

Università di Pisa

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea Specialistica in Scienze Fisiche

Anno Accademico 2007-2008

Tesi di Laurea Specialistica

**Studio delle proprietà di materiali
nanostrutturati mediante tecniche
di Microscopia a Forza Elettrica**

**Candidato:
Giulia Privitera**

**Relatori:
Prof. Mauro Lucchesi
Dott. Pasqualantonio Pingue**

Indice

Introduzione	3
1 Proprietà elettriche di materiali nanostrutturati	7
1.1 Proprietà elettriche di nanostrutture metalliche e semiconduttrici	10
1.2 Studio di proprietà elettriche su scala nanometrica	15
2 Microscopia a Forza Elettrica	17
2.1 Microscopia a Forza Atomica	17
2.1.1 Le forze in gioco nella Microscopia a Forza Atomica	20
2.1.2 Modalità di lavoro dell'AFM	21
2.1.3 Modellizzazione del moto del cantilever.	26
2.2 Immagini AFM di topografia e di contrasto di fase	29
2.3 Microscopia a Forza Elettrica	32
2.3.1 Interazione elettrostatica punta-campione	35
2.3.2 Kelvin Probe Microscopy	39
2.4 Immagini EFM e KPM	41
3 Preparazione dei campioni e apparato sperimentale	43
3.1 Progettazione del campione	43
3.2 Litografia ottica ed evaporazione termica	46
3.3 Descrizione dell'apparato sperimentale	53
3.3.1 Le sonde	55
3.4 Procedura di analisi dei dati	56
4 Studi preliminari di EFM	59
4.1 Modellizzazione dell'interazione elettrostatica sonda-campione	62
4.1.1 Confronto dei vari contributi alla forza elettrostatica in funzione della distanza	65
4.2 Risposta capacitiva dovuta alla presenza di un sottile film d'acqua	68
4.3 Artefatti topografici in EFM: Lift Mode e Linear Mode	76

4.4	Osservazioni preliminari su misure di forza elettrica	85
5	Interazione elettrostatica in EFM e KPM	95
5.1	Interazione elettrostatica in un sistema di corpi conduttori	96
5.2	Interpretazione del segnale di EFM	101
5.2.1	Risultati sperimentali in EFM	111
5.3	Interpretazione del segnale di KPM	120
5.3.1	Risultati sperimentali in KPM	125
6	Conclusioni	137
A	Elettrodi planari interdigitati	141
	Bibliografia	147

Introduzione

Il recente sviluppo di materiali nanostrutturati e dei loro compositi con materiali polimerici ha evidenziato grandi potenzialità di applicazione per nuove generazioni di dispositivi elettronici ed optoelettronici. Tuttavia, è ancora necessaria una comprensione più profonda delle proprietà fisiche di tali materiali, specialmente su scala nanometrica, e in particolare riguardo alle proprietà delle superfici e degli strati d'interfaccia tra i costituenti.

La microscopia a forza elettrica (EFM), derivata dalla microscopia a forza atomica (AFM), si sta sempre più affermando come metodo non invasivo per lo studio su scala nanometrica delle proprietà elettriche di superfici ed interfacce. Tale tecnica sfrutta l'applicazione di un potenziale elettrico tra il campione in esame e la punta conduttrice di un AFM. Rivelando la perturbazione del sensore di forza del microscopio, causata dalla forza elettrostatica, è possibile ottenere una mappatura delle proprietà elettriche della superficie in esame. In particolare si possono evidenziare la risposta capacitiva del sistema e l'eventuale presenza di cariche statiche. Più in dettaglio, la frequenza di risonanza del cantilever, quando la punta si trova in prossimità del campione, risulta influenzata punto per punto anche dal gradiente delle forze elettrostatiche presenti. Questo effetto dipende a sua volta dai coefficienti di capacità del sistema e dai potenziali applicati dall'esterno.

Questo lavoro di tesi ha avuto come primo obiettivo la comprensione quantitativa del funzionamento di tale tecnica e la sua ottimizzazione per l'indagine elettrica di nanostrutture. Il secondo obiettivo è stato la determinazione della risposta elettrica di un campione nanostrutturato di interesse per l'optoelettronica, creando allo stesso tempo una piattaforma che consentisse in futuro un simile studio qualitativo e quantitativo su altri tipi di campioni. Le nanostrutture scelte sono "nanofili" di semiconduttore (InAs), il cui processo di fabbricazione per autoassemblaggio non consente al momento un controllo accurato della carica elettronica presente. Risulta quindi di particolare interesse sviluppare una tecnica in grado di sondare il livello di drogaggio di tali nanostrutture.

Per garantire una corretta valutazione quantitativa dei risultati, si è sfruttata la presenza di coppie di elettrodi planari, depositati su un substrato, i quali possono essere portati a potenziale noto. A tale scopo si è utilizzata anche la tecnica detta Kelvin Probe Microscopy (KPM), una

variante della EFM che permette di rilevare la distribuzione spaziale dei potenziali di superficie sul campione. Il confronto tra i dati raccolti sulla nanostruttura e quelli sugli elettrodi a potenziale noto ha evidenziato un inatteso grado di complessità che non ha consentito un'interpretazione immediata dei risultati, mostrando altresì che i modelli presenti in letteratura risultavano insufficienti per la trattazione di sistemi a tre o più corpi conduttori. Questo ha motivato un ulteriore sforzo di comprensione della situazione sperimentale, portando all'elaborazione di un modello più completo in grado di descrivere anche sistemi come quelli studiati in questa tesi.

Il lavoro è suddiviso in tre parti, una prima sezione dedicata alla trattazione generale dei materiali nanostrutturati e della Microscopia a Forza Elettrica, un capitolo centrale rivolto alla descrizione della preparazione dei campioni e dell'apparato sperimentale ed un'ultima parte in cui vengono presentati i risultati sperimentali e l'interpretazione fisica da noi proposta.

La prima sezione si compone di due capitoli. Nel Capitolo 1 vengono presentate le prospettive di sviluppo di nuovi materiali nanostrutturati e dei loro nanocompositi polimerici e la necessità di individuare nuove tecniche, non invasive e spazialmente risolte, adatte a sondare le proprietà elettriche su scala nanometrica. Nel Capitolo 2 vengono presentate le caratteristiche del microscopio a forza elettrica e del suo predecessore, il microscopio a forza atomica, con l'analisi delle principali modalità di operazione delle due tecniche e i principi fisici che regolano il funzionamento dello strumento.

La fase di preparazione del campione è introdotta invece nel Capitolo 3: il campione è costituito da nanofili di InAs depositati su un substrato di SiO₂ su Si, patternato con elettrodi planari interdigitati di Cr/Au. Nello stesso capitolo viene descritto anche l'apparato sperimentale ed il microscopio AFM a nostra disposizione (*Veeco Instruments MultiMode* dotato di elettronica di controllo *Nanoscope IIIa*), equipaggiato con appositi moduli per la microscopia EFM. L'interesse per una comprensione qualitativa e quantitativa di tale strumento è motivato anche dal diffusissimo impiego che viene fatto di questo particolare modello di microscopio all'interno della comunità scientifica.

Nel Capitolo 4, vengono presentati alcuni studi preliminari di EFM, mirati a comprendere la possibile influenza di differenti fattori sulla misura EFM, come l'interazione delle varie parti della sonda con il campione, la presenza di un sottile film d'acqua su di esso ed eventuali artefatti topografici nell'immagine. Dall'analisi della risposta qualitativa delle strutture conduttrici depositate sul campione emergono alcune problematiche che vengono affrontate nel Capitolo 5. In esso viene infatti proposto un modello, sviluppato a partire dalle definizioni generali dell'elettrostatica dei conduttori, mirato alla corretta interpretazione dell'interazione elettrostatica sonda-campione. Infine, per verificare la validità di tale modello, vengono presentati alcuni risultati sperimentali relativi a misure di EFM e di KPM, effettuate sia sugli

elettrodi planari sia sui nanofili di InAs, che ci hanno permesso di dedurre il carattere conduttore del particolare tipo di nanostrutture analizzate.

Capitolo 1

Proprietà elettriche di materiali nanostrutturati

Il primo riferimento alla possibilità di manipolare direttamente atomi e molecole e di sviluppare piccole strutture su scala atomica compare nella lezione tenuta da Richard Feynman nel 1959, intitolata *“There’s plenty of room at the bottom”* [1]. Feynman centra le problematiche fondamentali della questione, precorrendo enormemente i tempi e dando una serie di spunti tuttora molto attuali.

Nel suo discorso si sottolinea l’esigenza della miniaturizzazione dei computer al fine di immagazzinare una quantità sempre maggiore di informazioni e di poterle elaborare sempre più velocemente. Il punto fondamentale dell’analisi consiste nel fatto che tale processo è possibile almeno in linea di principio, in quanto non contraddice le leggi della fisica; tuttavia, al diminuire delle dimensioni di un sistema, bisognerà concentrarsi sullo studio delle proprietà dei materiali, necessariamente differenti da quelle macroscopiche. Su scale inferiori al micron, infatti, l’intensità delle forze agenti sui corpi dovrà cambiare, ad esempio la gravità diventerà sempre meno importante, mentre la tensione superficiale e le forze di Van der Waals inizieranno ad essere rilevanti. In particolare Feynman si spinge fino a predire la possibilità di manipolare e di riarrangiare direttamente i singoli atomi e sottolinea come questo dovrà essere affiancato da un grosso lavoro di indagine delle leggi della fisica, che su tale scala saranno dominate dalla meccanica quantistica.

Egli non si limita però solo a teorizzare uno sviluppo della scienza in tale direzione, ma riesce anche ad immaginare le numerose applicazioni che questo potrà avere nel campo delle tecnologie informatiche, della chimica e della medicina. Per raggiungere questi obiettivi sarà tuttavia necessario, secondo Feynman, migliorare passo dopo passo la precisione degli strumenti a disposizione e, in particolare, sviluppare microscopi sempre più potenti in grado di studiare le proprietà dei materiali su scale atomiche.

Attualmente, una parte della comunità scientifica si sta muovendo pro-

prio nella direzione proposta da Feynman, investigando la materia su scale nanoscopiche sia dal punto di vista teorico, sia sperimentale che tecnologico. Tuttavia, nonostante i traguardi raggiunti nell'ambito delle nanoscienze, le problematiche aperte sono ancora molte e le tematiche, affrontate nella lezione di Feynman del lontano 1959, risultano ancora perfettamente attuali.

È difficile datare quando ha avuto inizio lo studio delle nanostrutture, ma si può far risalire all'inizio degli anni ottanta con l'invenzione del Microscopio a Scansione ad effetto Tunnel (STM), che valse il premio Nobel ai suoi inventori G. Binnig e H. Rohrer [2], seguito dalla scoperta del fullerene (C_{60}) nel 1985 [3] e dei nanotubi di carbonio pochi anni dopo [4]. Anche l'importanza dei nanocompositi venne compresa nei primi anni ottanta [5], mentre per le loro prime applicazioni bisogna aspettare gli inizi degli anni novanta, quando un gruppo di ricerca della Toyota elaborò il primo nanocomposito per la cinghia di trasmissione di un'automobile [6].

Con il termine *nanostruttura* si intende un oggetto con dimensioni intermedie tra quelle molecolari e quelle microscopiche. Facendo riferimento ad una determinata grandezza di scala, si possono distinguere nanostrutture unidimensionali, quando due dimensioni sono trascurabili rispetto alla terza, come nel caso di nanotubi o nanofili con diametro di $0.1 \div 100$ nm (molto minore della loro lunghezza, pari a qualche micron); bidimensionali, quando lo spessore di una struttura planare è trascurabile (dell'ordine di qualche nanometro) rispetto alla sua estensione, per esempio per i fogli di grafene e le montmarilloniti; tridimensionali, quando vi è isotropia nelle tre dimensioni, tutte su scala nanometrica, come nel caso di nanoparticelle metalliche.

L'aspetto fondamentale riguardante le nanostrutture consiste nel loro elevato rapporto superficie-volume; infatti al diminuire delle dimensioni di un sistema, il volume scala con il cubo della dimensione caratteristica, mentre la superficie solamente con il quadrato. Aumentando il rapporto superficie-volume, gli effetti superficiali diventano dominanti su quelli di volume e le proprietà della materia non sono più assimilabili a quelle di *bulk*, dedotte imponendo invarianza traslazionale nella struttura del materiale e assumendo trascurabili le condizioni al bordo della struttura stessa. Questo dà origine ad un confinamento spaziale sulle proprietà della materia, che si manifesta con nuovi effetti quantistici, non osservabili su scale macroscopiche. In particolare, per materiali solidi si ottengono proprietà elettriche differenti a seconda delle dimensioni del sistema; per esempio, materiali semiconduttori su scala macroscopica, possono diventare isolanti su quella nanometrica, o viceversa, in seguito alle modifiche dalla struttura a bande dovuta ad effetti di confinamento spaziale.

Una volta comprese le leggi fisiche ed il comportamento della materia su queste dimensioni, è possibile procedere all'ingegnerizzazione e alla sintesi di nuovi materiali, le cui caratteristiche strutturali, fisiche e chimiche possono essere progettate a piacimento.

Per sfruttare l'enorme potenzialità delle nanostrutture e per riuscire a lavorare con campioni macroscopici, sono stati sviluppati dei materiali nanocompositi, in cui le nanoparticelle sono inserite in un materiale ospite, detto *matrice*, solitamente di tipo polimerico. Il vantaggio di questa nuova classe di materiali consiste nel poter combinare le caratteristiche peculiari delle varie componenti, al fine di ottenere le proprietà desiderate.

I nanocompositi basati su matrice polimerica godono, infatti, delle ottime proprietà meccaniche tipiche dei materiali plastici, come l'elasticità e la flessibilità, e allo stesso tempo presentano le caratteristiche fisiche tipiche della componente inorganica. Per esempio, anche una piccola concentrazione di nanotubi di carbonio o di nanofili di semiconduttore è in grado di migliorare notevolmente la conducibilità elettrica o termica del polimero ospite e di modificarne le proprietà ottiche, mentre la presenza di *nanoclusters* di un metallo ferromagnetico, isolati nella matrice dielettrica, permette di immagazzinare informazione, sfruttando un campo magnetico esterno che possa orientare i momenti magnetici di tali "isole".

Le possibili applicazioni di tali nanocompositi spaziano dalla progettazione di dispositivi elettronici ed opto-elettronici di nuova generazione [7] [8], alla sviluppo di celle fotovoltaiche ad alta efficienza, dove nanotubi di carbonio, fullereni o *nanorods* fungono da accettori di carica, favorendo il trasporto ed evitando il processo di ricombinazione nel polimero [9] [10], fino alla medicina e ai biosensori [11]. In altre applicazioni, per esempio, vengono utilizzati come membrane per la separazione di gas [12] o come *photoresist* per le maschere utilizzate in microelettronica [13].

Tuttavia, nonostante il recente sviluppo tecnologico di tali sistemi nanostrutturati, le loro proprietà fisiche non sono ancora del tutto note e il crescente interesse per questo tipo di materiali sprona ad approfondirne la conoscenza. In particolare, lo studio dei problemi all'interfaccia polimero-nanostruttura è essenziale per predire le proprietà finali del composto, necessarie per la progettazione e lo sviluppo di nuovi dispositivi: il materiale all'interfaccia acquisisce, infatti, proprietà nuove, intermedie tra le due fasi, creando un'interfase dello spessore di qualche nanometro, la conoscenza delle cui proprietà è tuttora scarsa.

Prima di procedere allo studio delle problematiche associate ai nanocompositi polimerici è però necessario investigare le proprietà elettriche delle nanostrutture isolate, per poter poi comprendere come esse modifichino le caratteristiche della matrice ospite e come vengano a loro volta modificate dalla presenza del polimero circostante. Le proprietà di oggetti nanostrutturati, infatti, sono tutt'altro che ovvie, in quanto spesso sono determinate da processi di produzione ancora poco controllabili.

Il lavoro presentato in questa tesi si inserisce in un progetto più ampio, mirato allo studio delle proprietà delle interfacce tra materiale organico ed inorganico nei nanocompositi, e si focalizza quindi sull'indagine elettrica

delle singole nanostrutture al fine di porre le basi per gli sviluppi futuri in cui esse saranno inserite nella matrice polimerica.

1.1 Proprietà elettriche di nanostrutture metalliche e semiconduttrici

I processi di fabbricazione in ambito nanotecnologico vengono tipicamente suddivisi secondo due approcci generali e contrapposti [14]: la fabbricazione *top-down* e quella *bottom-up*. Il processo *top-down* è quello classicamente associato all'industria elettronica, con il quale si è finora portato avanti il processo di miniaturizzazione dei circuiti. Secondo questo approccio i dispositivi su scala nanometrica vengono fabbricati a partire da oggetti più grandi, le cui dimensioni vengono via via ridotte sfruttando le tecniche litografiche proprie della microelettronica. Al decrescere delle dimensioni delle strutture, però, questo metodo risente sempre più dei limiti dovuti ai margini di precisione dei processi litografici stessi.

Il secondo approccio, *bottom-up*, si basa invece sull'idea di assemblare i sistemi fisici e i dispositivi su scala nanometrica, sfruttando opportuni meccanismi di auto-organizzazione a livello atomico/molecolare. Si parte infatti da piccoli componenti, normalmente aggregati di molecole, e si cerca di controllarne ed indirizzarne l'assemblaggio in nanostrutture, utilizzandoli come *building blocks*. Le tecniche che si possono identificare con questo tipo di paradigma sono ancora in fase di sviluppo, ma su di esse sono concentrate le aspettative maggiori, in quanto sono le uniche potenzialmente in grado di raggiungere il maggior grado di miniaturizzazione dei sistemi fisici ed elettronici.

In questo contesto il nostro interesse si rivolge a nanostrutture di tipo *bottom-up*, allo scopo di controllare i risultati dei processi stessi di auto-assemblaggio. Alcuni esempi sono i nanotubi di carbonio a singola parete (*single-wall*) e i nanofili di InAs, due tipi di nanostrutture di particolare interesse per la comunità scientifica, poiché la determinazione della loro risposta elettrica costituisce ancora un problema aperto.

Nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio sono delle strutture cilindriche cave, composte da atomi di carbonio i cui legami formano esagoni e pentagoni [15]. Il corpo cilindrico è formato da soli esagoni ed è costituito da un singolo strato di grafite (grafite bidimensionale, o *grafene*) avvolto su sé stesso, nel caso di nanotubi a singola parete (*single-walled*), o da più fogli avvolti uno sull'altro in maniera coassiale, per i nanotubi a parete multipla (*multi-wall*). Due calotte emisferiche di fullerene (C₆₀), composte sia da esagoni che da pentagoni, terminano invece il nanotubo all'estremità.

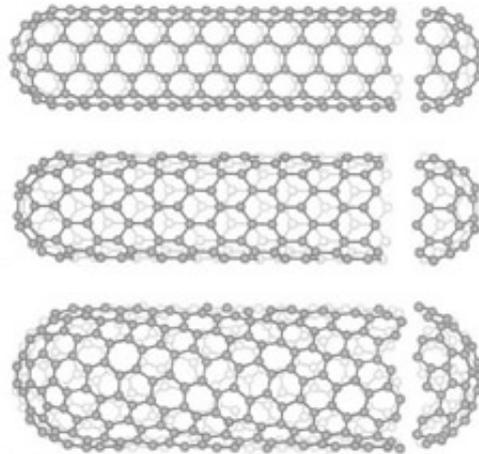


Figura 1.1: Rappresentazione schematica di nanotubi di carbonio *single-wall* con differenti chiralità. Si può osservare come gli esagoni, aventi ai vertici gli atomi di carbonio, siano orientati diversamente rispetto all'asse del nanotubo nelle diverse tipologie rappresentate.

Il diametro di un nanotubo *single-wall* può variare da un minimo di 0.7 nm ad un massimo di 10 nm, mentre un nanotubo *multi-wall* può raggiungere dimensioni molto maggiori. Anche la lunghezza è variabile, ma in generale il rapporto tra le dimensioni longitudinali e quelle trasversali (detto *rapporto d'aspetto*) è dell'ordine di 10^4 - 10^5 : è proprio il rapporto di aspetto così elevato che consente di considerare i nanotubi come delle nanostrutture idealmente monodimensionali.

I primi nanotubi, a parete multipla, furono osservati da S. Iijima nel 1991 [4], mentre poco dopo, nel 1992, fu la volta dei primi a parete singola [16],[17]. Su queste nanostrutture si è focalizzata subito l'attenzione della comunità scientifica per le loro interessanti proprietà elettriche, termiche e strutturali, in quanto oggetti monodimensionali con una resistenza meccanica elevatissima. In particolare è stato notato che, per strutture prive di difetti, il libero cammino medio di un elettrone all'interno di un nanotubo è maggiore della lunghezza del nanotubo stesso, cioè gli elettroni possono passare all'interno senza subire urti anelastici e quindi senza dissipare energia: tale fenomeno, denominato *conduzione balistica*, è di grande interesse per lo sviluppo futuro di nanocavi o cavi quantistici che potrebbero consentire il passaggio dalla microelettronica alla nanoelettronica, andando a sostituire il silicio come materiale base dei circuiti.

Le tecniche utilizzate per sintetizzare nanotubi si basano sulla vaporizzazione di un blocco di grafite e richiedono la contemporanea presenza di una sorgente di atomi di carbonio e di un catalizzatore metallico. Oltre a

metodi basati sulla vaporizzazione laser di grafite e la sintesi ad arco elettrico, una delle tecniche più utilizzate consiste nella decomposizione di un gas contenente carbonio su un catalizzatore metallico finemente disperso (CVD, la deposizione da fasci di vapore).

Comunque, qualunque sia il processo di produzione utilizzato, i nanotubi sintetizzati possono essere sia metallici sia semiconduttori e le due specie risultano mescolate tra di loro nei prodotti della sintesi. La struttura elettronica dei nanotubi *single-wall* è determinata dalla loro chiralità, cioè dall'orientazione degli esagoni rispetto all'asse del nanotubo, e tale proprietà varia a seconda di come si "arrotola" il foglio di grafene nella fase di produzione. In Fig. 1.1 sono riportate tre tipologie di nanotubi con differente chiralità. È stato verificato, sia teoricamente [18] sia sperimentalmente [19], che sono la chiralità e il diametro del nanotubo a determinare il suo comportamento elettrico; a seconda di come un nanotubo combina il diametro e l'angolo di avvolgimento, la sua struttura a bande sarà quella tipica di un metallo o di un semiconduttore.

Riuscire a discernere i nanotubi a seconda della loro struttura elettronica è fondamentale sia per lo studio delle proprietà fisiche sia per applicazioni tecnologiche: alcune delle tecniche proposte per la selezione sono state il filtraggio e l'ultrasonificazione [20] o la dielettroforesi alle radio frequenze [21], ma questi metodi non sono ancora sufficienti per l'eventuale impiego massiccio dei nanotubi nella grande produzione e la problematica legata alla separazione di nanotubi metallici da semiconduttori, mescolati dai processi di sintesi, resta tuttora aperta.

Un altro tipo di nanostruttura, di cui non sono ben conosciute alcune proprietà elettriche a causa dello scarso controllo che si riesce ad avere sui processi di drogaggio durante la produzione, sono i nanofili di semiconduttori III-V. Anche in questo caso si tratta di nanostrutture di tipo *bottom-up*, la cui struttura è assimilabile ad oggetti quasi-unidimensionali.

Nanofili di semiconduttore

I nanofili sono strutture cristalline altamente anisotrope, con diametri tipici di 10-100 nm ed un rapporto d'aspetto dell'ordine delle centinaia, che permettono di realizzare sistemi elettronici confinati quantisticamente in una o zero dimensioni (*quantum dots*) [14]. Essi vengono tipicamente ottenuti tramite un processo di crescita guidata da particelle metalliche, che può essere realizzato mediante tecniche differenti: la deposizione da fasci di vapore (CVD) e la crescita epitassiale da fasci chimici (CBE) e molecolari (MBE). Particolare interesse viene rivolto alla tecnica CBE [22], in quanto essa offre la possibilità di controllare in fase di crescita la composizione chimica del nanocristallo e di realizzare eterostrutture in direzione radiale [23] ed eterogiunzioni monocristalline di precisione quasi atomica in direzione assiale

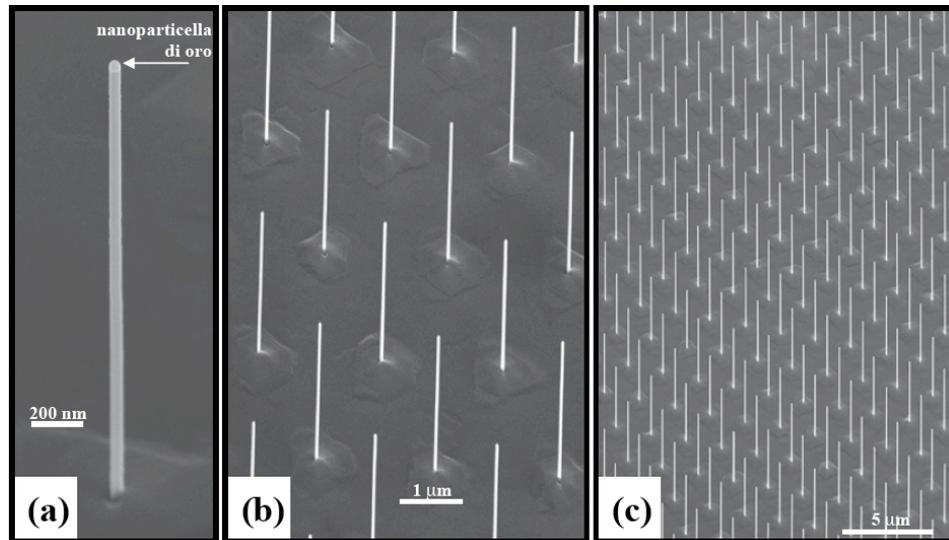


Figura 1.2: Immagini al microscopio elettronico (inclinata a 52° rispetto alla normale del campione) di nanofili di InAs cresciuti utilizzando un sistema epitassiale a fasci chimici a partire da un substrato monocristallino di InAs: a) un singolo nanofilo con diametro di circa 50 nm; b) e c) matrice ordinata di nanofili in due differenti ingrandimenti. [14]

[24]. Le immagini al microscopio elettronico (SEM) riportate in Figura 1.2 mostrano alcuni nanofili di InAs cresciuti con tecnica CBE a partire da nanoparticelle di oro depositate su substrato di InAs drogato, orientato in direzione cristallina (111), secondo la notazione di Miller (cristallo a simmetria cubica). Le nanoparticelle sono state depositate, nel caso riportato in figura, mediante litografia a fascio elettronico e sono visibili sulla sommità dei nanofili. Durante la crescita, le piccole sfere d'oro formano una lega con il substrato e giocano il ruolo di collettori dei materiali di crescita, rendendo così possibile una crescita preferenziale in direzione verticale. Il processo viene regolato da un'opportuna scelta dei parametri sperimentali, quali le pressioni parziali dei vari precursori chimici e la temperatura del substrato.

Cristalli macroscopici di InAs intrinseco sono semiconduttori III-V a gap diretto, con *band gap* pari a $E_g = 0.354 \text{ eV}$, ma il confinamento spaziale del materiale in una nanostruttura quasi unidimensionale modifica le proprietà stesse del semiconduttore. Questo si riflette per esempio in una inusuale struttura cristallina, evidente dalla sezione esagonale del nanofilo, rispetto alla simmetria cubica dell'InAs di *bulk*.

Inoltre, procedendo nella miniaturizzazione della nanostruttura, tipicamente nei semiconduttori il potenziale chimico si sposta fino a provocare, oltre una certa dimensione critica, un processo di svuotamento del materiale

dai portatori di carica liberi; mentre per il GaAs un diametro di circa 50 nm ha già superato il limite critico, per l'InAs tale soglia si raggiunge solo per diametri molto inferiori, e nanofili di queste dimensioni non risultano ancora essere isolanti.

Resta però da determinare quanta carica sia effettivamente presente in queste nanostrutture. Il processo di auto-assemblaggio a partire da un substrato di InAs drogato non consente infatti di avere un controllo adeguato sul livello di drogaggio e sulla distribuzione di carica nel nanofilo e la stessa nanoparticella d'oro, utilizzata come catalizzatore, potrebbe drogare ulteriormente il materiale. Risulta quindi essenziale individuare delle tecniche per determinare le proprietà elettroniche di nanofili di InAs, prodotti mediante crescita epitassiale da fasci chimici, in quanto è proprio il livello di drogaggio a determinare il comportamento metallico (semiconduttore degenero) o semiconduttore del nanofilo.

In questo contesto è importante sviluppare una tecnica non invasiva, che non richieda contatti ohmici sul campione. Un metodo, proposto di recente da S. Roddaro et al. [25] per stimare il drogaggio e la distribuzione di carica, si basa sulla caratterizzazione capacità-tensione (CV) di una matrice di nanofili di InAs verticali. Tuttavia può essere interessante individuare una tecnica di indagine spazialmente risolta che consenta di monitorare allo stesso tempo le proprietà elettriche e le dimensioni caratteristiche delle singole nanostrutture. In particolare sarebbe utile poter localizzare spazialmente la posizione di giunzioni o di punti quantici, presenti lungo un nanofilo eterostrutturato e sondare contemporaneamente la struttura a bande dei differenti materiali coinvolti. Un esempio di nanofilo di InAs/InP eterostrutturato lungo la direzione assiale è riportato in Fig. 1.3; l'immagine TEM è stata realizzata mediante una tecnica di microscopia elettronica a trasmissione con contrasto chimico (HAADF-STEM, *High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy*) che permette di distinguere le diverse specie chimiche che appaiono con diversa luminosità in base alla loro trasparenza al fascio elettronico.



Figura 1.3: Immagine TEM di un nanofilo InAs/InP eterostrutturato in direzione assiale. Le giunzioni tra i differenti materiali sono osservabili mediante una tecnica di microscopia elettronica a trasmissione con contrasto chimico. [24]

1.2 Studio di proprietà elettriche su scala nanometrica

Nei paragrafi precedenti è stato osservato come le proprietà dei materiali su scala nanometrica siano fortemente legate alle dimensioni e alla forma della nanostruttura stessa. Infatti, a differenza di un sistema fisico macroscopico, la cui risposta elettrica è determinata in linea di massima dalle proprietà di *bulk* del materiale di cui è composto, procedendo verso la miniaturizzazione dei sistemi ci si avvicina sempre più alle dimensioni critiche per cui cambia la struttura elettronica stessa dei materiali ed entrano in gioco effetti quantistici. Nel caso dei nanofili, per esempio, si è accennato al fatto che per diametri troppo piccoli il livello di Fermi si sposta nella struttura a bande del semiconduttore fino a raggiungere la condizione di svuotamento completo di carica libera, rendendo isolante il materiale. Risulta quindi di fondamentale importanza poter sondare le proprietà elettriche di una nanostruttura e rilevare allo stesso tempo la sua forma e le sue dimensioni. Una possibile risposta a queste esigenze viene dalla Microscopia a Forza Elettrica (EFM), che non solo permette di studiare contemporaneamente la risposta elettrica di un sistema e la sua topografia, ma costituisce una tecnica di indagine non invasiva e spazialmente risolta, in grado di fornire una mappatura della proprietà elettriche locali dei materiali. Questa caratteristica, peculiare della EFM, è particolarmente utile per investigare sistemi strutturati su scala nanometrica, come quelli descritti in precedenza, come le interfacce di nanocompositi o le eterogiunzioni e i punti quantici realizzati all'interno di nanofili di semiconduttore.

La Microscopia a Forza Elettrica deriva dalla Microscopia a Forza Atomica e fu introdotta nel 1988 da Y. Martin et al. [26]. La descrizione della tecnica verrà effettuata approfonditamente nel Capitolo 2, ma come ogni microscopio a scansione di sonda il suo principio di funzionamento si basa sull'interazione tra una sonda di dimensioni nanoscopiche e la superficie del campione in esame, in modo da rilevare i campi di interazione locale.

Come già teorizzato da Feynman nel suo discorso del 1959, lo sviluppo di un nuovo campo della fisica che investigasse le proprietà della materia su scala nanometrica sarebbe stato possibile solo con il potenziamento dei microscopi.

La microscopia a fascio di elettroni, in cui il campione viene "illuminato" da un fascio di elettroni invece che da un fascio di luce visibile come nel microscopio ottico, ha migliorato sempre più le proprie prestazioni ed è in grado di realizzare immagini ad altissima risoluzione di campioni con dimensioni inferiori al micron. Mentre il SEM fornisce un'immagine della superficie del campione con una risoluzione di pochi nanometri, il TEM riesce a dare immagini della struttura interna del campione (che deve essere

molto sottile, da 5 a 500 nm), permettendo di visualizzare anche le molecole più piccole. Tuttavia queste tecniche necessitano di lavorare in condizioni di alto-vuoto per ottenere risoluzioni così elevate, possono analizzare ad alta risoluzione solo campioni conduttori o semiconduttori e non sono in grado di fornire informazioni sulle proprietà elettriche dei materiali a livello locale.

Lo strumento al quale viene comunemente associata la nascita stessa delle nanotecnologie è il Microscopio a scansione ad effetto Tunnel (STM). In esso si sfrutta il passaggio di corrente tra una punta conduttrice e la superficie del campione per effetto tunnel quantistico. Questa tecnica è in grado di rilevare le variazioni della densità di carica sulla superficie del campione con una risoluzione inferiore al nanometro, ma anch'essa è limitata a campioni metallici o semiconduttori drogati e a lavorare in condizioni di ultra-vuoto, restrizioni che non le permettono di diventare uno strumento di largo impiego anche su scala industriale.

Tali limitazioni vengono invece superate dal Microscopio a Forza Elettrica: esso, infatti, anche se non raggiunge le risoluzioni accennate sopra, essendo esse legate alle dimensioni della sonda e alla natura a lungo raggio delle forze elettrostatiche, permette di investigare anche campioni costituiti da materiali organici, dielettrici o isolanti ed è in grado di funzionare, nella maggior parte delle sue modalità operative, anche in condizioni ambiente. La relativa semplicità di funzionamento e la sua universalità, unite all'interazione non invasiva tra la sonda ed il campione, rendono l'EFM una tecnica potenzialmente molto interessante sia per gli studi di fisica di base, nell'ambito delle nanoscienze e delle scienze dei materiali, sia per applicazioni in campo tecnologico ed industriale, come quello legato alla miniaturizzazione dei circuiti elettronici e al fotovoltaico.

Tuttavia, nonostante sia passata già una ventina d'anni dall'invenzione del Microscopio a Forza Elettrica, esso è stato inizialmente applicato a sistemi semplici come superfici piane metalliche, mentre è stato impiegato più di rado per lo studio delle nanostrutture. In questo contesto non è ancora del tutto chiaro come sfruttare le potenzialità della EFM per effettuare misure fisiche su tali campioni e risulta quindi necessario sviluppare un metodo di indagine quantitativa della risposta elettrica di sistemi nanostrutturati. Questo lavoro si propone di comprendere il funzionamento di tale tecnica per l'indagine elettrica delle nanostrutture dal punto di vista quantitativo e di determinare la risposta di un campione nanostrutturato, creando una "piattaforma" che consenta in futuro uno studio simile su altri tipi di campioni. La scelta delle nanostrutture da investigare, nello specifico i nanofili di InAs, è stata effettuata alla luce del recente interesse scientifico per questo tipo di sistemi fisici. In particolare, come già detto, un obiettivo può essere, nel nostro caso, quello di determinare il drogaggio di tali nanofili, in modo da poter meglio comprendere e controllare i processi di auto-assemblaggio impiegati nella loro sintesi.

Capitolo 2

Microscopia a Forza Elettrica

La Microscopia a Forza Elettrica (EFM) è una tecnica non invasiva che permette di studiare con risoluzione nanometrica le proprietà elettriche di superfici e film sottili. Essa si basa sulla misura dell'interazione elettrica tra il campione e la punta di un Microscopio a Forza Atomica (AFM) ad una data distanza dalla superficie in esame. Per questo motivo introduciamo il funzionamento dell'AFM, per poi passare alla descrizione dell'EFM nelle sue varie modalità di operazione.

2.1 Microscopia a Forza Atomica

La Microscopia a Forza Atomica (AFM) fu inventata da Gerd Binnig, Calvin F. Quate e Christopher Gerber nel 1986 [27] e consiste in una tecnica di indagine di forze locali ad alta risoluzione spaziale. Il principio di funzionamento di un AFM si basa sull'interazione tra una sonda di dimensioni nanometriche e la superficie del campione in esame: le forze in gioco, che possono essere di natura differente (van der Waals, magnetiche, elettrostatiche, ecc.), perturbano le condizioni di equilibrio della sonda e tale perturbazione, rilevata mediante appropriata elettronica di controllo, costituisce il segnale di base del microscopio.

La Microscopia a Forza Atomica fa parte di una più ampia famiglia di tecniche in grado di misurare la topografia superficiale di un campione e diverse proprietà su scala atomica; tali tecniche sono raggruppate sotto il nome di Microscopia a scansione di sonda (Scanning Probe Microscopy, SPM). A questa famiglia appartiene anche il predecessore dell'AFM, il Microscopio a Effetto Tunnel elettronico (Scanning Tunneling Microscope, STM), introdotto nel 1981 da G. Binnig e H. Rohrer [2] e che valse loro il premio Nobel nel 1986. Nell'STM si sfrutta la corrente di tunneling che passa tra la sonda e un campione conduttore. La dipendenza esponenziale di tale corrente dalla distanza tra i due corpi fa sì che si possa raggiungere la risoluzione atomica, in quanto idealmente solo l'atomo situato all'estremità della sonda

interagisce con la superficie. Nonostante la risoluzione spaziale della Microscopia a Forza Atomica non eguagli quella del STM, in quanto le forze in gioco decadono meno velocemente con la distanza, essa ha il vantaggio di non essere limitata dalla natura conduttrice o isolante della superficie in esame e di poter sondare le proprietà topografiche e fisiche dei materiali in aria, nel vuoto e in mezzi liquidi.

Il principio di funzionamento di un AFM consiste nel misurare l'interazione tra una sonda e i campi di forza presenti in prossimità della superficie del campione. La sonda è costituita da una punta acuminata di dimensioni nanometriche, posta all'estremità di una leva microscopica, detta *cantilever*. Solitamente la sonda viene descritta con un semplice modello geometrico nel quale essa viene immaginata come un apice, sferico o parabolico, posto all'estremità di un cono, a sua volta collegato ad una leva a forma di parallelepipedo. Le forze esercitate sulla punta provocano piccole deflessioni del cantilever, da cui si ricava la forza di interazione punta-campione, data in prima approssimazione dalla relazione lineare tra spostamento e forza ($F = -kz$, dove k è la costante elastica del cantilever). Per esempio un cantilever con costante elastica di 1 Nm^{-1} si flette di 1 nm sotto l'azione di una forza di 1 nN . Le forze in gioco vanno da qualche centinaia di pN fino alle decine di μN (nN nel caso dell'*imaging*).

Le piccole deflessioni del cantilever sono misurate con il metodo della

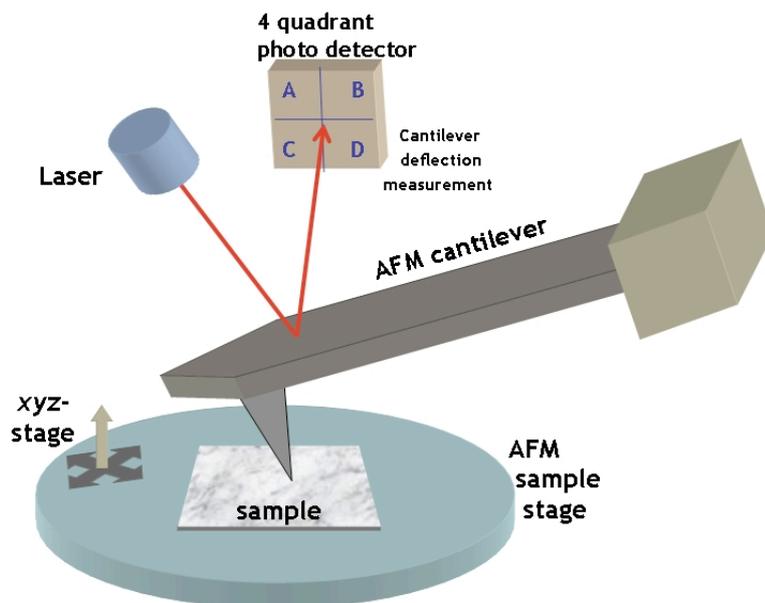


Figura 2.1: Schema della testa di un microscopio a forza atomica.

leva ottica (Fig. 2.1): un fascio laser è focalizzato sulla parte posteriore del cantilever, ricoperta solitamente da una superficie metallica riflettente, e la posizione del raggio riflesso è rilevata mediante un fotodiodo a quattro quadranti posti in configurazione differenziale. Quando il cantilever si flette, il punto di incidenza del raggio laser sul fotodiodo cambia, e il dispositivo genera una corrente proporzionale a tale spostamento. Infatti se definiamo i valori di riferimento (cantilever in posizione di riposo) delle fotocorrenti prodotte dai quattro quadranti (Fig. 2.2) come I_{0A} , I_{0B} , I_{0C} , I_{0D} e con I_A , I_B , I_C , I_D indichiamo i corrispondenti valori nel caso di flessione della leva, allora le differenze $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$ forniranno l'intensità e le direzioni della deflessione del cantilever. Mediante questo semplice meccanismo è possibile rilevare due tipi di deflessioni: la flessione verticale della leva, causata dalle forze verticali, attrattive o repulsive, e la torsione laterale, dovuta alle forze laterali di attrito tra punta e campione. Le prime vengono rilevate misurando la differenza $\Delta I_z = (\Delta I_A + \Delta I_B) - (\Delta I_C + \Delta I_D)$, mentre le seconde si misurano a partire dalla differenza $\Delta I_L = (\Delta I_B + \Delta I_D) - (\Delta I_A + \Delta I_C)$. Il rapporto tra la lunghezza del cammino ottico fra il cantilever e il fotodiodo e la lunghezza del cantilever stesso favorisce l'amplificazione del segnale. In questo modo, il sistema è in grado di rilevare deflessioni dell'estremità libera della leva su scale inferiori all'Ångström.

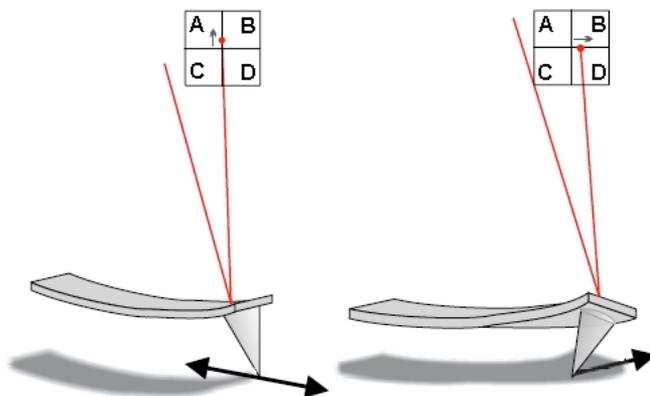


Figura 2.2: Rilevamento di forze verticali e laterali con un fotodiodo a quattro quadranti.

Uno *scanner*, costituito da tre ceramiche piezoelettriche, consente di muovere il campione sotto la punta, realizzando movimenti nelle tre dimensioni con estrema precisione. Lo spostamento nel piano orizzontale (xy) è responsabile della scansione della superficie del campione secondo una modalità definita a rastrello (*raster pattern*), ovvero la regione sotto esame viene percorsa riga per riga da un doppio passaggio (avanti indietro) della

punta del microscopio; lo spostamento verticale, con risoluzione inferiore al Ångstrom, permette invece di variare la distanza punta-campione.

Per fare scansioni di regioni molto ampie (dell'ordine di $100\mu m \times 100\mu m$), è necessario attuare delle procedure preliminari di calibrazione dello strumento, in quanto su spostamenti grandi le ceramiche piezoelettriche esibiscono comportamenti non lineari e presentano un'isteresi non trascurabile. Per quanto riguarda invece la direzione verticale z , lo scanner ha solitamente una corsa massima di pochi μm e su queste scale gli effetti non lineari sono di norma meno importanti per la maggior parte delle applicazioni.

Durante la scansione, una grandezza misurata come la forza normale tra punta e campione o il suo gradiente rispetto alla direzione verticale, viene scelta come *setpoint* P_0 e viene mantenuta costante da un sistema di retroazione (*feed-back*) sulla posizione relativa del campione. Tale sistema confronta continuamente il valore di setpoint con il segnale P proveniente dal fotodiodo. Nel circuito di feed-back il segnale differenziale $(P - P_0)$, opportunamente trattato ed amplificato, viene utilizzato per pilotare il piezoelettrico responsabile dello spostamento verticale relativo del sistema; secondo questo schema lo scanner regola la distanza punta-campione in modo da annullare la variazione rispetto al setpoint in tempo reale. Il segnale di correzione Δz fornito al piezoelettrico è proporzionale alla quota topografica (questo è vero solo se non sono presenti sul campione cariche statiche che attraggono o respingono il cantilever) e costituisce quindi il segnale $z(x, y)$ utilizzato per costruire le immagini di topografia AFM. [28],[29]

2.1.1 Le forze in gioco nella Microscopia a Forza Atomica

L'interazione tra punta e campione vede coinvolte numerose forze, che possono essere classificate in due categorie: le forze attrattive e le forze repulsive. Tra le forze attrattive vi sono le forze di van der Waals dovute all'interazione tra dipoli istantanei, tra dipoli indotti e tra dipolo istantaneo e dipolo indotto; le forze di capillarità (espressione delle forze di van der Waals su scala macroscopica), dovute al menisco d'acqua che usualmente ricopre le superfici del campione e della punta in aria; le forze elettrostatiche, dovute alla differenza tra le funzioni lavoro dei due materiali interagenti o alla presenza di cariche statiche. Le forze repulsive sono invece dovute all'interpenetrazione delle nuvole elettroniche nella regione di *core* degli atomi.

Il potenziale empirico che descrive l'interazione tra due atomi in funzione della loro distanza (r) è il potenziale di Lennard-Jones: esso tiene conto della parte repulsiva di core e delle forze di van der Waals che decadono come $\frac{1}{r^6}$ (interazione dipolo-dipolo)[30]:

$$U_{LN}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (2.1)$$

dove ε e σ sono dei parametri che misurano rispettivamente il potenziale di attrazione e il raggio del core repulsivo. Per dare un ordine di grandezza, ε è pari a circa 10 meV e σ a circa 5 Å per i gas nobili. La scelta dell'esponente del termine repulsivo non ha una precisa motivazione fisica, ma è scelto pari a 12 per la risultante semplicità analitica e per soddisfare la richiesta che tale contributo decadesse più velocemente delle forze di van der Waals.

In Figura 2.3 è rappresentato l'andamento del potenziale di Lennard-Jones per i valori dei parametri citati sopra.

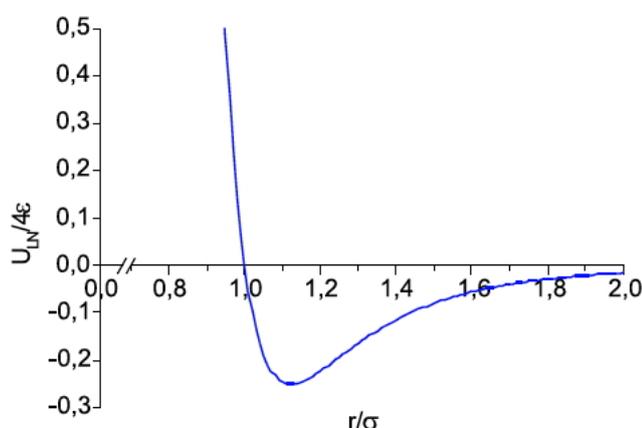


Figura 2.3: Andamento del potenziale di Lennard-Jones con ε pari a 10meV e σ a 5Å

2.1.2 Modalità di lavoro dell'AFM

L'analisi del potenziale di Lennard-Jones suggerisce di distinguere due regimi di interazione:

- il regime di contatto, in cui la distanza interatomica è di pochi Ångstrom e le forze tra gli atomi sono di tipo repulsivo.
- il regime di non-contatto, nel quale la distanza di separazione è dell'ordine di 20 – 200 Å e l'interazione è prevalentemente attrattiva.

Il Microscopio a Forza Atomica può lavorare in differenti modalità, a seconda del tipo di forza che si vuole rilevare: modo di contatto, di non-contatto e di contatto intermittente o *tapping* [29]. Poiché solo la modalità a contatto intermittente viene di solito impiegata nella Microscopia a Forza Elettrica, le altre modalità verranno descritte brevemente senza entrare nello specifico dell'argomento. [31]

Modalità di contatto

La modalità di contatto, o *contact mode*, è la più intuitiva e quindi anche la prima ad essersi sviluppata storicamente. In essa la punta compie la scansione a una distanza dell'ordine di qualche Å dalla superficie del campione, in modo che le forze repulsive flettano il cantilever (Fig. 2.4). Il segnale di deflessione verticale del cantilever, ottenuto mediante il fotodiodo, può fornire quindi una misura dell'andamento dei rilievi topografici del campione.

È possibile acquisire immagini sia ad “altezza costante” sia a “forza costante”. Nel primo caso lo scanner è vincolato a muoversi solo nel piano orizzontale xy , mentre il cantilever si flette al variare dell'interazione punta-campione. La misura diretta della deflessione viene utilizzata per creare l'immagine topografica. Nel secondo caso invece la deflessione della leva viene mantenuta costante ad un certo valore di set-point dal sistema di feed-back che invia allo scanner un segnale di correzione Δz tale da annullare le variazioni di tale deflessione. Questo segnale costituisce l'output del microscopio. Solitamente è utilizzata la modalità a forza costante, che permette di controllare la forza tra punta e campione, nonostante i suoi tempi di risposta siano più lunghi in quanto limitati dal ciclo di retro-azione.

Questa tecnica presenta lo svantaggio di essere pesantemente influenzata dalla forza di frizione (laterale) che si genera durante il movimento di scansione; questo può provocare delle deformazioni inelastiche in superfici troppo soffici come i polimeri o viceversa il danneggiamento della punta nel caso di superfici troppo dure. Sfruttando proprio questo suo limite però, il contact mode può essere utilizzato per misurare in maniera spazialmente risolta l'attrito tra punta e campione.



Figura 2.4: Confronto tra le due modalità di lavoro, di contact e di non-contact mode.

Modalità di non-contatto

La modalità di non-contatto, o *non-contact mode*, è stata sviluppata da Y. Martin, C.C. Williams e H.K. Wickramasinghe nel 1987 [32] ed è stata pensata per minimizzare l'influenza delle forze laterali ed adesive che limitano il contact mode. In questo caso il cantilever viene fatto vibrare da

un attuatore piezoelettrico¹, vicino alla sua frequenza di risonanza ad una distanza tra 10 e 100 Å dalla superficie del campione, ovvero nella regione delle forze attrattive. Più esattamente questa modalità è definita come un modo dinamico con ampiezza di oscillazione piccola rispetto al range di variazione del potenziale delle forze di interazione.

Durante la scansione il sistema rileva le variazioni della frequenza di risonanza e dell'ampiezza di oscillazione del cantilever, dovute all'interazione punta-campione. Una delle due grandezze viene tenuta costante da un sistema di feed-back che pilota lo scanner in modo da annullare la variazione rilevata. In questo modo anche la distanza media dal campione viene tenuta costante ed il segnale di retro-azione viene usato come di consueto per creare l'immagine topografica.

La risoluzione che si può ottenere nelle diverse modalità dipende fortemente dalle condizioni di lavoro e dalla regione del potenziale di Lennard-Jones esplorato dalla punta, a seconda della sua distanza dal campione. In particolare, nella modalità di *non-contact mode* è possibile risolvere le singole vacanze atomiche in un reticolo cristallino, qualora si lavori in regime di ultra-vuoto; per questo motivo tale tecnica è stata ampiamente utilizzata per lo studio dei semiconduttori. Quando invece si lavora in condizioni ambiente, essa non permette di ottenere immagini realistiche nel caso di un menisco d'acqua presente sulla superficie; al contrario, nella modalità di contatto la punta riesce a penetrare nello strato d'acqua, ottenendo una migliore risoluzione. Infine, nel regime di non-contatto, è possibile evitare i problemi derivanti dalle forze di adesione e di frizione, presenti invece nel contatto, in quanto la sonda viene fatta vibrare ad una determinata distanza dalla superficie. [33]

Modalità a contatto intermittente

La modalità a contatto intermittente, o *tapping mode*, viene definita come un modo dinamico con ampiezza di oscillazione maggiore del range del potenziale relativo all'interazione punta-campione. Essa prevede di far oscillare il cantilever ad una frequenza prossima a quella di risonanza e ad una distanza dal campione tale da portare la punta a contatto con la superficie solo per un tempo molto breve per ogni ciclo di oscillazione. A grandi distanze la leva oscilla con l'ampiezza di oscillazione libera, mentre all'avvicinarsi della punta alla superficie (fase di *ingaggio*), l'interazione con il campione altera l'ampiezza, la frequenza di risonanza e la fase di oscillazione del cantilever (Fig. 2.5). L'ampiezza di oscillazione, impiegata di solito,

¹L'oscillazione è ottenuta mediante un'eccitazione meccanica della leva grazie ad un attuatore bimorfo; esso è costituito da due lame di ceramica piezoelettrica separate da un dielettrico e sottoposte a delle tensioni sinusoidali di segno opposto, in modo tale da farle oscillare in fase.

può variare da qualche Ångstrom in ultra-vuoto a decine di nanometri in condizioni ambiente.

Di solito nel corso della scansione in tapping mode, la frequenza di oscillazione è fissata e il circuito di feed-back mantiene l'ampiezza ad un valore costante di set-point. In corrispondenza di rilievi e depressioni della superficie l'ampiezza tenderà a diminuire e ad aumentare rispettivamente. Per annullare tali variazioni il circuito di retro-azione fornisce al piezoelettrico (responsabile degli spostamenti lungo z) un segnale correttivo in tensione, il quale viene poi utilizzato per ricostruire l'immagine topografica.

In questa modalità, oltre alla topografia superficiale, è possibile realizzare immagini di fase (*phase imaging*), ottenute a partire dal ritardo di fase tra l'oscillazione effettiva del cantilever e il segnale periodico che la pilota attraverso l'attuatore piezoelettrico. Talvolta il contrasto delle immagini acquisite con questa tecnica è migliore di quello topografico e rivela dettagli non visibili altrimenti. In generale, esse forniscono informazioni relative al cambiamento delle proprietà viscoelastiche o della composizione chimica delle superfici, in quanto le variazioni di fase durante la scansione sono correlate alla dissipazione di energia che avviene nel contatto punta-campione (Fig. 2.6). Comunque il fenomeno che sta alla base del phase imaging è molto complesso ed eventuali analisi quantitative devono essere fatte con cautela.

Si possono distinguere due regimi di funzionamento del tapping mode a seconda dell'entità della forza esercitata sulla superficie del campione [34].

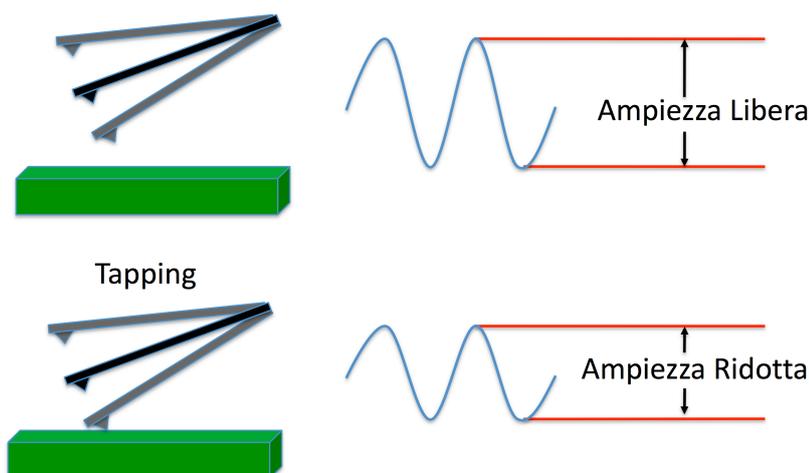


Figura 2.5: Principio di funzionamento schematico del Tapping Mode.

Tale forza dipende dal rapporto tra l'ampiezza di setpoint (A_{sp}) e quella di oscillazione libera (A_0) ed è definito *rapporto di setpoint* (r_{sp}). A seconda del valore di questo parametro, la modalità di lavoro si differenzia in:

- *light tapping*: quando r_{sp} assume un valore vicino ad 1, l'ampiezza di setpoint è quasi uguale a quella di oscillazione libera e la forza punta-campione è molto piccola.
- *hard tapping*: quando r_{sp} è sostanzialmente minore di 1, la forza esercitata dalla punta e il tempo di contatto con la superficie aumentano. In questo caso la forza di interazione può crescere notevolmente rispetto al caso di *light tapping*. È possibile così mettere in risalto zone dello stesso campione con differenti proprietà meccaniche ed ottenere immagini di fase con un elevato contrasto relativo alla risposta elastica del sistema sotto esame. La risoluzione ottenibile può risultare comparabile a quelle ottenibili in *contact mode*. Si deve però tener presente che in questo regime la punta può indurre delle deformazioni superficiali sul campione.

I vantaggi del *tapping mode* sono numerosi: esso supera i limiti associati al *contact mode* in quanto gli effetti dovuti alle forze di frizione sono eliminati, evitando eventuali danni al campione o artefatti nell'immagine; allo stesso tempo la punta può penetrare nello strato di acqua presente sulla superficie a condizioni ambiente, evitando così i problemi che si presentano in *non-contact mode*. L'unico vero svantaggio di questa tecnica consiste nella velocità di scansione che è limitata, rispetto al *contact mode*, dai tempi di risposta del

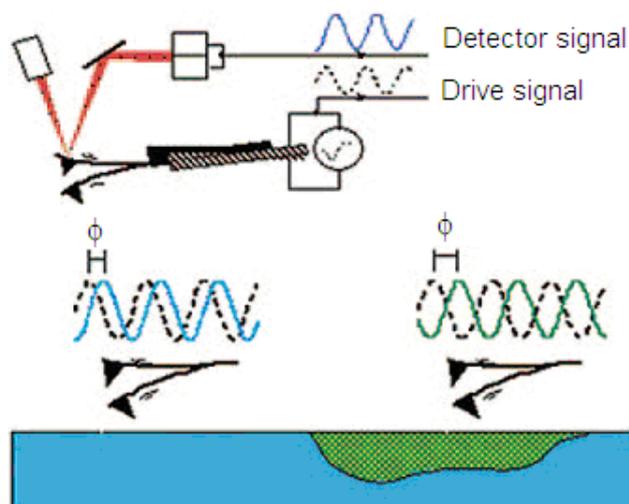


Figura 2.6: Principio di funzionamento schematico del Phase Imaging.

circuito di retroazione e del piezoelettrico, che devono correggere l'ampiezza di oscillazione del cantilever punto per punto [33],[35].

2.1.3 Modellizzazione del moto del cantilever.

Per comprendere i principi fisici che stanno alla base del funzionamento della Microscopia a Forza Atomica in tapping mode e della Microscopia a Forza Elettrica risulta necessario modellizzare l'interazione sonda-campione e il suo effetto sul moto della sonda stessa, in modo da poter fare una trattazione quantitativa delle misure. In questo paragrafo viene presentata una trattazione lineare delle forze in gioco ed è utilizzata l'approssimazione di oscillatore armonico per descrivere il moto del cantilever [36]. Per quanto concerne il movimento oscillatorio, indotto dal piezoelettrico bimorfo, la sonda essa può essere rappresentata esclusivamente dal cantilever, modellizzato come un parallelepipedo di lunghezza L , larghezza w , spessore t e modulo di Young E (del materiale di cui esso è composto). Allora la costante elastica di una leva così fatta è data dalla relazione [37]:

$$k = \frac{wt^3E}{4L^3} \quad (2.2)$$

Il contributo addizionale di massa portato dalla punta, posta all'estremità del cantilever, può essere spesso trascurato rispetto alla massa del cantilever.

Lontano dalla superficie il cantilever è assimilato ad un oscillatore armonico di massa efficace m_e e la sua frequenza di risonanza in oscillazione libera è espressa dalla formula

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_e}} \quad (2.3)$$

dove m_e è calcolata in base ad un modello a massa distribuita.

Sotto l'azione di una forza sinusoidale di ampiezza f_0 e di una forza di attrito con coefficiente c , l'equazione del moto si scrive:

$$m_e \ddot{z} + c \dot{z} + kz = f_0 \cos(\omega t) \quad (2.4)$$

dove z è la deflessione del cantilever misurata all'estremità libera. Ponendo $\gamma = \frac{c}{m_e}$ e scrivendo la pulsazione della risonanza come $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_e}}$, si ottiene:

$$\ddot{z} + \gamma \dot{z} + \omega_0^2 z = \frac{f_0}{m_e} \cos(\omega t) \quad (2.5)$$

che ha soluzioni di forma:

$$z(t) = A(\omega) \cos(\omega t - \phi(\omega)) \quad (2.6)$$



Figura 2.7: Curva di risonanza sperimentale ottenuta per una punta metallica da EFM mediante la procedure dello strumento utilizzato in questo lavoro: la curva bianca si riferisce all'andamento dell'ampiezza di oscillazione $A(\omega)$ in funzione della frequenza, mentre quella gialla rappresenta la fase $\phi(\omega)$. L'immagine riporta solo la zona centrale delle due curve, intorno alla frequenza di risonanza.

dove $A(\omega)$ è l'ampiezza dell'oscillazione e $\phi(\omega)$ il suo sfasamento rispetto alla forzante. La risoluzione dell'equazione (2.5) fornisce l'espressione per queste due quantità in funzione della frequenza angolare ω :

$$A(\omega) = \frac{f_0}{m_e} \frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}} \quad (2.7)$$

$$\phi(\omega) = \arctan\left(\frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}\right) \quad (2.8)$$

Come si vede dalla (2.7), l'espressione dell'ampiezza è quella di una lorentziana centrata sulla frequenza di risonanza dell'oscillatore ω_0 . Il suo andamento è rappresentato in Fig. 2.7; per un range di frequenze molto ampio (maggiore di quello in figura), si possono osservare delle imperfezioni dovute alle risonanze parassite del bimorfo o all'accoppiamento meccanico non del tutto buono della sonda AFM con il suo supporto. In questa trattazione interamente lineare del problema, l'ampiezza della forza di eccitazione f_0 non modifica la forma generale della curva di risonanza, che rimane una lorentziana qualunque sia il valore di f_0 .

Il fattore di qualità di un oscillatore è definito come 2π volte il rapporto tra l'energia immagazzinata in un ciclo e il lavoro fornito per ciclo (che corrisponde all'energia dissipata per ciclo in condizioni stazionarie). In un

potenziale armonico di frequenza angolare ω alla risonanza ($\omega = \omega_0$) si scrive:

$$Q = \frac{\omega_0}{\gamma} \quad (2.9)$$

Il coefficiente γ può essere determinato graficamente dalla larghezza a semialtezza della curva di risonanza in ampiezza $\frac{A}{\sqrt{2}}$. Il fattore di qualità di una specifica punta è così determinato completamente dalla sua curva di risonanza e usualmente assume valori pari a qualche centinaio in aria, mentre guadagna un fattore 100 in ultra-vuoto e diminuisce di un fattore 10 in mezzi liquidi.

Quando una forza esterna, temporaneamente applicata alla punta, viene rimossa, si ha un regime transitorio in cui l'attrito viscoso del cantilever in aria è all'origine dello smorzamento dell'oscillazione precedentemente indotta, caratterizzato dal tempo τ di ritorno all'equilibrio. Esso dipende direttamente dal fattore γ secondo la relazione:

$$\tau = \frac{2}{\gamma} = \frac{2Q}{\omega_0} \quad (2.10)$$

Tipicamente bisogna attendere un tempo 3τ prima che il sistema torni all'equilibrio.

Quando la sonda AFM viene "ingaggiata", cioè avvicinata alla superficie, essa viene sottoposta ad una forza addizionale $F(z)$ che si va ad aggiungere al secondo membro della (2.5). Questa equazione non è risolvibile se non si conosce la dipendenza esatta di F da z . Supponiamo di poter sviluppare la forza attorno alla posizione di equilibrio z_0 (la deflessione del cantilever in oscillazione libera) in modo tale da poter fare una trattazione lineare del problema. Questo sviluppo è valido sotto l'ipotesi di piccole oscillazioni, condizione verificata nel caso di ampiezza di oscillazione molto minore rispetto all'intervallo di variazione del potenziale associato alla forza.

$$F(z) \approx F(z_0) + \left. \frac{\partial F(z)}{\partial z} \right|_{z_0} (z - z_0) \quad (2.11)$$

L'equazione (2.5) allora diventa:

$$\ddot{z} + \gamma \dot{z} + \left(\omega_0^2 - \frac{1}{m_e} \left. \frac{\partial F(z)}{\partial z} \right|_{z_0} \right) z = \frac{f_0}{m_e} \cos(\omega_d t) + \frac{F(z_0)}{m_e} - \left. \frac{\partial F(z)}{\partial z} \right|_{z_0} z_0 \quad (2.12)$$

I termini $F(z_0)$ e $\left. \frac{\partial F(z)}{\partial z} \right|_{z_0} z_0$ sono indipendenti dal tempo e danno origine ad una deflessione statica del cantilever che può essere trascurata in questa trattazione. Al contrario, il termine dipendente da z provoca una variazione della frequenza di risonanza, e questa variazione può essere schematizzata

come se il cantilever assumesse una costante elastica $k_{\text{eff}} = k - \frac{\partial F(z)}{\partial z} \Big|_{z_0}$. La nuova frequenza angolare è data da:

$$\omega' = \sqrt{\frac{k_0}{m_e} - \frac{1}{m_e} \frac{\partial F(z)}{\partial z}} \approx \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2k_0} \frac{\partial F(z)}{\partial z} \right) \quad (2.13)$$

dove l'approssimazione viene dallo sviluppo in serie della radice quadrata, valido per $k \gg \frac{\partial F(z)}{\partial z}$ [32], [38].

Nel caso di non contatto, le forze sono generalmente attrattive, la qual cosa si riflette nell'aver gradienti positivi in gioco, con la convenzione che z aumenti allontanandosi dalla superficie. ω' è quindi inferiore a ω_0 . Poiché il sistema resta eccitato alla pulsazione ω_0 dalla forzante, l'effetto dell'interazione è di portarlo fuori dalla risonanza di $\Delta\omega = \omega' - \omega_0$ e conseguentemente di ridurre l'ampiezza di oscillazione. Mantenere l'ampiezza costante mediante il feed-back, corrisponde quindi a mantenere una variazione costante dalla frequenza di risonanza. Per questo il non contatto è una modalità a gradiente di forza costante, piuttosto che a forza costante. Si noti che la retroazione può essere regolata ad ampiezza costante, a fase costante o a frequenza costante, in seguito alle relazioni che legano le varie quantità.

Nel caso in cui l'ampiezza di oscillazione non sia trascurabile rispetto al range del potenziale, sebbene non sia più possibile linearizzare il problema, si trova che l'effetto complessivo dell'interazione sul moto è uno shift in frequenza, in modo simile a quello esposto sopra. La determinazione del $\Delta\omega$ richiede però la conoscenza della funzione $F(z)$ su tutto il range esplorato dall'oscillazione.

Infine dato che si va ad osservare una riduzione dell'ampiezza $A(\omega)$ dell'oscillazione, è consigliabile non lavorare esattamente alla frequenza di risonanza libera del cantilever ω_0 per avere una sensibilità maggiore. Infatti si preferisce lavorare alla frequenza per la quale la pendenza dell'ampiezza sarà più forte, cioè dove $\frac{dA}{d\omega}$ è massima e $\frac{d^2A}{d\omega^2}$ si annulla. Questo avviene per valori di pulsazioni pari a

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{8Q}} \right) \quad (2.14)$$

2.2 Immagini AFM di topografia e di contrasto di fase

Come accennato nel paragrafo precedente, l'immagine topografica registrata da un AFM, e più in generale da un SPM, viene ottenuta in maniera tale da mantenere una determinata grandezza, misurata dal sensore di interazione, ad un valore costante durante tutta la scansione a rastrello che spazza la superficie. L'immagine topografica viene visualizzata tipicamente

sotto forma di una mappa bidimensionale della scansione xy , dove il tono di colore, o di grigio, indica il valore della quota topografica punto per punto. Ciascuna immagine viene generalmente affiancata da una scala che contiene le gradazioni di colore o di grigio contenute nell'immagine e che rappresenta una legenda per facilitare la lettura del risultato. Un esempio di immagine AFM di topografia è presentata in Fig. 2.8, mentre in Fig. 2.9 è riportata la sua rappresentazione tridimensionale per comprendere meglio come interpretare la mappa bidimensionale topografica.

Talvolta un'immagine viene semplicemente affiancata da un intervallo dinamico che quantifica la variazione totale dei valori rappresentati, piuttosto che da una scala rappresentante i valori assoluti misurati punto per punto durante la scansione. Ad esempio si può dire che in un'immagine topografica è rappresentato un intervallo di quote da 0 a 100 nm. In ogni caso, visto che la riproduzione dei toni di colore può risultare a volte un pò falsata, il miglior riferimento per una analisi quantitativa resta il tracciamento di diagrammi con profili di linea estratti dalle immagini. Convenzionalmente, e quando non specificato altrimenti, una mappa topografica in toni di colore indica regioni del campione più elevate con toni chiari e regioni più avvallate con toni scuri. Tale rappresentazione è quella più facilmente comprensibile, in quanto analoga a come ci appaiono di consueto gli oggetti che ci circondano, le cui parti sporgenti vengono illuminate più facilmente mentre quelle scavate rimangono in ombra.

Nel caso si rappresentino grandezze diverse dalla topografia, questa simili-

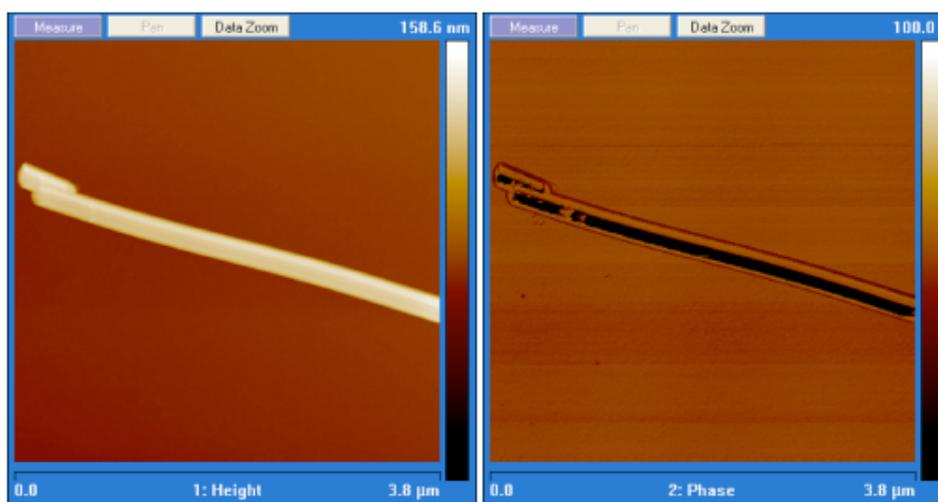


Figura 2.8: Esempio di immagine topografica AFM (a sinistra) e a contrasto di fase (a destra), registrata su un nanofilo di semiconduttore con diametro di 70 nm circa.

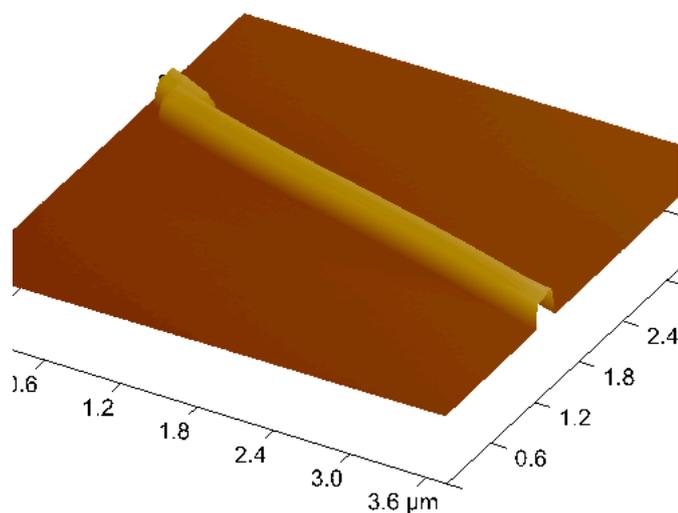


Figura 2.9: Rappresentazione tridimensionale dell'immagine di topografia AFM riportata in Fig. 2.8.

tudine perde di significato, anche se generalmente si continua a propendere per una rappresentazione dei valori più alti di una grandezza con un tono più chiaro e, viceversa, dei valori più bassi con toni più scuri. Un esempio può essere rappresentato dalle immagini di fase nel *phase imaging*. In tali immagini, i toni di colore rappresentano uno sfasamento angolare, il quale è di difficile interpretazione quantitativa [39], ma fornisce una chiara indicazione qualitativa sulla presenza di differenti materiali in superficie.

Per quanto riguarda un'immagine a contrasto di fase AFM (vedi Fig. 2.8), essa può essere realizzata esclusivamente nel modo dinamico in regime repulsivo, e fornisce una mappa dello sfasamento dell'oscillazione effettiva del cantilever rispetto ad una fase di riferimento rappresentata da quella del segnale di eccitazione. A sua volta lo sfasamento dipende sia dallo spostamento della frequenza di risonanza che dalla dissipazione di energia a seguito del contatto della punta con la superficie. Nel caso in cui vi sia una variazione delle proprietà viscoelastiche della superficie in funzione della posizione, questa influenzerà maggiormente lo sfasamento (Eq.2.8) che non l'ampiezza di oscillazione (Eq.2.7), in quanto l'effetto principale associato consiste in una variazione del coefficiente viscoso efficace γ . [40]

2.3 Microscopia a Forza Elettrica

Se dotato di opportune sonde, sensibili alle interazioni elettriche o magnetiche, l'AFM può essere utilizzato per misurare proprietà elettriche o magnetiche dei campioni.

Storicamente le prime forze addizionali misurate sono state quelle magnetiche [41], ma ben presto, subito dopo la comparsa della modalità di operazione di tapping [32], [42], sono state sviluppate le prime tecniche basate su forze elettrostatiche. Mentre nel 1988 Y. Martin et al. [26] hanno impiegato una punta di un AFM nella misura di forze elettriche legate alla capacità di un sistema, negli anni 1989-1990 B. Terris et al. [43], [44] si sono dedicati alla rivelazione di cariche iniettate in una superficie dielettrica. La tecnica fu inizialmente chiamata *localized charge force microscopy* [44] e si basava sul principio che, se è presente una carica locale superficiale, l'interazione di Coulomb tra la carica e la sua carica immagine sulla punta contribuisce al gradiente di forza sentito dal cantilever.

Negli anni successivi sono state sviluppate differenti modalità di lavoro della Microscopia a Forza Elettrica (EFM) in grado di rilevare diverse proprietà del campione: la SCM (*Scanning Capacitance Microscopy*), che misura la capacità locale [45], la KPM (*Kelvin Probe Microscopy*), che misura il potenziale di una superficie conduttrice [46],[47], l'AFM applicato alla rivelazione di domini ferromagnetici [48] e la PFM (*Piezoresponse Force Microscopy*) che misura la risposta elettromeccanica di superfici ferroelectriche [49].

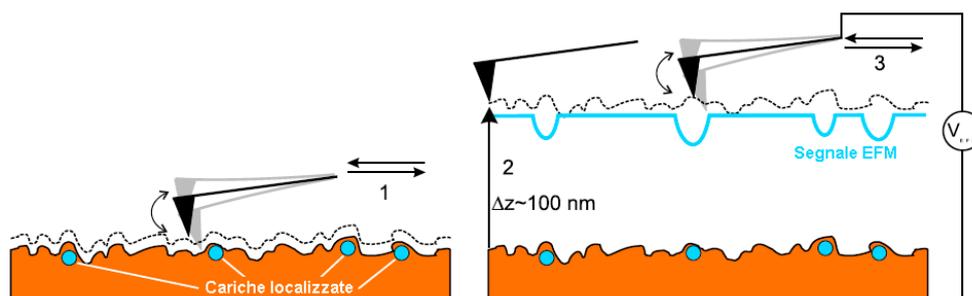


Figura 2.10: 1) La punta AFM effettua una prima scansione in tapping mode in prossimità della superficie per registrare il segnale topografico. 2) La sonda viene sollevata ad una altezza prescelta (in questo caso $\Delta z = 100 \text{ nm}$) al di sopra della superficie e il sistema punta-campione viene polarizzato da una differenza di potenziale, che resta “accesa” finché la punta è in *interleave*. 3) Viene effettuato un secondo passaggio sulla stessa linea di scansione ripercorrendo il profilo topografico.

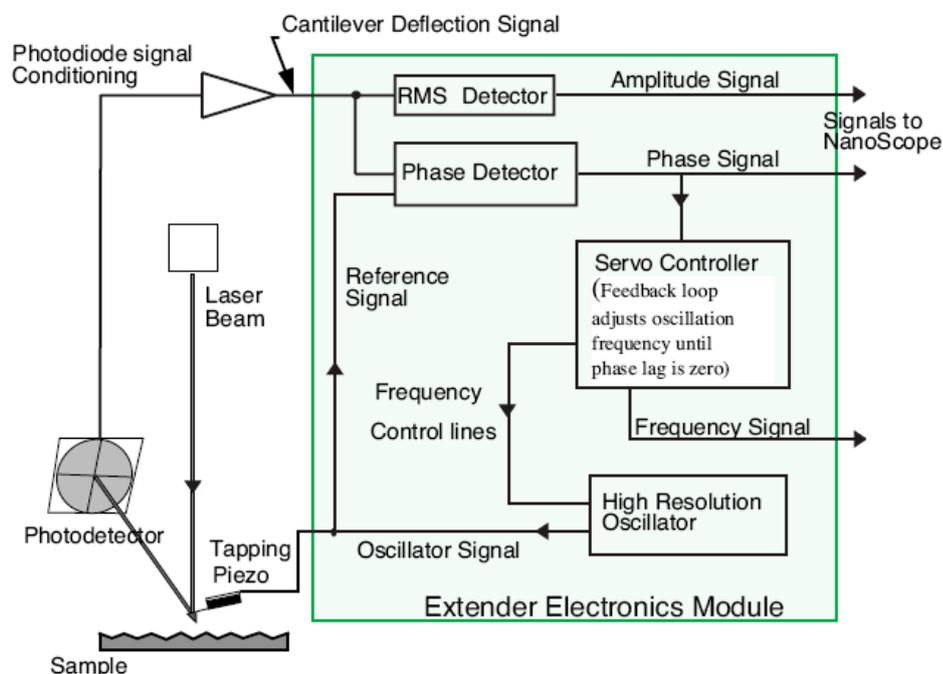


Figura 2.11: Schema del modulo di elettronica (*Extender Electronics Module*) impiegato per la rilevazione del segnale EFM nell'elettronica NanoScope IIIa, utilizzata in questo lavoro. L'output, indicato con *Signals to NanoScope*, si riferisce ai segnali che vengono inviati al software per la realizzazione dell'imaging.

Nella Microscopia a Forza Elettrica l'immagine viene effettuata in due tempi: in un primo passaggio della sonda su una singola linea del campione viene registrata la topografia in tapping mode (come descritto nel paragrafo 2.1.2), mentre in un secondo passaggio a più grande distanza viene rilevata l'interazione elettrostatica polarizzando la punta e/o il campione. L'informazione topografica registrata nella prima spazzata viene utilizzata per determinare l'altezza a cui deve stare la sonda punto per punto nella scansione successiva (detta scansione di *interleave*). Si possono distinguere due modalità:

- scansione a distanza costante dal campione (*Lift Mode*), quando la punta ripercorre esattamente il profilo topografico, mantenendosi puntualmente alla distanza prescelta.
- scansione ad altezza costante (*Linear Mode*) dalla retta che meglio interpola il profilo topografico, registrato nella scansione di tapping mode.

Queste due tecniche saranno descritte più approfonditamente nel paragrafo 4.3, dove verranno spiegati i rispettivi vantaggi e svantaggi.

L'immagine 2.10 rappresenta in maniera schematica la procedura di rilevamento EFM nel caso di Lift Mode e di cariche localizzate sulla superficie del campione.

Durante il passaggio di interleave il sistema punta-campione viene polarizzato da una differenza di potenziale V_{EFM} . La configurazione di polarizzazione usualmente utilizzata consiste nell'applicare una tensione alla punta metallica V_{tip} e mettere a massa il campione. Si possono effettuare però anche altre scelte che verranno introdotte nel Capitolo 5, dove verrà anche approfondita la problematica ad esse correlata.

Quando la punta passa sul campione a distanza costante, il sistema è sensibile alle variazioni di gradiente di forza, in questo caso dovuto alle interazioni coulombiane tra punta e campione. Infatti tali variazioni modificano la frequenza di risonanza del cantilever secondo la relazione (2.13) e questo permette di monitorare le forze elettrostatiche locali. Il segnale di EFM può essere la variazione di ampiezza o lo sfasamento tra l'oscillazione del cantilever e la forzante meccanica, registrati dall'elettronica tenendo la frequenza di oscillazione costante. Alternativamente un circuito di feed-back aggiusta il valore della frequenza dell'onda forzante (*drive frequency*) in modo tale

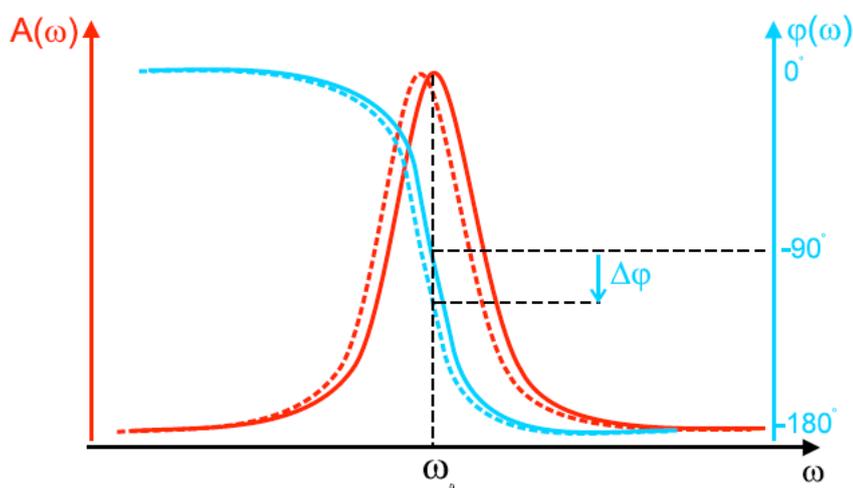


Figura 2.12: La fase è il segnale più sensibile alla variazione di frequenza di risonanza del cantilever: poiché un gradiente di forza “sposta” la curva di risonanza (curva tratteggiata), la fase subisce una grossa variazione $\Delta\phi$, mentre la variazione relativa all’ampiezza e alla frequenza possono essere anche molto piccoli. Questo permette di rilevare variazioni relative $\frac{\Delta\omega}{\omega}$ dell’ordine di 10^{-5} .

da mantenere un ritardo di fase prefissato (Fig.2.11). È importante notare che è equivalente rilevare come segnale la variazione di ampiezza ΔA , di fase $\Delta\phi$ o di frequenza di risonanza $\Delta\nu$, in quanto tali grandezze sono legate tra loro dalle relazioni (2.7) e (2.8).[50]

Nella progettazione dell'elettronica relativa alla EFM usualmente si tiene conto del fatto che lo shift dalla frequenza di risonanza può essere anche molto piccolo (dell'ordine di una parte su 100000); conviene quindi scegliere un segnale che sia fortemente dipendente dalla variazione della frequenza di risonanza. La fase relativa all'oscillazione del cantilever subisce un cambiamento molto ripido da 0° a 180° attorno alla frequenza di risonanza (Fig. 2.12): esso è dunque il segnale prescelto per rilevare il gradiente di forza elettrostatica con la miglior precisione possibile. Anche nel caso in cui l'output del microscopio sia lo shift di ν_0 , esso viene ottenuto dal microscopio mediante un circuito di feed-back regolato in modo da annullare il ritardo di fase.

2.3.1 Interazione elettrostatica punta-campione

Per ricavare una più semplice espressione della forza elettrica tra punta e campione, valida solo sotto certe condizioni (come vedremo in seguito), applichiamo il *principio del lavoro virtuale* [51]. Quando viene applicato un potenziale non nullo alla sonda e si mette a massa il campione, o viceversa, una distribuzione di cariche di segno opposto si dispone sulla punta della sonda e sull'area del campione sottostante. Il sistema funziona quindi come un condensatore, generalmente modellizzato come un condensatore a facce piane e parallele. Questa è un'approssimazione molto forte in quanto significa da una parte trascurare la rugosità superficiale, dall'altra considerare interagente solo la parte apicale della punta e modellizzarla come una superficie piana, il che è una buona approssimazione se $z \ll R_{\text{textrmtip}}$, dove $R_{\text{textrmtip}}$ è il raggio della punta. In base a questo modello la forza elettrostatica punta-campione corrisponde alla forza tra le due armature del condensatore. Ricaviamo tale forza applicando il principio del lavoro virtuale, definendo z la distanza tra le due armature metalliche di area S come in Fig. 2.13. L'energia elettrostatica di un condensatore è:

$$U_{\text{el}} = \frac{1}{2}CV^2 = \frac{1}{2}\frac{Q^2}{C} = \frac{1}{2}QV \quad (2.15)$$

dove C è la capacità del sistema, V la differenza di potenziale applicata tra le due facce e Q la carica su di esse, rispettivamente $+Q$ e $-Q$.

Supponiamo che sotto l'azione di una forza F la faccia superiore compia un piccolo spostamento dz . Il lavoro virtuale meccanico fatto dalla forza F è:

$$\delta L_m = Fdz \quad (2.16)$$



Figura 2.13: Principio del lavoro virtuale: condensatore a facce piane e parallele.

Considerando il sistema isolato, condensatore più generatore, la sua variazione di energia interna è $dU_{el} + dU_{gen} = dU_{tot}$, con dU_{gen} pari alla variazione di energia interna dell'alimentatore. Utilizzando il primo principio della termodinamica ($dU = \delta Q - \delta L$), dove dU è la variazione di energia interna del sistema, δQ la quantità di calore scambiata con l'esterno (nulla in questo caso) e δL il lavoro compiuto dal sistema, si ottiene:

$$dU_{el} + dU_{gen} = -F dz \quad (2.17)$$

Dall'eq. (2.17) si ottiene:

$$F = -\frac{\partial U_{el}}{\partial z} - \frac{\partial U_{gen}}{\partial z} = -\frac{\partial U_{tot}}{\partial z} \quad (2.18)$$

Consideriamo i due casi a carica costante o a potenziale fissato. Nel caso di carica costante non vi è lavoro fatto dal generatore esterno, così il termine $\frac{\partial U_{gen}}{\partial z}$ della (2.18) è nullo e l'equazione diventa:

$$F = -\left. \frac{\partial U_{el}}{\partial z} \right|_Q = -\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2 \quad (2.19)$$

Nel caso di differenza di potenziale fissata tra le armature, essa deve essere mantenuta costante dal generatore, che può essere pensato come un altro conduttore con capacità molto grande ("serbatoio di cariche") [52]. Per portare una carica e sulle armature, il generatore la toglie dal serbatoio, ma il suo potenziale V_{gen} non cambia a causa della sua grande capacità; cambia però la sua energia diminuita di una quantità pari a eV_{gen} . Se la carica totale spostata è pari a Q , allora $U_{gen} = -QV = -2U_{el}$. Si ottiene così che $U_{tot} = -U_{el}$, da cui la forza:

$$F = \left. \frac{\partial U_{el}}{\partial z} \right|_V = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{2} CV^2 \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2 \quad (2.20)$$

È interessante notare come l'espressione della forza si possa ottenere derivando l'energia elettrostatica del condensatore sia a carica sia a potenziale costanti. Nelle espressioni (2.19) e (2.20) devono essere quindi derivate le formule corrette dell'energia elettrostatica, rispettivamente quella valida a carica costante e quella a potenziale costante.

Il condensatore a facce piane parallele è però un modello estremamente semplificato a causa delle approssimazioni già citate all'inizio del paragrafo e a causa dell'elevata distanza punta-campione nelle misure EFM. L'espressione finale (2.20) è comunque valida a patto di modellizzare correttamente la sonda per stabilire la capacità complessiva. Solitamente si suddivide la sonda in tre parti (l'apice della punta, il cono e il cantilever), si ricavano le capacità di ciascuna componente, ipotizzando una forma geometrica semplice, e si scrive la capacità totale come somma delle singole capacità accoppiate in parallelo. La trattazione dei vari contributi verrà presentata nel paragrafo 4.1, dove saranno anche analizzate in funzione della distanza punta-campione le approssimazioni associate a diverse geometrie possibili (apice-piano; apice più cono-piano).

Inoltre la trattazione svolta in questo capitolo e l'espressione (2.20) sono valide solo nel caso di interazione tra due corpi e in determinate configurazioni di polarizzazione. In letteratura si fa quasi sempre riferimento a sistemi in cui il potenziale è applicato alla punta e il campione è messo a terra [26], o viceversa [43]; più difficilmente si riscontrano apparati sperimentali in cui un generatore mantiene una differenza di potenziale tra punta e campione, nonostante questa configurazione venga presentata nei modelli. In questi casi la carica Q presente sulle due facce del capacitore non è necessariamente uguale ed opposta: solamente quando si ha induzione completa, la forza può essere espressa mediante la capacità C calcolata semplicemente come $C = \frac{Q}{\Delta V}$, dove ΔV corrisponde nel primo caso alla tensione applicata alla punta, o al campione, e nel secondo alla differenza di potenziale tra i due.

Quando le configurazioni di polarizzazione sono tali da non avere induzione completa, cioè carica uguale ed opposta sui due conduttori, come nel caso di punta e campione collegati a due generatori differenti, oppure quando è necessaria una trattazione a molti corpi dell'interazione elettrostatica, l'espressione (2.20) non riesce a descrivere correttamente la forza esercitata tra punta e campione. Nel Capitolo 5 verrà presentato un modello più generale, da noi derivato a partire dai principi dell'elettrostatica; per comprendere il funzionamento qualitativo della tecnica EFM è però sufficiente l'interpretazione del condensatore data finora.

Misura della forza elettrostatica in EFM

In EFM l'azione della forza elettrostatica tra punta e campione sulla sonda viene trattata seguendo la stessa modellizzazione fatta per AFM di non-contatto (paragrafo 2.1.3). Il cantilever viene considerato come un oscillatore armonico smorzato sottoposto ad una forzante $f_0 \cos(\omega t)$ e ad una forza esterna $F_{el}(z)$ [32],[53],[54]. La forza elettrostatica decade molto più lentamente con la distanza rispetto ai potenziali interatomici e l'ampiezza di oscillazione della leva esplora quindi solo una piccola parte del range del potenziale elettrostatico. In questo caso è quindi valida l'approssimazione di piccole oscillazioni e la linearizzazione della forza secondo la Eq. (2.11) è giustificata. Lo shift della frequenza di risonanza del cantilever dal suo valore di oscillazione libera ω_0 , a causa dell'interazione elettrostatica punta-campione, è dato da:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k_0} \frac{\partial F_{el}(z)}{\partial z} \quad (2.21)$$

Se supponiamo valida l'espressione (2.20), possiamo avere un'idea della dipendenza della misura ($\Delta\omega$) dai parametri del sistema:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k_0} \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \Delta V^2 \quad (2.22)$$

Nell'approssimazione di condensatore a facce piane e parallele, introdotto storicamente per primo [26], l'espressione della capacità e le sue derivate, prima e seconda, sono date da:

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{z} \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{z^2} \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 2\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{z^3} \quad (2.25)$$

dove S è la superficie e z la distanza tra le armature; ε_0 è la costante dielettrica del vuoto e ε_r quella relativa del mezzo presente tra le facce del condensatore (generalmente aria). Il valore della costante dielettrica del vuoto è $\varepsilon_0 \approx 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{m^2 \cdot N}$, mentre la ε_r dell'aria è definita tipicamente pari a 1,00059.

Da questo semplice modello si ottiene però un'informazione molto importante: ci dobbiamo aspettare una forza sempre attrattiva dall'interazione puramente capacitiva tra la punta e il campione, come avviene per il condensatore piano, e un gradiente di forza sempre positivo, che si riflette in una diminuzione della frequenza di risonanza del cantilever. Se come segnale EFM viene preso lo shift $\Delta\omega$, la misura assumerà valori sempre negativi nel caso puramente capacitivo, qualunque sia il segno del potenziale applicato.

Come vedremo in seguito, questo non sarà vero per sistemi che presentano una distribuzione di cariche statiche, nel qual caso il segnale si inverte (rispetto ad un segnale di riferimento) a seconda del segno del potenziale applicato (interazione coulombiana). Questa differenza relativa permette di avere un criterio molto semplice per discernere la natura dell'interazione elettrica sotto esame; nel caso di sistemi con una risposta capacitiva e allo stesso tempo una carica netta localizzata sulla loro superficie, però, i due effetti appena descritti si mescolano e il tipo di interazione non è direttamente intuibile dal segno relativo di $\Delta\omega$ misurato. È quindi necessaria in questo caso un'analisi più approfondita dei segnali EFM, come sarà illustrato in seguito (Cap. 5).

2.3.2 Kelvin Probe Microscopy

La tecnica denominata *Kelvin Probe Microscopy* (KPM) consiste in una variante della EFM che permette di rilevare la distribuzione spaziale dei potenziali di superficie sul campione. Denominato talvolta anche *Surface Potential Microscopy*, il KPM è stato introdotto da M. Nonnemacher et al. [46] nel 1991, poco dopo lo sviluppo della EFM; la loro idea è stata quella di applicare ad un microscopio a forza atomica il principio del metodo di Kelvin, una tecnica di uso comune per la misura dei potenziali di contatto di due conduttori [55]. Nell'apparato sperimentale proposto da Nonnemacher però veniva rilevata una forza, invece di una corrente.

L'idea di base consiste nell'applicare alla punta un potenziale V_{tip} tale da annullare la forza tra la punta e il campione; questa condizione è verificata per due superfici equipotenziali, cioè quando il potenziale sulla sonda uguaglia quello superficiale V_{sample} . Sperimentalmente durante la scansione di interleave, quando la punta è sollevata dal campione, viene sospesa l'eccitazione meccanica della leva prodotta dal bimorfo e al suo posto viene applicata alla punta un'eccitazione elettrica sinusoidale:

$$V_{\text{tip}} = V_{\text{DC}} + V_{\text{AC}} \sin(\omega t) \quad (2.26)$$

Allora dall'equazione (2.20) abbiamo che la forza tra la punta e il campione è esprimibile nella forma:

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V_{\text{tip}} - V_{\text{sample}})^2 \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[(V_{\text{DC}} - V_{\text{sample}})^2 - 2V_{\text{AC}} (V_{\text{DC}} - V_{\text{sample}}) \sin(\omega t) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} V_{\text{AC}}^2 (1 + \cos(2\omega t)) \right] \end{aligned} \quad (2.27)$$

Possiamo scomporre la forza in tre componenti, una costante, una alla

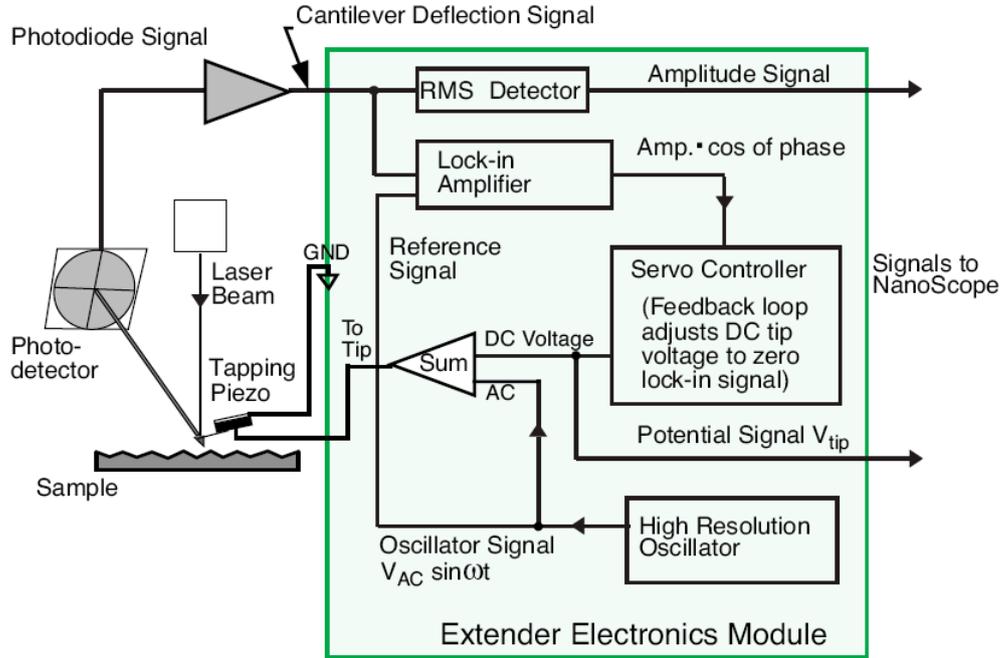


Figura 2.14: Diagramma a blocchi semplificato dell'elettronica associata alla *Surface Potential Microscopy* nel Nanoscope IIIa, utilizzato in questo lavoro.

frequenza ω ed una a 2ω :

$$F_{DC} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[(V_{DC} - V_{\text{sample}})^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \right] \quad (2.28)$$

$$F_{\omega} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [-2V_{AC} (V_{DC} - V_{\text{sample}})] \sin(\omega t) \quad (2.29)$$

$$F_{2\omega} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left(\frac{1}{2} V_{AC}^2 \right) \cos(2\omega t) \quad (2.30)$$

Si deve tener presente che in V_{sample} è contenuta anche la differenza tra i potenziali di contatto del materiale di cui è fatta la punta metallica e del materiale di cui è composta la superficie del campione; essa corrisponde alla differenza tra le funzioni lavoro dei due materiali avvicinati.

Come si vede dalla (2.29), la componente in ω si annulla per $V_{DC} = V_{\text{sample}}$.

La Figura 2.14 rappresenta in maniera schematica il funzionamento dell'elettronica del microscopio in modalità *Kelvin Probe*: il sistema di feedback modifica il valore V_{DC} del potenziale applicato alla punta fino ad annullare F_{ω} e il valore che soddisfa questa condizione viene utilizzato come

segnale per costruire le immagini di KPM. Rilevando contemporaneamente anche il segnale in 2ω , si avrebbe un'informazione diretta sulla derivata prima della capacità [56],[57].

Poichè il KPM lavora sulla forza, anzichè sul gradiente di forza, la sua risoluzione spaziale è molto minore di quella della EFM. Per ottenere immagini con una risoluzione comparabile a quella di forza elettrica, sarebbe necessario ricorrere ad una tecnica di modulazione di frequenza al fine di ottenere $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$ nella (2.30) [58].

Per il Kelvin Probe Microscopy valgono gli stessi ragionamenti fatti nel paragrafo precedente 2.3.1, in merito alla validità dell'espressione (2.20) della forza elettrostatica. In particolare per un sistema composto da più di due corpi conduttori verrà esposta una trattazione più precisa nel Capitolo 5.

2.4 Immagini EFM e KPM

Per quanto riguarda le immagini di EFM e KPM vale quanto esposto nel par. 2.2 riguardo la rappresentazione come mappe in toni di colore dei dati acquisiti. L'immagine EFM consiste in una mappatura xy della misura di spostamento di frequenza del sensore, dovuto all'interazione elettrostatica con la superficie. Spostamenti negativi, corrispondenti a gradienti di forza positivi, caratterizzano l'interazione capacitiva, mentre la trattazione dell'effetto di cariche statiche è più complessa e verrà trattata qualitativamente nel par. 4.4 e quantitativamente nel capitolo 5. In linea generale si può accennare che alle cariche statiche sono associati quei segnali EFM il cui tono di colore si inverte da scuro a chiaro, e viceversa, in dipendenza del segno del potenziale con il quale viene polarizzata la punta. Quindi toni scuri che non dipendono dal segno della polarizzazione della punta rappresenteranno un contributo capacitivo, mentre regioni il cui tono di colore si inverte in dipendenza della polarizzazione indicheranno tipicamente regioni con cariche statiche localizzate. Un esempio di immagine EFM è riportato in Fig. 2.15.

La scala associata a queste immagini è fornita tipicamente in unità di frequenza, dove una frequenza uguale a zero indica spostamento nullo dalla frequenza di risonanza. Come nelle immagini AFM, si tratta di una scala di colori relativa al valore medio della grandezza misurata sull'intera immagine: quindi il tono di colore non fornisce tipicamente di per sè un'informazione sul segno della grandezza rappresentata, ma solo il suo valore relativo all'interno di un intervallo di valori complessivo rappresentato in ciascuna immagine.

Per poter confrontare in modo compiuto diverse immagini bisogna sempre fare riferimento alla scala di colori riportata a fianco di ciascuna immagine, che può anche variare di volta in volta, oppure al relativo intervallo di valori. Talvolta, un gruppo di immagini può essere rappresentato usando

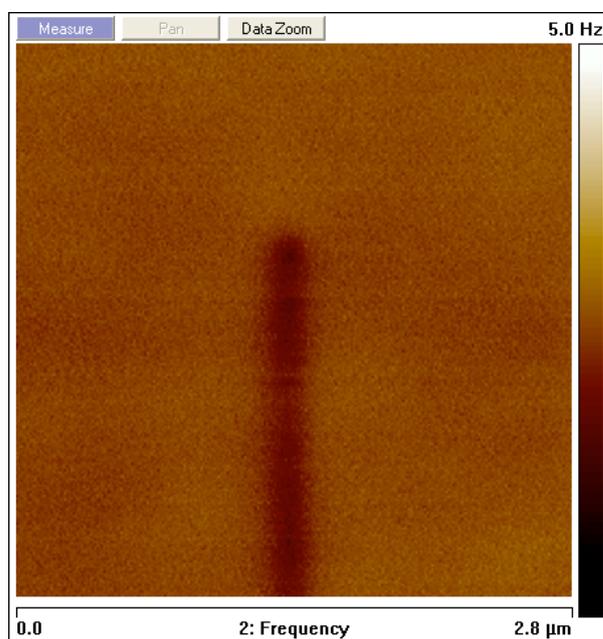


Figura 2.15: Esempio di immagine EFM su un nanofilo di semiconduttore. È stata appositamente scelta un'immagine di semplice interpretazione: la risposta, puramente capacitiva, del nanofilo appare con una tonalità più scura rispetto al segnale sul substrato. La scala di colori riportata è una scala relativa: i valori associati alle varie tonalità si riferiscono semplicemente alla differenza relativa del segnale all'interno di un determinato intervallo.

lo stesso intervallo di valori, inteso come lo stesso valore minimo e massimo della grandezza rappresentata, per ciascuna di esse; solo in tal caso un confronto visivo diretto può essere significativo dal punto di vista quantitativo. Per quanto riguarda il procedimento di lettura dei dati sperimentali dall'immagine EFM si rimanda al par. 3.4.

Le immagini KPM rappresentano invece il potenziale DC da fornire alla punta in modo da annullare la forza elettrostatica tra punta e campione, o più precisamente la sua componente F_{ω} alla frequenza dell'eccitazione elettrica AC (Eq. (2.29)). Quindi i toni di colore rappresentano un potenziale elettrico, misurato tipicamente in V o in mV. Anche qui la scala di colori è realtiva al valor medio della grandezza misurata sull'intera immagine, e potenziali positivi rispetto a tale valor medio risulteranno in toni chiari mentre quelli più negativi in toni scuri. In ogni caso, come per lo spostamento di frequenza, i soli toni di colore non indicano necessariamente il segno del potenziale: questo va dedotto dalla scala di colori associata all'immagine oppure dall'intervallo dei valori rappresentati.

Capitolo 3

Preparazione dei campioni e apparato sperimentale

3.1 Progettazione del campione

In questo capitolo sono descritte le fasi di produzione del substrato realizzato per le misurazioni EFM sulle nanostrutture e la strumentazione AFM utilizzata. Il substrato che dovrà ospitare le nanostrutture da studiare deve soddisfare le seguenti esigenze:

- il dispositivo deve essere strutturato in modo tale da poter ospitare nanostrutture con diverse dimensioni e caratteristiche geometriche;
- deve soddisfare i vincoli geometrici imposti dalla testa di misura del microscopio a disposizione;
- coppie di elettrodi metallici devono essere presenti sulla sua superficie al fine di poter applicare alle nanostrutture depositate un campo elettrico esterno, ragionevolmente noto;
- deve presentare regioni superficiali con proprietà elettriche differenti, conduttrici e isolanti, in modo tale da poter evidenziare il contrasto tra le risposte dei diversi materiali.

In via preliminare sono stati rilevati la forma geometrica e l'ingombro spaziale del porta-punta (*tip holder*) in modo tale da ottenere lo spazio effettivamente disponibile nell'area del microscopio destinata ad ospitare il campione. Infatti i contatti elettrici del dispositivo non si possono trovare sotto il porta punta, che li schiaccerebbe a causa del loro eccessivo spessore. Tenendo conto di queste osservazioni, la forma delle piazzole metalliche per fare i contatti elettrici è stata realizzata come in Fig. 3.1.

Il dispositivo è stato pensato in modo da poter ospitare, qualora lo si volesse, diversi tipi di nanostrutture (ad esempio nanofili o nanotubi), che

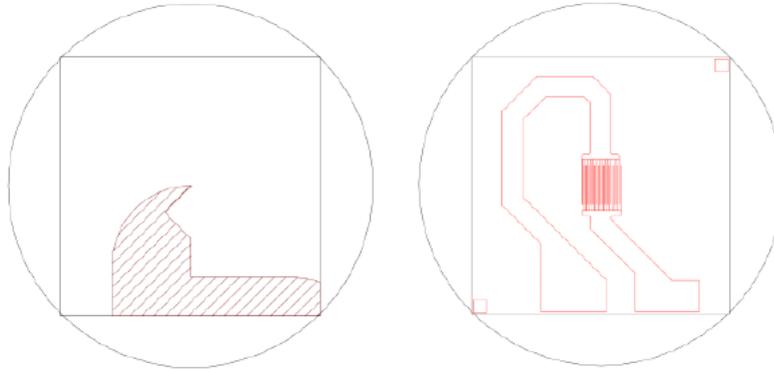


Figura 3.1: Studio dell'ingombro spaziale del porta punta (a sinistra): la parte tratteggiata rappresenta l'unico spazio disponibile ad ospitare i contatti elettrici. Progetto della forma delle piazzole metalliche e degli elettrodi interdigitati (a destra).

possono avere dimensioni molto differenti, fino a svariati micrometri di lunghezza. Sono stati quindi progettati degli elettrodi planari interdigitati con un gap costante di $50\ \mu\text{m}$, sufficientemente grande da non correre il rischio di creare, con i campioni depositati, dei cammini di conduzione tra coppie di elettrodi, generando eventuali cortocircuiti. Infatti lunghe catene di nanostrutture potrebbero generarsi sul substrato sia casualmente (come avviene per alcune tecniche di deposizione, come il *casting* di una soluzione del materiale di interesse), sia a causa delle interazioni (prevalentemente di van der Waals) che tendono ad aggregare le nanostrutture tra di loro.

Inoltre coppie di elettrodi siffatti consentono di applicare un campo elettrico esterno al campione; nel caso di campo DC esso potrebbe essere utilizzato per generare una polarizzazione della distribuzione di carica della nanostruttura nella direzione del campo stesso, mentre un campo AC potrebbe servire ad orientare la nanostruttura quando viene depositata in soluzione [59]. Le nanostrutture scelte in questo lavoro di tesi sono “nanofili” (*nanowires*) di semiconduttore (InAs), aventi la forma di bastoncini della lunghezza di qualche micrometro e del diametro di circa $67\ \text{nm}$ (Fig. 3.2, 3.3), il cui processo di fabbricazione per autoassemblaggio (vedi par. 1.1) non consente un controllo accurato della carica elettronica presente. Tali nanostrutture sono state prodotte presso il Laboratorio NEST della Scuola Normale Superiore di Pisa.

La compresenza del substrato isolante con gli elettrodi metallici sulla superficie del dispositivo permette di svolgere misure preliminari per comprendere la risposta della sonda a seconda del tipo di materiale con il quale essa sta interagendo. La scelta del substrato di SiO_2 *su Si* è stata determi-

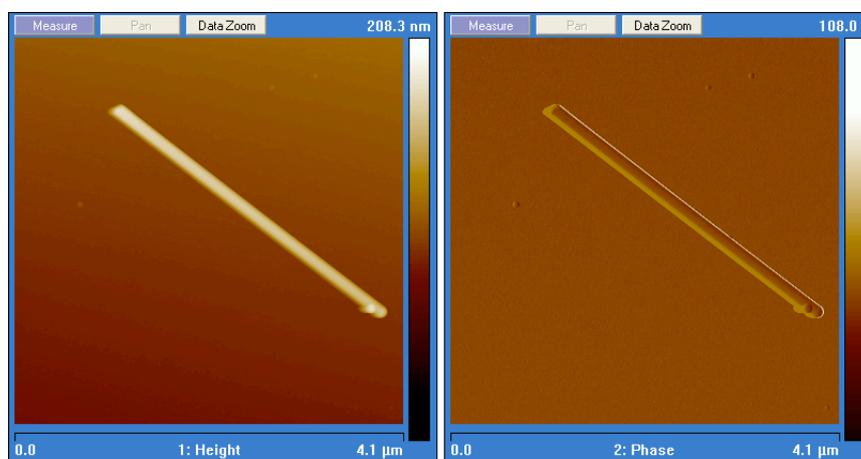


Figura 3.2: Immagine topografica e di contrasto di fase di un nanofilo di InAs, depositato su un substrato di SiO_2 , ottenute mediante AFM. L'oggetto è lungo circa $3.8 \mu\text{m}$ e presenta un'imperfezione ad un'estremità, che può essere dovuta al processo di crescita o di deposizione.

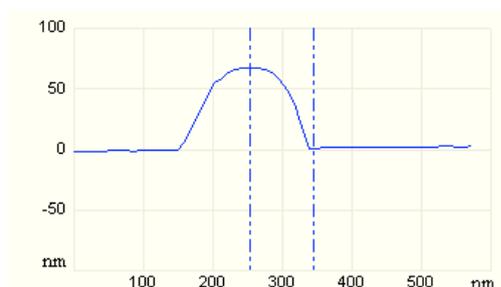


Figura 3.3: Profilo trasversale di un nanofilo di InAs, ricavato dalla sezione di un'immagine topografica realizzata mediante AFM. L'altezza del nanofilo, pari al suo diametro entro la precisione del microscopio, risulta essere $D_{\text{NW}} = (67 \pm 2) \text{ nm}$; la misura della larghezza apparente ($L \simeq 187 \text{ nm}$) non fornisce invece un'informazione attendibile delle dimensioni della nanostruttura, in quanto è determinata dalla convoluzione delle dimensioni e della forma della punta dell'AFM con quelle del nanofilo.

nata dalla possibilità di lavorare su una superficie con rugosità molto bassa e di applicare, attraverso lo strato di Silicio, una tensione di *back-gate* al campione (o eventualmente di mantenerlo a massa). Allo stesso tempo lo strato isolante di ossido permette di isolare elettricamente tra loro gli elettrodi planari depositati sulla sua superficie, quando ad essi viene applicata una differenza di potenziale, e protegge il microscopio dai danni di un even-

tuale flusso di corrente verso la messa a terra dello strumento.

Per procedere alla realizzazione dei microelettrodi mediante litografia ottica è stato necessario preparare una maschera, detta *fotomaschera*, che svolgesse l'azione di schermaggio della luce (UV) nel processo litografico, descritto nel paragrafo successivo 3.2. La fotomaschera, che deve riprodurre in rapporto 1:1 la sagoma degli elettrodi da realizzare, è stata prodotta industrialmente a partire dal progetto della geometria degli elettrodi, da noi sviluppato mediante un software di disegno tecnico, AutoCad. Il disegno è stato realizzato su una griglia di passo di $5\ \mu\text{m}$, la dimensione minima riproducibile in questo caso sulla fotomaschera.

3.2 Litografia ottica ed evaporazione termica

La deposizione delle coppie di elettrodi interdigitati è stata eseguita in due fasi, cioè la definizione della geometria degli elettrodi mediante un processo litografico e una fase successiva di evaporazione termica del metallo. Il processo litografico utilizzato in questo lavoro è di tipo ottico.

La litografia ottica è un processo attraverso il quale le forme (*patterns*) tracciate sulla fotomaschera vengono trasferite su una sostanza fotosensibile (*photoresist*) depositata sul substrato; nel nostro caso il substrato è costituito da piccoli quadrati (approssimativamente $1\text{cm} \times 1\text{cm}$) di SiO_2 su Si intrinseco (con spessori di circa $250\ \text{nm}$ su $500\ \mu\text{m}$).

Il photoresist è composto da una sostanza base non fotosensibile, una

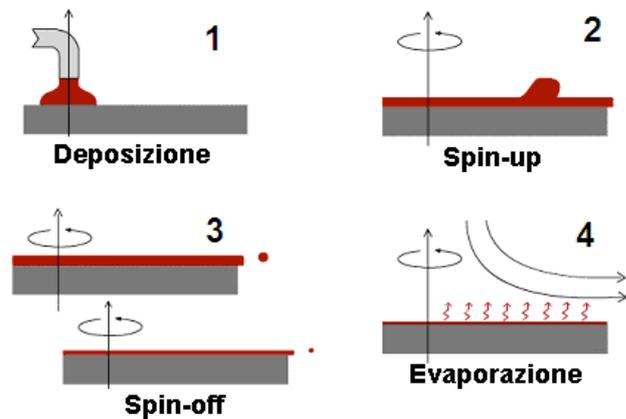


Figura 3.4: Rappresentazione schematica del processo di deposizione di film sottili, detto *Spin Coating*.

sostanza fotosensibile ad una lunghezza d'onda nell'UV, e un solvente che abbassa la viscosità e facilita la deposizione sul substrato. Tale deposizione avviene per *spin coating*, un processo che permette di realizzare film sottili di spessore determinato. Il suo funzionamento è semplice: si deposita una goccia della sostanza di interesse sul substrato, precedentemente fissato su un piattino rotante (*chuck*), e si mette in rotazione il supporto. Dopo una prima fase di accelerazione, in cui viene espulsa la maggior parte del liquido in eccesso, la velocità viene tenuta costante e la soluzione tende a ricoprire omogeneamente il supporto per inerzia. Infine nella fase finale contribuisce alla diminuzione dello spessore del film anche l'evaporazione del solvente. Una rappresentazione schematica del processo di *spin coating* è presentata in Fig. 3.4. I parametri che incidono sull'uniformità e sullo spessore del film ottenuto sono la velocità angolare, l'accelerazione e la decelerazione, la durata della rotazione e la concentrazione in soluzione della sostanza da depositare [31].

Mediante l'esposizione ai raggi UV schermati dalla fotomaschera, il materiale fotosensibile depositato sulla superficie viene impressionato con la sagoma degli elettrodi. In questo modo un'immagine della forma voluta viene creata nello strato di resist in seguito a un cambiamento delle sue proprietà chimiche, dovuto all'irraggiamento UV. Nella fase successiva, tramite un processo di sviluppo, le parti esposte (*resist positivo*) o quelle non esposte (*resist negativo*) vengono rimosse (Fig. 3.5).

Nello specifico, la procedura sperimentale per la deposizione degli elettrodi seguita in questo lavoro si suddivide nelle seguenti fasi:

- la preparazione del film di photoresist sulla superficie di SiO_2 mediante spin coating di S-1818, con velocità di rotazione di $6000 \frac{\text{giri}}{\text{min}}$ per la durata di 60 s;
- un primo trattamento termico del resist, detto *softbake*, a 90° per 60 s, al fine di eliminare il solvente residuo;
- un'immersione per 20 s nella soluzione di sviluppo detta *developer* (MF 319) per indurire la superficie del resist, al fine di ottenere un piccolo *undercut* nella successiva fase di sviluppo;
- l'esposizione del campione alla radiazione ultravioletta per 20 s, tramite un *mask-aligner* dotato di un'opportuna lampada agli UV, in modo da impressionare le parti del resist destinate ad essere rimosse (l'S-1818 è un photoresist positivo);
- un secondo trattamento termico, detto *postbake*, a 120° per 20 s;
- lo sviluppo del campione per 30 s nello sviluppatore (MF 319) che porta in soluzione le parti esposte alla radiazione.

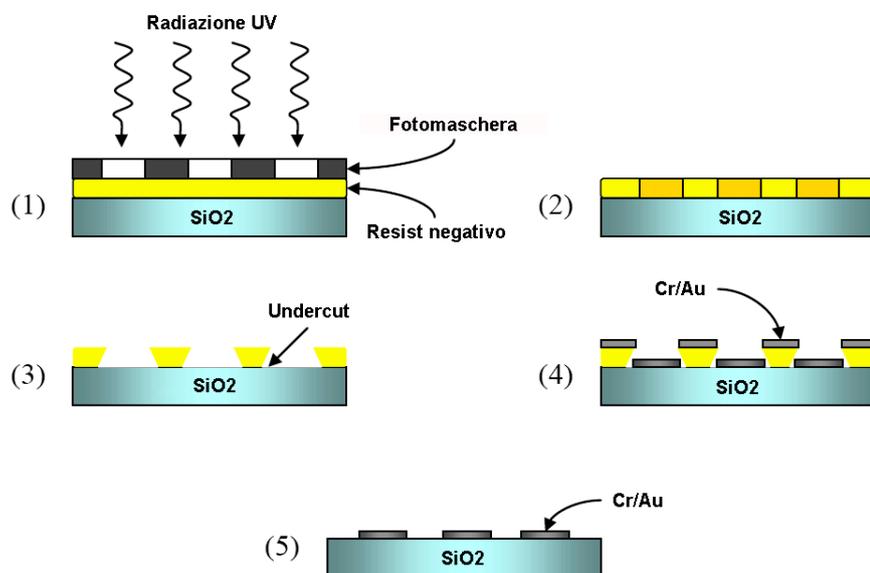


Figura 3.5: Descrizione delle fasi fondamentali nel processo di litografia ottica e di deposizione dei metalli: 1) esposizione del photoresist alla radiazione ultravioletta, schermata dalla fotomascera; 2) modifica delle proprietà chimiche delle parti sensibilizzate dalla luce UV; 3) rimozione di tali parti mediante il processo di sviluppo; 4) deposizione di *Cr/Au* (5/50 nm) mediante evaporazione termica dei metalli di interesse; 5) risultato finale dopo il processo di *lift-off*.

La funzione dell'*undercut* è quella di creare una linea di separazione più netta tra il metallo che si va a depositare direttamente sul substrato e quello che invece va a ricoprire lo strato di resist nella fase di evaporazione termica del metallo. Il *mask-aligner* è uno strumento che consente di allineare il punto di interesse della maschera con il campione da impressionare mediante viti micrometriche e di avvicinare gradualmente la fotomascera alla superficie fino a metterle a contatto.

La precisione con cui possono essere realizzate le strutture planari è limitata fondamentalmente dai fenomeni diffrattivi del fascio ultravioletto incidente sulla fotomascera. La massima risoluzione ottenibile è dell'ordine di grandezza della lunghezza d'onda della radiazione utilizzata per impressionare il resist; nel nostro caso (raggi UV), tale risoluzione è leggermente inferiore al μm . La scelta di mettere a contatto la maschera con il campione nella fase di esposizione permette di ottenere realmente una precisione migliore di $1\ \mu\text{m}$, cosa che sarebbe impossibile nel caso in cui il percorso del fascio diffratto dalla maschera venisse allungato dalla distanza maschera-campione.

Il campione così impressionato con la sagoma degli elettrodi viene sistemato in un evaporatore termico per la deposizione del metallo desiderato. Durante tale processo, che avviene in condizioni di alto-vuoto (pressione $\sim 10^{-6}$ Torr), è possibile depositare in successione fino a quattro tipi di materiali differenti e regolare lo spessore di ciascuno strato con la precisione del nm. Nel nostro caso sono stati depositati in ordine *Cr* e *Au* con spessori nominali di 5 e 50 nm o 5 e 100 nm; il sottile film di cromo permette di avere una miglior adesione dell'oro al substrato.

Infine si esegue la procedura di *lift off*, che consiste nel rimuovere in acetone il fotoresist residuo e, insieme a lui, il film metallico che lo ricopre; lo strato metallico depositato direttamente sul substrato resta invece attaccato, andando a comporre il pattern desiderato degli elettrodi [31],[60].

Ogni fase relativa alla preparazione del dispositivo è stata realizzata in camera pulita, un ambiente privo di polvere e illuminato con luce gialla schermata agli UV. Le particelle di polvere infatti, posandosi sui materiali, possono creare dei difetti nella creazione del *pattern* degli elettrodi, mentre la luce gialla è necessaria in quanto non ha effetti sul photoresist, che è invece sensibile alle frequenze ultraviolette possibilmente presenti nella luce bianca.

Dall'immagine 3.8 è possibile verificare la bontà di questa procedura di *patterning*; come si vede, la definizione dei bordi è ottima e il processo di *lift-off* è avvenuto in maniera completa, dato che non si osservano tracce di resist residuo. Le immagini sono state realizzate mediante un microscopio ottico a vari ingrandimenti; grazie alla taratura dello strumento, è stato possibile misurare le dimensioni reali degli elettrodi e dei gap. Nello specifico, le misure fatte non si discostano mai di più di due micrometri dal valore nominale, in accordo con la precisione ottenibile dallo strumento ($1 \mu\text{m}$ per parte) e con la risoluzione del microscopio ottico stesso.

Infine osservando la sezione di un'immagine (3.6) di topografia realizzata mediante AFM, si può confermare l'estrema precisione, dell'ordine di pochi nanometri, nella determinazione dello spessore dei metalli, depositati mediante evaporazione termica e si possono misurare in maniera più precisa la distanza tra gli elettrodi e la loro larghezza. Essi risultano avere uno spessore di $60.1 \pm 2 \text{ nm}$, una larghezza di $5.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$ e un gap pari a $48.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$. Si noti che le misure laterali presentano un errore molto grande a causa della convoluzione della forma dell'oggetto con quella della punta. In Fig. 3.7 è riportata una rappresentazione tridimensionale della topografia di una coppia di elettrodi depositati sul substrato di SiO_2/Si .



Figura 3.6: Profilo topografico di un'immagine AFM di una coppia di elettrodi.

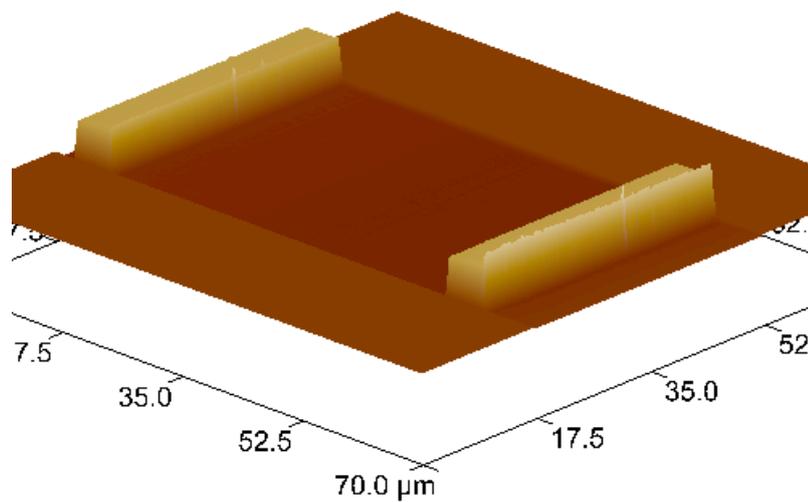


Figura 3.7: Rappresentazione tridimensionale della topografia di una coppia di elettrodi realizzata per migliorare la comprensione delle immagini AFM bidimensionali.

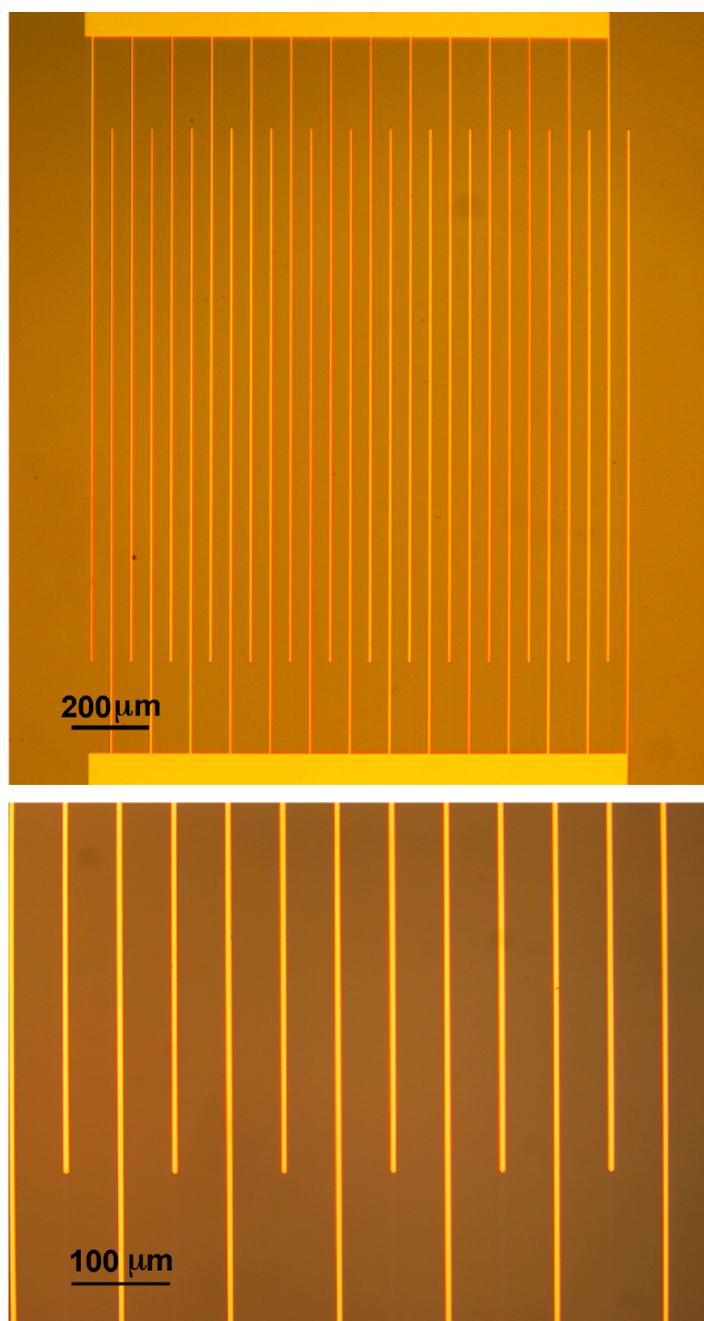


Figura 3.8: a) Coppie di elettrodi planari interdigitati di *Cr/Au*, con gap costante di $50 \mu\text{m}$; b) particolari relativi alle parti terminali degli elettrodi. Le immagini sono state realizzate mediante microscopio ottico e la scala è riportata sulle figure stesse. Il picco che si osserva al bordo dell'elettrodo di destra è un semplice artefatto dell'immagine.

Sui substrati muniti dei microelettrodi, sono stati depositati i nanofili di InAs, precedentemente preparati nel Laboratorio N.E.S.T. della Scuola Normale Superiore, come descritto nel par. 1.1. La tecnica di deposizione utilizzata consiste nell'asportare delicatamente i nanofili dal substrato su cui sono stati cresciuti mediante un lembo di un foglio di carta morbida, utilizzata in camera pulita in quanto priva di particelle contaminanti e di rilascio di fibre. La zona su cui si vuole fare la deposizione (nel nostro caso, l'area tra gli elettrodi interdigitati) viene tamponata con il lembo di carta, in modo da far cadere alcune delle nanostrutture presenti su di esso. Il risultato di questa operazione può essere monitorato al microscopio ottico, poichè i nanofili da noi utilizzati sono ben visibili in modalità di riflessione in *dark field*. Una volta depositate sul substrato di SiO_2 , i nanofili aderiscono alla superficie mediante forze di van der Waals. Il vantaggio di questa tecnica, estremamente semplice, consiste nella deposizione a secco delle nanostrutture: si evitano infatti i problemi relativi alla deposizione per *casting*, come la presenza di eventuali contaminanti nella soluzione e l'evaporazione disomogenea del solvente. A differenza però di una buona deposizione per *casting*, in cui gli oggetti si dispongono omogeneamente sulla superficie, per la tecnica di deposizione a secco la distribuzione spaziale delle nanostrutture



Figura 3.9: Deposizione a secco di un gruppo di nanofili sul substrato di SiO_2 . Immagine topografica ottenuta mediante AFM.

sul substrato è casuale e spesso risulta localizzata solo in determinati punti, dove talora si possono riscontrare degli ammassi di nanofili, caduti uno sopra l'altro, come ad esempio nel caso riportato in Fig. 3.9.

Per applicare un potenziale esterno alle coppie di elettrodi metallici, sono state effettuate delle microsaldature con fili di *Al* del diametro di $25\ \mu\text{m}$, in modo da creare dei ponti tra le piazzole di *Cr/Au* depositate sul substrato di ossido e le piazzole più grandi in *Cu* realizzate sul portacampione in modo da permettere il collegamento elettrico con l'esterno. Poiché la saldatura è stata effettuata precedentemente sui contatti di *Cu*, in questo modo si evita di intervenire in maniera invasiva sul campione con il processo di saldatura a caldo, che ne danneggia irrimediabilmente la superficie con i vapori della pasta disossidante per saldature, come è stato verificato dopo alcuni tentativi preliminari. Questa tecnica, utilizzata per contattare campioni di dimensioni molto ridotte, è chiamata *bondaggio* e sfrutta gli ultrasuoni, anziché il calore, per saldare insieme i due metalli.

3.3 Descrizione dell'apparato sperimentale

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un apparato AFM commerciale, il MultiMode della Veeco Instruments, dotato di elettronica di controllo Nanoscope IIIa ed equipaggiato con appositi moduli per la microscopia EFM (*Extender Electronics Module*). Lo scanner piezoelettrico dello strumento permette una dimensione massima di scansione di $125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ lungo gli assi *x*, *y*, e *z* rispettivamente e consente di realizzare misure con la risoluzione di circa $1 - 2\ \text{nm}$ per le dimensioni laterali e di frazioni di Å per quelle verticali. Il microscopio è munito di una camera ad atmosfera controllata, equipaggiata di flusso di azoto anidro e di sali igroscopici, realizzata per ridurre l'umidità ambientale, particolarmente deleteria per misure elettriche come quelle da condurre (vedi par. 4.2). Un sensore, capace di rilevare la percentuale di umidità relativa al di sopra di una soglia minima del 4%, permette di monitorare i valori di umidità e di temperatura della camera.

Il nostro AFM è munito di un modulo (*NanoScope Signal Access Module*, *SAM*) che permette di accedere direttamente ai segnali di controllo del microscopio. Questo consente di monitorare in tempo reale il funzionamento dello strumento, prelevando mediante dei connettori BNC i segnali e visualizzandoli su un oscilloscopio digitale.

Il SAM fornisce inoltre come output un segnale di tensione (denominato ANALOG1), ad uso dell'utente, selezionabile in un range di $\pm 10\ \text{V}$ e sincronizzabile con la fase di scansione di tapping o di interleave. Nello specifico si è scelto di utilizzare il segnale di tensione ANALOG1 come potenziale DC da applicare agli elettrodi del nostro campione.

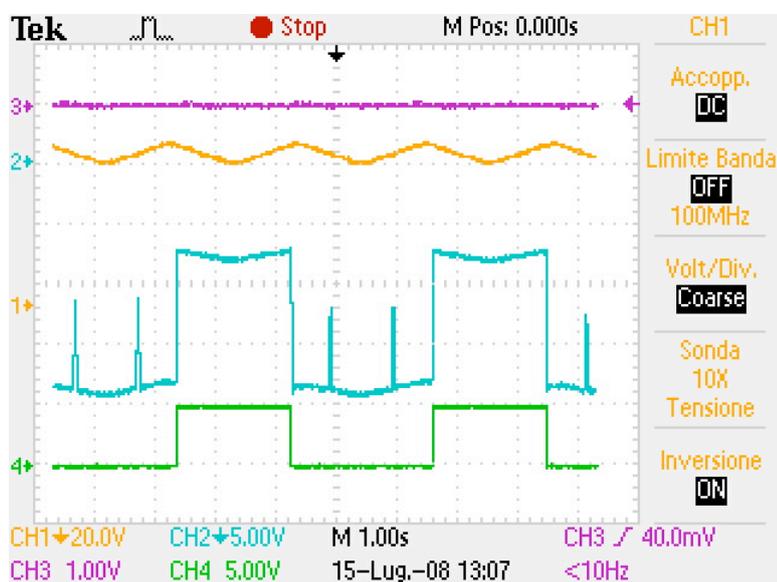


Figura 3.10: Schermata tipica dell'oscilloscopio, utilizzato per monitorare i segnali inviati al microscopio. Sui differenti canali sono visualizzati i segnali descritti nel testo.

Per monitorare il funzionamento del microscopio durante la scansione, abbiamo visualizzato su differenti canali dell'oscilloscopio (Fig. 3.10):

- il segnale di tensione inviato allo scanner per compiere spostamenti lungo la direzione x della scansione (CH1, giallo).
- il segnale di tensione inviato allo scanner per compiere spostamenti lungo la direzione verticale (z), il quale, durante la fase di interleave, corrisponde all'andamento della distanza punta-campione, mentre durante la scansione di tapping mode esso rappresenta il profilo topografico percorso dalla punta (CH2, blu).
- il segnale di tensione (ANALOG2) applicato alla punta metallica in EFM (CH3, rosa).
- il segnale di tensione ANALOG1, applicato agli elettrodi durante la scansione di interleave (CH4, verde).

Si noti in Fig. 3.10 che si alternano periodicamente la scansioni di tapping mode e quella di interleave, ciascuna divisa in traccia e ritraccia (della punta sulla stessa linea di scansione). Nella scansione topografica il segnale che pilota il movimento verticale dello scanner presenta un picco in corrispondenza del nanofilo, che in questo esempio era presente sul substrato: quando

è realmente presente una dislivello sulla superficie, tale picco deve presentarsi in maniera simmetrica sia in traccia sia in ritraccia, a testimoniare l'attendibilità del tracciamento topografico. Nel caso riportato, gli elettrodi erano alimentati con una tensione di 5 V (ANALOG1) soltanto durante la scansione di interleave, mentre la punta era mantenuta a massa durante tutta la misura.

3.3.1 Le sonde

Le sonde utilizzate in Microscopia a Forza Elettrica sono opportunamente progettate in modo tale da poter misurare al meglio le interazioni che si vogliono studiare. Per questo le sonde da EFM devono essere fabbricate con un materiale conduttore o devono avere un rivestimento (*coating*) metallico. Solitamente anche punte in Silicio drogato sono sufficientemente conduttrici da permettere misure di forza elettrica.

Le punte impiegate in questo esperimento appartengono al modello SCM-PIT7, prodotte dalla NanoWorld per la Veeco, e sono specificatamente progettate per la EFM. Queste sonde sono fabbricate in Silicio drogato n con Antimonio, ottenendo quindi una resistività dell'ordine di $0.01 - 0.025 \Omega\text{cm}$, più bassa di quella delle punte da AFM ($1 - 10 \Omega\text{cm}$ per il modello RTE-SP10). Inoltre l'intera sonda è rivestita da un coating di Pt/Ir , dello spessore di 20 nm sul cantilever. La lunghezza L è di $225 \mu\text{m}$, la larghezza w di $10 \mu\text{m}$, lo spessore t di $3 \mu\text{m}$, per una costante elastica nominale di $2.8 \frac{\text{N}}{\text{m}}$. Alcune caratteristiche di queste sonde sono riportate nelle Figure 3.11 e 3.12.

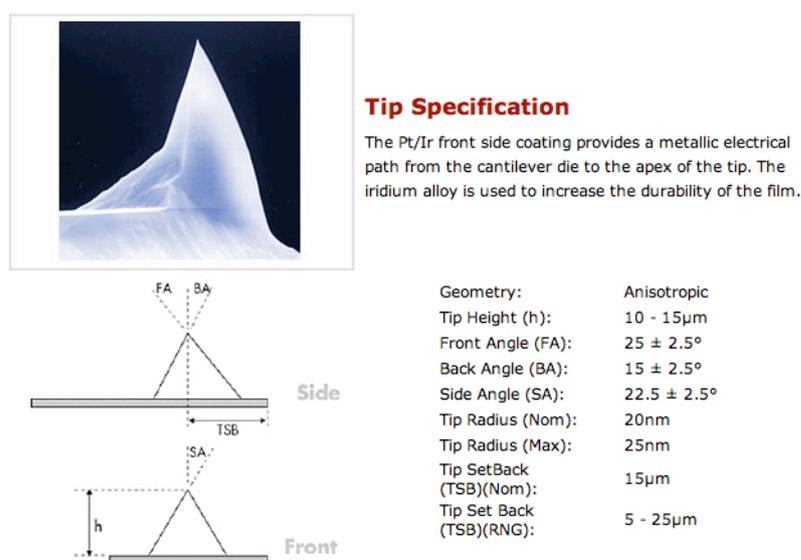


Figura 3.11: Specifiche relative alla punta delle sonde SCM-PIT7.

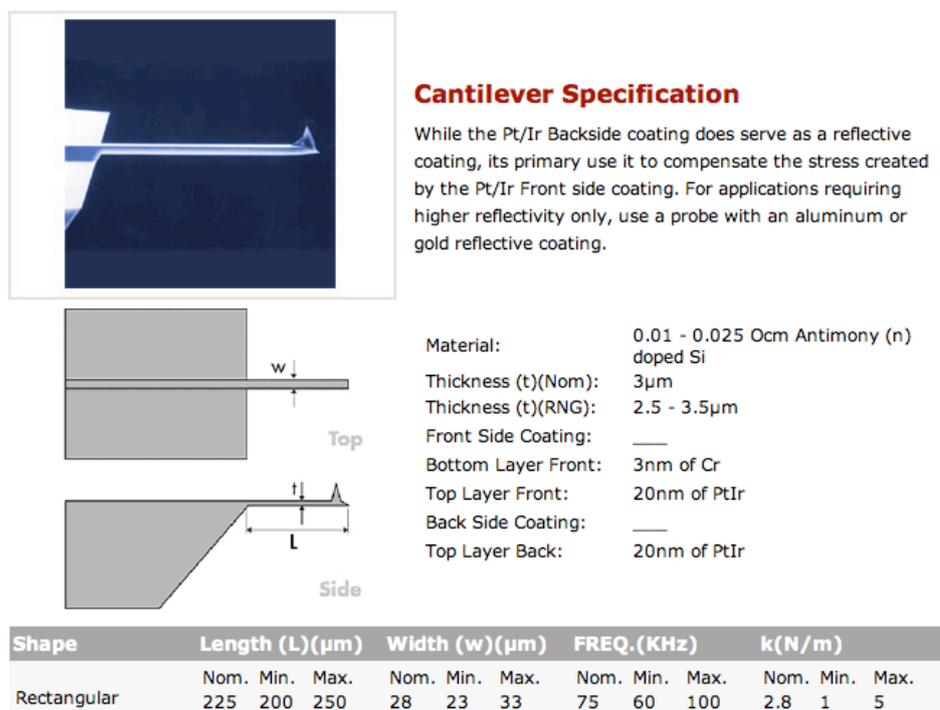


Figura 3.12: Specifiche relative al cantilever delle sonde SCM-PIT7.

3.4 Procedura di analisi dei dati

Soffermiamoci infine sulla procedura adottata per estrarre dalle immagini di forza elettrica le misure delle grandezze fisiche in studio. La trattazione qui fatta è del tutto generale ed applicabile per le analisi delle immagini registrate durante tutto il lavoro di tesi. Le immagini EFM si presentano, come già spiegato nel par.2.4, come delle mappe spazialmente risolte di $\Delta\omega(x, y)$. La misura quantitativa di $\Delta\omega$ viene ricavata dalle immagini di EFM andando a calcolare la media dei dati contenuti in una certa area della scansione. L'errore viene definito come la deviazione standard delle misure dal loro valor medio

$$\sigma_{\Delta\omega} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\Delta\omega_i - \overline{\Delta\omega})^2}{N}} \quad (3.1)$$

dove N è il numero di punti su cui viene effettuata la media e $\Delta\omega_i$ la misura nel punto i-esimo. Questa operazione di media ha senso solo per campioni sufficientemente piatti ed omogenei (per quanto riguarda le proprietà elettriche) ed in assenza di campi elettrici applicati dall'esterno. Infatti, quando una punta polarizzata è immersa in un campo elettrico, essa risente di una

forza che si va a sommare a quella elettrostatica tra punta e campione, rompendo l'eventuale omogeneità spaziale di tale interazione. Quando non sono verificate le condizioni che permettono di mediare i dati su regioni piuttosto ampie, viene visualizzato in alternativa un profilo dell'immagine EFM lungo una precisa direzione e $\Delta\omega$ viene misurato punto per punto. L'errore anche in questo caso è definito come la variazione locale del segnale. In entrambi i casi, l'errore sperimentale sulle misure di spostamento di frequenza viene stimato intorno a 0.5 Hz.

Terminata una scansione, il microscopio ha la possibilità di salvare i dati con o senza un filtraggio selezionato dall'utente, per esempio sottraendo un offset o sottraendo linea per linea o su tutto il piano un valor medio ottenuto da un fit. È importante quindi osservare che, qualunque sia la procedura utilizzata per ottenere risultati di carattere quantitativo a partire dall'immagine EFM, durante la scansione i set di valori devono essere salvati senza nessun tipo di offset o di correzione, al fine di avere delle misure assolute, e non relative, di $\Delta\omega$.

L'analisi delle immagini è stata effettuata utilizzando sia un software fornito dalla Veeco e appositamente interfacciato con il microscopio Nanoscope, sia un software libero (WSxM) sviluppato appositamente per l'elaborazione delle immagini dei microscopi a sonda [61].

Capitolo 4

Studi preliminari di EFM

Le potenzialità della Microscopia a Forza Elettrica per l'indagine delle distribuzioni di potenziale e di carica superficiali dei materiali hanno fortemente incentivato la comunità scientifica a sviluppare applicazioni sempre nuove di questa tecnica. Essa si rivela particolarmente adatta per lo studio delle proprietà elettriche di nanostrutture, sia per la possibilità di risolvere spazialmente tali proprietà sia per il carattere non invasivo dei processi di misura.

In questo contesto si inseriscono sia studi teorici, come quelli che propongono l'EFM come tecnica per investigare il drogaggio di nanostrutture semiconduttrici [62] o che sviluppano modelli di predizione del segnale elettrostatico di oggetti conduttori [63], sia analisi sperimentali, come quelle che indagano la polarizzabilità di nanocristalli [64]. Altri lavori si sono dedicati ad evidenziare le proprietà di trasporto di nanotubi di carbonio e la presenza sulla loro lunghezza di eventuali barriere alla conduzione [65] oppure a confrontare la conduttanza di catene di DNA isolanti e di nanotubi conduttori [66]. Infine alcuni studi sono stati rivolti al rilevamento delle distribuzioni superficiali di carica statica nei nanotubi e ai processi di carica e scarica dei medesimi [67], [68].

Al fine di comprendere meglio il campo di applicabilità dell'EFM, nelle immagini successive vengono mostrati alcuni esempi di lavori presentati in letteratura. In Fig. 4.1 è riportato uno studio di potenziometria e di risposta elettrostatica di “nanoisole” di InAs auto-organizzate su un substrato di GaAs drogato “p” [69]. L'isola misura di KPM è effettuata applicando al campione $V_{DC} = +1$ V (parte superiore della figura) e $V_{DC} = -1$ V (parte inferiore), in modo da evidenziare l'inversione di segno del potenziale misurato dalla punta. Il netto contrasto tra la risposta sulle “nanoisole” e quella sul substrato è dovuto ai differenti potenziali di contatto dei due materiali.

In Fig. 4.2 si può invece osservare la risposta EFM puramente capacitiva di un nanotubo di carbonio *multi-wall* depositato su substrato isolante e la risposta EFM dovuta alla presenza di una carica netta delocalizzata lungo

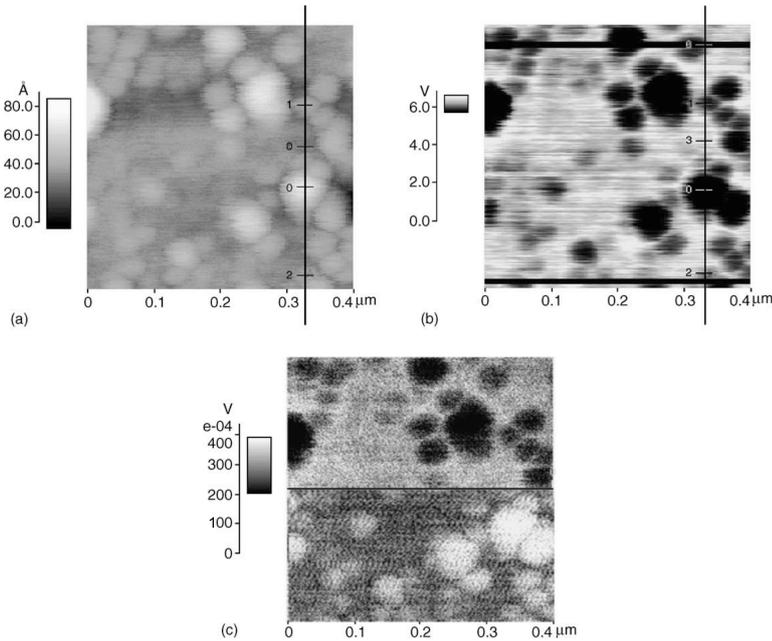


Figura 4.1: Studio di “nanisole” di InAs su una superficie di GaAs [69]. a) immagine topografica del campione; b) risposta capacitiva dei materiali (EFM); c) misura di potenziometria KPM effettuata con $V_{DC} = +1$ V (parte superiore della figura) e $V_{DC} = -1$ V (parte inferiore), applicata al campione.

il nanotubo in seguito ad un processo di carica [68]. Entrambe le immagini sono state realizzate con una tensione di -3 V sulla punta e ad un’altezza di 100 nm punta-substrato; il processo di carica è invece stato effettuato ponendo la punta del microscopio polarizzata con $V_{inj} = -5$ V in contatto con il nanotubo nel punto indicato dalla freccia per 2 min. In figura sono riportati anche i profili del segnale EFM per un nanotubo scarico ed uno carico: si noti dalla larghezza a semialtezza (FWHM) dei due profili che il segnale EFM dovuto alla carica è molto allargato rispetto a quello puramente capacitivo.

Nonostante negli ultimi anni questo tipo di microscopia sia stato ampiamente utilizzato nell’*imaging* delle proprietà elettrostatiche di materiali nanostrutturati, la comprensione e modellizzazione dei processi fisici coinvolti nelle varie modalità di misura non è stata ancora raggiunta completamente ed il passaggio da analisi qualitative a misure quantitative delle grandezze investigate deve essere fatto con estrema cautela.

In particolare nel caso di impiego di uno strumento commerciale l’elettronica di controllo costituisce una “scatola nera” per l’utente, che può intervenire in maniera limitata sul suo funzionamento. Nel caso dello strumento da noi utilizzato, il *MultiMode Nanoscope IIIa* della *Veco*, la comprensione

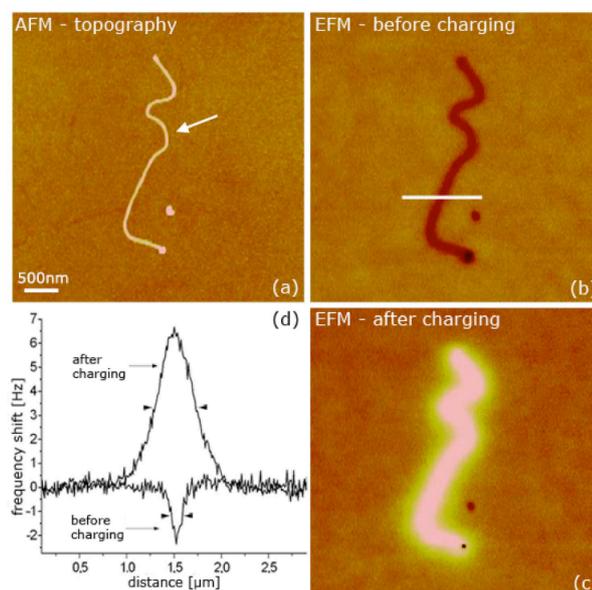


Figura 4.2: Studio delle proprietà elettrostatiche di nanotubi di carbonio *multi-wall* (MWNTs) depositati su un substrato isolante [68]. a) immagine topografica di un nanotubo ($R_{MWNT} \sim 10$ nm); b) Immagine EFM ($V_{tip} = -3$ V) acquisita prima del processo di carica ad una distanza punta-substrato $z \sim 100$ nm; c) Immagine EFM nelle stesse condizioni, ma dopo il processo di carica ($V_{inj} = -5$ V, per 2 min); d) Profilo del segnale EFM per il caso b) e c) (la posizione del profilo è indicata nelle immagini dalla barra bianca).

dell'effettivo funzionamento acquisisce notevole importanza anche in relazione al largo impiego che ne viene fatto nell'attività di ricerca di moltissimi laboratori [66], [67], [70], [71]. Questo strumento permette di ottenere immagini di topografia ad alta risoluzione nonché di altre proprietà dei campioni, dalle quali si possono trarre importanti informazioni qualitative. È necessario però avere sotto controllo la risposta del microscopio anche dal punto di vista quantitativo qualora si voglia utilizzare lo strumento in modo da affiancare altre tecniche di misura.

In letteratura sono stati fatti numerosi sforzi per comprendere e modellizzare l'origine fisica dell'interazione tra la sonda e il campione; tuttavia il quadro non è ancora completo e molti problemi non hanno ancora trovato soluzione. In questa situazione può risultare complicato ottenere misure quantitative precise di grandezze fisiche di interesse scientifico, soprattutto quando si studiano materiali nuovi, le cui proprietà sono ancora poco conosciute.

In questo capitolo vengono inizialmente trattati alcuni aspetti del fun-

zionamento già noti in letteratura, mostrando degli esempi tipici, e viene descritto il modo in cui sono stati trattati in questo lavoro. In particolare, analizzeremo l'aspetto dell'interazione delle diverse parti della sonda con un campione idealmente piano, la risposta capacitiva del sistema in presenza di un sottile film di acqua sul substrato e, infine, gli artefatti topografici dovuti al moto verticale della sonda durante la scansione. Nella parte successiva infine vengono affrontate alcune questioni, da noi riscontrate, di carattere ancor più generale, riguardanti la risposta elettrica di un materiale conduttore, nanostrutturato e non, e l'interazione elettrostatica all'interno del sistema punta-campione, che saranno poi approfondite nel successivo capitolo 5.

In particolare, l'interesse per le nanostrutture sarà rivolto ai nanofili di semiconduttore (InAs) depositati sul campione, oggetti ancora poco studiati nel Campo della microscopia a forza elettrica. Come abbiamo già osservato nel Capitolo 1, è importante sviluppare una tecnica in grado di sondare il livello di drogaggio di tali nanostrutture, in quanto il processo di autoassemblaggio non consente un controllo accurato della carica elettronica presente in esse.

4.1 Modellizzazione dell'interazione elettrostatica sonda-campione

Come è stato mostrato nel par. 2.3.1, lo shift della frequenza di risonanza del cantilever, dovuto all'interazione punta-campione, è proporzionale punto per punto al gradiente della forza tra la sonda e la superficie sottostante (Eq. (2.21)). Per il momento consideriamo valida anche la relazione (2.22), secondo la quale $\Delta\omega$ dipende quadraticamente dal potenziale applicato al sistema e linearmente dalla derivata seconda della capacità, definita dal modello di condensatore a facce piane e parallele. A causa delle evidenti limitazioni di tale modello, si è cercato di descrivere meglio il sistema capacitivo rappresentato dalla sonda e dal campione dal punto di vista geometrico. I primi studi teorici si sono rivolti ad una modellizzazione più precisa della sonda, mantenendo invece l'approssimazione di piano infinito conduttore per il campione [72]-[75].

Generalmente la sonda viene schematizzata come formata da tre parti: l'apice della punta, il cono e il cantilever (Fig. 4.3) con ciascuna parte accoppiata alla superficie del campione secondo un termine capacitivo in parallelo. La capacità totale viene quindi scritta come:

$$C = C_{\text{tip}} + C_{\text{cono}} + C_{\text{cantilever}} \quad (4.1)$$

Di conseguenza anche la forza totale sarà composta da tre termini, dipen-

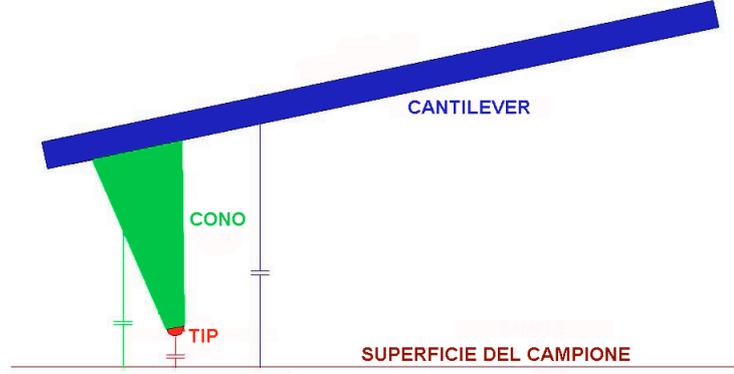


Figura 4.3: Suddivisione della punta in tre parti geometriche, apice-cono-cantilever, e combinazione in parallelo delle rispettive capacità.

denti dalla derivata prima di ciascuna capacità:

$$F = \frac{1}{2} \frac{\partial C_{\text{tip}}}{\partial z} \Delta V^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial C_{\text{cono}}}{\partial z} \Delta V^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial C_{\text{cantilever}}}{\partial z} \Delta V^2 \quad (4.2)$$

Come già visto nel par. 2.3.1, nel modello di Y. Martin [26] la capacità viene calcolata semplicemente come la capacità di un condensatore a facce piane e parallele (Eq. (2.23)-(2.25)). Progredendo verso geometrie più realistiche, possiamo analizzare la derivata prima della capacità di un sistema sfera-piano infinito (s-p) e cono-piano infinito (c-p) (Fig. 4.4), le cui espressioni sono derivate da E. Durand [76]. Per quanto riguarda il caso della sfera, nel limite di distanza punta-campione molto maggiore del raggio della sfera R ($z \gg R$) si trova:

$$C'_{\text{s-p}} = -2\pi\epsilon_0\epsilon_r \left(\left(\frac{R}{z}\right)^2 + \left(\frac{R}{z}\right)^3 + \dots \right) \quad (4.3)$$

$$C''_{\text{s-p}} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}{z} \left(2\left(\frac{R}{z}\right)^2 + 3\left(\frac{R}{z}\right)^3 + \dots \right) \quad (4.4)$$

dove ϵ_r è la costante dielettrica relativa del mezzo presente tra le facce del condensatore (generalmente aria). Nel caso del limite $z \ll R$ si trova invece:

$$C'_{\text{s-p}} = -2\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{R}{z} \quad (4.5)$$

$$C''_{\text{s-p}} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{R}{z^2} \quad (4.6)$$

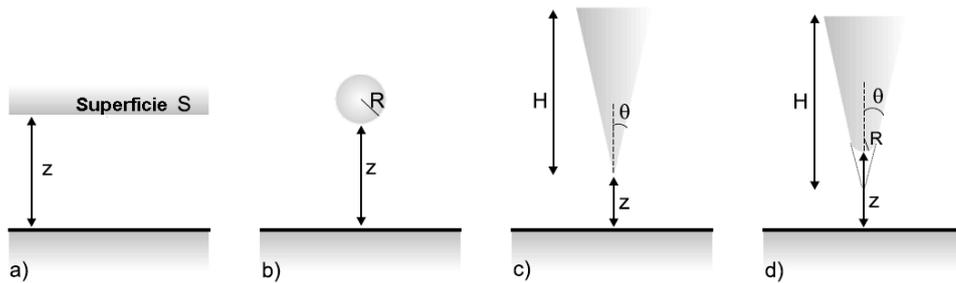


Figura 4.4: Geometrie punta-superficie piana e infinita per la modellizzazione delle forze capacitive. a) Condensatore a facce piane e parallele. b) Sistema sfera-piano, dove R è il raggio della sfera. c) Sistema cono-piano, dove H è l'altezza del cono e θ il semiangolo di apertura. d) Sistema apice-tronco di cono-piano: in questo caso l'apice viene modellizzato con forma sferica o parabolica.

Per la geometria cono-piano, derivate sempre da Durand, abbiamo:

$$C'_{c-p} = -2\pi\epsilon_0\epsilon_r K^2 \ln \frac{H}{z} \quad (4.7)$$

$$C''_{c-p} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{K^2}{z} \quad (4.8)$$

dove H e θ sono l'altezza e il semiangolo di apertura del cono, e $K = (\ln \cot \frac{\theta}{2})^{-1}$.

Una sonda realistica deve però essere modellizzata, come abbiamo già accennato, da un sistema apice-tronco di cono-cantilever. L'apice viene descritto solitamente con forma sferica o parabolica. Mentre S. Hudlet [72], M. Law [74] e E. Bonaccorso [75] prediligono la prima scelta, J. Colchero [73] utilizza il secondo modello.

Poiché le formule sono complesse e di poco interesse agli scopi di questa tesi, rimandiamo alla letteratura per le loro espressioni precise. Quello che invece è più interessante ai nostri scopi è l'analisi dell'andamento dei vari contributi della sonda con la distanza punta-campione; per questo motivo abbiamo derivato analiticamente le formule relative alla forza F , e quindi alla derivata prima C' , in modo da poter confrontare l'andamento di C'' nel caso dei due modelli, apice sferico e apice parabolico. Ricordiamo infatti che il segnale di EFM fornisce una misura del gradiente di forza tra sonda e campione e che tale grandezza dipende dalla derivata seconda della capacità del sistema.

4.1.1 Confronto dei vari contributi alla forza elettrostatica in funzione della distanza

Dopo aver derivato analiticamente le espressioni per la forza elettrostatica, proposte nei modelli di Law [74] e Colchero [73], abbiamo graficato in Fig. 4.5 e Fig. 4.6 l'andamento con la distanza z punta-campione della derivata della funzione adimensionale $f(z)$, definita dall'espressione:

$$F = \frac{1}{2}C'(z)\Delta V^2 = \pi\varepsilon_0\varepsilon_r f(z)\Delta V^2 \quad (4.9)$$

dove ΔV è la differenza di potenziale applicata tra punta e campione. Derivando la forza F , si ottiene quindi $f'(z) = \frac{C''(z)}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}$.

Il calcolo è stato fatto con dei valori di R , θ e H realistici per le punte utilizzate nelle nostre misure, descritte nel par. 3.3.1 ($R = 20$ nm, $H = 10$ μ m)

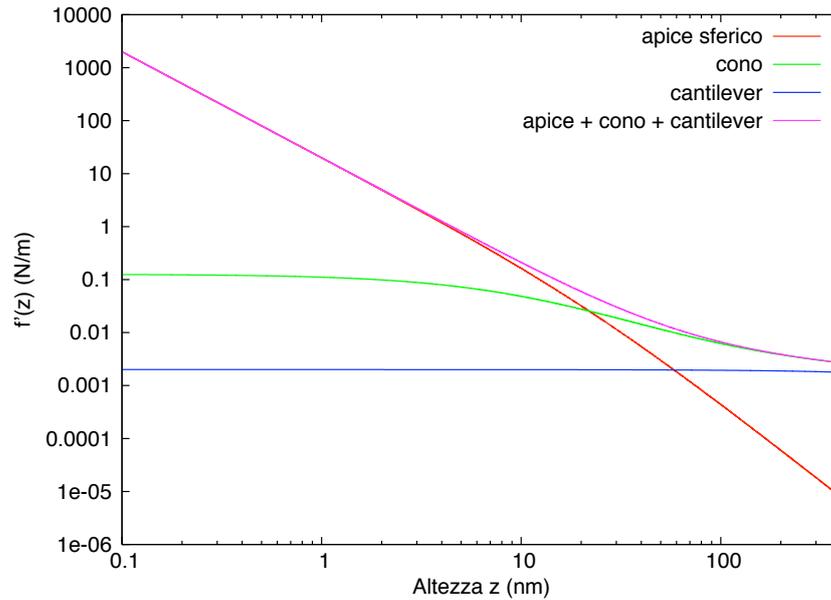


Figura 4.5: Andamento della funzione $f'(z) = \frac{C''(z)}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}$ per apice della punta descritto come una sfera. La funzione è stata ricavata derivando l'espressione presentata nel modello di Law [74]. Sono rappresentati sia i contributi delle singole parti geometriche della sonda, sia l'andamento totale. I parametri da inserire nel calcolo sono scelti simili a quelli delle punte utilizzate in questo lavoro: $R = 20$ nm, $H = 10$ μ m e $\theta = \frac{\pi}{9}$.

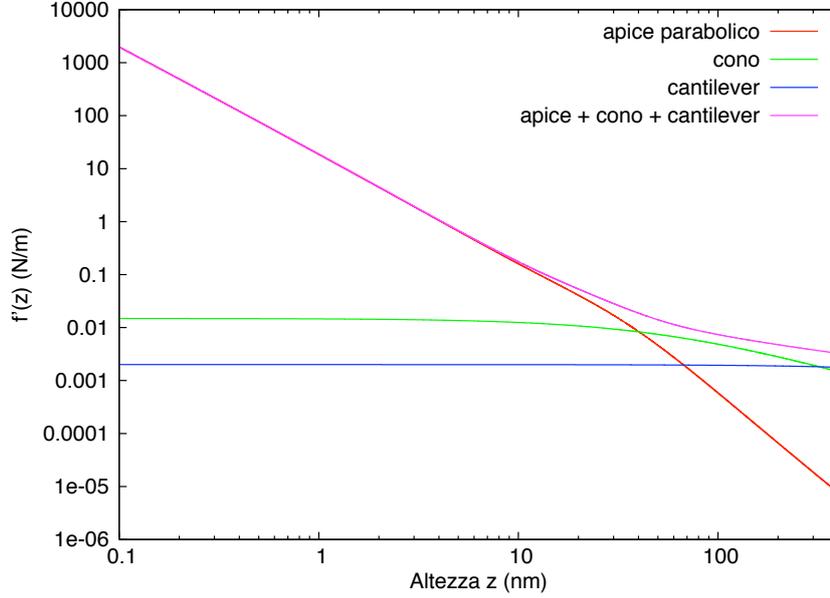


Figura 4.6: Andamento della funzione $f'(z) = \frac{C''(z)}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}$ per apice della punta descritto con una parabola. La funzione è stata ricavata derivando l'espressione presentata nel modello di Colchero [73]. I parametri usati sono quelli indicati in Fig. 4.5.

μm e $\theta = \frac{\pi}{9}$). Abbiamo separato i contributi dell'apice, del cono e del cantilever e li abbiamo confrontati con l'andamento complessivo di $C''(z)$.

L'interazione tra il campione e il cantilever è stata valutata mediante l'espressione (2.25) relativa alla derivata seconda della capacità di un condensatore a facce piane e parallele, utilizzando le dimensioni reali del cantilever delle nostre sonde per calcolare la superficie S delle armature e usando $z + H$ invece di z , dove H è l'altezza del cono che modella la punta.

Possiamo notare in Fig. 4.5 e Fig. 4.6 come in entrambi i modelli il contributo del cantilever per distanze $z \ll H$ è costante e può essere trascurato, in quanto provoca solo uno spostamento complessivo dei valori di C'' . Si osserva che per $z < R$ il contributo dell'apice prevale su quello del cono. Per distanze superiori ad R , ma inferiori ad H , il contributo della capacità del cono è invece dominante. Possiamo quindi concludere che:

$$z \ll R \quad C''(z) \approx 2\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{R}{z^2} \quad \longrightarrow \text{sfera-piano} \quad (4.10)$$

$$R \ll z \ll H \quad C''(z) \approx 2\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{K^2}{z} \quad \longrightarrow \text{cono-piano} \quad (4.11)$$

Si osserva infine in Fig. 4.7 che non vi è una differenza rilevante tra il modello di Law (apice sferico) e quello di Colchero (apice parabolico), ma si deve segnalare che l'espressione fornita da Colchero presenta una divergenza non fisica per $z = \frac{R}{2}$, di cui non si fa cenno nel lavoro originale in cui viene presentato il modello [73]. Tale divergenza non compare nel grafico 4.6 a causa delle scelte di campionamento dei punti lungo l'asse delle ascisse.

Per la trattazione quantitativa delle misure EFM è di fondamentale importanza conoscere quali sono i contributi capacitivi della punta rilevanti ad una determinata altezza. Quando la distanza punta-campione è tale da poter considerare solo l'interazione dell'apice, la risoluzione laterale (definita come l'area minima di interazione sonda-campione) è limitata dalle dimensioni del raggio della punta: la sonda interagisce infatti con tutta la regione sottostante l'apice e la sua risposta è come "mediata" su tale zona. Per le punte utilizzate in questo lavoro la risoluzione massima prevista è di circa 20 nm. Nel lavoro di S. Gomez-Monivas e al. [77] viene data una stima della risoluzione laterale teorica del segnale EFM: si trova che, per distanze

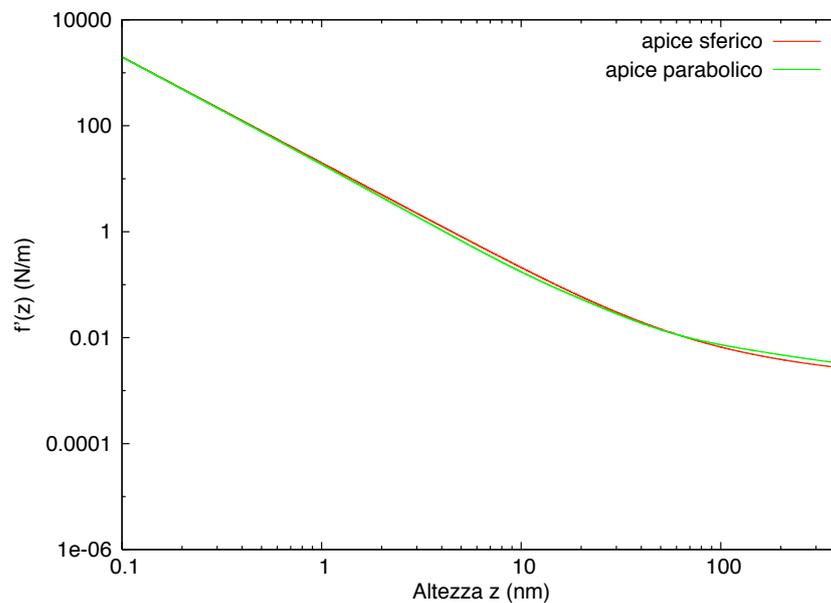


Figura 4.7: Confronto tra l'andamento di $f'(z)$ con la distanza predetto dal modello di Law e quello predetto dal modello di Colchero. È riportato soltanto il contributo totale, somma dei singoli contributi dell'apice, del cono e del cantilever.

punta-campione inferiori al raggio della punta ($z < R$), la risoluzione laterale è indipendente dalla forma della punta e dalle proprietà del campione, a differenza dell'intensità dell'interazione elettrostatica, ed è proporzionale a \sqrt{zR} .

Quando inizia a contribuire il cono, non si possono più ottenere immagini così risolte, in quanto l'area di interazione aumenta. Inoltre è necessario costruire un modello geometrico con il quale sia possibile derivare l'espressione del gradiente di forza in funzione dei parametri della punta. In questo modo si riescono a trattare più correttamente i dati sperimentali.

Inoltre nella maggior parte degli studi sperimentali in questo ambito, il campione non è approssimabile con un piano infinito. Per esempio, l'approssimazione non è più valida quando la rugosità della superficie è molto accentuata su dimensioni confrontabili alla risoluzione laterale oppure quando sulla superficie sono depositate nanostrutture. È quindi necessario un ulteriore sforzo per modellizzare campioni con forme differenti. Numerosi studi teorici hanno iniziato ad affrontare il problema, cercando di calcolare le forze di interazione tra la punta e nanostrutture modellizzabili con semplici geometrie, come nel caso di nanofili approssimabili a cilindri depositati sul substrato [62].

Per quanto riguarda il presente lavoro, questa trattazione ha permesso di stabilire a quali distanze punta-campione fosse conveniente lavorare, in funzione dei parametri delle punte utilizzate. Nonostante si sia concluso che a distanze inferiori del raggio della punta R si ottengono immagini a risoluzione più alta, si è scelto di lavorare a distanze maggiori a causa dei numerosi rilievi topografici presenti sul campione (elettrodi e nanofili) e rispetto agli scopi degli studi svolti. In particolare, quando la superficie da sondare presenta un'escursione molto elevata nella direzione normale al piano di scansione, può esserci il rischio di rompere la punta, urtando il campione. Le distanze a cui effettuare le misure sono state scelte quindi in un intervallo di 50-100 nm, dove il contributo del cono è sempre rilevante. Dai modelli presentati ci aspettiamo però che sia possibile trascurare l'effetto del cantilever.

4.2 Risposta capacitiva dovuta alla presenza di un sottile film d'acqua

Un altro aspetto che è stato investigato riguarda l'influenza di un sottile film d'acqua sulla risposta capacitiva del sistema punta-campione. Quando vengono effettuate misure in condizioni ambiente, i campioni presentano sempre un sottile strato d'acqua sulla propria superficie, a causa dell'umidità dell'aria circostante. Si consideri la formula (2.22) per $\Delta\omega$, nel caso di condensatore piano e parallelo (2.25). Si nota che lo shift della frequenza

di risonanza del cantilever, sotto l'interazione elettrostatica con il campione, dipende dalla costante dielettrica del mezzo presente tra le armature. Poichè la costante dielettrica relativa dell'acqua è molto elevata, $\epsilon_r \sim 80$ (a seconda della purezza), anche un film di molecole d'acqua dello spessore di pochi nanometri può modificare fortemente la capacità del condensatore punta-campione.

Poter lavorare in condizioni di vuoto sarebbe la condizione ottimale per risolvere questo problema. Quando questo non è possibile, è auspicabile riuscire ad eliminare l'umidità legata alla superficie del campione o, almeno, mantenere un film di spessore costante tra i vari set di misure.

Abbiamo voluto verificare che questo influenzasse realmente le misure di forza elettrica, per capire quanto questa problematica fosse rilevante nell'utilizzo della EFM come strumento di indagine quantitativa. Abbiamo costruito una camera ad umidità controllata intorno al nostro microscopio, descritta nel paragrafo 3.3, munita di un sensore che ci permette di controllare la percentuale di umidità relativa nell'aria. La procedura stabilita per ridurre lo strato di acqua sul campione e per mantenere l'umidità dell'ambiente a valori molto bassi intorno al microscopio è la seguente:

- il campione viene messo in forno ad essiccare, dove viene tenuto per almeno 12/24 ore sotto vuoto ad una temperatura di 50°;
- una volta posizionato il campione nella testa del microscopio e dopo aver sistemato accuratamente tutte le regolazioni necessarie per il funzionamento dello strumento, si copre l'apparato sperimentale con una camera di plexiglass;
- viene fatto un "lavaggio" della camera con un flusso di azoto anidro, che abbassa l'umidità fino a valori di R.H. < 4%;
- una volta spento il flusso di azoto e sigillata la camera, dei sali di Silicio igroscopici mantengono la percentuale di umidità relativa a valori pressapoco costanti.

Le misure sono state effettuate su un campione conduttore di *Al*, con bassa rugosità superficiale (circa 2 nm), in modo da evitare qualunque complicazione derivante dalla geometria del campione. Inoltre le immagini sono state acquisite facendo una doppia scansione del campione, come descritto nel par. 2.3, mantenendo come configurazione di polarizzazione del sistema capacitivo punta-campione quella standard di potenziale applicato alla punta e campione messo a massa: in questo modo è possibile interpretare i risultati secondo la semplice Eq. (2.22).

In via preliminare abbiamo verificato la bontà del contatto elettrico e della messa a terra dell'*Al* e abbiamo controllato con un multimetro che

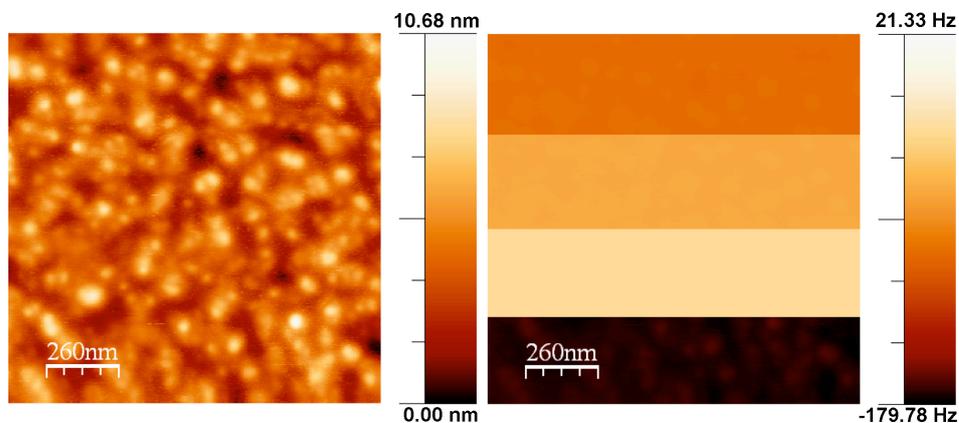


Figura 4.8: Immagine topografica (a sinistra) ed EFM (a destra) della superficie di Al ($1.3 \mu\text{m} \times 1.3 \mu\text{m}$). Il segnale EFM è stato registrato ad una distanza punta-campione di 100 nm. Le fasce di colore si riferiscono a differenti potenziali applicati alla punta; nello specifico, dall'alto $V_{\text{tip}} = -6, -4, 0, 11 \text{ V}$.

venisse applicato alla sonda il corretto valore di tensione attraverso il porta punta.

Per testare la ripetibilità della misura, piuttosto che confrontare punto per punto le misure fatte a parità di potenziale, abbiamo scelto di valutare l'andamento funzionale dello shift di frequenza al variare del potenziale applicato, sia in condizioni ambiente sia in condizioni di umidità controllata.

Un esempio delle immagini di topografica ed EFM registrate per ottenere i risultati sperimentali in questa fase è riportato in Figura 4.8. In questo caso il segnale EFM è stato registrato ad una distanza punta-campione di 100 nm per una superficie di Al di $1.3 \mu\text{m} \times 1.3 \mu\text{m}$. La tensione applicata alla punta ha assunto valori (dall'alto dell'immagine) pari a $-6, -4, 0$ e 11 V .

La presa dati, che è stata effettuata seguendo la procedura descritta nel paragrafo 3.4, è stata suddivisa in due fasi (nominalmente nelle stesse condizioni):

- un set di misure in condizioni ambiente, senza aver precedentemente essiccato il campione (Fig. 4.9 e 4.11).
- un set di misure in condizioni di umidità controllata ($\text{R.H.} < 4\%$), dopo aver seguito la procedura precedentemente esposta (Fig. 4.10 e 4.11).

Si noti che in tutte le misure di ciascun set è stata utilizzata la medesima punta. Questo dettaglio è molto importante, in quanto da sonda a sonda possono variare sia le caratteristiche geometriche sia il rivestimento metallico; in particolare, una variazione dei parametri che descrivono la punta (R ,

H e θ) influirebbe sulla risposta elettrostatica del campione, modificando la geometria del condensatore (par. 4.1).

Le Fig. 4.9 e 4.10 mostrano l'andamento dei dati sperimentali e il rispettivo fit parabolico in funzione del potenziale applicato alla punta. In ordinata si trova $\frac{\Delta\omega}{\omega_0}$, cioè lo shift della frequenza di risonanza normalizzato con il valore della frequenza di risonanza libera ω_0 del cantilever.

Già da questi primi due grafici si può notare che nel primo caso l'andamento dei dati sperimentali cambia per ogni serie di misure effettuate; nel secondo caso, invece, i punti sperimentali seguono una forma funzionale più definita. Questa tendenza è molto più evidente in Fig. 4.11, dove sono riportati solo gli andamenti dei fit, traslati tra di loro in modo tale da far coincidere il vertice delle parabole. In questa rappresentazione si osserva immediatamente che nel caso ad umidità non controllata il coefficiente quadratico del fit parabolico varia molto di più tra un set di misure e l'altro.

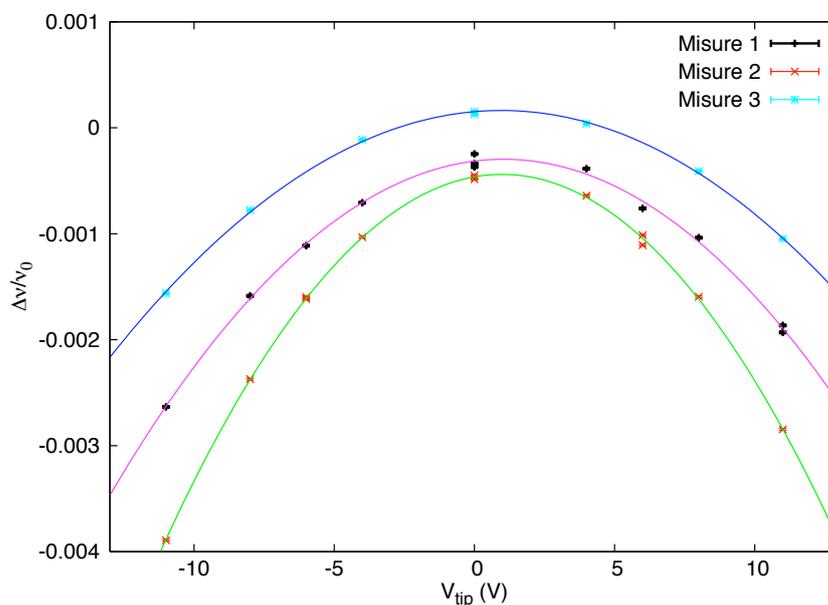


Figura 4.9: Andamento dello shift di frequenza di risonanza del cantilever in funzione della tensione V_{tip} applicata alla punta. I tre set di misure sono stati effettuati con la medesima sonda in condizioni ambiente.

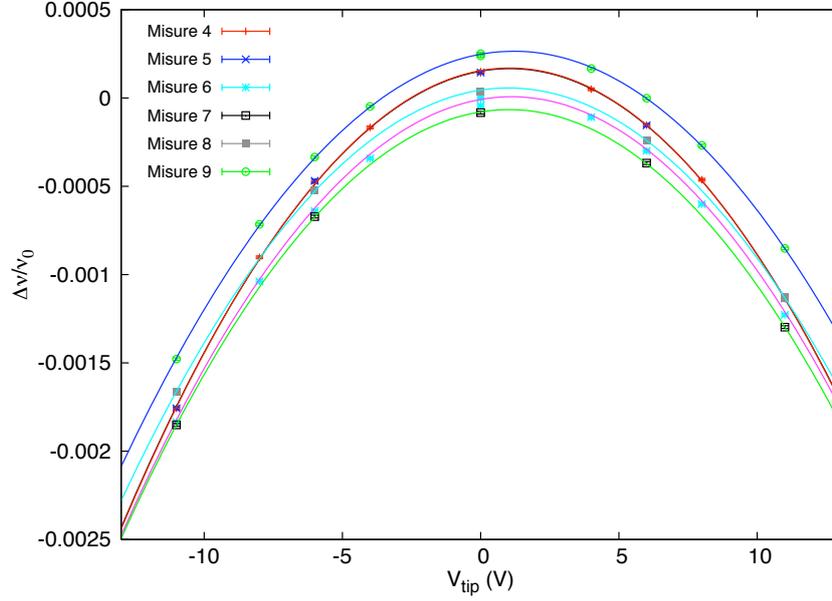


Figura 4.10: Andamento dello shift di frequenza di risonanza del cantilever in funzione della tensione V_{tip} applicata alla punta. I sei set di misure sono state acquisite con la medesima sonda in condizioni di umidità controllata ($\text{RH} < 4\%$) e dopo aver essiccato il campione in forno a 50° .

Se si fittano i dati con un'espressione del tipo:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = a(V - b)^2 + c \quad (4.12)$$

dove a , b e c sono i parametri del fit e V il potenziale applicato alla punta (con il campione mantenuto a massa), allora la curvatura della parabola è legata al coefficiente moltiplicativo del termine in V^2 , e quindi ad a . b sarà invece legato alla differenza di potenziale di contatto tra i due metalli di cui sono fatti la punta ed il campione (vedi par. 5.2.1) e c rappresenta un eventuale segnale di fondo, indipendente dalla tensione.

Nell'approssimazione di condensatore a facce piane e parallele, valida in questo caso, a può essere espresso mediante la (2.22) e la (2.25):

$$a = -\frac{1}{2k_o} \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{z^3} \quad (4.13)$$

Questo coefficiente è determinato sia dalla geometria del condensatore sia dalla costante dielettrica del materiale presente tra le armature.

In Tabella 4.1 sono riportati i valori di a determinati dal fit parabolico per i due set di misure. Si osserva una variazione molto maggiore del coefficiente a per condizioni ambiente, rispetto alle misure effettuate in condizioni di umidità controllata. Questo andamento può essere spiegato nel modo seguente: mentre la costante dielettrica relativa φ_r di bulk dell'acqua è costante e può essere definita in maniera univoca, questo non è più vero nel caso di film sottili. Infatti al diminuire dello spessore del film, le molecole non interagiscono solo con altre molecole d'acqua, ma iniziano a sentire la presenza della superficie su cui lo strato è depositato; la dinamica del sistema è quindi differente al caso di volume d'acqua sufficientemente grande e la costante dielettrica varia al variare dello spessore del film stesso. Possiamo interpretare le nostre misure supponendo che ad umidità controllata lo spessore del film d'acqua, e quindi φ_r , restino costanti, mentre in condizioni ambiente lo strato d'acqua possa variare continuamente, causando una variazione della costante dielettrica del mezzo che riempie il condensatore. Idealmente questo permetterebbe di calcolare, a partire dalle nostre misure e utilizzando la formula (4.13), la costante dielettrica dell'acqua in funzione della percentuale relativa di umidità nell'aria; purtroppo non conosciamo S , la superficie delle armature del condensatore, e l'analisi rimane quindi qualitativa.

Questo risultato suggerisce, inoltre, quanto sia importante, ai fini della ripetibilità della misura, avere un buon controllo sull'eventuale presenza di un film sottile di acqua sulla superficie del campione e quanto il microscopio sia sensibile anche a piccole variazioni dello spessore di tale strato.

In alcuni esempi presenti in letteratura [67],[78], l'apparato sperimentale viene mantenuto sotto un flusso di azoto anidro, quando non si dispone di uno strumento in grado di lavorare in condizioni di vuoto. Tuttavia negli studi di EFM ci si sofferma raramente sulle motivazioni fisiche che portano

$a \cdot 10^{-5}$ (R.H. \simeq (40-50)%)	$a \cdot 10^{-5}$ (R.H. = (3 \pm 4)%)
-1.60 ± 0.03	-1.32 ± 0.08
-2.40 ± 0.02	-1.25 ± 0.01
-1.19 ± 0.02	-1.25 ± 0.01
	-1.24 ± 0.09
	-1.19 ± 0.05
	-1.16 ± 0.05

Tabella 4.1: Coefficiente del termine quadratico V^2 , a , dell'andamento parabolico di $\frac{\Delta\omega}{\omega_0}$ in funzione del potenziale applicato alla punta V . Poichè tra i vari set la geometria del sistema è stata mantenuta costante, le variazioni su a forniscono un'informazione sulla ripetibilità della misura in funzione delle condizioni ambiente in cui lavora lo strumento.

a questa accortezza sperimentale, che viene solitamente introdotta nel caso di iniezione di carica nel campione da parte della punta. In KPM invece un effetto simile a quello presentato è stato investigato da H. Sugimura et al. [79] per campioni di Silicio con regioni con drogaggio differente: su di essi evidenzia un effetto di schermaggio della distribuzione di potenziale superficiale da parte dell'umidità presente nell'aria. Infatti al diminuire della percentuale di R.H., si osserva un contrasto sempre maggiore tra il potenziale delle regioni drogate n e quelle di tipi p , a partire da assenza totale di contrasto per valori di R.H. di circa 54% fino a raggiungere le condizioni migliori sotto flusso di azoto, con $R.H. < 0.6\%$.

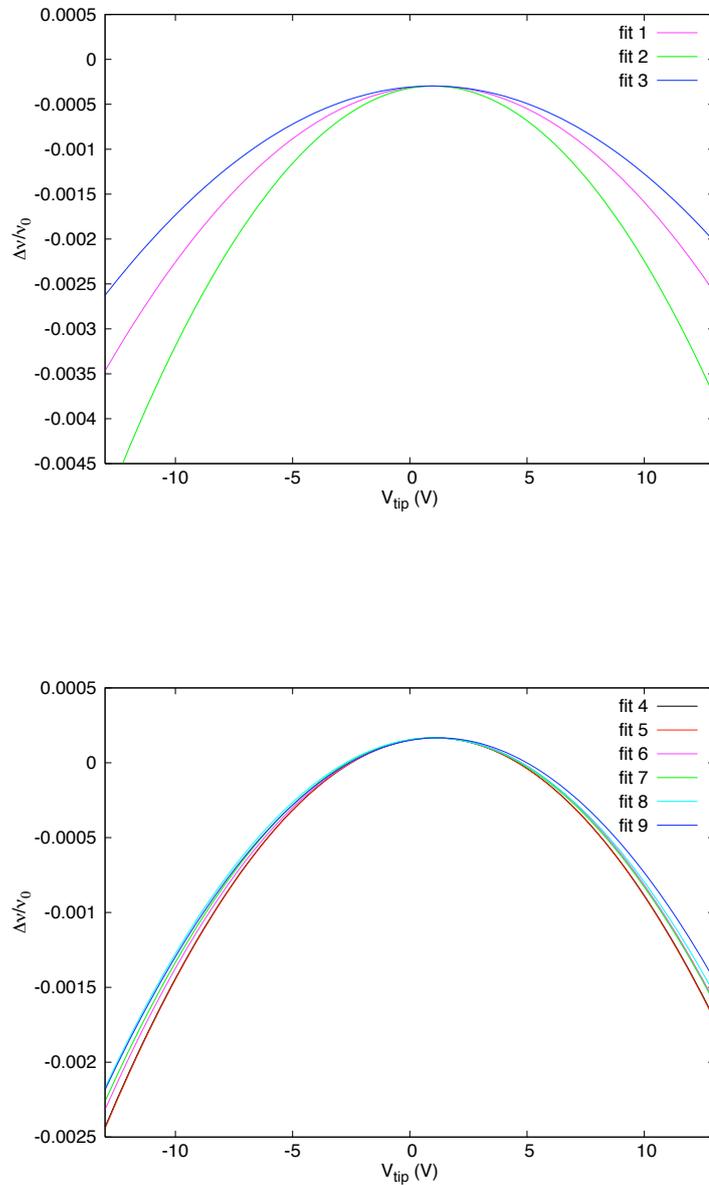


Figura 4.11: Confronto dell'andamento di $\frac{\Delta\nu}{\nu_0}$ in funzione di V_{tip} per differenti set di misure effettuate in condizioni ambiente (in alto) e di umidità controllata (in basso). Sono riportati esclusivamente i fit parabolici dei dati sperimentali riportati nelle Fig. 4.9 e 4.10, traslati in modo tale da far coincidere i vertici delle parabole e poter visualizzare meglio le differenze nei coefficienti del termine quadratico, a , dei vari fit.

4.3 Artefatti topografici in EFM: Lift Mode e Linear Mode

L'interazione elettrostatica viene sfruttata nella microscopia a forza elettrica per misurare quantitativamente la carica locale, la costante dielettrica e la funzione lavoro locali di campioni relativamente piatti. Quando la superficie del campione non è piana su scale dell'ordine delle dimensioni dell'apice della sonda, le misure EFM risultano difficili da interpretare, principalmente a causa della forte influenza della topografia sul segnale di forza elettrica dovuto all'interazione punta-campione. Questo effetto diventa particolarmente rilevante qualora si vogliano studiare nanostrutture di un spessore superiore al raggio della punta, come nel nostro caso.

Si definisce *artefatto topografico* un segnale EFM artificioso (fittizio), scorrelato dalle proprietà elettriche e capacitive locali del sistema, legato esclusivamente al moto della sonda lungo la direzione normale alla superficie (moto lungo z).

L'origine di tale effetto è stata inizialmente analizzata per la tecnica di microscopia ottica a scansione in campo prossimo (*Near-field Optical Microscopy*, SNOM) [80], ma la trattazione è del tutto generale e valida anche nel caso di altre microscopie a sonda che utilizzano un meccanismo di regolazione della distanza punta-campione. Nonostante questi microscopi forniscano simultaneamente, ma separatamente, un'immagine topografica ed una mappatura della risposta, ottica o elettrica, del sistema sonda-campione, vi è spesso una corrispondenza uno ad uno nelle forme strutturali rappresentate. In particolare, la stessa risoluzione spaziale riscontrata nelle due immagini suggerisce la presenza di artefatti topografici, che possono nascondere le reali proprietà del campione.

L'origine fisica di questo tipo di artefatto nell'EFM viene dal moto della punta lungo z durante la scansione di *interleave*, durante la quale viene sondata l'interazione elettrostatica con il campione. Consideriamo le due modalità di lavoro EFM introdotte nel paragrafo 2.3. Sperimentalmente nella prima modalità (*Linear Mode*) la scansione viene fatta ad un'altezza fissata, calcolata a partire dalla retta che meglio interpola il profilo topografico, registrato nella scansione di tapping mode; nella seconda (*Lift Mode*), invece, la sonda, sollevata rispetto al campione, ripercorre in verticale esattamente il profilo topografico della superficie sottostante (Fig. 4.12). Analizziamo le due situazioni:

- scansione ad altezza costante del cantilever rispetto al substrato (*Linear Mode*): $h_{\text{scan}} = z_o$. Indicando con $S(x, y, z_o)$ il generico segnale di output del microscopio (nel nostro caso, lo shift di frequenza relativo al gradiente di forza elettrica locale), si avrà

$$S(x, y, z_o) = \bar{S}(z_o) + \delta S(x, y, z_o) \quad (4.14)$$

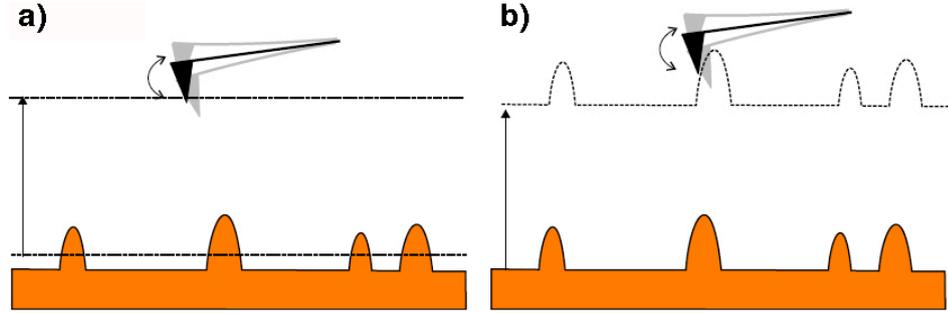


Figura 4.12: Rappresentazione schematica delle due modalità di scansione in *interleave*. a) *Linear Mode*: dopo la scansione in tapping mode, in cui viene registrato il profilo topografico della superficie, la sonda ripercorre la linea di scansione ad un'altezza costante dal substrato, $h_{\text{scan}} = z_0$. b) *Lift Mode*: dopo la scansione di tapping mode, la sonda viene sollevata ad una distanza fissata z_0 dal substrato e viene spostata di $\delta z(x, y)$ attorno a tale valore in modo da ripercorre il profilo topografico punto per punto.

dove $\delta S(x, y, z_0)$ rappresenta la variazione laterale del segnale, legata alle proprietà del campione;

- scansione a distanza fissata rispetto alla superficie, cioè a gap costante tra la punta e il campione punto per punto (*Lift Mode*): $h_{\text{scan}} = z_0 + \delta z(x, y)$, dove $\delta z(x, y)$ rappresenta la variazione del segnale topografico dalla superficie sottostante. In tal caso si può sviluppare in serie il segnale come

$$S(x, y, z_0) \approx \bar{S}(z_0) + \delta S(x, y, z_0) + \left. \frac{\partial S(x, y, z)}{\partial z} \right|_{z_0} \cdot \delta z(x, y) \quad (4.15)$$

Possiamo trascurare gli ordini superiori dello sviluppo, supponendo che la rugosità della superficie sia sufficientemente piccola, cioè $\delta z \ll z_0$. $\left. \frac{\partial S(x, y, z)}{\partial z} \right|_{z_0}$ rappresenta quindi la variazione del segnale dovuta allo spostamento verticale della sonda.

Risulta evidente che in Linear Mode il segnale contiene solamente l'informazione relativa alla variazione spaziale delle proprietà del sistema, mentre in Lift Mode il terzo termine del membro di destra dell'espressione (4.15) accoppia necessariamente il segnale di interesse con il moto verticale della sonda. Poichè δz ripercorre il profilo topografico proprio per mantenere la distanza punta-superficie costante, la mappa dell'interazione punta-campione sarà fortemente correlata alla forma delle strutture presenti sul substrato.

L'entità di questo artefatto dipende dalle dimensioni laterali della struttura su cui sta passando la punta. Quando la struttura è sufficientemente grande rispetto al raggio dell'apice della sonda ($R \gg R_{\text{tip}}$) da poter essere considerata piana, il moto verticale della punta è trascurabile per tutta l'estensione dell'oggetto e il terzo termine dell'espressione (4.15) non contribuisce, salvo che ai bordi. Su una tale struttura il segnale elettrico è quindi pressapoco costante e fornisce la corretta informazione relativa all'interazione punta-campione.

Quando invece $R \approx R_{\text{tip}}$, il profilo topografico non è piano e lo spostamento verticale della punta non cessa mai al di sopra della struttura: il contributo $\left. \frac{\partial S(x,y,z)}{\partial z} \right|_{z_0} \cdot \delta z(x,y)$ va quindi ad aggiungersi alla variazione del segnale elettrico $\delta S(x,y,z_0)$.

L'effetto sulla risposta complessiva del sistema può essere compreso osservando la Fig. 4.13, dove sono rappresentati due oggetti di dimensioni laterali differenti, ma uguale costante dielettrica: mentre la struttura con $R \gg R_{\text{tip}}$ presenta risposta capacitiva costante per tutta la sua estensione, l'interazione con la nanostruttura di dimensioni paragonabili a quelle dell'apice della sonda ($R \approx R_{\text{tip}}$) presenta due picchi ai bordi e una depressione centrale, dove si controbilanciano il segnale elettrico e la sua variazione dovuta al cambiamento della distanza punta-campione. Questo è il tipico profilo del segnale di EFM che permette di riconoscere la presenza di un artefatto topografico.

Infine, quando la nanostruttura ha dimensioni molto minori rispetto a quelle della punta del microscopio ($R \ll R_{\text{tip}}$), o quando il suo spessore è

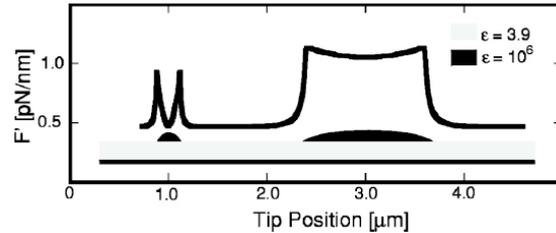


Figura 4.13: Simulazione del segnale EFM ottenuto dalla scansione in *Lift Mode* ($z_0 = 20$ nm) di una punta con $R_{\text{tip}} = 25$ nm su due nanostrutture con la stessa costante dielettrica, ma dimensioni laterali differenti. La nanostruttura di sinistra ha un diametro di 100 nm, mentre quella di destra di 600 nm; l'altezza in entrambi i casi è pari a 40 nm. I due oggetti sono depositati su substrato isolante. Si noti che in ordinata è rappresentato il gradiente della forza elettrostatica, che è proporzionale a $(-\Delta\omega)$; quindi per ottenere il reale segnale di output del microscopio, esso va cambiato di segno (da [81]).

molto piccolo, il campione viene visto dalla sonda essenzialmente come piano e l'artefatto topografico diventa trascurabile.

La comparsa di artefatti topografici nelle misure EFM è legata all'interazione non puntiforme tra la punta e il campione; nel caso di sonda ideale che interagisse puntualmente con il campione, non si avrebbero questo tipo di effetti. Essi sono infatti legati alla natura a lungo raggio delle forze elettrostatiche che coinvolgono nell'interazione tutte le parti della sonda, e non solo l'apice di dimensioni nanoscopiche.

Le nanostrutture depositate sul nostro campione sono nanofili di InAs del diametro di circa 67 nm, mentre la sonda utilizzata per la microscopia a forza elettrica ha un raggio di curvatura $R_{\text{tip}} \sim 20 - 25$ nm; le dimensioni sono paragonabili (come nell'esempio della Fig. 4.13) e ci troviamo quindi nella situazione critica in cui gli artefatti topografici possono dominare la risposta elettrostatica del campione. Nelle figure seguenti riportiamo l'immagine di topografia e la corrispondente immagine di fase in *Tapping Mode* di alcuni nanofili (Fig. 4.14, (a) e (b)) e alcune immagini EFM (Fig. 4.14, (c) e (d), e Fig. 4.15) registrate nelle due differenti modalità di scansione.

È evidente come le immagini ottenute in *Lift Mode* derivino dalla sovrapposizione di un segnale a risoluzione minore (l'alone presente attorno ai nanofili), coerente con la distanza punta-campione usata (100 nm) ed uno con la stessa risoluzione e forma di quella topografica. Anche i profili dei relativi segnali (Fig. 4.16) dimostrano la presenza degli artefatti qui descritti ed il confronto tra la risposta del sistema punta-nanofilo ($R \approx R_{\text{tip}}$, caso (a)) e quella punta-elettrodo ($R \gg R_{\text{tip}}$, caso (b)) conferma l'andamento illustrato in Fig. 4.13.

L'immagine effettuata in *Linear Mode* (Fig. 4.15) non presenta invece artefatti topografici derivanti dallo spostamento della sonda lungo z , ed il segnale EFM (Fig. 4.16, (c) e (d)) è costituito solamente da uno spostamento di frequenza negativo, come atteso per la risposta puramente capacitiva di un conduttore scarico (Eq. (2.21)). Il segnale sarà tanto più intenso quanto più vicino la punta passa al di sopra della nanostruttura.

In seguito a queste osservazioni e dopo aver capito l'origine di tali artefatti, è stato deciso di effettuare tutte le scansioni di *interleave* nella modalità di *Linear Mode*, per quanto riguarda le misure sia di forza elettrica (EFM), sia di potenziometria (KPM).

Si potrebbe ancora obiettare che anche in queste condizioni di lavoro entra in gioco la geometria del campione, poichè la distanza punta-superficie varia in corrispondenza di protuberanze o avvallamenti. In questo caso però le variazioni di distanza sono dovute a cambiamenti nella geometria e nella costante dielettrica del campione e non al modo in cui si effettua la misura del profilo topografico.

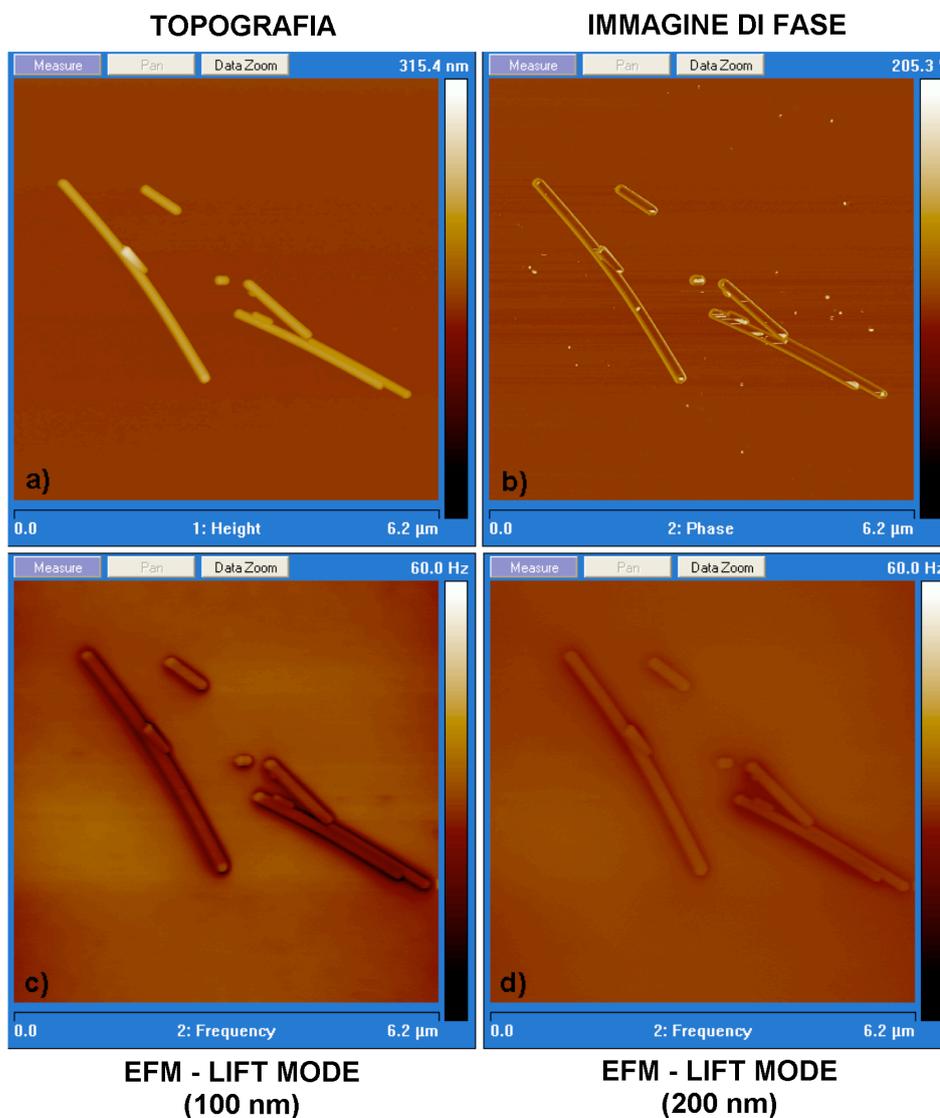


Figura 4.14: Topografia (a) e *phase imaging* (b) di un set di nanofili di InAs depositati su SiO₂. Immagini EFM in *Lift Mode* a due distanze differenti dal campione (100 nm (c) e 200 nm (d)): è evidente la corrispondenza con l'immagine topografica dei nanofili e la presenza di artefatti topografici (tono chiaro all'interno dell'alone scuro del segnale elettrico, con risoluzione inaspettatamente alta ed uguale a quella dell'immagine di topografia).

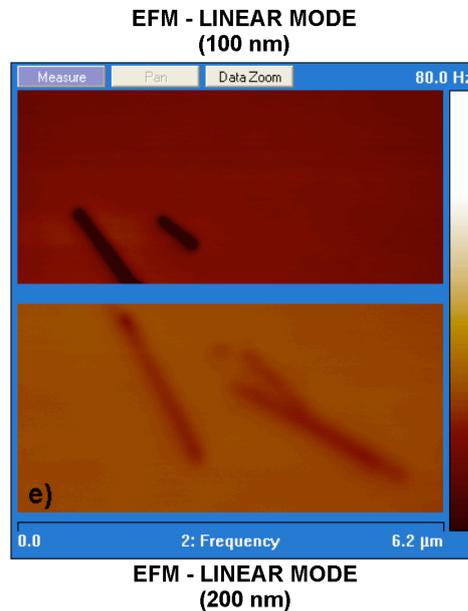


Figura 4.15: Immagine EFM in *Linear Mode* relativa all'immagine topografica in Fig.4.14 a due distanze differenti dal campione (100 nm, in alto, e 200 nm, in basso): il segnale è costituito esclusivamente dallo shift di frequenza negativo dovuto all'interazione elettrostatica punta-nanofilo scarico.

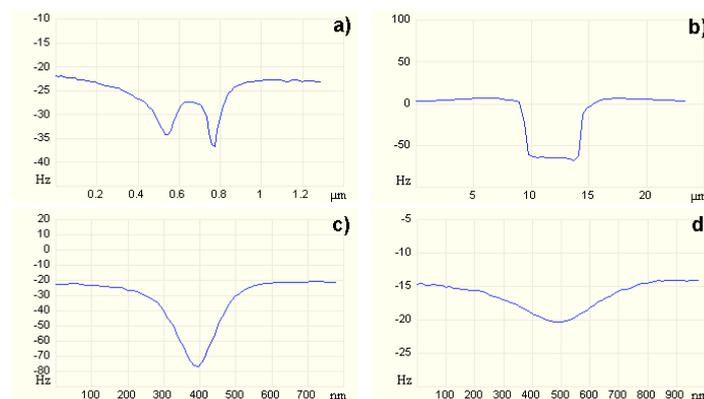


Figura 4.16: Risposta EFM ottenuta in due modalità differenti con una punta con $R_{tip} = 20 \div 25$ nm. *Lift Mode*: a) caso $R \approx R_{tip}$, nanofilo con diametro di 67 nm; b) caso $R \gg R_{tip}$, elettrodo di larghezza $L \simeq 6$ μm. *Linear Mode*: c) e d) nanofilo di diametro di 67 nm ($R \approx R_{tip}$), sondato dalla punta altezze di scansione z_0 differenti (100 nm c) e 200 nm d)).

Immaginiamo infatti di avere una nanostruttura depositata sul substrato e di registrare il segnale EFM ad altezza costante da esso (vedi Fig. 4.17): se la nanostruttura avesse costante dielettrica uguale a quella dell'aria, l'interazione elettrostatica tra la punta e il campione resterebbe costante su tutta la linea di scansione; quando invece la nanostruttura ha costante dielettrica differente dal mezzo circostante, la punta si accorge della sua presenza, come se interagisse con una superficie piana con due regioni con differente risposta elettrica. La differenza tra l'intensità dei due segnali dipende solo dalla distanza di interazione punta-nanostruttura, che è differente nei due casi. In questo modo, le dimensioni laterali della nanostruttura non determinano un artefatto topografico, ma l'area di estensione (anche se allargata dal fatto che la punta si trova ad una certa distanza) di un materiale con una determinata risposta elettrostatica.

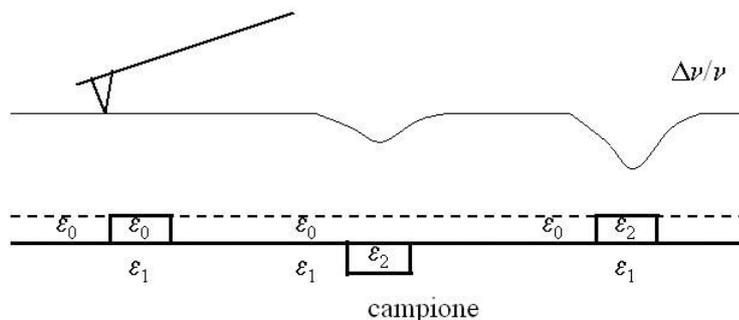


Figura 4.17: Rappresentazione grafica dell'interazione elettrostatica punta-nanostruttura in Linear Mode. Per le costanti dielettriche dei vari materiali vale $\epsilon_0 < \epsilon_1 < \epsilon_2$, dove con ϵ_0 si indica la costante dielettrica dell'aria. Per una descrizione più approfondita si rimanda al testo.

A questo punto il segnale elettrico andrà ricavato dallo shift di frequenza misurato in *Linear Mode* facendo la deconvoluzione tra le proprietà elettriche del materiale e la geometria del condensatore che modella il sistema, mediante appositi modelli teorici [63],[62]. La presenza di eventuali artefatti topografici, dovuti al moto verticale della punta, avrebbe causato un'errata interpretazione, anche qualitativa, dell'interazione punta-campione e non avrebbe permesso una diretta applicazione dei modelli teorici ai dati sperimentali.

Nonostante la trattazione di questo tipo di artefatti sia già stata presentata da alcuni anni in letteratura [80], negli studi di nanostrutture mediante EFM spesso non viene specificato in quale modalità si lavori o, qualora l'imaging venga fatto in *Lift Mode*, non si tiene conto dei segnali fittizi derivanti dallo spostamento della punta lungo z . Un tipico esempio dell'errore inter-

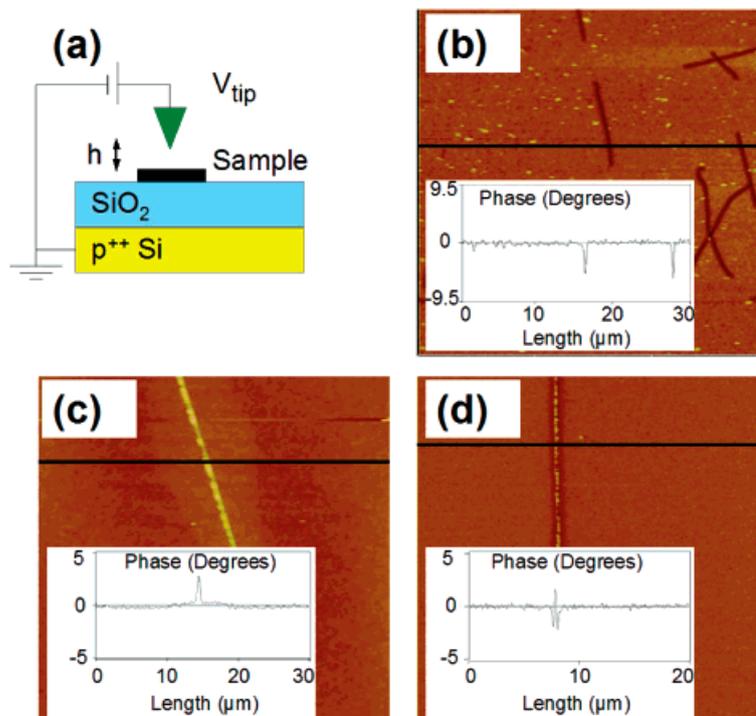


Figura 4.18: Evidenza di artefatti topografici nelle misure EFM effettuate da Staii et al. [70] su nanostrutture di dimensioni e proprietà elettriche differenti, utilizzando sonde con $R_{\text{tip}} \sim 30 - 60$ nm. a) Setup sperimentale: nella scansione di interleave il cantilever è polarizzato con una tensione DC e viene fatto oscillare alla sua frequenza di risonanza ad un'altezza h sopra il campione. Si ricordi che il segnale di fase dell'oscillazione del cantilever, riportato in queste misure, come già spiegato nel par. 2.3, è legato allo spostamento di frequenza mediante la (2.8). b) Immagine EFM di nanotubi di carbonio *single-wall* ($R \sim 1$ nm). Il riquadro mostra un profilo del segnale elettrico lungo la linea scura. c) Immagine EFM di nanofibre isolanti ($R \sim 50$ nm). d) Immagine EFM di nanofibre conduttrici ($R \sim 50$ nm).

pretativo in cui si può incorrere sembra ritrovarsi nel lavoro di Staii et al. (Fig. 4.18) [70]. In esso si deduce che nanofibre isolanti danno un segnale di spostamento di frequenza positivo, mentre nanofibre conduttrici uno negativo ai bordi e positivo al centro della nanofibra. Anche in base a quanto illustrato in precedenza con le nostre misure sui nanofili, questa conclusione sembra errata e causata dagli artefatti topografici dovuti alle dimensioni critiche degli oggetti rispetto al raggio della punta (il raggio delle nanofibre studiate da Staii infatti è pari a ($R \sim 50$ nm)). Infatti, il segnale sulle strutture isolanti sarebbe estremamente ridotto, a causa della loro scarsa

risposta elettrica, mentre il segnale su quelle conduttrici sarebbe esclusivamente negativo, in quanto dovuto alla polarizzazione dell'oggetto metallico da parte della punta polarizzata. Il segnale topografico, dovuto allo spostamento verticale della punta sulle nanofibre, genera uno shift di frequenza positivo. Questo spostamento fa apparire un oggetto isolante come a contrasto positivo e tende a controbilanciare lo shift negativo nella parte centrale delle nanostrutture conduttrici. Sui nanotubi si osserva invece il corretto shift di frequenza negativo, in quanto le loro dimensioni laterali ($R \sim 1$ nm) sono molto inferiori alle dimensioni dell'apice della sonda, che percepisce il campione come piatto e registra in maniera dominante l'interazione elettrostatica con i nanotubi.

4.4 Osservazioni preliminari su misure di forza elettrica

La Microscopia a Forza Elettrica, come è stato già osservato, è uno strumento di indagine di numerose proprietà dei materiali, che possono essere ricavate dall'analisi dell'interazione elettrostatica tra il campione e una punta metallica che svolge la funzione di sonda.

È noto che, quando il campione è scarico, la risposta EFM è puramente capacitiva. Infatti la punta e il campione sottostante costituiscono localmente un condensatore. La struttura di un campione per analisi di forza elettrica è solitamente composta da uno substrato conduttore, che può essere messo a massa o collegato ad un generatore di tensione, sormontato da un sottile strato isolante su cui possono essere depositate eventuali nanostrutture o film. Nella configurazione di bias più semplice, con una tensione V_{EFM} applicata alla punta e il campione messo a massa, la punta induce sulla superficie scarica del campione una carica di segno opposto a quella presente sull'apice della sonda, anche se non necessariamente uguale in modulo. Si dice che la sonda polarizza localmente il substrato, creando così un'interazione sempre attrattiva tra le ideali armature del condensatore. Come abbiamo già visto nel par. 2.3.1, il segnale EFM ($\frac{\Delta\omega}{\omega_0}$) dipende dal gradiente della forza elettrostatica rispetto alla direzione di oscillazione della punta, z :

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k_0} \frac{\partial F_{\text{el}}(z)}{\partial z} \quad (4.16)$$

Questo segnale risulta essere sempre negativo, in base alle espressioni per la capacità di un condensatore piano e parallelo. Infatti, qualunque sia il segno della differenza di potenziale applicata tra punta e campione, $\Delta V = V_{\text{EFM}}$, lo shift di frequenza rimane negativo, in quanto dipende dal quadrato di ΔV secondo l'espressione:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k_0} \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \Delta V^2 \quad (4.17)$$

ricavata usando la (2.20).

In presenza di carica netta sulla superficie del campione la risposta assume un carattere completamente diverso, come illustrato nel prossimo paragrafo.

Risposta EFM in presenza di cariche nette sul campione

Quando il campione non è scarico, ma presenta una carica netta Q sulla superficie, ad essa si può associare, in linea di principio, un potenziale V_Q : la differenza di potenziale tra punta e campione che entra nell'espressione (4.17) diventa $\Delta V = V_Q - V_{\text{EFM}}$. In questo caso, fissato il segno di V_Q , la risposta EFM è differente a seconda del segno della tensione V_{EFM} (Fig. 4.19).

Si noti però che, finchè si ritiene valida l'espressione (4.17), il segnale assoluto di shift di frequenza deve essere sempre e comunque negativo, poiché è proporzionale a $-\Delta V^2$. La risposta complessiva sarà data dalla sovrapposizione dell'interazione capacitiva attrattiva e di quella coulombiana tra la carica netta presente sulla superficie e la carica sulla punta del microscopio, che è determinata dalla tensione applicata alla sonda stessa V_{EFM} .

Al fine di determinare qualitativamente il segnale EFM risultante, osserviamo l'esempio riportato in Fig. 4.19. Supponiamo che la distribuzione di carica che determina il potenziale V_Q sia positiva (a), ed osserviamo cosa succede per differenti valori della tensione applicata alla punta, V_{EFM} : V_{EFM} positivo con $|V_{\text{EFM}}| > |V_Q^{\text{max}}|$ (caso b), negativo (caso c) e positivo ma con $|V_{\text{EFM}}| < |V_Q^{\text{max}}|$ (caso d). Poichè il segnale EFM di shift di frequenza è proporzionale a $-\Delta V^2 = -(V_Q - V_{\text{EFM}})^2$, esso risulterà negativo in ogni caso. Tuttavia, definendo la risposta puramente capacitiva del campione scarico (proporzionale a $-(V_{\text{EFM}})^2$), come il segnale di riferimento, il segnale EFM complessivo risulterà essere maggiore del segnale di riferimento nel caso b), minore in c), maggiore ai bordi e minore al centro nel caso più complicato d) [36].

Da questa trattazione si può trarre un utile criterio per distinguere l'origine del segnale EFM di interazione punta-campione. Nonostante lo shift di frequenza registrato debba assumere valori sempre negativi, essi possono essere rappresentati graficamente nell'immagine EFM mediante un'opportuna scala di colori (vedi par. 2.4) relativa ad un intervallo centrato attorno ad un valore di fondo, che è solitamente pari alla risposta puramente capacitiva del campione scarico $-(V_{\text{EFM}})^2$. Registrando quindi due immagini EFM successive, con due valori di tensione V_{EFM} di segno opposto, è possibile distinguere qualitativamente il tipo di interazione elettrostatica presente tra punta e campione:

- risposta puramente capacitiva dovuta alla polarizzazione del campione scarico da parte della punta del microscopio (quando invertendo V_{EFM} il segnale resta sempre negativo e pari al segnale di riferimento);
- compresenza di risposta capacitiva con l'interazione tra la punta polarizzata e le cariche nette presenti sulla superficie sottostante (quando invertendo V_{EFM} lo shift di frequenza complessivo resta negativo, ma diventa maggiore o minore del segnale di riferimento a seconda del segno di V_{EFM}).

L'andamento qui descritto della risposta elettrica del sistema in EFM, già noto in letteratura, è stato da noi verificato, andando ad osservare la risposta elettrica di alcune cariche localizzate nel substrato isolante.

Ricordiamo che la scala di colori con cui vengono visualizzate le immagini è relativa al valore di fondo assunto dallo shift di frequenza sull'intera

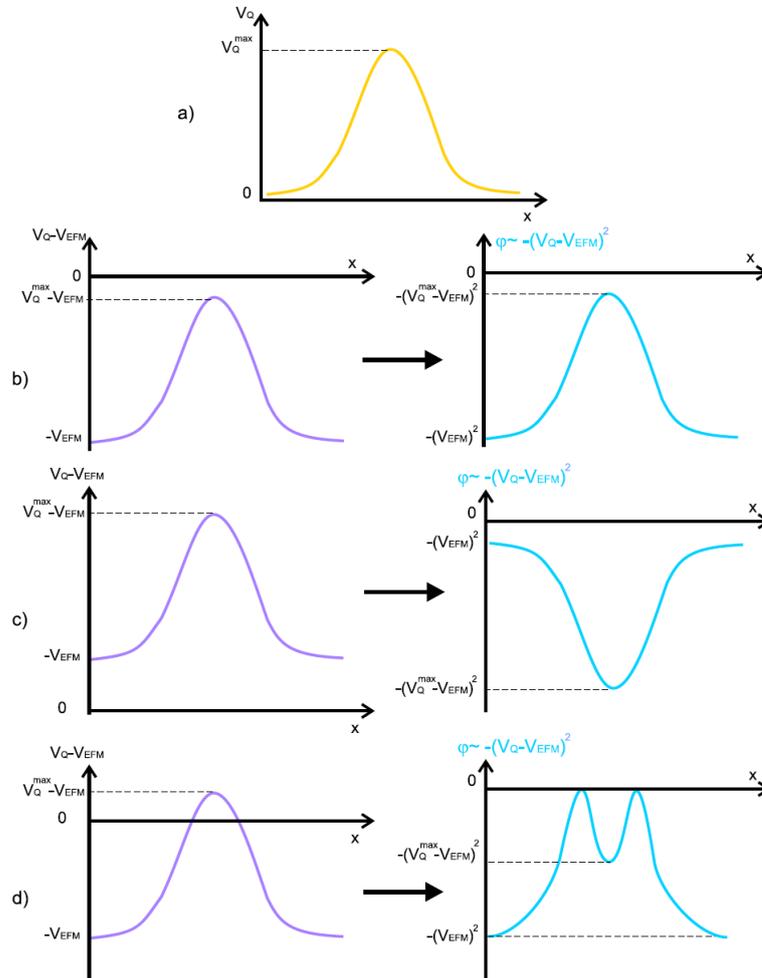


Figura 4.19: Andamento qualitativo del segnale EFM di interazione tra la sonda metallica del microscopio e la superficie di un campione su cui sono presenti cariche nette. Con V_{EFM} viene indicata la tensione applicata alla punta e con V_Q la distribuzione superficiale di potenziale generata dalle cariche in eccesso. In figura viene rappresentata la fase, ma essa è direttamente legata allo shift di frequenza tramite la (2.8).

immagine. Parleremo quindi di shift di frequenza minore del segnale di riferimento quando esso sarà rappresentato da una tonalità scura, e maggiore del riferimento quando la tonalità sarà più chiara del fondo. Bisogna però tenere sempre presente che il segnale EFM assoluto si deve presentare sempre negativo, almeno finché le condizioni sperimentali siano tali da rendere valida l'espressione (4.17).

In Fig. 4.20 è visibile una distribuzione di carica netta presente nel sub-

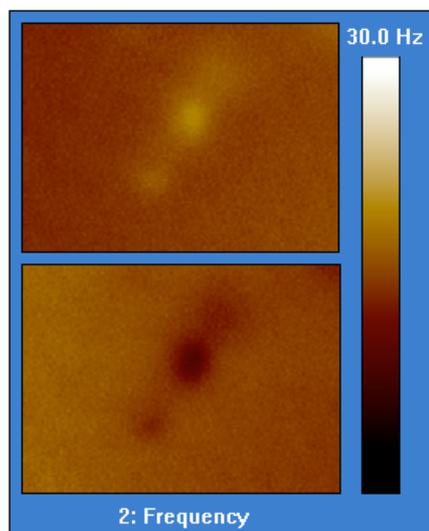


Figura 4.20: Imaging EFM di una distribuzione di carica iniettata nel substrato isolante di SiO_2 . La figura in alto è stata registrata con punta polarizzata positivamente con $V_{\text{EFM}} = 10 \text{ V}$, mentre quella in basso con $V_{\text{EFM}} = -10 \text{ V}$.

strato isolante di SiO_2 . È possibile riconoscere la natura coulombiana dell'interazione che determina tale risposta EFM, grazie alla tipica inversione di tonalità, nella scala relativa dei colori, in corrispondenza dell'inversione del segno di V_{EFM} (il potenziale applicato alla sonda). Infatti, poiché il segno della carica localizzata sul substrato non cambia nel tempo, la sua interazione con la punta polarizzata sarà in un caso repulsiva (segnale chiaro, quando $V_{\text{EFM}} = 10 \text{ V}$) e nell'altro attrattiva (segnale scuro, quando $V_{\text{EFM}} = -10 \text{ V}$). Si può dedurre da tali osservazioni che la carica netta nel substrato deve essere positiva.

Infine si noti come questa distribuzione di carica non si diffonda man mano che si effettuano scansioni successive, ma resti localizzata intorno alla posizione iniziale, a causa delle proprietà isolanti del substrato.

Risposta qualitativa di strutture conduttrici

Il *setup* sperimentale da noi adottato per sondare la risposta elettrica delle strutture conduttrici o semiconduttrici depositate sul campione (elettrodi planari e nanofili) è rappresentato in Fig. 4.21. La modalità di scansione in *interleave* utilizzata è il *Linear Mode*, nel quale la punta segue una traiettoria rettilinea ad altezza fissata dal substrato, senza ripercorrere il profilo topografico, in modo da evitare artefatti topografici dovuti allo spostamento verticale della sonda. A ciascuna coppia di elettrodi interdigitati vengono

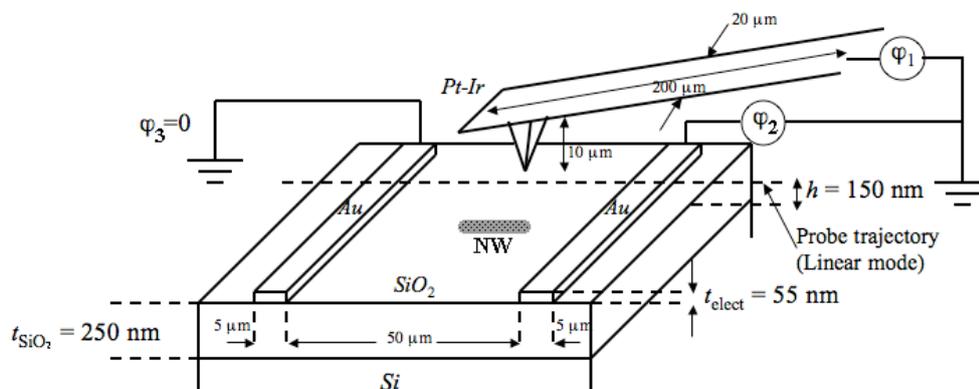


Figura 4.21: Setup sperimentale utilizzato nelle nostre misure di EFM. La sonda e il tipo di microscopio adoperati sono stati già descritti nel capitolo 3. A ciascuna coppia di elettrodi interdigitati vengono applicate due tensioni differenti: nello specifico, un elettrodo viene tenuto a terra ($\varphi_3 = 0$ V), mentre l'altro è collegato ad un generatore φ_2 che può fornire una tensione in un range da -10 V a $+10$ V. Nello schema le reali proporzioni non sono rispettate per motivi di chiarezza.

applicate due tensioni differenti: nello specifico, un elettrodo viene tenuto a terra ($\varphi_3 = 0$ V), mentre l'altro è collegato ad un generatore φ_2 che può fornire una tensione in un range da -10 V a $+10$ V.

Osserviamo inizialmente la risposta elettrica di una coppia di elettrodi metallici planari di Cr/Au, depositati sul substrato di ossido (Fig. 4.22). L'immagine è stata registrata a $z_0 = 150$ nm in *Linear Mode* e la tensione applicata alla punta del microscopio assume valori che variano da -12 V a $+12$ V. In Fig. 4.22 è anche riportata a destra l'immagine topografica della coppia di elettrodi, registrata tracciando sempre la stessa linea di scansione (cioè y fissato).

Come ci si aspetta per un conduttore scarico, collegato a massa, l'elettrodo di sinistra ($\varphi_3 = 0$ V) ha una risposta EFM puramente capacitiva: infatti, se si considera come segnale di riferimento il segnale di fondo di interazione punta-elettrodo per $\varphi_1 = \varphi_3 = 0$ V, è immediato verificare che il segnale di risposta EFM è sempre minore (tonalità più scura) del suo riferimento, al variare della tensione della punta (φ_1). In particolare si nota la simmetria dell'interazione punta-elettrodo, intorno a $\varphi_1 = 0$ V, per valori positivi e negativi di tensione sulla sonda.

L'elettrodo di destra, invece, è mantenuto ad un potenziale $\varphi_2 = -5$ V durante tutta la scansione; esso si deve quindi comportare come un corpo conduttore carico negativamente. In questo caso, come corretto segnale di riferimento deve essere preso lo shift di frequenza sull'elettrodo scarico (a si-

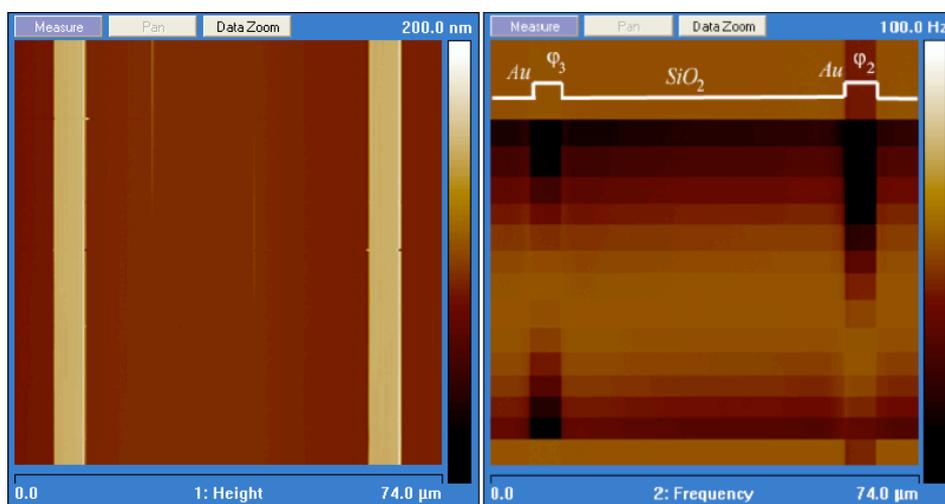


Figura 4.22: Immagine topografica (a sinistra) e EFM (a destra) di una coppia di elettrodi metallici. Confronto qualitativo della risposta elettrica dell'elettrodo di sinistra collegato a terra ($\varphi_3 = 0$ V) e di quella dell'elettrodo destro mantenuto ad un potenziale $\varphi_2 = -5$ V, quindi carico negativamente. L'immagine è stata registrata a $z_o = 150$ nm in *Linear Mode* e la tensione applicata alla punta del microscopio assume valori $\varphi_1 = 0, -12, -10, -8, -6, -4, -2, 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12$ V dal basso.

nistra), a parità di condizioni di polarizzazione della punta; questo significa che per ogni valore di φ_1 , la tonalità relativa alla risposta EFM dell'elettrodo carico deve essere confrontata con quella corrispondente relativa all'elettrodo scarico. In base a questa interpretazione, si verifica la validità del criterio enunciato sopra per distinguere la risposta di strutture cariche da strutture prive di carica netta: infatti, per tensioni φ_1 positive il segnale EFM dell'elettrodo carico è minore, e quindi più scuro, del segnale di riferimento, mentre per φ_1 negative il segnale si inverte, risultando maggiore, e quindi più chiaro, del segnale sull'elettrodo scarico.

Si verifica quindi che, quando l'elettrodo viene polarizzato da una tensione $\varphi_2 \neq 0$ V, esso si carica e la parte di interazione coulombiana con la punta metallica (mantenuta a φ_1) dipende dai rispettivi segni delle due tensioni $V_Q = \varphi_2$ e $V_{\text{EFM}} = \varphi_1$. Per esempio, nel caso presentato in Fig. 4.22, l'interazione è repulsiva per $\varphi_1 < 0$, e questo fornisce una verifica diretta del segno negativo del potenziale applicato all'elettrodo ($\varphi_2 = -5$ V).

Un altro studio qualitativo è stato fatto su un nanofilo di InAs, depositato sul substrato isolante di SiO_2 . In Fig. 4.23 si può osservare la compresenza della risposta EFM capacitiva e coulombiana di un nanofilo in seguito ad un processo di carica.

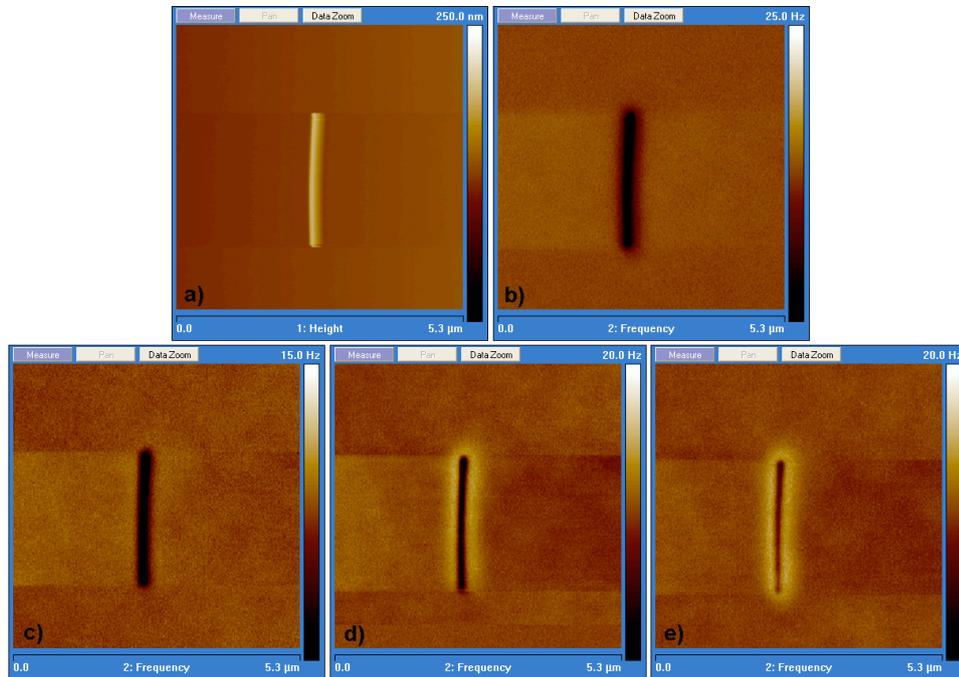


Figura 4.23: Immagine topografica (a) e relative immagini di EFM della risposta di un nanofilo di InAs su SiO_2 , registrate in *Linear Mode* ad un'altezza costante di $z_o = 100$ nm. L'immagini (b) si riferisce a punta polarizzata con $\varphi_1 = 5$ V, mentre (c), (d) e (e) al caso di $\varphi_1 = -5$ V.

Il processo di iniezione di carica nella nanostruttura e nel substrato (vedi Fig. 4.20) è avvenuto in maniera incontrollata, applicando una differenza di potenziale alla coppia di elettrodi sia durante la scansione di tapping mode sia in quella successiva di interleave. In questo modo, quando la punta registra la topografia del campione, essa si trova immersa nel campo elettrico generato dagli elettrodi planari; su di essa viene così indotta della carica, che viene iniettata nel substrato o nel nanofilo quando la punta entra in contatto con essi durante il ciclo di oscillazione verticale della punta in *Tap-ping Mode*. Poichè tale contatto in questa modalità dell'AFM avviene solo per tempi brevissimi, il processo di carica ha successo solo sporadicamente; un'indicazione di ciò è data dalla ben definita localizzazione spaziale della distribuzione di carica ottenuta sul substrato (Fig. 4.20).

La serie di immagini EFM presentata in Fig. 4.23 è stata registrata in *Linear Mode* ad un'altezza costante di $z_o = 100$ nm. Mentre l'immagine (a) riporta la topografia del nanofilo in questione, (b) si riferisce a punta polarizzata con $\varphi_1 = 5$ V e (c), (d) e (e) al caso di $\varphi_1 = -5$ V.

È evidente la presenza di una risposta puramente capacitiva del sistema,

sempre presente in quanto legata alla polarizzazione locale dell'oggetto da parte della punta. Fissando il segnale di riferimento quale la risposta EFM sul substrato circostante il nanofilo, che si suppone essere scarico, si può osservare che all'interazione capacitiva si sovrappone quella coulombiana tra la punta e la carica netta iniettata nel nanofilo, attrattiva (alone scuro) per φ_1 positivo e repulsiva (alone chiaro) per φ_1 negativo. Si deduce quindi che la carica netta distribuita sulla nanostruttura sia negativa.

Qualora non si verificano processi di iniezione di carica, la risposta del nanofilo sarebbe puramente capacitiva e non invertirebbe la sua tonalità rispetto al substrato al variare di φ_1 .

L'ordine temporale con cui sono state registrate le immagini segue quello alfabetico con cui esse sono state contrassegnate: si può osservare, almeno qualitativamente, il processo di carica progressivo del nanofilo. Mentre in (b) e (c) l'oggetto è quasi scarico, nell'ultima immagine vi è un forte accumulo di carica netta su di esso: il segnale di polarizzazione si assottiglia sempre di più con una predominanza sempre più spiccata del segnale di interazione coulombiana dovuta alla carica del nanofilo.

Infine possiamo osservare, confrontando l'immagine 4.20 con la 4.23, che la natura isolante dell'ossido di Silicio non permette alla carica di diffondersi velocemente nel materiale, mentre la distribuzione di carica sul nanofilo appare uniforme sulla sua superficie. Il fatto che la carica si sia diffusa uniformemente sulla nanostruttura a partire dai punti di occasionale iniezione è una prima indicazione delle proprietà conduttrici dei nanofili di InAs.

Problematiche relative all'interpretazione quantitativa della risposta EFM

Nelle sezioni precedenti abbiamo visto come si ritrovi, almeno qualitativamente, lo stesso comportamento della risposta EFM presentato in letteratura per simili sistemi. Tuttavia un'interpretazione delle misure dal punto di vista quantitativo potrebbe essere limitata dalle assunzioni di validità fatte all'inizio di questo paragrafo e del par. 2.3.1 per la relazione che descrive l'interazione elettrostatica in termini della differenza di potenziale.

Prima di tutto facciamo un semplice ragionamento per comprendere come l'espressione comunemente utilizzata per descrivere l'interazione elettrostatica punta-campione potrebbe non essere rigorosamente valida. Consideriamo due sfere metalliche caricate per mezzo di due generatori di tensione differenti (Fig. 4.24). Andiamo ad analizzare due casi in cui la differenza di potenziale tra i due corpi conduttori è fissata ($\Delta V = cost$), ma in un caso è ottenuta sottraendo tra loro due tensioni entrambi positive, mentre nel secondo sottraendo ad una tensione positiva un valore negativo. L'espressione comunemente riconosciuta in letteratura per modellizzare la forza

elettrostatica tra due conduttori è:

$$F_{\text{el}} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2 \quad (4.18)$$

Tale formula predice la stessa forza, attrattiva, per entrambi i casi, in quanto dipende dal modulo della differenza di potenziale tra i due corpi.

Osserviamo invece che la forza tra le due sfere deve essere attrattiva (o repulsiva) quando le distribuzioni di carica sui due corpi hanno segno discorde (o concorde): questo dipende dal segno delle tensioni fornite dai due diversi generatori. Si può quindi concludere che l'espressione (4.18) non può avere validità generale, poichè la forza reale deve dipendere dai potenziali assoluti, e non solo dalle loro differenze.

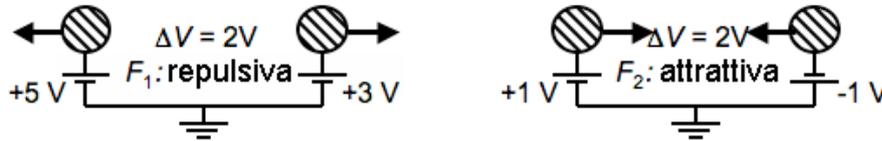


Figura 4.24: Esperimento virtuale per comprendere come l'espressione (4.18) non descriva correttamente la fisica dell'interazione elettrostatica tra due conduttori. In questo esempio, alla stessa differenza di potenziale applicata tra le due sfere metalliche corrispondono forze di interazione elettrostatica differenti (in un caso repulsiva e nell'altro attrattiva).

Come già accennato nel par. 2.3.1, la polarizzazione del sistema punta-campione può essere effettuata in molti modi differenti: punta polarizzata con una tensione rispetto al campione messo a terra [26]; punta a massa e tensione applicata al campione [43],[58]; punta e campione entrambi a potenziali non nulli [82]; polarizzazione flottante tra punta e campione, connessi tra loro da un generatore di tensione [71]. Come abbiamo visto, l'espressione (4.18) risulta sicuramente valida per sistemi in cui si realizza induzione completa tra i corpi conduttori ($Q_1 + Q_2 = 0$). In tal modo è infatti possibile definire la capacità del sistema in termini delle sole differenze di potenziale. Inoltre la definizione comunemente utilizzata per la forza elettrostatica F_{el} non è generalizzabile ad un sistema costituito da più di due conduttori, in cui entrano in gioco le mutue interazioni tra i corpi.

Nelle situazioni sopra descritte, il sistema non può essere modellizzato secondo lo schema di un semplice condensatore. Un modello più rigoroso, basato su un sistema di conduttori ideali che interagiscono tra di loro definendo dei coefficienti di mutua induzione è stato introdotto da H. O. Jacobs et al. nel 1998 [71]. Tuttavia, anche tale modello non risulta descrivere correttamente la realtà fisica, in quanto ancora una volta le forze vengono assunte dipendere solo dalle differenze di potenziale.

Queste osservazioni ci hanno portato a formulare un modello più rigoroso, basato su principi generali dell'elettrostatica, che permettesse di interpretare quantitativamente l'interazione elettrostatica di un generico sistema di conduttori (Cap. 5) [83]. Tale modello, oltre ad essere stato ricavato in maniera del tutto indipendente dal precedente, ha validità molto più generale, come verrà mostrato nel capitolo successivo.

Un'ulteriore motivazione allo sviluppo del nostro modello è stata la difficoltà incontrata ad interpretare correttamente le misure di potenziometria effettuate in KPM. Infatti, applicando una tensione nota φ_2 agli elettrodi, si riscontra che il valore di tensione (V_{DC}) letto dal microscopio su questi conduttori è sempre minore rispetto al potenziale applicato realmente all'elettrodo. Questo ci ha suggerito che l'espressione (2.29), basata sulle medesime approssimazioni della formula (4.18) per F_{el} , non può avere validità generale, in quanto essa deve implicare $V_{DC} = V_{sample}$. Anche per l'analisi delle misure di potenziometria diventa quindi di primaria importanza riuscire a modellizzare correttamente l'interazione elettrostatica tra i corpi conduttori di un sistema complesso come quello studiato in questo lavoro.

Capitolo 5

Interazione elettrostatica in EFM e KPM

Nel Capitolo 4 sono state introdotte alcune problematiche relative alla corretta interpretazione fisica dell'interazione elettrostatica tra il campione e la punta metallica del Microscopio a Forza Elettrica. In particolare si è notato che l'espressione della forza elettrostatica comunemente utilizzata in letteratura $F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2$ non consente di spiegare correttamente le misure di potenziometria effettuate su un elettrodo posto a potenziale diverso da zero; inoltre si è osservato che essa è valida solo per quelle configurazioni di polarizzazione di punta e campione che danno origine ad induzione di carica completa nel sistema. Solo in tal caso la forza può essere scritta esclusivamente in funzione della differenza di potenziale tra punta e campione.

Per tener conto, invece, della presenza di un'eventuale carica netta sul campione e per poter modellizzare l'interazione in sistemi più complessi, formati da più di due corpi conduttori, è necessario introdurre un modello più generale basato sui principi dell'elettrostatica validi per un sistema di N conduttori in mutua interazione tra loro.

Nella prima parte di questo capitolo verrà trattata l'interazione elettrostatica di un generico sistema di corpi conduttori e verrà approfondito il caso particolare di due sfere conduttrici; questa semplice configurazione permetterà infatti di ricavare gli andamenti generali della forze elettrostatica e del gradiente di forza in funzione della mutua distanza tra i corpi e delle loro dimensioni. Nella fase successiva questa trattazione sarà utilizzata per fornire un'interpretazione della risposta elettrica del sistema punta-campione nella Microscopia a Forza Elettrica e nelle misure di Kelvin Probe. A sostegno della validità del modello qui introdotto [83] verranno presentati alcuni risultati sperimentali di interesse ed alcune simulazioni che aiutano a comprendere meglio la fisica in gioco.

5.1 Interazione elettrostatica in un sistema di corpi conduttori

Consideriamo un sistema costituito da N conduttori di forma qualunque. L'energia di un generico campo elettrostatico di conduttori [52] è definita come

$$U = \int_V \frac{1}{2} \vec{E} \cdot \vec{D} dv \quad (5.1)$$

dove l'integrale, effettuato rispetto all'unità di volume dv è preso su tutto il volume V esterno ai conduttori, \vec{E} è il campo elettrostatico in tale regione e \vec{D} il vettore di induzione elettrica ($\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$, nel caso più semplice di conduttori nel vuoto). La presente trattazione è valida solo sotto l'ipotesi che la regione spaziale in cui il campo elettrostatico non è nullo sia semplicemente connessa. Si trova allora:

$$U = \frac{\epsilon_0}{2} \int_V E^2 dv \quad (5.2)$$

Il campo elettrico è legato al potenziale scalare $\varphi(\vec{r})$ dalla relazione

$$\vec{E} = -\nabla\varphi(\vec{r}) \quad (5.3)$$

Se il mezzo in cui sono immersi i conduttori è un mezzo omogeneo con carica libera $\rho_{\text{free}} = 0$, si ha che $\nabla \cdot \vec{E} = 0$, da cui, utilizzando la proprietà della divergenza $\nabla \cdot (\varphi \vec{E}) = \varphi \nabla \cdot \vec{E} + \vec{E} \cdot \nabla \varphi$, risulta $\nabla \cdot (\varphi \vec{E}) = \vec{E} \cdot \nabla \varphi$. Ne segue che

$$U = -\frac{\epsilon_0}{2} \int_V \vec{E} \cdot \nabla \varphi dv = -\frac{\epsilon_0}{2} \int_V \nabla \cdot (\varphi \vec{E}) dv = -\frac{\epsilon_0}{2} \sum_{i=1}^N \int_{S_i} \varphi_i \vec{E} \cdot \hat{n} ds \quad (5.4)$$

dove φ_i e S_i sono rispettivamente il potenziale e la superficie dell' i -esimo conduttore, ds è il modulo dell'elemento di superficie infinitesimo e \hat{n} il suo versore orientato come la normale all'elemento di superficie. La sommatoria è fatta su tutti gli N conduttori del sistema. Poiché φ_i è costante su tutta la superficie e poiché su ogni elemento di superficie del conduttore i -esimo vale $-\vec{E} \cdot \hat{n} = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$, dove σ è la distribuzione superficiale di carica del conduttore, si ha:

$$\int_{S_i} \vec{E} \cdot \hat{n} ds = -\frac{Q_i}{\epsilon_0} \quad (5.5)$$

con Q_i la carica totale sull' i -esimo conduttore.

L'espressione dell'energia elettrostatica associata al sistema diventa allora:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N Q_i \varphi_i \quad (5.6)$$

Considerando un sistema di N conduttori posti a potenziali φ_i da N generatori, le cariche non possono essere prese in maniera arbitraria su tutti i conduttori, poiché il potenziale di ciascuno è legato alla carica sugli altri. Deve sussistere una relazione tra la carica sull' i -esimo conduttore e i potenziali di tutti gli N corpi; tale relazione deve essere necessariamente lineare in quanto le equazioni del campo sono lineari.

In un generico sistema di N corpi conduttori la carica i -esima Q_i sarà quindi determinata da tutti i potenziali secondo la relazione:

$$Q_i = \sum_{j=1}^N C_{ij} \varphi_j \quad (5.7)$$

dove i coefficienti C_{ij} hanno le dimensioni di una capacità. I termini diagonali C_{ii} sono chiamati *coefficienti di capacità*, mentre i C_{ij} con $i \neq j$ sono denominati *coefficienti di induzione elettrostatica*. L'energia del sistema assume così la forma:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^N C_{ij} \varphi_j \right) \varphi_i = \frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{ij} \varphi_j \varphi_i \quad (5.8)$$

Si ha che $\frac{\partial U}{\partial \varphi_i} = Q_i$, $\frac{\partial U}{\partial Q_i} = \varphi_i$ e $\frac{\partial^2 U}{\partial \varphi_i \partial \varphi_j} = \frac{\partial Q_j}{\partial \varphi_i} = C_{ij}$.

Poiché il campo ammette una funzione potenziale, le derivate miste devono essere uguali e la matrice dei coefficienti C_{ij} simmetrica ($C_{ij} = C_{ji}$).

Da ragionamenti del tutto generali è possibile dedurre il segno dei coefficienti C_{ij} . Essendo U definita positiva, deve risultare necessariamente che $C_{ii} > 0$. Supponiamo, infatti, di avere un sistema con $\varphi_i \neq 0$ e tutti gli altri $\varphi_j = 0$ (per $j \neq i$): allora l'energia sarà solamente $U = C_{ii} \varphi_i^2 > 0$, da cui $C_{ii} > 0$.

Utilizzando lo stesso esempio, in un sistema in cui solo il potenziale sul corpo i -esimo non è nullo, le cariche indotte da tale φ_i su tutti gli altri conduttori saranno $Q_j = C_{ji} \varphi_i$; come noto, le cariche indotte devono essere di segno opposto al potenziale che le produce, da cui si deduce che il segno dei coefficienti di induzione elettrostatica è negativo ($C_{ji} < 0$ per $i \neq j$).

La distribuzione di carica indotta dipende non solo dai potenziali presenti nel sistema, ma anche dalla distanza relativa tra i vari corpi conduttori e dalla geometria degli stessi; per questo, i coefficienti C_{ii} e C_{ij} devono contenere l'informazione relativa alla geometria dei corpi e devono dipendere dalla mutua distanza tra il conduttore i -esimo e quello j -esimo.

La procedura per calcolare tutti i coefficienti C_{ij} inizia dal problema inverso $\varphi_i = \sum_j S_{ij} Q_j$, in cui gli S_{ij} sono i coefficienti che determinano i potenziali i -esimi a partire dalle N cariche presenti su di essi. Considerando un sistema di conduttori con carica Q_i fissata su ciascuno di essi, i termini diagonali S_{ii} possono dipendere solo dalla geometria dell' i -esimo corpo.

Tuttavia, anche se i coefficienti S_{ii} non dipendono dalla mutua distanza tra i conduttori, questa dipendenza compare necessariamente nei termini diagonali di capacità C_{ii} , poiché l'operazione di inversione della matrice dei S_{ij} mescola i termini diagonali e fuori diagonale della matrice di partenza.

Per valutare la forza d'interazione elettrostatica tra gli N conduttori, supponiamo di spostare uno solo degli N corpi di una quantità infinitesima $d\vec{s}$, mentre le posizioni degli altri $N - 1$ corpi restano fissate nello spazio. Tali posizioni possono essere quindi espresse in funzione delle sole coordinate spaziali del corpo che subisce lo spostamento generico $d\vec{s}$.

Questa ipotesi corrisponde alla situazione sperimentale che vogliamo descrivere, in quanto nella Microscopia a Forza Elettrica la punta metallica si sposta interagendo con i diversi corpi conduttori, la cui posizione è fissata sul campione.

Andiamo a calcolare la variazione di energia totale del sistema dU_{tot} in seguito allo spostamento infinitesimo $d\vec{s}$. Consideriamo la forza del campo elettrostatico, interna al sistema, agente sul conduttore considerato. La componente della forza risultante nella direzione dello spostamento sarà quindi $F_{\text{el}} = -\nabla U_{\text{tot}} \cdot d\vec{s}$. Nel caso in cui i potenziali siano tenuti costanti da dei generatori esterni, si trova, come già osservato nel par. 2.3.1, che la variazione di energia totale del sistema è $\nabla U_{\text{tot}} = \nabla U_{\text{el}} + \nabla U_{\text{gen}} = -\nabla U_{\text{el}}$, dove ∇U_{el} e ∇U_{gen} sono rispettivamente la variazione di energia elettrostatica del sistema e il lavoro fatto dai generatori per mantenere costanti i potenziali [52]. La forza di interazione si ottiene quindi derivando l'energia elettrostatica, come descritto nel par. 2.3.1: $F_{\text{el}} = \nabla U_{\text{el}} \cdot d\vec{s}$.

Nel nostro caso lo spostamento $d\vec{s}$ fatto sul corpo conduttore di riferimento corrisponde alla oscillazione della punta del microscopio, che in prima approssimazione possiamo considerare diretta solamente lungo la direzione verticale rispetto al piano del campione; per comodità sostituiamo quindi lo spostamento generico $d\vec{s}$ con lo spostamento infinitesimo lungo la direzione z , dz .

Utilizzando l'espressione dell'energia (5.8), ottenuta in maniera del tutto generale per un sistema di N corpi conduttori, la forza di interazione elettrostatica assume la forma:

$$F_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{dC_{ij}}{dz} \varphi_j \varphi_i \quad (5.9)$$

Le espressioni (5.8) e (5.9) per l'energia e per la forza di interazione elettrostatica nel caso di N generici conduttori, costituiscono il punto di partenza per l'interpretazione dei segnali EFM e KPM, proposta in questo lavoro. Mediante questo modello generale, infatti, si può rappresentare qualunque tipo di sistema costituito da corpi conduttori di forma qualsiasi, uno dei quali deve essere la punta metallica del microscopio stesso. All'interno dei

coefficienti di capacità e di induzione elettrostatica C_{ij} è contenuta l'informazione relativa alla geometria dei corpi e alla loro mutua distanza, mentre i potenziali di ciascun conduttore entrano nell'espressione della forza come potenziali assoluti e non come sole differenze di potenziale. Quest'ultima osservazione garantisce la validità dell'espressione (5.9) per qualunque configurazione di polarizzazione punta-campione, in quanto nell'interazione elettrostatica contano esclusivamente i potenziali effettivi di ciascun conduttore.

L'espressione (4.18) della forza elettrica comunemente utilizzata in letteratura si ritrova come caso particolare della (5.9), qualora il sistema isolato sia composto solamente da due corpi conduttori collegati ad un generatore di tensione, e solo nel caso in cui si abbia induzione di carica completa ($\sum_i Q_i = 0$). Questo significa richiedere che tutte le linee di campo escano dall'elettrodo positivo e si richiudano su quello negativo.

Scrivendo le cariche in funzione dei potenziali, si può osservare che tale condizione ($Q_1 + Q_2 = 0$) si verifica se e solo se $\varphi_1 = -\frac{C_{22}+C_{12}}{C_{11}+C_{21}}\varphi_2$: in questo caso è quindi possibile esprimere la carica Q ($= Q_1 = -Q_2$) in termini della sola differenza di potenziale tra i due conduttori:

$$Q = \frac{(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)}{C_{11} + C_{22} + 2C_{12}} \cdot (\varphi_1 - \varphi_2) = C \cdot (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (5.10)$$

$$C = \frac{(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)}{\sum_{i,j} C_{ij}} \quad (5.11)$$

Una relazione di proporzionalità tra la carica e la differenza di potenziale può quindi essere scritta solo nel caso di carica totale nulla sui due corpi. In questa particolare situazione sperimentale l'energia del sistema (5.8) diventa $U_{el} = \frac{1}{2}C(\varphi_1 - \varphi_2)^2$ e di conseguenza la forza (5.9) dipende solo da $\Delta V^2 = (\varphi_1 - \varphi_2)^2$, invece che dai singoli φ_1 e φ_2 .

Un modello basato sulla teoria generale della capacità di N conduttori è stato proposto da H. O. Jacobs et al. nel 1998 [71] per interpretare quantitativamente la risposta KPM. In questo lavoro il sistema punta-campione viene sempre modellizzato come un sistema di conduttori ideali che interagiscono mediante mutua induzione, in modo tale da correlare il potenziale misurato con il metodo di Kelvin alla reale distribuzione superficiale dei potenziali.

Nel modello di Jacobs, però, la carica Q_i viene espressa in termini delle differenze di potenziale ($\varphi_i - \varphi_j$), anziché dei potenziali assoluti φ_i :

$$Q_i = \sum_{j=1}^N C_{ij}(\varphi_i - \varphi_j) \quad (5.12)$$

Fisicamente questa scelta per un sistema di due conduttori significa supporre carica totale nulla, ipotesi che, come abbiamo già osservato, non ha validità

generale, ma dipende dalla configurazione di polarizzazione della punta e del campione conduttore.

Inoltre nel caso di tre o più conduttori, una relazione lineare tra la carica Q_i e le relative differenze di potenziale non è corretta neanche nel caso di carica totale nulla. Infatti, scriviamo, per esempio per tre corpi, la condizione $\sum_i Q_i = 0$ con ciascun Q_i espresso mediante la (5.7):

$$\begin{aligned} Q_1 + Q_2 + Q_3 &= (C_{11} + C_{12} + C_{13})\varphi_1 + \\ &+ (C_{21} + C_{22} + C_{23})\varphi_2 + \\ &+ (C_{31} + C_{32} + C_{33})\varphi_3 \end{aligned} \quad (5.13)$$

Affinché la carica sia nulla $\forall \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, è necessario che

$$C_{11} + C_{12} + C_{13} = 0 \quad (5.14)$$

$$C_{21} + C_{22} + C_{23} = 0 \quad (5.15)$$

$$C_{31} + C_{32} + C_{33} = 0 \quad (5.16)$$

Questo significa imporre che la somma dei coefficienti di ciascuna riga della matrice C_{ij} sia nulla; in realtà tali coefficienti non possono essere scelti arbitrariamente poichè sono predeterminati dalla geometria dei singoli conduttori e dalle distanze relative tra essi. Ne consegue che per tre o più corpi non può esistere induzione completa nel senso espresso in precedenza: è evidente che se le linee di campo di un corpo vanno a terminare tutte su un altro corpo, questo non si può verificare per tutte le coppie di corpi.

Riteniamo quindi che la trattazione proposta da Jacobs sia evidentemente incoerente. Secondo la relazione (5.12), infatti, tre corpi conduttori posti tutti allo stesso potenziale non nullo, $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 \neq 0$, avrebbero carica totale nulla indipendentemente dal valore del potenziale assegnato a ciascun corpo.

Introduciamo ora un modello costituito da due soli corpi conduttori, che possono essere rappresentati come due sfere conduttrici, qualora la loro mutua distanza sia molto maggiore rispetto alle loro dimensioni caratteristiche. Questa semplice configurazione permette di rappresentare il sistema fisico più semplice che si può incontrare in uno studio di microscopia a forza elettrica: il caso in cui l'interazione tra la punta EFM ed il campione sia approssimabile ad una semplice interazione a due corpi. Questa condizione è verificata quando il campione è composto semplicemente da una superficie metallica (che può essere interpretata come una sfera con raggio molto grande rispetto alla punta) o quando vi siano un solo corpo metallico depositato su substrato isolante (come nel caso di un elettrodo o di una nanostruttura). Qualora vi siano più strutture conduttrici sul campione, l'approssimazione a due corpi resta valida se la distanza tra le strutture è sufficientemente grande da poter trascurare l'influenza di tutti gli altri corpi sulla punta, quando questa sta sondando la risposta elettrica di uno di essi.

Modello di due corpi conduttori

Per comprendere i fenomeni fisici che stanno alla base dell'interazione elettrostatica punta-campione, modellizzati come un sistema di corpi conduttori con i rispettivi coefficienti di capacità e di mutua induzione, consideriamo il caso più semplice di due sfere conduttrici poste ad una distanza r molto maggiore dei loro raggi R_1 e R_2 ($r \gg R_c$, dove $R_c = \sqrt{R_1 \cdot R_2}$) e mantenute rispettivamente ad un potenziale φ_1 e φ_2 .

Per un sistema di questo tipo i coefficienti C_{ij} ($i, j = 1, 2$) si ricavano facilmente: si assegna una carica Q_o al primo corpo e si calcolano i rispettivi potenziali φ_1 e φ_2 nell'ipotesi che la carica indotta sul corpo scarico non modifichi la distribuzione di carica di quello carico. I rapporti $\frac{\varphi_1}{Q_o}$ e $\frac{\varphi_2}{Q_o}$ definiscono i coefficienti S_{11} e S_{12} . Si ripete poi la procedura assegnando una carica Q_o al secondo corpo e ricavando così gli altri due termini della matrice S_{22} e S_{21} . A questo punto si procede invertendo la matrice dei coefficienti S_{ij} per ricavare i C_{ij} .

Da questo calcolo, riportato anche in letteratura [84], si ottiene:

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} = C_1 \cdot \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{R_1 R_2}{r^2}\right) & -\frac{R_2}{r} \\ -\frac{R_2}{r} & \frac{R_2}{R_1} \cdot \left(1 + \frac{R_1 R_2}{r^2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} \quad (5.17)$$

dove $C_1 = 4\pi\epsilon_o R_1$ è la capacità del corpo isolato di dimensioni R_1 .

I termini di induzione elettrostatica, fuori diagonale, tendono a zero al crescere della distanza tra i corpi, mentre quelli diagonali tendono alla capacità del singolo corpo isolato $C_i = 4\pi\epsilon_o R_i$, come ci si aspetta. Si noti però che in generale il coefficiente C_{11} dipende dalla distanza relativa tra i due conduttori.

La capacità complessiva del sistema, come quella utilizzata nell'espressione (2.22) in letteratura, si può ricavare solo nel caso di induzione completa ($Q_1 = Q = -Q_2$) utilizzando la definizione $C = \frac{Q}{\Delta V}$; in queste condizioni si ritrova l'espressione (5.11) già ricavata in precedenza.

Questo modello, che permette di studiare l'interazione tra due corpi conduttori in funzione della loro distanza e dei potenziali ad essi applicati, sarà ripreso nella successiva trattazione delle forze in gioco nel KPM e nella EFM per comprenderne meglio il funzionamento generale.

5.2 Interpretazione del segnale di EFM

Come è già stato osservato, la risposta EFM è determinata dal gradiente della forza di interazione tra la sonda e il campione, nella direzione di oscillazione della punta (z). Nello specifico del nostro apparato sperimentale, questa tecnica misura lo spostamento della frequenza di risonanza ω_o del cantilever, prodotto dal gradiente della forza elettrostatica, secondo l'espressione (2.21) $\Delta\omega = -\frac{\omega_o}{2k_o} \frac{\partial F_{el}(z)}{\partial z}$.

Il campione da noi studiato è composto, come abbiamo già visto, da una serie di strutture conduttrici (gli elettrodi planari ed, eventualmente, i nanofili) depositate su un substrato isolante; la risposta elettrica di tale campione, sondata localmente dalla punta nella microscopia EFM, può quindi essere correttamente interpretata come l'interazione elettrostatica tra un corpo metallico (la sonda) in movimento e gli altri conduttori con posizione fissata nello spazio.

Secondo la trattazione svolta nel par. 5.1, per un generico sistema di corpi conduttori la derivata della forza nella direzione di oscillazione z del cantilever si scrive:

$$\frac{dF_{\text{el}}}{dz} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{d^2 C_{ij}}{dz^2} \varphi_j \varphi_i \quad (5.18)$$

Limitiamoci per il momento al caso più semplice di due corpi conduttori, ovvero la sonda del microscopio e un elettrodo metallico sottostante, di forma qualunque. Il gradiente della forza diventa quindi

$$\left. \frac{dF_{\text{el}}(z)}{dz} \right|_{z=z_0} = \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 C_{11}(z)}{dz^2} \right|_{z_0} \varphi_1^2 + \left. \frac{d^2 C_{12}(z)}{dz^2} \right|_{z_0} \varphi_1 \varphi_2 + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 C_{22}(z)}{dz^2} \right|_{z_0} \varphi_2^2 \quad (5.19)$$

Indicando le derivate seconde rispetto a z dei coefficienti come C''_{ij} si ottiene

$$\left. \frac{dF_{\text{el}}(z)}{dz} \right|_{z=z_0} = \frac{1}{2} C''_{11}(z_0) \cdot \varphi_1^2 + C''_{12}(z_0) \varphi_1 \varphi_2 + \frac{1}{2} C''_{22}(z_0) \varphi_2^2 \quad (5.20)$$

Osserviamo quindi che l'espressione più generale per il gradiente di forza non ha segno definito, come sarebbe nel caso di un quadrato perfetto $(\varphi_1 - \varphi_2)^2$, ma il segno è determinato dai valori di $|C''_{ij}|$ e di φ_i con $i, j = 1, 2$.

Secondo la (5.20) la risposta EFM (cioè la misura dello spostamento della frequenza di risonanza) potrebbe essere sia negativa sia positiva a distanza fissata, superando così il limite della formula (4.18), incapace di descrivere correttamente situazioni sperimentali come ad esempio quelle rappresentate in Fig. 4.24.

A questo punto vogliamo capire come mai la maggior parte dei dati sperimentali riportati in letteratura sembrano in accordo con la relazione $\left. \frac{F_{\text{el}}(z)}{dz} \right|_{z=z_0} = \frac{1}{2} C''(z_0) \cdot (\varphi_1 - \varphi_2)^2$, nonostante che si sia ampiamente dimostrato che essa non descriva accuratamente l'interazione punta-campione. Ammettere che lo shift di frequenza misurato in EFM possa invertire il suo segno, fissata la distanza punta-campione, significa supporre che il gradiente di forza si possa annullare:

$$\frac{1}{2} C''_{11}(z_0) \cdot \varphi_1^2 + C''_{12}(z_0) \varphi_1 \varphi_2 + \frac{1}{2} C''_{22}(z_0) \varphi_2^2 = 0 \quad (5.21)$$

L'equazione di secondo grado in φ_1 (5.21) ha soluzioni

$$\varphi_1^* = -\frac{C''_{12}}{C''_{11}}(1 \pm \sqrt{\Delta''})\varphi_2 \quad (5.22)$$

dove Δ'' è definito come il discriminante, scritto in forma adimensionale, associato a (5.21), $\Delta'' = 1 - \frac{C''_{11}C''_{22}}{C''_{12}^2}$.

Analogamente risolvendo rispetto a φ_2 si trova la condizione

$$\varphi_2^* = -\frac{C''_{12}}{C''_{22}}(1 \pm \sqrt{\Delta''})\varphi_1 \quad (5.23)$$

È quindi possibile annullare il gradiente di forza, e addirittura invertirlo, in quelle regioni dello spazio dove $\Delta'' \geq 0$, ovvero dove si verifica la condizione:

$$\frac{C''_{11}(z_0) \cdot C''_{22}(z_0)}{C''_{12}(z_0)^2} \leq 1 \quad (5.24)$$

Nella regione in cui il discriminante è maggiore di zero si hanno quindi due soluzioni distinte e il gradiente di forza può cambiare segno variando appositamente i potenziali. Graficamente questo significa che la curva di $\frac{dF_{el}(z)}{dz}$ in funzione di φ_i con $i = 1, 2$ interseca l'asse delle ascisse in due punti differenti, potendo così assumere valori sia positivi sia negativi. Nel caso in cui $\frac{dF_{el}(z)}{dz}$ venga espresso mediante la formula classica (4.18) questa inversione di segno al variare dei potenziali non sarebbe ammessa.

Per comprendere quale sia l'estensione della regione in cui è possibile mettere in evidenza, sperimentalmente, le differenze tra l'espressione di uso corrente e quella qui proposta, possiamo analizzare tramite un modello semplificato di due sfere conduttrici (par. 5.1) l'andamento dei coefficienti $C''_{ij}(z_0)$ in funzione della distanza z_0 a cui viene fatta la misura. L'espressione dei coefficienti (5.17) è valida sotto l'ipotesi $r \gg R_c$, quando la mutua distanza tra i corpi è sufficientemente grande da poter considerare le rispettive cariche come se fossero concentrate nel loro centro, indipendentemente dalla forma; ovviamente è anche valida nel caso di forma sferica.

Riscriviamo la (5.17) esprimendo R_2 , supposto maggiore di R_1 , in termini dello stesso R_1 come $R_2 = K_r \cdot R_1$, dove $K_r > 1$ rappresenta il rapporto tra i raggi, e riscaliamo la distanza r con la dimensione caratteristica dei corpi R_c , ottenendo una distanza normalizzata $\rho = \frac{r}{R_c}$. La matrice delle capacità, normalizzata a $C_1 = 4\pi\epsilon_0 R_1$, si può riscrivere in tal modo in forma adimensionale:

$$\begin{pmatrix} \left(1 + \frac{1}{\rho^2}\right) & -\frac{K_r}{\rho} \\ -\frac{K_r}{\rho} & K_r \cdot \left(1 + \frac{1}{\rho^2}\right) \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

e le sue derivate prima e seconda si possono calcolare analiticamente:

$$\begin{pmatrix} -2\frac{1}{\rho^3} & \frac{K_r}{\rho^2} \\ \frac{K_r}{\rho^2} & -2K_r \cdot \frac{1}{\rho^3} \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

$$\begin{pmatrix} 6\frac{1}{\rho^4} & -2\frac{K_r}{\rho^3} \\ -2\frac{K_r}{\rho^3} & 6K_r \cdot \frac{1}{\rho^4} \end{pmatrix} \quad (5.27)$$

Nelle matrici delle derivate tutti i termini tendono a zero per $\rho \rightarrow \infty$, ma i coefficienti diagonali ci tendono più velocemente di quelli fuori diagonale.

Il “discriminante” (5.20), calcolato con i termini della matrice (5.27), risulta:

$$\Delta'' = 1 - \frac{9}{K_r \cdot \rho^2} \quad (5.28)$$

Esso è sempre maggiore di zero, in quanto le relazioni valgono solo per $\rho \gg 1$ e $K_r > 1$ per definizione.

Possiamo concludere che, nei limiti di validità delle matrici derivate sopra, fissato uno dei due potenziali ad un valore diverso da zero, ad esempio φ_2 , esistono sempre due valori distinti di φ_1 (φ_{1a} e φ_{1b}), tali per cui si annulla il gradiente di forza. All'interno dell'intervallo definito dalle due soluzioni, $\frac{dF_{el}(z)}{dz}$ è sempre negativo, mentre all'esterno sempre positivo. Per lo shift di frequenza misurato si devono invertire i segni, secondo la relazione (2.21).

Al crescere di ρ , l'intervallo determinato da φ_{1a} e φ_{1b} , in cui lo shift di frequenza inverte il suo segno rispetto al classico segnale negativo, diventa sempre più ampio e si trova che:

$$\varphi_{1a} \longrightarrow 0 \quad \text{per} \quad \rho \rightarrow \infty \quad (5.29)$$

$$\varphi_{1b} \longrightarrow -2\frac{C''_{12}}{C''_{11}}\varphi_2 = \frac{2}{3}K_r\rho\varphi_2 \rightarrow \infty \quad \text{per} \quad \rho \rightarrow \infty \quad (5.30)$$

Poiché le relazioni sono scritte in termini adimensionali, il comportamento è universale e il sistema risulta descritto esclusivamente dal parametro K_r , pari al rapporto delle dimensioni dei corpi.

Nel caso di ρ minore o confrontabile con la dimensione caratteristica dei corpi, R_c , la matrice delle capacità non può essere più scritta in maniera analitica; infatti, a tali distanze la forma degli oggetti non può più essere trascurata e la carica non può essere trattata come se fosse tutta concentrata nel centro del corpo.

In questa situazione, assumendo forma sferica per i due conduttori interagenti (la punta e l'elettrodo), la matrice può essere calcolata numericamente, con la precisione desiderata, mediante il *metodo ricorsivo delle immagini* [52]. Il procedimento adottato nella simulazione numerica può essere descritto in maniera semplice come segue: l'idea di questo metodo

consiste nella ricerca di cariche puntiformi fittizie complementari sui due corpi conduttori tali che, insieme con le cariche date in partenza, creino un campo per il quale la superficie dei conduttori coincida con una delle superfici equipotenziali del campo.

Si parte da un corpo (1) a carica Q e l'altro, il corpo (2), scarico; il potenziale generato da (1) induce una distribuzione di carica Q su (2), ma, per far sì che la carica sul conduttore si conservi, si pone una carica $-Q$ al centro di (2). A sua volta queste cariche inducono una variazione di carica su (1), che viene annullata da un'altra carica fittizia scelta in modo da mantenere costante Q su (1). Questo processo viene iterato fino al raggiungimento di una soddisfacente condizione di convergenza; a tal punto si dividono per Q i potenziali finali dei due corpi, φ_1 e φ_2 , e si determinano i coefficienti S_{11} e S_{21} . Caricando invece il corpo (2) e ripetendo esattamente il procedimento si determinano gli altri due coefficienti della matrice. Dall'inversione della matrice ottenuta si ricavano infine i valori cercati C_{ij} .

Nelle Figure 5.1, 5.2 e 5.3 sono riportati i risultati della simulazione per tre differenti casi ($K_r = \frac{R_2}{R_1} = 1, 5, 50000$).

Nel caso qui trattato di ρ minore o confrontabile con la dimensione caratteristica dei corpi, R_c , ridefiniamo r in maniera più accurata come la distanza tra i corpi come la distanza tra i due centri diminuita della somma di raggi dei corpi. Tale definizione corrisponde con la precedente a grandi distanze. In Fig. 5.1, 5.2 e 5.3 sono graficati in funzione di $\rho = \frac{r}{R_c}$ gli andamenti dei coefficienti di capacità normalizzati a C_1 (riferito alla sfera più piccola isolata), $\frac{C_{ij}(\rho)}{C_1}$, e delle loro derivate prime e seconde rispetto a ρ .

Si possono fare alcune osservazioni interessanti analizzando questi andamenti:

- i coefficienti C_{ij} e le loro derivate sono tutte funzioni monotone della distanza;
- per $\rho \gg 1$ gli andamenti sono ben descritti dalle leggi a potenza dei termini delle matrici analitiche (5.25), (5.26) e (5.27), come atteso;
- per $\rho \ll 1$ tutti i coefficienti della matrice e le loro derivate prime e seconde tendono a seguire lo stesso andamento e ad assumere lo stesso valore. In questa regione si ottiene $C''_{11}(z) = C''_{12}(z) = C''_{22}(z) = C''(z)$ e di conseguenza il gradiente di forza si può esprimere con la relazione consueta $\left. \frac{dF(z)}{dz} \right|_{z=z_0} = \frac{1}{2} C''(z_0) (\varphi_1 - \varphi_2)^2$, indipendentemente dal fatto che sia verificata la condizione di carica totale nulla, o meno.

A distanza molto più piccola della distanza critica la forza attrattiva tra le cariche indotte domina sempre sull'interazione repulsiva delle cariche in eccesso, per cui anche per potenziali molto grandi e dello stesso segno la forza risulterà sempre attrattiva.

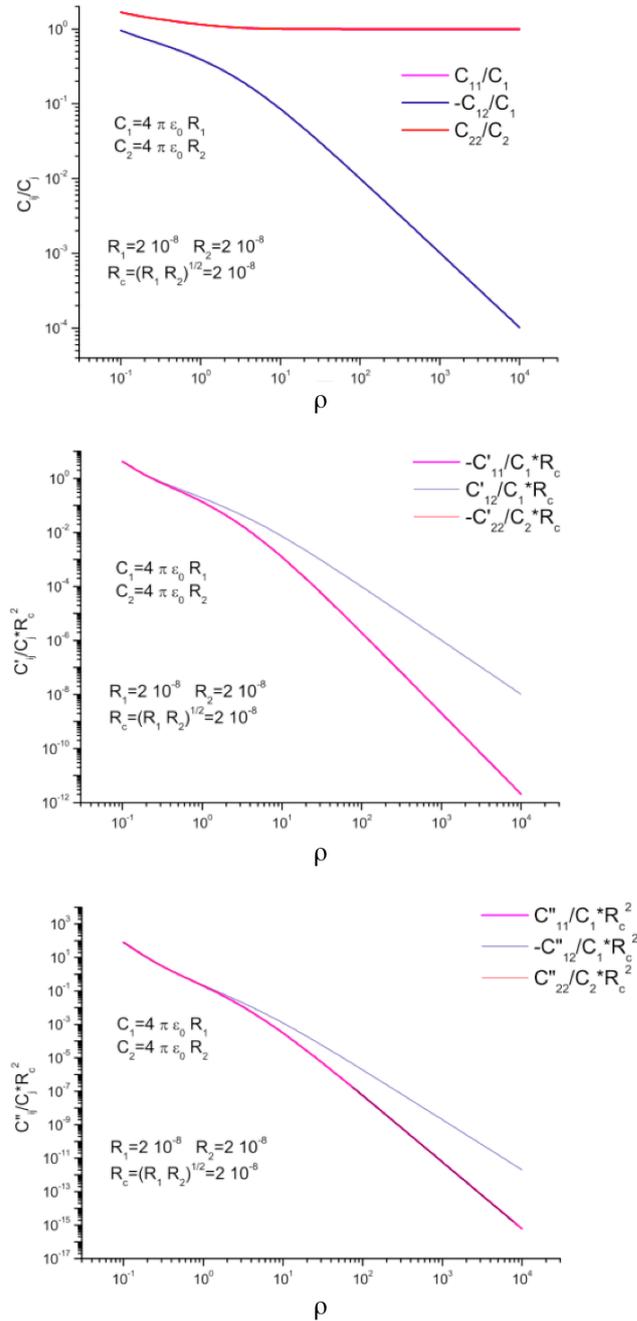


Figura 5.1: Andamento dei coefficienti C_{ij} e delle loro derivate C'_{ij} e C''_{ij} in funzione della distanza normalizzata $\rho = \frac{r}{R_c}$. Caso di due sfere conduttrici uguali di raggio $R_1 = R_2 = 20$ nm ($K_r = 1$).

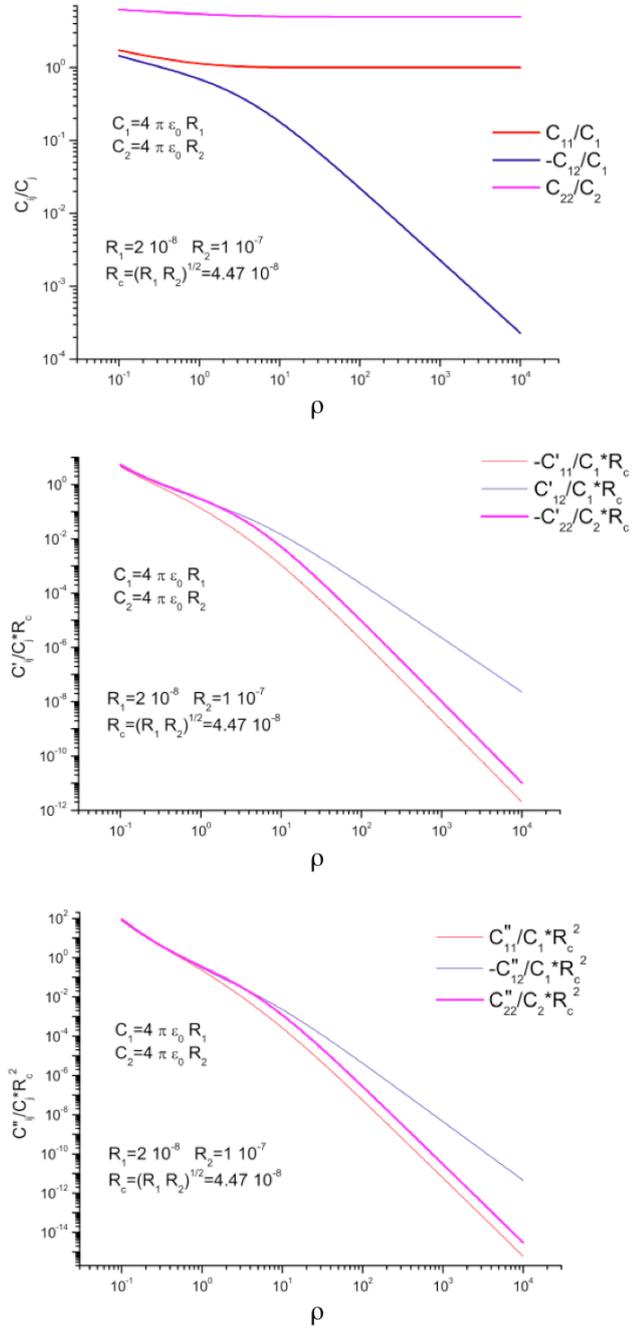


Figura 5.2: Andamento dei coefficienti C_{ij} e delle loro derivate C'_{ij} e C''_{ij} in funzione di $\rho = \frac{r}{R_c}$. Caso di due sfere conduttrici diverse ma con dimensioni dello stesso ordine di grandezza ($R_1 = 20$ nm, $R_2 = 100$ nm, $K_r = 5$).

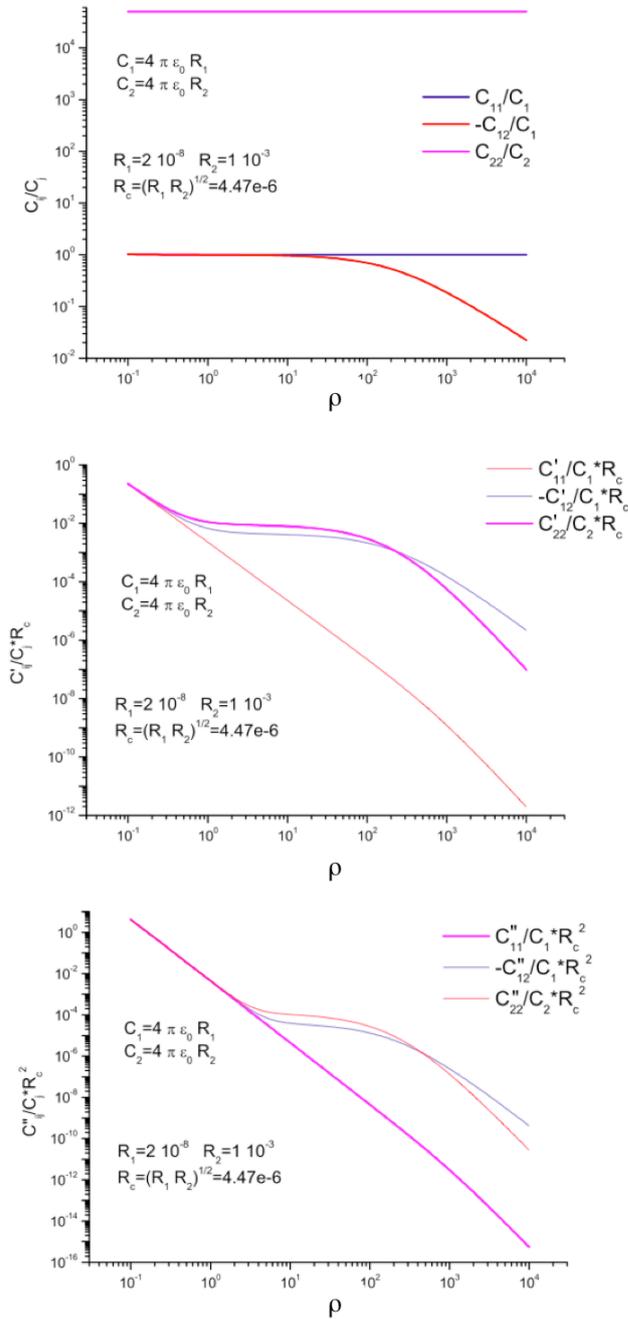


Figura 5.3: Andamento dei coefficienti C_{ij} e delle loro derivate C'_{ij} e C''_{ij} in funzione di $\rho = \frac{r}{R_c}$. Caso di due sfere conduttrici di dimensioni molto differenti di raggio $R_1 = 20$ nm e $R_2 = 1$ mm ($K_r = 50000$).

Tenendo fissato il raggio di una delle due sfere (ad esempio, $R_1 = 20$ nm), al crescere di R_2 , R_c aumenta; ne segue che la condizione $\rho = 1$ si verifica per distanze r tra i due conduttori sempre maggiori, come si vede dalle simulazioni. Questo significa che nelle misure di Microscopia a Forza Elettrica e di Kelvin Probe, più è esteso uno dei due conduttori (solitamente il campione), più la distanza tra i due corpi (r , pari alla distanza punta-campione), a cui si sonda l'interazione elettrostatica, deve essere aumentata per osservare le differenze tra i coefficienti C_{ij} , e quindi la possibilità di inversione di segno dello shift di frequenza.

Come confermato dalle simulazioni, i discriminanti $\Delta(\rho)$, $\Delta'(\rho)$ e $\Delta''(\rho)$ (calcolati rispettivamente con i coefficienti capacitivi e con le loro derivate prime e seconde) continuano a diminuire anche nella regione in cui ρ è confrontabile o minore dell'unità. Al crescere di ρ , $\Delta''(\rho)$ segue sempre un andamento monotono crescente, per qualsiasi valore di K_r , e tende ad uno per $\rho \rightarrow \infty$ e a zero per $\rho \rightarrow 0$. Di conseguenza, partendo da valori molto

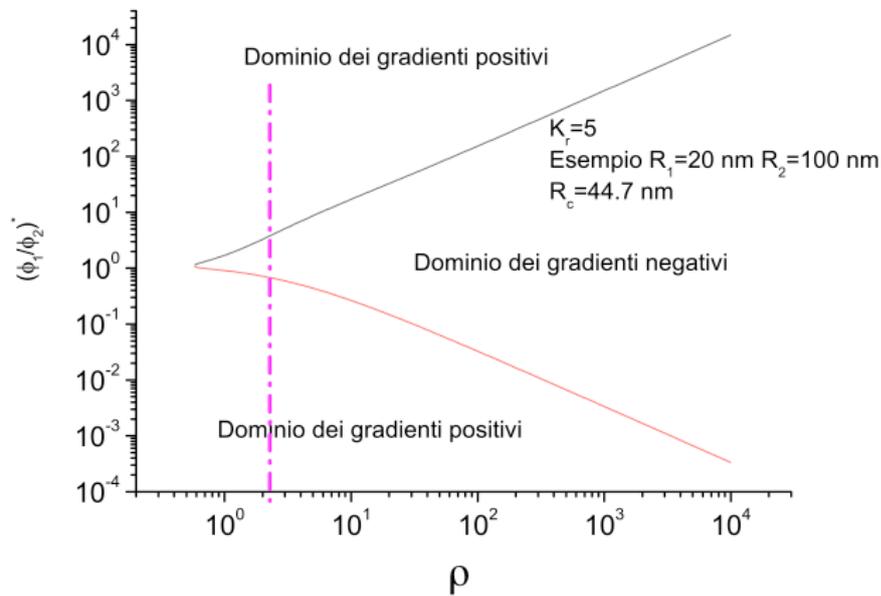


Figura 5.4: Andamento del rapporto $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$ che annulla il gradiente di forza $\frac{dF_{el}}{dz}$ (5.20) in funzione di $\rho = \frac{r}{R_c}$ (caso $K_r = 5$). Le due curve descrivono l'andamento delle due soluzioni che annullano il gradiente di forza, il quale risulta essere negativo nella regione compresa tra le due curve. La linea tratteggiata indica la distanza per la quale si ottiene la massima inversione del gradiente nel caso considerato ($\rho = 2.29$).

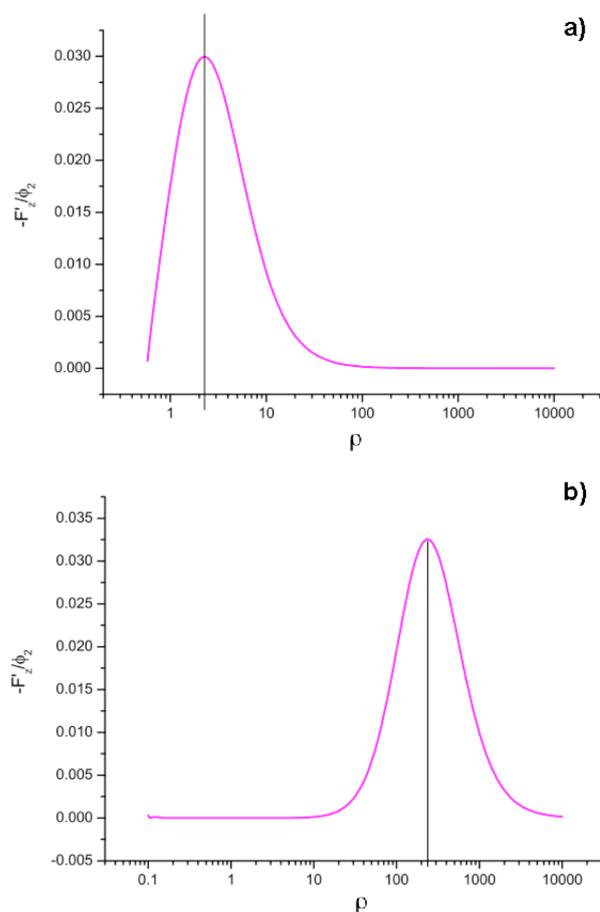


Figura 5.5: Spostamento del massimo dello shift di frequenza in funzione delle dimensioni relative dei due corpi: a) caso $K_r = 5$; b) caso $K_r = 50000$.

grandi di ρ , fino a zero, l'intervallo in cui si hanno gradienti di forza negativi decresce fino ad annullarsi. Per valori di $\rho \ll 1$ l'intervallo diviene così piccolo che le soluzioni diventano rapidamente coincidenti.

In Fig. 5.4 è riportato l'andamento del rapporto $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$ che annulla il gradiente di forza (5.20) in funzione di $\rho = \frac{r}{R_c}$, per un sistema definito da un fattore $K_r = 5$. Le due curve descrivono l'andamento delle due soluzioni che annullano il gradiente di forza, il quale risulta essere negativo nella regione compresa tra le due curve e positivo all'esterno. La linea tratteggiata riportata in Fig. 5.4 indica la distanza per la quale si ottiene la massima inversione del gradiente nel caso considerato ($\rho = 2.29$).

Poiché $0 < \Delta'' < 1$, dalle relazioni (5.22) e (5.23) si deduce che i valori di tensione per cui si annulla il gradiente di forza devono essere sempre concordi

in segno, il che implica che i due corpi conduttori devono essere caricati con cariche dello stesso segno. Il valore del massimo dello spostamento di frequenza, legato al minimo del gradiente (normalizzato al valore quadrato del potenziale φ_2^2), è riportato in funzione della distanza normalizzata $\rho = \frac{r}{R_c}$ in Fig. 5.5. Allontanandosi dalla regione attorno a tale massimo, il valore di picco dello shift si annulla; quando questo si verifica, non è possibile rilevare inversioni di segno nel gradiente di forza. Si deduce quindi che all'aumentare del rapporto tra le dimensioni caratteristiche dei corpi, il massimo si sposterà a distanze sempre maggiori e non sarà possibile distinguere i diversi coefficienti C''_{ij} mediante misure di EFM.

Nello specifico, confrontando i due andamenti, si osserva che il minimo si raggiunge, per $K_r = 5$, a $\frac{r}{R_c} = 2.29$ (che corrisponde ad una separazione tra le due sfere di circa 102 nm nel caso di raggio della sfera più piccola pari a 20 nm), mentre per $K_r = 50000$ il minimo si sposta a $\frac{r}{R_c} = 229$ (separazione tra le due sfere di circa 1.02 mm). Questo conferma le osservazioni fatte in merito all'andamento dei C_{ij} in funzione di R_2 .

5.2.1 Risultati sperimentali in EFM

L'apparato sperimentale presentato in Fig. 4.21 può essere schematizzato come un sistema di tre conduttori, la punta e i due elettrodi metallici, a cui possono essere applicate le tensioni φ_i ($i = 1, 2, 3$) mediante dei generatori esterni. I potenziali effettivi presenti su ciascun conduttore saranno però $(\varphi_i + V_i)$, dove V_i sono i potenziali di contatto relativi al corpo i -esimo rispetto a massa. Con potenziale di contatto si definisce la differenza tra le funzioni lavoro di due materiali. Nel calcolo dei potenziali di contatto di una serie di conduttori contano solo le funzioni lavoro del primo e dell'ultimo della "catena" dei conduttori che compongono il circuito. Si ha allora $V_2 = V_3 = V'$, dove V' è il potenziale di contatto Au/Cu (in quanto l'elettrodo è di oro, mentre la circuiteria verso massa è in rame); per quanto riguarda V_1 , invece, esso viene definito come il potenziale di contatto punta-elettrodo-massa $V_1 = V' + V''$, dove V'' è il potenziale di contatto punta-elettrodo ($Pt-Ir/Au$).

In tutte le misure scegliamo $\varphi_3 = 0$ V in modo da avere un riferimento di potenziale ripetibile. Sostituendo φ_i con $(\varphi_i + V_i)$, possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dF(z)}{dz} \right|_{z=z_0} = & \frac{1}{2} C''_{11}(z_0) \cdot \varphi_1^2 + \left(C''_{11}(z_0) \cdot V_1 + C''_{12}(z_0) \cdot V_2 \right) \varphi_1 + \\ & + \left(C''_{22}(z_0) \cdot V_2 + C''_{12}(z_0) \cdot V_1 \right) \varphi_2 + C''_{12}(z_0) \varphi_1 \varphi_2 + \\ & + \frac{1}{2} C''_{22}(z_0) \varphi_2^2 + \left(\frac{1}{2} C''_{11}(z_0) \cdot V_1^2 + \frac{1}{2} C''_{22}(z_0) \cdot V_2^2 + \right. \\ & \left. + C''_{12}(z_0) V_1 V_2 \right) \end{aligned} \quad (5.31)$$

Per rendere l'espressione (5.31) di più immediata comprensione, abbiamo

trascurato i contributi dell'elettrodo a $\varphi_3 = 0$ V, dipendenti solamente dal suo potenziale di contatto $V_3 = V'$, e quindi molto piccoli. Basti tener presente che essi contribuirebbero esclusivamente ai coefficienti dei termini lineari in φ_i , con $i = 1, 2$, e al termine costante.

Gli ultimi termini del membro destro non dipendono da φ_i ma esclusivamente dai potenziali di contatto V_i . Questo spiega il segnale di fondo che si osserva sperimentalmente anche quando $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$; lo shift di frequenza misurato in questo caso è comunque molto piccolo e trascurabile rispetto al rumore del sistema, circa (-1 ± 0.5) Hz.

Come osserveremo nel prossimo paragrafo 5.3, il gradiente di forza e le derivate seconde dei coefficienti di capacità dipendono non solo da z , ma anche dalla posizione della punta nel piano orizzontale, in quanto in generale il campo elettrico sul campione varia punto per punto. Per ogni linea di scansione (cioè fissata y), nella formula (5.31), dovremmo aggiungere anche la dipendenza da x (oltre a quella da z); tuttavia per l'analisi della risposta EFM questa può essere omessa, in quanto le misure sono state effettuate nella zona centrale dell'elettrodo (o del nanofilo) dove si può assumere per ragioni di simmetria che il segnale sia indipendente da x .

Per ricavare i coefficienti C''_{11} e C''_{22} , sono state effettuate due serie di misure, tenendo $\varphi_2 = 0$ e facendo variare φ_1 , e viceversa, ad altezza costante dal substrato di SiO_2 $h = 150$ nm. La distanza punta-elettrodo risulta quindi essere $z_0 \simeq 95$ nm, preso lo spessore nominale dell'elettrodo pari a 55 nm.

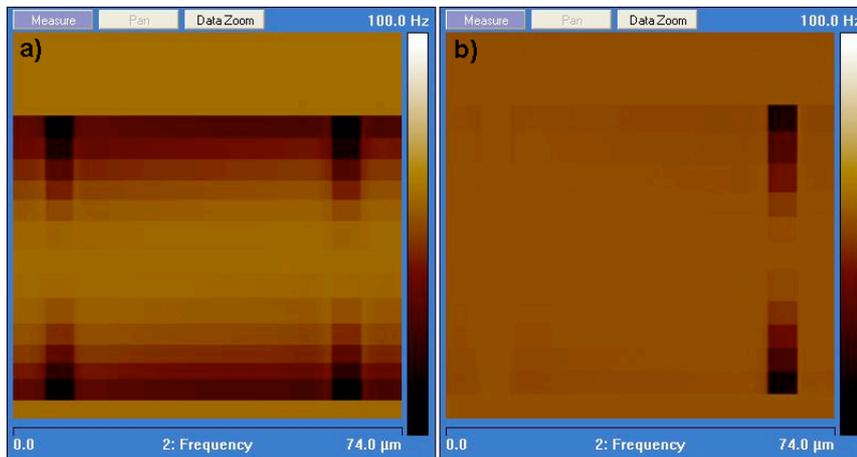


Figura 5.6: Immagini EFM registrate a $h = 150$ nm: a) $\varphi_2 = \varphi_3 = 0$ e $\varphi_1 = 0, 12, 10, 8, 6, 4, 2, 0, -2, -4, -6, -8, -10, -12, 0$ V (dall'alto); b) $\varphi_1 = \varphi_3 = 0$ e $\varphi_2 = 0, 10, 8, 6, 4, 2, 0, -2, -4, -6, -8, -10, 0$ V (dall'alto). Ogni fascia orizzontale visibile nelle immagini corrisponde ad uno dei valori di potenziale elencati. La relativa immagine topografica è riportata in Fig. 4.22.

Come si può notare dalle immagini 5.6, nel primo caso (a) la risposta elettrica dei due elettrodi è la stessa, poichè sono entrambi scarichi e l'interazione con la punta a tensione $\varphi_1 \neq 0$ è la stessa. Nel secondo caso (b) invece le due risposte si differenziano, in quanto sull'elettrodo a destra si verifica un'interazione tra elettrodo carico φ_2 e punta scarica, mentre sull'elettrodo a sinistra si ha l'interazione tra l'elettrodo e punta entrambi scarichi ed immersi nel campo elettrico generato da φ_2 .

L'analisi delle misure EFM è stata condotta secondo la procedura esposta nel par. 3.4. I dati relativi all'interazione punta (1) ed elettrodo (2), misurati al centro dell'elettrodo stesso, sono stati fittati mediante una polinomiale del secondo grado:

$$F'(z_o, \varphi_i, \varphi_j = 0) = a \cdot \varphi_i^2 + b \cdot \varphi_i + c \quad (5.32)$$

dove $i = 1$ e $j = 2$, e viceversa (a seconda della configurazione di polarizzazione punta-elettrodo), e dove a , b , c sono i parametri del fit.

Dal coefficiente di φ_i^2 sono stati ricavati C''_{ii} (essendo $a = \frac{1}{2}C''_{ii}$). Tutti i contributi dipendenti da V_i entrano solo in b e c , per cui i potenziali di contatto non influenzano la misura dei C''_{ii} .

Per ricavare i coefficienti di induzione elettrostatica $C''_{12} = C''_{21}$, invece, sono state effettuate tre serie di misure, tenendo $\varphi_2 = 5, -5, 10$ V e facendo variare φ_1 , al fine di studiare la configurazione in cui entrambi i conduttori sono carichi. Un esempio di immagine EFM ottenuta in queste condizioni è quella già presentata nel Cap. 4 (Fig. 4.22). In questo caso l'analisi dei dati, acquisiti sempre al centro dell'elettrodo di destra (2), è stata effettuata nel modo seguente. Al fine di isolare l'andamento del termine $C''_{12}(z_o)\varphi_1\varphi_2$, sono stati sottratti i contributi $\frac{1}{2}C''_{11}(z_o) \cdot \varphi_1^2$ e $\frac{1}{2}C''_{22}(z_o) \cdot \varphi_2^2$ dalla risposta complessiva (eq. 5.31) e il risultato è stato normalizzato al valore costante di φ_2 . Nello specifico, sfruttando i fit precedenti di $F'(z_o, \varphi_i, \varphi_j = 0)$, abbiamo effettuato un fit lineare della grandezza fisica così ottenuta:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varphi_2}(F'(z_o, \varphi_1, \varphi_2 = \text{cost}) - F'(z_o, \varphi_1, \varphi_2 = 0) - F'(z_o, \varphi_1 = 0, \varphi_2 = \text{cost})) \\ = d \cdot \varphi_1 + e \end{aligned} \quad (5.33)$$

dove d ed e sono i parametri del fit. Come si osserva in figura 5.7, una volta sottratti i contributi parabolici, si verifica l'andamento lineare atteso. Dal coefficiente di fit del termine lineare, d , corrisponde proprio a C''_{12} .

I restanti parametri del fit sono di minor interesse per i nostri scopi: c ed e si riferiscono ai segnali di fondo derivanti dagli ultimi termini dell'espressione 5.31, indipendenti da φ_i , mentre b rappresenta il fattore moltiplicativo rispettivamente di φ_1 e φ_2 . A differenza di a e d , che dipendono solamente dai coefficienti di capacità del sistema, gli altri parametri del fit dipendono anche dai potenziali di contatto V_i . La conoscenza di tali parametri potrà quindi risultare utile per possibili nuovi studi sui potenziali di contatto.

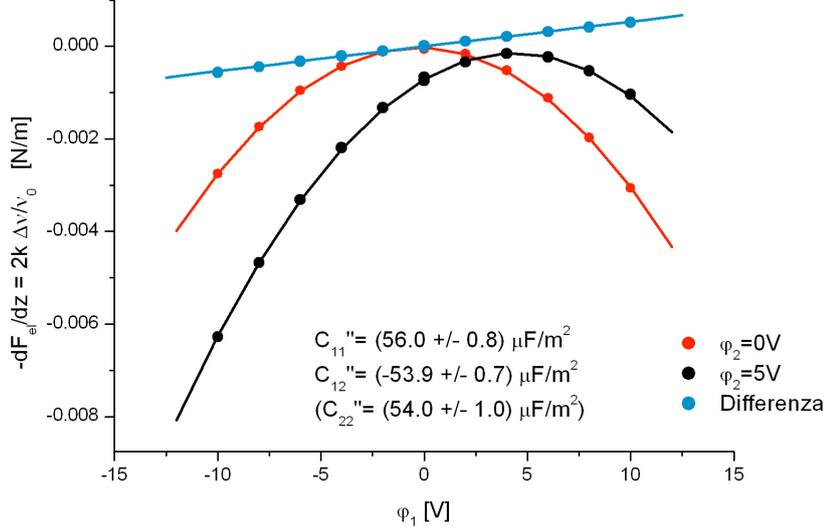


Figura 5.7: Fit, in funzione di φ_1 , dello shift di frequenza (corrispondente al gradiente della forza elettrostatica, invertito di segno), nel caso degli andamenti parabolici, e della quantità espressa dall'equazione 5.33, nel caso dell'andamento lineare. L'errore sulle misure, dell'ordine di $1 \cdot 10^{-5} \frac{N}{m}$, è trascurabile rispetto alla scala delle ordinate. k è la costante elastica del cantilever (nominalmente $k = 2.8 \frac{N}{m}$).

L'analisi del segnale EFM da noi svolta può essere confrontata con lo studio riportato nel recente lavoro di G. C. Qi et al. [82], i quali hanno effettuato delle misure su un sistema punta su superficie piana di Au , con tutti e due i conduttori a potenziale diverso da zero a distanze punta-campione molto grandi. Essi osservano che la risposta EFM del sistema è di tipo parabolico quando il campione è mantenuto ad un potenziale nullo, mentre sembra seguire una legge lineare per tensione di 20 V applicate al campione.

Nella trattazione della forza elettrostatica tra i due conduttori, Qi inserisce un termine *ad hoc* che tiene conto delle forze coulombiane dovute alle cariche statiche e/o ai multipoli presenti sulla superficie del campione carico. Nella configurazione di punta polarizzata con φ_1 , la forza viene scritta come:

$$F = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} \varphi_1^2 + EQ_1 \quad (5.34)$$

dove E rappresenta il campo elettrico all'estremità della punta, generato esclusivamente dalle cariche e dai multipoli presenti sulla superficie del campione. La carica effettiva sulla punta viene indicata con $Q_1 = C\varphi_1 + Q_{im}$,

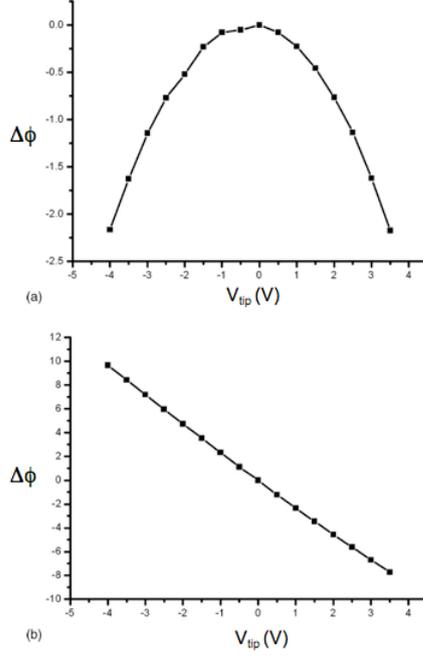


Figura 5.8: Andamento dello shift di fase (legato allo shift della frequenza di risonanza dalla relazione (2.8) in funzione della tensione sulla punta ($V_{tip} = \varphi_1$), relativo alle misure di EFM su una superficie metallica di Au, effettuate da G. C. Qi et al. [82]. La distanza punta-campione è scelta pari a 700 nm, mentre il potenziale applicato alla superficie d'oro è pari a $\varphi_2 = 0$ V in a) e a $\varphi_2 = 20$ V in b).

dove $C\varphi_1$ indica la carica accumulata sulla punta (alla quale è applicata φ_1 rispetto al campione (s) tenuto a massa), e Q_{im} è la carica immagine indotta sulla punta dalla distribuzione di carica statica presente sul campione. Nell'ipotesi di superficie piana, la carica immagine viene considerata indipendente dalla distanza punta-campione, e il gradiente di forza diventa:

$$F' \approx \frac{1}{2}C''\varphi_1^2 + EC'\varphi_1 \quad (5.35)$$

Secondo il formalismo proposto da Qi, nel caso di potenziale $\varphi_2 \neq 0$ applicato al campione, esso contribuisce ad aumentare la distribuzione di carica superficiale e si manifesta in un campo medio sentito dalla punta $E \propto \varphi_2$. Al crescere di φ_2 , il termine coulombiano $EC'\varphi_1 \propto C'\varphi_1\varphi_2$ cresce quindi linearmente, mentre il termine di interazione capacitiva rimane invariato. Ne segue che sotto l'ipotesi di $\varphi_2 \gg \varphi_1$ il gradiente di forza viene approssimato semplicemente come $F' \propto C'\varphi_1\varphi_2$. Sperimentalmente Qi verifica queste predizioni studiando l'andamento del gradiente di forza in funzione

di φ_1 , una volta con $\varphi_2 = 0$ e l'altra con $\varphi_2 = 20$ V. Nel primo caso si osserva un comportamento parabolico della risposta elettrica, indice dell'interazione capacitiva punta-campione, mentre nel secondo caso la curva è ben descritta da un andamento lineare in φ_1 (Fig. 5.8).

La nostra trattazione (vedi Eq. (5.20)) consente di considerare l'interazione dovuta alle cariche sul campione in modo generale, senza l'aggiunta di termini ad hoc, come quello introdotto da Qi, ($EQ_1 \propto C' \varphi_1 \varphi_2$). Inoltre risolve l'ambiguità derivante ancora una volta dalla definizione della capacità C complessiva per un sistema in cui la carica totale non è nulla.

L'aspetto rilevante nel lavoro di Qi et al. consiste nel fatto che essi riescono a rilevare l'andamento lineare del gradiente di forza nel caso di potenziale del campione molto più grande del potenziale della punta ($\varphi_2 = +20$ V e -4 V $< \varphi_1 < +4$ V) e per una separazione punta-campione $0.5 \mu\text{m} < z_0 < 1.6 \mu\text{m}$.

Questo verifica le predizioni della simulazione presentata in Fig. 5.3, secondo le quali per un campione piano ($R_2 = 1$ mm) i coefficienti capacitivi C''_{ij} cominciano ad essere maggiori dei C''_{ii} per distanze maggiori di qualche micron, cosicché il termine lineare $C''_{12} \varphi_1 \varphi_2$ domina sui due termini quadratici, $\frac{1}{2} C''_{11} \varphi_1^2$ e $\frac{1}{2} C''_{22} \varphi_2^2$. Quello che appare come un andamento lineare rispetto a φ_1 è probabilmente un ramo della parabola definita dall'Eq. (5.20), sondato molto lontano dal suo vertice.

Facciamo ora un passo ulteriore nella trattazione dell'interazione elettrostatica punta-campione, andando ad investigare la risposta di un nanofilo di InAs depositato sull'elettrodo.

Preliminarmente abbiamo misurato la risposta elettrica del sistema con $\varphi_1 = 0$ e $\varphi_2 = 5$ V, per verificare che il nanofilo si portasse allo stesso potenziale dell'elettrodo sottostante. La punta scarica non induce una polarizzazione sul campione e può quindi sondarne la distribuzione di carica senza perturbarla troppo. Non si osserva una differenza apprezzabile di risposta tra l'elettrodo e il nanofilo, a meno di un segnale di fondo, dovuto alla geometria della nanostruttura e al suo differente potenziale di contatto, dell'ordine di (0.8 ± 0.5) Hz. Inoltre invertendo la tensione applicata φ_2 , si verifica un'inversione istantanea della risposta sia dell'elettrodo sia del nanofilo. Queste osservazioni ci suggeriscono che il nanofilo di InAs non è elettricamente isolante e ci assicurano che esso si pone allo stesso potenziale φ_2 , applicato alla superficie su cui è depositato.

Assumiamo quindi che anche il nanofilo possa essere trattato come un corpo conduttore ad un potenziale noto, potendo così applicare il modello presentato in questa tesi.

Le stesse misurazioni fatte sulla coppia di elettrodi planari, sono state effettuate anche su un nanofilo, ad un'altezza costante dall'elettrodo di $h = 150$ nm. In questo modo si sono potuti investigare i coefficienti di capacità relativi all'interazione della punta con il nanofilo ad una distanza

$z_o \simeq 83$ nm (sapendo che il diametro del nanofilo è di circa 67 nm), avendo contemporaneamente l'elettrodo a $z_o = h$, distanza maggiore rispetto al precedente set di dati in cui l'elettrodo risultava ad una distanza di 95 nm. Sui dati sperimentali relativi allo shift di frequenza di risonanza rilevato sul nanofilo e sull'elettrodo sono stati effettuati gli stessi fit descritti precedentemente in questo paragrafo, al fine di poter ricavare i relativi coefficienti di capacità e di induzione, C''_{11} , C''_{22} e C''_{12} , riferiti però questa volta alla nanostruttura posta sull'elettrodo planare.

In Figura 5.9 è riportato un esempio di immagine EFM con la relativa topografia, riguardante la risposta elettrostatica del nanofilo e dell'elettrodo, secondo la configurazione di polarizzazione di punta a massa ($\varphi_1 = 0$ V) ed elettrodo a potenziale φ_2 variabile. Il campione in esame è stato sondato anche nella configurazione di punta a potenziale variabile φ_1 ed elettrodo a massa ($\varphi_2 = 0$ V), e per entrambi i corpi a potenziale non nullo (φ_1 variabile e $\varphi_2 = -5$ V).

In Tabella 5.1 sono riportati i valori sperimentali dei coefficienti C''_{ij} , ricavati mediante i fit descritti, per l'elettrodo (a due distanze differenti) e per il nanofilo, depositato sull'elettrodo stesso. Qualora si abbiano più valori per lo stesso coefficiente, come nel caso di C''_{12} ($\varphi_2 = 5, -5, 10$ V), viene riportato il valore medio delle misure.

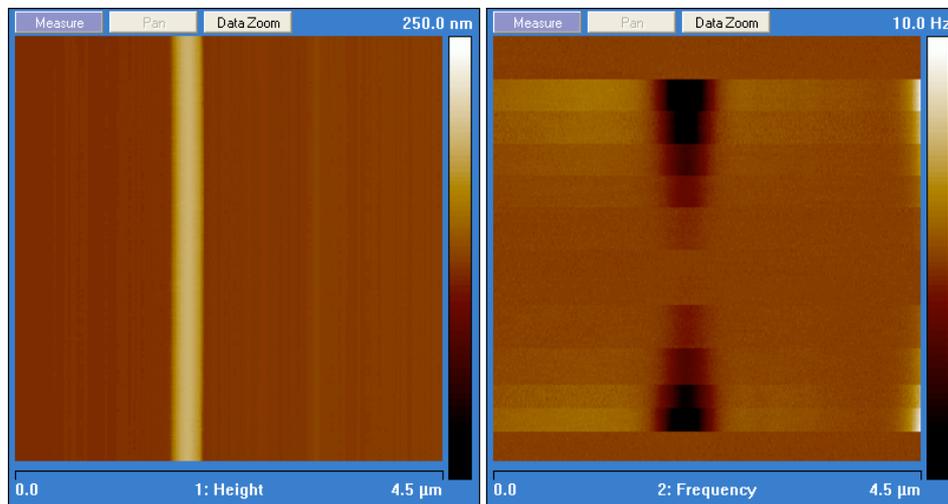


Figura 5.9: Immagine topografica del nanofilo depositato sull'elettrodo (tracciando sempre la stessa linea di scansione, cioè ad y fissato) e relativa immagine EFM secondo la configurazione di polarizzazione di punta a massa ($\varphi_1 = 0$ V) ed elettrodo a potenziale variabile φ_2 ($\varphi_2 = 0, 10, 8, 6, 4, 2, 0, -2, -4, -6, -8, -10, 0$ V).

Tabella 5.1: Valori sperimentali dei coefficienti C''_{ij} relativi all'interazione punta-elettrodo e punta-nanofilo. Tutti i coefficienti sono misurati in $\frac{\mu\text{F}}{\text{m}^2}$.

EFM	El ₁ ($z_o = 95$ nm)	El ₁ ($z_o = 150$ nm)	NW ($z_o = 83$ nm)
C''_{11}	56 ± 2	33.0 ± 0.1	42.6 ± 0.2
C''_{22}	54 ± 1	31.4 ± 0.1	43.1 ± 0.2
C''_{12}	-57 ± 3	-56 ± 4	-52 ± 2
Δ''	0.1 ± 0.1	0.67 ± 0.05	0.32 ± 0.06

In base a questi risultati si possono fare alcune considerazioni:

- Le simulazioni dei C''_{ij} riportate in Fig. 5.2 (sfera con raggio simile a quello della punta ($R_1 = 20$ nm) e sfera con raggio paragonabile alle dimensioni della sezione del nanofilo ($R_2 = 100$ nm)) predicono che l'andamento e il valore dei coefficienti inizino a differenziarsi per una distanza tra i corpi di $r \simeq 50$ nm. Le misure effettuate sul nanofilo a $z_o = 83$ nm confermano tale predizione, in quanto il valore di Δ'' corrispondente è significativamente diverso da zero ($\Delta'' = 0.32 \pm 0.06$), come confermato dal fatto che i C''_{ij} in tabella sono abbastanza diversi.
- Assumiamo di modellizzare il sistema punta-elettrodo mediante due sfere, una di raggio $R_1 = 20$ nm (la punta) e l'altra sfera di $R_2 = 1$ mm (l'elettrodo). Il valore di R_2 è stato scelto in modo tale che la sua superficie possa essere approssimata come piana su dimensioni intorno a $5 \mu\text{m}$ (la larghezza della pista dell'elettrodo). Le simulazioni relative ad un sistema come questo (Fig. 5.3) predicono una distanza minima di r di qualche μm tra i corpi al fine di distinguere i coefficienti C''_{ij} . Per il set di misure effettuate a $z_o = 95$ nm si trova correttamente che $\Delta'' = 0.1 \pm 0.1$: il discriminante tende quindi a zero e i valori dei coefficienti tendono a coincidere.
- Come ultimo caso abbiamo analizzato la risposta punta-elettrodo a altezza $z_o = 150$ nm, ad una distanza di $2 \mu\text{m}$ dal nanofilo. Tale scelta è stata dettata dall'interesse di investigare una situazione più realistica alla luce degli studi futuri sulle nanostrutture mediante EFM; sarà infatti difficile lavorare in condizioni ideali di interazione a due corpi e per questo motivo vogliamo osservare quanto la presenza del nanofilo perturbi l'interazione punta-elettrodo. Come si vede in Tabella 5.1, i coefficienti C''_{ij} sperimentali si differenziano molto ($\Delta'' = 0.67 \pm 0.05$) in prossimità del nanofilo. Secondo le predizioni descritte in Fig. 5.3, ad una distanza di 150 nm il discriminante dovrebbe tendere ancora a zero, in assenza della nanostruttura. L'interazione residua della punta con il nanofilo gioca evidentemente un ruolo importante: mentre

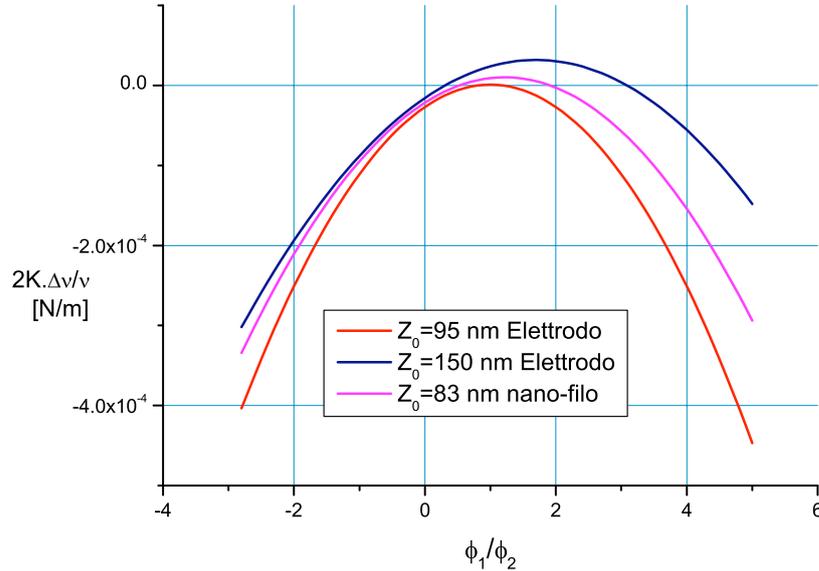


Figura 5.10: Inversione di segno dello shift di frequenza per il nanofilo e per l'elettrodo a $z_o = 150$ nm. Il massimo della curva si annulla invece per l'elettrodo a $z_o = 95$ nm, come predetto per valori di Δ'' tendenti a zero.

l'apice della punta interagisce localmente solo con l'elettrodo, le pareti del cono della sonda, che sicuramente forniscono un contributo significativo nell'interazione a tali distanze (come visto nel par. 4.1), interagiscono lateralmente con una porzione estesa del nanofilo, che ricordiamo ha una lunghezza di 2-3 μm .

In merito alla modellizzazione dei corpi conduttori come due sfere, ricordiamo che la risposta elettrostatica dovuta all'interazione tra il campione e l'apice sferico della punta (di raggio $R_1 = 20$ nm) diventa dominante solamente a distanze molto piccole, inferiori al raggio della punta stesso (par. 4.1). Poiché tutte le misure sono state effettuate per $z_o > 20$ nm, questa condizione non risulta valida, e la sonda dovrebbe essere descritta almeno come un sistema "tronco cono più sfera". Tuttavia abbiamo utilizzato le simulazioni basate sul modello delle due sfere conduttrici, in quanto queste hanno il vantaggio di essere facili da trattare e riescono comunque a dare un'idea generale sull'andamento dei coefficienti di capacità e di induzione elettrostatica. In Figura 5.10 sono graficate le parabole definite dai coefficienti C''_{ij} riportati nella Tabella 5.1: è chiaramente visibile l'inversione di segno dello shift di frequenza per il nanofilo e per l'elettrodo a $z_o = 150$ nm, mentre

per l'elettrodo a $z_o = 95$ nm, lontano dal nanofilo, la parabola è ancora tangente all'asse delle ascisse, coerentemente con il valore corrispondente di $\Delta'' = 0.1 \pm 0.1$.

5.3 Interpretazione del segnale di KPM

La trattazione svolta nel par. 5.1 per ricavare la forza elettrostatica interna ad un sistema di N corpi conduttori può essere estesa alle misure di potenziometria effettuate mediante *Kelvin Probe Microscopy*. In tale tecnica si sovrappone al potenziale statico della punta, φ_1 , una componente oscillante a frequenza ω , $\Delta\varphi = \Delta\varphi_o \cos \omega t$. Per la presentazione del funzionamento di questa tecnica si faccia riferimento al par. 2.3.2 del capitolo 2. L'idea di base del KPM consiste nell'applicare alla sonda del microscopio una tensione DC tale da annullare quella parte della forza tra punta e campione che oscilla a frequenza ω ; in questo modo si possono avere informazioni sulla distribuzione spaziale dei potenziali sulla superficie del campione.

Il conduttore (1), la punta, è quindi a potenziale $\varphi_1^* = \varphi_1 + \Delta\varphi_o \cos \omega t$; la sua carica e la carica sugli altri $N - 1$ corpi può essere scritta esplicitando il contributo di φ_1^* :

$$Q_1 = C_{11}\varphi_1^* + \sum_{j=2}^N C_{1j}\varphi_j \quad (5.36)$$

$$Q_2 = C_{21}\varphi_1^* + \sum_{j=2}^N C_{2j}\varphi_j$$

.....

$$Q_N = C_{N1}\varphi_1^* + \sum_{j=2}^N C_{Nj}\varphi_j \quad (5.37)$$

L'energia elettrostatica associata al sistema è calcolata come proposto nel par. 5.1:

$$\begin{aligned} U_{el} &= \frac{1}{2} \sum_i Q_i \varphi_i = \quad (5.38) \\ &= \frac{1}{2} C_{11} \varphi_1^{*2} + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^N C_{1j} \varphi_j \varphi_1^* + \\ &+ \frac{1}{2} C_{21} \varphi_1^* \varphi_2 + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^N C_{2j} \varphi_j \varphi_2 + \dots + \\ &+ \frac{1}{2} C_{N1} \varphi_1^* \varphi_N + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^N C_{jN} \varphi_j \varphi_N \quad (5.39) \end{aligned}$$

dove $C_{ij} = C_{ji}$. Allora per la forza elettrostatica, interna al sistema degli N corpi conduttori, si trova:

$$F_{\text{el}} = \frac{1}{2}C'_{11}\varphi_1^{*2} + \sum_{j=2}^N C'_{1j}\varphi_j\varphi_1^* + \frac{1}{2}\sum_{j=2}^N C'_{ij}\varphi_j\varphi_i \quad (5.40)$$

Sostituendo φ_1^* con $(\varphi_1 + \Delta\varphi_0 \cos \omega t)$ e sviluppando $(\Delta\varphi)^2 = (\Delta\varphi_0)^2 \cos^2 \omega t = \frac{(\Delta\varphi_0)^2}{2} + \frac{(\Delta\varphi_0)^2}{2} \cos 2\omega t$, si ottiene:

$$\begin{aligned} F_{\text{el}} &= \frac{1}{2}C'_{11}\frac{(\Delta\varphi_0)^2}{2} + \frac{1}{2}C'_{11}\frac{(\Delta\varphi_0)^2}{2}\cos 2\omega t + \\ &+ C'_{11}\Delta\varphi_0\varphi_1 \cos \omega t + C'_{11}\varphi_1^2 + \sum_{j=2}^N C'_{1j}\varphi_j\Delta\varphi_0 \cos \omega t + \\ &+ \sum_{j=2}^N C'_{1j}\varphi_j\varphi_1 + \frac{1}{2}\sum_{i=2, j=2}^N C'_{ij}\varphi_j\varphi_i = \end{aligned} \quad (5.41)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2}C'_{11}\frac{(\Delta\varphi_0)^2}{2} + \frac{1}{2}C'_{11}\frac{(\Delta\varphi_0)^2}{2}\cos 2\omega t + \frac{1}{2}\sum_{i=1, j=1}^N C'_{ij}\varphi_j\varphi_i + \\ &+ \left(C'_{11}\varphi_1 + \sum_{j=2}^N C'_{1j}\varphi_j \right) \Delta\varphi_0 \cos \omega t \end{aligned} \quad (5.42)$$

La forza totale elettrostatica è quindi la somma di tre contributi, F_{DC} , F_ω e $F_{2\omega}$:

$$F_{DC} = \frac{1}{2}C'_{11}\frac{(\Delta\varphi_0)^2}{2} + \frac{1}{2}\sum_{i=1, j=1}^N C'_{ij}\varphi_j\varphi_i \quad (5.43)$$

$$F_\omega = \left(C'_{11}\varphi_1 + \sum_{j=2}^N C'_{1j}\varphi_j \right) \Delta\varphi_0 \cos \omega t \quad (5.44)$$

$$F_{2\omega} = \frac{1}{2}C'_{11}\frac{(\Delta\varphi_0)^2}{2}\cos 2\omega t \quad (5.45)$$

Il microscopio applica la tensione che annulla la prima armonica (F_ω), condizione verificata per $C'_{11}\varphi_1 = -\sum_{j=2}^N C'_{1j}\varphi_j$. Questo significa che il potenziale statico sulla punta del microscopio è una combinazione dei potenziali φ_j di tutti gli $N - 1$ corpi conduttori costituenti il campione:

$$\varphi_1 = -\frac{\sum_{j=2}^N C'_{1j}(\vec{r}_1)\varphi_j}{C'_{11}(\vec{r}_1)} \quad (5.46)$$

dove \vec{r}_1 è la posizione della punta. I coefficienti C'_{ij} sono funzione esclusivamente della posizione della punta stessa, in quanto tutti i corpi conduttori,

tranne la punta, sono fissi nello spazio. Questa espressione stabilisce una relazione spaziale tra φ_1 e i vari φ_j e predice che il valore di output del KPM (cioè il potenziale DC della punta, φ_1) non uguagli realmente il potenziale dell'area immediatamente sottostante l'apice della punta, ma dipenda dai potenziali presenti in una regione più ampia del campione.

Vediamo quale sia il significato fisico dell'operazione di annullamento della prima armonica della forza elettrostatica. La condizione $F_\omega = 0$ può essere riscritta come $\sum_{j=1}^N C'_{1j} \varphi_j = 0$; essendo $C_{1j} = C_{j1}$ e ricordando la definizione di carica (5.36), si ha che:

$$Q_1 = \sum_{j=1}^N C_{1j} \varphi_j \quad (5.47)$$

Questo significa che la condizione imposta nel KPM si verifica quando un piccolo spostamento della punta non provoca variazioni della sua carica, ovvero quando:

$$\left. \frac{dQ_1}{dz} \right|_{z_0} = \sum_{j=1}^N \left. \frac{dC_{1j}}{dz} \right|_{z_0} \varphi_j = 0 \quad (5.48)$$

Mediante il nostro formalismo siamo quindi riusciti a dedurre il principio fisico generale che sta alla base del KPM: si cerca un potenziale φ_1 tale da annullare la corrente generata sulla punta, in presenza di un potenziale oscillante, dall'induzione di tutti gli altri conduttori. Questo significa variare il potenziale φ_1 fino ad far sì che, a carica totale costante, la sua distribuzione spaziale, indotta dal moto della punta stessa, dia luogo ad un potenziale oscillante uguale ed opposto in fase a quello del generatore. In queste condizioni la corrente istantanea erogata dal generatore sarà zero ed il lavoro fatto dalle forze esterne sulla punta sarà nullo. Solo in queste condizioni la punta potrà cessare la sua oscillazione forzata a frequenza ω .

È interessante notare che la condizione di $F_\omega = 0$ del KPM in realtà coincide con quella del metodo di Kelvin macroscopico, utilizzato in potenziometria per misurare la differenza tra i potenziali di contatto di due corpi. Questa tecnica consiste nell'applicare una vibrazione periodica della distanza tra i due corpi, arrangiati come un condensatore piano e parallelo, in modo da generare una corrente oscillante tra le due armature; la differenza tra i potenziali di contatto cercata corrisponde alla differenza di potenziale da applicare al condensatore in modo tale che tra le armature non vi sia campo elettrico, ed è quindi determinata dalla condizione di corrente nulla [55].

Nel caso più semplice di due soli corpi conduttori, il potenziale φ_1 che

annulla F_ω si scrive in funzione del potenziale φ_2 fissato, secondo la relazione:

$$\varphi_1(\vec{r}_1) = -\frac{C'_{12}(\vec{r}_1)}{C'_{11}(\vec{r}_1)}\varphi_2 \quad (5.49)$$

Poichè sappiamo che C'_{12} e C'_{11} sono necessariamente discordi, la forza viene annullata per potenziali dello stesso segno. Infatti, la forza tra corpi conduttori posti a potenziali differenti e discordi non può essere che attrattiva, poiché gli effetti di induzione non possono che aumentare la forza tra i conduttori. Invece, per corpi con carica totale dello stesso segno, e pertanto potenziali concordi, la forza di interazione dovrebbe essere repulsiva, ma gli effetti di induzione danno luogo ad una componente della forza attrattiva, che può annullare ed addirittura invertire la forza per certe configurazioni geometriche e di potenziale.

La (5.49) ci dice inoltre che il potenziale misurato φ_1 non coinciderà necessariamente con quello applicato all'altro conduttore, ma dipenderà dalla forma e posizione dei corpi, anche nel caso più semplice di due soli conduttori. Con riferimento al modello analitico fatto per due sfere a grande distanza e le simulazioni numeriche fatte mediante il metodo ricorsivo delle immagini (par. 5.2) possiamo osservare che, nei limiti di validità della trattazione analitica ($\rho \gg 1$), al crescere della distanza i termini diagonali della matrice (5.26) delle derivate C'_{ij} tendono a zero molto più velocemente di quelli fuori diagonale, per cui il limite della risposta KPM (5.49) è:

$$\varphi_1(\vec{r}_1) = -\frac{C'_{12}(\vec{r}_1)}{C'_{11}(\vec{r}_1)}\varphi_2 \longrightarrow \infty \quad |\vec{r}_1| \rightarrow \infty \quad (5.50)$$

Gli andamenti dei coefficienti C_{ij} studiati mediante simulazione numerica di due sfere conduttrici mostrano che le derivate dei coefficienti d'interazione tendono a convergere alle derivate dei coefficienti capacitivi al tendere di ρ al valore critico ρ^* , definito come la minima distanza alla quale è possibile distinguere C'_{ij} da C'_{ii} . Pertanto per distanze di separazione ρ molto più piccole di ρ^* il valore del potenziale φ_1 che annulla F_ω coinciderà con il potenziale applicato all'altro conduttore. In Fig. 5.11 sono riportati gli andamenti del rapporto delle derivate dei coefficienti di capacità e di mutua induzione $\frac{C'_{12}}{C'_{11}}$ e $\frac{C'_{12}}{C'_{22}}$, dove tutti e tre i coefficienti sono stati presi in modulo.

Nel modello proposto da Jacobs [71], come abbiamo già accennato (par. 5.1), la forza elettrostatica viene scritta in termini delle differenze di potenziale tra i corpi, presi a due a due. Di conseguenza anche la prima armonica dipendebbe dalle differenze di potenziale, secondo la relazione $F_\omega = -\sum_{j=2}^N C'_{j1} \cdot (\varphi_j - \varphi_1) \cdot \Delta\varphi_0$. Dalla condizione $F_\omega = 0$ si ricava in tal caso l'espressione per φ_1 :

$$\varphi_1 = \frac{\sum_{j=2}^N C'_{j1}\varphi_j}{\sum_{j=2}^N C'_{j1}} \quad (5.51)$$

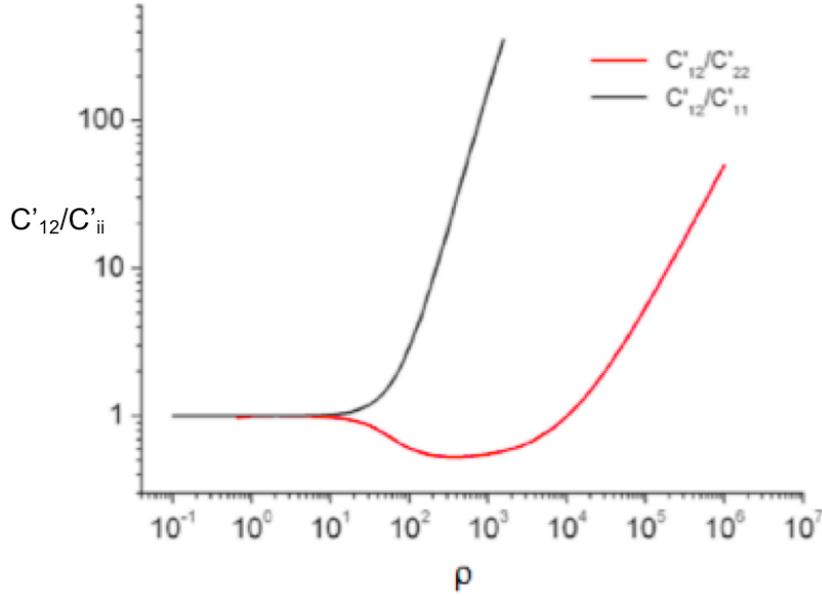


Figura 5.11: Andamento dei rapporti tra le derivate prime di C_{12} e di C_{11} e C_{22} , rispettivamente, in funzione della distanza normalizzata $\rho = \frac{\vec{r}_1}{R_1}$. La simulazione è stata effettuata per due sfere di raggio molto differente ($R_1 = 100$ nm e $R_2 = 1$ mm) mediante il metodo ricorsivo delle immagini. Tutti e tre i coefficienti sono presi in modulo, in modo da poter confrontare direttamente l'andamento dei loro valori assoluti.

I limiti di validità da noi riscontrati per la formula (5.51) sono già stati discussi precedentemente (par. 5.1); qui si vogliono solo mettere in evidenza le differenze nella forma funzionale di φ_1 da noi ricavata (Eq. (5.46)) e quella ricavata da Jacobs (Eq. (5.51)): le diverse espressioni dei fattori peso riflettono le ipotesi iniziali fatte e la descrizione dell'interazione elettrostatica tra i corpi differenti nelle due diverse trattazioni.

La formula (5.51) può essere riportata alla (5.46), ammettendo che $C'_{11}(\vec{r}_1) = -\sum_{j=2}^N C'_{j1}(\vec{r}_1)$. Nel problema di due corpi conduttori questo significa $C'_{11}(\vec{r}_1) = -C'_{21}(\vec{r}_1)$, condizione che non è verificata, per esempio, per due sfere a distanza maggiore o confrontabile con quella critica. Infatti, dalle simulazioni in Fig. 5.11 si trova che C'_{11} tende a zero più velocemente di C'_{21} , al crescere della distanza tra i due corpi.

In ogni caso, in presenza di tre o più corpi conduttori, questo non è più necessariamente vero.

5.3.1 Risultati sperimentali in KPM

Consideriamo lo stesso setup sperimentale presentato all'inizio della trattazione delle misure di EFM (par. 5.2.1), con la sola differenza che la punta non viene fatta oscillare meccanicamente, mentre ad essa viene applicato un potenziale oscillante $\varphi_1^* = (\varphi_1 + \Delta\varphi_o \cos \omega t)$. Tenendo conto di tutti e tre i contributi (la punta (1) e i due elettrodi (2) e (3)) e dei loro potenziali di contatto V_1 , V_2 e V_3 , la componente in ω della forza elettrostatica risulta:

$$F_\omega(\vec{r}_1) = \left(C'_{11}(\vec{r}_1)\varphi_1 + C'_{11}(\vec{r}_1)V_1 + C'_{12}(\vec{r}_1)\varphi_2 + C'_{12}(\vec{r}_1)V_2 + C'_{13}(\vec{r}_1)V_3 \right) \Delta\varphi_o \cos \omega t \quad (5.52)$$

dove \vec{r}_1 è il vettore di posizione della punta rispetto alle posizioni fissate degli elettrodi. L'operazione di derivata si riferisce, come sempre, alla direzione verticale z e viene calcolata in z_o (la distanza punta-campione a cui viene effettuata la misura).

Cerchiamo ora φ_1 (la componente continua del potenziale applicato alla punta, φ_1^*) tale che $F_\omega = 0$:

$$\varphi_1(\vec{r}_1, \varphi_2) = -\frac{C'_{12}(\vec{r}_1)}{C'_{11}(\vec{r}_1)}\varphi_2 - V' \left(\frac{C'_{12}(\vec{r}_1)}{C'_{11}(\vec{r}_1)} + \frac{C'_{13}(\vec{r}_1)}{C'_{11}(\vec{r}_1)} + 1 + \frac{V''}{V'} \right) \quad (5.53)$$

avendo scritto $V_2 = V_3 = V'$, dove V' è il potenziale di contatto Au/Cu , e $V_1 = V' + V''$, dove V'' è il potenziale di contatto punta-elettrodo $Pt-Ir/Au$.

Nel caso di $\varphi_2 = 0$, si ottiene in ogni caso un piccolo segnale di fondo, dovuto ai potenziali di contatto, pari a

$$\varphi_1(\vec{r}_1, 0) = -V' \left(\frac{C'_{12}(\vec{r}_1)}{C'_{11}(\vec{r}_1)} + \frac{C'_{13}(\vec{r}_1)}{C'_{11}(\vec{r}_1)} + 1 + \frac{V''}{V'} \right) \quad (5.54)$$

Possiamo allora riscrivere la relazione (5.53) nella forma:

$$\left(\varphi_1(\vec{r}_1, \varphi_2) - \varphi_1(\vec{r}_1, 0) \right) \cdot \frac{1}{\varphi_2} = -\frac{C'_{12}(\vec{r}_1)}{C'_{11}(\vec{r}_1)} = f(\vec{r}_1) \quad (5.55)$$

dove \vec{r}_1 indica la posizione della punta sul campione e dipende da x e da z_o , per ogni linea di scansione fissata (y costante).

La relazione (5.55) mostra che, sottraendo al segnale KPM il segnale di fondo e normalizzando con il potenziale φ_2 , tutti gli andamenti possono essere riscritti in un'unica curva (*master curve*), unicamente funzione della posizione spaziale \vec{r}_1 .

Per verificare questa predizione, abbiamo registrato il segnale di KPM (cioè il potenziale $\varphi_1(\vec{r}_1, \varphi_2)$ applicato alla punta per annullare $F_\omega(\vec{r}_1)$) per una regione del campione abbastanza ampia da contenere una coppia di elettrodi, come in Fig. 4.21. La misura è stata effettuata in *Linear Mode* ad

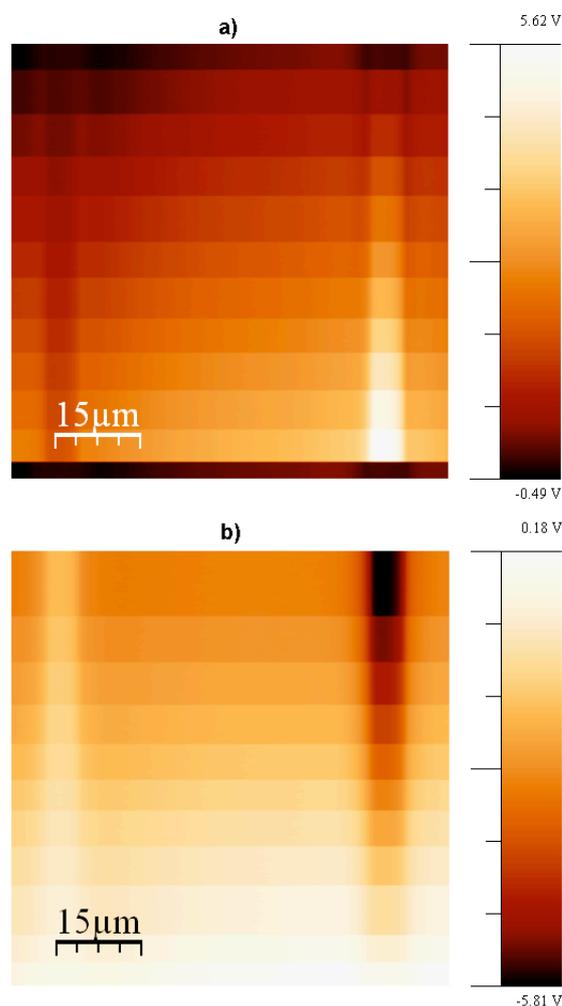


Figura 5.12: Immagine di KPM registrata con una scansione in *Linear Mode* a distanza $h = 150$ nm con φ_2 variabile: a) dall'alto $\varphi_2 = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 0$ V; b) dall'alto $\varphi_2 = -10, -9, -8, -7, -6, -5, -4, -3, -2, -1, 0$ V.

altezza ($h = 150$ nm) dal substrato, incrementando ad intervalli discreti il potenziale dell'elettrodo (2) nell'intervallo $\varphi_2 = -10 \div 10$ V. In Fig. 5.12 sono riportate le relative immagini di KPM.

Il potenziale $\varphi_1(\vec{r}_1, \varphi_2)$ è stato campionato, per ognuno dei valori discreti di φ_2 , su un set prestabilito di punti presi lungo una linea di scansione orizzontale, nel modo seguente. Per ogni valore di φ_2 è stato tracciato un profilo orizzontale, centrato il più possibile all'interno della fascia a φ_2 costante, e su tale profilo sono stati letti i valori di $\varphi_1(\vec{r}_1, \varphi_2)$ in un certo

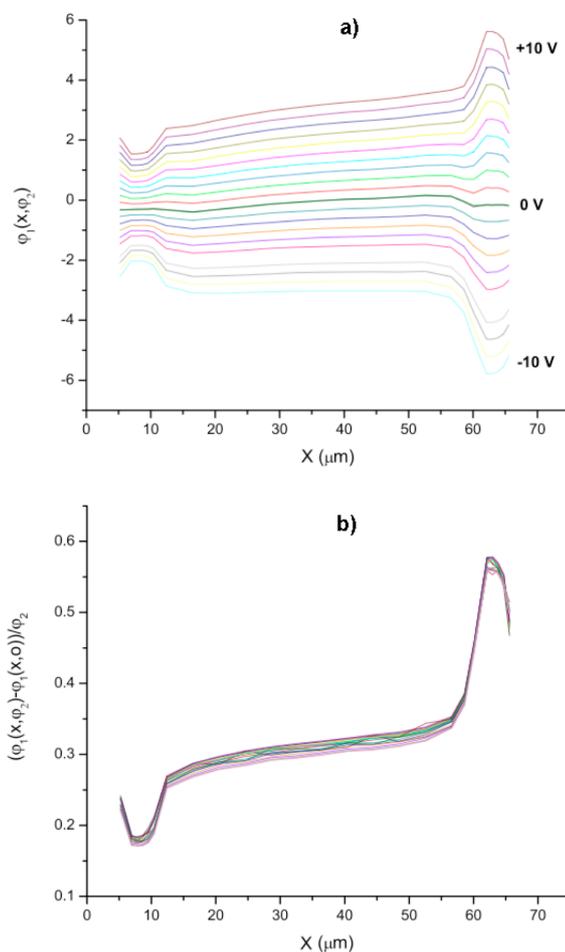


Figura 5.13: a) Andamento dei valori misurati $\varphi_1(\vec{r}_1, \varphi_2)$ lungo un profilo orizzontale del campione; il valore di φ_2 , riferito a ciascuna curva, decresce dall'alto verso il basso, da +10 V a -10 V. La curva centrale (verde scuro) corrisponde a $\varphi = 0$ V. b) Andamento delle misure normalizzate secondo l'espressione (5.55): tutti i valori sperimentali cadono su una *master curve* ($f(\vec{r}_1)$).

numero di posizioni lungo le ascisse. Tali posizioni sono state scelte in modo meno fitto (intervallo di $4 \mu\text{m}$ tra una misura e l'altra) sul substrato, e più fitto ($0.9 \mu\text{m}$) nell'area limitrofa ed al di sopra dei due elettrodi, per descrivere meglio l'andamento del potenziale sugli stessi.

Nel grafico a) (Fig. 5.13) sono riportati gli andamenti spaziali di $\varphi_1(\vec{r}_1, \varphi_2)$ sugli elettrodi e sul substrato, al variare della tensione applicata all'elettrodo di destra (φ_2). Come si può notare, il segnale non si annulla né diventa

piatto nella zona tra gli elettrodi, neanche per $\varphi_2 = 0$ V. Inoltre la variazione della risposta lungo x per diversi φ_2 non è di facile interpretazione. Per esempio si nota che l'andamento tra gli elettrodi presenta una pendenza sempre positiva, che varia al variare delle tensione, ma che non si inverte quando la tensione cambia di segno.

Nel grafico b) (Fig. 5.13) sono invece riportati gli andamenti spaziali, normalizzati a φ_2 , a cui è stato sottratto il segnale di fondo secondo la (5.55). Confrontando i due grafici si può verificare che tutti gli andamenti cadono con apprezzabile precisione su un'unica *master curve*.

Abbiamo così mostrato che, fissata la distanza a cui viene fatta la scansione (z_0), il rapporto tra le derivate prime dei coefficienti capacitivi $f(\vec{r}_1) = -\frac{C'_{12}(\vec{r}_1)}{C'_{11}(\vec{r}_1)}$ dipende solo dalla posizione x della punta, mentre è indipendente dalla tensione applicata al campione. Allo stesso tempo, questo significa che è verificata la linearità tra il potenziale dell'elettrodo φ_2 e il potenziale φ_1 da applicare alla punta del microscopio al fine di annullare la prima armonica della forza elettrostatica.

Per analizzare con quale precisione la *master curve* venga riprodotta, consideriamo l'andamento del fattore moltiplicativo di φ_2 nella regione tra gli elettrodi e analizziamo il valor medio di $f(\vec{r}_1)$ per ogni serie di misure al variare di φ_2 , e fissata la posizione spaziale x . Calcoliamo anche, per ogni serie di dati ad x fissato, la deviazione standard delle misure dal loro valor medio. Nel grafico 5.14 è rappresentato l'andamento della media di $f(\vec{r}_1)$ punto per punto: le barre di errore rappresentano lo scarto quadratico medio delle misure da tale valore, e la banda di confidenza è determinata dai valori, massimo e minimo, assunti per ogni set di misure. Poiché la banda di confidenza sta all'interno di un intervallo di meno di due deviazioni standard, le misure riproducono l'andamento universale della *master curve* con una probabilità del 95%. Inoltre l'errore sperimentale sulla singola misura viene stimato essere dell'ordine di 10 mV, confrontabile con la deviazione standard stessa dal valore medio.

La forma della *master curve* tra gli elettrodi ricorda l'andamento del potenziale, nella stessa zona del campione, al variare delle ascisse, riportato in Fig. 5.15. Questa somiglianza suggerisce il fatto che la punta possa effettivamente sondare anche le variazioni del campo elettrico lungo x .

Per comprendere meglio la natura del segnale KPM, in Fig. 5.16 sono riportate alcune simulazioni dell'andamento di E_x (a) e di E_z (b) tra gli elettrodi ai quali è applicata una differenza di potenziale, ottenute mediante il software FemLab. Nella zona tra gli elettrodi la variazione la componente del campo E_x risulta molto maggiore della componente di E_z , in quanto gli elettrodi planari, preparati sul substrato, sono stati progettati proprio al fine di creare un forte campo nel piano del campione, in modo da riuscire a polarizzare le eventuali nanostrutture depositate nel loro gap. Definendo

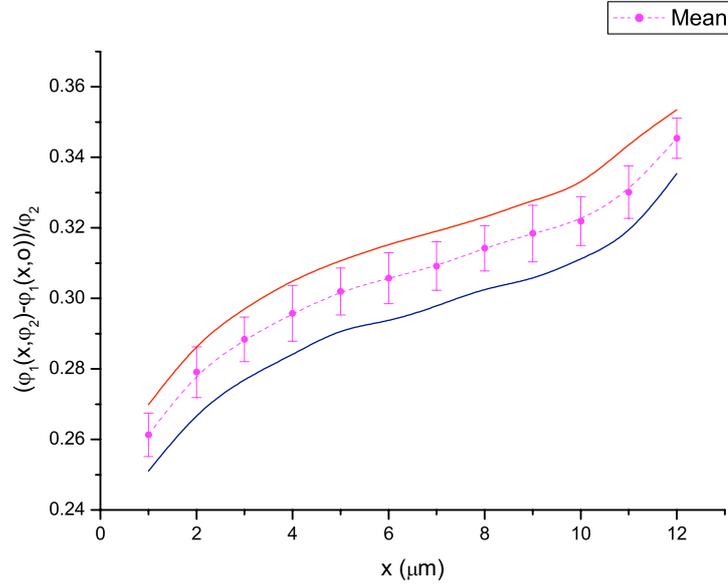


Figura 5.14: Andamento dei valori medi delle misure di $\left(\varphi_1(\vec{r}_1, \varphi_2) - \varphi_1(\vec{r}_1, 0)\right) \cdot \frac{1}{\varphi_2}$, calcolati per ogni set di dati a x fissato, nella zona compresa tra gli elettrodi. Le barre di errore rappresentano lo scarto quadratico medio delle misure dalla media, e la banda di confidenza è determinata dai valori, massimo e minimo, assunti da $f(\vec{r}_1)$ per ogni set di misure a x fissato.

y come l'asse nel piano orizzontale parallelo al bordo lungo degli elettrodi e x la direzione, nel piano, trasversale agli elettrodi, si può affermare che E_y sia costante per simmetria traslazionale del sistema lungo tale direzione. In c) sono graficate la componente E_x ed E_z per la zona tra gli elettrodi: il campo elettrico totale risultante dalla combinazione delle due componenti, proiettate lungo la direzione di oscillazione della punta, mostra come la componente E_x influenzi molto la variazione totale di campo elettrico nella direzione determinata dallo spostamento della punta.

Il fatto che la punta sondi effettivamente le componenti del campo sia lungo x sia lungo z può essere spiegato ricordando che nel microscopio il cantilever non è esattamente parallelo al piano del campione, ma viene tenuto ad una angolazione (α) di circa $10^\circ - 11^\circ$ rispetto a tale piano. Lo spostamento della punta, mantenuta in oscillazione, non sarà quindi diretto esclusivamente lungo la verticale ($d\vec{z}$), ma avrà anche una componente orizzontale $d\vec{x}$. Il generico spostamento, fatto dalla punta durante la sua oscillazione, sarà quindi la combinazione vettoriale delle due componenti

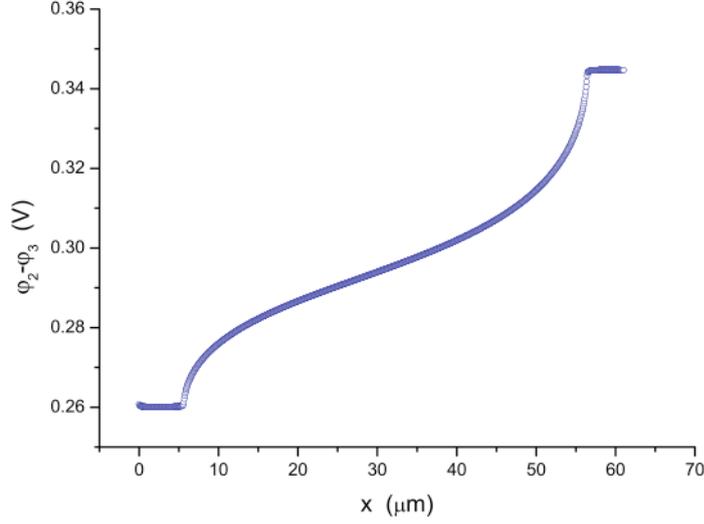


Figura 5.15: Andamento della differenza di potenziale ($\varphi_2 - \varphi_3$) tra gli elettrodi, in funzione della posizione x . I valori delle ordinate sono stati riscalati in modo tale da poter fare un confronto diretto con la *master curve* riportata in Fig. 5.14.

spaziali, $d\vec{s} = d\vec{x} + d\vec{z}$. Le derivate prime dei coefficienti $C_{ij}(\vec{r}_1)$, dipendenti dalla posizione della punta \vec{r}_1 , dovranno quindi essere fatte rispetto al generico spostamento \vec{s} , invece che rispetto alla sola componente z . Se si vuole tener conto correttamente di questo effetto, nelle formule presentate in precedenza (che restano pur sempre valide) $C'_{ij}(\vec{r}_1)$ deve essere scritto come $\nabla C_{ij}(\vec{r}_1) \cdot d\vec{s}$.

Dagli andamenti delle componenti E_x e E_y riportate in Fig. 5.16 si verifica che, proiettando le componenti del campo elettrico E_x e E_z lungo lo spostamento $d\vec{z}$, determinato dall'angolo $\alpha \simeq 11^\circ$ del cantilever rispetto al piano del campione, la variazione del campo risultante sul substrato è dominata dall'andamento di E_x . In Fig. 5.16 c) è riportato anche l'andamento del campo $E = (E_z \cos \alpha + E_x \sin \alpha)$ nella direzione di oscillazione della punta.

È importante notare però che questo avviene solo nel caso di cantilever che è non perpendicolarmente ad x . In questo caso, infatti, l'oscillazione della punta possiede una componente diretta lungo x che risulta dunque sensibile alle variazioni della componente del campo E_x . Qualora invece il cantilever fosse parallelamente ad y , lo spostamento della punta andrebbe scomposto lungo y e lungo z ; in tal caso contribuisce alla forza misurata solamente la variazione della componente verticale del campo, poiché la variazione di $E_y = \text{cost}$ è nulla.

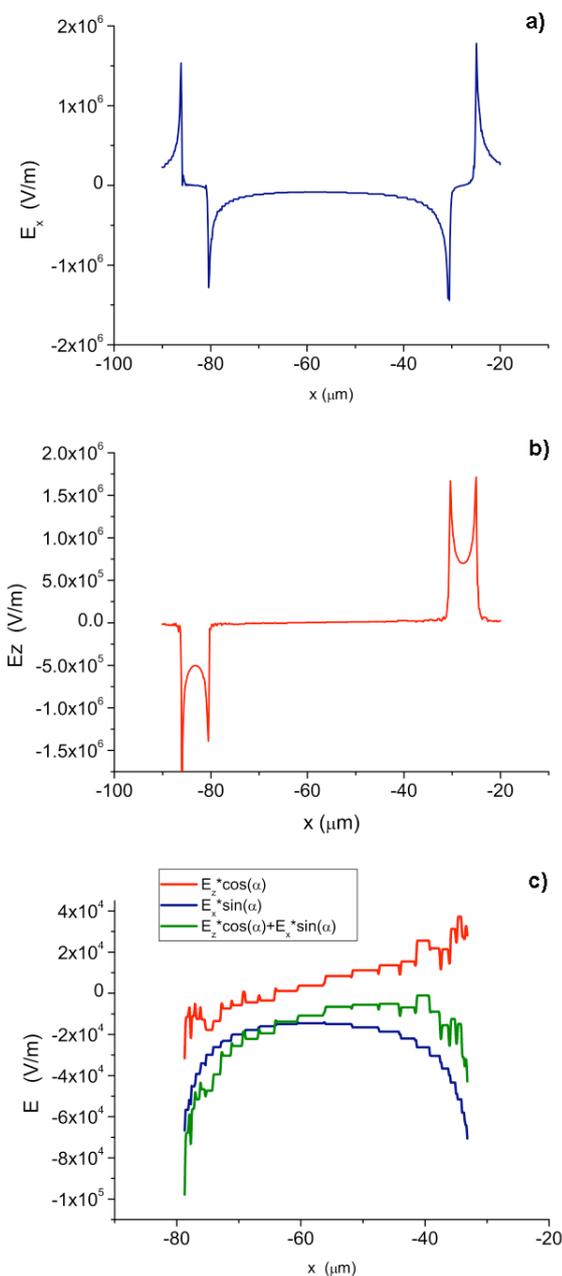


Figura 5.16: Simulazioni delle componenti del campo elettrico presente tra gli elettrodi, ai quali è applicata una differenza di potenziale: a) componente E_x del campo sugli elettrodi e nella regione centrale; b) componente E_z del campo; c) campo elettrico totale risultante dalla combinazione delle due componenti E_x (rossa) e E_z (blu) proiettate lungo la direzione di oscillazione della punta (definita dall'angolo $\alpha \simeq 10^\circ - 11^\circ$ che il cantilever forma con il piano del campione). La curva verde è la somma delle proiezioni delle componenti x e z del campo: nella direzione di oscillazione della punta si ha $E = (E_z \cos \alpha + E_x \sin \alpha)$.

Finora abbiamo analizzato la risposta del KPM al variare del potenziale applicato all'elettrodo (2) a distanza costante, $\varphi_1(x, z_o = \text{cost}, \varphi_2)$. Investighiamo ora l'andamento del segnale al variare della separazione tra i corpi conduttori interagenti, a potenziale costante e su un punto fissato del campione, $\varphi_1(x = \text{cost}, z_o, \varphi_2 = -6 \text{ V})$. Nel grafico 5.17, in scala semilogaritmica, si osserva un andamento quasi esponenziale con la distanza z_o del rapporto $\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = -\frac{C'_{12}(z_o)}{C'_{11}(z_o)}$. Nell'intero intervallo investigato ($1 \text{ nm} \leq z_o \leq 2 \mu\text{m}$) la funzione è strettamente monotona decrescente, risultato che sembra contraddire le simulazioni presentate in Fig. 5.11 se si assume che la punta sia rappresentata dalla sfera più piccola (di raggio R_1).

Infatti, se questo fosse vero, l'andamento per $\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = -\frac{C'_{12}(z_o)}{C'_{11}(z_o)}$ dovrebbe essere sempre monotono crescente, e non decrescente come si trova dai dati sperimentali. Se invece si assume la punta come il corpo conduttore più grande (di raggio R_2), si nota che la simulazione ammette un comportamento decrescente per il segnale $-\frac{C'_{12}(z_o)}{C'_{22}(z_o)}$ quando la distanza tra i due corpi è inferiore ad un determinato valore. Superato questo valore, per cui il segnale presenta il minimo, anch'esso diventa monotono crescente. Tuttavia, per una simulazione con sfere di raggio $R_1 = 100 \text{ nm}$ e $R_2 = 1 \text{ mm}$, questa inver-

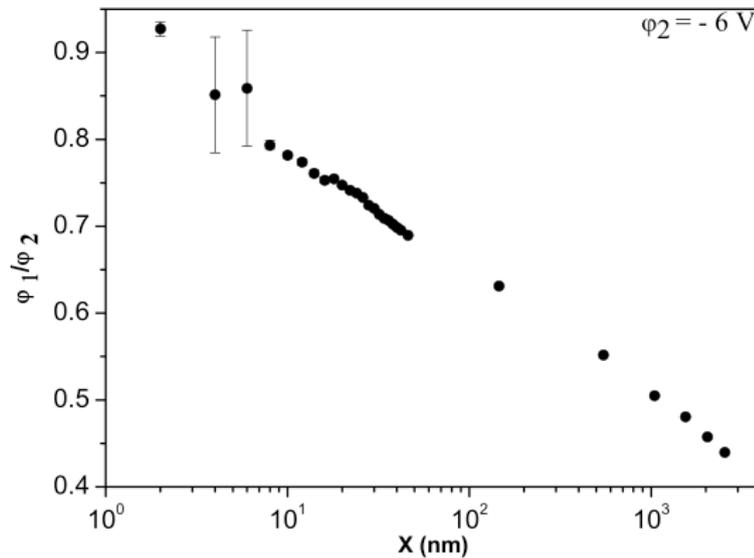


Figura 5.17: Andamento di $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$, corrispondente al rapporto tra le derivate prime dei coefficienti di capacità, $-\frac{C'_{12}(z_o)}{C'_{11}(z_o)}$, al variare della separazione punta-campione. La misura è stata effettuata sulla superficie piana dell'elettrodo metallico, in posizione orizzontale fissata ($x = \text{cost}$) e mantenendo l'elettrodo a potenziale $\varphi_2 = -6 \text{ V}$.

sione di pendenza avviene per distanze superiori ad una decina di micron: le misure presentate nel grafico 5.17 sono state effettuate ad una distanza massima di circa $2\ \mu\text{m}$ e sono quindi coerenti con l'andamento monotono decrescente predetto in Fig. 5.11.

Il fatto che la punta debba essere rappresentata dal corpo di dimensioni maggiori per la corretta interpretazione dell'andamento del segnale di tensione letto dal microscopio, ci suggerisce che il contributo del tronco di cono e, soprattutto, quello del cantilever non possono essere trascurati nel KPM, ma sono fondamentali per stimare correttamente la forza elettrostatica tra la sonda ed il campione. Infatti nel *Kelvin Probe* le linee di campo decadono molto più lentamente con la distanza rispetto a quelle del gradiente di forza elettrica, in quanto la risposta dipende dalla derivata prima dei coefficienti C'_{ij} , a differenza del segnale EFM che dipende dalla loro derivata seconda ed ha quindi variazioni spaziali più forti. Per questo motivo vanno considerate nell'interazione anche le parti della sonda metallica più lontane dal campione, quali il cono ed il cantilever.

Il problema di determinare quanto il cantilever influenzi la misura di potenziometria rimane una questione sempre aperta. Due recenti lavori di G. Valdrè e D. Moro [85], [86] presentano dei risultati del tutto nuovi riguardo alle capacità parassite dovute al cono e al cantilever, nel caso di sonde realistiche di forma differente (cantilever triangolare e rettangolare): mediante delle simulazioni tridimensionali essi predicono che, a distanze di appena 10 nm dalla superficie, l'apice della punta contribuisce al 36% della forza totale, le pareti del tronco piramidale (equivalente al tronco di cono da noi presentato) al 14% e infine il cantilever ben al 50% (valori riferiti al caso di cantilever rettangolare [86] di nostro interesse). Un contributo della leva così rilevante non permette di modellizzare l'interazione elettrostatica in KPM come la semplice interazione tra due sfere conduttrici: infatti il cantilever introduce una capacità parassita che determina un segnale con risoluzione spaziale molto bassa, a causa dell'estensione spaziale della leva stessa e tale segnale nasconde la risposta dell'apice della punta a risoluzione maggiore. In tali condizioni risulta difficile avere linee di campo così tanto localizzate da sondare solo il potenziale dell'area sottostante l'apice (e avere quindi $-\frac{C'_{12}}{C'_{11}} \rightarrow 1$), anche per separazioni punta-campione molto piccoli.

KPM sul nanofilo di InAs

Infine concludiamo la trattazione della Microscopia di Kelvin Probe presentando alcuni risultati analoghi ai precedenti relativi alla risposta dell'elettrodo metallico e al nanofilo di InAs. Fissata la posizione della punta $\vec{r}_1 = (x, y, z_o) = \text{cost}$, le misure di φ_1 sono state graficate in funzione di φ_2 . Si può così verificare che l'andamento è lineare, come atteso (eq. 5.55)

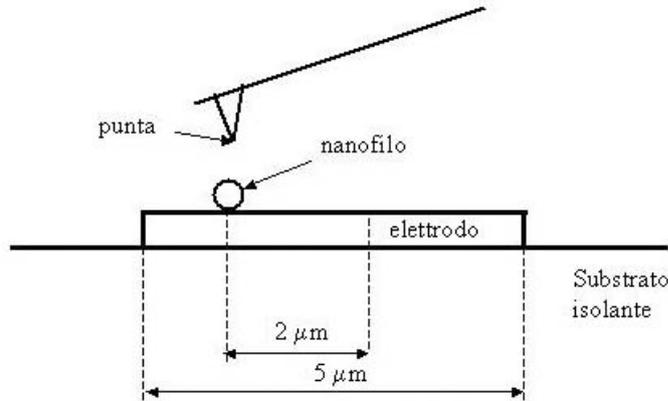


Figura 5.18: Configurazione sperimentale relativa alle misure KPM effettuate sul nanofilo depositato sull'elettrodo (a distanza di 83 nm) e sull'elettrodo stesso (a distanza di 150 nm).

e si può misurare il corrispondente coefficiente moltiplicativo $-\frac{C'_{12}}{C'_{11}}$. In Tabella 5.2 sono riportate le misure di $-\frac{C'_{12}}{C'_{11}}$ per l'elettrodo a due distanze differenti ($z_o = 95, 150$ nm) e per il nanofilo a $z_o = 83$ nm. Si noti che i valori relativi alla risposta sul nanofilo e sull'elettrodo sono piuttosto simili (ultime due colonne), e questo potrebbe significare due cose: o il contributo del cantilever è così importante da mediare la risposta KPM su un'area di dimensioni pari a quelle della leva stessa, rendendo indistinguibile il segnale del nanofilo da quello dell'elettrodo, oppure il nanofilo e l'elettrodo si portano allo stesso potenziale φ_2 e la tensione letta dalla punta è la stessa, a meno di una piccola differenza dovuta ai potenziali di contatto.

Le immagini di KPM presentate in Fig. 5.20 (riferite alla topografia in Fig. 5.19) sembrano confermare la seconda ipotesi. Esse si riferiscono alla stessa misura, fatta ad altezza costante dall'elettrodo stesso ($h = 150$ nm) secondo la configurazione mostrata in Fig. 5.18; Il potenziale dell'elettrodo viene fatto variare in maniera discreta dall'alto verso il basso per φ_2 da 10 a

Tabella 5.2: Coefficienti di proporzionalità tra φ_1 e φ_2 in KPM: $-\frac{C'_{12}(\vec{r}_1)}{C'_{11}(\vec{r}_1)} =$

$\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$

KPM	El ₁ ($z_o = 95nm$)	El ₁ ($z_o = 150nm$)	NW ($z_o = 83nm$)
$\frac{C'_{12}}{C'_{11}}$	0.5669 ± 0.0007	0.615 ± 0.001	0.634 ± 0.001

–10 V. Nell’immagine di sinistra di Fig. 5.20, dove i valori di potenziale sono rappresentati in valore assoluto, non si riesce a distinguere la presenza del nanofilo, mentre a destra in Fig. 5.20, andando a rappresentare il valore di potenziale rilevato sul nanofilo rispetto all’elettrodo circostante, è possibile identificare la risposta del nanofilo al centro della scansione; le differenze relative che si osservano sono dell’ordine di poche centinaia di mV. Differenze così piccole possono essere dovute alla forma della nanostruttura, non approssimabile come un conduttore piano rispetto alla punta, o alla differenza di potenziale di contatto $Au - InAs$. Anche questo risultato ci dimostra il carattere conduttore del nanofilo, che si porta istantaneamente allo stesso potenziale dell’elettrodo su cui è depositato.

La struttura visibile sulla destra della seconda immagine in Fig. 5.20 è probabilmente dovuta al bordo dell’elettrodo su cui è depositato il nanofilo.

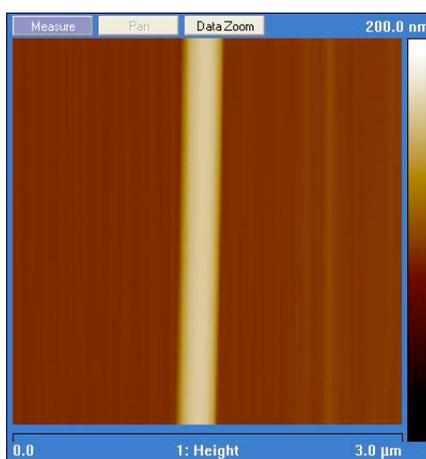


Figura 5.19: Immagine topografica del nanofilo (tracciando sempre la stessa linea di scansione, cioè a y fissato), utile per identificare la posizione dell’oggetto lungo x nelle immagini di KPM successive.

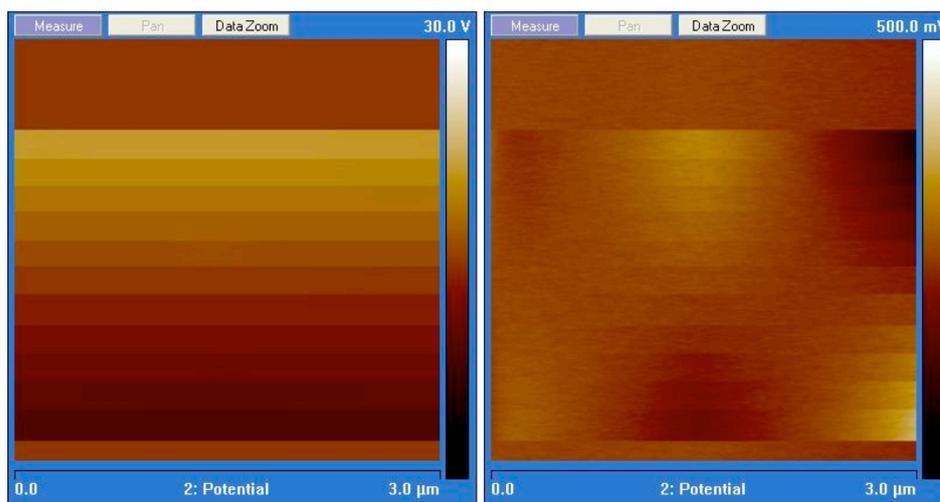


Figura 5.20: Immagini di *Kelvin Probe Microscopy* di un nanofilo, depositato sull'elettrodo, registrata ad altezza costante dall'elettrodo stesso ($h = 150$ nm). Il potenziale dell'elettrodo viene fatto variare in maniera discreta dall'alto verso il basso ($\varphi_2 = 0, 10, 8, 6, 4, 2, 0, -2, -4, -6, -8, -10, 0$ V). Nell'immagine di sinistra i valori di potenziale letti tramite la scala sull'immagine sono valori assoluti; su tale scala il segnale appare uniforme in ogni fascia e non si riesce a distinguere la posizione del nanofilo. A destra, invece, è stato sottratto un offset costante a tutta l'immagine, in modo da poter visualizzare la differenza relativa tra il segnale del nanofilo e quello dell'elettrodo circostante. È possibile identificare la presenza del nanofilo al centro della scansione. Si noti il cambiamento nella scala di colore, riferita alle variazioni relative (dell'ordine di poche centinaia di mV). La struttura visibile sulla destra è probabilmente dovuta al bordo dell'elettrodo su cui è depositato il nanofilo.

Capitolo 6

Conclusioni

La miniaturizzazione su scala nanometrica costituisce attualmente una delle frontiere di maggior interesse per la fisica dello stato solido e per le scienze dei materiali, in quanto al diminuire delle dimensioni dei sistemi fisici emergono proprietà nuove della materia. La grande attenzione rivolta ai materiali nanostrutturati e ai relativi nanocompositi non è però motivata solamente dalla ricerca di base, ma è dovuta anche all'importante ruolo che essi ricoprono nello sviluppo di future generazioni di dispositivi elettronici, di materiali intelligenti (*smart materials*) o progettati ad hoc per impieghi dove siano richieste speciali prestazioni chimiche o meccaniche. Tuttavia la limitata conoscenza delle proprietà fisiche delle nanostrutture e delle loro proprietà di interfaccia nei nanocompositi e nei dispositivi non permette ancora un utilizzo di tali materiali su larga scala nelle numerose applicazioni tecnologiche che essi possono avere. Da questo deriva la necessità di sviluppare tecniche di indagine che consentano di raggiungere una comprensione più profonda delle proprietà di tali sistemi, in particolare su scala nanometrica.

Questo lavoro di tesi si è inserito in tale contesto investigando l'utilizzo della Microscopia a Forza Elettrica (EFM) per lo studio delle proprietà elettriche di materiali nanostrutturati. In particolare è stata esplorata la possibilità di utilizzare tale tecnica, già largamente impiegata come strumento di indagine principalmente qualitativo, per ottenere informazioni quantitative sul comportamento di tali materiali.

Data la complessità della tecnica, il nostro primo obiettivo è stato quello di sviluppare una procedura per realizzare una misura EFM con buone caratteristiche di qualità e ripetibilità, per poi dedicarci alla comprensione dei relativi fenomeni fisici.

Nella prima fase abbiamo analizzato la possibile influenza di differenti fattori sul corretto rilevamento della risposta elettrica del campione. Si è verificato che il contributo dell'apice della punta è dominante solo per mi-

sure effettuate a distanza dal campione minore del raggio di curvatura della punta stessa; a distanze maggiori devono invece essere considerate le parti più remote della sonda, cioè cono e cantilever, a causa della natura a lungo raggio delle forze elettrostatiche. È stato anche osservato come la presenza di acqua adsorbita sulla superficie del campione modifichi fortemente la risposta capacitiva del sistema e come il moto verticale della sonda, imposto per mantenere fissata la distanza tra la punta e il profilo topografico registrato in *tapping mode*, possa introdurre degli artefatti topografici nelle immagini EFM, che ne possono falsare l'interpretazione, in particolare per lo studio delle proprietà interfacciali nei nanocompositi.

La fase successiva del lavoro è stata invece focalizzata sull'interpretazione dei dati sperimentali per un campione dalla struttura complessa, come quello da noi sviluppato, con la compresenza di substrato isolante, elettrodi metallici e nanofili di semiconduttore. In particolare abbiamo elaborato un modello nel quale il nostro sistema sonda-campione viene rappresentato come un sistema di N corpi conduttori in mutua interazione tra loro; la trattazione dell'interazione elettrostatica di un siffatto sistema è stata formalizzata in termini del tutto generali, introducendo i coefficienti di capacità e di mutua induzione tra i corpi conduttori.

Questo formalismo ci ha permesso di predire l'andamento delle grandezze di interesse per la microscopia a forza elettrica e quella di Kelvin Probe, quali la variazione della forza nella direzione di oscillazione della punta e la distribuzione dei potenziali sul campione rilevata dalla sonda, schematizzando la complessa situazione sperimentale mediante un semplice modello a due corpi. Le misure EFM hanno permesso di verificare la possibilità di inversione del segno del gradiente di forza elettrica, risultato predetto dal formalismo proposto, che ci permette di confutare alcune formule utilizzate in letteratura per interpretare l'interazione punta-campione. In particolare questo modello ci consente di descrivere in maniera appropriata l'eventuale distribuzione di carica netta presente sul campione e di tener conto dei fenomeni di mutua induzione tra i vari corpi conduttori costituenti il sistema.

La validità del formalismo proposto è stata verificata anche per le misure di potenziometria locale (KPM). I risultati ottenuti, relativi alla dipendenza spaziale del segnale KPM, mostrano una dipendenza che non viene predetta dall'interpretazione classica del Kelvin Probe presente in letteratura e che è invece coerente con la nostra modellizzazione. In particolare, mantenendo fissate le coordinate nel piano del campione, abbiamo osservato un andamento esponenziale decrescente del potenziale, rilevato dalla punta, al variare della distanza verticale dal campione; da questo risultato e dalle simulazioni effettuate mediante il semplice modello a due corpi, è stato dedotto che nel KPM il cono e il cantilever danno un contributo rilevante alla forza elettrostatica tra la sonda e il campione e non possono essere

trascurati come quando si modella la punta come una piccola sfera conduttrice. Inoltre abbiamo analizzato il segnale di potenziometria in funzione della posizione orizzontale della punta nella regione delimitata da una coppia di elettrodi. Questa misura ha rilevato la dipendenza spaziale del segnale EFM, che riproduce un andamento universale, indipendente dai parametri della misura.

Poiché il cantilever non è esattamente parallelo al piano del campione, la punta non oscilla lungo la direzione perpendicolare ad esso. Pertanto essa è sensibile anche alle componenti del campo elettrico parallele al piano, che abbiano una proiezione non nulla nel piano definito dall'oscillazione della punta. La sensibilità è ovviamente legata all'inclinazione del cantilever che può essere opportunamente regolata. Questo consente di rilevare anche un campo elettrico perfettamente parallelo al piano del campione e quindi di misurare effetti di polarizzazione di una giunzione tra due materiali, polarizzati nella direzione parallela al piano stesso. Questo è stato verificato misurando l'andamento del potenziale mediante KPM nella regione compresa tra due elettrodi.

È importante notare che la formalizzazione del sistema punta-campione come un sistema di N corpi conduttori interagenti è stata fondamentale al fine di ottenere i risultati quantitativi sopra presentati e di darne un'interpretazione alla luce della fisica legata all'interazione elettrostatica punta-campione.

Durante tutto lo svolgimento del lavoro si è indagata in particolare la risposta EFM e KPM dei nanofili depositati sul campione. La comprensione della tecnica è sempre stata mirata alla sua ottimizzazione per l'indagine elettrica di nanostrutture, in modo da definire una "piattaforma" che consentisse in futuro uno studio qualitativo e quantitativo anche su altri tipi di campioni.

Nello specifico dei nanofili di InAs da noi analizzati, la tecnica utilizzata si è dimostrata in grado di determinare il comportamento conduttore di tali oggetti, in base a differenti osservazioni e misure. Infatti, si è verificato che la carica iniettata nel nanofilo si distribuisce uniformemente su tutta la struttura e non rimane localizzata come avviene, ad esempio, per il substrato isolante; inoltre, sondando la risposta elettrica sia in KPM sia in EFM, è stato possibile concludere che un nanofilo di InAs, depositato direttamente sull'elettrodo metallico, si porta allo stesso potenziale applicato all'elettrodo ed è in grado di invertire istantaneamente la sua risposta elettrica qualora tale potenziale venga cambiato di segno.

Per uno studio più completo delle proprietà elettriche dei nanofili di InAs sarà però necessario sfruttare la loro risposta a campi alternati, al fine di evidenziare la dinamica della risposta elettrica della nanostruttura. Solo una misura di questo tipo ha infatti la potenzialità di rilevare le differenze tra il carattere semiconduttore o metallico (semiconduttore degenere) del

nanofilo, rendendo possibile una stima della conducibilità elettrica, almeno per bassi livelli di drogaggio.

I futuri sviluppi di questo lavoro saranno rivolti alla possibilità di rilevare la risposta dinamica di nanostrutture e delle loro eventuali giunzioni con altri materiali (come nel caso dei nanocompositi). Tale risposta, ad alta risoluzione spaziale, potrà essere misurata anche per configurazioni sperimentali complesse, come quelle che prevedono la presenza di microelettrodi metallici di varie geometrie per l'applicazione di campi esterni al campione (vedi Appendice A). L'obiettivo di tale studio sarà quello di investigare i fenomeni caratteristici di rilassamento del sistema ed in generale l'andamento della sua funzione dielettrica su scala locale, in particolare per lo studio delle proprietà di interfaccia dei nanocompositi.

Il lavoro di tesi presentato ha dato un contributo rilevante in tale direzione attraverso la messa a fuoco delle problematiche in gioco, che hanno portato allo sviluppo di modelli teorici in grado di fornire un'interpretazione più appropriata della risposta elettrica di sistemi nanostrutturati. Questo ci ha permesso di ottenere misure quantitative più affidabili e di avere una comprensione ed un controllo maggiori sulle configurazioni sperimentali impiegate.

Appendice A

Elettrodi planari interdigitati

Nella fase di preparazione e di realizzazione del campione, sono state progettate differenti tipologie di elettrodi planari interdigitati, con forme e separazioni spaziali (*gaps*) specifiche, pensate sia in funzione dello studio della risposta elettrica dei nanofili di semiconduttore utilizzati, sia in funzione di eventuali sviluppi futuri mirati ad investigare le proprietà di altri tipi di nanostrutture mediante EFM.

In Figura A.1 sono presentate le quattro tipologie di microelettrodi da noi realizzati:

- elettrodi lineari con gap costante di $50\mu\text{m}$ (1)
- elettrodi lineari con gap variabile: $10\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$ e $50\mu\text{m}$ (2)
- elettrodi con gap di $50\mu\text{m}$, con ramificazioni che restringono il gap al valore di $5\mu\text{m}$ (3)
- elettrodi a forma di dente di sega, con gap che varia gradualmente da $10\mu\text{m}$ a $100\mu\text{m}$ (4)

Gli elettrodi di tipo (1), già descritti nel capitolo 3, consentono di applicare un campo elettrico esterno al campione; nel caso di campo DC esso potrebbe essere utilizzato per generare una polarizzazione della distribuzione di carica della nanostruttura nella direzione del campo stesso, mentre un campo AC potrebbe servire ad orientare la nanostruttura nel caso venga depositata sul campione ancora in soluzione [59].

La tipologia (2), rispetto alla (1), permette di applicare allo stesso dispositivo campi elettrici differenti a seconda della larghezza tra gli elettrodi in una determinata zona.

Gli elettrodi di tipo (3) presentano invece dei punti a gap molto piccolo, in corrispondenza dei quali si possono creare dei cammini percolativi che potrebbero consentire lo studio delle distribuzioni di carica all'interfaccia tra nanostrutture organizzate a catena.

La tipologia (4) è la più complessa: è stata progettata in modo tale da avere dei gradienti di campo elettrico ∇E^2 piuttosto pronunciati tra due regioni del substrato. Mediante una configurazione di questo tipo si può sfruttare la risposta alle radiofrequenze dei nanotubi, per separarli spazialmente a seconda delle loro proprietà elettriche sotto l'azione di una forza dielettroforetica. Infatti se un campo elettrico AC alle radiofrequenze viene applicato alla soluzione di nanotubi depositata sul biossido di Silicio, esso genera, in determinate zone tra gli elettrodi, un gradiente $\nabla E^2 \sim 10^{18} \frac{V^2}{m^3}$: la conseguente forza dielettroforetica agisce diversamente su nanotubi metallici e semiconduttori a seconda della loro costante dielettrica e li separa spazialmente sul campione. Per la trattazione approfondita di questo argomento rimandiamo alla letteratura [87],[88].

Tutti gli elettrodi sono stati *patternati* su substrati di SiO_2/Si mediante un processo di litografia ottica ed una successiva fase di evaporazione termica del metallo, nello specifico Cr/Au . Nelle immagini successive (Fig A.2, A.3 e A.4) sono riportati alcuni ingrandimenti ottenuti al microscopio ottico che permettono di valutare la precisione con cui possono essere realizzate le strutture planari mediante litografia ottica. La risoluzione è limitata fondamentalmente dai fenomeni diffrattivi del fascio ultravioletto utilizzato nel processo litografico e la massima risoluzione ottenibile è dell'ordine di grandezza della lunghezza d'onda della radiazione impiegata: nel nostro caso (raggi UV) è leggermente inferiore al μm .

La larghezza nominale di tutti i microelettrodi progettati è di $5\mu m$, mentre il valore letto con il microscopio ottico varia da $5.5\mu m$ a $7\mu m$. Una stima qualitativa della risoluzione del processo di litografia utilizzato può essere fatta dall'immagine A.4, dove sappiamo che le dimensioni elettrodo-gap-elettrodo nella zona più stretta del dente di sega devono essere $5 - 10 - 5\mu m$ rispettivamente: si riesce a riconoscere anche ad occhio un allargamento di circa $1\mu m$ per ciascun elettrodo e un conseguente restringimento del gap tra i due.

Tuttavia una tale indeterminazione sulle dimensioni laterali non crea nessun tipo di problema per le applicazioni di nostro interesse, in quanto i gap tra le varie piste sono stati progettati sufficientemente larghi da non correre il rischio di creare, con i campioni depositati, dei cammini di conduzione tra un elettrodo e l'altro, generando eventuali cortocircuiti. Fa eccezione la tipologia (3), pensata proprio per realizzare dei cammini percolativi tra le sue ramificazioni.

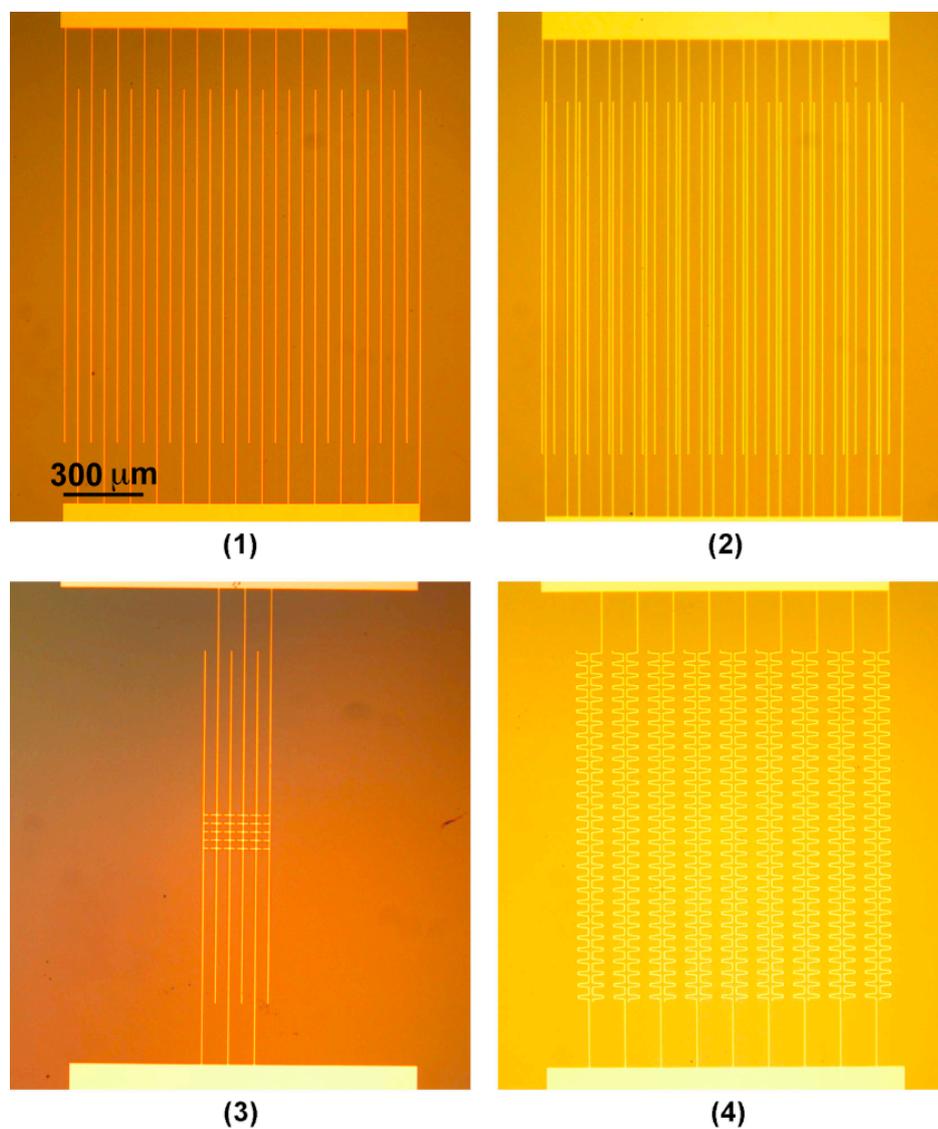


Figura A.1: Coppie di elettrodi planari di *Cr/Au* secondo le varie geometrie progettate; i numeri si riferiscono alle diverse tipologie descritte nel testo. Le immagini sono state realizzate mediante microscopio ottico. L'area complessiva occupata dagli elettrodi è di circa 1.5 mm x 2 mm, mentre le singole piste sono larghe 5 μm.

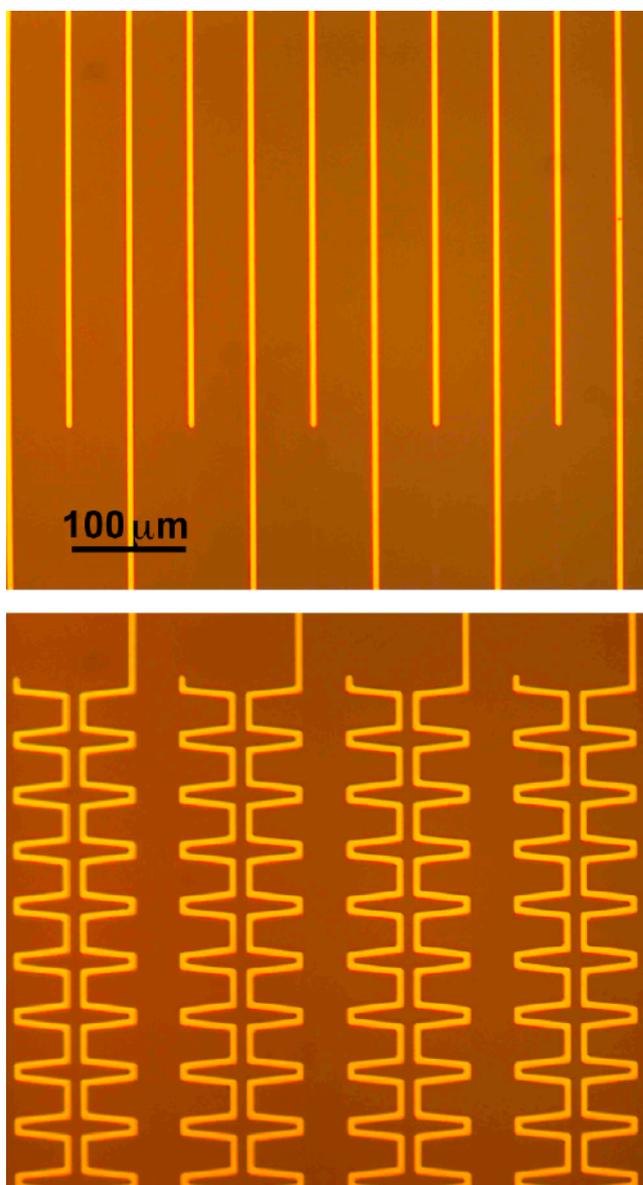


Figura A.2: a) Coppie di elettrodi planari interdigitati di Cr/Au , con gap costante di $50\mu\text{m}$; b) particolari relativi alle parti terminali degli elettrodi. Le immagini sono state realizzate mediante microscopio ottico e la scala è riportata sulle figure stesse.

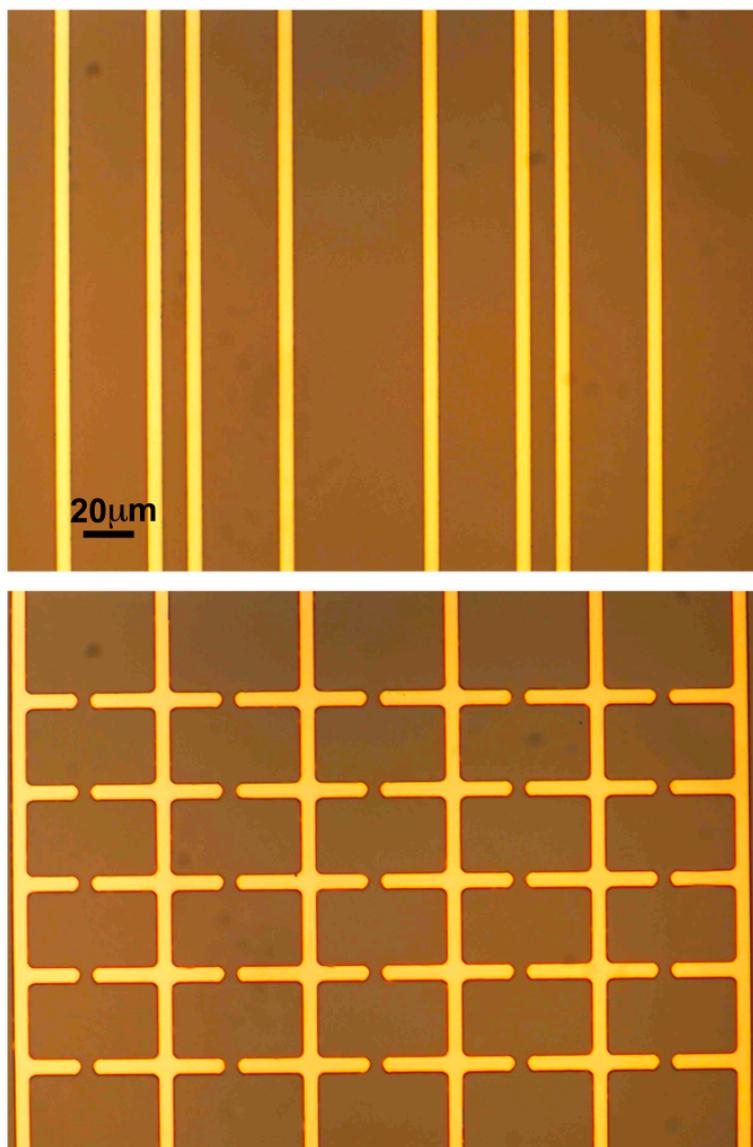


Figura A.3: Particolari relativi agli elettrodi di tipi (2) e (3).

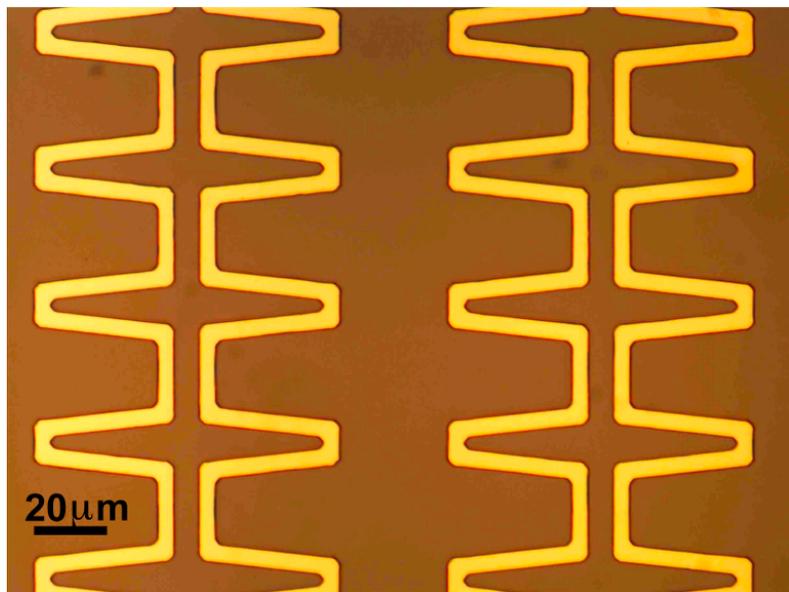


Figura A.4: Immagine di due coppie di elettrodi di tipi (4). Si osservi che la larghezza del gap nella zona di restringimento degli elettrodi non è il doppio rispetto alla larghezza degli elettrodi stessi, come da progetto, a causa della risoluzione della litografia ottica che è dell'ordine del $1\mu\text{m}$.

Bibliografia

- [1] R. Feynman, "There's plenty of room at the bottom", *Engineering and Science*, vol. XXIII, no. 5 (1960).
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, **55**, 726 (1982).
- [3] M. Kroto et al., *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [4] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [5] M. Sumita et al., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B22**, 601 (1983).
- [6] T. Kurauchi et al., *SAE Tech. Pap. Ser.*, **910**, 584 (1991).
- [7] A. Das et al., *Appl. Surf. Science*, **252**, 5477 (2006).
- [8] C. J. Novotny, E. t. Yu et P. K. L. Yu, *Nano Lett.*, **8**, 775 (2008).
- [9] E. Kumakis et G. A. J. Amaratunga, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **10**, 300 (2005).
- [10] W. U. Huynh, J. J. Dittmer et A. P. Alivisatos, *Science*, **295**, 29 (2002).
- [11] Y. Yun et al., *Nanotoday*, **2**, 30 (2007).
- [12] Y. Seo et al., *Polymer*, **47**, 4501 (2006).
- [13] S. Marceau et al. *Microelectron. Eng.*, **83**, 1073 (2006).
- [14] S. Roddaro, *Il nuovo saggiatore*, **24**, 28 (2008).
- [15] R. Saito, M. S. Dresselhaus et G. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- [16] S. Iijima et T. Ichuhashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
- [17] D. S. Bethune et al., *Nature*, **363**, 605 (1993).
- [18] S. Reich, C. Thomsen et P. Ordejón, *Phys. Rev. B*, **65**, 155411 (2002).
- [19] J. W. G. Wildöer , *Nature*, **391**, 59 (1998).

-
- [20] J.-M. Bonard et al., *Adv. Mater.*, **9**, 827 (1997).
- [21] R. Krupke, *Science*, **301**, 344 (2003).
- [22] L.E.Jensen et al., *Nano Lett.*, **4**, 1961 (2004).
- [23] L. J. Lauhon, *Nature*, **420**, 57 (2002).
- [24] M. W. Larsson, *Nanotechnol.*, **18**, 015504 (2007).
- [25] S.Roddaro et al., *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 253509 (2008).
- [26] Y. Martin, D. W. Abraham et H.K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1103 (1988).
- [27] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
- [28] V.L. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, NT-MDT (2004).
- [29] Rebecca Howland et Lisa Benatar, *A Pratical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments.
www.veeco.com
- [30] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics*, HRW International Edition, Japan (1981).
- [31] Cinzia Rotella, *Studio della cinetica di cristallizzazione in film ultrasottili di PET mediante microscopia a forza atomica e spettroscopia IR*, Tesi di laurea specialistica, Università di Pisa, non pubblicato.
- [32] Y. Martin, C.C. Williams et H.K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.*, **61**, 4723 (1987).
- [33] *SPM Training Notebook*, Veeco Instruments (2003).
- [34] S.N. Magonov, *Atomic Force Microscopy in Analysis of Polymer*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley and Sons Ltd, Chichester (2000),7432-7491.
- [35] *MultiMode SPM Instruction Manual*, Veeco Instruments (2004).
- [36] Raphaëlle Dianoux, *Injection et detection de charges dans des nanostructures semiconductrices par Microscopie a Force Atomique*, Tesi di dottorato di ricerca, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, non pubblicato.
- [37] W. T. Thomson, *Theory of vibration with applications*, Unwin Hyman Ltd. London (1988).

- [38] N. A. Burnham, O. P. Behrend, et al., *Nanotechnol.*, **8**, 67 (1997).
- [39] J. P. Cleveland et al., *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2613 (1998).
- [40] S. N. Magonov, V. Elings et M. H. Whangbo, *Surf. Sci.*, **375**, L385 (1997).
- [41] Y. Martin et H.K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1455 (1987).
- [42] J. Stern, B. Terris, H. Mamin et D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2717 (1988).
- [43] B. Terris, J. Stern, D. Rugar et H. Mamin *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 2669 (1989).
- [44] B. Terris, J. Stern, D. Rugar et H. Mamin *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 374 (1990).
- [45] C. Williams, J. Slinkman, W. Hough et H.K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1662 (1989).
- [46] M. Nonnenmacher, M. O'Boyle et H.K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2921 (1991).
- [47] P. Girard, M. Ramonda et D. Saluel, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **20**, 1071 (2002).
- [48] F. Saurenbach et B. Terris, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1703 (1990).
- [49] S. Kalinin et D. Bonnell, *Phys. Rev. B*, **65**, 125408 (2002).
- [50] R. A. Oliver, *Rep. Prog. Phys.*, **71**, 076501(2008).
- [51] D. T. Paris, F. K. Hurd, *Basic electromagnetic theory*, cap. 3, McGraw-Hill Book Company (1969).
- [52] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*, vol.8, Pergamon press (1960).
- [53] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar, *J. Appl. Phys.*, **69**, 668 (1991).
- [54] U. Dürig, O. Züger, A. Stalder, *J. Appl. Phys.*, **72**, 1778 (1992).
- [55] G. Ertl, J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, Monographs in Modern Chemistry 4, Verlag Chemie, Weinheim (1974).
- [56] Minjun Yan, *Electric field detection by electrostatic force microscopy for clocking quantum-dot cellular automata molecules*, Tesi di dottorato di ricerca, University of Notre Dame, non pubblicato.

-
- [57] *Electric techniques on MultiMode Systems*, Veeco Support Note 231, Revision E, Digital Instruments.
- [58] U. Zerweck et al., *Phys. Rev. B*, **71**, 125424 (2005).
- [59] X.Liu et al., *Current Appl. Phys.*, **4**, 125 (2004).
- [60] Giorgio De Simoni, *Trasporto acustoelettrico in dispositivi nin planari*, Tesi di laurea specialistica, Università di Pisa, non pubblicato.
- [61] I. Horcas et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 013705 (2007).
- [62] H. E. Ruda et A. Shik, *Phys. Rev. B*, **71**, 075316 (2005).
- [63] G. M. Sacha, C. Gómez-Navarro, J. J. Sáenz, J. Gomez-Herrero, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 173122 (2006).
- [64] O. Cherniavskaya et al., *J. Phys. Chem.*, **107**, 1525 (2003).
- [65] A. Bachtold, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 6082 (2000).
- [66] M. Bockrath et al., *Nano Lett.*, **2**, 187 (2002).
- [67] M. Paillet, P. Poncharal et A. Zahab, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 186801 (2005).
- [68] M. Zdrojek, *J. Appl. Phys.*, **100**, 114326 (2006).
- [69] P. Girard et al., *Appl. Surf. Science.*, **201**, 1 (2002).
- [70] C. Staii et al., *Nano Lett.*, **4**, 859 (2004).
- [71] H. O. Jacobs, P. Leuchtman, O. J. Homan, A. Stemmer, *J. Appl. Phys.*, **84**, 1168 (1998).
- [72] S. Hudlet et al., *Eur. Phys. J. B*, **2**, 5 (1998).
- [73] J. Colchero, A. Gil et M. Baró, *Phys. Rev. B*, **64**, 245403 (2001).
- [74] B. M. Law et F. Rieutord, *Phys. Rev. B*, **66**, 035402 (2002).
- [75] E. Bonaccorso, F. Schönfeld et H.-J. Butt, *Phys. Rev. B*, **74**, 085413 (2006).
- [76] E. Durand, *Elettrostatica*, vol. II, Masson et Cie (1966).
- [77] S. Gomez-Monivas et al., *Nanotechnol.*, **12**, 496 (2001).
- [78] A. P. M. Barboza, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 256804 (2008).
- [79] H. Sugimura et al., *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1459 (2002).

-
- [80] B. Hecht et al., *J. Appl. Phys.*, **81**, 2492 (1997).
- [81] E. Tevaarwerk et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 053707 (2005).
- [82] G. C. Qi et al., *J. Appl. Phys.*, **103**, 114311 (2008).
- [83] G. Privitera, M. Labardi, D. Prevosto, M. Lucchesi, S. Capaccioli et P. A. Rolla, *Capacitance modeling for electrostatic force microscopy and potentiometry*, poster session, 11th International Conference on “Non-Contact Atomic Force Microscopy”, Madrid (2008).
- [84] C. Mencuccini, V. Silvestrini, *Fisica II, Elettromagnetismo e Ottica*, Liguori Editore (1988).
- [85] G. Valdrè et D. Moro, *Nanotechnol.*, **19**, 405501 (2008).
- [86] G. Valdrè et D. Moro, *Nanotechnol.*, **19**, 405502 (2008).
- [87] R. Krupke et al., *Nano Lett.*, **3**, 344 (2003).
- [88] R. Krupke et al., *Nano Lett.*, **4**, 1395 (2004).

Ringraziamenti

In primo luogo vorrei ringraziare i miei relatori, il Professor Mauro Lucchesi e il Dottor Pasqualantonio Pingue, i quali mi hanno seguito in questa fase di crescita, scientifica e personale. In particolare tutta la mia ammirazione va al Professor Lucchesi per le sue capacità di fondere doti sperimentali con la preziosa abilità di approfondire e formalizzare una problematica fisica, e al Dottor Pingue per la sua grande capacità di sintesi scientifica e per la costante disponibilità alla discussione.

Un grazie particolare va al Professor Pierangelo Rolla per aver creduto subito nelle mie capacità, fin dal nostro primo incontro molti anni fa al corso di Superfici ed Interfacce da lui tenuto, e per essere riuscito a farmi sentire costantemente il suo appoggio e la sua presenza.

Ringrazio inoltre Massimiliano e Daniele per la loro disponibilità nei miei confronti e per l'aiuto, non solo pratico, che hanno saputo darmi nei momenti di difficoltà. Nello specifico, Massimiliano non solo ha messo a mia disposizione la sua grande esperienza nel campo della microscopia, ma mi ha soprattutto trasmesso l'entusiasmo con cui affronta quotidianamente il lavoro della ricerca. A Daniele va invece il mio grazie per avermi insegnato le tante "piccole grandi cose" del laboratorio e per essere sempre stato presente e disponibile per ogni tipo di confronto.

Tre ringraziamenti particolari vanno a Marco, sempre pronto a risolvere qualunque mio problema pratico, costruendo, disfacendo, saldando, ma soprattutto affrontando il suo lavoro con grandissima serietà e allo stesso tempo con invidiabile spensieratezza, a Flavia per avermi accolto nel laboratorio da subito con grande affetto e a Cinzia per avermi trasmesso tutte le sue conoscenze sulla tecnica di microscopia AFM, perchè quell'insegnamento iniziale ha rappresentato per me l'inizio di questo lavoro di tesi.

Inoltre vorrei ringraziare di nuovo Giorgio, per tutto il tempo che mi ha dedicato per il training in camera pulita e per la sua disponibilità a rispondere a qualunque mio dubbio, e il Dottor Stefano Roddaro, per avermi fornito i campioni di nanofili da studiare.

Ringrazio infine anche Filippo Bosi dell'INFN, che si è occupato dell'attuazione dei micro-bondaggi.