

SFM : Microscopia a Scansione di Forza

Giacomo Torzo

ICTIMA (Istituto di Chimica e Tecnologie Materiali Avanzati)- CNR
e
INFM (Istituto Nazionale di Fisica della Materia)
Dipartimento di Fisica dell'Università di Padova

Sommario

Dopo una breve introduzione sui microscopi non-ottici (elettronici e con sonda a scansione) si descrive il principio di funzionamento del microscopio a scansione di forza (SFM) le sue principali caratteristiche e limiti; si riportano infine alcune immagini SFM ottenute nell'ambito di uno studio su materiali semiconduttori come esempio delle potenzialità di questa tecnica.

Abstract

A brief introduction to scanning probe microscopes and electron scanning microscopes is followed by a description of the scanning force microscope operating principle, of its performance and limits; some SFM images of semiconductor samples are shown as examples of the potentialities of this technique.

1) I diversi tipi di microscopi non-ottici: elettronici e con sonda a scansione

Nella odierna pubblicistica dedicata alla divulgazione scientifica si incontrano sempre più spesso immagini che sembrano offrire al vasto pubblico una diretta e realistica informazione sul mondo microscopico: immagini di virus, molecole e moltissime altre strutture di dimensioni micrometriche, nanometriche o addirittura immagini di singoli atomi.

I lettori di formazione scientifica sanno che immagini di tale risoluzione non si possono ottenere con i normali microscopi ottici, per i quali la minima distanza tra due punti dell'oggetto in esame, distinguibili nell'immagine ingrandita, è dell'ordine della lunghezza d'onda della luce utilizzata (cioè circa $1\ \mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$), e che per superare questo limite occorre utilizzare *sonde* con dimensioni molto minori della lunghezza d'onda dei normali fotoni della luce visibile, ad esempio elettroni ad alta energia. E' questa la tecnica impiegata *dai microscopi elettronici*.

Pochi sanno invece che le immagini ottenute con i microscopi elettronici non contengono mai informazioni precise sulla *struttura tridimensionale* della superficie del campione, e l'apparente tridimensionalità di molte di esse è solo frutto di una abile manipolazione dei colori o dei toni di grigio ottenuta al computer.

Le sole immagini a risoluzione nanometrica che contengono informazioni reali sulla topografia tridimensionale¹ del campione sono, come vedremo, quelle ottenute *dai microscopi con sonda a scansione*, strumenti indicati con l'acronimo SPM (Scanning Probe Microscope).

Anche se la tecnologia degli SPM ha meno di 10 anni, essa si è sviluppata così rapidamente da consentire oggi di risolvere moltissimi problemi nello studio della fisica delle superfici, trovando applicazione nei più svariati settori (metalli, semiconduttori, polimeri, ceramiche, membrane sintetiche e biologiche, fenomeni di abrasione, corrosione, adesione, catalisi, lubrificazione, contaminazione...). Con gli SPM si possono rivelare dettagli (con accuratezza diversamente irraggiungibile) di campioni sia in aria che immersi in liquido; si possono evidenziare strutture di dimensioni atomiche su aree dell'ordine del decimo di millimetro, e in una singola immagine si può ottenere una risoluzione verticale di centesimi di nanometro in strutture il cui profilo raggiunge corrugazioni dell'ordine di qualche micron.

I vari SPM hanno in comune il fatto che utilizzano tutti un dispositivo piezoelettrico per variare con estrema precisione la posizione (x,y) di un sensore a punta sulla superficie del campione analizzato e la distanza (z) tra la punta e la superficie.

Il segnale prodotto dal sensore viene utilizzato per costruire, come si vedrà più avanti, una immagine tridimensionale (x,y,z) mediante un elaboratore elettronico interfacciato al sensore e al dispositivo piezoelettrico che campiona l'interazione tra punta e superficie su una matrice di punti.

A seconda dei diversi fenomeni fisici che producono il segnale si distinguono diversi tipi di SPM. Si può fare una prima distinzione tra STM (Scanning Tunneling Microscope), ove il segnale è fornito dalla *corrente elettronica* di tunnelling tra punta e campione, e SFM² (Scanning Force Microscope), che misura una qualche *forza di interazione* tra punta e campione (forze interatomiche, magnetiche, elettrostatiche, di frizione, di adesione...).

Prima di descrivere il funzionamento di un SPM è opportuno tuttavia fare una breve digressione sui microscopi elettronici a scansione, per mettere in luce le principali differenze tra i due diversi tipi di strumenti.

2) I microscopi elettronici

I microscopi elettronici si possono dividere in due grandi categorie: SEM, acronimo che sta per Scanning (Reflection) Electron Microscope e STEM per Scanning Transmission Electron Microscope. In entrambi l'immagine viene normalmente ottenuta rivelando un segnale prodotto da un sottile fascio di elettroni ad alta energia ($10\div 500\ \text{keV}$), generato da un cannone elettronico analogo a quello contenuto in un comune televisore.

Gli elettroni del fascio attraversano una regione ove opportuni elettrodi generano campi elettrici e magnetici capaci di guidare la traiettoria in un percorso a zig-zag che permette di coprire una piccola

¹ Con topografia tridimensionale qui intendiamo indicare il "rilievo altimetrico" della superficie, ovvero la misura della sua deviazione, punto per punto, da una superficie piana ideale.

² Il microscopio a scansione di forza è detto talvolta anche microscopio a "forza atomica" (AFM), con allusione al fatto che esso misura proprio le interazioni tra atomi della sonda e atomi del campione.

zona del campione (che, diversamente che nel caso del monitor televisivo, è dell'ordine di frazioni di mm^2).

Per evitare che gli elettroni perdano energia e che si sparpolino per effetto di collisioni con molecole di gas, è necessario mantenere campione, lenti e cannone in un contenitore a vuoto molto spinto ($\approx 10^{-11}$ Pa).

Le collisioni degli elettroni con il campione producono emissione di fotoni o di elettroni secondari che, nel caso del SEM, vengono raccolti da opportuni rivelatori generando una "immagine" della zona spazzolata dal fascio³.

Nel caso dello STEM l'immagine viene creata invece rivelando gli elettroni che vengono *trasmessi* attraverso il campione, che a tal fine viene reso sottilissimo ($z < 1\mu\text{m}$) nella zona da analizzare.

Da quanto detto si capisce che è inevitabile per queste tecniche una forte interazione sul campione che viene sempre (poco o tanto) alterato dal fascio elettronico. Inoltre qualsiasi immagine contiene informazione prodotta da uno strato (la cui profondità dipende dalla *natura del campione* e dall'energia del fascio) che è molto sottile, ma che non è mai il solo primo strato atomico.

In definitiva si può dire che le immagini SEM e STEM possono fornire informazioni sulla *composizione e sulla struttura microscopica* di uno strato superficiale del campione, *ma non una reale ricostruzione topografica tridimensionale* della sua superficie.

Concludiamo questa digressione ricordando che i microscopi elettronici utilizzano una tecnologia ormai consolidata (i primi SEM commerciali sono apparsi a metà degli anni '60, e i primi STEM negli anni '70), e che sono strumenti molto costosi, dato che richiedono l'uso di ultra-alto-vuoto e elevate tensioni di accelerazione del fascio (il costo per un SEM è di alcune centinaia di milioni e per uno STEM supera il miliardo).

3) STM : Scanning Tunnelling Microscope

Il microscopio tunnelling a scansione è uno strumento molto più recente, nato nel 1981 da una idea di Gerd Binnig e Heinrich Rohrer⁴ (due ricercatori che per questo hanno vinto il Premio Nobel nel 1986), e che può venir considerato il capostipite di tutti i microscopi a scansione di sonda.

Ma che cos'è l'effetto "tunnel"? Si tratta di un effetto quantistico, che potrebbe sembrare una violazione del principio della conservazione dell'energia, e che consiste nell'attraversamento di una barriera di potenziale ("tunnelling") da parte di una particella.

Se si considerano particelle cariche (elettroni) con energia totale E_0 , chiuse in una "scatola" le cui pareti formino un "guscio" ad energia potenziale E_1 , con $E_1 > E_0$, classicamente è impossibile che le particelle escano dalla scatola; perchè ciò avvenga dovrebbero acquisire un'energia maggiore di E_1 . Quantisticamente invece esiste una probabilità finita che qualche particella di energia $E_0 < E_1$ attraversi la barriera di potenziale: questo "passaggio attraverso la barriera" viene detto *effetto tunnel*.

Consideriamo ora gli elettroni di conduzione in una sottile punta metallica affacciata ad un altro conduttore e da esso separata da uno strato isolante, ad esempio aria. L'energia potenziale degli elettroni nel materiale conduttore è minore che nell'isolante, e quindi se non si impartisce a questi elettroni una grande energia cinetica (ad esempio riscaldando il metallo⁵) essi sono bloccati dalla intercapedine isolante, anche se tra i due conduttori si applica una differenza di potenziale V .

Ciò vale rigorosamente solo nella descrizione della fisica classica: il modello quantistico invece predice che, *se lo spessore dell'isolante è sufficientemente piccolo*, si instaura un flusso di particelle attraverso la barriera, e quindi una corrente di tunnelling.

La teoria prevede che l'andamento della corrente dipenda esponenzialmente dallo spessore dell'isolante, e questo è proprio ciò che viene sfruttato dal microscopio STM.

³ L'immagine può essere generata oltre che rivelando i fotoelettroni o gli elettroni secondari, anche raccogliendo il segnale della corrente prodotta dal fascio incidente (EBIC= Electron Beam Induced Current)

⁴ G. Binnig, H. Rohrer e E. Weibel, Applied Physics Letters, **40**, 178 (1982)

⁵ In questo caso l'emissione di elettroni dal conduttore è detto effetto termoelettronico, ed è quello che ha luogo nei filamenti riscaldati usati come sorgenti nei tubi a raggi catodici.

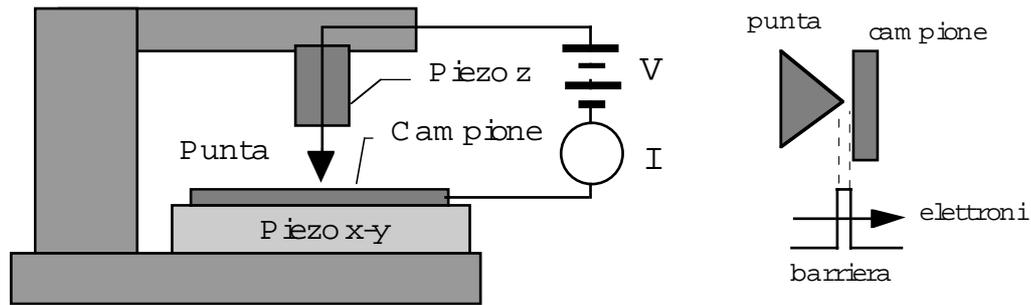


Figura 1: Schema di un STM, e del tunnelling attraverso una barriera

In STM, come vedremo più avanti, l'immagine del campione (un materiale conduttore affacciato ad una punta) può essere costruita usando la corrente di tunnelling mentre si varia opportunamente (con degli attuatori piezoelettrici) la posizione della punta affacciata al campione (Figura 1). In condizioni di lavoro normali ($V < 1V$, $z < 1nm$) l'andamento della corrente I è dato dalla relazione:

$$I \propto (V/z) \exp(-z/k),$$

ove V è la tensione applicata, k un coefficiente, dell'ordine di 10^{-10} m e z la larghezza della barriera.

La corrente quindi dipende solo linearmente da V ma esponenzialmente da z e perciò, se si utilizza la corrente come misura della distanza punta-campione, si può raggiungere una precisione notevole: una risoluzione della corrente del 20% corrisponde ad una risoluzione nella distanza di 0.01 nm.

Prima di descrivere i metodi usati per ottenere un'immagine tridimensionale della superficie del campione, vediamo come sia possibile, una volta ottenuto un segnale così sensibile alla distanza punta-campione, produrre spostamenti del campione (verticalmente e lateralmente) di precisione adeguata.

4) Il "trucco" per ottenere alte risoluzioni spaziali: lo scanner piezoelettrico

Per poter ottenere immagini topografiche con I il dispositivo di scansione deve offrire una precisione laterale dell'ordine di 10^{-10} m e verticale dell'ordine di 10^{-12} m.

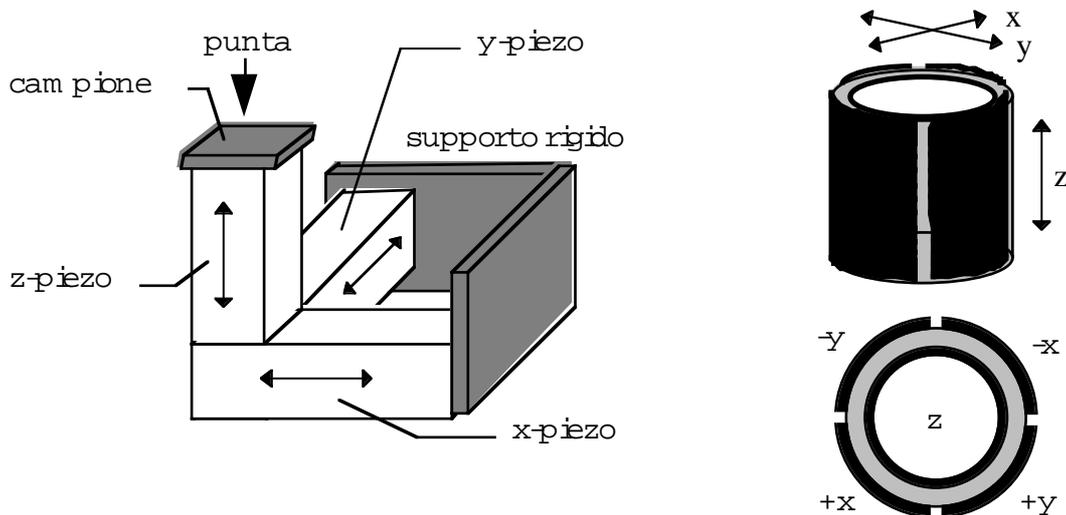


Figura 2: Due tipi di scanner: a tripode e tubolare

Uno scanner di questo tipo si può ottenere utilizzando *attuatori piezoelettrici* con una disposizione a *tripode*, cioè con tre piezo⁶ a barra diretti secondo tre assi ortogonali, o con un piezo *tubolare*⁷.

⁶ Le ceramiche piezoelettriche, di solito a base di titanato e zirconato di piombo e lantanio (PZT), sono prodotte per sinterizzazione da polveri; si tratta quindi di un materiale macroscopicamente isotropo. Per poterne sfruttare le proprietà elettromeccaniche esso va reso anisotropo (polarizzato) mantenendolo per diverse ore immerso in un forte

Nel primo caso i tre piezo a barra sono pilotati in modo indipendente applicando una opportuna differenza di potenziale a coppie di elettrodi affacciati su due pareti laterali delle barre.

Nel secondo caso si ha un elettrodo sulla parete interna del cilindro e quattro elettrodi sulla parete esterna: lo spostamento laterale (x,y) si ottiene mediante flessione dell'asse del cilindro applicando tensioni opposte agli elettrodi esterni, e lo spostamento verticale (z) applicando tensione all'elettrodo centrale. Se L, D e W(\ll D) sono rispettivamente le dimensioni (in mm) dell'altezza del tubo, del suo diametro e dello spessore della parete, gli spostamenti (Δx , Δy e Δz) che si possono ottenere (in nm/volt) sono :

$$\Delta x, \Delta y \approx 0.1 (L/D)(L/W), \text{ e } \Delta z \approx 0.2 L/W.$$

Ad esempio con $L \approx D \approx 1$ cm, $W \approx 1$ mm, si ottiene una sensibilità verticale di circa 2nm /volt

Per posizionare la punta sopra *zone diverse* del campione e per *avvicinarla alla superficie*, partendo da distanze macroscopiche (necessarie per poter sostituire campione o punta) vengono usate varie tecniche che consentono un movimento preciso, ma abbastanza ampio: ad esempio si usano motori a passo che pilotano una slitta su "vite senza fine", controllati da sensori ottici o capacitivi in retroazione,

Caratteristica comune a tutti i sistemi SPM è il dispositivo meccanico di *disaccoppiamento dalle vibrazioni*: dato che la misura richiede di mantenere punta e campione in posizione relativa entro un errore dell'ordine dell'Ångstrom, ogni piccolo rumore meccanico trasferito dall'esterno all'equipaggio che porta campione e punta risulta estremamente dannoso.

Per ottenere buoni risultati si usano due accorgimenti: si rende molto rigido l'equipaggio di collegamento tra punta e campione per innalzare le sue frequenze di risonanza e si disaccoppia tale equipaggio dall'esterno mediante tavoli a sospensione pneumatica, o appendendolo a molle o utilizzando sistemi a levitazione magnetica

5) SFM: un sensore meccanico-ottico di forze interatomiche

Nell'STM si è visto come la corrente di tunnelling può essere un segnale estremamente sensibile alla distanza punta-campione. Si può ottenere una simile sensibilità per un segnale di forza ?

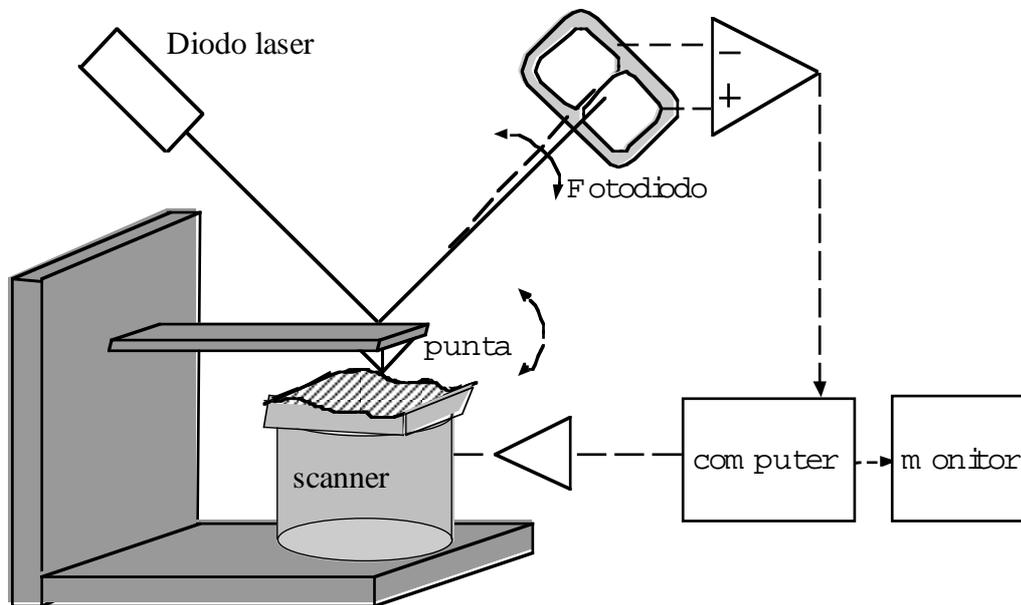


Figura 3: Schema a blocchi di SFM a leva ottica

campo elettrico ad alta temperatura ($>200^\circ\text{C}$), così da orientare la maggior parte dei dipoli presenti nei microcristalliti nella direzione del campo applicato. La ceramica viene poi raffreddata a temperatura ambiente "congelando" i dipoli. In questo modo è poi possibile produrre una *deformazione reversibile* della ceramica applicando un campo elettrico.

⁷ Sono state sperimentate molte varianti di queste due configurazioni: ad esempio il movimento x,y può venire impresso al campione e il movimento z alla punta con un piezo separato, o viceversa.

Un dispositivo che risponde a questo requisito è stato costruito per la prima volta nel 1986 da G. Binning, C. Quate e C. Gerber⁸, e resta tuttora il sensore di forza più comunemente usato negli SFM. Esso è costituito da una microleva molto flessibile (cantilever) alla cui estremità libera è attaccata la punta, e da un sottile raggio di luce emesso da un diodo laser che viene riflesso dall'estremità mobile della leva e rivelato da un fotodiodo a 2 settori (figura 3).

Supponiamo che quando la leva è a riposo il raggio riflesso illumini ugualmente i due settori del fotodiodo. Se tra gli atomi della punta e quelli della superficie del campione si fa sentire una forza di interazione, questa forza si trasmette alla leva che *si flette facendo deviare il raggio riflesso* che illuminerà i due settori in modo diverso.

Se in queste condizioni misuriamo la differenza tra i segnali prodotti dai due settori del fotodiodo, il segnale risultante sarà una qualche funzione della forza che flette la leva. In ogni punto del campione, *la forza interatomica*, che dipende dalla distanza punta-campione, è *misurata quindi dal segnale elettrico* prodotto dalla differenza di illuminazione dei due fotodiodi.

Se lo scanner è in grado di posizionare successivamente una matrice di punti x_i, y_i della superficie del campione sotto la punta (il che equivale a dire che si fa "spazzolare" alla punta una porzione del campione) allora i valori V_i del segnale del fotodiodo, registrati per ogni punto della matrice, forniscono una mappatura dell'interazione punta-campione nella porzione esplorata.

6) Come si costruisce l'immagine SFM ad "altezza costante".

Vediamo più in dettaglio come funziona l'acquisizione di una immagine nella modalità operativa detta "di contatto".

Con la leva in condizioni di equilibrio, lontano dal campione abbastanza da poter trascurare la forza di interazione punta-campione, centriamo il raggio riflesso a metà tra i due settori del fotodiodo, azzerando così il segnale differenza.

Agendo mediante il computer sul comando che controlla la polarizzazione " V_z " dello scanner, facciamo avvicinare il campione alla punta fino alla condizione di "contatto"^z (cioè fino a che osserviamo un piccolissimo sbilanciamento di illuminazione, ovvero un segnale differenziale non nullo).

A questo punto cominciamo la scansione del piano x, y , registrando in una matrice bidimensionale i valori V_i del segnale di sbilanciamento, fornito dal fotodiodo, per ogni posizione x_i, y_i della punta (ovvero per ogni coppia di valori delle tensioni applicate allo scanner per portare la punta su queste posizioni del piano).

Se ad esempio nello spostamento lungo x la punta incontra una protuberanza che produce una forza repulsiva, la leva si flette in modo tale che il raggio riflesso va ad illuminare di più il settore in alto del fotodiodo rispetto al settore in basso, e genera un segnale di sbilanciamento che viene registrato dal computer.

La *matrice dei valori di tensione* (prodotti dallo sbilanciamento) così ottenuta alla fine della scansione può essere visualizzata su un monitor come "visione dall'alto" (top view) assegnando diverse gradazioni di colore o di grigio ad ogni valore del segnale di sbilanciamento del fotodiodo, fornendo una *mappa della forza di interazione* nella zona esplorata, ovvero una immagine tridimensionale della superficie del campione.

Questo modo di operare è detto ad "altezza costante" perchè non si interviene sulla coordinata z durante l'acquisizione. Si tratta di una misura "*ad anello aperto*"⁹ che, data la *notevole non-linearità* della funzione $F(z)$ e l'*intervallo limitato dei valori permessi* alla forza F (massima deflessione tollerata dalla leva), consente di esplorare campioni con rugosità molto contenuta, e permette solo piccolissime inclinazioni della superficie del campione rispetto al piano di scansione ($x, y, z=z_0$).

7) Come acquisire l'immagine a "forza costante": il circuito di retroazione.

Se invece si usa il segnale di sbilanciamento per *correggere in tempo reale* la coordinata z , cioè se si lavora "*ad anello chiuso*" utilizzando il segnale come *retroazione* (figura 4) per comandare le deformazioni Δz dello scanner così da riportare sempre il fotodiodo nelle medesime condizioni di

⁸ G. Binning, C. Quate e C. Gerber, Physical Review Letters 56, **930**, (1986).

⁹ Una misura ad "anello aperto" è una misura eseguita senza retroazione.

sbilanciamento (il che equivale a riportare la deflessione della leva, e quindi il valore della forza, sempre al valore iniziale), l'immagine si dice ottenuta a "forza costante".

In questo caso il computer registra la matrice dei valori di tensione V_z forniti allo scanner per mantenere la forza costante, e questa matrice fornisce una rappresentazione topografica dell'area analizzata del campione

Rispetto al modo precedente si ottiene una *maggior dinamica* (perchè non c'è la limitazione imposta dalla massima deflessione tollerata dalla leva) e una *maggior linearità* (essenzialmente quella dello scanner) che si traduce in una topografia più *fedele*.

Anche se in questo modo si riduce leggermente la sensibilità e la velocità di scansione (che viene limitata dal *tempo di risposta* del sistema di retroazione), questa è la procedura normalmente usata per acquisire immagini SFM.

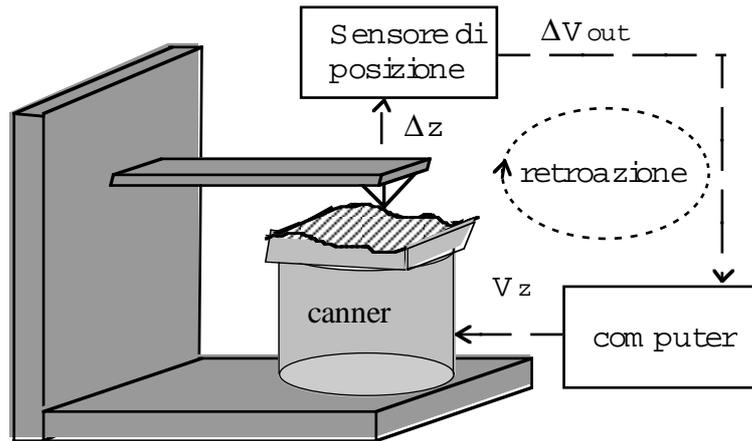


Figura 4 : Schema di SFM operante "in contatto e a forza costante"

Una volta memorizzata la matrice $Z(x_i, y_i)$, che per ogni punto (x_i, y_i) della superficie esplorata contiene la coordinata z_i , si può usare tale matrice con un software di grafica tridimensionale per mostrare su un monitor (o per stampare) una rappresentazione della superficie vista da un angolo scelto a piacere, magari espandendo l'asse z per mettere in evidenza dettagli del campione che difficilmente si potrebbero notare in una rappresentazione proporzionale. In figura 5 è riportato un esempio di tale tipo di immagine.

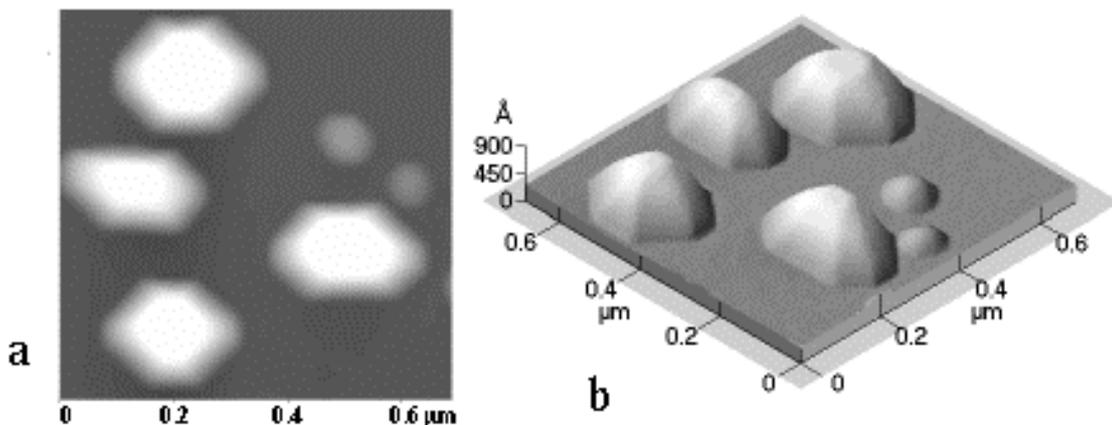


Figura 5 : Immagine di nanostrutture di Fosforo di Indio (InP) cresciute su un substrato monocristallino di Arseniuro di Gallio (GaAs). Matrice di 256×256 punti: a) Vista dall'alto (top view), b) Vista prospettica (3D view)

8) Immagini acquisite “senza toccare” il campione: il modo “non contatto”

I due tipi di acquisizione appena descritti, sia a *forza* costante che ad *altezza* costante, sfruttano la grande pendenza della curva $F(z)$ nella zona in cui la forza interatomica F è *repulsiva* (interazioni a corto range): si dice in questo caso che si opera “in contatto”, quando cioè la distanza tra punta e superficie varia pochissimo al variare della forza.

Ma se si cresce il valore di z oltre un certo limite (ritraendo la leva a qualche nm dalla superficie del campione) si entra nella regione in cui prevale l'interazione *attrattiva* alla van der Waals¹⁰, dove la forza diventa *attrattiva*, è (in modulo) molto minore e varia molto più debolmente con la distanza.

L'andamento complessivo della forza con la distanza è schematizzato grossolanamente in figura 6. Una descrizione meno qualitativa dell'andamento di $F(z)$ si può ottenere considerando che se si usa l'approssimazione di Lennard-Jones per l'interazione *repulsiva* a brevi distanze tra due atomi, il potenziale d'interazione è $U(z) \propto +z^{-12}$, mentre se si assume una forza di van der Waals *atomo-atomo*¹¹ si ha $U(z) \propto -z^{-6}$.

Comunque quello che ci interessa qui sottolineare è che il gradiente $\partial F/\partial z$ cambia segno ad una certa distanza, e che esso è grande a brevi distanze e molto più piccolo a distanze maggiori.

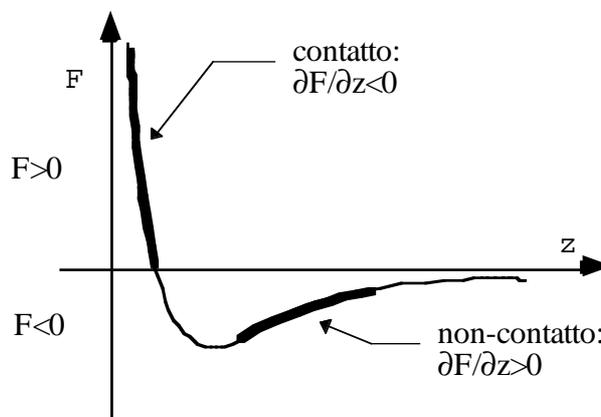


Figura 6 : L'andamento delle forze interatomiche F in funzione della separazione z

Ora nella zona in cui $F < 0$ e $\partial F/\partial z > 0$ la leva si flette *verso* la superficie dando luogo anche in questo caso ad uno sbilanciamento del fotodiode. Anche in questa situazione si può quindi utilizzare una tecnica di retroazione per mantenere la forza costante al variare della posizione x, y della punta, e allora si dice che si opera in modo di “non contatto”.

Nel modo “non-contatto” si deve usare una leva con costante elastica maggiore che nel modo “contatto” perchè altrimenti (essendo $\partial F/\partial z > 0$) si può instaurare una retroazione positiva¹² e la punta verrebbe succhiata dalla superficie. In altri termini la forza di richiamo della leva verso la posizione di equilibrio (leva non flessa) deve essere sempre maggiore del valor massimo della forza attrattiva.

Ma con una leva più rigida e con una pendenza di $F(z)$ minore si ottiene una deflessione del raggio laser molto inferiore che nel modo a “contatto”, a parità di variazioni della distanza punta-superficie. In definitiva il sensore mecano-ottico ha, in queste condizioni, *una sensibilità molto inferiore*. Di conseguenza l'apparato di rivelazione delle flessioni della leva deve avere, in “non-contatto” un *guadagno molto maggiore* per consentire la stessa risoluzione verticale che in “contatto”.

Vediamo qualche ordine di grandezza: nel modo “contatto” la forza repulsiva tra punta e campione varia tipicamente nell'intervallo $10^{-7} \text{ N} \div 10^{-6} \text{ N}$ mentre nel modo “non-contatto” la forza attrattiva è dell'ordine di 10^{-12} N : si tratta di un salto di ben 6 o 7 ordini di grandezza !

¹⁰ A breve distanza prevale l'interazione tipo “sfera dura”, spiegata dal principio di esclusione di Pauli che vieta la sovrapposizione delle funzioni d'onda degli elettroni esterni dei gusci atomici, mentre a grande distanza restano solo le forze di polarizzazione.

¹¹ Un modello più realistico per l'interazione van der Waals tra punta e campione è quello di una sfera di raggio R (punta) ed un piano (campione), sistema per il quale si ha $U(z) \propto -R/z$.

¹² Si ha retroazione positiva se il gradiente della forza è maggiore della costante elastica della leva.

9) Il funzionamento nel modo “non-contatto”.

La tecnica più comune è di porre la leva in *oscillazione forzata* attorno alla frequenza di risonanza meccanica propria ω_0 e di misurare, al variare della forza di interazione punta-superficie, le variazioni dell'ampiezza A di oscillazione, oppure della frequenza ω_0 di risonanza.

Nel primo caso si sfrutta un rivelatore a sensibilità di fase (lock-in) agganciato ad un segnale che fa oscillare la leva ad una frequenza fissa, e il fatto che un gradiente di forza applicato ad un oscillatore, deformando la curva di risonanza, cambia l'ampiezza di oscillazione.

L'amplificatore lock-in¹³ consente guadagni molto elevati perchè riduce notevolmente il rapporto rumore/segnale, e l'eccitazione in risonanza è facilmente ottenibile mediante un oscillatore che pilota un piezo sul quale viene montata la base della leva (figura 7).

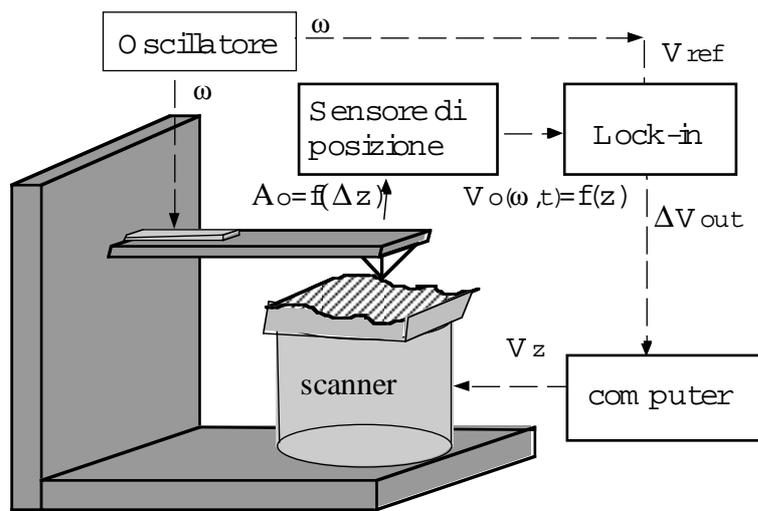


Figura 7 : Schema di retroazione nel modo “non-contatto”

In assenza di gradiente¹⁴ la forza di richiamo $F_0(z_0 + \Delta z)$ verso la posizione di equilibrio z_0 può essere scritta in termini di costante elastica k della leva: $F_0 = -k\Delta z$. In presenza di un gradiente $\partial F/\partial z$, e per piccoli spostamenti rispetto alla posizione di equilibrio, si può scrivere:

$$F \approx F_0 + (\partial F/\partial z)\Delta z = -k\Delta z + (\partial F/\partial z)\Delta z = -(k - \partial F/\partial z)\Delta z = -k'\Delta z.$$

Cioè la costante elastica efficace della leva in prossimità della superficie diventa minore :

$$k' = k - \partial F/\partial z$$

Poichè la frequenza di risonanza si può esprimere in funzione della costante elastica e della massa efficace m dell'oscillatore (leva) come $\omega_0 = \sqrt{k/m}$, per effetto del gradiente di forza essa diventa $\omega'_0 = \sqrt{k'/m}$:

$$\omega'_0 \approx \sqrt{k/m} \left(1 - \frac{\partial F/\partial z}{2k} \right) = \omega_0 \left(1 - \frac{\partial F/\partial z}{2k} \right)$$

Quindi la variazione relativa della frequenza di risonanza $\Delta\omega_0/\omega_0 = (\omega'_0 - \omega_0)/\omega_0$ è:

$$\Delta\omega_0/\omega_0 = -(\partial F/\partial z)/2k$$

¹³ Si veda ad esempio l'articolo di G.Torzo, G.Delfitto: “Cos'è un lock-in ? a che cosa serve ? come costruirne uno?” *La Fisica nella Scuola*, XXVII, 182-190 (1994)

¹⁴ Ad esempio nel solo campo gravitazionale una massa m , appoggiata all'estremità della leva, sposta in basso la posizione della punta della quantità $\Delta z = mg/k$.

Se $Q = \omega_0/(\omega_2 - \omega_1)$ è il fattore di merito (rapporto tra la frequenza di risonanza e la larghezza della risonanza), la variazione relativa dell'ampiezza di oscillazione A , misurata ad una frequenza prossima ad una frequenza laterale $\omega_{1,2}$ si può esprimere come:

$$\Delta A/A \propto Q \Delta \omega_0/\omega_0 = -Q(\partial F/\partial z)/2k.$$

Lo svantaggio di questo metodo è che più elevato è il fattore di merito, più lungo è il tempo di risposta (numero di cicli perchè l'ampiezza si stabilizzi).

Un modo alternativo di effettuare il controllo in controreazione è quello di sfruttare l'*agganciamento in frequenza* dato che per misurare accuratamente variazioni della frequenza di risonanza bastano pochi cicli, e quindi la retroazione può essere resa più veloce. Il valore della frequenza di risonanza è scelto dimensionando opportunamente la costante elastica della leva (cioè il suo spessore e lunghezza), e l'eccitazione dell'oscillazione è di solito prodotta montando la leva su un piezoelettrico. L'ampiezza di vibrazione viene mantenuta entro piccolissimi valori (dell'ordine di 10^{-10} m).

Il fatto che la forza d'interazione della punta con la superficie, nel modo "non-contatto", è molto piccola permette di ottenere immagini anche di campioni relativamente soffici (ad esempio campioni biologici) senza danneggiarli. La maggiore distanza della punta dalla superficie impone tuttavia l'uso di punte particolarmente sottili per consentire risoluzione laterale paragonabile: infatti, poichè la pendenza $\partial F/\partial z$ è minore, l'interazione coinvolge atomi in un volume maggiore (figura 8).

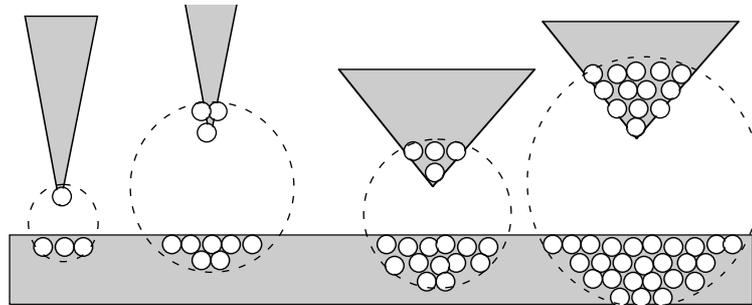


Figura 8 : Quando il gradiente di forza è minore (maggiore separazione punta-campione) o il raggio di curvatura della punta è maggiore, la forza *efficace* tra atomi della punta e atomi del campione interessa volumi maggiori

10) Il "tapping-mode" e le microforze di attrito ("lateral-force-mode")

Un modo operativo che mescola i due modi "contact" e "non-contact" è il "Tapping Mode" (detto anche NC-IC= Non Contact-Intermittent Contact): in questo caso la leva vibra con grande ampiezza (un centinaio di nm) e "tocca" la superficie durante ogni escursione verso il basso. Questo modo operativo può essere usato per ridurre il danneggiamento (per effetto di forze di frizione) della punta o del campione durante il movimento di scan x,y.

Le forze microscopiche di frizione possono essere interessanti di per sè, e la tecnica SFM si presta a fornire anche una mappatura microscopica di tali forze se si usa il "Lateral Force Mode" (LFM).

Per ottenere un segnale proporzionale alla forza laterale che si sviluppa tra leva e campione (per scorrimento su domini con diverso coefficiente d'attrito o su rugosità) si può sfruttare la torsione della leva ed il conseguente *spostamento laterale* del raggio di luce riflesso.

Per rivelare lo spostamento laterale del raggio si usa un fotodiodo a 4 quadranti e un sistema che misura il rapporto tra illuminamento differenziale e illuminamento medio per ciascuna coppia di quadranti adiacenti (figura 9). In tal modo è possibile ottenere contemporaneamente un'immagine topografica "a contatto" e una immagine LFM. Con questo sistema è possibile risolvere forze laterali dell'ordine di 10^{-11} N.

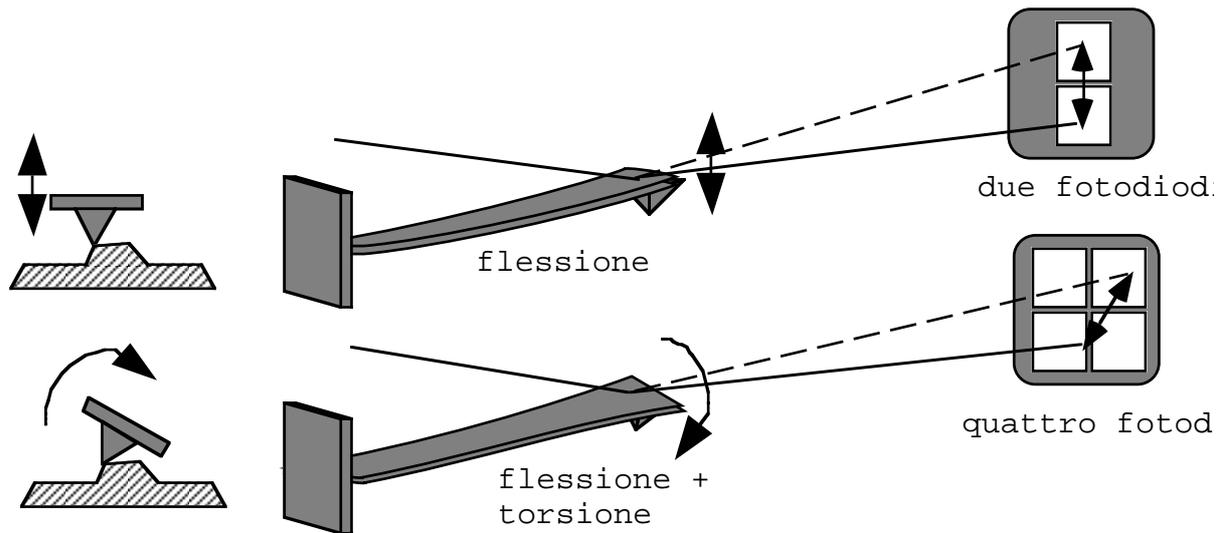


Figura 9 : Il sistema di rilevazione delle forze di attrito

11) Misurare le forze di interazione magnetica ed elettrica tra gli atomi

Una versione particolare del modo “non-contact” può fornire una mappatura dei domini magnetici del campione: se la punta è ricoperta di un film di materiale ferromagnetico l'ampiezza e frequenza di oscillazione vengono modulate anche dalle forze magnetiche tra punta e campione: si parla in questo caso si immagine MFM (Magnetic Force Microscopy).

Lo stesso vale per una leva conduttrice che venga caricata da una tensione elettrica: diverse densità di carica superficiale nel campione danno origine ad una immagine EFM (Electrostatic Force Microscopy).

Una versione più sofisticata di EFM è la topografia SCM (Scanning Capacitance Microscopy) ove una elettronica dedicata misura le variazioni di capacità tra la punta e il campione. In questo caso una tensione alternata V viene applicata alla punta e la forza che agisce sulla leva per effetto dell'induzione elettrostatica risulta proporzionale a $V^2 \partial C / \partial z$.

Ciò consente di mappare ad esempio lo spessore di un film dielettrico sovrapposto ad un substrato conduttore o semiconduttore, o la distribuzione di carica sepolta sotto un film isolante.

12) Il velo d'acqua sempre presente: effetti di capillarità

Normalmente, quando si lavora in aria e non sotto vuoto un film d'acqua (di uno o più monolayers) aderisce al campione ed esercita una forza capillare che è dell'ordine di 10^{-8} N, introducendo una isteresi nella curva forza-distanza (figura 10).

L'isteresi è dovuta al fatto che il modulo $|\partial F / \partial z|$ del gradiente della forza attrattiva aumenta quando la punta si avvicina alla superficie fino a che esso supera il valore della costante elastica k della leva: a questo punto la leva, flettendosi maggiormente non trova più una posizione di equilibrio e si flette sempre di più fino a “toccare” la superficie (immergendosi nel film d'acqua); la coordinata z_0 a cui il processo si innesca viene detta “distanza di snap-on”. Quando lo scanner si ritrae gli effetti di capillarità impediscono alla leva di staccarsi fino ad un diverso valore della coordinata z_1 , ($z_1 > z_0$ è detta “distanza di snap-off”) per il quale la flessione della leva è così grande da vincere le forze attrattive.

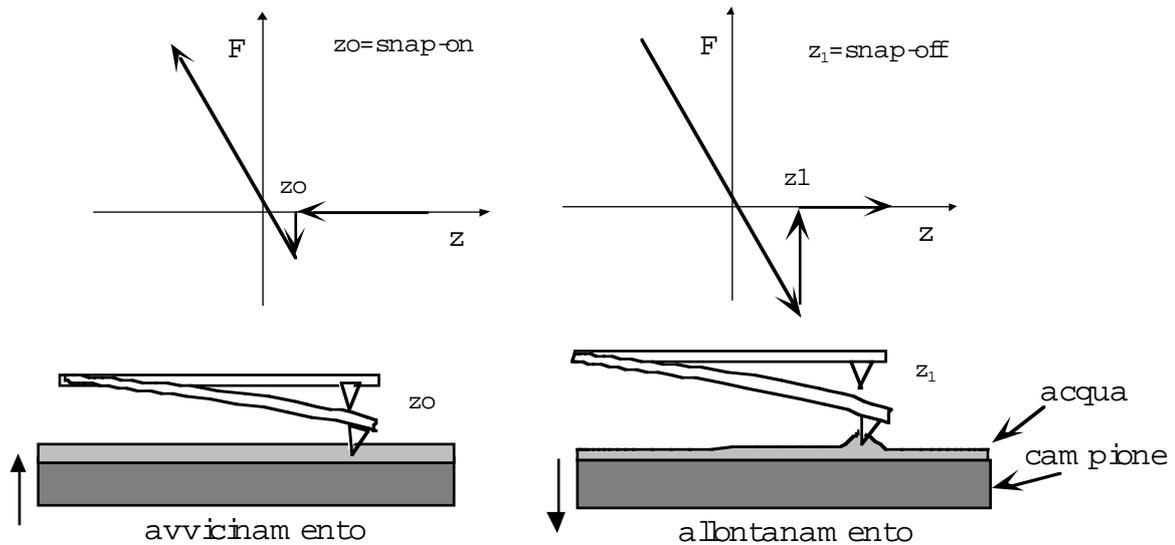


Figura 10 : L'effetto della capillarità.

Per utilizzare il modo “non-contatto” si deve mantenere la distanza punta-superficie a valori tra 5 e 10 nm e sfruttare i metodi più sofisticati per rivelare la flessione della leva che saranno descritti nel prossimo paragrafo.

Una registrazione della flessione della leva in funzione dello spostamento dello scanner è illustrato in figura 11.

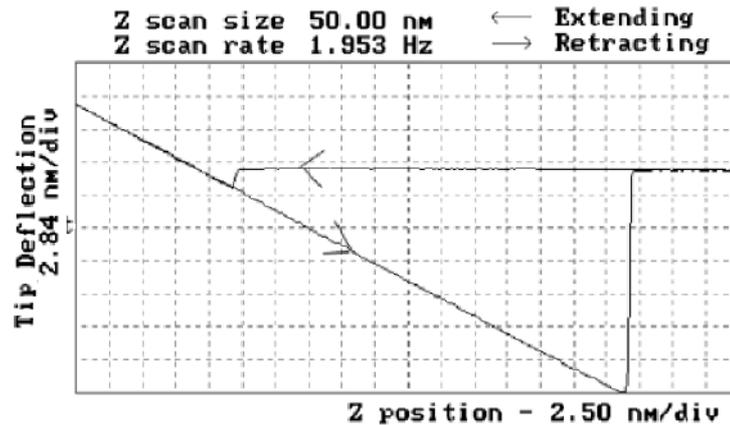


Figura 11 : Una misura di $F(z)$ in modo “contatto”

13) Alcuni dettagli costruttivi: la microleva, le punte

La leva deve avere una costante elastica k che consenta di rispondere con una flessione apprezzabile quando una sua estremità è soggetta a forze dell'ordine di $10^{-8} \div 10^{-11}$ N: tipicamente $k \approx 0.1 \div 100$ N/m.

La costante elastica per la flessione di una barra rettangolare (larga W , lunga L e spessa t , costituita di materiale con modulo di Young E) è data dalla relazione $k = E(t/L)^3 W/4$. Assumendo (per silicio o nitrato di silicio $E \approx 10^{11}$ N/m²), si ottiene $k \approx 0.5$ N/m per $W \approx 20$ μm , $L \approx 100$ μm , e $t \approx 1$ μm .

Le leve più flessibili sono ricavate, mediante tecnica fotolitografica da silicio o Si_3N_4 , a forma di barra rettangolare, ma questa struttura, che offre una buona sensibilità alla “forza laterale”, è meccanicamente delicata.

Si adotta allora spesso una leva con pianta a “V” la cui costante elastica è praticamente il doppio della costante elastica dei due bracci, e che è meno sensibile agli sforzi di torsione (figure 12 e 13).

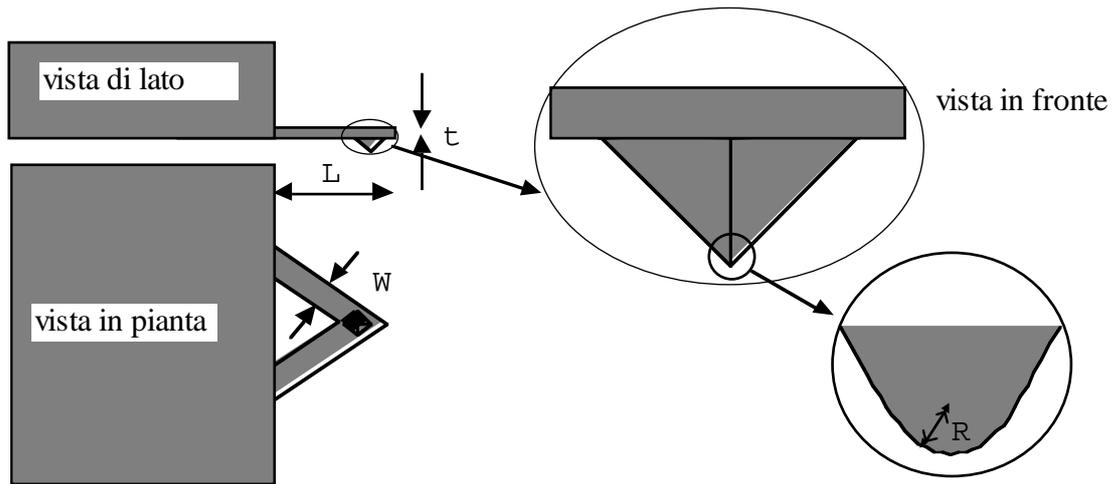


Figura 12 : Schema di una leva a “V”, montata sul suo supporto, e di un ingrandimento dell’estremità su cui è montata la punta. (L=lunghezza, W=larghezza, t=spessore; Punta: R=raggio di curvatura)

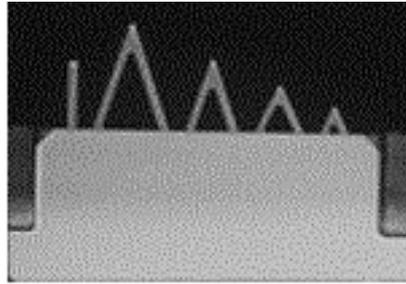


Figura 13: Leve con pianta rettangolare e pianta a “V” con diverse costanti elastiche

Anche per le punte esiste una grande varietà, ma le principali categorie sono tre, che si distinguono per valori diversi del minimo raggio di curvatura R all’apice: punte piramidali (tetraedriche), piramidali con ricrescita (sharpened) e coniche (ultratip), schematizzate in figura 14.

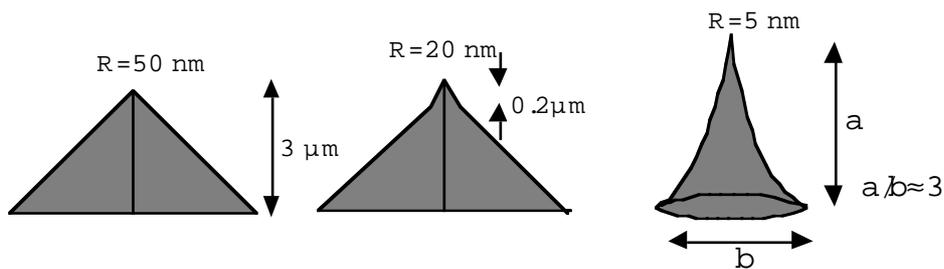


Figura 14 : Schematizzazione delle varie forme della punta

La forza misurata dalla leva è la somma delle forze tra tutti gli atomi dell’estremità della punta e del campione ad essa affacciati, e di conseguenza l’immagine risultante è la *convoluzione* della forma della punta e della forma del campione¹⁵.

¹⁵ In alcuni casi particolari si può parzialmente correggere l’errore dovuto alla convoluzione, come illustrato in appendice.

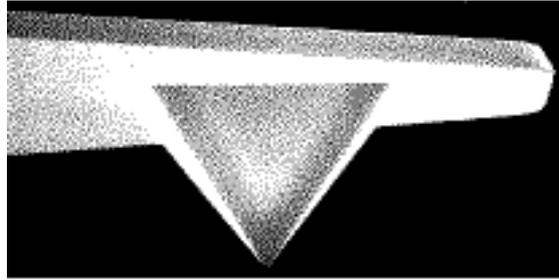


Figura 15 : Cantilever e punta piramidale di nitruro di silicio[©]

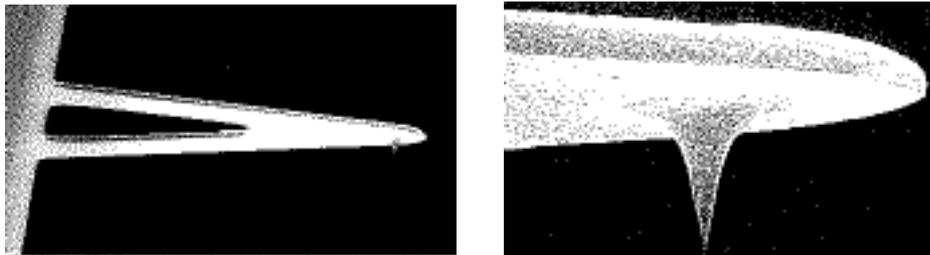


Figura 16 : Leva di silicio con "ultratip" di silicio, e particolare della punta[©]

Le migliori punte in commercio permettono una risoluzione laterale in SFM di circa 1 nm, intesa come criterio di Rayleigh per la separazione di due picchi (diminuzione del segnale del 19% tra due picchi adiacenti).

Questo limite è riducibile a 0.1 nm in STM perchè in quel caso, data la dipendenza esponenziale della corrente da z , solo l'atomo più vicino al campione è responsabile della parte preponderante dell'effetto tunnel. Per confronto ricordiamo che la massima risoluzione ottenibile con il SEM è dell'ordine di 100 nm.

Tuttavia nel caso di campioni con *struttura regolare* (grafite, mica) è possibile anche in SFM raggiungere risoluzione atomica (0.01nm) usando tecniche di manipolazione dell'immagine (FFT)¹⁶.

Accanto alla risoluzione intrinseca, (quella laterale legata al raggio di curvatura della punta e quella verticale al rapporto segnale/rumore del sistema rivelatore - amplificatore), va anche considerata la risoluzione della mappatura x,y , cioè la distanza tra due punti successivi e due righe successive durante lo scan (numero di pixel/ μm dell'immagine digitalizzata).

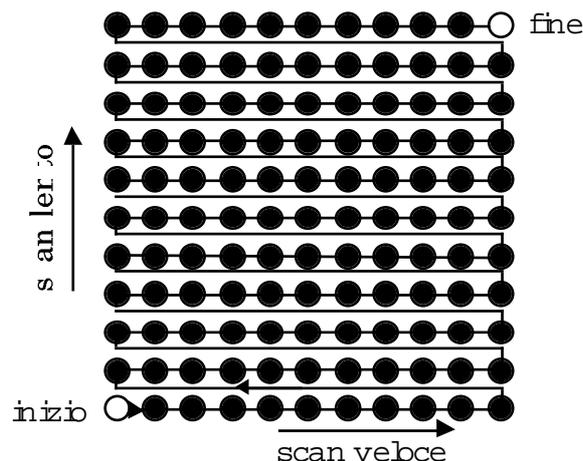


Figura 17 : Schema di "raster-scan"

Le immagini SFM sono tipicamente di forma quadrata (512×512 o 256×256 pixel) con spaziatura uguale nella direzione x e y .

¹⁶ In questo caso la conoscenza *a priori* della struttura periodica consente di filtrare l'immagine, ad esempio tagliando nel segnale $z=f(x,y)$ le componenti di Fourier a frequenze più basse e più alte di quelle che si vogliono evidenziare.

Dalla precisione della calibrazione degli spostamenti in x e in y dipende la fedeltà dell'immagine. Fissato l'intervallo di tempo necessario ad acquisire il valore della forza (o della coordinata z) per ogni punto x,y , il tempo totale di acquisizione, e la memoria occupata dall'immagine registrata crescono ovviamente con il quadrato dell'ordine della matrice. Valori tipici sono: una riga al secondo, con tempi di acquisizione di alcuni minuti.

Dalla precisione della conoscenza della funzione $\partial x_i / \partial V_i$ (calibrazione dello spostamento lungo l'asse x_i) dipende la fedeltà dell'immagine: essa è influenzata da molti fattori, e $\partial x_i / \partial V_i$ non è di solito costante per diversi ingrandimenti (dimensioni della distanza tra pixel adiacenti), e può essere soggetta a deriva temporale.

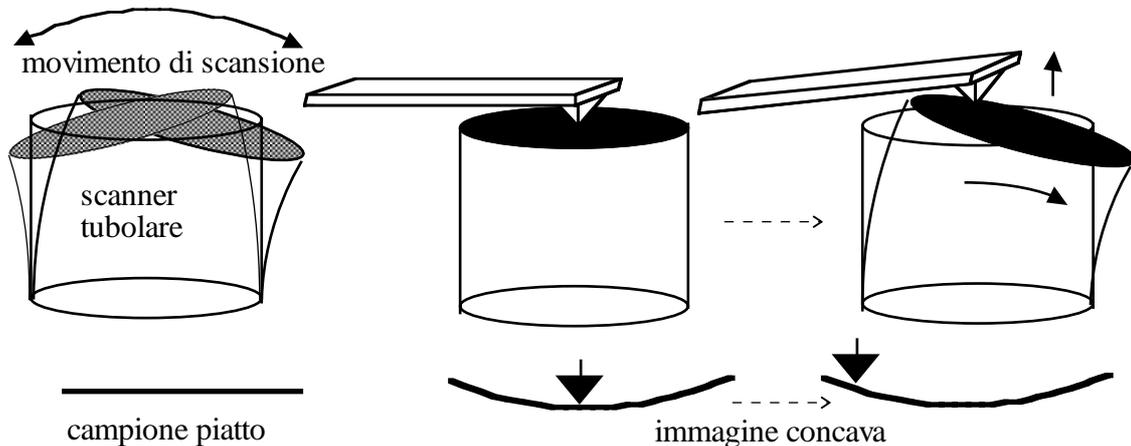


Figura 18 : Origine della apparente curvatura delle immagini

Un effetto che provoca una sistematica distorsione dell'immagine è la rotazione del piano del campione durante una scansione x,y originata dal fatto che vi è sempre un accoppiamento (*cross-coupling*) tra spostamenti orizzontali e verticali. Per effetto di tale accoppiamento il campione si muove su una *superficie sferica* anzichè su di un piano, dando luogo nella immagine acquisita ad una apparente concavità della superficie, come indicato nello schema di figura 18. Questa deformazione sistematica, che è tanto maggiore quanto più grande è l'ampiezza della scansione, può essere facilmente corretta via software.

14) Che senso ha parlare di “superficie” a livello atomico ?

Nel paragrafo introduttivo si è detto che le immagini fornite dai microscopi elettronici non possono dare un rilievo topografico delle superfici analizzate, informazione che invece è accessibile ai microscopi a scansione di forza.

La normale definizione di “superficie di un solido”, che nel mondo macroscopico è il *luogo geometrico dei punti che separano il solido in oggetto dal “resto”*, perde di significato quando si scende a livello microscopico ove *ogni atomo* è separato da tutti gli atomi circostanti (e nello stesso tempo ad essi “legato” da forze che sono attrattive a grandi distanze).

Per definire ancora una superficie a livello microscopico, ove la materia rivela la sua natura discreta (quantizzata), si può tuttavia ricorrere ad una definizione operativa, e dire ad esempio che il *solido finisce* dove la forza sentita da un atomo “sonda” (portato dall'esterno verso il solido) raggiunge un valore arbitrariamente fissato (ad esempio quando diventa positiva).

Questa superficie, *luogo geometrico dei punti dello spazio ove una sonda di dimensioni atomiche sente una data forza*, è proprio la superficie costruita da un SFM operante a forza costante. E' un po' come quando, giocando a “mosca cieca”, ricostruiamo la superficie del viso del compagno di gioco catturato *tastandolo* con la mano: tale superficie è definita, punto per punto, dalla pressione minima capace di attivare un segnale tattile nei polpastrelli della nostra mano.

Dato che l'andamento delle forze interatomiche è praticamente indipendente dalla natura degli atomi interagenti, la microscopia a scansione di forza *non è sensibile alla composizione chimica della superficie*, e questo è uno dei suoi limiti principali (ad esempio rispetto alla tecnica SEM).

D'altra parte è già accennato al fatto che la tecnica SFM può rivelare invece la *distribuzione di carica elettrica* o di *domini magnetici* alla superficie di un campione: qui possiamo aggiungere, per

concludere, che è anche possibile *sentire la cedevolezza o la rigidità* di una superficie utilizzando la microscopia a scansione di forza con eccitazione ad ultrasuoni (USFM), o anche *ottenere una mappatura microscopica della conducibilità termica* di una superficie usando una punta termometrica (SThM), e sono in fase di sviluppo nuove tecniche che consentono di associare all'immagine SFM anche *mappature di varie proprietà ottiche della superficie* (NSOM = Near-field Scanning Optical Microscopy). Si tratta insomma di un metodo di indagine ancora agli inizi, che promette nuovi sviluppi molto interessanti.

15) Alcune immagini ottenute con il microscopio a scansione di forza del Dipartimento di Fisica dell'Università di Padova.

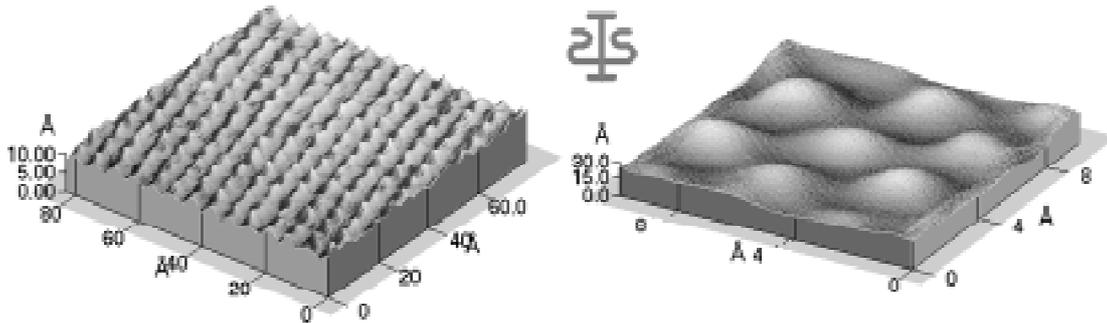


Figura 19: Immagine di un cristallo di mica¹⁷, in due diversi ingrandimenti. Le protuberanze segnano le posizioni di singoli atomi nel piano reticolare.

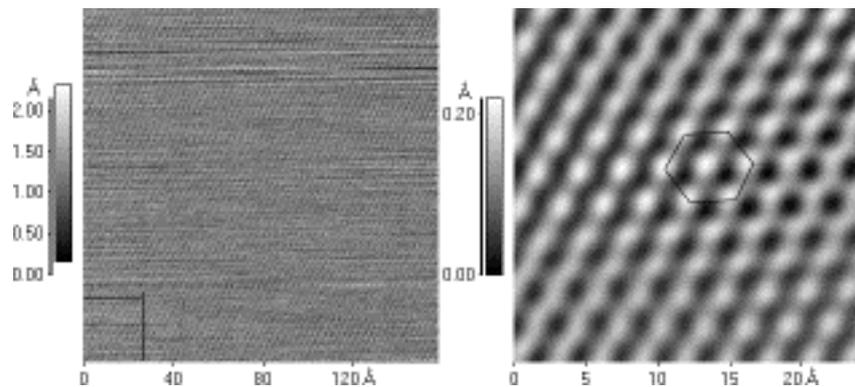


Figura 20: Immagine di monocristallo di grafite (HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite) in cui sono messi in evidenza i siti degli atomi di carbonio: la figura a destra è ottenuta da una porzione di quella a sinistra mediante filtraggio del rumore con tecnica FFT. L'esagono mette in evidenza la struttura reticolare della grafite e la distorsione residua dell'immagine.

¹⁷ Mica: gruppo di minerali silicati con struttura lamellare, composti di SiO_4 tetraedrici con cationi e gruppi idrossilici fra gli strati. La mica si sfalda perfettamente lungo i piani basali e i sottili strati ottenuti per sfaldamento sono flessibili ed elastici, e vengono comunemente impiegati come isolante elettrico, ad esempio nei condensatori. La formula generale della mica è: $\text{X}_2\text{Y}_{4-6}\text{Z}_8\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_4$, dove $\text{X} = \text{K}, \text{Na}, \text{Ca}$; $\text{Y} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Li}$; e $\text{Z} = \text{Si}, \text{Al}$.

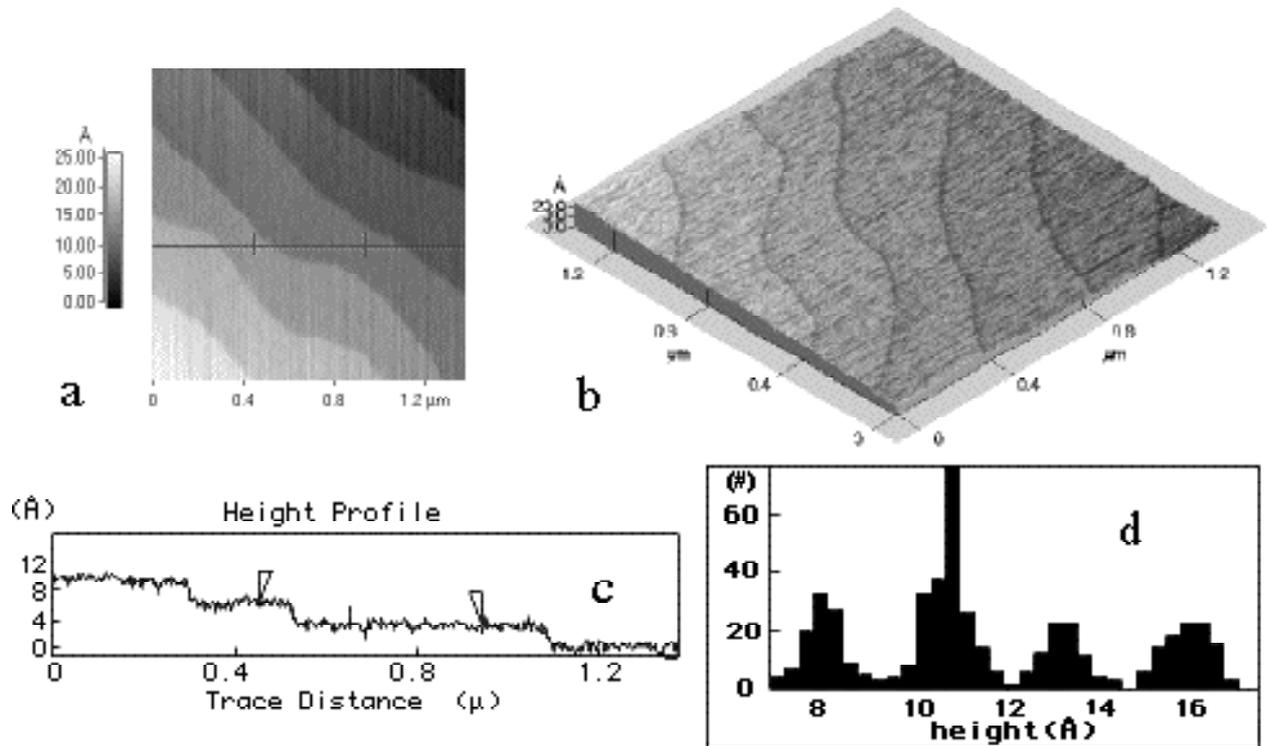


Figura 21: Monocristallo di Arseniuro di Gallio tagliato quasi perpendicolarmente all'asse $\langle 001 \rangle$. a) "top view", b) visione 3D, c) profilo di altezza di una riga (quella marcata nella topview), d) istogramma delle coordinate z nell'area analizzata. La distanza misurata ($\Delta z \approx 0.29$ nm) tra i piani superficiali è mezzo passo reticolare

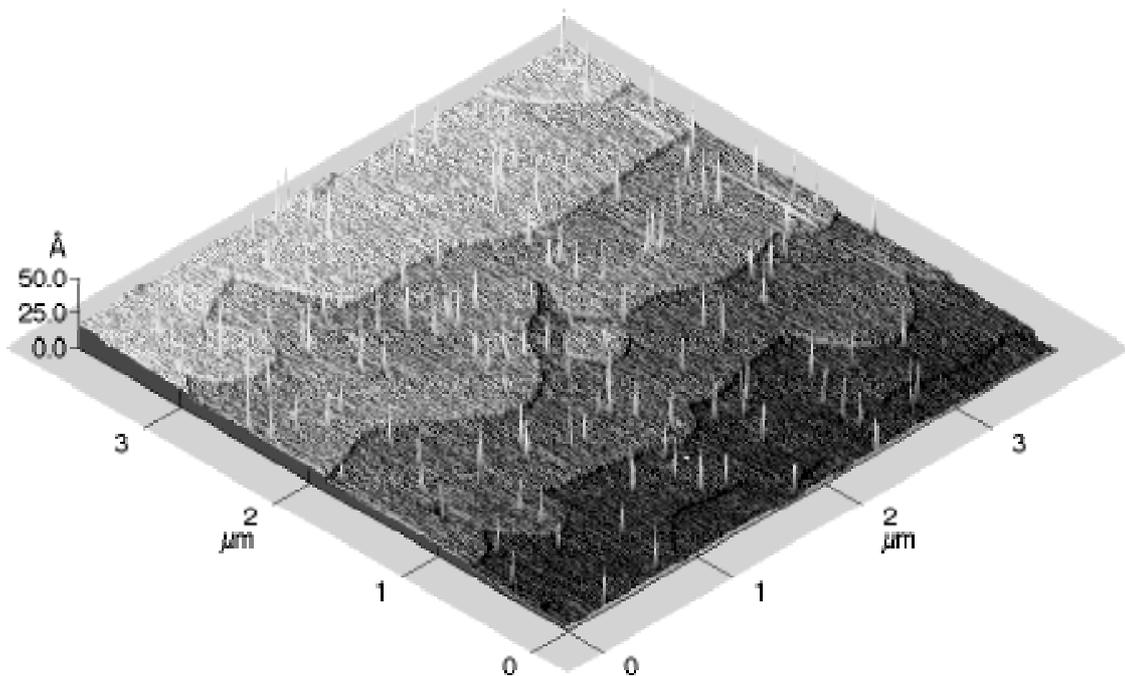


Figura 22: Immagine di uno strato di Arseniuro di Indio cresciuto epitassialmente su un substrato monocristallino di Arseniuro di Gallio. L'immagine mostra sia i piani atomici del substrato che le isole di InAs.

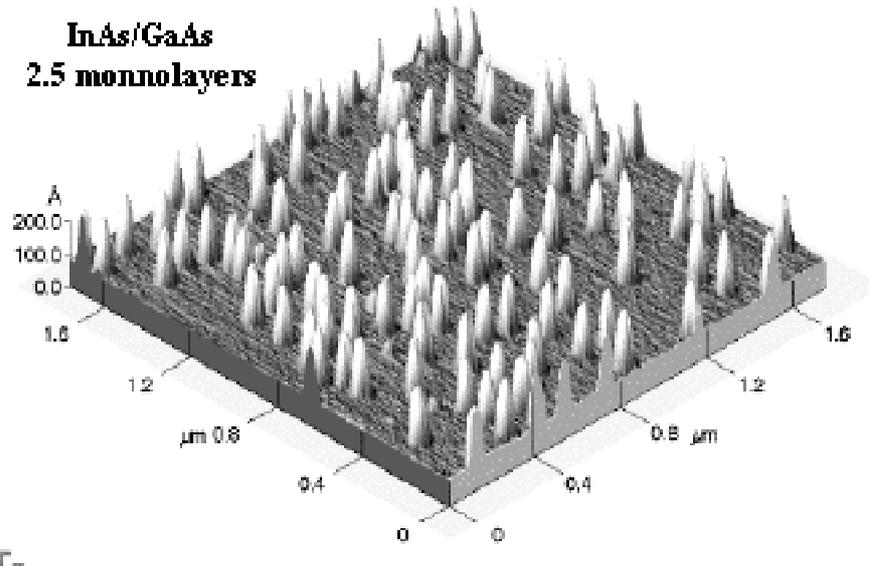
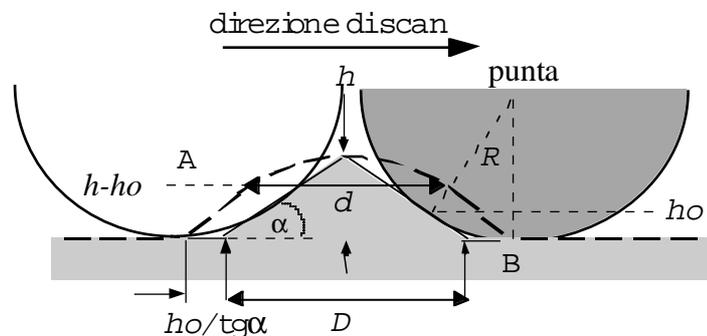


Figura 23: Nanostrutture di Arseniuro di Indio su substrato di Arseniuro di Gallio. Un campione cresciuto nell'ambito di una ricerca sui materiali per dispositivi optoelettronici a confinamento quantistico in 3D (Quantum Dots).

Appendice : Effetto della convoluzione della punta.

Assumiamo di voler acquisire, con una punta sferica che abbia un raggio di curvatura $R \approx 10$ nm, la topografia di strutture nanometriche a geometria conica o piramidale. Durante la scansione il segnale z comincia a variare appena la punta sferica tocca la superficie laterale della struttura (cioè quando l'asse della punta si trova sulla verticale del punto A in figura).



In questo istante il segnale z comincia a crescere registrando l'immagine convoluta della struttura (curva tratteggiata) fino a che l'apice della punta raggiunge il punto B: la distanza A-B è il diametro misurato D_m , che è funzione del diametro reale D della base della struttura, della sua altezza h e del raggio della punta R .

L'altezza h_0 , a cui la punta tocca la superficie laterale del cono dipende da R e dall'angolo α tra la superficie laterale e il piano del substrato: $h_0 = R(1 - \cos\alpha)$.

Subito dopo il contatto, il segnale z comincia a crescere e traccia una linea retta con pendenza α fino all'altezza $h - h_0$. Qui prosegue tracciando l'arco di cerchio che descrive la forma della punta, per una lunghezza orizzontale $d \approx 2\sqrt{2h_0R}$, e poi cala ancora linearmente finché l'apice della punta tocca il punto B. La differenza $\Delta D = D_m - D = d - 2h_0/\tan\alpha$ è l'errore introdotto dalla convoluzione nella misura del diametro di base D . La struttura (conica o piramidale) viene deformata nell'immagine in una struttura con vertice a calotta sferica, e l'errore nella misura delle dimensioni è sistematicamente in eccesso.

Se le strutture sono *basse e a scalino* (ad esempio terrazze costituite da uno o pochi strati atomici), la stima dell'effetto della convoluzione della punta è più semplice: la forma del segnale z, x

prodotto dalla punta sferica di raggio R è costituita da due semi-archi (con raggio di curvatura R) congiunti da un segmento orizzontale, e l'errore di misura è ancora sistematicamente in eccesso. Se il rapporto tra altezza (a) e base (b) delle strutture è elevato, l'immagine sostanzialmente riproduce altrettante repliche della forma della punta. Se la superficie del campione ha *buchi* o *fessure*, anziché *rilievi*, l'effetto della convoluzione è complementare: si osservano allora dimensioni sistematicamente *inferiori* a quelle reali.

