

Relazione dell'attività scientifica di Riccardo Castagna

nell'ambito della missione STM svolta da dal 1 Giugno 2014 al 21 Giugno 2014 presso il Laboratorio di Fotonica Quantistica e Molecolare (LPQM), Istituto d'Alembert, Ecole Normale Supérieure de Cachan, Cachan, Francia

Titolo missione: **Foto-polimerizzazione indotta da Generazione di Seconda Armonica a nano-scala**

Scopo della missione: **Sviluppo e detection di seconda armonica a nanoscala e rilevazione di possibile polimerizzazione indotta da SHG.**

L'attività è stata principalmente incentrata sulla Generazione di Seconda Armonica (SHG) a micro- e nano-scala e sugli eventuali possibili processi di polimerizzazione innescati dalla SHG. La breve durata della missione non ha permesso di ottenere tutti i goals proposti, ed in particolare di discernere tra il contributo in termini di calore apportato da un laser a femto-secondi su una struttura monomerica e l'effettivo contributo della SHG. Comunque sono stati centrati importanti obiettivi e nuove strade per possibili sviluppi di collaborazione con l'Ecole Normale Supérieure de Cachan sono state aperte, ivi incluse possibili collaborazioni anche in ambiti distanti dalle tematiche esposte nella presente STM (in particolare nell'ambito dell'optofluidica). Una prima prominente parte del lavoro ha riguardato la fabbricazione di thin layers (spessori: 100 nm - 50 nm) di materiale nonlineare. Un primo step è consistito nella fabbricazione di thin layers di materiale nonlineare polimerico, mentre un secondo step ha riguardato la fabbricazione di thin layers di materiale nonlineare non-polimerico/inorganico. In sintesi, ci siamo avvalsi di Poly-disperse Red 1 per quanto riguarda il materiale polimerico usato, e di materiale nonlineare tipo calcogenoide (in particolare: Cd/Te) per la parte concernente il materiale inorganico. Per quanto riguarda il materiale polimerico: layers di 80 nm di Polydisperse Red1 (qui chiamato PMMA-DR1) sono stati depositi per spin-coating su slides di vetro dello spessore di 150 μm , anch'esse precedentemente trattate con uno strato conduttivo di Indium Tin Oxide (ITO, spessore ~ 100 nm). In questo caso la prima difficoltà incontrata ha riguardato l'ottenimento di nano-strati omogenei di PMMA-DR1, ed in particolare l'ottenimento dei corretti parametri relativi allo spin-coating ed ai solventi usati. Non si riescono ad ottenere substrati omogenei di PMMA-DR1 di spessori inferiori a 70-80 nm (depositati su vetrini di 150 μm). Per spessori compresi tra i 10 nm e i 50 nm sono state rilevate via AFM (phase and topography) formazioni eterogenee a "stella di mare" (vedi figura 1 sottostante) che derivano da processi di cristallizzazione e la cui forma dovrebbe dipendere dalla velocità di evaporazione del solvente.

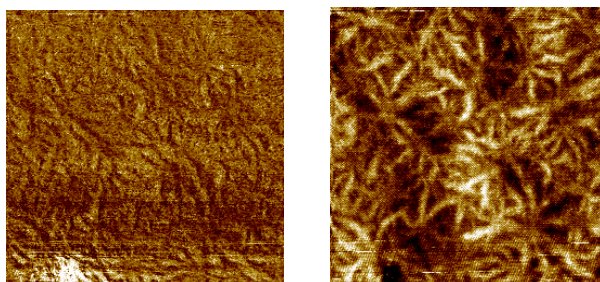


Figura 1: formazioni "a stella" osservate all'AFM in fase e in topografia (la larghezza di una finestra è di 50 μm)

Questo tipo di strutture saranno comunque prese in esame per possibili sviluppi ed usi futuri, sia perché interessanti *per se*, sia perché interessanti anche per lo sviluppo di questo stesso progetto iniziato dalla presente missione STM. Il PMMA-DR1 è stato anche depositato via spin coating su substrati costituiti da elettrodi di oro/ossido di titanio interdigitati, depositi su vetrini di 150 μm di spessore e distanti tra loro 15-17 μm (Figura 2). Il segnale di SHG (intensità di SHG) in funzione del Voltage, dato da questo tipo di configurazione - la SHG è ottenuta dall'orientamento e dall'allineamento a micro-scala di dipoli di disperse red 1 - è riportato in Figura 2.2.

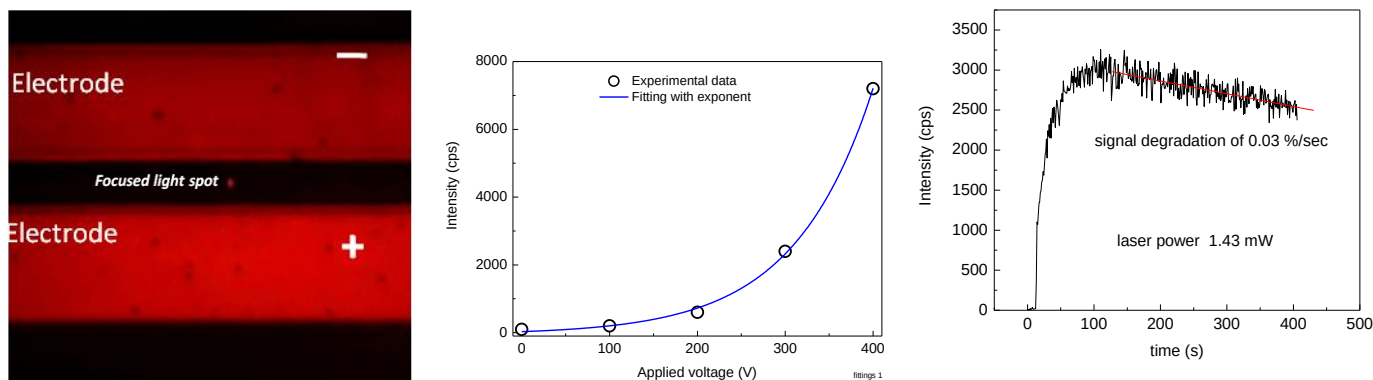


Figura 2.1 Elettrodi di oro su cui è stato depositato il PMMA-DR1. L'irraggiamento è visibile quando si illumina la parte centrale tra i due elettrodi. Distanza tra i due elettrodi: 15 μm . Figura 2.2: è riportata l'intensità di SHG in funzione del voltage. In Figura 2.3 la permanenza del segnale quando il laser power usato è di circa 1.43 mW e il voltage applicato è di circa 400 V. Laser source: coherent mira: $\lambda = 790 - 860 \text{ nm}$, 100 fs, 80 MHz, 2nJ/pulse.

Un altro tipo di possibile configurazione ha riguardato l'uso combinato di elettrodi lineari (barrette d'oro/ossido di titanio, depositate su vetro) e del biased-tip di un Microscopio a Forza Atomica (AFM). In particolare, l'elettrodo negativo (AFM-tip) che si avvicina ad un elettrodo positivo (barra d'oro) in modo che la distribuzione di campo elettrico coprisse la più vasta area possibile in modo facilmente localizzabile (vedi schema Figura 3). In questo caso erano attese produzioni di SHG dalla nanoscala (in prossimità dell'approccio del tip) a micro-scala (in prossimità della barra/elettrodo d'oro) e ben localizzabili nello spazio (offrendo una distribuzione di campo "triangolare", facilmente rintracciabile quando si passa alla polimerizzazione da SHG). Su questi layers si è prodotto un segnale di SHG a micro-scala del tipo elencato in figura 3.3.

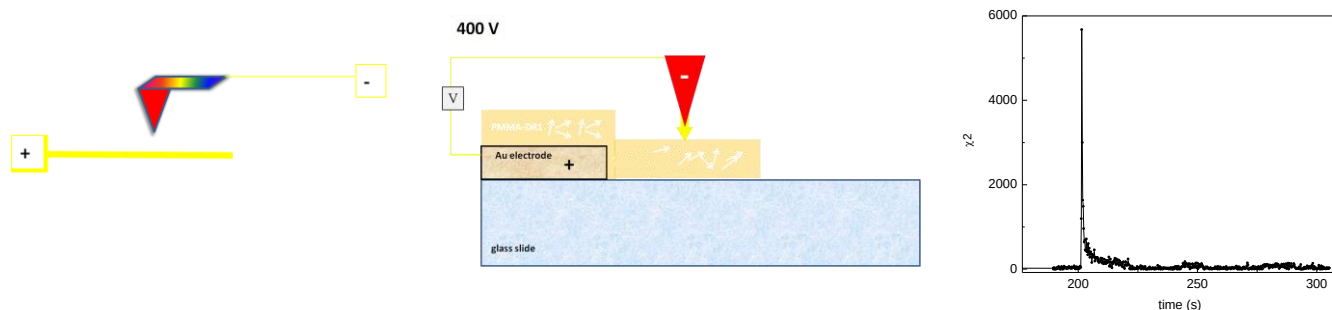


Figura 3.1: la punta del biased-tip si avvicina in prossimità di una barra d'oro. Quando rimossa dà un segnale di seconda armonica (registrato in back scattering) del tipo illustrato in figura 3.3, ma esteso su più vasta area (a triangolo).

Per la nano-scala usando l'ITO come elettrodo positivo e la punta di un biased-tip di Atomic Force Microscope come un elettrodo negativo. In queste condizioni sono stati ottenuti segnali di SHG da diversi tipi di configurazioni e riconducibili a dimensioni nell'ambito della nanoscala (anche nelle stesse configurazioni indicate nell'articolo Ref. 1). Allineamento ed orientamento di dipoli sono risultati essere a nanoscala: per dimostrarlo è stato *crashato* un tip dell'AFM sul punto di approccio (il tip è stato usato come un nano-hammer per rompere il layer a nanoscala) e dimostrare, tramite l'assenza del segnale SHG, le effettive dimensioni dello spot.

Per quanto riguarda il materiale nonlineare calcogenoide: sono stati ottenuti thin layers di Cd/Te per thermal vacuum evaporation (temperature = 600°C; Chamber Pressure = $6 \cdot 10^{-6}$ Torr; Evaporation rate = 1 nm/sec) su vetrini di 150 μm di spessore, ottenendo thin layers di 100 nm. Infatti, prima di arrivare ad usare le nanoparticelle si è pensato di usare vetrini sottili di Cd/Te (la tecnica usata di Thermal Vacuum Evaporation). Prove di SHG su materiale calcogenoide non hanno dato risultati apprezzabili. Si può ipotizzare che il materiale possa essersi degradato dal giorno della preparazione al giorno dell'utilizzo. Si richiederà, quindi, per una prossima missione, che la preparazione e l'utilizzo del materiale nonlineare inorganico avvengano nel più breve tempo possibile.

A questo punto un'ulteriore difficoltà incontrata è consistita nella deposizione del materiale da polimerizzare. La miscela da polimerizzare risulta composta da di-pentaeritritolo-idrossi-penta-esa acrilato (DPPHA, un multiacrilato) + una coppia di fotoiniziatori (FI): l'Irgacure 819, 1 %, un ossido-bis-fosfina, che sotto irraggiamento (max absorbance $\lambda = 360$ nm, ma ha anche un buon assorbimento a $\lambda = 405$ nm) dà origine a radicali centrati all'ossigeno e al carbonio ed il camphorequinone, 1 %, un chinone, derivato della canfora, che sotto irraggiamento dà luogo a radicali centrati all'ossigeno). La miscela è stata preparata senza aggiunta di solvente e risulta relativamente viscosa e comunque inadatta ad essere facilmente depositata con spin-coater sulle strutture e sui materiali sopra indicati; in più, qualsiasi solvente organico avrebbe quasi certamente alterato la struttura del materiale nonlineare preventivamente deposta nel sistema (il PMMA-DR1). Si è depositata quindi una micro-goccia di materiale (DPPHA + FI) tra due vetrini (su uno dei quali è stato preventivamente spincotato il PMMA-DR1). La struttura del thin layer di PMMA-DR1 dovrebbe essere ulteriormente indagata per accertarne l'assetto dopo l'introduzione della miscela contenente il multiacrilato. Comunque, alla fine del procedimento sono stati ottenuti spessori di 1-2 μm di miscela polimerizzabile (DPPHA + FI) su un layer precedentemente preparato di 80 nm di PMMA-DR1.

La prova finale di polimerizzazione è stata condotta con laser impulsato ($\lambda = 820$ nm; laser power = 2 mW). Sono state osservate al microscopio variazioni visibili sia al centro che all'intorno dello strato polimerizzabile, ma ancora non si può discernere l'apporto dato dal calore indotto dal laser impulsato (si è scelta $\lambda = 820$ nm, in modo da porsi nelle assorbanze dei due fotoiniziatori usati) e la prova di polimerizzazione deve ancora essere verificata (sia sui materiali calcogenoidi che sui materiali polimerici) per mezzo delle tecniche note di IR e AFM fase e topografia; essa richiederà un'ulteriore missione.

Un altro approccio ha riguardato l'uso di micro-particelle di materiale nonlineare polimerico. Le micro-particelle sono state generate in un sistema micro-fluidico in cui sono stati immessi una miscela di DPPHA + FI + Disperse-Red 1, in perfluorato. Il sistema permette generazione di instabilità con conseguente generazione di gocce di dimensioni a scelta (dalle decine di micrometri ai nanometri). In particolare, l'esperimento ha riguardato l'uso di sistemi microfluidici per la generazione di particelle nonlineari che diano un ottimo segnale di SHG e che contemporaneamente permettano la polimerizzazione dell'acrilato multifunzionale in forma di micro-gocce sotto irraggiamento di un laser impulsato a femto-secondi. La difficoltà intrinseca a questo approccio consiste nella detection di

seconda armonica. Per questo tipo di approccio si è reso necessario l'uso di un micro-chip che oltre a generare le gocce di materiale abbia, integrato, un sistema di elettrodi in modo da allineare i dipoli contenuti nelle gocce di miscela nonlineare polimerizzabile.

Ad oggi si è registrata la generazione di gocce della miscela composita in multiacrilato; ma ulteriori studi si rendono necessari per questo tipo di approccio, che comunque ha portato alla comprensione di meccanismi di generazione luce-indotta (per effetto foto-cromico capillare) di gocce di materiale nonlineare immerse in un liquido.

In più, si è cercato di ottenere micro-gocce di materiale nonlineare in regime microfluidico senza l'intervento di perfluorato, ma alla sola presenza della miscela polimerizzabile. Questo tipo di esperienza si è concretizzata con esperimenti recentissimi svolti nelle ultime tre settimane, che sono risultati nella diretta trasformazione di luce (laser o solare, quest'ultima focalizzata per mezzo di una lente d'ingrandimento) in lavoro meccanico. In sintesi si è in grado di muovere oggetti sulla superficie di un liquido dopato con azo-benzene del tipo del Disperse Red 1, o di un liquido dopato con fotoiniziatori radicalici, del tipo dell'Irgacure 819, per effetto di cambiamenti della tensione superficiale indotta da luce a bassissima potenza ($\lambda = 410 \text{ nm}$, power < 2 mW). Quest'ultimo argomento, ricordato dal Prof. Zyss nella certificazione della missione, ha già portato a risultati che produrranno a breve uno specifico lavoro sull'argomento.