Università degli Studi di Napoli "Federico II"

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base Area Didattica di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini"



Laurea triennale in Fisica

Reticoli di diffrazione foto-indotti sulla superficie di film azopolimerici

Relatori: Prof. Pasqualino Maddalena Dott. Stefano L. Oscurato Dott.ssa Marcella Salvatore **Candidato:** Marcello Pio Guardascione Matricola N85001201

A.A. 2019/2020

Indice

1. La Molecola di Azobenzene e il fenomeno di migrazione di massa negli	
azopolimeri	4
1.1 Molecola di Azobenzene	4
1.2 Foto-Riorientamento	5
1.3 Migrazione di Massa e SRGs	6
1.4 Modello della forza del Gradiente del Campo Ottico	9
1.5 Replica della strutturazione superficiale su altri materiali	12
1.6 Riconfigurazione foto-indotta di superfici pre-strutturate	13
2.1 Interferenza di due fasci coerenti e complanari	16
2.2 Diffrazione e monitoraggio dell'efficienza di scrittura degli SRGs	19
2.3 Applicazioni degli SRG	24
2.3.1 Modifica della bagnabilità superficiale	25
2.3.2 Molecole biologiche	26
2.3.3 DFB Lasers	26
3. Inscrizione, monitoraggio e caratterizzazione di SRGs	28
3.1 Set-up sperimentale	28
3.2 AFM (Microscopio a forza atomica)	29
3.3 Analisi della crescita di SRG in funzione del tempo	30
3.4 Fabbricazione di stampi in PDMS per lo studio del passo del reticolo	34
Conclusioni	37
Bibliografia	39

Introduzione

Gli Azomateriali sono sistemi nei quali le molecole di azobenzene sono legate o disperse all'interno di una matrice. Una particolare classe di questi materiali sono gli *Azopolimeri*, dove la matrice di materiale ospitante è costituita da un polimero. L'assorbimento, da parte di un Azopolimero, di fotoni di lunghezza d'onda compresa tra l'ultravioletto e il visibile, causa la foto-isomerizzazione delle molecole di azobenzene che passano ciclicamente dalla forma trans a quella cis e viceversa. Le due forme isomeriche differiscono tra loro principalmente per geometria, volume occupato e momento di dipolo [1]. La foto-isomerizzazione dell'azobenzene, attraverso interazioni microscopiche complesse, si traduce in un movimento macroscopico delle molecole di materiale ospitante che viene definito fenomeno di "migrazione di massa". Sperimentalmente, infatti, si osserva che in seguito a illuminazione con luce strutturata di lunghezza d'onda opportuna, la superficie dell'azopolimero presenta una modulazione dipendente dalla distribuzione d'intensità della luce incidente e dalla sua polarizzazione.

Un chiaro esempio della dipendenza del fenomeno di migrazione di massa dalla polarizzazione della luce è fornito dall'illuminazione di un film di azopolimero con un fascio di luce gaussiano focalizzato [2]. Quando il fascio è polarizzato linearmente si assiste alla formazione di rilievi superficiali nella direzione di polarizzazione.

Un esempio della dipendenza dalla distribuzione d'intensità luminosa è rappresentato dall'illuminazione di un film di azopolimero con due fasci di luce interferenti. Questa configurazione produce un pattern di luce sinusoidale che viene replicato sulla superficie libera dell'azopolimero sottoforma di rilievi superficiali (Surface Relief Gratings, SRGs).

La migrazione di massa è un fenomeno reversibile e di natura non distruttiva: si osserva anche per piccole intensità di illuminazione e avviene a temperature significativamente inferiori alla temperatura di transizione vetrosa (Tg) [3,4].

Nonostante numerosi studi, ancora oggi il fenomeno della migrazione di massa e la sua connessione con il processo di foto-isomerizzazione, non è del tutto conosciuto [5-7].

I materiali contenenti azobenzene e, in particolare, gli SRGs inscritti sulla superficie, trovano applicazione in diversi campi dove l'ingegnerizzazione delle superfici risulta di notevole interesse come la bagnabilità e le proprietà di adesione, la biologia o la fotonica [8-10].

In questo lavoro viene studiata la risposta di un azopolimero all' illuminazione della sua superficie con fasci interferenti di lunghezza d'onda compresa tra λ = 200 - 550 nm linearmente polarizzati, a diversi angoli di incidenza, al fine di mostrare la dipendenza del passo del reticolo inscritto dallo schema di illuminazione. Viene condotto uno studio della dinamica di crescita degli SRGs esponendo l'azopolimero con 3 diverse configurazioni di illuminazione per intervalli di tempo stabiliti, in modo da mettere in relazione l'ampiezza della modulazione ottenuta con il tempo di esposizione alla luce incidente. Lo studio si conclude con il confronto delle dinamiche di crescita degli SRGs inscritti utilizzando sia il semplice schema di interferenza, che lo stesso schema unito all'utilizzo simultaneo di luce circolarmente polarizzata. Come vedremo, l'aggiunta di un ulteriore fascio di luce (nel seguito definito "Assisting Beam") può essere utilizzata per velocizzare la dinamica del fenomeno di migrazione di massa e ritardarne gli effetti di saturazione. Il presente lavoro di tesi è strutturato nel modo seguente. Nel primo capitolo viene descritta la molecola di azobenzene, il fenomeno di fotoisomerizzazione e di migrazione di massa e viene proposto un modello per l'interpretazione di quest'ultimo.

Nel secondo capitolo vengono illustrati i metodi sperimentali con i quali si ottiene la modulazione superficiale e il monitoraggio della sua dinamica di crescita, utilizzando le proprietà ottiche degli SRGs inscritti su superfici azopolimeriche. In seguito viene ricavata la legge di Bragg nel caso di reticoli di diffrazione, costituiti da uno schermo opaco in cui sono presenti N fenditure. Infine, sono accennate alcuni utilizzi delle superfici strutturate in diversi campi di applicazione.

Nel terzo e ultimo capitolo viene descritto il set-up sperimentale utilizzato in questa tesi e vengono riportati i risultati ottenuti per lo studio dell'ampiezza della modulazione superficiale in funzione del tempo di esposizione e il confronto tra le dinamiche di crescita degli SRGs con e senza Assisting Beam.

1. La Molecola di Azobenzene e il fenomeno di migrazione di massa negli azopolimeri

In questo capitolo viene descritta la molecola di azobenzene, le due forme isomeriche in cui si presenta e la foto-isomerizzazione della molecola indotta dall'assorbimento di fotoni di opportuna lunghezza d'onda. Successivamente vengono descritti i fenomeni di foto-riorientamento delle azo-molecole il conseguente effetto macroscopico di migrazione di massa negli azopolimeri. In seguito, viene mostrato un esempio ottenuto sperimentalmente dell'effetto macroscopico di tale fenomeno, in particolare l'inscrizione foto-indotta di una modulazione topografica periodica sulla superficie di un film sottile di azopolimero, utilizzando l'interferenza di due fasci di luce coerenti e complanari. Il capitolo si conclude con una panoramica sulle recenti tecniche di produzione e riconfigurazione foto-indotta di superfici pre-strutturate di azopolimeri capaci di realizzare superfici tridimensionali complesse.

1.1 Molecola di Azobenzene

La molecola di azobenzene è formata due anelli fenilici tenuti insieme da un doppio legame N=N. L'azobenzene presenta due forme isomeriche: cis e trans. Queste differiscono tra loro prevalentemente per geometria, volume occupato e momento di dipolo.



Figura 1 - Isomeri della molecola di Azobenzene: a) Isomero trans; b) Isomero cis

Nello specifico l'isomero trans ha una geometria lineare, come mostrato in Figura 1 (a), mentre quello cis presenta due anelli fenilici che formano un angolo di circa 90 gradi (Figura 1 (b)). Prendendo come riferimento gli atomi di carbonio degli anelli fenilici in posizione 4, la loro distanza è pari a 10 Å e 6 Å per gli isomeri trans e cis rispettivamente[11]. La differenza della distanza interatomica e della geometria dei due isomeri comporta un aumento del momento di dipolo il quale passa da 0 Debye, per l'isomero trans, a 3 Debye per quello cis. Quando irradiata con luce di lunghezza d'onda tra l'ultravioletto e il visibile, la molecola di azobenzene passa dallo stato trans a quello cis, questo fenomeno viene definito "foto-isomerizzazione". Dallo stato cis è possibile tornare a quello trans o per ulteriore assorbimento di luce (di lunghezze d'onda tra il blue e il verde), o per rilassamento termico, questo perché lo stato cis è uno stato metastabile. Affinché la transizione strutturale avvenga, è necessario un volume libero di almeno 30 nm³[9]. Quando le molecole di azobenzene sono incluse in una matrice polimerica (azopolimero), i movimenti molecolari possono indurre variazioni macroscopiche nella matrice di materiale ospitante. Questo effetto è alla base del fenomeno di migrazione di massa che sarà approfondito nei paragrafi 1.3 e 1.4. La fotoisomerizzazione avviene in alcuni picosecondi mentre il rilassamento termico avviene su scale temporali maggiori, da alcuni millisecondi ad alcuni giorni, questo dipende sia dall'ambiente molecolare che dalla particolare configurazione chimica degli anelli fenilici. Infatti, in molte applicazioni, gli atomi di carbonio negli anelli fenilici possono essere sostituiti in modo da cambiare la lunghezza d'onda del picco di assorbimento e la durata della permanenza della molecola nello stato cis. Le molecole di azobenzene nelle quali vengono sostituiti gli anelli vengono chiamati più generalmente azomolecole.

1.2 Foto-Riorientamento

Le azomolecole, tipicamente, presentano bande di assorbimento che permettono il passaggio da trans a cis e il passaggio da cis a trans abbastanza larghe spettralmente, tali da sovrapporsi significativamente. Così che un fotone di opportuna lunghezza d'onda (generalmente tra i 400 e i 550 nm) è capace di attivare efficacemente entrambi i processi di foto-isomerizzazione. La dinamica delle transizioni strutturali diventa così un processo di foto-isomerizzazione continuo e ciclico da uno stato isomerico all'altro. Tuttavia, non tutte le molecole colpite dalla radiazione incidente hanno la stessa probabilità di effettuare il passaggio di stato, questo perché l'assorbimento di luce alla base del processo, può essere ben approssimato da un'interazione di dipolo, che presenta una probabilità dipendente dalle direzioni relative del campo elettrico della luce incidente e del momento di dipolo della molecola. Come esempio consideriamo il caso di luce polarizzata linearmente: la probabilità di assorbimento da parte delle molecole è proporzionale al termine $\cos^2 \phi$, dove ϕ è l'angolo formato tra l'asse intermolecolare della molecola (dove è diretto il momento di dipolo) e la direzione di polarizzazione della luce incidente. La probabilità di assorbimento minore, allora, sarà quella per cui la molecola è disposta con il proprio asse ortogonale alla direzione di polarizzazione. Poiché la distribuzione iniziale delle molecole all'interno del materiale si suppone isotropa e il processo di foto-isomerizzazione è un processo di tipo stocastico, ci aspettiamo che dopo un numero elevato di transizioni la molecola possa disporsi ortogonalmente alla direzione della polarizzazione. In questa configurazione, l'assorbimento di nuovi fotoni è poco probabile e la molecola resta orientata ortogonalmente alla direzione di polarizzazione della luce. Questa "invisibilità" della molecola viene definita "orientational hole-burning" e causa una diminuzione della popolazione di isomeri trans orientati nella stessa direzione di polarizzazione della luce insieme ad un aumento di quelli orientati nella direzione ortogonale. L'isotropia di orientamento delle molecole può essere riottenuta con l'ausilio di luce circolarmente polarizzata o luce non polarizzata. L'utilizzo simultaneo di luce circolarmente polarizzata per ridurre la presenza di molecole "invisibili" generate dall'illuminazione prolungata con luce polarizzata linearmente, permette di aumentare la probabilità di fotoisomerizzazione. Come vedremo, questo effetto può essere utilizzato per velocizzare la dinamica del fenomeno di migrazione di massa e ritardarne gli effetti di saturazione.



Figura 2- Rappresentazione del ciclo di Foto-Isomerizzazione

1.3 Migrazione di Massa e SRGs

Come già accennato precedentemente, il fenomeno di migrazione di massa innescato da processi di foto-isomerizzazione delle molecole, produce effetti macroscopici sulla struttura superficiale degli azopolimeri. Sperimentalmente si osserva che se un azopolimero in forma di film sottile, viene irradiato con un pattern di luce sinusoidale di opportuna lunghezza d'onda, sulla superficie dell'azopolimero si formano dei rilievi superficiali che riproducono il pattern di luce incidente [1]. I rilievi così ottenuti sono ben noti sin dal 1995 con il nome di "Surface Relief Gratings" (SRGs).

Un esempio è schematizzato in <u>Figura 3</u>: un sottile film di azopolimero viene illuminato con due fasci laser coerenti e linearmente polarizzati, di lunghezza d'onda $\lambda = 488 nm$ (tale da attivare entrambe le transizioni isomeriche) che interferiscono nel piano del film.



Figura 3 – Schema di interferenza di due fasci di luce polarizzati p-p incidenti sulla superficie del film di azopolimero e relativo pattern di intensità.

In questa situazione, il pattern di intensità generato dall'interferenza ha un andamento di tipo sinusoidale, come si può osservare in Figura 3, il che garantisce un gradiente nell'intensità luminosa. La superficie libera dell'azopolimero presenterà una modulazione superficiale sinusoidale periodica con lo stesso passo del pattern di interferenza. L'efficienza di formazione dei rilievi superficiali dipende anche dalla direzione di polarizzazione dei fasci interferenti. Questo aspetto è evidenziato dal confronto delle Figure 4 e 5, nelle quali sono riportate le topografie della superficie del materiale alla fine del processo di illuminazione con fasci polarizzati linearmente p-p ed s-s, rispettivamente. Le immagini sono state ottenute utilizzando un Microscopio a Forza Atomica (AFM). Nel caso di polarizzazione p-p, l'altezza dei rilievi raggiunge alcune centinaia di nanometri, come è possibile osservare in Figura 4. Nel caso in cui, invece, la polarizzazione è ortogonale al gradiente di intensità del pattern incidente, (caso di fasci polarizzati s-s), l'inscrizione è molto meno efficiente rispetto al caso precedente e la modulazione superficiale presenta un'ampiezza di pochi nanometri, come riportato in Figura 5.



Figura 4 - (A) Immagine AFM della superficie del polimero dopo illuminazione con fasci polarizzati p-p; (B) profilo della superficie tracciato in corrispondenza della linea rossa riportata nell'immagine AFM.



Figura 5 - (A) Immagine AFM del polimero irradiato con fasci s-s (B) profilo della superficie in corrispondenza della linea rossa tracciata nell'immagine AFM

Dal confronto è evidente che la scrittura risulta particolarmente efficiente nel caso in cui la polarizzazione della luce e il gradiente d'intensità luminosa hanno direzioni parallele. Gli aspetti generali della direzionalità della migrazione di massa, quando il pattern di luce è spazialmente strutturato, possono essere facilmente compresi osservando cosa accade sperimentalmente illuminando un film di azopolimero con un fascio gaussiano focalizzato una volta con polarizzazione lineare e una con polarizzazione circolare [2]. Osservando la Figura 6 (A), è possibile notare che nel caso di polarizzazione lineare, la formazione dei rilievi è altamente direzionale e segue la direzione della polarizzazione, mentre (Figura 6(B)) con polarizzazione circolare la distribuzione spaziale dei rilievi presenta una maggiore isotropia. Data la struttura del fascio gaussiano, che presenta una maggiore luminosità al centro, dalla Figura 6 è possibile osservare anche che la migrazione di massa procede dalle zone a maggiore intensità luminosa verso quelle a minore intensità. Questo consente anche di affermare che, in realtà, gli SRGs ottenuti nel caso dell'interferenza riproducono il negativo del pattern di luce sinusoidale: il materiale si sposta dalle zone a maggiore intensità luminosa verso quelle a minorsi nue sinusoidale: il materiale si sposta dalle zone a maggiore intensità luminosa verso quelle a minorsi nue sinusoidale: il



Figura 6 - Immagine ottenute tramite AFM di un polimero irradiato con un fascio gaussiano polarizzato linearmente (A) e circolarmente (B)

1.4 Modello della forza del Gradiente del Campo Ottico

Il modello della forza del gradiente del campo ottico attribuisce il fenomeno della migrazione di massa nell'azopolimero alle forze microscopiche che il campo stesso induce sul materiale, il quale viene polarizzato durante l'esposizione alla radiazione luminosa. Anche se il modello non prende in considerazione l'aspetto cinetico della foto-isomerizzazione, riesce comunque a spiegare alcuni fenomeni che avvengono in condizioni standard di illuminazione. In questo modello il materiale è descritto come un materiale dielettrico. Ciò implica che, quando esso viene irradiato, all'interno del materiale si genera un vettore di polarizzazione [12]

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}(r, t) \tag{1.1}$$

dove ε_0 è la costante dielettrica del vuoto e χ è la suscettività del materiale. Questo modello prevede che la foto-isomerizzazione delle molecole plasticizzi il materiale rendendolo un dielettrico libero di rispondere all'azione del campo elettrico incidente. Considerando un volume infinitesimo dV di massa dm la forza media agente sul volume è

$$\vec{f}(r) = -\langle \left[\nabla \cdot \left[\vec{P}(r,t) \right] \vec{E}(r,t) \right] \rangle = -\langle \left[\nabla \cdot \left[\varepsilon_0 \chi \vec{E}(r,t) \right] \vec{E}(r,t) \right] \rangle \quad (1.2)$$

La precedente equazione prevede che la forza agente sul materiale sussista solo quando sia il campo elettrico che il suo gradiente non sono nulli, mentre la forza è pari a zero quando la polarizzazione è ortogonale al gradiente del campo. Un esempio può essere quello in cui il campo elettrico incidente è di tipo Gaussiano. Nello specifico la modulazione indotta sul materiale è di una gaussiana in 2D data da un fascio di luce gaussiano che si propaga lungo l'asse z e incide sulla superficie del materiale sul piano x-y. Il disegno in <u>Figura 7</u> raffigura il caso di polarizzazione lungo l'asse x. Per cui scriviamo

$$E(x, y, z) = E_0 e^{-\frac{(x^2 + y^2)}{\omega^2}} e^{-\frac{\alpha z}{2}}$$
(1.3)

e quindi la forza risulta:

$$\vec{f}(x,y,z) = -\frac{\varepsilon_0 \chi'}{\omega^2} e^{-\alpha z} I_0 e^{-2\left(\frac{x^2 + y^2}{\omega^2}\right)} \hat{x} = -\frac{\varepsilon_0 \chi'}{4} e^{-\alpha z} \frac{\partial}{\partial x} [I(x,y)] \hat{x} \quad (1.4)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento del materiale, $I_0 = E_0^2$ è la distribuzione dell'intensità nel piano x-y e χ' è la parte reale della suscettibilità. La modulazione della superficie viene attribuita alla fluidificazione di un sottile strato di polimero indotta dal continuo foto-riorientamento delle molecole di azobenzene, come mostrato in <u>Figura 3 (B)</u>. Il movimento del fluido è descritto da un vettore di velocità superficiale $\vec{v}_s(x, y, z)$ proporzionale tramite un fattore μ alla forza agente sul volumetto.

$$\vec{\boldsymbol{\nu}}_{\boldsymbol{s}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y},\boldsymbol{z}) = \boldsymbol{\mu} \vec{\boldsymbol{f}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y},\boldsymbol{z}) \tag{1.5}$$

Assumendo l'incomprimibilità del materiale:

$$\nabla \cdot \vec{\nu}(x, y, z) = 0 \tag{1.6}$$

E quindi:

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = -\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y}\right) = -\nabla \cdot \vec{\nu}_s$$
(1.7)

Da cui integrando sullo spessore d del polimero fluidificato otteniamo:

$$v_z(x, y, d) - v_z(x, y, 0) = v_z(x, y, 0) = -\int_0^d \nabla_s \cdot \vec{\nu}_s \, dz$$
 (1.8)

Ricordando la relazione tra velocità e forza:

$$-\int_{0}^{d} \nabla_{s} \cdot \vec{\boldsymbol{\nu}}_{s} dz = -\mu \int_{0}^{d} \nabla_{s} \cdot \vec{\boldsymbol{f}}_{s} dz = -\mu h [\nabla_{s} \cdot \vec{\boldsymbol{f}}_{s}]_{z=0}$$
(1.9)

Dove la derivazione avviene solo lungo le coordinate laterali e h è l'altezza effettiva della parte superficiale di polimero mobile. Ai fini dell'integrazione si è ipotizzato che la velocità superficiale delle creste sia nulla, cioè $v_z(x, y, d) = 0$. Otteniamo quindi per il caso gaussiano:

$$v_{z}(x, y, 0) = \mu h \left[\frac{\varepsilon_{0} \chi'}{4} e^{-\alpha z} \frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} [I(x, y)] \right]_{z=0}$$
(1.10)
$$= \frac{1}{4} h \mu \varepsilon_{0} \chi' \left[\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} I(x, y) \right]$$

Integrando nel tempo otteniamo lo spostamento superficiale in condizioni di bassa potenza di radiazione

$$S(x, y, t) = \frac{1}{4} h \mu \varepsilon_0 \chi' \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} I(x, y) \right] t$$
(1.11)

L'equazione ci dice che i rilievi che si formano sul polimero sono proporzionali alla secondo derivata dell'intensità, al coefficiente μ che collega la velocità e la forza su unità di volume e infine un'interessante proporzionalità al coefficiente χ' che può anche essere negativo e determinare una crescita in direzione opposta. In Figura 7 (C) sono ripotarti i risultati del modello per il caso gaussiano polarizzato lungo x.



Figura 7: A) Polarizzazione Media indotta nell'azopolimero; B) Schemadel sistema preso in analisi per il modello; C) Topografia della superficie attesa dal modello per un fascio gaussiano polarizzato linearmente lungo x. D) Pattern di intensità e SRG previsti dal modello per polarizzazione p-p

1.5 Replica della strutturazione superficiale su altri materiali

In applicazioni riguardanti dispositivi ottici, l'utilizzo diretto di uno strato fotosensibile di azomateriale potrebbe non essere adatto a causa di effetti indesiderati di migrazione di massa con conseguente modifica strutturale del materiale. La situazione indesiderata è quella in cui la lunghezza d'onda interagente con l'azomateriale ricade nello spettro di assorbimento di quest'ultimo, limitando l'intervallo di lunghezze d'onda nel quale possono lavorare dispositivi ottici così strutturati. Un modo per evitare tale limitazione consiste nel trasferire la struttura superficiale dell'azopolimero su un materiale organico o inorganico, avente differenti proprietà chimiche, ottiche, elettroniche e termiche. Il trasferimento su materiali organici generalmente avviene tramite tecniche di soft-litography, le quali consistono nell'utilizzare gli SRGs precedentemente inscritti sull'azopolimero come modello per la fabbricazione di stampi. Un tipico elastomero utilizzato per la produzione di uno stampo è il polidimetilsilossano (PDMS), un materiale che permette la riproduzione della superficie complementare all'SRG con alta fedeltà come mostrato in Figura 8.



Figura 8- A) SRG inscritto sull'azopolimero; B) Stampo in PDMS

Una volta creato lo stampo della superficie modulata, questo può essere utilizzato per la riproduzione della modulazione originale sulla superficie di altri materiali. Questo aspetto verrà approfondito nel prossimo paragrafo.

1.6 Riconfigurazione foto-indotta di superfici prestrutturate

Il fenomeno della migrazione di massa degli azopolimeri può essere sfruttato anche per la riconfigurazione di superfici pre-strutturate che, tramite illuminazione con luce di lunghezza d'onda opportuna, possono essere modificate secondo le diverse necessità applicative. Questa tecnica risulta interessante per diversi aspetti. Innanzitutto, per la semplicità della configurazione di illuminazione con la quale è possibile modificare la superficie dell'azopolimero pre-strutturato e, in secondo luogo, per la possibilità di modificare la superficie più volte, grazie alla reversibilità dei processi. Per la fabbricazione delle superfici di azopolimeri pre-strutturate possono essere utilizzate diverse tecniche. Una di queste è nota "proximity field nanopatterning" e consiste nell'illuminazione come dell'azopolimero attraverso una maschera di PDMS trasparente posta a contatto con la superficie, come mostrato in Figura 9. In questo modo il polimero messo in movimento dalla luce d'illuminazione migra nelle intercapedini della maschera di PDMS, riproducendone la forma.



Figura 9 - Processo di fabbricazione di una superficie pre-strutturata di azopolimeri tramite l'utilizzo di maschere di PDMS ottenute da un modello in silicio.

Un'ulteriore tecnica per la fabbricazione di superfici di azopolimero prestrutturate è chiamata "soft-imprinting". Una rappresentazione schematica del processo di soft-imprinting è riportata in <u>Figura 10.</u>



Figura 10 - Processo di Soft-imprinting. (i->iii) Fabbricazione dello stampo in PDMS; (iv) Film di azopolimero su substrato di vetro; (v) Processo di replica della superficie modulata con stampo in PDMS; (iv) Struttura originale replicata sull'azopolimero

La prima fase consiste nell'ottenere uno stampo di una superficie pre-strutturata, in questo caso un modello in silicio (rappresentato in Figura 10 (i)), tramite l'utilizzo di una miscela di PDMS e un agente curante che viene depositata con cura sul silicio (Figura 10 (ii)), dopodiché il sistema viene posizionato su una piastra riscaldata per diverse ore, fino alla completa solidificazione del PDMS. Lo stampo così ottenuto viene staccato dal master di silicio (Figura 10 (iii)) e utilizzato per trasferire il pattern iniziale sull'azopolimero. L'azopolimero viene depositato su una superficie in vetro pulita e livellata (Figura 10 (iv)). In seguito, viene adagiato lo stampo in PDMS sull'azopolimero (Figura 10 (v)) e mantenuto per tutta la notte a 45 °C fino alla completa evaporazione del solvente. Infine, lo stampo di PDMS

viene staccato dalla superficie e l'azopolimero riprodurrà la struttura superficiale originale (Figura 10 (vi)). Un esempio di superfici ottenute con la tecnica appena descritta è raffigurato in Figura 11.



Figura 11 - Immagini ottenute tramite Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) di un array di microcilindri ottenuti con tecniche di soft-imprinting. (A) Array visto dall'alto (B) Zoom di un microcilindro visto trasversalmente. Immagine estratta da [8]

Partendo, quindi, da una superficie di azopolimero pre-strutturata e scegliendo una configurazione di illuminazione opportuna, questa può essere modificata a seconda dell'applicazione richiesta. Un esempio è schematizzato in Figura 12 dove illuminando la superficie pre-strutturata di un azopolimero, tramite luce polarizzata circolarmente, possono essere prodotte delle microstrutture con una geometria "a fungo". Questa geometria, ampiamente conosciuta in natura per le sue proprietà idrofobiche, trova applicazione nelle proprietà di bagnabilità delle superfici.



Figura 12 - (A-B) Modifica della geometria di superfici pre-strutturate con luce polarizzata circolarmente; (C) Immagine SEM delle superfici idrofobiche prodotte; (D) Immagine raffigurante le proprietà idrofobiche del material2. Rilievi superficiali sinusoidali

Nel presente capitolo viene descritto il metodo utilizzato in questo lavoro per generare un pattern di luce sinusoidale, basato sull'interferenza di due fasci luminosi coerenti, monocromatici e polarizzati p-p, provenienti da una stessa sorgente. Il pattern sinusoidale così generato incide sulla superficie libera di un azopolimero consentendo l'inscrizione di SRGs. Successivamente viene analizzato il metodo di monitoraggio dell'efficienza di inscrizione sfruttando il fenomeno della diffrazione della luce attraverso un reticolo di diffrazione. Infine, vengono citate alcune delle applicazioni degli SRG.

2.1 Interferenza di due fasci coerenti e complanari

Per l'inscrizione di un SRG possono essere utilizzati due fasci di luce coerenti e interferenti nel piano della superficie dell'azopolimero. Come già accennato nel precedente capitolo, l'interferenza genera un pattern d'intensità sinusoidale garantendo un gradiente di intensità luminosa non nullo sulla superficie illuminata dell'azopolimero. La scelta della polarizzazione dei fasci interferenti risulta determinante nell'efficienza di scrittura del reticolo, di conseguenza verrà analizzato il caso più efficiente, quello con polarizzazione p-p, e si mostrerà come la periodicità spaziale di tale pattern, cioè il passo del reticolo, dipenda esclusivamente dalla lunghezza d'onda dei fasci incidenti e dall'angolo formato tra loro.

In Figura 13 è schematizzata l'interferenza di due fasci monocromatici e coerenti incidenti sul piano del polimero, detto piano d'incidenza. Scelto il sistema di riferimento con z corrispondente all'asse ottico e ortogonale al piano del polimero, imponiamo che il piano d'incidenza (e di conseguenza la superficie libera dell'azopolimero) si trovi alla coordinata z = 0. Considerando che il mezzo in cui si propagano i fasci luminosi è l'aria, l'indice di rifrazione può essere assunto reale e uguale ad 1. Indichiamo con $\vec{k_1} \in \vec{k_2}$ i vettori d'onda dei fasci incidenti, i cui moduli saranno $|\vec{k_1}| = |\vec{k_2}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ dove λ è la lunghezza d'onda dei due fasci incidenti. Assumiamo che i due fasci siano approssimati ad onde piane e che questi giacciano nel piano x - z formando un angolo φ tra loro, inoltre supponiamo che i fasci incidenti siano simmetrici e quindi che ogni singolo fascio formi un angolo $\frac{\varphi}{2}$ con la normale al piano d'incidenza.



Figura 13 Schema raffigurante la geometria del sistema di interferenza di due fasci incidenti nei casi di polarizzazione p-p e s-s

Il campo elettrico totale sul piano del polimero sarà la somma dei campi incidenti:

 \rightarrow

$$\vec{E}_{tot}(\vec{r},t) = \vec{E}_{1}(\vec{r},t) + \vec{E}_{2}(\vec{r},t)$$

Figura 14 - Figura rappresentante i vettori d'onda e i vettori campo elettrico nel piano x-z

Scomponendo entrambi i campi nel piano x-z (Figura 14) otteniamo:

(2.1)

$$\vec{E}_{1}(\vec{r},t) = -E_{0}\cos(\omega t - \vec{k_{1}} \cdot \vec{r})\cos\frac{\varphi}{2}\hat{x} -E_{0}\cos(\omega t - \vec{k_{2}} \cdot \vec{r})\sin\frac{\varphi}{2}\hat{z}$$
(2.2a)

$$\vec{E}_{2}(\vec{r},t) = -E_{0}\cos(\omega t - \vec{k}_{2}\cdot\vec{r})\cos\frac{\varphi}{2}\hat{x}$$

$$+E_{0}\cos(\omega t - \vec{k}_{2}\cdot\vec{r})\sin\frac{\varphi}{2}\hat{z}$$
(2.2b)

Sommando le componenti $x \in z$ otteniamo le componenti del campo elettrico totale:

$$\vec{E}_{tot_{x}} = -E_{0}\cos\frac{\varphi}{2}\left[\cos\left(\omega t - \vec{k_{1}}\cdot\vec{r}\right) + \cos\left(\omega t - \vec{k_{2}}\cdot\vec{r}\right)\right]\hat{x}$$
(2.3a)

$$\vec{E}_{tot_{z}} = E_{0} \sin \frac{\varphi}{2} \left[\cos(\omega t - \vec{k_{2}} \cdot \vec{r}) - \cos(\omega t - \vec{k_{1}} \cdot \vec{r}) \right] \hat{z}$$
(2.3b)

Da cui utilizzando le formule di prostaferesi si ottiene:

$$\cos(\omega t - \vec{k_1} \cdot \vec{r}) + \cos(\omega t - \vec{k_2} \cdot \vec{r})$$

= $2\cos\left(\omega t - \frac{(\vec{k_1} + \vec{k_2}) \cdot \vec{r}}{2}\right)\cos\left(\frac{\vec{\Delta k} \cdot \vec{r}}{2}\right)$ (2.4)

Per cui:

$$\vec{E}_{tot_{\chi}} = 2E_0 \cos\frac{\varphi}{2} \cos\left(\omega t - \frac{(\vec{k_1} + \vec{k_2}) \cdot \vec{r}}{2}\right) \cos\left(\frac{\vec{\Delta k} \cdot \vec{r}}{2}\right) \hat{\chi}$$
(2.5)

Osservando la Figura 14 si può notare che il vettore $\overline{\Delta k}$ ha solo componente x, anche se, poiché la figura di interferenza avviene sul piano z=0, la proiezione sul raggio vettore nel piano x-y, anche nel caso generale, può essere scritta come:

$$\overline{\Delta k} \cdot \vec{r} = \Delta k_x x + \Delta k_z z = \Delta k_x x \tag{2.6}$$

Utilizzando il Teorema di Carnot, si può ottenere un valore per il modulo del vettore $\overrightarrow{\Delta k}$:

$$\left|\overrightarrow{\Delta k}\right|^2 = 2k^2 - 2k^2 \cos\varphi = 2k^2(1 - \cos\varphi) = 4k^2 \sin^2\frac{\varphi}{2} \quad (2.7)$$

Da cui:

$$\left|\overline{\Delta k}\right| = 2ksin\frac{\varphi}{2} \tag{2.8}$$

Per il calcolo dell'intensità totale possiamo trascurare la componente z del campo elettrico che, per piccoli angoli di incidenza (φ <10°), è relativamente piccola. Per

visualizzare il comportamento della componente z del campo elettrico analizziamo il caso semplificato rappresentato in Figura 14. I vettori $\vec{k_1} \in \vec{k_2}$ formano un angolo di incidenza $\frac{\varphi}{2}$ rispetto alla normale passante per il piano d'incidenza, per cui la somma delle componenti sull'asse z diventa $2k_z$, mentre la differenza $2k_x$ su x. Inoltre, sfruttando la trasversalità del campo elettrico si può scrivere:

$$E_x = 2E_0 \cos(\omega t - k_z z) \cos(k_x x) \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right)$$
(2.9a)

$$E_z = 2E_0 \cos(\omega t - k_z z) \cos(k_x x) \sin\left(\frac{\psi}{2}\right)$$
(2.9b)

Per piccoli φ , la componente z del campo può essere considerata trascurabile, che corrisponde visivamente al caso in cui i due vettori rossi in <u>Figura 14</u> si avvicinano all'asse x.

Considerando che l'intensità è proporzionale al modulo quadro dell'ampiezza del campo elettrico nel piano incidente, otteniamo:

$$I = 4I_0 \cos^2\left(\frac{\vec{\Delta k} \cdot \vec{r}}{2}\right)$$
(2.10)

Dove è stato posto $I_0 = E_0^2$. Utilizzando l'equazione (2.8), possiamo riscrivere:

$$I = 4I_0 \cos^2\left[k\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)x\right]$$
(2.11)

Dal momento che il $\cos^2(x)$ è periodico di $n\pi$ la periodicità spaziale dell'intensità risulta:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \tag{2.12}$$

Possiamo concludere che la periodicità spaziale e, di conseguenza, il passo degli SRGs, dipendono unicamente dalla lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica d'illuminazione e dall'angolo formato tra i due vettori d'onda dei fasci incidenti.

2.2 Diffrazione e monitoraggio dell'efficienza di scrittura degli SRGs

La periodicità spaziale degli SRGs, descritta nel paragrafo precedente, suggerisce che superfici così strutturate possano presentare interessanti proprietà ottiche. Come è noto, oggetti che presentano una periodicità spaziale generano effetti di diffrazione quando interagiscono con una radiazione di lunghezza d'onda comparabile con la propria periodicità. Tale effetto è stato utilizzato in questo lavoro di tesi per monitorare la dinamica di crescita della modulazione durante l'inscrizione degli SRGs sulla superficie del film di azopolimero. Il set up-utilizzato per il monitoraggio è schematizzato in <u>Figura 15</u>.



Figura 15 - Schema raffigurante il setup di monitoraggio dell'intensità luminosa negli ordini di diffrazione.

Utilizzando un fascio di luce con una lunghezza d'onda al di fuori della banda di assorbimento del materiale (ad esempio λ =633 nm come nel nostro caso), si può monitorare l'andamento dell'intensità luminosa negli ordini di diffrazione prodotti dall'interazione di tale fascio con gli SRGs sull'azopolimero. La posizione angolare degli ordini di diffrazione dipende solo dal passo e dalla lunghezza d'onda del fascio incidente, per cui è possibile prevederne la posizione attraverso la teoria della diffrazione.

Sebbene il reticolo di diffrazione prodotto dal rilievo superficiale sull'azopolimero sia un reticolo di diffrazione di fase, la posizione angolare degli ordini di diffrazione da esso prodotti è descritta dalla legge di Bragg, che può essere ricavata più agevolmente nel caso di reticoli di diffrazione di ampiezza, come quelli costituiti da uno schermo opaco in cui sono presenti N fenditure.



Figura 16 Schema di un fascio di luce con vettore d'onda $ec{k}$ incidente su un reticolo di diffrazione

Ricaviamo ora l'espressione dell'intensità luminosa e della Legge di Bragg per un reticolo di diffrazione. Ponendo lo schermo abbastanza lontano da essere in approssimazione di Fraunhofer, il campo risultate sullo schermo sarà funzione del campo incidente sul reticolo rappresentato in <u>Figura 16</u> tramite la formula:

$$E(x, y, z) = \frac{e^{i\frac{k(x^2+y^2)}{2z}}e^{ikz}}{i\lambda z} \iint E(x', y', 0)e^{i\frac{k}{z}(xx'+yy')}dx'dy'$$
(2.13)

Dove il ' indica le coordinate del piano su cui giace il polimero e l'integrale si estende su tutto il reticolo. Supponendo che il campo incidente sul reticolo abbia ampiezza costante e chiamando h il passo del reticolo, la posizione delle N fenditure è descritta da:

$$x'_{n} = \left(n - \frac{N+1}{2}\right)h, y' = 0$$
(2.14)

possiamo scrivere il campo sul reticolo come somma di tutti i campi, consideranti constati, presenti su ogni fenditura:

$$E(x', y', 0) = \sum_{i=1}^{N} E_{fenditura}(x' - x'_n, y' - y'_n, 0)$$
(2.15)

Sostituendo il campo nella formula (2.13) otteniamo:

$$E(x, y, z) = \frac{e^{i\frac{k(x^2 + y^2)}{2z} + ikz}}{i\lambda z} \sum_{i=1}^{N} \iint E_{apertura}(x' - x'_n, y' - y'_n)e^{i\frac{k}{z}(xx' + yy')}dx'dy'$$
(2.16)

Effettuando il cambio di variabili:

$$x'' = x' - x'_n, \quad y'' = y' - y'_n \tag{2.17}$$

Possiamo portare un termine a fattore e rendere il calcolo meno ostico:

$$E(x, y, z) = \sum_{i=1}^{N} e^{-\frac{ik}{z}(xx'_{n} + yy'_{n})} \frac{e^{i\frac{k(x^{2} + y^{2})}{2z}}e^{ikz}}{i\lambda z}$$

$$\cdot \iint E(x', y', 0)e^{i\frac{k}{z}(xx' + yy')}dx'dy'$$
(2.18)

Dove abbiamo ripreso il ' all'interno dell'integrazione per semplicità di notazione. Ora non resta altro che calcolare separatamente i due fattori. Il primo risulta semplice utilizzando la serie geometrica e facendo attenzione all'indice.

$$\sum_{i=1}^{N} e^{-\frac{ik}{z}(xx'_{n}+yy'_{n})} = e^{i\frac{khx(N+1)}{z}} \sum_{i=1}^{N} e^{\left(-\frac{ik}{z}x\right)^{n}} =$$
$$= e^{i\frac{khx(N+1)}{z}} e^{\left(-\frac{ik}{z}x\right)} \frac{e^{\left(-\frac{ik}{z}x\right)^{N}} - 1}{e^{\left(-\frac{ik}{z}x\right)} - 1} = \frac{\sin\left(\frac{Nkhx}{2z}\right)}{\sin\left(\frac{khx}{2z}\right)}$$
(2.19)

Mentre per l'altro fattore che coincide con l'integrale di singola apertura possiamo calcolare uno solo degli integrali essendo uguali. Otteniamo per un'apertura rettangolare di larghezza Δx e altezza Δy

$$\int_{-\frac{\Delta x}{2}}^{\frac{\Delta x}{2}} dx' e^{-\frac{ikxx'}{z}} = i\Delta x sinc\left(\frac{\pi\Delta x}{\lambda z}x\right)$$
(2.20)

Per cui il campo risultate di singola apertura sarà

$$E_{sin.}(x, y, z) = i \frac{\Delta x \Delta y}{\lambda z} e^{ikz} e^{i\frac{k(x^2 + y^2)}{2z}} sinc\left(\frac{\pi \Delta x}{\lambda z}x\right) sinc\left(\frac{\pi \Delta y}{\lambda z}y\right)$$
(2.21)

Da cui il calcolo dell'intensità totale sullo schermo risulta

$$I(x, y, z) = \frac{\Delta x^2 \Delta y^2}{\lambda^2 z^2} \frac{\sin^2\left(\frac{Nkhx}{2z}\right)}{\sin^2\left(\frac{khx}{2z}\right)} sinc^2\left(\frac{\pi\Delta x}{\lambda z}x\right) sinc^2\left(\frac{\pi\Delta y}{\lambda z}y\right)$$
(2.22)

Nella maggior parte delle situazioni di interesse fisico, tra cui rientra anche il nostro caso, la dipendenza lungo y è tipicamente poco rilevante e l'informazione spettrale rivelabile è presente solo lungo x. Possiamo quindi considerare il caso di y fissata, o meglio per y=0. L'intensità diventa quindi

. . . .

$$I(x) = I_{peak} \frac{\sin^2\left(\frac{Nkhx}{2z}\right)}{N^2 \sin^2\left(\frac{khx}{2z}\right)} \operatorname{sinc}^2\left(\frac{\pi\Delta x}{\lambda z}x\right)$$
(2.23)

Dove I_{peak} rappresenta l'intensità del fascio sullo schermo in x=0 Un'idea dell'andamento dell'intensità si può avere in Figura 17.



Figura 17 Figura di diffrazione ottenuta quando N=100. La linea rossa rappresenta la figura di singola apertura.

I massimi si ottengono quando il seno al denominatore tende a 0 cioè ogni π e ricordando l'espressione di k in funzione di λ ricaviamo guardando la Figura 15

$$\frac{x}{z} = \tan(\theta) = \frac{\lambda}{h}n$$
(2.24)

L'approssimazione di Fraunhofer ci permette di identificare la tangente con il seno dell'angolo e ricavare la formula

$$\sin(\theta) h = \lambda n \tag{2.25}$$

Questa relazione individua la dipendenza della posizione degli ordini di diffrazione (*n*) dal passo del reticolo (*h*) e dalla lunghezza d'onda (λ). Inoltre, la quantità di luce diffratta negli ordini di diffrazione dipende dall'ampiezza degli SRGs, il che consente di monitorarne la dinamica di crescita registrando nel tempo, attraverso l'utilizzo di un fotodiodo, la quantità di luce in uno degli ordini di diffrazione. La curva tipica di efficienza di diffrazione, ovvero quanta intensità luminosa viene registrata al primo ordine di diffrazione rispetto a quella dell'ordine 0, nel caso di interferenza con fasci polarizzati p-p, è riportata in <u>Figura 18</u>.



Figura 18 - Efficienza di diffrazione registrata nel primo ordine nel caso di polarizzazione p-p.

2.3 Applicazioni degli SRG

Gli SRGs trovano applicazione in un gran numero di settori anche grazie alla possibilità di poter replicare la strutturazione superficiale su diversi materiali, consentendone l'impiego anche in quei campi dove la natura fotosensibile e la bassa temperatura ti transizione vetrosa dell'azopolimero, ne impedirebbero l'utilizzo.

L'anisotropia ottenuta spazialmente con l'iscrizione degli SRGS, si riflette in un'anisotropia delle proprietà come bagnabilità e adesione, entrambe molto dipendenti dalla configurazione spaziale delle superfici.

La fotonica è un altro campo di applicazione degli SRGs particolarmente interessante, questo grazie alla possibilità di variare le proprietà del reticolo di diffrazione con semplicità e di essere utilizzati, ad esempio, come riflettori di Bragg in accumulatori di luce e in filtri spettrali.

2.3.1 Modifica della bagnabilità superficiale

Nel primo capitolo si è già accennato al caso in cui le proprietà di bagnabilità di un materiale possono essere modificate modificandone la morfologia superficiale. Anziché variare una superficie già pre-strutturata, variazioni della bagnabilità della superficie possono essere raggiunte anche grazie all'inscrizione di un SRGs con la tecnica menzionata nel paragrafo 2.1. La bagnabilità di una superficie è strettamente correlata alla sua configurazione spaziale, che nel nostro caso è composta da piccoli rilievi superficiali con alta direzionalità. La bagnabilità della superficie risulta quindi anisotropa, con una direzione preferenziale di scorrimento parallela alla direzione del reticolo inscritto sul polimero. La situazione appena descritta è rappresentata in <u>Figura 19(A)</u>.



Figura 19 - (A) Deformazione di una goccia di liquido lungo la direzione parallela al reticolo; (B) Angolo di contatto del liquido in direzione ortogonale alle grooves; (C) Angolo di contatto lungo la direzione parallela alle grooves. Immagine estratta da [13]

Si può inoltre osservare come la variazione della bagnabilità sia associata ad una variazione dell'angolo di contatto del liquido con il piano, <u>Figura 19 (B, C)</u>. Utilizzando gli SRGs è possibile variare con semplicità le proprietà di bagnabilità,

modificando caratteristiche della struttura superficiale come il passo del reticolo o l'altezza del rilievo.

2.3.2 Molecole biologiche

Gli SRGs trovano un'ulteriore applicazione nello studio del comportamento di cellule viventi poste a contatto con diversi profili spaziali, anche chiamati substrati. Le cellule mostrano una particolare variazione della loro struttura in base alla topografia del substrato su cui vengono riposte. La peculiarità degli azopolimeri e nello specifico degli SRGs, è di regolare le proprietà topografiche delle superfici utilizzando la sola radiazione luminosa, questo li rende un ottimo strumento per valutare la risposta della cellula ad uno stimolo spaziale variabile nel tempo.



Figura 20 - (A) Immagini di cellule coltivate su un substrato piano (B) coltivate su un SRG (C) Su un substrato su cui l'SRG è stato cancellato con luce polarizzata circolarmente. Le immagini sottostanti ogni figura rappresentano le superfici menzionate. Immagine estratta da [10].

Le cellule reagiscono al substrato con variazioni in termini di allungamento ed orientamento, come è possibile osservare in Figura 20.

2.3.3 DFB Lasers

Le proprietà diffrattive delle superfici periodiche degli SRGs, ne consentono l'utilizzo per la realizzazione di meccanismi di feedback nei DFB (distribuited feedback) lasers. In tali dispositivi il feedback ottico è fornito dallo scattering di Bragg che origina dalle perturbazioni periodiche della parte reale e/o la parte immaginaria dell'indice di rifrazione (guadagno e assorbimento) mentre la lunghezza d'onda emessa dipende dal periodo di queste modulazioni. I DFB laser organici basati sugli SRGs inscritti su azopolimeri, possono essere facilmente

realizzati ricoprendo la superficie con uno strato di un mezzo attivo [14-16], permettendo così una modulazione spaziale dell'indice effettivo di rifrazione. Un'altra possibilità è quella di inscrivere direttamente l'SRG sulla superficie di un azomateriale preventivamente dopato per avere proprietà di fluorescenza e ottenere, così, una modulazione dell'indice di guadagno del materiale. In questo caso il principio si basa sul trasformare le emissioni spontanee amplificate in emissioni laser. Nonostante le limitazioni in termini di efficienza di questo tipo di laser, la possibilità di cambiare direttamente la lunghezza d'onda emessa semplicemente rimodulando la superficie dell'azomateriale è comunque di rilevante importanza.

3. Inscrizione, monitoraggio e caratterizzazione di SRGs

In quest'ultimo capitolo vengono descritti i metodi sperimentali utilizzati per la scrittura, il monitoraggio e la caratterizzazione degli SRGs. Successivamente vengono illustrati i risultati ottenuti in laboratorio, in particolare vengono presentati i rilievi superficiali inscritti su film di azopolimero insieme ad uno studio riguardante i tempi e le efficienze di scrittura delle modulazioni. Infine, viene descritto il trasferimento delle strutture su stampi di PDMS.

3.1 Set-up sperimentale

Il setup sperimentale utilizzato per l'inscrizione degli SRGs è schematizzato in Figura 21. Per la scrittura dei rilievi è stato utilizzato un laser a semiconduttore con $\lambda = 491 \ nm$. I fasci incidenti sul polimero sono polarizzati p grazie alle lamine di ritardo, in modo da utilizzare la configurazione in polarizzazione lineare più efficiente, come mostrato nel capitolo 2. Il fascio proveniente dalla sorgente incide su un elemento beam splitter 50:50, dal quale viene separato in due raggi di uguale intensità. Il percorso seguito dal raggio, indicato come "0" in Figura 21, è tenuto fisso e incide perpendicolarmente al campione. Il percorso del secondo raggio viene variato tramite l'ausilio di specchi in modo da formare angoli diversi rispetto al fascio "0" e, quindi, differenti passi del grating inscritto. Le direzioni dei fasci ottenute sono indicate in Figura 21 con i numeri "1", "2" e "3". Sono stati scritti 3 SRGs utilizzando 3 coppie di fasci incidenti ("0 - 1"; "0 - 2" e "0 - 3") con diverso angolo di incidenza, in particolare: - Grating_1: con $\vartheta_1 = 14.1^\circ$; - Grating_2: con $\vartheta_2 = 16.7^\circ \text{ e}$ - Grating_3: con $\vartheta_3 = 18.3^\circ$ (con un'incertezza di $\pm 0.2^\circ$). Il pattern di interferenza generato dalle coppie di fasci coerenti, complanari e incidenti sul piano dell'azopolimero, è stato descritto nel capitolo 2. Per il monitoraggio dell'ampiezza della modulazione inscritta, è stato utilizzato un laser He - Ne con $\lambda = 633 nm$, il cui percorso è stato mantenuto collineare al fascio "0" e quindi normale alla superficie del campione. Man mano che si forma il rilievo superficiale, la luce del laser di monitoraggio viene diffratta nei vari ordini di diffrazione e raccolta da fotodiodi posti nelle direzioni dell'ordine 0 di diffrazione e negli ordini +1 previsti per i tre Gratings. In questo modo, come descritto nel paragrafo 2.2, è possibile monitorare l'efficienza di diffrazione in real-time durante il tempo di scrittura dell'SRG. I dati di intensità luminosa vengono raccolti ed elaborati tramite l'utilizzo di un software sviluppato in ambiente LabVIEW[™].



Figura 21 - Set-up sperimentale utilizzato per l'inscrizione di SRGs. Il laser rosso incide sul campione e viene diffratto dal reticolo inscritto sull'azopolimero. I fasci laser azzurri incidono a coppie sulla superficie dell'azopolimero e vengono assorbiti da questo innescando il fenomeno di migrazione di massa. Il laser viola incide dal lato della faccia posteriore dell'azopolimero.

Un fascio laser con lunghezza d'onda $\lambda = 405 nm$ (denominato *"Assisting Beam"*), incidente sulla faccia opposta del campione, è rappresentato in figura dalla freccia di colore viola. Il suo utilizzo è stato previsto per accelerare la velocità di inscrizione degli SRGs, come verrà spiegato nel paragrafo 3.3.

3.2 AFM (Microscopio a forza atomica)

Le strutture superficiali ottenute sono state analizzate utilizzando un Microscopio a Forza Atomica (AFM). Il vantaggio di utilizzare questa tecnica sta nella possibilità di avere topografie tridimensionali delle strutture poiché, oltre ad informazioni sulla superficie, fornisce informazioni anche sulla profondità del campione in esame. Una schematizzazione del funzionamento di una AFM è mostrata in <u>Figura</u> <u>22</u>. Esso è essenzialmente composto da una micro-leva, detta *cantilever*, su cui è montata una punta con raggio di curvatura inferiore ai 10 nm. Durante la scansione del campione, la punta entra in interazione con il campione tramite forze Van der Waals e, in base alle variazioni dell'oscillazione della leva e della sua deflessione, è possibile conoscere la topografia del campione.

Il metodo di acquisizione della topografia utilizza la deflessione del cantilever che viene registrata da un fascio laser che incide sulla leva e viene riflesso, questo è poi raccolto da un fotodiodo a quattro quadranti.





Figura 23 - Struttura a quattro quadranti del fotodiodo atto alla rivelazione del fascio riflesso

Figura 22 - Schema di funzionamento di un AFM. Il laser riflesso dal cantilever è registrato da un fotodiodo a quattro quadranti che, collegato ad un sistema di feedback, segnala le variazioni del raggio riflesso

Il monitoraggio delle variazioni del raggio riflesso è possibile grazie alla struttura del fotodiodo Figura 23. Quest'ultimo è diviso in 4 parti: la variazione di intensità luminosa registrata dal fotodiodo in ogni sua parte è messa in relazione al movimento della leva, identificando flessione ed estensione con una variazione verticale mentre la torsione con una variazione laterale. In base al gradiente di intensità luminosa registrato dal fotodiodo, un sistema di feedback regola l'altezza del campione. Il microscopio AFM può funzionare principalmente in tre modalità: 1. in contatto; 2. in non contatto; 3. in contatto intermittente (o "tapping mode"). Nel presente lavoro di tesi è stata usata la modalità di "non-contatto", in cui la punta è mantenuta in oscillazione forzata a una distanza di circa 5-15 *nm* dalla superficie, senza mai entrare in reale contatto con essa.

3.3 Analisi della crescita di SRG in funzione del tempo

Con il set-up sperimentale descritto, sono stati inscritti i tre Grating a diversi intervalli di tempo. Nello specifico gli intervalli scelti sono stati t = 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minuti per le tre diverse configurazioni. Una volta ottenuti gli SRGs, dall'analisi delle immagini AFM delle strutture, è stato possibile stimare





Figura 24 - Immagini AFM delle strutture superficiali ottenute per il Grating 2. (A) 5 min.; (B) 10 min.; (C) 15 min.; (D) 20 min; (E) 25 min; (F) 30 min.

I passi misurati sono $\Lambda_1 = 2 \mu m$, $\Lambda_2 = 1.68 \mu m$ e $\Lambda_3 = 1.56 \mu m$ per i Grating 1, 2 e 3 rispettivamente.

In <u>Figura 24</u> sono mostrate le immagini ottenute tramite l'utilizzo dell'AFM, corrispondenti ai 6 intervalli di tempo scelti per il Grating_2. In <u>Figura 25</u> è riportato un esempio di profilo tracciato dall'immagine AFM (<u>Figura 24 (C)</u>) per il calcolo del passo e dell'altezza del rilievo.



Figura 25 – Profilo tracciato dall'immagine AFM del rilievo ottenuto dopo 15 min. di illuminazione in configurazione 2.

Il modello analizzato nel capitolo 1 prevede una crescita dell'ampiezza dei rilievi superficiali proporzionale al tempo di esposizione. Per confermare quest'andamento, in <u>Figura 26</u> vengono riportati i grafici dell'altezza raggiunta dai rilievi in base al tempo d'esposizione in tutte e tre le configurazioni.





Figura 26 - Grafici rappresentanti le curve di crescita degli SRGs in diverse configurazioni: (A) Grating_1 (B) Grating_2 (C) Grating_3

Un' ulteriore analisi sul tempo di crescita dell'ampiezza della modulazione superficiale, è stata condotta per indagare l'effetto dell'Assisting Beam.

Si è già accennato, nel capitolo 1, al fenomeno di "orientational hole-burning" che rompe la distribuzione delle molecole di azobenzene nel polimero rendendole invisibile alla radiazione incidente. Grazie all'ausilio dell'Assisting Beam, la cui lunghezza d'onda è scelta all'interno della banda di assorbimento dell'azopolimero, si cerca di rendere la distribuzione isotropa anche durante il processo di inscrizione con i fasci interferenti. In <u>Figura 27</u> è rappresentata l'efficienza di diffrazione del primo ordine con e senza Assisting Beam. Nel caso dell'assisting beam nello stesso tempo si raggiunge il doppio del valore di efficienza di diffrazione registrato per il caso di inscrizione senza assisting beam.



Figura 27 – Confronto delle efficienze di diffrazione registrate durante l'inscrizione di SRGs con e senza l'utilizzo dell'assisting beam

3.4 Fabbricazione di stampi in PDMS per lo studio del passo del reticolo

Come già spiegato precedentemente, la possibilità di trasferire le superfici strutturate su materiali con differenti proprietà fisiche e chimiche è particolarmente interessante ogni qual volta la fotosensibilità e l'instabilità termica dell'azopolimero, lo rendano inadatto alla specifica applicazione. Nel nostro caso l'utilizzo del PDMS per la replica della struttura ha consentito di utilizzare laser di lunghezza d'onda nel visibile, per verificare le proprietà del reticolo inscritto. Il PDMS è stato ottenuto miscelando l'elastomero con l'agente curante (necessario per l'indurimento) in un rapporto 10:1 in peso. Nel nostro caso sono stati utilizzati 8,5 g di PDMS e 0,85 g di agente curante. Successivamente la miscela è stata mescolata in modo da garantire una distribuzione omogenea dell'agente curante in tutta la miscela. Per evitare la presenza di gas intrappolato nella miscela, questa è stata inserita all'interno di una cella di vuoto per diversi minuti. L'ultimo passaggio consiste nel colare la miscela sull'azopolimero posizionato su una piastra riscaldata e mantenuta alla temperatura di 35 °C fino alla completa solidificazione del PDMS. Il reticolo replicato è stato poi esposto a fasci laser di lunghezze d'onda $\lambda_1 = 488nm$, $\lambda_2 = 532 nm e \lambda_3 = 633 nm$, incidenti perpendicolarmente al reticolo.



Figura 28 - Pattern d'intensità luminosa su uno schermo parallelo alla replica ottenuto per diffrazione di 3 fasci di luce con lunghezze d'onda differenti.

I fasci diffratti dal reticolo, per tutte le lunghezze d'onda, sono stati raccolti su uno schermo nero posto parallelamente al campione ad una certa distanza. Tramite la misura della posizione degli ordini di diffrazione sullo schermo e la distanza di quest'ultimo dal PDMS, sono stati calcolati gli angoli dei primi 2 ordini di diffrazione a distanze diverse dello schermo dal campione.

Utilizzando la Legge di Bragg per un reticolo di diffrazione, è stato stimato il passo del reticolo ottenuto ponendo lo schermo a 54,1 e 36,7 *cm* di distanza. I risultati raccolti sono riportati in <u>Tabella I</u>.

λ (nm)	Ord. 1 (μm)	Ord1 (µm)	Ord. 2 (µm)	Ord2 (µm)
488	1,67 ± 0,02	1,67 ± 0,02		
	1,67 ± 0,03	1,67 ± 0,03	1,663 ± 0,014	1,688 ± 0,015
532	1,69 ± 0,02	1,67 ± 0,02		
	1,66 ± 0,03	1,69 ± 0,03	1,665 ± 0,012	1,685 ± 0,012
633	1,68 ± 0,02	1,67 ± 0,02		
	1,66 ± 0,05	1,68 ± 0,05	1,664 ± 0,007	1,686 ± 0,008

Tabella I – Stime del passo del reticolo replicato su PDMS tramite soft-litography, misurando le distanze degli ordini di diffrazione raffigurati in Figura 28

La stima ottenuta è $1,68 \pm 0,01 \,\mu m$ considerando solo i primi ordini di diffrazione, mentre diventa $1,675 \pm 0,003 \,\mu m$ considerando anche i secondi ordini. Le stime sono state confrontate con il passo ricavato tramite l'analisi del profilo tracciato dalle immagini AFM del campione, che riportava $1,681 \,\mu m$. Nel caso dei primi ordini la stima è compatibile con il valore misurato, mentre la seconda stima inizia ad allontanarsi dalla misura considerevolmente pur restando nell'intervallo di 2σ , ciò conferma l'efficienza della tecnica di soft-imprinting utilizzata in laboratorio.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata analizzata la dinamica di crescita della modulazione superficiale foto-indotta su film azopolimerici con diversi profili di illuminazione. In particolare, è stato utilizzato lo schema di interferenza di due fasci di luce coerenti e complanari il cui pattern di interferenza sinusoidale viene replicato sulla superficie del campione analizzato (SRGs). Utilizzando diversi schemi di illuminazione è stato possibile osservare la differenza nel passo del reticolo inscritto al variare dell'angolo formato tra i fasci interferenti e mantenendo fissata la lunghezza d'onda della luce incidente ($\lambda = 491nm$).

Nello specifico, è stata indagata la correlazione tra l'altezza media dei rilievi superficiali prodotti e il tempo d'illuminazione utilizzando tecniche microscopiche di acquisizione di immagini in tre dimensioni (AFM) e il monitoraggio della crescita della modulazione in real-time tramite la misura dell'efficienza di diffrazione della luce incidente sul reticolo inscritto. Si è potuto constatare che la crescita dell'ampiezza della modulazione ha un andamento proporzionale al tempo di esposizione per tutti gli schemi di illuminazione considerati.

Un ulteriore studio è stato condotto per superare la limitazione indotta dal fenomeno di "orientational hole-burning" che rende le molecole di azobenzene invisibili alla radiazione incidente, provocando effetti di saturazione del fenomeno di migrazione di massa. Utilizzando un fascio di luce circolarmente polarizzato in aggiunta ai fasci interferenti (Assisting Beam), si è osservato che nello stesso tempo si raggiunge il doppio del valore di efficienza di diffrazione registrato per il caso di inscrizione senza assisting beam.

Infine, è stata mostrata la possibilità di replicare i reticoli inscritti su materiali diversi (nel nostro caso PDMS) utilizzando tecniche di soft-litography. Questa possibilità rende i reticoli utilizzabili per applicazioni che prevedono l'impiego di luce con lunghezze d'onda nella banda visibile senza le limitazioni dovute all'assorbimento del film di azopolimero.

Si è posta inoltre un'attenzione particolare alle proprietà diffrattive dei film azopolimerici stessi una volta inscritti, date dall'andamento periodico dei rilievi superficiali, e di repliche prodotte tramite semplici tecniche litografiche. Nel primo caso le proprietà diffrattive dei reticoli inscritti sono state rilevanti nel monitoraggio della scrittura di SRGs, mentre nel secondo caso hanno dato modo di mostrare alcune tra le possibili applicazioni di superfici così strutturate.

Tra le possibilità applicative degli SRGs in campi come la bioingegneria, la bagnabilità delle superfici e la fotonica. È stato osservato come la superficie di azopolimero irradiata, posta a contatto con cellule e liquidi, mostra interessanti

proprietà. Nel primo caso, si osserva la risposta della distribuzione spaziale delle cellule al variare della superficie su scala nanometrica. Nel secondo caso si verifica una variazione dell'angolo di contatto e uno scorrimento anisotropo di un liquido posto a contatto con una superficie strutturata di azopolimero rispetto al caso di superficie piana. Nel caso della fotonica si è visto come l'utilizzo di azopolimeri possa essere di particolare interesse per il funzionamento di alcuni particolari laser.

L'utilizzo di nuovi materiali, insieme a nuove configurazioni di illuminazione complesse, potrebbe portare ad una più ampia comprensione del fenomeno della migrazione di massa tramite anche l'elaborazione di un modello che descriva completamente il comportamento degli azomateriali in risposta alla radiazione elettromagnetica incidente.

Bibliografia

- [1] Natansohn e P. Rochon, «Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers», Chem. Rev., vol. 102, n. 11, pagg. 4139–4176, nov. 2002;
- [2] Bian, Shaoping, et al. "Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films." Journal of Applied Physics 86.8 (1999): 4498-4508;
- [3] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 136e138;
- [4] K.G. Yager, C.J. Barrett, Temperature modeling of laser-irradiated azopolymer thin films, J. Chem. Phys. 120 (2003) 1089e1096;
- [5] C.J. Barrett, P.L. Rochon, A.L. Natansohn, Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers, J. Chem. Phys. 109 (1998);
- [6] T.G. Pedersen, P.M. Johansen, Mean-field theory of photoinduced molecular reorientation in azobenzene liquid crystalline side-chain polymers, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 2470e2473;
- [7] A. Ambrosio, P. Maddalena, L. Marrucci, Molecular model for light-driven spiral mass transport in azopolymer films, Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 146102;
- [8] S. L. Oscurato, F. Borbone, P. Maddalena, e A. Ambrosio, «Light-Driven Wettability Tailoring of Azopolymer Surfaces with Reconfigured Three-Dimensional Posts», ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 9, n. 35, pagg. 30133– 30142, set. 2017;
- [9] Stefano L.Oscurato, Marcella Salvatore, Pasqualino Maddalena and Antonio Ambrosio, «From Nanoscopic to macroscopic photo-driven motion in azobenzene-containing materials», Nanophotonics, Volume 7, Issue 8, Pages 1387–1422, eISSN 2192-8614;
- [10] C. Rianna et al., «Reversible Holographic Patterns on Azopolymers for Guiding Cell Adhesion and Orientation», ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, n. 31, pagg. 16984–16991, ago. 2015;
- [11] K. G. Yager e C. J. Barrett, «Novel photo-switching using azobenzene functional materials», J. Photochem. Photobiol. Chem., vol. 182, n. 3, pagg. 250–261, set. 2006;
- [12] S. Bian, W. Liu, J. Williams, L. Samuelson, J. Kumar, e S. Tripathy, «Photoinduced Surface Relief Grating on Amorphous Poly(4phenylazophenol) Films», Chem. Mater., vol. 12, n. 6, pagg. 1585–1590, giu.2000;

- [13] Y. Zhao, Q. Lu, M. Li, e X. Li, «Anisotropic Wetting Characteristics on Submicrometer-Scale Periodic Grooved Surface», Langmuir, vol. 23, n. 11, pagg. 6212–6217, mag. 2007;
- [14] Rocha L, Dumarcher V, Denis C, et al. <<Laser emission in periodically modulated polymer films. >>, J Appl Phys 2001; 89:3067–9.
- [15] Ubukata T, Isoshima T, Hara M., <<Wavelength-programmable organic distributed-feedback laser based on a photoassisted polymer-migration system. >>, Adv Mater 2005; 17:1630–3.
- [16] Goldenberg LM, Lisinetskii V, Gritsai Y, Stumpe J, Schrader S., <<Second order DFB lasing using reusable grating inscribed in azobenzene-containing material.>> Opt Mater Express 2012; 2:11–9.