

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ
Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα
Μικροηλεκτρονικής-Οπτοηλεκτρονικής

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***Η ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΣΤΗ UV
ΦΩΤΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΡΜΜΑ***

ΣΕΛΙΜΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ

Υπεύθυνος Ερευνητής: Σάββας Γεωργίου

Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ

Θα ήθελα καταρχήν να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα ερευνητή της εργασίας μου, Δρ. Σάββα Γεωργίου, για την καθοδήγησή του, την υπομονή του, τις συζητήσεις μας και κυρίως για όσα με δίδαξε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Η συμβολή του στη διεκπεραίωση της εργασίας και η υποστήριξή του είναι ανεκτίμητες.

Επιπλέον, ευχαριστώ τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Φωτάκη για το ενδιαφέρον που επέδειξε και για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με τα laser καθώς επίσης και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Παναγιώτη Τζανετάκη που δέχτηκε να είναι μέλος της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησής μου.

Δεν μπορώ ακόμη να μην ευχαριστήσω όσους με βοήθησαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, τους Απόστολο Εγγλέζη και Ρούλα Κλίνη, αλλά και τους μεταπτυχιακούς ή διδακτορικούς φοιτητές και ερευνητές του Ι.Τ.Ε. για το πολύ καλό κλίμα συνεργασίας στο εργαστήριο.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ το Γιάννη Μπούνο και την Όλγα Κοκκινάκη για την εξαιρετική συνεργασία μας και για το ανεξάντλητο ενδιαφέρον τους.

Τέλος, ευχαριστώ τους φίλους μου, Νίκο Ψυλλάκη, Θεωρή Δρακάκη, Γιώργο Δημητρακάκη, Νίκο Καμπιτάκη, Μανόλη Βαβαδάκη και Μανόλη Πάτερο, που μου συμπαραστάθηκαν κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου και την οικογένεια μου, στην οποία και αφιερώνω την παρούσα εργασία, για την υλική και ηθική υποστήριξη που μου παρήχαν.

Αλέξανδρος Σελίμης
Νοέμβριος 2006

- *What do we know about the fox?*
- *Nothing. And not all of us know even so much.*

B.Zakhoder

(Russian childrens' poet)

Περίληψη

Το μοριακό βάρος (MW) είναι μια θεμελιώδης ιδιότητα των πολυμερών αλλά η επίδρασή του στις επαγόμενες από laser διαδικασίες φωτοαποδόμησης ελάχιστα έχει επισημανθεί. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται ο σχηματισμός προϊόντων που σχηματίζονται από τα μόρια εμπλουτισμού, όταν δείγματα PMMA διάφορων μοριακών βαρών (από 2,5kamu ως και 996kamu) και PS εμπλουτισμένα με αρύλια ιωδίου, ακτινοβολούνται με laser στα 248nm. Ο σχηματισμός των προϊόντων των αρυλίων ArH επιτυγχάνεται κατά τη θερμικά ενεργοποιημένη αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου. Στην περίπτωση του NapI, το Nap₂ σχηματίζεται μέσω της διάχυσης των Nap ελευθέρων ριζών. Επομένως, η κινητική σχηματισμού των NapH και Nap₂ σχετίζεται με την άμεση καταγραφή της εξέλιξης της θερμοκρασίας και των αλλαγών του ιξώδους, αντίστοιχα, του πολυμερούς κατά την ακτινοβόληση με laser. Παρατηρείται ότι ο σχηματισμός των ArH προϊόντων ενισχύεται καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς, με την εξάρτηση να φτάνει σε "κορεσμό" στα ~70-100kamu. Ο μεγαλύτερος σχηματισμός ArH προϊόντων στα συστήματα μεγάλου μοριακού βάρους οφείλεται στο μεγαλύτερο ρυθμό και αντιδραστικότητα των ριζών των αρυλίων. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι στα συστήματα μεγάλου μοριακού βάρους αναπτύσσονται υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι επιφανειακές θερμοκρασίες στις αντίστοιχες τιμές κατωφλίου φωτοαποδόμησης εκτιμάται να είναι ~800 K για MW>120kamu έναντι ~600K για το PMMA με μοριακό βάρος 2,5kamu. Αντίθετα, η απόδοση Nap₂ στην περίπτωση μεγάλου μοριακού βάρους είναι συγκρίσιμη με την αντίστοιχη για μικρό μοριακό βάρος, υποδεικνύοντας έτσι ένα συγκρίσιμο ιξώδες για τις δύο περιπτώσεις κατά την ακτινοβόληση με laser. Τα

αποτελέσματα ερμηνεύονται ικανοποιητικά από το bulk φωτοθερμικό μοντέλο σύμφωνα με το οποίο η εκτίναξη απαιτεί τη διάσπαση ενός κρίσιμου αριθμού δεσμών. Συγκεκριμένα, για μικρά μοριακά βάρη, η αποσύνθεση σε μονομερή είναι περισσότερο αποδοτική, οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται είναι χαμηλότερες, όπως και η τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης. Σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη από την άλλη, λόγω του μεγαλύτερου αριθμού των δεσμών που πρέπει να σπάσουν, η τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης μπορεί να επιτευχθεί σε μεγαλύτερες πυκνότητες ενέργειας και θερμοκρασίες.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδες

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΦΩΤΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	11
α. Εφαρμογές της φωτοαποδόμησης πολυμερών	12
β. Χαρακτηριστικά της φωτοαποδόμησης (Πυκνότητα ενέργειας κατοφλίου, Καμπύλες εγχάραξης και Φαινομενολογικά μοντέλα-Περιορισμοί)	17
γ. Διαδικασίες διέγερσης και Μηχανισμοί της φωτοαποδόμησης πολυμερών	29
i. Θερμικά φαινόμενα- Φωτοθερμικός μηχανισμός φωτοαποδόμησης	33
ii. Φωτομηχανικός μηχανισμός φωτοαποδόμησης	38
iii. Φωτοχημικές αντιδράσεις-Φωτοχημικός μηχανισμός	41
iv. Molecular Dynamics (MD) προσομοιώσεις	44
δ. Η επίδραση του μοριακού βάρους του πολυμερούς κατά τη φωτοαποδόμηση	52
ε. UV φωτοαποδόμηση πολυμερών εμπλουτισμένων με χρωμοφóρες	53
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ	
α. Τεχνική του φθορισμού επαγόμενου από laser (Laser Induced Fluorescence-LIF)	56
β. Τεχνική της εναπόθεσης με παλμούς laser (Pulsed Laser Deposition-PLD)	61
γ. Τεχνική της χρονικά αναλυόμενης σκέδασης της δέσμης ανάλυσης (Probe Beam Deflection)	64
δ. Παρασκευή των δειγμάτων	66
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
α. Ταυτοποίηση φωτοπροϊόντων	69
β. Εξέταση επίδρασης μοριακού βάρους κατά την ακτινοβόληση στα 248nm PMMA	77
4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	
α. Μοντελοποίηση του σχηματισμού ArH και εκτίμηση των θερμοκρασιών που αναπτύσσονται	91
β. Μοντελοποίηση του σχηματισμού Nar_2 : εκτίμηση των αλλαγών του ιξώδους	96
γ. Επίδραση του μοριακού βάρους του πολυμερούς στις επαγόμενες από το laser διαδικασίες	100
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	104
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	108

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. Εισαγωγή στη φωτοαποδόμηση πολυμερών

Οι ερευνητικές ομάδες των Y.Kawamura¹ και R.Srinivasan², σχεδόν ταυτόχρονα, το 1982 έκαναν τις πρώτες αναφορές για το φαινόμενο της φωτοαποδόμησης πολυμερών. Συγκεκριμένα, για πρώτη φορά αναφέρθηκε ότι όταν παλμική υπεριώδης ακτινοβολία laser (ArF-193nm) προσπίπτει στην επιφάνεια ενός οργανικού πολυμερούς, απομακρύνεται από την επιφάνεια υλικό πάχους από 0,1μm μέχρι και μερικά μικρά. Το βασικό χαρακτηριστικό αυτού του φαινομένου, που εμφανίζετο να διαφοροποιεί την αλληλεπίδραση των παλμών laser υπεριώδους απ' αυτή των παλμών του ορατού ή του υπερύθρου, ήταν η ελαχιστοποίηση της θερμικής καταστροφής στο υπόστρωμα. Το αποτέλεσμα ήταν η εγχάραξη του στερεού με γεωμετρία που καθορίζεται από τη δέσμη του φωτός.

Ο Srinivasan ήταν αυτός που πρώτος πρότεινε τους καθιερωμένους σήμερα όρους laser ablation και ablation photodecomposition. Η χαρακτηριστική αφαίρεση υλικού κατά τη φωτοαποδόμηση λαμβάνει χώρα σε μια καλώς ορισμένη πυκνότητα ενέργειας του laser. Καθώς η πυκνότητα ενέργειας αυξάνεται ξεπερνώντας αυτή την τιμή κατωφλίου, ο ρυθμός φωτοαποδόμησης ή το πάχος του υλικού που αφαιρείται αυξάνεται επίσης. Αυτή η τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης (F_{thr}) εξαρτάται τόσο από το υλικό όσο και από το μήκος κύματος του laser και μπορεί να πάρει τιμές από μερικές δεκάδες mJ/cm^2 μέχρι και τιμές που ξεπερνούν το $1J/cm^2$.

Το φαινόμενο της φωτοαποδόμησης έχει βρει εκτεταμένες και σημαντικές εφαρμογές και έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης επιστημονικής έρευνας. Μέσα

σ' ένα χρόνο από τις πρώτες αναφορές και άλλες ερευνητικές ομάδες επιβεβαίωσαν τις παρατηρήσεις αυτές σε διάφορα άλλα πολυμερή και μήκη κύματος του υπεριώδους (για παράδειγμα, από τους Srinivasan, Yeh, Srinivasan και Braren, Lazare και Granier και Dyer). Η δυνατότητα επέκτασης της διαδικασίας και σε βιολογικούς ιστούς αναφέρθηκε το 1983. Το ευρύ φάσμα των επιστημονικών εφαρμογών της φωτοαποδόμησης πολυμερών έχει πρόσφατα περιγραφεί από τον Yabe.

Τα πολυμερή πολυμεθυλικός μεθυλεστέρας PMMA (poly-methyl methacrylate), πολυαιθυλενοτερεφθαλικός εστέρας PET (poly-ethylene terephthalate) και το πολυαμιδίο (polyimide) που είναι το προϊόν συμπύκνωσης των pyromellitic dianhydride και oxydianiline (εμπορικό όνομα Kapton), έχουν αποσπάσει τη μερίδα του λέοντος της προσοχής των ερευνητών. Η κατεργασία αυτών των πολυμερών έχει μεγάλη σημασία για την τεχνολογία ηλεκτρονικών, το PMMA και άλλα ακρυλικά ως resist υλικά, το πολυαμιδίο ως διηλεκτρικό και το PET ως βάση για tapes.

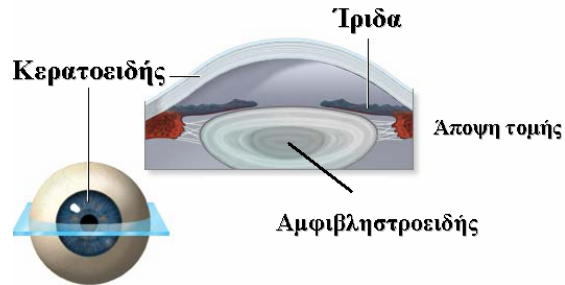
1.α. Εφαρμογές της φωτοαποδόμησης πολυμερών

Πολλές εφαρμογές έχουν αναδειχθεί από τις δυνατότητες των excimer laser για επεξεργασία των πολυμερών σε υπομικρή κλίμακα τόσο σε βάθος όσο και χωρικά. Η μικρή έκταση θερμικής καταστροφής σε συνδυασμό με τη δυνατότητα εφαρμογής/κατεργασίας σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα ή παρεχόμενων αερίων, παρέχει μοναδικά πλεονέκτηματα στην τεχνική μικροεπεξεργασίας. Η δέσμη των excimer laser, που παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά στην έξοδο, περιέχει (χωρικά) πολλούς ρυθμούς. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές κατεργασίες υλικών με τη βοήθεια της προβολής μάσκας. Σε πρώτη φάση

χρησιμοποιείται ένας ομογενοποιητής δέσμης και στη συνέχεια η δέσμη εστιάζεται με τη βοήθεια ενός αντικειμενικού φακού, μέσα από μια μάσκα που καθορίζει και το σχήμα της κατεργασίας. Η τεχνική της άμεσης κατεργασίας (direct writing or focusing) είναι απλή και οικονομική (απλά και φθηνά οπτικά, απλή κίνηση μόνο του δείγματος ή της δέσμης) αλλά απαιτεί τη χρήση laser υψηλών ρυθμών επανάληψης. Η τεχνική της προβολής μάσκας από την άλλη, πλεονεκτεί όσον αφορά το γεγονός ότι με το ίδιο σύστημα μπορούμε να δημιουργήσουμε πολλών τύπων δομές, σε περισσότερες διαστάσεις και πολύ γρηγορότερα. Επιπλέον, παρέχει τη δυνατότητα της χρήσης των μικρότερων μηκών κύματος των excimer laser, που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ακρίβεια και ποιότητα στην κατεργασία. Η κατασκευή της μάσκας όμως δεν είναι μια απλή διαδικασία και τα αντικειμενικά οπτικά είναι ακριβά. Κάποια συγκεκριμένα παραδείγματα εφαρμογών από τα πολλά που έχουν αναπτυχθεί, περιλαμβάνουν:

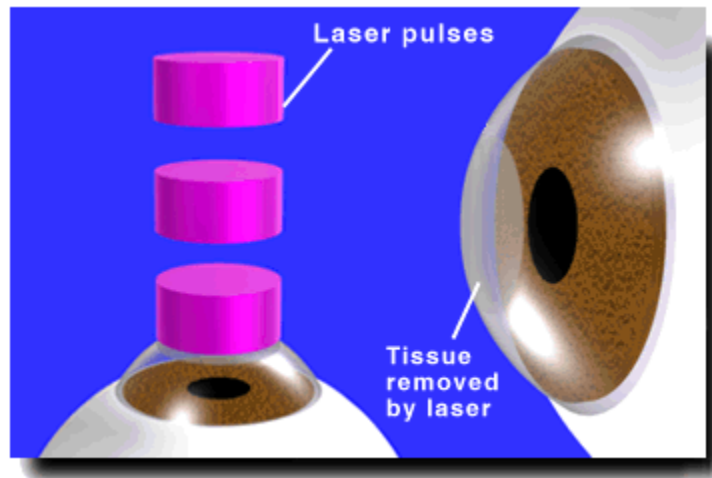
- τη διάτρηση στρωμάτων πολυαμιδίου (polyimide) και πολυεπίπεδων συστημάτων με πολυμερικές πλακέτες κυκλωμάτων (circuit boards) που πρωτοεφαρμόστηκε από τις IBM και Siemens τη δεκαετία του '80 και συνεχίζει να αποτελεί μια κύρια χρήση της μικροεπεξεργασίας με laser.
- τα προβλήματα όρασης που μπορούν να διορθωθούν με laser: η μυωπία, όπου ο κερατοειδής είναι πολύ κυρτός, με συνέπεια να μεγαλώνει η απόσταση ανάμεσα στον κερατοειδή και τον αμφιβληστροειδή. Η υπερμετρωπία, όπου ο κερατοειδής είναι πολύ επίπεδος, με αποτέλεσμα να μικραίνει η απόσταση ανάμεσα στον κερατοειδή και τον αμφιβληστροειδή. Ο αστιγματισμός, όπου ο κερατοειδής δεν

έχει στρογγυλό σχήμα αλλά επίμηκες, ώστε τόσο τα κοντινά όσο και τα μακρινά αντικείμενα να φαίνονται παραμορφωμένα.



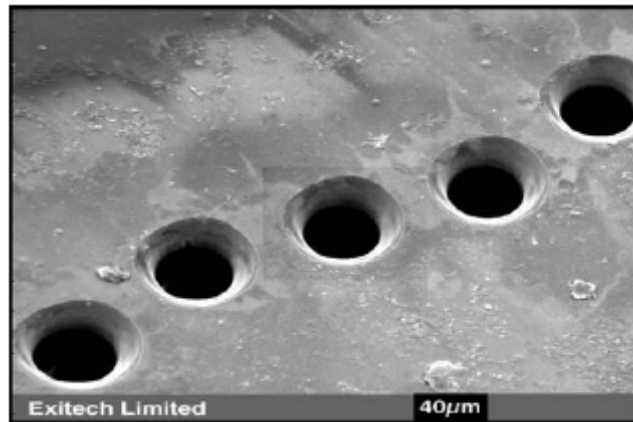
Εικόνα 1.1: Δομή του ανθρώπινου ματιού

Το laser σμιλεύει τον κερατοειδή με τελικό στόχο έναν καλύτερα διαμορφωμένο κερατοειδή που επιτρέπει στο φως να εστιάζεται με ακρίβεια επάνω στον αμφιβληστροειδή.



Εικόνα 1.2: Αναπαράσταση της αποκατάστασης οφθαλμολογικών προβλημάτων με τη χρήση παλμών laser

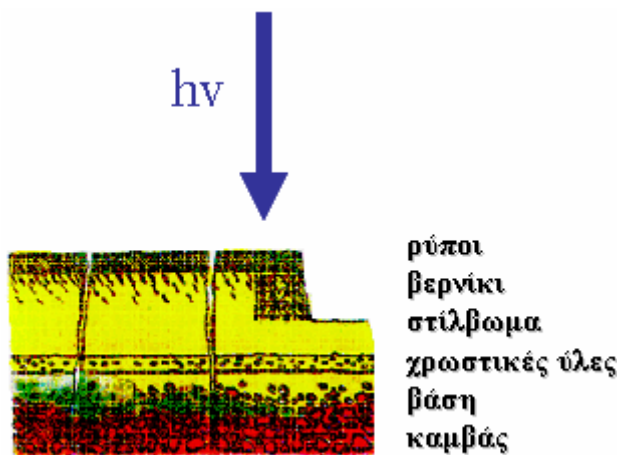
- τη διάτρηση ακροφυσίων εκροής μελανιού (ink-jet) σε πολυμερικά υποστρώματα με τη δυνατότητα μεγάλης γεωμετρικής ακρίβειας στην κατασκευή των δομών (Εικόνα 1.3).



Εικόνα 1.3: Παράδειγμα μιας διάταξης ακροφυσίων εκροής μελανιού κατασκευασμένης με φωτοαπόδομηση από excimer laser

- την εγγραφή υπομικρής περιόδου φραγμάτων περίθλασης σε πολυμερικές επιφάνειες. Αυτή η εφαρμογή έχει μεγάλη πρακτική σημασία για οπτοηλεκτρονικές διατάξεις και αποτελεί ένα μέτρο της δυνατότητας ανάλυσης που μπορεί να επιτευχθεί κατά τη μικροεπεξεργασία με φωτοαποδόμηση. Η ερευνητική ομάδα του Phillips, για παράδειγμα, κατασκεύασε δομές διαστάσεων κάτω από 100nm σε πολυαμίδιο (polyimide) με KrF laser χρησιμοποιώντας ένα Talbot συμβολόμετρο.
- την κατασκευή μικροκαναλιών σε πολυμερή για "lab-on-chip" εξαρτήματα.

- το σχηματισμό σύνθετων τρισδιάστατων δομών χρησιμοποιώντας τη μέθοδο μάσκας ή τεχνικές διαθλαστικών οπτικών για την κατασκευή μικρο-οπτικών εξαρτημάτων (π.χ. φακοί περίθλασης).
- την απογύμνωση του μονωτικού πολυμερούς από καλώδια και της ακρυλικής επικάλυψης από οπτικές ίνες.
- την αποκατάσταση έργων τέχνης για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων επιστρώσεων με μεγάλη ακρίβεια . Η ακτινοβολία με excimer laser επιτυγχάνει την απομάκρυνση των ανώτερων στρώσεων οξειδωμένου βερνικιού που συνήθως καλύπτει την επιφάνεια των έργων τέχνης ζωγραφικής. Επιπλέον, παρέχεται η δυνατότητα της on-line παρακολούθησης της διαδικασίας καθαρισμού, με τη χρήση οπτικών ή άλλων αναλυτικών τεχνικών, επιτρέποντας τον αυστηρό έλεγχο της διαδικασίας αποκατάστασης και την αποφυγή καταστροφής στο υπόστρωμα. Οι συνηθέστερες διαγνωστικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι η τεχνική του φθορισμού επαγόμενου από laser (Laser Induced Fluorescence-LIF), η τεχνική της εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από laser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy-LIBS), η άμεση απεικόνιση (ανακλαστογραφία) και η συμβολομετρική ολογραφία. Με τις ίδιες τεχνικές καθορίζεται αρχικά η δομική σύσταση και η χημική συμπεριφορά των υποστρωμάτων που πρέπει να αφαιρεθούν. Οι σημαντικότεροι παράγοντες για την απομάκρυνση αυτών των υποστρωμάτων είναι η επιλογή του μήκους κύματος και της πυκνότητα ενέργειας της ακτινοβολίας. Τυπικές τιμές F_{LASER} για την απομάκρυνση του βερνικιού είναι $200-800\text{mJ/cm}^2$ και της μιογιάς $1-3\text{J/cm}^2$.



Εικόνα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση της αποκατάστασης πίνακα ζωγραφικής ακτινοβολώντας μ' ένα excimer laser την επιφάνειά του.

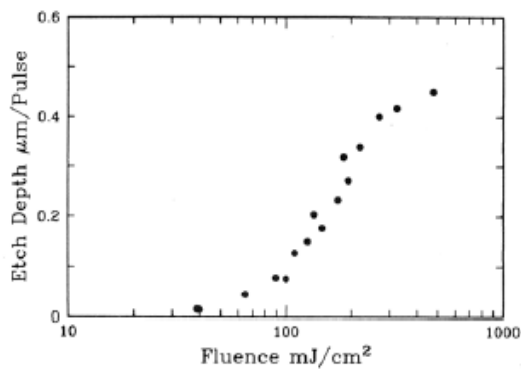
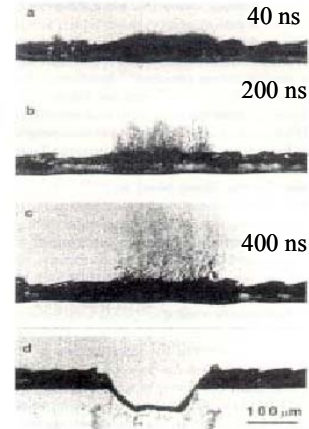
- το χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών. Η εκτίναξη υλικού στην αέρια φάση σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία μάζας, έχουν βρει ευρεία εφαρμογή σαν μια αναλυτική τεχνική στη βιομηχανία, σε περιβαλλοντολογικές μελέτες, στη γεωλογία και στη Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization στον τομέα της βιολογίας, για τη μελέτη και το χαρακτηρισμό ενζύμων, πρωτεϊνών, DNA και φαρμάκων.

1.β. Χαρακτηριστικά της φωτοαποδόμησης (Πυκνότητα ενέργειας κατοφλίου, Καμπύλες εγχάραξης)

Μια βασική παράμετρος της φωτοαποδόμησης ενός πολυμερούς αποτελεί το πάχος του υλικού που αφαιρείται ανά παλμό του laser, δηλαδή ο λεγόμενος ρυθμός

εγχάραξης ανά παλμό. Σήμερα πολλά δεδομένα είναι διαθέσιμα για την εξάρτηση του ρυθμού εγχάραξης x από την πυκνότητα ενέργειας F_{LASER} για μεγάλο εύρος πολυμερών και μηκών κύματος. Αυτός συνήθως βρίσκεται μετρώντας, με τη χρήση προφίλομετρίας, το βάθος h κάθε κρατήρα εγχάραξης που σχηματίζεται κατά την ακτινοβολήση από n παλμούς, δηλαδή $x=h/n$, αποτελώντας κατ' αυτόν τον τρόπο μια μέση τιμή. Σε ορισμένες όμως περιπτώσεις, έχουν εφαρμοσθεί ευαίσθητες τεχνικές για τον καθορισμό του x από παλμό σε παλμό. Φαίνεται ότι υπάρχει μια συγκεκριμένη ελάχιστη πυκνότητα ενέργειας κατωφλίου F_{thr} που πρέπει να ξεπεραστεί προκειμένου να λάβει χώρα σημαντική αφαίρεση υλικού. Αυτό το χαρακτηριστικό παρατηρείται όχι μόνο στο υπεριώδες αλλά σ' όλα τα μήκη κύματος laser, από τα μεγάλα μήκη κύματος του υπερύθρου ως το μακρινό υπεριώδες (VUV). Στο υπεριώδες και στο μακρινό υπεριώδες όμως, το κάτοφλι μπορεί να είναι πολύ χαμηλό, με τυπικές τιμές $F_{\text{thr}} \sim 20\text{-}200\text{mJ/cm}^2$, ανάλογα με το μήκος κύματος του laser και το πολυμερές.

Ανάλογα με τις παραμέτρους του laser και τις ιδιότητες του δείγματος, αφαιρείται υλικό πάχους κάποιων nm μέχρι μερικά μm , σχηματίζοντας ένα σαφές αποτύπωμα στην επιφάνεια. Η ποσότητα του υλικού που απομακρύνεται αυξάνεται με την πυκνότητα ενέργειας. Η εξάρτηση του ρυθμού απομάκρυνσης υλικού ή το βάθος εγχάραξης ανά παλμό από την πυκνότητα ενέργειας, φαίνεται στην Εικόνα 1.5 Α, τη λεγόμενη καμπύλη εγχάραξης.

A)**B)**

Εικόνα 1.5: (A) Το βάθος εγχάραξης σαν συνάρτηση της προσπίπτουσας πυκνότητας ενέργειας. (B) Φωτογραφία με χρονική ανάλυση της διαδικασίας εκτίναξης υλικού κατά την ακτινοβόληση εμπλουτισμένου πολυμερούς (συγκεκριμένα 2wt% διφαινύλιο σε PMMA στα 248nm). Τόσο η φύση του εκτινασσόμενου υλικού όσο και η κλίμακα του χρόνου μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την πυκνότητα ενέργειας του laser και τις ιδιότητες του υλικού. Η τελευταία εικόνα δείχνει την τομή μιας φωτοαποδομημένης από laser πολυμερικής επιφάνειας.

Οι αλλαγές στην επιφάνεια του πολυμερούς μετά τη φωτοαποδόμηση έχουν εξεταστεί με μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) και οπτική μικροσκοπία με ανάλυση ως και 1μm. Αυτό μας βοηθά να δούμε αν η βαθύτερη επιφάνεια του αποτυπώματος της εγχάραξης είναι ομαλή ή όχι και εάν έχει αλλοιωθεί από το λιώσιμο και/ή την αποπροσρόφηση αερίων ή όχι. Είναι επίσης χρήσιμη η παρατήρηση της εναπόθεσης στερεών υπολειμμάτων (debris) μέσα και γύρω από το αποτύπωμα της εγχάραξης. Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών X μας δίνει πληροφορίες σχετικά με τη χημική σύσταση των πρώτων 100Å του αποτυπώματος της εγχάραξης. Με

αυτή την τεχνική έχει αποσαφηνισθεί ότι, μετά τον πρώτο παλμό του laser, η σύσταση της πολυμερικής επιφάνειας αλλάζει οριστικά σε βάθος τουλάχιστον 50-100Å . Η πληροφορία αυτή επιβεβαιώνεται και από τη μέτρηση της γωνίας επαφής (contact angle) του νερού στην καινούρια επιφάνεια. Η τεχνική της οπισθοσκέδασης κατά Rutherford χρησιμοποιείται και αυτή στη μελέτη της σύνθεσης της εγχαραγμένης επιφάνειας.

Πίσω όμως απ' αυτή τη φαινομενολογικά απλή περιγραφή βρίσκεται ένα πλήθος πολύπλοκων διεργασιών. Η δυναμική φύση του φαινομένου καταδεικνύεται από τη χρονικά αναλυμένη φωτογραφία της διαδικασίας εκτίναξης υλικού (Εικόνα 1.5 Β). Υπάρχει έντονη διένεξη σχετικά με το σαφή ορισμό του φαινομένου. Η φωτοαποδόμηση περιγράφεται συνήθως ως η μακροσκοπική (~ κάποια nm ως και κάποια μm) αφαίρεση υλικού. Προφανώς, αυτή είναι μια φαινομενολογική περιγραφή του φαινομένου. Όμως εν γένει κατά την ακτινοβολήση ενός πολυμερούς με αυξανόμενη ένταση laser (από πολύ χαμηλές σε πολύ υψηλές) παρατηρούνται διάφορες χημικές και μορφολογικές αλλαγές, οπότε ο επακριβής προσδιορισμός της φωτοαποδόμησης γίνεται προβληματικός.

Σχηματικά, οι διεργασίες/κατεργασίες που συμβαίνουν για nanosecond παλμούς μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με αυξανόμενη πυκνότητα ενέργειας του laser που καθορίζει το "μέγεθος" της διαταραχής στην οποία υπόκειται το υλικό ως εξής: Σε χαμηλές εντάσεις οι διαδικασίες σχετίζονται με την απλή διέγερση των χρωμοφόρων που απορροφούν. Σ' αυτές τις χαμηλές πυκνότητες ενέργειας, η θερμική επίδραση είναι εξαιρετικά μικρή ή ελάχιστη ώστε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η ακτινοβολία laser ελάχιστα διαταράσσει (θερμικά) το υλικό. Αυξάνοντας την πυκνότητα ενέργειας, υπάρχει ένα εύρος τιμών κάτω από την τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης, όπου η ακτινοβολήση

με laser προκαλεί μορφολογικές αλλαγές και κάποια απώλεια μάζας. Φαίνεται ότι σ' αυτές τις ενδιάμεσες πυκνότητες ενέργειας, και προκειμένου για ns παλμούς, δρα ένας μηχανισμός θερμικής αποπροσρόφησης και εξάτμισης. Η απώλεια μάζας δηλαδή που παρατηρείται σ' αυτές τις πυκνότητες ενέργειας αποδίδεται στη θερμική αποπροσρόφηση θραυσμάτων και παραπροϊόντων, ασθενώς συνδεδεμένων στην πολυμερική μήτρα, που σχηματίζονται κατά την ακτινοβόληση με laser. Μ' άλλα λόγια, σ' αυτό το εύρος πυκνοτήτων ενέργειας, η εκτίναξη χημικών ειδών που είναι ενσωματωμένα στο υπόστρωμα σχετίζεται με την ενέργεια σύνδεσής τους στο υλικό· το σήμα εκτίναξης είναι δηλαδή ανάλογο του $e^{-\frac{E_{binding}}{k_B T}}$. Για παράδειγμα, κατά την ακτινοβόληση πολυμερών σε μήκη κύματος που δεν απορροφούν έντονα (π.χ. PMMA στα 248nm), παρατηρείται συνήθως μια διόγκωση (swelling) της επιφάνειας της τάξης των μm. Η διόγκωση αυτή συνήθως αποδίδεται στο σχηματισμό αέριων παραπροϊόντων που παραμένουν στο υπόστρωμα και που δεν αποπροσροφώνται.

Σε ακόμη υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας παρατηρείται εν γένει η σημαντική (μερικά nm μέχρι και μm) αφαίρεση υλικού, η οποία επιπλέον φαίνεται να μην είναι επιλεκτική. Μ' άλλα λόγια, αφαιρείται μια ολόκληρη στρώση του υποστρώματος χωρίς ιδιαίτερη εξάρτηση από τη φύση, το μέγεθος, κ.λ.π. των σωματίων που υπάρχουν, πράγμα που απαιτεί τη δράση άλλων μηχανισμών, όπως ο εκρηκτικός βρασμός, μια σειρά ελαστικών κυμάτων και οι φωτοχημικές διαδικασίες (βλ. σχετικά υποκεφάλαια). Στην περίπτωση αυτή, η ποσότητα (πυκνότητα) των εκτινασόμενων σωματιδίων (υλικό) δεν μπορεί να συσχετισθεί με συγκεκριμένες ενέργειες σύνδεσης. Επιπλέον, σε υψηλές εντάσεις φωτός, κάποια από τα εκτινασόμενα άτομα ή μόρια μπορεί να ιονιστούν συντελώντας έτσι στο σχηματισμό πλάσματος ή plume αποτελούμενο από ιόντα και

ελεύθερα ηλεκτρόνια. Κατά την ψύξη του πλάσματος, η επανασύνδεση των ιόντων με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια δημιουργεί διεγερμένα είδη που αποδιεγείρονται με εκπομπή φθορισμού. Η εκπομπή αυτή είναι χαρακτηριστική των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα.

Η κατανόηση της δράσης των διάφορων μηχανισμών και η προσπάθεια να κατηγοριοποιηθούν οι μηχανισμοί που δρουν στις διάφορες πυκνότητες ενέργειας είναι σημαντική προκειμένου για τη βελτιστοποίηση και την ανάπτυξη των πρακτικών εφαρμογών της φωτοαποδόμησης.

Τα προϊόντα της φωτοαποδόμησης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με τη μορφολογία τους. Οι αναλυτικές μέθοδοι ανίχνευσής τους έχουν επιλεγθεί σε σχέση μ' αυτά τα χαρακτηριστικά. Είναι προφανές ότι ορισμένες μέθοδοι (π.χ. φασματοσκοπία υπερύθρου) έχουν μεγαλύτερο εύρος εφαρμογής απ' ότι άλλες.

Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει πτητικές σταθερές χημικές ενώσεις με μοριακό βάρος συνήθως <200 . Έχουν αναλυθεί μέσω της φασματοσκοπίας μάζας. Παρόλο που η τεχνική φασματοσκοπίας μάζας είναι μεγάλης ευαισθησίας (σε επίπεδα picogram), δεν είναι εύκολη η ποσοτική εκτίμηση ενός συστατικού μέσα σε ένα μίγμα πολλών προϊόντων. Είναι πιο πρακτική η συνδυασμένη χρήση ενός αέριου χρωματογράφου (gas chromatograph) και ενός φασματογράφου μάζας προκειμένου να διαχωριστεί το μίγμα των προϊόντων στα συστατικά του κι έπειτα να μετρηθεί ποσοτικά το κάθε συστατικό. Αυτό έχει επιτευχθεί για δύο πολυμερή. Η τεχνική αυτή όχι μόνο είναι ιδιαίτερα αργή αλλά απαιτεί και μεγάλη προσπάθεια για να πετύχουμε τη μέγιστη ευαισθησία.

Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει συσσωματώματα μεγάλης μάζας που εκτινάσσονται ως στερεό υλικό. Σύμφωνα με το Srinivasan, τα συσσωματώματα αποτελούν το μεγαλύτερο κατά βάρος ποσοστό των προϊόντων φωτοαποδόμησης (αποτέλεσμα που έχει έντονα αμφισβητηθεί). Μετά την αποβολή τους στην ατμόσφαιρα, ένα μέρος τους κατακάθεται στις πλευρές της περιοχής εγχάραξης. Το υλικό αυτό μπορεί να συλλεχθεί και να αναλυθεί με καθιερωμένες χημικές μεθόδους.

Φαινομενολογικά μοντέλα

Διάφορα φαινομενολογικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή των χαρακτηριστικών των καμπυλών εγχάραξης. Δύο μοντέλα αναφέρονται κυρίως στη βιβλιογραφία, το λεγόμενο *μοντέλο "σταθερής κατάστασης"* και το *"blow-off"* μοντέλο.

Και τα δύο μοντέλα βασίζονται στην υπόθεση ότι υλικό αφαιρείται για πυκνότητες ενέργειας (ανά μονάδα μάζας) που είναι μεγαλύτερες από μια τιμή κατωφλίου, F_{thr} , της πυκνότητας ενέργειας. Η μια πιθανότητα είναι ότι η απορροφούμενη ενέργεια διαχέεται ομοιόμορφα σε κάποιο βάθος I_1 , οπότε σ' αυτό το βάθος υπάρχει αρκετή ενέργεια για εκτίναξη. Αν τώρα η ένταση του laser αυξηθεί, τότε

το I_1 (το αποπροσροφούμενο υλικό) αυξάνεται κατά
$$\delta = \frac{F_{LASER} - F_{thr}}{\rho E_{cr}}, \text{ για } F_{LASER} \geq F_{thr}$$

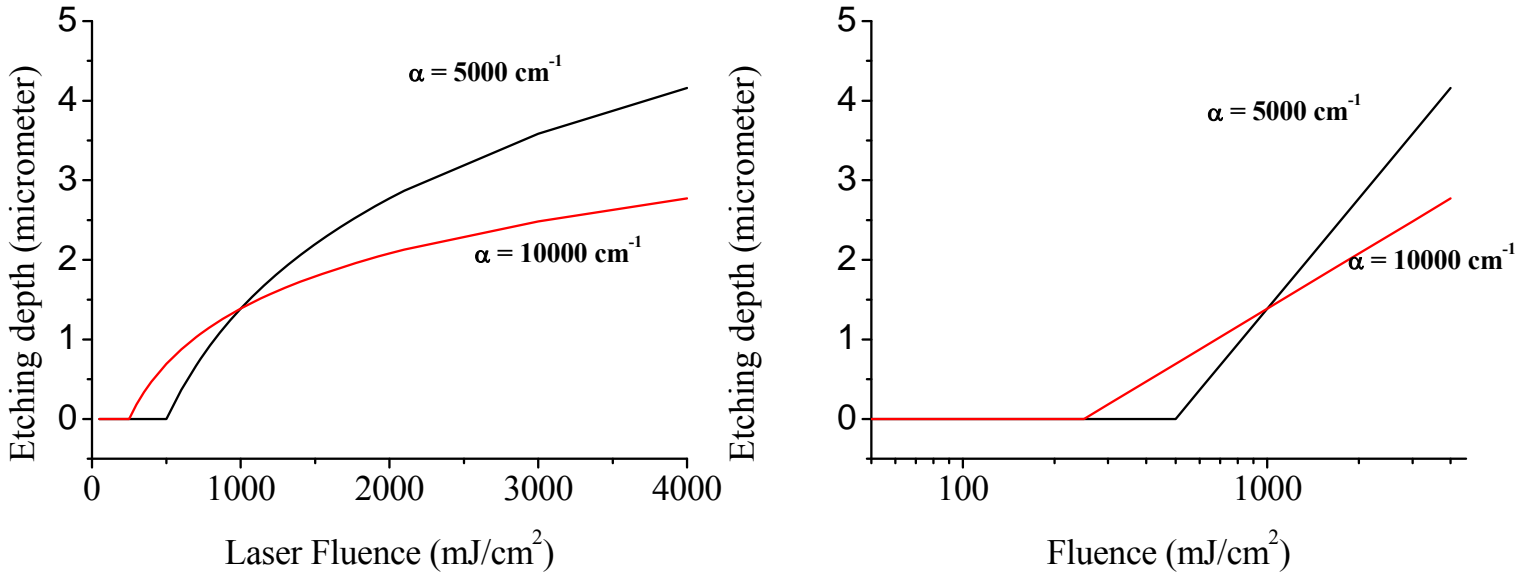
(1), όπου E_{cr} η κρίσιμη ενέργεια ανά μονάδα μάζας, που κάποιες φορές αναφέρεται και σαν *ενθαλπία φωτοαποδόμησης* και ρ η πυκνότητα. Η σχέση αυτή υποθέτει ότι ο ρυθμός εναπόθεσης ενέργειας εξισορροπείται από το ρυθμό απομάκρυνσης ενέργειας λόγω της εκτίναξης του υλικού· γι' αυτό το μοντέλο ονομάζεται και *μοντέλο σταθερής κατάστασης*. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτή η εξισορρόπηση, η εκτίναξη υλικού θα

πρέπει να ξεκινά νωρίς κατά τη διάρκεια του παλμού. Συνεπώς, αυστηρά μιλώντας, το μοντέλο αυτό έχει εφαρμογή σε ns ή μεγαλύτερους παλμούς laser.

Για ns παλμούς όμως, η ισορροπία που προϋποθέτει η τελευταία σχέση εν γένει δεν επιτυγχάνεται. Στην περίπτωση αυτή, μπορεί να υποστηριχθεί ότι η εκτίναξη του υλικού καθορίζεται κυρίως από τη χωρική κατανομή της ενέργειας που απορροφάται. Η βασική υπόθεση εδώ είναι ότι για μια προσπίπτουσα ενέργεια, όλο το υλικό μέσα σ' ένα βάθος που "εκτίθεται" σε μια πυκνότητα ενέργειας πάνω από την τιμή κατωφλίου F_{thr} απομακρύνεται. Η υπόθεση αυτή καταλήγει στο λεγόμενο blow-off μοντέλο για ns παλμούς laser. Με βάση το νόμο του Beer για τη διαδικασία απορρόφησης, η εξάρτηση του βάθους εγχάραξης δ από την προσπίπτουσα πυκνότητα ενέργειας δίνεται από τη

σχέση:
$$F_{tr} = F_{LASER} e^{-\alpha\delta} \geq F_{thr} \Rightarrow \delta = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{F_{LASER}}{F_{thr}}\right), \text{ για } F_{LASER} \geq F_{thr} \quad (2),$$
 όπου F_{tr} η

πυκνότητα ενέργειας που διαδίδεται μέχρι το βάθος δ και α ο ενεργός συντελεστής απορρόφησης. Το F_{LASER} αντιστοιχεί στην προσπίπτουσα πυκνότητα ενέργειας στο υλικό υποθέτοντας ότι δεν έχουμε ανάκλαση. Συνεπώς, το πάχος του υλικού που εκτινάσσεται αυξάνεται σταδιακά με το F_{LASER} (Εικόνα 1.6). γι' αυτό το λόγο το μοντέλο αυτό αναφέρεται και σαν μοντέλο απομάκρυνσης στρώμα με στρώμα (layer-by-layer removal model). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, σημασία έχει η πυκνότητα ενέργειας που απορροφάται σε βάθος δ ενώ η ενέργεια που απορροφάται από τις στρώσεις που εκτινάσσονται, αναγκαστικά "καταναλώνεται" καθώς μετατρέπεται κυρίως σε κινητική ενέργεια του εκτινασσόμενου υλικού.



Εικόνα 1.6: (α) Η εξάρτηση του βάθους εγχάραξης από το F_{LASER} στα πλαίσια του "blow-off" μοντέλου για δύο διαφορετικούς συντελεστές απορρόφησης. Για ένα μεγάλο α , η μικρή διείσδυση της ακτινοβολίας laser έχει σαν αποτέλεσμα ένα μικρό βάθος εγχάραξης που αυξάνεται αργά με το F_{LASER} , ενώ για μικρό α , η τιμή κατωφλίου είναι σε μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας, αλλά από τη στιγμή που ξεπεραστεί, η διείσδυση σε μεγαλύτερο βάθος συντελεί σε μια περισσότερο απότομη κλίση της γραφικής παράστασης της εγχάραξης ως προς το F_{LASER} (β) τα ίδια δεδομένα επανασχεδιάζονται σε ημιλογαριθμική κλίμακα.

Σύμφωνα με τη σχέση (2), για μεγάλο α , αρκετή ενέργεια ικανή να επιφέρει αφαίρεση υλικού απορροφάται σε μικρό βάθος, ενώ η διείσδυση του φωτός στα κατώτερα στρώματα του υλικού είναι ιδιαίτερα μειωμένη και περιορίζονται έτσι τα οποιαδήποτε θερμικά ή χημικά φαινόμενα. Σαν αποτέλεσμα, το υλικό απομακρύνεται με την ελάχιστη μορφολογική αλλαγή ή άλλα παράπλευρα φαινόμενα και τελικά έχουμε μια ιδιαίτερα ομαλή επιφάνεια. Αυτό συνήθως αναφέρεται σαν καθαρή εγχάραξη.

Σύμφωνα και με τις δύο σχέσεις $\delta = \frac{F_{LASER} - F_{thr}}{\rho E_{cr}}$ και

$$F_{tr} = F_{LASER} e^{-a\delta} \geq F_{thr} \Rightarrow \delta = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{F_{LASER}}{F_{thr}}\right),$$
 η βασική παράμετρος που χαρακτηρίζει τις

διαδικασίες είναι η *τιμή κατωφλίου της πυκνότητας ενέργειας για φωτοαποδόμηση*. Η τελευταία αντιστοιχεί στην ελάχιστη απαιτούμενη πυκνότητα ενέργειας για να επιτευχθεί η μη επιλεκτική εκτίναξη ενός όγκου υλικού. Γενικά, η τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης εξαρτάται από το E_{cr}/α , με το συντελεστή αναλογίας να εξαρτάται από τις μονάδες μέτρησης του E_{cr} . Συνεπώς, εξαρτάται έντονα από την απορροφητικότητα του δείγματος ενώ το E_{cr} αντανακλά την εξάρτηση από άλλες ιδιότητες του υλικού, όπως η ενέργεια συνοχής.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΥΣΚΟΛΙΕΣ

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές των παραμέτρων στις σχέσεις (1) και (2) συνήθως επιλέγονται εμπειρικά, αφού δεν μπορούν άμεσα να συσχετισθούν με γνωστές παραμέτρους του υλικού. Επομένως, οι γραφικές παραστάσεις του δ ως προς το $\ln(F_{LASER})$ είναι ευθείες γραμμές, όπως αναμενόταν από τη (2), αλλά σε πολλές περιπτώσεις η κλίση τους αποκλίνει σημαντικά από το $1/\alpha$.

Είναι συνηθισμένο να χρησιμοποιούνται στη σχέση (2) συντελεστές απορρόφησης που έχουν καθοριστεί σε χαμηλές εντάσεις φωτός, προκειμένου να καθορίσουμε τα βάθη εγχάραξης. Δυστυχώς, τα εκτιμώμενα κατ' αυτό τον τρόπο βάθη εγχάραξης αποκλίνουν σημαντικά από τα πειραματικά αποτελέσματα. Ένας από τους λόγους είναι το γεγονός ότι ο ενεργός συντελεστής απορρόφησης κατά τη

φωτοαποδόμηση μπορεί να διαφέρει σημαντικά από τον αντίστοιχο γραμμικό συντελεστή απορρόφησης.

Οι αποκλίσεις αυτές του συντελεστή απορρόφησης συνήθως οφείλονται στις σημαντικές θερμικές και χημικές αλλαγές (αλλοιώσεις) που προκαλούνται κατά τη φωτοαποδόμηση και που μπορεί να μεταβάλλουν σημαντικά τις οπτικές ιδιότητες του δείγματος. Επιπλέον, μπορεί να αλλάζει η ηλεκτρονική διέγερση είτε λόγω κορεσμού (saturation) είτε λόγω πολυφωτονικών διαδικασιών.

Όσον αφορά τις εφαρμογές, το σημαντικό είναι ότι το βάθος οπτικής διείσδυσης, και άρα η έκταση των θερμικών επιδράσεων και των χημικών αλλαγών, μπορεί να διαφέρουν σημαντικά απ' ότι αναμένεται στη βάση του γραμμικού συντελεστή απορρόφησης του υλικού. Δυστυχώς, δεν υπάρχει συγκεκριμένο μοντέλο που να προβλέπει τη σχετική σημασία τέτοιων διαδικασιών σε διαφορετικά υλικά. Ακόμη και για το ίδιο σύστημα, δυναμικές αλλαγές του συντελεστή απορρόφησης μπορεί να έχουμε ανάλογα και με το μήκος κύματος που χρησιμοποιείται.

Σε μεγαλύτερες πυκνότητες ενέργειας, δύο επιπλέον παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τη διάδοση του προσπίπτοντος φωτός. Ο σχηματισμός αέριων φυσαλίδων μέσα στο υλικό μπορεί να προκαλέσει σημαντική σκέδαση της ακτινοβολίας laser καθώς αυτή διαδίδεται μέσα στο υλικό. Μεγαλύτερης σημασίας όμως είναι η σκέδαση και η απορρόφηση από το plume αυτό καθ' αυτό, που περιορίζουν την ένταση του φωτός που φτάνει στο δείγμα. Οι παράγοντες αυτοί ευθύνονται για το plateau που παρατηρείται σε μεγάλες πυκνότητες ενέργειας στις καμπύλες του ρυθμού εγχάραξης.

Πέρα από τον παραπάνω περιορισμό, η μέτρηση του βάθους εγχάραξης υπόκειται σε διάφορες δυσκολίες. Συγκεκριμένα, η ακτινοβολία με αρκετούς παλμούς laser

μπορεί να προκαλέσει διαφορετικές μορφολογικές αλλαγές και ρυθμούς απομάκρυνσης υλικού. Μπορεί επίσης να προκαλέσει χημικές αλλαγές στο δείγμα, με επακόλουθο την αλλαγή του συντελεστή απορρόφησης και επομένως μείωση της πυκνότητας ενέργειας που απαιτείται για την εκτίναξη υλικού. Συνεπώς, για F_{LASER} λίγο μικρότερο από την τιμή κατωφλίου για φωτοαποδόμηση, μπορεί να έχουμε φωτοαποδόμηση μετά από έναν ορισμένο αριθμό παλμών (''incubation effect''). Παρόμοια, κατά τη φωτοαποδόμηση με πυκνότητες ενέργειας λίγο μεγαλύτερες του F_{thr} , το πάχος του υλικού που αφαιρείται ανά παλμό ποικίλλει ανάλογα με τον αριθμό των παλμών, μέχρι που τελικά φτάνουμε σ' ένα σταθερό βάθος εγχάραξης ανά παλμό. Γι' αυτό το λόγο, είναι σημαντικό να προσδιορίζουμε τον αριθμό των παλμών που χρησιμοποιούνται. Συνήθως όμως, η εξάρτηση αυτή παραβλέπεται.

Η τεχνική της προφίλομετρίας αν και είναι εύκολη στη χρήση, είναι επιρρεπής σε λάθη αφού η ακτινοβολούμενη επιφάνεια μπορεί να είναι ακανόνιστη. Πράγματι, σε συστήματα ασθενούς απορρόφησης, που παρουσιάζουν διόγκωση στις ενδιάμεσες πυκνότητες ενέργειας, μπορεί να είναι πολύ δύσκολος ο προσδιορισμός της πυκνότητας ενέργειας για την οποία έχουμε πραγματικά εγχάραξη. Επιπλέον οι πειραματικές συγκρίσεις περιπλέκονται ανάλογα με το αν σε κάποια πειράματα έχουν χρησιμοποιηθεί παλμοί ενός laser και σε άλλα περισσότερων. Οι τιμές κατωφλίου φωτοαποδόμησης που προκύπτουν δεν είναι απαραίτητα ίδιες.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Δεδομένου του σημαντικού ρόλου της θερμοκρασίας κατά την ακτινοβόληση με laser, αξίζει να αναφερθούν οι πειραματικές τεχνικές προσδιορισμού της. Μια

πειραματική εκτίμηση της εξέλιξης της θερμοκρασίας μόνο εύκολη δεν είναι. Οι μετρήσεις της θερμοκρασίας είναι αναξιόπιστες αφού οι θερμοκρασιακές αλλαγές κατά την παλμική ακτινοβολία είναι πολύ γρήγορες, ενώ τα συνηθισμένα όργανα μέτρησης έχουν πολύ πιο αργούς χρόνους απόκρισης. Η θερμοκρασία μπορεί να μετρηθεί με θερμοστοιχεία προσαρμοσμένα στο υπόστρωμα, αλλά είναι κρίσιμο να βρίσκονται κοντά στην ακτινοβολούμενη περιοχή και οι αισθητήρες να έχουν γρήγορη χρονική απόκριση. Μετρήσεις υψηλής αξιοπιστίας μπορούμε να έχουμε από το λόγο των Stokes/Anti-Stokes γραμμών σε μετρήσεις Raman.

1.γ. Διαδικασίες διέγερσης

Μηχανισμοί φωτοαποδόμησης

Η ενέργεια που απορροφάται μπορεί να προκαλέσει πλήθος άλλων φαινομένων. Συνηθίζεται να τα διαχωρίζουμε σε τρεις κατηγορίες: θερμικά, φωτοχημικά και φωτομηχανικά. Σε συνθήκες χαμηλής ακτινοβολίας, ο διαχωρισμός αυτός είναι δικαιολογημένος αφού είναι μικρή η επίδραση της ακτινοβολίας του laser στο υπόστρωμα. Σε συνθήκες όμως ισχυρής ακτινοβολίας, μπορεί να υπάρξει ισχυρή σύζευξη μεταξύ των διαφόρων διαδικασιών και η κατηγοριοποίηση καθίσταται αμφισβητήσιμη. Έτσι, η φωτοαποδόμηση ορίζεται φαινομενολογικά από την εξέταση της καμπύλης ρυθμών εγχάραξης αλλά ο(οι) μηχανισμός(οί) της δεν είναι κατανοητός(οί). Υπάρχουν διάφορα πειραματικά δεδομένα που πρέπει να εξηγηθούν από τέτοια μοντέλα. Τα πιο βασικά περιλαμβάνουν:

α) το βάθος αποδόμησης, όπως μετράται με προφίλομετρία (optical interferometry, stylus profilometry, atomic force microscopy), αυξάνει απότομα πάνω από μια τιμή έντασης laser (την τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης). Αυτή η παρατήρηση στηρίζεται σε μετρήσεις ανακλαστικότητας και σε ακουστικές μετρήσεις.

β) η παρατήρηση ότι οι μετρήσεις μάζας με τις ευαίσθητες τεχνικές quartz crystal microbalances (QCM) ή φασματοσκοπία μάζας, αποκαλύπτουν μια λεγόμενη Arrhenius tail- απώλεια υλικού από το υπόστρωμα κάτω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης

γ) παρόλο που οι συναρτησιακές εξαρτήσεις που περιγράφονται στις σχέσεις (1) και (2) είναι βολικές, δεν είναι παρά ιδανικεύσεις βασισμένες σε συγκεκριμένες υποθέσεις και απλουστεύσεις, καθώς διάφορες διαδικασίες συνεισφέρουν στην εκτίναξη υλικού και το ακριβές σχήμα των καμπυλών εγχάραξης μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τις παραμέτρους του υλικού και του laser. Είναι λοιπόν κατανοητό ότι οι σχέσεις αυτές μπορεί να μην έχουν μια γενική εφαρμογή ή να αποτυγχάνουν στην περιγραφή όλης της καμπύλης εγχάραξης. Για παράδειγμα, μια προσεκτικότερη εξέταση αποκαλύπτει ότι τα διάφορα τμήματα των καμπυλών εγχάραξης έχουν διαφορετικές εξαρτήσεις: κάτω από την τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης, μπορεί να ισχύει μια εκθετική εξάρτηση, ενώ κοντά στην τιμή κατωφλίου το δ μπορεί να εξαρτάται γραμμικά από $(F_{LASER} - F_{thr})$ ακόμη και για ns παλμούς laser (χωρίς η εξάρτηση αυτή να περιγράφεται κατ' ανάγκη από την $\delta = \frac{F_{LASER} - F_{thr}}{\rho E_{cr}}$). Επιπλέον, και άλλες διαδικασίες, όπως η απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από το εκτινασσόμενο plume, μπορεί να επηρεάσουν το

σχήμα των καμπυλών εγχάραξης. Οι καμπύλες εγχάραξης τελικά, παρέχουν μόνο μια περιορισμένη εικόνα των φυσικών μηχανισμών.

δ) επιπλέον πώς επεξηγούνται οι αλλαγές που επιφέρει η φωτοαποδόμηση και η εξάρτηση της απόδοσης και των διαφόρων χαρακτηριστικών της φωτοαποδόμησης από τις φυσικές ιδιότητες και τη χημική σύσταση του πολυμερούς.

Σε αρκετά μεγάλες πυκνότητες ενέργειας, οι ρυθμοί φωτοαποδόμησης των περισσοτέρων πολυμερών είναι παρόμοιοι και περιορίζονται λόγω της ισχυρής σκέδασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από το εκτινασόμενο υλικό και το πλάσμα που δημιουργείται. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο μετρήσεις του ρυθμού φωτοαποδόμησης σε μεγάλες πυκνότητες ενέργειας, σπάνια αποδίδουν πληροφορίες για τους μηχανισμούς της φωτοαποδόμησης.

Η σύνθεση του υλικού που φωτοαποδομείται από την επιφάνεια ενός πολυμερούς έχει μεγάλη σημασία για την κατανόηση της χημείας της διαδικασίας. Η μελέτη όμως των προϊόντων φωτοαποδόμησης προσκρούει σ' ένα πλήθος δυσκολιών, που περιλαμβάνει τα ακόλουθα:

(α) συστήματα των οποίων τα προϊόντα φωτοαποδόμησης έχουν συλλεχθεί και αναλυθεί δείχνουν ότι τα προϊόντα μπορεί να είναι από άτομα και διατομικά μόρια μέχρι πτητικά πολυατομικά μόρια μικρού μοριακού βάρους (<200 μονάδες μάζας) και θραύσματα του πολυμερούς (με μοριακό βάρος μέχρι 10.000). Ένα τέτοιο σύνθετο μίγμα υλικών δεν μπορεί εύκολα να αναλυθεί με μια μόνο τεχνική.

(β) η σύνθεση των προϊόντων αλλάζει ανάλογα με το μήκος κύματος υπεριώδους που χρησιμοποιείται, το ρυθμό επανάληψης των παλμών (εφόσον αυτός επηρεάζει τις απώλειες οποιασδήποτε θερμικής ενέργειας απομένει στο υπόστρωμα στο διάστημα μεταξύ δύο παλμών), τον αριθμό των παλμών και την τιμή της πυκνότητας ενέργειας, εφόσον αυξάνοντας την πυκνότητα ενέργειας τα αρχικά προϊόντα της φωτοαποδόμησης αποσυντίθενται περαιτέρω από τα προσπίπτοντα φωτόνια.

(γ) ενώ το βάθος εγχάραξης ανά παλμό μπορεί να μην εξαρτάται από την πίεση του αέρα στην επιφάνεια του πολυμερούς, τα προϊόντα σχεδόν σίγουρα αντιδρούν με το οξυγόνο και το άζωτο του αέρα.

(δ) η καθαρή ποσότητα προϊόντων που σχηματίζεται είναι της τάξης των μερικών milligram σε τυπικά πειράματα εργαστηριακής κλίμακας. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την πολυπλοκότητα των προϊόντων που αναφέρθηκε προηγουμένως στο (α), δυσχεραίνει την ανάλυση.

(ε) τα πολυμερή του εμπορίου περιέχουν διάφορες πρόσθετες χημικές ουσίες προκειμένου να βελτιωθούν οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Περιέχουν επίσης υπόλοιπα μονομερών, καταλύτες και προσμίξεις. Πολυμερή απαλλαγμένα από τέτοιες προσμίξεις (συστατικά) μπορούν να προετοιμαστούν στην έρευνα, αλλά θα πρέπει να τονισθεί ότι τα δεδομένα που προκύπτουν δεν μπορούν να συγκριθούν με τα δεδομένα από δείγματα του εμπορίου.

1.γ.ι. Θερμικά φαινόμενα-Φωτοθερμικός μηχανισμός φωτοαποδόμησης

Η αποδιέγερση, σε στερεό ή σε υγρό, είναι πολύ γρήγορη: ps για τα δονητικά επίπεδα και ns συνήθως για τις ηλεκτρονικές καταστάσεις. Συνεπώς κατά την απορρόφηση του φωτός, τουλάχιστον για ακτινοβολία με ns ή μεγαλύτερους παλμούς, ένα μέρος της ενέργειας που απορροφάται μετατρέπεται σε θερμότητα. Επομένως, τα θερμικά φαινόμενα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη. Απουσία οποιονδήποτε μηχανισμών που "καταναλώνουν" την ενέργεια του laser, η θερμοκρασία που αναπτύσσεται σε βάθος z μέσα στο υπόστρωμα, μετά τον παλμό του laser, εκτιμάται από τη σχέση:

$$\Delta T(z) = \frac{\alpha F_{LASER}}{\rho c_p} e^{-\alpha z}$$

Ο αριθμητής αντιστοιχεί στην ενέργεια που απορροφάται ανά μονάδα όγκου σε βάθος z. Η κατανομή όμως της θερμοκρασίας αλλάζει με το χρόνο λόγω της διάχυσης θερμότητας. Υποθέτοντας μια επίπεδη πηγή θερμότητας, η χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας σε απόσταση z μέσα στο υπόστρωμα περιγράφεται από τη σχέση,

$$T(z, t) = T(z, 0) e^{-\frac{z^2}{2D_{th}t}}$$

όπου D_{th} είναι ο συντελεστής θερμικής διάχυσης και t ο χρόνος μετά τον παλμό. Η σχέση αυτή προκύπτει από το γεγονός ότι η ροή θερμότητας q μεταξύ δύο σημείων είναι ανάλογη της διαφοράς (κλίση-gradient) των θερμοκρασιών τους, $q = -k (\Delta T / \Delta L)$, όπου ΔL η απόσταση μεταξύ των σημείων και $k = \rho c_p D_{th}$ η θερμική αγωγιμότητα. Ως

εκ τούτου, η θερμοκρασία ενός σημείου αλλάζει ως αποτέλεσμα της αγωγής θερμότητας,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \text{ Συνεπώς, κατά τη διάρκεια του χρόνου } t, \text{ το κύμα θερμότητας οδεύει προς}$$

το κύριο μέρος του υλικού σε μια απόσταση που αντιστοιχεί στο *μήκος της θερμικής διάχυσης (thermal diffusion length)*, $l_{th} = 2(D_{th}t)^{1/2}$. Εφόσον το βάθος που θερμαίνεται

από το laser είναι a^{-1} , ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί θερμική ισορροπία σ'

$$\text{αυτό το βάθος είναι } t_{th} = \frac{1}{D_{th} \cdot a_{eff}^2} \text{ και αποτελεί το χαρακτηριστικό χρόνο θερμικής}$$

διάχυσης (thermal diffusion time). Για οργανικά υποστρώματα, $D_{th} \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$

($1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ για το PMMA) και $a \approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$ (προκειμένου για ασθενή απορρόφηση,

π.χ. ακρυλικά στα 308nm) ως και $a \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (οργανικά που απορροφούν ισχυρά).

Επομένως, το t_{th} κυμαίνεται από μερικές δεκάδες μs (οργανικά που απορροφούν ισχυρά)

μέχρι σε ms (οργανικά με ασθενή απορρόφηση). Συνεπώς, για μικρότερους χρόνους, η

θερμότητα παραμένει στον ακτινοβολούμενο όγκο, που μπορεί έτσι να αναπτύξει

μεγάλες θερμοκρασίες ακόμη και σε μέτριες πυκνότητες ενέργειας του laser.

Στις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται, το υλικό συνήθως αποσυντίθεται

θερμικά. Η θερμική αποσύνθεση, μια τυπικά unimolecular αντίδραση, συχνά ακολουθεί

μια εξίσωση Arrhenius με ρυθμό, $k(T) = A e^{-E_{act}/R_G T}$, όπου A ο προεκθετικός

παράγοντας, E_{act} η ενέργεια ενεργοποίησης και R_G η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

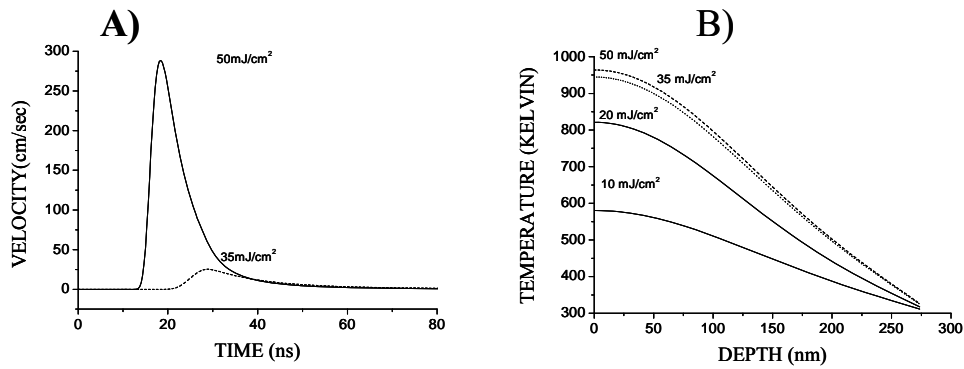
Προκειμένου για οργανικά υλικά, $A \sim 10^7 - 10^{10} \text{ sec}^{-1}$, $E_{act} \sim 50 - 200 \text{ kJ/mole}$. Για μια

συγκεκριμένη θερμική μετάβαση, ο αριθμός των δεσμών που διασπώνται θερμικά μέσα

$$\text{σε χρόνο } t \text{ μπορεί να εκφραστεί ως } N_D(t) = \int_0^t A \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT(t')}\right) dt'. \text{ Αν η αποσύνθεση}$$

καταλήξει σε αρκετά μικρά θραύσματα ή ολιγομερή, με μικρή ενέργεια σύνδεσης με την

πολυμερική μήτρα, αυτά μπορούν να αποπροσροφηθούν (να μεταβούν στην αέρια φάση). Μ' αυτό τον τρόπο απομακρύνεται ενέργεια και μειώνεται η θερμοκρασία του υποστρώματος. Στην Εικόνα 1.7 Β φαίνεται η εξέλιξη της θερμοκρασίας με το βάθος σ' ένα πολυμερικό υπόστρωμα μετά την ακτινοβόληση σε τρεις διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας.



Εικόνα 1.7: (A) Η ταχύτητα απομάκρυνσης υλικού για διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας όπως υπολογίστηκε με βάση το bulk φωτοθερμικό μοντέλο. Σε πυκνότητες ενέργειας $<35\text{mJ}/\text{cm}^2$, δεν έχουμε εκτίναξη υλικού· η ταχύτητα δηλαδή είναι μηδέν (ο υπολογισμός έγινε για πολυαμίδιο με $\alpha=3,2 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$, $\lambda=248\text{nm}$) (B) Εκτίμηση της κατανομής της θερμοκρασίας στο υπόστρωμα σαν συνάρτηση του βάθους

Για παλμούς ns ή και μικρότερους σε αρκετά μεγάλες πυκνότητες ενέργειας, η αποσύνθεση και η απομάκρυνση υλικού γίνονται πολύ γρήγορα ώστε η διάχυση θερμότητας στο υπόστρωμα να είναι ελάχιστη. Αντίθετα, για παλμούς ms, η διάχυση θερμότητας και η συνεπαγόμενη θερμική αποδόμηση είναι αρκετά εκτεταμένες. (Αυτή η διαφοροποίηση μπορεί να περιγραφεί από το κατά πόσο το $t_{th} = \frac{1}{\alpha_{eff}^2 D_{th}}$ είναι πολύ

μεγαλύτερο από τη διάρκεια του παλμού του laser. Αν αυτή η συνθήκη ικανοποιείται, λέμε ότι η διαδικασία τελεί υπό *θερμικό περιορισμό (thermal confinement)*.)

Η μέχρι τώρα περιγραφή παρέχει τη βάση του λεγόμενου *φωτοθερμικού μηχανισμού* φωτοαποδόμησης. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, η φωτοποδόμηση οφείλεται αποκλειστικά στη θερμική διάσπαση και απομάκρυνση του υλικού. Σ' αυτή την περίπτωση, η ελάχιστη ενέργεια ανά μονάδα μάζας ή όγκου που απαιτείται για την εκτίναξη του υλικού είναι $E = c_p \Delta T + \Delta H_{transf} + \Delta H_{diff}$, όπου ο πρώτος όρος αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται για να θερμανθεί μια μάζα ως τις θερμοκρασίες αποσύνθεσής της, ο δεύτερος όρος στην ενέργεια που απαιτείται για την αποσύνθεση του πολυμερούς και τη μετάβαση των προϊόντων στην αέρια φάση (εξαέρωση) και ο τρίτος στην ενέργεια που χάνεται κατά τη διάχυση της θερμότητας σε χαμηλότερα υποστρώματα. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, $F_{thr} = \frac{c_p \Delta T + \Delta H_{transf} + \Delta H_{diff}}{a}$.

Συνεπώς στην περίπτωση ενός μεγάλου συντελεστή διάχυσης θερμότητας, D_{th} , έχουμε μεγάλες απώλειες θερμότητας στα χαμηλότερα υποστρώματα με συνέπεια μια αύξηση στην τιμή της πυκνότητας ενέργειας κατωφλίου για φωτοαποδόμηση. Έχουν δημοσιευτεί αρκετές αναφορές με λεπτομερείς περιγραφές αυτού του μοντέλου. Εν συντομία, χρησιμοποιείται συνήθως η εξίσωση θερμότητας υπό τη μορφή της ενθαλπίας επειδή είναι βολική όταν έχουμε να κάνουμε με αλλαγές φάσης, της τήξης συμπεριλαμβανομένης. Η εξίσωση αυτή, στα πλαίσια αναφοράς της επιφάνειας που οπισθοχωρεί (receding surface) κατά την κατεύθυνση του z , γράφεται ως εξής,

$$\frac{\partial H}{\partial t} - v_{int} \frac{\partial H}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\xi \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial (Ie^{-\alpha z})}{\partial z}, \text{ όπου } H(T) = \rho \int_{T_0}^T C(T) dT.$$

Η επίλυση αυτής της εξίσωσης απαιτεί τον προσδιορισμό των κατάλληλων οριακών συνθηκών όσον αφορά π.χ. την απώλεια ενέργειας στην επιφάνεια λόγω της απομάκρυνσης υλικού. Ικανοποιητική λύση έχει επιτευχθεί μόνο για φωτοαποδόμηση με μεγάλους παλμούς, κατά την οποία επιτυγχάνεται μια συνθήκη σταθερής κατάστασης

(steady-state condition) όπως στην εξίσωση $\delta = \frac{F_{LASER} - F_{thr}}{\rho E_{cr}}$ με $F_{LASER} \geq F_{thr}$, όπου ο

ρυθμός της απομάκρυνσης υλικού κατά τον παλμό του laser είναι σταθερός. Η συνθήκη αυτή όμως δύσκολα μπορεί να επιτευχθεί στην περίπτωση ακτινοβολήσης με ns παλμούς. Οι κατάλληλες προσεγγίσεις για την επίλυση της εξίσωσης στη μη σταθερή περίπτωση έχουν αναφερθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία. Σ' αυτή την περίπτωση, ο ρυθμός με τον οποίο απομακρύνεται υλικό προσδιορίζεται είτε από τη θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην επιφάνεια είτε από τη συνθήκη ότι η συγκέντρωση των διασπασμένων δεσμών στην επιφάνεια φτάνει μια κρίσιμη τιμή. Η πρώτη συνθήκη καταλήγει στο *φωτοθερμικό μοντέλο επιφάνειας*, ενώ η δεύτερη στο *φωτοθερμικό μοντέλο όγκου*.

Η εφαρμοσιμότητα του κάθε μοντέλου εξαρτάται από την απορροφητικότητα του υποστρώματος, με το μοντέλο επιφάνειας να είναι περισσότερο κατάλληλο για υποστρώματα υψηλής απορροφητικότητας, ενώ το μοντέλο όγκου για υποστρώματα με μικρότερο συντελεστή απορρόφησης. Παρά τις οποιεσδήποτε προσεγγίσεις, το φωτοθερμικό μοντέλο όγκου έχει ερμηνεύσει επιτυχώς περισσότερα πειραματικά αποτελέσματα της φωτοαποδόμησης πολυμερών.

Κατά τη φωτοαποδόμηση, η πίεση ανάδρασης (back pressure) που ασκείται από το υλικό που εκτινάσσεται, σπρώχνει το ρευστό προς τα όρια της ακτινοβολούμενης περιοχής. Το υλικό αυτό, όταν ψύχεται, επαναστερεοποιείται με αποτέλεσμα το

σχηματισμό ακανόνιστων ορίων. Τέτοια μορφολογικά χαρακτηριστικά χρησιμοποιούνται εκτενώς ως διαγνωστικό εργαλείο για το μηχανισμό αλληλεπίδρασης. Έτσι, η απουσία ζώνης τήξης γύρω από την ακτινοβολούμενη περιοχή θεωρείται συχνά ως ένδειξη ενός μη θερμικού μηχανισμού, χωρίς αυτό να είναι κατ' ανάγκη σωστό. Το βάθος στο οποίο το υλικό λιώνει αλλά και η διάρκεια της τήξης μειώνονται πολύ με το συντελεστή απορρόφησης. Η ταχύτητα ροής (flow velocity) του υλικού επηρεάζεται πολύ από το βάθος τήξης. Για ένα υγρό με μεγάλο ιξώδες, η παρουσία της γειτονικής στερεής διεπιφάνειας περιορίζει ιδιαίτερα την ταχύτητα ροής. Συνεπώς, ακόμη και ένας απλός θερμικός μηχανισμός μπορεί να δώσει τέλεια καθορισμένα όρια για την ακτινοβολούμενη περιοχή.

1.γ.ii. Φωτομηχανικός μηχανισμός

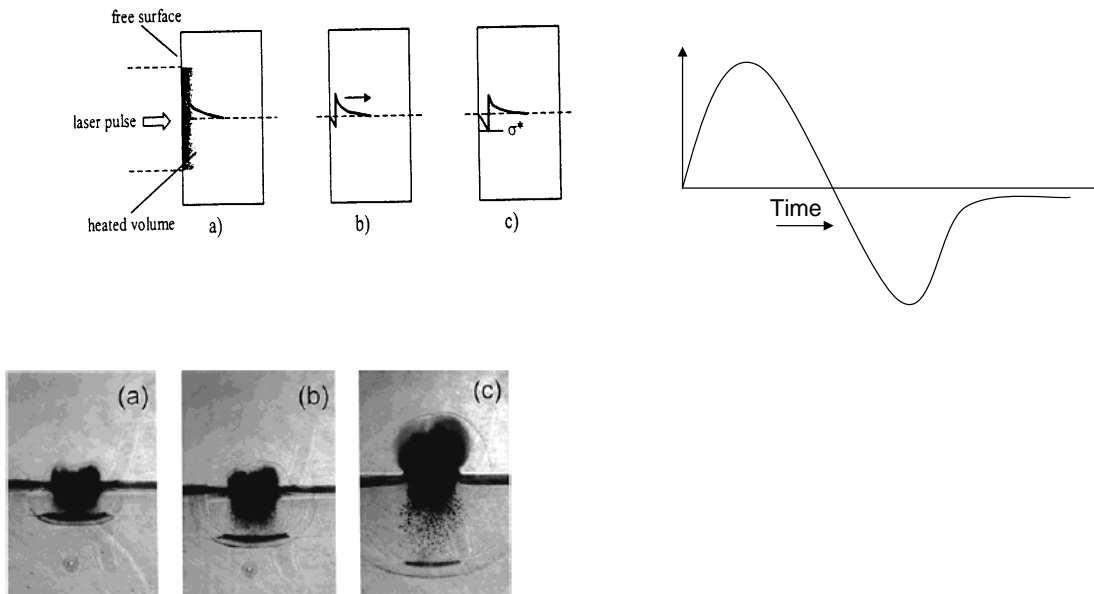
Όπως έχει προαναφερθεί, η ακτινοβόληση με laser μπορεί να προκαλέσει μια ταχεία θέρμανση του υποστρώματος. Κανονικά, αυτές οι υψηλές θερμοκρασίες συνιστούν θερμική διαστολή του υποστρώματος, κάτι που μπορεί όμως να μην είναι δυνατό κατά τους υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης που σχετίζονται με ns ή μικρότερους παλμούς laser. Συνεπώς, η θέρμανση μπορεί να λαμβάνει χώρα υπό συνθήκη σχεδόν σταθερού όγκου (isochoric). Αυτή η κατάσταση έχει σαν αποτέλεσμα μια αύξηση της

πίεσης κατά
$$\Delta P = \frac{\beta \alpha F_{LASER}}{\rho \kappa_T c_V} \left(\frac{1 - e^{-\theta}}{\theta} \right),$$
 όπου β είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής,

c_V η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, κ_T ο συντελεστής ισοθερμικής συμπίεστικότητας (isothermal compressibility) και $\mathcal{G} = \tau_{pulse} / \tau_{ac}$, όπου $\tau_{ac} = 1/c_s \alpha$ (c_s η ταχύτητα του ήχου), ο χρόνος που χρειάζεται ένα ακουστικό κύμα για να διασχίσει το

ακτινοβολούμενο πάχος. Ο εντός παρενθέσεως παράγοντας είναι διορθωτικός, για να ληφθεί υπόψη η μείωση του stress amplitude εξαιτίας του κύματος που οδεύει εκτός του ακτινοβολούμενου όγκου κατά τη διάρκεια του παλμού laser (υποθέτοντας ότι έχει μια ορθογωνική-rectangular κατανομή χρόνου).

Αυτή η αύξηση της πίεσης προκαλεί τη δημιουργία δύο κυμάτων (θερμοελαστικών): δύο επίπεδα κύματα με αντίθετη μεταξύ τους διάδοση κατά τον άξονα της δέσμης: ένα διαδιδόμενο προς την επιφάνεια και ένα που διαδίδεται προς το εσωτερικό του δείγματος. Το κύμα που οδεύει προς την ελεύθερη επιφάνεια (τη διεπιφάνεια υποστρώματος/αέρα) υφίσταται μια αλλαγή στο πρόσημο του πλάτους του όταν ανακλάται απ' αυτήν, λόγω της μεγαλύτερης ακουστικής σύνθετης αντίστασης (acoustic impedance) του ακτινοβολημένου μέσου, ρc_s , από την αντίστοιχη του αέρα. Η θερμική διαστολή προς το εσωτερικό του μέσου προκαλεί δύναμη συμπίεσης ενώ η εξωτερική διαστολή προκαλεί τάση εφελκυσμού (κύμα αραιώσης-rarefaction wave) (Εικόνα 1.8).



Εικόνα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση (αριστερά) του επαγόμενου από laser μηχανισμού δημιουργίας θερμοελαστικών κυμάτων. (a) η θερμική διαστολή του θερμαινόμενου από τον παλμό laser όγκου προκαλεί μηχανική τάση, (b) κατά τη διάδοση από την ελεύθερη επιφάνεια μια τάση εφελκυσμού αναπτύσσεται με βαθμιαία αυξανόμενο πλάτος. Σχηματική αναπαράσταση (δεξιά) του σήματος του ελαστικού κύματος που προκλήθηκε από το θερμοελαστικό μηχανισμό.

Το αξονικό κύμα που δημιουργείται λοιπόν κατ' αυτόν τον τρόπο είναι διπολικό, όπως έχει διαπιστωθεί και από πιεζοηλεκτρικούς μετατροπείς συζευγμένους στο υπόστρωμα. Όσο πιο γρήγορα γίνεται η θέρμανση, τόσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ελαστικού κύματος μέσα στο μέσο. Ο βέλτιστος συντελεστής απόδοσης επιτυγχάνεται όταν η διάρκεια της θέρμανσης είναι πολύ μικρότερη από το χρόνο που χρειάζεται το ελαστικό

κύμα για διανύσει τον ακτινοβολούμενο όγκο· ο χρόνος αυτός είναι $t = \frac{\alpha^{-1}}{c_s} = \frac{1}{\alpha c_s}$ «

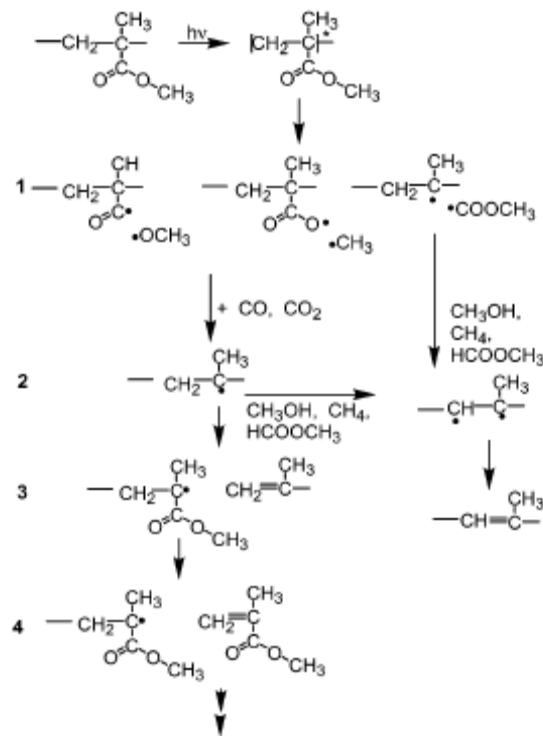
τ_{pulse} , όπου c_s η ταχύτητα του ήχου στο μέσο. Η συνθήκη αυτή ονομάζεται *κατάσταση περιορισμένου ελαστικού κύματος (stress confinement regime)*. Ειδικά στην περίπτωση των οργανικών, μια άλλη σημαντική πηγή ελαστικών κυμάτων προκύπτει από τη διαστολή των αερίων που σχηματίζονται, κατά τη θερμική ή φωτοχημική φωτοαποδόμηση, μέσα στο υπόστρωμα. Διάφορες ερευνητικές ομάδες, βασισμένες κυρίως σε πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους, έχουν αναφέρει τη δημιουργία ελαστικών κυμάτων με πλάτη μερικών εκατοντάδων bar κατά την ακτινοβόληση ιστών και πολυμερών με laser διμερών.

Αν το πλάτος του κύματος πίεσης ξεπερνά την αντοχή στον εφελκυσμό του υποστρώματος (δηλαδή την ελάχιστη πίεση που μπορεί να επιφέρει θραύση του υλικού), τότε υλικό θα εκτιναχθεί αποκλειστικά λόγω θραύσης (Εικόνα 1.8). Αυτός ο τρόπος απομάκρυνσης υλικού συνιστά το *φωτομηχανικό μηχανισμό* της φωτοαποδόμησης.

1.γ.iii. Φωτοχημικός μηχανισμός

Οι φωτοχημικές διεργασίες έχει προταθεί ότι συνεισφέρουν, ή ακόμη και ότι κυριαρχούν, στην εκτίναξη υλικού κατά την ακτινοβόληση φωτοασταθών συστημάτων. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, ο σχηματισμός ενός μεγάλου αριθμού φωτοθραυσμάτων με μεγάλες ενέργειες μεταφοράς (translational energies) και ο σχηματισμός αέριων φωτοπροϊόντων που εξασκούν μια μεγάλη πίεση, μπορεί να καταλήξουν στην εκτίναξη υλικού. Ο μηχανισμός αυτός είχε ήδη προταθεί από τις πρώτες μελέτες προκειμένου να

ερμηνευθεί η σαφής εγχάραξη που παρατηρείται με παλμούς laser υπεριώδους αλλά όχι με παλμούς υπέρυθρου. Κατά το μοντέλο αυτό, επειδή η ενέργεια των φωτονίων “καταναλώνεται” κυρίως στο σπάσιμο των δεσμών, η παραγωγή και διάχυση θερμότητας είναι ελάχιστη. Το επιχείρημα αυτό φαινόταν να παρέχει μια σχετικά απλή και πρωτότυπη θεώρηση της ελάχιστης θερμικής “επιβάρυνσης” του υποστρώματος κατά τη φωτοαποδόμηση με υπεριώδη ακτινοβολία. Το φωτοχημικό μοντέλο έγινε κατ’ αυτό τον τρόπο αρκετά δημοφιλές κυρίως όσον αφορά τις εφαρμογές.



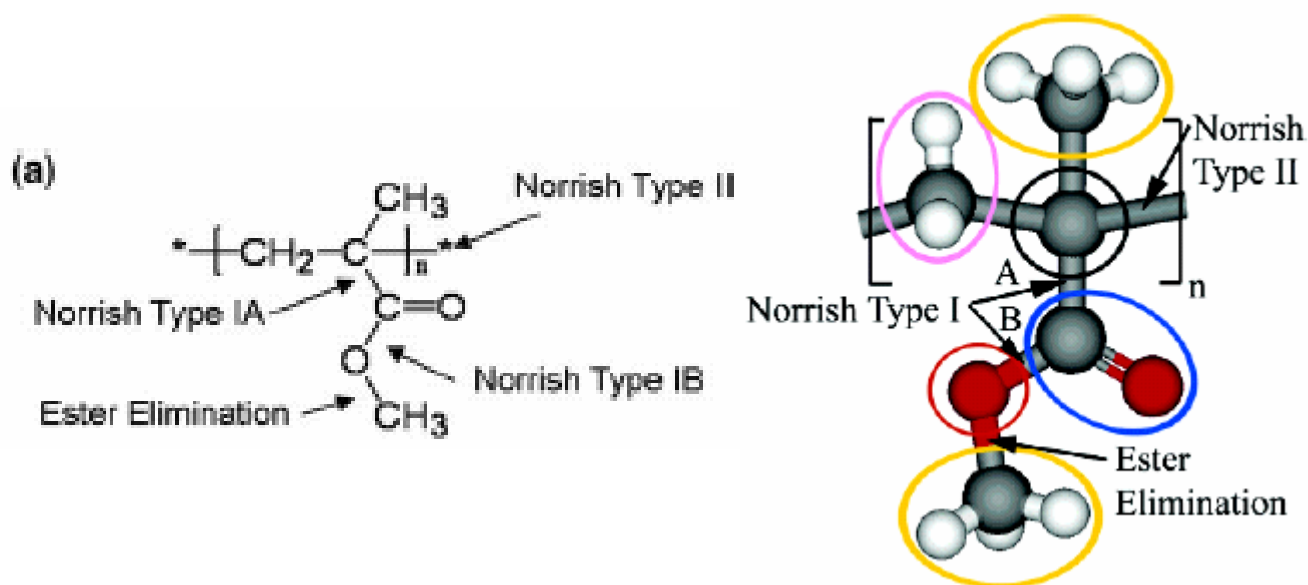
Εικόνα 1.9: Προτεινόμενο σχήμα αποσύνθεσης για την επαγόμενη από laser (308nm) αποσύνθεση του PMMA. Τα βήματα 1 και 2 δείχνουν τη φωτόλυση των θέσεων του εστέρα, τα τυπικά μικρά προϊόντα που ανιχνεύονται σε μετρήσεις φασματοσκοπίας μάζας, και των διπλών δεσμών που δημιουργούνται κατά το incubation (τέλος αλυσίδας και αλυσίδα). Το βήμα 4 δείχνει τη φωτοχημικά και θερμικά ενεργοποιημένη αντίδραση που απελευθερώνει MMA (=αποσύνθεση).

Παρόλ' αυτά, ακόμη και για απλά, σαφώς καθορισμένα μοριακά συστήματα, έχει αποδειχθεί πολύ δύσκολη η εκτίμηση της συνεισφοράς ενός τέτοιου μοντέλου. Πράγματι, η διαμάχη μεταξύ φωτοχημικών και θερμικών μηχανισμών έχει αποτελέσει ένα κρίσιμο αντικείμενο συζητήσεων του πεδίου της φωτοαποδόμησης. Πάντως, υπάρχει μια ολοένα διευρυνόμενη συναίνεση για την κυριαρχία του θερμικού μηχανισμού κατά τη UV φωτοαποδόμηση συνήθων οργανικών και πολυμερικών συστημάτων. Για παράδειγμα, σε μια σειρά από μελέτες εμπλουτισμένων πολυμερών με ιδιαίτερα φωτοασταθείς χημικές ουσίες, έχοντας απόδοση κοντά στη μονάδα, βρέθηκε ότι η φωτοαποδόμηση ρυθμίζεται από το ποσό της ενέργειας που απορροφάται. Μόνο κατά τη φωτοαποδόμηση στα 193nm και για ορισμένα συγκεκριμένα designed πολυμερή, που κατά τη φωτόλυση παράγουν έναν πολύ μεγάλο αριθμό αέριων παραπροϊόντων, υπάρχουν ευρήματα που δεν συνάδουν με το θερμικό μηχανισμό.

Πιο πρόσφατες θεωρητικές και πειραματικές εργασίες, αν και απορρίπτουν την ακραία περίπτωση της αποκλειστικής δράσης ενός φωτοχημικού μηχανισμού προτείνουν ότι οι χημικές διεργασίες όπως το σπάσιμο δεσμών μπορεί να διευκολύνουν την εκτίναξη υλικού. Επιπλέον, πέρα από την πίεση που εξασκείται από τα οποιαδήποτε αέρια παραπροϊόντα, η θερμότητα που απελευθερώνεται κατά τις εξώθερμες αντιδράσεις συνεισφέρει αποτελεσματικά στην εκτίναξη υλικού. Συνεπώς, η τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης εκτιμάται να είναι σε μικρότερη πυκνότητα ενέργειας απ' ότι θα ήταν απουσία τέτοιων αντιδράσεων.

1.γ.iv. Molecular Dynamics προσομοιώσεις

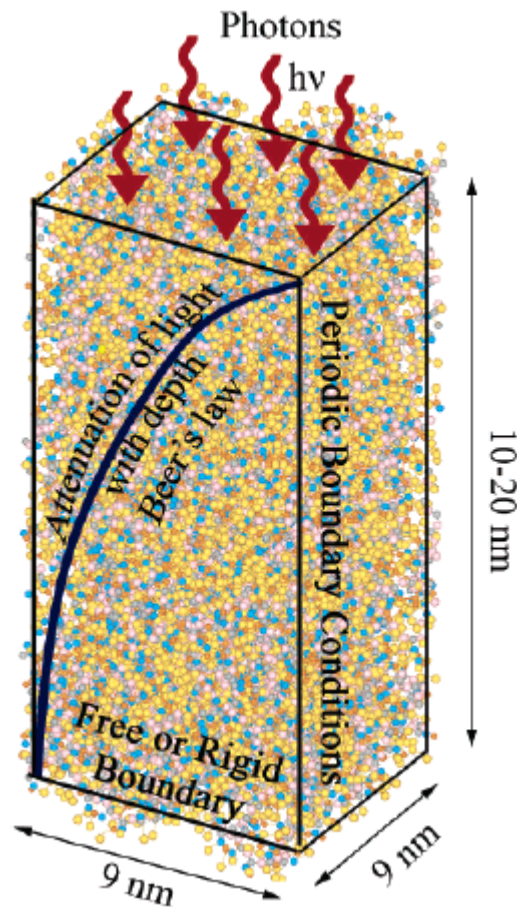
Κατά την αλληλεπίδραση ενός φωτονίου υψηλής ενέργειας με PMMA, τρία είναι τα πιθανά σενάρια. Το σπάσιμο της εστερικής πλευρικής αλυσίδας δίνει προϊόντα όπως διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα, μυρμηκικό μεθυλεστέρα και μεθάνιο, καταλήγωντας στη δικτύωση των πολυμερικών αλυσίδων. Στα μικρά μήκη κύματος (157 και 193nm) η αντίδραση Norrish τύπου II κυριαρχεί, και τα κύρια προϊόντα που προκύπτουν είναι μονομερή MMA και αλυσίδες PMMA μικρότερου μοριακού βάρους. Σε μήκος κύματος 248nm κυριαρχεί η αντίδραση Norrish τύπου I και στο plume της φωτοαποδόμησης ανιχνεύονται προϊόντα όπως C₂, CO, CO₂, μεθανόλη, μυρμηκικός μεθυλεστέρας και μονομερή MMA. Έχει εκτιμηθεί μάλιστα ότι υπάρχει μια σχέση 1:6,25 μεταξύ της διάσπασης της κύριας αλυσίδας και του καρβοξυλίου. Με ακτινοβολία μήκους κύματος 260 και 266nm, στο plume βρίσκουμε MMA, CO₂, CO, μυρμηκικό μεθυλεστέρα, όπως και MMA χωρίς ομάδες μυρμηκικού μεθυλεστέρα ή μεθυλίων. Στα 308nm παρατηρούνται διμερή MMA.



Εικόνα 1.10: Φωτοχημεία του PMMA (αριστερά) και αναπαράσταση του PMMA (δεξιά). Τα άτομα του άνθρακα είναι γκρι, του υδρογόνου άσπρα και του οξυγόνου κόκκινα. Οι ελλείψεις αντιστοιχούν σε προσεγγίσεις με σχετικά μεγάλα σωματίδια.

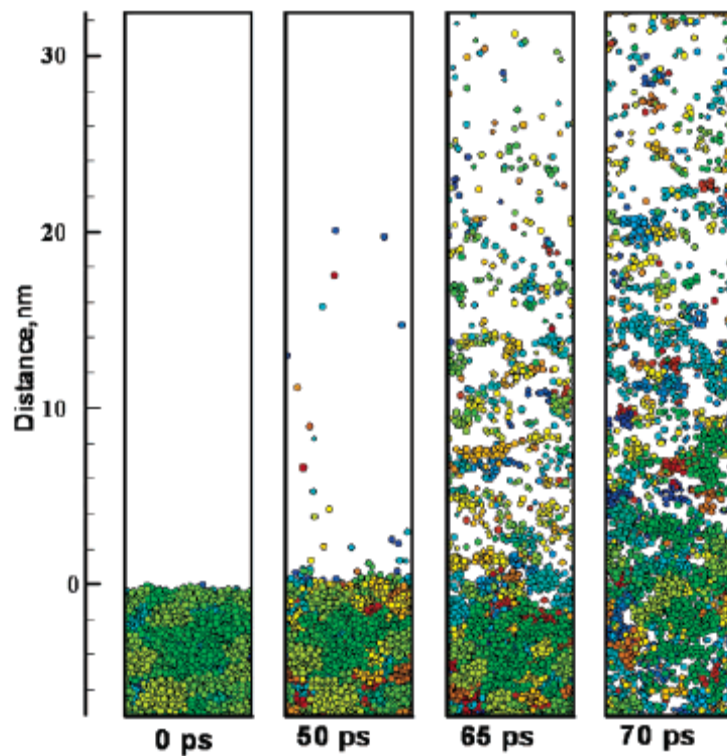
Η Garrison και οι συνεργάτες της²⁸ έχουν αναπτύξει ένα μοντέλο για την προσομοίωση των μοριακών δυναμικών κατά την αλληλεπίδραση του φωτός με πολυμερικά υλικά. Η πρόσπτωση ακτινοβολίας laser στο σύστημα προσομοιώνεται επιλέγοντας τυχαία το σωματίδιο(α) που απορροφά το φωτόνιο και τα γεγονότα που θα λάβουν χώρα (διάσπαση δεσμών ή εναπόθεση θερμότητας) στη βάση μιας επιλεγμένης κβαντικής απόδοσης. Ο συνολικός αριθμός των φωτονίων που μετέχουν στο μοντέλο κατά τη διάρκεια του παλμού laser καθορίζεται από την πυκνότητα ενέργειας του laser. Ο νόμος του Beer χρησιμοποιείται για να αναπαραχθεί η εκθετική μείωση της έντασης του laser με το βάθος. Η πιθανότητα απορρόφησης μπορεί να εξαρτάται από τις διαδικασίες που συντελούνται ,π.χ. διάσπαση δεσμού τύπου Norrish I ή II, ή μπορεί να

αλλάζει με το χρόνο ανάλογα με τις τροποποιήσεις στη σύνθεση του υλικού. Τα φωτόνια απορροφούνται από το σύστημα μέσα σε καθορισμένο χρονικό διάστημα επιτρέποντας την αξιολόγηση της επίδρασης διαφορετικού εύρους παλμών laser. Τα γεγονότα στο κέντρο της δέσμης laser είναι μοντελοποιημένα και επομένως περιοδικές οριακές συνθήκες θέτονται στις δύο οριζόντιες κατευθύνσεις, όπως φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα 1.11. Προκειμένου να περιληφθεί η απομάκρυνση υλικού προς τα πάνω και το κύμα πίεσης μέσα στι στερεό, το δείγμα έχει μεγαλύτερο βάθος απ' ότι πλάτος.



Εικόνα 1.11: Υπολογιστική διάταξη. Τα χρώματα των σφαιριδίων αντιστοιχούν στα χρώματα των κύκλων της Εικόνας 1.10

Σε πρώτη φάση προσομοίωσαν τη φωτοαποδόμηση αποκλειστικά λόγω φωτοχημικών διεργασιών. Επιλέχθηκε μια πυκνότητα ενέργειας $0.3\text{mJ}/\text{cm}^2$ και διάρκεια παλμού 50ps. Τέσσερα στιγμιότυπα του plume φαίνονται στην Εικόνα 1.12.



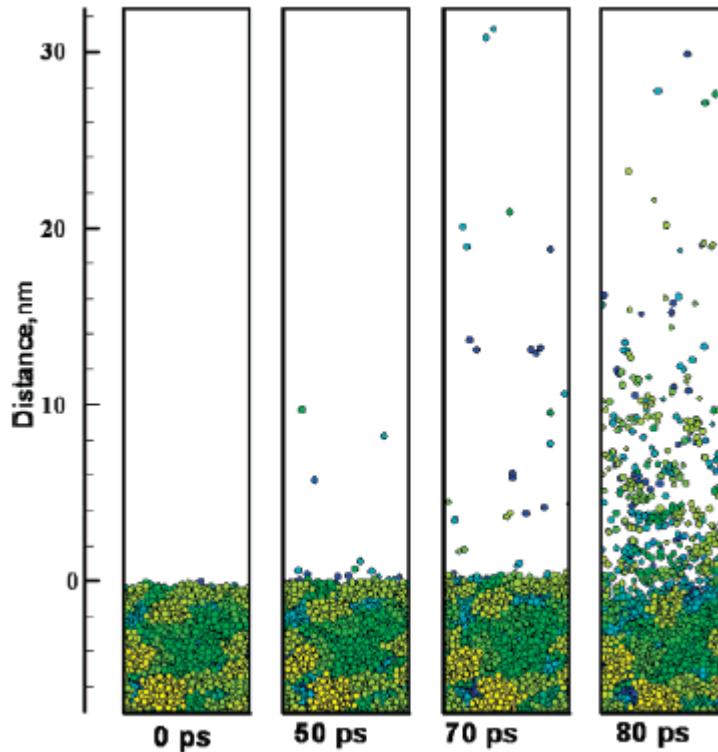
***Εικόνα 1.12:** Στιγμιότυπα από MD προσομοιώσεις της φωτοαποδόμησης PMMA με βάση καθαρά φωτοχημικές διεργασίες (πυκνότητα ενέργειας του laser $0,3\text{mJ}/\text{cm}^2$ (59 φωτόνια, βάθος διείσδυσης 8nm , διάρκεια παλμού 50ps). Κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε διαφορετικό κομμάτι του πολυμερούς. Αρχικά όλες οι αλυσίδες είναι σκούρες αποχρώσεις του μπλε ή του πράσινου. Η μεγαλύτερη ποικιλία χρωμάτων προκειμένου για φωτοχημική αποδόμηση υποδηλώνει ότι περισσότεροι δεσμοί έχουν διασπαστεί*

Ένας αριθμός 59 φωτονίων απορροφώνται από το υλικό με αποτέλεσμα τη φωτοχημική διάσπαση 59 δεσμών και την ταυτόχρονη δημιουργία προϊόντων αντίδρασης. Μ' αυτή

την πυκνότητα ενέργειας ένας μικρός αριθμός σωματιδίων, κυρίως ομάδες CH_3 , αποπροσροφώνται με το πέρας του παλμού στα 50ps. Στα 60ps υπάρχουν πολύ περισσότερα θραύσματα του πολυμερούς στο plume, υποδηλώνοντας την έναρξη της φωτοαποδόμησης. Στα 70ps, η απόδοση έχει αυξηθεί δραματικά και ακόμη και κάποια αέρεια κομμάτια του πολυμερούς εκτινάσσονται από το υλικό. Η αύξηση του αριθμού των κομματιών του πολυμερούς, όπως υποδεικνύεται από τα περισσότερα χρώματα από τα 50 στα 70ps, καταδεικνύει ότι οι διασπάσεις δεσμών συνεχίζονται πολύ μετά το τέλος του παλμού laser.

Οι φωτοθερμικές διεργασίες προσομοιώθηκαν εναποθέτοντας όλη την ενέργεια των φωτονίων στο υλικό ως θερμότητα (Εικόνα 1.13). Αφού οι δεσμοί δεν διασπώνται άμεσα από τα φωτόνια, απαιτείται περισσότερη ενέργεια για φωτοαποδόμηση και χρησιμοποιήσαν πυκνότητα ενέργειας $0,5\text{mJ}/\text{cm}^2$ που αντιστοιχεί σε 98 φωτόνια. Μετά το τέλος του παλμού, η θερμότητα που έχει εναποτεθεί είναι σχεδόν τριπλάσια σε σχέση με την προσομοίωση των φωτοχημικών διεργασιών. Σε αντίθεση με την τελευταία, στα 50ps υπάρχουν λιγότερα σφαιρίδια πάνω από την επιφάνεια. Με την πάροδο του χρόνου, εξακολουθεί κάποια θερμική και μηχανική διάσπαση κάποιων δεσμών αλλά τα σωματίδια που εκτινάσσονται δεν είναι τόσα πολλά όσο κατά την προσομοίωση φωτοδιασπασμένων δεσμών. Η έναρξη της φωτοαποδόμησης καθυστερεί σε σχέση με τις φωτοχημικές διαδικασίες. Η φωτοαποδόμηση ξεκινά στα 80ps ενώ προηγουμένως μόνο μεμονωμένα σωματίδια υπάρχουν στο plume. Η μεγαλύτερη θερμοκρασία στην περιοχή απορρόφησης προκαλεί την υπερθέρμανση του υλικού και τη φωτοθερμική διάσπαση δεσμών. Παρά το μεγαλύτερο αριθμό των φωτονίων, η απόδοση είναι μικρότερη για τις

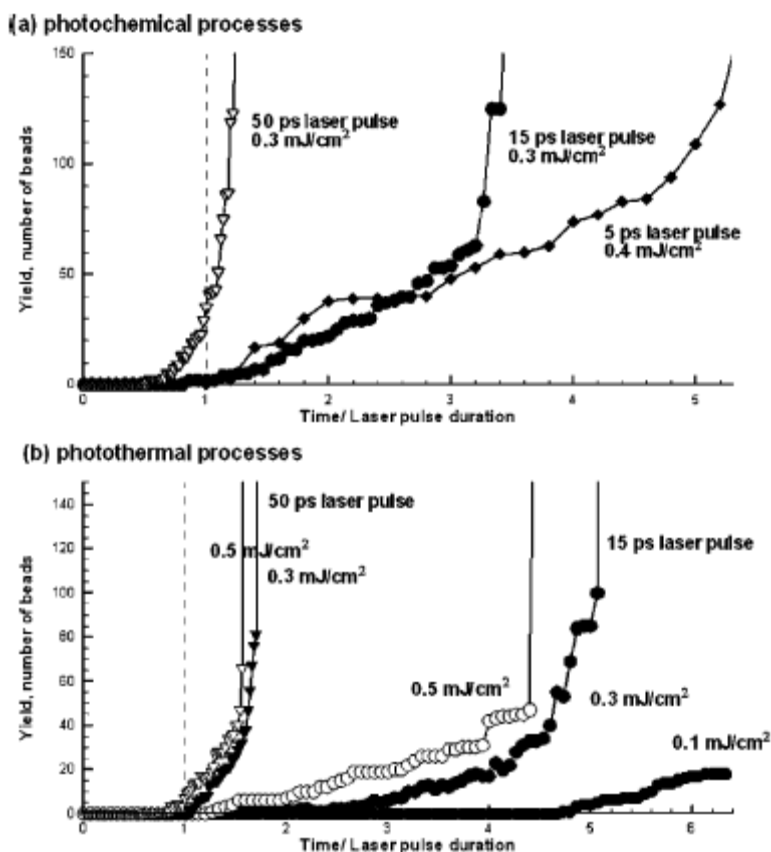
φωτοθερμικές διεργασίες σε σχέση με τις φωτοχημικές αφού ο αριθμός των δεσμών που έχουν διασπαστεί είναι μικρότερος στις πρώτες.



Εικόνα 1.13: Στιγμιότυπα από MD προσομοιώσεις της φωτοαποδόμησης PMMA με βάση καθαρά φωτοθερμικές διεργασίες. Οι συνθήκες είναι ίδιες με της Εικόνας 1.11 μόνο που η πυκνότητα ενέργειας του laser είναι $0,5mJ/cm^2$ (98 φωτόνια)

Στην Εικόνα 1.14 έχει σχεδιαστεί η απόδοση των σωματιδίων συναρτήσει του χρόνου ως προς τη διάρκεια του παλμού του laser, για τις φωτοχημικές και φωτοθερμικές διεργασίες για διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας του laser και διαφορετικό εύρος παλμού. Η έντονη αύξηση της απόδοσης σηματοδοτεί την έναρξη της φωτοαποδόμησης. Η ενέργεια σύνδεσης με την πολυμερική μήτρα είναι μικρότερη για τις φωτοχημικές

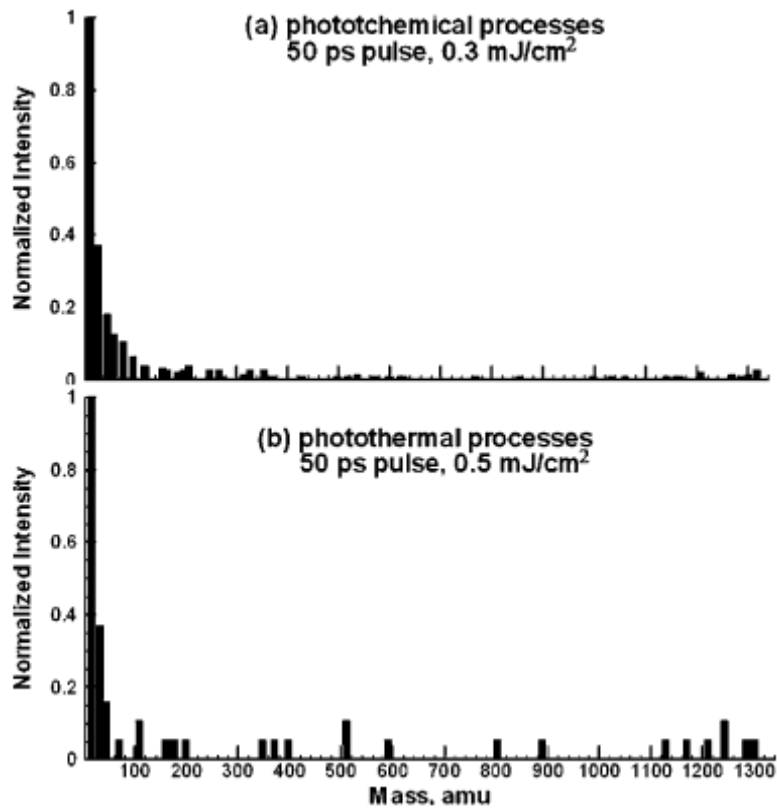
διεργασίες σε σχέση με τις φωτοθερμικές· σ' αυτό το γεγονός μπορεί να αποδοθεί η ταχύτερη έναρξη της φωτοαποδόμησης για τις φωτοχημικές διεργασίες.



Εικόνα 1.14: Η απόδοση σωματιδίων σαν συνάρτηση του χρόνου για παλμούς laser 5, 15 και 50ps. (a) φωτοχημικές διεργασίες και (b) φωτοθερμικές διεργασίες. Η απόδοση εκφράζεται με όρους σφαιριδίων που αποδομούνται (εκτινάσσονται) από την επιφάνεια.

Μια άλλη διαφοροποίηση μεταξύ των διαδικασιών διέγερσης αποτελεί η σύνθεση του plume. Η υπολογιζόμενη φασματική καταγραφή μάζας του εκτινασόμενου υλικού φαίνεται στην Εικόνα 1.15. Στην περίπτωση των φωτοχημικών διεργασιών, το plume αποτελείται από μικρά θραύσματα πολυμερών και μερικά μεγαλύτερα. Τα μικρά θραύσματα αποτελούνται από ρίζες CH₃ και τμήματα από λιγότερο από δύο MMA

ομάδες. Τα μεγαλύτερα θραύσματα αποτελούνται από ακέραια πολυμερή και πολυμερή που τους λείπει μια MMA ομάδα. Στην περίπτωση φωτοθερμικών διεργασιών, υπάρχουν πολλά μεγαλύτερα θραύσματα πολυμερών με περισσότερες από τέσσερις ομάδες MMA ανά πολυμερές.



Εικόνα 1.15: Κανονικοποιημένη ένταση των εκτινασόμενων σωματιδίων συναρτήσει της μάζας για (a) φωτοχημικές διεργασίες και (b) φωτοθερμικές διεργασίες. Μια ομάδα MMA έχει βάρος 100amu. Οι αποδόσεις μετρώνται στο τελευταίο στιγμιότυπο των Εκόνων 1.2 και 1.13.

1.δ. Εξέταση της επίδρασης του μοριακού βάρους του πολυμερούς κατά τη φωτοαποδόμηση

Λόγω της ολοένα αυξανόμενης σημασίας της UV φωτοαποδόμησης όσον αφορά τη μελέτη μοριακών υποστρωμάτων (π.χ. στη μικροηλεκτρονική, στην ιατρική⁵, στην αποκατάσταση έργων τέχνης⁹ κ.τ.λ.), έχει καταβληθεί μεγάλη προσπάθεια προκειμένου να αποσαφηνιστούν οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκειά της³⁻⁸. Έτσι πολυάριθμες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την εξάρτηση του φαινομένου από την ακτινοβολία του laser, ιδιαίτερα όσον αφορά την επίδραση του μήκους κύματος, και τις παραμέτρους του υλικού. Ένα μεγάλο εύρος από διαφορετικά πολυμερή έχει επίσης μελετηθεί για να προσδιορισθεί η επίδραση της χημικής σύνθεσης στην απόδοση και στο μηχανισμό της φωτοαποδόμησης.

Προκαλεί επομένως έκπληξη η έλλειψη μελετών¹⁰⁻¹¹ σχετικά με την επίδραση του μοριακού βάρους του πολυμερούς στη διαδικασία της φωτοαποδόμησης, καθώς η παράμετρος αυτή καθορίζει τα περισσότερα φυσικά χαρακτηριστικά των πολυμερών, όπως τις θερμοκρασίες μετάβασης και τις μηχανικές ιδιότητες. Επιπλέον, σε ορισμένες εφαρμογές, ειδικά στις ιατρικές και της αποκατάστασης έργων τέχνης, το μοριακό βάρος των υποστρωμάτων (που προσομοιάζουν με τα πολυμερή) που έχουμε να χειριστούμε μπορεί να πολύ διαφορετικό σε κάθε περίπτωση. Συγκεκριμένα, ο βαθμός πολυμερισμού του κολλαγόνου στο μάτι αλλάζει με την ηλικία του ανθρώπου και τα υποστρώματα ενός έργου τέχνης έχουν διαφορετικό μοριακό βάρος (βερνίκι, χρωστικές ύλες κ.τ.λ.). Τελικά, τόσο για μηχανιστικούς σκοπούς όσο και για τις εφαρμογές, είναι σημαντικό να

προσδιοριστεί ο ρόλος του μοριακού βάρους του πολυμερούς κατά τη διαδικασία της φωτοαποδόμησης.

Η ερευνητική ομάδα του Lemoine¹² μελέτησε την επίδραση του MW κατά τη φωτοαποδόμηση του πολυστυρενίου (PS) στα 248nm. Ο Lippert¹³ και οι συνεργάτες του έχουν μελετήσει την επίδραση του βαθμού πολυμερισμού στη φωτοαποδόμηση του PMMA στα 308nm. Ο Mito και η ομάδα του έχουν εξετάσει τη χρονική εξέλιξη των μορφολογικών αλλαγών σε PS διαφόρων μοριακών βαρών μέσω συμβολομετρίας με χρονική ανάλυση. Έχουν δείξει ότι ο χρόνος της διαστολής και ιδιαίτερα της συστολής των φιλμ κατά τη ακτινοβόληση με laser διαφέρει για συστήματα διαφορετικού μοριακού βάρους.

1.ε. UV φωτοαποδόμηση πολυμερών εμπλουτισμένων με χρωμοφόρες

Μια σημαντική δυσκολία στη συστηματική εξέταση των χημικών αποτελεσμάτων κατά τη UV φωτοαποδόμηση, προκύπτει από τη χημική πολυπλοκότητα των πολυμερικών υποστρωμάτων. Κατ' αρχήν, όπως αναφέρθηκε, η ποικιλία και η χημική πολυπλοκότητα των προϊόντων που σχηματίζονται με την UV διαδικασία φωτοαποδόμησης αποτρέπουν έναν λεπτομερή πειραματικό χαρακτηρισμό των φωτοχημικών αποτελεσμάτων. Επίσης, η πολυπλοκότητα των διαδικασιών καθώς και οι ελλειπίες πληροφορίες για τη φωτο-φυσική/χημεία των πολυμερών εμποδίζει τη σαφή ερμηνεία των παρατηρούμενων χημικών αλλαγών.

Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, έχουμε στραφεί στη μελέτη της UV φωτοαποδόμησης πολυμερών εμπλουτισμένων με χρωμοφόρες ενώσεις (dopants).

Με τον όρο χρωμοφόρα ομάδα αναφερόμαστε στο τμήμα του μορίου που απορροφάει το φως. Συνήθως, με την προσθήκη χρωμοφόρων ουσιών σε πολυμερή που απορροφούν ασθενώς στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας, προκαλείται φωτοευαισθητοποίηση των πολυμερών αυτών ως προς την εκρηκτική αποδόμηση. Σημαντικά χαρακτηριστικά αυτή της φωτοευαισθητοποίησης είναι: α) η μείωση του κατωφλίου αποδόμησης και β) η σημαντική αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης υλικού, σε ορισμένες περιπτώσεις κατά παράγοντα του δέκα.

Στην περίπτωση των φωτοασταθών dopants μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα φωτοχημικά χαρακτηριστικά όπως η διάσπαση του dopant που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία φωτοπροϊόντων στην αέρια φάση. Στην δημιουργία αυτών των φωτοπροϊόντων, σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας, αποδίδεται η παρατηρούμενη μεταβολή του όγκου (swelling). Σε μεγάλες πυκνότητες ενέργειας παρατηρείται η αύξηση του ρυθμού φωτοαποδόμησης (πάνω από 80μm ανά παλμό) και λιώσιμο του πολυμερούς.

Διαφορετική συμπεριφορά συναντάμε στα φωτοευσταθή dopants. Το swelling που συμβαίνει εκεί είναι σε μικρότερο βαθμό, χαμηλότεροι ρυθμοί αποδόμησης παρατηρούνται και κατά τη διαδικασία της φωτοαποδόμησης λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της κυκλικής πολυφωτονικής απορρόφησης. Παρατηρήθηκε σε φασματοσκοπικά δεδομένα (χρονικά αναλυόμενη απορρόφηση/μετρήσεις εκπομπής και TOF-MS δεδομένα) και είναι έγκυρο για ακτινοβολίες με μήκη κύματος μεγαλύτερα από 248 nm. Το φαινόμενο αυτό προϋποθέτει μια κυκλική διαδικασία απορρόφησης για έναν αριθμό φωτονίων μεγαλύτερο του 10. Απο τα υψηλά διεγερμένα μόρια του πολυαρωματικού dopant η ενέργεια των φωτονίων μεταφέρεται στην πολυμερική μήτρα

μέσω μίας γρήγορης μετατροπής. Η σχετική αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει την αποδόμηση του πολυμερούς σε αυτήν την περίπτωση. Ο πολυφωτονικός κύκλος απορρόφησης έχει επιβεβαιωθεί από το χρονικό προφίλ του φθορισμού του ανθρακένιου σε πολυστυρενικό film με υπολογιστικά αποτελέσματα που βασίζονταν στην κυκλική διαδικασία για την θεμελιώδη κατάσταση, την πρώτη διεγερμένη singlet και την χαμηλότερη triplet. Η υπολογιζόμενη θερμοκρασία αυξάνει κατά την διάρκεια του παλμού και εξαρτάται μη γραμμικά από την ένταση του laser. Το μοντέλο αυτό έχει προταθεί από τον Masuhara.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

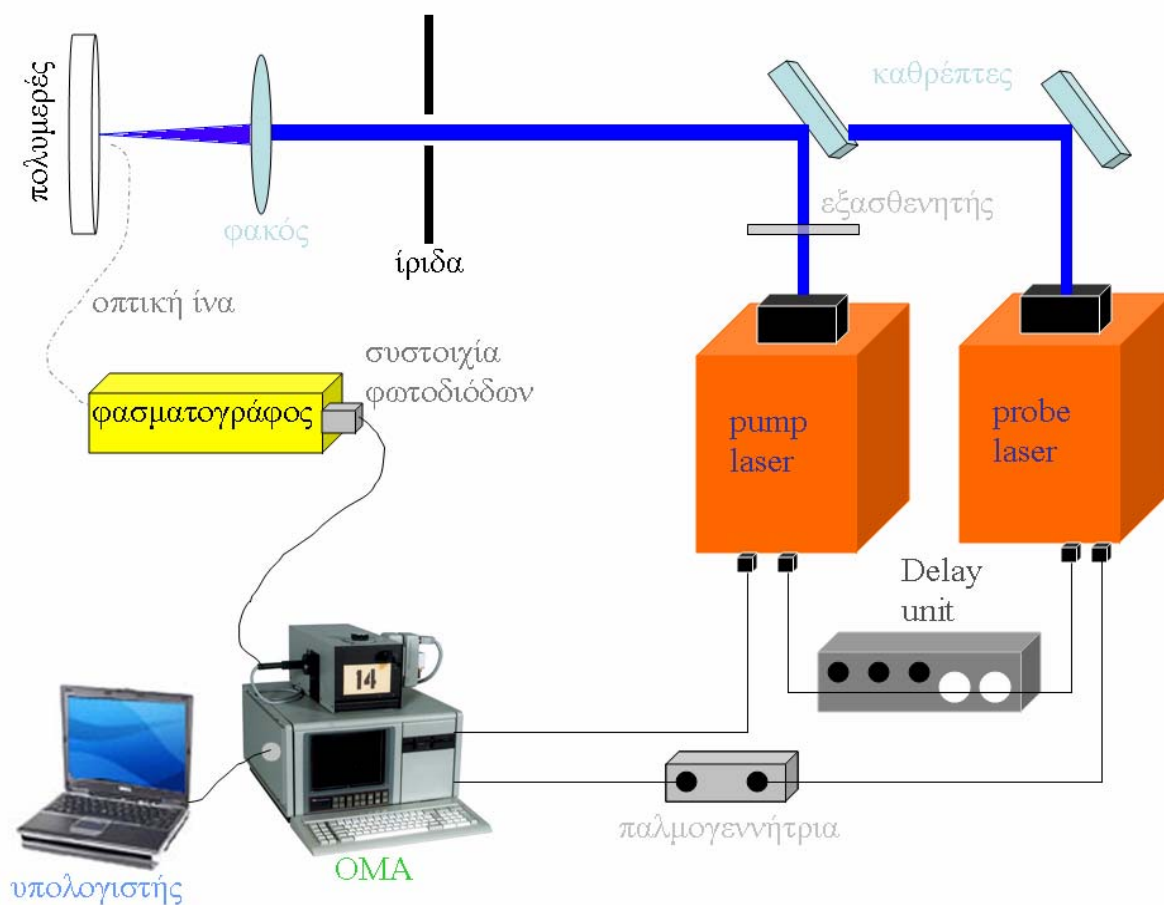
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ & ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ

2.α. Τεχνική του επαγόμενου από laser φθορισμού (Laser Induced Fluorescence-LIF)

Στην Εικόνα 2.1 φαίνεται η διάταξη που έχει αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό της κινητικής σχηματισμού των φωτοπροϊόντων με τη μέθοδο του φθορισμού. Χρησιμοποιούνται δύο laser· το πρώτο δίνει τον “pump” παλμό που προκαλεί τη φωτοαποδόμηση και το δεύτερο δίνει τον “probe” παλμό που προκαλεί τη διέγερση φθορισμού των παραγόμενων φωτοπροϊόντων. Η χρονική καθυστέρηση μεταξύ των δύο παλμών επιτυγχάνεται ηλεκτρονικά με ένα Delay Unit.

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τα εξής:

- τις πηγές ακτινοβολίας των laser διεγερμένων διμερών:
 1. “pump laser”: KrF Excimer laser (Lambda-Physik LPX 210) με διάρκεια παλμού 30ns και μήκος κύματος εκπομπής στα 248nm.
 2. “probe laser”: KrF Excimer laser (Lambda-Physik COMPEX 110) με διάρκεια παλμού 30ns και μήκος κύματος εκπομπής στα 248nm.
- την οπτική ίνα για τη συλλογή του φθορισμού
- το φασματογράφο φράγματος περίθλασης για την ανάλυση του φωτός
- το σύστημα πολυκαναλικού αναλυτή (Optical Multichannel Analyzer-OMA)
- την παλμογεννήτρια για την ενεργοποίηση του ενισχυτή στον OMA
- το μικρομετρικό xyz για τη μετακίνηση του δείγματος στους τρεις άξονες



Εικόνα 2.1: Πειραματική διάταξη της τεχνικής του επαγόμενου από laser φθορισμού (LIF)

Η ακτινοβολία φθορισμού μεταφέρεται, μέσω της οπτικής ίνας από quartz (διαμέτρου 0,6mm), στη σχισμή εισόδου του φασματογράφου (PTI Model 01-002 AD με εστιακή απόσταση 0,2m), Ένα φίλτρο αποκοπής χρησιμοποιείται για να εμποδίζει τη διέλευση ακτινοβολίας από το laser. Η ίνα τοποθετείται υπό γωνία 25° ως προς τον άξονα της δέσμης του laser και σε απόσταση ενός περίπου εκατοστού από την επιφάνεια του δείγματος.

Ο φασματογράφος διαθέτει ένα φράγμα περίθλασης (300γραμμές/mm) που αναλύει την ακτινοβολία και την προβάλλει κατάλληλα στην έξοδο στο επίπεδο του

ανιχνευτή. Στη συνέχεια, το σύστημα του οπτικού πολυκαναλικού αναλυτή (OMA) καταγράφει το φάσμα φθορισμού. Για το δεδομένο φασματογράφο, φράγμα περίθλασης και ανιχνευτή (OMA-Princeton), μια φασματική περιοχή εύρους 280nm καταγράφεται με ανάλυση 0,4nm/φωτοδίοδο. Ο OMA αποτελείται από μια συστοιχία 1024 φωτοδίοδων (photodiode array) και είναι εφοδιασμένος μ' έναν ενισχυτή MCP (MicroChannel Plate intensifier – EG&G PARC Model I 420UV). Το MCP παρέχει τη δυνατότητα παλμικής λειτουργίας στον ανιχνευτή εφαρμόζοντας το κατάλληλο δυναμικό. Το σήμα μπορεί έτσι να καταγραφεί για μια συγκεκριμένη περίοδο χρόνου, από 20ns μέχρι και μερικές δεκάδες ms.

Για την καταγραφή της κινητικής, ο ενισχυτής ενεργοποιείται από μια παλμογεννήτρια υψηλής τάσης (High Voltage Pulser), που με τη σειρά της ενεργοποιείται είτε από μια φωτοδίοδο σύγχρονη με τον οπτικό παλμό του laser είτε από το σήμα εξόδου (SYNCOUT) του laser που προηγείται κατά $\sim 1\mu\text{s}$ του οπτικού παλμού. Στην έξοδο της παλμογεννήτριας παράγεται ένας παλμός δυναμικού, με μεταβλητή χρονική καθυστέρηση ως προς τον παλμό εισόδου και με μεταβλητό χρονικό πλάτος, ο οποίος και θέτει παλμικά τον ενισχυτή σε λειτουργία.

Για την καταγραφή των φασμάτων φθορισμού, το σύστημα του πολυκαναλικού αναλυτή ενεργοποιεί το "pump" laser. Η εκπομπή της δέσμης laser ανιχνεύεται από τη φωτοδίοδο. Το σήμα εξόδου (SYNCOUT) του "pump" laser ενεργοποιεί (triggering) το Delay Unit, που στη συνέχεια ενεργοποιεί με μεταβλητή χρονική καθυστέρηση το "probe" laser. Δύο φωτοδιόδοι χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό του χρόνου καθυστέρησης μεταξύ των δύο παλμών "pump" και "probe". Μπορούμε μεταξύ των "pump" και "probe" παλμών να παρεμβάλλουμε χρονική καθυστέρηση από 4μs ως και

10ms, ώστε να καταγράφεται η κινητική του σχηματισμού των παραγόμενων ριζών και των τελικών σταθερών φωτοπροϊόντων.

Η πυκνότητα ενέργειας της δέσμης του laser ρυθμίζεται κυρίως με την παρεμβολή οπτικών μειωτήρων μεταβλητής ανακλαστικότητας (variable attenuators) στην πορεία της δέσμης αλλά και μεταβάλλοντας την τάση λειτουργίας του τροφοδοτικού του laser. Η ενέργεια μετράται με ένα Joulemeter. Η δέσμη εστιάζεται στην επιφάνεια του δείγματος μ' έναν επιπεδόκυρτο συγκλίνοντα φακό (quartz με εστιακή απόσταση 500nm). Το δείγμα βρίσκεται μερικά χιλιοστά ή και εκατοστά πριν το σημείο εστίασης της δέσμης και το εμβαδό της ακτινοβολούμενης επιφάνειας κυμαίνεται από 0,2 ως 10 mm², έτσι ώστε να επιτυγχάνονται πυκνότητες ενέργειας ως και 3000mJ/cm².

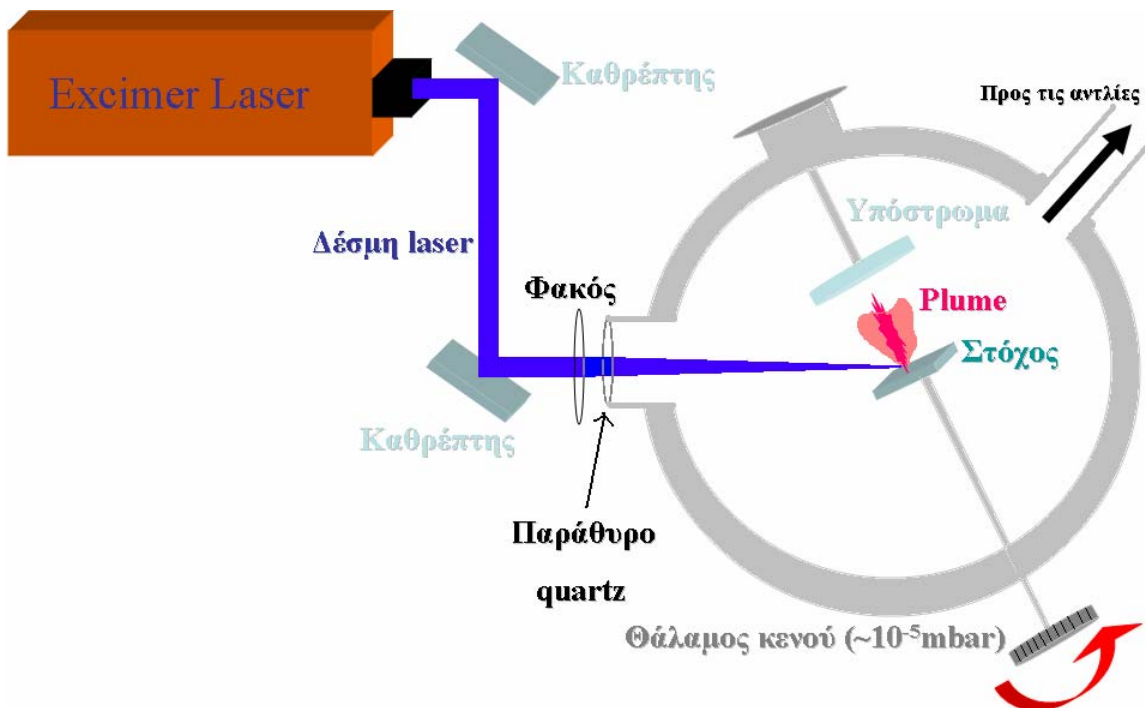
Τα πειράματα φθορισμού σκοπό έχουν τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των προϊόντων που σχηματίζονται στο υπόστρωμα, μετά την ακτινοβολία της επιφάνειας δειγμάτων διαφορετικών μοριακών βαρών με ακτινοβολία διαφορετικής πυκνότητας ενέργειας. Το φάσμα φθορισμού είναι χαρακτηριστικό των ενώσεων που σχηματίζονται επιτρέποντας έτσι την ταυτοποίησή τους. Επιπλέον, η ένταση φθορισμού είναι ανάλογη της ποσότητας των ενώσεων που σχηματίζονται. Θα πρέπει πάντως να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της ακτινοβολίας με υψηλές εντάσεις laser, η σχέση αναλογίας μεταξύ ποσότητας και έντασης φθορισμού αίρεται εν μέρει αφού επηρεάζεται η μορφολογία του υποστρώματος. Τα δείγματα ακτινοβολούνται μ' έναν παλμό από μια ισχυρή δέσμη άντλησης (pump) σε διαφορετικές τιμές F_{LASER} . Η δέσμη ανάλυσης (probe) που επάγει το φθορισμό των φωτοπροϊόντων έχει την ίδια ακριβώς γεωμετρία με τη δέσμη άντλησης και σταθερή πολύ χαμηλή τιμή πυκνότητας

ενέργειας ($F_{\text{LASER}} < 1 \text{ mJ/cm}^2$), προκειμένου να προκαλεί αμελητέες φωτοχημικές αλλαγές στα δείγματα. Με τη χαμηλή τιμή πυκνότητας ενέργειας της δέσμης ανάλυσης εξασφαλίζεται η μονοφωτονική διέγερση των μορίων. Κατ' αυτό τον τρόπο αποφεύγονται προβλήματα που θα μπορούσαν να προκύψουν στην ανάλυση των αποτελεσμάτων, στην περίπτωση που ο εκπεμπόμενος φθορισμός οφειλόταν σε πολυφωτονικές διεγέρσεις. Τόσο η ανίχνευση του φθορισμού όσο και η ανάλυση του φάσματος πραγματοποιούνται με το σύστημα του οπτικού πολυκαναλικού ανιχνευτή (OMA).

Τα φασματικά βαθμονομημένα (με πρότυπο φάσμα εκπομπής μιας λυχνίας Hg) φάσματα φθορισμού λαμβάνονται αφού το σύστημα του πολυκαναλικού αναλυτή ενεργοποιήσει το "probe" laser, του οποίου το οπτικό σήμα ανιχνεύεται από τη φωτοδίοδο και παρακολουθείται με τον παλμογράφο. Το σήμα εξόδου της παλμογεννήτριας, το οποίο ενεργοποιεί τον ενισχυτή, παρακολουθείται με τον ίδιο παλμογράφο. Με τον κατάλληλο συγχρονισμό αυτών των δύο σημάτων επιτρέπεται η ανίχνευση του φθορισμού. Στις περισσότερες περιπτώσεις το "παράθυρο" παρατήρησης/καταγραφής των φασμάτων είναι $\sim 1 \mu\text{s}$ (ο ανιχνευτής δηλαδή είναι ενεργοποιημένος για $\sim 1 \mu\text{s}$). Αυτό το χρονικό διάστημα είναι μεγαλύτερο από το χρόνο εκπομπής του φθορισμού, αφού οι τυπικοί χρόνοι ζωής φθορισμού των χρωμοφόρων και των φωτοπροϊόντων τους δεν ξεπερνούν τα 100ns.

2.β. Τεχνική της εναπόθεσης με παλμικό laser (Pulsed Laser Deposition-PLD)

Για να χαρακτηρίσουμε περαιτέρω το υλικό που εκτινάσσεται από τα διάφορα μοριακά βάρη, έχουμε χρησιμοποιήσει την τεχνική εναπόθεσης. Στην Εικόνα 2.2 παριστάνεται η χρησιμοποιούμενη (τυπική) διάταξη εναπόθεσης από παλμικό laser (PLD).



Εικόνα 2.2: Πειραματική διάταξη της τεχνικής εναπόθεσης με παλμικό laser (PLD)

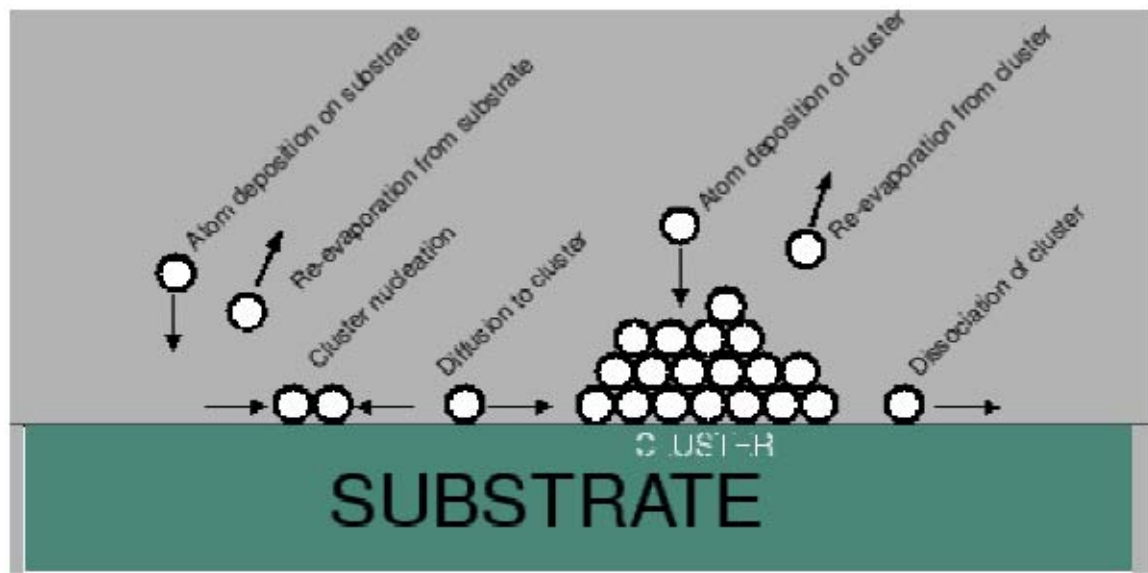
Η πειραματική διάταξη αποτελείται από:

- KrF Excimer laser (Lambda-Physik LPX 210) με διάρκεια παλμού 30ns και μήκος κύματος εκπομπής στα 248nm.
- κυλινδρικό θάλαμο κενού
- μηχανική αντλία
- αντλία turbo
- μετρητή κενού Piranni (για πίεση $>10^{-2}$ mbar)
- μετρητή κενού Penning VAC PM31 (για πίεση $<10^{-2}$ mbar)

Η δέσμη του laser εστιάζεται (ο φακός, όπως και οι καθρέπτες, είναι τοποθετημένος έξω από το κελί) στο δείγμα πολυμερούς εμπλουτισμένου με τις χρωμοφόρες. Ο στόχος περιστρέφεται έτσι ώστε κάθε φορά να ακτινοβολείται "φρέσκια" περιοχή του δείγματος. Η απόσταση στόχου-υποστρώματος είναι 4cm και επιλέχθηκε εμπειρικά ως ικανή για την εναπόθεση υλικού (ανιχνεύσιμου με SEM ή AFM) με τους λιγότερους δυνατούς παλμούς laser.

Το plume/πλάσμα που εκτινάσσεται κατά τη φωτοαποδόμηση έχει γωνιακή κατανομή που εξαρτάται ως $\cos^n\theta$, όπου θ η γωνία ως προς την κάθετο προς το υπόστρωμα και n ακέραιος που για μικρές εντάσεις laser (πάνω από το κατώφλι αποδόμησης) είναι συνήθως 4-8. Το υπόστρωμα είναι τοποθετημένο ακριβώς απέναντι από το ακτινοβολούμενο στόχο, οπότε το κεντρικό τμήμα του plume προσπίπτει πάνω

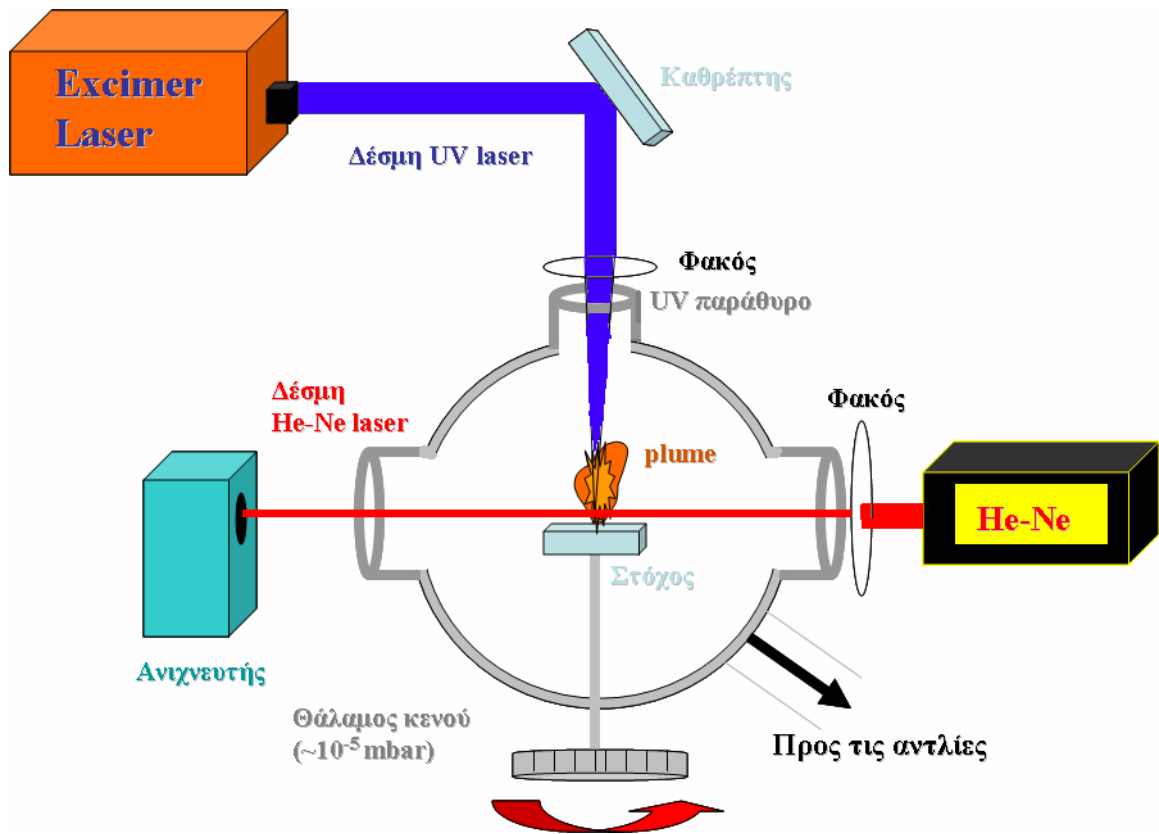
στο υπόστρωμα. Στην επόμενη Εικόνα φαίνονται οι πιθανές διεργασίες/διαδικασίες που μπορεί να συμβούν κατά την εναπόθεση στο υπόστρωμα: εναπόθεση ατόμων στο υπόστρωμα, εξάτμιση ατόμων από το υπόστρωμα, σχηματισμός μιας συστάδας ατόμων (cluster), διάχυση ατόμων προς το cluster, εναπόθεση ατόμων στο cluster και εξάτμισή τους απ' αυτό και απομάκρυνση ατόμων από το cluster. Επομένως, το υλικό που συλλέγεται με την τεχνική της εναπόθεσης πάνω σε μια επιφάνεια δεν είναι αναγκαστικά αντιπροσωπευτικό της φύσης του υλικού που εκτινάσσεται.



Εικόνα 2.3: Διεργασίες μεταξύ των ατόμων που επηρεάζουν την 3D ανάπτυξη φιλμ

2.γ. Τεχνική της χρονικά αναλυόμενης σκέδασης της δέσμης ανάλυσης (Probe Beam Deflection)

Τέλος, έχουμε παρατηρήσει χρονικά τη σκέδαση δέσμης από το εκτινασσόμενο υλικό χρησιμοποιώντας την τεχνική της χρονικά αναλυόμενης σκέδασης της δέσμης ανάλυσης (Εικόνα 2.4).



Εικόνα 2.4: Πειραματική διάταξη της τεχνικής της χρονικά αναλυόμενης σκέδασης της δέσμης ανάλυσης (Probe Beam Deflection)

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από:

- KrF Excimer laser (Lambda-Physik LPX 210) με διάρκεια παλμού 30ns και μήκος κύματος εκπομπής στα 248nm
- He-Ne laser (Uniphase) με μήκος κύματος εκπομπής στα 633nm
- φωτοπολλαπλασιαστή
- κυλινδρικό θάλαμο κενού
- μηχανική αντλία
- αντλία turbo
- μετρητή κενού Piranni (για πίεση $>10^{-2}$ mbar)
- μετρητή κενού Penning VAC PM31 (για πίεση $<10^{-2}$ mbar)

Η δέσμη του excimer laser 248nm εστιάζεται στο δείγμα που είναι τοποθετημένο σ' ένα θάλαμο (που αντλείται σε πίεση $\sim 10^{-5}$ mbar) και μπορεί να περιστρέφεται. Η δέσμη του He-Ne laser (probe δέσμη) εστιάζεται ($f=10$ cm) και ευθυγραμμίζεται έτσι ώστε να περνά παράλληλα από την επιφάνεια του δείγματος και πάνω ακριβώς από το spot του laser. Μ' αυτό τον τρόπο μπορούμε, με μεγάλη ευκρίνεια, να ανιχνεύσουμε την εξασθένηση στην ένταση του He-Ne αλλά και τη γωνιακή απόκλιση της δέσμης που προκαλείται από τα εκτινασσόμενα σωματίδια της φωτοαποδόμησης των πολυμερών (μορίων CO₂), σωματιδίων και πλάσματος. Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μόνο της εξασθένησης της έντασης. Η απόσταση μεταξύ του επιπέδου του πολυμερούς και της δέσμης ανάλυσης είναι ~ 1 cm.

Αφού η δέσμη του He-Ne περάσει πάνω από την ακτινοβολούμενη επιφάνεια προσπίπτει σ' ένα φωτοπολλαπλασιαστή. Μπροστά από το φωτοπολλαπλασιαστή έχει τοποθετηθεί ένα φίλτρο αποκοπής, για την αποκοπή της υπεριώδους ακτινοβολίας και της εκπομπής πλάσματος που σχηματίζεται κατά την ακτινοβολήση. Το σήμα του φωτοπολλαπλασιαστή καταγράφεται σ' έναν παλμογράφο, που ενεργοποιείται με μια φωτοδίοδο από το "rump" laser ώστε η καταγραφή του σήματος να ξεκινά όταν ο "rump" παλμός προσπέσει στο δείγμα.

Η χρονική εξέλιξη της σκέδασης περιλαμβάνει το χρόνο εκτίναξης του υλικού και το χρόνο που απαιτείται για να καλυφθεί η απόσταση υποστρώματος-σημείο παρατήρησης από τα σωματίδια. Ο χρόνος εκτίναξης υλικού είναι πολύ μικρότερος από τον δεύτερο: επομένως, τα καταγραφόμενα "φάσματα" παρέχουν ουσιαστικά την κινητική κατανομή των εκτινασόμενων σωματιδίων.

Το δείγμα τοποθετείται στο κενό προς αποφυγή της ακουστικής απόκλισης της δέσμης. Πράγματι, όταν η ακτινοβολήση γίνεται στον αέρα, το εκτινασόμενο υλικό "πιέζει" τον αέρα δημιουργώντας ένα shock wave που προκαλεί την έντονη απόκλιση της δέσμης ανάλυσης.

2.δ. Παρασκευή των δειγμάτων

Τα δείγματα που χρησιμοποιούνται σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις είναι λεπτά υμένια πολυμερών που περιέχουν χρωμοφόρες ουσίες σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα λεπτά υμένια παρέχουν μια αρκετά σταθερή δομική βάση η οποία ελέγχεται εύκολα όσον αφορά τα δομικά χαρακτηριστικά της (πάχος, ομαλή επιφάνεια, υφή) και έτσι

προσφέρεται για τη συστηματική μελέτη των φαινομένων της φωτοαποδόμησης. Η προσθήκη χρωμοφόρων ουσιών στην πολυμερική μήτρα τροποποιεί την οπτική πυκνότητα του υποστρώματος και κατά συνέπεια το βαθμό σύζευξης του με την ακτινοβολία laser. Παράλληλα, οι χρωμοφόρες ουσίες παίζουν το ρόλο ενός σημαντικού φωτοχημικού μάρτυρα για το χαρακτηρισμό των φωτοχημικών φαινομένων που συνοδεύουν τη φωτοαποδόμηση.

Τα πολυμερή που χρησιμοποιούμε είναι PMMA με μοριακό βάρος 1,9, 2,5, 23, 80, 120, 212 και 996kamu και PS με μοριακό βάρος 15 και 532kamu. Το PMMA αν και καθαρότητας 99%, υποβάλλεται σε περαιτέρω διαδικασία καθαρισμού με σκοπό την απομάκρυνση προσμίξεων που φθορίζουν. Το PMMA είναι διαλυτό σε διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) παραμένει όμως αδιάλυτο σε μεθανόλη (CH_3OH). Οι προς απομάκρυνση προσμίξεις όμως είναι διαλυτές στη μεθανόλη και η διαδικασία καθαρισμού του PMMA έχει ως εξής: διαλύονται 10gr PMMA σε 100ml διχλωρομεθάνιου. Το διάλυμα προστίθεται αργά σε 1000ml μεθανόλης. Το καινούριο διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία περίπου για 24 ώρες προκειμένου να καταβυθιστεί πλήρως το PMMA. Το υπερκείμενο υγρό απομακρύνεται και το ίζημα PMMA παραλαμβάνεται και ξηραίνεται για 24 ώρες ώστε να απομακρυνθεί πλήρως ο διαλύτης.

Τα δείγματα προετοιμάζονται με τον ακόλουθο τρόπο: Παρασκευάζονται αρχικά διαλύματα καθαρού PMMA και PS εμπλουτισμένων με χρωμοφόρες στην επιθυμητή περιεκτικότητα που κυμαίνεται από 0,4% ως 2% κατά βάρος χρωμοφόρας ανά gr PMMA ή PS. Μεταβάλλοντας την αναλογία χρωμοφόρας-πολυμερούς αλλάζουμε το συντελεστή απορρόφησης του συστήματος. Μικρή ποσότητα από το διάλυμα απλώνεται με πιπέτα Pasteur πάνω σε πλακίδιο χαλαζία (quartz), το οποίο στη συνέχεια καλύπτεται με ποτήρι

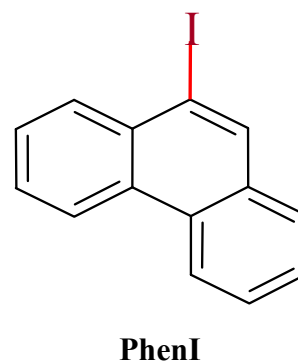
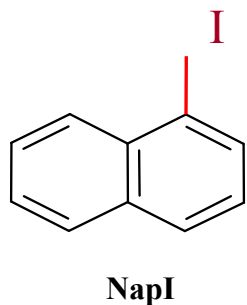
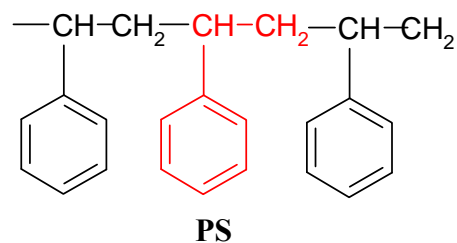
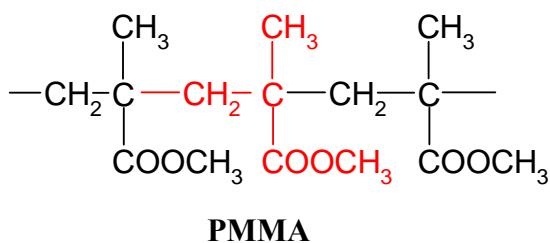
ζέσεως για την επίτευξη της αργής εξάτμισης του διαλύτη. Το διχλωρομεθάνιο σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση είναι ιδιαίτερα πτητικό και η γρήγορη εξάτμισή του συνεπάγεται την εμφάνιση "ανωμαλιών" στη στερεή πια επιφάνεια του δείγματος. Συνεπώς, με την αργή εξάτμιση, εξασφαλίζεται η καλή οπτική ποιότητα της επιφάνειας. Παρόλο όμως τη διαδικασία της αργής εξάτμισης, η καλή οπτική ποιότητα της επιφάνειας δεν εξασφαλίστηκε στην περίπτωση των δειγμάτων PMMA μικρού μοριακού βάρους. Το πρόβλημα ξεπεράστηκε χρησιμοποιώντας ένα λιγότερο πτητικό από το διχλωρομεθάνιο διαλύτη, το τολουόλιο (C_7H_8). Το πλακίδιο quartz σε κάθε περίπτωση χρησιμεύει ως ένα χημικά αδρανές υπόστρωμα, που παρουσιάζει το επιπρόσθετο πλεονέκτημα της διαπερατότητας στα 248nm. Με την επιλογή διαπερατού υποστρώματος εξασφαλίζεται η μη απορρόφηση της ακτινοβολίας και αποφεύγεται κατ' αυτό τον τρόπο η συσσώρευση θερμότητας στο υπόστρωμα. Τα δείγματα που παρασκευάζονται με την παραπάνω τεχνική (film casting), έχουν πάχος 10-100 μ m, ανάλογα με την περιεκτικότητα του διαλύματος σε PMMA (από αραιό διάλυμα προκύπτει λεπτό φιλμ ενώ από πυκνό προκύπτει παχύ φιλμ). Η μέτρηση του πάχους των υμενίων γίνεται με προφιλόμετρο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

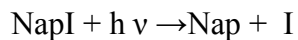
3.α. Ταυτοποίηση φωτοπροϊόντων

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δύο πολυμερή, ο πολυμεθυλικός μεθυλεστέρας (polymethyl methacrylate-PMMA) και το πολυστυρένιο (polystyrene-PS), εμπλουτισμένα με τις χρωμοφόρες ενώσεις 1-ιωδοναφθαλένιο (NapI) και 9-ιωδοφenaθρένιο (PhenI) (Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1: Συντακτικοί τύποι των πολυμερών (πάνω) και των μορίων εμπλουτισμού που χρησιμοποιήθηκαν (κάτω)

Οι χρωμοφόρες 1-ιωδοναφθαλένιο και 9-ιωδοφenaθρένιο είναι φωτοευαίσθητα μόρια μικρού μοριακού βάρους, τα οποία έχουν μελετηθεί εκτενώς στην αέρια φάση και σε διαλύματα. Κατά την ακτινοβόληση των μορίων στα 248nm, διασπάται ομολυτικά ο δεσμός C-I προς ρίζα ναφθαλενίου και ιώδιο^{13, 17-18, 20}. Αυτή η διάσπαση έχει κβαντική απόδοση ίση με τη μονάδα στην αέρια φάση και σε διαλύματα και γίνεται σύμφωνα με το παρακάτω απλοποιημένο σχήμα:



Η φωτόλυση του μορίου σε ποσοστό 100%, παρέχει μεγάλη ευαισθησία για την ανίχνευση των προϊόντων που σχηματίζονται από φωτοχημικές αντιδράσεις οι οποίες έπονται της φωτόλυσης αυτής, εφόσον αυτά φθορίζουν. Κατ' αναλογία με τη συμπεριφορά σε διάλυμα είναι λογικό να προταθεί, ότι το Nap που παράγεται από την τελευταία αντίδραση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό των προϊόντων NapH και Nap₂. Το κβαντικό ποσοστό απόδοσης φθορισμού του NapI είναι περίπου μηδέν (χρόνος ζωής διεγερμένης κατάστασης 0.9ps). Όμως τα προϊόντα NapH και Nap₂ φθορίζουν ισχυρά αποτελώντας έτσι ευαίσθητους δείκτες για την παρακολούθηση του ποσοστού φωτόλυσης του μητρικού μορίου.

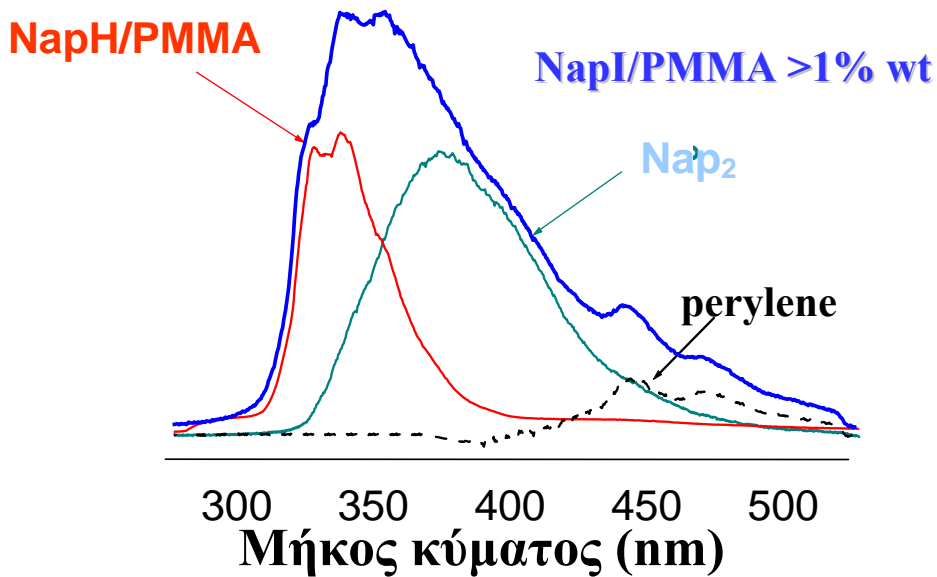
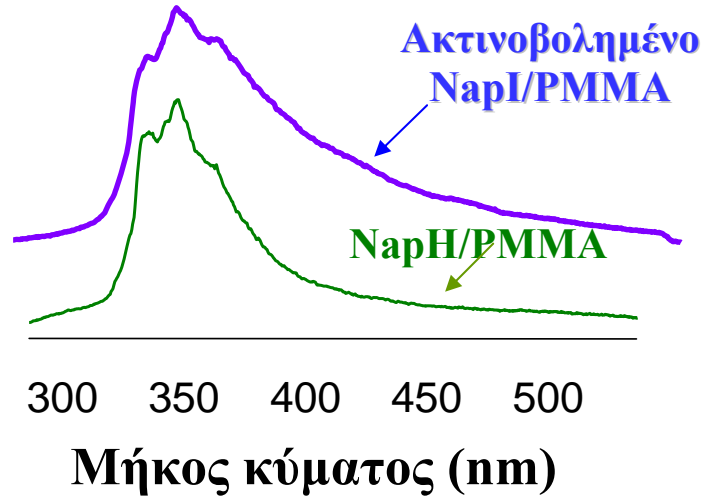
Καθώς η μελέτη εξετάζει τις ενώσεις που παραμένουν στο υπόστρωμα, η ανάλυση των αποτελεσμάτων δεν περιορίζεται από τις περιπλοκές που εμφανίζονται κατά την ανάλυση των σωματίων που εκτινάσσονται στην αέρια φάση. Με άλλα λόγια στις μελέτες που χρησιμοποιούν τεχνικές φασματοσκοπίας μάζας για να ταυτοποιήσουν τα σωματίδια που εκτινάσσονται στην αέρια φάση, υπάρχουν πάντοτε αμφιβολίες κατά πόσο τα ανιχνευόμενα σωματίδια αντιπροσωπεύουν τα σωματίδια που εκτινάσσονται από το

πολυμερές ή αν αντιπροσωπεύουν προϊόντα που σχηματίστηκαν από δευτερεύουσες διαδικασίες απορρόφησης και φωτοδιάσπασης στο plume. Στη δική μας περίπτωση ανιχνεύονται τα φωτοπροϊόντα που σχηματίζονται στο υπόστρωμα κατά τη φωτοαποδόμηση και δεν μας επηρεάζουν οι δευτερεύουσες διαδικασίες που πραγματοποιούνται στην αέρια φάση.

Οι κύριες παρατηρήσεις σχετικά με τα χημικά αποτελέσματα της UV φωτοαποδόμησης των εξεταζομένων εμπλουτισμένων υμενίων PMMA που είχαν προσδιοριστεί σε προηγούμενες μελέτες μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

α) κατά την ακτινοβολία σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας του εμπλουτισμένου σε NapI και PhenI PMMA στα 248nm, καθώς το PMMA παρουσιάζει μικρό συντελεστή απορρόφησης στα 248nm ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$), το NapI και το PhenI απορροφούν το μεγαλύτερο τμήμα της ενέργειας του laser, οπότε το φάσμα φθορισμού αναμένεται να κυριαρχείται από φωτοπροϊόντα που προέρχονται από τη φωτόλυση της χρωμοφόρας. Δεδομένου ότι οι ρίζες Nap είναι ιδιαίτερα δραστικές σε αντιδράσεις απόσπασης αναμένουμε να αποσπάσουν ένα άτομο υδρογόνου ή άλλες μικρές μονάδες από το πολυμερές για να σχηματίσουν φωτοπροϊόντα απόσπασης NapH-τύπου που ανιχνεύονται στα φάσματα φθορισμού. Στα φάσματα “probe” που καταγράφονται από τα ακτινοβολημένα εμπλουτισμένα σε NapI (PhenI) πολυμερή κυριαρχεί μια ζώνη εκπομπής μεταξύ 320 και 340nm. Η ζώνη αυτή μπορεί να αποδοθεί στη χαρακτηριστική μετάβαση $^1B_{3u} \rightarrow ^1A_{1g}$ της ένωσης NapH και των υποκατεστημένων παραγώγων της. Αυτός ο προσδιορισμός υποστηρίζεται από την σύγκριση με το φάσμα NapH-PMMA που δίνεται ως φάσμα αναφοράς στην Εικόνα 3.2. Δυστυχώς, αυτή η ζώνη εκπομπής δεν είναι ευαίσθητη στους

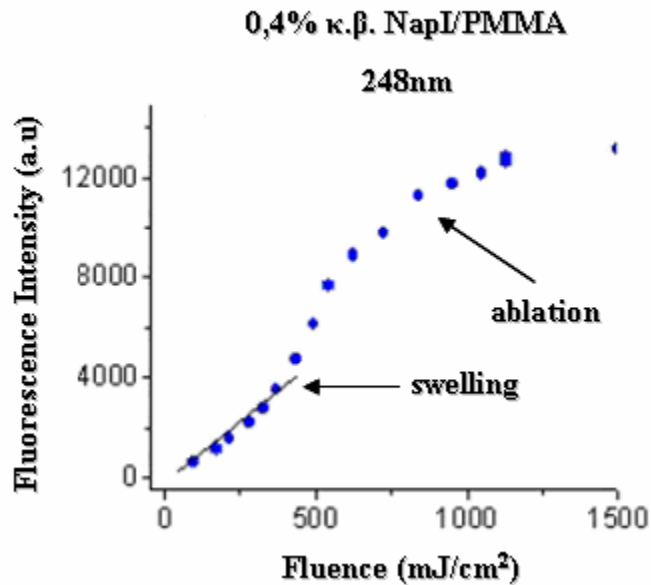
υποκαταστάτες του αρωματικού σκελετού και τα φάσματα φθορισμού διαφόρων παραγώγων του ναφθαλενίου είναι αρκετά παρόμοια.



Εικόνα 3.2: Φάσματα εκπομπής φθορισμού συστημάτων PMMA εμπλουτισμένων με NapI σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας (πάνω) και σε υψηλές (κάτω). Να σημειωθεί ότι ο σχηματισμός by-product φωτοπροϊόντων στις υψηλές πυκνότητες ενέργειας παρατηρείται στις υψηλές συγκεντρώσεις χρωμοφώρας NapI

β) σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας ακτινοβολήσης, ειδικά για συγκεντρώσεις NapI $\geq 1\%$ κ.β, παρατηρείται ο σχηματισμός νέων προϊόντων, επιπλέον εκείνων που παρατηρούνται στις χαμηλότερες πυκνότητες ενέργειας (Εικόνα 3.2). Όπως προκύπτει από την ανάλυση (deconvolution) των φασμάτων τα προϊόντα αυτά είναι το Nap₂ και fused αρωματικά συμπυκνώματα (perylene). Ο σχηματισμός αυτών των προϊόντων σε συστήματα εμπλουτισμένων πολυμερών γίνεται ιδιαίτερα φανερός με συγκεντρώσεις NapI $\geq 1\%$ κ.β. Αντίθετα τέτοια φασματικά χαρακτηριστικά δεν συναντάμε στα αντίστοιχα συστήματα εμπλουτισμένων πολυμερών PMMA και PS με PhenI.

γ) από την εξέταση της F_{LASER} -εξάρτησης της έντασης των NapH, PhenH-τύπου φωτοπροϊόντων (337nm και 372nm αντίστοιχα) που παραμένουν στο υπόστρωμα μετά από την ακτινοβολήση στα 248nm με έναν ‘rump’ παλμό, η γραμμική αύξηση της παραγωγής φωτοπροϊόντων σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας ακολουθείται από μία απότομη αύξηση στο ποσό των παραγόμενων φωτοπροϊόντων (δείγμα 0.4% κ.β NapI/PMMA). Η αύξηση παρατηρείται για όλα τα φωτοπροϊόντα, δηλαδή δεν οφείλεται στον σχηματισμό ενός εις βάρος άλλων (Εικόνα 3.3). Κατά συνέπεια, η αύξηση πρέπει να οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού φωτόλυσης του φωτοευαίσθητου NapI, PhenI.

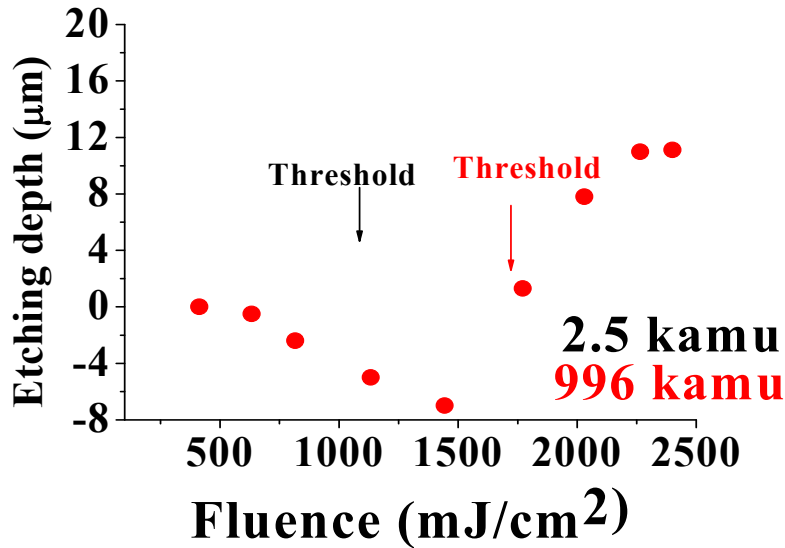


Εικόνα 3.3: F_{LASER} -εξάρτηση της παραγωγής φωτοπροϊόντων NapH-τύπου σε σύστημα 0.4% NapI/PMMA στα 248nm (μήκος κύματος ασθενούς απορρόφησης για το PMMA)

ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΒ ΣΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΣΤΟ ΡΥΘΜΟ ΕΓΧΑΡΑΞΗΣ

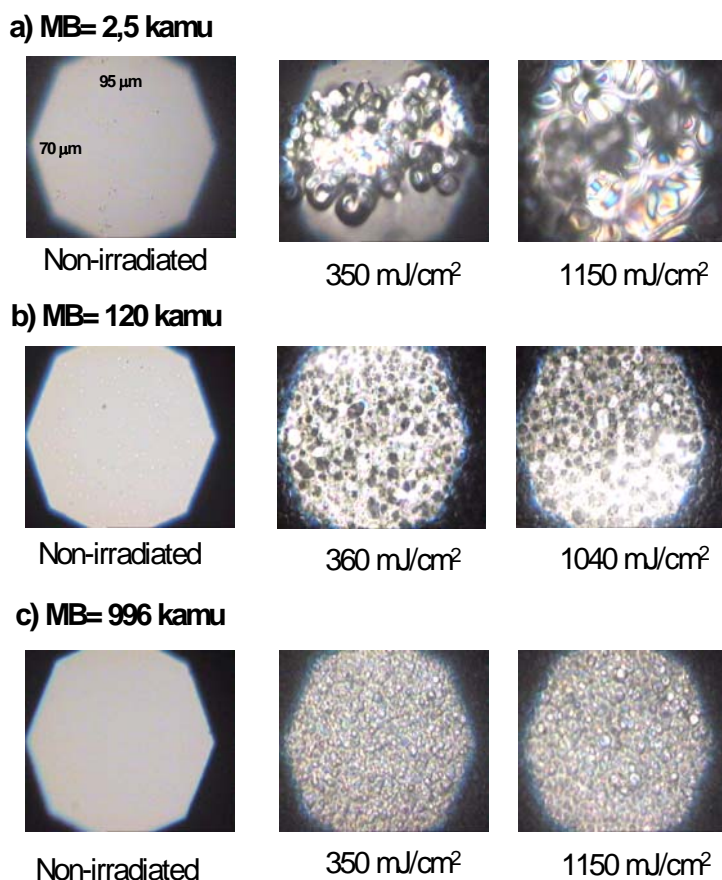
Η ακτινοβόληση στα 248nm έχει σαν αποτέλεσμα τη διόγκωση (swelling) και/ή την εγχάραξη των φιλμ PMMA ανάλογα με την πυκνότητα ενέργειας του laser. Κατά την ακτινοβόληση σε μήκη κύματος ασθενούς απορρόφησης, η έναρξη διόγκωσης και οι τιμές κατωφλίου φωτοαποδόμησης αυξάνονται με το μοριακό βάρος. Αυξάνοντας όμως τη συγκέντρωση των προσμίξεων (αυξάνοντας δηλαδή το συντελεστή απορρόφησης), η διαφορά μεταξύ των τιμών κατωφλίου φωτοαποδόμησης μικραίνει ή ελαχιστοποιείται.

Κάτω από το κατώφλι διόγκωση παρατηρείται και στα δύο εμπλουτισμένα, με NapI και PhenI, συστήματα PMMA. Συγκρίνοντας όμως τη διόγκωση στις αντίστοιχες τιμές κατωφλίου φωτοαποδόμησης, η διόγκωση είναι μεγαλύτερη για το σύστημα υψηλού μοριακού βάρους. (Εικόνα 3.3A)



Εικόνα 3.3A: Το βάθος εγχάραξης σαν συνάρτηση της προσπίπτουσας πυκνότητας ενέργειας για το σύστημα 1,2% NapI/PMMA μικρού και μεγάλου μοριακού βάρους.

Για φιλμ PMMA στα 248nm παρατηρούνται, μέσω οπτικής μικροσκοπίας¹⁹, μικροφουσαλίδες στις ακτινοβολούμενες από το laser περιοχές (Εικόνα 3.3B). Η τυπική διάμετρος των φουσαλίδων αυξάνεται ιδιαίτερα με την πυκνότητα ενέργειας λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας αέριων προϊόντων που σχηματίζονται στο υπόστρωμα κατά την αποσύνθεση του πολυμερούς καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας του laser.



Εικόνα 3.3B: Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας (μεγένθυση 50x) των ακτινοβολημένων περιοχών των φιλμ μ' έναν παλμό laser στα 248nm και στις αναγραφόμενες πυκνότητες ενέργειας. (a) 1,2% NapI/PMMA 2,5kamu, (b) 1,2% NapI/PMMA 120kamu και (c) 1,2% NapI/PMMA 996kamu. Οι διαστάσεις κάθε εικόνας είναι 70x95 μm^2 .

Όταν ξεπεραστεί η τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης, αρχίζει η εκτίναξη υλικού στο plume περιορίζοντας οποιαδήποτε περαιτέρω αύξηση του μεγέθους των φυσαλίδων. Η αύξηση του συντελεστή απορρόφησης κατά τον εμπλουτισμό (π.χ. α 1,2%

$n_{\text{NapI/PMMA}}=360\text{cm}^{-1}$, $\alpha_{0.5\% \text{ PhenI/PMMA}}=560\text{cm}^{-1}$, $\alpha_{1.2\% \text{ PhenI/PMMA}}=910\text{cm}^{-1}$) έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους των φυσαλίδων.

Ο σχηματισμός φυσαλίδων και η διόγκωση της πολυμερικής επιφάνειας αποτελεί μια συνήθη παρατήρηση των μελετών φωτοαποδόμησης. Η εξάρτηση παρ' όλ' αυτά από το μοριακό βάρος δεν έχει εξεταστεί. Οι επαγόμενες από το laser όμως μορφολογικές αλλαγές, ειδικά το μέγεθος των φυσαλίδων, παρατηρείται ότι εξαρτώνται ισχυρά απ' αυτή την παράμετρο του πολυμερούς. Οι φυσαλίδες είναι κατά μέσο όρο μεγαλύτερες στα φιλμ μικρού μοριακού βάρους με τη μέγιστη διάμετρο των φυσαλίδων να είναι συγκρίσιμη με το βάθος οπτικής διείσδυσης $1/\alpha$.

3.β. Εξέταση της επίδρασης μοριακού βάρους κατά την ακτινοβόληση PMMA στα 248nm

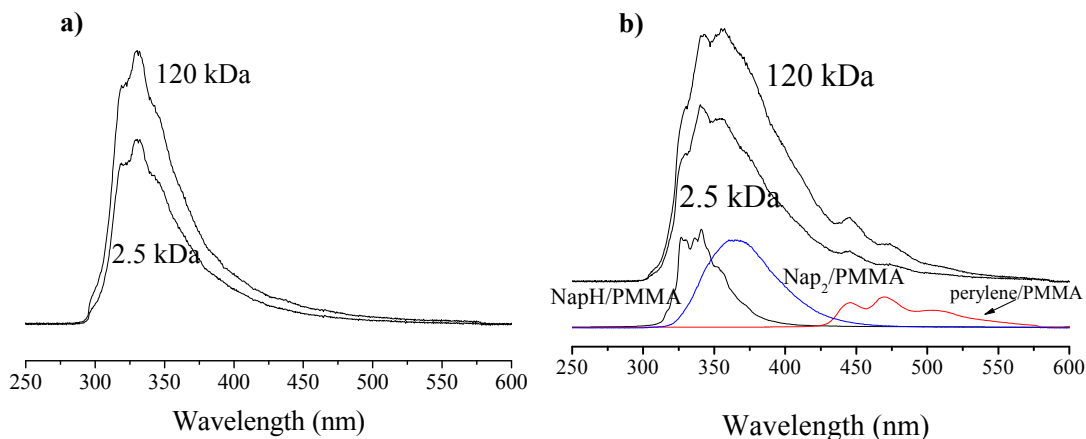
Παρουσιάζονται πρώτα τα πειραματικά αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης στα 248nm με το PMMA, που αποτελεί ασθενή απορροφητή σ' αυτό το μήκος κύματος. Οι τιμές κατωφλίου φωτοαποδόμησης στα 248nm των AgI εμπλουτισμένων PMMA είναι μικρότερες για τα συστήματα των μικρών μοριακών βαρών (Πίνακας I). Σε μεγαλύτερες πυκνότητες ενέργειας, βρίσκουμε ότι οι ρυθμοί εγχάραξης (ή απομάκρυνσης υλικού) μειώνονται αυξανόμενου του μοριακού βάρους του πολυμερούς (π.χ. στα 1400 mJ/cm^2 και για συγκέντρωση 1,2% κ.β NapI, $\approx 8 \mu\text{m}$ για 2,5 kDa έναντι $\approx 5 \mu\text{m}$ για 120 kDa), όντας σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της μελέτης του Lippert και των συνεργατών του στα 308nm.

Σύστημα	Μοριακό βάρος πολυμερούς (kamu)	α_{small} (cm^{-1}) ¹	Ενεργός Συντελεστής απορρόφηση (cm^{-1}) ²	Παρατήρηση Swelling (mJ/cm^2)	Τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης (mJ/cm^2)
0,4% NapI	2.5	210	1000-1300	400	1200
	120			550	1600
	212			550	1600-1700
1,2% NapI	2.5	≈ 5500	$\approx 1500-2000$	250	1100
	120			600	1500
	212			550	1500
0,5% PhenI	2.5	2000	$\approx 2750-3000$	200	500
	120			200	800-900
	212			300	1000

Σε πυκνότητες ενέργειας μικρότερες του κατωφλίου φωτοαποδόμησης και για κάθε μοριακό βάρος, η διόγκωση (swelling) της επιφάνειας του πολυμερούς και ο εκτενής σχηματισμός φυσαλίδων στο εσωτερικό του πολυμερούς παρατηρούνται μέσω οπτικής μικροσκοπίας. Για δεδομένη πυκνότητα ενέργειας, η διόγκωση αυτή είναι περισσότερο έντονη για τα PMMA μικρού μοριακού βάρους. Η μέγιστη διόγκωση όμως που προκαλείται ακριβώς κάτω από τις τιμές κατωφλίου είναι πολύ εντονότερη για τα μεγάλα μοριακού βάρους PMMA. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του συστήματος

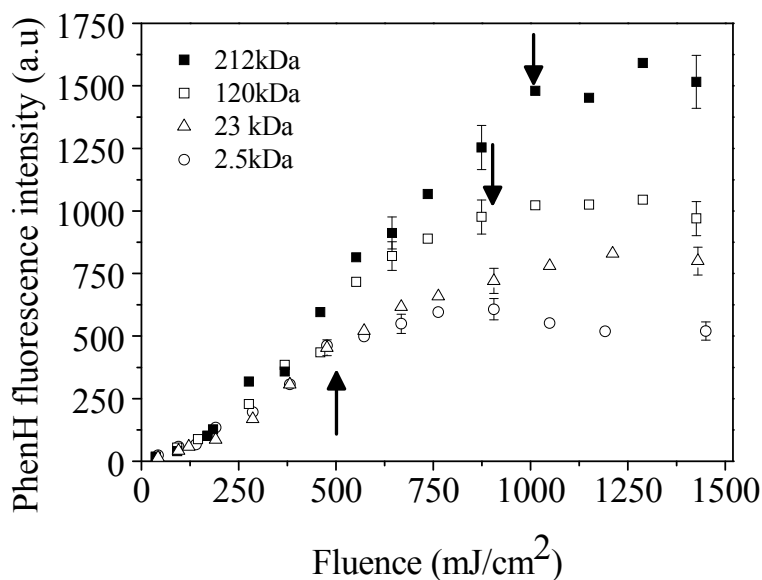
1,2% κ.β. NapI/PMMA, η διάγκωση είναι ~8μm για PMMA μοριακού βάρους 120 kDa και 996 kDa, αλλά μόνο ~4μm στην περίπτωση των 2,5 kDa.

Για να αποσαφηνιστούν οι παράγοντες που ευθύνονται για τη συμπεριφορά αυτή, στρεφόμαστε προς την εξέταση του σχηματισμού των προϊόντων στα εμπλουτισμένα με ArI PMMA με βάση το συλλογισμό που αναπτύχθηκε προηγουμένως. Στην περίπτωση των μικρών συγκεντρώσεων ArI (<0,8% κ.β.), το ArH είναι το αποκλειστικό προϊόν των προσμίξεων που σχηματίζεται. Το ArH ανιχνεύεται στη ζώνη εκπομπής ${}^1B_{3u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ (στα ~320nm το NapH και στα ~370nm το PhenH)^{20,21} (Εικόνα 3.4).



Εικόνα 3.4: Φάσματα εκπομπής φθορισμού συστημάτων PMMA δύο μοριακών βαρών (2,5 και 120 kDa) εμπλουτισμένων με NapI σε χαμηλές (a) και σε υψηλές (b) πυκνότητες ενέργειας

Στην Εικόνα 3.5 φαίνεται η LIF ένταση του PhenH (μετρημένη στα 370nm) μετά την ακτινοβολία (μ' έναν παλμό) στα 248nm των συστημάτων 0,5% κ.β. PhenI/PMMA συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας του laser άντλησης.



Εικόνα 3.5: Η ένταση φθορισμού *PhenH* μετά την ακτινοβόληση συστημάτων 0,5% *PhenI/PMMA* (για τέσσερα μοριακά βάρη: 2,5 kDa, 23 kDa, 120 kDa και 212 kDa) στα 248nm μ' έναν παλμό συναρτήσεως της πυκνότητας ενέργειας του *pump laser*. Τα βέλη υποδεικνύουν τις αντίστοιχες τιμές κατωφλίου φωτοαποδόμησης.

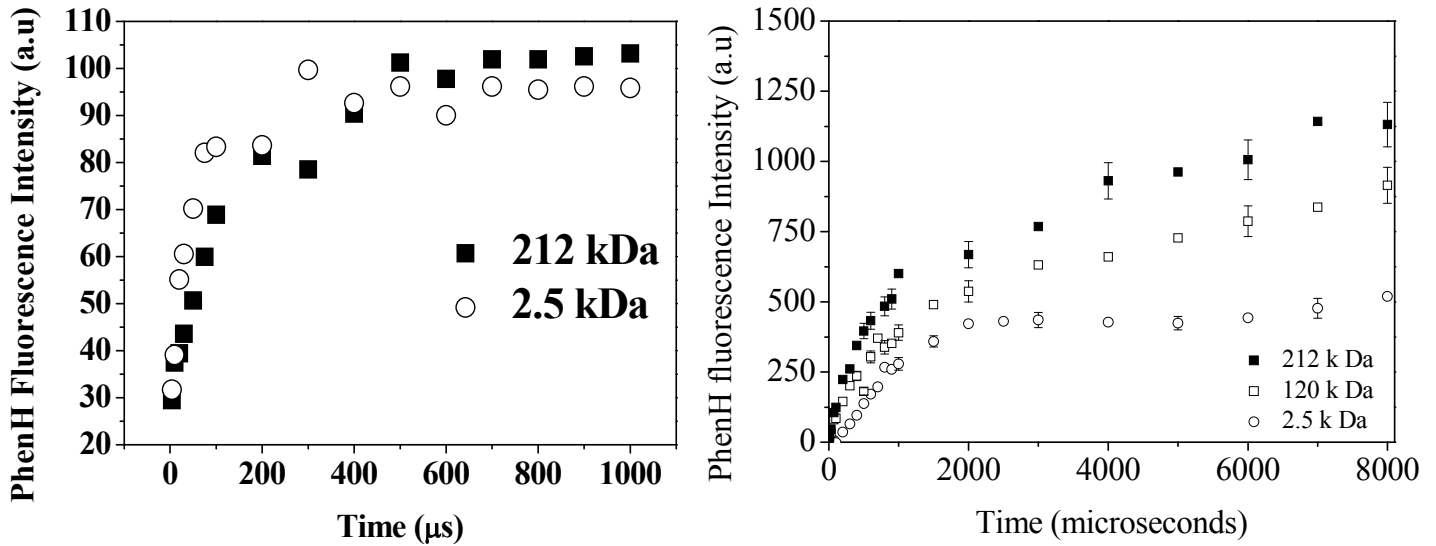
Προκειμένου για την καταγραφή αυτών των στοιχείων, μια καθυστέρηση αρκετών δευτερολέπτων μεσολαβεί μεταξύ των παλμών άντλησης και ανίχνευσης (probe) για να εξασφαλιστεί η ποσοτική/πλήρης αντίδραση των φωτοπαραγόμενων ριζών. Η ένταση LIF είναι ουσιαστικά ανάλογη της ποσότητας προϊόντος που σχηματίζεται στο υπόστρωμα σαν αποτέλεσμα της ακτινοβολίας άντλησης.

Σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας, η ποσότητα ArH εξελίσσεται γραμμικά με το F_{LASER} (κλίση $1,0 \pm 0,2$ σε log-log γραφήματα), όντας σε συμφωνία με τη μονοφωτονική φωτόλυση των ArI μορίων εμπλουτισμού. Σ' αυτές τις πυκνότητες ενέργειας, η απόδοση ArH είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Σε μεγαλύτερες όμως πυκνότητες ενέργειας, η εξάρτηση της ποσότητας ArH από το F_{LASER} παύει να είναι

γραμμική. Όπως έχει δειχθεί προηγουμένως^{15,16}, αυτή η απόκλιση από τη γραμμικότητα οφείλεται στις υψηλότερες θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στα υμένα, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη αντιδραστικότητα των ριζών αρυλίων σε ArH. Επιπλέον, σ' αυτές τις πυκνότητες ενέργειας, η ένταση ArH μετά την ακτινοβολήση των PMMA μεγάλου μοριακού βάρους βρίσκεται να είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των πολυμερών μικρού μοριακού βάρους. Η απόκλιση μάλιστα είναι εντονότερη αυξανόμενου του μοριακού βάρους. Η απόκλιση αυτή στο σχηματισμό ArH παρατηρείται σε πυκνότητες ενέργειας (250-500mJ/cm²) αρκετά μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές κατωφλίου φωτοαποδόμησης και δεν μπορεί να αποδοθεί σε διαφορές των ρυθμών εγχάραξης ή απομάκρυνσης υλικού. Για κάθε μοριακό βάρος, η ένταση ArH φθάνει σ' ένα plateau για πυκνότητες ενέργειας κοντά στην αντίστοιχη τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης, ως αποτέλεσμα της απομάκρυνσης υλικού με τη διαδικασία εγχάραξης. Πολύ σημαντικό είναι το γεγονός ότι παράλληλα, αντίστοιχες LIF μετρήσεις του plume που εκτινάσσεται¹⁹ καταδεικνύουν ότι η ένταση του ArH που εκτινάσσεται από τα PMMA μικρού μοριακού βάρους είναι μικρότερη από την αντίστοιχη των PMMA μεγάλου μοριακού βάρους (μολονότι στην πρώτη περίπτωση απομακρύνεται μεγαλύτερη ποσότητα υλικού). Ο σχηματισμός ArH είναι τελικά μικρότερος στην περίπτωση του μικρού μοριακού βάρους.

Μια ενδελεχέστερη μελέτη της παρατηρούμενης διαφοράς παρέχεται από την εξέταση της κινητικής σχηματισμού ArH (Εικόνα 3.6). Αλλάζοντας το χρόνο καθυστέρησης t μεταξύ του παλμού φωτοαποδόμησης και του παλμού "probe", το σήμα φθορισμού που καταγράφεται με τη διέγερση του "probe" t ms μετά τον "pump"

παλμό, μας δίνει πληροφορία για την ποσότητα του προϊόντος που σχηματίστηκε στο χρονικό διάστημα που μεσολάβησε.

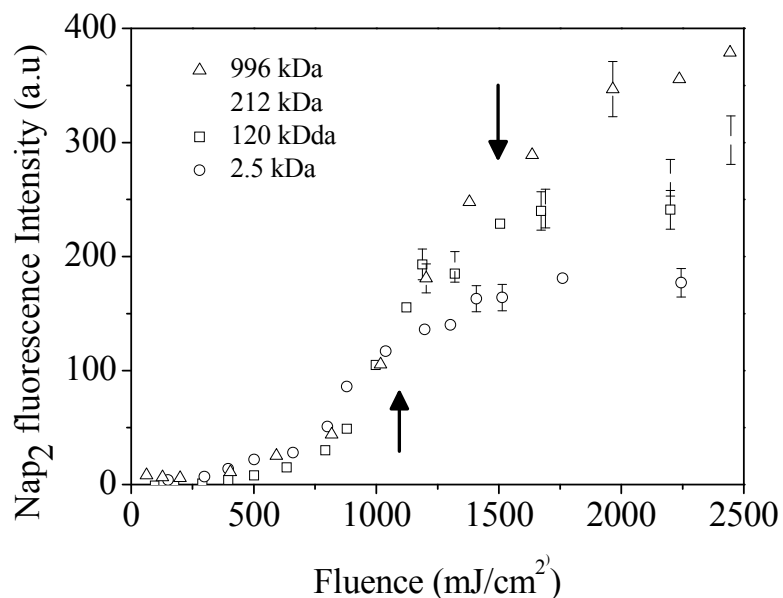


Εικόνα 3.6: Η ποσότητα PhenH προϊόντος από συστήματα 0,5% PhenI/PMMA τριών μοριακών βαρών (2,5, 120 και 212 kDa) συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης (δεξιά) και η ίδια εικόνα για δύο μοριακά βάρη (2,5 και 212 kDa) στο πρώτο ms (αριστερά).

Στις πυκνότητες ενέργειας για τις οποίες παρατηρείται η γραμμική εξάρτηση από το F_{LASER} , ο ρυθμός σχηματισμού AgH είναι ανεξάρτητος του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Για πυκνότητες ενέργειας όμως $>250\text{mJ}/\text{cm}^2$, ο ρυθμός σχηματισμού AgH αρχίζει να διαφοροποιείται μεταξύ των διαφόρων μοριακών βαρών. Από τη σύγκριση στις αντίστοιχες τιμές καταφλίου φωτοαποδόμησης, προκύπτει ότι ο ρυθμος σχηματισμού AgH αυξάνεται αυξανόμενου του μοριακού βάρους (γεγονός που είναι ιδιαίτερα εμφανές σε χρόνους μεγαλύτερους από 1ms). Παράλληλα, ο σχηματισμός AgH σταθεροποιείται σε $\approx 1\text{ms}$ για το μοριακό βάρος 2,5kDa ενώ συνεχίζει μέχρι τα $\approx 4\text{ms}$ για τα μεγάλα μοριακά βάρη. Οι διαφορές αυτές δείχνουν ξεκάθαρα ότι στις αντίστοιχες τιμές

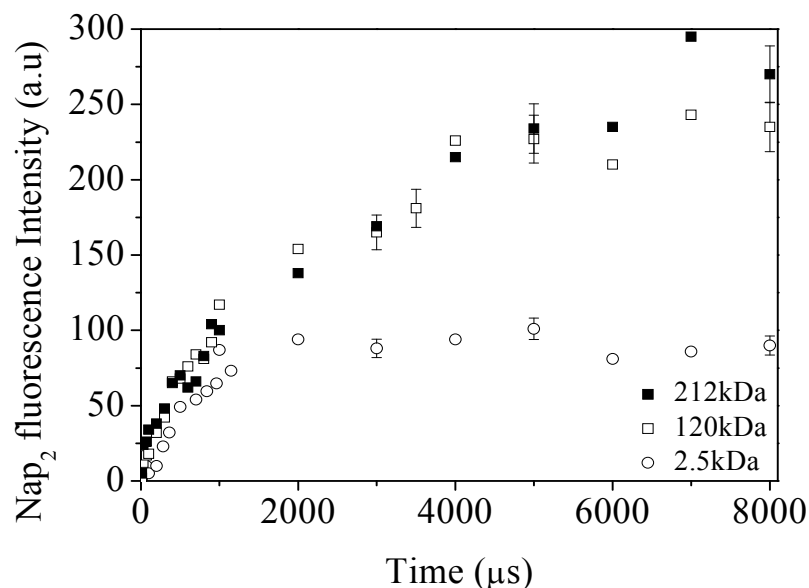
κατωφλίου φωτοαποδόμησης, υψηλότερες θερμοκρασίες αναπτύσσονται με αυξανόμενο μοριακό βάρος.

Η σημασία του μοριακού βάρους του πολυμερούς στις επαγόμενες από το laser διεργασίες καταφαίνεται και από την εξέταση του σχηματισμού bi-aryl προϊόντων κατά την ακτινοβολήση συστημάτων PMMA εμπλουτισμένων με NapI σε συγκέντρωση 1,2% κ.β. Τα προϊόντα αυτά περιλαμβάνουν το Nap₂, που ανιχνεύεται σε μια ζώνη εκπομπής στα ~360nm, και το περυλένιο (perylene) που έχει μια διπλή κορυφή στα ≈450nm και ≈475nm (Εικόνα 3.2). Για συγκέντρωση NapI 1,2% κ.β., τα προϊόντα αυτά ανιχνεύονται αρχικά σε πυκνότητες ενέργειας που αρχίζει η διόγκωση (swelling). Η απόδοσή τους αυξάνεται αυξανόμενου του F_{LASER}, φτάνοντας σ' ένα plateau στην τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης. Η πιο σημαντική παρατήρηση αφορά το γεγονός ότι, για την ίδια συγκέντρωση NapI, ο σχηματισμός Nap₂ και perylene είναι συγκρίσιμος ή λίγο μικρότερος στην περίπτωση του PMMA μοριακού βάρους 2,5kDa (Εικόνα 3.7). Αυτό προκαλεί ιδιαίτερη εντύπωση αφού η διάχυση ριζών και ο σχηματισμός του Nap₂ θεωρείται ότι γίνονται ευκολότερα στα πολυμερή μικρού μοριακού βάρους. Προφανώς κατά την ακτινοβολήση με laser, αλλάζει σημαντικά η δομή και το ιξώδες των πολυμερών, έτσι ώστε οι τυπικές εξαρτήσεις για υγρά πολυμερή να μην ισχύουν.



Εικόνα 3.7: Η ένταση φθορισμού Nap_2 μετά την ακτινοβολήση συστημάτων 1,2% $NapI/PMMA$ (για τέσσερα μοριακά βάρη: 2,5 kDa, 120 kDa, 212 kDa και 996 kDa) στα 248nm μ' έναν παλμό συναρτήσεως της πυκνότητας ενέργειας του *pump laser*. Μετα βέλη υποδεικνύονται οι τιμές κατωφλίου φωτοαποδόμησης.

Η εξέταση της κινητικής σχηματισμού Nap_2 (Εικόνα 3.8) στην περίπτωση των μικρών μοριακών βαρών δυσχεραίνεται από το μικρό σήμα Nap_2 . Ως εκ τούτου είναι δύσκολο να διακρίνουμε, στα πλαίσια του λόγου σήμα/θόρυβο που έχουμε, διαφορές στον αρχικό ρυθμό σχηματισμού (δηλαδή στα πρώτα 500μs), αλλά παρ' όλ' αυτά είναι ξεκάθαρο ότι ο σχηματισμός Nap_2 αναστέλλεται πολύ γρηγορότερα στα μεγάλου μοριακού βάρους PMMA.



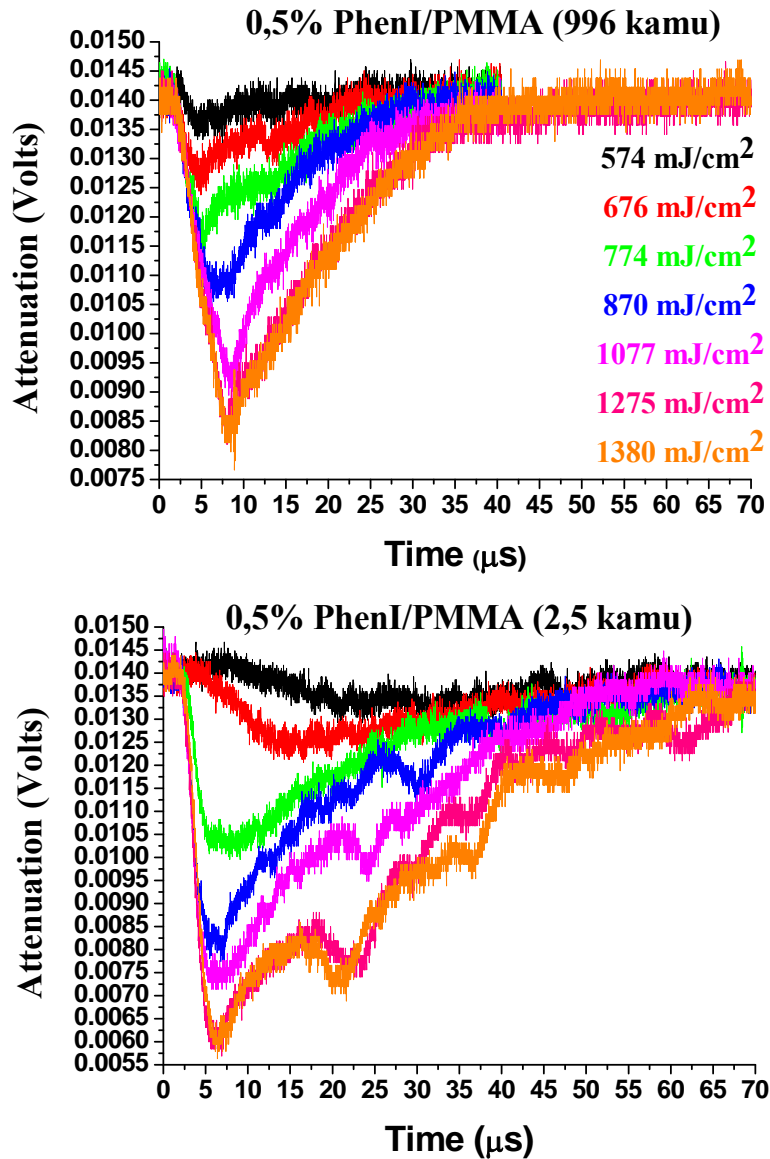
Εικόνα 3.8: Η ποσότητα Nap_2 προϊόντος από συστήματα 1.2% $NapI/PMMA$ τριών μοριακών βαρών (2,5, 120 και 212 kDa) συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης.

ΕΞΕΤΑΣΗ ΕΚΤΙΝΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Περαιτέρω πληροφορίες εξάγονται από την εξέταση της κινητικής κατανομής των εκτινασόμενων σωματιδίων (με την παρακολούθηση της σκέδασης δέσμης ανάλυσης παράλληλης προς την ακτινοβολούμενη επιφάνεια). Τα φάσματα που έχουν καταγραφεί για 2 μοριακά βάρη παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.9 ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας του laser.

Και στις δύο περιπτώσεις, η ένταση σκέδασης αυξάνεται αυξανόμενης της έντασης του excimer laser. Η αύξηση μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι με αυξανόμενο F_{LASER} , αυξάνεται το υλικό που εκτινάσσεται. Όμως, η αντιστοιχία δεν είναι τόσο απλή

και ξεκάθαρη, καθότι η ένταση της σκέδασης εξαρτάται επίσης τόσο από το μέγεθος των σωματίων όσο και από το γεωμετρικό σχήμα τους. Αυτές οι δύο παράμετροι επίσης διαφοροποιούνται με αυξανόμενο το F_{LASER} .



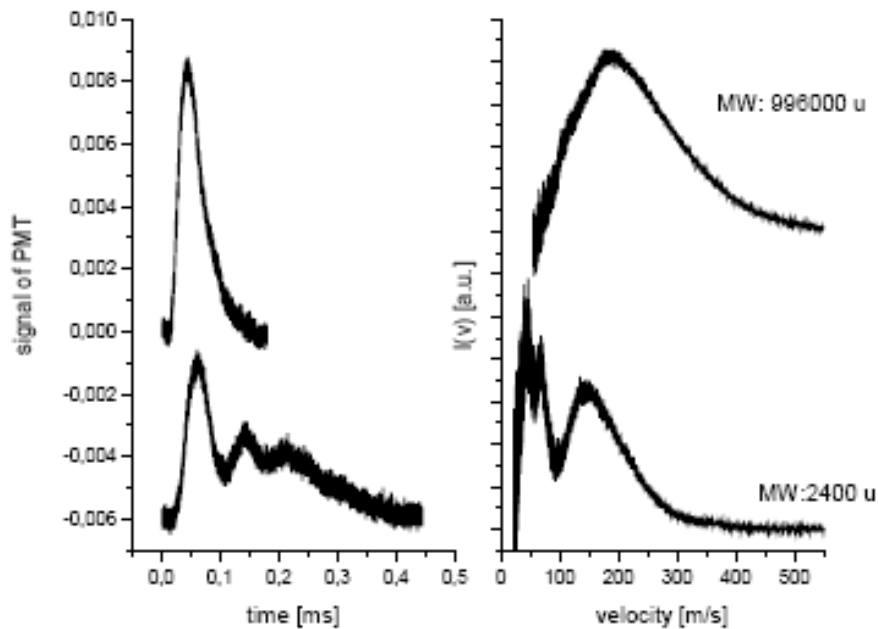
Εικόνα 3.9: Φάσματα της έντασης σκέδασης της δέσμης ανάλυσης συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας του laser για μεγάλο (πάνω) και για μικρό (κάτω) μοριακό βάρος

Πέρα από την αύξηση της έντασης, το μέγιστο της σκέδασης παρατηρείται σε μικρότερους χρόνους, που δείχνει ότι η μέση κινητική ενέργεια των σωματίων αυξάνεται (σε μεγαλύτερες εντάσεις όμως ο σχηματισμός πλάσματος επηρεάζει την καταγραφή των σημάτων εξασθένησης).

Το πιο σημαντικό όμως αποτέλεσμα είναι η μεγάλη διαφορά ανάμεσα στα 2 μοριακά βάρη. Σχηματικά, για το μικρό μοριακό βάρος παρατηρούμε ότι η κατανομή είναι ευρεία (μοιάζει μάλιστα να είναι bimodal). Αντίθετα, για το μεγάλο μοριακό βάρος, η κατανομή είναι εξαιρετικά στενή και ενδεικτική ιδιαίτερα υψηλών ταχυτήτων. Οι διαφορές αυτές μεταξύ των μοριακών βαρών παρατηρούνται για όλες τις πυκνότητες ενέργειας laser και υποδηλώνουν ότι αν και για τα 2 μοριακά βάρη, ένας θερμικός μηχανισμός (όπως συζητήθηκε στο κεφάλαιο 1) λειτουργεί, τελικά διαφορετικές διαδικασίες/διεργασίες οδηγούν στην εκτίναξη του υλικού.

Ένας άλλος τρόπος απόδοσης των δεδομένων είναι να μετατρέψουμε την κατανομή ροής σε κατανομή ταχυτήτων. Η κατανομή ροής ταχυτήτων $I_{\text{particle}}(t)$ μπορεί να προκύψει από το σήμα εξασθένησης $S(t)$. Γι' αυτό το λόγο αξίζει να σημειωθεί ότι τα ταχύτερα σωματίδια σπαταλούν μικρότερο χρόνο στη δέσμη του He-Ne και κατ' αυτό τον τρόπο εξασθενούν λιγότερο τη δέσμη από τα βραδύτερα σωματίδια που σπαταλούν μεγαλύτερο χρόνο στη δέσμη. Συνεπώς, το $I_{\text{particle}}(t)$ είναι ανάλογο του σήματος εξασθένησης διαιρεμένο με το χρόνο που απαιτείται από τα σωματίδια για να περάσουν μέσα από τη δέσμη, που με τη σειρά του είναι ανάλογο του χρόνου t που απαιτείται για να φτάσουν τα σωματίδια στη δέσμη. Επομένως μπορούμε να υποθέσουμε ότι $I_{\text{particle}}(t) \propto S(t)/t$. Τελικά, $I_{\text{particle}}(v) = I_{\text{particle}}(t) \cdot t^2 / \propto S(t) \cdot t/l$ με $v=t/l$ και με τη σχετική αλλαγή του συστήματος συντεταγμένων.

Το πρόβλημα εδώ είναι ότι για τις μικρότερες ταχύτητες v και επομένως για τους μεγαλύτερους χρόνους t , ο θόρυβος ενισχύεται και δύσκολα μπορούμε να αναγνωρίσουμε το πραγματικό σήμα. Γι' αυτό το λόγο η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε μόνο σε μεγάλες πυκνότητες ενέργειας και μικρές αποστάσεις και άρα σε καλά σήματα, για να δειχθεί η λειτουργικότητά της. Είναι σημαντικό επίσης να σημειωθεί ότι το αδύναμο σημείο αυτού του υπολογισμού είναι η υπόθεση σωματιδίων ενός μεγέθους. Μια κατανομή Boltzmann δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αφού δεν είναι γνωστή η μάζα των σωματιδίων και έτσι οι παράμετροι στερούνται οποιουδήποτε νοήματος.



Εικόνα 3.10: Σήματα εξασθένησης (αριστερά) για το σύστημα 0,5% PhenI/PMMA μεγάλο (πάνω) και για μικρό (κάτω) MB μετά την ακτινοβολή στα 248nm (2200mJ/cm^2). Δεξιά οι αντίστοιχες κατανομές ταχυτήτων.

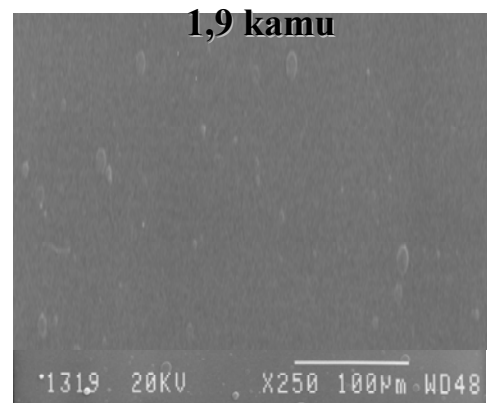
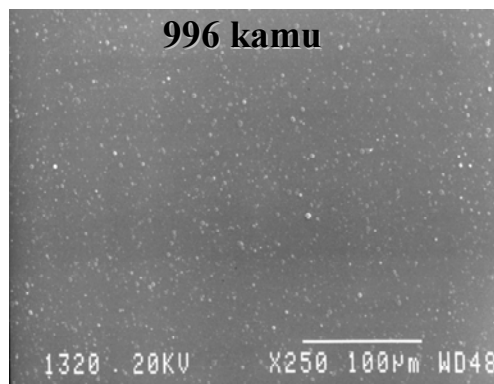
Το ίδιο συμπέρασμα υποδεικνύεται και από την εξέταση του εναποτιθέμενου υλικού με την τεχνική PLD (Εικόνα 3.11). Όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες εξέτασης

με ηλεκτρονική μικροσκοπία, κατά τη φωτοαποδόμηση του μεγάλου μοριακού βάρους, το εναποτιθέμενο υπόστρωμα είναι εξαιρετικά πλούσιο σε συσσωμάτωματα. Τα συσσωμάτωματα είναι εν γένει σφαιρικά και μεγέθους 100-500nm. Αντίθετα, κατά τη φωτοαποδόμηση του μικρού μοριακού βάρους (με το ίδιο αριθμό παλμών), μόνο μικρός αριθμός μεγάλων (>1μm) σταγονιδίων παρατηρείται.

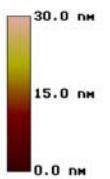
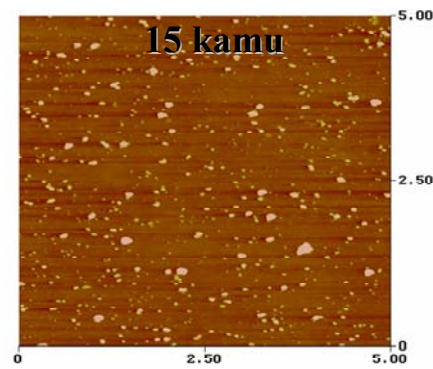
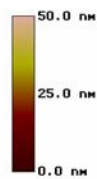
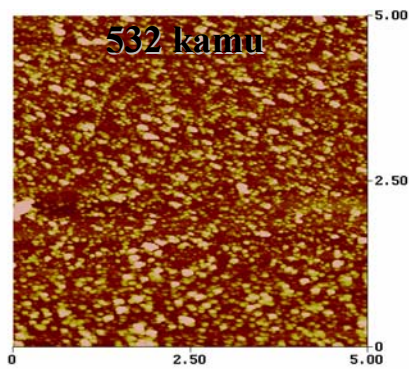
Μπορούμε να προτείνουμε τον εξής λόγο γι' αυτή τη διαφοροποίηση: στην περίπτωση του υψηλού μοριακού βάρους, εκτίναξη συμβαίνει μόνο όταν αναπτύσσεται ικανή πίεση μέσα στις φυσαλίδες για να εξασκήσει την αναγκαία acceleration για την εκτίναξη του υλικού. Όμως η πίεση/ανάδραση που ασκείται από το εκτινασσόμενο υλικό δεν είναι αρκετή να προκαλέσει δευτερεύουσα εκτίναξη σταγονιδίων του τήγματος (melt).

Αντίθετα, στην περίπτωση του μικρού μοριακού βάρους, το τήγμα (υγρό) έχει τόσο μικρή ενέργεια συνοχής που μια μικρή ανάδραση οδηγεί στην εκτίναξη μεγάλων σταγονιδίων.

PMMA στα 248 nm (ΑΣΘΕΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ)



PS στα 248 nm (ΙΣΧΥΡΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ)



***Εικόνα 3.11:** Φωτογραφίες εξέτασης με ηλεκτρονική μικροσκοπία του εναποτιθέμενου υλικού με την τεχνική PLD κατά τη φωτοαποδόμηση δύο συστημάτων απορρόφησης στα 248nm και τεσσάρων μοριακών βαρών.*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Το σημαντικό εύρημα αυτής της εργασίας είναι το γεγονός ότι κατά την ακτινοβόληση στα 248nm με μέσες και μεγάλες πυκνότητες ενέργειας, ο σχηματισμός των AgH και Na_2I προϊόντων σε πολυμερή εμπλουτισμένα με NaI είναι ιδιαίτερα μεγαλύτερος για τα PMMA μεγάλου μοριακού βάρους. Σε μεγάλες πυκνότητες ενέργειας, όπου έχουμε φωτοαποδόμηση, η διαφοροποίηση θα μπορούσε να αποδοθεί στους μεγαλύτερους ρυθμούς εγχάραξης των μικρών μοριακών βαρών PMMA. Η εξήγηση αυτή όμως δεν ευσταθεί σε μικρότερες πυκνότητες ενέργειας καθώς η διαφορά στο AgH προϊόν είναι αρκετά μεγαλύτερη απ' αυτή στα etching depth. Επιπλέον, διαφορά στο AgH παρατηρείται και κάτω από το κατώφλι αποδόμησης (οπότε δεν έχουμε αφαίρεση υλικού που να επεξηγεί άμεσα τη διαφορά στο σχηματισμό AgH). Στο παρόν κεφάλαιο, θα αναφερθούμε στους παράγοντες που ευθύνονται για τις διαφορές αυτές και το πώς εμπλέκονται στους μηχανισμούς φωτοαποδόμησης του PMMA στα 248nm.

4.α. Μοντελοποίηση του σχηματισμού AgH - εκτίμηση των θερμοκρασιών που αναπτύσσονται

Πρώτα θα εκτιμήσουμε τις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την ακτινοβόληση των PMMA μοντελοποιώντας την κινητική του σχηματισμού AgH. Το AgH σχηματίζεται μέσω μιας "pseudo-unimolecular" αφαίρεσης ενός ατόμου

υδρογόνου του πολυμερούς από τις ρίζες αρυλίου Ar. Συνεπώς,

$$\frac{d[ArH]}{dt} = A e^{-\frac{E_{act}}{RT(z,t)}} [Ar](z), \text{ όπου } [Ar] \text{ η συγκέντρωση των ριζών αρυλίου που}$$

παράγονται κατά τη φωτόλυση του AgI. Τέτοιες αντιδράσεις, για μικρές αρωματικές ενώσεις, χαρακτηρίζονται από μια ενέργεια ενεργοποίησης E_{act} με εύρος τιμών 40-60kJ/mol και έναν προεκθετικό παράγοντα^{20,21} $10^5-10^7 s^{-1}$. Η εξέλιξη της θερμοκρασίας στο υλικό μετά την ακτινοβολία εκτιμάται από τη σχέση²³:

$$T(z,t) = T_0 + \frac{\alpha_{eff} F_{LASER}}{2c_p} \times e^{\alpha_{eff}^2 D_{th} t} \times \left[e^{-\alpha_{eff} z} \operatorname{erfc} \left(\alpha_{eff} \sqrt{D_{th} t} - \frac{z}{2\sqrt{D_{th} t}} \right) + e^{\alpha_{eff} z} \operatorname{erfc} \left(\alpha_{eff} \sqrt{D_{th} t} + \frac{z}{2\sqrt{D_{th} t}} \right) \right] \quad (4.1)$$

όπου z το βάθος από την επιφάνεια του φιλμ, t ο χρόνος μετά τον παλμό, erfc η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος, $\rho=1,19 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $T_0=300\text{K}$. Η σχέση αυτή προέρχεται από την επίλυση της εξίσωσης διάχυσης της θερμότητας υπό τη συνθήκη ότι η αρχική κατανομή της θερμοκρασίας στο υπόστρωμα ακολουθεί μια Beer's-type εξάρτηση.

Θεωρώντας πρώτα την απορρόφηση, (σε χαμηλές εντάσεις φωτός) οφείλεται κυρίως στην πρόσμιξη, αφού το καθαρό PMMA είναι σχεδόν διαφανές στα 248nm. Σε μεγαλύτερες όμως πυκνότητες ενέργειας, μη γραμμικές πολυφωτονικές διαδικασίες απορρόφησης λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβολία εμπλουτισμένου PMMA στα 248nm²⁶. Αυτό έχει επιβεβαιωθεί από μετρήσεις διαπερατότητας (transmission measurements) της δέσμης "άντλησης (pump)" σε διάφορες πυκνότητες ενέργειας κάτω από τις τιμές κατώφλιου φωτοαποδόμησης. Για παράδειγμα, για το 0,4% κ.β. NapI/PMMA, ο συντελεστής απορρόφησης σε χαμηλές εντάσεις φωτός είναι μόλις 150 cm^{-1} , αλλά σε εντάσεις laser κοντά στο κατώφλι φωτοαποδόμησης αυξάνεται σχεδόν

στα 500cm^{-1} . Το πιο σημαντικό όμως αποτέλεσμα είναι ότι στις πυκνότητες ενέργειας για τις οποίες η σκέδαση ή η απορρόφηση του φωτός από το plume δεν είναι σημαντική, η (ενεργός) απορρόφηση είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Αυτό αμέσως δείχνει ότι οι διαφορές που παρατηρούνται με αυξανόμενο το μοριακό βάρος δεν έχουν να κάνουν (δεν οφείλονται) σε διαφορές στην απορρόφηση του laser. Συνεπώς, προκειμένου για την προσομοίωση της κινητικής των AgH, υιοθετούμε ως α_{eff} ένα μέσο όρο των τιμών που καθορίζονται από τις μετρήσεις διαπερατότητας σε διάφορες πυκνότητες ενέργειας κάτω από τις τιμές κατωφλίου φωτοαποδόμησης.

Οι άλλες παράμετροι που είναι σημαντικοί στον προσδιορισμό της θερμοκρασίας είναι η θερμοχωρητικότητα και ο συντελεστής θερμικής διάχυσης στο πολυμερές. Λόγω της μείωσης του αριθμού των βαθμών ελευθερίας κατά τον πολυμερισμό, το c_p μειώνεται κατά τι με αυξανόμενο μοριακό βάρος. Ενώ για το PMMA δεν μπορέσαμε να βρούμε δεδομένα στη βιβλιογραφία σχετικά με την εξάρτηση από το μοριακό βάρος, για το PS η διαφορά στο $c_{p,melt}$ μεταξύ 1kamu και 490kamu είναι μόνο $0,0064\text{-}7\times 10^{-5}\text{T}$ (σε μονάδες $\text{Jgr}^{-1}\text{K}^{-1}$ και για εύρος τιμών του T: $T_g+20\text{-}440\text{K}$)^{29b}. Σύμφωνα όμως με τον Dlott και τους συνεργάτες του²⁵, κατά την ακτινοβολήση με laser, η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται ιδιαίτερα, λόγω της εκτεταμένης αποσύνθεσης σε μικρότερες μονάδες/ολιγομερή κτλ. Για το PMMA που μελετήθηκε απ' αυτή την ομάδα (MW~120kDa), το c_p φάνηκε να αυξάνει από την τιμή $2\times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου στην τιμή $\sim 3\times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ σε θερμοκρασίες $\sim 600^\circ\text{C}$. Συνεπώς, η αύξηση αυτή φαίνεται να είναι μεγαλύτερη (σημαντικότερη) από οποιαδήποτε εξάρτηση του c_p του PMMA από το μοριακό βάρος. Τέλος, όσον αφορά το D_{th} , τα στοιχεία της περιορισμένης βιβλιογραφίας υποδεικνύουν μια ασθενή εξάρτηση του συντελεστή θερμικής διάχυσης

του πολυμερούς από το μοριακό βάρος (π.χ. προκειμένου για το πολυστυρένιο, ο συντελεστής θερμικής διάχυσης μειώνεται με το μοριακό βάρος κατά έναν παράγοντα του 15%³⁰). Επομένως, εργαζόμαστε στις προσομοιώσεις με την ίδια τιμή, $D_{th}=4 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, για όλα τα μοριακά βάρη.

Από τα παραπάνω, είναι φανερό ότι η σχέση (4.1) αποτυγχάνει να επεξηγήσει τις διαφορετικές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στα διάφορα μοριακά βάρη. Η σχέση αυτή, όπως αρχικά αναπτύχθηκε από τους Burns και Cane²⁵, δεν λαμβάνει υπόψη τόσο την απομάκρυνση ενέργειας λόγω της αποπροσρόφησης πτητικών ειδών (πριν τη φωτοαποδόμηση) ή της εκτίναξη υλικού (φωτοαποδόμηση), όσο και τις απώλειες θερμότητας λόγω τα αποσύνθεσης του πολυμερούς. Όπως έχει προαναφερθεί, οι διαφορετικές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται μπορούν να αποδοθούν στους διαφορετικούς ρυθμούς αποπροσρόφησης υλικού και άρα απομάκρυνσης ενέργειας από τα πολυμερή διαφορετικού μοριακού βάρους (με τον όρο "αποπροσρόφηση" αναφερόμαστε στην απομάκρυνση αερίων από την ελεύθερη επιφάνεια του πολυμερούς και στη διάχυση αερίων σε φυσαλίδες που σχηματίζονται στον κύριο όγκο του πολυμερούς- προκειμένου για το PMMA που απορροφά ασθενώς στα 248nm, η τελευταία διαδικασία είναι η κυρίαρχη). Τόσο το φωτοθερμικό μοντέλο όγκου²⁷ όσο και οι προσομοιώσεις μοριακών δυναμικών (MD)²⁸ υποδεικνύουν ότι η αποπροσρόφηση είναι ιδιαίτερα σημαντική κάτω από την τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης του πολυμερούς. Για το λόγο αυτό, εισάγουμε στη σχέση (4.1) τον όρο E_{rem} , δηλαδή

$$\frac{\alpha_{eff} F_{LASER} - E_{rem}}{2\rho c_p},$$

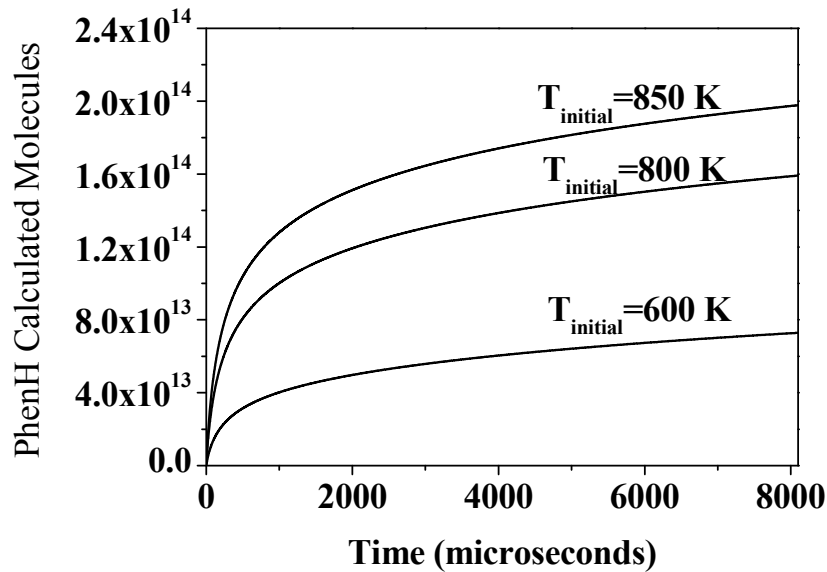
προκειμένου να εκφράσουμε την ενέργεια που απομακρύνεται κατά

την αποπροσρόφηση μονομερών/ολιγομερών, που υποθέτουμε ότι συντελείται αρκετά γρήγορα πριν οι όροι της διάχυσης θερμότητας της σχέσης (4.1) γίνουν σημαντικοί.

Κατά τις προσομοιώσεις της εξάρτησης των AgH από το F_{LASER} και της κινητικής σχηματισμού, όλες οι παράμετροι είναι αμετάβλητες στις προαναφερθείσες τιμές και μόνο ο όρος E_{rem} μεταβάλλεται.

Για μικρές πυκνότητες ενέργειας, όπου η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος είναι ελάχιστη, ο σχηματισμός των AgH είναι ανεξάρτητος του μοριακού βάρους του πολυμερούς, όπως έχει παρατηρηθεί κατά τις αντιδράσεις ριζών μέσα σε πολυμερή που καταλήγουν στην αφαίρεση ατόμου υδρογόνου³¹. Σε μεγαλύτερες όμως πυκνότητες ενέργειας, ο σχηματισμός των AgH καθορίζεται από τις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο υλικό και από την έκταση της διάχυσης της θερμότητας στα υποστρώματα. Στην περίπτωση του δείγματος 0,5%PhenI/PMMA, η "επιρροή" της θερμότητας εκτιμάται, σε καλή συμφωνία με το πείραμα, να καθίσταται σημαντική στα $\sim 250 \text{mJ/cm}^2$ (σ' αυτή την πυκνότητα ενέργειας $\sim 10\%$ των ριζών αρυλίου εκτιμάται να αντιδρούν προς σχηματισμό AgH). Συνεπώς, η δραματική αύξηση της απόδοσης AgH για πυκνότητες ενέργειας $\geq 250 \text{mJ/cm}^2$ (όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.5) για μοριακά βάρη $> 120 \text{kamu}$ υποδεικνύει ότι σ' αυτά τα συστήματα αναπτύσσονται υψηλότερες θερμοκρασίες. Παράλληλα, για πυκνότητες ενέργειας $\geq 250 \text{mJ/cm}^2$, η απομάκρυνση ενέργειας από τα συστήματα μικρού μοριακού βάρους (2,5kamu, 23kamu) φαίνεται να είναι ολοένα και μεγαλύτερη, ενώ για μοριακά βάρη $\geq 100 \text{kDa}$, ο όρος E_{rem} είναι αμελητέος για πυκνότητες ενέργειας χαμηλότερες από 500mJ/cm^2 . Επομένως, παρά το γεγονός ότι ο χρόνος θερμικής αποκατάστασης $\tau_{th} \approx 1/(\alpha_{eff}^2 D_{th})$ είναι ο ίδιος, η διάχυση θερμότητας στα υποστρώματα είναι μεγαλύτερη στα πολυμερή μεγαλύτερου μοριακού βάρους · αυτό μάλιστα μπορεί να ερμηνεύσει τη μεγαλύτερη διάρκεια του σχηματισμού AgH σ' αυτά τα συστήματα. Σύμφωνα λοιπόν με τη μοντελοποίηση (Εικόνα 4.1), οι

θερμοκρασίες (της επιφάνειας) που αναπτύσσονται μετά το πέρας του παλμού του laser στις αντίστοιχες τιμές κατωφλίου φωτοαποδόμησης (Πίνακας II) εκτιμώνται να είναι $\sim 600\text{K}$ για το PMMA μοριακού βάρους 2,5kDa και $\sim 800\text{-}900\text{K}$ για μοριακά βάρη $\geq 120\text{kDa}$.



Εικόνα 4.1: Μοντελοποίηση των θερμοκρασιών (επιφάνειας) που αναπτύσσονται μετά το πέρας του παλμού laser στις αντίστοιχες τιμές κατωφλίου φωτοαποδόμησης

4.β. Μοντελοποίηση του σχηματισμού Nap_2 : εκτίμηση των αλλαγών του ιξώδους

Στο παρόν κεφάλαιο εκτιμούμε τις αλλαγές του ιξώδους του PMMA που επάγονται κατά την ακτινοβολήση με laser, λαμβάνοντας υπόψη την κινητική και την απόδοση του σχηματισμού του Nap_2 . Έχει δειχθεί παλαιότερα από φασματοσκοπικές μετρήσεις¹⁵ ότι το σύνολο των αρυλίων σχηματίζεται μόνο για συγκεντρώσεις $\geq 15\%$ κατά βάρος. Συνεπώς, προκειμένου για τις συγκεντρώσεις του NapI με τις οποίες εργαζόμαστε ($< 2\%$ κατά βάρος), ο σχηματισμός του Nap_2 οφείλεται αποκλειστικά σε

διαδικασίες διάχυσης, δηλαδή $\text{Nap} + \text{Nap} \rightarrow \text{Nap}_2$. Γι' αυτές τις συγκεντρώσεις, η μέση απόσταση μεταξύ των μορίων εμπλουτισμού εκτιμάται να είναι $\approx 4\text{nm}$. Υποθέτοντας διάχυση Fickian, η απόσταση στην οποία το Nap διαχέεται κλιμακώνεται κατά $(6D_{sp}t)^{1/2} = [k_B T t / (\pi \eta R_{Nap})]^{1/2}$, όπου k_B η σταθερά του Boltzmann και R_{Nap} η ακτίνα του ναφθαλενίου $\sim 3\text{-}4\text{\AA}$. Ο σχηματισμός επομένως του Nap_2 σε χρόνους ms (Εικόνα 3.8) υποδεικνύει ότι γι' αυτούς τους χρόνους, το ιξώδες του πολυμερούς είναι $\approx 10^1\text{-}10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, συγκρίσιμο με το ιξώδες που αναφέρεται για τηγμένο πολυμερές³³. Συνεπώς, η παρατήρηση σχηματισμού Nap_2 αναμφίβολα καταδεικνύει ότι τα PMMA όλων των μοριακών βαρών τήκονται κατά την ακτινοβόληση στα 248nm.

Προκειμένου για την ποσοτική αποτίμηση των αλλαγών του ιξώδους, μοντελοποιούμε το σχηματισμό Nap_2 μέσω μιας δεύτερης τάξης αντίδραση μ' έναν Smoluchowski ρυθμό αντίδρασης $K = \frac{8k_B T}{300\eta}$ (η : Pa·s)³⁵. Η εξάρτηση του ιξώδους του πολυμερούς η από τη θερμοκρασία προσεγγίζεται από τη σχέση Williams-Landel-Flory (WLF)³³:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[- \frac{C_1 (T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \right] \quad (4.2)$$

Για το PMMA, οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες τιμές για τις σταθερές είναι $C_1 \approx 8,86$, $C_2 \approx 102^\circ\text{C}$, $T_{ref} \approx T_g + 50$ ^{33,34}. Το η_0 έχει την εξής εξάρτηση από το μοριακό βάρος M_w ³⁴:

$$\log \eta_0 = \log \eta_{cr} + 3,4 \log \frac{M_w}{M_{wcr}} \quad \text{για } M_w > M_{wcr} \quad (4.3)$$

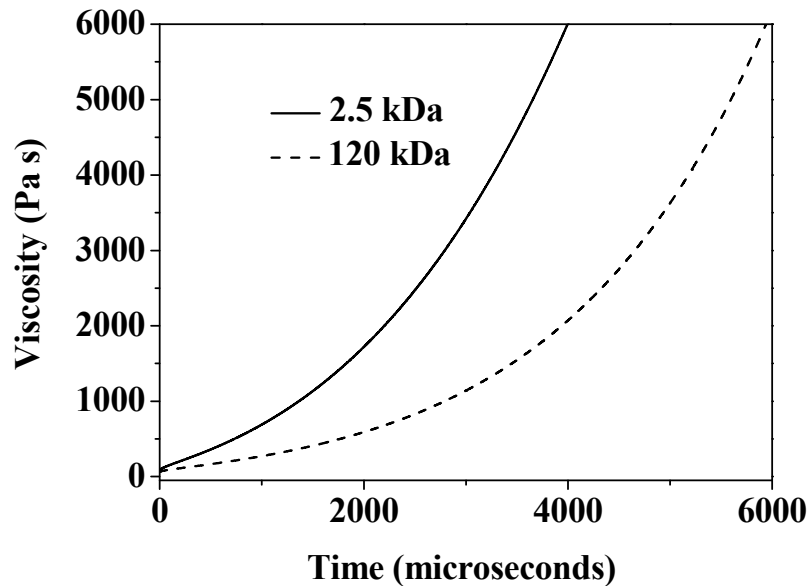
$$\log \eta_0 = \log \eta_{cr} + \log \frac{M_w}{M_{wcr}} \quad \text{για } M_w < M_{wcr} \quad (4.4)$$

όπου M_{Wcr} είναι η κρίσιμη μοριακή μάζα για σύζευξη ($\sim 30\text{kDa}$ για το PMMA) και η_{cr} είναι το αντίστοιχο ιξώδες ($\eta_{cr} \approx 3 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{33}$). Η εξέλιξη της θερμοκρασίας περιγράφεται από τη σχέση (4.1) και επιπλέον λαμβάνεται υπόψη η επιρροή της ανταγωνιστικής αντίδρασης απόσπασης ατόμου υδρογόνου προς σχηματισμό ArH, όπως αυτή περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Οι προσομοιώσεις της απόδοσης και της κινητικής του Nap_2 με βάση τις παραμέτρους της βιβλιογραφίας αποκλίνουν σημαντικά από τα πειραματικά αποτελέσματα. Για παράδειγμα, ενώ η σχέση WLF υποδεικνύει ένα πολύ μικρότερο ιξώδες (και άρα πολύ μεγαλύτερο ρυθμό διάχυσης των Nap ριζών) για τα πολυμερή μικρού μοριακού βάρους, ο σχηματισμός Nap_2 στην περίπτωση του PMMA μοριακού βάρους $2,5\text{kDa}$ προβλέπεται να είναι δυο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο για το PMMA μοριακού βάρους 120kDa (Εικόνα 3.8). Επιπλέον, ο σχηματισμός Nap_2 προβλέπεται να "σταματά" σε χρόνους πολύ μικρότερους απ' ό,τι παρατηρείται πειραματικά.

Φαίνεται ότι για να πετύχουμε μια ικανοποιητική περιγραφή της κινητικής του σχηματισμού Nap_2 και της εξάρτησής του από το F_{LASER} , θα πρέπει η εξάρτηση του ιξώδους του πολυμερούς κατά την ακτινοβολήση να διαφοροποιείται αρκετά απ' αυτή που αναμένουμε με βάση τη σχέση (4.2). Για να μη δυσκολέψουμε το πρόβλημα εισάγοντας καινούριες εξαρτήσεις, αυτό που κάνουμε είναι να θεωρήσουμε την ισχύ της (4.2) και απλώς να μεταβάλλουμε τις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται στην εξίσωση, ρυθμίζοντας απλώς τις παραμέτρους C_1 και η_0 της σχέσης (4.2). Αξίζει να σημειωθεί ότι η κινητική σχηματισμού του Nap_2 καθορίζεται από την (εκθετική) εξάρτηση του η από

τη θερμοκρασία ενώ η απόδοσή του καθορίζεται τόσο από το η_0 όσο και από τον εκθετικό όρο. Θεωρώντας κατ' αρχήν την κινητική σχηματισμού του Nap_2 , μια ικανοποιητική προσομοίωση μπορεί να επιτευχθεί θέτοντας $C_1=0,5 \times 8,86$ για το σύστημα μικρού μοριακού βάρους και $C_1=0,3 \times 8,86$ για το σύστημα μεγάλου μοριακού βάρους. Κατά την προσομοίωση του λόγου των Nap_2 εντάσεων προκύπτει η τιμή $\eta_0 \approx 10^5 - 10^4$ Pa·s για μικρό και για μεγάλο μοριακό βάρος. Η εκτιμώμενη χρονική εξέλιξη του ιξώδους κατά την ακτινοβολή φαίνεται στην Εικόνα 4.2.



Εικόνα 4.2: Εκτιμώμενη χρονική εξέλιξη του ιξώδους σε συστήματα 1,2% κ.β. *NapI/PMMA* μικρού και μεγάλου μοριακού βάρους κατά την ακτινοβολή στα 248nm

Οι τυπικές παράμετροι της σχέσης (4.2) προκύπτουν από μετρήσεις σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες απ' αυτές που αναπτύσσονται κατά την ακτινοβολή με laser. Από τη στιγμή που η ακτινοβολή με laser επάγει τη θερμική αποσύνθεση του πολυμερούς, το σχηματισμό αέριων φυσαλίδων κ.τ.λ., είναι κατανοητό το γεγονός ότι

αυτές οι παράμετροι αποτυγχάνουν στην περιγραφή των αλλαγών του ιξώδους του πολυμερούς- δεν είναι μάλιστα ξεκάθαρο αν υπό τις συνθήκες αυτές οι όροι "ιξώδες" και "διάχυση ριζών" είναι κατάλληλοι ή βάσιμοι. Η εξάρτηση των επαγόμενων από το laser αλλαγών του ιξώδους του πολυμερούς από το μοριακό βάρος μπορεί να αιτιολογηθεί. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στα PMMA μεγάλου μοριακού βάρους έχουν σαν αποτέλεσμα τόσο η έκταση της αποσύνθεσης όσο και η μείωση του η (από την αρχική του τιμή) να είναι μεγαλύτερες. Πράγματι, έχει δειχθεί¹⁹ ότι στα συστήματα μεγάλου μοριακού βάρους, οι φυσαλίδες στο υπόστρωμα, αν και μικρότερες σε μέγεθος, είναι πολύ περισσότερες απ' ό τι στα συστήματα μικρού μοριακού βάρους (Εικόνα 3.3B). Στις αντίστοιχες τιμές κατωφλίου φωτοαποδόμησης εξάλλου, η διόγκωση (swelling) είναι εντονότερη στα PMMA μεγάλου μοριακού βάρους, υποδεικνύοντας έτσι ένα μεγαλύτερο διαθέσιμο "ενεργό" ελεύθερο όγκο για τη διάχυση ριζών Nap.

4.γ. Επίδραση του μοριακού βάρους του πολυμερούς στις επαγόμενες από το laser διαδικασίες

Οι υψηλές θερμοκρασίες που υπολογίζεται ότι αναπτύσσονται και η ενδεικνυόμενη τήξη καταδεικνύουν ότι ένας θερμικός μηχανισμός κυριαρχεί κατά την ακτινοβόληση του PMMA στα 248nm, ανεξάρτητα από το μοριακό βάρος. Συνεπώς, ερμηνεύουμε την εξάρτηση των τιμών κατωφλίου φωτοαποδόμησης και των θερμοκρασιών που αναπτύσσονται, το ιξώδες κ.τ.λ, από το μοριακό βάρος στα πλαίσια ενός bulk φωτοθερμικού μοντέλου²⁷, που φαίνεται να είναι το πλέον κατάλληλο για τη φωτοαποδόμηση πολυμερών.

Κατά την ακτινοβόληση με laser, οι απώλειες ενέργειας περιλαμβάνουν:

- 1) την ενέργεια που "καταναλώνεται" κατά την αποσύνθεση του πολυμερούς $\Delta H_b N_0 (1-n_b) A_b \exp(-E_b/k_B T)$, όπου ΔH_b η ενθαλπία ανά "ισχυρό" δεσμό του πολυμερούς, A_b ο παράγοντας Arrhenius, E_b η ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy) για το διαχωρισμό του και N_0 είναι η αρχική αριθμητική πυκνότητα των δεσμών.
- 2) την απομάκρυνση ενέργειας μέσω της αποπροσρόφησης (μ' ένα ρυθμό $\rho \Delta H_{des} J$, όπου το J αντιστοιχεί στο ρυθμό αποπροσρόφησης μονομερών/ολιγομερών και ΔH_{des} είναι η ενθαλπία εξάτμισης/αποπροσρόφησης των τελευταίων). Η "αποπροσρόφηση" περιλαμβάνει την απομάκρυνση αερίων από την ελεύθερη επιφάνεια του πολυμερούς και τη διάχυση αερίων στις φυσαλίδες που σχηματίζονται στο κύριο τμήμα του πολυμερούς. Προκειμένου για το PMMA που απορροφά ασθενώς στα 248nm, επειδή σχηματίζεται μεγάλος αριθμός φυσαλίδων στο εσωτερικό του πολυμερούς, η αποπροσρόφηση στις φυσαλίδες είναι η κυρίαρχη διαδικασία που ευθύνεται για την απομάκρυνση ενέργειας.

Thermogravimetric μετρήσεις^{23,36} δείχνουν ότι τα E_b , ΔH_b και A_b είναι σχεδόν ανεξάρτητα του μοριακού βάρους. Ως εκ τούτου, ο ρυθμός της ενέργειας που "καταναλώνεται" κατά την αποσύνθεση του πολυμερούς δεν ευθύνεται για τις παρατηρούμενες διαφορετικές θερμοκρασίες. Ο ρυθμός σχηματισμού ολιγομερών/μονομερών, όμως, θα έπρεπε να είναι διαφορετικός ανάλογα με το μοριακό βάρος. Εφόσον τα πολυμερή, χημικά, είναι πανομοιότυπα, η αποπροσρόφηση αναμένεται να λαμβάνει χώρα για το ίδιο μέγεθος ολιγομερούς. Παρολ' αυτά, για τα συστήματα μεγάλου μοριακού βάρους, ο ρυθμός σχηματισμού των ολιγομερών είναι αρκετά μειωμένος, ενώ για τα PMMA μικρού μοριακού βάρους, η αποσύνθεση σε μονομερή είναι σημαντική ακόμη και για μικρά F_{LASER} όπως 250mJ/cm^2 . Κατ' αυτό τον τρόπο

ερμηνεύονται οι χαμηλότερες θερμοκρασίες που αναπτύσσονται. Πρακτικά, η διαφορά αναμένεται να είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι εκτιμήθηκε, αφού η σχέση (4.4) δεν λαμβάνει υπόψη της το γεγονός ότι το μικρού μοριακού βάρους PMMA είναι μικρότερο από το "unzipping length" ($\approx 50\text{kDa}$) του PMMA.

Η φωτοαποδόμηση των συστημάτων μεγάλου μοριακού βάρους επιτυγχάνεται σε ιδιαίτερα μεγαλύτερες πυκνότητες ενέργειας/θερμοκρασίες σε σχέση με του μικρού μοριακού βάρους, αν και υψηλότερες θερμοκρασίες αναπτύσσονται στα πρώτα. Σύμφωνα με το bulk φωτοθερμικό μοντέλο²⁷, η τιμή κατωφλίου φωτοαποδόμησης και ο ρυθμός εγχάραξης καθορίζονται με τη συνθήκη ότι ένα κρίσιμο ποσοστό δεσμών έχουν διασπαστεί στη διεπιφάνεια. Το μοντέλο ξεκάθαρα επιβάλλει την επίτευξη μιας κρίσιμης συγκέντρωσης μονομερών/ολιγομερών. Στην περίπτωση μεγάλου μοριακού βάρους, αυτή η κρίσιμη συγκέντρωση μπορεί να επιτευχθεί μόνο σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες. Ο μεγαλύτερος βαθμός αποσύνθεσης του πολυμερούς επιβεβαιώνεται από τη micro-Raman εξέταση των ακτινοβοληθέντων δειγμάτων^{19,39}, αλλά υποδεικνύεται και από τη μεγαλύτερη διόγκωση (swelling) της επιφάνειας που λαμβάνει χώρα στα μεγάλα μοριακά βάρη έναντι των συστημάτων μικρού μοριακού βάρους στις αντίστοιχες τιμές τους κατωφλίου φωτοαποδόμησης. Η διόγκωση αποδίδεται στη συσσωρευμένη συγκέντρωση αέριων προϊόντων μέσα στο υπόστρωμα³⁻⁵. Εφόσον το βάθος οπτικής διείσδυσης είναι το ίδιο, το βάθος στο οποίο σχηματίζονται τα αέρια προϊόντα είναι το ίδιο. Με βάση την προηγούμενη εκτίμηση των αλλαγών του ιξώδους, η ικανότητα της διάχυσης των αερίων στην επιφάνεια πρέπει να είναι συγκρίσιμη. Επομένως, η μεγαλύτερη διόγκωση που παρατηρείται στα πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους

καταδεικνύει τη μεγαλύτερη ποσότητα των αέριων προϊόντων που σχηματίζονται και συνεπώς ότι μεγαλύτερη αποσύνθεση είναι απαραίτητη για την απομάκρυνση υλικού.

Εν τούτοις, παρά τη γενικά καλή συμφωνία³⁹ με το bulk φωτοθερμικό μοντέλο, η φύση του υλικού που εκτινάσσεται και η δυναμική της απομάκρυνσης παρουσιάζουν μερικές σημαντικές διαφορές ανάλογα με συστήματα των διαφορετικών μοριακών βαρών. Επιπλέον, παρ' όλο που το μοντέλο προβλέπει την παρατηρούμενη εξάρτηση από το μοριακό βάρος, η θεωρητική εξάρτηση, ποσοτικά, εκτιμάται να μην είναι τόσο ισχυρή όσο η πειραματική. Αυτές οι διαφοροποιήσεις υπογραμμίζουν την ανάγκη για την περαιτέρω ανάπτυξη του μοντέλου προκειμένου να ερμηνεύσει το σύνολο των χαρακτηριστικών της nanosecond UV φωτοαποδόμησης των πολυμερών.

Η διαφοροποίηση μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το μοντέλο δεν λαμβάνει υπόψη του το ρόλο των τάσεων/πιέσεων που αναπτύσσονται από τα αέρια προϊόντα που σχηματίζονται μέσα στο υλικό. Σε μια δεδομένη θερμοκρασία, όπως περιγράφεται ανωτέρω, ο αριθμός των αέριων προϊόντων είναι μεγαλύτερος στο μικρό μοριακό βάρος, αλλά λόγω της εύκολης διάχυσης ένα σημαντικό ποσοστό απ' αυτά αποπροσροφάται και σε κάποιο χαμηλό F_{LASER} , επιτυγχάνεται φωτοαποδόμηση. Αντίθετα, για τα μεγάλα μοριακά βάρη, το F_{LASER} αυξάνεται χωρίς να επιτυγχάνεται φωτοαποδόμηση· είναι όμως φανερό ότι οι πιέσεις των αερίων προϊόντων αυξάνονται. Η μεγάλη διόγκωση των μεγάλων μοριακών βαρών σε πυκνότητες ενέργειας κάτω από το κατώφλι αποδεικνύει άμεσα τις ιδιαίτερα μεγάλες πιέσεις που αναπτύσσονται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο ρόλος του μοριακού βάρους του πολυμερούς στις επαγόμενες από το laser διαδικασίες εξετάστηκε με τη χρονική παρακολούθηση του σχηματισμού των προϊόντων κατά τη φωτοδιάσπαση ιωδο-αρωματικών ενώσεων. Διαπιστώνεται ότι με αυξανόμενο μοριακό βάρος: 1) η AgH απόδοση αυξάνεται και 2) ο ρυθμός σχηματισμού του AgH είναι μεγαλύτερος και διαρκεί περισσότερο. **Η παρατηρούμενη κινητική καταδεικνύει ότι σε ίδιες εντάσεις laser (πάνω από το onset swelling) υψηλότερες θερμοκρασίες αναπτύσσονται για τα συστήματα μεγαλύτερου μοριακού βάρους.** Χαρακτηριστικά, για μοριακό βάρος 2,5kamu, η θερμοκρασία στο υπόστρωμα υπολογίζεται στα ~650 K ενώ για μοριακό βάρος >120kamu, οι θερμοκρασίες φτάνουν στα 900 K. Παράλληλα, ο σχηματισμός Nar_2 καταδεικνύει ότι **τήξη λαμβάνει χώρα κατά την ακτινοβόληση για τα PMMA όλων των μοριακών βαρών.** Οι αλλαγές του ιξώδους όμως είναι πολύ διαφορετικές απ' ότι προβλέπεται από τις διαπιστώσεις που βασίζονται στις τυπικές τιμές της βιβλιογραφίας. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται ότι λίγο πιο κάτω από τα αντίστοιχα κατώφλια αποδόμησης, το "ενεργό" ιξώδες του υψηλού μοριακού βάρους PMMA είναι συγκρίσιμο με το αντίστοιχο του μικρού μοριακού βάρους PMMA. **Επομένως, το ποσοστό διάσπασης των μεγάλων Μοριακών Βαρών είναι πολύ μεγαλύτερο.** Τα αποτελέσματα ερμηνεύονται καλώς στο πλαίσιο ενός bulk φωτοθερμικού μοντέλου. Η δυσκολία μεταξύ του bulk φωτοθερμικού μοντέλου και πειραματικών αποτελεσμάτων πρέπει προφανώς να σχετίζεται με τις διαφορές που παρατηρούνται στις μετρήσεις του

εκτινασσόμενου υλικού με την τεχνική σκέδασης δέσμης ανάλυσης όπως και με την τεχνική PLD. Ειδικότερα, η παρατήρηση εκτίναξης υλικού από το μεγάλο μοριακό βάρος σε μορφή cluster/συσσωματωμάτων δείχνει ότι για τα πολυμερή αυτά δεν απαιτείται εκτενής διάσπαση όλων των δεσμών μεταξύ μονομερών. Αυτό λοιπόν επεξηγεί άμεσα γιατί η εκτίναξη/φωτοαποδόμηση από τα μεγάλα μοριακά βάρη επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες μικρότερες απ' αυτές που προβλέπει το bulk φωτοθερμικό μοντέλο.

Τόσο η παρατήρηση cluster στα PLD πειράματα όπως και οι υψηλές κινητικές κατανομές στα photoscattering πειράματα δείχνουν ότι για τα μεγάλα μοριακά βάρη, η εκτίναξη πρέπει να "κυριαρχείται" από impulsive:

Η παρατήρηση/διαφορά αυτή μπορεί να επεξηγηθεί ως εξής: για τα μικρά μοριακά βάρη, η διάσπαση των πολυμερικών αλυσίδων σε μονομερή είναι εκτενής, οπότε η αποδόμηση (ablation) περιγράφεται ικανοποιητικά από το bulk φωτοθερμικό μοντέλο. Αντίθετα, για τα μεγάλα μοριακά βάρη, η διάσπαση των πολυμερικών αλυσίδων οδηγεί κυρίως σε ολιγομερή που δεν αποπροσροφώνται θερμικά. Ως εκ τούτου, η απαγωγή ενέργειας είναι μικρότερη και υψηλότερες θερμοκρασίες επιτυγχάνονται. Σ' αυτές όμως τις θερμοκρασίες, τα παραγόμενα αέρια εξασκούν μεγαλύτερες πιέσεις.

Επομένως, αν και τόσο στα μικρά όσο και στα υψηλά μοριακά βάρη, λειτουργεί ένας θερμικός μηχανισμός, λόγω της διαφορετικής απόδοσης (efficiency) απαγωγής ενέργειας, τελικά διαφορετικές διεργασίες/διαδικασίες οδηγούν στην εκτίναξη του υλικού:

- στα μικρά μοριακά βάρη, κυριαρχεί η διάσπαση σε μονομερή και μικρά ολιγομερή που κατόπιν αποπροσροφώνται θερμικά

- στα μεγάλα μοριακά βάρη, κυριαρχεί η υψηλή πίεση που αναπτύσσουν τα αέρια που δημιουργούνται στο εσωτερικό του πολυμερούς

Είναι λοιπόν προφανές ότι θα πρέπει να συνυπολογίζεται η συνεισφορά της θερμικής αποπροσρόφησης μονομερών μαζί με τη συνεισφορά της πίεσης που εξασκείται από τα όποια αέρια προϊόντα δημιουργούνται μέσα στο υλικό. Επίσης είναι φανερό ότι στην προκείμενη περίπτωση δεν εννοούμε φωτομηχανικό μηχανισμό (ανάπτυξη δηλαδή θερμοελαστικού κύματος), αντίθετα και οι δύο συνεισφορές είναι απλώς αποτελέσματα του θερμικού μηχανισμού.

Θα πρέπει πάντως να τονισθεί ότι η επίδραση του μοριακού βάρους αφορά όχι μόνο την απόδοση φωτοαποδόμησης (etching efficiency) αλλά και το βαθμό (έκταση) επιβάτυνσης/καταστροφής στο υπόστρωμα. Πράγματι, για μεγάλα μοριακά βάρη, στις υψηλότερες θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται στο υπόστρωμα, η θερμική καταστροφή του πολυμερούς είναι μεγαλύτερη όπως και ο βαθμός (έκταση) σχηματισμού παραπροϊόντων. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι ο βαθμός επιβάρυνσης εξαρτάται και από την απορροφητικότητα στο μήκος κύματος ακτινοβολήσης. Για μήκη κύματος που απορροφώνται έντονα, η επίδραση του μοριακού βάρους μειώνεται.

ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Τα αποτελέσματα πέρα από το να μας επιτρέπουν να διασαφηνίσουμε τη σημασία των ιδιοτήτων του πολυμερούς κατά τη φωτοαποδόμηση, μπορεί να έχουν μεγάλη σημασία για τις εφαρμογές των laser σε μοριακά υποστρώματα (π.χ., χειρουργική με

laser, αποκατάσταση έργων τέχνης με laser κτλ), στις οποίες ο ρόλος του μοριακού βάρους σε μεγάλο βαθμό έχει αγνοηθεί. Όμως, ιδιαίτερα σε έργα τέχνης όπως και σε βιολογικά συστήματα και ιστούς, ο βαθμός πολυμερισμού μπορεί να διαφέρει αρκετά από σύστημα σε σύστημα. Για παράδειγμα, στον οφθαλμό, με την πάροδο του χρόνου ο κερατοειδής χιτώνας "σκληραίνει", γεγονός που εν γένει αποδίδεται στο μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού του. Σε τέτοιες περιπτώσεις είναι σημαντικό να γνωρίζουμε πώς η απόδοση αφαίρεσης υλικού μπορεί να προσδιορίζεται κατά περίπτωση.

Σε πολλές επίσης περιπτώσεις, ο βαθμός πολυμερισμού (π.χ. σε έργα τέχνης ζωγραφικής) ο βαθμός πολυμερισμού συνήθως μειώνεται με αυξανόμενο βάθος από την επιφάνεια του συστήματος. Αυτό οφείλεται στην πολύ υψηλότερη έκθεση των ανώτερων στρώσεων στο φως, το οξυγόνο, κ.τ.λ., που η παρουσία τους οδηγεί στην επιταχυνόμενη γήρανση (πολυμερισμό). Σ' αυτές τις περιπτώσεις, η απόδοση αφαίρεσης υλικού μπορεί να διαφοροποιείται σημαντικά καθώς ο καθαρισμός προχωρεί σε βάθος.

Μια τρίτη σημαντική συνέπεια αναφέρεται στη χρήση τεχνικής laser για την εναπόθεση πολυμερικών υποστρωμάτων. Όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 3, η σωματιδιακή φύση του εναποτιθέμενου υλικού διαφέρει σημαντικά με το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Από το γεγονός αυτό αναδύεται μια μάλλον παραγνωρισμένη δυσκολία: αφού με αυξανόμενο μοριακό βάρος υψηλότερες θερμοκρασίες επιτυγχάνονται, τόσο η θερμική διάσπαση όσο και ο σχηματισμός παραπροϊόντων αυξάνονται και αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στις τεχνικές εναπόθεσης με laser.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Y.Kawamura, K.Toyoda, S.Namba, Appl. Phys. Lett. **40**, 374 (1982)
2. R.Srinivasan, W.J.Leigh, J. Am. Chem. Soc. **104**, 6784 (1982)
3. R. Srinivasan, B. Braren, Chem. Rev. **89**, 1303 (1989)
4. D. Bäuerle, Laser Processing and Chemistry (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
5. A.Vogel, V.Venugopalan, Chem.Rev. **103**, 577 (2003)
6. T. Lippert, J.T. Dickinson, Chem. Rev. **103**, 453 (2003).
7. S. Georgiou and F. Hillenkamp, Chem. Rev. **103**, 317 (2003).
8. S. Georgiou Adv. Polymer Sci. **168**, 1 (2005)
9. (a) S. Georgiou, V. Zafiropoulos; D. Anglos; C. Balas; V. Tornari, C. Fotakis, Appl. Surf. Sci., **127-129**, 738 (1998) (b) M. Lassithiotaki, A. Athanassiou, D. Anglos, S. Georgiou, C. Fotakis, Appl Phys A, **69**, 363 (1999).
10. H. Furutani, H. Fukumura, and H. Masuhara, J. Phys. Chem. **100**, 6871 (1996)
11. T. Masubuchi; H. Furutani; H. Fukumura; H. Masuhara, J. Phys. Chem. B. **105**; 2518 (2001) and references therein
12. P. Lemoine, W. Blau, A. Drury, C. Keely, Polymer **34**, 5023 (1993)
13. T. Lippert, A. Wokaun, J. Stebani, O. Nuyken, J. Ihlemann, D. Angewand. Makromolek. Chem. **213**, 127 (1993).
14. E. Rebollar, G. Bounos, M. Oujja, C. Domingo, S. Georgiou, M. Castillejo, Appl. Surf. Sci., **248**, 254 (2005).
15. (a) G. Bounos, A. Kolloch, T. Stergiannakos, E. Varatsikou, and S. Georgiou J. Appl. Phys. **98**, 084317 (2005) (b) G. Bounos, A. Athanassiou, D. Anglos, S. Georgiou, and C. Fotakis, J. Phys. Chem. B **108**, 7052 (2004)

16. G. Bounos, A. Athanassiou, D. Anglos and S. Georgiou Chem Phys. Let. **418**, 313 (2005)
17. E. Haselbach, Y. Rohner, and P. Suppan, Helv. Chim. Acta **73**, 1644 (1990)
18. M. Dzvonik, S. Yang, and R. Bersohn, J. Chem. Phys. **61**, 4408 (1974)
19. E Rebollar, G Bounos, M Oujja, S Georgiou, M Castillejo, submitted to J. Phys. Chem. B
20. J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, (John Wiley & Sons, London, 1970), pp. 232
21. J. C. Scaiano (Ed.), Handbook of Organic Photochemistry, (CRC Press, Florida, 1989), Vol.II, chapt 8
22. J. F. Rabek, Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers: Theory and Applications (John Wiley, Chichester, 1987)
23. W.Schuabel, Polymer degradation (Carl Hanser Verlag Publishers, Munich, 1981)
24. (a) D. P. Brunco, M. O. Thompson, C. E. Otis and P. M. Doodwin, J. Appl. Phys. **72**, 4344 (1992) (b) S. R. Cain, F. C. Burns and C. E. Otis, J. Appl. Phys. **71**, 4107 (1992)
25. (a) S. Chen, I. -Y. S. Lee, W. A. Tolbert, X. Wen, and D. D. Dlott, J. Phys. Chem. **96**, 7178 (1992) (b) I.-Y. S. Lee, X. Wen, W. A. Tolbert, D. D. Dlott, M. Doxtader and D. R. Arnold, J. Appl. Phys. **72**, 2440 (1992)
26. Furutani, H.; Fukumura, H.; Masuhara, H. J. Phys. Chem., **100**, 6871 (1996).
27. (a) N. Bityurin, B. S. Luk'yanchuk, M. H Hong, C.T Chong, Chem.Rev. **103**, 519 (2003) (b) N. Arnold, N. Bityurin, Appl. Phys. A **68**, 615 (1999) (c) N. Bityurin, N. Arnold, B. S. Luk'yanchuk, D. Bäuerle, Appl. Surf. Sci. **127**, 164 (1998)
28. Y.G Yigling, B.J.Garrison, J. Phys. Chem. B, **109** 16482 (2005).

29. (a) U. Gaur, SF Lau, BB Wunderlich, B. Wunderlich, J. Phys. Chem. Reference Data **11**, 1065 (1982) (b)L. Aras, M. J. Richardson, Polymer **30**, 2246 (1989)
30. J. Morikawa, J. Tan and T. Hashimoto, Polymer **36**, 4439 (1995)
31. T. Sawaguchi, M. Seno Polymer **39**, 4249 (1998)
32. R.N. Haward and R.J Young, The Physics of glassy polymers (Champan & Hall, London,1997).
33. J. D. Ferry, R. F.Landel and M. L. Williams, J. Appl. Phys. **26**, 359 (1955)
34. (a) D.W Van Krevelen “Properties of polymers”, Elsevier, Amsterdam-Oxford-NewYork-Tokyo,(1990) (b) J. Bueche J. Appl. Phys. **26**, 738 (1955)
35. W.C Gardiner, *Rate and mechanisms of chemical reactions*, Physical Chemistry Monograph Series, 1969
36. (a) R.H. Boyd Thermal Stability of Polymers; Conley R. T. Ed.: Marcell Dekker: New york, 1970; chapter 3 (b)L.E. Manring, Macromolecules, **21**, 530 (1988)
37. H. Schmidt, J. Ihlemann, B. Wolff-Rottke, K. Luther and J. Troe, J. Appl. Phys. **83**, 5458 (1998)
38. D.W Van Krevelen J. Appl. Phys. **26**,738, (1955)
39. E Rebollar, G Bounos, Consta, S Georgiou, M Castillejo, submitted to J. Phys. Chem. B (2006)
40. (a) Z. Gao, I. Amasaki, T. Kaneko, M. Nakada, Pol. Degrad. Stab. **81**, 125 (2003)

