

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

**NANOINDENTAZIONE DI FILM
SOTTILI DI PEDOT:PSS SU
SUBSTRATO RIGIDO**

Relatore:
Prof. Luca Pasquini

Presentata da:
Federico Giuliano

Correlatore:
Dott. Marco Marzocchi

Sessione II
Anno Accademico 2013/2014

Sommario

In questa tesi vengono presentati i risultati sperimentali di nanoindentazione su film sottili di PEDOT:PSS depositato su substrato rigido (vetro). Nella prima parte viene presentato lo sviluppo della teoria classica sul contatto meccanico tra due superfici elastiche, sviluppata per la prima volta da Hertz nella seconda metà dell'Ottocento. Nel Capitolo 2 si entra maggiormente nel dettaglio con la spiegazione del metodo sviluppato da Oliver e Pharr per misurare alcune proprietà meccaniche dei materiali tramite la tecnica della nanoindentazione utilizzata in questo esperimento. Particolare riguardo viene dato al modo in cui vengono misurate le quantità fisiche rilevanti, ovvero modulo di Young e durezza. Nel terzo capitolo vengono descritte brevemente la struttura del polimero PEDOT:PSS e la tecnica utilizzata per sintetizzarlo a partire dal suo monomero, l'EDOT. Nel Capitolo 4 una sezione è dedicata alla descrizione della preparazione dei campioni di PEDOT:PSS utilizzati in questo esperimento, quindi una parte è dedicata alla descrizione dello strumento di misura, mentre la restante parte del capitolo è riservata alla presentazione dei risultati sperimentali con l'aiuto di grafici e tabelle. Nella parte finale di questo lavoro si riportano alcune conclusioni sui risultati ottenuti.

Indice

Introduzione	4
1 Contatto elastico tra solidi	6
1.1 Equazioni di contatto di Hertz	6
1.2 Il problema di Sneddon	8
2 La nanoindentazione	12
2.1 Nanoindentazione	12
2.2 Il metodo di Oliver e Pharr	14
2.2.1 Rigidità di contatto	16
2.2.2 Area di contatto	17
2.2.3 Misure di durezza e modulo di Young	19
2.3 Correzioni	20
2.4 Sinus mode - CSM	22
3 Il PEDOT	24
3.1 Polimeri	24
3.2 Sintesi e struttura del PEDOT	25
3.3 Proprietà del PEDOT	26
4 Analisi dati	28
4.1 Preparazione dei campioni	28
4.2 Strumentazione	29
4.3 Misure	30
Conclusioni	41
A Appendice	43
Bibliografia	45

Introduzione

La natura delle forze e delle pressioni che sorgono nel momento in cui due corpi vengono a contatto è una branca della meccanica di grande interesse che ha conosciuto un grande sviluppo negli ultimi anni. Di particolare interesse è la tecnica dell'indentazione, termine con cui ci si riferisce al contatto tra una punta rigida, detta *indentatore*, che applica una forza di carico e una superficie che si deforma sotto questa pressione e che viene detta *campione*.

Gli sforzi che si manifestano durante un'indentazione con punte di forma sferica, cilindrica o piramidale sono di grande interesse pratico. L'evoluzione nel campo della meccanica di contatto, a partire dalle prime teorie di Hertz, ha portato a numerose applicazioni in un grande numero di discipline. Alcuni aspetti delle pressioni di indentazione, in particolare il loro carattere ben localizzato, fanno di questa tecnica un ottimo strumento per investigare le proprietà meccaniche dei materiali. Generalmente in un esperimento di indentazione, tramite la misura dei dati di forza applicata all'indentatore e di spostamento dello stesso all'interno della superficie del campione, si ricavano molte proprietà meccaniche dei materiali, tra le quali quelle di maggiore rilevanza sono il *Modulo di Young* E e la *durezza* H .

Il modulo di Young è definito a partire dalla legge di Hooke [1] nell'ipotesi di una deformazione elastica come rapporto tra lo sforzo normale applicato ad una certa porzione di materiale e la sua deformazione sotto questo carico.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1)$$

in cui σ , ovvero lo sforzo, ha le dimensioni di una pressione, mentre ϵ , la deformazione, è una quantità adimensionale, essendo generalmente esprimibile come la variazione di lunghezza diviso la lunghezza iniziale.

Per quanto riguarda la durezza, essa viene generalmente definita come rapporto tra il carico massimo applicato e la superficie dell'impronta di indentazione residua. Quindi rappresenta la resistenza di un materiale alla deformazione permanente.

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (2)$$

Bisogna notare che questa definizione non determina univocamente la durezza: il suo valore dipende dal modo in cui essa viene misurata. Esistono infatti numerose scale di durezza, tra le quali le più conosciute e utilizzate sono:

- *Durezza Brinell*, ottenuta tramite indentatore sferico;
- *Durezza Rockwell*, definita per indentatori sferici e conici e ottenuta misurando la profondità dell'impronta residua di indentazione;
- *Durezza Vickers*, definita per un indentatore piramidale a 4 facce misurando l'area dell'impronta residua;
- *Durezza strumentale*, definita misurando l'area di contatto tra indentatore e campione sotto carico e per questo motivo si distingue dalle altre.

In questo esperimento la durezza misurata è espressa proprio in quest'ultima scala.

Un'altra quantità rilevante nell'indentazione è il *modulo*, o *rapporto, di Poisson* ν . Esso viene definito come rapporto tra la deformazione in direzione perpendicolare alla direzione di applicazione del carico ϵ_{\perp} e la deformazione in direzione parallela a quella di applicazione del carico ϵ_{\parallel} .

$$\nu = \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} \quad (3)$$

Ciò è dovuto al fatto che quando un solido si contrae lungo una certa direzione per l'effetto di una forza, tende contemporaneamente ad allungarsi in direzione perpendicolare ad essa (e viceversa) per mantenere il suo volume costante. Il modulo di Poisson assume generalmente valori compresi tra 0 e 0.5, quest'ultimo corrispondente ad un materiale virtualmente incomprimibile.

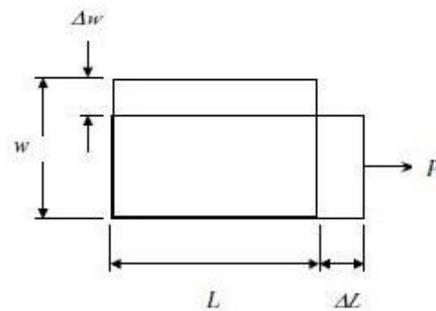


Figura 1 - L'effetto di una forza applicata è quello di aumentare la larghezza dell'oggetto se la forza tende ad aumentarne la lunghezza

Capitolo 1

Contatto elastico tra solidi

1.1 Equazioni di contatto di Hertz

La natura delle forze e delle pressioni che sorgono nel momento in cui due corpi elastici vengono a contatto è un argomento di grande importanza che fu studiato per primo da Hertz [2]. Egli in particolare era interessato alla natura delle deformazioni locali e della distribuzione di pressione tra due corpi elastici posti a contatto. La sua idea era quella di cercare di assegnare alla superficie di contatto tra i due corpi una certa forma che soddisfacesse le seguenti condizioni al contorno:

- Le pressioni devono essere nulle lontano dalla zona di contatto, ovvero devono essere localizzate;
- Tutti i contatti avvengono senza attrito;
- Sulla superficie dei corpi la pressione è uguale ed opposta entro la zona di contatto, nulla al di fuori;
- Nella zona di contatto la distanza tra i corpi è nulla e cresce allontanandosi da essa.

Egli si concentrò in particolare sul problema di una sfera a contatto con un semispazio elastico infinito, deducendo che la distribuzione di pressione normale sulla superficie di contatto che soddisfa le condizioni al contorno del problema doveva essere di tipo ellittico e della forma:

$$\sigma_z = -\frac{3}{2}P_m\sqrt{\left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)}, r \leq a \quad (1.1)$$

in cui P_m è la pressione media di contatto, a è il raggio di contatto e r è la distanza di un punto dal centro di contatto.

La pressione media di contatto è data dal rapporto tra il carico applicato P e l'area di contatto:

$$P_m = \frac{P}{\pi a^2} \quad (1.2)$$

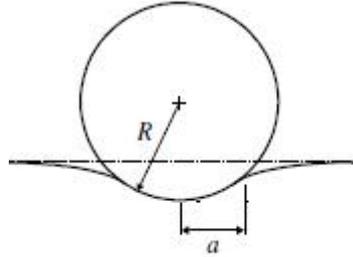


Figura 1.1 - Contatto tra una sfera rigida e un piano elastico

Inoltre Hertz trovò una relazione che lega l'area di contatto al carico applicato, al raggio dell'indentatore R e alle proprietà elastiche dei materiali:

$$a^3 = \frac{3 PR}{4 E_r} \quad (1.3)$$

dove E_r è detto *modulo elastico ridotto* o *combinato* dell'indentatore e del campione e tiene conto del fatto che l'indentatore non è indeformabile ed è dato da:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (1.4)$$

dove il pedice i è riferito all'indentatore.

Ricavando P nell'equazione (1.3) e sostituendo il risultato nell'equazione (1.2), si ottiene una relazione carico-spostamento:

$$P_m = \left(\frac{4 E_r}{3 \pi} \right) \frac{a}{R} \quad (1.5)$$

la relazione lineare che intercorre tra carico applicato e profondità di penetrazione (in questo caso sostituita dall'equivalente parametro a) è tipica dei contatti puramente elastici.

La teoria di Hertz è molto importante perchè diede impulso ad una serie di ricerche che hanno portato ad applicazioni pratiche rilevanti. Infatti ciò che più conta quando si parla di meccanica del contatto è la conoscenza dettagliata delle distribuzioni di pressione associate a varie superfici, cosa che per primo Hertz riconobbe come rilevante per la soluzione del problema.

1.2 Il problema di Sneddon

Successivamente Boussinesq (1885) fece un'analisi delle condizioni di pressione a cui è sottoposto un punto di una delle due superfici elastiche a contatto in un singolo punto, calcolandone inoltre lo spostamento rispetto alla posizione originaria. Una generica configurazione di contatto, come è ad esempio quella dovuta a indentatori sferici o cilindrici, può essere vista come un'appropriata distribuzione di punti di contatto in cui agiscono carichi di varia intensità. La pressione agente in un punto qualsiasi di questo materiale è data dalla sovrapposizione delle distribuzioni di pressione di ciascuno dei punti di contatto. Il problema di Boussinesq consiste proprio nel determinare gli spostamenti e le pressioni a cui è soggetto un semispazio elastico infinito indentato da un punzone la cui superficie è descrivibile da un solido di rivoluzione con un'asse di simmetria perpendicolare al piano del semispazio. Boussinesq però trova la soluzione solo per punte indentatrici coniche e cilindriche.

Più recentemente Sneddon (1965), applicando il metodo delle trasformate di Hankel, trova la soluzione per una grandissima varietà di punte [3], generalizzando la soluzione di Boussinesq. Il metodo utilizzato da Sneddon è applicabile a un indentatore qualsiasi la cui forma sia descrivibile da una funzione regolare $z = f(\rho)$ con $f(0) = 0$ come mostrato in *Figura 1.2*, inoltre permette di determinare lo spostamento verticale della superficie libera al di fuori del raggio di contatto.

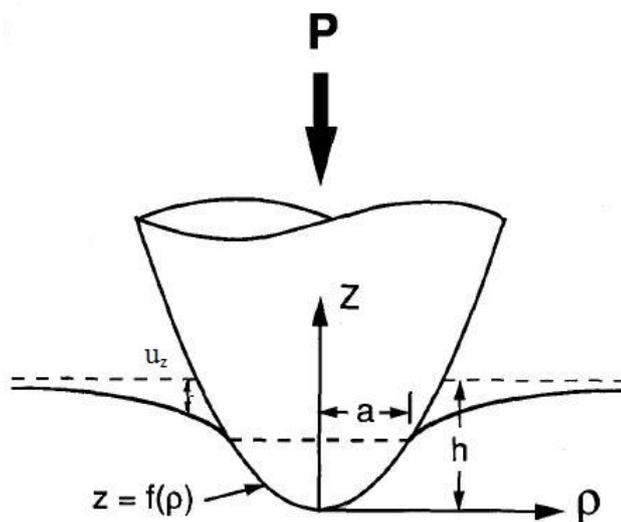


Figura 1.2 - Geometria del problema di Sneddon per il calcolo delle relazioni carico-spostamento per una punta rigida di forma arbitraria

Sneddon deriva quindi le espressioni per il carico P e lo spostamento elastico

dell'indentatore sotto la superficie del campione h in termini di semplici integrali della derivata prima $f'(x)$ della funzione di forma $f(x)$:

$$h = \int_0^1 \frac{f'(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx \quad (1.6)$$

$$P = \frac{4\mu a}{1-\nu} \int_0^1 \frac{x^2 f'(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx \quad (1.7)$$

la variabile x è definita come:

$$x = \frac{\rho}{a}$$

per cui gli integrali sono estesi alla regione di contatto, in quanto $0 < x < 1$. μ è detto *modulo di scorrimento* ed è legato al modulo di Young E e al modulo di Poisson ν dalla semplice relazione:

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

L'equazione per lo spostamento verticale $u_z(x)$ della superficie libera, ovvero al di fuori del raggio di contatto è invece:

$$u_z(x) = \frac{2h}{\pi} \arcsin(1/x) + \frac{2}{\pi} \sqrt{x^2-1} \int_0^1 \frac{yf(y)}{(x^2-y^2)\sqrt{1-y^2}} dy, x > 1 \quad (1.8)$$

Nel caso in cui il profilo dell'indentatore sia descritto da un'equazione del tipo:

$$z = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \rho^n \quad (1.9)$$

per cui:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n a^n x^n \quad (1.10)$$

si dimostra [3], sostituendo l'espressione (1.10) nelle equazioni (1.6), (1.7) e (1.8), che le formule per P , h e u_z assumono la forma:

$$h = \sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Gamma(\frac{1}{2}n+1)}{\Gamma(\frac{n+1}{2})} c_n a^n \quad (1.11)$$

$$P = \frac{2\sqrt{\pi}\mu a}{1-\nu} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Gamma(\frac{1}{2}n+1)}{\Gamma(\frac{n+1}{2})} n c_n a^n \quad (1.12)$$

$$u_z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Gamma(\frac{1}{2}n + 1)}{\Gamma(\frac{n+1}{2})} c_n a^n (\arcsin(1/x) - j_n(x)) \quad (1.13)$$

dove con $j_n(x)$ sono indicati gli integrali:

$$j_n(x) = \int_0^1 \frac{t^n}{\sqrt{x^2 - t^2}} dt \quad (1.14)$$

Calcoliamo ora esplicitamente la relazione che lega il carico applicato alla profondità di penetrazione dell'indentatore per alcune geometrie note e di particolare rilevanza.

A - Indentatore cilindrico

Consideriamo il caso in cui il semispazio elastico sia penetrato da un indentatore cilindrico la cui punta è piatta, per cui è descritta dall'equazione $z = f(x) = 0$. Supponendo che l'indentatore penetri nel campione per una distanza h , la relazione carico-spostamento diventa:

$$P = \frac{4\mu a}{1 - \nu} h \quad (1.15)$$

B - Indentatore conico

Detto α il semiangolo al vertice del cono, la superficie di un indentatore conico è descritta dall'equazione: $z = \cot(\alpha)\rho$, per cui:

$$f(x) = a \cot(\alpha)x \quad (1.16)$$

Sostituendo questa equazione nelle espressioni generali (1.6) e (1.7) si ottiene:

$$h = \frac{\pi}{2} a \tan \alpha \quad (1.17)$$

$$P = \frac{\pi\mu a^2}{1 - \nu} \tan \alpha \quad (1.18)$$

Ricavando quindi a dalla prima di queste espressioni e sostituendolo nella seconda si trova l'equazione di carico-penetrazione:

$$P = \frac{4\mu \cot \alpha}{\pi(1 - \nu)} h^2 \quad (1.19)$$

Riportiamo infine anche l'espressione per lo spostamento della superficie u_z :

$$u_z(\rho) = \frac{2h}{\pi a} \left[a \arcsin(a/\rho) - \rho + \sqrt{\rho^2 - a^2} \right], \rho > a \quad (1.20)$$

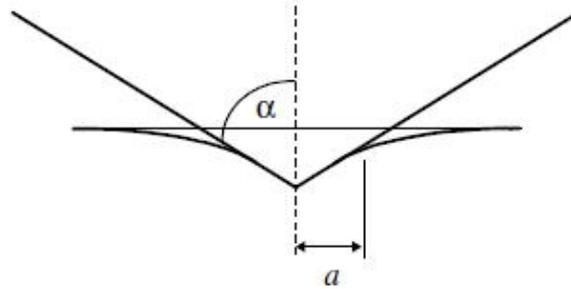


Figura 1.3 - Geometria del problema di Sneddon per un indentatore conico

C - Indentatore con forma di un paraboloide di rivoluzione

Un paraboloide di rivoluzione con asse di simmetria parallelo all'asse z è descritto dall'equazione $\rho^2 = 4kz$ che riscritta in termini di $f(x)$ diventa:

$$f(x) = \frac{a^2}{4k} x^2 \quad (1.21)$$

Per cui la relazione che lega a ad h diventa:

$$a^2 = 2kh \quad (1.22)$$

Mentre per il carico totale P abbiamo:

$$P = \frac{4\mu}{3k(1-\nu)} a^3 \quad (1.23)$$

Sostituendo l'equazione (1.22) nell'equazione (1.23) si ottiene:

$$P = \frac{8\mu\sqrt{2k}}{3(1-\nu)} h^{3/2} \quad (1.24)$$

Capitolo 2

La nanoindentazione

2.1 Nanoindentazione

All'inizio degli anni '80, i grandi sviluppi nelle tecniche e nelle tecnologie per la misura di proprietà meccaniche dei materiali, permisero di applicare la tecnica dell'indentazione anche a scale molto piccole, nella regione del submicron. Ciò ha permesso anche la misurazione delle proprietà meccaniche di film molto sottili depositati su vari tipi di substrato. In un esperimento di nanoindentazione generalmente le proprietà dei materiali vengono misurate tramite lo studio delle curve forza applicata-spostamento di un indentatore che viene prima inserito nella superficie del campione (fase di carico) fino a raggiungere una forza massima P_{max} e successivamente viene rimosso (fase di scarico). In generale, durante la fase di carico, il contatto tra indentatore e campione è di tipo elastico-plastico. Durante la fase di scarico viene recuperata soltanto la parte elastica del processo, per cui il campione subisce una deformazione permanente, anche se la profondità di penetrazione una volta tolto il carico è minore della profondità a carico massimo.

I dati della fase di scarico vengono quindi analizzati seguendo i modelli per il contatto tra un indentatore e un semispazio elastico ricavando la rigidità di contatto S , che non è altro che la derivata del carico rispetto alla profondità di penetrazione, e l'area di contatto A tramite le quali è poi possibile risalire facilmente al modulo di Young e alla durezza del campione.

I metodi di analisi dati più conosciuti e più usati sono quelli sviluppati da Doerner e Nix prima [4] e poi da Oliver e Pharr [5].

Il metodo di Doerner e Nix è basato sull'assunzione che la relazione tra carico applicato P e profondità di penetrazione h sia lineare almeno nella parte iniziale della fase di scarico e l'area di contatto rimanga costante in questa zona. Ciò è vero (vedi l'equazione (1.15)) solo per un indentatore cilindrico piatto, ma in generale questa assunzione non è del tutto esatta. Per questo motivo il metodo attualmente

più utilizzato è quello sviluppato da Oliver e Pharr che affina i metodi precedenti e si basa sull'ipotesi che le curve di scarico siano descritte da leggi a potenza del tipo:

$$P = Ch^m$$

dove l'esponente m può assumere valori compresi tra 1 e 2.

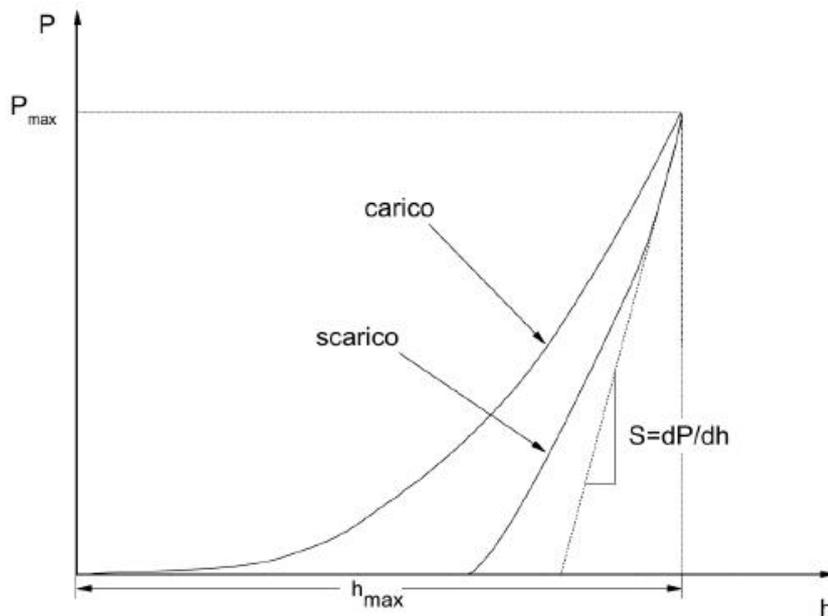


Figura 2.1 - Tipica curva di indentazione

Gli indentatori più utilizzati, oltre ai già citati conici e cilindrici, sono quelli di tipo Vickers e di tipo Berkovich (utilizzato nell'esperimento esposto in questa tesi). Essi sono rispettivamente una piramide retta a quattro facce con base quadrata con semiangolo al vertice di $\alpha = 68^\circ$ e una piramide a base triangolare con semiangolo al vertice di $\alpha = 65.3^\circ$. L'indentatore di tipo Berkovich è preferibile a quello di tipo Vickers in un esperimento di nanoindentazione in quanto spesso accade che, a causa di piccole irregolarità presenti sulla punta, le quattro facce di quest'ultimo si incontrino in una linea piuttosto che in un singolo punto, mentre è più facile simulare la geometria di un singolo punto con un indentatore Berkovich.

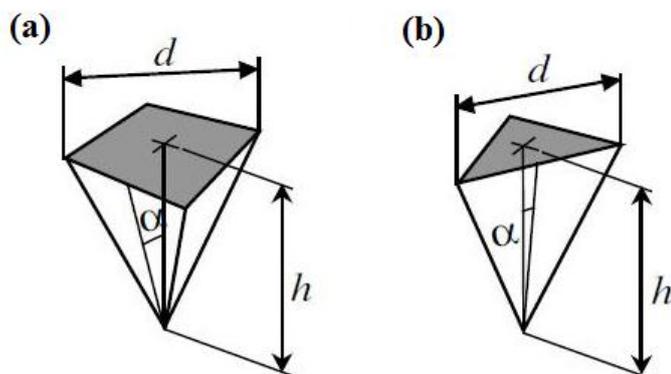


Figura 2.2 - Schema della geometria per due indentatori comuni. (a) Indentatore Vickers (b) Indentatore Berkovich

2.2 Il metodo di Oliver e Pharr

Il metodo di Oliver e Pharr è il metodo di indentazione più semplice e più utilizzato per la misura della durezza e del modulo di Young dei materiali anche a piccole scale. Esso è applicabile ad una grande varietà di indentatori e l'unica ipotesi che vi sta alla base è quella di avere a che fare con un indentatore dalla geometria regolare. In realtà sono trattabili con questo formalismo anche indentatori conici e piramidali che presentano singolarità solo nell'origine. La punta di un indentatore reale comunque non è mai di questo tipo, ma è sempre leggermente arrotondata a causa di irregolarità e di imperfezioni evidenti a scale molto piccole.

Questo metodo è basato sull'idea di misurare modulo di Young e durezza del campione tramite l'analisi delle curve di scarico, in cui si suppone che il contatto sia puramente elastico, da cui si ricavano la rigidità di contatto S e l'area proiettata A della superficie di contatto a carico massimo. Date le scale a cui si lavora (dell'ordine e anche al di sotto del micrometro), risulta sconveniente misurare quest'area tramite un microscopio ottico (anche se è possibile), pertanto viene determinata dalla profondità di contatto.

Nei successivi paragrafi vengono ampiamente spiegati i metodi con cui è possibile calcolare la rigidità di contatto e l'area di contatto e come tramite questi si possa risalire al modulo di Young e alla durezza del campione.

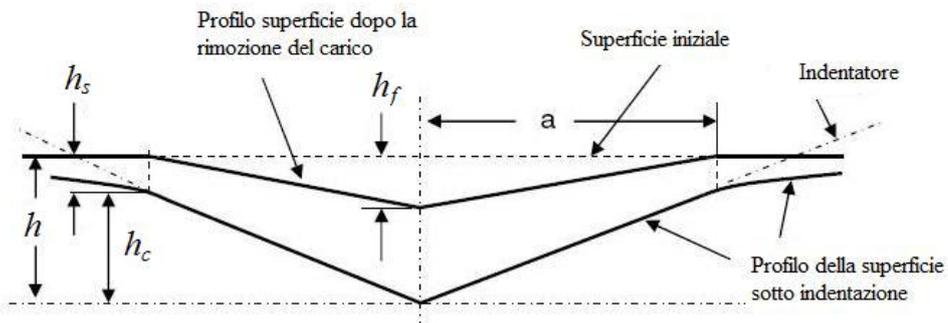


Figura 2.3 - Rappresentazione schematica della geometria delle superfici di un indentatore e del campione a carico massimo e senza carico per un indentatore conico

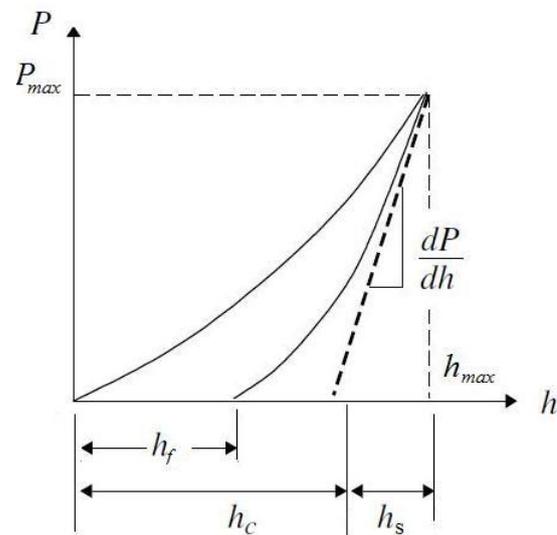


Figura 2.4 - Grafico carico-spostamento per un carico di tipo elastico-plastico e scarico solo elastico

2.2.1 Rigidità di contatto

La rigidità di contatto S viene calcolata tramite l'analisi dei dati nella parte iniziale della curva di scarico nel grafico carico-spostamento. Prima di tutto viene eseguito un fit con una curva a potenza del tipo:

$$P = B(h - h_f)^m \quad (2.1)$$

Dove B , m e h_f sono costanti determinate dal metodo dei minimi quadrati. Dopodichè differenziando l'equazione (2.1) e valutandola nel punto di massima penetrazione h_{max} si ottiene il valore della rigidità di contatto:

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{max}} = Bm(h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (2.2)$$

Misurando quindi direttamente h_{max} è possibile avere una ragionevole stima della rigidità di contatto.

Il motivo per cui le curve di scarico siano leggi a potenza con valori di m compresi tra 1 e 2 è spiegabile dalla teoria di Sneddon [6]. Infatti per un indentatore la cui forma è descritta dall'equazione $z = c_n \rho^n$, combinando le equazioni (1.15) e (1.12) per il carico applicato P e lo spostamento elastico $h - h_f$, si ottiene la seguente relazione carico-spostamento:

$$P = \frac{2E_r}{(\sqrt{\pi}c_n)^{1/n}} \frac{n}{n+1} \left(\frac{\Gamma(\frac{n}{2} + \frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} \right)^{\frac{1}{n}} (h - h_f)^{1+\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

Questa equazione è formalmente identica alla (2.1) posto che:

$$m = 1 + 1/n$$

Quindi per un indentatore conico ($n = 1$) si ha $m = 2$, mentre per un indentatore nella forma di un paraboloide di rivoluzione ($n = 2$) si ha $m = 1.5$. Per un indentatore Berkovich si trovano sperimentalmente valori di m compresi tra 1.2 e 1.6 che non corrispondono a nessun valore di n intero. Ciò viene spiegato con l'idea di "geometria effettiva dell'indentatore" [7]. Infatti gli esperimenti mostrano che durante il carico la forma della superficie indentata si conforma perfettamente a quella dell'indentatore, mentre durante lo scarico il recupero elastico fa sì che la superficie del campione non sia perfettamente aderente a quella dell'indentatore. Il punto chiave è che la forma della superficie durante la fase di scarico non è perfettamente conforme all'indentatore ma piuttosto subisce una curvatura verso l'esterno, che è equivalente all'avere un indentatore descritto da una geometria più complicata di quella realmente usata.

2.2.2 Area di contatto

L'area di contatto è data dall'espressione $A = \pi a^2$ in cui a è il raggio di contatto. Tuttavia, siccome esso non è misurabile direttamente, generalmente si esprime l'area di contatto come funzione della profondità di contatto h_c , ovvero la profondità della punta dell'indentatore misurata rispetto allo spostamento della superficie indentata, cioè dal bordo dell'area di contatto. La relazione che lega a ad h_c dipende solo dalla geometria dell'indentatore e ad esempio, per un indentatore conico di semiangolo al vertice α , è data da:

$$a = h_c \tan \alpha \quad (2.4)$$

Questa formula può essere egualmente bene applicata ad un indentatore di tipo Berkovich trasformandolo in un indentatore conico equivalente, ovvero con la stessa area di contatto a parità di profondità di contatto. Si può dimostrare [1] che il cono equivalente all'indentatore Berkovich ha semiangolo al vertice $\alpha = 70.3^\circ$, per cui l'area proiettata di contatto per un indentatore Berkovich può essere espressa come:

$$A = \pi \tan^2 (70.3^\circ) h_c^2 = 24.5 h_c^2 \quad (2.5)$$

Il problema ora consiste nella misura di h_c . Facendo riferimento alle figure (2.3) e (2.4) si nota subito che vale la relazione:

$$h = h_c + h_s \quad (2.6)$$

Per cui nel punto di carico massimo:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (2.7)$$

dove h_s è lo spostamento verticale della superficie nel bordo della zona di contatto e può quindi essere ricavata dalle equazioni generali di Sneddon per un indentatore di forma qualsiasi considerando che $h_s = u_z(a)$. h_s è sempre esprimibile come:

$$h_s = \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (2.8)$$

Dove ϵ è un fattore dipendente solo dalla geometria dell'indentatore.

Infatti la relazione carico-spostamento per un indentatore nella forma: $z = c_n \rho^n$ è del tipo (vedi Eq. (2.3)):

$$P \propto (h - h_f)^{1+1/n}$$

Per cui:

$$S = \frac{dP}{dh} \propto (h - h_f)^{1/n}$$

Quindi:

$$\frac{P_{max}}{S} \propto (h - h_f)$$

Ma dall'equazione generale di Sneddon per lo spostamento u_z della superficie del campione (vedi Eq. (1.8)) si osserva che la relazione tra u_z e lo spostamento elastico $h - h_f$ è lineare, per cui lo stesso tipo di legame deve sussistere anche tra h_s e P_{max}/S , da cui segue immediatamente l'equazione (2.8).

L'espressione generale per ϵ può essere ricavata dalle equazioni di Sneddon per lo spostamento della superficie indentata:

$$\epsilon = m \left(1 - \frac{2\Gamma(\frac{m}{2(m-1)})}{\sqrt{\pi}\Gamma(\frac{1}{2(m-1)})}(m-1) \right) \quad (2.9)$$

Ad esempio per un indentatore conico, dall'espressione di u_z (vedi Eq. (1.12)) valutata nel punto $a = \rho$, si ottiene:

$$h_s = \frac{\pi - 2}{\pi}(h - h_f) \quad (2.10)$$

Considerando che la relazione tra P e h_f è quadratica, si nota subito che:

$$(h_{max} - h_f) = 2\frac{P_{max}}{S} \quad (2.11)$$

Per cui:

$$h_s = \frac{2}{\pi}(\pi - 2)\frac{P_{max}}{S} \quad (2.12)$$

Da cui si osserva:

$$\epsilon = \frac{2}{\pi}(\pi - 2) = 0.72 \quad (2.13)$$

In *Tabella 2.1* sono riportati i valori di m ed ϵ per indentatori comunemente usati.

Geometria	n	m	ϵ
Cilindro piatto	—	1	1
Cono	1	2	0.72
Paraboloide	2	1.5	0.75

Tabella 2.1 - Valori dei parametri geometrici n , m ed ϵ per alcuni indentatori di uso comune.

2.2.3 Misure di durezza e modulo di Young

Fatte queste premesse, si ricava la durezza H tramite la formula:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (2.14)$$

dove P_{max} è il carico massimo applicato e viene misurato dal grafico carico-spostamento, mentre A è l'area proiettata di contatto a carico massimo e si ricava tramite i metodi esposti nel paragrafo precedente.

Per quanto riguarda il modulo di Young, si dimostra in Appendice A che esiste una relazione semplice che lega la rigidità di contatto nel punto di massima penetrazione al modulo di Young e all'area di contatto stessa. Inoltre tale relazione non dipende in alcun modo dalla geometria dell'indentatore, per cui è assolutamente generale.

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (2.15)$$

Nel caso in cui anche l'indentatore abbia delle proprietà elastiche, si utilizza il modulo ridotto E_r :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2.16)$$

Considerando che esso è generalmente di materiale molto rigido, è possibile trascurare l'ultimo termine a destra dell'equazione precedente e l'equazione (2.15) si semplifica ulteriormente.

Ad esempio, per una punta di diamante, come quella che è stata usata in questo esperimento, il rapporto di Poisson vale $\nu = 0,07$ mentre il modulo di Young $E = 1141 GPa$, quindi questa approssimazione è ampiamente giustificata.

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} E_r \quad (2.17)$$

Misurando in modo indipendente A e S si può ottenere da questa equazione il valore del modulo di Young ridotto, da cui si risale immediatamente a quello del campione tramite l'equazione (2.16).

In realtà la formula usata per il calcolo del modulo ridotto è:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{2}{\sqrt{\pi A}} S \quad (2.18)$$

Il parametro β è esattamente 1 solo per piccoli spostamenti elastici e indentatori con un asse di simmetria, cosa che quasi mai si verifica negli esperimenti

a causa di imperfezioni nella geometria dell'indentatore che lo rendono non esattamente simmetrico. Gli esperimenti mostrano comunque che valori di β tipici sono compresi tra 1.026 e 1.034, corrispondenti a correzioni intorno al 3% rispetto al caso ideale. L'entità della correzione, seppur piccola, non è da sottovalutare in quanto se si vogliono eseguire misure accurate di durezza e modulo di Young è necessario conoscere il fattore β con la massima precisione possibile dato che un'errata valutazione del suo valore si ripercuote anche sulla misura dell'area di contatto.

2.3 Correzioni

Il metodo fino ad ora descritto è riferito al caso ideale di un esperimento di nanoindentazione. Esistono infatti alcuni effetti, fino ad ora stati trascurati, di cui bisogna tenere conto per avere delle misure affidabili. Questi effetti riguardano la non perfetta elasticità del contatto anche in fase di scarico, lo spostamento della punta stessa dell'indentatore a causa della sua durezza non infinita e alcune imperfezioni nella geometria dell'indentatore che a scale quasi atomiche possono avere effetti rilevanti.

Il primo effetto di cui ci occupiamo è la cosiddetta *frame compliance* dello strumento di misura e si indica con C_f . Esso rappresenta il contributo al valore misurato della profondità dovuto a deflessione dello strumento stesso, a causa della sua non infinita rigidità e che si somma allo spostamento del materiale. Il modello sviluppato da Oliver e Pharr [8] prevede di trattare le *compliance* del campione e dello strumento come molle in serie, per cui:

$$C = C_s + C_f \quad (2.19)$$

dove C è la compliance totale, mentre C_s è quella del campione. Considerando che la compliance del campione è l'inverso della rigidità di contatto S , l'equazione (2.19) può essere riscritta come:

$$C = C_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (2.20)$$

Quindi se il modulo ridotto non dipende dalla profondità di penetrazione, costruendo un grafico di C in funzione di $A^{-1/2}$, si dovrebbe ottenere una retta e l'intercetta di questa retta è proprio C_f .

Un'altra correzione di cui bisogna tenere conto è quella per l'area di contatto A [5]. Infatti, a causa di irregolarità generalmente presenti sulla punta dell'indentatore, la funzione d'area non dipende solo dal quadrato di h_c . Oliver e Pharr propongono di utilizzare per l'area di contatto uno sviluppo in serie di potenze di h_c della forma:

$$A = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (2.21)$$

dove $C_0 = 24.5$. Il primo termine quindi descrive il comportamento di un indentatore ideale, mentre gli altri termini rappresentano la deviazione dalla geometria Berkovich ideale. Bisogna sottolineare come questa scelta sia stata fatta solo perchè si adatta molto bene ai dati sperimentali per un'ampia gamma di valori di profondità e per nessun altro motivo.

L'ultimo effetto da tenere in considerazione è quello del *pile-up* e *sink-in*. Con *pile-up* si intende l'innalzamento di materiale del campione attorno alla regione indentata, mentre con *sink-in* l'effetto opposto, ovvero lo sprofondamento di materiale.

Il *pile-up* si può verificare in particolare svolgendo indentazioni su film sottili depositi su substrati rigidi: quando la punta dell'indentatore sprofonda nel campione, siccome il materiale che viene spostato è meno rigido di quello che si trova sotto, esso non ha possibilità di muoversi al di sotto di una certa zona e tende a risalire sui bordi della zona indentata formando una figura caratteristica. Ovviamente più è elevato il carico più l'effetto del *pile-up* sarà accentuato. Ciò crea dei problemi quando si intende effettuare delle misure perchè, come mostrato in *Figura 2.5*, l'effetto del *pile-up* e del *sink-in* è rispettivamente quello di aumentare e diminuire l'area di contatto "reale", stravolgendo così le misure di modulo di Young e in particolare di durezza, dato che quest'ultima dipende da A in modo più forte rispetto al modulo (rispettivamente A^{-1} e $A^{-1/2}$). In alcuni casi, a causa del *pile-up*, il modulo misurato può essere superiore del 50% rispetto a quello reale del campione.

Per tenere conto del *pile-up* generalmente si fa uso di un altro metodo che prevede la misura del lavoro eseguito sul campione durante le fasi di carico e scarico [7]. Questo effetto è comunque trascurabile per materiali con piccolo yield stress e nel caso in cui $h_f/h_{max} < 0.7$.

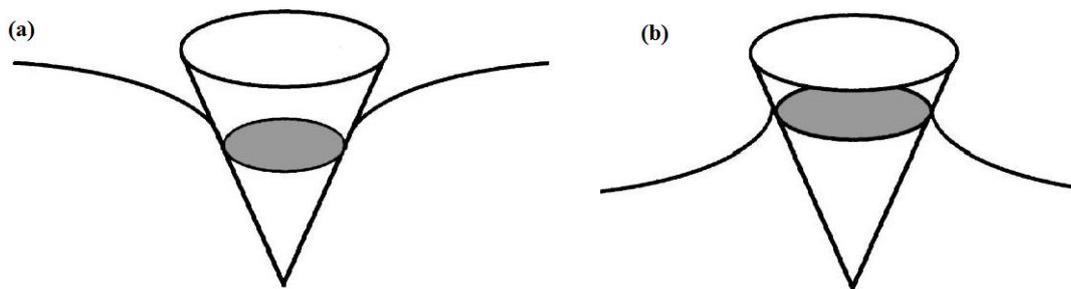


Figura 2.5 - Immagine schematica degli effetti di (a) *Sink-in* e (b) *Pile-up* sull'area di contatto. Nel primo caso viene diminuita, mentre nel secondo è aumentata.

2.4 Sinus mode - CSM

Con *CSM* (*Continuous Stiffness Measurement*) si intende una modalità di indentazione che permette la misura delle proprietà meccaniche come funzione della profondità. Ciò è possibile sovrapponendo al segnale di forza crescente un'oscillazione sinusoidale di ampiezza piccola, in modo da ottenere una misura di modulo e durezza ad ogni periodo del segnale dinamico. Il modulo di Young e la durezza vengono quindi ricavati misurando lo sfasamento tra forza applicata e spostamento.

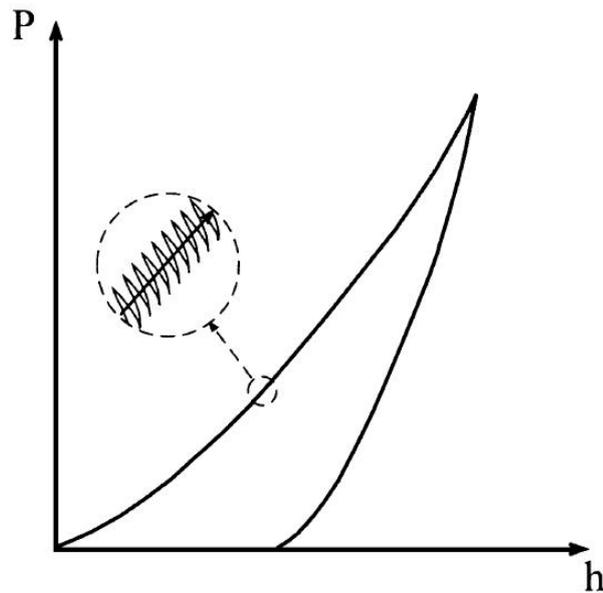


Figura 2.6 - Curva di indentazione in *Sinus mode*

Consideriamo quindi una forza di tipo armonico:

$$F(\omega) = F_0 \exp(i\omega t) \quad (2.22)$$

A cui è associato uno spostamento h :

$$h(\omega) = h_0 \exp(i\omega t + \Phi) \quad (2.23)$$

Per determinare la risposta dell'intero sistema è necessario tenere in considerazione le sue caratteristiche [9]. Le componenti rilevanti sono: la massa m dell'indentatore, la durezza dell'indentatore $S_f = 1/C_f$ dove C_f è la *frame compliance*, la costante elastica K_s delle molle che supportano l'indentatore, il coefficiente di smorzamento C dovuto all'aria presente tra le facce del capacitore utilizzato come sensore di spostamento e ovviamente la rigidità di contatto S .

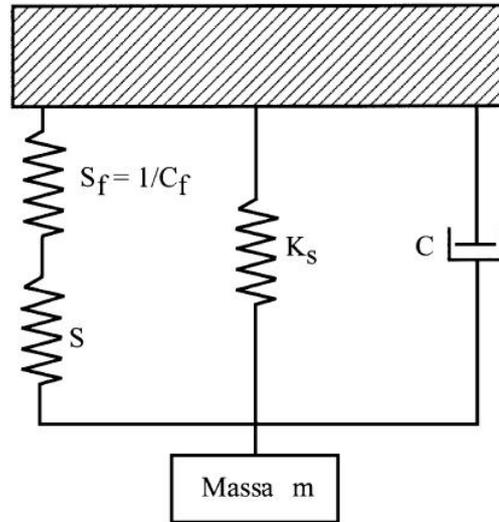


Figura 2.7 - Schema del modello di Voigt per indentazione dinamica

Tutte queste componenti, disposte secondo il modello proposto da Voigt riprodotto in *Figura 2.7*, permettono di calcolare la rigidità di contatto dall'equazione:

$$\left| \frac{F_0}{h(\omega)} \right| = \sqrt{\left[\frac{S_f K_f}{S_f + K_f} + K_s - m\omega^2 \right]^2 + \omega^2 C^2} \quad (2.24)$$

Oppure tramite l'angolo di fase Φ tra la forza applicata e lo spostamento:

$$\tan \Phi = \frac{\omega C}{(S_f^{-1} + K_f^{-1})^{-1} + K_s - m\omega^2} \quad (2.25)$$

Risolvendo queste equazioni rispetto alla rigidità di contatto S ed eliminando il coefficiente di smorzamento ωC si ottiene infine:

$$S = \left[\frac{1}{\frac{F_0}{h(\omega)} \cos \Phi - (K_s - m\omega^2)} - \frac{1}{S_f} \right]^{-1} \quad (2.26)$$

Capitolo 3

II PEDOT

3.1 Polimeri

Un polimero è una macromolecola composta da una catena di unità che si ripetono, dette monomeri, attaccati tra loro tramite legami di tipo covalente che si formano attraverso il processo chimico di polimerizzazione. Di particolare interesse sono i polimeri organici conduttori [10]. Ciò che rende un polimero *organico* è la presenza di una catena composta essenzialmente da atomi di carbonio.

La conduttività è una caratteristica tipica dei polimeri coniugati e non si presenta nei polimeri saturi, che sono generalmente isolanti. La differenza tra questi due tipi di polimeri sta semplicemente nella diversa ibridizzazione degli orbitali s e p del carbonio. Infatti, avendo esso struttura elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$, può formare fino a 4 legami covalenti con gli atomi vicini. Nel caso di polimeri saturi l'ibridizzazione del carbonio è di tipo sp^3 , il che risulta in quattro legami covalenti di tipo σ che hanno un'alta energia di gap di legame.

Per i polimeri coniugati invece l'ibridizzazione degli atomi di carbonio è di tipo sp^2 o sp dando luogo a tre legami di tipo σ e uno di tipo π che ha un gap di energie di legame dell'ordine di $1eV$, dando a questi polimeri delle proprietà di conduzione simili a quelle dei semiconduttori.

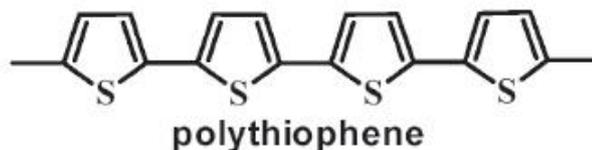


Figura 4.1 - Struttura del polythiophene, un esempio di polimero organico

3.2 Sintesi e struttura del PEDOT

Il PEDOT, ovvero poly(3,4-ethylenedioxythiophene), è un polimero organico derivato del politiofene ed è il risultato della polimerizzazione del monomero EDOT (ethylenedioxythiophene). In *Figura 3.2* sono rappresentate la struttura sia del monomero EDOT che del polimero PEDOT.

Il processo di sintesi del PEDOT a partire dal suo monomero può essere diviso in tre diversi tipi di reazione di polimerizzazione: polimerizzazione chimica ossidativa, polimerizzazione elettrochimica e polimerizzazione di dialo catalizzata da metalli di transizione [11].

La polimerizzazione chimica ossidativa può essere messa in atto con molti metodi e agenti ossidanti. Il metodo classico, fa uso di FeCl_3 o di $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ come agenti ossidanti e permette di ottenere un PEDOT nero e insolubile, ma dalle ottime proprietà elettriche e ottiche.

Un altro metodo di polimerizzazione utilizza l'ossidazione elettrochimica di monomeri basati sull'EDOT ricchi di elettroni. Questo metodo è particolarmente efficace perchè richiede un piccolo quantitativo di monomeri e piccoli tempi di polimerizzazione.

L'ultimo metodo sfrutta il fatto che molti polimeri basati sul tiofene vengono preparati attraverso reazioni di accoppiamento catalizzate da metalli di transizione attivato formando un complesso organometallico.

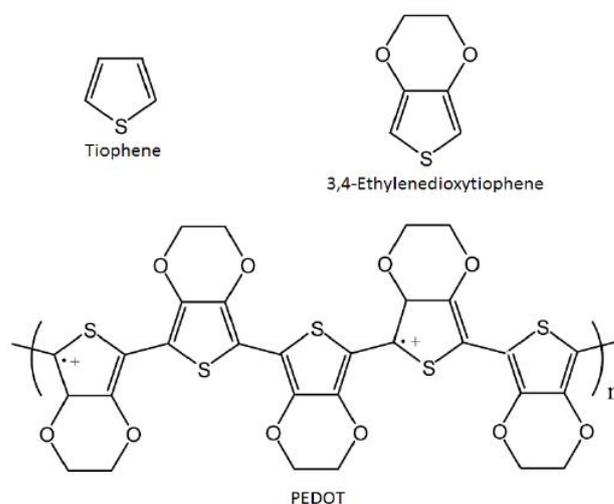


Figura 4.2 - Struttura del thiophene, dell'EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene) e del PEDOT

3.3 Proprietà del PEDOT

Il PEDOT venne sintetizzato per la prima volta nel 1988 dai laboratori della Bayer AG in Germania. La necessità di sintetizzare un nuovo polimero conduttore era data dal fatto che, a quel tempo, erano utilizzati polimeri come il polythiophene che, pur essendo abbastanza stabile, diminuiva la sua conduttività nell'arco di lunghi periodi di tempo. Il PEDOT infatti, a differenza del polythiophene, mostra una grande conduttività e un'ottima stabilità nello stato ossidato. Inoltre presenta uno stato di drogaggio altamente reversibile, ovvero può essere ripetutamente drogato e riportato allo stato organico senza lasciare effetti permanenti, e ha una struttura molto regolare. Ha però un unico problema: è totalmente insolubile in qualsiasi solvente. Per questo motivo durante il processo di polimerizzazione viene usato come controione dopante un polielettrolita solubile in acqua, il *polistyrenesulfonic* (PSS) dando origine al PEDOT:PSS la cui struttura è rappresentata in *Figura 3.3*. Il PSS è storicamente il primo polielettrolita usato per formare un polielettrolita complesso (PEC) con il PEDOT e dal momento della sua introduzione, nel 1990, è diventato uno standard industriale. Oltre a rendere il PEDOT solubile in acqua, ci sono anche altri vantaggi legati all'utilizzo del PSS come la sua larga disponibilità commerciale, la formazione di film sottili duraturi e la trasparenza che rende il PEDOT:PSS ottimo anche per applicazioni ottiche [11]. Il metodo comunemente utilizzato per sintetizzare il PEDOT:PSS a partire dall'EDOT e dal PSS viene detto *sintesi BAYTRON P* ed è stato sviluppato dai laboratori della Bayer AG. Esso consiste nel far avvenire la polarizzazione dell'EDOT in una soluzione acquosa di un polielettrolita (generalmente il PSS) usando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ come agente ossidante. Il risultato, se la reazione avviene a temperatura ambiente è un PEDOT:PSS disperso in una soluzione acquosa e di colore blu scuro. Un aspetto interessante di quest'ultimo è che, una volta asciugato, il rimanente film è altamente trasparente e meccanicamente resistente.

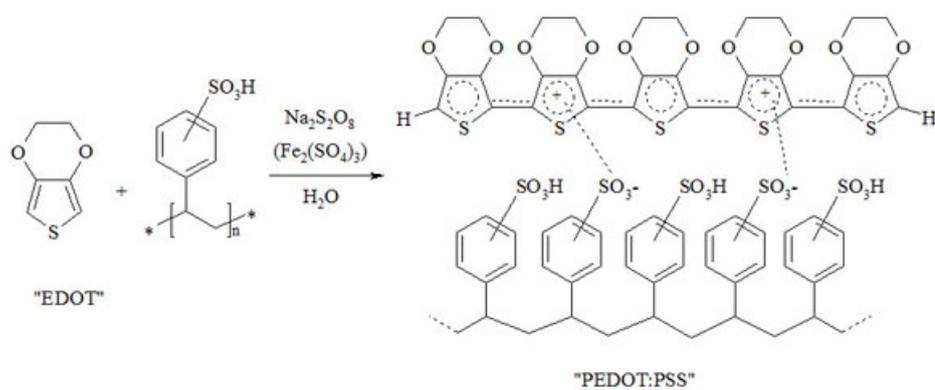


Figura 4.3 - Polimerizzazione del monomero EDOT tramite PSS in soluzione acquosa con agenti ossidanti e struttura del polimero PEDOT:PSS.

Capitolo 4

Analisi dati

4.1 Preparazione dei campioni

I vetrini su cui deve essere depositato il PEDOT vengono prima di tutto lavati in acqua e sapone, quindi vengono immersi nell'acetone, poi puliti ancora con ultrasuoni. Dopodichè la soluzione contenente il PEDOT:PSS viene depositata su di essi tramite una tecnica detta di *spincoating*. Prima di tutto si deposita la soluzione sui vetrini con una normale pipetta da laboratorio. Quindi i vetrini così trattati vengono posti in una centrifuga (detta *spin coater*) per permettere la deposizione della soluzione con la maggiore omogeneità possibile sull'intero vetrino. E' possibile variare la velocità e il tempo di rotazione della centrifuga per ottenere film più sottili. Maggiore è il tempo per cui si lasciano i vetrini nella centrifuga e maggiore è la sua velocità di rotazione, più sottili saranno gli strati di PEDOT preparati. Infine i vetrini vengono posti su un fornello per far evaporare il solvente in cui si trova il PEDOT, in modo tale che lo strato di materiale presente sul vetrino sia composto solamente da PEDOT:PSS. Questo procedimento può essere ripetuto per aumentare lo spessore del film, fino ad arrivare ad un massimo di $1.5\mu m$ utile ai fini di questo esperimento. Lo spessore dei film di PEDOT:PSS così preparati viene misurato tramite AFM.



Figura 4.4 - Spincoater utilizzato per la preparazione dei campioni

4.2 Strumentazione

Tutte le misure sono state effettuate con un Table Top Nanoindentation Tester (*TTX – NHT²*) della CSM Instruments munito di indentatore Berkovich di diamante. Lo strumento è munito di microscopio ottico dotato di obiettivo Nikon con ingrandimento *5x* e *100x*, tavola di sostegno per il campione mobile, tavola anti-vibrazioni, testa munita di indentatore con anello di riferimento in zirconio.



Figura 4.5 - *Table Top Nanoindentation Tester (CSM Instruments)*

Per effettuare le misure la testa del Nanoindentation Tester viene abbassata finché l'anello di riferimento in zirconio è a contatto con il campione. Dopodiché il carico viene applicato tramite lo spostamento di una bobina inserita in un magnete permanente. La punta dell'indentatore è inoltre sostenuta da molle che assicurano che lo spostamento della punta sia soltanto verticale. Le misure di posizione vengono effettuate per mezzo di un sensore di capacità. Uno schema completo della struttura della testa è rappresentato in *Figura 4.7*. Le misure sono poi state acquisite ed analizzate tramite il software sviluppato dalla CSM Instruments.

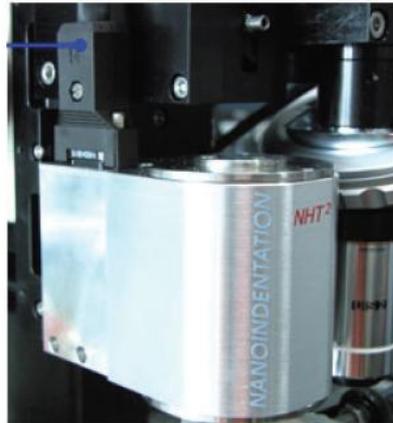


Figura 4.6 - Testa del Nanoindentation Tester

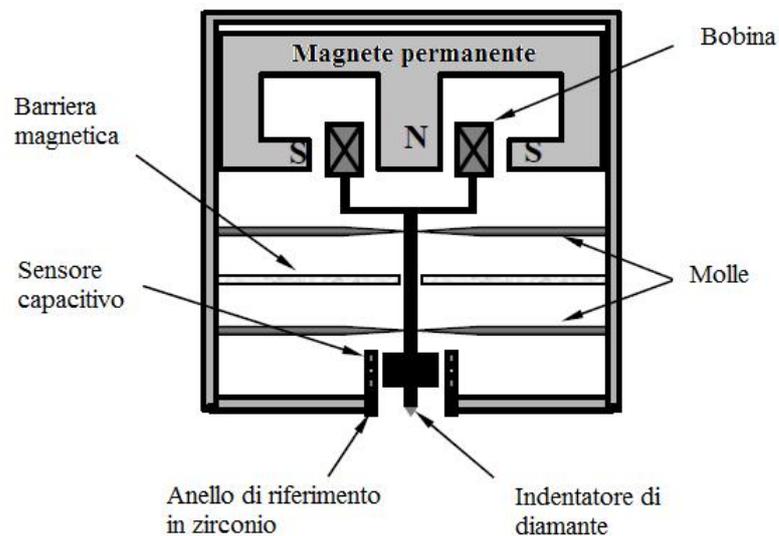


Figura 4.7 - Schema della struttura della testa del Nanoindentation Tester

4.3 Misure

Stabilite le regioni da indentare, si è deciso da evitare spostamenti eccessivi dalla posizione scelta in modo da contenere l'effetto delle disomogeneità della superficie (che non è perfettamente piatta ma piuttosto presenta valli e picchi). Un punto fondamentale per ottenere dati affidabili è il rilevamento della superficie del campione. Questo avviene quando il sistema di misura rileva una variazione (oltre ad

una certa soglia stabilita dallo sperimentatore) nella velocità di avvicinamento al campione: l'incontro con un materiale diverso dall'aria fa sì che il sistema inizi ad applicare il carico. La soglia di variazione della pendenza è stata fissata al 20% in quanto il PEDOT, come in generale tutti i polimeri, è un materiale non particolarmente rigido, per cui porre un valore più elevato (come ad esempio per i metalli per cui si sceglie una variazione dell' 80%) significherebbe cominciare le misure quando la punta è già penetrata in profondità nel campione.

Per tutte le misure è quindi stato applicato un carico crescente linearmente nel tempo fino al raggiungimento di un valore massimo prestabilito. In più è stato scelto di mantenere un *hold period* di 10s, ovvero il carico applicato è stato mantenuto fisso per un intervallo di 10s, per poi procedere alla fase di scarico analoga a quella di carico (sempre lineare e con stesso rate di variazione della forza).

Inizialmente è stata effettuata una serie di misure di prova a carichi diversi per sondare la risposta del materiale, in quanto essendo lo strato di PEDOT molto sottile (circa $1.5\mu m$), per carichi troppo elevati ciò che si sarebbe potuto misurare erano in effetti un modulo e una durezza intermedi tra quelli del substrato di vetro e il PEDOT stesso. Seguendo la regola generale [12] che nel caso di film sottili impone di non indentare a profondità maggiori del 10% dello spessore del film per evitare effetti del substrato nelle misure, è stato scelto di eseguire le misure con un carico massimo di $0.2mN$ a cui corrispondono profondità massime di circa $150nm$. Non è stato possibile scegliere un carico massimo inferiore in quanto i dati erano troppo rumorosi.

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti per le 31 misure effettuate. I grafici sono stati elaborati direttamente dal software della CSM Instruments.

	$H(MPa)$	$E(GPa)$	$h_{max}(nm)$	$h_f(nm)$
Valore medio	495	5.54	151	72
Dev Std media	18	0.12	2	3
N misure	31	31	31	31

Tabella 4.1 - Valori medi e deviazioni standard della media per le misure di modulo di Young, durezza, profondità massima e profondità residua con carico massimo di $0.2mN$.

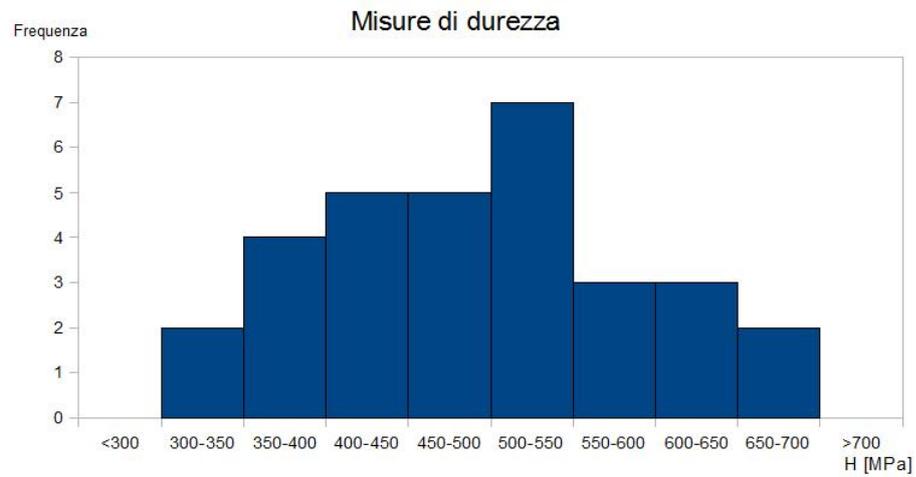


Figura 4.8 - Istogramma delle frequenze delle misure di durezza

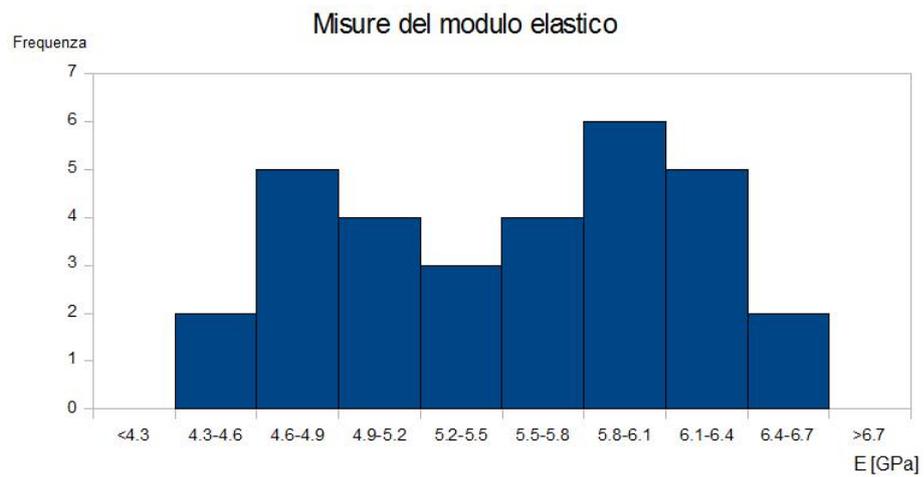


Figura 4.9 - Istogramma delle frequenze delle misure di modulo di Young



Figura 4.10 - Grafico medio del carico applicato e della profondità di penetrazione in funzione del tempo per indentazioni a $0.2mN$

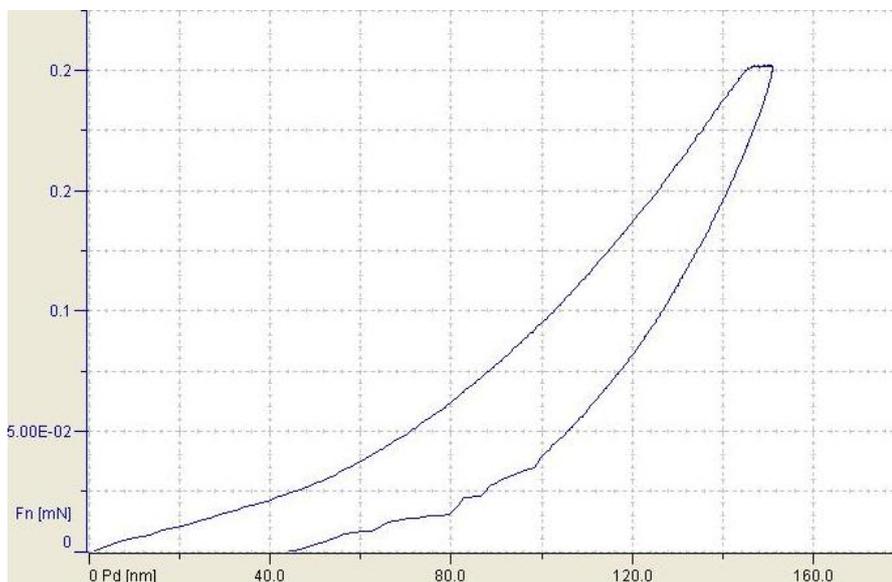


Figura 4.11 - Grafico medio delle curve di carico-spostamento per indentazioni a $0.2mN$

Successivamente è stato eseguito uno studio, indentando a diversi carichi, per capire come variavano il modulo elastico e la durezza in funzione della profondità di penetrazione e del carico stesso e per avere conferme (o meno) del fatto che si stessero realmente misurando le proprietà meccaniche del polimero. Per questo motivo è stato elaborato un grafico del modulo di Young in funzione della profondità di penetrazione, su cui è poi stato eseguito un fit quadratico dal quale è stato estrapolata una stima del modulo di Young per $h = 0$.

Inoltre è stata effettuata una misura in modalità *sinus* con un carico massimo di $50mN$ per osservare l'andamento di modulo e durezza a profondità maggiori di quelle fino ad ora raggiunte. Il problema di questa tecnica è che l'acquisizione dei dati iniziava quando la punta era già penetrata nel campione, probabilmente per un'identificazione della superficie non perfetta, per cui non è stato possibile utilizzarla a carichi minori, tuttavia risulta comunque utile per capire il comportamento del sistema film/substrato. I risultati ottenuti sono riportati di seguito.

<i>Carico (mN)</i>	<i>N misure</i>	$H \pm \sigma_H$ (MPa)	$E \pm \sigma_E$ (GPa)	$h_{max} \pm \sigma_h$ (nm)
5	3	521 ± 8	20.9 ± 1.4	690 ± 6
2	3	514 ± 30	12.04 ± 0.11	445 ± 12
1	5	460 ± 30	7.9 ± 0.3	338 ± 9
0.5	3	445 ± 6	6.65 ± 0.10	240.3 ± 1.5
0.2	31	495 ± 8	5.54 ± 0.12	151 ± 2

Tabella 4.2 - Valori medi con relativo errore di modulo di Young, durezza e profondità massima per i cinque carichi utilizzati. Gli errori sono calcolati nei primi quattro casi come semidispersione massima, nell'ultimo come deviazione standard della media.

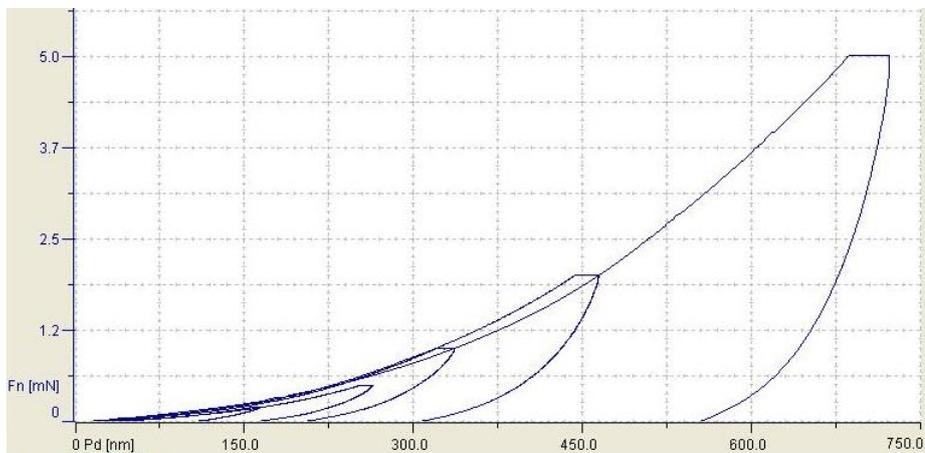


Figura 4.12 - Grafico medio delle curve di carico-spostamento per tutti i carichi utilizzati: 0.2mN, 0.5mN, 1mN, 2mN, 5mN

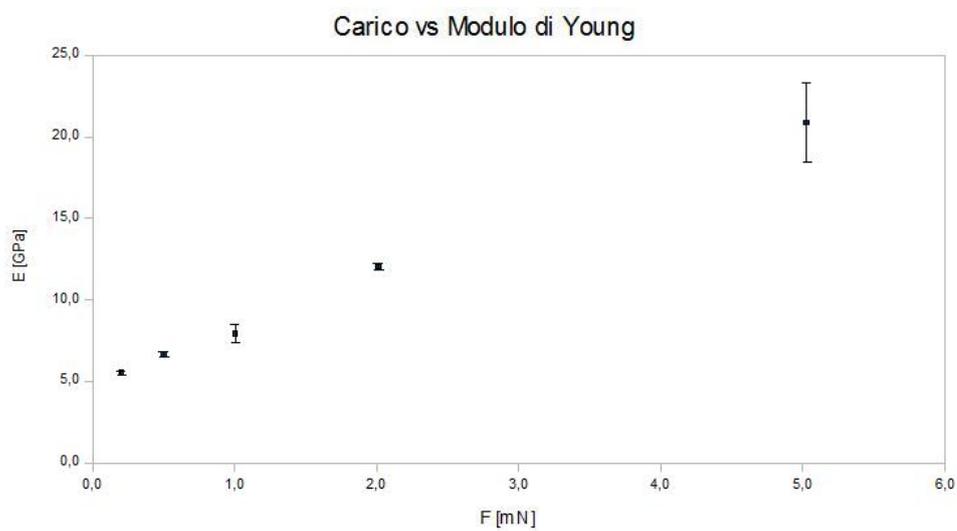


Figura 4.13 - Misure del modulo di Young in funzione del carico applicato

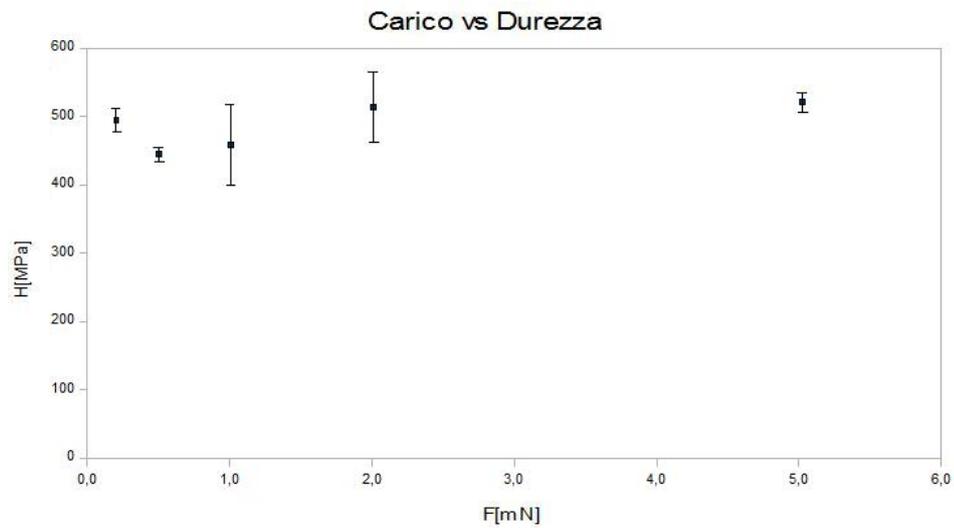


Figura 4.14 - Misure di durezza in funzione del carico applicato

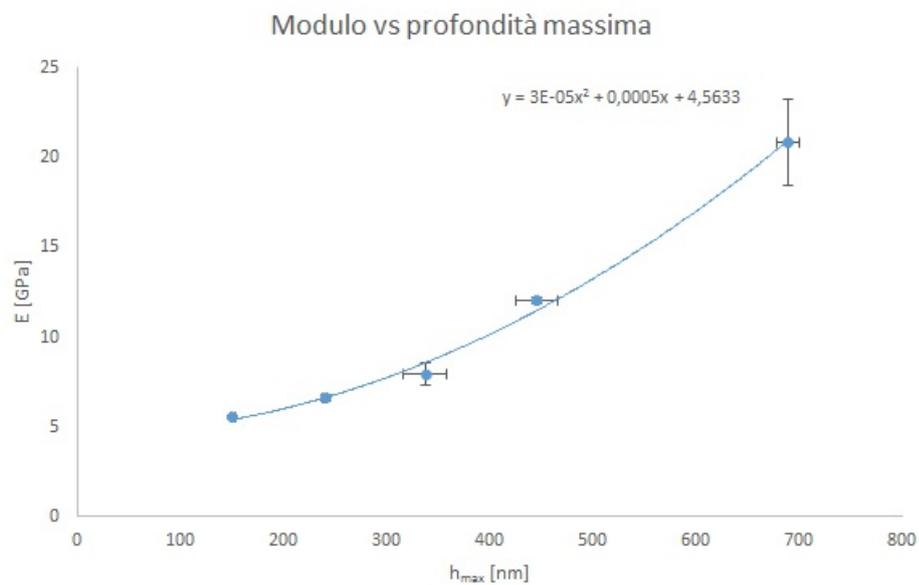


Figura 4.15 - Misure del modulo di Young in funzione della profondità massima di penetrazione. Il valore del modulo che si estrapola per $h = 0$ è $E = 4.56GPa$.

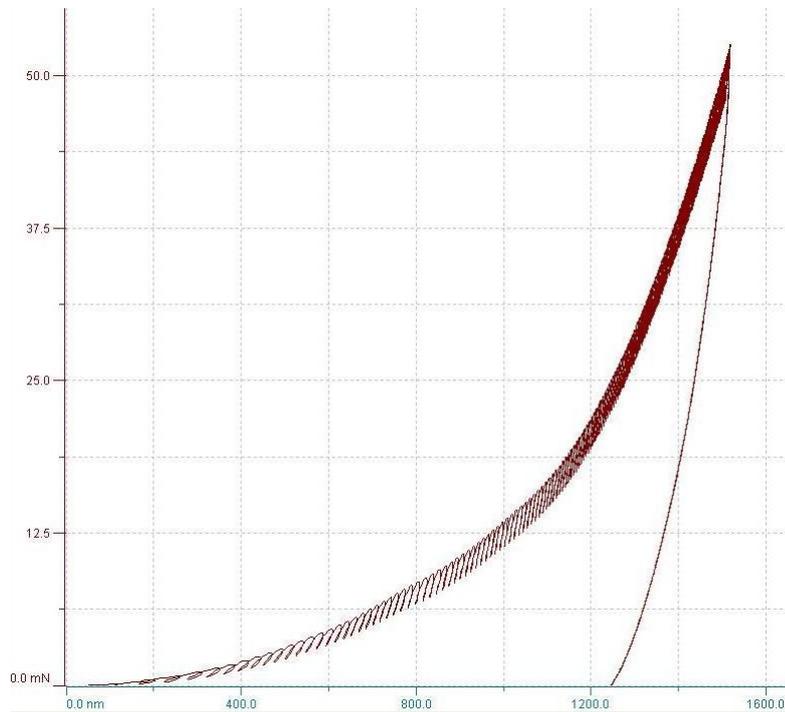


Figura 4.16 - Grafico carico-spostamento in *sinus mode* con carico massimo di $50mN$



Figura 4.17 - Curve del modulo di Young (in blu) e di durezza (in arancione) in funzione della profondità

Infine sono state ottenute tramite AFM le immagini delle impronte di indentazione per alcuni carichi. Per ognuno di questi vengono riportate: un'immagine 3D della zona indentata, un'immagine dall'alto e il grafico del profilo dell'impronta ottenuto sezionando la *top view* lungo la linea grigia. Le prime immagini sono relative ad un'indentazione di riferimento, fatta con un carico di $50mN$, in cui la profondità dell'impronta è quasi pari allo spessore del film e si osserva il fenomeno del pile-up. Le rimanenti immagini si riferiscono rispettivamente ad un carico di $1mN$ e di $0.2mN$. In entrambi i casi non si osserva il fenomeno del pile up e la buca presenta la caratteristica forma a tre punte data dall'indentatore Berkovich. E' interessante inoltre un confronto tra la profondità residua calcolata e quella che si osserva in queste immagini. Per il carico da $1mN$ il valore calcolato è: $h_f = (178 \pm 12)nm$. Invece per il carico da $0.2mN$ il valore calcolato è: $h_f = (72 \pm 3)nm$, ma con punte minime di circa $40nm$, assolutamente in linea con il valore misurato tramite AFM.

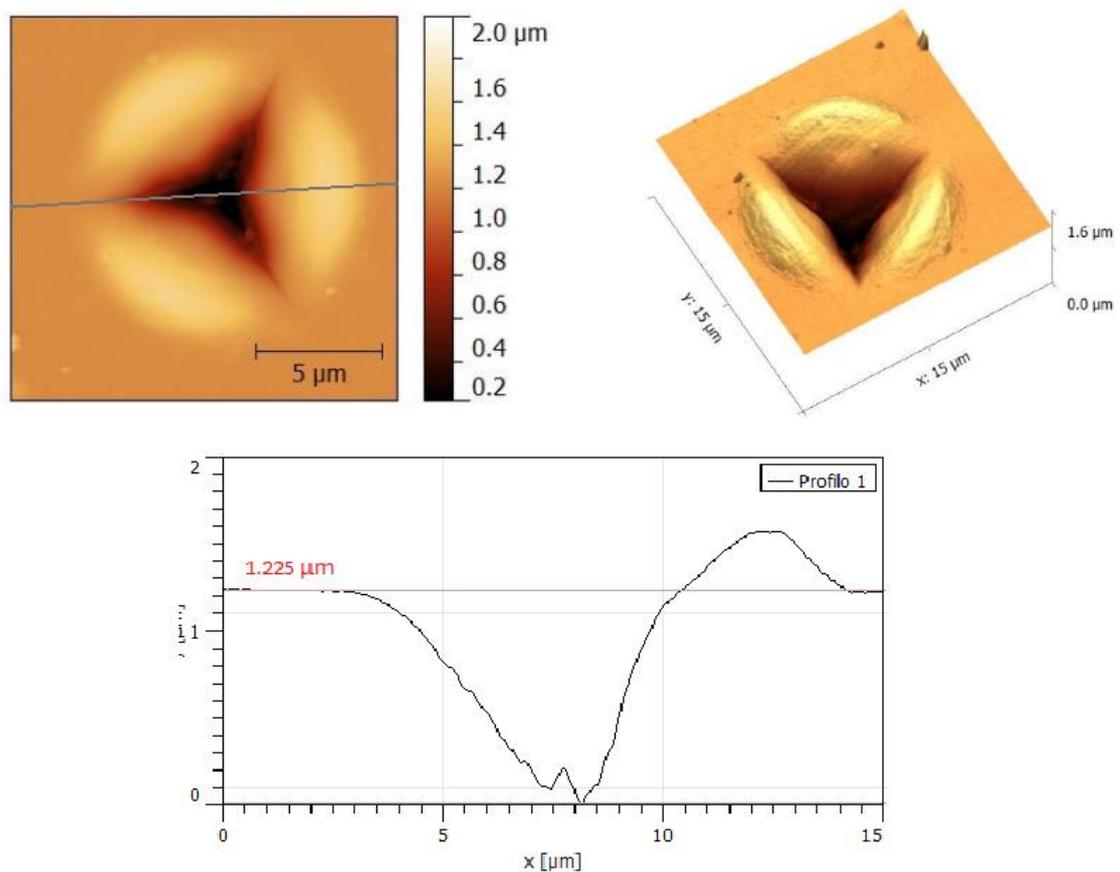


Figura 4.18 - Immagini AFM per il carico di riferimento. La profondità massima della buca è di circa $1.2\mu m$

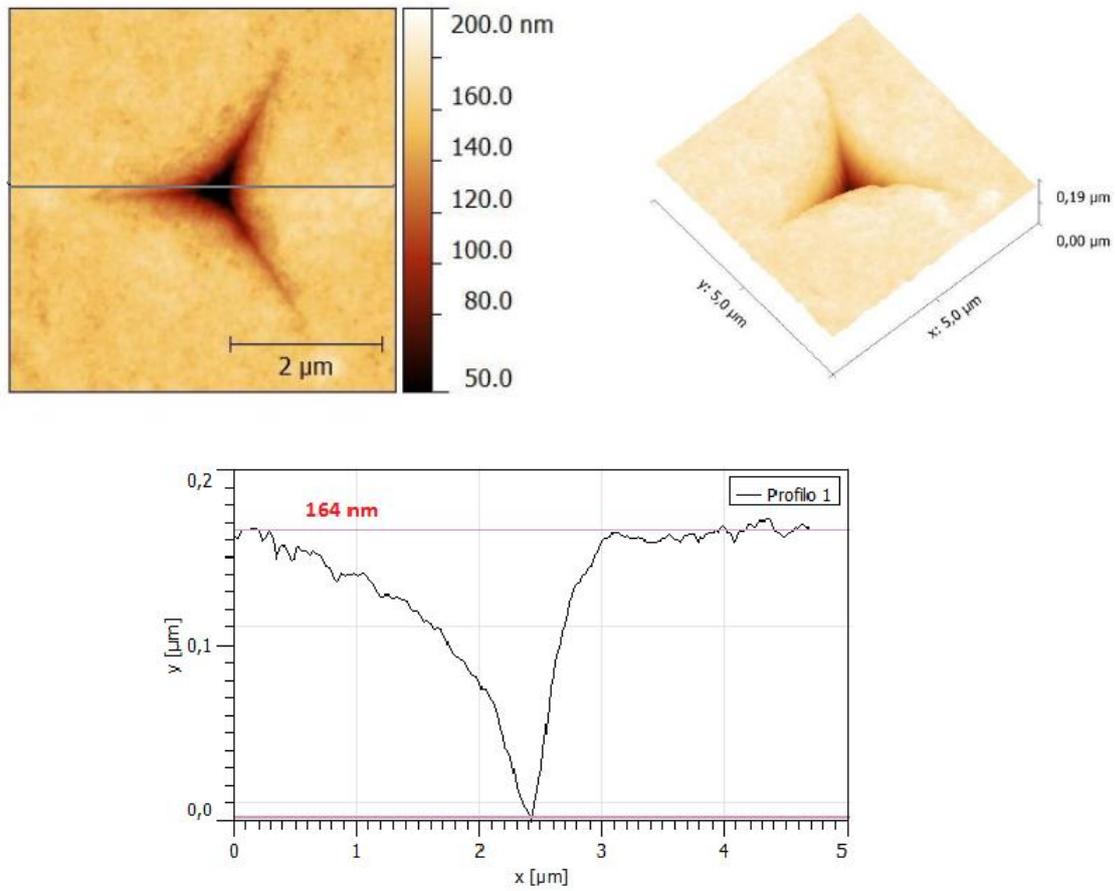


Figura 4.19 - Immagini AFM per un carico da 1mN. La profondità massima della buca è di circa 160nm

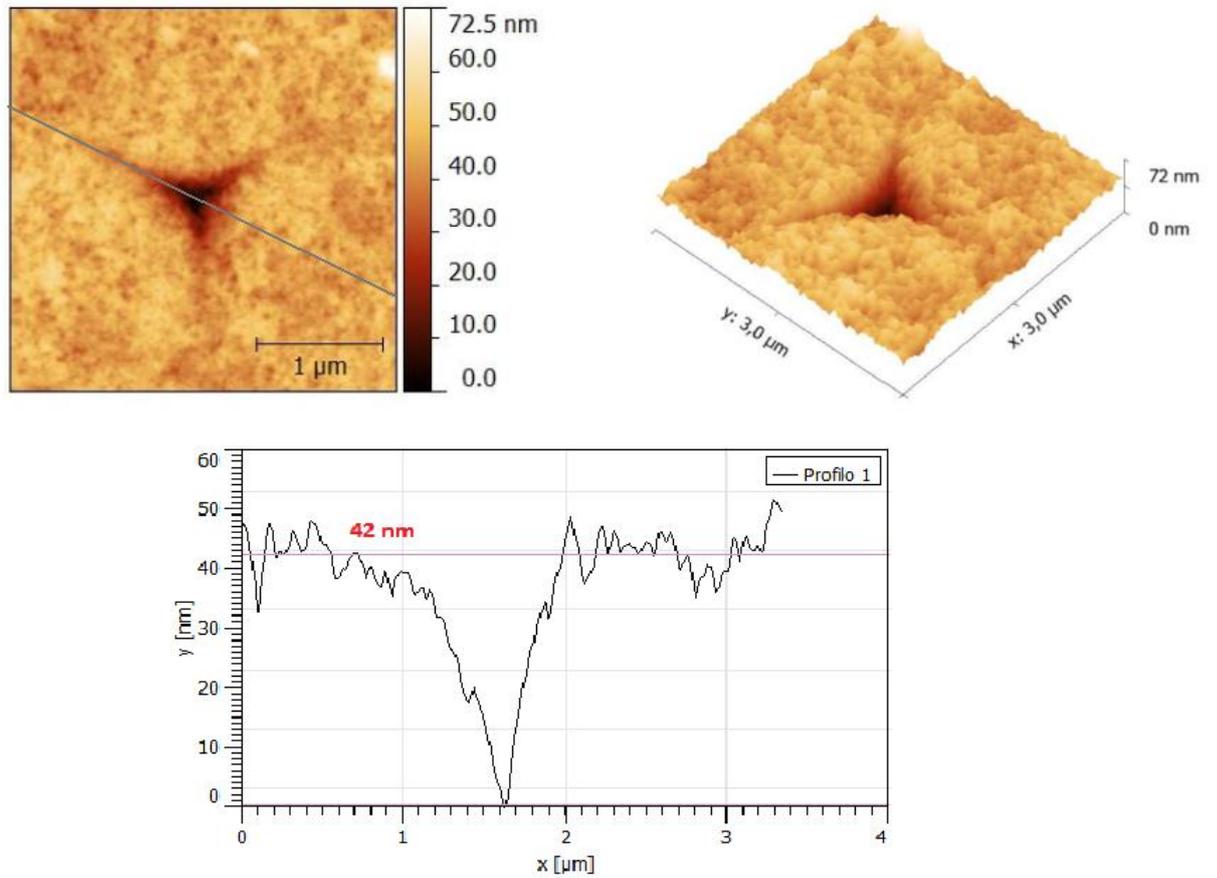


Figura 4.20 - Immagini AFM per un carico da 0.2mN . La profondità massima della buca è di circa 40nm

Conclusioni

Nella presente tesi ci si è occupati di misurare, tramite nanoindentazione strumentata, il modulo di Young e la durezza di film sottili del polimero conduttore PEDOT:PSS depositato su substrato di vetro. La difficoltà maggiore nella realizzazione di questo esperimento è stata proprio l'eliminazione degli effetti del substrato, cosa possibile solo per piccoli carichi. Per questo motivo sono state effettuate anche altre misure a carichi maggiori, in modo tale da osservare se il modulo di Young o la durezza presentassero dipendenze dal carico applicato e quindi dalla profondità di penetrazione.

Gli unici dati trovati per il modulo di Young sono relativi ad un esperimento basato su test di tensione a diversi valori di umidità relativa e danno come risultato: $E = (2.8 \pm 0.5)GPa$ [13], mentre non sono stati trovati dati di riferimento per la durezza. Un confronto con i valori ottenuti in questo esperimento, $E = (5.54 \pm 0.12)GPa$, indica un leggero scostamento tra i valori di letteratura e quelli ottenuti in questo esperimento. Questa è la nostra migliore stima del modulo di Young e della durezza del PEDOT e si può affermare, seppur con prudenza, che queste misure non risentono dell'effetto del substrato. Eseguendo un fit quadratico sul grafico modulo-profondità massima ed estrapolando il valore del modulo ad $h = 0$ si ottiene invece un valore leggermente inferiore: $E = 4.56GPa$.

Per quanto riguarda il modulo di Young, nel grafico modulo-profondità massima, si osserva una decrescita che si attenua verso profondità massime piccole: per questo motivo possiamo affermare di aver misurato effettivamente il modulo di Young del PEDOT:PSS, senza però essere certi dello svanimento degli effetti del substrato. Le misure effettuate in modalità *sinus* mostrano una decrescita in prima approssimazione lineare del modulo di Young in funzione della profondità, ma sono disponibili solo per profondità troppo elevate per poter affermare che questo tipo di dipendenza sia valido anche a carichi molto inferiori. Infatti per piccoli carichi e quindi piccole profondità di penetrazione si osserva che la relazione tra E ed h_{max} è quadratica piuttosto, almeno in prima approssimazione, mentre dal grafico modulo-carico applicato la dipendenza sembra sempre essere lineare.

Per quanto riguarda la durezza, invece, per cui si è ottenuto un valore di $H = (495 \pm 8)MPa$ con carico di $0.2mN$, non si osserva una sua dipendenza dalla

forza applicata nella regione $0.2 - 5mN$ con qualche fluttuazione. Inoltre i dati ottenuti con la modalità *sinus* ci confortano su questa possibilità: la durezza rimane praticamente costante fino ad una grande profondità, di circa $800nm$, e solo in seguito comincia a crescere mostrando gli effetti del substrato.

Appendice A

Le equazioni generali di Sneddon per il carico e lo spostamento di un indentatore in una superficie elastica sono:

$$h = \int_0^1 \frac{f'(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx \quad (\text{A.1})$$

$$P = \frac{4\mu a}{1-\nu} \int_0^1 \frac{x^2 f'(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx \quad (\text{A.2})$$

L'equazione per P , sommando e sottraendo 1 nell'integrale, può essere riscritta come:

$$P = \frac{4\mu a}{1-\nu} \left(\int_0^1 \frac{f'(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx - \int_0^1 \sqrt{1-x^2} f'(x) dx \right) \quad (\text{A.3})$$

Si nota subito che il primo termine tra parentesi è proprio h , per cui differenziando rispetto ad a si ottiene:

$$\frac{dP}{da} = \frac{4\mu a}{1-\nu} \frac{dh}{da} + \frac{P}{a} - \frac{4\mu a}{1-\nu} \frac{d}{da} \int_0^1 \sqrt{1-x^2} f'(x) dx \quad (\text{A.4})$$

Facendo la sostituzione $x = \rho/a$ nell'ultimo termine dell'equazione (A.4) e utilizzando il teorema fondamentale del calcolo integrale si ottiene:

$$\frac{4\mu a}{1-\nu} \frac{d}{da} \int_0^1 \sqrt{1-x^2} f'(x) dx = \frac{4\mu a}{1-\nu} \int_0^a \frac{\partial}{\partial a} \left[\sqrt{1 - \left(\frac{\rho}{a}\right)^2} f'(\rho) \right] d\rho \quad (\text{A.5})$$

In cui $f'(\rho)d\rho = df(\rho) = df(x)$ Derivando e risostituendo x nell'equazione precedente:

$$\frac{4\mu a}{1-\nu} \frac{d}{da} \int_0^1 \sqrt{1-x^2} f'(x) dx = \frac{1}{a} \frac{4\mu a}{1-\nu} \int_0^1 \frac{x^2 f'(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx \quad (\text{A.6})$$

Confrontando questa espressione con l'equazione (A.2) che definisce P si ottiene infine:

$$\frac{4\mu a}{1-\nu} \frac{d}{da} \int_0^1 \sqrt{1-x^2} f'(x) dx = \frac{P}{a} \quad (\text{A.7})$$

Per cui il secondo e il terzo termine della parte destra dell'equazione (A.4) si cancellano. Dividendo poi tutta l'equazione per dh/da si ottiene l'espressione semplificata per la rigidità di contatto:

$$\frac{dP/da}{dh/da} = \frac{dP}{dh} = \frac{4\mu a}{1-\nu} \quad (\text{A.8})$$

Infine considerando che $a = \sqrt{A}/\sqrt{\pi}$ e che $\mu = E/[2(1+\nu)]$ si ottiene l'espressione cercata:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} \frac{E}{1-\nu^2} \quad (\text{A.9})$$

Bibliografia

- [1] A.C. Fisher-Cripps. Introduction to contact mechanics. Springer, 2007.
- [2] H.Hertz. On the contact of elastic solids. *J. Reine Angew. Math.*, 92:156-171, 1881.
- [3] I.N. Sneddon. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int. J. Eng. Sci.*, 3:47-57, 1965.
- [4] M.F. Doerner e W.D. Nix. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *J. Mat. Res.*, 1(4):601-609, 1986.
- [5] W.C. Oliver e G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mat. Res.*, 7(6): 1564-1583, 1992.
- [6] W.C. Oliver, G.M. Pharr e F.R. Brotzen. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. *J. Mat. Res.*, 7(3):613-617, 1991.
- [7] W.C. Oliver e G.M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mat. Res.*, 19(1):1-20, 2003.
- [8] J.L. Hay e G.M. Pharr. Instrumented indentation testing. *J. Mater. Res*, 232-243, 2000.
- [9] X. Li, B. Bhushan. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Mat. Char.*, 48: 11-36, 2002.
- [10] A.D. Jenkins, P. Kratochvil, R.F.T. Stepto e U.W. Suter. Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.*, 68:2287- 2311, 1996.

- [11] L. Groenedaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik e J.R. Reynolds. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present and future. *Adv. Mater.*, 12(7):481-494, 2000.
- [12] W.C. Oliver e G.M. Pharr. Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation. *Mrs Bulletin*, 7:28-33, 1992.
- [13] U. Lang, N. Naujoks e J. Dual. Mechanical characterisation of PEDOT:PSS thin films. *Synth. Met.*, 159: 473-479, 2009.