



Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2410A

ANNO: 2019

A P P U N T I

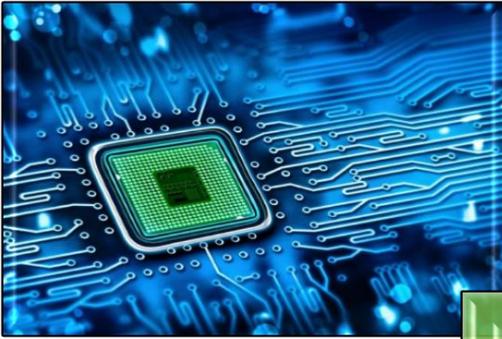
STUDENTE: Montagna Jessica

MATERIA: Tecnologie per le Nanoscienze - Prof. Lamberti

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**



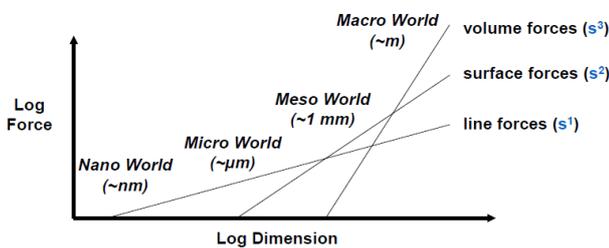
APPUNTI DI
TECNOLOGIE PER LE
NANOSCIENZE

A.A. 2017/2018

possono essere considerati **Smart**, cioè che: riescono a discriminare tra più parametri, hanno delle prestazioni migliori rispetto a dei dispositivi macroscopici, sono solitamente portatili, alle volte sono anche integrabili nei tessuti, sono a basso consumo, sono molto affidabili, facili da sostituire e possono essere ripetuti in quanto molto piccoli e anche a basso impatto ambientale.

• **MINIATURIZZAZIONE DEI MEMS**

E' importante capire cosa succede **riscaldando le dimensioni**, in quanto dei fenomeni che prima erano trascurabili diventano dominanti per cui noi dobbiamo spostare il set di equazioni che usavamo per esempio nel caso macro ad un nuovo set di equazioni che comprenda questi fenomeni che possono essere legati a fenomeni puramente quantistici o allo **scaling allometrico**, che è una branca della scienza che studia come variano le leggi fisiche anche da un punto di vista biologico (ricorda esempio della zampa dell'elefante e della zampa della formica oppure l'altezza che possono saltare vari esseri viventi).



Lo scaling dei MEMS è molto importante, addirittura spesso più piccolo di 1000x rispetto al corrispettivo macroscopico. Notiamo che le varie grandezze fisiche variano seguendo andamenti differenti ($S \rightarrow \frac{1}{r^2}, V \rightarrow \frac{1}{r^3}$). Ma la cosa che influisce di più è l'alto rapporto superficie/volume, che richiede più attenzione al fine di avere un adeguato controllo delle

caratteristiche di superficie.

In genere, si va in contro a dei compromessi per permetterne il corretto funzionamento

Può essere utile analizzare i seguenti ESEMPI:

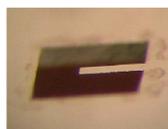
SCALING OF MECHANICAL SYSTEMS

- Mechanical Stiffness of a Cantilever Beam:

$$F_x = k_x x \quad [N]$$

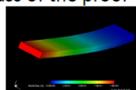
$$k_x = \frac{w t^3 E}{4 L^3} \quad [N/m]$$

w: width of beam
t: thickness of beam
E: elastic modulus (Single Crystal Silicon ~200 GPa)
L: length of beam



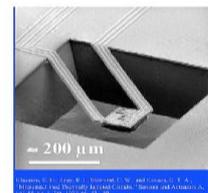
- Scales **down** linearly with dimensions (mass and inertial force scale as s^3)
- Micromechanical systems are **stiffer** than macromechanical systems (relatively speaking), so can withstand tremendous accelerations without breaking or being disturbed

- Negative Consequence of Rapidly Scaled Mass
 - Inertial sensor performance is proportional to the mass of the proof mass
 - MEMS inertial sensors must be able to resolve **smaller** deflections than macroscopic inertial sensors



SCALING THERMAL SYSTEMS

- Miniaturizing thermal systems
 - Increase surface-to-volume ratios
 - heat is conducted out more quickly
- With micromachining it is possible to make excellent thermally isolated (or conductive) structures



Siccome abbiamo una rapida variazione tra sup e vol il calore si trasferisce in modo eccellente quindi devo tenere conto dei fenomeni termodinamici

necessariamente conduttivi. Quindi, andiamo a ricercare delle lamelle, ovvero, delle fette del campione di uno spessore di $100 \div 200nm$ in modo tale che gli elettroni possano attraversarlo perdendo in energia nel momento in cui interagiscono con il campione e quindi darci delle informazioni per diffrazione all'interno del reticolo cristallino di campione.

L' **Orientazione dei grani** è una tecnica usata quando si analizza la **fase cristallina** di un campione. La tecnica **XRD** è una tecnica collettiva che indaga su tutto il campione. Nel caso del TEM si va ad analizzare punto per punto come è costituito il campione, quindi se ci sono dei grani che lo costituiscono, sebbene questo sia molto piccolo, possono essere osservati.

Possono essere fatti anche degli **esperimenti in-situ** che sono molto interessanti nel momento in cui io non conosco bene il mio campione e voglio vedere come reagisce in un determinato ambiente variandone l'atmosfera, la temperatura e il mezzo in cui è disperso è disperso il campione.

Possono essere fatti anche **esperimenti di bagnabilità**; uno degli esperimenti che tratteremo è quello dell'**angolo di contatto** che ci consentirà attraverso l'uso di tanti tipi di liquidi, polari e apolari, di ottenere informazioni anche sull'energia superficiale.

TEM e SEM lavorano ad alto vuoto, ma recentemente è stato sviluppato un SEM noto come **ESAM** che è in grado di lavorare non proprio in condizioni ambientali, ma comunque a pressioni più alte, quindi non è necessario generare un vuoto altamente spinto, ma può esservi anche dell'umidità in camera, per tanto le gocce possono condensare e se queste condensano ne possiamo studiare la superficie, il profilo e l'angolo che si forma sulla superficie, al fine di ottenere una misura dall'angolo di contatto in scala nanometrica. Capiamo bene che questa è una informazione molto fine attraverso un esperimento che è "relativamente" banale.

Vengono fatte **misure in liquido** molto importanti nel caso in cui si vogliono studiare dei **campioni biologici**. In genere, la cellula non sopravvive alle scariche di elettroni che incidono sul campione, però otteniamo una informazione congelata nell'istante in cui la si stava osservando. Le misure in liquido sono molto importanti e inizialmente si ragionava con dei SEM ambientali, ma ultimamente si è operato anche con i TEM, quindi è possibile fare delle misure in cui il fascio elettronico attraversa questo apposito campione liquido e si può vedere la formazione di una nanoparticella: inizialmente si hanno delle molecole organiche che ad un certo punto in questo liquido interagiscono a formare una particella e questo processo viene osservato in tempo reale.

Un altro esempio importante è quello legato alle **batterie** che consentono di vedere l'intercalazione degli ioni Litio all'interno di un elettrodo costituito da un ossido metallico. Questa è una semplificazione di quello che avviene all'interno della nostra batteria del cellulare che è una batteria di ioni Litio che entrano fisicamente nella struttura del materiale e a forza di entrare e di uscire degradano il materiale di cui è costituito la batteria facendola morire. Vedere in tempo reale questo processo consente di migliorare i materiali di cui sono costituite le batterie e quindi migliorarne le prestazioni.

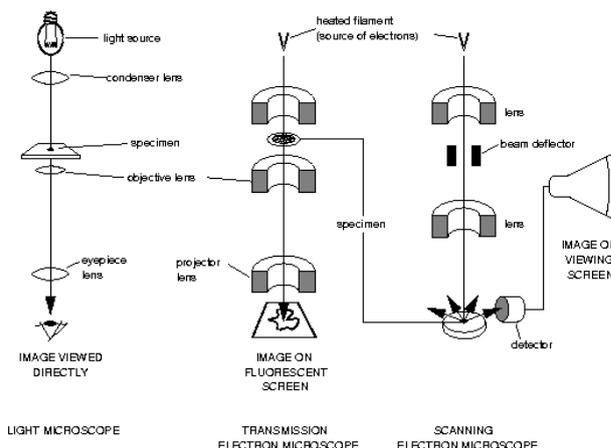
Nel caso del SEM i campioni sono facili da preparare perché se sono conduttori allora vanno bene così come sono; invece, nel caso non fossero conduttori si deposita un film sottile. Invece, se siamo di fronte a campioni biologici o li si osserva ad una atmosfera più vicina a quella ambientale, oppure, anche in questo caso, si deposita su di esso un film sottile.

Nel SEM possono essere osservati dei campioni molto grossi, invece nel TEM si è limitati al **retino TEM**, che è il supporto su cui vengono montati questi campioni e sono fisicamente delle sorti di griglie simili a delle zanzariere di una dimensione di circa $4mm$ e tra le maglie di questa griglia vengono montati i campioni; quindi, il campione più grande è di $4mm$, ma siccome l'informazione che si ottiene è puntuale per poter scansionare tutto il retino ci vogliono giornate intere. Nel caso del TEM possiamo montare un campione fino

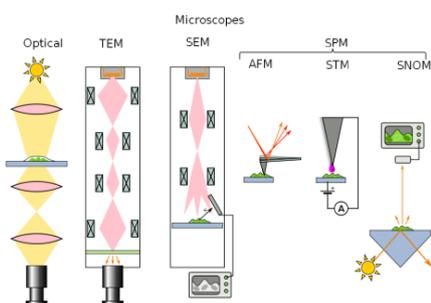
Il **microscopio ottico**, che è un dispositivo che spesso lavora in trasmissione, ma può lavorare anche in riflessione, è costituito da una sorgente di luce, una lente condensatrice che mette a fuoco il fascio, un campione e la lente obiettivo che osserva direttamente che cosa sta variando sulla superficie del mio campione utilizzando la luce.

Nei due **microscopi elettronici** una sorgente di elettroni, una lente magnetica, che siccome lavoriamo con dei fasci elettronici dobbiamo in qualche modo focalizzarli. L'emissione dell'elettrone avviene su un certo cono di emissione che deve essere focalizzato. Per farlo si usano appunto le lenti magnetiche che sono dei toroidi in cui vi sono delle bobine e non sono proprio e.m., ma più magnetiche, in quanto quelle e.m. creano più fenomeni di aberrazione nell'immagine che si va ad osservare.

Nel caso del **TEM** troviamo direttamente il campione in quanto gli elettroni che sono stati focalizzati lo incidono e lo attraversano; abbiamo quindi una lente obiettivo, un proiettore e una immagine che si crea o su uno schermo fluorescente che poi trasforma l'informazione in un segnale elettrico e si monitora a schermo quindi si può guardare in tempo reale la reale interazione del campione con il fascio di elettroni e poi l'immagine può essere rielaborata e riosservata a schermo. Nel caso del **SEM** c'è un deflettore del fascio in quanto avviene una scansione, poiché se negli altri 2 la sorgente che attraversa il campione viene osservata tale e quale, eccetto che per modifiche attuate per rimuovere il rumore, nel SEM il fascio viene focalizzato in un punto, ma il campione è molto grande quindi deflette il fascio in modo tale che faccia un percorso sul mio campione che vada ad osservare l'intera superficie discretizzando l'informazione; ciò si ripete milioni di volte e poi si ottiene un'immagine di segnale medio del campione scansionato sulla superficie. Abbiamo poi anche in questo caso una lente e tanti detector.



Non andiamo a prendere l'informazione dell'elettrone che ha attraversato il campione o semplicemente riflesso, ma si vanno a cogliere varie tipologie di segnali, elettroni o radiazioni e.m., tutto questo può essere poi osservato in un tubo a raggi catodici o su uno schermo fluorescente o su un collettore che trasferisce l'informazione ad un processore che rielabora l'immagine e la mostra a schermo.



Questi però appunto fanno parte della famiglia di microscopia che è più ampia dei soli ottici o elettronici ed è composta dagli **SPM** a cui fanno parte gli **AFM** e il **STM**, che sono dispositivi più simili al SEM, in quanto sono dispositivi a scansione, ma quello che cambia è che la sonda non è più un elettrone, ma una sonda fisica, solitamente una punta. Immaginate il trampolino di una piscina sulla cui estremità viene montata una punta che fisicamente può raggiungere il fisico atomo; se ho un solido e inizio ad affettare i piani cristallini fino all'estremità questa sarà costituita da una punta che è composta da un singolo atomo che diventa la nostra sonda che va ad indagare la superficie. E' proprio l'ultimo atomo della punta che interagisce con la superficie.

Nell' **AFM** sono interazioni di tipo fisico, quindi interazioni di attrazioni o repulsioni con la superficie; nel caso dello **STM** avviene una conduzione elettrica per effetto tunnel dove gli elettroni riescono a passare tra l'estremità della punta e la superficie del campione, ma in questo caso a differenza della **AFM** dove possiamo guardare vari tipi di campioni, deve essere osservato solo un campione conduttivo. Lo **SNOM**, microscopio a scansione per campo prossimo di luce ottica, utilizza sorgenti di luce ottica, ma la focalizza attraverso la punta che è trasparente alla luce, e il fascio che riesce a passare viene focalizzato all'estremità.

ancora un problema perché noi non lo vediamo e allora dobbiamo usare dei detector UV che complicano la procedura ma siamo sempre limitati a 100nm.

Un'altra microscopia è la **microscopia ad immersione** in cui fisicamente l'obiettivo viene immerso in delle piccole gocce di olio che vengono depositate o su campioni o sulla superficie della lente dell'obiettivo: si avvicina la lente fino a quando la goccia tocca il mio campione così aumenta n e allora diminuisco la distanza degli oggetti che riesco a vedere, ma anche in questo caso il massimo di risoluzione che riesco ad ottenere è di circa 100nm.

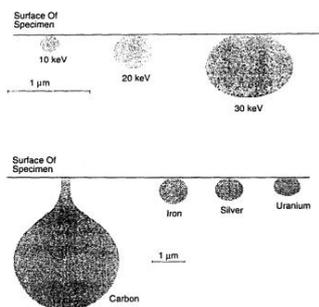
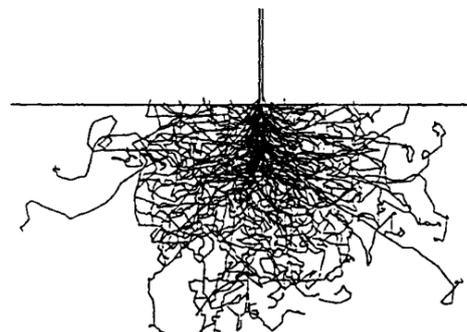
Per spingerci oltre usiamo i microscopi elettronici in quanto la λ degli elettroni è piccola ed è modulabile, data dalla relazione di De Broglie e possiamo dettagliare ancora di più questa espressione se consideriamo le relazioni relativistiche, in quanto tengo conto che le particelle viaggiano ad una velocità che è circa pari a quella della luce, ma da una tabella di confronto (vd. Slides) possiamo notare che i valori variano di poco.

Aumentando il potenziale continuo a diminuire la λ dell'elettrone quindi diminuisce d che è la minima distanza che riesco a discriminare, noto anche come **potere risolutore del microscopio**.

Il problema è che più λ diventa piccola più io sto aumentando la tensione di accelerazione dei miei elettroni, che diventano sempre più energetici e quindi, quando impattano sul mio campione, se questo non riesce a disperderli cioè a condurli, possono danneggiarlo fisicamente.

Nel 1934 venne teorizzato il primo microscopio elettronico da Ruska, ma il Nobel venne vinto nel 1986 insieme ad altri che inventarono il microscopio per effetto tunnel. Il primo microscopio elettronico a trasmissione venne venduto nel 1965, quindi ben 30 dopo la sua sperimentazione.

Quando un elettrone interagisce con la materia succede che: il fascio di elettroni viene focalizzato sulla superficie. Possiamo visualizzare l'immagine di una simulazione Monte Carlo, che è un metodo numerico per fare la simulazione del percorso dell'elettrone all'interno di un mezzo implementando un modello fisico tra elettrone e materia. Il percorso evidenzia che i 100 elettroni presenti in questo caso riescono a muoversi per un volume molto alto noto come volume di interazione quindi possono interagire e soprattutto possono muoversi per decine di μm all'interno della struttura. Solitamente non vanno in linea retta, almeno che non si lavora in microscopia a trasmissione in cui il campione è così sottile che si lavora nella fascia centrale, e se togliamo il resto gli elettroni passano attraverso, alcuni deflessi, ma gli altri sul campione spesso formano questo **volume di interazione** che prende anche il nome di **pera** o **goccia** di interazione e la differenza sta nel numero atomico e nell'energia degli elementi costituiti del campione perché questo volume dipende dall'energia degli elettroni e quindi dalla loro tensione di accelerazione degli elettroni e dal numero di interazione all'interno del campione che dipende dagli atomi con cui vanno ad interagire: atomi più pesanti creano più interazione e atomi più leggeri creano meno interazioni. Il volume però non è direttamente proporzionale al numero di interazione. Nel caso del Carbonio che è relativamente leggero abbiamo infatti un volume molto grosso perché l'elettrone interagisce con più atomi del mio campione ma questo può fare un percorso più lungo prima di raggiungere l'uscita perché in tutte queste interazioni viene persa meno energia. Quindi a parità di energia emessa atomi più leggeri creano un volume più simile ad un goccia e atomi più pesanti come l'uranio creano un'emisfera più schiacciata alla superficie. A piccole energie corrispondono piccoli volumi mentre a grandi energie corrispondono grandi volumi, all'interno del campione e quindi varia la forma. Il numero atomico più alto fa



corrispondono grandi volumi, all'interno del campione e quindi varia la forma. Il numero atomico più alto fa

possibile distinguere dei picchi precisi da cui si possono definire delle caratteristiche precise in quanto vi è del rumore.

07/03 (parte 2)

Elettroni secondari

Gli elettroni secondari forniscono un'informazione più superficiale, cioè marcano in modo definito e altamente risolutivo l'informazione topografica della superficie. Siccome sono a basse energie sono facilmente attratti da un detector che abbia un certo bias applicato (una tensione). Uno dei limiti della microscopia con video è legato a dove vengono posizionati i detector: un elettrone incidente può essere riemesso in tutte le direzioni, isotropicamente rispetto al punto di incidenza del fascio. Siccome non posso mettere molti detector intorno, si seleziona una posizione e poi costruisco uno stage rotante in modo da ricoprire tutte le posizioni intorno al campione.

Come avviene la metallizzazione (deposizione)?

Bisogna immaginare l'interno della camera come un fornello sul quale viene montato un portacampioni, ovvero un disco con una staffetta connessa a un motore che può ruotare lateralmente fino a circa 45° in ogni direzione. Così facendo posso fare in modo di avere il campione orientato in modi diversi rispetto al mio detector. Ad esempio, se non ricevo bene il segnale posso ruotare il campione in modo tale da massimizzare l'emissione degli elettroni secondari (o backscatterati). Quando si fa la metallizzazione si montano i campioni sul portacampioni, cioè li incollo fisicamente tramite un nastro conduttivo (carbone conduttivo) per scaricare gli elettroni secondari accumulati sul materiale e inserisco tutto il portacampioni nel sistema di deposizione e lo ricopro con un film sottile

Come faccio a capire che risoluzione posso ottenere?

Riprendendo in mano l'esperimento di Young (chimico-fisico inglese che nel 1801 ha dimostrato la natura ondulatoria della luce) faccio arrivare su due fenditure la mia onda luminosa idealmente da infinito in modo tale che possa essere considerata un'onda piana, dove la distanza fra i fronti d'onda è pari a λ . Le onde cominciano a propagarsi oltre le fenditure definendo dei punti in cui si ha interferenza costruttiva o distruttiva. Quando si va a formare la figura sullo schermo si osserveranno punti di massimo dovuti all'interferenza costruttiva e dei punti intermedi di buio dove si ha interferenza distruttiva. La distanza tra questi punti può essere definita come Δx ed è relativa alla differenza di percorso ottico. Nel caso dello zero hanno fatto esattamente lo stesso percorso quindi $\Delta x = 0$, negli altri punti di massimo invece la differenza di percorso ottico è un multiplo di λ . Si ha, quindi, che il minimo di risoluzione che posso ottenere è $\lambda/2$, considerando che posso risolvere due forme d'onda quando il minimo di una coincide con il massimo dell'altra.

Come funziona globalmente un microscopio in trasmissione?

Ho la mia sorgente di emissione elettronica (pistola elettronica) che genera un fascio di elettroni, un elettrodo (anodo) che attrae elettroni, delle lenti elettromagnetiche che collimano e focalizzano il fascio sul campione. Le lenti vengono definite "lenti di scansione" (bobine di scansione) e sono quelle che consentono di fare la scansione x-y sulla superficie del campione. In altre parole, fa una spennellata sul campione e poi l'emissione può avvenire. Ci sono, poi, tre detector: uno per gli elettroni backscatterati, uno per i secondari e uno per i raggi X all'interno della camera di misura.

è legata al numero atomico dell'elemento con cui hanno subito l'interazione. È possibile definire una resa di backscattering relativa alla percentuale di elettroni incidenti che sono riemessi come backscatterati. La resa è circa del 6% per elementi leggeri, circa il 50% per elementi molto più pesanti. La regione interazione risulta essere molto più larga rispetto a quella dei secondari, tuttavia la loro risoluzione laterale è più bassa. Le immagini vengono lette osservando zone chiare e scure in base alla pesantezza dell'elemento, perdendo informazioni sulla superficie del campione. Anche in questo caso possono esistere i backscatterati di tipo 2 che hanno fatto un percorso più lungo e riemergono dopo aver interagito con atomi in superficie. inserire immagini e descrizioni minuto 19:30 fino a 24. È possibile, inoltre, utilizzare i due detector contemporaneamente, posso scegliere di accenderli in parallelo, perdendo un po' in risoluzione topografica e un po' in composizionale. Il vantaggio sta, però, nell'osservare contemporaneamente entrambe le descrizioni. Posso scegliere con che percentuale ottenere le due informazioni, cioè posso dare un peso relativo alle due tecniche di imaging.

Ulteriore interazione possibile: raggi X

Può essere considerato un fenomeno di stabilizzazione (insieme alla catodoluminescenza e agli elettroni Auger, descritti in seguito). Infatti, perturbando il sistema esso tende a ripristinare l'equilibrio emettendo radiazione.

Come posso utilizzare l'informazione relativa ai raggi X?

I raggi X danno un'info composizionale tramite la tecnica denominata EDX, la quale ha un detector dedicato. Quando un elettrone di una shell interna viene spostato da un elettrone primario, un elettrone da una shell più esterna cade nella shell più interna per ristabilire il bilancio di carica: siamo in una situazione di ionizzazione e avviene un'emissione del raggio X caratteristico dalla transizione dell'elettrone che va a ribilanciare il sistema. Conoscendo le energie di transizione caratteristiche degli elementi, quindi, è possibile costruire uno spettro con dei picchi in corrispondenza dell'elemento che ha quella transizione particolare (in generale si ha una scelta fra più atomi che hanno quella transizione e io scelgo in base a quanto conosco sulla composizione del campione). La zona dello spettro bassa che fa da rumore allo spettro è definito "continuum", che è un rumore relativo alla zona più profonda di penetrazione. I picchi sono indicativi del counting dei raggi X. È possibile combinare l'informazione ottenuta dal raggio X con quella dal fascio elettronico.

Analisi STEM

Si può usare anche un'analisi sugli elettroni trasmessi nonostante non sia un TEM, infatti hanno da poco implementato la modalità STEM (scanning transmission electron microscopy), la quale necessita comunque di campioni sottili. Il vantaggio è poter vedere all'interno del campione: se guardo un tubo con il SEM non so se è pieno o vuoto, con la STEM ho anche una info relativa agli elettroni che attraversano il campione e vedo o meno la cavità. Non verrà risolta bene come un TEM, ma fornisce informazioni aggiuntive alla SEM. Un altro fenomeno sfruttabile è la corrente assorbita dal campione, che è fisicamente la corrente che viene generata per via del fatto che io sto scaricando elettroni sul campione. Se questo è conduttivo c'è una corrente dovuta agli elettroni che non vengono riemessi né trasmessi e posso misurarla. Ovviamente è molto poco risolta spazialmente.

07/03/18 pt3

Elettroni Auger

Gli elettroni Auger non vengono utilizzati per fare imaging ma per una tecnica di spettroscopia (detta spettroscopia Auger). Anche in questo caso si tratta di una emissione legata alla stabilizzazione in questo caso

diverse:

- 1) electron beam induced current
- 2) electron beam absorbed current anche chiamata contrasto resistivo.

Sono anche queste tecniche usate principalmente dalla industria dei semiconduttori per vedere se vi sono dei failure localizzati nei dispositivi e soprattutto quanti sono. Se il numero di failure è superiore a una certa soglia o se sono localizzati in una parte molto estesa del buffer o si butta via tutto o si va a sezionare le parti ancora buone. Ho una risoluzione ovviamente pessima. Principalmente quello che si fa è posizionare un localizzatore per misurare localmente la corrente che si viene a generare all'interno del campione. Nell'immagine che si ottiene ci sono zone chiare e scure a seconda della intensità di corrente con una risoluzione che arriva alle decine di micro. La variazione di intensità all'interno del buffer è molto sensibile alla variazione di purezza ma poco sensibile come risoluzione laterale della zona che sto studiando.

Struttura della colonna di un microscopio elettronico

Osservando la sezione di un SEM di un po' di anni fa non noteremo grandi differenze rispetto a quelli attuali in quanto non vi è stata una evoluzione di questa tecnologia ma solo sulle lenti magnetiche, sulle correzioni di aberrazione che si posso avere all'interno di microscopi elettronici, sono aumentati i livelli di vuoto e quindi la qualità della immagine che si riesce a vedere (maggiore è il livello di vuoto e minore è la interazione degli elettroni con le molecole di aria). Gli elementi costitutivi fondamentali sono:

- 1) pistola elettronica (cannone elettronico) qui si è avuto il maggiore avanzamento tecnologico quindi sul meccanismo di produzione di elettroni. Il cannone produce elettroni e li accelera in un range che va da 0,1 a 30 KeV di energia. Un parametro molto importante è il diametro del fascio elettronico: se è troppo ampio perdo in risoluzione, d'altronde l'ampiezza del fascio mi determina l'ampiezza della zona che verrà illuminata e che mi produce il segnale. Se utilizzo un filamento di tungsteno (prima generazione sviluppata negli anni 30) ho una zona di emissione di circa 50 micro e quindi il fascio aveva quella larghezza.
- 2) La seconda parte importante è legata alle lenti elettromagnetiche che servono a focalizzare, definire, collimare il fascio di elettroni e a renderlo un fascio focalizzato con una dimensione che va da 1 a 100 nanometri. Maggiore è la dimensione del fascio di partenza più difficile è focalizzarlo per avere un fascio piccolo sulla superficie del campione; inoltre nella fase di focalizzazione se ho una emissione molto ampia perdo tutto ciò che è oltre le lenti di focalizzazione e quindi perdo in intensità del fascio (brillanza molto bassa). Serve il vuoto per limitare la interazione degli elettroni con particelle all'interno della colonna per far si che viaggino senza scattering (si opera in regime molecolare: si possono contare le singole molecole presenti all'interno della colonna). Il vuoto è raggiunto con dei sistemi di pompaggio che permettono di raggiungere 10^{-8} - 10^{-9} millibar).
- 3) Serve ovviamente una porta campioni, le bobine di scansione, il sistema di detection e un sistema di post processing dell'immagine dal segnale elettrico che viene ottenuto.

Cannone elettronico

Può essere di 3 tipologie:

- 1) Filamento di tungsteno (effetto termoionico)
- 2) Esaboruro di Lantanio
- 3) Cannoni a emissione di campo (si utilizza un forte campo elettrico per emettere gli elettroni)

Proprietà di un buon cannone elettronico

- 1) Stabile: la sua emissione deve essere sempre la stessa nel tempo
- 2) produrre una elevata corrente di elettroni a bassa corrente applicata (guadagno elevato del sistema)
- 3) spot size il più piccolo possibile
- 4) deve essere possibile modificare l'energia degli elettroni per modificare l'interazione con il campione
- 5) deve avere una dispersione piccola (angolo con cui vengono emessi) per evitare di doverlo restringere troppo in seguito con una perdita per il sistema

con cui lavoro nel caso del tungsteno altrimenti si hanno delle contaminazioni (ossidi dell'esaboruro di Lantano) che pregiudicano la vita del cristallo e la stabilità della emissione. Una strategia sviluppata per ovviare a questo problema è quella di separare la zona di emissione e quella di focalizzazione. La parte dove c'è il cannone è connesso a un sistema di pompaggio più efficiente e si utilizza un vuoto convenzionale nel resto della colonna.

Emissione di campo

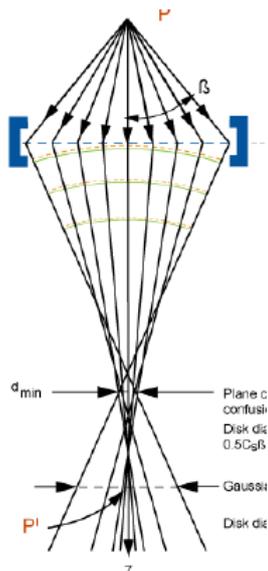
Si utilizza un filamento piegato a V con una punta estremamente fine; anche in questo caso viene utilizzato il tungsteno ma la corrente che viene fatta passare attraverso il filamento è molto più bassa in quanto si sfrutta il campo elettrico. Si utilizzano campi di solito di alcuni kV per estrarre gli elettroni a cui si aggiunge un altro campo per accelerarli. Uno svantaggio è che anche questo sistema necessita di un vuoto molto spinto (ancora più alto del caso dell'esaboruro di Lantano) che serve sia per stabilizzare l'emissione sia per evitare contaminazioni. Infatti più la punta diventa piccola più ogni piccola contaminazione che si va a localizzare sulla punta pregiudica la stabilità e la qualità del fascio. Posso individuare 3 classi:

- 1) cold field emission: che lavora a temperatura ambiente, l'emissione dipende solamente dal campo elettrico, è più bassa ma estremamente localizzata; il fascio di emissione è molto stretto in quanto è estremamente localizzato il punto da cui vengono emessi, gli elettroni sono molto accelerati in quanto non sfruttano effetto termoionico ma solo campo elettrico e l'emissione è più direzionata. Solitamente si utilizza un meccanismo chiamato flashing cioè si fa passare comunque corrente per scaldare la punta per pochi secondi prima di accendere il sistema per velocizzarne appunto l'accensione.
- 2) thermal field emission: opera a temperature alte, c'è una maggiore stabilità e solitamente è ridotto il vuoto richiesto per ottenere un fascio stabile intenso.
- 3) schotcky emitter in cui si utilizza un sistema con performance che sono simili alle precedenti ma superiori comunque alle termoioniche pure in termini di brillantezza e tempo di vita. Solitamente la sorgente è più grande di quella a emissione fredda ma può emettere molti più elettroni. Il problema è che devo trovare un compromesso tra numero di elettroni emessi e l'area che definisce lo spot size della sorgente.

13/03/18

Dopo essere stati accelerati dall'anodo gli elettroni prodotti devono essere focalizzati e collimati. A differenza dei microscopi ottici nei microscopi elettronici si usano delle lenti elettromagnetiche in particolare lenti magnetiche poiché hanno una bassa aberrazione rispetto a quelle elettrostatiche. Lenti di questo tipo sono formate da un materiale ferromagnetico con avvolgimenti (bobine) di rame per generare un campo magnetico tale da modificare la traiettoria degli elettroni. Prima delle lenti ci possono essere delle aperture che permettono il passaggio degli elettroni con piccole dispersioni ottimizzando l'uso delle lenti. Questo però riduce il numero di elettroni che poi arriverà sul campione riducendo quindi anche l'intensità del segnale prodotto. Come detto il compito delle lenti è quello di collimare e focalizzare il fascio in modo da far cadere il fuoco sulla superficie del campione in modo da avere la massima risoluzione, quindi posso variare la posizione del fuoco modificando l'intensità del campo magnetico. Le lenti magnetiche comunque hanno prestazioni minori rispetto a quelle ottiche per motivi intrinseci alle lenti stesse. Come per le lenti ottiche, poiché è possibile definire una lunghezza d'onda anche per gli elettroni, possiamo scrivere una relazione per la massima risoluzione analoga al caso ottico:

$$d = \frac{\lambda_e}{\sin \alpha}$$



2. Aberrazione cromatica. Dovuta al fatto che il fascio elettronico non è monocromatico e la lente non funziona allo stesso modo per tutte le frequenze. È praticamente impossibile correggerla in quanto ho elettroni con energie diverse e quindi con lunghezze d'onda diverse e vengono focalizzati in punti differenti causando un disco di minima confusione. Anche in questo caso è possibile definire il raggio del disco come:

$$r_{chr} = C_c \frac{\Delta E}{E_0} \beta$$

ΔE is the energy loss of the e-
 E_0 is the initial beam energy
 β is the semiangle of collection of the lens

L'impossibilità a correggere l'aberrazione cromatica sta nel fatto che il delta di energia non è sotto il nostro controllo in quanto è l'energia persa dagli elettroni quando colpiscono il campione.

3. Astigmatismo. Legato al difetto fisico intrinseco della lente. Per esempio se il vuoto non è molto spinto si possono avere depositi di particelle sui magneti che causano delle imperfezioni dal campo magnetico. È compito dello sperimentale correggere di volta in volta l'astigmatismo cercando di capire quando si hanno delle distorsioni delle immagini visualizzate.

Parametri della colonna.

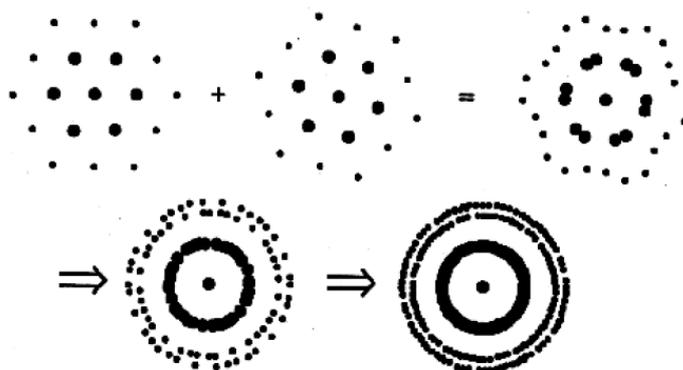
Apertura. Esistono due tipi di aperture: fisiche, cioè posso selezionare diverse aperture per selezionare solo gli elettroni più focalizzati, e virtuali cioè agisco con un campo elettromagnetico per avere lo stesso effetto precedente. Modificare l'apertura serve per ridurre l'aberrazione sferica in quanto riduco l'angolo di scattering del fascio elettronico. Ovviamente riduco l'intensità del fascio incidente però ho il vantaggio che con un fascio ben collimato riesco ad aumentare la profondità di campo dell'immagine (riesco a mettere a fuoco anche le parti non 'in primo piano').

Working distance. Definisce la distanza del campione dalla lente (di solito pochi millimetri). Più ci si avvicina alla lente più diminuisce la profondità di campo e viceversa. Normalmente si preferisce avere poca profondità di campo ma essendo più vicini alla lente si ha maggiore risoluzione.

Formazione della immagine

Si utilizzano delle scanning coils per muovere il fascio elettronico per produrre l'immagine completa del campione. I vari tipi di elettroni vengono raccolti da detector specifici: per i back scatterati il detector ha un

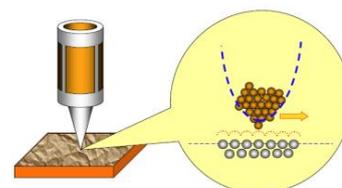
trasformate successive in modo da ottenere una immagine ingrandita e con maggior risoluzione(HRTEM). Un'immagine al TEM ha una risoluzione più bassa rispetto al SEM e perdo la tridimensionalità dell'immagine; esistono comunque tecniche che permettono di ricostruire una immagine in 3D. Come detto il TEM è utilizzato principalmente per indagini cristallografiche, l'immagine è in bianco e nero e le zone più scure indicano un numero di scattering maggiore oppure un maggiore spessore del campione; anche qui si può fare analisi composizionale sfruttando i raggi X che comunque vengono prodotti in modo analogo al SEM. Esistono 3 tipi di immagini: campo chiaro, campo scuro e diffrazione. Nel caso del campo chiaro si ha un'apertura parallela all'asse ottico in modo da ottenere informazioni solo dagli elettroni che non hanno subito scattering invece nella modalità campo scuro l'apertura è asimmetrica all'asse ottico e ottengo informazioni solo dagli elettroni scatterati (duale alla precedente); in entrambi i casi si hanno immagini con un elevato contrasto. Nella modalità diffrazione l'apertura è più grande e mi permette di osservare il patter di diffrazione del campione. L'immagine che si dovrebbe ottenere dovrebbe essere composta da punti chiari che indicano la posizione degli atomi. Molto spesso invece di singoli punti si osservano dei dischi dovuti a scattering multipli degli elettroni a causa per esempio di imperfezioni del cristallo o di strutture policristalline. In questo ultimo caso i vari pattern di diffrazione si vanno a sovrapporre creando appunto dei dischi: se riesco comunque a distinguere i vari reticoli sono in presenza di una struttura policristallina mentre se il disco è formato da punti praticamente nel continuo sono in presenza di un materiale amorfo.



14/03/2018

MICROSCOPIA A SCANSIONE DI SONDA

Un'alternativa alla microscopia elettronica quando si vuole andare ad una risoluzione più elevata è la microscopia a scansione di sonda (STM). Questo tipo di microscopia in sé racchiude una miriade di tipologie di scansioni, che a loro volta dipendono dalle proprietà della superficie della punta interagisce col campione in modo differente.



Si tratta di utilizzare una **sonda** (probe) per indagare cosa c'è sulla **superficie**: se questa è sensibile ad un campo magnetico si va a fare scanning magnetic microscopy; se la sonda ha un'interazione atomica con il campione andiamo a fare AFM; se la sonda e il campione sono conduttivi si può realizzare la scanning tunnel microscopy, e via dicendo. Quindi basta cambiare l'elemento sensibile per andare a definire un nuovo tipo di scansione. Il termine **scanning** sta ad indicare il fatto che durante questa analisi vengono eseguite delle mappature, che consistono in delle scansioni fisiche dove la punta si muove sul campione, anche se nel 99% dei casi è il campione che si muove sotto la punta, che a sua volta è immobile nel piano xy. Quindi è proprio alla base di questo meccanismo di funzionamento che nascono delle complicazioni; infatti, se per deflettere un fascio elettronico basta una lente, per spostare un campione xy con risoluzione subnanometrica su distanze macroscopiche delle decine di μm non è così facile.

sviluppo di questa tecnologia. Per controllarli serve qualcosa che è meccanicamente impossibile da realizzare già solo perché le imperfezioni che vanno a costituire gli elementi meccanici sono di ordini di grandezza superiori, quindi si è aspettato di avere delle ottime competenze nell'impiego dei **materiali piezoelettrici**, che se deformati producono una differenza di potenziale ai loro capi (**effetto piezoelettrico diretto**); se, invece, applichiamo una ddp ai capi dei due lati questo si deforma (**effetto piezoelettrico inverso**, più utilizzato: pensa all'accendino o al fornello da cucina dove c'è un cristallo, che venendo compresso genera una ddp di alcuni kV tra i 2 materiali, che quindi genera una scarica che a contatto con un materiale combustibile genera una fiamma; oppure possiamo pensare all'oscillazione degli orologi al quarzo che oscillano ad una certa frequenza).

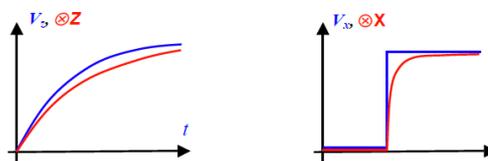
Per realizzare uno scanner usando il **meccanismo indiretto** i materiali vengono realizzati in termini di un **tensore ijk** , detto coefficiente piezoelettrico, che mette in relazione il campo elettrico applicato con la deformazione del materiale. Considerando un campo elettrico in k ottengo una deformazione in ij . Questi coefficienti dipendono molto dalla **asimmetria** del cristallo piezoelettrico che viene utilizzato in quanto i cristalli sono idealmente delle strutture in cui c'è una certa asimmetria di uno ione/atomo all'interno della struttura per cui piccole ddp su questi portano a grandi deformazioni della struttura e piccole deformazioni della struttura portano a grosse ddp.

Questi materiali non vengono usati sotto forma di singoli cristalli, bensì come materiali policristalli, solitamente sono dei materiali ceramici, ma possono anche essere dei polimeri, però questi non hanno delle buone risoluzioni; infatti sono pochi i materiali polarizzati di loro natura. Quasi tutti i materiali piezoelettrici, ovvero ceramici, e li troviamo sotto forma di **polveri** (pensiamo alla sabbia) che deve essere formata, cioè resa un disco, tramite un meccanismo di sintetizzazione: queste polveri vengono versate in uno stampo, che viene scaldato e al quale viene impressa una grande pressione. Si ha quindi una sorta di stampaggio a caldo e allora le polveri si sintetizzano, i bordigrano si fondono e si ha una interconnessione elettrica tra le nanoparticelle e si forma un pezzo fisico, che solitamente ha la forma di un dischetto. Il problema è che siccome ragioniamo con tanti cristalli, ognuno di questi ha una sua polarizzazione e se ognuna di questa è differente. Quando applico un campo elettrico in un verso, se tutto il materiale ha lo stesso coefficiente xy uno si deforma in un verso sfruttando la deformazione in un piano e gli altri negli altri, e globalmente può essere che si annullino gli effetti di deformazione per cui è un po' svantaggioso, quindi si procede lavorando con dei ferroelettrici mediante **pooling**, ovvero una polarizzazione indotta in cui si vanno ad ordinare tutti i dipoli di queste nanoparticelle alzando la temperatura sopra quella di curie e applicando un forte campo elettrico di $100 V/cm$, quindi si ottiene una orientazione globale delle particelle che costituiscono il piezoceramico, e lui risponderà più o meno tutto nello stesso modo come se ragionassimo con una singola particella a costituire tutta la matrice. Se considero un dischetto, con parallelepipedo con fattori di forma stile pastiglia, il materiale tende ad allargarsi o restringersi sul piano, quindi si ottengono grosse deformazioni su xy e quindi posso costruire degli scanner. La piastra solitamente viene utilizzata andando a mettere un oggetto su di essa tipo un pilastro e quindi deformando la piastra deformato il pilastro oppure realizzo direttamente una struttura tubolare in cui il piezoceramico formato a forma di tubo e gli elettrodi vengono depositi uno all'interno e uno all'esterno: si deposita un layer sulla superficie di questo materiale. Applicando un campo elettrico possiamo ottenere una deformazione anche lungo x , una variazione lungo x , direttamente proporzionale alla lunghezza del tubo e inversamente proporzionale allo spessore del tubo. Quindi se ho tubi lunghi e fini si deformano molto di più: questo fenomeno viene sfruttato all'interno dello scanner.



Fig. 3. Piezoelemento tubolare

Un altro difetto che è impossibile evitare, ma è possibile correggere, è il cosiddetto **creep**, cioè uno strisciamento o ritardo nella risposta del piezoelettrico ad uno stimolo istantaneo. Quindi, se noi applichiamo un campo e , un gradino di tensione (blu) la risposta è data dalla curva rossa con dei coefficienti τ differenti a seconda del tipo di materiale. Ciò crea delle distorsioni nell'immagine perché se c'è un ritardo nella movimentazione ce un ritardo nell'acquisizione e nell'informazione che viene letta. Quello che si può fare è ridurre le distorsioni introducendo dei ritardi nel sistema di controllo, quindi se questo ritardo è noto posso andare a giocare nel sistema di feedback in modo tale da leggere l'informazione quando la deformazione ha raggiunto il suo valore di plateau.



Un altro fenomeno tipico dei ferroelettrici è l'**isteresi**. Se io vado a fare una spazzolata in tensione, cioè aumento V , la mia deformazione aumenta fino a raggiungere il valore di non linearità e quando torna indietro la curva segue un altro percorso, quindi si viene a generare una curva chiusa e se vado a leggere un valore di V ho due possibili valori di deformazione.

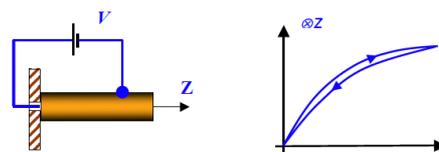
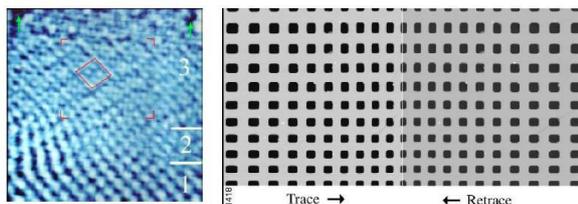


Fig. 11. Dipendenza dello spostamento Z Dal valore e direzione del segnale di controllo V

Non è molto utile in fase di misura perché ciò indica che nella scansione di andata e in quella di ritorno leggo due informazioni spazialmente differenti, in quanto si è deformato in modo differente il piezoelettrico che controlla lo scanner. In genere per tarare il mio sistema di misura si utilizzano delle immagini test, nel momento in cui inizio la scansione da dx e ottengo una immagine al contrario, cioè una **speculare**, ma



comunque deformata e questa deformazione indotta dall'isteresi può essere controllata o gestita nel momento in cui si procede nello stesso verso di scansione, ma non può essere eliminata. Si ragiona ad una sorta di serpentina nella scansione io leggo in un verso, quando torno indietro non leggo segnale,

poi mi sposto nel gradino superiore e leggo nel verso giusto. Per compensare il fenomeno di isteresi vado a mettere un **sistema di feedback** non solo elettronico, ma anche locale che monitori il comportamento del piezo e per farlo uso dei **sensori di deformazione** che si chiamano **strain gauge**, che correggono questi errori e anche quelli dovuti all'invecchiamento del piezo che nel tempo deforma la sua risposta lineare fenomeno di **invecchiamento**, oppure tende a variare il campo elettrico critico. Questi sono dei pezzi resistivi, quindi sono una sorta di materiali resistivi che variano la loro resistenza in funzione della deformazione. Questi sensori sono solitamente posti su una piazzola polimerica, isolante e flessibile e poi con delle tecniche di deposizione viene deposta una sorta di pista metallica con la tecnica dei film sottili con dei pad in cui vengono saldati i due fili e la serpentina è quella che si va a deformare a seconda della posizione in cui viene collocata all'interno della struttura e al variare della deformazione della serpentina varia la resistenza in quanto variano i parametri geometrici della struttura. Vengono quindi usati questi sistemi di feedback per andare a correggere i problemi di invecchiamento e quelli dovuti all'isteresi del piezoelettrici. Quello più economico e più semplice da realizzare è una sorta di **pista conduttiva**. Esistono altri tipi di sensori di spostamento simili allo strain gauge nei parametri di uscita, ma cambia il meccanismo di trasduzione, cioè che cosa vado a leggere e che cosa ho in uscita cosa vado a trasformare in un segnale elettrico. Nel caso dello strain gauge sto trasformando fisicamente la deformazione in un segnale elettrico con la variazione di una resistenza. Questi sensori non necessitano di circuiti locali, sono molto lineari e funzionano in DC, però hanno una scarsa sensibilità.

Esistono dei sensori metallici, che sono realmente **piezoresistivi** che sono facili da integrare e diventano più significativi gli effetti legati alla temperatura. Posso usare un piezoelettrico per controllarne la sua stessa deformazione. Abbiamo poi quelli **capacitivi**. Nei piezoelettrico noi non misuriamo direttamente la

centrale scivola sulla molla. Se ripeto questo meccanismo tante volte allora il mezzo si sposta (meccanismo avanti e indietro): questo è un metodo molto efficiente e non crea vibrazioni interne al sistema (VEDI VIDEO).

Come strumento della punta si usa una leva che può essere singola o costituita da un braccio triangolare: i raggi laser in genere monitorano la deflessione della leva e il mio scopo è quello di monitorare questa deformazione, ormai uno dei processi sensoristici più usati per fare questo processo è quello ottico.

A questo punto è essenziale andare a costruire dei **sistemi antivibranti intelligenti**: con intelligenti intendiamo che il costruttore ha scelto una struttura, un materiale e una configurazione tale per cui vado a lavorare a frequenze totalmente differenti da quelle che sono le vibrazioni esterne disaccoppiando completamente il sistema riuscendo a filtrarle; un'alternativa è andare a costruire dei **tavoli antivibranti**, che sono nella loro versione più semplice come un sistema sospeso su un tavolinetto che ha una sua struttura di traino con una corda o una molla su cui è sospeso lo strumento. Esistono dei sistemi ancora più intelligenti

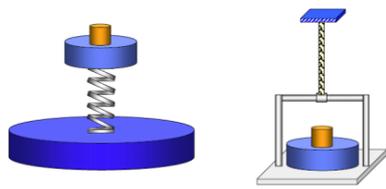


Fig. 18. Sistemi antivibranti passivi: piattaforma su molla o sospesa a cavo elastico

che sono quelli che riescono a compensare la deformazione e non solo ad escluderla; ad esempio, se realizzo un tavolo su cui posiziono un sensore di vibrazione, come un accelerometro MEMS, lo connetto ad un sistema di feedback e vado a movimentare dei supporti piezoelettrici, dei tubi piezoelettrici che lavorano come le gambe del supporto antivibranti, piuttosto che dei motori inerziali.

Solitamente si preferiscono i piezoelettrici perché lavorano meglio in frequenza e lavorano molto più veloci e quando la deformazione è notevole gli effetti di strisciamento, di non linearità e di invecchiamento diventano trascurabili e quindi riusciamo a compensare la vibrazione prodotta dall'esterno e a mantenere in condizioni di non vibrazione lo strumento. Possiamo usare dei sistemi che escludono le **vibrazioni acustiche**, come delle campane e quindi si usa lo strumento schermato sottovuoto ed è anche possibile monitorare le derivate termiche. Solitamente è importante stabilizzare la punta sul campione e la principale sorgente di instabilità è la variazione di temperatura ambientale nel senso che se io vario di pochissimo la **temperatura** di un materiale questo subisce un allungamento che se è di un micron e la punta è di un Å o la distruggo sul campione o la allontano, quindi posso usare dei sistemi di feedback, degli elementi attivi che compensano la deformazione indotta da una qualche dilatazione termica, oppure posso usare i vari elementi costitutivi in z tutti costituiti dallo stesso materiale, in questo modo dividendo in blocchi lo strumento se si dilatano in z lo fanno tutti allo stesso modo quindi ho sempre globalmente la stessa distanza tra punta e campione.

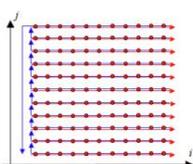


Fig. 22. Schema del processo di scansione: la direzione del movimento della punta durante la scansione orizzontale è indicata dalle frecce rosse. Il percorso di ritorno è indicato dalle frecce blu. La memorizzazione dei dati avviene durante la scansione orizzontale.

L'**acquisizione dell'immagine** avviene mediante un'acquisizione attiva e una scansione passiva in genere noi riusciamo a scandire un'area di $50 \div 60 \mu m$ di lato, attualmente. Tante volte si verifica una sovrapposizione degli ultimi punti e in fase di analisi di immagine va a ridurre eventuali deformazioni indotte dal riposizionamento in un punto differente sul campione: quindi ho

una matrice xy e da un numero che mi dà l'intensità del segnale che ho letto: altezza, polarizzazione magnetica, valore topografico, qualsiasi valore a cui la punta è sensibile.

E' possibile avere anche info quantitative e non solo visive sulla immagine: immagini simili le ottengo col SEM, ma non ho info sulla profondità, infatti per farlo dovrei tagliare il campione e osservarlo in sezione; con l'AFM siccome ho una matrice di dati in cui l'info è un valore numerico ivi contenuto, posso tirare una linea e vedere il profilo della scansione e avere una scansione facendo un processing dell'immagine ed è possibile compensare problemi di non linearità.

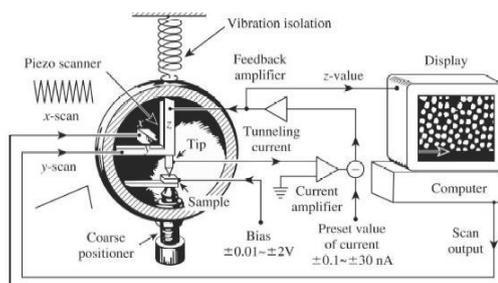
La misura richiede tanto tempo e la **rielaborazione dell'immagine** richiede ancora molto più tempo perché entrano in gioco altri difetti di offset, instabilità del segnale, dove è necessario fare una interpolazione dei dati al contorno, inclinazione del substrato, rumore.

su una superficie di Platino ad una distanza di circa 10\AA , dove la distanza di tunnel poteva essere stabilizzata intorno agli 0.2\AA ; inoltre, erano stati mostrati i primi step per la fabbricazione di un STM, ma questo non ebbe grande successo per vari problemi: una delle difficoltà era quella di deflettere correnti estremamente basse al di sotto dei fA e l'altra era legata a problemi di scansione, ovvero a problemi di sincronizzazione dell'informazione letta con la movimentazione del porta campione.

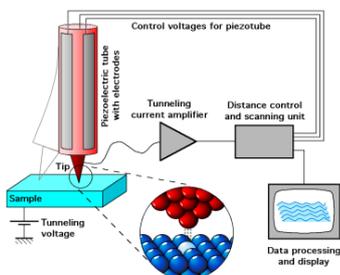
COME FUNZIONA?

Funziona basandosi sull'**effetto tunnel**, che è un effetto quantistico che ci porta ad avere una punta di Tungsteno a pochi \AA dalla superficie del campione. Quindi, si viene a generare una **barriera di potenziale**, che può essere approssimazione ad un rettangolo di altezza pari al valor medio del **potenziale di estrazione** (energia minima che bisogna fornire per estrarre un elettrone dal metallo, generalmente di qualche eV) dei due metalli che vengono utilizzati; da ciò deduciamo che bisogna avere **materiali conduttivi**. La probabilità che l'elettrone passi attraverso questa barriera è non nulla, ed è pari a questo valore dove c'è la corrente di tunnel, che ha una dipendenza esponenziale dalla distanza tra la punta e il campione. Infatti, si ha che piccole variazioni di z portano a grandi correnti di tunnel: questo fenomeno è alla base della misura e le correnti che si generano sono degli ordini dei nA , ma comunque estremamente sensibili sulle proprietà superficiali della materia, quindi sulla topografia.

Dal grafico del primo articolo (sulla destra) possiamo notare che la **sfera** era connessa ad una **molla**, dove c'era un sistema di scansione a **tripode** (il primo realizzato), un **porta campione**, una **vite** per l'avvicinamento della **punta** (oggi è il campione che scorre sotto la punta). Tra campione e punta si genera una corrente di tunnel che deve essere amplificata;



poi si può evidenziare un **circuito di feedback** che consente di movimentare la punta (in questo caso è il tripode che movimentava la punta) e, infine, un **monitor** per vedere l'immagine, che è stata ottenuta utilizzando correnti dei nA .



A sinistra abbiamo una versione un po' più recente dove viene mostrata la struttura col tubo piezoelettrico, dove si ha l'interazione del singolo atomo con la particella e il punto in cui si viene a generare la corrente di tunnel.

OSSERVAZIONI VIDEO

Quando si fa microscopia ad effetto tunnel quello che si ottiene è una informazione molto precisa di un singolo atomo di una superficie su una certa faccia del metallo. Si possono vedere anche variazioni di densità elettronica, quindi un'onda stazionaria, e per esempio è possibile anche osservare la presenza di terrazze atomiche.

DIFETTI

I **difetti** sono difficili da osservare e nella STM la loro presenza si ripercuote in un effetto simile a quello generato da un sasso lanciato nell'acqua, cioè si evidenziano delle onde nei **bordi** che dipendono dai detriti che si sono depositati. Possiamo distinguere tra **difetti puntuali** e bordi (interfaccia dove essendoci dei legami non compensati si hanno dei difetti).

van del Waals, forze elettrostatiche o di capillarità. Siamo di fronte a dei potenziali deboli a lungo raggio, che generano attrazione.

20/03/2018

AFM

Le deflessioni della leva vengono rilevate da un STM, la leva è in silicio e le deflessioni sono dovute all'interazione con il campione descritta dal potenziale di Lennard-Jones. Avvicinando la punta alla superficie del campione si 'sente' il contributo attrattivo fino ad arrivare a un minimo; diminuendo ancora la distanza è predominante il contributo repulsivo. Quando prevale il contributo attrattivo si parla di regime di non contatto mentre quando prevale il regime repulsivo si parla di regime di non contatto. Esiste una terza modalità detta tapping intermedia tra i due regimi.

Contatto

La distanza punta-campione è di pochi Å e varia pochissimo rispetto alle forze repulsive ($10^{-7} \div 10^{-6} \text{N}$). La superficie del campione deve essere il più regolare possibile poiché se ho irregolarità posso danneggiare la punta; allo stesso modo se il campione è "molle" (polimeri, film sottili) può essere danneggiato dalla punta.

Non Contatto

In questa modalità è maggiore la distanza tra punta e campione quindi le forze di interazione sono più piccole e perciò posso utilizzare campioni "molliti". Ovviamente essendo le forze in gioco di intensità minore occorrono punte più sensibili.

Contatto Intermittente

Campione e punta si trovano a distanza intermedia rispetto ai due casi precedenti, la punta oscilla ma poiché il campione si muove velocemente le forze laterali sono notevoli e quando sono a distanza minima posso danneggiare il campione (anche l'attrito con la superficie può danneggiare il campione). Per campioni "molliti" ho risoluzioni maggiori rispetto alla modalità di non contatto. Possibili problemi potrebbero essere causati da strati adsorbiti: a grandezze nanometriche ci sono fenomeni di capillarità con un possibile danneggiamento della punta e che riducono la risoluzione; se minimizzo i fenomeni di capillarità attraverso la modifica di alcuni parametri posso effettuare delle misure in liquido. Di solito in questa modalità si lavora non a distanza costante ma a forza costante.

| Modo di non-contatto | Tapping mode ("colpetto") Modo contatto intermittente |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Utile nel caso di superfici facilmente danneggiabili o contaminabili • La sonda oscilla sulla superficie (fuori dalla frequenza di risonanza) • La punta vibra e si registra la differenza della forza vicino o lontano dalla superficie • La punta non tocca mai la superficie • La superficie deve essere pulita e non contaminata • Minore risoluzione laterale rispetto al modo di contatto | <ul style="list-style-type: none"> • Risoluzione laterale alta • bassa sensibilità a strati adsorbiti • bassa sensibilità a problemi di frizione • buono per materiali facilmente danneggiabili • funziona in liquido <p>Come funziona:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Il cantilever oscilla alla frequenza di risonanza (50-500 KHz) • L'ampiezza di oscillazione rimane costante • La posizione in Z viene regolarmente aggiustata. |

È possibile fare un altro tipo di distinzione:

Modalità statica: in cui un parametro è tenuto fisso (altezza oppure forza). Nel caso di forza costante riesco ad effettuare con maggiore facilità i rilevamenti di forze laterali;

Cantilever e produzione di wafer in silicio

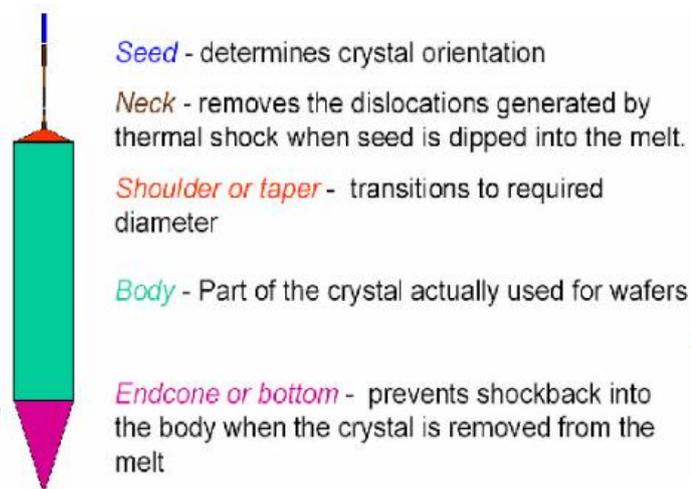
Di solito i wafer sono di silicio con una parte pulita a specchio con tagli laterali che identificano il tipo di drogaggio e il piano cristallino. Un altro materiale utilizzato è l'ossido di silicio creato con crescita termica ma non è molto efficace. Le leve sono spesse 2 micro circa e unitamente alle conoscenze sul materiale è possibile ricavare la costante elastica della leva. Questi parametri sono importanti per capire che modalità di funzionamento usare. Di solito si producono array di cantilever in modo da poter selezionare quello più adatto alla misura oppure per non dover effettuare la sostituzione dell'intera struttura in caso della rottura della punta. La presenza di più cantilever modifica però la frequenza di risonanza dei singoli cantilever tale per cui se agisco su una leva osservo un effetto su tutte le altre e per questo vengono utilizzati in applicazioni sensoristiche. Ho due tipologie di cantilever a seconda della loro forma: triangolare, in cui ho due giunti che minimizzano l'effetto delle forze laterali e per questo utilizzati in modalità di contatto, o la classica leva rettangolare che vien utilizzata in modalità di non contatto. Tipicamente hanno lunghezze di circa cento micro, spessore dell'ordine delle unità di micro e raggio di curvatura della punta di decine di nanometri.

Problemi di accessibilità

Un raggio di curvatura confrontabile con le geometrie che si vanno ad osservare rende difficile risolvere le cavità nelle superfici quindi occorre un raggio più piccolo. Se sulla superficie ci sono detriti tipo particelle quando mi muovo li trascino e modificano la geometria della curva che osservo. Il problema dell'accessibilità è molto importante poiché non ottengo il profilo effettivo della superficie. Per vedere come è fatta la punta si può usare il SEM. La scelta del materiale di partenza influisce sul fatto che la punta abbia uno o più atomi sulla punta.

Produzione wafer di silicio

Si parte da materiali grezzi come sabbia carbone o silice e si vuole ottenere un silicio puro in modo da poter controllare in seguito il livello di drogaggio; partendo dai materiali grezzi si ottengono dei lingotti che possono essere monocristallini o policristallini. Questo lingotto deve essere lavorato e poi affettato per ottenere wafer anche di 5÷10 micro di spessore (con questi spessori diventa flessibile). Si parte da silice e si tratta termicamente in una fornace a circa 2000 gradi per 8 giorni per eliminare le impurezze per evaporazione mentre la silice fonde. Alla fine di questo processo il prodotto viene ulteriormente purificato attraverso un



passaggio solido-vapore: si fa passare dell'acido cloridrico in forma di gas che a contatto con il silicio (solido) crea il tricloro di silano(vapore, gas molto reattivo)che è liquido a temperatura ambiente e per distillazione elimino le impurezze. Questo silicio monocristallino puro entra nel processo di Czochralski. Si utilizza un bagno di silicio non necessariamente così puro come quello appena ottenuto; una parte del lingotto viene immerso nel liquido fuso e piano piano il lingotto viene estratto ruotando lentamente e a contatto con l'ambiente si raffredda. In questo modo il silicio solidifica con la stessa struttura cristallografica del lingotto che abbiamo immerso. La parte finale estratta ha una "coda" che viene fatta uscire lentamente per evitare che si rompa la struttura cristallina. Dal prodotto grezzo così ottenuto si rimuove circa il 50% del silicio che vien riutilizzato per creare il fuso per le successive produzioni; il seed (lingotto di silicio puro) invece può essere recuperato e riutilizzato. Inoltre occorre eliminare le ondulazioni sulla superficie laterale, dovute alle rotazioni nel momento della estrazione, finché non si ottiene un cilindro perfettamente

termica), dove si usano fili di Platino iridio. È spesso usata nelle celle di memoria o nei transistor per misurare localmente un aumento di temperatura. Un'altra applicazione è l'**AFM come "bilancia"**, cioè metto una massa sul cantilever facendo variare la sua frequenza di risonanza. Ovviamente devo funzionalizzare la superficie del cantilever così da legare la specie che voglio. È molto usata per fare sensoristica in ambito biomedico poiché è molto sensibile.

AFM – studio delle proprietà meccaniche dei materiali

Una tecnica molto utilizzata per studiare le proprietà meccaniche di una struttura è l'**indentazione**: si preme con una punta di diamante (o comunque di materiale più duro di quello che si va ad investigare) a forma di piramide sulla superficie del campione e si registrano delle curve di deformazione del carico sul quale è applicato. La stessa cosa può essere fatta con l'AFM, l'unica differenza è la geometria e le dimensioni della punta. Esistono anche metodiche che utilizzano punte colloidali, ovvero delle sferette che vengono messe sulle punte (come a coprire la punta) dell'AFM. Mediante indentazione si può inoltre fare litografia per via meccanica, ovvero trasferire un pattern su una superficie buccandola con la punta. Si può fare anche **nanolitografia per ossidazione anodica** del silicio (il quale si ossida facilmente): vado ad utilizzare un solvente che lavora come elettrolita tra la punta e la superficie di silicio. Generando una differenza di potenziale cresco fisicamente un ossido (lo faccio su una scala che è impossibile da ottenere con la litografia ottica). Una differenza con quella ottica è che quella per ossidazione è diretta e non devo trasferire il pattern da realizzare su un'altra struttura (ad esempio photoresist nel caso di fotolitografia). Se non si può crescere un ossido e non si può danneggiare la superficie è possibile usare i cosiddetti **self-assembly monolayer**. Sono delle molecole estremamente polari (un'estremità polare e una coda apolare) che quando vengono messe su una determinata superficie tendono ad auto-assemblarsi su un layer. Se con la punta vado a rimuoverne un po' selettivamente e poi inserisco altre specie di tipo self-assembly, posso generare un pattern selettivo e altamente risoluto utilizzando molecole organiche. Posso anche fare in modo che queste molecole, invece di gettarle liberamente sulla struttura, le posiziono sulla punta del probe e nel momento in cui c'è una soluzione su una superficie questa porta in dispersione le molecole, quindi rilascio le molecole dove voglio (dove passo con la punta).

Applicazioni dell'SPM e AFM

Posso creare delle celle di memoria dove l'informazione è relativa alla presenza o meno dell'atomo nella cella, aumentando così milioni di volte l'informazione immagazzinata a parità di volume. Ovviamente i limiti risiedono nelle velocità di manipolazione degli atomi e nella lettura dell'informazione memorizzata. La manipolazione avviene con SPM dove tra punta e atomo viene applicata una differenza di potenziale alta (richiede molto tempo). In questo modo sono stati fatti, ad esempio, dei recinti quantistici, dove le onde superficiali sono contenute in questi "cerchi" di atomi dove si specchiano, quindi le perturbazioni superficiali sono confinate. È stato realizzato anche il miraggio quantistico, ovvero quando il recinto è un'ellisse e si posiziona un atomo in uno dei due fuochi, automaticamente si vede nel fuoco non occupato il riflesso della distribuzione elettronica dell'atomo nel fuoco iniziale.

3. Contaminazioni atomiche. Sono atomi derivanti da acqua non deionizzata piuttosto che derivati da processi e reagenti che vengono utilizzati che contengono specie ioniche ad esempio per facilitare la pulizia. A volte le macchine stesse possono essere un mezzo di contaminazione poiché usando ad esempio sistemi di pompaggio ci sono delle parti meccaniche che usano olii che possono evaporare e depositarsi sulle superfici. I contenitori di plastica o gomma invecchiano e rilasciano macromolecole.

Per determinare la bontà di una camera si vanno a contare le particelle presenti per metro cubo con una certa dimensione. Le camere si dividono quindi in classi. La classe 1 ha meno di 35 particelle per metro cubo con dimensione inferiore al micron. È la classe più pulita che esista e quella nella quale vengono installati gli strumenti più delicati. Questa sicurezza comporta però problemi di design della camera a partire dai sistemi di aereazione fino a quelli di pompaggio del vuoto. Ci sono poi classe 10,100,1000, che seguono tutte la stessa logica.

Per contare le particelle si utilizzano degli strumenti basati sullo scattering luminoso: un fascio laser incide in un certo volume di aria nella camera e valutando lo scattering si risale alla dimensione media delle particelle e al loro numero.

All'interno delle camere, per evitare che le particelle si vadano a depositare da qualche parte, non si utilizzano superfici tipo un tavolo o un banco, dove potrebbero depositarsi le impurità. Si utilizza inoltre un flusso laminare generato da un sistema di pompaggio: il soffitto e il pavimento sono forati in modo che l'aria pompata dall'alto verso il basso trascini via le particelle generate. Si lavora inoltre in luce gialla perché quasi tutti i polimeri utilizzati per la litografia sono sensibili all'UV ma anche alle componenti del visibile più vicine all'UV, quindi le finestre sono ricoperte di pellicole che filtrano l'UV e all'interno della camera la luce gialla evita la componente del visibile appunto.

L'abbigliamento è una tuta, dei calzari, una cuffia per capelli, guanti. Più si avanza di classe più aumenta il livello di protezione.

Altro aspetto fondamentale è l'acqua e la sua pulizia. Deve essere deionizzata poiché se sono presenti degli ioni quando l'acqua si asciuga li rilascia e questi possono ad esempio cortocircuitare una pista di un circuito elettronico. Come parametro di misura viene usata la conducibilità dell'acqua che deve essere in un range ben preciso. Solitamente l'acqua viene anche trattata con raggi UV per ottenere acqua bidistillata, deionizzata e debatterizzata.

LITOGRAFIA

All'interno delle camere pulite il processo più comune è la litografia. Questo processo è alla base della definizione di una geometria. Per farlo su scala macroscopica si usano tecniche di lavorazione meccanica, su scala nanometrica invece c'era l'esigenza ad esempio di creare delle piste conduttive su dei wafer di silicio. Al giorno d'oggi esiste la litografia ottica ma anche quella UV, quella elettronica, ionica e SPM, cioè utilizzando le punte per riportare delle geometrie.

Quello che si fa è trasferire una geometria definita su un pattern al computer su una superficie polimerica, composta di un materiale denominato *photoresist*. Si è scelta questa tecnologia perché è facile lavorare con i polimeri e le superfici sono anche facilmente modificabili per quanto riguarda la matrice polimerica.

Il primo elemento fondamentale in litografia è la maschera. Una maschera è una lastra di quarzo di spessore solitamente millimetrico, su cui è riportato un film di metallo che è stato patternato. La maschera stessa è

profili molto inclinati e poco netti.

Quindi c'è un *bake* di post esposizione che in alcuni casi può anche essere evitato ma molti dei polimeri hanno bisogno di rafforzare l'effetto dell'esposizione. Quindi si utilizza una soluzione chimica che rimuove il polimero danneggiato, si asciuga il tutto e si pulisce.

Una volta creata la maschera polimerica si deposita il metallo e si rimuove il polimero. Questo processo prende il nome di *lift off*. Per un buon *lift off* si deve ottenere che una parte del resist rimanga scoperta dal metallo altrimenti non si riuscirà ad ottenere la maschera di metallo desiderata. Si deve mantenere un rapporto 10:1 tra layer polimerico e strato di metallo. Questo processo però è pesantemente inficiato dal contrasto. Esistono anche dei resist che venono chiamati *image reversal*, nel senso che una volta esposto si inverte il tono del resist, cioè uno che nasce negativo può diventare positivo. In questo modo si riescono ad ottenere angoli maggiori di inclinazione della maschera.

27/03/2018 pt1

Tutti i trasferimenti di un pattern su wafer di Silicio servono a realizzare degli scavi o delle manipolazioni della superficie. Tutte queste tecniche ricadono sotto il nome di micromachining e si dividono in **bulk** e **surface micromachining (SM)**. La differenza principale sta nel fatto che nonostante si sta lavorando con dei wafer di Silicio, che possono essere anche molto sottili, se la quantità che viene rimossa è tanta, abbondante, cioè superiore al micron allora parliamo di **bulk micromachining (BM)**, in cui si ha una **rimozione massiva del materiale**. Una rimozione serve, per esempio, a realizzare una struttura a piscina con dei trampolini sospesi: molto usati per fare dei sensori, oppure per fare la trave del cantilever, o una zona isolante riempita con un polimero o con aria e gas. Può essere necessario incollare 2 wafer di Si, perché alcuni processi non possono essere realizzati su una sola fetta, allora si va a realizzare una sorta di **bonding**, ovvero si incollano le 2 fette, sfruttando determinati processi, per esempio tra Si e Si o tra Si e vetro. Le tecniche più comuni sono gli etching ovvero la rimozione selettiva di materiali bulk, cioè di parte massiva, utilizzando soluzioni chimiche, piuttosto che plasmi, cioè gas ionizzati le cui molecole, ioni o elettroni, possono andare ad attaccare il materiale. In particolare, si usano gas che bombardano la superficie e rimuovono selettivamente il materiale: per esempio **reactive ion etch**. Gli etch possono essere **isotropi**, cioè scavano il materiale in modo uguale in tutte le direzioni, oppure **anisotropi** e quindi avere una direzione privilegiata per lo scavo del materiale.

Un parametro importante quando si parla di bulk micromachining è l'**aspect ratio**, che mi informa su quanto si è andato in **profondità nello scavo**.

Nella **BM** si parla di strutture ad alto rapporto di aspetto, diversamente dalla **SM** dove siamo di fronte a strutture con basso rapporto di aspetto, relativamente molto larghe e basse.

BULK MICROMACHINING

La **BM** è una tra le tecniche di **rimozione di materiale 3D** più usate, anche se la meno versatile e consente delle risoluzioni minori perché si toglie tanto materiale, per limiti intrinseci del materiale.

Le **tecniche wet**, scavano selettivamente lungo i piani di Silicio, infatti producono una sorta di inclinazione delle pareti. Possono essere **front side**, consentono di ottenere una geometria definita sul fronte, o **backside**, cioè la litografia viene fatta dietro al wafer e in genere si usa per costruire delle vasche e quindi creare degli elementi in sospensione, sospensione di un ponte o addirittura di una membrana, (nell'immagine abbiamo un sensore di pressione, costituito da piste conduttive sensibili che possono attivare la membrana, attraverso

immergo solo il Si nella soluzione, l'etch procede molto più velocemente sul piano perché non c'è tanto ricircolo di specie, ma se metto la soluzione in agitazione, con delle ancorette magnetiche, è possibile averlo quasi isotropo. In alcuni casi vengono usate delle lamette magnetiche che consentono di stimolare alcuni tipi di etching e, per esempio, di renderli isotropi. Silicio policristallino o silicio amorfo.

Nel BE possono fare una litografia dall'alto, ma scavo il materiale dal Back. Anche in questo caso esistono degli strati che fungono da maschere rigide e molto spesso esistono dei layer sepolti, ossia uno strato di silicio sopra uno strato di ossido sepolto. Questa composizione è molto usata nell'industria microelettronica e per separare 2 dopaggi diversi del mio wafer di silicio. Una struttura come questa viene usata durante il legaggio di 2 pezzi di Si, ma li otterrei molto spessi, oppure posso accrescere il mio silicio con delle tecniche chimico-fisiche partendo da precursori come il silano: in questo modo posso ottenere un controllo molto fine dello spessore del mio layer. Lo strato sepolto ha una funzione anche dal punto di vista strutturale perché funge da barriera per l'etching: ciò è molto importante perché mi consente di poter ricominciare in modo diverso il mio etching oltre lo strato.

SURFACE MICROMACHINING

È una tecnica superficiale, che è raramente sottrattiva. Queste tecniche vanno a **sottrarre parte del materiale** aggiunto in fase di lavorazione. Si parte anche da un wafer di Silicio, si va a depositare un layer, come un film sottile di oro e si fa la litografia con la maschera; poi si rimuove il fotoresist in certi punti e rimuovendo il film, ottengo un bilayer. Quindi, uso queste aggiunte per realizzare delle strutture additive. Un film dopo l'altro aggiungo materiale. Esiste anche del **materiale sacrificale** che serve solo a formare la geometria del materiale che gli è stato impresso sopra. Il tutto avviene con spessori estremamente ridotti senza attaccare selettivamente il wafer di Si.

Esistono strutture sospese di varie tipologie, ma la cosa più difficile non è l'orientazione cristallografica di partenza, piuttosto a livello di CAD la scelta del materiale che viene usato per essere sacrificato o anche quello strutturale. I punti di ancoraggio sono fondamentali per sostenere le strutture principali. È un processo simile a quello della stampa 3D polimerica.

27/03/2018 pt2

SISTEMI DI POMPAGGIO DA VUOTO

Quasi tutte le macchine che servono a depositare dei film, usati nei vari processi di imaging e di caratterizzazione del materiale visti lavorano in vuoto.

Il concetto alla base di questa tecnologia, nota con il nome di **tecnologia del vuoto** si basa sul concetto di una camera con un numero di molecole al suo interno ad una data **T e P**, che devono essere rimosse da questa zona, perché il numero di molecole legato a T e P, secondo la **legge dei gas ideali**, se io riesco a rimuovere una certa densità di molecole dalla camera ad una data T sto diminuendo la pressione del mio sistema, cioè del mio contenitore. Si ha una connessione con dei tubi ad un **sistema di pompaggio** che ha il compito di rimuovere molecole dal volume di interesse.

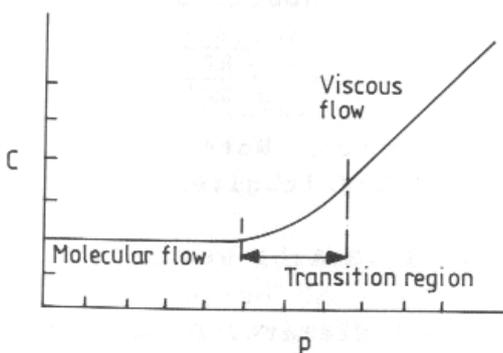
Nel SI si usa il Pa, ma spesso nei sistemi di deposizione vengono usati i mbar. Invece, nei sistemi di pompaggio viene usato il Torr, anche se la scelta dipende anche in base a dove sono state sviluppate le varie tecnologie.

sistemi di pompaggio non lavorano a singolo stadio, ma sono costituiti da più condotti che mi consentono, lavorando in serie o in parallelo, di raggiungere livelli anche ad UAV.

Il concetto di **numero di molecole** all'interno della camera si ripercuote direttamente sul libero cammino medio delle molecole, e si vanno a dividere in 2 regimi: **regimi molecolari** e **regimi viscosi**. Negli ultimi il libero cammino medio delle molecole è inferiore al diametro del condotto: abbiamo tantissime molecole, quindi predominano gli urti tra esse. Nel caso molecolare dominano quelli con le pareti, ma quelli tra le molecole stesse sono ridotti al minimo. La molecola che sbatte con la superficie viene momentaneamente adsorbita, fisisorbita e poi rilasciata; però, la direzione che prende la molecola non è dipendente dalla direzione da cui proveniva, quindi è difficilissimo rimuovere una molecola che si trova in un regime molecolare. Infatti, noi siamo in grado di descrivere l'interazione con altre molecole, ma nel caso di urto con la parete dobbiamo tenere conto della **legge di Knudsen**, secondo cui la probabilità che la molecola scelga una direzione è proporzionale al coseno dell'angolo che forma con la superficie, quindi può andarsene un po' dove vuole, teoricamente può anche tornare indietro, per cui eliminarla è praticamente impossibile e ciò limita il vuoto raggiungibile in camera non potendo definire un cammino preferenziale.

Quindi, com'è possibile svuotare una camera?

È necessario avere un sistema che in modo efficiente riesce a far preferire il passare attraverso la porta



piuttosto che lo sbattimento contro la parete e creare un delta elevato di densità di molecole all'interno del sistema di pompaggio. La differenza tra i 2 regimi si ripercuote anche sulla **conduttanza**, che limita il vuoto ultimo: nel regime viscoso cresce linearmente, ma se scendo in pressione avrò un ginocchio di transizione e poi raggiungo un regime molecolare dove la conduttanza è costante perché non riesco più a far preferire una certa direzione alla molecola, che quindi è libera di effettuare i processi di assorbimento e desorbimento nella direzione che più preferisce. Per far preferire una direzione e diminuire la

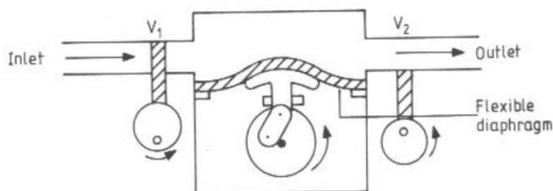
densità di molecole all'interno della camera esistono varie tecnologie.

Esistono tecniche meccaniche, ovvero le cosiddette **pompe a variazione di volume** (il metodo più classico). Oppure, esistono le **pompe a impulso**, che a loro volta possono essere a effusione o turbo molecolari, in cui si trasferisce dell'energia alla molecola che si vuole espellere, per cercare di facilitare il trasferimento della molecola fuori dalla camera (ciò vuol dire combattere la legge di Knudsen). Oppure, possiamo avere **pompe a cattura**: bisogna non fare desorbire le molecole una volta catturate all'interno di una trappola: tecniche criogeniche etc..

deformazione del sistema stesso, si utilizza un sistema di prepompaggio. Quindi, si ha un utilizzo sensato solo sotto i 100mbar, e sono consentite velocità dell'ordine di 10^5 .

POMPE A MEMBRANA

La pompa concettualmente più semplice è la pompa a membrana. Questo tipo di pompa trasferisce gas verso l'uscita mediante la deformazione di una membrana elastica e la presenza di due valvole V1 e V2 che operano in una sola direzione, in condizioni di disaccoppiamento.



C'è un rotore che consente di alzare e abbassare la membrana. Il vantaggio è che disaccoppia il volume in cui il gas viene immesso dal sistema meccanico così da evitare i meccanismi di retro diffusione dovuti a quest'ultimo. Il problema principale è che non consente di raggiungere vuoti elevati (massimo 1mbar). Il problema principale delle pompe a variazione di volume è legato alla presenza di gas corrosivi, infiammabili e tossici, ad esempio precursori come il silano che è mortale e deve essere stoccato in modo opportuno. Per l'aspirazione di questi gas si è cominciato ad utilizzare fluidi sintetici che fossero inerti, a rendere a tenuta tutta la struttura della pompa per evitare fughe o ad utilizzare gas di spurgo per la diluizione dei gas pompati.

POMPE AD IMPULSO

POMPA A DIFFUSIONE

Un'altra tipologia totalmente differente che non utilizza una variazione di volume ma un trasferimento di energia cinetica è la pompa a diffusione.

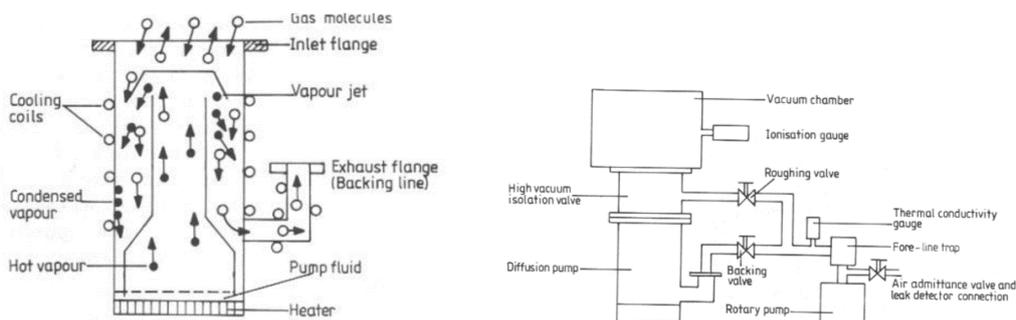
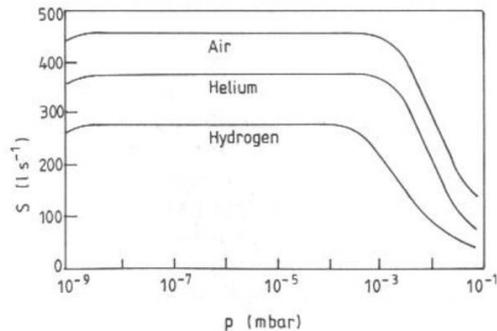


Figura 2. Sezione laterale

Questa lavora utilizzando un olio inerte che viene evaporato all'interno di un riscaldatore, una sorta di caffettiera. Nella sezione laterale vediamo il riscaldatore. Il fluido attivo che viene surriscaldato evapora e passa in un certo numero di restringimenti in modo che le sue particelle raggiungano velocità supersoniche paragonabili alle velocità termiche. Queste raggiungono un camino dove condensano e poi escono. Dall'alto vengono immesse molecole che provengono dalla camera vascolare. Queste arrivano vicino al camino e vengono investite da un flusso di molecole ad altissima energia che le colpiscono e le spingono verso il basso.



Non possono partire da pressione atmosferica ma serve un vuoto precedente per raggiungere il regime molecolare. In questo sistema di pompaggio la retrodiffusione è minimizzata.

POMPE AD INTRAPPOLAMENTO

POMPE AD ADSORBIMENTO

In questo tipo di pompe le molecole di gas sono eliminate dalla camera a vuoto mediante il loro adsorbimento fisico in un materiale a grande area (ad es. zeoliti o sostanze porose).

Anche queste hanno bisogno di un sistema di pre-vuoto come una pompa a membrana, ma a loro volta sono utilizzate come sistema di pre-pompaggio per le pompe ioniche o criogeniche.

POMPE A SUBLIMAZIONE

La molecola è intrappolata da un metallo, solitamente una lega di titanio e molibdeno, riscaldato fino all'evaporazione. Il gas metallico si deposita su delle superfici che velocizzano il raffreddamento intrappolando quello che è presente nella camera. Le velocità di pompaggio dipendono molto dal tipo di gas che si sta facendo evaporare dalla camera poiché a seconda del gas si formano diversi composti.

POMPE GETTER

Altra tipologia che si basa sul concetto del riscaldamento per intrappolare le molecole è costituita dalle pompe dette getter. Queste non sublimano il metallo ma utilizzano un materiale che se scaldato risulta particolarmente reattivo. È una via di mezzo fra le pompe a zeolite e quelle a sublimazione. Si scalda un getter, ossia una lega di zirconio e alluminio, che viene depositato su una striscia di materiale conduttore termico e, una volta scaldato a 400 gradi, questo raggiunge il massimo di reattività con le molecole in camera. Le molecole vengono adsorbite perché si sta dando energia per la formazione del legame.

POMPE IONICHE

Le pompe ioniche si basano sulla presenza di un plasma nel sistema di pompaggio. Lavorano per intrappolamento ma in questo caso avviene con specie cariche che sono presenti nel volume della camera. Viene generato il plasma con una differenza di potenziale.

24/04/2018

FILM SOTTILI

In questa lezione tratteremo le tecniche e le informazioni relative ai film sottili. Abbiamo già sentito parlare parecchio di film sottili:

- nella microscopia elettronica: riuscire a guardare dei campioni non conduttivi richiedeva un ricoprimento con un film estremamente sottile, pochi nm, per consentire un buon imaging quindi evitare l'accumulo di carica sulla superficie e la modifica della morfologia osservata;
- nei sensori di strain: per compensare eventuali difetti dei piezoelettrici negli scanner piezoelettrici. Sono sensori legati su un film sottile e depositati con una geometria a serpentina, la cui deformazione è proporzionale a una variazione di resistenza;
- con i piezoelettrici tubolari o planari: tutte le volte in cui si deve depositare un elettrodo patternato è necessario avere un layer conduttivo depositato sotto forma di film sottile (sotto il micron);
- nella STM: le punte possono essere dei fili metallici ma nella maggior parte dei casi sono delle punte simili a quelle dell'AFM in Si, rese conduttive depositando un film estremamente sottile per non impattare sulla dimensione della punta e poter fare dell'imaging;
- quando abbiamo parlato della fabbricazione della punta di dispositivi microelettromeccanici, parlando di litografia, utile a patternare un film sottile che sia metallico, isolante o semiconduttore.

I film sottili rappresentano un campo estremamente vasto perché estremamente numerosi sono i materiali che possono essere depositati sotto forma di film: sono previste infinite applicazioni che vanno dalla microelettronica all'ottica passando per lo storage di informazione e per quello elettrico, per i capacitori e ovunque sia necessario un film con delle proprietà particolari. Anche in microelettromeccanica i film sottili sono necessari nel caso in cui debbano essere usati come elementi strutturali (non esiste solo il Si). Il fatto che tutti questi vari settori possano avere un progresso tecnologico è principalmente legato allo sviluppo di nuovi materiali prima inesistenti o al fatto che depositandoli sotto forma di film sottili questi materiali cominciano ad avere delle proprietà differenti dalla loro controparte bulk. Comunque, bisogna avere una solida competenza per riuscire a selezionare i materiali opportuni e le tecniche con cui depositarli. È richiesto un controllo elevato della strumentazione in quanto si parla di film che vanno da pochi nm fino a micron. È un campo trasversale: sono richieste competenze di scienziati dei materiali, chimici, fisici, biologi. Sono numerosi i metodi che possono essere impiegati:

- approcci top down: si parte da un materiale bulk e lo si sminuzza fino a renderlo nanometrico o comunque arrivare a singoli atomi;
- bottom up: si parte da singoli atomi per costruire una struttura nanometrica o comunque tridimensionale (o bidimensionale) nel caso di un film sottile.

Tutti questi metodi hanno numerose limitazioni intrinseche nei materiali usati e nelle tecniche di deposizione. La scelta è sempre un compromesso tra costo, tempo, risoluzione e qualità che si vuole ottenere. È difficile selezionare la tecnica: solitamente la scelta sarà legata al design dei micro dispositivi piuttosto che a una strumentazione specifica di deposizione. Tante volte il compromesso è legato alla strumentazione che si ha a disposizione. I film vengono definiti sottili quando hanno uno spessore inferiore al micron. Sono diversi dalla loro controparte bulk e non sono considerati dei materiali completamente pieni, densi, nel senso che siccome si va a depositare una struttura atomo dopo atomo allora è molto probabile che si generino dei vuoti che possono essere un vantaggio nel momento in cui si vuole aumentare l'area superficiale di un materiale o uno svantaggio se rappresentano una bolla d'aria che in temperatura comincia a dilatarsi e crea una delaminazione dei film. I film sono spesso stressati perché la loro deposizione necessita di un'interfaccia tra il film e il substrato di deposizione. Il film, in base alla tecnica di deposizione, può essere stressato al suo

attivare la superficie, creare delle funzionalizzazioni, cioè gruppi che siano più affini al metallo che si va a depositare oppure usare layer di adesione quali il titanio e il cromo che sono quelli con un minor mismatch del parametro reticolare tra il Si e gli altri metalli che vanno a depositarsi e fanno da interfaccia rispetto ad alcuni metalli. Un altro parametro importante è la **topografia**, il fatto che la deposizione sia il più possibile uniforme su tutto il substrato di adesione: i wafer sono sempre più grossi, decine e decine di cm, quindi riuscire ad avere deposizione uniforme è difficile ma altrimenti si rischia di compromettere pesantemente la resa del processo di produzione dei dispositivi. Se si realizza un gate di un transistor con spessori diversi si creano dispositivi che funzionano in modo diverso a seconda di dove sono collocati. Importante è che la deposizione non sia solo uniforme come spessore ma anche su geometrie: quando uno vuole analizzare un lift off, vuole del film che si depositi in modo il più possibile normale alla superficie. Se ottenessi un ricoprimento conformale alla superficie in modo perfetto allora non potrei avere una soluzione che va a sciogliere per distaccare il polimero dal photoresist quindi non riuscirei ad avere un processo di lift off. Tante altre volte, come nel caso della punta dell'AFM, si desidera invece avere un ricoprimento metallico conforme a una geometria micrometrica per fabbricare una punta di STM. Riempimenti di vuoti possono essere intesi come delle feature della superficie, quindi delle trincee scavate in un wafer di Si (voglio riempirlo al meglio). Ma se voglio depositare un film riempiendo tutto con il metallo per ottenere un pezzo pieno io continuerei a riempire e a un certo punto otterrei una situazione in cui rimane metallo con un vuoto all'interno: riempire coi vuoti è la parte più difficile utilizzando delle tecniche di film sottili.

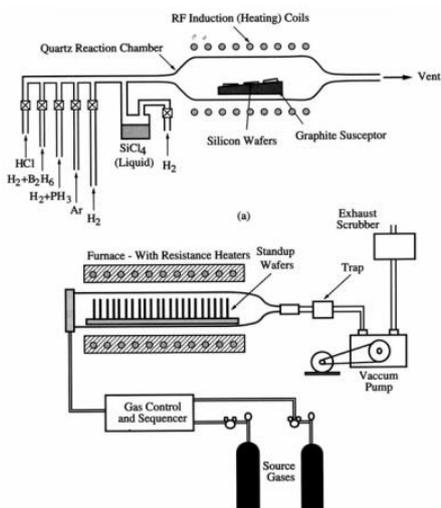
I parametri su cui si può giocare sono:

- *deposition/grown rate*: si variano dei parametri nella macchina (tensione in camera o temperatura a cui vengono evaporati i metalli) e si cerca di stimare o calibrare la macchina in modo da avere curve di calibrazione (crescita di Si). A T diverse si hanno curve diverse e un controllo fine sulla T è necessario per non avere spessore estremamente diverso sul film sottile.
- *materiale su cui si va a depositare*: si usano precursori polimerici che vengono fatti polimerizzare in situ;
- *dimensione dei grani* che si ottengono: in un materiale metallico strutturale come un foglio o un pezzo metallico, se osservato al microscopio elettronico, sarà possibile determinare una dimensione dei grani che lo costituiscono. I grani saranno molto grandi perché i pezzi metallici vengono ottenuti per colatura o simili: metalli liquidi ad alte T fanno sì che il grano possa crescere tanto. Quando si usano tecniche di deposizione per film sottili, poiché i grani impattano sulla superficie e cominciano a nucleare, allora sono molto piccoli. Poiché i film devono essere patternati, i grani incidono sulle proprietà meccaniche, sulla velocità e sulla possibilità di rimuoverli chimicamente. Se abbiamo un materiale single crystal, esso è estremamente difficile da rimuovere (se è possibile farlo);
- *proprietà ottiche e di trasparenza*: transparent conductive oxide. Posso cambiare colore applicando una ddp e sono alla base dell'elettronica trasparente ma. Se non controllati alla perfezione da un punto di vista stechiometrico, delle piccole difettosità influenzano la conducibilità e la trasparenza;
- *proprietà fisica e chimiche di stabilità*: più piccoli i grani più reattivo il materiale e meno stabile, si ossida più velocemente e perde le sue proprietà di ottimo conduttore perché si creano layer di ossido intorno ai grani;
- *direzionalità*: se riesco ad avere una elevata direzionalità riesco a depositare solo sulle superfici direttamente affacciate alla sorgente invece se ho una deposizione isotropa sarà difficile effettuare un lift off perché il ricoprimento sarà conformale;
- *costo*: dipende dai materiali che si impiegano.

- Physical vapor deposition:** non avviene una reazione chimica all'interno della camera o sulla superficie. Esistono delle eccezioni: se evaporo un metallo in un ambiente contenente ossigeno, è possibile che il metallo si ossidi mentre si deposita o prima (deposito un materiale diverso da quello evaporato). Si hanno vapori di materiali immessi in camera come metalli che impattano sulla superficie, condensano e crescono. Evaporazioni e sputtering.

Esistono tecniche più di nicchia fondamentali per certe applicazioni come il coating con dei liquidi: uso uno spin coater per ricoprire una superficie con un polimero o una soluzione contenente dei precursori chimici di un metallo come l'acido cloroaurico: ottengo un layer che, trattato termicamente, si trasforma in un layer di oro. Sono tecniche wet e più affini di quelle chimiche.

Esistono tecniche di elettrodeposizione nelle quali si ha un metallo anodizzato. Coinvolgono conduttori a bagno in una soluzione elettrolitica: applico una ddp e posso ossidare/depositare un metallo per electroplating. Tanti trattamenti ricadono sotto il nome di ossidazione termica e vengono usati per passivare le superficie: wafer di Si ricoperti da ossidi di Si, cresciuti con tecniche chimiche/fisiche o portando in ambiente ossidante il Si e facendo formare uno strato. L'Ag si ossida spontaneamente e anche il rame si ricopre di uno strato passivante che rende durevole nel tempo la struttura metallica. Nel caso di conduttori metallici, se si coprono di ossido perdono conducibilità. Le tecniche **CVD** vengono divise in funzione del meccanismo di riscaldamento. Ci sono numerosi precursori (in lab c'è un bombolaio con bombole da cui partono diversi gas che arrivano al flow controller e regolano la quantità di gas che deve essere emessa in camera. Numerosi sensori monitorano la presenza di vari gas solitamente tossici. I gas vengono immessi in una camera in cui vi è una navicella detta boat che contiene i wafer di Si che devono essere ricoperti dal materiale). In figura è riportata una deposizione di Si. Sono tossici sia i gas precursori che i prodotti di reazione nella CVD. La deposizione in Si avviene con un riscaldamento: si fa il vuoto nella camera, si immettono i gas



con p controllate, si riscalda il substrato per induzione e non c'è riscaldamento della camera ma solo del substrato (CVD cold wall). Esiste un'altra tecnica che consiste nel riscaldare la camera da un forellino in cui entra un conduttore, la navicella è conduttiva e si fa passare corrente riscaldando la navicella per effetto Joule (è sempre a pareti fredde). Le pareti calde sono riscaldate in una fornace: forno in cui si inserisce il tubo di deposizione del CVD (quarzo, allumina) o tubo avvolto con filamenti in cui passa corrente e si scalda l'intera camera. È più facile avere un controllo fine sulla T ma i precursori potrebbero depositarsi anche sulla parete della camera quindi a volte si devono togliere i tubi e raschiare le pareti. È un processo dispendioso perché i tubi costano tanto e sono fragili. L'altro problema è che in deposizioni successive il materiale depositato sulle camere può desorbire e contaminare il film sottile sul substrato d'interesse. La tecnica a

pareti fredde si usa per la crescita del grafene (camera quadrata a pareti fredde in cui solo il portacampioni metallico da circa 2x2 cm viene portato a 1000 gradi. I gas arrivano, reagiscono sulla superficie e crescono film di grafene). Gli step non sono diversi dalla deposizione standard: la differenza è che non è l'atomo ad arrivare direttamente sulla superficie, più tipico delle physical vapor depositions. Nelle deposizioni chimiche esistono 7 step:

basse di quella atmosferica: il film è più uniforme e il riscaldamento avviene a T maggiore di 500 gradi. Nell'AP le temperature sono più alte (fino a mille gradi). Molto pulita, uniforme e conformale (il ricoprimento segue le topografie). Viene usata per polisilicio e nitruri; lavora a T minore di T ambiente ma possono essere anche più alte per alcuni materiali come il grafene (a pareti fredde e 1000 gradi).

3. **PECVD**: si lavora a T più basse perché fornisco energia al sistema sotto altra forma (plasma). Ad esempio, un gas ionizzato in cui l'energia degli elettroni presenti all'interno del plasma interagisce con le molecole di gas precursori rompendo i legami all'interno della camera e consente di aumentare il grown rate e l'uniformità di deposizione. Lavoro a pressioni più alte della LP ma più basse dell'AP. Il plasma può essere attivato in continua o in radiofrequenza. Viene usata per depositare ossidi a T più basse delle altre due.

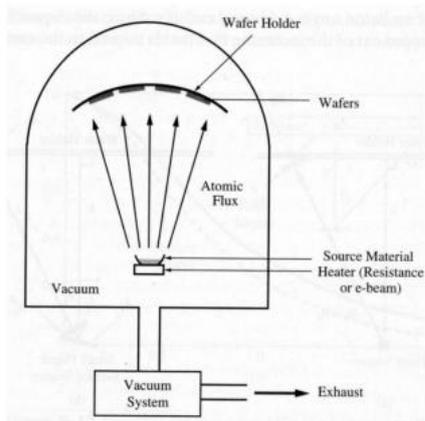
L'AP è la più veloce ma consente di ottenere dei materiali con un ricoprimento non uniforme, non di alta qualità.

La categorizzazione delle tecniche può essere fatta in funzione del tipo di reattore, della pressione in camera, del riscaldamento, riassunto vantaggi / svantaggi, cold/hot wall.

| Type | Advantage | Disadvantage | Usage | Pressure/temp |
|--------------------------------------|---|---|--|---|
| APCVD Atmospheric pressure CVD | Simple, fast | Poor step coverage | Low temp oxides and epitaxy Si... | 10-100 kPa 350-1200 °C |
| LPCVD Low pressure CVD | Excellent cleanness, conformity and uniformity | High temp, low deposition rate (can have high deposition rate) | Polysilicon, nitride, oxide | 100 Pa 550 – 600 °C (can be higher) |
| PECVD Plasma enhanced CVD | Low temp | Risc for particle and chemical contamination | Low temp oxides, passivation nitrides | 200-600 Pa 300-400 °C |

Posso avere contaminazioni perché deposito anche sulle pareti e quindi necessita di una frequente pulizia della camera e del tubo HOT. La cold wall invece ha il vantaggio di non avere reazioni sulla superficie però è più difficile controllare la t sul solo iter, tutto l'ambiente intorno è freddo. L'hot wall viene inserito in un foro in cui T viene tenuta costante e dopo un certo tempo si raggiunge un equilibrio e tutto il sistema è alla stessa temperatura. Si ha divisione di funzionamento anche in base al trasporto di massa e alla reazione superficiale. La possibilità di switchare da una modalità all'altra porta ad una limitazione di crescita per trasporto di massa o per trasporto superficiale, modificando p e T. L'iter avviene solo sulla navicella: il grafene viene cresciuto partendo da metano in atmosfera riducente quindi H e Ar, gas cavia che aiuta a trasportarli sulla superficie e non deve reagire, per questo si usano gas inerti (tra cui anche N). Il grafene cresce su substrati metallici: non è facile sfruttare le sue peculiarità. Viene anche cresciuto su wafer di silicio e il precursore è il substrato stesso. La differenza tra ossidazione termica e vapor deposition è che in una esistono precursori e nell'altra i precursori sono già il substrato. I fisici parlano solo di deposizione. Le CVD crescono un materiale che reagisce con la superficie a partire da un precursore. Il grafene cresciuto sul rame non è single crystal ma è un insieme di domini che localmente sono ad altissimo ordine con struttura esagonale perfetta e ad un certo punto ci sono bordi grano che mappano la struttura cristallina del rame di partenza. Il rame cristallino costa carissimo: sul singolo foglietto le proprietà del grafene sono mantenute ma su più layer i bordi limitano pesantemente la conducibilità e creano difetti. Vengono depositati layer sacrificali come il plexiglass spinnato sulla

deposizione del film sottile. Il problema principale dell'evaporazione è legato al fatto che evaporo il materiale controllando la potenza con cui scaldo il mio crogiolo piuttosto che la potenza del fascio elettronico che impatta sul materiale da fondere: piccole variazioni di T danno grosse variazioni sul deposition rate. Per questo non viene usata molto nella microelettronica. L'altro limite è sulle aree delle fette di wafer che possono essere ricoperte in modo uniforme. Lo sputtering (spruzzare) è fisicamente un etching di tipo fisico: attacco un materiale target (nell'evaporazione di tratta del materiale su cui si cresce il film, nello sputtering si tratta del materiale che devono raggiungere gli ioni del plasma per bombardarlo, staccare delle particelle che pian piano si vanno a depositare sul materiale di substrato). Lo sputtering avviene in un plasma in cui gli ioni positivi sono attratti a bombardare il materiale target e gli atomi sputterati condensano sul substrato di deposizione. Non avviene in vuoto per definizione perché ho bisogno di un gas ionizzato (si usano l'Ar per l'efficienza di sputtering oppure il Ne, lo Xe l'azoto). Per quanto riguarda l'evaporazione la macchina è più o meno a campana e vi è un crogiolo. Nell'evaporazione è importante avere un buon livello di vuoto così che le cariche viaggino fino al substrato (libero cammino medio delle molecole in funzione della p che consenta di non avere urti per almeno 30/40 cm, distanza a cui è posta la sorgente del materiale che è solitamente un planetario, struttura che ospita tutti i substrati su cui verrà depositato il film sottile). Viene riscaldato il crogiolo in cui i materiali precursori vengono fusi o parzialmente fusi ed evaporano raggiungendo il planetario, struttura sferica, su cui sono montati i wafer. Le interazioni sono di tipo fisico, è richiesto il vuoto per minimizzare le collisioni, il



riscaldamento è fatto per effetto Joule piuttosto che per fascio elettronico. Un parametro importante è lo sticking coefficient, adimensionato, che mi dice quanto la mia particella che ha appena impattato sulla superficie resta su di essa piuttosto che diffondere. Se diffonde posso perdere in risoluzione. È la più comune per i processi di lift off, cioè si usa per rimuovere il polimero. Il deposition rate è determinato dal flusso di particelle evaporate e dalla geometria sia della sorgente che dei substrati. Questo perché la sorgente è in genere molto piccola e il portacampioni è molto grosso quindi la deposizione è isotropa ma questo crea problemi sull'uniformità dei film a seconda della distanza che devono percorrere le particelle. Si

usano superfici sferiche per far sì che tutte le particelle abbiano la stessa distanza dalla sorgente all'area di deposizione. Viene usata a livello di laboratorio e non più di industria. Ad alto vuoto il libero cammino medio è circa 4 m: sono sicuro che la particella non incontra nulla. I liberi cammini medi moltiplicati per la pressione in camera per alcuni gas. La sorgente può essere considerata puntiforme in alcuni casi: con un pentolino si ha quasi un'area, quando si usa un filo esso in sezione è puntiforme. Il filo ha un fattore di forma quindi in alcuni casi si ottengono distribuzioni viste di fronte o di lato non perfettamente isotrope e queste influenzano l'uniformità sul film. Per massimizzare l'uniformità della deposizione e aumentare l'area esposta alla sorgente di atomi vaporizzati quello che si fa è usare planetari. Solitamente ce ne sono 3: sono semisfere con wafer di Si incastrati nel planetario (70 nell'evaporatore). I planetari ruotano sul loro asse e tutto intorno. Nel corso della deposizione si cerca di minimizzare gli effetti legati

meccanismo di diffusione della madre di metallo oltre che dalla distanza del campione dal substrato. Vi è la possibilità di inserire una microbilancia di materiale piezoelettrico che varia la frequenza di risonanza al variare dello spessore del metallo depositato. È necessario fare una taratura, porta via tempo e materiale perché vogliamo almeno una retta per il grown rate. Per farla o si tira fuori il substrato e si va a clivare e guardare al microscopio elettronico tutte le volte o si usano metodi di profilometria (è richiesto almeno un gradino): si va a mascherare il substrato, poi si rimuove la mascheratura, si ha un gradino netto e si va a fare una misura dello spessore. Se lo spessore è basso ma abbiamo un gradino si può usare l'AFM. La microbilancia al quarzo è un tool aggiuntivo sviluppato per la deposizione di film sottili, costoso e dipendente dalla posizione nella camera. O viene rigenerato tutte le volte partendo dalla stessa frequenza oppure si fa uno 0 e si misura la variazione rispetto allo 0 iniziale.

Alcuni dei problemi principali legati allo step coverage (gradini nel campione, rivolti sempre verso il basso) sono l'effetto di ombra o gli spessori variabili (meglio uniforme e conformale alle geometrie che si desidera ricoprire). Se si vuole lift-off allora è possibile trarre vantaggio dal non perfetto ricoprimento conformale. Nel caso in cui il campione sia surriscaldato o venga posto in rotazione è importante lo sticking coefficient che ci

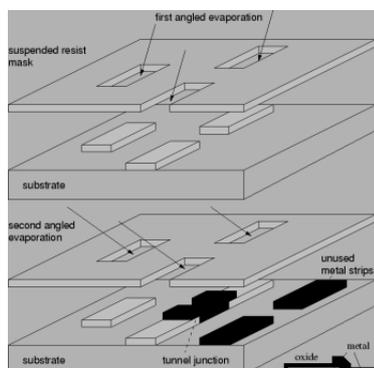
Sticking coefficient:

$$S_c = \frac{F_{reacted}}{F_{incident}}$$

dice quanto l'atomo rimane dov'è impattato o si sposta. È pari a 1 quando non migra, è minore di 1 quando ha una mobilità dipendente dalla natura chimica del substrato o da contaminazioni/funzionalizzazioni.

Nel momento in cui si depositano leghe si hanno problemi perché queste possono essere fatte di materiali che si rammolliscono a T differenti, quindi hanno rate differenti a seconda della lega. Non ho più la stessa stechiometria di partenza sul materiale su cui deposito; si possono usare crogioli differenti (anche per depositare multilayer, in modo tale da non rompere il vuoto e aprire sempre la carica, che dà luogo a contaminazione ed è dispendioso in termini temporali). Esistono porta crogioli a rotazioni posti in una batteria che possono girare per selezionare il crogiolo in modo da usare quello voluto. È possibile avere due metalli co-evaporati allo stesso tempo mediante due fasci elettronici o due riscaldatori differenti. Giocando sulle proprietà geometriche o sui rate di deposizione (tunati sul singolo materiale) si possono modificare correnti o fascio elettronico per ottenere una definizione stechiometrica del singolo materiale sul substrato.

Problema legato all'effetto di ombra: se devo depositare in un'apertura stretta ad alto aspect ratio posso



avere differenza composizionale legata agli effetti di ombra (ottengo un bimetallico anziché una lega). L'effetto di ombra può essere in qualche modo vantaggioso: esistono tecnologie, come la shadow mask, una volta che si è predetto il comportamento, che sfruttano il vantaggio dell'ombra nota a seconda del punto di provenienza del metallo evaporato per depositare due pattern con una maschera sola. Deposito da due crogioli differenti o sposto il campione ottenendo deposizione selettiva della fase bianca in una parte e in un'altra zona selettiva della fase nera. Si usa per ridurre i costi di produzione (30-40% del costo). È una maschera rigida, un polimero lavorato con quelle aperture, non è usata per litografia.

nel campo della microelettronica per uniformità e controllo, può essere usato su materiali plastici, le particelle sono più energetiche.

Un layer metallico su polimeri tende a delaminare. Rammollire leggermente il polimero aumenta l'adesione ma se uno deve depositare geometrie micrometriche su plastica si potrebbe perdere la geometria. È preferito all'evaporazione per la maggior quantità di parametri regolabili, per la possibilità di depositare leghe, per lo step coverage migliore, per il fatto che l'evaporazione deposita quasi ovunque all'interno della campana di evaporazione quindi si deve smontare la camera e pulirla dal metallo che non solo va perso ma si deposita sulle pareti. In questo caso, invece, non si deve fare perché tutto ciò che viene eroso dal target si deposita solo sul campione. Si può integrarlo in processi roll to roll, in cui si ha un vuoto più blando.

Vantaggi:

- Tanti materiali utilizzabili;
- T più basse;
- Replica quasi perfetta della composizione del target;
- Si può fare cleaning per aumentare adesione del film sottile sul Si e attivare il plasma invertendo la polarità;
- Target anche molto grossi, migliora l'uniformità di deposizione;
- Non si ha deposizione su planetari perché il piatto dev'essere piano e parallelo;
- Il materiale usato è meno sprecato perché non si deposita e non si deve fondere in grande quantità (picogrammi);
- Il target dura decine di anni

Svantaggi:

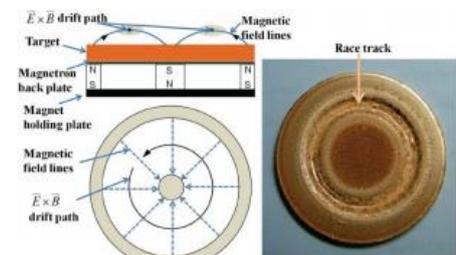
- Ioni possono danneggiare il substrato;
- Possono essere generati raggi UV che degradano la struttura del polimero;
- P più alte rispetto all' evaporazione perché necessito un gas;
- Più contaminazioni possibili;
- Deposition rate più bassi (ma possono essere aumentati con dei trucchi);
- Alcuni materiali (polimeri o organici, per imaging SEM di cellule) possono degradare e cambiare la loro morfologia o composizione quindi non si ha imaging attendibile.

Si possono generare anche SE che colpiscono degli atomi di Ar nella camera, che vengono ionizzati, e può essere usato come meccanismo di etching per pulire il substrato o patternare la superficie: alternativa al lift-off, in cui si stacca il photoresist. Possiamo spinnare il photoresist, litografarlo, ottenere una geometria e rimuovere il film sottile con tecniche wet ma queste portano ad under-etching (la soluzione penetra sotto il photoresist e danneggia il materiale, perdendo in risoluzione) oppure posso usare uno sputtering che bombarda e rimuove selettivamente una parte di materiale con elevato aspect ratio, pareti estremamente dritte. Il problema è che il photoresist dev'essere più spesso rispetto al film che devo portare via (vogliamo un rapporto di almeno 1 a 10).

target è più lontano allora si ottiene una maggiore direzionalità ma a scapito della resa perché allungo il cammino e quindi ci sono più urti.

È stato sviluppato un sistema di collimazione tipo shadow mask ma si sfrutta un filtro con pori passanti che seleziona gli ioni con maggiore direzionalità. Solo quelli che arrivano quasi normali si vanno a depositare (IMMAGINE). Il problema è che si va a ridurre la resa perché di tutte le particelle se ne seleziona una certa percentuale in funzione della dimensione dei pori del filtro. Esistono dei giochi per variare la geometria: si può giocare sulla temperatura del substrato. Questa può essere variata per aumentare l'adesione: esiste un modello che descrive le crescite di queste materiali sotto forma di film sottili quando gli adatomi impattano sulla superficie. Ci sono delle varianti: il modello di Torton è un modello a zone legate alla T del substrato rispetto alla T a cui avviene la deposizione. Se ci si avvicina alla T di fusione del metallo che si deposita è possibile ottenere strutture porose, non solo compatte. Si definisce una zona 1 in cui è possibile ottenere materiali porosi o amorfi a causa della scarsa mobilità (colonne), una zona 2 che è la più desiderata perché cresce sotto forma di film e si riducono i vuoti, film più compatto, zone 3 e 4 con grani più grandi che però generano grande rugosità ed è più difficile rimuovere con etching chimico. ES rispetto al film compatto, crescita colonnare in cui non ci sono dei veri e propri vuoti, rugosità man mano crescente. Zn ha melting T bassa. Pezzo di Si con Zn depositato: interessante perché ha quasi tutte le proprietà dell'ossido di titanio, multifunzionale e piezoelettrico. Il fatto che abbia una struttura a corallo è utile perché l'area esposta è alta e lo Zn si ossida facilmente e ha T rammollimento bassa: è bastato scaldare il materiale a T piccole per "saldare" le due forme di Zn.

Se si inserisce un gas reattivo nella camera si va a fare reactive sputtering, ossidazione locale usata per depositare allumina, silice, ossido di tantalio piuttosto che nitruri, materiali piezoelettrici, carburi. Può essere attivata anche a RF e questo consente di sputterare su materiali isolanti quindi avere il target già di silice.



Un'altra miglioria fatta è il magnetron sputtering che usa un campo magnetico in prossimità del target che fa percorrere dei cammini elicoidali agli elettroni in prossimità del target per aumentare la ionizzazione e quindi si moltiplica la resa.

Si possono crescere nanostrutture. Con un substrato planare si poteva avere un pattern sfruttando la deposizione direzionale con collimatore

| Property | Evaporation | Sputtering |
|-------------------|----------------------|-------------------|
| Rate | 1000 atom layers/s | ca 1 atom layer/s |
| Thickness control | possible | easy |
| Materials | limited | almost unlimited |
| Cleanness | good | good |
| Substrate heating | no | yes |
| Surface roughness | little | ion bombardment |
| Selfcleaning | not possible | pole reversal |
| Multilayers | different holders | different targets |
| Adhesion | medium | good |
| Shadowing effects | large | small |
| Film properties | difficult to control | can be controlled |
| Equipment cost | medium | expensive |

In generale lo sputtering è più complesso, non necessariamente più costoso. Il costo dell'evaporazione è medio perché depone su tutte le pareti; lo sputtering deposita su aree più piccole. Si devono ricordare i rapporti qualitativi, le peculiarità dello strumento e come funzionano le varie tecniche.

Deposizione elettrochimica

Non possono essere classificate come CVD o PVD, sono tecniche wet. Usano tecnologie non proprie della microelettronica come l'inkjet printing. La deposizione elettrochimica necessita di un solvente con dei sali

Chemical vap, metto un precursore, aspetto un certo tempo e alcune particelle cominciano a nucleare, parte sul fondo e parte nel bagno. Lo spin coating serve per depositare un polimero. Per i piezoceramici si usa un titanato di zirconio e piombo che viene depositato mediante spin coating (mancano cose) e si ottiene un multilayer di PZT, di cui ogni layer depositato con spin coating. Ottengo i miei piatti ceramici che possono essere usati per AFM. Il deep coating è l'immersione di un campione: non si attende che avvenga reazione sulla superficie. Si immerge e si estrae: si forma un velo della soluzione sulla superficie, se faccio evaporare il solvente ottengo un ricoprimento. È facilmente integrabile in un processo a rullo. Molto usata nell'industria tessile per fissare i colori: si usano pigmenti selettivi nel bagno, solo alcuni si ancorano, si rimuove l'eccesso con delle lame, si passa in un fornetto per fissare il colore. Il doctor blade sfrutta una maschera fisica o con photoresist e si spalma la soluzione, depositandosi dove non c'è la maschera. Esiste una maschera che fa questa operazione in modo controllato. Una variante è lo screen printing, che usa delle griglie (immaginiamo una zanzariera con diversi tipi di intreccio): ricopro la griglia con una lacca lasciando aperte solo delle parti, la pasta passa solo nelle aperture. L'inkjet è molto utilizzato nei MEMs, le stampanti sono applicazioni commerciali. L'ugello micrometrico controlla il flusso o un attuatore posto in qualche punto vicino all'ugello: scaldo localmente e localmente l'inchiostro evapora, aumenta il volume ed esce la goccia. Riesco a controllare in modo estremamente fine la dimensione delle gocce. Può anche essere attuato con un piezoelettrico dando una ddp che modifica il canale. È un meccanismo di refill passivo: l'ugello è connesso alla cartuccia, si riempie il canale per capillarità. Film stampato con inkjet e particelle di Ag, le singole particelle sono disperse in un solvente, portandole in T cominciano a coalescere formando un film. Templating, possibilità di realizzare spugne di un materiale sacrificale, cioè che induce la geometria e poi può essere sciolto. Immaginiamo una zolletta di zucchero con le sue porosità, lo immergo in un precursore liquido e riempio le porosità: lo zucchero si scioglie e ottengo il negativo della zolletta. Si usano molto l'allumina, il policarbonato ottenuto per track etching. IMMAGINI.

Le nanosphere lithography è una combinazione: viene fatta usando sferette di PMMA o polistirene, sono facili da ottenere, uniformi come taglia e si auto-assemblano sulla superficie, basta scegliere il polimero giusto. Quando ho tutta la superficie ricoperta, ho ottenuto spazi vuoti tra una sfera e l'altra che possono essere sfruttati per fare deposizione e si ottengono dei pattern a triangolini. Poi si rimuovono le sferette. Non ho limite di risoluzione ottica o elettronica, si può andare sotto il nm. Unico problema è la non vastità di geometria.

Crescite termiche: è possibile ossidare un metallo che porta a un film compatto. Se però si gioca sulla T e sull'atmosfera ossidante si possono ottenere nanostrutture o nanowire. Un'altra possibilità è sfruttare anche un catalizzatore (ad es. sul titanio, se deposito particelle di oro, queste catalizzano e sotto di loro cresce un nanowire di ossido di titanio). Uno dei fenomeni dei film sottili è il dewetting: se si ha un film sottile e ci si avvicina alla T di fusione, il film comincia a ritirarsi in forma di goccia. Può essere sfruttata per avere self assembly in forma di particelle. Tecniche idrotermali, simili a quelle del bagno chimico ma si usa anche la pressione oltre la T: somigliano a pentole a pressione in cui p abbassa la T e ottengo delle strutture solitamente più ordinate, cristalline. Viene usato per crescere nanorods: aumentando tempo e concentrazione si ottengono lunghezze differenti.

Ultime sono le crescite di nanotubi di titania: allumina anodizzata, strutture porose esagonali. È la stessa cosa. Non tutti i metalli possono essere anodizzati, solo titanio, tungsteno, vanadio, niobio, alluminio e consentono, se applicata una ddp, di formare un auto-assemblaggio di tubi sulla superficie. Hanno subito un'evoluzione morfologica. Il processo di ossidazione è elettrochimico: c'è bisogno di uno ione e di una specie ossidante. Ho un pezzo di titanio a bagno nell'elettrolita: applico una ddp e questo comincia ad ossidarsi e formare un film, la R aumenta e la densità di corrente diminuisce fino a un minimo, in cui il campo crea delle crepe in cui si infila l'elettrolita e accade il processo inverso. Per via di affinità chimica del fluoro col materiale si forma una crescita ordinata di tubi che continua in lunghezza. Si può giocare sui materiali di partenza, elettroliti, tempo di ionizzazione, tensione applicata,...

Teoria meccanica

La rugosità del substrato genera un aumento della superficie per il legame ma anche una diminuzione dell'adesione in quanto nella zona di contatto vi può essere aria (dovuta a fenomeni di adsorbimento che possono essere limitati solo con una accurata pulizia o con trattamenti termici) oppure propagazione di cracks.



I test di adesione si dividono in due grandi gruppi:

Distruttive: portano a una grande deformazione dell'oggetto sotto esame e possono modificare la misura dell'adesione (perdita viscoelastica);

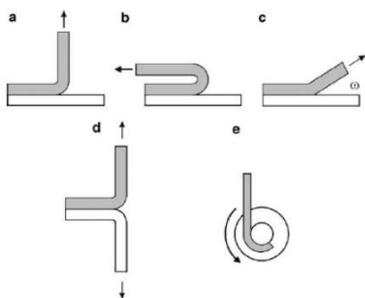
Non distruttive: per esempio interazioni intermolecolari tra superfici di solidi e dispersioni, emulsioni, layer lipidici, schiume, polveri, ecc;

In entrambe le tecniche l'umidità influenza pesantemente la misura come pure la temperatura.

Il termine adesione viene spesso utilizzato per descrivere le forze atomiche e molecolari responsabili dell'unione di due fasi inizialmente distinte (basic adhesion, o fondamentale). In realtà, il valore che si ottiene dall'impiego di tecniche di tipo distruttivo rappresenta la somma del lavoro termodinamico di adesione e di altri fattori chimico-fisici che introducono perdite dissipative di energia che possono essere denominati di aderenza. I risultati dei test distruttivi, principalmente sviluppati per uno studio di aderenza di adesivi o rivestimenti, rispecchiano il comportamento meccanico della superficie combinato con il lavoro di adesione. Come conseguenza, l'informazione che si ottiene da tali misure è maggiormente correlata all'adesione pratica (practical adhesion). La tecnica più usata è il peel test.

Peel test

Consiste nell'impegno di un layer adesivo su una superficie solida e strumenti che servono per misurare per esempio l'angolo da cui strappo il layer adesivo, infatti per angoli diversi si hanno valori diversi di adesione. Noto l'angolo si osserva la propagazione della cricca cioè si valuta quanto velocemente si sposta l'interfaccia tra i due materiali.



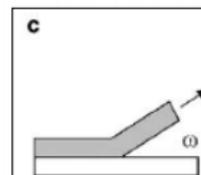
Diverse tipologie di peel test: (a) peel a 90°, (b) peel a 180°, (c) layout generico, (d) T-peel, (e) climbing drum.

La forza con cui si attacca l'adesivo deve essere nota e per questo si usa uno speciale strumento per fare in modo di controllare la forza applicata sulla superficie. In questo modo conosco l'energia necessaria per formare l'interfaccia. Le curve ottenute mostrano all'inizio un andamento dovuto all'estensione elastica del layer e solo successivamente le misure di adesione.

La rugosità è importante poiché come già detto aumenta la superficie di adesione. Se la rugosità è tale che l'adesivo riesce ad inserirsi negli interstizi si ha un aumento della energia superficiale quando invece l'adesivo non riesce a seguire più la rugosità l'adesione diminuisce.

Per un generico peel test (figura 3.2c) i termini sopra citati vengono messi in relazione come segue:

$$G = P(1 - \cos \omega) \geq G_c$$



dove ω è il generico angolo formato tra le due superfici in fase di distacco.

Il termine G, in analogia con il caso dell'energia di distacco P, può essere interpretato come la somma dell'energia di adesione/coesione e dei termini dissipativi:

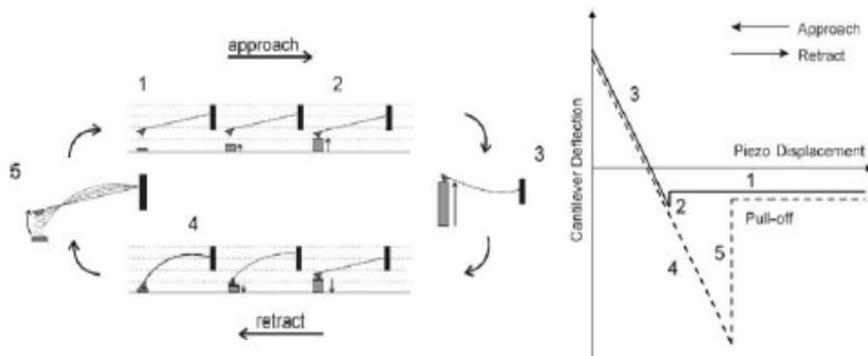
$$G = W_a \text{ [or } W_c] + \Psi$$

Naturalmente approcci simili possono essere impiegati anche per le altre tecniche distruttive sopra citate.

E' necessario sottolineare che i risultati ottenuti da queste misure dipendono fortemente da alcuni parametri sperimentali quali il *test rate*, la temperatura, lo spessore dell'adesivo per effetto della dissipazione viscoelastica

AFM

La AFM usata per questo scopo deve essere in modalità di contatto e consente di trovare valori puntuali di adesione e in questo modo posso fare una mappa della superficie misurando adesione o frizione muovendo la punta. Il set up sperimentale consiste principalmente in 4 elementi fondamentali: un sensore che misuri la deflessione del cantilever, un circuito di feedback per il posizionamento, un micro-posizionatore piezoelettrico ed un cantilever con una punta di scansione. Per poter misurare i valori di tensione superficiale è necessario studiare l'andamento della curva forza-distanza, ottenibile avvicinando, portando a contatto e successivamente allontanando il campione dalla punta. Durante la fase 2 il campione può venire attratto a causa di forze di interazione e nella fase 4 rimane attaccato a causa appunto della adesione.



Apparecchiatura JKR

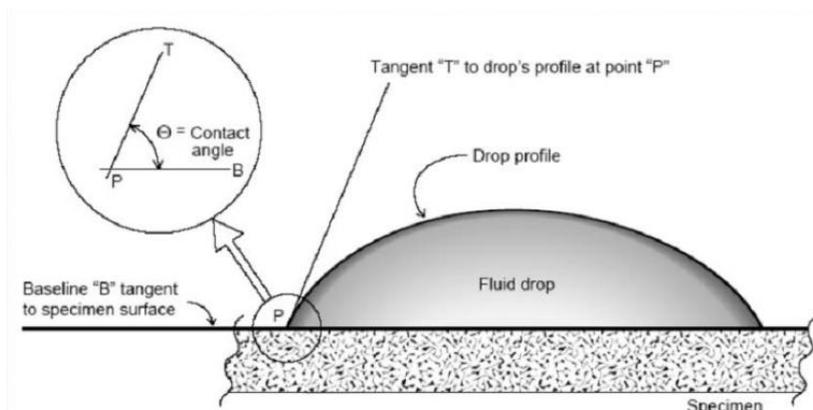
È una tecnica che combina peel test e AFM per lo studio delle proprietà superficiali; è non distruttiva e si utilizza un cantilever di dimensioni di alcuni mm o cm e un sistema di detection ottica. C'è un campione di gomma e vengono di solito usati degli elastomeri poiché sono estremamente trasparenti per la radiazione visibile e inoltre sono note tutte le proprietà superficiali. Il campione sale e avviene un contatto (può esserci

| Forza | Modello | Base dell'attrazione | Energia (kJ/mol) | Esempio | Forza | Modello | Base dell'attrazione | Energia (kJ/mol) | Esempio |
|---------------------------|---------|---|------------------|---------|--|---|---|------------------|---|
| Forze di legame | | | | | Forze ione-dipolo | | Carica dello ione-carica del dipolo | 40-600 | $\text{Na}^+ \cdots \text{O} \begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$ |
| Forze di legame ionico | | Catione-anione | 400-4000 | NaCl | Forze di legame idrogeno | $\delta^- \text{---} \delta^+ \text{---} \delta^-$ $\text{---A---H} \cdots \cdots \text{B---}$ | Legame polare con carica H-dipolo (alta elettronegatività di N, O, F) | 10-40 | $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{---H} \cdots \cdots \text{:}\ddot{\text{O}}\text{---H}$ |
| Forze di legame covalente | | Nuclei-coppia di e ⁻ condivisa | 150-1100 | H—H | Forze dipolo-dipolo | | Cariche dei dipoli | 5-25 | $\text{I---Cl} \cdots \cdots \text{I---Cl}$ |
| Forze di legame metallico | | Cationi-elettroni delocalizzati | 75-1000 | Fe | Forze ione-dipolo indotto | | Carica dello ione-nuvola elettronica polarizzabile | 3-15 | $\text{Fe}^{2+} \cdots \cdots \text{O}_2$ |
| | | | | | Forze dipolo-dipolo indotto | | Carica del dipolo-nuvola elettronica polarizzabile | 2-10 | $\text{H---Cl} \cdots \cdots \text{Cl---Cl}$ |
| | | | | | Forze di dispersione (forze di London) | | Nuvole elettroniche polarizzabili | 0,05-40 | $\text{F---F} \cdots \cdots \text{F---F}$ |

Confronto tra energie di legame di bulk e interazioni intermolecolari.

Angolo di contatto

È la tecnica più semplice per caratterizzare una superficie.



P è detto punto triplo in quanto “convergono” vapore, liquido e solido.

Per studiare il fenomeno si vanno a bilanciare le forze in gioco.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad [1]$$

$$\gamma_s - \gamma_{sv} = \pi_e \quad (\text{if liquid CA} < 10^\circ)$$

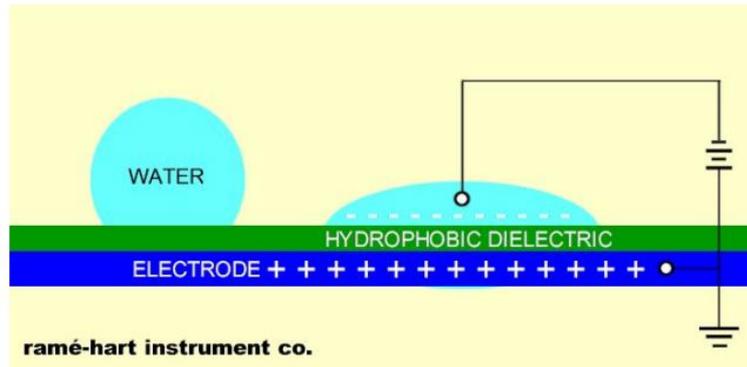
[spreading pressure]

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad [2]$$

Note : Equation 1 was stated by Young in 1805

Rappresenta la diminuzione dell'energia sup. del solido per effetto dell'assorbimento.

La componente $\sin\theta$ viene bilanciata dalle proprietà meccaniche del solido. Si definisce una pressione di spreading che rappresenta la diminuzione dell'energia del solido a causa della presenza del vapore che si può



8/05/2018 pt2

Tecniche di calcolo dell'angolo di contatto e applicazioni

Studiando l'interazione di più liquidi con diverse tensioni superficiali si vede come le interazioni siano a corto raggio all'interno della goccia, ma esistono interazioni a lungo raggio tra liquidi differenti (in cui si può avere spostamento delle gocce se poste sufficientemente vicine grazie all'energia all'interfaccia). Un'applicazione è inserire tali gocce su un pattern nel quale si muoveranno. Ovviamente anche in presenza di barriere fisiche tra i liquidi, questi si "sentono" interagendo a lungo raggio.

Ma con quali metodi e strumenti viene calcolato sperimentalmente l'angolo di contatto?

Si utilizzano diverse tecniche, una delle quali è l'OCA (Optical Contact Angle). È una tecnica molto semplice, nata inizialmente per la ricerca. La strumentazione include una siringa con all'interno il liquido da esaminare, una CCD, una telecamera, una lampada sullo sfondo per aumentare il contrasto della goccia (ed ovviamente il tutto comunica con un sistema di acquisizione dati). Se vado ad applicare una pressione sul pistone della siringa viene eiettata una goccia. Ciò che si fa nell'OCA è catturare (con un substrato) la goccia uscente dalla siringa poco prima che si stacchi, poiché altrimenti la gravità altererebbe l'angolo di contatto per rimbalzo o spiattellamento della goccia sulla superficie. Dunque, il volume della goccia viene catturato avvicinando il campione e scattando la foto il più velocemente possibile dalla cattura, altrimenti viene un po' alterato l'angolo. Si usa spesso l'acqua se voglio testare la bagnabilità di una superficie, ma posso usare anche altri liquidi per caratterizzarla in modo diverso in base alle tensioni di superficie differenti. È una tecnica estremamente potente perché posso usarla come tecnica di studio delle impurezze superficiali, per via del fatto che lo studio dell'angolo di contatto fornisce un'informazione riguardante pochi strati atomici della superficie del mio materiale.

L'angolo viene misurato con diversi metodi:

- Altezza-Larghezza, dove si considera la goccia approssimata sferica e andando a valutare i parametri geometrici se ne ricava l'angolo in corrispondenza del punto triplo
- Tangente, dove si disegna la tangente nel punto triplo e se ne trova l'angolo di inclinazione
- Ellisse, dove la goccia viene approssimata ad ellisse e si calcola l'angolo tramite i parametri geometrici dell'ellisse
- Laplace-Young, dove si fa un fit del profilo tramite dei punti e si costruisce un'equazione che descrive il profilo della goccia con cui se ne può poi valutare il contact angle (trovando l'intercetta col substrato)

recipiente, la bolla tende a salire incontrando il solido e si incolla sulla superficie. Quindi in poche parole la fase liquida e la fase vapore sono invertite e si possono osservare informazioni complementari a quelle ottenute precedentemente. Si usa molto per studiare materiali permeabili. Altri metodi con cui viene effettuato l'angolo di contatto è il metodo di *Tilt*, dove il campione viene inclinato e si va a studiare l'*advancing* e il *receding* legati alla forza di gravità (se usato in statico), oppure il materiale viene fatto ruotare all'interno di una soluzione (se usato in dinamico) studiando i due angoli che si formano sui due lati dell'interfaccia. C'è anche il metodo della capillarità ed è un metodo simile al *dip coating*, dove si vede come il liquido viene catturato all'interno di un capillare e tramite i suoi parametri geometrici si calcola l'angolo. Esiste anche il *Bridge-Capillary*, cioè avvicino molto due superficie e studio il ponte che viene a formarsi sul contatto delle due superfici.

Quali sono le applicazioni delle proprietà idrofobiche/idrofiliche?

Una delle applicazioni dell'ESEM è proprio in questo ambito: il *micro wetting*. Ad esempio, c'è la foglia di loto che mostra il cosiddetto effetto *fachiro*, dove la goccia è sospesa sulla foglia che ha a livello strutturale una cera superficiale naturale. Se la goccia, però, diventa sufficientemente piccola riesce a penetrare e a bagnare la superficie (quindi entrano in gioco gli effetti sulla nanoscala). Con l'ESEM riesco a vedere la nanostrutturazione della superficie. La superficie della foglia di loto, o di materiali super idrofobici, è detta *autopulente*, nel senso che siccome non viene bagnata dall'acqua, questa rotola sulla superficie raccogliendo le impurezze superficiali e portandole via. Un'altra applicazione della microfobicità è rimuovere l'olio dall'acqua sfruttando il fatto che ciò che è idrofobico è anche oleofilo e viceversa. Inoltre, sfruttando la *tunabilità* dell'atmosfera da base idrogeno a base ossigeno si può aumentare o diminuire la bagnabilità dell'ossido di zinco variando tra 0 e 150 gradi di angolo di contatto. Un'altra proprietà dell'ossido di zinco è la sua risposta fotoelettrica, se irraggiato con UV assorbe la luce e genera cariche superficiali che variano la sua bagnabilità. Un'ulteriore applicazione è se devo studiare una certa sostanza depositata su un substrato. Usando un substrato idrofilico, quando vado a depositare il materiale e faccio evaporare il solvente allora questo genera dei cosiddetti *coffee rings*, ovvero c'è un gradiente di concentrazione e la sostanza non è distribuita uniformemente e in maniera concentrata. Usando invece una superficie super idrofobica, la goccia di liquido con il materiale all'interno che devo depositare si asciugherà diminuendo in volume e mantenendo sempre un angolo di contatto di circa 180 gradi, in questo modo vado a depositare il materiale in un punto preciso e in maniera omogenea (usato molto per analizzare campioni tramite SERS).

09/05/2018

Analisi composizionali e spettroscopie

La spettroscopia riguarda lo studio delle proprietà della materia. Si può fare analisi composizionale, delle proprietà ottiche o cristallografiche. Si analizzano le particelle emesse, di qualsiasi genere e derivanti da diversi tipi di interazioni.

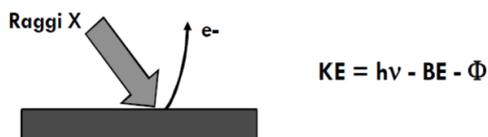
Utilizzando una radiazione trasportiamo energia che può essere cinetica (particelle cariche) o elettromagnetica (fotoni). L'effetto delle interazioni riguarda la cessione di energia e la successiva analisi da cui si ricavano informazioni sul campione sotto indagine. La cessione di energia può portare ad una modifica delle proprietà rotazionali delle molecole, di quelle vibrazionali o a transizioni elettroniche che portano a loro volta ad emissioni di elettroni, fotoni o raggi X.

Nella tabella è mostrato lo spettro elettromagnetico le tecniche di analisi impiegate per diversi range di lunghezze d'onda.

XPS/ESCA

Consente di avere un'informazione completa del campione. È sensibile a pochi strati atomici del materiale. Il principio è basato sull'effetto fotoelettrico. Gli elettroni scalzati vengono accelerati con una differenza di potenziale positiva e quindi raccolti da un elettrodo; quello che si detecta è la variazione di corrente al variare della lunghezza d'onda incidente. Ad un certo punto la corrente fotogenerata può saturare, o altrimenti si può anche ottenere l'annullamento della corrente; la tensione che realizza questo è detta di blocco o di soglia.

I fotoni che vengono emessi sono raggi X. L'equazione seguente lega l'energia cinetica degli elettroni fotoemessi alla frequenza, alla binding energy e alla funzione lavoro che non è altro che il potenziale di estrazione all'interno del metallo che è noto. È possibile quindi ricavare l'energia di legame e da quella la composizione del campione ed informazioni sui legami degli atomi.



Il primo step è la fotoeccitazione, con la quale avviene un trasferimento di energia da fotone ad elettrone con una certa probabilità o sezione d'urto. Gli elettroni eccitati dipendono in quantità dall'energia del fotone incidente ed una volta raggiunta la superficie vengono emessi. Se subiscono solo urti elastici o nessun urto (per questo vengono usati elettroni superficiali) vengono emessi con energia data dalla formula precedente e vengono raccolti da un sistema di detection. La profondità di interazione della XPS è di 10 nm, oltre la quale gli elettroni non sono più ritenuti validi. L'area di interazione, invece, può anche essere grande da qualche decina di micron fino a un cm. Più è focalizzato il fascio più elettroni vengono generati, ma può essere utile anche una prima analisi più generale.

A livello di informazione si ottiene una posizione del picco in termini di energia di legame che da informazioni sul legame chimico. L'intensità del picco è proporzionale alla densità, la larghezza invece è dovuta alla risoluzione dello sport che si utilizza, più largo il picco meno focalizzato lo spot. Ad esempio se c'è uno shift rispetto al dato tabulato di energia di legame allora stiamo parlando di un qualche legame chimico che dà vita ad un altro picco.

Vediamo quindi come è costruito un macchinario XPS. C'è una sorgente di raggi X, costituita da un anodo in alluminio o magnesio, che viene colpito da elettroni accelerati opportunamente. Si utilizza un sistema di pompaggio estremamente spinto ed una finestra che separa e invia i raggi X verso il campione. I raggi X hanno delle linee spettrali ben precise con delle linee di fondo. Si utilizzano anche dei filtri, cioè dei cristalli, per far passare solo le lunghezze d'onda desiderate. Il campione viene investito dalla radiazione X e vengono emessi elettroni analizzati da un analizzatore. C'è una lente elettrostatica che accelera o decelera gli elettroni fotoemessi, i quali possiedono una loro energia cinetica alla quale però si può risalire con facilità essendo ben noto il fattore di accelerazione o decelerazione.

È presente un condensatore emisferico formato da due armature metalliche, alle quali è applicata una differenza di potenziale. Questo fa in modo che solo alcuni elettroni con una certa energia cinetica detta *pass energy* avranno una traiettoria tale da attraversare tutta la emisfera; è in effetti un monocromatore. Cambiando il campo elettrico si ottiene una diversa energia e il rivelatore conterà gli elettroni a quella nuova energia.

È fondamentale fare il vuoto poiché nel caso dell'XPS vedremmo degli elementi non presenti nel campione. Si possono aggiungere anche dei tool. Uno ad esempio è il cannone ionico. Questo si usa per bombardare la superficie in modo da eliminare le impurità. Altro motivo è perché se bombardo il campione scavandolo detecto il picco di un certo elemento. Proseguendo in questa maniera ottengo uno spettro in profondità dell'elemento. Si ottiene una sorta di composizione tridimensionale del campione. Si può anche neutralizzare la carica. Un campione in vuoto infatti ha un desorbimento di molecole che porta alla formazione di carica sulla superficie. Se bombardo con ioni compensano la carica negativa. Quando inoltre faccio una misura XPS faccio emettere elettroni al materiale, il quale si carica. Si aggiunge perciò un cannone elettronico per compensare la carica.

and damaging the surface during ion imaging. In addition, they also prevent the lamellae to bend after thinning. Moreover, the platinum line allows to reduce the redepositing of sputtered matter between the cap and the sample surface during the micromachining steps.

- Second, a new wedge is milled from the specimen covered by the protective cap. It is done in two steps with an U-shaped ionic etching. Alike the protective cap, the obtained sample is extracted from the specimen after cutting and is next rotated in the FIB chamber. The new wedge is then fixed to a lift-out copper grid thanks to a platinum welding. When the sample is fixed on the lift-out copper grid, the nonprotected side of the wedge is milled using large beam currents.
- Third, the micromanipulator needle is then glued to the capping piece and moved away to free the sample surface. This step of the FV-FIB lamellae preparation method is somehow critical as, unless special care is taken, sputtered material may redeposit on both edges of the protective cap and may glue it to the sample.
- The last step of the FV-FIB lamellae preparation corresponds to the final thinning and cleaning of the sample. The technique commonly used for classical FIB lamellas consists in scanning the lateral face of the lamellae using a low-current beam. In the specific case of FV-FIB lamellae preparation, the only difference is that the thinning must be performed only on the sample side opposite to the surface of interest. The line scan thinning is ended using an accelerating voltage of $\approx 5\text{kV}$ and a cleaning step is done using a $\approx 1\text{kV}$ ion beam.

Amorphization could be a problem: it can be avoid changing voltage to reduce velocity of the process. So the thin of the layer, depending on the voltage we use, would be influenced. Properties can be improved when we incorporate other reinforcing material, like silicon.

Concerning electrical characterization, TEM can now be used. So we refer to discussion concerning this kind of microscopy.