

CHIMICA DELLE SUPERFICI ED INTERFASI

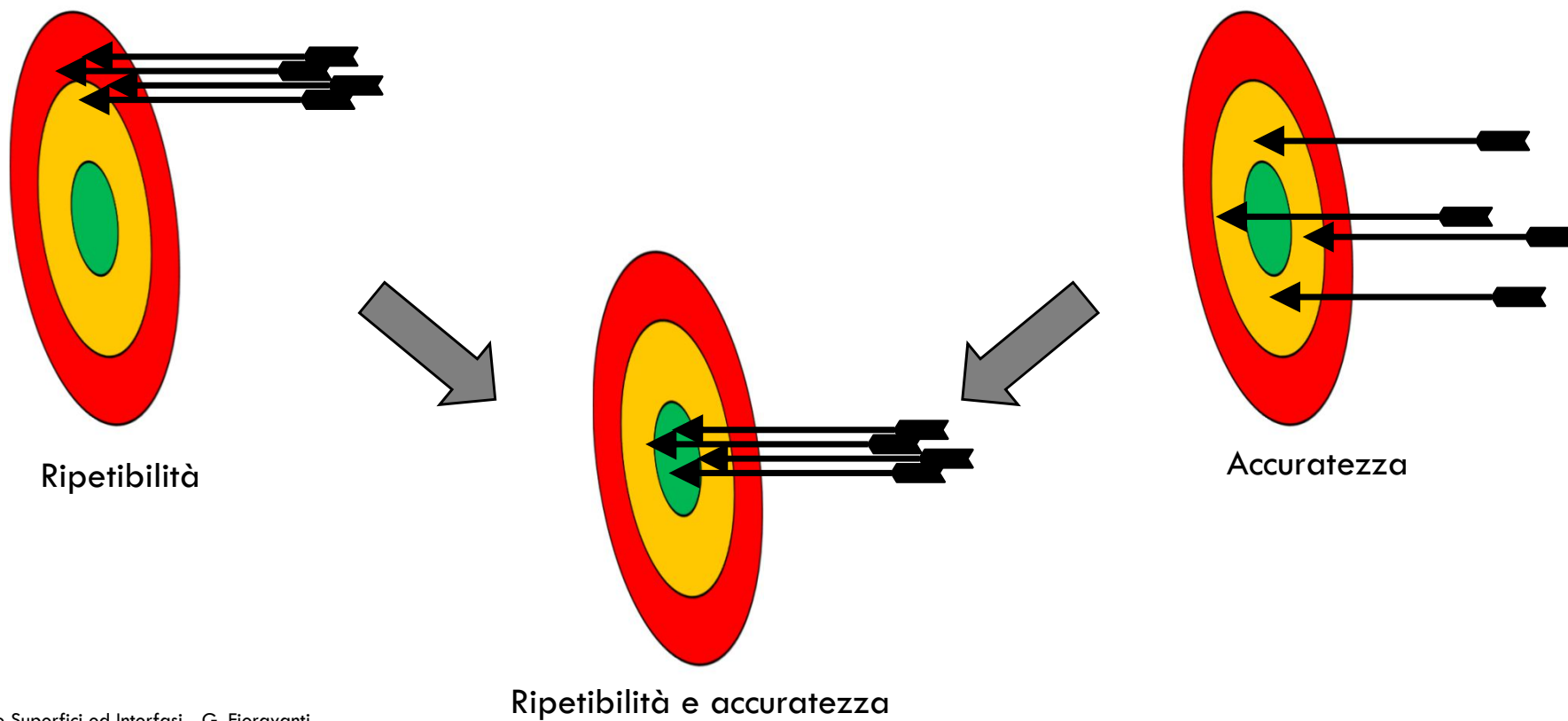
DOTT. GIULIA FIORAVANTI

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELL'AQUILA
LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA
LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE CHIMICHE

CARATTERIZZAZIONE SUPERFICI

STRUTTURALE, OTTICA, ELETTRONICA

ERRORI NELLE MISURE SPERIMENTALI

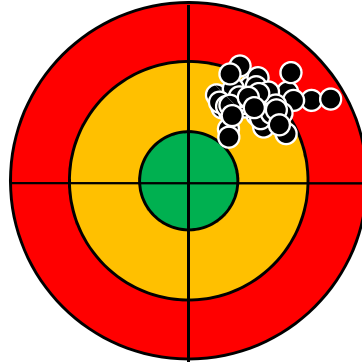
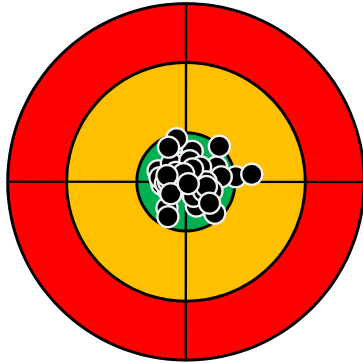


Accuratezza

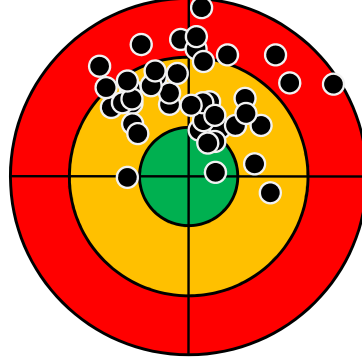
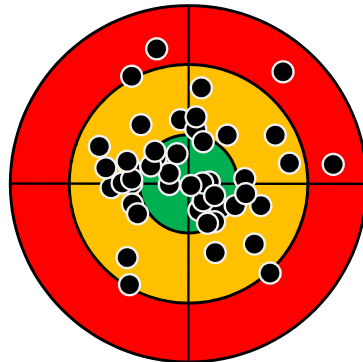
Elevata

Scarsa

Elevata



Scarsa



Precisione

ACCURATEZZA: SI RIFERISCE A QUANTO UNA MISURA (O LA MEDIA DI PIÙ MISURE) RISULTA VICINA AL VALORE VERO O ACCETTATO COME VERO DELLA MISURA STESSA.

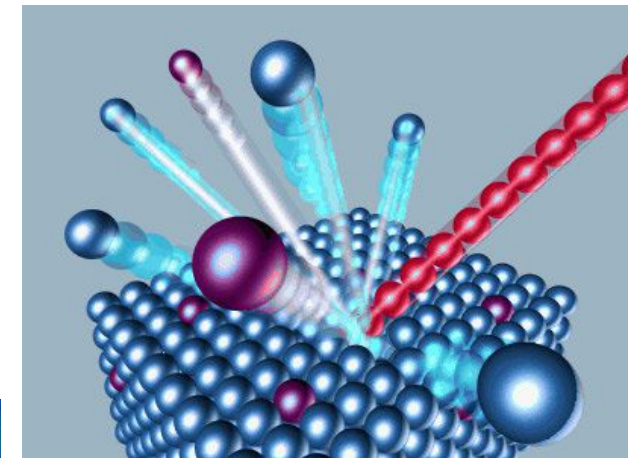
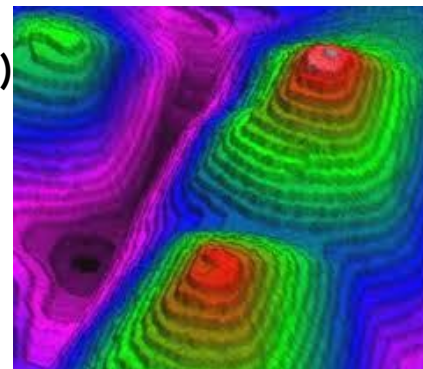
PRECISIONE O RIPETIBILITÀ: SI RIFERISCE A QUANTO SONO VICINE TRA LORO UNA SERIE DI MISURE FATTE SULLO STESSO OGGETTO.

Errori Casuali: sono errori che hanno la loro origine da **variabili non controllabili** presenti in un esperimento (influenzano la precisione della misura). Es. Variazione momentanea di temperatura o pressione.

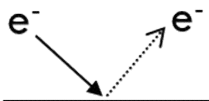
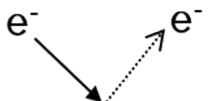
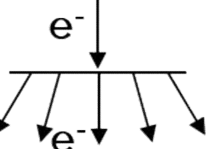
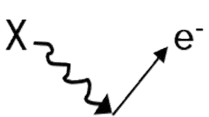
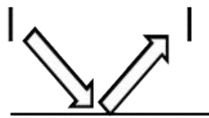
Errori Sistemati: sono errori originati da **variabili controllabili** dell'esperimento (influenzano l'accuratezza della misura). Es. Imperfezione in uno strumento di misura.

CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE

- **SURFACE ROUGHNESS AND MORPHOLOGY, SURFACE DEFECTS (AFM)**
- **COMPOSITIONS AND RELAXATIONS OF LAYERS (X-RAY DIFFRACTION)**
- **EPITAXIAL LAYER THICKNESS AND QUALITY (TEM, XRR)**
- **ELECTRON DIFFRACTION AND SURFACE QUALITY (RHEED, LEED)**
- **ION SCATTERING TECHNIQUES (LEIS, MEIS, HEIS)**
- **MORPHOLOGY, CHEMICAL COMPOSITION (SEM, EDX)**

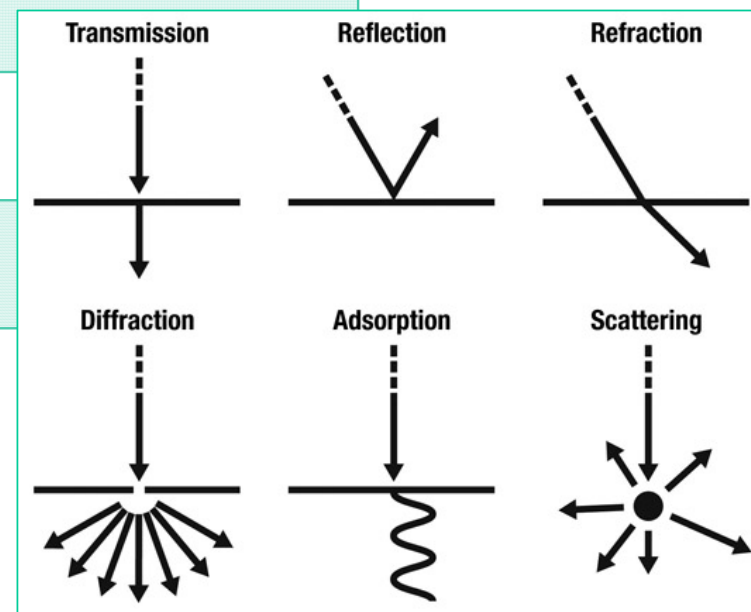


ALCUNE TECNICHE DI ANALISI SUPERFICIALI

Metodo	Particella misurata	Processo	Informazioni	Sensibilità ML	Profondità analisi (Å)	Profilo di profondità
Auger Emission Spectroscopy (AES)	Elettroni Auger		Elementi	10 ⁻¹	20	In combinazione con lo sputtering
Scanning Electron Microscopy (SEM)	Elettroni secondari (SE)		Elementi	no	10000	no
Trasmission Electron Microscopy (TEM)	Elettroni diffratti		Identificazione composto	no	500	no
X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	Foto elettroni		Elementi, Legami chimici	10 ⁻¹	30	no
Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)	Ioni sputterati		Elementi H	10 ⁻⁵	10	Via sputtering
Atomic Force Microscopy (AFM)		Interazione punta superficie	Topografia			

CARATTERIZZAZIONE ELETTR(ON)ICA

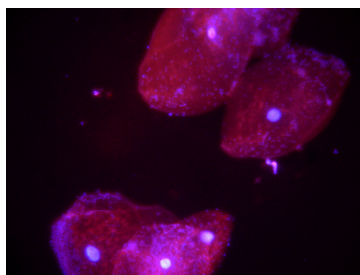
Auger Electron Spectroscopy (AES)	Angle Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES)	Capacitance Voltage Measurements (CV)
Current Voltage Measurements (IV)	Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)	Electrochemical Capacitance Voltage Measurements (ECV)
High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS)	Inverse Photoemission Spectroscopy (IPES)	Optical spectroscopies (FTIR, UV-Vis)
Scanning Tunnel Microscopy (STM)	Scanning Tunnelling Spectroscopy (STS)	
Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy (UPS)	X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	



Ultra-High Vacuum!!!

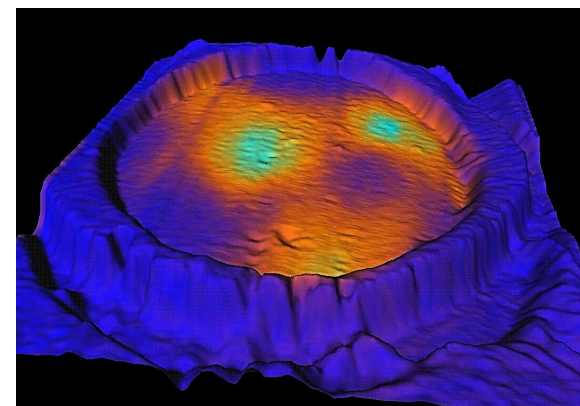
CARATTERIZZAZIONE OTTICA

- ELLIPSOMETRY
- OPTICAL SPECTROSCOPY
- PHOTOLUMINESCENCE
- REFLECTION
- RAMAN SPECTROMETRY
- LIGHT SCATTERING

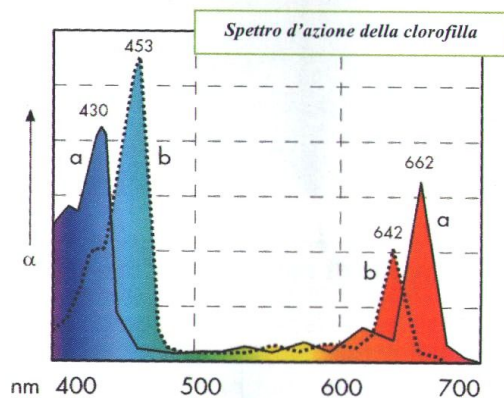


Immagini al microscopio a fluorescenza di cellule della guancia.

Ultra-High Vacuum!!!

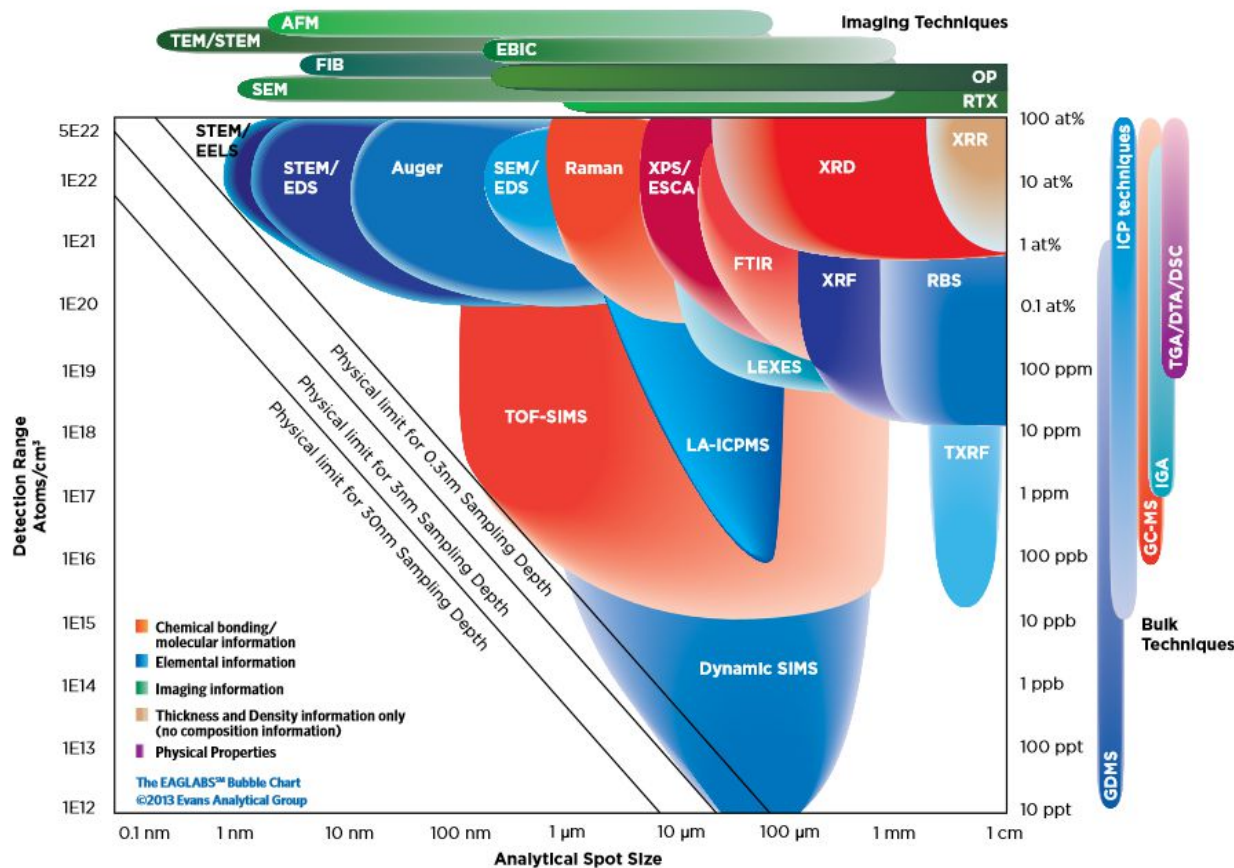


Near-field Scanning Optical Microscopy (NSOM) of Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers (VCSELs)



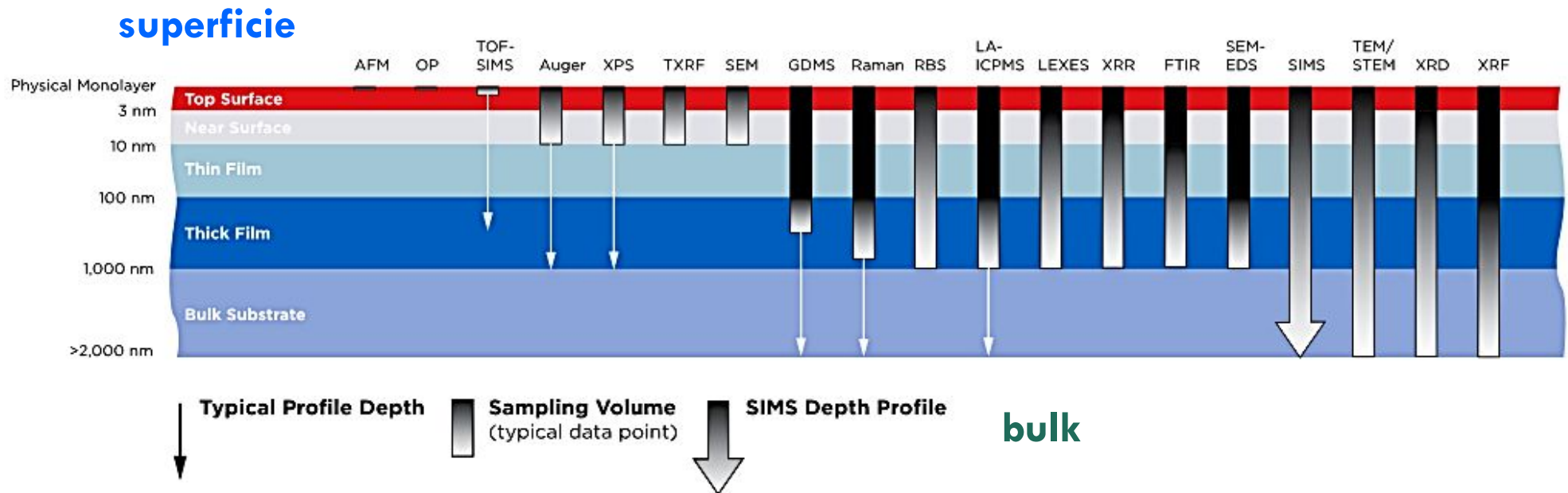
Il selenuro di cadmio, (CdSe), diventa fluorescente emettendo luce di colore differente a seconda delle grandezza delle nanoparticelle.

RISOLUZIONE ANALITICA VS LIMITE DI RIVELABILITÀ



PROFONDITÀ DELLE TECNICHE DI ANALISI

<http://www.eag.com/mc/analytical-techniques.html>



LE NANOTECNOLOGIE

BREVE INTRODUZIONE

COSA SONO LE NANOTECNOLOGIE?

- CAPACITÀ DI **CONTROLLARE LA STRUTTURA DEI MATERIALI** SULLA SCALA DI **0.1-100 nm** ('90)
- **CONTROLLO DELLE POSIZIONI DI SINGOLI ATOMI E MOLECOLE** (DREXLER, '80)
- COSTRUZIONE DI **STRUTTURE E DISPOSITIVI COSTITUITI DA UNA SINGOLA MOLECOLA** (JOACHIM, 2002)

FABBRICAZIONE DI MATERIALI E SISTEMI FUNZIONALI LE CUI PROPRIETÀ DIPENDONO DAL CONTROLLO DIMENSIONALE E SPAZIALE DEI MATERIALI

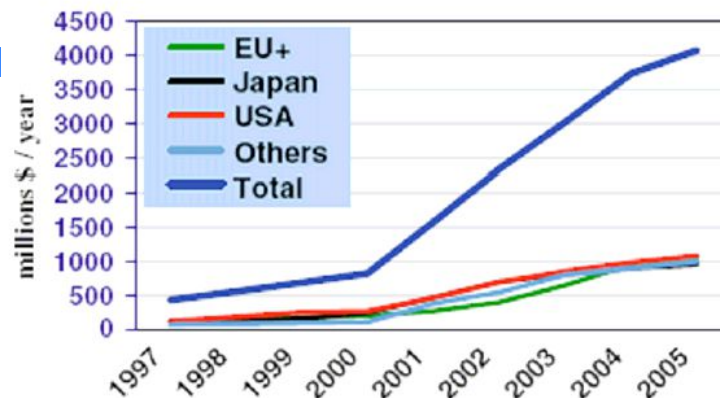
SETTORE TECNOLOGICO DI CONVERGENZA **MULTIDISCIPLINARE** (CHIMICA, FISICA, BIOLOGIA, E INGEGNERIA)

NON È ANCORA UNA TECNOLOGIA, MA PORTERÀ AD UNA NUOVA RIVOLUZIONE INDUSTRIALE (CONDIVISO DA MOLTI GOVERNI ED INDUSTRIE)

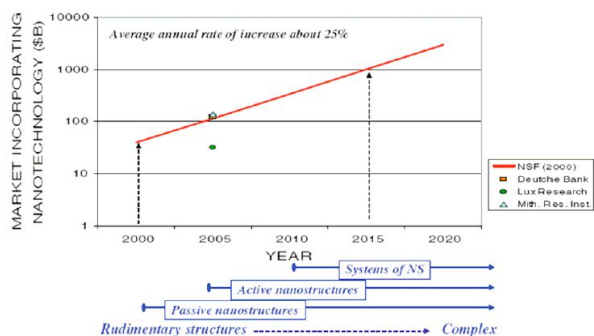
IMPORTANZA DELLE NANOTECNOLOGIE

- **NUOVE PROPRIETA', NUOVI MATERIALI, NUOVI PRODOTTI**
- NUOVA INDUSTRIA AD **ELEVATA CONOSCENZA**:
 - PRODUZIONE DISTRIBUITA
 - ELEVATO IMPATTO SOCIO ECONOMICO
 - BASSO IMPATTO AMBIENTALE

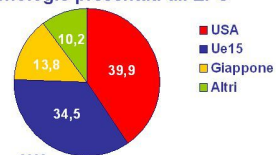
INVESTIMENTI IN R&D NEL SETTORE DELLE NANOTECNOLOGIE



STIMA DELL'IMPATTO ECONOMICO DELLE NANOTECNOLOGIE

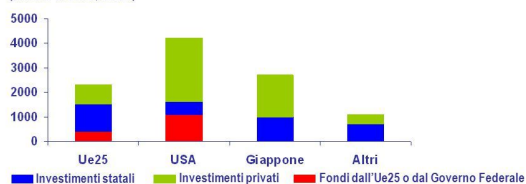


Brevetti in Biotecnologie presentati all'EPO*



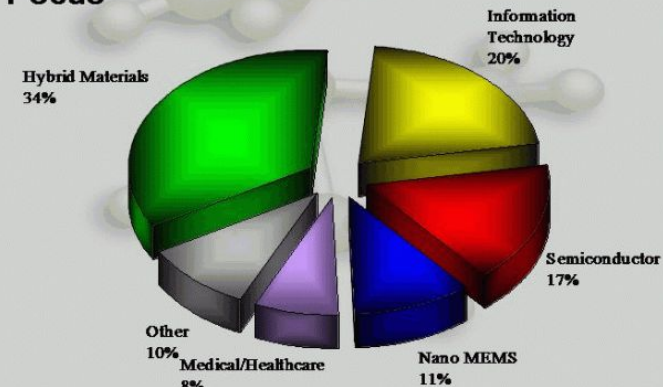
* European Patent Office, anno 2002

Spese di ricerca e sviluppo nelle nanotecnologie (milioni di euro, 2005)



Fonte: Commissione Europea, OCSE anno 2006

NanoTechnology Industry Focus



PERCHÉ FABBRICARE COSE PICCOLE?

- SI POSSONO FARE CON NUOVI METODI E **MATERIALI “INTELLIGENTI”**
- MIGLIORI PROPRIETÀ, NUOVI PRODOTTI
- MIGLIORE **ERGONOMIA** → MIGLIORE QUALITÀ DELLA VITA.
- **MENO SPRECHI** DI MATERIALE E DI ENERGIA
- **MINORE IMPATTO AMBIENTALE** E FACILITÀ AL **RICICLAGGIO**.

NANOSCIENZA E NANOTECNOLOGIE SONO LE FONDAMENTA DI UNA NUOVA INDUSTRIA BASATA SULLA CONOSCENZA, LA CREATIVITÀ ED IL RISPETTO PER L'AMBIENTE (FINO A PROVA CONTRARIA...)

NANOTECNOLOGIA

DEFINIZIONE: **CAPACITÀ DI OSSERVARE, MISURARE, MANIPOLARE LA MATERIA A SCALA NANOMETRICA.**

SI HA BISOGNO DI STRUMENTI DI DIMENSIONI CONFRONTABILI CON L'OGGETTO DA OSSERVARE O MANIPOLARE.

LO STRUMENTO DEVE ESSERE CONNESSO CON IL MONDO ESTERNO (MACROSCOPICO)

LA SONDA È IL PONTE TRA NOI ED IL MONDO «NANO».

- **SONDA = RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA (OTTICA, SPETTROSCOPIA)**
- **SONDA = FASCIO DI ELETTRONI (MICROSCOPIA ELETTRONICA)**
- **SONDA = LEVA (MICROSCOPIE A SONDA)**

MORFOLOGIA SUPERFICIALE

TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE

PROFILOMETRO

L'**ANALISI DI PROFILOMETRIA** CONSISTE NEL RICAVARE UNA MAPPA DEL PROFILO SUPERFICIALE DI UN CAMPIONE, LUNGO UNA O DUE DIMENSIONI.

IL PROFILOMETRO È QUINDI UNO STRUMENTO DI MISURA PER LA **QUANTIFICAZIONE DELLA RUGOSITÀ** DI UNA SUPERFICIE.

LA RISOLUZIONE VERTICALE È DI SOLITO ATTORNO AL NANOMETRO, MENTRE LA RISOLUZIONE LATERALE È LIMITATA DALLE DIMENSIONI DELLO STILO.

IN UNA SCANSIONE SI VEDE UNA LUNGHEZZA DI SUPERFICIE DI 10 mm.

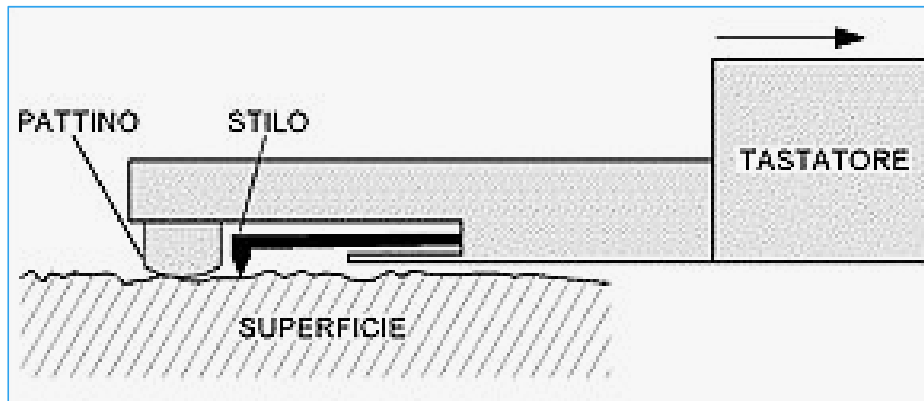
- **PROFILOMETRI DI CONTATTO**
- **PROFILOMETRI DI NON CONTATTO (OTTICI)**

PROFILOMETRO A CONTATTO

UNO **STILO DI DIAMANTE** SI MUOVE VERTICALMENTE IN CONTATTO CON IL CAMPIONE E POI LATERALMENTE ATTRAVERSO IL CAMPIONE PER MISURARE LE DISTANZE E LE FORZE DI CONTATTO SPECIFICHE.

UN PROFILOMETRO PUÒ MISURARE PICCOLE VARIAZIONI DELLA SUPERFICIE IN VERTICALE COME FUNZIONI DI POSIZIONE DELLO STILO. LA POSIZIONE IN ALTEZZA DELLO STILO DI DIAMANTE GENERA UN SEGNALE ANALOGICO CHE VIENE CONVERTITO IN SEGNALE DIGITALE, ANALIZZATO E MANDATO AL DISPLAY.

UN TIPICO PROFILOMETRO PUÒ MISURARE DIFFERENZE DELL'ORDINE DI **10 nm - 1 mm**.



PROFILOMETRO

PARAMETRI DI MISURA DA IMPOSTARE (SOFTWARE):

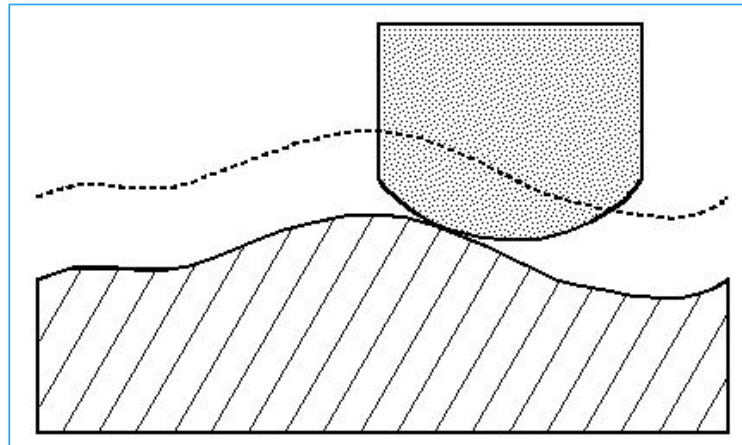
- LUNGHEZZA DELLA CORSA DELLO STILO, IN μm ;
- VELOCITÀ DI SCORRIMENTO DELLO STILO, IN $\mu\text{m/s}$;
- FREQUENZA DI CAMPIONAMENTO, IN Hz;
- DISTANZA DI CAMPIONAMENTO, IN μm ;
- FORZA DI CONTATTO, IN mg;
- RAGGIO DELLA PUNTA DELLO STILO, IN μm ;
- DIREZIONE DI SCORRIMENTO, OVVERO VERSO DESTRA OPPURE SINISTRA.

Nota: Per calcolare il profilo medio (retta orizzontale profilo superficiale dalla cui distanza dei punti si determina la rugosità) è necessario prima effettuare un raddrizzamento del profilo originale prendendo come riferimento tutti i suoi punti, quindi applicare un filtro gaussiano.

PROFILOMETRO A CONTATTO

IL **PATTINO**, LA CUI FORMA PUÒ DIPENDERE DAL TIPO DI MISURA CHE SI DEVE FARE, HA LO SCOPO DI **GUIDARE LO STILO** SUL PEZZO FACENDOGLI SEGUIRE LE IRREGOLARITÀ GROSSOLANE, ELIMINANDO IN TAL MODO PARTE DELL'ONDULAZIONE.

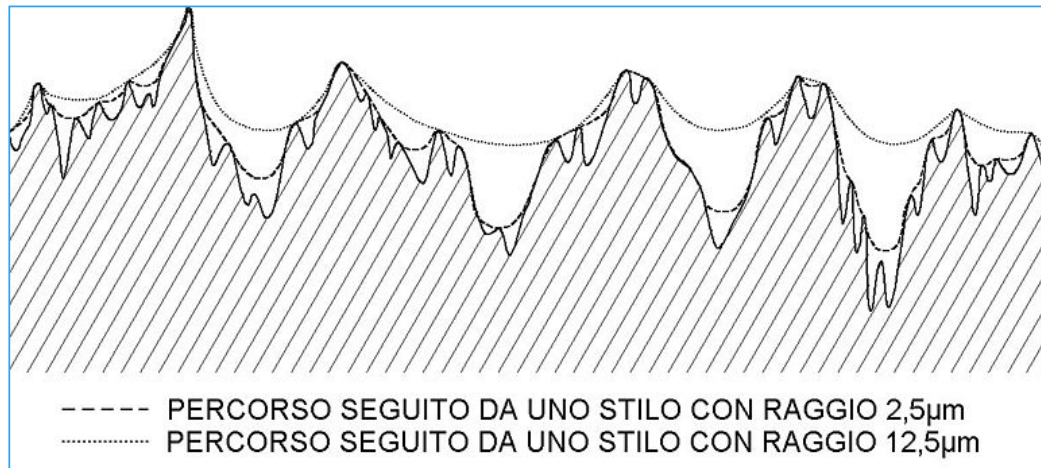
QUESTI DUE ELEMENTI, NON POTENDO ESSERE IDEALI ED ADATTI A TUTTE LE SITUAZIONI, INTRODUCONO UNA **PICCOLA PERCENTUALE DI ERRORE SUI RISULTATI DELLA MISURA**.



ERRORI SISTEMATICI DEL PROFILOMETRO

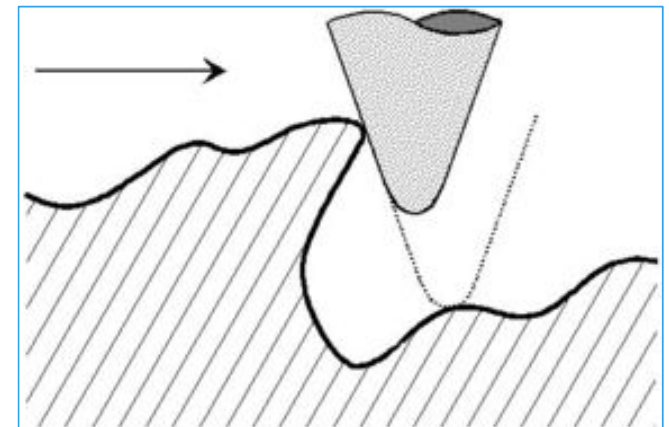
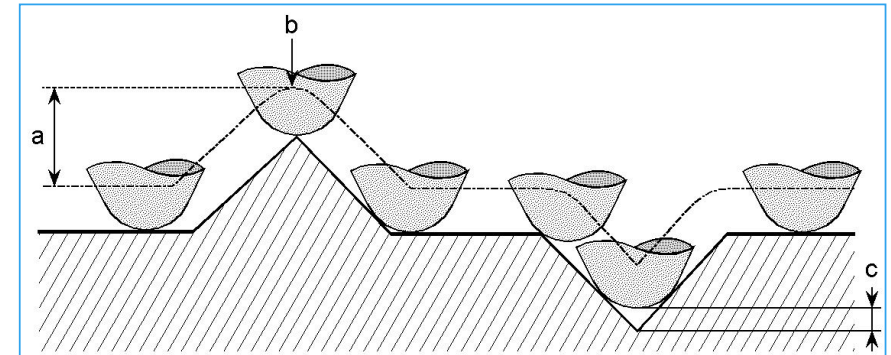
IL **DIAMANTE** MONTATO SULLO STILO È NORMALMENTE **CONICO CON ANGOLO DI 60° O DI 90°** E LA PUNTA, IN GENERE, HA UN **RAGGIO DI CIRCA 5 μm** .

- **PENETRAZIONE NELLE VALLI.** L'ANGOLO E IL RAGGIO, IN FUNZIONE DEL LORO VALORE, COMPORTANO UNA PENETRAZIONE PIÙ O MENO ACCENTUATA NELLE VALLI DEL PROFILO. DIAMANTI CON ANGOLO E RAGGIO GRANDE HANNO UNA BASSA PENETRAZIONE E DANNO RISULTATI INFERIORI A QUELLI CON ANGOLO E RAGGIO MINORE.



ERRORI SISTEMATICI DEL PROFILOMETRO

- **DISTORSIONE DELLA FORMA DEI PICCHI.** QUANDO UN DIAMANTE RAGGIATO PASSA SU UN PICCO APPUNTITO, IL PUNTO DI CONTATTO SI MUOVE A CAVALLO DELLA RAGGIATURA GENERANDO UN PROFILO RILEVATO CON UN **PICCO PIÙ ARROTONDATO** DI QUELLO REALE. QUESTO FATTO PROVOCA UN'ALTERAZIONE DEL VALORE DEL PARAMETRO R_q E VA TENUTO PRESENTE IN CASO DI MISURA DI RUGOSITÀ MOLTO BASSA.
- **LE RIENTRANZE NON POSSONO ESSERE RILEVATE.** QUANDO LO STILO TROVA UNA RIENTRANZA, PERDE IL CONTATTO CON IL PROFILO ED ALTERA LA FORMA DI QUELLO RILEVATO. SUPERFICI CON RIENTRANZE SONO PRESENTI, PER ESEMPIO, NEI MATERIALI SINTERIZZATI E IN QUELLI POROSI.



VANTAGGI DEI PROFILOMETRI DI CONTATTO

- **METODO STANDARD:** GRAN PARTE DEGLI STANDARD DI PRECISIONE DELLE SUPERFICI NEL MONDO SONO OTTENUTI CON PROFILOMETRI DI CONTATTO.
- **INDIPENDENZA DALLA SUPERFICIE:** IL CONTATTO CON LA SUPERFICIE È SPESSO UN VANTAGGIO IN CAMPIONI SPORCHI DOVE I METODI SENZA CONTATTO POSSONO DARE RISPOSTE SBAGLIATE A CAUSA DEGLI STESSI CONTAMINANTI DELLA SUPERFICIE. TUTTAVIA, IL METODO NON TIENE CONTO DELLA RIFLETTANZA O DEL COLORE DELLA SUPERFICIE.
- **BUONA RISOLUZIONE:** LA PUNTA DELLO STILO PUÒ ARRIVARE AD ESSERE MINORE DI 20 NANOMETRI, ASSAI MEGLIO DEL PROFILOMETRO A LUCE BIANCA.
- **TECNICA DIRETTA:** NON SERVONO MODELLI.

PROFILOMETRO OTTICO

UN **PROFILOMETRO OTTICO** LAVORA CON UN METODO SENZA CONTATTO E PUÒ DARE MOLTE DELLE INFORMAZIONI DI UN PROFILOMETRO A STILO.

SI BASA SULLA **SCANSIONE PUNTUALE DELLA SUPERFICIE ILLUMINATA, MISURANDO LA DISTANZA DI OGNI PUNTO DA UN RIFERIMENTO**, COSÌ DA RICOSTRUIRE CON ELEVATA PRECISIONE IL PROFILO DELL'OGGETTO.

I PROFILOMETRI OTTICI OFFRONO MISURE VELOCI E ACCURATE DELLA TOPOGRAFIA SUPERFICIALE, MA SONO **LIMITATI NELLA LORO RISOLUZIONE LATERALE DALLA LUNGHEZZA D'ONDA DELLA LUCE UTILIZZATA**.

LE TECNICHE OTTICHE GARANTISCONO **ELEVATE PRESTAZIONI E MISURE NON INVASIVE**.

VANTAGGI DEI PROFILOMETRI OTTICI

- **VELOCITÀ:** NON TOCCANDO LA SUPERFICIE, LA VELOCITÀ DI SCANSIONE DIPENDE SOLO DALLA VELOCITÀ DI RIFLESSIONE DELLA LUCE SULLA SUPERFICIE E DALLA VELOCITÀ DI ACQUISIZIONE DELL'ELETTRONICA DELLO STRUMENTO.
- **AFFIDABILITÀ:** I PROFILOMETRI OTTICI NON TOCCANO LE SUPERFICI E NON POSSONO DANNEGGIARLE, SONO PIÙ SICURI. MOLTI PROFILOMETRI SENZA CONTATTO HANNO BISOGNO DI POCA MANUTENZIONE.
- **DIMENSIONI DEL RAGGIO:** LE DIMENSIONI DEL RAGGIO, O RISOLUZIONE LATERALE, È IN UN INTERVALLO DI POCHI MICROMETRI FINO A MENO DI UN MICROMETRO.

PROFILOMETRI OTTICI

LA MAGGIOR PARTE UTILIZZA **METODI INTERFEROMETRICI**.

NEGLI ULTIMI ANNI, LA METROLOGIA NON A CONTATTO DELLE SUPERFICI HA POTUTO CONTARE SULLE TECNOLOGIE CONCORRENTI DELL'INTERFEROMETRIA E DELLA PROFILOMETRIA ATTRAVERSO LE **IMMAGINI CONFOCALI**.

IN AMBEDUE I CASI È POSSIBILE OTTENERE UNA MISURA ACCURATA ED AFFIDABILE DELLA TOPOGRAFIA SUPERFICIALE SU UNA SCALA CHE VA DAI MILLIMETRI AI NANOMETRI.

- **METODO INTERFEROMETRICO**
- **METODO CONFOCALE**

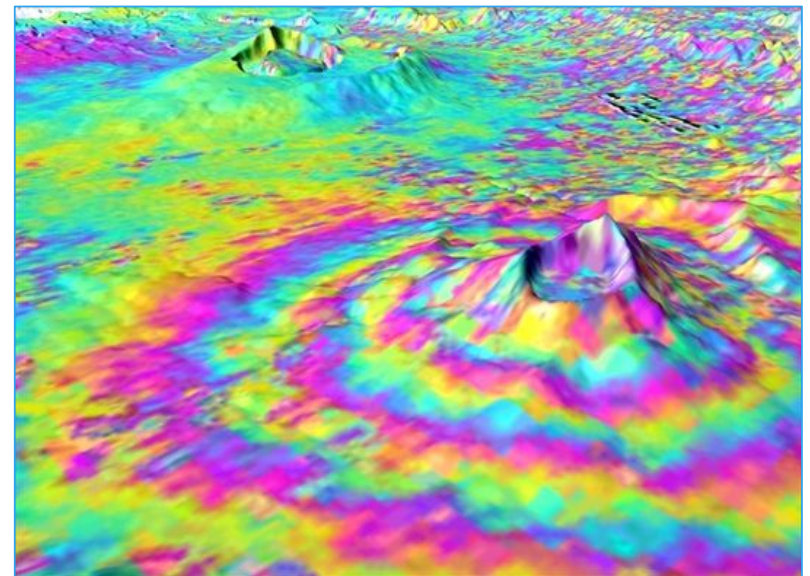
METODO INTERFEROMETRICO

I COLORI CANGIANTI PRESENTI SU UNA BOLLA DI SAPONE SONO DOVUTI ALL'EFFETTO DELL'**INTERFERENZA**.

UN **INTERFEROMETRO** NON È ALTRO CHE UNO STRUMENTO IN GRADO DI PRODURRE **INTERFERENZA FRA DUE RAGGI LUMINOSI GENERATI A PARTIRE DA UN UNICO RAGGIO**. IL FASCIO DI LUCE COERENTE VIENE DIVISO, TRAMITE UN DIVISORE (**BEAM SPLITTER**) DI FASCIO, IN DUE FASCI IDENTICI. OGNUNO DI QUESTI DUE FASCI PERCORRERÀ UN CAMMINO DIVERSO, FINO A RICOMBINARSI SUL RIVELATORE (**SENSORE CCD**).

LA DIFFERENZA DEL CAMMINO OTTICO PERCORSO DA OGNI FASCIO GENERA UNA DIFFERENZA DI FASE TRA LORO. E' QUESTA DIFFERENZA DI FASE CHE DÀ LUOGO ALLA FIGURA DI INTERFERENZA.

L'INTERFEROMETRIA È UNA TECNICA BASATA SULLO STUDIO DELLA **FIGURA DI INTERFERENZA**.

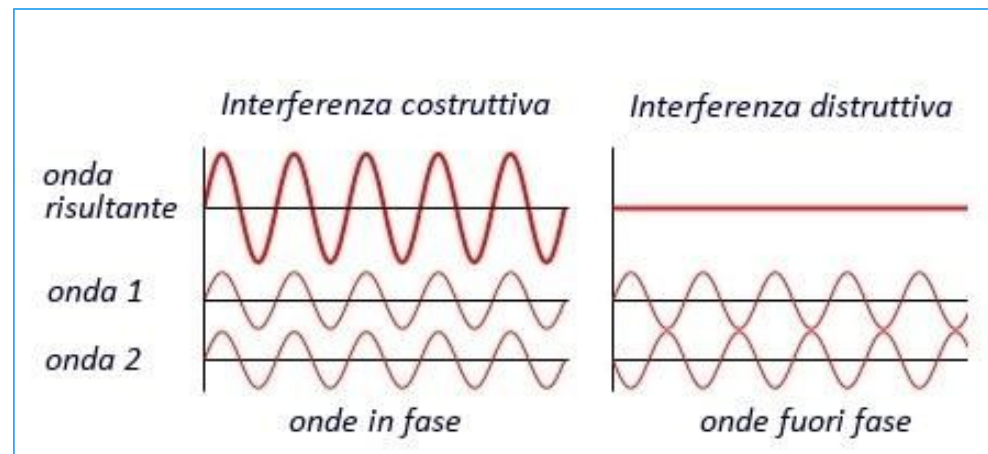


INTERFEROMETRIA

L'**INTERFEROMETRIA** FA USO DEL PRINCIPIO DI **SOVRAPPOSIZIONE PER COMBINARE LE ONDE SEPARATE**.

QUESTO È DOVUTO AL FATTO CHE QUANDO DUE ONDE COERENTI (IN FASE) CON LA STESSA FREQUENZA SI COMBINANO LA FIGURA CHE RISULTA È DETERMINATA DALLA **DIFFERENZA DI FASE** TRA LE DUE ONDE.

ONDE CHE SONO **IN FASE** TRA LORO DARANNO LUOGO AD **INTERFERENZA COSTRUTTIVA**, MENTRE ONDE SFASATE TRA LORO DARANNO LUOGO AD **INTERFERENZA DISTRUTTIVA**.



METODO INTERFEROMETRICO

L'AREA DEL CAMPIONE RIFLETTE LA LUCE INCIDENTE IN MODO DIVERSO, A SECONDO DELLA SUA FORMA E DELLA SUA DIMENSIONE. IL PROFILO DOVUTO AL CONTRIBUTO DELLA LUCE RIFLESSA CONTIENE INFORMAZIONI SULLE DIMENSIONI SPAZIALI E SULLA LOCALIZZAZIONE DELLE STRUTTURE ALL'INTERNO DEL CAMPIONE STESSO.

COMBINANDO UNA SERIE DI QUESTE **SCANSIONI ASSIALI LATERALI (A-SCAN)** SI PUÒ OTTENERE UNA **TOMOGRAFIA (DETTA B-SCAN) DEL CAMPIONE.**

APPLICAZIONI PARTICOLARI DI QUESTI STRUMENTI SI HANNO IN **MEDICINA**, PER ESEMPIO NELLE TECNICHE DI **TOMOGRAFI A COERENZA OTTICA** (OCT), DOVE SI USA PERÒ LUCE INFRAROSSA E SI SFRUTTA LA SUA CAPACITÀ DI PENETRARE NEI TESSUTI FINO A 2 MM DI PROFONDITÀ (OFTALMOLOGIA).

L'INTERFEROMETRIA È ANCHE USATA PER LO STUDIO DELLE DEFORMAZIONI SUPERFICIALI DEL TERRITORIO A PARTIRE DA **DATI SAR** (SYNTHETIC APERTURE RADAR = RADAR AD APERTURA SINTETICA). L'INTERFEROMETRIA SI BASA SULL'ANALISI DELL'EVOLUZIONE DEL VALORE DI FASE TRA DUE DISTINTE ACQUISIZIONI, IN MODO TALE DA METTERE IN LUCE EVENTUALI DIFFERENZE RICONDUCEBILI A **FENOMENI DI DEFORMAZIONE, TOPOGRAFIA O DISTURBI ATMOSFERICI.**

TIPOLOGIA DI SENSORI

- **SENSORE CCD** (CHARGE-COUPLED DEVICE): LA CARICA ELETTRICA GENERATA SUL SENSORE DAI FOTONI VIENE TRASFERITA ATTRAVERSO POCHI "NODI" DI USCITA, PER ESSERE POI CONVERTITA IN VOLTAGGIO E USCIRE DAL SENSORE COME SEGNALE **ANALOGICO**.
- **SENSORE CMOS** (COMPLEMENTARY METAL-OXIDE-SEMICONDUCTOR): OGNI SINGOLO FOTODIODO È ACCOPPIATO AD UN CONVERTITORE (QUINDI L'ENERGIA VIENE SUBITO TRASFORMATA IN DIFFERENZA DI POTENZIALE), RIDUTTORE DI RUMORE, E CIRCUITI DI DIGITALIZZAZIONE. NE DERIVA QUINDI CHE IL SEGNALE IN USCITA È DI TIPO **DIGITALE**.

TIPOLOGIA DI SENSORI

VANTAGGI E SVANTAGGI:

- IL CCD REALIZZA UN'IMMAGINE AD ALTA QUALITÀ RISPETTO AL CMOS
- IL CMOS È PIÙ SUSCETTIBILE AL RUMORE RISPETTO AL CCD
- IL CCD CONSUMA PARECCHIA ENERGIA RISPETTO AL CMOS (CIRCA 3 VOLTE DI PIÙ)
- IL CMOS, CONSUMANDO MENO, SI SURRISCALDA MENO E INTRODUCE MENO RUMORE DOVUTO ALLA TEMPERATURA RISPETTO AL CCD
- IL CCD È PIÙ COSTOSO DEL CMOS
- IL CMOS HA UNA COMPLESSITÀ MAGGIORE RISPETTO AL CCD