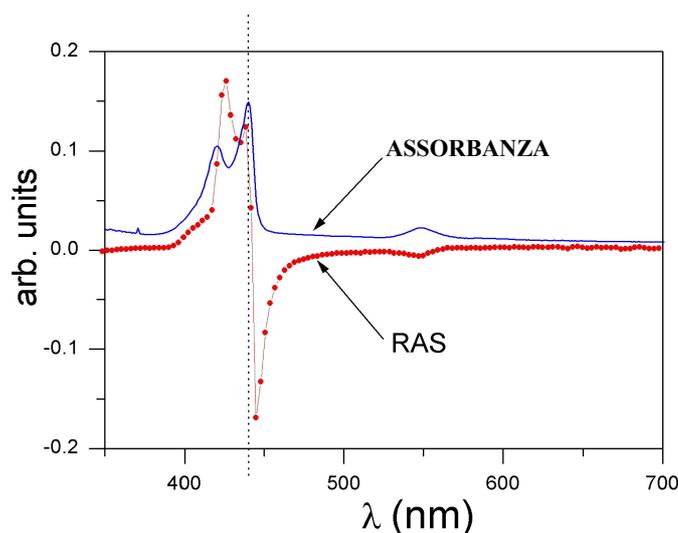


Fig.16: confronto fra una misura RAS ed il risultato di uno spettrofotometro su di una Zn-porfirina.

Si osservi la posizione della banda di Soret (linea tratteggiata). In questo campione, il picco assorbitivo di Soret è più complicato e strutturato, e anche nello spettro RAS si osserva una forma di riga diversa ma egualmente complicata.

Il c-p si sviluppa lungo tutto un fianco di discesa dello spettro acquisito allo SF ed in particolare coincide con una spalla presente nello spettro di assorbanza della porfirina. In questo tipo di analisi trova fondamento il nuovo modello interpretativo, così come è presentato nel testo.

In realtà, ingrandendo la regione dello spettro che stiamo analizzando, si osserva che il c-p della RAS coincide in posizione energetica con una spalla

osservata nello spettro di assorbanza dallo SF e visibile subito alla destra della linea tratteggiata in Fig.16. In tutti gli spettri registrati è possibile evidenziare questa particolare analogia. Il c-p poi ha un andamento troppo acuminato per poter pensare ad una vera struttura assorbitiva, centrata in energia al valore della struttura spettrale vista dalla RAS.

L'ipotesi alla base della nuova interpretazione dei dati sperimentali assume che il c-p sia conseguenza della sovrapposizione dei diversi termini spettrali (R_α e R_β) -associati alle due polarizzazioni α e β della luce- che definiscono il segnale RAS (ΔR).

Tanto per fissare le idee consideriamo un film LB, ma le argomentazioni che seguono sarebbero analoghe anche per film LS. Supponiamo di eseguire una misura allo SF in luce polarizzata linearmente, lungo la direzione di immersione del film LB. La risposta dello strumento sarà più o meno uguale a quella riportata in Fig.16. Ora immaginiamo di eseguire una nuova misura sempre allo SF ma con luce polarizzata ortogonalmente alla direzione precedente: il risultato sarà probabilmente ancora una volta simile a quello riportato in Fig.16

Quali sono però le possibili differenze?

Certamente ci deve essere una differenza nell'intensità del picco di Soret: solo in questo modo è possibile giustificare un assorbimento anisotropo. In questa lettura non si ha difficoltà nel riconoscere che la struttura spettrale della riga derivative-like, coincidente con la banda di Soret, deve avere una forma simile a quella peak-like e centrata in energia nel valore di assorbimento delle porfirine. Ora supponiamo, in linea del tutto ipotetica, che la larghezza della curva per una delle due polarizzazioni sia maggiore rispetto alla seconda.

Non è difficile trovare in letteratura studi di assorbanza anisotropa eseguiti allo SF su campioni organici, che dimostrano chiaramente come le larghezze delle righe spettrali, per luce polarizzata parallelamente alla direzione di immersione del substrato e per direzione opposta, siano sensibilmente differenti.

In Fig.17 riporto studi di assorbanza su di una emicianina (hemicyanine dye -DAEP-) [Ref.15].

Dagli studi sulla DAEP risulta chiara la possibilità di osservare broadening differenti lungo le due direzioni mutuamente ortogonali: quella parallela alla direzione di immersione del substrato e quella a questa ortogonale. La differenza nella riga spettrale è legata alla morfologia del film, come si evidenzia dall'analisi sullo stesso campione dopo un trattamento termico a 70°C: infatti, dopo il riscaldamento, la differenza nel FWHM delle due curve scompare quasi del tutto, come se ora le molecole avessero perso il ricordo

dell'ordinamento acquisito durante la deposizione, in quel caso diverso lungo le due direzioni significative α e β .

Se questo è il quadro possibile, la forma di riga derivativa sarebbe estremamente facile da spiegare: la RAS misura istantaneamente l'anisotropia come differenza fra due riflettanze $\Delta R = (R_\alpha - R_\beta)$, ognuna delle quali può essere letta come una misura allo SF con luce polarizzata. Il punto in cui eventualmente si intersecano le due curve in singola polarizzazione (vedi ad esempio Fig.18-d) è un segnale di anisotropia nulla per la RAS, dove il primo segnale domina sul secondo la risposta della RAS è positiva, mentre dove il secondo segnale domina sul primo la risposta della RAS è negativa. Ecco che naturalmente, come conseguenza di un semplice gioco fra le singole componenti spettroscopiche (R_α e R_β), compare una oscillazione tipo derivative-like, in cui una delle due strutture coincide con la banda di Soret.

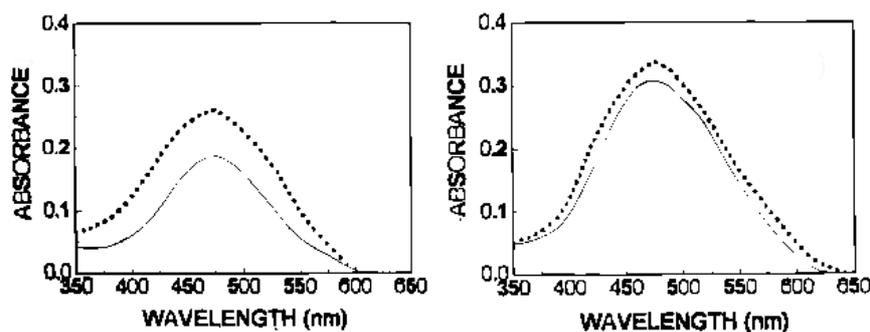


Fig.17: studi di assorbanza in luce polarizzata di molecole DAEP come da Ref.15.

(sinistra): DAEP appena depositata con tecnica LB su di un substrato di quarzo. I punti rappresentano i dati sperimentali per luce polarizzata lungo la direzione di immersione del substrato, mentre la linea continua è la risposta allo SF per luce polarizzata ortogonalmente. La differenza di intensità e di larghezza a mezza altezza è evidente dal grafico. Il campione è dunque anisotropo e deve esserci una qualche differenza nella morfologia del film lungo le due direzioni, per poter giustificare la differenza nella FWHM.

(destra): stesso campione e stessa analisi in luce polarizzata dopo che il campione DAEP è stato scaldato a 70°C. Si osservi come, dopo il trattamento termico, l'anisotropia del campione è sensibilmente diminuita e la FWHM è di fatto la stessa. In altre parole l'effetto termico è stato quello di rendere isotropo il campione e di rendere equivalenti le due direzioni (parallela ed ortogonale alla direzione di immersione), che prima mostravano una differenza nel segnale di assorbanza.

Il c-p sarà solo accidentalmente simmetrico al picco assorbitivo: in generale la sovrapposizione di linee spettrali può fornire o strutture molto acuminate, se l'overlap è minimo e ristretto ad una regione spettrale limitata, o estremamente

largo e strutturato, perché esalta le differenze fra i fianchi delle due risposte spettrali in luce polarizzate.

Anche i dati sperimentali ottenuti con l'esposizione di porfirine all'azione di analiti sono di facile interpretazione e l'asimmetria fra le due strutture è ora evidente: i film LB presentano strutture molto ordinate, conseguenza di come si sono organizzate le molecole in fase liquida, difficile quindi pensare che questi legami stabili vengano disturbati da un fisisorbimento.

Ricordo che misure su quarzo oscillante (eseguite su campioni simili) dimostrano come gli analiti si possano coordinare con le porfirine del film, senza tuttavia formare veri e propri legami chimici; non si spiegherebbe altrimenti la facile rimozione dell'analita dal film organico per semplice effetto di massa, ed il ripristino della frequenza di risonanza originale (si veda capitolo I). Il c-p invece è legato a delicati equilibri strutturali, che possono anche variare sensibilmente la larghezza delle curve [Ref.15]: l'azione di un analita può ragionevolmente alterare questo equilibrio e una minima variazione nel broadening di una delle due componenti in luce polarizzata, che definiscono il segnale RAS, può far esplodere la risposta del c-p che, nascendo sui fianchi delle singole componenti spettrali, è più esposto a piccole variazioni dell'energia.

Dobbiamo ora domandarci la ragione fisica di questa inequivalenza fra i singoli segnali, che compongono la risposta RAS.

MODELLO A.

Possiamo supporre che il broadening di una delle due componenti spettrali della RAS, diciamo R_β , sia maggiore rispetto alla componente R_α come conseguenza di differenti interazioni fra le molecole lungo la direzione di immersione (α) e quella ortogonale (β), che la luce evidenzia quando polarizzata lungo la direzione β .

E' possibile trovare in letteratura studi di assorbanza di porfirine che mostrano nuove transizioni ottiche all'aumentare dello spessore del film depositato.

In Fig.18 riportiamo il risultato sperimentale, come da Ref.16:

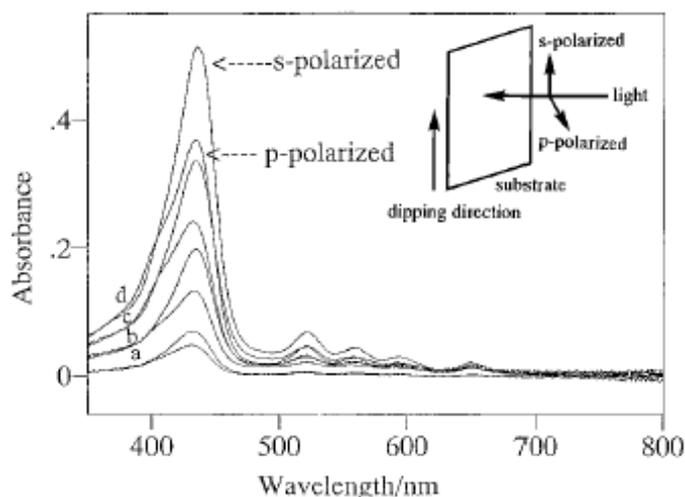


Fig.18: assorbanza in luce polarizzata di una porfirina 338a, come da Ref.16.

In questo studio la luce incide sul campione a 45° e la componente s del campo elettrico risulta parallela alla direzione di immersione del substrato.

- | | |
|--|------------------|
| a) 1ML nominale depositato su
quarzo; | c) 5ML nominali; |
| b) 3ML nominali depositati; | d) 9ML nominali |

L'esperimento in Ref.16 è eseguito allo SF con luce polarizzata s e p, naturalmente definita per la geometria di scattering.

Come si osserva dalla Fig.18, il primo ML nominale mostra una anisotropia nella risposta ottica del film, come conseguenza della differenza in intensità

delle due misure allo SF con luce polarizzata, ma la larghezza a mezza altezza delle due componenti è pressoché uguale. La situazione è immutata per 3ML ma a partire dai 5ML, ed in modo più evidente a spessori maggiori, il segnale registrato per polarizzazione p della luce mostra un allargamento della FWHM, conseguenza dell'accensione di una nuova transizione ottica ortogonale al piano del substrato. Gli stessi autori affermano che questo risultato sperimentale è l'evidenza della modifica strutturale del layer che, dopo un certo "ricoprimento critico", vede assemblarsi le molecole con un angolo di tilt maggiore.

Nonostante la possibilità di osservare anche alla RAS una nuova transizione ottica, conseguenza di un cambio della geometria delle molecole e di nuove interazioni fra orbitali π , alcuni fatti sperimentali sono ancora di difficile interpretazione:

- i) l'analisi azimutale del c-p mostra un andamento del tutto simile a quello registrato per il picco assorbitivo [Ref.6]. Questa coincidenza è singolare visto che la nuova transizione si accende per nuovi ordinamenti geometrici delle porfirine senza alterare la transizione ottica peak-like, che resta sempre visibile. Altre transizioni, altre morfologie ma sempre la stessa risposta ottica in analisi azimutale.
- ii) sotto l'azione di analiti, come l'etanolo, questa nuova transizione ottica dovrebbe o spegnersi o accendersi anche per la componente R_α della RAS. Resterebbe difficile ricercare i motivi che spingerebbero un semplice fisisorbimento ad alterare, anche fino al punto di spegnere del tutto, transizioni ottiche fra livelli molecolari ben definiti dalla geometria del sistema.
- iii) Perché la sequenza spettrale della Pd-porfirina (vedi sezione 2.2), da lunghezze d'onda della luce minori verso quelle maggiori, prevede picco c-p e bande Q, mentre la H_2 THOPP (sezione 2.1) ammette la sequenza c-p picco e bande Q?

MODELLO B.

Per rispondere al terzo punto, osserviamo che la Pd-porfirina è un aggregato H [Ref.12]; la banda di Soret del campione H_2THOPP subisce invece un red-shift negli spettri di assorbanza, durante la cristallizzazione della porfirina: dunque è un aggregato J (diciamo meglio che il carattere J è predominante, visto lo splitting della banda di Soret -2.95eV- in una struttura di assorbimento più intensa a 2.82eV (red-shift) ed una di intensità inferiore a 3eV (blue-shift)).

Osserviamo ancora che il blue-shift della struttura peak-like per la Pd-porfirina è accompagnato, fin dai primi 4ML nominali depositati, dalla presenza di un c-p che poi esplose per 8ML.

Possiamo allora interpretare il risultato RAS con un modello ancora più semplice: immaginiamo le due componenti del segnale RAS (R_α e R_β) di intensità differente, e con una certa FWHM. Per 2ML depositati su di un substrato, la risposta RAS sarà peak-like con un certo valore di anisotropia legato alla differenza d'intensità fra le due componenti R_α e R_β . Quando continuiamo a depositare materiale organico, le molecole dei nuovi layer interagiranno con lo strato sottostante e con le molecole appena depositate: la cristallizzazione è ora più densa e si può accendere una interazione fra molecole lungo una direzione preferenziale (α), ad esempio quella di immersione. Se le molecole, che interagiscono lungo α , formano un aggregato H allora è ragionevole che una ed una sola componente della RAS (R_α) subisca un blue-shift [Ref.18]. Nella direzione ortogonale (R_β) la correlazione è meno efficiente ed il picco di Soret rimane sostanzialmente nella stessa posizione di energia. In questo modo, delle due strutture peak-like (R_α e R_β) una, R_α , si sposterà a più alte energie con la possibilità di una sovrapposizione fra i fianchi delle componenti della RAS, che prima non c'era perché R_α e R_β erano centrate sullo stesso valore di energia. Nel punto esatto di sovrapposizione fra R_α e R_β , il segnale di anisotropia è nullo (vedi sopra) e la forma di riga derivative-like è immediatamente giustificata, senza dover ipotizzare una variazione della FWHM per una delle due componenti della RAS.

Per giustificare, almeno da un punto di vista intuitivo, le ragioni che portano l'interazione fra molecole ad essere più efficace lungo una direzione preferenziale, possiamo immaginare situazioni come quella mostrata in Fig.9 (sinistra): lunghe catene che corrono sulla superficie del substrato, formate da molecole interagenti fra loro lungo la direzione delle catene stesse, ma non con le molecole di catene adiacenti.

Se lavorassimo con un aggregato J il quadro interpretativo non cambierebbe, solo che ora una delle componenti della RAS si sposterà secondo un red-shift.

Riconsideriamo i punti accennati sopra ed aggiungiamo alcune note:

- i) l'analisi azimutale delle due strutture è ovviamente coincidente: stiamo ruotando, rispetto agli assi della RAS, solo il picco assorbitivo di Soret, anche se questi assume posizioni in energia leggermente differenti (picco e c-p), quando si è formato l'aggregato.
- ii) se l'interazione produce un massimo di segnale quando le molecole aumentano l'angolo di tilt rispetto al substrato, allora possiamo interpretare questo risultato affermando che porfirine, se affacciate l'una di fronte all'altra, favoriscono l'interazione fra molecole. Quando la porfirina viene esposta all'azione dei vapori di etanolo, le molecole dell'analita si dispongono fra porfirine adiacenti ed influenzano l'interazione fra le molecole del film, come una sorta di screening: da un sistema aggregato di molecole interagenti fra loro, si torna ad avere una interazione della singola molecola con la radiazione luminosa incidente. In questo caso, le bande di Soret tornerebbero ad allinearsi ed il segnale del c-p diminuirebbe fino anche ad annullarsi.
- iii) la sequenza delle strutture spettrali della RAS (picco, c-p e bande Q) è naturale conseguenza del tipo di aggregato che stiamo formando sulla superficie del substrato.
- iv) si osservi che il c-p (ad esempio in sezione 2.2) è alla stessa posizione di energia della struttura peak-like, che si ottiene per film di 2ML nominali: in questo caso il picco a 2ML fa le veci della componente RAS ortogonale alla direzione di immersione (quella che non ha subito il blue-shift) e dunque deve necessariamente coincidere con la posizione del c-p, secondo il nuovo quadro interpretativo.
- v) deposizioni di film LB o LS con pressioni superficiali basse non permettono di creare quel sistema altamente correlato di Fig.9 (sinistra), necessario per accendere effetti di tipo "cristallino" nel campione. Si noti però che è sempre ben visibile un blue-shift della riga spettrale peak-like.

CONCLUSIONI.

Qualunque sia il modello interpretativo corretto (A, B, un mix dei due, o nessuno dei due) una misura chiave è eseguire un esperimento SDR sui medesimi campioni.

Da una serie di studi sull'apparato RAS, usato senza modulatore foto-elastico, ho potuto valutare una stabilità dell'ottica del sistema RAS di circa 1% del segnale (legata soprattutto ad una instabilità termica della sorgente luminosa), assolutamente insoddisfacente per pensare di eseguire misure su superfici di semiconduttori inorganici (anisotropie di alcune parti per mille ed anche inferiori sarebbero completamente coperte dal rumore) ma, quando i segnali di anisotropia da rilevare sono anche del 40%, questa stabilità dell'apparato è del tutto accettabile per esperimenti sui film organici.

Si potrebbe allora eseguire una misura di riflettanza in luce polarizzata lungo due direzioni mutuamente ortogonali, senza l'ausilio del PEM, ma solo ruotando il polarizzatore dell'apparato RAS fra le due direzioni specificate, in due successivi run di misura e cercando di non variare nessun altro parametro del sistema: in fondo è la configurazione di lavoro del gruppo di T.Fritz (vedi capitolo I).

Si potrebbero allora studiare le due componenti del segnale RAS acquisite singolarmente, per osservare la presenza di spalle o allargamenti particolari in una delle due componenti (ciò sarebbe in accordo con il MODELLO A) ovvero spostamenti della posizione del picco per una delle due componenti spettrali della RAS, senza sensibili variazioni nella FWHM delle righe (in accordo con il MODELLO B).

Bibliografia.

1. <http://class.fst.ohio-state.edu/fst601/PPlectures/Spectrometry.ppt>
2. C. Goletti, A. Sgarlata, N. Motta, P. Chiaradia, R. Paolesse, A. Angelaccio, M. Drago, C. Di Natale, A. D'Amico, M. Cocco, V. I. Troitsky, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1237
3. C. Pickering, *Surf. Interface Anal.* **31** (2001) 909-914
4. D. P. Arnold, D. Manno, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, L. Valli, *Thin Solid Films* **327-329** (1998) 341-344
5. A. D'Amico, C. Di Natale, A. Macagnano, F. Davide, A. Mantini, E. Tarizzo, R. Paolesse, T. Boschi, *Biosensor & Bioelectronics* **13** (1998) 711
6. C. Goletti, G. Bussetti, P. Chiaradia, R. Paolesse, C. Di Natale, E. Mazzone, A. D'Amico, *Phys. Stat. Sol. (a)* **188** (4) (2001) 1339-1344
7. C. Goletti, R. Paolesse, C. Di Natale, G. Bussetti, P. Chiaradia, A. Froiio, L. Valli, A. D'Amico, *Surf. Sci.* **501** (2002) 31-36
8. P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4370
9. L. Mantese, K. A. Bell, U. Rossow, D. E. Aspnes, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** (1997) 1196; K. A. Bell, L. Mantese, U. Rossow, D. E. Aspnes, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** (1997) 1205
10. C. Goletti, G. Bussetti, P. Chiaradia, R. Paolesse, A. Froiio, E. Dalcanale, T. Berzina, C. Di Natale, A. D'Amico, *Surf. Sci.* **521** (2002) L645-L649
11. 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** (2002) 6881-6886
12. M. Kasha, H. R. Rawls, *Pure Appl. Chem.* **11** (1965) 371
13. C. Castillo, R. A. Vázquez-Nava, B. S. Mendoza, *Phys. Stat. Sol. (c)* **0** (2003) 2971
14. N. Arzate, B. S. Mendoza, R. A. Vázquez-Nava, *J. Phys. Condens. Matter* **16** (2004) S4259-S4278
15. J. Xu, X. Lu, K. Han, G. Zhou, Z. Zhang, *Langmuir* **13** (1997) 3187-3190
16. Z. Zhang, A. Lal Verma, *et al.*, *Langmuir* **13** (1997) 4422-4427
17. F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (1972) Academic Press
18. K. Han *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** (1996) 2061-2065

CAPITOLO IV

1. Introduzione.

1.1. *Cenni sui concetti di base di crescita epitassiale di film organici sottili ed ultra-sottili.*

L'obiettivo principale della crescita di film sottili (sotto il micrometro) ed ultra-sottili (fra 2nm e 30nm) [Reff.1-2-3] è quello di ottenere deposizioni di alta qualità di composti organici per studiarne proprietà elettroniche e di trasporto, al fine di costruire nuovi dispositivi con opportune caratteristiche [ref.4]. In questa prospettiva, crescite di film in camere OMBE (vedi capitolo I) devono raggiungere il grado di qualità e di flessibilità oramai comuni alle camere MBE di materiali inorganici.

Il processo di crescita epitassiale (cioè di deposizione di un layer in registro con il reticolo del substrato) di film *inorganici* in camere MBE è possibile grazie ai forti legami covalenti che si accendono fra i diversi elementi chimici depositati e che permettono una crescita in condizioni vicine all'equilibrio termodinamico [Ref.4]. La possibilità poi di utilizzare spettroscopie elettroniche *in-situ* ed in tempo reale (ad esempio il RHEED, vedi capitolo I) permette di monitorare l'evoluzione della crescita del film istante per istante, offrendo la possibilità di un attento studio della cinetica di deposizione [Ref.4].

Al contrario, per la crescita di film *organici* (caratterizzati dalla presenza di legami deboli tipo Van der Waals), le potenzialità della OMBE non sono state completamente sfruttate, perché non sono stati ancora sufficientemente chiariti i principi fisici di base che governano la crescita dei film organici né sviluppati opportuni modelli per nucleazione e crescita del film. La stessa definizione di crescita epitassiale (vedi sopra) risulta non più ben definita: le dimensioni tipiche delle molecole risultano molto maggiori dei passi reticolari del substrato. In particolare, non è stata tuttora dimostrata una crescita epitassiale strato a strato di film organici. Questo è uno dei principali obiettivi da raggiungere se si vogliono crescere film relativamente spessi ed estesi, che presentino proprietà chimico-fisiche omogenee su tutta la loro superficie, aprendo così la possibilità di costruire dispositivi elettronici con proprietà di trasporto ben precise su scala macroscopica.

In questa prima parte dell'introduzione, vorrei richiamare i principali concetti legati alla crescita di strutture epitassiali.

La principale differenza, come accennato sopra, fra crescite controllate ma convenzionali di semiconduttori inorganici e quella di film organici risiede nella possibilità di non richiedere, per quest'ultime, una stretta uguaglianza fra i parametri cristallini del substrato e quelli del film, grazie alle proprietà elastiche dei materiali molecolari: nella crescita di giunzioni inorganiche questo è un punto importante perché impedisce una scelta arbitraria nei materiali di partenza da depositare o da utilizzare come substrato. La questione è legata principalmente al tipo di legami che si vengono a creare fra le differenti strutture e nell'intensità degli stress che si sviluppano quando cerchiamo di far coesistere piani formati da differenti atomi.

Ciò che deve essere assolutamente evitato è la formazione di dislocazioni nel film depositato che romperebbero la periodicità del reticolo lungo la direzione di crescita.

Ad esempio, come conseguenza della forte interazione dei legami covalenti fra elementi inorganici è richiesto uno stretto matching fra reticolo del substrato e quello del film cresciuto: se chiamiamo a_s il parametro reticolare del substrato e con a_f quello del film, allora è necessario che il misfit, definito come:

$$S = \frac{\Delta a}{a_s} = \frac{|a_f - a_s|}{a_s} \quad (0-1)$$

sia almeno $S < 10^{-3}$.

Se non si presta attenzione a questo semplice criterio, lo stress sviluppato dall'unione di strutture troppo dissimili fra loro può creare un eccesso di difetti fino ad una vera e propria dislocazione.

Quando invece si riduce l'intensità delle forze di coesione fra film e substrato, allora è possibile crescere film epitassiali con uno stress di superficie S anche di alcune parti per cento. In generale materiali che rientrano in questa categoria sono quelli che formano legami tipo Van der Waals (VdW) e sono noti con il termine di solidi VdW. I cristalli organici rientrano di norma in questa categoria.

Come ho avuto modo di dire, nel caso di materiali inorganici epitassiali il parametro cristallino del film che stiamo crescendo è più o meno uguale a quello del substrato; per i cristalli molecolari invece la crescita epitassiale è di tipo VdW (VdWE), dove il *fisisorbimento* è dominato da legami tipo VdW.

La possibile crescita epitassiale è però esposta a differenti fattori che possono alterarla o farla transire ad una crescita definita "quasi-epitassiale" (di cui non parlerò, rimandando il lettore alla Ref.4 per ulteriori approfondimenti) come il mismatch fra i piani reticolari, le condizioni termodinamiche di crescita,

la cinetica di deposizione, il tipo di legami adsorbato-adsorbato ed adsorbato-substrato.

All'interno del complesso quadro di sviluppo epitassiale si suole abitualmente riconoscere tre modi fondamentali di crescita:

- i) strato a strato (2D o layer-by-layer), chiamata anche crescita Frank-Van der Merwe (F-M);
- ii) strati più isole (layer-plus-island mode) o crescita Stranski-Krastanov (S-K);
- iii) ad isole o crescita Volmer-Weber (V-W).

In Fig.0.1, riporto una illustrazione dei tre differenti modi di crescita [Ref.4].

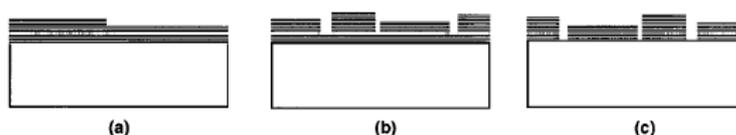


Fig.0.1: diversi modi di crescita epitassiale.

- a) layer-by-layer (Frank-van der Merwe);
- b) layer-plus-island (Stranski-Krastanov);
- c) island (Volmer-Weber).

Le linee orizzontali sugli strati epitassiali rappresentano schematicamente piani singoli atomici o molecolari.

Nelle sezioni che seguiranno presenterò alcuni studi che hanno permesso di ottenere per la prima volta una crescita layer-by-layer di un composto organico (oligotiofene), seguendo una “strategia” di crescita inorganica: variando cioè i parametri termodinamici come, ad esempio, il grado di sovrasaturazione del sistema e scegliendo un opportuno substrato che potesse accendere interazioni relativamente forti con le molecole del composto da depositare.

1.2. L'apparato sperimentale SMART-RAS usato per la caratterizzazione in-situ dei film cresciuti in camera OMBE.

Per poter seguire in tempo reale la crescita di film di oligotiofeni in camera OMBE, è stato necessario modificare l'apparato sperimentale RAS originale per ottenere un sistema compatto (SMART-RAS), tale da poter essere comodamente sistemato sotto la camera di crescita (vedi Fig.12 del capitolo I).

In Fig.0.2 riporto la foto di questo sistema.

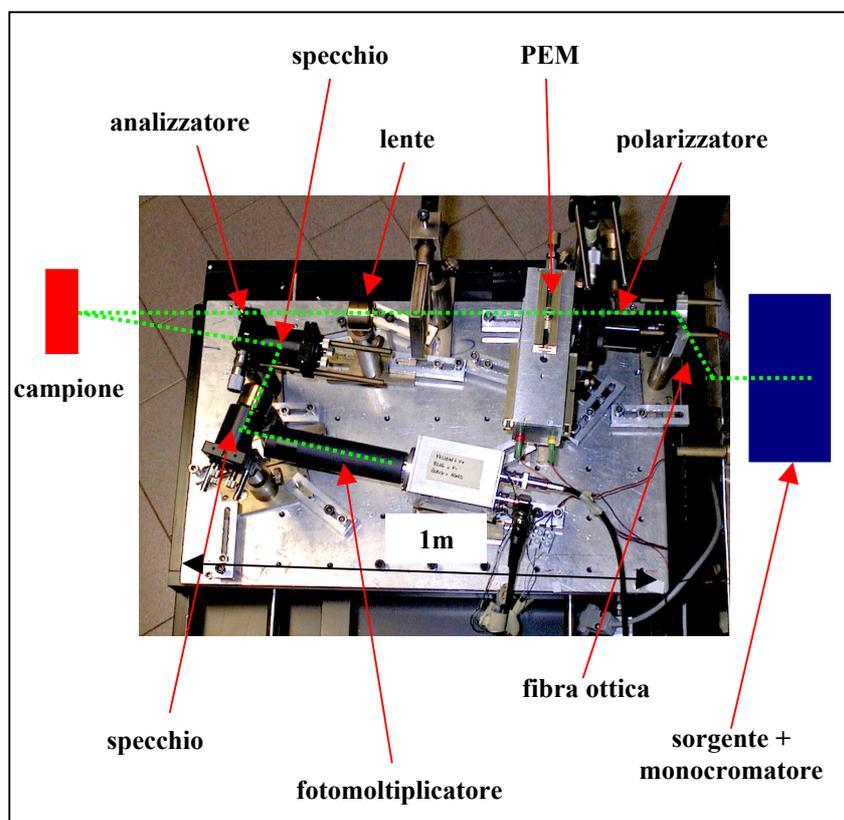


Fig.0.2: foto dell'apparato SMART-RAS in uso a Milano-Bicocca.

L'apparato è qui mostrato appoggiato su un opportuno sostegno che lo mantiene parallelo al pavimento. In realtà l'ottica lavora abitualmente in verticale, tramite altri sostegni per il banco ottico.

Come si osserva dalla figura, l'apparato SMART-RAS lavora in configurazione alla Aspnes (A), per la presenza dell'analizzatore, conseguenza del fatto che per rendere l'ottica più compatta è stato necessario diminuire quanto più possibile l'angolo di incidenza ($\sim 4^\circ$, ricordo che la RAS deve lavorare ad incidenza quasi normale), che è limitato dall'ingombro fisso dei singoli elementi dell'ottica. La soluzione al problema si è trovata inserendo alcuni specchi deflettori prima del rivelatore. Ogni elemento ottico posizionato dopo il campione (nel nostro caso gli specchi) può in generale introdurre effetti spuri legati al suo assorbimento, alla birifrangenza o alla geometria di riflessione. La presenza di due specchi piani rende quindi necessario usare un analizzatore prima degli specchi deflettori, così come mostrato in figura (vedi capitolo II).

Il fascio di luce arriva dalla lampada Xe al primo polarizzatore tramite fibra ottica, così tutta la struttura contenente la sorgente (circuiti, lampada, ventola di raffreddamento) può essere comodamente alloggiata altrove rispetto al banco ottico che, opportunamente sostenuto da piedini anti-vibrazione, è posto in verticale sotto la camera OMBE. Anche il monocromatore è alloggiato insieme alla lampada lontano dal banco ottico: è possibile cambiare monocromatore senza preoccuparsi di ottimizzare nuovamente l'allineamento ottico, perché opportuni dispositivi meccanici vincolano la posizione relativa di monocromatore, lampada e fibra ottica. Si è così in grado di misurare, in linea di principio, spettri che si estendono da 1.24eV fino a 6.0eV. Per scendere ulteriormente nell'IR si rende necessaria la sostituzione del rivelatore,.

Il campione è a circa 70cm di distanza dalla lente posta subito dopo il PEM e lo spot di luce deve passare attraverso opportune finestre stress-free commerciali (BOMCO) che limitano l'apertura dei fasci in ingresso ed uscita.

La voluminosa scatola che alloggia il PEM è necessaria per permettere di fissare la testa ottica del cristallo (vedi capitolo II) nel punto nodale di oscillazione, in questo modo il modulatore può lavorare in verticale senza perdita in efficienza.

1.3. Campioni di oligotiofeni usati in questa ricerca: quatertiofene (4T) ed esatitofene (6T).

Prima di iniziare l'analisi dei dati sperimentali, vorrei brevemente accennare al tipo ed alle proprietà fisiche del substrato usato durante le deposizioni di film organici. Inoltre saranno mostrate le caratteristiche ottiche dei campioni di quatertiofene (4T) ed esatitofene (6T) ed i loro parametri di crescita.

SUBSTRATO.

Il substrato utilizzato è un cristallo singolo organico: lo ftalato acido di potassio (KAP). Il substrato è preparato in modo tale da mostrare una superficie utile di circa 1.5cm^2 per la deposizione, ed il suo spessore è di alcune decine di micrometri. Il KAP cristallizza nella struttura ortorombica ed il piano in vista alla cella di Knudsen è lo (010) o piano cristallino ac. I parametri della struttura cristallina sono: $a=6.46\text{\AA}$; $b=9.60\text{\AA}$; $c=13.85\text{\AA}$: il reticolo bidimensionale sul piano ab ha cella rettangolare.

I campi modulati della RAS lungo le due direzioni mutuamente ortogonali sono rispettivamente paralleli agli assi a e c del KAP, come si vede dalla Fig.0.3.

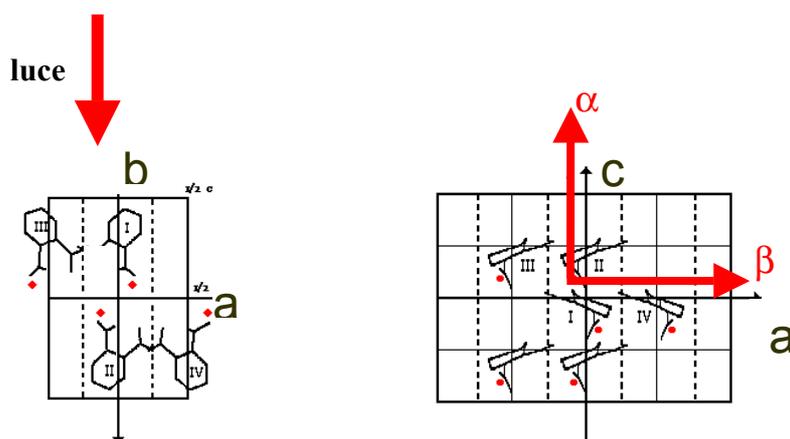


Fig.0.3: direzioni di alta simmetria per il KAP e direzioni dei campi elettrici modulati dalla RAS.

Il substrato organico è formato da piani cristallini che interagiscono fra loro tramite legami tipo VdW. Le molecole di ogni singolo piano sono a loro volta legate da interazioni tipo VdW, anche se risultano più ravvicinate, rispetto alla distanza fra i piani.

Le interazioni che si accendono fra substrato ed oligotiofeni permettono a questi ultimi di orientarsi in modo preferenziale lungo direzioni di alta simmetria del cristallo di KAP. A solo titolo di esempio, riporto l'immagine AFM e l'analisi ottica allo spettrofotometro in luce polarizzata di campioni di 4T depositati su KAP [Ref.5].

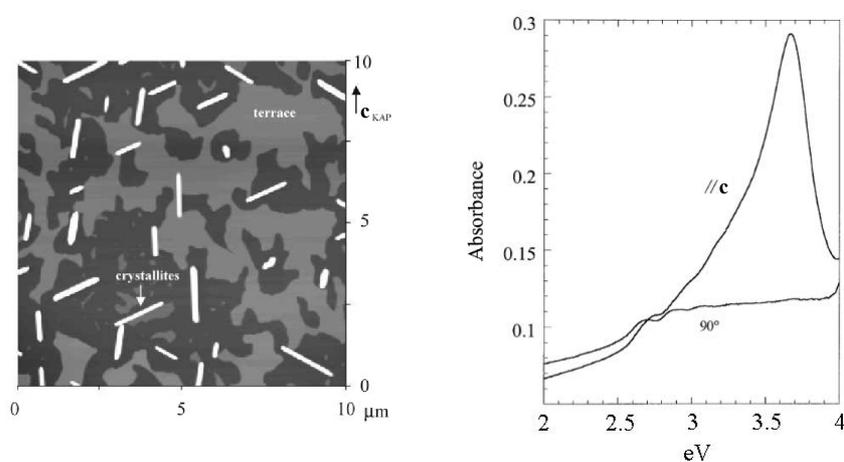


Fig.0.4: confronto fra dati AFM e di assorbanza in luce polarizzata per un campione di 4T [Ref.5].

(sinistra): come si osserva dalla figura siamo in presenza di una crescita con terracce ed isole (cristalliti). Si osservi che i cristalliti sono orientati in direzioni ben precise rispetto all'asse c del KAP.

(destra): risposta ottica allo spettrofotometro in luce polarizzata parallelamente ($//c$) all'asse c del KAP ed in direzione ortogonale. Il 4T, se depositato su KAP, è quasi completamente anisotropo.

Proprietà ottiche del substrato di KAP: note sulla risposta in anisotropia ottica da campioni birifrangenti.

In Fig.0.5 riporto parte reale ed immaginaria dell'indice di rifrazione complesso per il substrato [Ref.6].

Il KAP è trasparente nel range $1\div4\text{eV}$ e dalla figura emerge chiaramente come il cristallo sia birifrangente: quindi introdurrà, nello spettro di anisotropia, effetti dovuti alla sua birifrangenza.

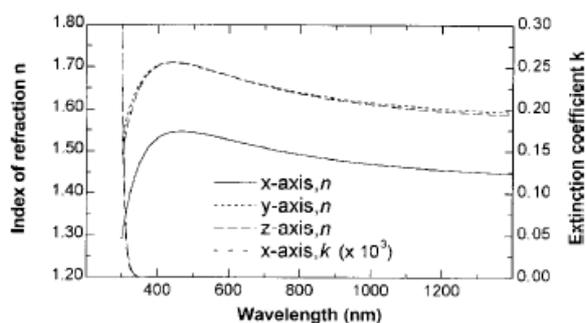


Fig.0.5: parte reale e parte immaginaria dell'indice di rifrazione del KAP cristallino [Ref.6].

E' importante ora, prima di procedere nella descrizione delle proprietà dei campioni di oligotiofeni, analizzare alcuni problemi legati all'uso di substrati birifrangenti per esperimenti di anisotropia ottica, quando la RAS lavora in configurazione alla Aspnes (cioè con un secondo polarizzatore).

Più volte è stato sottolineato come, per evidenziare contributi di anisotropia del campione in esame (superficie, film organico) sia necessario che il substrato (rispettivamente bulk o "supporto" per la crescita del layer organico) non introduca un effetto proprio, che inquina il risultato sperimentale, aggiungendo un'anisotropia non dovuta al campione. Se il substrato è dicroico e/o birifrangente non è opportuno il suo utilizzo per misure RAS: in questo senso (capitolo II) le prime misure RAS sono state giustamente effettuate su semiconduttori III-V a simmetria cubica. Nel nostro caso però è necessario usare il substrato di KAP per la crescita di film organici: questo substrato assicura una deposizione ordinata dei tiofeni (vedi Fig.0.4) ed è importante per avere un segnale non nullo della RAS, che permetta quindi di seguire le varie fasi della crescita del film.

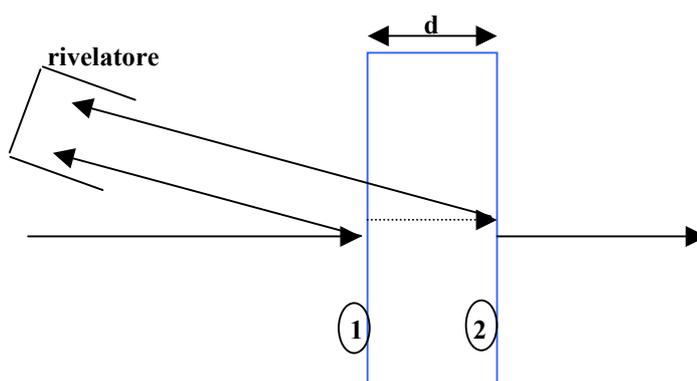
Concentriamo ora l'attenzione sul problema specifico della birifrangenza dei campioni.

Consideriamo un campione (diciamo il solo substrato, ma potrebbe essere anche il substrato con il film depositato) trasparente, birifrangente, di spessore

d , di cui indico con (1) una prima superficie e con (2) la seconda. Assumo che un fascio di luce incida quasi-normalmente sulla superficie (1). Parte del fascio sarà allora riflesso dalla superficie (1) ed in parte trasmesso, in percentuali dettate dall'indice di rifrazione del campione. La parte trasmessa raggiunge poi la superficie (2) ed anche qui subirà fenomeni di riflessione e di trasmissione; si può quindi trascurare la retro-riflessione del fascio trasmesso da (2), situazione che si può ottenere sperimentalmente usando un opportuno porta-campioni.

Sul rivelatore della RAS giungerà la sovrapposizione del segnale riflesso dalla (1) più quello riflesso da (2) e trasmesso da (1) (trascuro cioè effetti di riflessione multipla).

La sovrapposizione dei fasci riflessi provenienti dalle interfacce (1) e (2) possono dar luogo a fenomeni di interferenza tipo Fabry-Perot.



Rappresentazione del segnale riflesso dalle superfici (1) e (2). Non si è tenuto in conto l'angolo di rifrazione, durante il passaggio della luce attraverso l'interfaccia.

L'angolo di riflessione è volutamente grande per permettere una facile lettura della figura.

Il fascio di luce che attraversa due volte tutto lo spessore d del campione può avere un effetto maggiore sullo spettro RAS che non quello prodotto dalla superficie (1).

Immaginiamo che gli assi di polarizzazione lineare della RAS coincidano con quelli del campione biassico: i campi elettrici modulati linearmente non vengono né attenuati (perché il mezzo è trasparente per ipotesi) né ruotati o perturbati dal campione (perché sono paralleli alle direzioni di birifrangenza del substrato) [Ref.7], dunque non ci aspettiamo nessun contributo al segnale di anisotropia della RAS (per la verifica sperimentale si veda Fig.6). Se però esiste

anche un piccolo angolo fra assi del PEM ed assi di birifrangenza del campione, allora in uscita avremo un'onda polarizzata ellitticamente e non più linearmente, che dovrà essere analizzata dal secondo polarizzatore Glan-Taylor (capitolo II). La proiezione degli assi dell'ellisse sulla direzione di polarizzazione individuata dall'analizzatore sarà misurata dalla RAS come un segnale di anisotropia. In particolare, la fase acquistata del fascio in uscita dal campione è funzione della lunghezza d'onda, a parità di spessore del mezzo attraversato [Ref.7]: quindi ci si aspetta di osservare una variazione del segnale di anisotropia (oscillazioni), indotta dalla birifrangenza, al variare della lunghezza d'onda. In configurazione alla Safarov, non si dovrebbe osservare né un segnale di anisotropia, né oscillazioni legate alla birifrangenza perché la polarizzazione ellittica in uscita dal campione non è più analizzata dal secondo polarizzatore. Per la verifica sperimentale della differenza fra le due configurazioni della RAS si veda Fig.5 del paragrafo 2 e commenti inerenti nel testo.

CAMPIONI USATI NEGLI ESPERIMENTI.

I campioni usati per gli esperimenti che illustreremo qui di seguito sono l'esatiofene (6T) ed il quatertiofene (4T).

In Fig.0.6, riporto la struttura schematica della molecola di esatiofene.

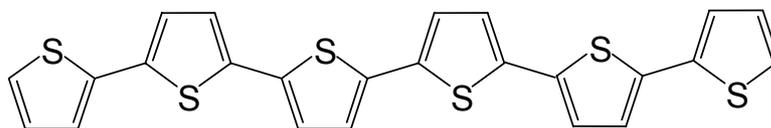


Fig.0.6: schema della molecola di esatiofene (6T).

I parametri utilizzati durante la crescita del 6T sono:

- i) temperatura della cella $T_c = 270^\circ\text{C}$;
- ii) temperatura del substrato $T_s = \text{RT}$;
- iii) rate di deposizione $\phi = 1.5 \text{ \AA}/\text{min}$;

A temperatura ambiente risulta che $1\text{ML} \sim 25 \text{ \AA}$.

In Fig.0.7 riporto invece lo schema della molecola di quatertiofene (4T).

Come si può osservare la differenza strutturale fra gli oligotiofeni è legata al numero di anelli presenti lungo la catena lineare.

In Fig.0.8 mostro l'immagine tridimensionale della struttura cristallina del polimorfo del 4T che cresce in condizioni tipiche nei film.

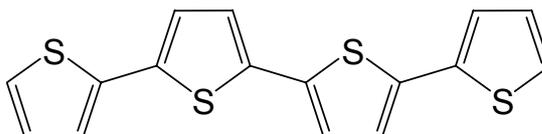


Fig.0.7: rappresentazione schematica della molecola di quatertiofene (4T).

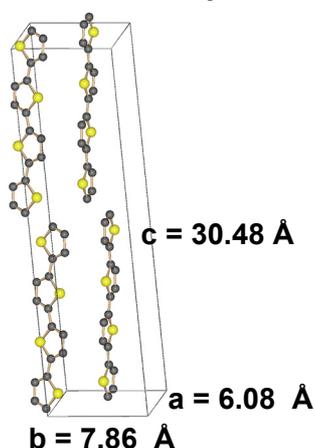


Fig.0.8: immagine della struttura solida del 4T. Sono riportati anche i parametri del cristallo.

La cella elementare è formata da 4 molecole di 4T, anche se per il ricoprimento di 1ML di substrato sono sufficienti 2 molecole di 4T, quindi metà della cella elementare.

$1ML=15.3\text{\AA}$, ma questo valore non è esattamente la metà del parametro c , poiché la struttura cristallina del 4T è monoclinica, quindi è necessario considerare l'angolo fra asse c e piano ab .

Gli esperimenti su 4T sono stati eseguiti in differenti condizioni termodinamiche, per osservare la dipendenza della cinetica di crescita del film dalla temperatura del substrato di KAP. Come per l'esatitofene riporto brevemente questi parametri:

- i) $T_c=170^\circ\text{C}$;
- ii) $T_s^1=300\text{K}$; $T_s^2=123\text{K}$ (1 e 2 si riferiscono a diversi esperimenti);
- iii) $\phi=3.0\text{\AA}/\text{min}$;

A temperatura ambiente risulta che $1ML=15.3\text{\AA}$.

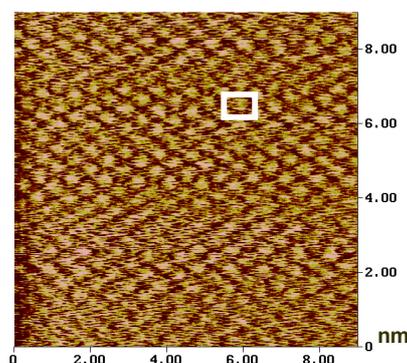


Fig.0.9: immagine AFM in risoluzione molecolare su una singola terrazza.

Si noti l'ordinamento delle molecole. Il rettangolo bianco indica la base sul piano di una cella unitaria.

Dalla Fig.0.9 si può chiaramente osservare la capacità del KAP nell'ordinare il film organico sulla sua superficie, associata alla quasi totale anisotropia del campione di 4T (vedi Fig.0.4).

Prima di illustrare i risultati sperimentali ottenuti, vorrei richiamare l'attenzione del lettore sulla definizione di segnale RAS, nel limite di spessori depositati sottili (vedi anche capitolo II).

Se chiamiamo d lo spessore del film depositato, allora sotto la condizione $d \ll \lambda$ il segnale $\Delta R/R$ può essere riscritto in termini dell'anisotropia della funzione dielettrica complessa del film ($\Delta\epsilon_i$) che stiamo crescendo:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{8\pi d}{\lambda} [A\Delta\epsilon_i'' - B\Delta\epsilon_i'] \quad (0-2)$$

dove $\Delta\epsilon_i'$ e $\Delta\epsilon_i''$ sono rispettivamente la parte reale ed immaginaria di $\Delta\epsilon_i$.

I coefficienti A e B dipendono, come sappiamo, dalla funzione dielettrica del substrato ϵ_s . In particolare A è legato principalmente alla parte dispersiva, come B a quella assorbitiva della ϵ_s del KAP (si veda il paragrafo 4.1 di capitolo II).

Considerando nuovamente i dati ottici del substrato, B può essere considerato approssimativamente nullo fino a 3.9eV a temperatura ambiente (RT). Dati ottici sul KAP a bassa temperatura non sono disponibili però, dalle misure RAS eseguite sul substrato a 123K e commentate più avanti, si osserva

uno spostamento della soglia di assorbimento del KAP verso energie maggiori: allora possiamo ragionevolmente assumere che $B \sim 0$ sullo stesso range per campioni a temperatura ambiente (RT) e bassa temperatura a 123K (LT).

Conseguentemente possiamo assumere che $\Delta R/R$ sia direttamente proporzionale allo spessore depositato d secondo l'anisotropia della parte immaginaria $\Delta \epsilon''$, cioè l'anisotropia della parte assorbitiva del layer deposto.

2. Prima applicazione della RAS per la caratterizzazione *in-situ* ed in tempo reale della crescita di film organici sottili ed ultra-sottili in camera OMBE [Ref.8].

Le misure che seguono rappresentano il primo studio in cui la RAS è applicata come tecnica di caratterizzazione *in-situ* ed in tempo reale della crescita di film ultra-sottili di oligotiofeni, in particolare di esatiofene (6T), in camera OMBE.

Come precisato nel capitolo I, la scelta del tipo di campione è dettata dall'importanza degli oligotiofeni nell'ambito dell'elettronica organica; l'uso poi di un substrato come il KAP assicura una deposizione ordinata del film organico ed una risposta anisotropa negli spettri di assorbanza (vedi Fig.0.4, del precedente paragrafo): ciò è un buon requisito per ottenere segnali rivelabili dalla RAS.

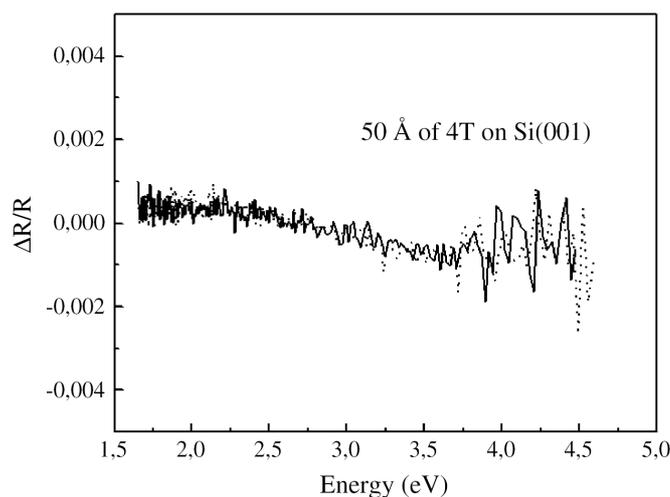


Fig.1: segnale RAS per una deposizione di 50Å (~3.3ML) di 4T sulla superficie di Si(001).

(linea continua): Si(001) pulito, prima della deposizione del 4T;

(linea tratteggiata): Si(001) con una deposizione di 50Å di 4T.

A solo titolo di esempio voglio mostrare il risultato di uno studio RAS sulla deposizione di 4T su di una superficie di Si (001), per evidenziare ancora meglio il ruolo del KAP nell'orientare le molecole di oligotiofeni. Il campione è stato chiaramente studiato al variare dell'orientazione del substrato rispetto alla

RAS. In particolare riporto in Fig.1 l'acquisizione RAS con gli assi del PEM paralleli alle direzioni (1-10) e (110) della superficie di Si(001).

La misura RAS di una deposizione di 50Å (~3.3ML) di 4T sulla superficie di Si(001) mostra un segnale di anisotropia completamente nullo, che non introduce strutture aggiuntive rispetto al segnale del substrato pulito (cioè senza 4T depositato), proprio perché la deposizione sul Si non ha indotto alcun ordinamento preferenziale delle molecole: la risposta del film è dunque quella di un campione isotropo.

Il risultato è particolarmente interessante perché è la verifica sperimentale che un film birifrangente (quale il 4T), quando cresce a domini cristallini orientati in modo casuale, non contribuisce al segnale di anisotropia. La misura sul Si(001) è importante per aiutare l'interpretazione del segnale RAS acquisito in alcuni esperimenti commentati in sezione 4.

Una misura simile a quella commentata sul Si(001) è stata eseguita anche sul Si(110) ed il risultato è leggermente differente.

In Fig.2 riporto lo spettro RAS con un confronto diretto con una superficie di Si(110) non esposta alla sublimazione di 4T.

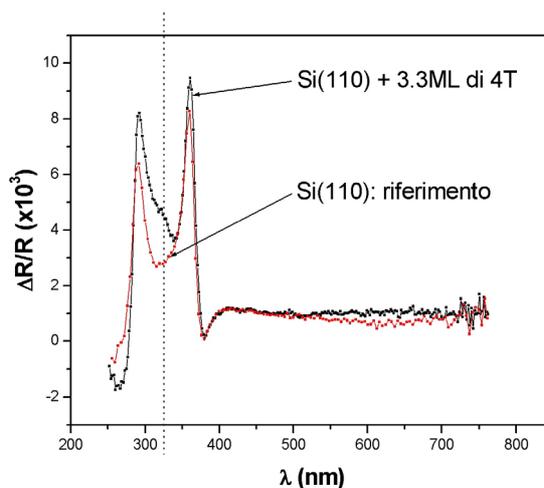


Fig.2: spettro RAS del Si(110) pulito e con 3.3ML di 4T depositati in camera OMBE.

La linea tratteggiata indica la posizione di assorbimento del 4T, così come viene osservata nelle misure RAS su 4T depositato su KAP a temperatura ambiente.

Si osserva una nuova struttura di anisotropia intorno a 325nm (3.81eV), non presente nello spettro RAS della superficie pulita. Un segnale anisotropo

alla stessa lunghezza d'onda (ma con ben diversa intensità) è stato osservato in misure RAS su 4T depositato su KAP, a temperatura ambiente (campione-RT). In altre parole, nella deposizione di 4T su Si(110) -tenuto a temperatura ambiente- si osserva un debole segnale di anisotropia, come se il 4T fosse stato soggetto ad un debole processo di self-assembling. Non dimentichiamo comunque che la possibile anisotropia dovuta al 4T risulterebbe nell'ordine di 1×10^{-3} .

Queste misure dimostrano sperimentalmente l'importanza di usare un substrato cristallino ed organico, quale il KAP, per ottenere un ordinamento preferenziale delle molecole sulla superficie del substrato (vedi Fig.0.9), altrimenti gli oligotiofeni formano naturalmente film cristallini con isole random e quindi non visibili ad una indagine RAS.

Il substrato organico è però lungi dall'essere una sorta di "bulk" ideale (come osservato nella sezione precedente) per misure RAS.

Nel caso di materiali organici depositati con tecniche LB ed LS (vedi capitolo III), la scelta di substrati di Au, Ag, Si o quarzo con piccole anisotropie rispetto ai segnali RAS provenienti dai film di porfirine, ci assicurava di simulare la condizione di un bulk a simmetria cubica tipica delle superfici di semiconduttori o metalli.

In Fig.3 riporto la misura RAS eseguita su di un campione di KAP a temperatura ambiente, eseguita prima delle deposizioni di 6T.

Sotto 340nm il segnale di anisotropia del KAP diminuisce sensibilmente. Le ragioni sono da ricercare nelle proprietà ottiche del KAP [Fig.0.5]. Il substrato è opaco sotto a 340-350nm, mentre è trasparente sopra questo valore di lunghezza d'onda. Oltre 350nm, la luce attraversa tutto il KAP che, essendo un cristallo birifrangente, ruoterà i campi elettrici polarizzati linearmente e modulati dal PEM (vedi sezione precedente). Poiché la SMART-RAS lavora in configurazione Aspnes (vedi capitolo II) il cristallo di KAP induce un segnale di anisotropia come conseguenza della rotazione dei campi modulati, prima che questi siano analizzati dal II polarizzatore. Ricordo che se lavorassimo senza analizzatore (configurazione Safarov) il segnale di anisotropia dovrebbe scomparire, lasciando visibile ad una indagine RAS solo il contributo del dicroismo del substrato.

Questa prova è stata eseguita (Fig.4) ed ha dimostrato che la diminuzione del segnale del KAP sotto 340nm è correttamente interpretata come dovuta al dicroismo del substrato. Invece sopra 340nm la luce attraversa 2 volte tutto lo spessore del KAP (viene riflessa dalla faccia posteriore del campione) A seguito di questo attraversamento i campi elettrici vengono ruotati rispetto

all'analizzatore (polarizzazione ellittica). Quando invece il KAP è opaco il segnale riflesso viene solo dalla prima interfaccia vuoto/KAP.

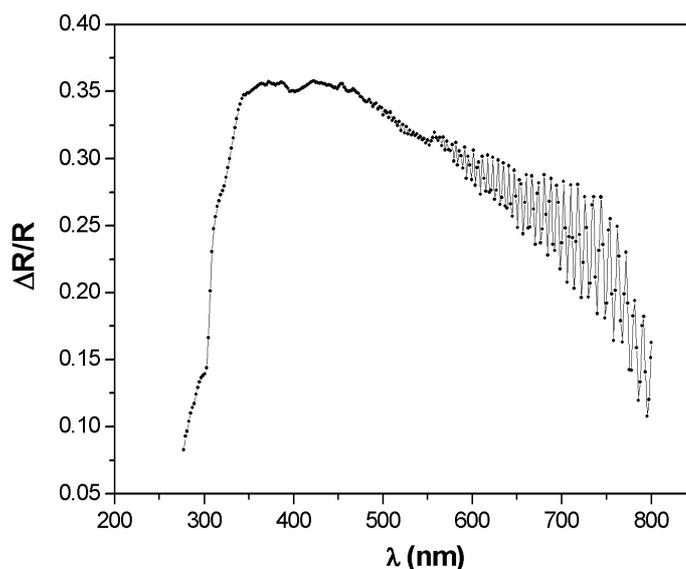


Fig.3: spettro RAS del substrato organico KAP.

Si osservi il valore di anisotropia di ben il 35% del segnale totale di riflettanza.

Sotto 340nm il segnale di anisotropia diminuisce sensibilmente, mentre sopra 560nm si ottengono fastidiose oscillazioni del segnale RAS, che possono precludere la possibilità di misure RAS di un campione, depositato sul KAP, che presenti segnali di anisotropia in questo range di lunghezze d'onda.

La presenza dell'analizzatore nell'apparato RAS e la birifrangenza del substrato sono anche le cause delle fastidiose oscillazioni sopra 560nm, come previsto nella sezione precedente. Premetto subito che queste non sono visibili nella configurazione Safarov (Fig.4). Eseguendo misure RAS in condizioni di trasmissione ed in quelle di riflessione le oscillazioni cambiano frequenza: in particolare la frequenza delle oscillazioni è minore per misure in trasmissione.

Il comportamento del segnale RAS è semplice da spiegare se consideriamo la fase aggiuntiva che un segnale oscillante (come quello del campo elettrico) acquista quando attraversa una lamina di spessore d (nel nostro caso spesso alcune decine di micrometri).

Possiamo infatti scrivere:

$$\phi = 2\pi n \frac{d}{\lambda} \quad (1)$$

Consideriamo ora due lunghezze d'onda successive (λ_i e λ_j), per le quali si abbiano due massimi consecutivi nelle oscillazioni del segnale ottico della RAS. La differenza di fase si potrà allora scrivere nel modo seguente:

$$\Delta\phi = (\phi_i - \phi_j) = 2\pi n d \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} \quad (2)$$

Nel risultato dell'Eq.2 abbiamo supposto che, per lunghezze d'onda distanti pochi nanometri (6nm per passare da un picco al successivo intorno a 600nm [Fig.2]), l'indice di rifrazione del KAP sia pressoché costante ($n_i = n = n_j$) e che possiamo sostituire $\lambda_i \lambda_j$ con λ^2 , commettendo solo un piccolo errore (~1%).

Si conclude allora che:

$$\Delta\lambda \approx \frac{1}{d} \quad (3)$$

Ho controllato se effettivamente la differenza in lunghezza d'onda, fra due massimi (o minimi) consecutivi, scali con lo spessore di KAP attraversato dalla luce e, usando i dati sulle proprietà ottiche del KAP, l'accordo è molto soddisfacente.

La frequenza delle oscillazioni (vedi Fig.5) deve allora raddoppiare quando la misura RAS viene eseguita in trasmissione, perché in questo caso lo spessore è dimezzato rispetto ad una misura in riflessione dove la luce passa la prima interfaccia vuoto/KAP, raggiunge la seconda KAP/vuoto (spessore attraversato dal fascio di luce=d) e torna indietro (spessore totale 2d). La misura in trasmissione è stata fatta con lo stesso apparato, ma spostando il rivelatore dietro il campione.

Se gli assi della RAS non sono allineati con quelli di birifrangenza del campione, allora il campo elettrico in uscita sarà ruotato rispetto all'analizzatore ed un segnale di anisotropia sarà registrato dalla RAS. Al variare della lunghezza d'onda deve variare la fase della luce, come da Eq.1 e conseguentemente cambierà il segnale RAS. Se riuscissimo a posizionare il campione con gli assi di birifrangenza esattamente paralleli rispetto alle direzioni di modulazione del segnale RAS, le oscillazioni scomparirebbero (vedi

Fig.6 in cui i gradi sono letti in modo tale che 0° indichi campo elettrico polarizzato parallelamente ad una direzione di sfaldatura del KAP -asse c-).

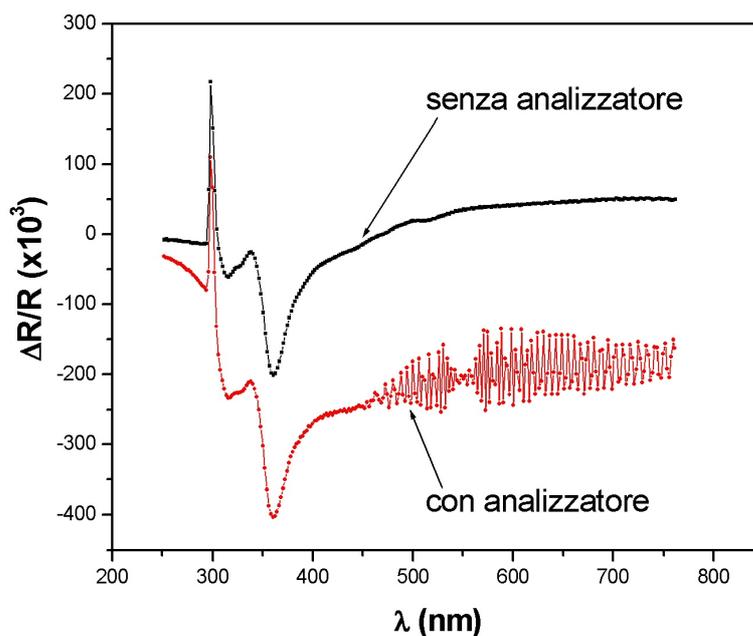


Fig.4: verifica del ruolo dell'analizzatore nelle misure RAS su KAP con 4ML di 6T depositati.

Si osservi che senza analizzatore:

- i) la diminuzione del fondo sotto 340nm (3.65eV) scompare, essendo conseguenza della birifrangenza del KAP che, sotto questa lunghezza d'onda, diventa opaco precludendo al fascio di luce di attraversare il substrato.
- ii) le oscillazioni scompaiono completamente, essendo legate all'effetto di rotazione del campo elettrico da parte di uno strato birifrangente di spessore d .

Lavorando infine con una lamina di spessore d , è possibile osservare una interferenza Fabry-Perot che modula il segnale complessivo, come mostrato in Fig. 7. Le oscillazioni Fabry-Perot hanno, in questo esempio di Fig.7, nodi alle seguenti lunghezze d'onda: $\lambda_1=468\text{nm}$, $\lambda_2=565\text{nm}$, $\lambda_3=745\text{nm}$.

Tutti i fenomeni sopra descritti dimostrano le difficoltà di lavorare con substrati dielettrici e birifrangenti. Fortunatamente il 6T ha un assorbimento intorno 370nm, cioè nella regione in cui le oscillazioni sembrano essere spente ma subito prima della drastica diminuzione del segnale di anisotropia del KAP.

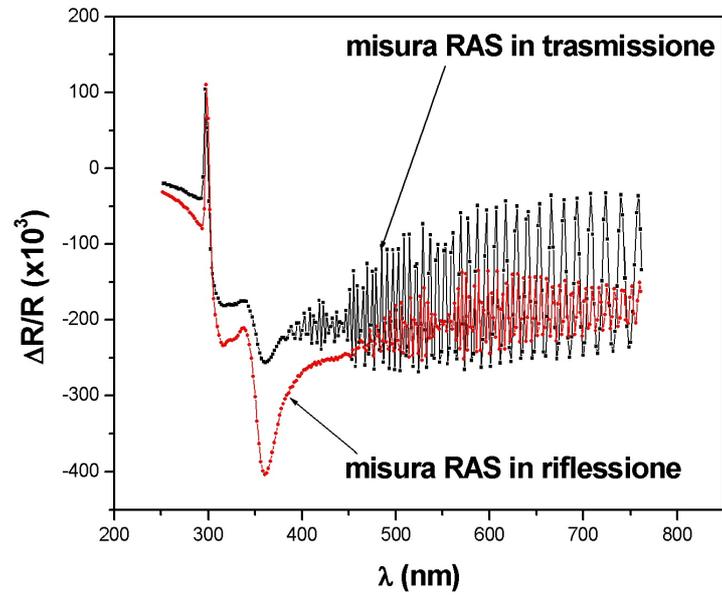
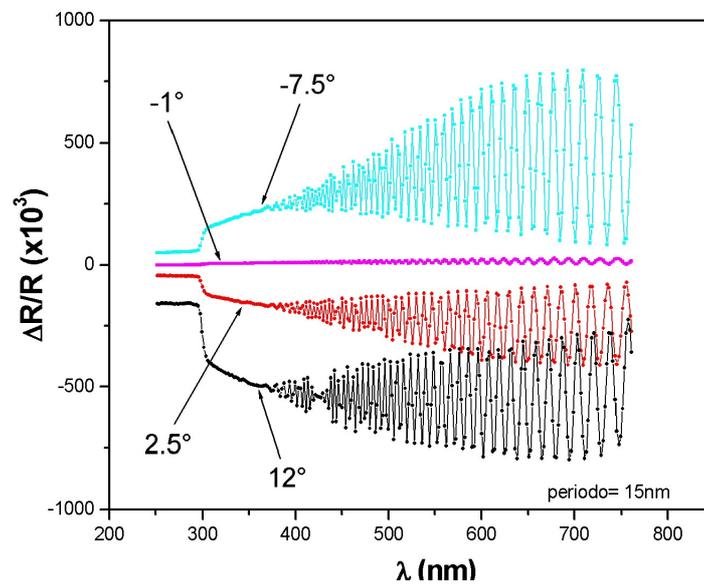


Fig.5 (sopra): trasmissione v/s riflessione. Fig.6 (sotto): analisi azimutale



Il substrato è completamente opaco solo a partire da 340nm e per lunghezze d'onda inferiori ma le oscillazioni si spengono progressivamente nel medesimo range in cui il KAP inizia ad assorbire fino a quando, sotto i 340nm, anche il plateau nel segnale RAS, legato alla birifrangenza del KAP e alla sua riflettività, diminuisce fino ad un segnale di anisotropia nulla.

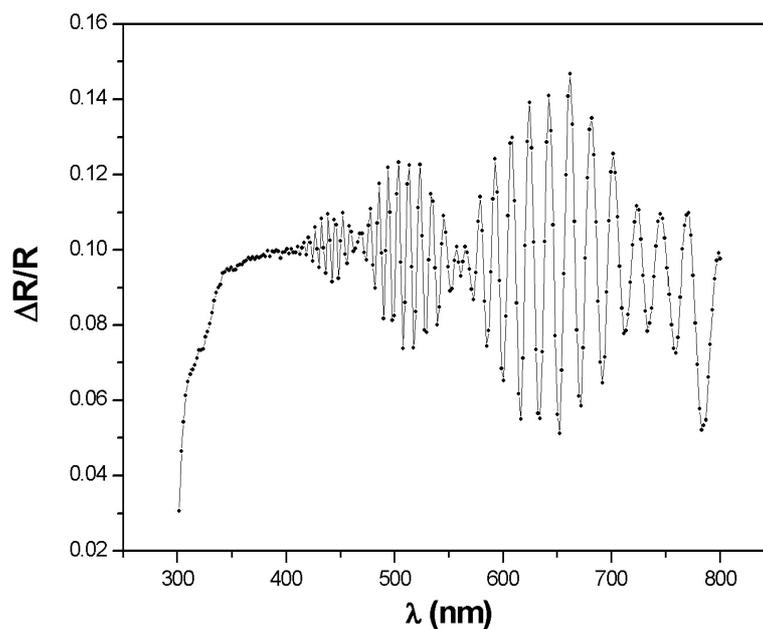


Fig.7: segnale RAS di un substrato pulito di KAP.

Sono evidenti le oscillazioni di birifrangenza e la convoluzione con una modulazione Fabry-Perot.

RISULTATI.

Il 6T è stato sublimato in camera OMBE sul substrato di KAP tenuto a temperatura ambiente. I risultati sperimentali sono riportati in Fig.8.

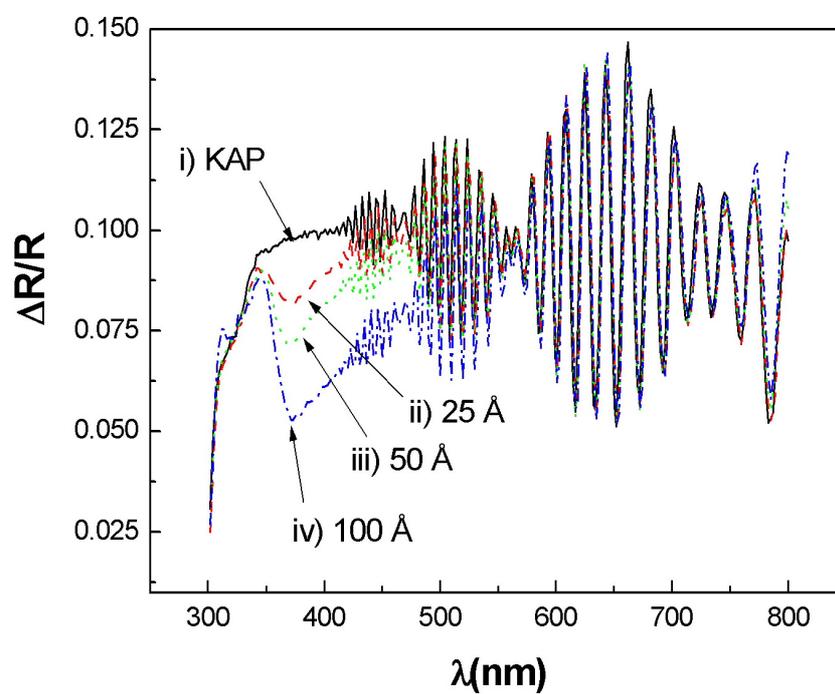


Fig.8 spettro RAS di una deposizione di 6T su KAP a temperatura ambiente.

- | | | | |
|-----|-------------------|------|--------------------|
| i) | KAP pulito; | iii) | 50Å di 6T (~2ML); |
| ii) | 25Å di 6T (~1ML); | iv) | 100Å di 6T (~4ML); |

In Fig.9 riporto i dati sul 6T dopo aver sottratto il fondo del segnale del KAP, per meglio evidenziare la risposta dell'oligotiofene all'indagine RAS.

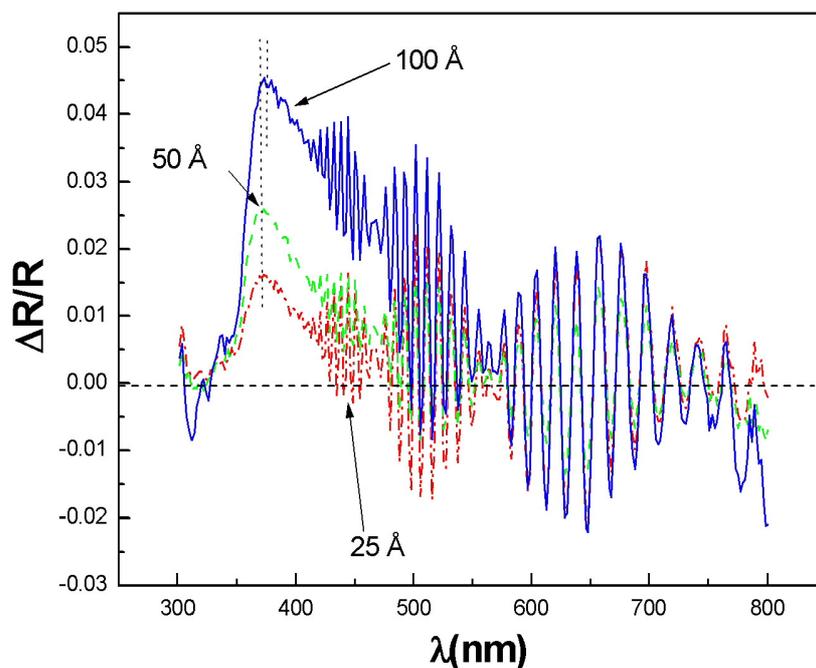


Fig.9: evoluzione del segnale RAS durante la deposizione di 6T su di un substrato di KAP.

Sottraendo il segnale RAS del substrato si riesce ad evidenziare il contributo e l'evoluzione dell'anisotropia del campione di 6T.

Si osservi come vi sia un red-shift (~4-5nm) del picco principale in funzione del ricoprimento. Nell'immagine sono evidenziate le posizioni del picco di assorbimento a 1ML e a 4ML depositati.

Il 6T mostra un segnale di anisotropia intorno a 370nm, dove è il massimo di assorbimento del cristallo [Ref.6]. La riproducibilità dell'apparato è ben dimostrata dalla sovrapposizione delle oscillazioni del segnale RAS dovute al KAP; si riesce ad apprezzare molto bene la variazione di 4-5nm del picco principale in funzione dello spessore depositato. Il valore di anisotropia massimo nella riflettanza è di circa il 4.5%, dunque (vedi capitolo II) il segnale RAS è molto inferiore rispetto al limite di piccole anisotropie di circa il 20%, oltre le quali perde di significato la trattazione perturbativa di McIntyre-Aspnes,

così potremmo anche rileggere il segnale RAS direttamente in termini di anisotropia del coefficiente di Fresnel (CdF) r del campione.

La variazione dell'intensità di anisotropia del picco a 370nm è stata studiata al variare dello spessore depositato di 6T, seppure sia discutibile trarre una conclusione significativa, dati i pochi punti sperimentali acquisiti.

In Fig.10 è riportata l'intensità di anisotropia in funzione del ricoprimento del substrato. La linea tratteggiata individua un possibile andamento lineare dei dati sperimentali. Come si osserva dalla figura, i pochi punti sperimentali sono compatibili anche con dipendenze funzionali diverse dell'intensità del picco di assorbimento, con l'aumento progressivo dello spessore.

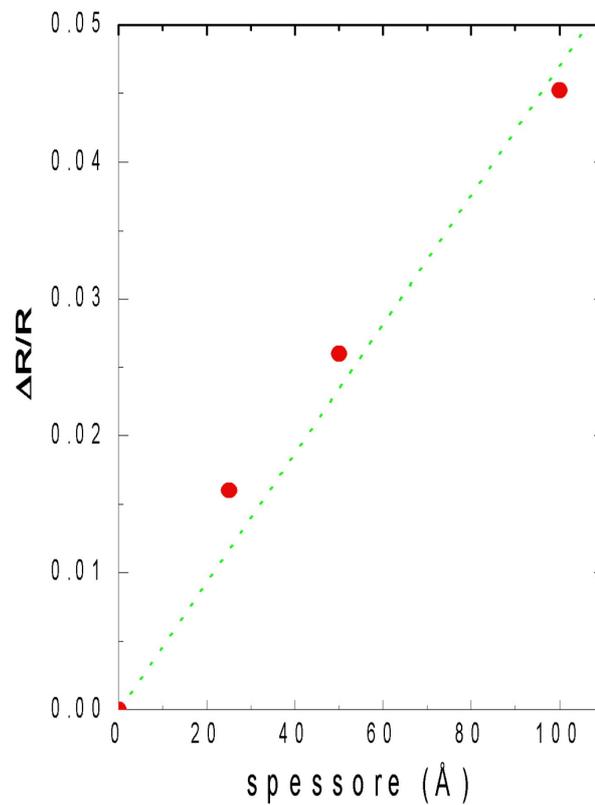


Fig.10: variazione del segnale RAS a 370nm (3.3eV) in funzione dello spessore depositato di 6T.

La linea tratteggiata individua un possibile andamento lineare dei dati sperimentali.

Anche fit polinomiali sono, in linea di principio, compatibili con i risultati della RAS.

Affinché la RAS possa essere applicata efficientemente come tecnica di caratterizzazione *in-situ* ed in tempo reale, è necessario controllare la sensibilità dell'apparato RAS durante la deposizione degli oligotiofeni sul substrato.

In Fig.11, riporto il confronto fra la variazione del segnale RAS ed il segnale acquisito da una bilancia a quarzo, posta accanto al substrato in camera OMBE.

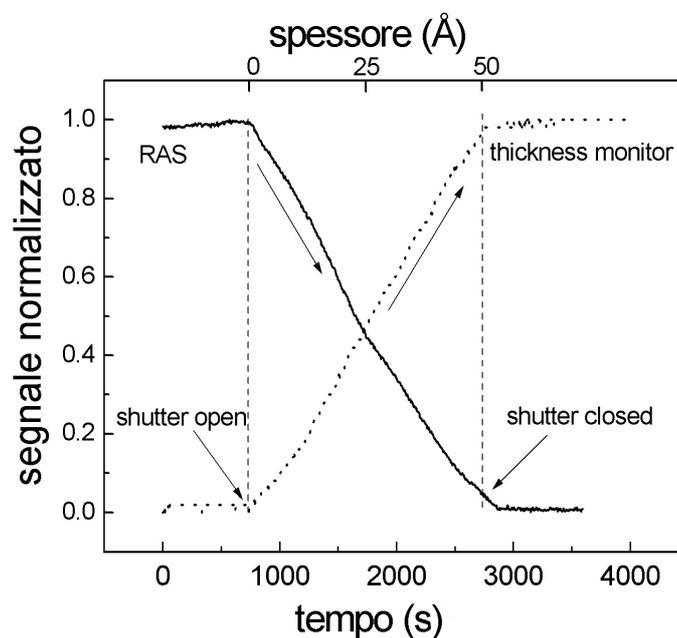


Fig.11: confronto fra l'evoluzione del segnale RAS e quello di una bilancia al quarzo.

Lo spessore totale depositato, durante una singola sublimazione, è di circa 2ML (50Å).

I segnali della RAS e della bilancia al quarzo (thickness monitor) sono stati normalizzati per poterli confrontare.

Il tempo di apertura e di chiusura dello shutter della cella di Knudsen (vedi capitolo I) è altresì indicato.

Dalla Fig.11 emerge tutta la sensibilità della spettroscopia RAS che risulta essere in grado di rivelare variazioni nello spessore depositato di circa 1/50 di ML. Si osservi anche come il segnale, per le due spettroscopie, vari immediatamente all'apertura dello shutter della cella di Knudsen, cioè il 6T si

deposita subito sul quarzo oscillante variandone la frequenza di risonanza, e sul substrato di KAP cambiando le proprietà ottiche del campione (prima solo KAP, poi con molecole ordinate con una ben precisa energia di assorbimento).

Si osserva però che le due tecniche differiscono nella risposta alla chiusura dello shutter: il thickness monitor “si accorge” immediatamente della fine della sublimazione, ed il segnale della bilancia al quarzo assume un valore costante. La RAS invece, monitorando ciò che avviene sulla superficie del campione, misura un’evoluzione in chiusura leggermente differente: lo shutter viene chiuso ma il segnale RAS continua a variare per altri 40s, come sarà spiegato più avanti.

ANALISI.

Negli spettri RAS il segnale proveniente dal 6T si somma alla birifrangenza del substrato. Nonostante ciò possiamo considerare il segnale di anisotropia del KAP alla stregua di un offset sul quale si somma il segnale di nostro interesse. Non si commette pertanto nessun errore nel sottrarre un segnale dall’altro, così come faremmo se avessimo un segnale spurio dovuto all’ottica del sistema, purché costante nel tempo. D’altra parte lo stesso risultato si otterrebbe lavorando in configurazione RAS alla Safarov (S) (vedi capitolo II).

Una volta sottratto il segnale del KAP pulito rimane solo l’anisotropia del 6T, in parte influenzata dalle oscillazioni del substrato non completamente cancellate dalla sottrazione, e che potremmo eliminare solo passando alla configurazione (S). Per come è costruita l’ottica della SMART-RAS è però necessario lavorare con due polarizzatori, per evitare segnali spuri provenienti dalla finestra del fototubo e soprattutto dagli specchi deflettori (vedi sezione I, paragrafo II del presente capitolo).

Il picco del 6T è centrato intorno a 370nm (3.35eV).

Misure di trasmittanza allo spettrofotometro (SF) hanno già messo in evidenza che il nostro risultato coincide con i picchi di assorbanza di questo oligotiofene sia per una struttura cristallina nota, sia per film sottili di 6T. Il substrato orienta il 6T depositato sulla superficie (010) del KAP ed il segnale di anisotropia è massimizzato con campi elettrici lungo le direzioni [100] e [001] del substrato (assi a e c del KAP).

Per composti organici, quale quello che stiamo analizzando, è nota una dipendenza dell’energia di assorbimento del sistema, di natura eccitonica, dall’angolo fra la direzione di propagazione (\vec{k}) della radiazione luminosa ed il momento totale della transizione alla banda eccitonica del cristallo molecolare

(\vec{M}) [Reff.9-10]. Chiamiamo questo angolo “polare” β , allora si può dimostrare che la dipendenza funzionale è $(\cos \beta)^2$. Questa dipendenza da β è stata osservata in misure di trasmittanza allo SF, con luce incidente sul campione sotto diversi angoli. Possiamo così spiegare il red-shift ($\sim 5\text{nm}$) del picco principale di assorbimento, evidenziato in Fig.9, in termini di riassetamento del film di 6T dopo la deposizione, tale da far variare il momento \vec{M} rispetto alla direzione di propagazione del campo elettromagnetico (\vec{k}) , che invece non cambia nella spettroscopia RAS.

La possibilità di osservare ristrutturazioni del film organico durante la crescita è naturale conseguenza dell’aver usato una tecnica ottica (in particolare la RAS) per monitorare *in-situ* l’evoluzione del segnale spettroscopico. Altre tecniche di indagine morfologica, come lo AFM, per come possono e vengono usate lavorano comunemente *ex-situ* fornendo informazioni sul film finale ottenuto. La cinetica e la morfologia del film organico, durante le prime fasi della crescita, restano allora solo nell’ambito delle ipotesi o delle speculazioni teoriche.

La Fig.10 chiarisce come l’intensità del segnale scali con il ricoprimento del substrato (vedi Eq.2). Se la crescita del film fosse layer-by-layer, una evoluzione lineare del segnale sarebbe naturalmente aspettata; in realtà da questo primo studio non abbiamo dati a sufficienza per estrarre tali informazioni. Anche la deviazione dall’andamento lineare dell’evoluzione del segnale RAS in funzione del ricoprimento potrebbe essere compatibile con una variazione del coefficiente di sticking del film durante il passaggio da uno spessore di circa 1ML ad uno di 4ML di 6T, assumendo inoltre che il coefficiente di sticking sia diverso per il film e per il quarzo.

In Fig. 11, è altresì evidente come la RAS continui a rivelare variazioni di anisotropia, legate alla deposizione del campione, anche dopo la chiusura dello shutter. Una possibile spiegazione di questo dato spettroscopico è legata all’ipotesi di una ristrutturazione del film che avverrebbe sulla superficie del substrato e che può essere monitorata solo da una sonda che misuri l’evoluzione di un segnale proveniente direttamente dal campione.

Ma il risultato più eclatante evidenziato dalla Fig.11 è l’eccellente coincidenza temporale fra il segnale RAS e quello proveniente dalla bilancia al quarzo. Questo risultato sperimentale dimostra le possibilità della RAS come tecnica per un controllo in tempo reale del campione, avendo informazioni sulla morfologia e sulle proprietà elettroniche del layer.

La sensibilità della risposta RAS alla quantità di materiale depositato è valutabile nell’ordine di circa 1/50ML: è un valore che ben si confronta con la

sensibilità delle tecniche elettroniche di caratterizzazione di film inorganici ($\sim 1/100\text{ML}$), ma può essere ulteriormente migliorato con opportune scelte sul rivelatore e sulla qualità del preamplificatore. Già in queste condizioni di lavoro la RAS ha dimostrato di essere più competitiva di altre tecniche ottiche, quali la SDR. Ricordo (capitolo I) che, negli esperimenti condotti dal gruppo di Dresda (Ref.72, capitolo I) con un apparato SDR a singolo fascio, la sensibilità massima raggiunta durante le deposizioni è al più di $1/10\text{ML}$.

CONCLUSIONI.

Con le misure sopra riportate è stata per la prima volta applicata la tecnica RAS per la caratterizzazione *in-situ* ed in tempo reale di film sottili organici, cresciuti in camera OMBE.

I risultati sono estremamente promettenti, perché tramite il segnale di anisotropia ottica possiamo acquisire informazioni utili sulle proprietà elettroniche del sistema e sulla possibile morfologia del film organico depositato, per spessori ultra-sottili fino a quantità deposte molto minori di un singolo monostrato.

3. Applicazione della RAS allo studio della deposizione di 4T su KAP in funzione dei parametri termodinamici della crescita: prima osservazione di una crescita epitassiale layer-by-layer di una eterogiunzione organico-organico.

Il risultato ottenuto sul 6T ha dimostrato le potenzialità della RAS nella caratterizzazione *in-situ* ed in tempo reale della crescita di film organici. L'uso di una sonda spettroscopica non distruttiva apre le possibilità di studiare i processi di cinetica delle molecole sulla superficie del substrato, ristrutturazioni del film, variazioni nel coefficiente di sticking e tutta una serie di fenomeni che, se opportunamente controllati, possono in linea di principio permettere un monitoraggio della crescita passo dopo passo e conseguentemente di variare i parametri termodinamici in modo opportuno per ottenere crescite di diverso tipo.

In questa sezione dimostrerò come si è ottenuta la prima crescita epitassiale layer-by-layer di un composto organico, con peso molecolare relativamente basso, quale quello della molecola di 4T, e di come la RAS sia stata in grado di seguire questa evoluzione e di caratterizzarla otticamente. Affinché il campione di 4T cresca layer-by-layer è necessario lavorare con il KAP a bassa temperatura (123K).

Misure acquisite a 123K a punto fisso mostrano come il film sia in realtà esposto ad una certa cinetica di superficie, tanto che il segnale RAS evidenzia un fenomeno di desorbimento del 4T dal substrato che termina non appena è completato il primo ML.

Cambiando invece temperatura del substrato da 123K a temperatura ambiente, si è in grado di passare da una crescita layer-by-layer ad una tipo Volmer-Weber (ad isole).

RISULTATI.

In Fig.12 è mostrata l'evoluzione del segnale RAS in funzione del ricoprimento del 4T depositato su KAP; il substrato è tenuto a temperatura ambiente costante ($T=300K$). In queste misure a RT possiamo assumere $1ML=1.53nm$ di spessore depositato (vedi Fig.0.8 e didascalia inerente).

Nella figura si osserva un segnale di anisotropia, legato alla deposizione di 1nm di 4T, centrato intorno a 3.65eV. L'intensità RAS è quasi del 5% del segnale totale, con una larghezza vistosa della riga spettrale, che poi viene a sommarsi con la brusca risalita del segnale proveniente dal KAP.

All'aumentare del ricoprimento, il segnale di anisotropia del 4T subisce profonde trasformazioni: durante la deposizione dei primi 4nm di 4T la posizione del picco mostra un significativo blue-shift, mentre la FWHM diminuisce sensibilmente. Da 5nm in poi, posizione del picco (3.81eV) e larghezza restano pressoché invariate.

In Fig.12 è riportata, in alto a sinistra, la struttura della molecola di 4T (sono omessi gli atomi di H).

Si osservi anche l'intensità del segnale di anisotropia: il massimo segnale RAS è di circa il 3%.

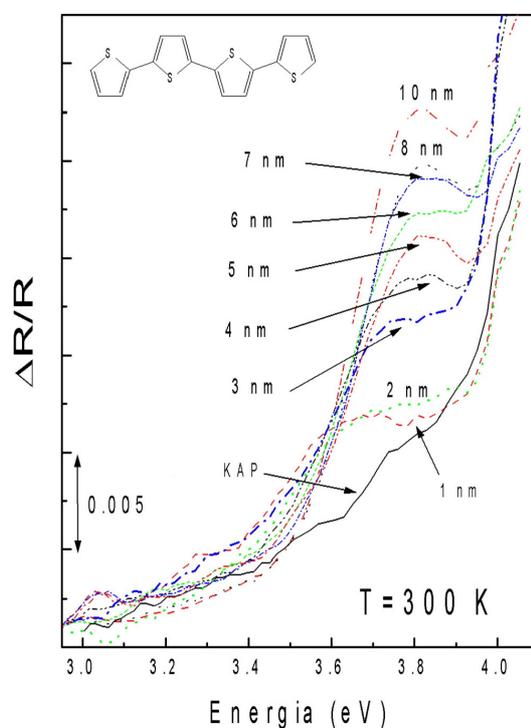


Fig.12: evoluzione del segnale RAS in funzione dello spessore depositato di 4T su KAP, a RT.

Si osservi il blue-shift del picco di assorbimento da 3.65 a 3.81eV: variazione dovuta ad una ristrutturazione del film organico sulla superficie del substrato (vedi testo).

Lo spessore totale depositato è di 15nm, qui riporto solo i primi 10nm.

I dati qui presentati sono ottenuti portando a coincidere i livelli di segnale sotto i 3eV: i dati originali mostrano tutte le curve “incernierate” sul picco di assorbimento del 4T a 3.81eV (tranne ovviamente tutta la fase di blue-shift, sempre ben visibile), mentre varia sensibilmente il segnale di fondo del campione, associato alla birifrangenza nota del 4T. Per i motivi esposti nella sezione precedente, questa operazione sui dati è lecita volendo peraltro solo evidenziare l’evoluzione del picco di anisotropia.

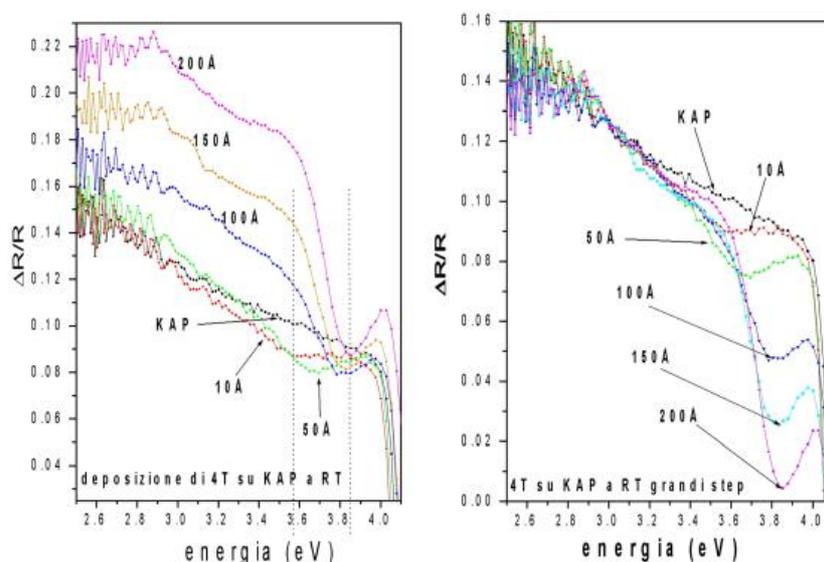


Fig.13-14: deposizione di 4T a grandi step su substrato di KAP a RT.

13 (sinistra): risultato sperimentale “grezzo”.

14 (destra): dopo la sottrazione del fondo. Tutti i dati sperimentali ora coincidono con il livello di anisotropia del KAP pulito.

Inizialmente il picco è centrato intorno a 3.57eV, poi si sposta verso alte energie fino a raggiungere un valore di circa 3.81eV.

Voglio ancora porre l’attenzione sulla variazione del fondo di anisotropia (figura di sinistra) legato alla birifrangenza del campione, come precedentemente spiegato.

Rispetto al campione di Fig.12, il segnale di anisotropia in questo caso diminuisce; è opportuno ricordare però che la RAS è definita a meno di un segno, non possiamo infatti sapere se il segnale S è $S=(R_\alpha-R_\beta)$ ovvero $S=(R_\beta-R_\alpha)$, a meno che non si calibri l’apparato su un campione noto e precedentemente orientato in modo da sapere se misuriamo S o $-S$. Le direzioni di massima anisotropia restano comunque ben definite.

Il risultato ottenuto in Fig.12 è stato raggiunto con sublimazioni di 4T di 1nm alla volta (campione-RT-piccoli step); il flusso è stato bloccato (chiudendo la cella di Knudsen) durante l'acquisizione del segnale RAS su spettro esteso.

La domanda che ora ci poniamo è: esiste qualche differenza negli spettri RAS fra campioni cresciuti a piccoli step (1nm alla volta) e campioni cresciuti mediante deposizioni singole maggiori (campione-RT-grandi step)?

In Fig.13-14 riporto il risultato sperimentale della crescita di 4T con step di sublimazione di 50Å alla volta (tranne la prima deposizione di soli 10Å), come acquisito dalla RAS (Fig.13-sinistra) e dopo aver eseguito sui dati sperimentali le operazioni (Fig.14-destra) già discusse per il campione di Fig.12.

Anche in questo caso, è ben visibile il blue-shift del picco di assorbimento del 4T.

Dopo i primi 10Å depositati (Fig.13-sinistra), il picco di assorbimento è posizionato a circa 3.57eV, poi subisce un significativo blue-shift fino a raggiungere 3.84eV. Una volta raggiunto questo valore, l'effetto più vistoso della deposizione di altro 4T su KAP è una semplice variazione del fondo di anisotropia, causata dalla nota birifrangenza del campione, e un accrescimento del picco stesso di anisotropia a 3.81eV (stiamo aumentando lo spessore del film d , si veda l'Eq.2). Come ulteriore prova di quanto affermato, oltre alla variazione di fondo del segnale RAS, sottolineo anche lo shift in energia dei picchi delle oscillazioni dovute all'attraversamento del substrato di KAP, visibili a bassa energia in Fig.13-14, fatto che indica una rotazione aggiuntiva del campo elettrico rispetto al substrato pulito, causato dall'aumento di spessore totale del sistema avvenuto con la crescita del 4T.

Considerando ricoprimenti uguali per il campione cresciuto a RT-piccoli step e per quello a grandi step (10Å, 50Å e 100Å ad esempio), si vede che il segnale di anisotropia è diverso nei due casi: ad esempio con un ricoprimento di 100Å di 4T, il campione grandi step ha un segnale di anisotropia maggiore del 4%, contro un valore di poco maggiore all'1% per il campione cresciuto a RT ma a piccoli step.

Sono state quindi eseguite misure RAS durante la deposizione di 4T su KAP tenuto ad una temperatura costante di 123K (LT), grazie ad un flusso continuo di azoto liquido (campione-LT-piccoli step) [Fig.15].

Dagli spettri raccolti emerge, dopo 1nm di 4T depositato, una struttura larga che si estende da 3.1eV fino a circa 3.8eV e che non presenta strutture spettroscopiche importanti, come invece avviene a partire da 2nm in poi.

A differenza poi degli spettri acquisiti a RT, la FWHM della riga spettrale è notevolmente larga (~170meV) e con una o più spalle centrate intorno a 3.2eV.

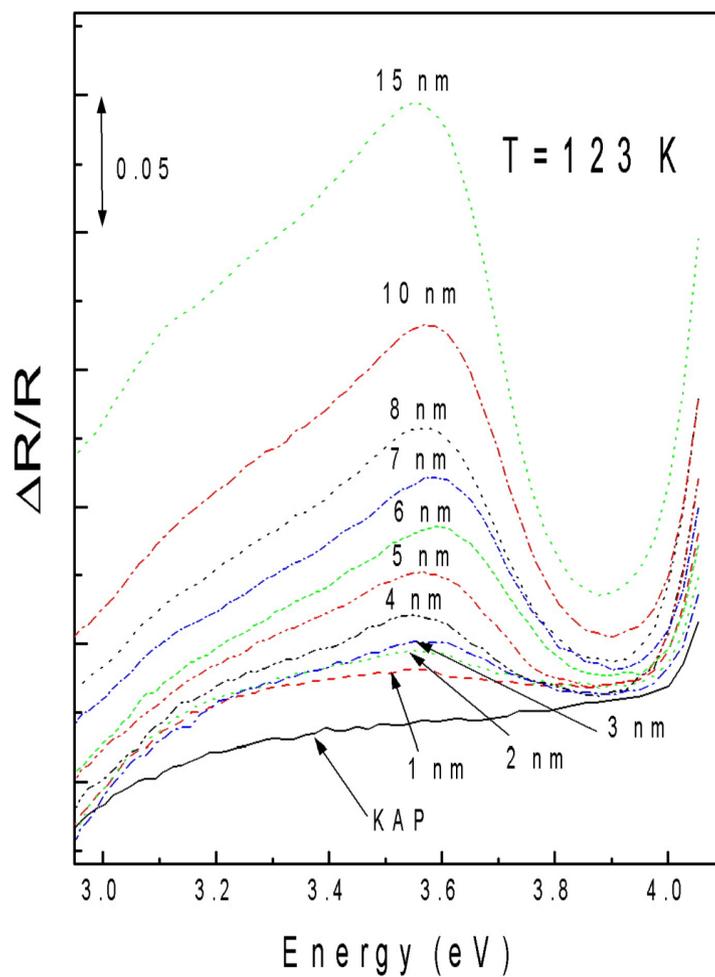


Fig.15: spettri RAS durante la crescita di 4T su substrato di KAP, a bassa temperatura (123K).

Si osservi come la struttura principale dello spettro non subisca variazioni in energia ma si sviluppi come picco centrato a 3.57eV.

Fino a questo momento sono stati presentati risultati sperimentali, acquisiti direttamente in camera da vuoto, su campioni di 4T depositati su KAP, tenuto fisso in temperatura in un caso a RT ed in un secondo esperimento a LT. Ci si potrebbe allora chiedere quali modifiche nello spettro ottico possano intervenire

allorquando i campioni vengano riportati in atmosfera dalla camera OMBE. Per il campione cresciuto a RT si tratterebbe di essere esposto solo ai gas e all'umidità dell'aria, mentre per quello cresciuto in condizioni LT si dovrà tener presente anche la termalizzazione del campione.

In Fig.16 riporto gli spettri RAS acquisiti in aria per i campioni RT-piccoli step e LT-piccoli step.

L'evidenza sperimentale più significativa è la posizione del picco di assorbimento a circa 3.6eV (3.62eV per RT, 3.63eV per LT), uguale ora per entrambi i campioni.

Il 4T depositato a RT aveva un massimo di segnale RAS intorno 3.81eV, dunque avrebbe subito un red-shift come semplice conseguenza dell'esposizione all'aria del campione; il 4T depositato a LT subisce invece un blue-shift spostando il picco da 3.57eV a 3.6eV, come dimostra anche la Fig.17, dove parte della termalizzazione del campione in vuoto è stata seguita con la RAS.

Voglio infine ricordare che il picco di assorbimento del 4T è generalmente osservato allo spettrofotometro ad una energia di 3.68eV, valore più vicino a quello da noi misurato in aria che non in camera da vuoto.

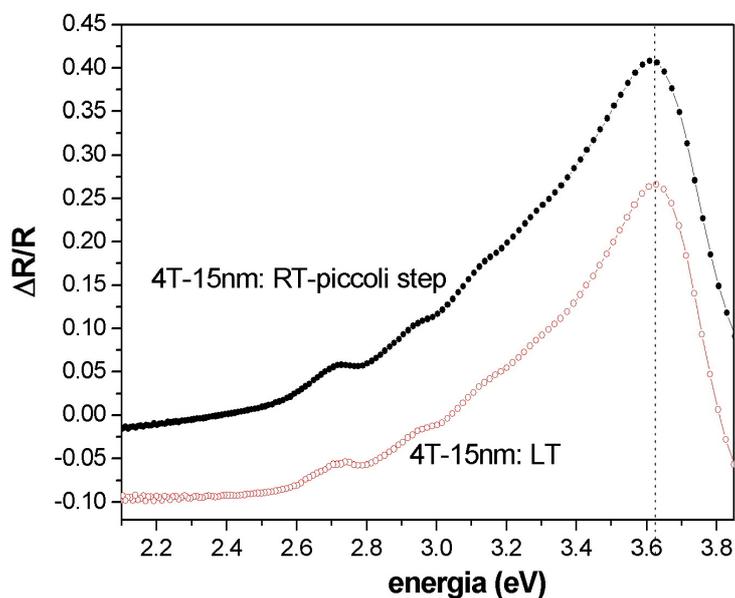


Fig.16: confronto fra i campioni di 4T cresciuti a RT-piccoli step ed LT.

Si osservi come in aria la posizione del picco RAS coincida per ambedue i campioni.

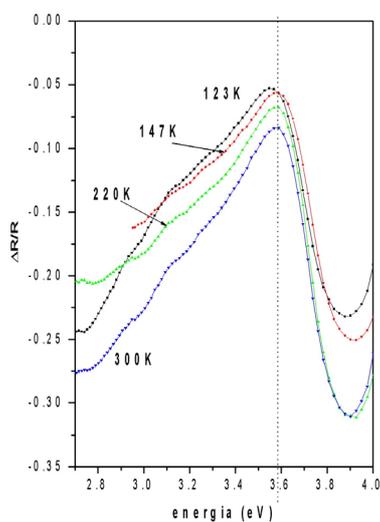


Fig.17: termalizzazione in camera da vuoto OMBE di 15nm di 4T.

La differenza tra 3.58eV (linea tratteggiata in figura) e 3.6eV sembrerebbe legata al tempo trascorso fra la misura in camera OMBE e quella in aria e/o all'esposizione all'aria del campione.

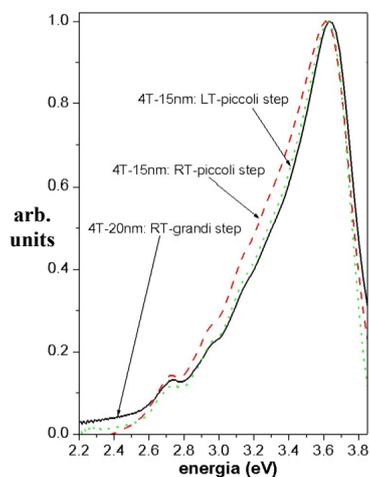


Fig.18: confronto fra spettri RAS acquisiti in aria fra i campioni depositati in condizioni differenti.

Nell'immagine sono riportati gli spettri RAS di 15nm di 4T cresciuto a LT a piccoli step, 15nm di 4T cresciuto a RT ma a piccoli step, 20nm di 4T cresciuto a RT ma a grandi step.

I dati sono stati normalizzati sul loro massimo, per permettere al lettore di valutare meglio la differenza nelle loro FWHM.

In Fig.18 riporto infine il confronto fra tutti i campioni di 4T, cresciuti in camera OMBE e poi studiati in aria, aggiungendo anche lo spettro acquisito sul campione RT-grandi step. Come si può osservare la posizione del segnale RAS massimo (3.6eV) è di fatto uguale per tutti e tre i campioni mentre la FWHM è di poco maggiore per il campione RT-piccoli step: possibili spiegazioni per questo risultato sono ancora in fase di discussione ed ulteriori dati sperimentali saranno in futuro estremamente utili per chiarire queste differenze.

Durante singole sublimazioni di 4T, lo spettrometro RAS ha acquisito le variazioni del segnale di anisotropia a punto fisso. La procedura sperimentale è stata la seguente: si registra uno spettro su tutto il range esplorato dalla RAS, diciamo per un dato ricoprimento X; poi ci si porta con il monocromatore ad una certa lunghezza d'onda dove è posizionata la struttura spettroscopica principale, nota da altre spettroscopie o già misurata con la RAS per spessori inferiori precedentemente depositati; si inizia ad acquisire il segnale RAS a lunghezza d'onda fissa e si apre la cella di sublimazione. Il tempo durante il quale la cella resta aperta è valutato tramite la risposta del quarzo oscillante (se vogliamo depositare uno spessore ben preciso di 4T) ovvero ad una variazione di segnale RAS che si ritiene significativa. Si chiude quindi la cella di Knudsen e si diminuisce la temperatura della cella, da quella di sublimazione ad una inferiore di attesa. In questo modo è possibile seguire il segnale RAS durante l'evaporazione del 4T e negli istanti immediatamente seguenti. Infine si acquisisce un nuovo spettro su range esteso per il campione ricoperto da uno spessore maggiore. Il ciclo può essere ripetuto fino a quando lo spessore totale voluto non sia raggiunto.

In Fig.19 riporto il monitoraggio a punto fisso della deposizione di 4T a LT. Variazioni analoghe sono state registrate per il campione RT-piccoli step e per quello RT-grandi step. Sono mostrate solo le deposizioni dei primi 5nm di 4T, perché mostrano le variazioni più interessanti.

Come si può osservare, l'evoluzione del segnale RAS a 3.57eV durante la singola deposizione è pressoché lineare, anche se la pendenza della curva appare talvolta differente ai diversi ricoprimenti: è possibile infatti una variazione nel coefficiente di sticking delle molecole, specie durante la formazione del primo ML.

Il fenomeno più interessante osservato è legato alla differenza fra i livelli di segnali raggiunti alla fine di uno stadio di evaporazione e all'inizio dello stadio successivo. Dopo aver depositato il primo nanometro di 4T il segnale RAS ha un'intensità che chiameremo ξ ; si inizia uno spettro completo, procedendo

quindi con una nuova evaporazione. In questo caso, è necessario tornare con il monocromatore alla lunghezza d'onda corrispondente al segnale di anisotropia massimo. Ci si attenderebbe che in questo punto spettrale il segnale RAS debba assumere lo stesso valore ottenuto al termine della precedente sublimazione, cioè ξ . Si osserva invece una netta differenza nell'intensità di anisotropia, situazione che si ripete fino al raggiungimento di 4nm nominali depositi: da quel momento in poi e per tutte le successive deposizioni (non riportate), il livello del segnale RAS in chiusura di uno stadio di evaporazione coincide con quello successivo di partenza.

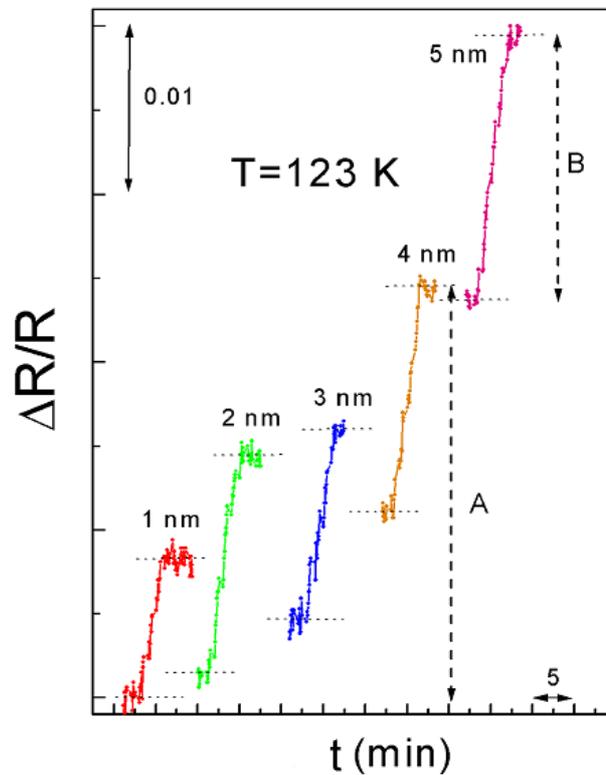


Fig.19: spettri RAS acquisiti a punto fisso a 3.57eV sul campione di 4T LT.

In figura sono riportati i livelli di segnale prima dell'apertura della cella (S) ed il segnale di chiusura della cella (F), tramite linea a punti, per ogni deposizione (i) da 1nm fino a 5nm. Si osservi che fino a quando non si giunge a 4nm totali di spessore depositato, $F(i)$ non coincide con $S(i+1)$, come invece ci si aspetterebbe (vedi testo). Questa condizione è invece soddisfatta da 4nm in poi.

Nella sezione di analisi si spiegheranno il significato delle ampiezze A e B, indicate in figura.

ANALISI.

Riprendiamo in esame i dati RAS acquisiti su campioni di 4T, cresciuti su KAP a temperatura ambiente (Fig.13-14).

Il segnale RAS proveniente dai primi 10Å ha un baricentro intorno a 3,57eV, così come la struttura principale del campione cresciuto a LT. La forma di riga è ancora piuttosto larga ma il segnale di anisotropia è ben visibile: questo significa che il KAP permette di orientare il 4T sulla sua superficie, a differenza di Si(001), come mostra immediatamente il confronto con la Fig.1.

Il segnale di anisotropia è di circa il 5% della luce totale riflessa dal campione.

Le deposizioni successive mostrano un forte blue-shift del picco di anisotropia fino a 3.81eV. La forma di riga è ora ben diversa con una FWHM chiaramente ridotta: è ragionevole supporre che il film di 4T sia sottoposto ad una ristrutturazione mentre altre molecole di 4T giungono sulla superficie del substrato. La temperatura favorisce questo processo, poiché le molecole avrebbero l'energia termica sufficiente per attraversare queste fasi di aggregazione e modificare la struttura del film.

Prova di questa modifica strutturale sono gli stessi dati ottici. Il segnale RAS, proveniente dal campione-RT, è chiaramente legato alla nota risposta eccitonica del 4T cristallino [Reff.9-10], che a sua volta dipende da come il tensore dielettrico del sistema viene ad interagire con la sonda ottica. Se a seguito della ristrutturazione del layer le molecole assumono una diversa inclinazione rispetto al substrato, ciò comporta una diversa orientazione del dipolo delle molecole rispetto al vettore \vec{k} della sonda, con conseguente variazione dell'energia della transizione eccitonica.

I valori di anisotropia sono sensibilmente differenti fra i due campioni cresciuti a RT (piccoli step e grandi step), come si osserva dalle unità riportate nei singoli grafici (rispettivamente Fig.12 e Fig.13-14).

Questo punto è ancora poco chiaro.

Possibili spiegazioni potrebbero essere legate ad allineamenti differenti del KAP rispetto alle direzioni degli assi α e β modulati dalla RAS (vedi capitolo II) e/o a fenomeni di desorbimento del materiale organico (vedi sotto) che potrebbero intervenire in modalità differenti viste le differenze fra le due crescite del film di 4T, ovvero alla qualità della superficie stessa di KAP: il substrato viene sfaldato in aria e poi immerso in camera da vuoto e non sono state ancora effettuate prove sistematiche sugli effetti della sfaldatura durante la

deposizione. Quest'ultima idea nasce soprattutto dal confronto con i dati LT: RT grandi step e campione LT sono stati cresciuti sul medesimo cristallo di KAP sfaldato in aria, poi diviso a metà per eseguire le due crescite. Ora i valori di anisotropia del campione RT grandi step e quelli relativi alla crescita LT sono confrontabili, segnali rispettivamente del 16% e del 25%, ma assolutamente molto maggiori rispetto al 2.5% del campione cresciuto a RT piccoli step.

Il campione cresciuto a LT mostra una evoluzione completamente differente (Fig.15).

I primi 10Å di 4T depositato creano una struttura larga che si estende da 3.1eV fino a 3.8eV, forse originata dai primi nuclei di cristalli che si vengono a formare non appena le molecole raggiungono la superficie di KAP. A partire da 20Å si sviluppa un'evidente struttura anisotropa a 3.57eV, che poi resterà fissa in energia durante tutta l'evoluzione del segnale RAS. Il picco è questa volta largo con una FWHM di circa 700meV.

E' probabile che la struttura del film definita dopo i primi 10Å permanga anche dopo le successive deposizioni, come suggerisce l'assenza di modifiche nella posizione del picco del 4T: queste avverrebbero se le molecole mostrassero un angolo diverso rispetto alla sonda ottica, a seguito di una ristrutturazione del film.

Possiamo così supporre che le molecole depositate LT assumano un angolo (vedi sotto) ben preciso con il substrato, mantenuto durante tutte le deposizioni: non c'è dunque sufficiente energia termica (campione a 123K) per poter attivare il processo di aggregazione e ristrutturazione del film organico.

Il campione RT, dal canto suo, vede le prime molecole disporsi con lo stesso angolo di inclinazione di quelle depositate a LT (picco iniziale a 3.57eV). Poi, a seguito della ristrutturazione, tale angolo cambia con conseguente blue-shift della transizione eccitonica.

L'interazione fra 4T e KAP potrebbe dunque essere simile sia con substrato a 300K sia con KAP a 123K, mentre l'energia termica differente permetterebbe in un caso (300K), ma non nell'altro (123K), di modificare la struttura del film.

Per verificare il quadro interpretativo illustrato sopra, è stata eseguita una simulazione della risposta di un cristallo molecolare che abbia lo stesso tensore dielettrico del 4T (stessa cella unitaria e distanza intermolecolare), e sia disposto con angoli differenti rispetto alla struttura del cristallo di 4T normalmente assunta per il layer.

Il risultato di queste simulazioni numeriche è riportato in Fig.20.

Si può osservare come il miglior accordo con i dati sperimentali si ottenga per un angolo di tilt di circa 10° (precisamente 12°). Lo spettro acquisito a RT sarebbe invece compatibile con molecole aggregate in modo più verticale rispetto alla superficie del KAP.

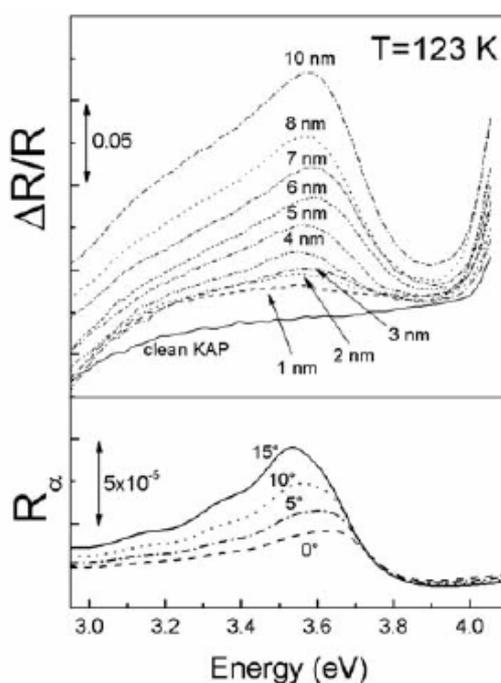


Fig.20: confronto fra il risultato sperimentale RAS e la simulazione teorica.

In alto riporto ancora l'evoluzione del segnale RAS del campione di 4T cresciuto sulla superficie di KAP, tenuta alla temperatura di 123K.

In basso è invece il risultato della simulazione numerica della riflettanza nella polarizzazione α , una delle due componenti che definiscono il segnale $\Delta R=R_\alpha-R_\beta$, per differenti angoli di tilt dell'asse della molecola rispetto alla struttura del 4T/LT con piano di contatto $(001)_{4T}$ sul KAP.

Durante l'esperimento LT si ha un aumento della sovrassaturazione del sistema, ottenuta diminuendo la temperatura del substrato ma lasciando il flusso molecolare costante. E' possibile allora ottenere una diminuzione nelle dimensioni dei nuclei critici a poche molecole. In queste condizioni la nucleazione può essere 2D ed il misfit di alcuni percento (noto essere del 6% a RT) viene ad essere in parte compensato da un angolo di tilt che, seguendo

l'informazione fornita dalla RAS, è di circa 10° . Una crescita sotto queste condizioni è possibile solo per cristalli Van der Waals, che riescono a sostenere strutture sottoposte a stress, senza creare dislocazioni che servirebbero ad eliminare l'eccesso di energia legato allo stress. La crescita può quindi svilupparsi, mantenendo la struttura del primo layer depositato.

Al contrario, a RT, la sovrassaturazione è relativamente bassa e ci si attende la nucleazione di strutture 3D di 4T e dunque una possibile crescita tipo S-K (layer più isole).

Importanti informazioni si possono ottenere dallo studio dei dati RAS acquisiti a punto fisso.

Dalla Fig.19 si osserva come per spessori sottili di 4T, precisamente sotto i 40\AA , l'intensità del segnale RAS a chiusura di uno stadio di deposizione non coincide con l'intensità del segnale RAS all'inizio del successivo stadio di crescita*.

Le ipotesi più plausibili per spiegare questo fenomeno sono principalmente due: i) una ristrutturazione del film depositato; ii) un desorbimento dalla superficie di KAP.

E' noto che sistemi di basso peso molecolare possono mostrare processi di desorbimento particolarmente forti anche a bassa temperatura; per fare un esempio, il tertiofene (3T) non può essere depositato con OMBE, perché il rate di desorbimento è maggiore rispetto a quella di adesione su substrato; le misure su 6T, precedentemente commentate, al contrario non mostrano nessun processo di desorbimento anche a temperatura ambiente. E' da ricordare che sono state effettuate misure *ex-situ* con AFM che mostrano che il film depositato ha effettivamente subito processi di desorbimento, mostrando che l'ipotesi (ii) è quella più probabile.

Il fenomeno di desorbimento è allora responsabile della disegualianza fra i livelli di chiusura e di partenza delle singole sublimazioni per i primi 40\AA . In

* Il segnale di anisotropia si modifica così nel tempo, dunque una misura RAS su tutto lo spettro andrebbe a confrontare situazioni fisiche differenti perché, nell'intervallo di tempo necessario per eseguire uno spettro completo, il film ha subito una qualche variazione strutturale. Il segnale acquisito ad ogni singola lunghezza d'onda non è più solo funzione dello spessore di 4T depositato, ma anche del tempo trascorso dalla crescita al momento effettivo della misura. I tempi di acquisizione di uno spettro RAS nell'intervallo di energie di nostro interesse (3.0-4.0eV) sono però inferiori al tempo necessario al layer depositato di subire variazioni tali da inquinare le misure di anisotropia ottica.

seguito, continuando ad aggiungere 4T sul film già depositato, il desorbimento non affligge più il sistema. E' ragionevole pensare che il desorbimento finisca al completamento del primo ML, quando oramai si è formato un layer completo su tutto il substrato. Quando le prime molecole di 4T giungono sul KAP si trovano in media senza primi vicini e l'interazione con il substrato non è sufficiente per tenerle fisse sul KAP. Con successive deposizioni, ogni molecola viene a trovarsi accanto ad altre molecole di 4T ed il desorbimento diminuisce fino a scomparire del tutto (M.Fanfoni, comunicazione interna). E' corretto allora definire primo ML effettivo depositato quello corrispondente a 40Å, a cui è associato un segnale RAS ben definito e stabile (A in Fig.19).

1ML corrisponde a circa 1.5nm di materiale, cui corrisponde un segnale di anisotropia pari a 2.4%. Per i successivi 10Å depositati (da 40Å fino a 50Å) il segnale di anisotropia varia di 1.6%: scalando proporzionalmente alla variazione di segnale RAS, ciò corrisponderebbe a circa 10Å, quindi esattamente la quantità di materiale depositata secondo il thickness monitor).

L'andamento in funzione del ricoprimento del picco di anisotropia (fisso a 3.57eV per il campione-LT), l'evoluzione lineare a punto fisso, l'intensità del segnale RAS che scala proporzionalmente al ML depositato sono evidenze sperimentali in accordo con una possibile interpretazione di crescita layer-by-layer del 4T su KAP a 123K. Al contrario, l'insieme dei dati RAS acquisiti sui campioni RT sono in accordo con una possibile crescita S-K (layer più isole), per i motivi sopra discussi.

Fino a questo momento ho considerato solo dati ottici che, nel loro insieme, trovano un'interpretazione molto probabile secondo le ipotesi di crescita illustrate. Queste ipotesi sono state di guida durante le varie fasi dell'esperimento, perché la RAS è l'unica tecnica *in-situ* durante la crescita. Tuttavia possono sembrare solo "ipotesi ragionevoli" per una interpretazione dei dati, senza essere interamente convincenti.

Nonostante i limiti già discussi, è utile studiare i medesimi campioni analizzati alla RAS anche *ex-situ* con tecniche più specificatamente di caratterizzazione morfologica, per controllare se le conclusioni raggiunte possano essere confermate anche da altri dati sperimentali.

In Fig.21, riporto le immagini AFM acquisite in aria sugli stessi campioni RT-piccoli step e LT-piccoli step. Le conclusioni che abbiamo tratto dai risultati RAS sono perfettamente in accordo con le strutture morfologiche mostrate nelle immagini AFM: a RT il film presenta aggregati 3D sotto forma di cristalliti allungati a forma di aghi oltre a terrazze piatte a livello molecolare, mentre a LT

sono ben visibili solo terrazze cresciute su altri strati precedentemente depositati, ma con l'assoluta assenza di qualunque formazione 3D di cristalliti.

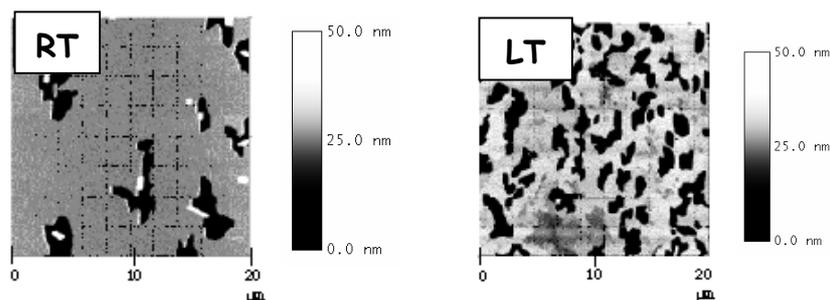


Fig.21: confronto fra dati acquisiti allo AFM in aria su i diversi campioni di 4T [Ref.11].

RT: si osserva, oltre a terrazze piatte (area grigia), la formazione di cristalliti, cioè di nuclei di cristalli di 4T, disposti sulla superficie del KAP (segmenti bianchi). La misura ottica della RAS con un picco a 3.81eV e con una FWHM non eccessivamente larga, tipica di una risposta di un aggregato cristallino, è comunque associata al cristallo che si estende tra i cristalliti (area grigia e piatta nella figura).

LT: il film evolve a terrazze che si formano una sull'altra; non si ha la formazione di cristalliti. A questo sistema è ragionevolmente legata la risposta ottica anisotropa con una struttura a 3.57eV che evolve linearmente e proporzionalmente al materiale depositato.

CONCLUSIONI.

Il confronto con i dati AFM non solo dimostra che tutte le ipotesi interpretative avanzate sulla base dei soli dati ottici sono valide, ma prova anche come la RAS sia sensibile alla morfologia del film cresciuto su KAP, associando a questo un segnale di anisotropia caratteristico.

Anche nel caso delle misure *in-situ* in camera OMBE, così come per le deposizioni LB, da una prima analisi sulla sensibilità del sistema si è passati alle possibilità che la RAS offre, nel distinguere con chiarezza fra differenti strutture morfologiche.

Inoltre è stata ottenuta la prima evidenza sperimentale di una crescita di un film ultra-sottili di quatertiofene layer-by-layer, variando i parametri termodinamici della deposizione. In particolare mantenendo costante il flusso di 4T sublimato ma aumentando la temperatura da 123K a 300K è possibile transire da una deposizione layer-by-layer ad una ad isole.

4. Studio della crescita di una omogiunzione mediante spettroscopia RAS.

In questa ultima sezione presenterò alcuni dati originali sulla crescita e lo sviluppo di una omogiunzione 4T su monocristallo di 4T.

Il monocristallo di 4T viene preparato da soluzione [Ref.12] a parte e poi, deposto su di un substrato di silice, introdotto in camera da vuoto OMBE. Qui si vuole aggiungere ulteriore 4T (*omo-giunzione*) e studiare l'evoluzione del monocristallo. Non è evidente, in linea di principio, che lo sviluppo sia epitassico oppure che si formi invece una superficie di frattura fra il substrato di partenza ed i successivi strati di materiale depositato.

Nei dati che vado a illustrare, mostro l'evidenza di una crescita epitassiale layer-by-layer, e quindi in perfetto registro, del monocristallo (*omo-giunzione*).

RISULTATI.

In Fig.22 riporto gli spettri RAS acquisiti durante la deposizione di film sottili di 4T (1nm, 3nm, 5nm) su di un monocristallo di 4T di spessore 1.2 μ m.

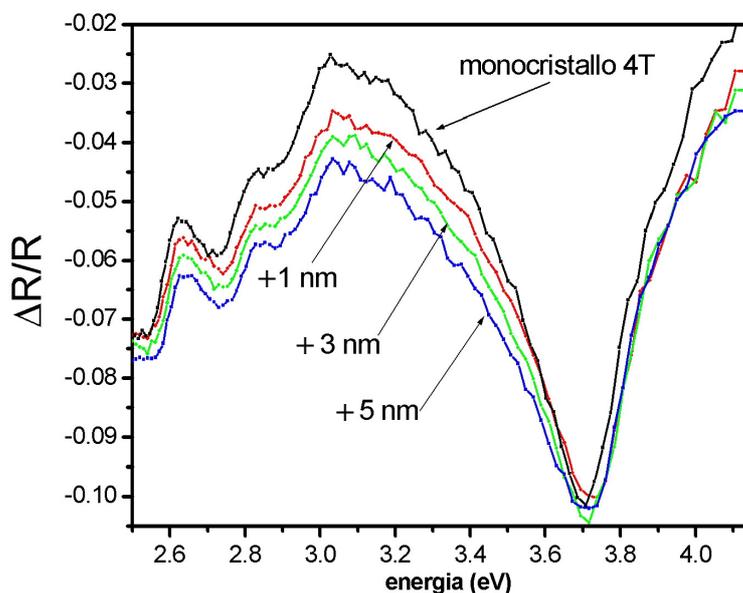


Fig.22: crescita di film sottili di 4T su di un monocristallo di 4T di spessore 1.2 μ m.

La risposta ottica anisotropa del monocristallo è del tutto analoga a quanto osservato in trasmissione (misure allo spettrofotometro): tutte le strutture spettroscopiche principali risultano così anisotrope.

Come si osserva in Fig.22, l'aggiunta di piccoli spessori di 4T non porta ad uno aumento dell'anisotropia del picco principale, fisso a circa 3.7eV, ma si osserva solo una variazione nel fondo del segnale, legato come sempre alla birifrangenza del campione.

Non si osservano oscillazioni nel segnale RAS, a differenza con il caso del KAP anch'esso birifrangente: le ragioni sono da ricercare nella relazione fra variazione di fase e spessore, come riportata in Eq.3, e lo spessore del monocristallo (1.2 μ m contro decine di micrometri nel caso precedente, ne verrebbe $\Delta\lambda \approx 800nm$). Il periodo delle oscillazioni, dovute alla birifrangenza del 4T, risulta allora maggiore dello stesso range spettrale esplorato dalla RAS (200÷800nm): dunque non possono essere visibili.

Ragioniamo ora sulla piccola variazione del picco di assorbimento principale a 3.7eV.

Inizio con il far osservare che l'assorbimento da parte del film in questo range spettrale è pressoché completo.

La risposta ottica è allora del tutto spiegabile. Infatti, chiamiamo l la profondità di penetrazione della luce a 3.7eV, se abbiamo uno spessore del cristallo $d > l$ e sommiamo uno spessore piccolo al substrato, diciamo ε , la luce penetrerà sempre della stessa quantità e dunque non potrà "accorgersi" dell'aumento di spessore, causato dalla crescita. Accade diversamente nella regione spettrale in cui il 4T non assorbe: la luce attraverserà il monocristallo e verrà riflessa ma, essendo il 4T birifrangente, una minima variazione dello spessore varierà il termine di fase del fascio in uscita dal monocristallo. Ora se gli assi del PEM non coincidono con quelli del cristallo, la RAS misurerà una variazione nel fondo del segnale, legata proprio alla birifrangenza del campione.

Faccio altresì notare che questo comportamento, cioè di variare il fondo senza modificare la struttura assorbitiva principale del campione, lo abbiamo già osservato nelle crescite a temperatura ambiente della sezione precedente. In quel caso la risposta ottica era legata ad una condizione morfologica precisa: la formazione di cristalliti.

Chiediamoci ora quale tipo di deposizione può avvenire sul monocristallo affinché la risposta ottica, di Fig.22, sia quella attesa:

- i) layer amorfo: non dovremmo avere contributi né di dicroismo né di birifrangenza, così come le misure su Si(001) hanno precedentemente mostrato.

- ii) ristrutturazione in un modo differente rispetto al substrato (monocristallo): abbiamo osservato nella sezione precedente che non è possibile che le molecole si aggregino in modo differente, da uno precedentemente dato, senza osservare variazioni dell'anisotropia ottica.
- iii) crescita epitassiale layer-by-layer: è la più semplice da ipotizzare per ottenere questo tipo di risultato che è immediatamente leggibile in termini di "cristallo più spesso".

ANALISI.

In Fig.23 riporto l'analisi allo AFM di un campione simile a quello analizzato con la RAS.

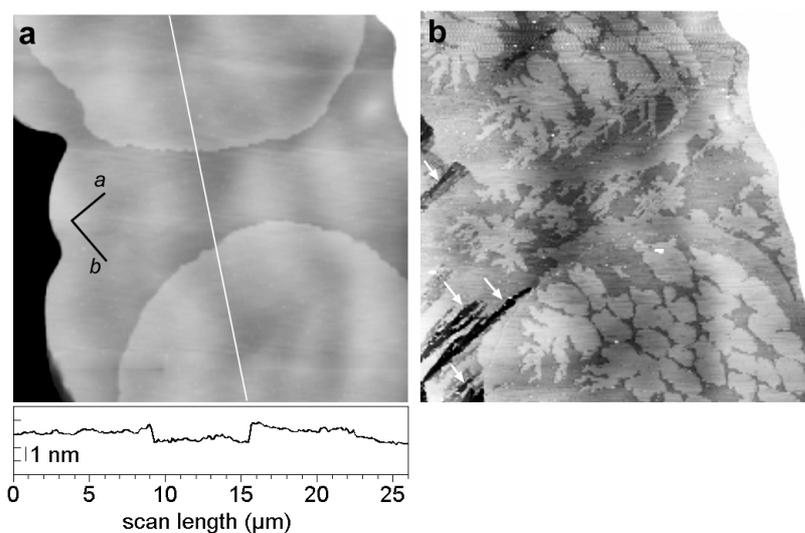


Fig.23: analisi con AFM della crescita di una omogiunzione di 4T su un monocristallo di 4T.

- a) monocristallo di 4T prima di iniziare la crescita della omogiunzione;
- b) sviluppo delle terrazze del monocristallo in una bellissima evoluzione Frank-van der Merwe.

Come si osserva dalla figura, che mostra la stessa regione piana e dopo la deposizione di un film di 4T di spessore $<1ML$, l'evoluzione del monocristallo è

perfettamente 2D: le terrazze già presenti nell'immagine AFM della superficie di partenza, si sviluppano in perfetto registro e nuove terrazze iniziano a formarsi su quelle precedenti.

L'analisi ottica è ancora in perfetto accordo con l'indagine strutturale mostrata da queste immagini: la RAS vede lo sviluppo layer a layer di un cristallo organico.

Concludo il presente paragrafo mostrando infine un'immagine in risoluzione molecolare [Fig.24] delle stesse terrazze per mostrare il perfetto ordinamento del 4T in registro sulla terrazza.

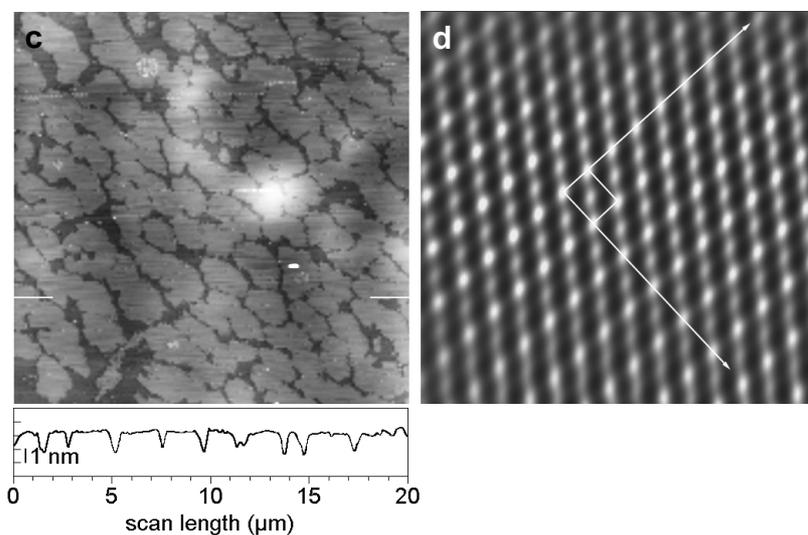


Fig.24: immagini a diversa risoluzione molecolare sulle terrazze della omogiunzione.

- c) formazione di terrazze su strutture del monocristallo;
- d) reticolo finale delle molecole di 4T.

CONCLUSIONI.

Lo studio della omogiunzione di 4T su monocristallo di 4T è forse uno dei risultati più affascinanti ottenuti.

Non soltanto è osservata una crescita F-M di una omogiunzione di 4T su monocristallo, ma la RAS permette di caratterizzare anche questo tipo di evoluzione, con una risposta ottica estremamente precisa: variazione della birifrangenza del campione (nella regione di trasparenza del sistema).

Bibliografia.

1. <http://www.springerlink.com/app/home/contribution.asp?wasp=6804k1bawl2vtjfc1eeq&referrer=parent&backto=issue,10,16;journal,62,122;linkingpublicationresults,1:110258,1>
2. D. A. Newstead, C. Norris, C. Binns, P. C. Stephenson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** (1987) 6245-6254
3. P. F. Fewster, C. J. Curling, *J. Appl. Phys.* **62** (10) (1987) 4154-4158
4. S. R. Forrest, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 1793-1896
5. A. Borghesi, D. Besana, A. Sassella, *Vacuum* **61** (2001) 193-197
6. A. Sassella, A. Borghesi, Th. Wagner, J. Hilfiker, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 3838
7. E. Amaldi *et al.*, *Fisica Generale* ISBN 8808-06250-3
8. C. Goletti, G. Bussetti, P. Chiaradia, A. Sassella, A. Borghesi, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 4146
9. A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill (1962)
10. A. Borghesi, A. Sassella, P. Spearman, S. Tavazzi, *Electronic and Optical Properties of Conjugated Molecular Systems in Condensed Phases* 37/661 (2003) ISBN 81-7736-083-3
11. A. Sassella, comunicazione interna
12. M. Campione, comunicazione interna

CAPITOLO V

1. CONCLUSIONI GENERALI DEL LAVORO.

Nella tesi di dottorato che ho presentato, sono raccolti i principali risultati ottenuti applicando la Spettroscopia in Riflettanza Anisotropa (RAS) a film di composti organici (più precisamente porfirine e oligotiofeni) spessi, sottili o ultra-sottili, cresciuti con diverse tecniche di deposizione.

Come ho specificato in più parti del lavoro, molte sono le indagini ancora da svolgere e gli esperimenti da completare per verificare ipotesi, modelli interpretativi ed aggiungere in generale quante più informazioni possibili sulle proprietà elettroniche e morfologiche di sistemi di grande interesse nella ricerca contemporanea.

Approfitto dell'ultimo capitolo per trarre le conclusioni di questo lungo lavoro: non elencherò i risultati ottenuti in ordine di importanza, ma semplicemente li dividerò per argomento e per ordine cronologico.

Il primo risultato conseguito è prettamente calcolistico.

In genere si lavora con la RAS nel limite di piccole anisotropie, indicando negli spettri sperimentali solo l'anisotropia della parte reale del coefficiente di Fresnel (CdF) del campione in esame.

Nel capitolo II è stato definitivamente mostrato come la RAS misuri sempre la riflettanza anisotropa di una superficie inorganica, semiconduttrice o metallica, o di un film organico. Lo stesso termine RAS è l'acronimo per Reflectance Anisotropy Spectroscopy e solo nel limite di piccole anisotropie e nel quadro del modello a 3 fasi di McIntyre-Aspnes è possibile legare questo risultato all'anisotropia nel CdF medio proveniente dal campione.

Si ricorda che la relazione tra riflettanza e CdF per la riflessione r è:

$$R = |r|^2 \quad (1)$$

Sempre nel II capitolo è stato chiarito per la prima volta, usando il formalismo delle matrici di Jones, come la RAS possa essere usata anche con campioni che mostrino una elevata anisotropia: il segnale RAS è sempre significativo, in termini di riflettanza, ma nel calcolo emerge qualche cosa di più profondo. E' possibile infatti legare il segnale di riflettanza al CdF del campione

anche per grandi e grandissime anisotropie. L'unico svantaggio, che emerge dai calcoli, è che per grandi anisotropie il modello a 3 fasi di McIntyre-Aspnes non può più essere applicato, per legare l'anisotropia del CdF alle funzioni dielettriche del campione. E' la stessa impostazione del modello a 3 fasi a non essere più applicabile, perché dovendo normalizzare su una soltanto delle riflettanze del segnale RAS non si è più in grado di ottenere una semplice espressione del ΔR in termini di anisotropia della pellicola di superficie, depositata sul substrato. In questo caso è necessaria una modellizzazione più articolata del sistema, per un confronto diretto dei dati sperimentali con i calcoli teorici.

Secondo risultato.

Uno studio attento e puntuale è stato dedicato alle deposizioni di porfirine con tecniche LB ed LS, su substrati metallici e semiconduttori.

Nel capitolo III abbiamo dedicato largo spazio a questi composti, perché i risultati sperimentali portano ad interpretare gli spettri ottici in termini di interazioni fra molecole lungo direzioni preferenziali del sistema. In altre parole con metodi ottici abbiamo osservato variazioni strutturali, che portano le singole molecole di porfirine verso aggregazioni cristalline.

I campioni LB ed LS sono film di materiale organico condensato ma possono subire una fase di cristallizzazione, quando la quantità di materiale deposto aumenta sensibilmente, e la "transizione" verso la fase cristallizzata lascia tracce ben precise negli spettri ottici.

L'elevata sensibilità della tecnica RAS, come spettroscopia per un monitoraggio *in-situ* ed in tempo reale di deposizioni di film organici, era già stata ampiamente compresa ma ora ha dimostrato anche le possibilità della spettroscopia ottica nel rivelare variazioni strutturali. Rientrano sempre in questo quadro anche i risultati ottenuti sull'evoluzione del segnale RAS in funzione dell'interazione delle porfirine con differenti analiti: la riflettanza anisotropa è sensibile a variazioni nell'aggregazione delle molecole, che con difficoltà potrebbero essere rivelate da tradizionali tecniche microscopiche, come lo AFM.

Terzo risultato.

Il capitolo IV è forse quello in cui presentiamo i risultati più interessanti di tutto il lavoro.

Dopo aver dimostrato le possibilità della tecnica RAS per monitorare la crescita LB di film organici, la sua implementazione in una camera OMBE è un

passo naturale. I risultati ottenuti sono ancora più interessanti di quelli descritti nel capitolo sulle porfirine.

Le tecniche elettroniche di caratterizzazione di film inorganici (camere MBE), quali il RHEED, hanno sensibilità che variano in un range compreso fra 1/10ML fino a 1/100ML, per quelle di più alta qualità. Il RHEED è allora la scelta naturale anche per la caratterizzazione di film organici, se non fosse che i suoi elettroni, con energie tipiche superiori ai 3keV, possono provocare contaminazioni e/o danneggiamenti al film organico, rendendo le tecniche elettroniche di fatto inapplicabili. Ora, in questa ricerca, ho anzitutto mostrato come la RAS riesca a seguire la crescita del layer organico (camere OMBE) con una sensibilità di circa 1/50 di ML, senza né contaminazioni né danneggiamenti da parte del film organico cresciuto. Dunque la RAS è veramente competitiva e può essere usata in completa sostituzione delle tecniche elettroniche sia per sensibilità alla quantità di materiale depositato, sia per l'informazione morfologica ed opto-elettronica del sistema.

In successivi esperimenti ho chiarito come sia possibile addirittura caratterizzare il segnale spettroscopico, riuscendo ad evidenziare così due tipi di crescita per il 4-tiofene su KAP: una crescita layer-by-layer (a 123K) ed una ad isole (a RT).

In particolare la crescita a 123K è la prima evidenza sperimentale di una deposizione layer a layer, ottenuta per molecole organiche di basso peso molecolare. Il risultato è allora di notevole importanza, perché apre la possibilità di crescere layer ordinati di composti organici, governati da legami tipo Van der Waals, su superfici estese, richiesta importante per lo sviluppo e la fabbricazione di dispositivi elettronici a composti organici.

Quarto risultato.

Ho studiato infine la formazione di una omogiunzione di quatertiofene-cristallino (monocristallo) con ulteriori layer di quatertiofene (4T).

Il monocristallo è cresciuto e poi introdotto in camera da vuoto. La deposizione di ulteriore 4T (*omo*-giunzione) non assicura necessariamente l'assenza di uno strato di interfaccia (*omo-giunzione*).

Ho dimostrato invece l'evidenza sperimentale di una crescita epitassiale layer-by-layer di una omogiunzione monocristallo 4T - 4T, ed ho illustrato come l'ottica acquisisca un caratteristico segnale e sia in grado di seguire la sua evoluzione.

Infine ricordo con soddisfazione che, a seguito dei risultati qui presentati e commentati, la Società Italiana di Fisica, in occasione del XC Congresso Nazionale tenutosi a Brescia nel settembre 2004, mi ha conferito il premio speciale Luigi Giulotto “per gli originali risultati ottenuti nell’ambito dell’applicazione della RAS su sistemi organici depositati con tecniche di basso e di altissimo controllo sullo spessore del film”.

I risultati ottenuti sono infine pubblicati nella serie di articoli che presento nella seguente sezione.

2. PUBBLICAZIONI RELATIVE ALL'APPLICAZIONE DELLA RAS SU FILM SOTTILI O ULTRA-SOTTILI DI COMPOSTI ORGANICI.

1) **A Reflectance Anisotropy Spectroscopy investigation of porphyrin Langmuir-Blodgett.**

C. Goletti, G. Bussetti, P. Chiaradia, R. Paolesse, C. Di Natale, E. Mazzone and A. D' Amico

Physica Status Solidi a 188 (2001) 1339-1344

[Wiley-VCH, Stati Uniti d'America, ISSN: 0031-8965]

2) **Optical anisotropy of porphyrin Langmuir-Blodgett films.**

C. Goletti, R. Paolesse, C. Di Natale, G. Bussetti, P. Chiaradia, A. Froiio, L. Valli, A. D' Amico

Surface Science 501 (2002) 31-36.

[Elsevier, Olanda, ISSN: 0039-6028]

3) **Langmuir-Blodgett films of a modified tetraphenylporphyrin.**

R. Paolesse, L. Valli, C. Goletti, C. Di Natale, A. Froiio, A. Macagnano, G. Bussetti, P. Chiaradia, A. D'Amico

Mater. Sc. Eng. C 22 (2002) 219-225.

[Elsevier, Olanda, ISSN: 0928-4931]

4) **Thickness dependence of the optical anisotropy for porphyrin octaesters Langmuir-Schaefer films.**

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 (2002) 6881-6886.

[The American Chemical Society, Stati Uniti d'America, ISSN: 0743-7463]

5) **Structure-dependent optical anisotropy of porphyrin Langmuir-Schaefer films.**

C. Goletti, G. Bussetti, P. Chiaradia, R. Paolesse, A. Froiio, E. Dalcanale, T. Berzina, C. Di Natale, A. D'Amico
Surface Science 521 (2002) L645-L649.
 [Elsevier, Olanda, ISSN: 0039-6028]

6) Highly sensitive optical monitoring of molecular film growth by organic molecular beam deposition.

C. Goletti, G. Bussetti, P. Chiaradia, A. Sassella, A. Borghesi
Applied Physics Letters 83 (2003) 4146-4148.
 [The American Institute of Physics, Stati Uniti d'America, ISSN: 0003-6951]

7) The application of reflectance anisotropy spectroscopy to organics deposition.

C. Goletti, G. Bussetti, P. Chiaradia, A. Sassella, A. Borghesi
Organic Electronics 5 (2004) 73-81 .
 [Elsevier, Olanda, ISSN: 1566-1199]

8) Spontaneous deposition of amphiphilic porphyrin film on glass.

D. Monti, M. Venanzi, M. Russo, G. Bussetti, C. Goletti, M. Montalti, N. Zaccheroni, L. Prodi, R. Rella, M. G. Manera, G. Mancini, C. Di Natale, R. Paolesse
New Journal of Chemistry 9 (2004) 1123
 [Royal Society of Chemistry, Gran Bretagna, ISSN: 1144-0546]

9) Optical transitions and sum rules at clean semiconductor surfaces.

C. Goletti, G. Bussetti, P. Chiaradia, G. Chiarotti
Journal of Physics: Condensed Matter 16(39) (2004) S4393
 [Institute of Physics, Gran Bretagna, ISSN: 0953-8984]

10) New insights on the growth process of molecular thin film by organic molecular beam epitaxy.

A. Sassella, M. Campione, M. Moret, A. Borghesi, C. Goletti, G. Bussetti, P. Chiaradia,
Physical Review (submitted, 2005).
 [The American Physical Society, Stati Uniti d'America, ISSN: 0031-9007]

11) The application of Reflectance Anisotropy Spectroscopy to organics deposition.

G. Bussetti, C. Goletti, P. Chiaradia, T. Berzina, E. Dalcanale, S. Nardis, A. Froiio, R. Paolesse, E. Mazzone, C. Di Natale, and A. D' Amico

Proceedings of the 24th Course of the International School of Solid State Physics (Epioptics-7), Erice, Italia, ed. by A. Cricenti, World Scientific, Singapore, 2004, pag. 21-28.

[ISBN: 981-238-710-2]

3. ULTERIORI PUBBLICAZIONI NON RELATIVE ALL'APPLICAZIONE DELLA RAS SU FILM ORGANICI.

1) Infrared surface absorption in Si(111)-2x1 observed with reflectance anisotropy spectroscopy.

C. Goletti, G. Bussetti, F. Arciprete, P. Chiaradia, G. Chiarotti

Phys. Rev. B **66** (2002) 153307(3).

[*The American Physical Society, Stati Uniti d'America, ISSN: 0163-1829*]

2) Optical anisotropy of Cs nanostructures on III-V(110) surfaces.

K. Fleischer, G. Bussetti, C. Goletti, W. Richter, P. Chiaradia

Journal of Physics: Condensed Matter **16(39)** (2004) S4353

[*Institute of Physics, Gran Bretagna, ISSN: 0953-8984*]

3) Optical transitions and sum rules at clean semiconductor surfaces.

C. Goletti, G. Bussetti, P. Chiaradia, G. Chiarotti

Journal of Physics: Condensed Matter **16(39)** (2004) S4289

[*Institute of Physics, Gran Bretagna, ISSN: 0953-8984*]

RINGRAZIAMENTI

La tesi di dottorato che ho presentato ha richiesto la collaborazione di molte persone e a tutti loro va il mio più sincero ringraziamento.

In particolare però desidero ricordare:

- il prof. P. Chiaradia, supervisore della presente tesi di dottorato, per la felice ed importante collaborazione in questi anni di lavoro e per avermi trasmesso la passione per la ricerca in fisica;
- il prof. G. Chiarotti, per l'insegnamento alla professionalità in fisica e nella ricerca scientifica fin dai tempi della laurea;
- il dott. C. Goletti, per tutti gli insegnamenti e consigli nei momenti difficili di questo lavoro e per avermi incoraggiato nello studio e nell'approfondimento dei film organici studiati con la spettroscopia RAS;
- il gruppo di crescita OMBE di Milano-Bicocca, diretto dal prof. A. Borghesi, ed in particolare la prof. A. Sassella la piacevole compagnia nelle lunghe giornate di caratterizzazione dei campioni accompagnate da interessantissime dibattiti e scambi di idee;
- il dott. M. Campione, per la preparazione dei campioni usati in camera OMBE;
- il gruppo di chimica organica, diretto dal prof. R. Paolesse, per la possibilità concessami nell'usare i campioni LB ed LS illustrati nella tesi ed in particolare il dott. M. Russo, per l'amicizia e la collaborazione durante le misure sulle porfirine;
- l'ing. E. Mazzone e l'ing. M. Marini, della ditta SMARTRONIX[®] (vedi capitolo I) di Roma, per avere sviluppato il software di controllo della SMART-RAS in tempi rapidi.
- la mia fidanzata Francesca, per l'aiuto e la compagnia durante l'impaginazione definitiva della tesi.

Per ulteriori informazioni e contatti su questi studi, per la versione a colori della tesi o la sua versione in inglese, posso essere contattato via e-mail all'indirizzo: g.bussetti@libero.it.