

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Morfologia e potenziale di contatto dell'interfaccia metallo/organico

Relatore:
Prof. Cristiano Albonetti

Presentata da:
Michele Della Ciana

Correlatore:
Prof.ssa Beatrice Fraboni

Anno Accademico 2016/17

Indice

1	Introduzione	3
1.1	Interfaccia metallo-organico	5
1.2	Struttura dell'esperimento	6
2	Materiali e metodi sperimentali	9
2.1	α -sexitiofene (6T)	9
2.1.1	Modello di crescita	11
2.2	Substrati utilizzati	14
2.3	Preparazione dei campioni	15
2.3.1	Deposizione degli strati di 6T	15
2.3.2	Deposizione dei <i>film</i> d'oro	19
2.3.3	Calibrazione degli apparati di deposizione	22
3	La microscopia a forza atomica	26
3.1	Principio di funzionamento e modalit� di misura	27
3.2	Componenti e struttura di un AFM	28
3.3	Forze di interazione punta-superficie	32
3.4	Teoria dell'AFM a punta oscillante	35
3.4.1	Modello a massa puntuale	35
3.4.2	Modello debolmente perturbato	39
3.5	Tecniche utilizzate	43
3.5.1	<i>Tapping mode</i> AFM	43
3.5.2	<i>Kelvin probe</i> AFM	45
3.5.3	Microscopio utilizzato	52
4	Analisi Dati	54
4.1	Analisi morfologica degli strati di 6T su ITO	54
4.1.1	Tecnica per la fabbricazione di un <i>monolayer</i> completo di 6T su ITO	61
4.2	Analisi morfologica dei <i>film</i> d'oro su ossido di silicio nativo	67
4.3	Analisi morfologia degli strati di 6T su ITO ricoperti d'oro	73
4.3.1	Analisi in <i>Kelvin probe</i> degli strati di 6T ricoperti d'oro	79

5	Discussione	83
5.1	Morfologia degli strati di 6T su ITO	83
5.2	Morfologia dell'oro sul 6T	85
5.2.1	Contrasto in <i>Kelvin probe</i> dell'interfaccia organico/metallo	86
	Conclusioni	89
A	Individuazione dei grani	91
B	Stima <i>Kernel</i> di densità	93
	Ringraziamenti	97
	Bibliografia	98

Capitolo 1

Introduzione

L'elettronica basata sui semiconduttori organici è stata ampiamente sviluppata e studiata negli ultimi trent'anni, perché promette di ottenere dispositivi elettronici a basso costo, ma allo stesso tempo flessibili nella selezione delle proprietà meccaniche e chimiche [24].

La possibilità di fabbricare dispositivi a base organica con prestazioni confrontabili ai dispositivi inorganici è già stata ampiamente dimostrata su dispositivi come diodi a emissione di luce (OLED), celle fotovoltaiche (OPVs) e *transistor* a effetto di campo (OFETs). Si possono infatti già trovare dispositivi basati sui semiconduttori organici in prodotti commercializzati su larga scala [24, 21].

Le prestazioni e la durata media dei dispositivi elettronici a base organica dipendono da due fattori: le proprietà intrinseche delle molecole utilizzate e la struttura delle interfacce fra i differenti materiali [24]. In particolare, la conoscenza approfondita dell'interfaccia metallo/organico è fondamentale nello sviluppo di questi dispositivi. Infatti, in generale, si utilizzano direttamente elettrodi metallici per iniettare o estrarre le cariche dagli strati di organico [24]. Lo studio delle interfacce spazia dalla semplice bagnabilità fra differenti sostanze fino allo studio delle modifiche indotte sulla struttura elettronica dei materiali in contatto.

In particolare, fattori come l'energia superficiale e la funzione lavoro influenzano ampiamente il tipo di contatto (ohmico o rettificante) e il trasporto all'interno dei semiconduttori organici [24, 21].

In questo lavoro ci si focalizza sullo studio dell'interfaccia metallo/organico per future applicazioni nel campo dei *transistor* a base organica (OFET), fabbricati in configurazione *top-contact*. Nello specifico si riporta lo studio dell'interfaccia formata da uno strato di α -*sexithiophene* (6T), a contatto con un *film* sub-nanometrico d'oro.

L'utilizzo degli OFET basati sui semiconduttori organici è previsto su molti dispositivi elettronici flessibili e monouso attualmente in fase di sviluppo.

Un tipico FET è composto da tre elementi base: un sottile strato semiconduttore, uno strato isolante e tre elettrodi.

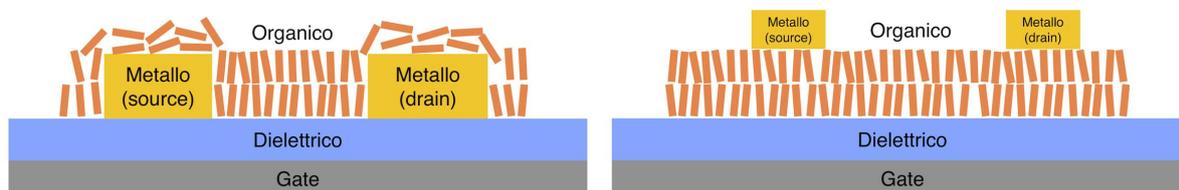


Figura 1.1: La figura mostra le configurazioni *bottom-contact* (sinistra) e *top contact* (destra) applicate alla costruzione di un OFET (*transistor organico*). Nella configurazione *bottom contact* il semiconduttore organico viene depositato su un substrato eterogeneo spazialmente. Le discontinuità geometriche e le discontinuità nell'energia superficiale del substrato aumentano il grado di disordine nella creazione dell'interfaccia metallo-organico. Nella configurazione *top-contact* invece, il metallo, se non danneggia il *film* di organico attraverso reazioni chimico-fisiche all'interfaccia, non modifica la struttura dello strato già depositato.

Due di questi elettrodi, chiamati *source* e *drain*, sono direttamente in contatto con lo strato semiconduttore e sono posti ad una piccola distanza l'uno dall'altro. Il terzo elettrodo invece, chiamato *gate*, è separato dal semiconduttore dallo strato isolante (Figura 1.1). In un FET la corrente scorre fra il *source* e il *drain* e viene modulata dal potenziale applicato al *gate* (V_g).

Il dispositivo si dice spento quando la tensione V_g è nulla e acceso quando V_g supera un certo potenziale di soglia V_t , che, per gli OFET, spesso supera i 20 V [24].

La conduzione avviene attraverso l'accumulo di cariche all'interfaccia del semiconduttore con l'isolante e a seconda che il trasporto avvenga attraverso gli elettroni o le lacune, il *transistor* si dice a canale *n*, o a canale *p*.

Sebbene un grande numero di studi si sia concentrato sul miglioramento delle tecniche di fabbricazione dei *transistor* a base organica, lo studio sistematico delle interfacce non ha ricevuto molta attenzione [24].

Infatti gli studi si focalizzano soprattutto sulla caratterizzazione chimico-fisica dei semiconduttori, associando le prestazioni dei dispositivi alle proprietà intrinseche dei materiali utilizzati.

Si è osservato però che il trasporto di cariche attraverso il canale di conduzione coinvolge principalmente i primi strati molecolari dell'organico e quindi la struttura degli strati in prossimità del contatto con l'isolante è di fondamentale importanza nella comprensione del trasporto della carica [24].

Inoltre si è osservato che la qualità del contatto fra gli elettrodi metallici e lo strato di organico influenza profondamente la resistenza di contatto, per questo motivo la configurazione con cui vengono fabbricati i contatti negli OFET, diventa determinante nel miglioramento delle prestazioni.

Le tecniche di fabbricazione dei contatti elettrici si dividono in due categorie: *top-contact* e *bottom-contact*.

Nel contesto degli OFET, la configurazione *top-contact* deposita gli elettrodi metallici sopra lo strato di semiconduttore organico, mentre la configurazione *bottom-contact* deposita il semiconduttore organico sopra gli elettrodi metallici [24].

Dal punto di vista tecnologico si preferisce quest'ultima configurazione, perché permette di fabbricare i contatti metalli con tecniche litografiche, ottenendo così un'alta scala di integrazione.

In generale però si osserva che i dispositivi fabbricati in *top-contact* hanno prestazioni migliori rispetto agli stessi fabbricati in *bottom-contact*, perché si riesce ad ottenere una interfaccia metallo-semiconduttore organico di qualità migliore.

1.1 Interfaccia metallo-organico

Una interfaccia metallo-organico è una giunzione a livello molecolare fra un metallo e un materiale appartenente alla famiglia degli organici.

Dal punto di vista tecnologico una comprensione chiara dell'interfaccia metallo-organico è di fondamentale importanza, infatti un problema attualmente aperto nell'elettronica a base organica è la creazione di contatti ohmici a bassa resistenza [17].

Un contatto ohmico è una giunzione fra un metallo e un semiconduttore con una curva I-V lineare e una resistenza di contatto il più bassa possibile.

In una giunzione metallo-semiconduttore si può creare un contatto ohmico seguendo due approcci differenti: o sfruttando l'effetto *tunnel* o tramite la modulazione delle funzioni lavoro.

In genere l'effetto *tunnel* si utilizza solo nei semiconduttori inorganici, dove la superficie del semiconduttore viene drogata fortemente per impiantazione ionica.

Nei semiconduttori a base organica invece, non potendo utilizzare le tecniche ad alta energia sviluppate nell'ambito dei semiconduttori inorganici, si ricorre alla modulazione delle funzioni lavoro. Tale tecnica si basa sulla variazione all'interfaccia delle funzioni lavoro, in modo tale da annullare la barriera di potenziale sulla giunzione. Infatti, se non è presente nessuna barriera di potenziale, la conduzione diventa simmetrica rispetto alla direzione della corrente [35].

Sebbene il comportamento rettificante o ohmico di una giunzione dipenda in modo predominante dalle proprietà intrinseche dei materiali utilizzati (funzioni lavoro), il contributo resistivo si spiega soprattutto attraverso l'analisi della morfologia dell'interfaccia [31].

Quest'ultima dipende molto dal processo di crescita utilizzato durante la fabbricazione delle giunzioni.

Per i semiconduttori a base organica la configurazione che permette di ottenere i contatti di migliore qualità, è la configurazione *top-contact* [16]. Si osserva infatti che la configurazione *top-contact*, in determinate condizioni, non modifica la morfologia dello strato di

organico, ma ne mantiene l'ordine reticolare, garantendo così un ottimo contatto fra il metallo e l'organico.

Questa configurazione tuttavia ha una serie di limitazioni di varia natura: prima fra queste è l'energia richiesta dalla fabbricazione di superfici metalliche, che, se troppo elevata, innesci reazioni chimico-fisiche importanti, che compromettono, o addirittura distruggono, lo strato di materiale organico [41].

Un altro fenomeno che si può verificare nella configurazione *top-contact* è l'inter-diffusione degli atomi metallici all'interno dello strato organico, che modifica le proprietà elettriche dei dispositivi.

Rispetto alla configurazione *top-contact*, nella configurazione *bottom-contact* è l'organico a essere depositato sopra il metallo.

In questa configurazione si ha il vantaggio di coinvolgere energie molto inferiori nel processo di crescita, sopprimendo eventuali fenomeni distruttivi all'interfaccia.

Tuttavia nella maggior parte dei casi l'interfaccia che si crea, soffre di un maggiore disordine reticolare se confrontata alla stessa crescita in configurazione *top-contact* [17]. La causa del disordine è da ricercarsi nella geometria dei contatti metallici, che non formano una superficie metallica piana ed omogenea, ma sono disposti sotto forma di gradini rispetto al substrato sottostante.

La disomogeneità nella geometria e nei materiali usati induce delle discontinuità nell'energia superficiale, deteriorando drasticamente la qualità dei contatti che si riescono ad ottenere.

In questo lavoro si presenta lo studio della morfologia dell'interfaccia metallo-organico di un sistema composto da uno strato mono molecolare di 6T in contatto con un *film* d'oro di spessore sub-nanometrico, depositato nella configurazione *top-contact*. Attraverso l'analisi della topografia, realizzata in *Atomic Force Microscopy* (AFM) e l'analisi del potenziale di contatto, realizzato in *Kelvin Probe Microscopy* (KPM), è stato possibile evidenziare eventuali effetti distruttivi sull'interfaccia metallo organico e fenomeni di riorganizzazione del sistema.

1.2 Struttura dell'esperimento

Gli esperimenti realizzati si focalizzano sullo studio dei processi di crescita dell'interfaccia metallo-organico nella configurazione *top-contact*.

Nello specifico si studiano le modifiche nella topografia e nel potenziale di contatto indotte dalla deposizione di grani d'oro via *Physical Vapor Deposition* (PVD) su uno strato bidimensionale di 6T cresciuto via *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) su un substrato di ITO (ossido di indio stagno), in condizione di quasi completo ricoprimento (*monolayer*) e parziale rico-

primento (*sub-monolayer*) (Figura (1.2)).

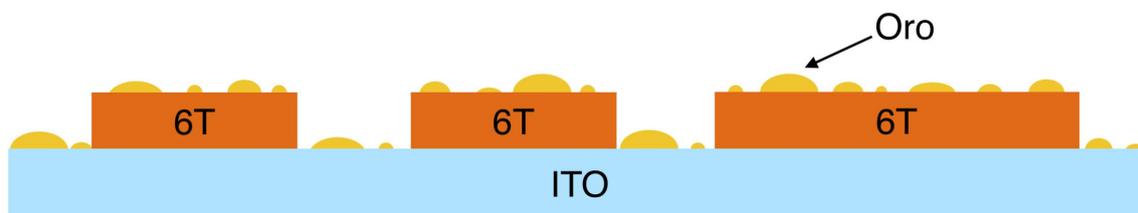


Figura 1.2: La figura mostra la struttura dell'interfaccia metallo-organico studiata. Uno strato di 6T è depositato sopra una superficie pulita di ITO, su questo è poi depositato un sottile *film* d'oro. La struttura che si ottiene è analizzata attraverso la topografia e il potenziale di contatto.

L'utilizzo del 6T è motivato dall'elevato controllo acquisito nella gestione dei meccanismi di crescita, che ha permesso di controllare con precisione la formazione dello strato di organico. La possibilità di ottenere uno strato bidimensionale e uniforme, tipico di molti composti organici, rende il 6T un ottimo prototipo per lo studio accurato dell'interfaccia metallo-organico.

La scelta dell'ITO (ossido di indio-stagno), oltre che dall'importanza che questo ossido conduttivo ricopre nel campo dell'opto-elettronica [22], è motivata dalla bassa rugosità delle superfici a disposizione ($4.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$).

La scelta dell'oro è motivata dalla grande importanza che questo metallo ricopre nella realizzazione degli elettrodi nei dispositivi basati su semiconduttori [15].

La tecnica di indagine scelta per lo studio della topografia dell'interfaccia metallo-organico è stata l'AFM, mentre la caratterizzazione dell'interfaccia metallo-organico dal punto di vista del potenziale superficiale è stata fatta tramite la KPM.

La struttura dell'esperimento si suddivide in quattro fasi:

1. **Fabbricazione e studio degli strati di 6T su ITO.**
2. **Fabbricazione e studio di *monolayer* di 6T su ITO.**
3. **Fabbricazione e studio di *film* sottili d'oro su ossido di silicio nativo.**
4. **Fabbricazione e studio delle interfacce oro-6T in condizioni di *monolayer* e *sub-monolayer*.**

Le prime tre fasi permettono di fare un confronto con le strutture formate durante la quarta fase.

Durante la prima fase l'analisi si concentra sulla comprensione dei processi di crescita del 6T su ITO. I campioni fabbricati in questa fase sono caratterizzati attraverso la topografia al variare dei parametri di crescita e permettono di individuare la metodologia corretta per

ottenere una crescita di uno strato organico.

Durante la seconda fase si individuano le condizioni di crescita necessarie a creare un perfetto *monolayer* di 6T.

Durante la terza fase l'analisi si concentra sui meccanismi di deposizione dell'oro sull'ossido di silicio nativo, utilizzato come substrato *standard* per la calibrazione dell'apparato di deposizione e come riferimento per la riorganizzazione del *film* nel tempo [34].

Durante la quarta fase si fabbricano le interfacce oro-6T depositando un sottile strato d'oro ($\sim 0.3 \text{ nm}$) su uno strato di 6T cresciuto su ITO in condizioni di *monolayer* e *sub-monolayer*. La caratterizzazione delle interfacce e l'evolversi nel tempo delle strutture sono studiate attraverso l'analisi della morfologia e del potenziale di contatto.

Capitolo 2

Materiali e metodi sperimentali

2.1 α -sexitiofene (6T)

L' α -sexitiofene (6T) ($C_{24}H_{14}S_6$) è un oligomero quasi planare composto da 6 anelli aromatici di tiofene (C_4H_4S) [18].

L'interesse verso i politiofeni (PF) nasce in relazione alla possibilità di sfruttarne le proprietà conduttive sotto forma di *film* sottili cristallini. Infatti i cristalli di politiofeni si comportano come semiconduttori e vengono studiati nella prospettiva di ampliare il campo dell'elettronica organica [19].

Sotto forma di solido il 6T si organizza in cristalli.

I parametri della cella unitaria sono riportati in tabella (2.1):

Sistema Cristallino	Monoclino
Gruppo Spaziale	$P2_1/c$ (14)
Molecole per cella unitaria	4
a(Å)	44.708
b(Å)	7.861
c(Å)	6.029
α	90.0°
β	90.76°
γ	90.0°
Volume (Å³)	2116.5

Tabella 2.1: Parametri della cella unitaria del cristallo di 6T.

Il peso atomico della molecola di T6 è $496.76 \text{ g mol}^{-1}$ e in forma di cristallo macroscopico appare di colore arancione acceso tendente al rosso scuro [18].

In condizioni ambientali il 6T non fonde perché, prima di raggiungere la temperatura di

fusione, si decompone in altri composti [25].

Tuttavia in condizioni di vuoto spinto ($10^{-7} - 10^{-8} Pa$) i cristalli di 6T iniziano a sublimare ad una temperatura approssimativa di $220\text{ }^{\circ}C$.

Dal punto di vista della conduzione il *sexitiofene* si comporta come un semiconduttore di tipo *p* con valori di mobilità delle lacune negli OFET relativamente alti ($\sim 0.04 \frac{cm^2}{V \cdot s}$) [14]. Inoltre la conduzione delle lacune avviene in modo fortemente anisotropo, favorendo la direzione perpendicolare alla catena polimerica grazie alla delocalizzazione degli elettroni lungo l'accoppiamento di legami π [9].

Il valore del *band gap* riportato in letteratura per la fase cristallina è di 2.2 eV.

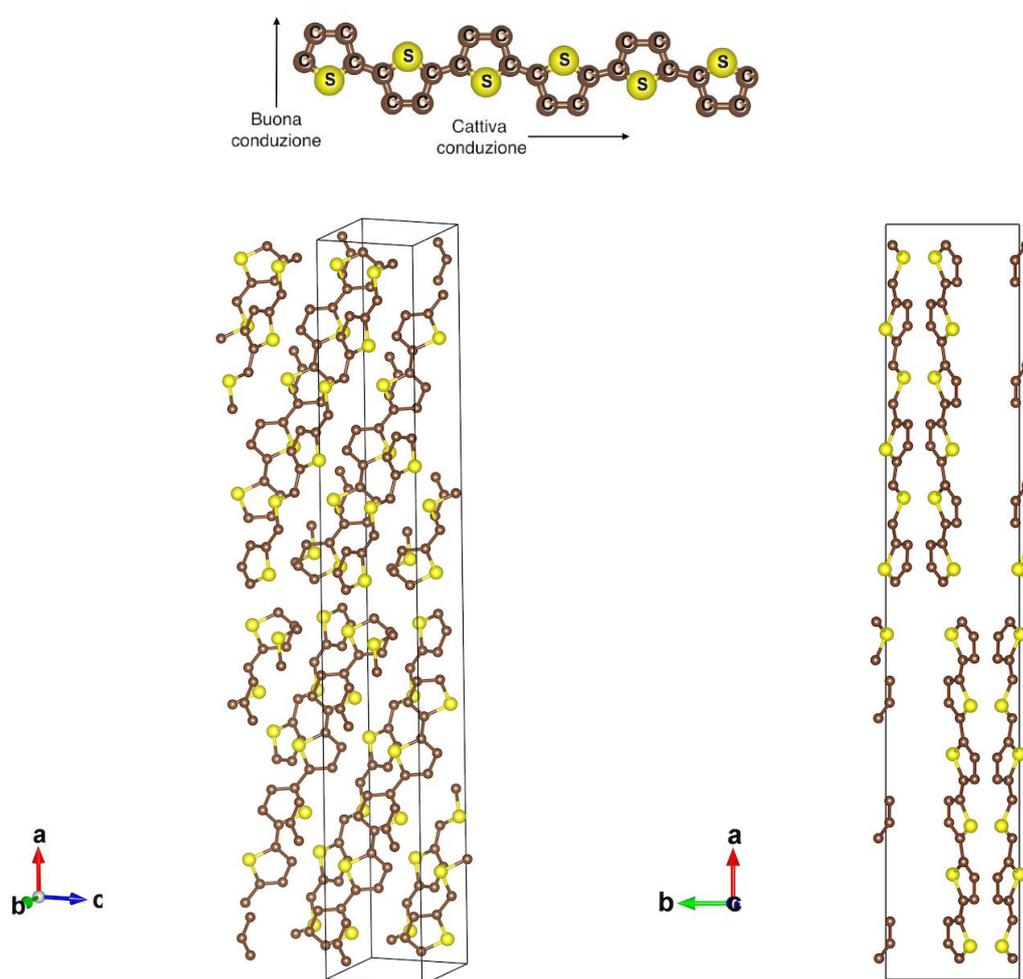


Figura 2.1: La molecola di 6T ($C_{24}H_{14}S_6$) è composta da 6 anelli di tiofene. Ogni atomo di carbonio non legato ad un atomo di zolfo è legato ad un atomo di idrogeno (non mostrato in figura). Impaccate sotto forma di cristalli, le molecole di 6T hanno l'asse lungo (catena polimerica) inclinato di 23.5° rispetto all'asse \hat{a} .

2.1.1 Modello di crescita

Nella prospettiva di applicazioni elettroniche, lo studio dei politiofeni avviene principalmente sotto forma di *film* sottili.

I *film* sottili sono una classe molto vasta di strutture di spessore compreso fra la frazione del nanometro e le decine di micrometri.

Nel caso di *film* molecolari è quindi più corretto parlare di strati (*layer*), dove ad ogni strato corrisponde un terrazzamento di molecole identiche.

Specializzando il problema alla deposizione di 6T su ITO, si può suddividere la crescita del 6T in tre fasi: crescita del primo *layer*, crescita del secondo *layer* e crescita dei *layer* successivi.

La fase studiata in questo lavoro è la prima, che va dalla formazione dei primi aggregati fino al raggiungimento del singolo strato molecolare.

In questa fase il 6T si organizza sotto forma di isole planari dall'aspetto frastagliato.

Limitando la trattazione a un punto di vista qualitativo, il meccanismo di crescita si può modellizzare attraverso il modello *Limited Diffusion Aggregation* (LDA) [39].

Questo modello, sviluppato da T.A. Witten Jr e L.M. Sander nel 1981 [39], si adatta ai sistemi per i quali la diffusione è il meccanismo principale per il trasporto.

Nella forma più semplice, il modello LDA si definisce dal punto di vista procedurale.

1. Si divide il piano in un reticolo ed a ogni posizione si assegna lo stato "occupato" o "libero" a seconda che sia presente una particella o no.
2. Si definiscono dei semi, ossia le prime particelle appartenenti a degli aggregati *cluster* e gli si assegnano delle posizioni arbitrarie.
3. Si aggiunge in modo casuale una particella in un punto libero del reticolo.
4. Si muove la particella con moto browniano finché non occupa un punto confinante con un *cluster*.
5. Si unisce la particella al *cluster* e si torna al punto 3.

Man mano che si aggiungono particelle, aumenta la dimensione della struttura.

Il *cluster* formato con questa procedura forma un'isola di forma frattale e rappresenta uno dei primi algoritmi per la creazione di frattali casuali [39].

Da un confronto diretto con la figura (2.2), si vede una somiglianza con le isole formate dal 6T, si ritrova infatti la stessa forma lobata e il bordo frastagliato.

Il caso della DLA rappresenta una semplificazione, in cui la diffusione sul bordo delle isole è approssimata a zero. Tuttavia questo semplice modello ci permette di intuire che, durante la formazione di un'isola, la diffusione sul substrato è il processo più veloce nel trasporto delle molecole.

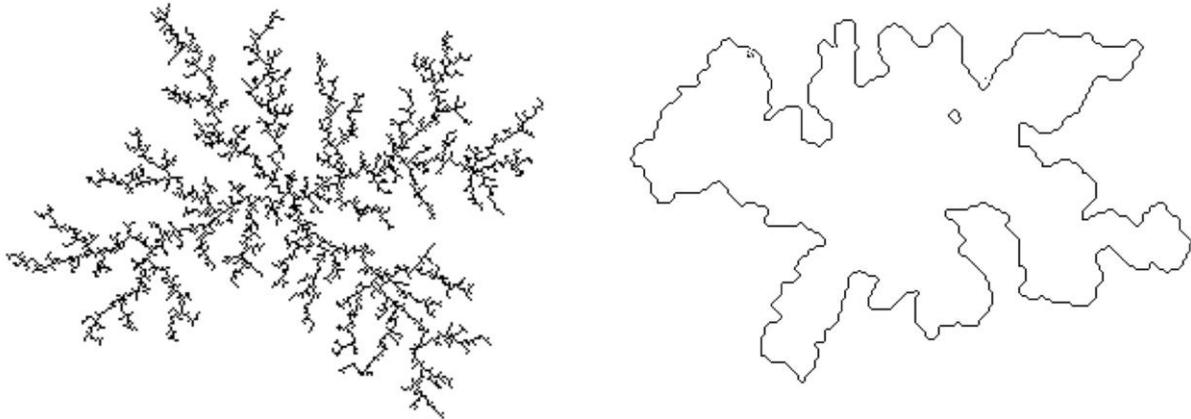


Figura 2.2: Confronto di un'isola simulata tramite LDA e il bordo di una isola di 6T su ITO. La simulazione è stata realizzata su un reticolo quadrato e conta 3000 molecole.

Sebbene il modello DLA descriva approssimativamente il meccanismo di crescita delle singole isole di 6T, ci sono altri meccanismi da tenere in considerazione. La procedura descritta infatti porta alla formazione solo di un'isola, mentre nella realtà si formano molte isole. La formazione di più isole necessita di più semi di aggregazione, tuttavia su un substrato vuoto il concetto di seme non è ben definito durante una deposizione, perché nel modello originale i semi sono definiti arbitrariamente.

Si ipotizza che la formazione dei semi avvenga durante i primi momenti della deposizione, dall'incontro di due molecole in moto browniano. Queste due molecole formano il precursore di un'isola, che aumenta di massa e conseguentemente diminuisce in mobilità man mano che aggrega nuove molecole.

Quando l'isola raggiunge una massa sufficiente, non riesce più a diffondere per agitazione termica e in questo modo diventa un seme del modello DLA.

Da questo semplice ragionamento si intuisce che il numero di isole per unità di area è una funzione decrescente del cammino libero medio delle molecole sul substrato.

L'andamento del cammino libero medio rispetto ai parametri di deposizione si può ricavare dal modello *random walk* [4].

Si intuisce quindi che esso è una funzione crescente della temperatura e decrescente del flusso medio di molecole sulla superficie.

A titolo di esempio e in prima approssimazione, si è sviluppata una procedura DLA con la richiesta che l'inizializzazione dei semi sia un processo automatico dovuto all'incontro di due molecole in moto browniano.

Il meccanismo di inizializzazione dei semi diventa quindi un meccanismo dinamico che prosegue per l'intera durata della crescita.

Tuttavia osserviamo che, oltre un certo limite, la creazione di nuove strutture diventa sfavorevole rispetto all'accrescimento di quelle già esistenti.

Si ottiene infatti che la LDA, unita ad un meccanismo di auto-semina (*autoseeding*), raggiunge lo stato di coalescenza.

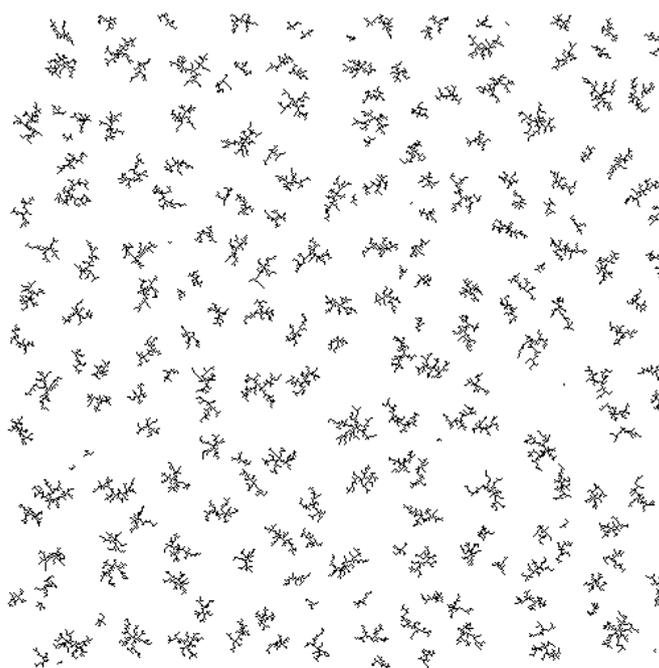


Figura 2.3: La figura mostra il risultato di una simulazione di 14000 molecole su reticolo quadrato con *autoseeding* imposto fra *cluster* di 2 molecole.

Dal punto di vista fisico la mobilità peculiare delle molecole di 6T e di altri tipi di molecole organiche si spiega analizzando la natura dei legami che esse formano con le superfici [8]. Rispetto alla crescita di composti inorganici, la maggior parte delle molecole organiche non necessita di accordo reticolare, poiché i legami sono dovuti principalmente alle forze di *Van der Waal* fra le molecole anziché all'interazione con il substrato su cui vengono depositate ¹ [8]. Quando non è richiesto accordo reticolare all'interfaccia, l'energia di spostamento (*hopping*) delle molecole isolate sulla superficie è molto bassa.

Al contrario, le molecole appartenenti a una struttura come un'isola sono legate e, per poter diffondere, hanno bisogno di spezzare i legami.

L'energia necessaria a spezzare un legame molecolare è nella maggior parte dei casi molto maggiore dell'energia di *hopping* superficiale.

Essendo la mobilità una funzione fortemente decrescente con l'energia di legame, si spiega l'applicabilità del modello DLA.

¹Questa condizione è vera nel caso di substrati poco interagenti, come gli strati di ossidi (i.e. ossido di silicio).

2.2 Substrati utilizzati

ITO: *Indium Tin Oxide*

L'ITO, dall'inglese *Indium Tin Oxide*, è un composto ternario di indio, stagno e ossigeno. Nel campo dell'elettronica l'ITO, sotto forma di un *film* sottile, è utilizzato come elettrodo trasparente e conduttivo [23].

I *film* sottili di ITO generalmente non sono stechiometrici e non hanno una struttura cristallina a lungo raggio. Dal punto di vista strutturale sono descritti a seconda della percentuale di ossigeno come ceramiche o leghe [7].

Elettricamente l'ITO si comporta come un semiconduttore altamente degenerato di tipo *n*, con un ampio *band-gap* compreso fra 3.5 e 4.3 eV.

Dal punto di vista ottico si ha una finestra ad alta trasmittività nello spettro del vicino infrarosso e nella luce visibile, presentandosi opaco alla radiazione infrarossa e ultravioletta [23]. Il peculiare comportamento ottico è dovuto rispettivamente all'assorbimento da elettroni liberi per le basse frequenze e all'assorbimento inter-banda per alte frequenze.

I *film* di ITO utilizzati nel seguente lavoro sono cresciuti su superfici di vetro e hanno una rugosità RMS misurata tramite AFM di: $4.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$.

Ossido di silicio nativo

L'ossido di silicio nativo è il sottile strato di ossido che si forma sulle superfici levigate dei *wafers* di silicio esposti all'ossigeno atmosferico in condizioni ambientali.

La composizione dell'ossido nativo non è stechiometrica e non presenta ordine a lungo raggio. Dal punto di vista strutturale l'ossido nativo si può suddividere in 3 livelli a differente concentrazione di ossigeno (Figura 2.4) [1].

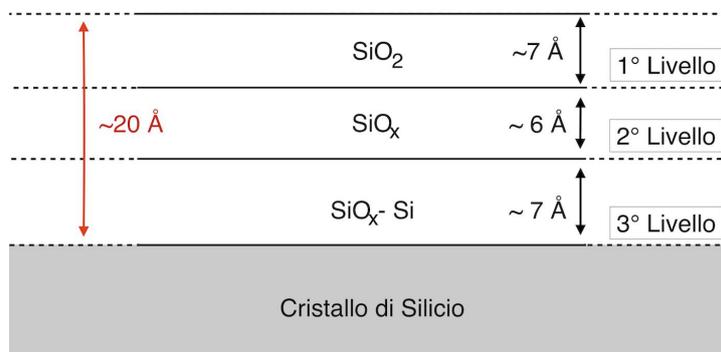


Figura 2.4: L'ossido nativo è suddiviso in 3 livelli a concentrazione decrescente di ossigeno

Il primo livello, il piú esterno, è fondamentalmente uno strato di biossido di silicio amorfo dello spessore di $\sim 7 \text{ \AA}$.

Il secondo livello è una miscela di vari ossidi SiO_x ($x < 2$) di $\sim 6 \text{ \AA}$ di spessore.

Il terzo livello è prevalentemente composto da atomi di Si e di SiO_x ($x < 2$) e separa l'ossido dal silicio cristallino sottostante. Lo spessore di questo strato è di $\sim 7 \text{ \AA}$.

La rugosità RMS misurata tramite AFM delle superfici di ossido utilizzate è di: $2.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$.

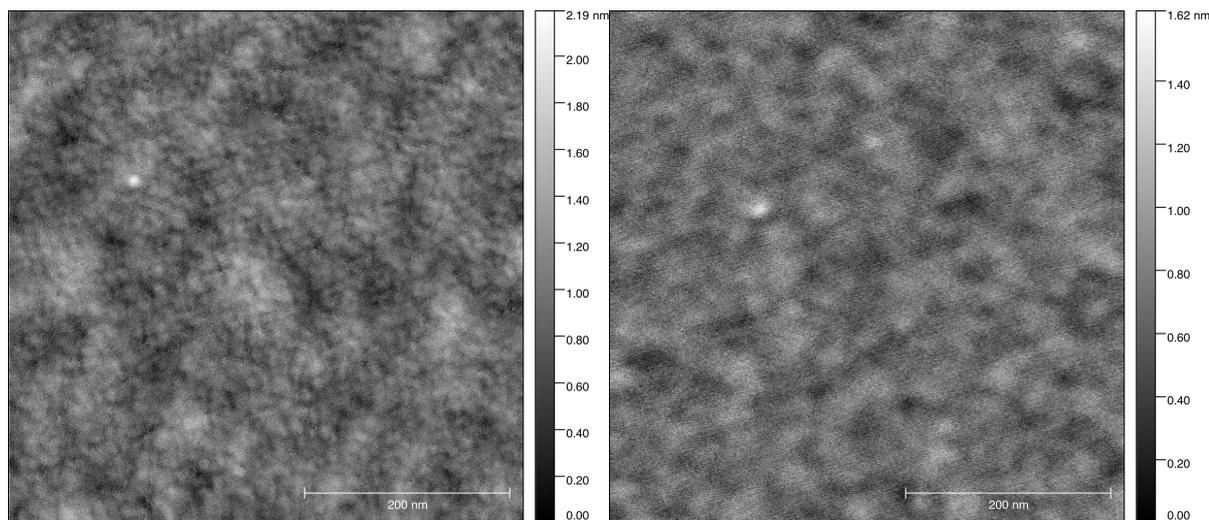


Figura 2.5: Scansione AFM ($[0.5 \times 0.5] \mu\text{m}^2$) delle superfici pulite. **Sinistra:** ITO, **Destra:** Ossido di silicio nativo

2.3 Preparazione dei campioni

2.3.1 Deposizione degli strati di 6T

La deposizione delle molecole di 6T sulle superfici di ITO è stata realizzata tramite un sistema per l'epitassia da fasci molecolari (MBE) [8].

L'MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) è una delle tecniche di crescita piú utilizzate nell'ambito della ricerca sui *film* sottili. Concettualmente il funzionamento dell'epitassia da fasci molecolari è molto semplice: le molecole da depositare sono sublimare in particolari celle (celle di *Knudsen*) e sono inviate sulla superficie da ricoprire.

Le caratteristiche principali che rendono la MBE preferibile rispetto ad altre tecniche di deposizione sono l'elevato grado di purezza e cristallinitá dei *film* depositati e la relativa semplicitá di funzionamento.

Inoltre, operando in condizioni di non equilibrio termodinamico, si riescono a realizzare strutture non ottenibili con altre tecniche.

Lo svantaggio principale della MBE è la necessità di operare in condizioni di vuoto spinto ($\sim 10^{-8} \text{ mbar}$).

Struttura dell'apparato utilizzato per MBE

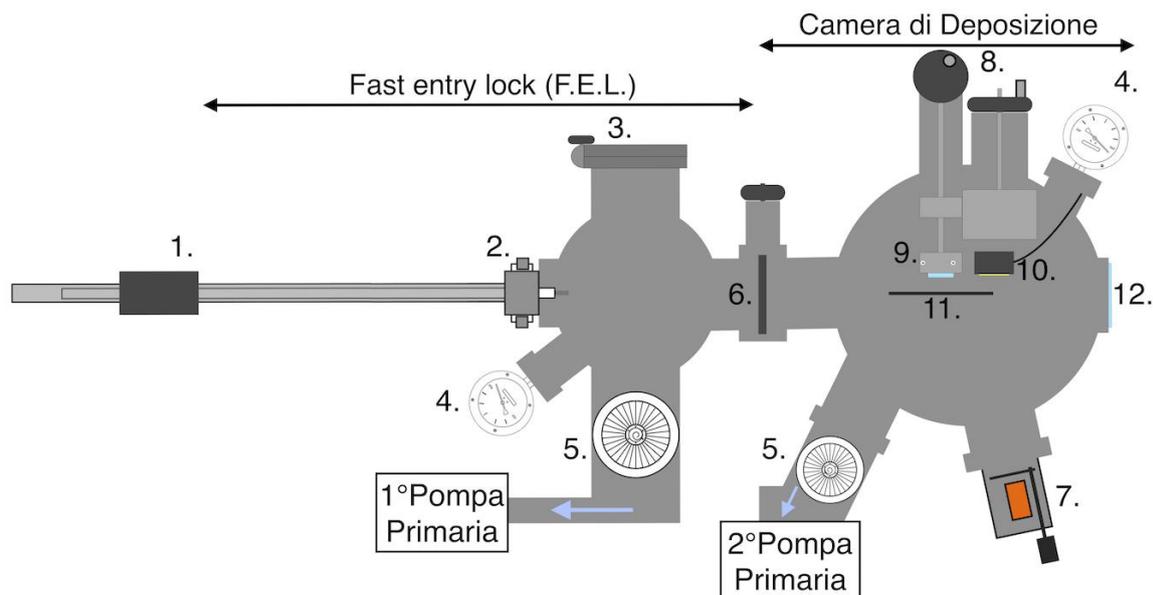


Figura 2.6: Schema costruttivo dell'apparato MBE utilizzato per la crescita dei campioni di 6T. Le camere sono realizzate in acciaio da alto vuoto con guarnizioni in rame.

La struttura dell'apparato si divide in tre parti: la camera d'ingresso, la camera di deposizione e il *software* che monitorizza i parametri di deposizione.

La camera di ingresso, o *fast entry lock (FEL)*, è la camera che permette di mettere *in loco* i campioni senza dover arieggiare l'intero il sistema.

L'utilizzo della FEL, oltre a semplificare l'intera procedura di deposizione, impedisce che le sorgenti delle molecole organiche si contaminino. La camera di deposizione invece è la camera dove avviene la deposizione vera e propria e, a riposo, raggiunge una pressione di fondo di $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$.

Con riferimento alla figura (2.6) i componenti principali dell'apparato utilizzato sono:

1. **Manipolatore** Il manipolatore è l'elemento che permette il trasferimento del porta-campioni dalla FEL alla camera di deposizione. è composto da due tubi concentrici: uno cavo fissato alla camera e uno interno scorrevole rispetto al primo. Il movimento è effettuato dall'utente tramite una manopola agganciata magneticamente al tubo interno. Il terminale del manipolatore è filettato e permettere di agganciare il porta-campioni.

2. **Inclinatore del manipolatore** Per poter inclinare il manipolatore e posizionare correttamente il porta-campioni, si utilizzano tre viti che permettono di inclinare il tubo esterno e modificare così l'asse di scorrimento del tubo interno.
3. **Apertura della FEL** L'apertura della FEL (o *quick access door*) permette di aprire agevolmente la camera e agganciare il porta-campioni al manipolatore.
La guarnizione di tenuta è realizzata con un *o-ring* in *Viton*.
4. **Vacuometro** Nel sistema sono montati due vacuometri che misurano rispettivamente la pressione nella FEL e la pressione nella camera di deposizione. Gli strumenti utilizzati sono sensori ad alto spettro e permettono misure nell'intervallo compreso fra 10^{-10} - 10^3 *mbar*.
5. **Turbopompa** Il sistema conta due turbopompe indipendenti, una per la FEL e una per la camera di deposizione. Le turbopompe permettono di portare le camere in una condizione di alto vuoto $\approx 10^{-8}$ *mbar* da una condizione di basso vuoto ($\approx 10^{-2}$ *mbar*). Gli scarichi delle turbopompe sono a loro volta collegati a due pompe rotative indipendenti.
6. **Shutter della FEL** Lo *shutter* della FEL mette in comunicazione la camera di deposizione con la FEL. Viene aperto manualmente ruotando una manopola quando le due camere hanno la stessa pressione.
7. **Cella Knudsen** La cella *Knudsen*, o cannone molecolare, è il componente che fa evaporare le molecole da depositare. La cella utilizzata per la deposizione del 6T è composta da un elemento resistivo in contatto con un crogiolo in quarzo contenente una polvere di cristalli di 6T.
La polvere utilizzata è fornita dalla *Sigma-Aldrich* con un grado di purezza del 99.99%. La temperatura del crogiolo è gestita da un sistema di retroazione di tipo proporzionale che utilizza il segnale di temperatura di una termocoppia.
L'apertura della cella si effettua manualmente tramite uno *shutter* agganciato magneticamente ad una manopola.
8. **Manipolatori della camera di deposizione** I manipolatori della camera di deposizione permettono di posizionare il porta-campioni all'interno della camera in maniera riproducibile. Il sistema permette traslazioni verticali e rotazioni rispetto l'asse perpendicolare al centro del porta-campioni.
9. **Porta-campioni** Il porta-campioni è un dischetto metallico a cui sono fissati i campioni da inserire nella camera. I campioni sono incollati utilizzando o del *carbon tape*² o della pasta conduttiva d'argento.

²Il *carbon tape* è un nastro adesivo a base di carbonio

Il porta-campioni è fissato all'interno della camera con incastro a vite e può essere riscaldato grazie ad un resistore controllato da un sistema di retroazione proporzionale che utilizza il segnale di temperatura di una termocoppia.

10. **Microbilancia a cristalli di quarzo** La microbilancia serve a misurare il flusso istantaneo delle particelle provenienti dal cannone molecolare.
La bilancia misura la variazione della massa depositata in relazione allo spostamento del picco di risonanza di un cristallo di quarzo. Per evitare lo *shift* termico indotto da un gradiente nella temperatura, la bilancia è termalizzata a 20° da un sistema di raffreddamento ad acqua distillata.
L'errore associato alla misura è di $\approx 0.5 \text{ ng}$.
11. **Shutter del flusso** Lo *shutter* del flusso è una placca metallica che copre solo la superficie del campione e non la bilancia al quarzo.
Viene utilizzato per impedire che si depositi materiale finché il flusso non si è stabilizzato. Si sposta manualmente con l'ausilio di una manopola.
12. **Finestra** Sono presenti due finestre che permettono di avere il controllo sul posizionamento del campione.

La sensoristica del sistema di deposizione è interfacciata con un *software* realizzato in *Labview*. Questo *software* visualizza la pressione delle camere e la massa depositata sulla bilancia in tempo reale. Permette inoltre di visualizzare l'andamento temporale delle quantità misurate.

Procedura per la realizzazione dei campioni di 6T

Dal punto di vista operativo la procedura per la realizzazione dei campioni di 6T si riassume nei seguenti passaggi:

1. I vetrini di ITO sono tagliati in frammenti delle dimensioni di $\approx 1 \text{ cm}^2$ con un taglia-vetro, con l'accortezza di eseguire l'intera procedura all'interno di una cappa a flusso laminare.
2. Utilizzando la pasta d'argento si fissa il substrato al centro del porta-campioni, lasciando esposto lo strato di ITO.
3. Asciugata la pasta d'argento si monta il porta-campioni all'estremità filettata del manipolatore (1) e si porta la FEL in condizioni di alto vuoto (10^{-7} mbar).
4. Si apre lo *shutter* che mette in comunicazione le due camere e si incastra, utilizzando il manipolatore, il portacampioni nel suo alloggio. Completato il trasferimento si chiude lo *shutter*.

5. Utilizzando i manipolatori (8), si posiziona il campione all'interno della camera nel punto dove si è calibrato il sistema. In questa fase lo *shutter* del flusso (11) è chiuso.
6. Si apre lo *shutter* del cannone molecolare e si aumenta la temperatura del crogiolo fino a quando non si raggiunge la velocità di sublimazione desiderata. Poiché la risposta del flusso non è istantanea, ad ogni variazione della temperatura si lascia termalizzare il sistema per circa 15 minuti.
7. Se necessario, si imposta la temperatura a cui tenere il campione durante la deposizione. Anche in questo caso il sistema è lasciato termalizzare per ≈ 1 ora.
8. Quando il flusso di molecole è stazionario, si apre manualmente lo *shutter* (11) e si fa partire il cronometro.
9. Raggiunto lo spessore in nanogrammi desiderato, si richiude lo *shutter* (11) e si annota il tempo della deposizione.
10. A questo punto si abbassa la temperatura della cella di *Knudsen* in condizioni di riposo e si chiude il suo *shutter*. Se durante la deposizione si è utilizzato il resistore del porta-campioni, adesso si spegne.
11. Quando il porta-campioni è tornato a temperatura ambiente (~ 15 minuti), si apre lo *shutter* della FEL e si trasferisce il campione con il manipolatore (1).
12. Chiuso lo *shutter* della FEL, si riporta la camera a pressione atmosferica e si smonta il porta campione dal manipolatore.
13. Con l'accortezza di operare all'interno della cappa laminare, si stacca il campione dal porta-campioni con l'aiuto di un bisturi e lo si ripone in contenitore di plastica pulito.

2.3.2 Deposizione dei *film* d'oro

Le deposizioni dei *film* d'oro sono state realizzate con un apparato per la deposizione fisica da vapore (*Physical Vapor Deposition*, PVD). Questo metodo di deposizione sfrutta lo stesso meccanismo per cui si forma la condensa, ossia il brinamento di un vapore a contatto con una superficie fredda.

Dal punto di vista procedurale la PVD è molto simile alla MBE; la differenza principale riguarda la pressione operativa alla quale avviene la deposizione.

Struttura dell'apparato utilizzato per PVD

L'apparato utilizzato per la PVD é, dal punto di vista costruttivo, piú semplice del sistema descritto per l'epitassia da fascia molecolari.

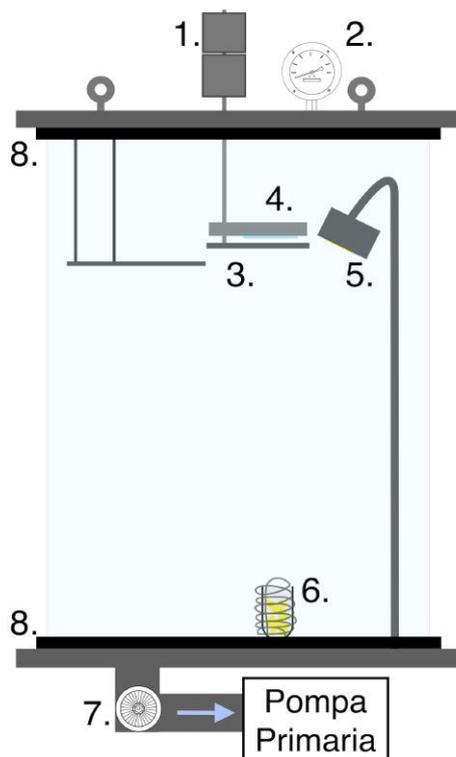


Figura 2.7: Schema costruttivo dell'apparato PVD utilizzato per la deposizione dei *film* d'oro. La camera è formata da un cilindro di vetro e da due placche metalliche che stringono due guarnizioni in *Viton*

La camera è costituita da due placche metalliche che sigillano lo spazio contenuto all'interno di un cilindro di vetro.

Questa configurazione ha il vantaggio di permettere un completo controllo visivo sul processo di deposizione, tuttavia limita il livello di vuoto raggiungibile a circa 10^{-6} mbar . Inoltre, per inserire ed estrarre i campioni, bisogna arieggiare il sistema, rischiando inevitabilmente di contaminare le sorgenti.

Con riferimento alla figura (2.7) i componenti principali dell'apparato utilizzato sono:

1. **Manipolatore** Il manipolatore è composto da due manopole che permettono di compiere solo rotazioni. Una manopola ruota il porta-campioni, mentre l'altra ruota lo *shutter* del flusso.
2. **Vacuometro** Il vacuometro è equivalente a quello utilizzato nel sistema in figura (2.6).
3. **Shutter del flusso** Lo *shutter* del flusso è una placca metallica posizionata davanti ai campioni che blocca il flusso di particelle.

Viene rimosso manualmente con una rotazione di 180° .

4. **Porta-Campione** Il porta-campione è composto da due alloggiamenti e permette la ricopertura contemporanea di due campioni. Questi sono sostenuti durante la deposizione da una maschera metallica fissata al porta-campioni da dei magneti. All'interno della camera il porta-campione è agganciato magneticamente al manipolatore.
5. **Microbilancia a cristalli di quarzo** La bilancia è equivalente a quella utilizzata nel sistema in figura (2.6). Tuttavia è impostata in modo da restituire la misura già convertita in nanometri.
6. **Crogiolo** Il crogiolo è il punto dove è alloggiato l'oro da depositare. E' realizzato con un materiale refrattario ed è scaldato da un resistore. Il flusso di particelle è controllato manualmente, aumentando o diminuendo la corrente circolante nel resistore.
7. **Turbopompa** La turbopompa utilizzata è equivalente a quelle montate nel sistema in figura (2.6). In questo caso però le perdite più importanti permettono di raggiungere solamente la pressione di $\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$.
8. **Guarnizioni** Sono utilizzate due guarnizioni in *Viton* per sigillare lo spazio all'interno del cilindro di vetro. Per facilitare l'aderenza al bordo del cilindro, le guarnizioni sono ricoperte manualmente da un sottile strato di grasso siliconico da alto vuoto.

Procedura per la realizzazione dei *film* d'oro

Le deposizioni del 6T sono state fatte esclusivamente su superfici di ITO, mentre nel caso dell'oro la calibrazione del sistema è stata realizzata su superfici di ossido di silicio, per avere un riferimento robusto nella letteratura [34].

La procedura operativa per la realizzazione dei *film* d'oro sulle superfici di ossido di silicio si riassume nei seguenti passaggi:

1. Si spezza un *wafers* di ossido di silicio in quadratini di $\approx 1 \text{ cm}^2$ utilizzando una punta diamantata, avendo l'accortezza di eseguire l'intera procedura all'interno di una cappa a flusso laminare.
2. Si mettono due quadratini negli alloggi del porta-campioni, fissandoli ad esso con una maschera agganciata con dei magneti.
3. Si aggancia il porta campioni al manipolatore (1) e si sigilla la camera con l'accortezza di ridistribuire lo strato di grasso da alto vuoto sulla guarnizione. Si porta la camera alla pressione di lavoro di $\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$.

4. Si posiziona il porta-campioni in corrispondenza del crogiolo tenendo chiuso lo *shutter* e si inizia a far circolare corrente attraverso la resistenza che si scalda per effetto *Joule*.
5. Si aumenta la corrente fino a quando la bilancia ai cristalli di quarzo non misura il flusso medio desiderato in nanometri al minuto. Ad ogni aumento di corrente corrisponde un aumento considerevole di temperatura, quindi il sistema è lasciato termalizzare dopo ogni variazione.
6. Quando il flusso si è stabilizzato si apre lo *shutter* e si fa partire il cronometro.
7. Raggiunto lo spessore desiderato, si chiude lo *shutter* e si diminuisce gradualmente la temperatura circolante nella resistenza del crogiolo.
8. Per evitare la formazione di condensa, si aspetta all'incirca un'ora prima di aprire la camera, in modo lasciare al sistema il tempo di raffreddarsi.
9. Infine si smonta il porta-campioni e, dopo aver rimosso la maschera, si ripongono i campioni ricoperti in un contenitore di plastica pulito

Eccettuato il passaggio relativo alla preparazione del substrato, la deposizione dell'oro sui campioni di ITO ricoperti di 6T è equivalente alla procedura descritta.

2.3.3 Calibrazione degli apparati di deposizione

Per poter utilizzare in maniera sistematica un apparato di deposizione, questo deve essere in grado di operare in modo riproducibile. In questa prospettiva il sistema prima dell'utilizzo va calibrato.

La calibrazione dell'apparato permette di avere un controllo indiretto sui campioni che si producono.

Calibrazione dell'apparato MBE per la deposizione del 6T

Di solito la calibrazione di un apparato di deposizione cerca la relazione lineare che lega la misura della massa restituita dalla microbilancia all'effettivo spessore di materia depositato. Questa condizione risulta soddisfatta nei metalli che hanno una mobilità superficiale bassa.

Quando si depositano delle molecole organiche si hanno spesso delle complicazioni dovute ai meccanismi di organizzazione superficiale. Questi meccanismi fanno sí che lo spessore dipenda pesantemente non solo dalla quantità di materiale depositato, ma anche da altri parametri della deposizione, come la temperatura, il flusso, la pressione e il substrato.

In questo lavoro si è scelto di calibrare il sistema, mettendo in relazione la massa misurata dalla bilancia al quarzo con la percentuale di superficie di ITO ricoperta dallo strato

di 6T, misurata tramite AFM. Dal punto di vista operativo si ottiene quindi un fattore di conversione:

$$C = \frac{\% \text{ di superficie di ITO ricoperta}}{ng \text{ misurati dalla microbilancia}}$$

Questa calibrazione, sebbene possa risultare a prima vista equivalente alla calibrazione dello spessore, ha una differenza importante; infatti considera che per unità di area, in condizioni di *sub-monolayer*, si abbia lo stesso numero di molecole, indipendentemente dallo spessore.

Oltre al problema nel definire la retta di calibrazione, nel caso di molecole organiche c'è un'altra problema di cui bisogna tenere conto, ossia il desorbimento sulla superficie.

Il desorbimento misura il flusso di particelle rimesse dalla superficie dopo essersi depositate ed è un meccanismo termicamente attivato.

Nel caso del 6T otteniamo ad esempio che, per temperature superiori a 100°C, il desorbimento coinvolge più del 90% delle molecole.

Si ha quindi che ogni retta di calibrazione è valida solo per un intervallo tanto più ristretto di temperature, quanto più è alta la temperatura di deposizione³.

Infine si è osservato che la calibrazione dell'apparato dipende fortemente anche dall'evoluzione della polvere dei cristalli di 6T all'interno del crogiolo, per questo motivo il sistema è stato soggetto a periodica ricalibrazione (circa una volta al mese).

La procedura di calibrazione del 6T sull'ITO si riassume in 4 passaggi:

1. Si deposita su un vetrino di ITO la quantità di materiale necessaria a ricoprire parzialmente la superficie⁴.
2. Si misura all'AFM la topografia del *film* di 6T e si stima, utilizzando *Gwyddion* (un *software* di analisi delle immagini AFM [28]), la percentuale di superficie ricoperta.
3. Utilizzando la percentuale di ricoprimento e la massa misurata dalla bilancia al punto (1), si calcola il nuovo fattore di calibrazione.
4. Si verifica il nuovo fattore di calibrazione fabbricando un nuovo campione e misurando all'AFM la compatibilità con il ricoprimento stimato a priori.

L'accordo che si ottiene nell'ultimo passaggio è una stima dell'adeguatezza del fattore di calibrazione stimato⁵.

³Il desorbimento cresce esponenzialmente con la temperatura.

⁴Per decidere la quantità di materiale da depositare in questo passaggio si utilizza la calibrazione precedente.

⁵Una stima più accurata del fattore di calibrazione, utilizzando più campioni a differente ricopertura, sarebbe la procedura corretta da seguire. Tuttavia, per lo scopo di questo lavoro, è sufficiente una stima a priori del ricoprimento grossolana (~ 5%). La misura esatta della percentuale di superficie ricoperta su ogni campione è fatta per misura diretta all'AFM.

A causa del desorbimento questa procedura va ripetuta per tutte le temperature a cui si deposita. Essendo i campioni per questo lavoro fabbricati a temperatura ambiente, o a $\sim 70^\circ\text{C}$, l'intero apparato è stato ricalibrato periodicamente per entrambe le temperature. Infine osserviamo che, per il 6T, non si ha una grossa dipendenza della percentuale di ricoprimento dalla velocità del flusso, quindi la calibrazione si può approssimare indipendente da esso.

Calibrazione dell'apparato PVD per la deposizione dell'oro

Per calibrare l'apparato di deposizione dell'oro si utilizza la relazione lineare che lega lo spessore dei *film* depositati alla massa misurata dalla microbilancia al quarzo. I metalli infatti, a differenza di molte molecole organiche, non vanno incontro a importanti fenomeni di organizzazione, poiché hanno un coefficiente di diffusione sulle superfici generalmente molto basso.

La bilancia del sistema di deposizione utilizzato era già stata calibrata, tuttavia un controllo diretto tramite delle misure AFM ha dimostrato che il valore in nanometri restituito dal *controller* della bilancia non era corretto⁶.

In particolare si è determinato un fattore di correzione $C = 3.13 \pm 0.16$ tale che la misura corretta si ottenga dalla seguente: (Spessore corretto) = $C \cdot$ (Spessore nominale).

Dal punto di vista generale, per misurare lo spessore di un *film*, si utilizza un gradino ripido fra il substrato e il *film* depositato.

Il metodo più semplice per creare un gradino è appoggiare una maschera metallica sulla superficie del campione durante la deposizione.

Tuttavia gli spessori di interesse per questo lavoro sono molto sottili ($\sim 1 \text{ nm}$) e il gradino che si ottiene con questa tecnica non è abbastanza definito per fare misure precise a questa scala.

Il problema è stato risolto sfruttando la bassa adesione che l'oro ha su una superficie di ossido di silicio.

Esplorando il campione con l'AFM si è cercato un punto dove casualmente fosse presente un graffio nel *film* d'oro.

Questi difetti sono molto definiti, perché si sviluppano seguendo il bordo dei grani del *film*. Ottenuta una immagine dove sia visibile distintamente sia il substrato sia il *film* depositato, si è stimato lo spessore calcolando la differenza fra la media delle altezze sul *film* e la media delle altezze misurate sul substrato. L'errore assegnato allo spessore è l'errore sulla media dell'altezza delle due regioni.

Per gli scopi di questo lavoro è stata sufficiente una calibrazione grossolana del sistema, ottenuta dal *fitting* di due punti e l'origine (Grafico 2.9).

⁶Almeno per spessori inferiori ai 2 nm

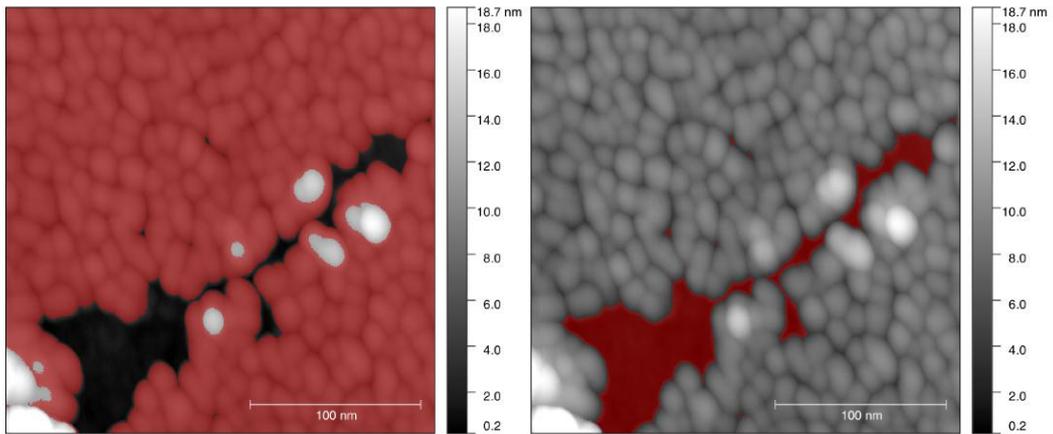


Figura 2.8: L'immagine mostra l'aspetto di un graffio nella *film* d'oro ($[250 \times 250] \mu m^2$). A destra la maschera rossa identifica la *film* e a sinistra la maschera rossa identifica il substrato.

Campione	Valore nominale [nm]	Valore misurato [nm]
1°	0.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1
2°	2 ± 0.1	6.2 ± 0.1

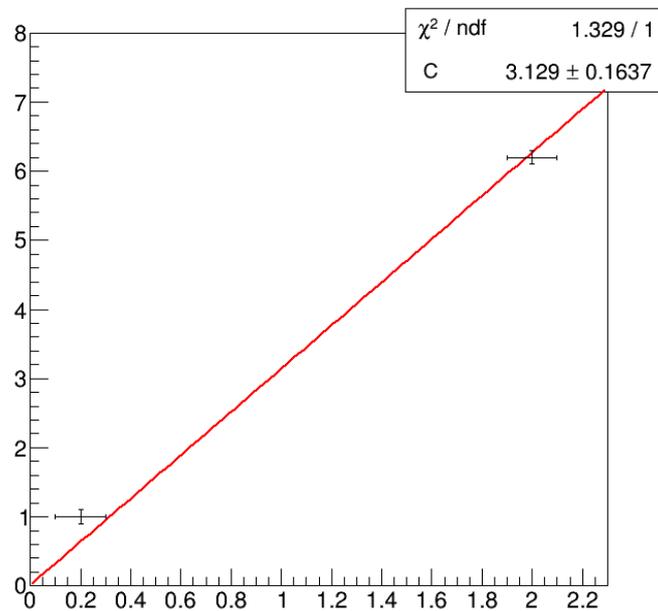


Figura 2.9: *Fit* della retta di calibrazione dell'apparato di deposizione dell'oro.

Capitolo 3

La microscopia a forza atomica

Introduzione

L'invenzione della microscopia a scansione di sonda (SPM) è considerata uno dei maggiori progressi nella fisica dei materiali dal 1950 ad oggi, perché ha permesso per la prima volta di misurare una superficie nello spazio reale a livello atomico, un aspetto, questo, spesso ignorato nella fisica dei materiali [40].

La microscopia a scansione include molte tecniche di microscopia che condividono due elementi operativi: l'utilizzo di una sonda acuminata (punta) e un meccanismo (*loop*) di retroazione, concepito in modo da tenere il parametro di interazione punta-superficie ad un valore costante mentre la sonda scansiona la superficie di un campione.

Gli SPM nascono con l'invenzione della microscopia a effetto *tunnel* (STM) da parte di *Gerd Binnig* e *Heinrich Rohrer* nel 1982.

La STM permette di misurare la topografia utilizzando la corrente di *tunnel* che si instaura fra una punta metallica e una superficie conduttrice ad una distanza di pochi Å (10^{-10} m).

Sebbene questa tecnica sia ancora ampiamente utilizzata, la limitazione principale è che non permette di scansionare materiali scarsamente conduttivi. Per questo motivo, nel 1986, *Gerd Binnig*, *Calvin Quate* e *Chritoph Gerber* inventarono il microscopio a forza atomica (AFM) [6] che permette di scansionare anche superfici isolanti.

Il primo AFM operava in contatto, in modo simile ad un profilometro, (*contact AFM*), ossia misurando la deflessione statica di una microleva (*cantilever*) alla cui estremiá era montata una punta acuminata.

Per misurare la deflessione, i primi AFM utilizzavano una punta STM posta sopra il retro conduttivo del *cantilever*.

Nel 1987 *Martin*, *Williams* e *Wickramasinghe* svilupparono la microscopia a forza atomica dinamica, che utilizzava una leva oscillante e un sistema interferometrico per la rilevazione

della deflessione [26].

Dopo la costruzione di questi primi strumenti la microscopia a forza atomica si è sviluppata trasversalmente a tutte le discipline che si interessano del mondo nanometrico e oggi è considerata uno degli strumenti fondamentali per l'investigazione e la manipolazione delle superfici.

3.1 Principio di funzionamento e modalità di misura

In generale un microscopio a forza atomica consiste in una microleva alla cui estremità è montata una punta il cui apice ha un raggio di curvatura inferiore ad una decina di nanometri.

Se la punta viene portata nelle vicinanze della superficie del campione, ossia ad una distanza di pochi nanometri, si instaurano delle forze di interazione tra gli atomi della punta e quelli del campione, che provocano una deflessione del *cantilever*. Tale deflessione è misurata utilizzando un raggio *laser* incidente sul retro del *cantilever* e riflesso verso una matrice di fotodiodi, che ne misura gli spostamenti.

Per controllare l'interazione punta-superficie sulla scala del nanometro, nella maggior parte delle tecniche viene utilizzato un meccanismo di retroazione che regola la distanza tra la punta e il campione, ossia mantiene costante la deflessione e quindi anche la forza che agisce tra loro. La mappa risultante dal segnale di retroazione rappresenta, in prima approssimazione, le variazioni della topografia della superficie del campione.

Oltre alla topografia, a seconda della natura dell'interazione fra la punta e la superficie, è possibile misurare la distribuzione spaziale di differenti proprietà superficiali e sub-superficiali quali, ad esempio, la variazione del campo elettrico, la variazione del potenziale superficiale o quella del campo magnetico [13].

Il rapido sviluppo della tecnologia AFM non è stato accompagnato da un altrettanto rapido sviluppo di uno *standard* nella nomenclatura delle varie modalità di misura; per questo motivo spesso la stessa tecnica viene indicata con nomi differenti.

Fra le tecniche AFM si possono distinguere due modalità principali di scansione: *contact* AFM e *non-contact* AFM.

In generale la modalità più utilizzata è il *non-contact* AFM con le sue varianti, dove la punta percepisce le variazioni nelle forze di *Van der Waals*.

Durante una scansione in *non-contact* AFM, una leva viene fatta oscillare ad una frequenza nota in prossimità della superficie di un campione.

Quando la distanza è nell'ordine dei 10 nm , la punta inizia ad interagire con la superficie e si osservano delle variazioni nell'ampiezza, nella fase e nella frequenza delle oscillazioni. I meccanismi che influenzano queste quantità non sono esclusivi di determinate proprietà, ma dipendono in maniera differente dalla composizione e dalla geometria del sistema

punta-campione [13].

Per questo motivo, a seconda del parametro di retroazione che si utilizza, si ottengono immagini topografiche differenti che mettono in risalto differenti proprietà delle superfici.

In *non-contact* AFM, il segnale di retroazione più utilizzato è l'ampiezza delle oscillazioni e la tecnica prende il nome di AFM a modulazione di ampiezza (AM-AFM).

Il *contact* AFM è storicamente la prima tecnica a essere stata sviluppata e funziona misurando direttamente la deflessione della leva in contatto con la superficie.

Questa tecnica presenta molti svantaggi rispetto al *non-contact*, infatti le forze in gioco sono generalmente più intense¹ e possono rovinare la superficie di campioni soffici o addirittura rovinare la punta stessa.

Tuttavia la misura di alcune proprietà superficiali, come la distribuzione della resistività su scala nanometrica (*conductive-AFM*), necessita di un contatto continuo fra la punta e la superficie durante la scansione, di conseguenza in certi casi il *contact* AFM rimane l'unica alternativa.

Attualmente la microscopia a forza atomica dinamica, basata sulla modulazione dell'ampiezza di una leva oscillante (AM-AFM), è la modalità di misura più utilizzata.

Nel paragrafo che segue saranno descritti i componenti relativi ad un AFM che opera in questa modalità che, salvo particolari requisiti, includono la componentistica delle altre tecniche.

3.2 Componenti e struttura di un AFM

Un microscopio a forza atomica, in generale, è composto da cinque elementi principali, un sistema leva-punta, un rilevatore, l'unità di movimento punta-campione, il sistema di retroazione e il sistema di analisi e rappresentazione delle immagini.

Il sistema leva-punta

I primi microscopi a forza atomica utilizzavano come sistema leva-punta dei fili di tungsteno piegati, alla cui estremità era posta una punta ottenuta per attacco elettrochimico [10].

L'attuale sviluppo della microelettronica ha reso possibile la fabbricazione delle leve utilizzando le tecnologie di costruzione dei circuiti integrati, come la fotolitografia e le procedure di *etching* [10].

La maggior parte delle leve sono realizzate in silicio o nitruro di silicio e per lo più sono modellate a forma di rettangolo o a *v-shape* [10].

Per misurare determinate proprietà delle superfici, le punte possono essere funzionalizzate

¹Le forze in gioco in *contact* AFM sono dell'ordine del nN , mentre nelle tecniche in non contatto la forza è dell'ordine delle centinaia di pN .

con una sottile copertura (*coating*) di differente composizione [10].

Il dorso della leva è metallizzato e riflettente, in questo modo si possono misurare le deflessioni della leva con un rilevatore ottico (fotodiode a quattro quadranti) senza diminuire l'intensità del fascio *laser*.

Le proprietà di maggiore interesse di una leva sono: la costante elastica k , la frequenza di risonanza ω_0 e il fattore di qualità Q .

La costante elastica permette di calibrare la leva e di ottenere misure assolute della forza esercitata sulla superficie del campione in relazione alla deflessione. La frequenza di risonanza è una delle quantità che controlla il tempo di reazione dello strumento. Il fattore di qualità misura lo smorzamento idrodinamico dovuto soprattutto all'interazione della leva con l'ambiente.

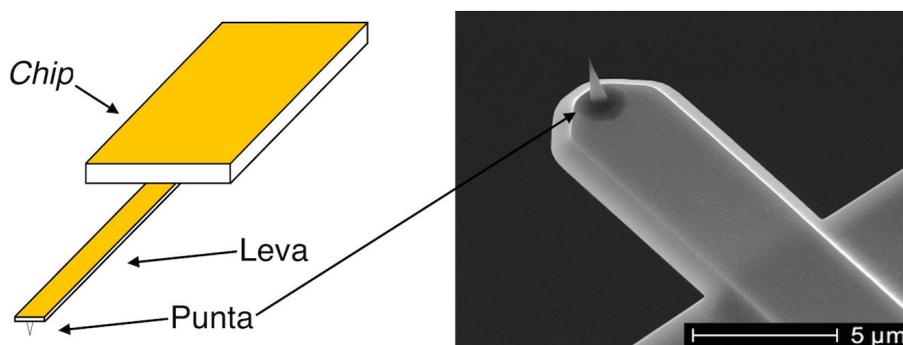


Figura 3.1: Schema costruttivo (**sinistra**) ed immagine al SEM (**destra**) di un sistema leva-punta. Il *chip* è un piccolo parallelepipedo realizzato nello stesso materiale con cui è fatta la leva e permette all'utente di posizionare la punta con delle pinzette (Le proporzioni nella figura a sinistra sono volutamente non sono realistiche).

Rilevatore a quattro quadranti (fotodiode)

Il fotodiode è il componente che misura la deflessione della leva causata dalla forza punta-superficie.

Storicamente come rilevatore sono stati utilizzati differenti dispositivi basati su principi fisici diversi, tuttavia il dispositivo più utilizzato per sensibilità e semplicità è la leva ottica.

La leva ottica è un sistema che permette di misurare l'inclinazione di una superficie riflettente, misurando lo spostamento relativo di un raggio di luce riflesso.

In un apparato AFM, un raggio *laser* proveniente da un diode allo stato solido è riflesso sul dorso metallizzato della leva e la deflessione è misurata da una matrice di fotodiodi sensibile alla posizione.

La corrente in uscita dai fotodiodi ha un'intensità molto bassa, viene quindi amplificata da un differenziale che genera il segnale in uscita in volt.

La matrice di fotodiodi è generalmente composta da quattro aree differenti e permette la misura sia delle forze normali sia delle forze laterali.

Un sistema correttamente calibrato permette di misurare deflessioni dell'ordine di $10^{-2} nm$. In ultima analisi, la sensibilità di una leva ottica è limitata dal rumore termico. Si dimostra infatti che l'amplificazione di una deflessione Δz è proporzionale a $\frac{D}{L}$, dove L e D sono rispettivamente la lunghezza della leva e la distanza punta-fotodiodo [10].

L'errore commesso a causa di una inadeguata amplificazione si può quindi eliminare modificando semplicemente le dimensioni fisiche del sistema.

Un altro sistema utilizzato per la misura della deflessione è basato sul fenomeno della piezoresistività, dove, ad una variazione della geometria della punta, corrisponde una variazione della resistenza del sistema [10]. I sistemi auto-sensibili basati su materiali piezoelettrici sono generalmente piccoli e compatti, tuttavia il rapporto segnale rumore che si riesce ad ottenere non è buono come per un sistema a leva ottica.

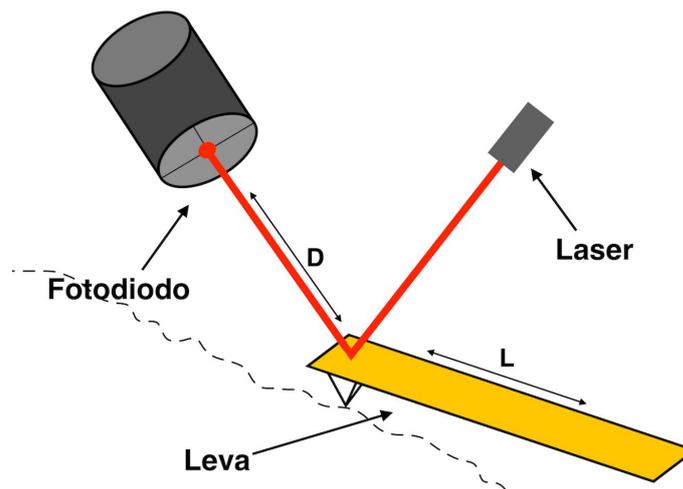


Figura 3.2: Schema di un rilevatore AFM basato sulla leva ottica

L'unità di movimento punta-campione

L'unità di movimento punta-campione è l'insieme dei componenti addetti al movimento relativo della punta rispetto al campione.

Generalmente il sistema è composto da un insieme di attuatori piezoelettrici molto accurati con una precisione spaziale sotto l'Å.

In un AFM che opera in modulazione di ampiezza sono presenti due tipi di attuatori piezoelettrici. Il primo è utilizzato per fare oscillare la punta, mentre il secondo è utilizzato per muovere la punta relativamente alla superficie del campione durante la scansione.

Quest'ultimo prende il nome di *scanner* e, a seconda del tipo di microscopio, può muovere

la punta (sistema a scansione di punta) o il campione (sistema a scansione di campione). Esistono differenti configurazioni, tuttavia una configurazione molto conveniente utilizza un piezo-tubo segmentato e cavo, che permette di compiere movimenti lungo i tre assi cartesiani \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} (Figura 3.3). Gli *scanner* basati su un tubo piezoelettrico sono molto utilizzati, perché hanno frequenze proprie di risonanza molto alte e permettono di misurare superfici che spaziano fra il nm^2 e μm^2 .

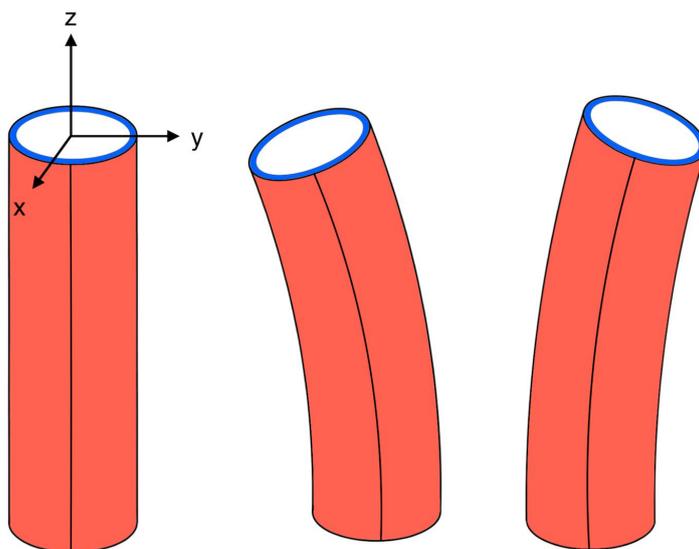


Figura 3.3: Schema del funzionamento di un tubo piezoelettrico

Il principio di funzionamento di un materiale piezoelettrico è basato sull'esistenza di una relazione che lega la deformazione del cristallo al potenziale elettrico applicato, tuttavia questa relazione non è lineare e necessita di una accurata calibrazione [10].

In aggiunta alla non linearità, esistono delle problematiche che possono causare serie distorsioni durante il processo di acquisizione immagine. Le più importanti sono l'isteresi, il *creep*, l'invecchiamento e il *drift* termico [10].

Alcuni di questi difetti possono essere corretti con appositi algoritmi che tengono memoria delle deformazioni precedenti.

Sistemi più sofisticati utilizzano un meccanismo di retroazione che tiene conto della attuale deformazione del piezo e cercano di minimizzare la differenza fra il valore richiesto e il valore misurato, attraverso un sistema *close-loop* [10].

In ultima analisi esistono *software* dedicati, che permettono di correggere digitalmente le deformazioni indotte dai difetti del piezo-tubo dopo l'acquisizione dell'immagine [28].

Tuttavia bisogna sempre ricordare che l'elaborazione immagini è un riarrangiamento dell'informazione contenuta nel *set* di dati e, nel caso di deformazioni, serve solamente a migliorarne la visualizzazione, ma non aggiunge informazioni.

Il sistema di retroazione

Con sistema di retroazione si intende l'insieme dei sistemi elettronici addetti alla misura e al controllo di tutti i parametri durante una scansione.

In un sistema AM-AFM si utilizza un amplificatore *lock-in* sintonizzato alla frequenza di oscillazione ω della leva. L'amplificatore restituisce un segnale relativo all'ampiezza media dell'oscillazione, che è poi confrontato con un valore di riferimento $A_{\text{set-point}}$.

L'obiettivo del sistema di retroazione è tenere il più basso possibile (al meglio azzerare) il segnale di errore $A_{\text{set-point}} - A_i$. Generalmente è utilizzato un sistema proporzionale-integrale-differenziale (PID) [10].

L'uscita del sistema di retroazione restituisce un segnale in volt al piezo-tubo che controlla l'asse \hat{z} , ripristinando il valore di *set-point* dell'ampiezza mediante lo spostamento della punta (o del campione).

Il *loop* della retroazione segna il limite superiore per la massima velocità di scansione del microscopio.

Se si opera in *contact-AFM* il sistema di retroazione, anziché misurare l'ampiezza media delle oscillazioni, utilizza le variazioni nella deflessione del *laser*.

In questo caso il *set-point* è proporzionale alla deflessione della leva da mantenere costante. Se è nota la costante di forza del *cantilever*, dalla deflessione si può ricavare la forza esercitata sulla superficie [10].

3.3 Forze di interazione punta-superficie

Le forze di interesse in microscopia a forza atomica sono di origine elettromagnetica e sono la geometria e la composizione del sistema a dare origine a differenti curve forza-distanza.

In assenza di forze esterne, le principali forze coinvolte in aria sono: l'interazione di *Van der Waal*, le forze repulsive a corto raggio e le forze di adesione e capillari.

Le forze coinvolte sono sia attrattive che repulsive e la loro azione si sovrappone.

La differente natura e il fatto che non si possano separare le singole forze rendono l'analisi del problema complessa.

Forze a lungo raggio: forze di Van der Waal

Escludendo la presenza di forze esterne, le forze con il maggior raggio di interazione sono l'insieme delle forze sotto il nome di forze di *Van der Waals*.

Queste sono di tipo attrattivo e per una punta AFM sono rilevabili a partire da 10 *nm* di distanza.

Le forze di *Van der Waals* fra atomi e molecole sono dovute all'interazione fra dipoli elettrici. Più specificatamente ci sono tre possibili interazioni: l'interazione dipolo-dipolo, l'interazione dipolo-ione, l'interazione ione-ione.

zione dipolo indotto-dipolo e l'interazione dipolo indotto-dipolo indotto.

Esse scalano secondo un andamento $\frac{1}{r^6}$, dove r è la distanza fra i singoli elementi interagenti.

Nel caso di un sistema punta-superficie, l'azione collettiva degli elementi componenti il sistema cambia la dipendenza spaziale della forza [11].

L'approssimazione piú utilizzata si deve ad *Hamaker*, che schematizza il sistema punta-campione con una sfera e un piano [11].

Utilizzando questo modello si ottiene un andamento della forza dato da:

$$F_{vdW} = -\frac{HR}{6d^2} \quad (3.1)$$

dove H è la costante di *Hamaker*, R è il raggio di curvatura della punta² e d è la distanza punta superficie.

Modelli piú sofisticati permettono di ricavare espressioni piú realistiche di F_{vdW} , tuttavia le informazioni fondamentali si estraggono già dall'equazione (3.1) [11].

Forze a corto raggio: forze di contatto

Fra due atomi o molecole, oltre alle forze di *Van der Waals* attrattive e lungo raggio, esistono anche delle forze repulsive a corto raggio (Repulsione di Pauli).

Tuttavia le forze repulsive a corto raggio ($\sim 0-2 \text{ nm}$) che si misurano su una leva AFM, generalmente non hanno la dipendenza spaziale della forza di repulsione di Pauli. Infatti nell'interazione sono coinvolte diverse centinaia di atomi e la descrizione della effettiva forza di repulsione è fornita dal meccanismo di contatto meccanico.

Quando due corpi sono messi in stretto contatto, le loro superfici vengono deformate e la deformazione dipende dalla forza applicata e dalle proprietà del materiale. Questo meccanismo è detto indentazione e, per piccoli movimenti, è reversibile [11] e descritto dalla teoria dei solidi elastici continui [36].

Forza capillare

In condizioni ambientali l'acqua presente sotto forma di vapore acqueo nell'aria tende a condensare nei difetti reticolari delle superfici idrofiliche.

Per questo motivo la superficie di un campione generico presenta sempre un sottilissimo strato di acqua di uno spessore compreso uno e due nanometri [11].

Durante l'approccio della punta si forma quindi un menisco di acqua fra l'apice e la superficie.

La presenza di un menisco d'acqua durante la scansione ha delle conseguenze di cui bisogna tenere conto.

²Nel modello di *Hamaker* la punta è schematizzata sferica

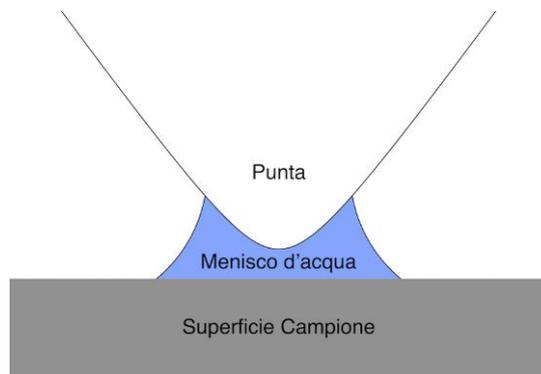


Figura 3.4: Menisco d'acqua fra la punta e il campione

Si aggiunge infatti un'ulteriore forza attrattiva sulla leva, che risulta essere una convoluzione dell'interazione sull'area coperta dal menisco.

Questo meccanismo limita quindi la risoluzione massima ottenibile in condizioni ambientali, ma allo stesso tempo l'acqua modula l'interazione, garantendo una interazione più stabile.

Si può osservare la formazione di un menisco attraverso la misura delle curve forza-distanza in avvicinamento e in allontanamento. Se il ciclo presenta dell'isteresi non trascurabile, esso corrisponde alla formazione o alla distruzione di un menisco [11], infatti le forze capillari, a differenza delle altre forze analizzate, non sono forze conservative.

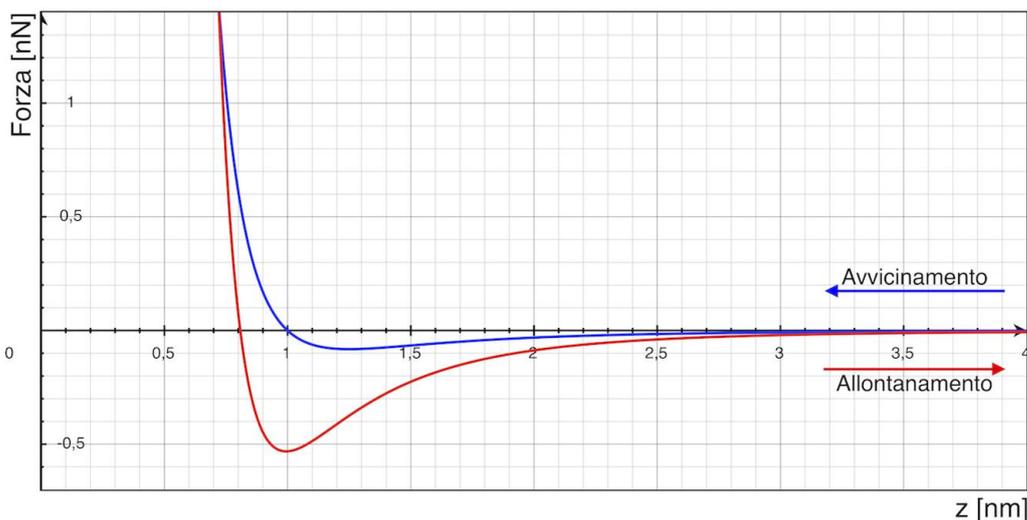


Figura 3.5: Tipico andamento della forza punta-superficie. La presenza di un ampio ciclo di isteresi è dovuta alle forze non conservative come la formazione e la rottura di un menisco d'acqua

3.4 Teoria dell'AFM a punta oscillante

La nascita di una teoria sui fondamentali della microscopia a forza atomica a punta oscillante ha richiesto all'incirca venti anni [12]. Una gestazione così lunga fu dovuta ad una eccessiva confidenza nelle capacità dei primi microscopi, che portò a sottovalutare l'importanza di avere una teoria solida dell'AFM dinamico [12].

L'obiettivo di una teoria dinamica AFM è fornire delle espressioni matematiche fra le quantità osservabili (l'ampiezza, lo sfasamento e la frequenza di risonanza) e le proprietà del campione in analisi.

Inoltre una teoria completa deve essere anche in grado di spiegare la dipendenza degli osservabili dalla distanza punta-superficie. Un istruttivo punto di partenza per teorie più sofisticate è il cosiddetto modello a massa puntuale (*point-mass model*).

Questo modello approssima il sistema leva-punta con un oscillatore armonico smorzato, la cui massa è concentrata interamente sulla punta [12].

3.4.1 Modello a massa puntuale

Il modello a massa puntuale è l'approssimazione più semplice del modello a punta oscillante. La geometria del sistema leva-punta è approssimata da una massa fissata all'estremità di una molla spinta da una forza sinusoidale esterna. Per completare il modello, si aggiungono uno smorzamento viscoso e l'interazione punta-superficie dipendente dalla distanza dal campione (figura 3.6) [12].

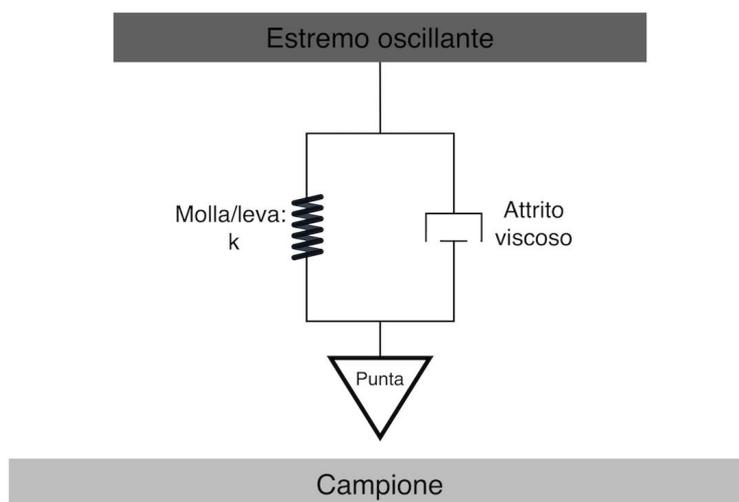


Figura 3.6: Nel modello a massa puntuale l'intera massa del sistema è posta sulla punta e la deflessione della leva è approssimata dalla deformazione di una molla di costante elastica k .

L'equazione del moto del sistema diventa quindi equivalente all'equazione del moto di un oscillatore armonico smorzato e forzato con l'aggiunta della forza di interazione punta-superficie:

$$m\ddot{z} = -kz - \frac{m\omega_0}{Q}\dot{z} + F_0 \cos(\omega t) + F_{p.s.}(d) \quad (3.2)$$

dove m è la massa efficace della punta, z è la deflessione della leva, k è la costante elastica della leva, $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ è la frequenza di risonanza naturale del sistema, Q è il fattore di qualità della leva³, F_0 e ω sono l'ampiezza e la frequenza della forzante e $F_{p.s.}(d)$ è la forza sulla punta dovuta all'interazione punta-superficie.

L'equazione (3.2) è una equazione differenziale del secondo ordine non lineare. La non linearità è dovuta a $F_{p.s.}(d)$ che, come visto precedentemente, ha una espressione complessa. Esistono tuttavia delle approssimazioni che permettono di linearizzare l'equazione (3.2) in modo da ottenere delle espressioni analitiche per gli osservabili.

Prima di tutto cerchiamo la soluzione generale dell'equazione del moto per la punta lontana dalla superficie.

In questa condizione è ragionevole pensare che $F_{p.s.}(d) \rightarrow 0$.

L'equazione (3.2) diventa quindi:

$$m\ddot{z} = -kz - \frac{m\omega_0}{Q}\dot{z} + F_0 \cos(\omega t) \quad (3.3)$$

Il moto descritto da questa equazione fornisce molte delle definizioni e dei concetti necessari a descrivere l'AFM dinamico.

Incominciamo facendo due considerazioni limite di carattere qualitativo:

1. A frequenze forzanti basse rispetto alla frequenza di oscillazione libera del sistema, la risposta è controllata dalla rigidità della leva e quindi l'oscillatore si muove sincrono alla forzante con un'ampiezza vicina $\frac{F_0}{k}$.
2. A frequenze molto elevate rispetto ω_0 , il termine kz è piccolo comparato con $\frac{d^2z}{dt^2}$, quindi la risposta è controllata dall'inerzia e la punta rimane in quiete.

Analizzato in maniera rigorosa, l'oscillatore armonico smorzato ha tre diversi comportamenti che dipendono dall'entità dello smorzamento. Tuttavia nella maggior parte dei problemi di AFM dinamico il regime di sotto-smorzamento è l'unico a essere rilevante. In questo regime si ha che $\frac{1}{2Q} < 1$.

La soluzione dell'oscillatore sotto-smorzato è data da:

$$z = B \cdot \exp\left(-\frac{\alpha}{2}t\right) \cos(\omega_r t - \beta) + A \cos(\omega t - \phi) \quad (3.4)$$

³Il fattore di qualità Q è un numero puro in relazione allo smorzamento viscoso della leva. Si approssima come il rapporto fra la frequenza di risonanza ω_0 e la larghezza di ω a metà altezza (FWHM) dell'equazione (3.6).

dove $\alpha = \frac{\omega_0}{Q}$.

L'equazione (3.4) ha un termine transiente e un termine stazionario. Inizialmente entrambi sono importanti per la descrizione del moto, tuttavia, dopo un tempo pari a $\frac{2Q}{\omega_0}$, il termine transiente diminuisce di un fattore $\frac{1}{e}$.

Il termine stazionario è una funzione cosinusoidale che oscilla con la frequenza ω della forzante e con uno sfasamento ϕ . Il termine esponenziale è modulato da una oscillazione con frequenza ω_r , corrispondente alla nuova frequenza di risonanza dell'oscillatore armonico:

$$\omega_r = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}} \quad (3.5)$$

Anche per leve con un basso fattore di qualità⁴, l'equazione (3.5) mostra che non si ha una variazione sostanziale con la frequenza naturale del sistema ($\omega_r \sim \omega_0$).

I valori di B e β nell'equazione (3.4) dipendono unicamente dalle condizioni iniziali.

I parametri fondamentali per descrivere il moto della leva sono l'ampiezza A e lo sfasamento ϕ del termine stazionario. L'espressione di A è una lorenziana definita da:

$$A(\omega) = \frac{F_0/m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\omega_0/Q)^2}} \quad (3.6)$$

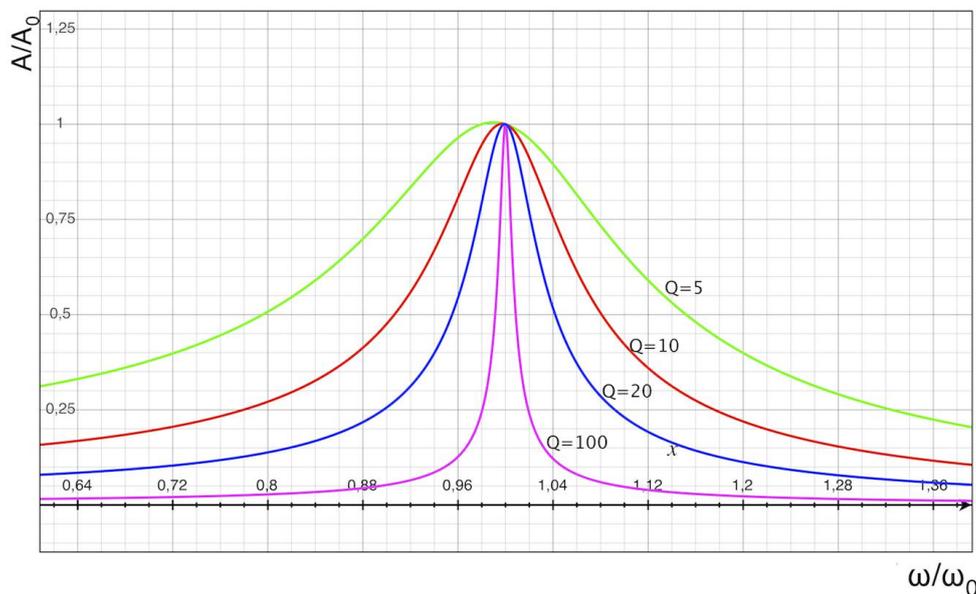


Figura 3.7: Variare dell'ampiezza relativa in funzione della frequenza per diversi fattori di qualità Q .

⁴In aria il fattore di qualità delle leve è superiore a 100.

e l'espressione di ϕ è data da:

$$\tan \phi = \frac{\omega \omega_0 / Q}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (3.7)$$

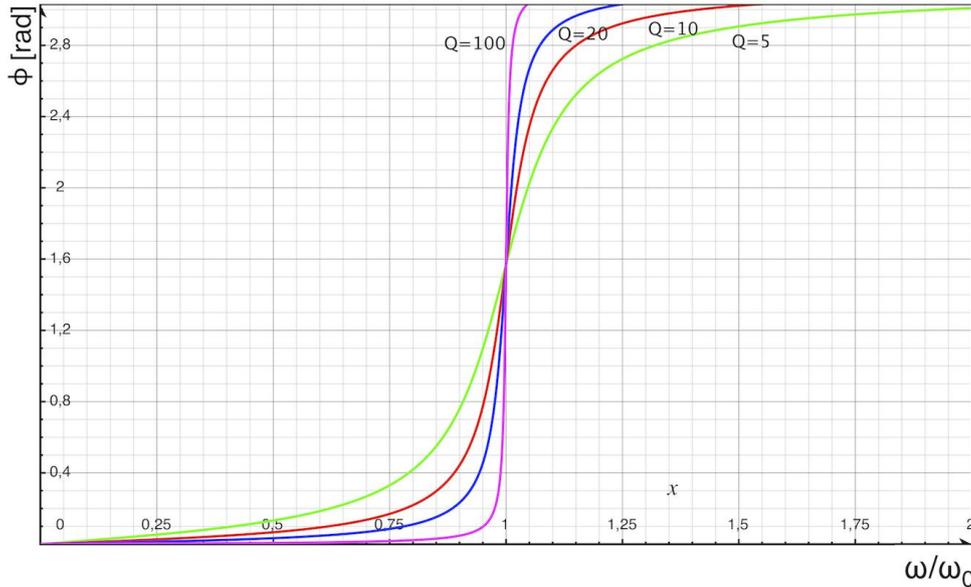


Figura 3.8: Variare della fase in funzione della frequenza per diversi fattori di qualità Q .

In presenza di smorzamento, la frequenza ω della forzante per cui si ha il massimo dell'ampiezza di oscillazione non coincide con la frequenza, per cui l'energia assorbita dall'oscillatore è massima. Il massimo nell'ampiezza si ha:

$$\omega_m = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} \quad (3.8)$$

dove l'ampiezza vale:

$$A_m = \frac{2Q^2 F_0}{k} \sqrt{\frac{1}{4Q^2 - 1}} \quad (3.9)$$

Il massimo dell'energia è strettamente legato allo sfasamento, infatti l'assorbimento è massimo quando lo sfasamento è $\frac{\pi}{2}$. Considerando l'equazione (3.7), si osserva che $\phi = \frac{\pi}{2}$ per $\omega = \omega_0$, indipendentemente dal valore di Q , questo prova che l'energia assorbita ha il massimo per ω_0 .

L'equazione (3.9) per valori elevati di Q si riduce a $A(\omega_0)$:

$$A_0(\omega_0) \approx A_m = \frac{QF_0}{k} \quad (3.10)$$

3.4.2 Modello debolmente perturbato

Analizziamo l'equazione (3.2): la forza totale sulla punta include la risposta elastica $k(z - z_0)$, lo smorzamento viscoso e la forza di interazione F_{ps} . Per piccole oscillazioni rispetto alla posizione di equilibrio ($z = z_0$) la forza punta superficie può essere sviluppata al primo ordine:

$$F_{ps}(z) = F_{ps}(z_0) + \left. \frac{dF_{ps}}{dz} \right|_{z_0} \cdot z \quad (3.11)$$

In questa approssimazione il gradiente della forza è il fattore rilevante che influenza il moto della punta. L'interazione totale è quindi caratterizzata da una costante di forza efficace k_{eff} :

$$k_{eff} = k - \left. \frac{dF_{ps}}{dz} \right|_{z_0} \quad (3.12)$$

Utilizzando questa espressione otteniamo che l'equazione (3.2) diventa equivalente all'equazione (3.3), dove alla costante elastica della molla è sostituita la costante elastica efficace.

Dalla 3.12 segue la nuova frequenza di risonanza:

$$\omega_{eff}^2 = \frac{k_{eff}}{m} = \omega_0^2 - \frac{1}{m} \left. \frac{dF_{ps}}{dz} \right|_{z_0} \quad (3.13)$$

La differenza $\Delta\omega = \omega_{eff} - \omega_0$ si può approssimare:

$$\Delta\omega \approx -\frac{\omega_0 k_{ps}}{2k} \quad (3.14)$$

Queste equazioni mostrano che, se la forza può essere linearizzata, il sistema leva-punta si comporta come un oscillatore armonico la cui frequenza di risonanza dipende dal gradiente dell'interazione.

La dipendenza dell'ampiezza dall'effettiva frequenza di risonanza fornisce il primo meccanismo per spiegare il variare dell'ampiezza rispetto l'intensità della forza di interazione, o in altri termini rispetto la distanza punta-superficie.

Per una generica frequenza della forzante otteniamo la seguente espressione per l'ampiezza:

$$A(\omega, z) = \frac{F_0/m}{\sqrt{\left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{\dot{F}_{ps}}{m}\right)^2 + \frac{\omega^2}{Q^2} \left(\omega_0^2 - \frac{\dot{F}_{ps}}{m}\right)}} \quad (3.15)$$

dove per semplicità di notazione $\dot{F}_{ps} = \left. \frac{dF_{ps}}{dz} \right|_{z_0}$.

Se assumiamo che la punta sia eccitata alla frequenza di risonanza naturale $\omega = \omega_0$, la (3.15) diventa:

$$A(\omega_0, z) = \frac{F_0/m}{\sqrt{\left(\frac{\dot{F}_{ps}}{m}\right)^2 + \frac{\omega_0^4}{Q^2} - \frac{\omega_0^2 \dot{F}_{ps}}{Q^2 m}}} \quad (3.16)$$

Allo stesso modo si può ricavare lo sfasamento per una frequenza generica:

$$\tan \phi = \frac{\omega}{Q(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{\dot{F}_{ps}}{m})} \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\dot{F}_{ps}}{m}} \quad (3.17)$$

e fissata la frequenza forzante $\omega = \omega_0$:

$$\tan \phi = -\frac{m\omega_0}{Q\dot{F}_{ps}} \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\dot{F}_{ps}}{m}} \quad (3.18)$$

Le espressioni appena ricavate possono essere riscritte per mettere in evidenza lo sfasamento e l'ampiezza relativa in relazione alla costante elastica e al fattore di qualità. In questo modo, ipotizzando un andamento della forza di interazione simile a quello descritto in figura (3.5), possiamo avere un'idea qualitativa di come variano A/A_0 e ϕ con la distanza punta campione (Figura (3.9) e (3.10)). Otteniamo:

$$\frac{A(z)}{A_0} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{Q\dot{F}_{ps}}{k}\right)^2 - \frac{\dot{F}_{ps}}{k} + 1}} \approx \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{Q\dot{F}_{ps}}{k}\right)^2 + 1}} \quad (3.19)$$

$$\phi(z) = \arctan\left(-\frac{k}{Q\dot{F}_{ps}} \sqrt{1 - \frac{\dot{F}_{ps}}{k}}\right) \approx \arctan\left(-\frac{k}{Q\dot{F}_{ps}}\right) \approx \frac{\pi}{2} + \frac{Q\dot{F}_{ps}}{k} \quad (3.20)$$

I grafici (3.9) e (3.10) mostrano l'andamento di A/A_0 e ϕ per un oscillatore forzato alla frequenza di risonanza libera ω_0 durante l'avvicinamento ad una superficie.

Il grafico (3.11) rappresenta l'andamento qualitativo della forza utilizzata per tracciare i grafici.

I differenti colori rappresentano differenti rapporti $\frac{Q}{k}$ nell'ipotesi⁵ che il termine $\frac{\dot{F}_{ps}}{k}$ sia trascurabile nelle equazioni (3.19) e (3.20). Notiamo come la fase risulti simmetrica rispetto $\frac{\pi}{2}$ quando la forza cambia da attrattiva a repulsiva.

⁵Questa condizione è garantita per i parametri tipici delle leve AFM

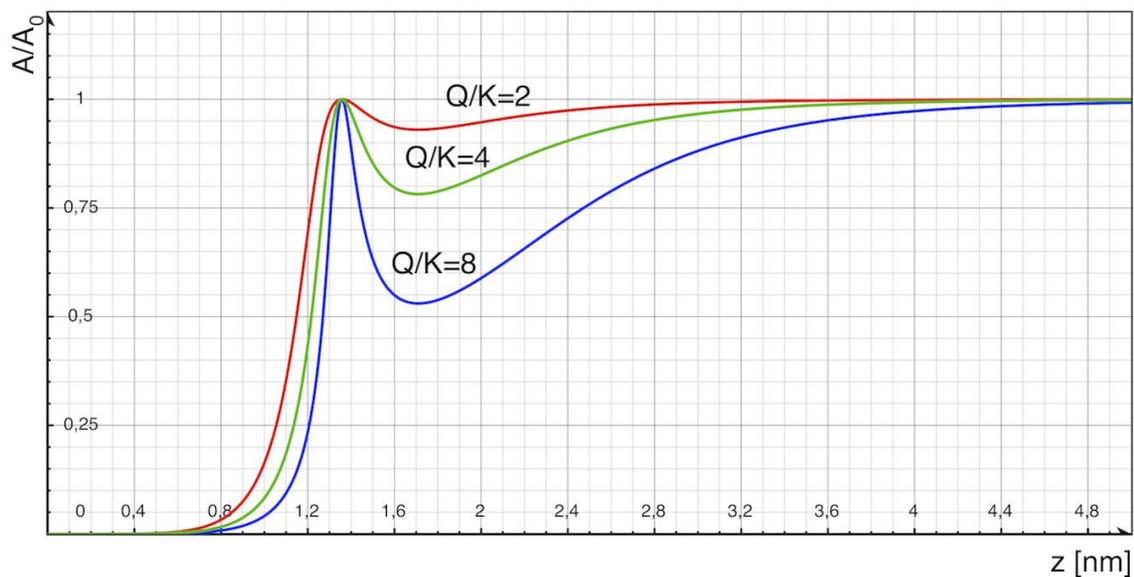


Figura 3.9: Andamento qualitativo di $\frac{A}{A_0}$ durante l'avvicinamento della punta alla superficie per differenti rapporti Q/k . k è espresso in $[N/m]$.

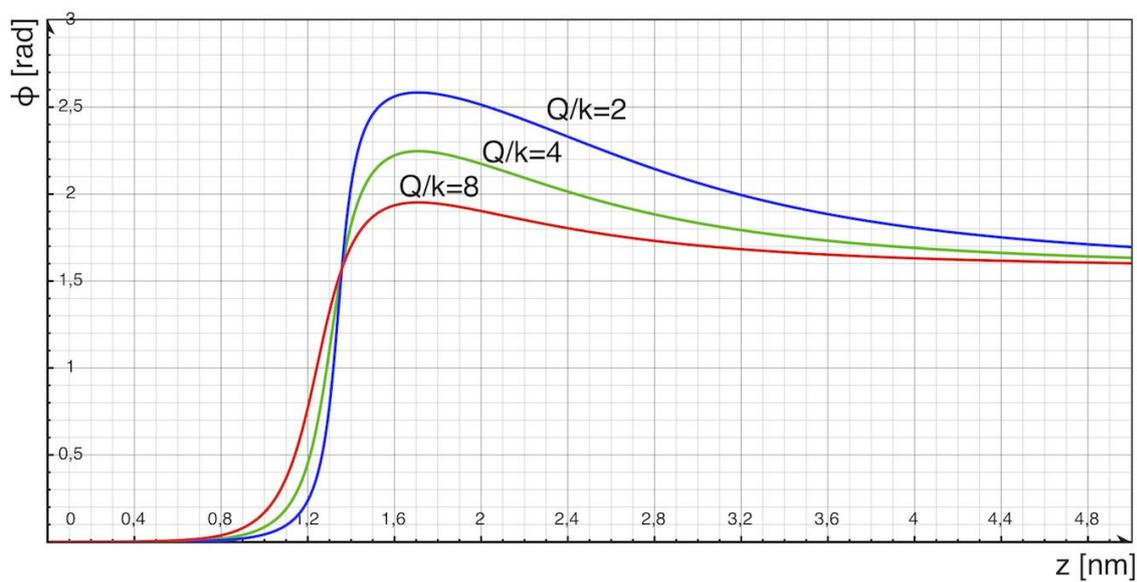


Figura 3.10: Andamento qualitativo di ϕ durante l'avvicinamento della punta alla superficie per differenti rapporti Q/k . k è espresso in $[N/m]$.

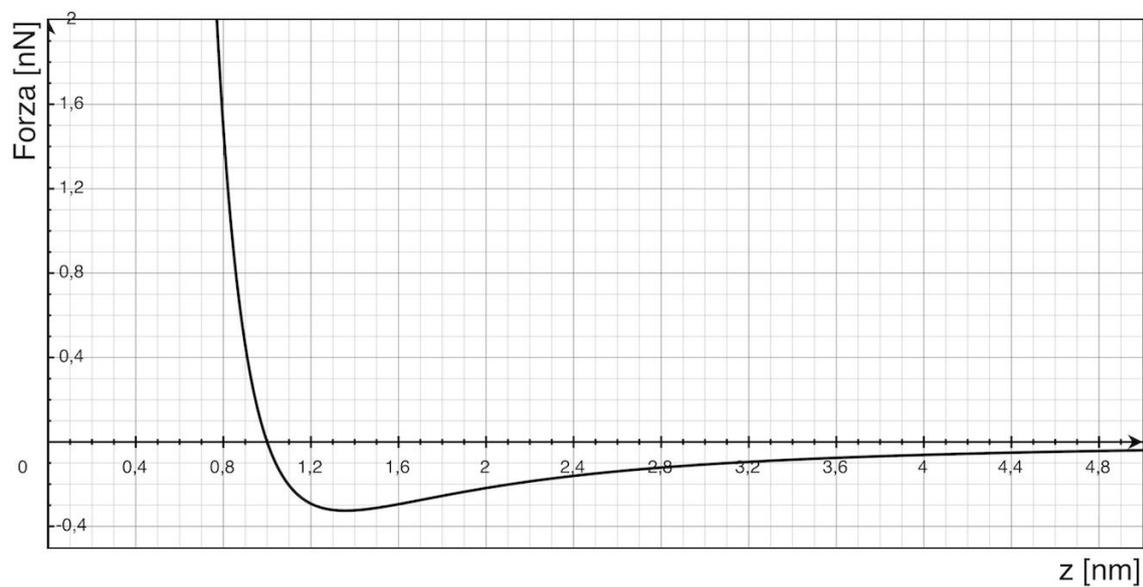


Figura 3.11: Andamento qualitativo della forza utilizzato per tracciare i grafici (3.9) e(3.10). L'espressione ha la forma: $F(z) = \frac{A}{z^5} - \frac{B}{z^2}$.

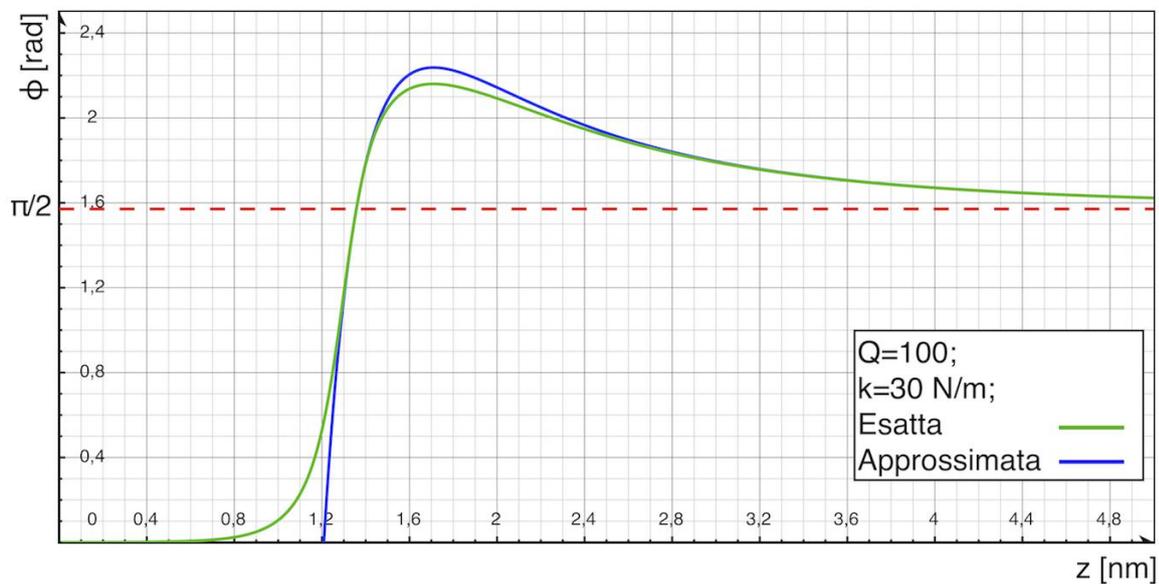


Figura 3.12: Confronto fra l'espressione esatta e l'espressione approssimata di ϕ (equazione 3.20).

Un approccio basato sul modello dell'oscillatore armonico è utile per capire la dinamica di un AFM oscillante; tuttavia in molti casi questo approccio non riesce ad avere un accordo totale con gli esperimenti, ma solo nei limiti di piccole variazioni nell'intorno della frequenza di risonanza (Equazioni 3.6 e 3.7).

Le limitazioni del modello si possono ricondurre alle ipotesi iniziali:

- Si assume che le forze punta-superficie inducano solamente una traslazione della frequenza di risonanza, ossia che la forza sia conservativa o debolmente dissipativa [12].
- Si ipotizza sempre che $k > \frac{dF_{ps}}{dz}|_{z_0}$ [12].

Durante molti esperimenti inoltre l'ampiezza delle oscillazioni è maggiore di 1 nm , di conseguenza l'approssimazione al primo ordine della forza di interazione risulta inadeguata [12].

3.5 Tecniche utilizzate

3.5.1 *Tapping mode* AFM

Il *tapping-mode*, detto anche AFM a contatto intermittente, fa parte delle tecniche basate sulla modulazione dell'ampiezza.

In questa modalità, la punta è fatta vibrare alla frequenza naturale della leva con una ampiezza di oscillazione al più di qualche nm .

Le oscillazioni permettono di limitare il tempo di interazione con il campione in modo da avere forze medie meno intense rispetto al *contact-mode*.

Durante una scansione in *tapping-mode* è possibile controllare il segno del gradiente della forza di interazione. Si riesce a fare questo acquisendo contemporaneamente alla topografia il segnale ϕ dello sfasamento.

Dal grafico (3.12) si osserva infatti che, a seconda del segno della derivata della forza, si ha uno sfasamento ϕ maggiore o minore di $\frac{\pi}{2} \equiv 90^\circ$.

Tuttavia un confronto diretto con il modello debolmente interagente deve essere cauto. L'utilizzo infatti di oscillazioni dell'ordine del nanometro potrebbe andare in contrasto con l'ipotesi alla base del modello di ampiezza $\rightarrow 0$.

Una versione meno invasiva del *tapping-mode* è la modalità *small amplitude-small set-point* [33]. In questo regime la leva viene eccitata con una forzante molto debole, in modo da avere oscillazioni molto piccole.

L'utilizzo di oscillazioni piccole ha una serie di vantaggi:

1. Permette di utilizzare il modello debolmente interagente con maggiore sicurezza.

2. Limita la creazione di artefatti nelle immagini dovuti all'attraversamento di punti di instabilità⁶
3. Riduce la forza di interazione con la superficie e la dispersione di energia.

In questa modalità il *tapping-mode* somiglia operativamente al *true non-contact* e la nomenclatura si spreca nel distinguere le due tecniche. Tuttavia un *true non-contact* rigoroso ha dispersione energetica sulla superficie $\rightarrow 0$. Questa condizione è applicabile solo in ambienti particolari (i.e. alto vuoto), dove il fattore di qualità della punta è molto alto. Bisogna inoltre considerare che durante la misura in aria si ha sempre un contributo importante dalle forze capillari e dalle forze di adesione, quindi l'utilizzo di piccole oscillazioni fa sì che la scansione avvenga sempre all'interno di un menisco d'acqua (Figura 3.4). Una conseguenza dello *small amplitude-small set-point* è l'aumento relativo del rumore elettronico in regime di piccole oscillazioni. È richiesta infatti una forzante⁷ molto piccola che inevitabilmente ha un rapporto segnale rumore molto piccolo.

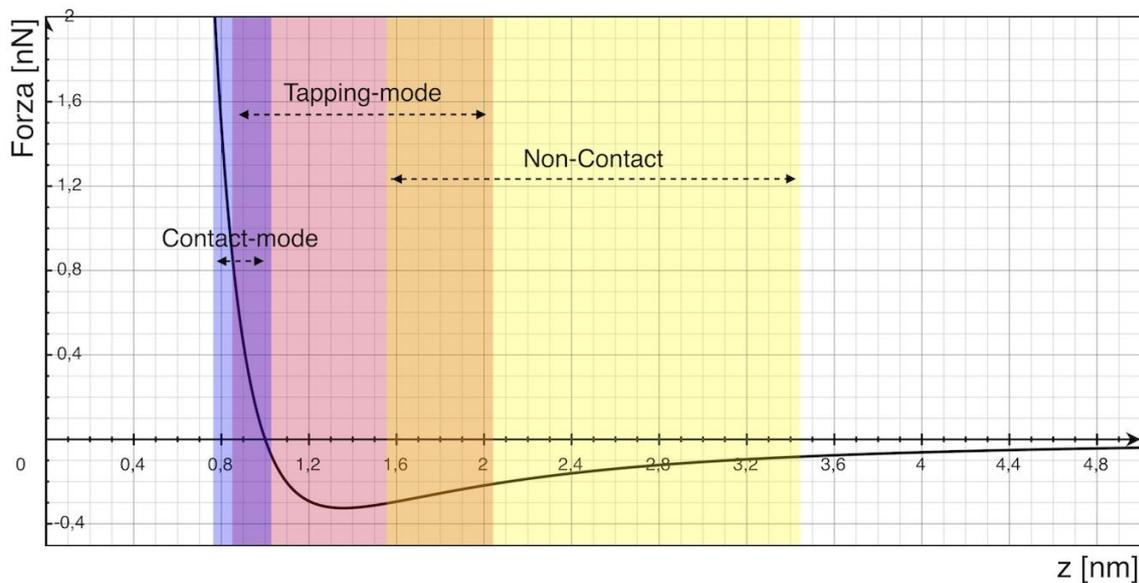


Figura 3.13: Il grafico mostra l'intervallo operativo delle principali modalità di misura della topografia. La divisione non è netta ed in particolare il *tapping mode* e il *non-contact* in determinate configurazioni si sovrappongono.

⁶Nel contesto del modello debolmente interagente vediamo che l'ampiezza e la fase non sono funzioni invertibili, quindi per determinati valori di $A_{set-point}$ il sistema diventa instabile.

⁷Nel caso di un attuatore piezoelettrico la forzante è un potenziale.

3.5.2 Kelvin probe AFM

La tecnica della sonda Kelvin (*Kelvin probe*), deve il nome a *William Thomson*, conosciuto anche come *Lord Kelvin*, che per primo l'introdusse nel 1898.

Questa tecnica permette di misurare il potenziale di contatto fra due metalli collegati elettricamente, in particolare la *Kelvin probe microscopy* (KP-AFM) permette di correlare il potenziale di contatto alla topografia su scala nanometrica [29].

Per poter introdurre il principio di funzionamento del KP-AFM bisogna innanzitutto definire il potenziale di contatto V_c .

Sperimentalmente si osserva che due metalli di natura differente collegati elettricamente, sviluppano una differenza di potenziale ΔV . Questa differenza di potenziale prende il nome di potenziale di contatto.

Attualmente il potenziale di contatto viene spiegato con l'introduzione del livello di *Fermi* e dei diagramma a bande (Figura 3.14) [3].

Quando due metalli con un livello di Fermi differente vengono messi in contatto, una parte degli elettroni viene scambiata affinché i livelli di Fermi coincidano.

Lo scambio di elettroni instaura una differenza di potenziale che risulta essere equivalente alla differenza fra le funzioni lavoro dei due metalli⁸ divisa per la carica elementare.

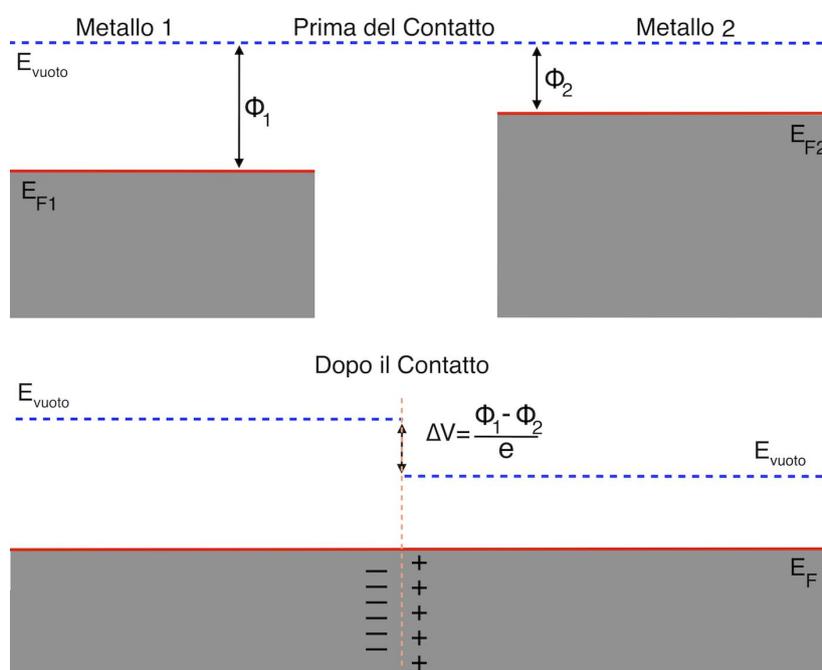


Figura 3.14: Il potenziale di contatto fra due metalli si spiega con l'allineamento dei livelli di fermi.

⁸La funzione lavoro, o energia di estrazione, è l'energia necessaria per portare a distanza infinita un elettrone da un metallo

L'apparato utilizzato da *Kelvin* per la misura di V_c era composto da due dischi levigati di metalli diversi posti parallelamente a formare un condensatore piano.

Quando i due dischi erano posti in contatto elettrico con un cavo metallico, si osservava un trasferimento di carica da un conduttore all'altro grazie all'utilizzo di un elettroscopio.

Dalla capacità del sistema si poteva poi ricavare il potenziale di contatto dalla espressione $V = \frac{Q}{C}$.

Una tecnica piú accurata di quella ideata da *Kelvin* si deve a *William Zisman*. Nell'apparato di *Zisman* due piastre metalliche di materiali differenti sono poste parallelamente una all'altra a formare un condensatore piano.

Una piastra è mobile e viene fatta oscillare ad una frequenza ω rispetto all'altra fissa [42].

Se i due conduttori sono collegati elettricamente si misura una corrente dovuta alla variazione della capacità del sistema.



Figura 3.15: Apparato utilizzato da *Kelvin* per la misura del potenziale di contatto

Infatti una oscillazione delle piastre ortogonale e sinusoidale varia la capacità del sistema nel tempo:

$$C(t) = C_0 + \Delta C \sin(\omega t) \quad (3.21)$$

Poiché il potenziale di contatto è fisso durante l'oscillazione, si instaura una corrente data da:

$$i(t) = V_c \omega \Delta C \cos(\omega t) \quad (3.22)$$

dove V_c è il potenziale di contatto fra i due metalli.

Dal punto di vista operativo, per misurare V_c , si applica un potenziale esterno alle due piastre in modo da annullare la corrente (3.22). Questo apparato permette di ottenere misure molto precise di V_c , tuttavia la limitazione principale è che il valore che si ottiene è mediato sull'intera superficie.

La *Kelvin probe microscopy* concettualmente è molto simile al sistema di *Zisman*, solo che il condensatore oscillante è costituito da un punta conduttiva da AFM [29, 27].

Grazie all'interazione altamente localizzata della punta, si riesce ad ottenere una mappa del potenziale superficiale con una risoluzione laterale nanometrica.

Operativamente si applica fra la punta e il campione una tensione alternata sommata ad un potenziale continuo. La differenza di potenziale totale diventa quindi:

$$\Delta V = V_c - V_{dc} + V_{ac} \sin(\omega t) \quad (3.23)$$

dove V_c , V_{dc} e V_{ac} sono rispettivamente il potenziale di contatto, il potenziale continuo e l'ampiezza della tensione alternata.

Se ΔV non è nulla, allora esiste una forza elettrostatica attrattiva fra la punta e il campione. L'espressione di questa forza si ottiene derivando rispetto ad una traslazione rigida l'energia contenuta nel condensatore formato dalla punta e dal campione:

$$F = -\frac{\delta U}{\delta z} = -\frac{1}{2} \frac{\delta C}{\delta z} \Delta V^2 \quad (3.24)$$

Sviluppando $\Delta V^2 = (V_c + V_{dc} - V_{ac} \sin(\omega t))^2$, otteniamo che la forza si divide in tre componenti:

$$F_{dc} = -\frac{1}{2} \frac{\delta C}{\delta z} \left[(V_c - V_{dc})^2 + \frac{V_{ac}^2}{2} \right] \quad (3.25)$$

$$F_{\omega} = -\frac{\delta C}{\delta z} [(V_c - V_{dc}) V_{ac} \sin(\omega t)] \quad (3.26)$$

$$F_{2\omega} = \frac{1}{4} \frac{\delta C}{\delta z} [V_{ac}^2 \cos(2\omega t)] \quad (3.27)$$

Il primo termine contribuisce alla deflessione statica della leva, mentre gli altri due termini si comportano come due forzanti a frequenza ω e 2ω .

La risoluzione del modello basato sull'oscillatore armonico forzato e smorzato ha dimostrato che una forzante di frequenza ω induce delle oscillazioni stazionarie della stessa frequenza.

Se si sintonizza un amplificatore *lock-in* alla frequenza ω della tensione alternata applicata, si ottiene quindi una misura proporzionale a $V_c - V_{dc}$.

Per misurare V_c è quindi sufficiente applicare il potenziale V_{dc} tale da annullare il segnale corrispondente a F_{ω} restituito dall'amplificatore.

In definitiva si ottiene la mappa spaziale di V_c utilizzando il segnale in uscita dal *lock-in* come retroazione per il potenziale V_{dc} .

L'obiettivo del sistema di retroazione è modificare V_{dc} in modo che F_{ω} si annulli. Con la stessa tecnica si possono ricavare informazioni su $\frac{\delta C}{\delta z}$ sintonizzando l'amplificatore a 2ω .

Sebbene la misura di V_c ricavata minimizzando F_{ω} non dipenda esplicitamente dalla distanza dal campione, si hanno delle dipendenze nascoste che influiscono sulla misura.

Infatti l'annullarsi di F_{ω} è proporzionale a $\frac{\delta C}{\delta z}$ che è chiaramente dipendente dalla distanza punta-campione e questa dipendenza influisce sulla precisione con cui si ottiene V_c .

Inoltre si è fatta l'assunzione che gli unici elementi interagenti siano l'estremità della punta

e la superficie sottostante ad essa. Affinché questa approssimazione sia corretta il campione e la punta devono essere molto vicini, in questo modo si evita lo sparpagliamento della carica.

Queste considerazioni fanno intuire la necessità di lavorare ad altezza costante ed in prossimità della superficie.

Per avere un controllo sulla distanza punta-campione è quindi sempre necessario acquisire contemporaneamente al potenziale superficiale la topografia della superficie.

Esistono due modalità di scansione in *Kelvin probe*: *single-pass* e *lift mode*.

La modalità *single-pass* misura la topografia e il potenziale di contatto simultaneamente. Se la topografia è acquisita in *tapping mode*, la frequenza della tensione alternata viene fissata su un altro modo di risonanza della leva⁹ [29].

In questo modo, utilizzando due amplificatori *lock-in*, si gestiscono separatamente i sistemi di retroazione della topografia (piezotubo) e del potenziale superficiale (V_{dc}).

La modalità *lift mode* invece misura la topografia e il potenziale di contatto in modo sequenziale.

Ottenuta la topografia del campione a potenziale applicato nullo, la punta ripercorre il profilo misurato ad una altezza prefissata, lasciando funzionare solo il sistema di retroazione del potenziale superficiale. In questo caso, anche se il profilo è stato misurato in *tapping mode*, la frequenza della tensione alternata è fissata alla frequenza di risonanza dell'oscillatore dove si ha il massimo della sensibilità. Ad una distanza opportuna del secondo passo, le oscillazioni della leva sono causate dalle forze elettrostatiche. Sperimentalmente si disaccoppia completamente il potenziale superficiale dalla misura della topografia con una altezza costante compresa fra 10 e 40 nm, dove l'interazione di *Van der Waals* è trascurabile.

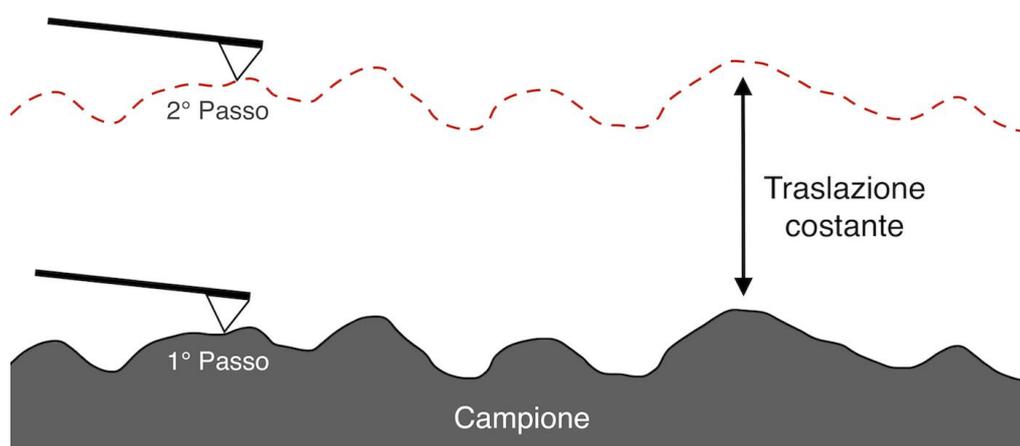


Figura 3.16: In *lift mode* prima si misura il profilo della superficie (1° passo), poi si ripete la scansione seguendo il profilo misurato ad una altezza superiore (2° passo).

⁹Se si utilizzasse lo stesso modo, si instaurerebbe un meccanismo competitivo fra la retroazione della topografia e la retroazione del potenziale di contatto

Kelvin probe nei semiconduttori e nei materiali isolanti

L'analisi precedente è valida per la misura del potenziale di contatto fra due superfici metalliche, dove risulta bene definito il concetto di contatto elettrico.

La misura del potenziale di contatto negli isolanti è piú delicata, perché la configurazione in figura (3.15) non è piú utilizzabile, infatti non è possibile realizzare un contatto fra un isolante e un metallo attraverso un cavo conduttore.

Questo però non significa che non si possa avere un trasferimento di carica fra due isolanti o fra un metallo e un isolante; infatti l'effetto triboelettrico, ossia la separazione di cariche per sfregamento, è stato uno dei primi fenomeni elettrici osservati nella storia dell'elettricità ed è strettamente legato al potenziale di contatto fra due oggetti isolanti.

Tuttavia poter misurare il potenziale di contatto in una configurazione simile alla configurazione in figura (3.15), bisogna cambiare la geometria del sistema.

Consideriamo la seguente configurazione, dove fra le armature di un condensatore, composto da due piastre metalliche identiche, è posto, a contatto con una delle due superfici, uno strato di materiale isolante.



Figura 3.17: La figura mostra la configurazione per la misura del potenziale di contatto di un isolante in *Kelvin probe*. Affinché la misura sia corretta il contatto fra il metallo e lo strato isolante deve essere uniforme, in modo che la carica in prossimità dell'interfaccia sia uniformemente distribuita.

Per arrivare alla condizione di equilibrio termodinamico, in cui i livelli di Fermi fra il metallo e l'isolante sono allineati, si ha un trasferimento di carica all'interfaccia metallo-isolante, formando uno strato elettricamente carico all'interno dell'isolante.

Il trasferimento di carica è tale che, fra il metallo e l'interno dell'isolante, si ha una differenza di potenziale pari alla differenza fra le funzioni lavoro¹⁰ dei due materiali [27].

Lo strato all'interno dell'isolante dove si ha una concentrazione di carica diversa da zero, ha uno spessore che va da qualche nanometro a qualche decina di nanometri e dipende dalla densità di stati donori e accettori all'interfaccia.

¹⁰In un isolante la funzione lavoro è definita come l'energia minima necessaria a portare un elettrone a distanza infinita dalla superficie di un isolante. In un semiconduttore questa quantità è data dalla differenza fra l'energia della banda di conduzione e l'energia del vuoto.

Ipotizzando il sistema composto da piani infiniti, in modo da poter trascurare gli effetti al bordo e ponendo il potenziale delle armature metalliche a terra, l'andamento del potenziale seguendo l'asse \hat{z} (figura 3.17), è rappresentato nel grafico in figura (3.18).

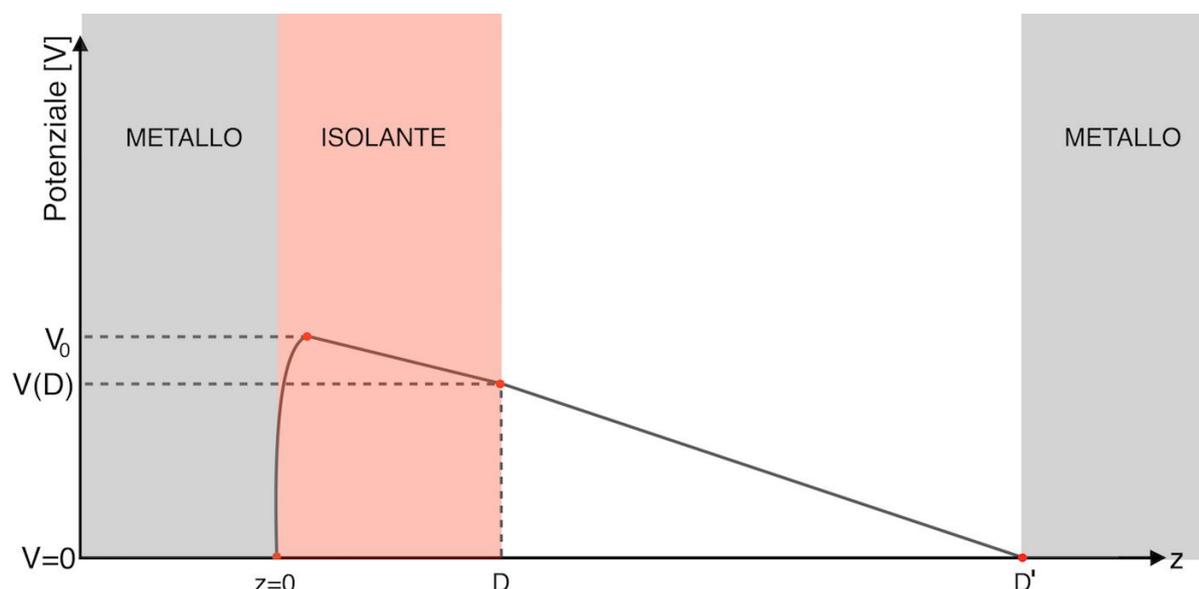


Figura 3.18: La figura mostra l'andamento del potenziale seguendo l'asse \hat{z} in figura (3.17). Le due armature metalliche, essendo dello stesso materiale e essendo collegate elettricamente, hanno lo stesso potenziale e sono poste a terra ($V = 0$). Fissando l'origine dell'asse \hat{z} all'interfaccia metallo-isolante, il potenziale raggiunge velocemente il potenziale di contatto fra il metallo e isolante e poi inizia a diminuire linearmente seguendo l'andamento espresso dalle equazioni (3.28). Questo andamento è realistico nel caso di strati molto spessi (materiali *bulk*), dove lo spessore spazialmente carico è trascurabile rispetto allo spessore dell'isolante.

Ponendo l'origine all'interfaccia metallo-isolante, osserviamo che, appena fuori dalla regione spazialmente carica all'interno dell'isolante¹¹, il potenziale si comporta come in un normale condensatore caricato ad un potenziale V_0 , corrispondente al potenziale di contatto fra isolante e metallo.

Escludendo quindi la zona vicino all'interfaccia ($\sim z = 0$), l'andamento del potenziale in funzione di z è lineare e descritto da:

$$V(z) = V_0 \left(1 - \frac{\epsilon_r z}{\epsilon_r D + (D' - D)} \right) \iff 0 < z < D \quad (3.28)$$

$$V(z) = V_0 \frac{D' - z}{\epsilon_r D + (D' - D)} \iff D < z < D' \quad (3.29)$$

¹¹Nei semiconduttori questa zona prende il nome di regione di svuotamento o *depletion region*

dove ϵ_r è la costante dielettrica relativa dell'isolante, D è lo spessore dell'isolante e D' è la distanza fra le due armature metalliche del condensatore.

Il vantaggio di questa configurazione è che, sebbene un isolante non si possa considerare equipotenziale, la geometria del sistema fa sí che i piani paralleli allo strato di isolante siano piani equipotenziali.

In questo modo continua a essere valida l'equazione (3.24) e la misura in *Kelvin probe* risulta coerente con il modello ricavato per il caso metallico [27].

Un altro concetto molto delicato nella trattazione del *Kelvin probe* sugli isolanti è il ruolo dello spessore dello strato isolante [20].

Infatti la regione di svuotamento nel caso di nanostrutture ha uno spessore confrontabile con lo spessore del *film* depositato.

In questa situazione si ha una dipendenza del potenziale di contatto misurato dallo spessore dell'isolante, che non riesce a trasferire o ad accogliere sufficiente carica da raggiungere il potenziale di contatto che si misurerebbe per lo stesso materiale *bulk*.

Questo meccanismo si vede in generale esprimendo il potenziale di contatto in funzione della densità di carica spaziale $\delta(z)$ [20]:

$$V_0 = \int_0^D \frac{z\delta(z)}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (3.30)$$

dove D è lo spessore dell'isolante ed ϵ_r è la costante dielettrica relativa dell'isolante¹².

$\delta(z)$ dipende fortemente dalla densità di stati all'interfaccia (D.O.S.) oltre che dalla temperatura.

Nei metalli si ha che la densità di stati è molto elevata, quindi è possibile concentrare una grande quantità di carica in uno strato di spessore trascurabile (qualche Å). Negli isolanti invece la densità di stati all'interfaccia è molto minore rispetto al caso metallico e si forma, all'interfaccia, una regione spazialmente carica con uno spessore non trascurabile.

Se lo spessore dell'isolante D , nell'integrale (3.30), è tale che $\delta(D)$ è diverso da zero, allora si osserva un potenziale di contatto minore in modulo del potenziale di contatto del materiale *bulk* [20].

Manca infatti il contributo al potenziale di contatto dato da:

$$\int_D^{+\infty} \frac{z\delta(z)}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (3.31)$$

presente invece per il materiale *bulk*.

¹²Questa equazione è diretta conseguenza della legge di *Gauss*, dove, nella geometria a condensatore a facce piane parallele, si hanno le derivate parziali in \hat{x} e \hat{y} nulle.

3.5.3 Microscopio utilizzato

Il microscopio utilizzato per la misura della topografia e del potenziale di contatto è un NT-MDT *Solver Smena*.

L'intervallo utile di scansione del *piezo-scanner* è $70 \times 70 \times 3.5 \mu\text{m}$, con una risoluzione relativa di 0.009 nm .

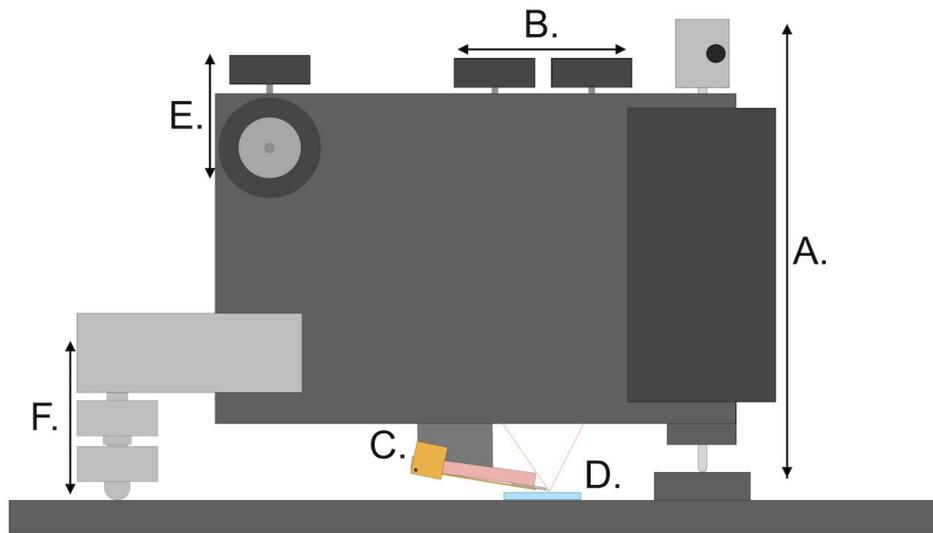


Figura 3.19: In figura è riportata la struttura della testa del microscopio NT-MDT *Solver Smena*.

Con riferimento alla figura (3.19), i principali componenti sono:

- A. **Stepper motor:** Uno *stepper* è un motore che permette di avere un controllo assoluto sulla posizione angolare dell'asse di rotazione del rotore. Nella configurazione in figura (3.19) lo *stepper* è solidale alla testa del microscopio e controlla la vite che determina l'inclinazione della testa. Accoppiato al *piezo-scanner* permette, in fase di approccio, di avvicinare la punta alla superficie del campione da una distanza di qualche millimetro a pochi nanometri.
- B. **Manopole del laser:** Le manopole del *laser* permettono di indirizzare manualmente il fascio *laser* sull'estremità riflettente della leva.
- C. **Piezotubo:** Il microscopio NT-MDT *Solver Smena* utilizza un *piezoscanner* a piezotubo per muovere lungo i tre assi cartesiani la punta. Il piezotubo è utilizzato anche per forzare l'oscillazione della leva in AM-AFM.
- D. **Campione**

- E. **Manopole del fotodiodo:** Le manopole del fotodiodo cambiano l'inclinazione del fotodiodo in modo da centrare il fascio *laser* nel centro del rilevatore.
- F. **Viti di posizionamento:** La misura è ottimale quando il piano della testa del microscopio è parallela alla superficie del campione. Per allineare le due superfici si utilizzano due viti regolabili manualmente con un incastro a doppio bullone.

Capitolo 4

Analisi Dati

In questo capitolo si riporta la caratterizzazione dei campioni studiati, focalizzando l'attenzione sullo studio della topografia acquisita in *atomic force microscopy* (AFM).

I campioni si suddividono in quattro gruppi:

- Deposizioni di 6T su ITO in condizioni di ricoprimento parziale (*sub-monolayer*).
- Deposizione di 6T su ITO in condizioni di quasi completo ricoprimento (*monolayer*).
- Deposizioni di oro su ossido di silicio nativo.
- Deposizioni di oro su 6T.

Oltre allo studio della topografia, i campioni ricoperti sia con oro sia con 6T sono caratterizzati rispetto al potenziale di contatto, realizzato in *Kelvin probe microscopy*. Per maggiore leggibilità i campioni sono numerati da 1 a 27 rispetto all'ordine di presentazione.

4.1 Analisi morfologica degli strati di 6T su ITO

Lo studio della morfologia della molecola di 6T su ITO è ristretto al regime di crescita di *sub-monolayer*, ossia la condizione per cui il 6T ricopre una percentuale inferiore al 40% della superficie. In questo regime il 6T cresce bidimensionale sotto forma di isole, le cui caratteristiche dipendono dai parametri di deposizione. Tutti i campioni sono cresciuti per sublimazione su ITO seguendo la tecnica illustrata al paragrafo (2.3.1).

Per ogni campione sono riportate la temperatura di crescita, la massa e il flusso misurati. A questi valori è assegnato l'errore caratteristico dell'apparato utilizzato.

La caratterizzazione di ogni campione è fatta rispetto a:

- **Frazione di superficie ricoperta dal 6T:** La frazione di superficie ricoperta dal 6T è espressa in percentuale e rappresenta una misura diretta di quanto materiale è stato depositato sulla superficie. A ogni misura è assegnato arbitrariamente un errore assoluto di 5 punti percentuale.

- **Il flusso medio di ricopertura:** Il flusso di ricopertura è espresso in $\frac{[\%]}{[min]}$ ed è la percentuale di superficie ricoperta per unità di tempo. È dato dal rapporto fra la ricopertura e il tempo di deposizione. L'errore assegnato si ricava con la regola della propagazione degli errori dall'errore sul ricoprimento.
- **La densità di isole per unità di superficie:** La densità di isole è il numero di isole per unità di area presenti sulla superficie. Si può calcolare solo se le isole non si sono unite fra di loro. L'errore assegnato è di tipo poissoniano, ovvero dipendente dalla radice quadrata del conteggio delle isole.
- **La rugosità delle isole di 6T**
- **La rugosità del substrato di ITO non ricoperto**
- **Lo spessore delle isole**

Calcolo della rugosità dei *layer* di 6T

La rugosità è una lunghezza che dá un'informazione riguardo le differenze relative fra le altezze di una superficie.

Generalmente si assegna alla rugosità la RMS, ossia l'errore quadratico medio.

Questa definizione è ragionevole se ci si aspetta una distribuzione casuale delle altezze senza nessun tipo di correlazione spaziale.

La rugosità infatti, essendo un numero, perde qualsiasi informazione riguardo un'eventuale correlazione spaziale e per questo motivo superfici molto differenti possono avere formalmente la stessa RMS.

Nel caso della misura della rugosità delle isole di 6T e del substrato di ITO non ricoperto, si può agire in due modi:

1. Si isola il substrato e il *layer* di 6T e si calcolano separatamente le RMS per entrambi.
2. Si *fitta* al grafico delle distribuzioni delle altezze la somma di due gaussiane più un fondo. Le varianze delle due gaussiane sono rispettivamente la rugosità dell'ITO e del 6T.

Il primo metodo (figura 4.1) è diretto e veloce, tuttavia rischia di essere dipendente dall'operatore che lo calcola. Infatti la separazione fra le isole e il substrato è imposta da una soglia nelle altezze calcolata dall'operatore.

Inoltre la RMS è una misura molto sensibile rispetto ai difetti e l'utilizzo di una soglia permette una separazione solo parziale delle isole, essendo il gradino di separazione non idealmente stretto, ma con una estensione.

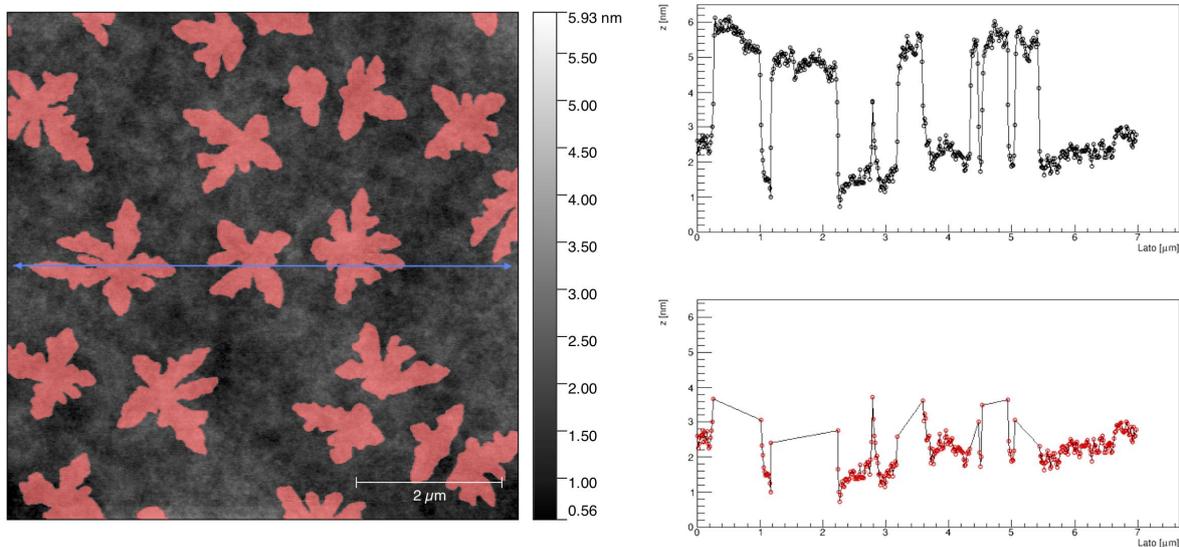


Figura 4.1: Applicazione del 1° metodo. L'immagine di sinistra mostra una scansione del campione (11) (tabella (4.2)) ($[7 \times 7] \mu m^2$). La maschera rossa separa il 6T dall'ITO. Il grafico di destra mostra il confronto fra il profilo (linea blu nell'immagine di sinistra) con e senza la regione sotto la maschera. La separazione non è esatta e questo influenza il calcolo della rugosità tramite la RMS.

Il secondo metodo (figura 4.2) è valido nell'ipotesi che si abbia una immagine idealmente binaria e separabile utilizzando solo la distribuzione delle altezze¹. Se questa ipotesi è corretta la correlazione spaziale è implicitamente contenuta nella distribuzione delle altezze.

Nel caso di un *layer* di isole i requisiti per l'applicabilità del secondo metodo sono pienamente soddisfatti, infatti il 6T e l'ITO sono idealmente a due altezze diverse. I vantaggi di eseguire un *fit* con due gaussiane sommate ad un fondo sono: l'indipendenza dall'operatore e la bassa sensibilità rispetto alle altezze che non si distribuiscano come gaussiane². Per il fondo si ipotizza una gaussiana molto schiacciata.

Il primo e il secondo metodo, nell'ipotesi di perfetta separabilità, sono equivalenti, infatti in questo caso l'errore quadratico medio è la stima migliore della varianza di una distribuzione gaussiana.

Con i due metodi illustrati si può calcolare anche lo spessore delle isole: è sufficiente considerare la media invece dello scarto quadratico medio per il primo metodo e la media delle gaussiane *fittate* per il secondo metodo.

Il confronto diretto dei due metodi per il campione nelle figure (4.1 e 4.2) è riportato in

¹Questa condizione equivale a chiedere che la distribuzione sia bimodale.

²La condizione che i punti che contribuiscono alla rugosità di una superficie si distribuiscano come una gaussiana rispetto al valore medio è generalmente corretta. Eccezioni sono superfici tipo "sale-pepe" o a rumore bianco, dove non si possono fare assunzioni forti sulla distribuzione delle altezze.

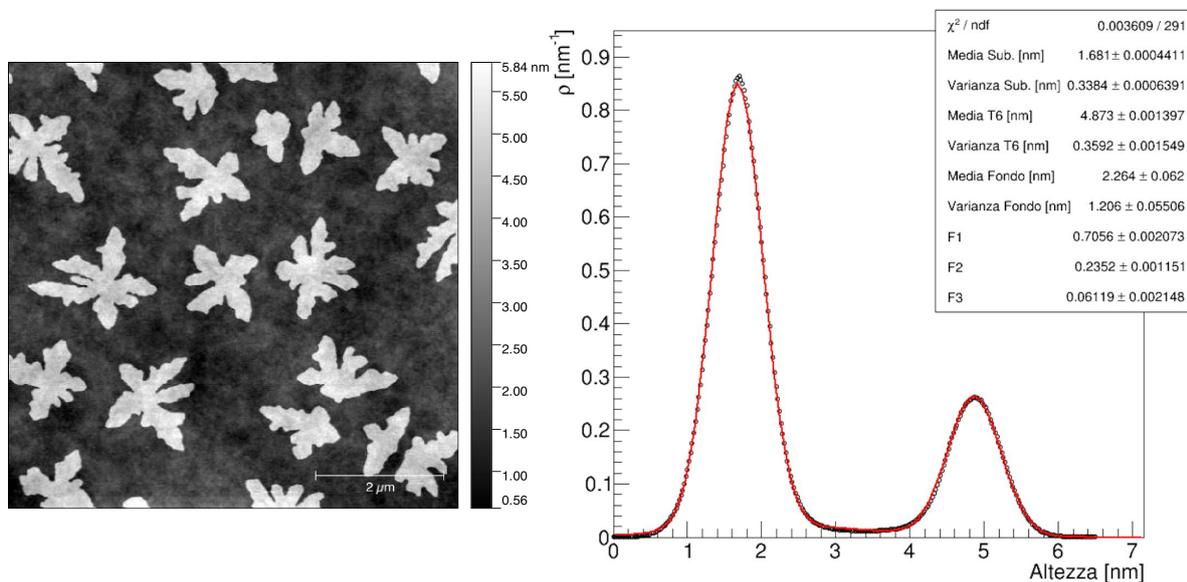


Figura 4.2: Applicazione del 2° metodo. L'immagine di sinistra mostra una scansione del campione (11) (tabella (4.2)) ($[7 \times 7] \mu m^2$). Il grafico di destra è la distribuzione delle altezze dell'immagine di sinistra. L'ipotesi sulla forma è pienamente soddisfatta e ad ogni picco corrisponde una differente superficie (ITO e isole di 6T).

tabella (4.1):

	1° Metodo	2° Metodo
Rugosità ITO [Å]	3.8	3.4
Rugosità 6T [Å]	4.2	3.6
Spessore isole [nm]	3.13	3.19

Tabella 4.1: In tabella è riportato il confronto fra i due metodi proposti per il calcolo dello spessore e della rugosità dei campioni di 6T.

Per mantenere i risultati compatibili si assegna arbitrariamente una incertezza di 1 Å alla rugosità del substrato e dello strato di 6T e 2 Å allo spessore delle isole.

Campioni analizzati

Si riportano in tabella (4.2) le caratteristiche principali dei campioni fabbricati in condizione di *sub-monolayer*, insieme ai parametri di deposizione. I valori riportati si riferiscono a misurazioni fatte entro una settimana dalla fabbricazione.

Campione /data fabbr.	Temperatura Substrato [°C]	Materiale depositato [ng]	Flusso nominale $\frac{[ng]}{[min]}$	Ricoprimento %	Flusso $\frac{[%]}{[min]}$	Rugosità 1° Layer di 6T [Å]	Rugosità substrato di ITO [Å]	Densità isole $\frac{[isole]}{[\mu m^2]}$	Spessore 6T [nm]
1° (25/08/17)	50±1	30±1	4.2±0.1	66±5	9.3±0.7	4±1	4±1	###	3.2±0.2
2° (29/08/17)	60±1	20±1	3.9±0.4	60±5	12±1	4±1	4±1	###	3.3±0.2
3° (30/08/17)	60±1	9±1	5±0.6	40±5	22±3	4±1	4±1	3.00±0.08	3.9±0.2
4° (31/08/17)	60±1	9±1	5.8±0.6	40±5	26±3	5±1	5±1	2.82±0.08	3.5±0.2
5° (8/15/17)	60±1	8±1	5.5±0.7	32±5	21±3	6±1	4±1	11.5±0.3	4.1±0.2
6° (22/09/17)	R.T.	31±1	5.2±0.2	26±5	4.4±0.8	3±1	3±1	2.27±0.08	2.9±0.2
7° (25/09/17)	R.T.	35±1	5.0±0.1	27±5	3.8±0.7	3±1	3±1	1.96±0.07	3.8±0.2
8° (27/09/17)	70±1	35±1	5.4±0.2	25±5	4±0.8	4±1	4±1	0.20±0.02	3.4±0.2
9° (28/09/17)	70±1	134±1	5.00±0.04	###	###	8±1	6±1	###	3.4±0.2
10° (11/10/17)	R.T.	35±1	9.4±0.3	28±5	7.7±1.4	4±1	3±1	5.2±0.2	3.6±0.2
11° (11/10/17)	70±1	35±1	10±0.3	25±5	6.9±1.4	4±1	3±1	0.42±0.03	3.2±0.2
12° (17/11/17)	R.T.	5±1	5±1	30±5	30±5	5±1	4±1	67±4	3.9±0.2
13° (20/11/17)	R.T.	5±1	1.2±0.2	24±5	5±1	7±1	5±1	9.4±0.6	4.9±0.2
14° (01/12/17)	70±1	8±1	2.3±0.3	29±5	9±1	4±1	4±1	0.35±0.06	3.4±0.2

Tabella 4.2: Tabella riassuntiva delle caratteristiche dei campioni fabbricati in condizione di *sub-monolayer*. L'errore assegnato ad ogni misura è relativo al metodo di estrapolazione della misura e non va considerato un errore di tipo statistico su zone macroscopicamente distinte. La notazione ### indica che non si riescono a estrarre le misure relative (es. le isole sono unite).

Confrontando i valori in tabella (4.2) notiamo che anche piccole variazioni nei parametri di crescita causano grandi differenze nei campioni ottenuti e che quindi per una caratterizzazione fine servirebbe fabbricare molti piú campioni.

Si possono comunque fare alcune considerazioni di carattere generale.

Osserviamo innanzitutto che il rapporto fra il materiale depositato e la percentuale di superficie ricoperta, come esplicitato nel paragrafo (2.3.3), non è costante, ma cambia anche in maniere importante con l'utilizzo dell'apparato.

Con riferimento ai campioni (7), (8), (10), (11), si osserva una forte dipendenza della densità di isole rispetto alla temperatura e al flusso di molecole, in particolare all'aumentare del flusso e al diminuire della temperatura aumenta la densità di isole per unità di area.

Si riporta inoltre che campioni consecutivi, realizzati a temperature differenti (es. R.T. e 70°C), mostrano un rapporto ricoprimento massa equivalente, ad indicare che il desorbimento dovuto all'agitazione termica a queste temperature è pressoché nullo.

Particolare attenzione merita la misura dello spessore del primo *layer*³ di 6T.

Infatti si misurano variazioni da campione a campione ampiamente non compatibili, con una differenza massima di 2 nm (Campioni (6) e (13)).

In generale si osserva che il primo strato di 6T nei campioni depositati a temperatura maggiore è leggermente piú spesso, tuttavia una differenza cosí marcata è da attribuirsi ad una differente interazione con il substrato.

I *layer* successivi al primo mostrano una maggiore regolarità nell'altezza. Con riferimento al campione (9), si stima lo spessore del primo, del secondo e del terzo *layer* rispettivamente: 1° = 3.4 ± 0.2 nm, 2° = 2.4 ± 0.2 nm, 3° = 2.5 ± 0.2 nm.

Nel campione (2) il primo e il secondo *layer* risultano alti rispettivamente: 1° = 3.3 nm, 2° = 2.1 nm.

In generale si osserva che i *layer* superiori al primo tendono a essere piú sottili, con uno spessore in accordo con la lunghezza della catena polimerica della molecola di 6T (figura 2.1).

Notiamo inoltre che la rugosità del primo strato di 6T e la rugosità dell'ITO sono molto basse e variano di poco rispetto ai parametri di deposizione:

- **Rugosità media 1° *layer* di 6T:** 4.6 ± 0.3 Å
- **Rugosità media substrato di ITO:** 4.0 ± 0.3 Å

La rugosità dell'ITO fra le isole è compatibile con la rugosità del substrato pulito (4.0 ± 0.5 Å).

³Per la stima dello spessore delle isole si è ipotizzata la deformazione delle isole causata dalla misura all'AFM trascurabile.

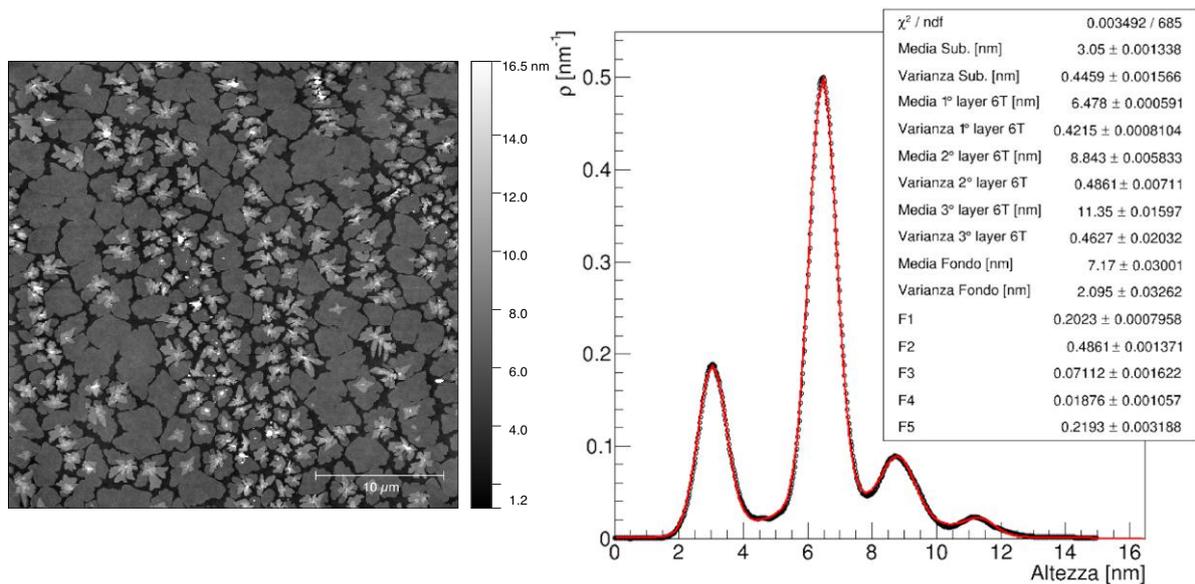


Figura 4.3: Stima dello spessore dei *layer* di 6T successivi al primo (campione (9)) ($[35 \times 35] \mu\text{m}^2$). Il *fit* sul grafico della distribuzione delle altezze della scansione di sinistra è eseguito con 4 gaussiane sommate ad un fondo gaussiano

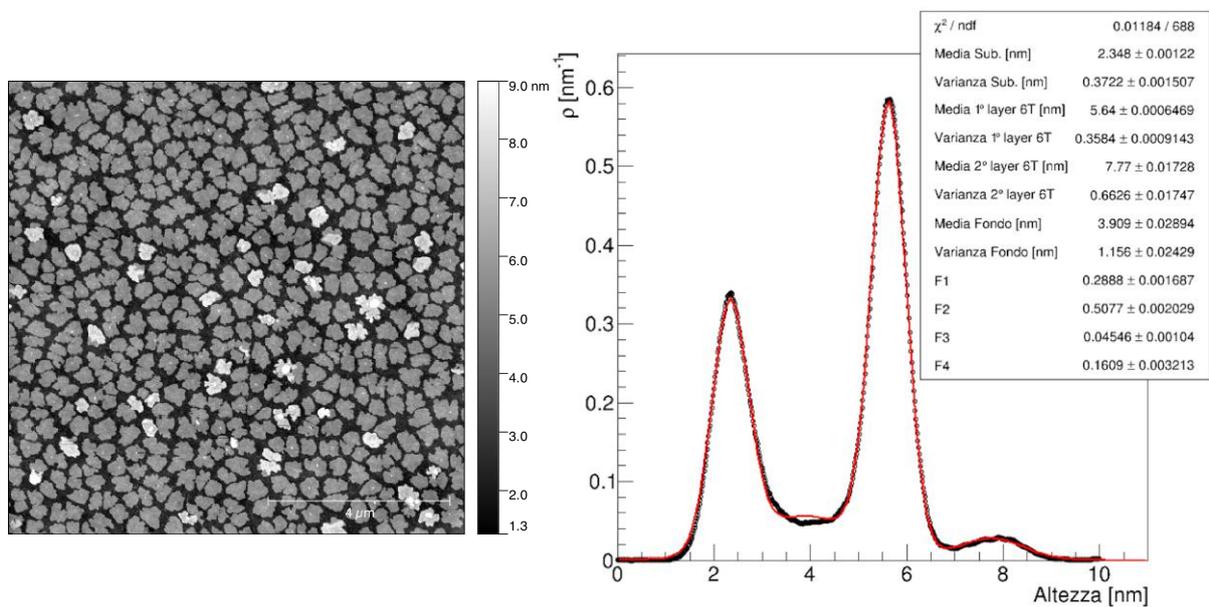


Figura 4.4: Stima dello spessore dei *layer* di 6T successivi al primo (campione (2)) ($[10 \times 10] \mu\text{m}^2$). Il *fit* sul grafico della distribuzione delle altezze della scansione di sinistra è eseguito con 3 gaussiane sommate ad un fondo gaussiano.

4.1.1 Tecnica per la fabbricazione di un *monolayer* completo di 6T su ITO

Lo studio della morfologia delle isole di 6T in condizioni di *sub-monolayer* è stato propedeutico a trovare le condizioni per la fabbricazione di un *monolayer* completo di 6T su ITO.

Per raggiungere questo obiettivo si è seguito il seguente ragionamento: se guardiamo la densità delle isole per μm^2 in tabella (4.2), osserviamo che questa aumentata all'aumentare del flusso percentuale (a parità di temperatura).

Allo stesso modo, a parità di flusso percentuale, si osserva una diminuzione della densità di isole all'aumentare della temperatura, coerentemente al modello descritto nel paragrafo⁴ (2.1.1).

Un'altra osservazione fondamentale, seppur qualitativa, è che l'area massima di crescita puramente bidimensionale è una funzione crescente con la temperatura e decrescente con il flusso.

In definitiva si ha quindi che le isole cresciute ad alta temperatura e a basso flusso sono poche per unità di area, ma larghe, mentre le isole cresciute ad alto flusso e bassa temperatura sono tante per unità di area, ma molto piccole.

Questo semplice ragionamento ha permesso di ipotizzare che, se si depositasse a basso flusso ed alta temperatura su una superficie con un alta densità di semi⁵, si avrebbe che le isole continuerebbero a crescere 2D fino a fondersi in un unico *layer*.

Dal punto di vista operativo il singolo monostrato è fabbricato con due deposizioni successive:

1. Sulla superficie di ITO pulita si deposita, a temperatura ambiente, la quantità di materiale necessaria a ricoprire circa un terzo della superficie.
2. Senza spostare il campione dalla camera, si porta il substrato ad una temperatura maggiore ($\sim 70^\circ C$) e si deposita il materiale necessario a ricoprire i due terzi rimanenti della superficie.

L'utilizzo di due deposizioni consecutive, prima a bassa poi ad alta temperatura, evita che la densità di isole sia determinata dalla seconda deposizione.

Infatti la densità è data dalla coalescenza della prima deposizione.

Essendo la prima deposizione a temperatura ambiente, a parità di flusso si ha una densità di semi di aggregazione \gg della densità di coalescenza che si avrebbe per la seconda deposizione.

Se questa è sufficientemente alta, la seconda deposizione continuerà ad accrescere bidimensionale le isole già esistenti fino a farle unire in un unico strato.

⁴Per una percentuale di ricoprimento $> 20\%$ si ipotizza di essere già in regime di coalescenza, ossia che la formazione di nuove isole sia improbabile rispetto all'accrescimento di quelle già esistenti.

⁵Il termine seme è utilizzato in riferimento al modello sviluppato al paragrafo (2.1.1).

Campioni analizzati

Essendo ogni campione realizzato con due deposizioni consecutive, per ogni campione sono riportati i parametri di deposizione di entrambe.

I valori riportati sono ricavati dalle scansioni AFM realizzate entro una settimana dalla fabbricazione dei campioni.

Campione /data fabbr.	Temperatura Substrato [°C]	Materiale depositato [ng]	Flusso nominale $\frac{[ng]}{[min]}$	Ricoprimento stimato ⁶ %	Flusso stimato $\frac{[%]}{[min]}$	Rugosità 1° layer di 6T [Å]	Rugosità substrato di ITO [Å]	Spessore 6T [nm]	Ricoprimento totale %
15° (02/10/17)	RT	30±1	5.3±0.2	23±4	4.1±0.7	5±1	4±1	3.8±0.2	44±5
	70±1	30±1	5.0±0.2	23±4	3.8±0.7				
16° (03/10/17)	RT	30±1	5.1±0.2	23±4	3.9±0.7	4±1	4±1	3.6±0.2	89±5
	70±1	90±1	5.5±0.2	64±13	3.9±0.8				
17° (08/10/17)	RT	30±1	5.6±0.2	23±4	4.3±0.7	4±1	4±1	3.8±0.2	74±5
	80±1	90±1	5.0±0.06	64±13	3.6±0.7				
18° (13/10/17)	RT	40±1	11.4±0.3	33±6	9.3±1.7	4±1	###	###	97±5
	70±1	95±1	11.9±0.1	67±14	8.4±1.8				
19° (16/12/17)	RT	5±1	2.4±0.5	24±5	1.1±2	4±1	4±1	3.8±0.2	80±5
	70±1	16±1	2.1±0.1	58±10	7.6±1.3				

Tabella 4.3: Tabella riassuntiva dei campioni realizzati con doppia deposizione. L'errore assegnato ad ogni misura è relativo al metodo di estrapolazione della misura e non va considerato un errore di tipo statistico su zone macroscopicamente distinte. La notazione ### indica che non si riescono a estrapolare le misure relative (es. non si riesce ad individuare chiaramente il substrato).

⁶La ricopertura delle deposizioni intermedie non si può misurare direttamente all'AFM, si può però stimare, se si ipotizza comparabile alle deposizioni immediatamente precedenti. Per i campioni (14), (15) e (16) il riferimento sono i campioni (7) e (8), per il campione (17) il riferimento sono i campioni (10) e (11) e per il campione (19) il riferimento sono i campioni (13) e (14).

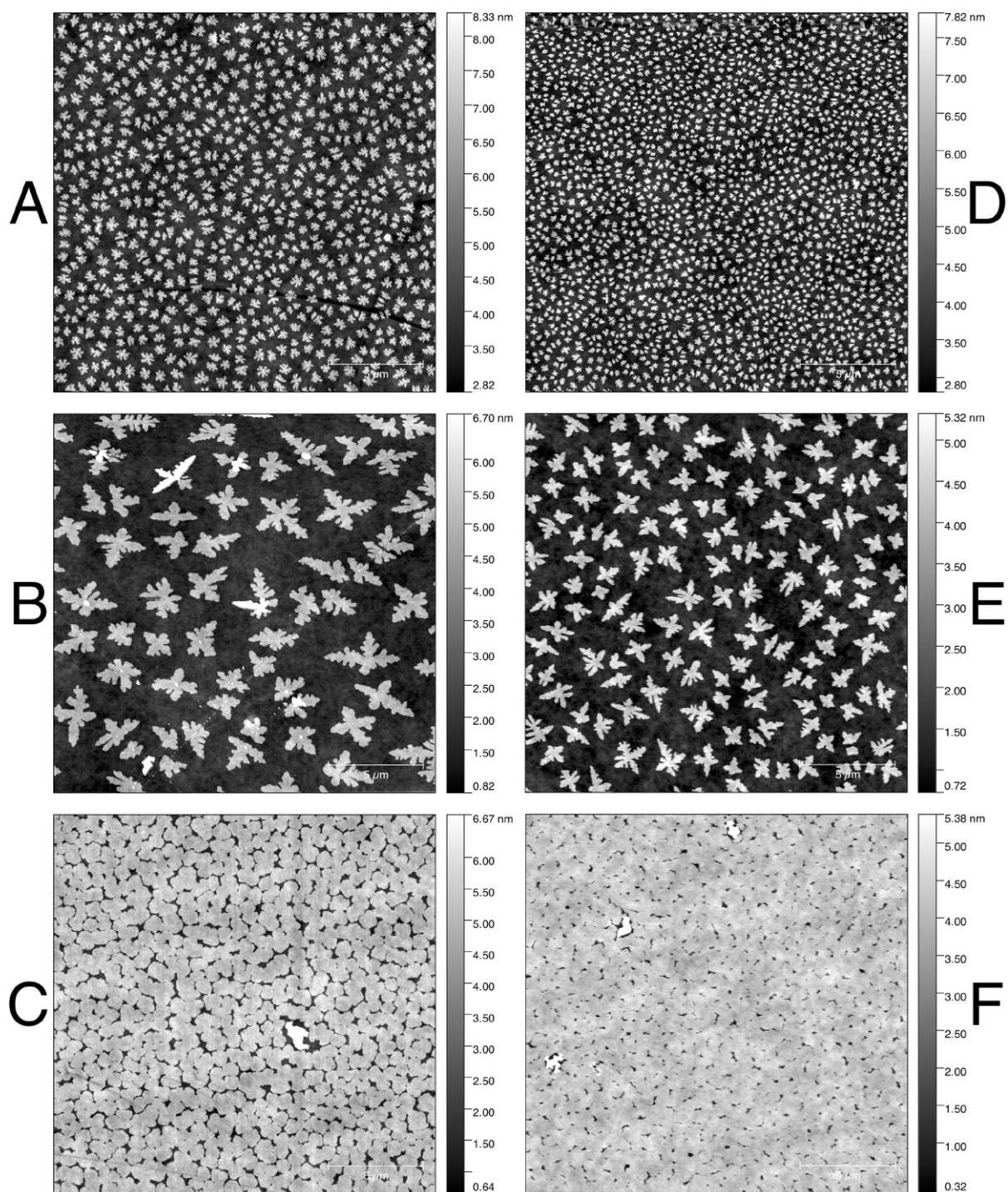


Figura 4.5: La figura mostra dall'alto verso il basso le deposizioni intermedie per la crescita del monostrato di 6T ($[20 \times 20] \mu m^2$). **A:**Campione (7), **B:**Campione (8), **C:**Campione (16), **D:**Campione (10), **E:**Campione (11), **F:**Campione(18).

Dai valori riportati in Tabella 4.3 vediamo che i campioni più significativi sono il campione (16) e il campione (18) (Figura 4.5). I parametri di crescita per questi campioni sono molto simili tranne che nella velocità percentuale di ricoprimento.

Le deposizioni intermedie sono state calibrate utilizzando le deposizioni immediatamente precedenti con gli stessi parametri, ossia i campioni (7) e (8) per il campione (16) e i campioni (10) e (11) per il campione (18) (Figura 4.5).

Dal confronto diretto delle scansioni AFM, si vede che la deposizione a temperatura ambiente ha una densità di isole molto più alta rispetto la deposizione a 70°C. Allo stesso tempo però, si osserva che, a parità di ricoprimento, l'area media delle isole è molto più piccola.

Le scansioni dei campioni (16) e (18) permettono inoltre di intuire che effettivamente il monostrato sia stato formato dalla fusione delle isole cresciute durante la prima deposizione che hanno agito da centro di aggregazione per le molecole di 6T successive.

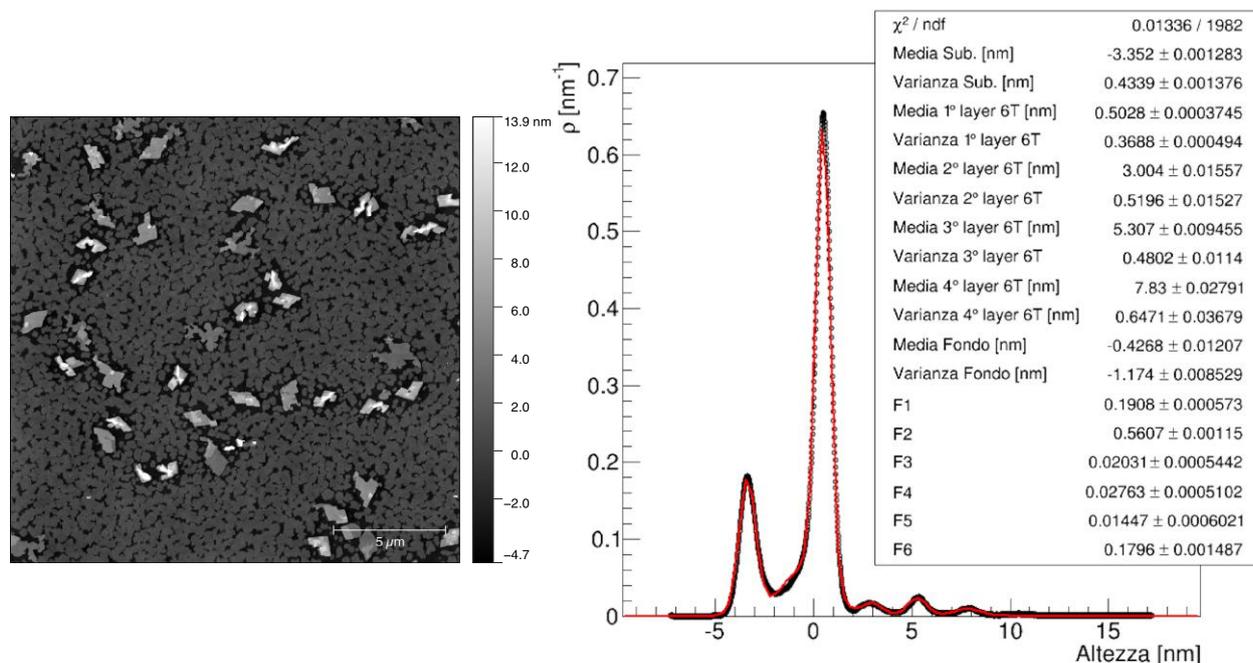


Figura 4.6: Stima dello spessore dei *layer* di 6T successivi al primo (campione (17)) ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$). Il *fit* sulla grafico della distribuzione delle altezze della scansione di sinistra è eseguito con 5 gaussiane sommate ad un fondo gaussiano.

In alcune zone dei campioni cresciuti con la doppia deposizione sono presenti dei difetti che coinvolgono due o più *layer* molecolari (Figura 4.6).

Questi difetti hanno un bordo di grano spigoloso che ne fa intuire la natura cristallina. In riferimento al campione (17) si misurano le altezze dei primi 4 *layer*: 1° : $3.8 \pm 0.2 \text{ [nm]}$; 2° : $2.4 \pm 0.2 \text{ [nm]}$, 3° : $2.4 \pm 0.2 \text{ [nm]}$, 4° : $2.5 \pm 0.2 \text{ [nm]}$.

Come nel paragrafo precedente si osserva che gli strati successivi al primo sono piú sottili. In ultima analisi si riporta un fenomeno di deterioramento dovuto all'invecchiamento dei campioni conservati in normali condizioni di laboratorio.

In particolare nel campione (18) si osserva sullo strato di 6T, il formarsi di piccoli aggregati circolari di raggio equivalente $13.7 \pm 0.3 \text{ nm}$ e volume $485 \pm 32 \text{ nm}^3$. La rugosità della superficie di ITO scoperta è calcolata $4 \pm 1 \text{ \AA}$ e la rugosità dello strato di 6T è calcolata $7.7 \pm 1 \text{ \AA}$.

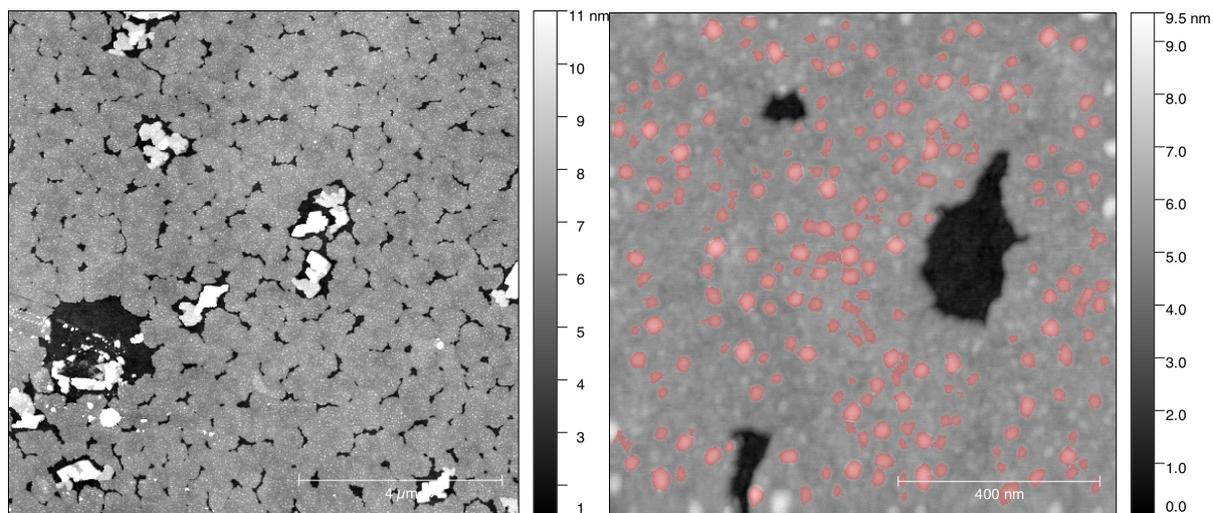


Figura 4.7: La figura mostra un dettaglio dello strato di 6T del campione (18) dopo 75 giorni dalla fabbricazione. **Sinistra:** Scansione della superficie conservata in normali condizioni di laboratorio ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$). **Destra:** La maschera rossa evidenzia i grani sulla superficie ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$).

⁷La rugosità è stimata utilizzando la RMS dello strato di 6T. In questo caso infatti non si può usare la distribuzione delle altezze perché la gaussiana che descrive lo strato di 6T è distorta dalla presenza dei grani.

4.2 Analisi morfologica dei *film* d'oro su ossido di silicio nativo

L'analisi della morfologia dei *film* d'oro è ristretta allo studio di *film* molto sottili ([0.3 – 6] *nm*).

Tutti i campioni sono cresciuti su superfici di ossido di silicio nativo (Figura 2.4) a temperatura ambiente, seguendo la tecnica illustrata al paragrafo (2.3.2).

Per ogni campione in tabella (4.4) si riportano lo spessore e il flusso medio calibrati con l'utilizzo della retta descritta in figura (2.9). L'errore assegnato a questi valori è caratteristico dell'apparato utilizzato.

Si osserva una crescita di tipo granulare, per questo motivo i *film* sono caratterizzati in funzione delle caratteristiche dei grani.

In particolare l'analisi per ogni campione riporta:

- **Il raggio medio equivalente dei grani:** Il raggio equivalente è il raggio che avrebbe il singolo grano se l'area che occupa sulla superficie fosse esattamente circolare. L'errore assegnato a questa misura è la deviazione standard della media⁸.
- **Il volume medio dei grani:** Il volume dei grani è calcolato rispetto il minimo dell'altezza di ogni grano, l'errore assegnato alla misura è la deviazione standard della media.
- **La densità di grani:** La densità di grani è il numero di grani per unità di superficie. L'errore assegnato è di tipo poissoniano, ossia pari alla radice quadrata del conteggio sull'immagine analizzata.
- **La rugosità del *film* d'oro:** La rugosità è calcolata tramite l'errore quadratico medio della superficie (RMS).

L'individuazione e la misurazione dei grani è stata realizzata utilizzando il *software* di elaborazioni immagini *Gwyddion* [28] (Appendice A).

Per ogni campione si riporta anche il tempo trascorso dalla fabbricazione prima della misurazione all'AFM. Si è infatti osservato un fenomeno di riorganizzazione delle strutture nei campioni conservati in normali condizioni di laboratorio.

⁸La deviazione standard della media si calcola come la deviazione standard di un *set* di dati diviso per la radice quadrata del numero di elementi del *set*.

Campione /data fabbr.	Giorni passati dalla fabbricazione	Spessore stimato [nm]	Flusso stimato $\frac{[nm]}{[min]}$	Raggio medio equivalente [nm]	Volume medio dei grani [nm ³]	Densità di grani $\frac{[grani]}{[\mu m^2]}$	Rugosità RMS <i>film</i> [Å]
20° (22/11/17)	8	6.3 ± 0.3	3.2 ± 0.2	8.2 ± 0.1	322 ± 8	3.6 ± 0.1 · 10 ³	8 ± 1
	21			7.4 ± 0.1	512 ± 12	4.5 ± 0.1 · 10 ³	7 ± 1
21° (22/11/17)	8	3.2 ± 0.3	3.3 ± 0.2	5.1 ± 0.1	181 ± 3	8.8 ± 0.2 · 10 ³	11 ± 1
	76			7.2 ± 0.1	227 ± 5	4.6 ± 0.1 · 10 ³	7 ± 1
22° (06/12/17)	16	0.6 ± 0.3	1.9 ± 0.2	4.2 ± 0.1	53 ± 2	15.5 ± 0.3 · 10 ³	6 ± 1
23° (06/12/17)	15	0.3 ± 0.3	1.9 ± 0.2	4.1 ± 0.1	48 ± 1	13.0 ± 0.3 · 10 ³	3 ± 1
	40			4.4 ± 0.1	55 ± 1	9.5 ± 0.2 · 10 ³	6 ± 1
	47			4.8 ± 0.1	71 ± 2	10.1 ± 0.2 · 10 ³	5 ± 1
24° (12/12/17)	1	0.2 ± 0.3	1.9 ± 0.2	###	###	###	2 ± 1
25° (12/12/17)	1	0.1 ± 0.3	1.9 ± 0.2	###	###	###	2 ± 1
26° (08/01/17)	1	0.3 ± 0.3	3.1 ± 0.2	3.4 ± 0.1	23 ± 1	18.0 ± 0.3 · 10 ³	3 ± 1
	14			4.7 ± 0.1	51 ± 1	10.7 ± 0.2 · 10 ³	6 ± 1
	30			4.5 ± 0.1	49 ± 1	11.1 ± 0.2 · 10 ³	6 ± 1

Tabella 4.4: Tabella riassuntiva dei campioni realizzati per lo studio della morfologia dei *film* d'oro. L'errore assegnato ad ogni misura è relativo al metodo di estrapolazione della misura e non va considerato un errore di tipo statistico su zone macroscopicamente distinte. La notazione ### indica che non si riescono a estrapolare le misure relative (es. non si riescono a individuare i grani).

Vediamo che, al diminuire dello spessore, diminuiscono le dimensioni medie dei grani, ma allo stesso tempo aumenta di quasi un ordine di grandezza la densità di grani per unità di area.

I campioni (24) e (25) hanno depositi così sottili da non permettere l'individuazione dei grani. In generale si osserva che la rugosità dei *film* d'oro aumenta all'aumentare dello spessore.

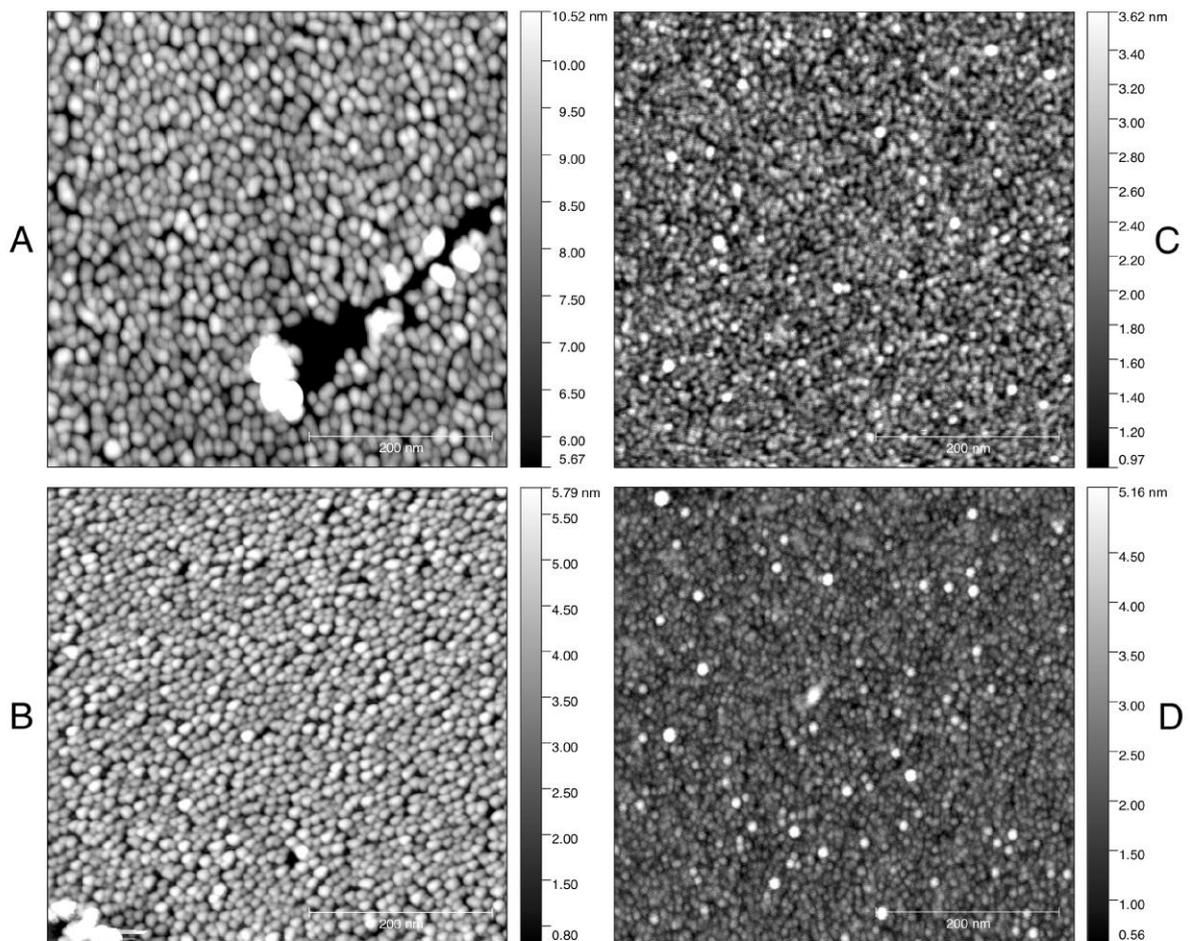


Figura 4.8: La figura mette a confronto le scansioni AFM per i *film* d'oro su ossido di silicio a differente spessore ($[0.5 \times 0.5] \mu m^2$). **A:** Campione (20) 6.3 nm. **B:** Campione (21) 3.2 nm. **C:** Campione (22) 0.6 nm. **D:** Campione (23) 0.3 nm. Le immagini sono relative ai campioni dopo un periodo confrontabile di tempo dalla fabbricazione: rispettivamente 21, 8, 16 e 15 giorni.

Osserviamo che per tutti campioni le dimensioni medie dei grani tendono a crescere con il passare del tempo dalla fabbricazione, insieme ad una diminuzione nella densità di grani per unità di superficie e a un aumento della rugosità.

Tuttavia il volume medio e il raggio medio equivalente non sono adatti a valutare in maniera dettagliata il carattere della riorganizzazione dell'oro al variare del tempo dalla fabbricazione. Infatti la caratteristica più rimarchevole che si osserva è un aumento significativo della frazione di grani con un volume elevato, impossibile da evidenziare dalla sola valutazione delle medie.

Bisogna quindi mettere in evidenza come varia il numero di grani per unità di superficie in funzione del volume e del raggio equivalente.

Per fare questo, l'analisi più esaustiva si fa attraverso il confronto diretto fra le distribuzioni di probabilità dei valori relativi ai singoli grani, normalizzate con il rispettivo numero di grani per unità di superficie.

Dal punto di vista operativo i grafici che si ottengono sono strutturati in modo tale che l'area del sotto-grafico⁹ $y(x) \cdot dx$ corrisponda al numero di grani per unità di superficie con volume o raggio compreso fra $[x, x + dx]$.

In questo modo si riescono a dedurre dai grafici non solo le variazioni relative, ma anche le variazioni assolute del numero di grani corrispondenti ad un determinato valore per differenti tempi dalla fabbricazione.

Si ha infatti che l'area totale del sotto-grafico corrisponde al numero totale di grani per unità di superficie.

La metodologia per il calcolo dei grafici è riportata nell'appendice B.

Si riportano i grafici relativi ai campioni (20), (21), (23) e (26).

Tutti i grafici sono stati stimati utilizzando immagini da $[0.5 \times 0.5] \mu m^2$.

Dai grafici relativi al volume dei grani si osserva che in tutti i campioni è presente un aumento relativo nella popolazione dei grani ad alto volume con il passare del tempo.

A questo aumento è accompagnato un calo in termini assoluti del numero di grani, deducibile dalla diminuzione dell'area sottesa a rispettivi grafici.

Dai grafici dei campioni (23) e (26), osserviamo che, con il passare del tempo si ha un aumento considerevole, sia in termini relativi che in termini assoluti, del numero di grani con un volume elevato, arrivando a saturazione dal $\sim 15^\circ$ giorno.

Dai grafici relativi alla distribuzione dei raggi equivalenti si osserva un leggero aumento del raggio medio all'aumentare del tempo passato dalla fabbricazione.

⁹In questa notazione x corrisponde alla quantità che si sta valutando (volume o raggio equivalente).

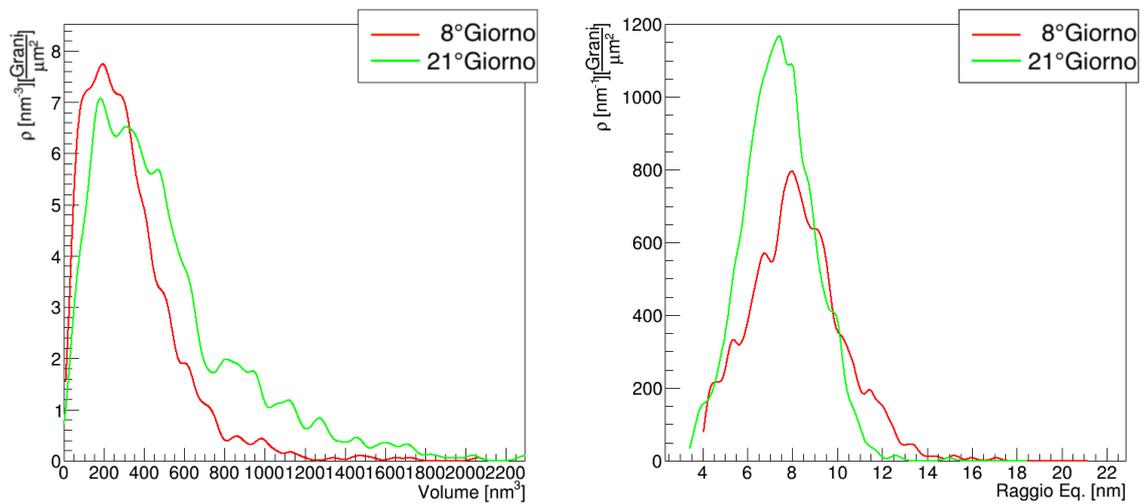


Figura 4.9: Le figure mostrano rispettivamente le distribuzioni di probabilità dei volumi e dei raggi equivalenti normalizzate rispetto al numero di grani per μm^2 . Le due curve si riferiscono alle misure fatte sul campione (20) dopo 8 giorni e 21 giorni dalla fabbricazione.

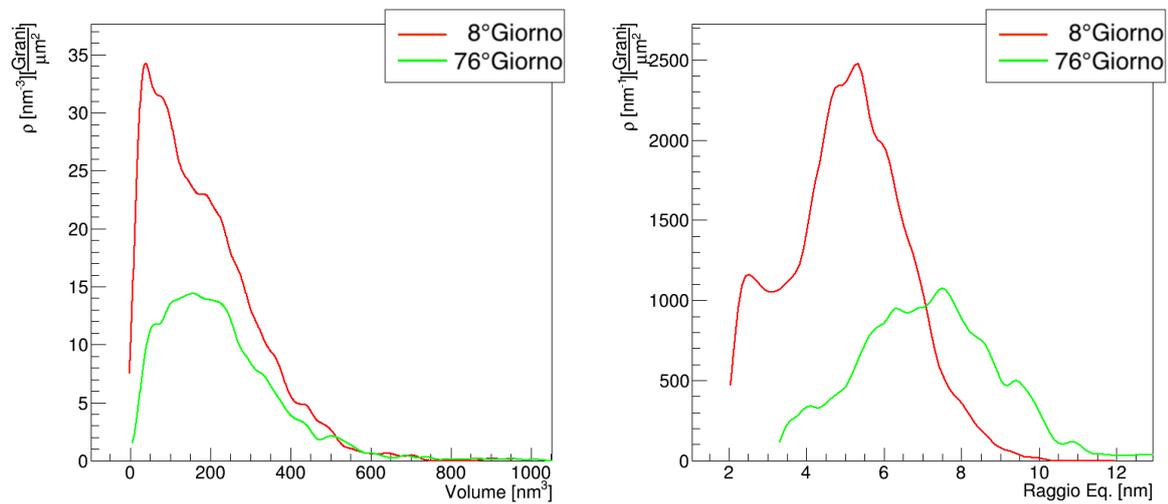


Figura 4.10: Le figure mostrano rispettivamente le distribuzioni di probabilità dei volumi e dei raggi equivalenti normalizzate rispetto al numero di grani per μm^2 . Le due curve si riferiscono alle misure fatte sul campione (21) dopo 8 giorni e 76 giorni dalla fabbricazione.

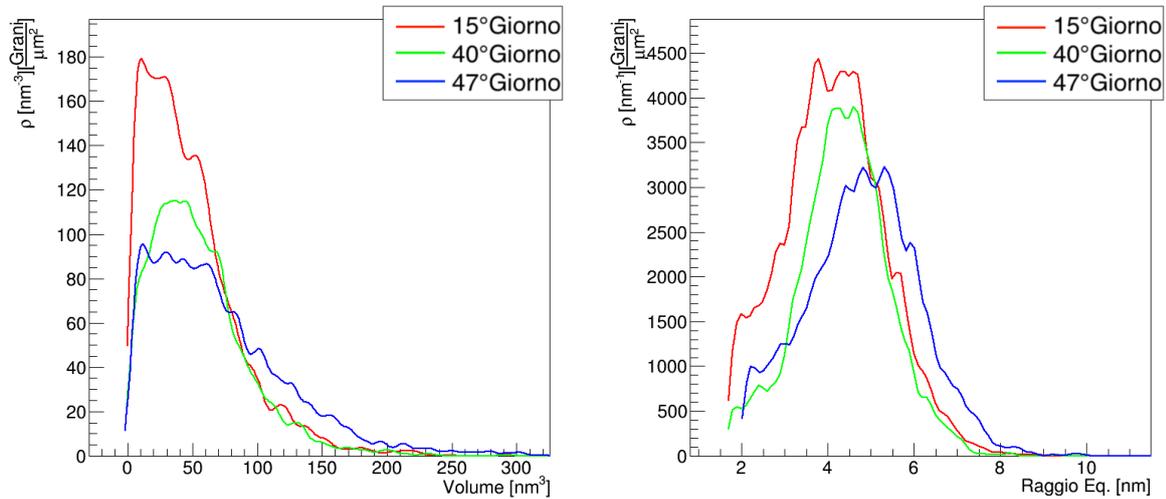


Figura 4.11: Le figure mostrano rispettivamente le distribuzioni di probabilità dei volumi e dei raggi equivalenti normalizzate rispetto al numero di grani per μm^2 . Le 3 curve si riferiscono alle misure fatte sul campione (23) dopo 15, 40, 47 giorni dalla fabbricazione.

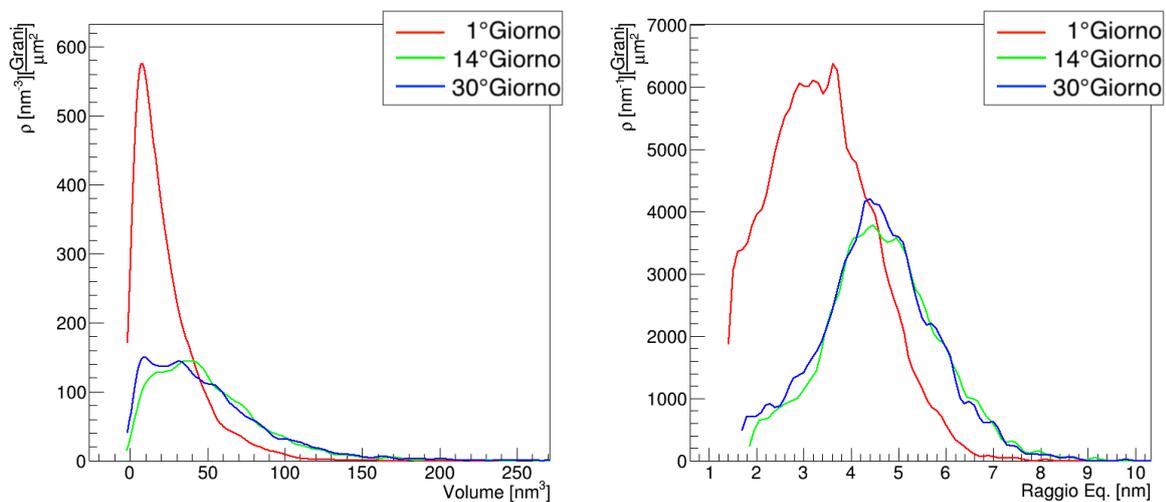


Figura 4.12: Le figure mostrano rispettivamente le distribuzioni di probabilità dei volumi e dei raggi equivalenti normalizzate rispetto al numero di grani per μm^2 . Le 3 curve si riferiscono alle misure fatte sul campione (26) dopo 1, 14, 30 giorni dalla fabbricazione. Si osserva un aumento considerevole della frazione di grani con volume grande e una forte diminuzione del numero totale di grani all'aumentare del tempo dalla deposizione.

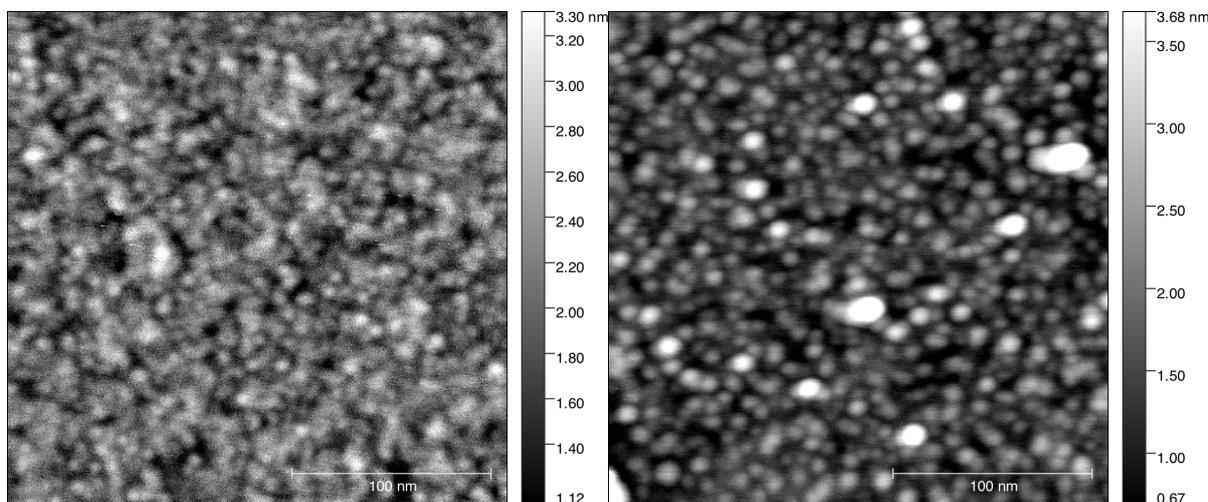


Figura 4.13: La figura mostra le scansioni all'AFM ($[250 \times 250] \text{ nm}^2$) del campione (26) dopo 1 giorno dalla fabbricazione (**Destra**) e dopo 30 giorni dalla fabbricazione (**Sinistra**) .

4.3 Analisi morfologia degli strati di 6T su ITO ricoperti d'oro

I campioni ricoperti di 6T e oro sono stati realizzati depositando uno strato d'oro sopra uno strato di 6T cresciuto su un substrato di ITO. La procedura utilizzata per le deposizioni è descritta ai paragrafi (2.3.1) e (2.3.2).

Essendo le deposizioni di 6T e d'oro realizzate in camere differenti, i campioni ricoperti di 6T, prima di essere ricoperti con l'oro, sono stati portati in aria e caratterizzati all'AFM.

La descrizione di questi campioni è già stata riportata nei paragrafi precedenti, tuttavia, per facilitarne la consultazione, si riporta in tabella (4.5) la caratterizzazione dei substrati prima che siano ricoperti d'oro.

Di ogni campione si riporta in tabella (4.6) lo spessore e il flusso medio dell'oro depositato, calibrati con l'utilizzo della retta descritta in figura (2.9).

L'errore assegnato a questi valori è caratteristico dell'apparato utilizzato.

Si osserva un crescita di tipo granulare, per questo motivo i *film* sono caratterizzati in funzione delle caratteristiche dei grani.

In particolare di ogni campione si riporta:

- **Il raggio medio equivalente e il volume medio dei grani formati sullo strato di 6T:** La definizione utilizzata per la misura del raggio equivalente e del volume dei grani è la stessa utilizzata nel paragrafo precedente. Lo strato di 6T viene individuato utilizzando una soglia.

- **Il raggio medio equivalente e il volume medio dei grani formati sul substrato di ITO:** In questo caso parlare di substrato di ITO non è propriamente corretto, infatti si è visto dal paragrafo precedente che la deposizione d'oro ricopre in modo più o meno uniforme tutto il substrato. La misura si riferisce alla porzione di superficie non ricoperta dal 6T.
- **La rugosità sullo strato di 6T:** La rugosità è calcolata tramite l'errore quadratico medio della superficie (RMS) (vedi paragrafo successivo).
- **La rugosità sul substrato di ITO:** Anche in questo caso il substrato di ITO è riferito alla porzione di superficie non ricoperta dal 6T. La rugosità è calcolata tramite l'errore quadratico medio della superficie (RMS) (vedi paragrafo successivo).

L'individuazione e la misurazione dei grani è stata realizzata utilizzando il *software* di elaborazioni immagini *Guyddion* [28] (Appendice A).

Calcolo della rugosità degli strati di 6T ricoperti d'oro

Per il calcolo della rugosità dei campioni di 6T ricoperti d'oro non si può utilizzare il metodo basato sulla distribuzione delle altezze descritto al paragrafo (4.1).

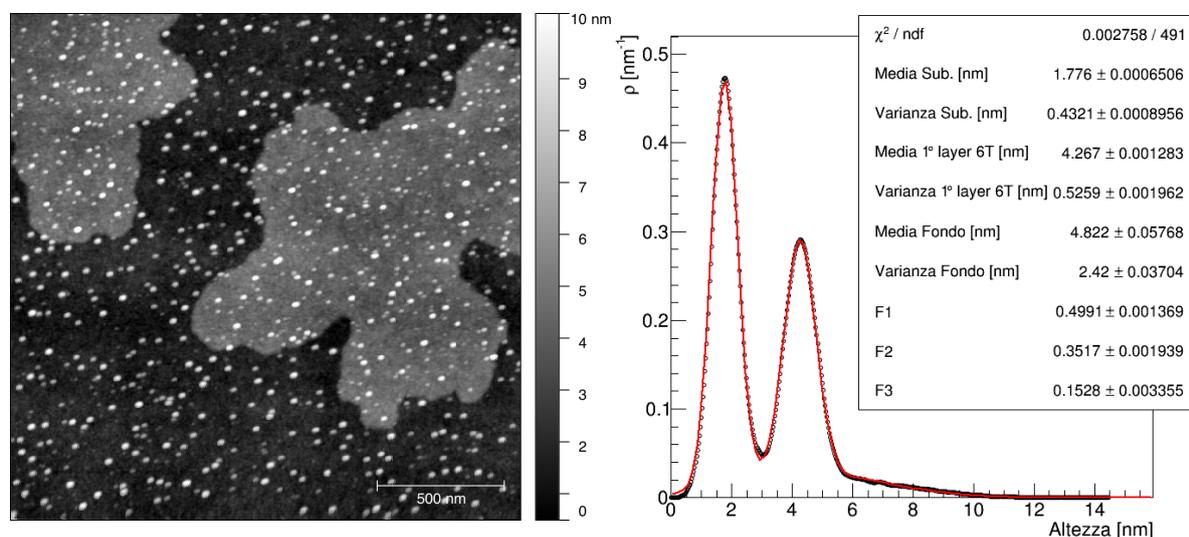


Figura 4.14: L'immagine di sinistra mostra la scansione del campione (27) dopo 41 giorni dalla fabbricazione ($[2 \times 2] \mu\text{m}^2$) (tabella (4.6)). Il grafico di destra è la distribuzione delle altezze dell'immagine di sinistra. Si osserva che la stima della rugosità valutata dalla varianza delle gaussiane non considera il contributo dei grani d'oro, che contribuiscono solamente ad aumentare il fondo del grafico (coda alla destra del picco dovuto al 6T).

Infatti l'ipotesi che la distribuzione delle altezze sia bimodale non è piú valida e dal *fitting* di due gaussiane piú un fondo si otterrebbe la rugositá del substrato e dello stato di 6T, escludendo l'effetto dei grani d'oro, che vanno ad aumentare solo l'intensitá del fondo stimato (Figura 4.14).

Allo stesso tempo il calcolo della rugositá con l'errore quadratico medio (RMS) sulle superfici separate da una semplice sogliatura ha i problemi descritti al paragrafo (4.1).

Per evitare queste problematiche, si è deciso di utilizzare una variante della separazione per sogliatura, dove la rugositá (RMS) viene calcolata sull'area lontana dai bordi delle isole (Figura 4.15).

In questo modo il valore della rugositá tiene conto complessivamente sia delle irregolaritá dello strato di 6T sia della presenza dei grani d'oro.

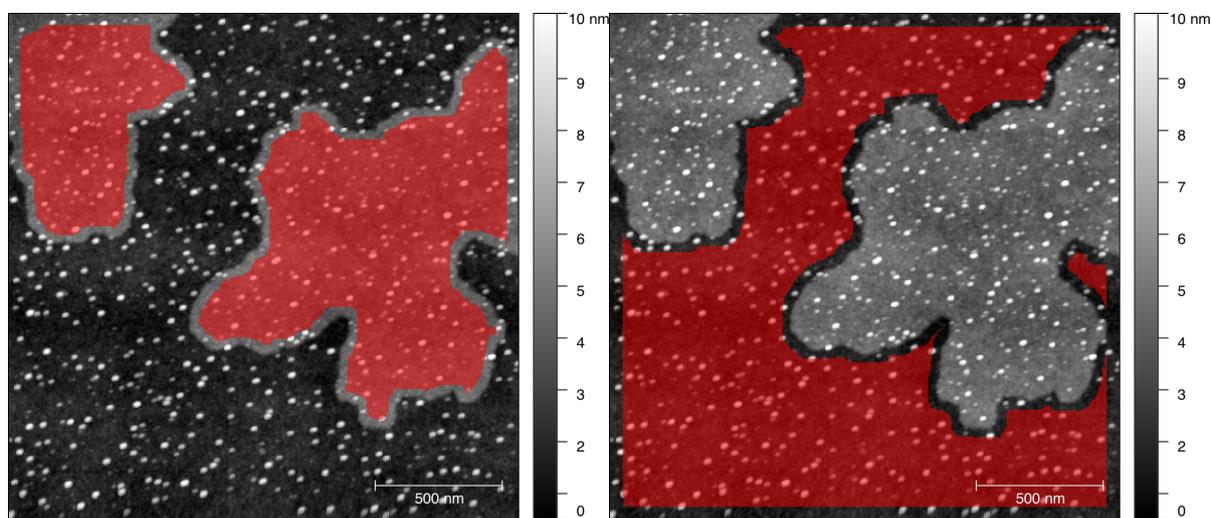


Figura 4.15: La maschera rossa mostra come viene realizzata la separazione del substrato (**destra**) dalle isole di 6T (**sinistra**). Il calcolo della rugositá con l'RMS è limitato alle regioni mascherate.

Campioni analizzati

Si riportano le specifiche dei campioni analizzati.

Per ogni campione è riportato anche il tempo trascorso dalla fabbricazione prima della misurazione all'AFM, perché si è osservato un fenomeno di riorganizzazione delle strutture nei campioni conservati in normali condizioni di laboratorio.

Campione /data fabbr.	Temperatura Substrato [°C]	Materiale depositato [ng]	Flusso nominale $\frac{[ng]}{[min]}$	Ricoprimento %	Flusso $\frac{[%]}{[min]}$	Rugosità 1° Layer [Å]	Rugosità substrato [Å]	Spessore 6T [nm]	Densità isole $\frac{[isole]}{[\mu m^2]}$
14° (01/12/17)	70 ± 1	8 ± 1	2.3 ± 0.3	29 ± 5	9 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	0.35 ± 0.06	3.4 ± 0.2
Campione -data fabbr.	Temperatura Substrato [°C]	Materiale depositato [ng]	Flusso nominale $\frac{[ng]}{[min]}$	Ricoprimento stimato %	Flusso stimato $\frac{[%]}{[min]}$	Rugosità 1° Layer di 6T [Å]	Rugosità substrato di ITO [Å]	Spessore 6T [nm]	Ricoprimento totale %
18° (13/10/17)	RT	40 ± 1	11.4 ± 0.3	33 ± 6	9.3 ± 1.7	4 ± 1	###	###	97 ± 5
	70 ± 1	95 ± 1	11.9 ± 0.1	67 ± 14	8.4 ± 1.8				
19° (16/12/17)	RT	5 ± 1	2.4 ± 0.5	24 ± 5	11 ± 2	4 ± 1	4 ± 1	3.8 ± 0.2	80 ± 5
	70 ± 1	16 ± 1	2.1 ± 0.1	58 ± 10	7.6 ± 1.3				

Tabella 4.5: In tabella è riportata la caratterizzazione dei campioni di 6T utilizzati come substrato per le deposizioni d'oro in tabella 4.6

Campione /data fabbr.	Substrato utilizzato	Giorni passati dalla fabbricazione	Spessore oro stimato [nm]	Flusso oro stimato $\frac{[nm]}{[min]}$	Raggio medio equivalente grani [nm]		Volume medio dei grani [nm ³]		Densità di grani $\frac{[grani]}{[\mu m^2]}$		Rugosità (RMS) [Å]	
					su 6T	su ITO	su 6T	su ITO	su 6T	su ITO	su 6T	su ITO
27° (13/12/17)	Campione (14)	1	0.3 ± 0.3	2.0 ± 0.2	###	###	###	###	###	###	4 ± 1	3 ± 1
		7			4.7 ± 0.2	5.2 ± 0.1	170 ± 25	260 ± 34	290 ± 50	450 ± 50	8 ± 1	10 ± 1
		41			8.0 ± 0.2	9.6 ± 0.2	370 ± 45	790 ± 50	180 ± 20	210 ± 20	11 ± 1	14 ± 1
28° (13/12/17)	Campione (18)	1	0.16 ± 0.3	2.0 ± 0.2	9.3 ± 0.2	###	148 ± 11	###	145 ± 12	###	4 ± 1	4 ± 1
		50			9.7 ± 0.2	5.6 ± 0.3	240 ± 30	120 ± 40	138 ± 12	340 ± 80	5 ± 1	7 ± 1
		60			10.3 ± 0.2	6.4 ± 0.4	370 ± 30	500 ± 100	230 ± 16	340 ± 80	5 ± 1	13 ± 1
29° (08/01/17)	Campione (19)	1	0.3 ± 0.3	3.1 ± 0.2	###	###	###	###	###	###	5 ± 1	3 ± 1
		7			13.5 ± 0.5	6.3 ± 0.4	470 ± 50	68 ± 14	31 ± 7	180 ± 30	3 ± 1	5 ± 1

Tabella 4.6: Tabella riassuntiva dei campioni realizzati per lo studio dell'interfaccia 6T-Oro. L'errore assegnato ad ogni misura è relativo al metodo di estrapolazione della misura e non va considerato un errore di tipo statistico su zone macroscopicamente distinte. La notazione ### indica che non si riescono a estrapolare le misure relative (es. non si riescono ad individuare i grani).

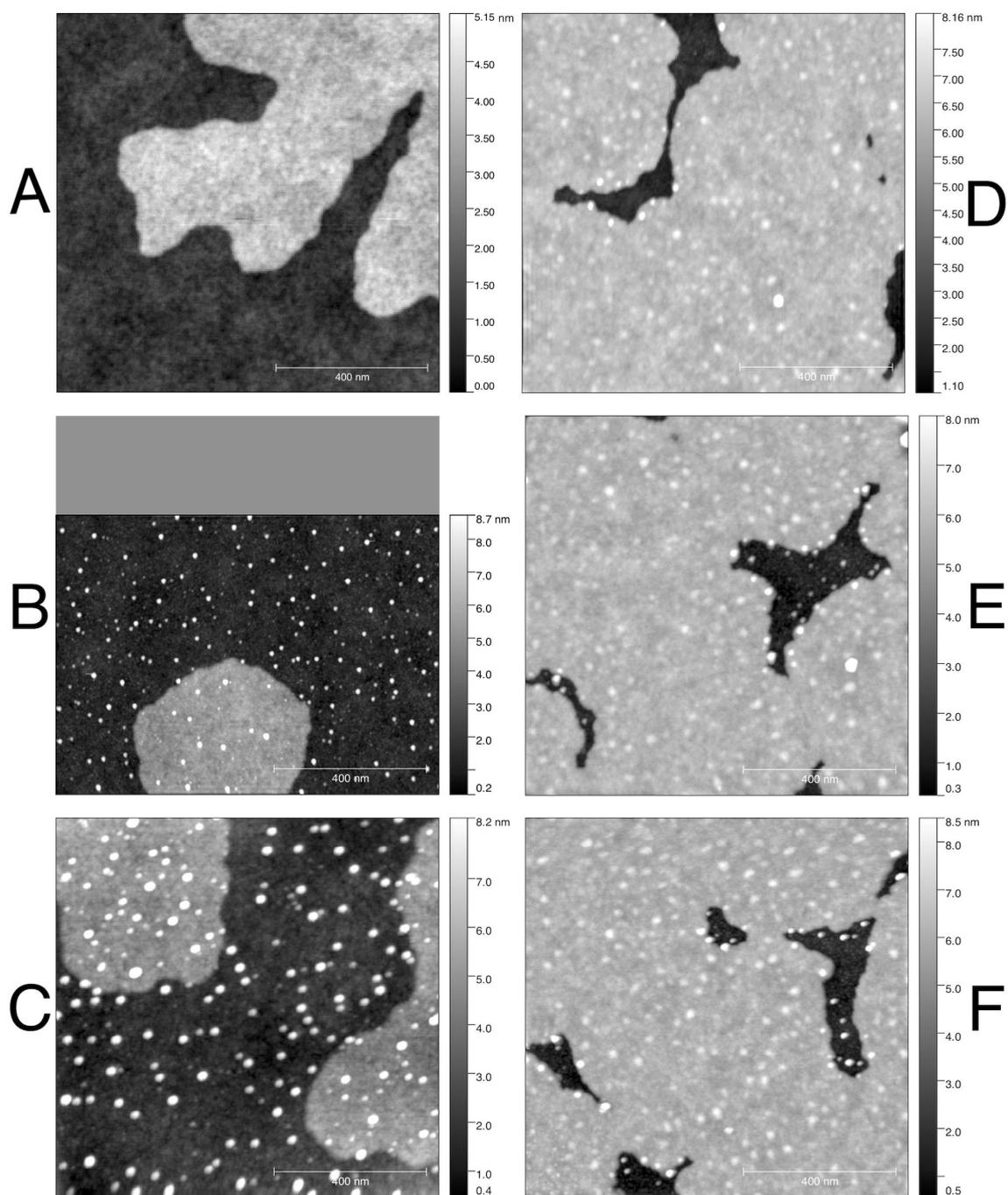


Figura 4.16: Sinistra: Evoluzione temporale del campione numero (27) dopo rispettivamente 1 (A), 7 (B) e 41 (C) giorni dalla fabbricazione. **Destra:** Evoluzione temporale del campione numero (28) dopo rispettivamente 1 (A), 50 (B) e 60 (C) giorni dalla fabbricazione. Tutte le scansioni hanno un'area $[1 \times 1] \mu\text{m}^2$.

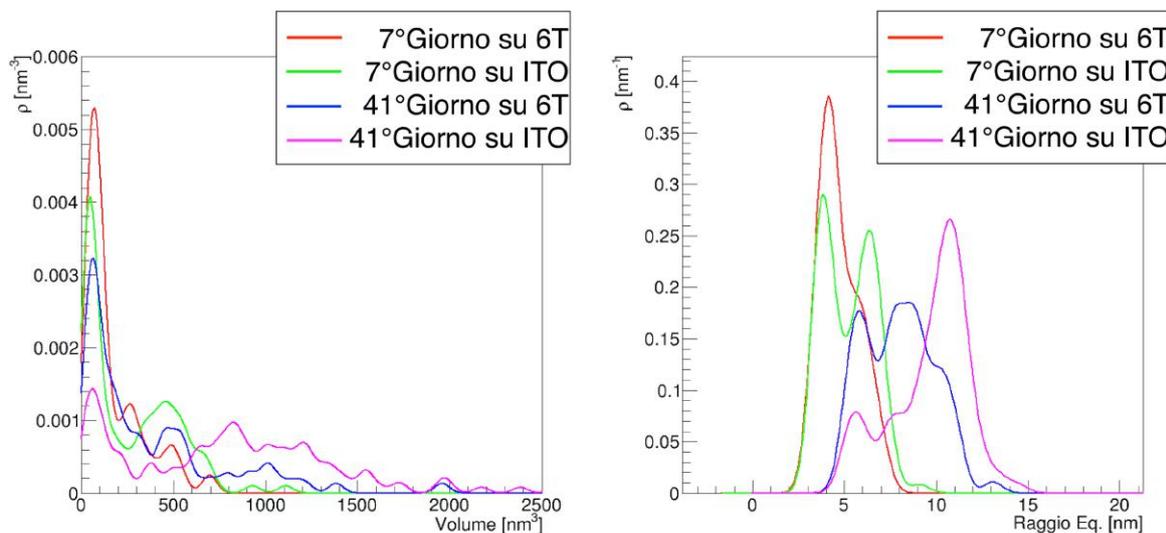


Figura 4.17: Le figure mostrano rispettivamente le distribuzioni di probabilità dei volumi e dei raggi equivalenti normalizzate a 1 per il campione (27). Le curve rosse e verdi si riferiscono ai grani sul 6T e sull'ITO dopo 7 giorni dalla fabbricazione, mentre le curve blu e magenta si riferiscono ai grani sul 6T e sull'ITO dopo 41 giorni dalla fabbricazione. Si osserva un aumento considerevole della frazione di grani con volume grande all'aumentare del tempo dalla deposizione.

Confrontando le scansioni in figura (4.16) e i valori in tabella 4.6, notiamo che il fenomeno più eclatante è la formazione di grani sulla superficie dei campioni (*de-wetting*). Osserviamo inoltre che la formazione dei grani non avviene immediatamente durante la deposizione, ma inizia a manifestarsi dopo circa una settimana, evolvendo con il passare del tempo.

Dal confronto della rugosità dei campioni in tabella 4.6, osserviamo che questa non cambia entro un giorno dalla fabbricazione, mentre aumenta con la comparsa dei grani sulla superficie.

Confrontando la granulometria del campione (27) in condizione di *sub-monolayer* e del campione (28) in condizione di quasi completo *monolayer*, si evidenziano delle differenze, prima fra tutte che i grani hanno dimensioni medie maggiori nel campione parzialmente ricoperto.

Tuttavia notiamo che il campione (28), realizzato partendo dal campione (18), presenta un altro fenomeno che porta alla formazione di grani, dovuto all'invecchiamento dello strato di 6T (Figura 4.7). L'invecchiamento forma grani di dimensioni paragonabili a quelli formati dal *de-wetting*, quindi le misure dei grani fatte sulla superficie di 6T per il campione (28) vanno interpretate come la combinazione di questi due fenomeni differenti.

Si osserva anche una riorganizzazione differente sull'ITO rispetto allo strato di 6T: nel campione (27) si misura una densità di grani per unità di area inferiore sulla superficie di ITO rispetto a quella misurata sul 6T. Oltre a ciò si nota che le dimensioni medie dei grani sull'I-

TO risultano maggiori di quelle misurate sul 6T.

Dal confronto delle distribuzioni di densità dei volumi (normalizzate a uno) per il campione (27) (Figura (4.17)), osserviamo un aumento considerevole nel tempo della frazione di grani con volume grande.

Confrontando l'evoluzione temporale dei campioni in figura (4.16) con l'evoluzione temporale dell'oro depositato su ossido di silicio (Tabella 4.4), vediamo che il fenomeno di riorganizzazione sui campioni con il 6T su ITO si manifesta in modo differente.

4.3.1 Analisi in *Kelvin probe* degli strati di 6T ricoperti d'oro

Si riporta l'analisi in *Kelvin probe microscopy* sui campioni (27) e (28) riportati in tabella (4.6).

Le misurazioni sono state realizzate utilizzando delle punte conduttive con un ricoprimento (*coating*) in platino e contattando la superficie di ITO a terra.

Di ogni campione si riporta:

- **Il potenziale di contatto medio del substrato di ITO:** Anche in questo caso il substrato di ITO si riferisce alle zone non ricoperte dal 6T. Il potenziale di contatto sul substrato di ITO è calcolato come la media sulle zone non ricoperte dai grani o da 6T.
- **Il potenziale di contatto medio delle isole di 6T:** Il potenziale di contatto delle isole di 6T è calcolato come la media del potenziale sulle isole escludendo i grani.
- **Il potenziale di contatto medio dei grani sopra il 6T e sopra l'ITO:** Il potenziale di contatto dei grani è calcolato come la media del potenziale sui grani individuati sul 6T e sull'ITO.

Ad ogni misura è assegnato un errore di 1 mV uguale alla sensibilità dello strumento. Non avendo utilizzato sempre la stessa punta¹⁰ e non avendo calibrato le punte su una superficie di riferimento, si riporta, oltre al potenziale di contatto assoluto, anche il potenziale di contatto relativo dei grani e del 6T rispetto al potenziale di contatto medio misurato sul substrato di ITO.

Sulle scansioni dove sono state fatte le misure non si è fatta nessuna operazione di livellamento per non falsare le misure.

¹⁰Sebbene le punte in una scatola siano nominalmente uguali, esiste sempre una variabilità non trascurabile nelle proprietà (es. funzione lavoro e frequenza di risonanza).

Campione	Giorni passati dalla fabbricazione	Potenziale di contatto [mV]		Potenziale di contatto dei grani [mV]		Potenziale di contatto relativo all'ITO dei grani [mV]		Potenziale di contatto relativo del 6T [mV]
		6T	ITO	su 6T	su ITO	su 6T	su ITO	
27°	41	-208 ± 1	-184 ± 1	-198 ± 1	-175 ± 1	14 ± 2	9 ± 2	24 ± 2
28°	60	-114 ± 1	-111 ± 1	-109 ± 1	-99 ± 1	-2 ± 2	12 ± 2	-3 ± 2

Tabella 4.7: In tabella è riportata la caratterizzazione in *Kelvin probe* dei campioni di 6T ricoperti d'oro ottenuti. L'errore assegnato ad ogni misura è relativo alla sensibilità dello strumento e non va considerato un errore di tipo statistico su zone macroscopicamente distinte.

Dai dati in tabella (4.7) si vede che la misura del potenziale di contatto per il campione (27) (*sub-monolayer*) e quella del potenziale di contatto per il campione (28) (*monolayer* quasi completo) differiscono sia in termini assoluti sia in termini relativi.

Tuttavia si osserva che per entrambi i campioni le disequaglianze relative sono conservate, infatti il potenziale di contatto dei grani sull'ITO è sempre maggiore del potenziale di contatto dei grani sul 6T.

Maggiori dettagli verranno discussi al paragrafo (5.2.1).

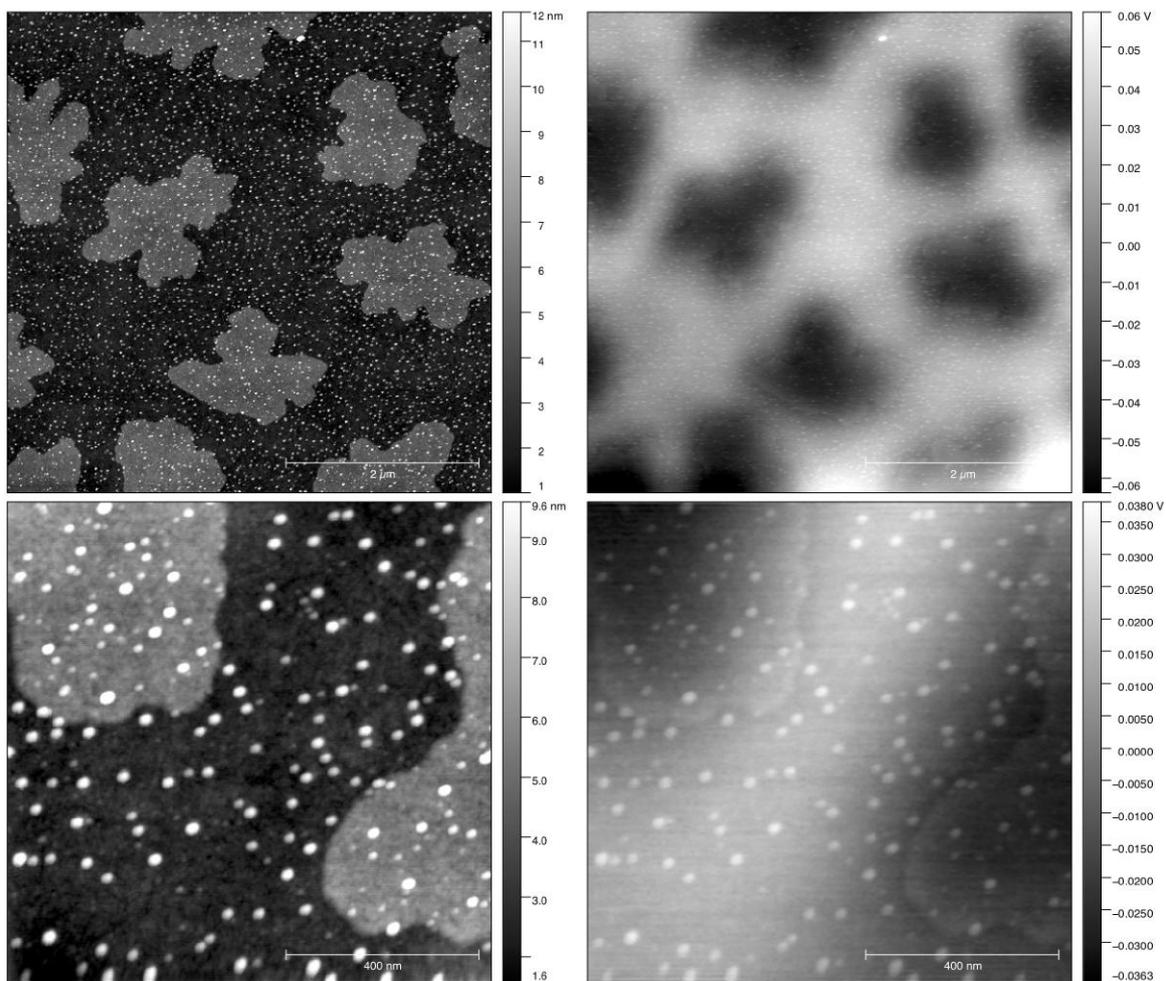


Figura 4.18: L'immagine mostra le scansioni in *Kelvin probe* a due ingrandimenti differenti del campione (27), rispettivamente $[5 \times 5] \mu m^2$ e $[1 \times 1] \mu m^2$. A **Sinistra** è riportata la topografia delle zone in *Kelvin probe* riportate a **destra**. La scala del potenziale di contatto è azzerata sul punto medio.

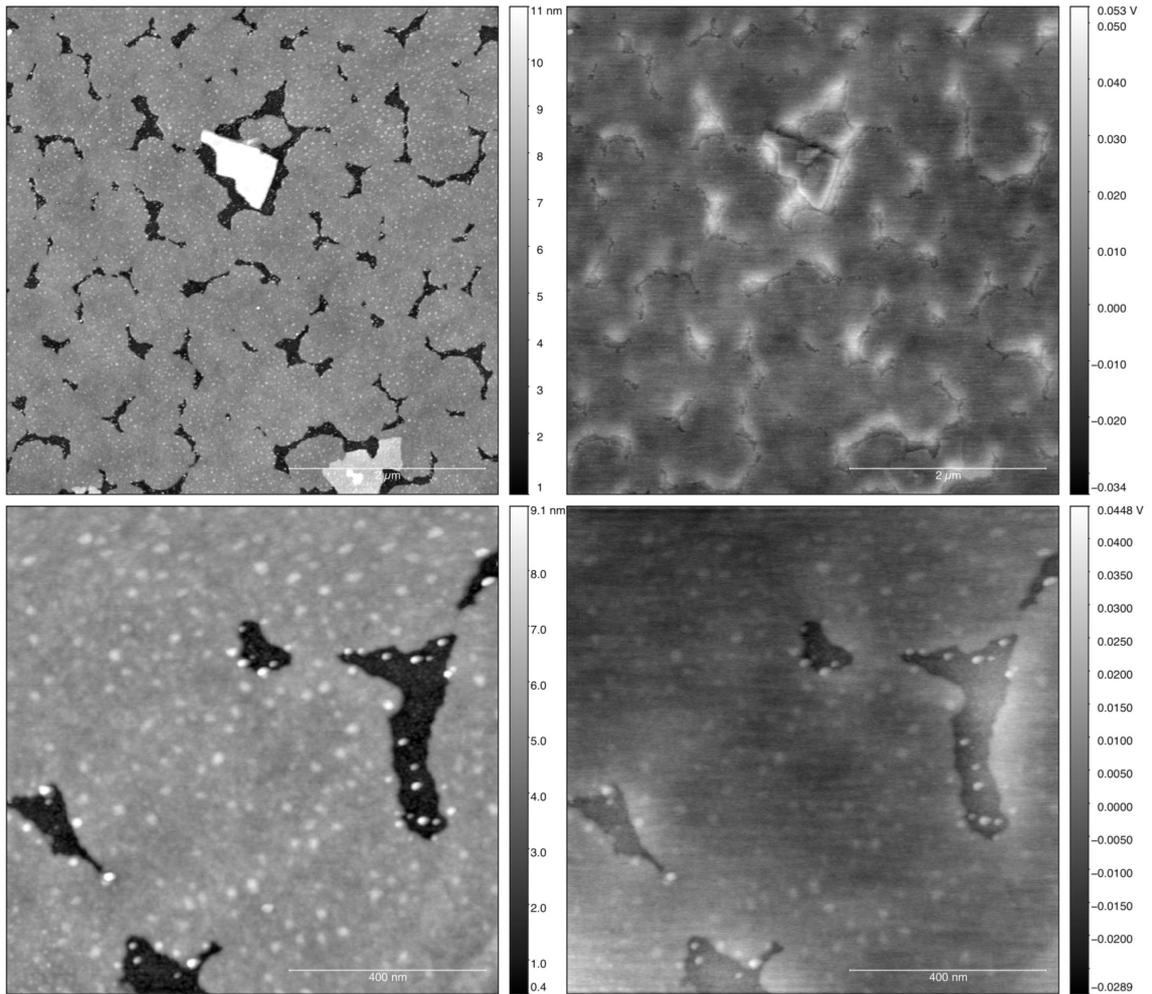


Figura 4.19: L'immagine mostra le scansioni in *Kelvin probe* a due ingrandimenti differenti del campione (28), rispettivamente $[5 \times 5] \mu m^2$ e $[1 \times 1] \mu m^2$. A **Sinistra** è riportata la topografia delle zone in *Kelvin probe* riportate a **destra**. La scala del potenziale di contatto è azzerata sul punto medio.

Capitolo 5

Discussione

5.1 Morfologia degli strati di 6T su ITO

Dall'analisi dei campioni di 6T cresciuti su ITO (tabelle (4.2) e (4.3)) si può trarre una serie di conclusioni riguardanti la morfologia della crescita.

Si osserva una crescita iniziale principalmente sotto forma di isole bidimensionali con un profilo frastagliato. Notiamo inoltre dalle misure in tabella (4.2) che lo spessore del primo strato di 6T non è sempre uguale. Per i campioni riportati si è misurato uno spessore variabile da 2.9 nm (campione (6)) a 4.9 nm (campione (13)).

Sebbene i parametri di crescita possano influenzare lo spessore delle isole di 6T, avendo osservato variazioni consistenti anche fra campioni cresciuti in condizioni simili, si ritiene che il meccanismo più significativo che determini l'altezza delle isole sia la variazione locale dell'energia superficiale del substrato, che modifica il modo in cui le molecole si organizzano sull'ITO.

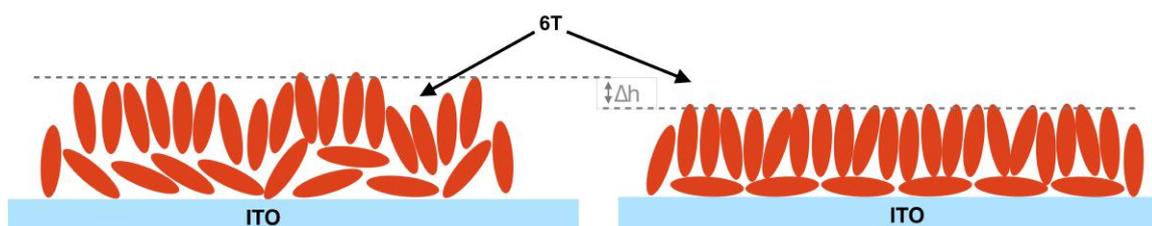


Figura 5.1: La figura rappresenta la struttura ipotizzata per il primo strato di 6T cresciuto su una superficie di ITO. L'interazione con la superficie determina l'inclinazione delle molecole di 6T e quindi l'altezza del primo strato.

Le dimensioni riportate in letteratura [18] per la cella unitaria del cristallo *bulk* di 6T sono: $(a, b, c) = (44.704, 7.851, 6.029) \text{ \AA}$ e $(\alpha, \beta, \gamma) = (90^\circ, 90.76^\circ, 90^\circ)$. La lunghezza della catena polimerica di 6T all'interno del cristallo *bulk* si ricava considerando che nella cella

unitaria sono presenti due molecole di 6T sovrapposte inclinate ad un angolo di 23.5° rispetto l'asse \hat{a} . Da questa considerazione si ricava la lunghezza delle molecole di 6T come $L_{6T} = \frac{a}{2 \cdot \cos(23.5)} = 2.44 \text{ nm}$.

Confrontando questo valore con lo spessore misurato del primo strato di 6T, si ritiene che le isole siano composte da doppie file di molecole impacchettate in modo tale che le catene polimeriche siano mediamente perpendicolari alla superficie.

Quindi il meccanismo che provoca le variazioni nello spessore delle isole è dato principalmente dall'inclinazione delle molecole rispetto all'asse normale al piano, dovuto alle differenti forze di interazione con la superficie (figura (5.1)), ossia alle variazioni locali dell'energia superficiale.

Notiamo infatti che il valore minimo e il valore massimo fra gli spessori misurati (2.9 e 4.9 nm), sono compatibili rispettivamente con uno strato composto da due molecole di 6T, una orizzontale e l'altra verticale e due molecole di 6T entrambe verticali. A conferma di questa ipotesi, si osserva che per i campioni (6) e (7) il rapporto ricoprimento/massa è uguale, mentre cambia considerevolmente il rapporto massa/volume, dimostrando che il numero di molecole depositate è soprattutto funzione dell'area ricoperta (paragrafo 2.3.3), coerentemente all'ipotesi che, indipendentemente dallo spessore, il primo strato sia composto da due molecole di 6T sovrapposte.

Inoltre si osserva che la variabilità dell'altezza degli strati superiori al primo è minore della variabilità dell'altezza del primo *layer*.

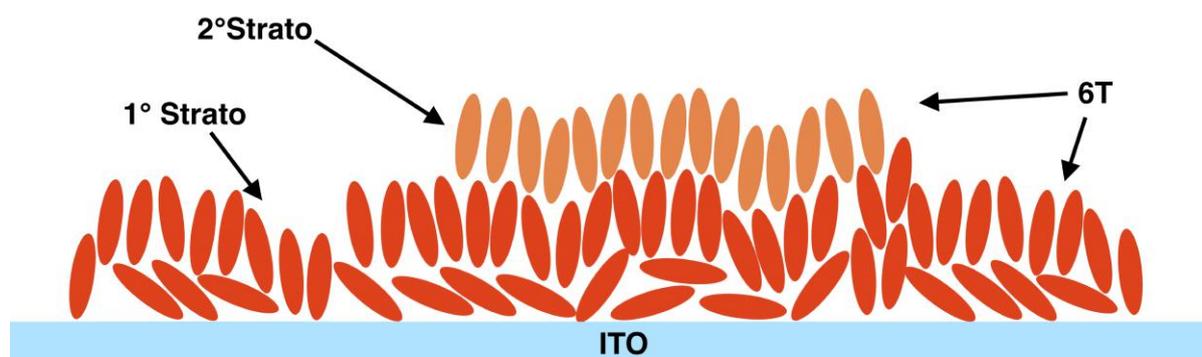


Figura 5.2: La figura mostra la crescita degli strati di 6T superiori al primo. Trovandosi a una distanza tale da non percepire più l'interazione con il substrato, i *layer* superiori al primo crescono tutti uguali con uno spessore caratteristico confrontabile con la lunghezza della catena polimerica di 6T.

Per gli strati successivi al primo si è misurato uno spessore medio di $2.4 \pm 0.2 \text{ nm}$. Poiché questo valore è molto simile alla lunghezza della catena polimerica di 6T (nm), si ipotizza che gli strati successivi al primo, trovandosi ad una distanza tale da non percepire l'interazione con il substrato, si dispongano perpendicolari agli strati precedenti, formando un unico *layer* molecolare indipendentemente dall'energia superficiale del substrato (figu-

ra (5.2)).

Sebbene in letteratura [25] sia riportata la presenza di molecole di 6T disposte sopra il substrato fra le isole, il confronto fra la rugosità del substrato nei campioni in tabella (4.2) con la rugosità del substrato pulito non ha permesso la conferma di questa possibilità.

Per i campioni in condizione di quasi completo *monolayer*, si riporta un deterioramento del *film* con il passare del tempo dalla fabbricazione.

In particolare si è osservata la formazione di grani sopra la superficie del primo *layer* di 6T. Non avendo osservato lo stesso fenomeno per campioni cresciuti in condizioni di *sub-monolayer*, si ipotizza che il fenomeno sia dovuto ad uno *stress* indotto sulla superficie in seguito all'unione delle isole in unico strato.

5.2 Morfologia dell'oro sul 6T

Dall'analisi della topografia dei campioni ricoperti di 6T e d'oro si nota un evidente riorganizzazione delle strutture con il passare del tempo dalla fabbricazione dei campioni conservati in condizioni ambientali.

In particolare si è osservata la formazione di grani d'oro sia sopra gli strati di 6T sia sopra il substrato di ITO.

Poiché gli strati di 6T non risultano influenzati dalla formazione dei grani¹, si ipotizza che questi siano dovuti ad un fenomeno di riorganizzazione del *film* d'oro (*de-wetting*) e che quindi siano interamente composti d'oro.

Le misure a differenti momenti dalla fabbricazione dei campioni hanno mostrato che il meccanismo di riorganizzazione non è immediato, ma evolve con il passare del tempo.

In particolare si è osservato che il volume dei grani del campione (27), dopo 41 giorni dalla fabbricazione, è più che raddoppiato rispetto al volume degli stessi dopo 7 giorni dalla fabbricazione.

Lo stesso fenomeno di riorganizzazione si è osservato nel campione (28) in condizione di quasi completo *monolayer*, tuttavia i tempi di riorganizzazione risultano più lunghi, infatti dopo 60 giorni si osservano dei grani sulla superficie di ITO più piccoli di quelli osservati per il campione (27) dopo 41 giorni dalla fabbricazione.

Un fenomeno di riorganizzazione dei grani per i campioni conservati in condizioni ambientali, sebbene in forma minore, si osserva anche per i *film* d'oro depositati su ossido di silicio nativo, dove si osserva, con il passare del tempo, una variazione non indifferente nella granulometria dei *film* (Paragrafo (4.8)) [34].

Tuttavia i grani osservati sui campioni (27) e (28) hanno una variabilità nelle dimensioni molto minore rispetto quella osservata sui *film* d'oro depositati su ossido di silicio.

Le misurazioni dei grani sopra le isole di 6T (campione (27)) hanno evidenziato dimensioni medie leggermente minori dei grani sopra il substrato di ITO.

¹L'analisi è ristretta al confronto fra le topografie.

Questa differenza si ritiene dovuta principalmente alla differente energia superficiale dell'ITO rispetto allo strato di 6T.

Nel campione (28) non si può fare questo confronto, perché si è visto che i grani formati sopra il 6T sono in parte dovuti al *de-wetting*, in parte dovuti all'invecchiamento del campione.

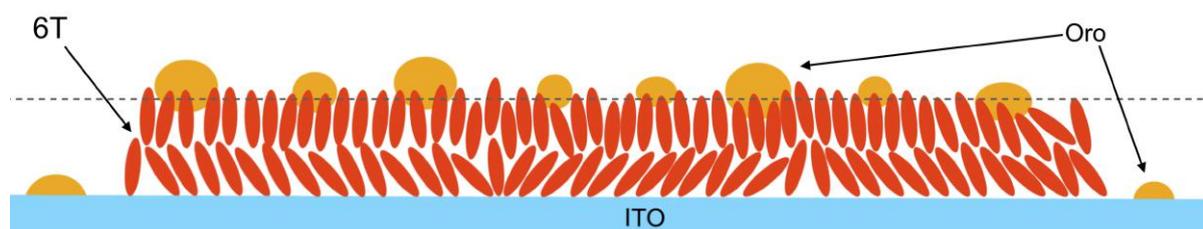


Figura 5.3: La figura rappresenta la struttura ipotizzata dell'interfaccia 6T/Oro, dopo la formazione dei grani.

5.2.1 Contrasto in *Kelvin probe* dell'interfaccia organico/metallo

Utilizzando i valori riportati in letteratura per le funzioni lavoro dei materiali utilizzati, è possibile fare dei confronti fra i risultati ottenuti e risultati attesi in relazione a quanto riportato nel paragrafo (3.5.2). In letteratura si trovano:

	Platino	Oro	ITO	6T
Funzione lavoro	5.32-5.36 eV [38]	4.83 eV [2]	4.40-4.48 eV [32]	3.14-4.54 eV [30]

Tabella 5.1: In tabella sono riportate le funzioni lavoro del platino (*coating* della punta), dell'oro policristallino, dell'ITO e del 6T sottoforma di *film* sottile (~ 2.5 nm). [38, 2, 32, 30]

Da questi valori si può calcolare il potenziale di contatto atteso per una punta in platino²:

Confrontando il potenziale di contatto misurato con il potenziale atteso vediamo che sebbene i valori non siano compatibili fra di loro, sono mantenute le relazioni di disegualianza. Valgono infatti le relazioni:

$$\Delta V_{oro} > \Delta V_{ITO} > \Delta V_{6T} \quad (5.1)$$

²La stima del potenziale di contatto atteso fra due materiali è stata fatta considerando il valore centrale degli intervalli riportati in tabella 5.1.

	Potenziale di contatto Platino/Oro [mV]		Potenziale di contatto Platino/ITO [mV]	Potenziale di contatto Platino/6T [mV]
	su 6T	su ITO		
Atteso	-500		-700	-1500
Campione (27)	-198 ± 1	-175 ± 1	$-184 \pm 1V$	-208 ± 1
Campione (28)	-109 ± 1	-99 ± 1	-111 ± 1	-114 ± 1

Tabella 5.2: In tabella è riportato il confronto fra il potenziale di contatto atteso e il potenziale di contatto misurato in *Kelvin probe*.

Dove ΔV_i è il potenziale di contatto fra la punta di platino e *i-esimo* materiale. Inaspettatamente si osserva un contrasto non trascurabile fra i grani d'oro depositati sopra il 6T e i grani d'oro depositati sopra l'ITO. Infatti, secondo la struttura a bande, si dovrebbe ottenere lo stesso potenziale di contatto con l'oro, sia che si trovi sull'ITO, sia che si trovi sul 6T, perché i livelli di Fermi nella struttura ITO/6T/Oro sono allineati. La figura (5.4) mostra come si ipotizza il piegamento delle bande all'interno della giunzione.

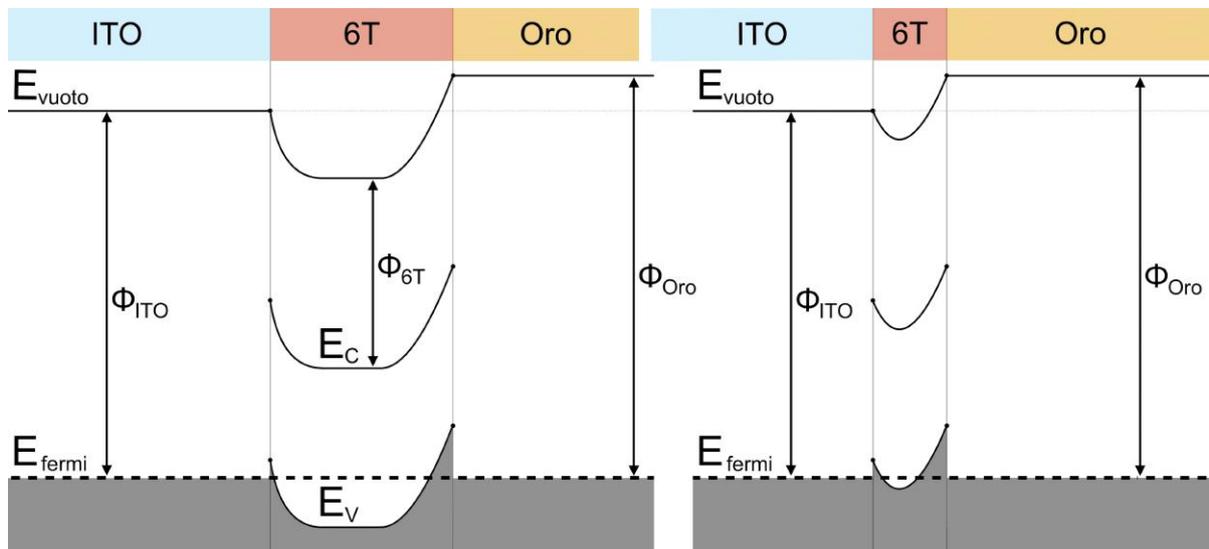


Figura 5.4: In figura è riportata la struttura a bande sulla giunzione ITO/6T/Oro sia nella condizione di 6T spesso (**sinistra**), sia nella condizione di 6T sottile (**destra**). Poiché in entrambi i livelli di Fermi sono allineati, la funzione lavoro non dipende dall'andamento del potenziale all'interno del 6T.

Osserviamo che sia nel caso di strato spesso, dove la densità di carica all'interno del 6T è nulla, sia nel caso di strato sottile, dove la densità di carica all'interno del 6T è non è nulla, i livelli di Fermi sono allineati e quindi il potenziale di contatto atteso fra ITO e oro è uguale.

Il comportamento anomalo del contrasto fra i grani d'oro sopra il 6T e sopra l'ITO, viene interpretato come una convoluzione del potenziale di contatto sui grani con il potenziale di contatto sulle zone vicine. Infatti, essendo il *Kelvin probe* una misura elettrica, si ha che il raggio di azione del potenziale di contatto è maggiore del raggio di azione delle forze di *Van der Waals*. In questo modo la funzione che determina la risoluzione di una punta (*point spread function* (PSF)) in *Kelvin Probe* risulta più sfocata della stessa nella misura della topografia.

Notiamo che fra il campione (27) e il campione (28) le misure del potenziale di contatto non sono compatibili e solo la differenza relativa fra il potenziale dell'oro sull'ITO rispetto all'ITO risulta compatibile.

Notiamo però che, essendo il campione (28) quasi completamente ricoperto di 6T, la PSF, avendo un raggio di interazione non trascurabile, modifica in modo difficilmente prevedibile le misure.

Dal confronto diretto delle immagini in *Kelvin probe* del campione (28) notiamo però che il contrasto fra i grani sul 6T e i grani sull'ITO è evidentemente diverso, sottolineando il fatto che i grani sul 6T sono in parte dovuti all'invecchiamento e quindi non sono composti d'oro.

In ultima analisi osserviamo qualitativamente che la misura del potenziale di contatto sugli strati di 6T superiori al primo risultata diversa dal potenziale di contatto sul singolo *layer*. In particolare si misura un potenziale di contatto leggermente maggiore, in accordo con quanto riportato al paragrafo (3.5.2).

Conclusioni

In questo lavoro si sono analizzati i meccanismi di crescita di *film* sottili di 6T depositati su ITO e si è studiata l'interfaccia metallo-organico attraverso l'analisi della giunzione oro-6T.

Per l'indagine delle superfici sono state usate la microscopia a forza atomica (AFM), e la microscopia in sonda *Kelvin* (KPM), che permettono rispettivamente di misurare la topografia e il potenziale di contatto superficiale.

Per analizzare l'interfaccia metallo-organico ed in particolare per apprezzare eventuali fori attraverso lo strato di 6T dopo la deposizione dell'oro, si è utilizzata anche la tecnica del *conductive* AFM (C-AFM).

Tuttavia l'instabilità intrinseca di questa tecnica per risoluzioni alte non ha permesso di trarre conclusioni in tale direzione.

Relativamente ai meccanismi di crescita di *film* sottili di 6T su ITO, si è osservata una crescita bidimensionale sotto forma di isole dal bordo frastagliato.

Si è inoltre presentata una tecnica che, utilizzando due deposizioni consecutive a differenti temperature, permette di ottenere un quasi completo *monolayer*.

Dall'analisi dello spessore degli strati di 6T, si è ipotizzato che il primo *layer* sia composto da due strati di molecole, dove lo strato più vicino alla superficie è inclinato rispetto al piano dell'ITO, mentre quello più distante è mediamente perpendicolare.

In questo modo le variazioni nello spessore del primo *layer* di 6T si ipotizzano dovute all'inclinazione media rispetto alla normale alla superficie, causata da differenze locali nell'energia superficiale.

Lo spessore medio misurato per il primo strato di 6T è di: 3.61 ± 0.14 nm. Gli strati successivi al primo mostrano invece regolarità nello spessore, con una altezza compatibile con la lunghezza della catena polimerica della singola molecola di 6T.

Lo studio dell'interfaccia oro-6T ha mostrato un evidente meccanismo di *de-wetting* del *film* d'oro.

Si osserva infatti che, a poche ore dalla deposizione dell'oro sopra il 6T, la topografia della superficie non mostra differenze, mentre dopo una settimana dalla deposizione si formano dei grani sia sopra il 6T sia sopra l'ITO (campione (27)). Le dimensioni dei grani sopra il 6T hanno dimensioni medie minori rispetto agli stessi sopra l'ITO, con un volume medio³

³Le misure si riferiscono al Campione (27) dopo 41 giorni dalla fabbricazione.

rispettivamente di: $V_{\text{grani su 6T}} = 350 \pm 45 \text{ nm}^3$, $V_{\text{grani su ITO}} = 790 \pm 50 \text{ nm}^3$.

Sebbene le misure in KPM dell'interfaccia oro-6T non siano compatibili in termini assoluti con i valori attesi del potenziale di contatto, si sono confermate le relazioni di disequaglianza fra i potenziali di contatto misurati sui differenti materiali. Questo avvalorava l'ipotesi che i grani osservati in topografia siano effettivamente grani d'oro.

In definitiva dall'analisi della topografia e del potenziale di contatto si riporta che, nelle condizioni di deposizione utilizzate, la deposizione di un *film* sub-nanometrico d'oro sopra un *monolayer* di 6T depositato su ITO non danneggia lo strato di organico.

Sviluppi futuri di questo studio possono andare in varie direzioni: di particolare interesse tecnologico sarebbe la caratterizzazione elettrica dell'interfaccia metallo-organico attraverso C-AFM e/o lo studio delle curve I-V in vari punti della superficie. Un'altra direzione, sempre di interesse tecnologico, sarebbe determinare le condizioni limite affinché lo strato di organico non risulti danneggiato dalla deposizione dell'oro e determinare, dall'analisi della caratteristica I-V della giunzione rispetto al tempo dalla fabbricazione, se il fenomeno di *de-wetting*⁴ si verifica all'interfaccia anche per deposizioni di *film* d'oro di spessore maggiore.

⁴Se si depositano *film* d'oro di spessore elevato il *de-wetting* non si può osservare direttamente attraverso la topografia, ma si può valutare da variazioni nel tempo della caratteristica I-V.

Appendice A

Individuazione dei grani

In questa sezione si descrive la metodologia utilizzata per l'individuazione dei grani nelle immagini acquisite in *atomic force microscopy* (AFM).

L'elaborazione è stata fatta utilizzando *Gwyddion* [28], un *software* gratuito modulare e multi-piattaforma sviluppato in C, sotto licenza *GNU General Public License* (GPL).

L'algoritmo utilizzato è una variante dell'algoritmo classico del *watershed* [5], introdotto nel 1979 da *S. Beucher and C. Lantuéjoul*.

Nell'elaborazione immagini un *watershed* è una trasformazione applicabile su una immagine a livelli di grigi che permette di dividere l'immagine in aree separate.

In generale, in un *watershed* si rappresenta un'immagine come una "cartina topografica", dove i *pixel* scuri rappresentano le valli e i *pixel* chiari rappresentano i rilievi.

In questa "cartina", nei minimi locali dell'altezza, si posizionano delle sorgenti d'acqua e si inonda l'intera zona considerando il comportamento che un liquido avrebbe nel mondo reale.

Se si costruiscono delle barriere (*watershed*) nei punti dove l'acqua proveniente da differenti sorgenti si incontra, si ottengono N zone non connesse, dove N è il numero di sorgenti.

Alcuni miglioramenti all'algoritmo sono stati fatti introducendo la possibilità di unire zone topograficamente simili e implementando la cosiddetta inondazione prioritaria (*priority-flood*), che aggiunge dei vincoli ai meccanismi con cui l'acqua riempie un vaso.

In particolare l'algoritmo "Segna per segmentazione", utilizzato per l'individuazione dei grani e implementato in *Gwyddion*, modifica il classico *watershed* considerando il gradiente e la curvatura delle zone individuate [37].

Una caratteristica generica di questo tipo algoritmi è che il risultato finale della procedura è una immagine completamente segmentata, dove ogni *pixel* appartiene ad un grano o ad un altro.

Tuttavia in certe situazioni i grani sono evidentemente separabili dal substrato e servono ulteriori manipolazioni per isolarli.

Ad esempio, sui campioni ricoperti sia d'oro sia di 6T si osserva che i grani ricoprono solo

parzialmente la superficie, per questo motivo si è scelto di non considerare tutti i grani individuati dal *watershed*, ma solo quelli con un'altezza relativa¹ superiore ad una determinata soglia.

Nei *film* d'oro depositati su ossido di silicio invece, poiché l'intera superficie risulta ricoperta da grani sovrapposti, si è scelto di considerare l'intera immagine segmentata, eliminando solamente i grani confinati con il bordo dell'immagine.

In definitiva è importante sottolineare il ruolo che ha l'utente nell'applicazione dell'algoritmo; infatti la corretta individuazione dei grani è in ultima analisi lasciata al giudizio dell'operatore.

Per cercare di limitare il lato soggettivo nella definizione dei grani, si è scelto di fissare un *set* di parametri e di elaborare tutte le immagini relative ai campioni nelle tabelle (4.4) e (4.6) nelle stesse condizioni, in modo da ottenere delle misure confrontabili fra di loro.

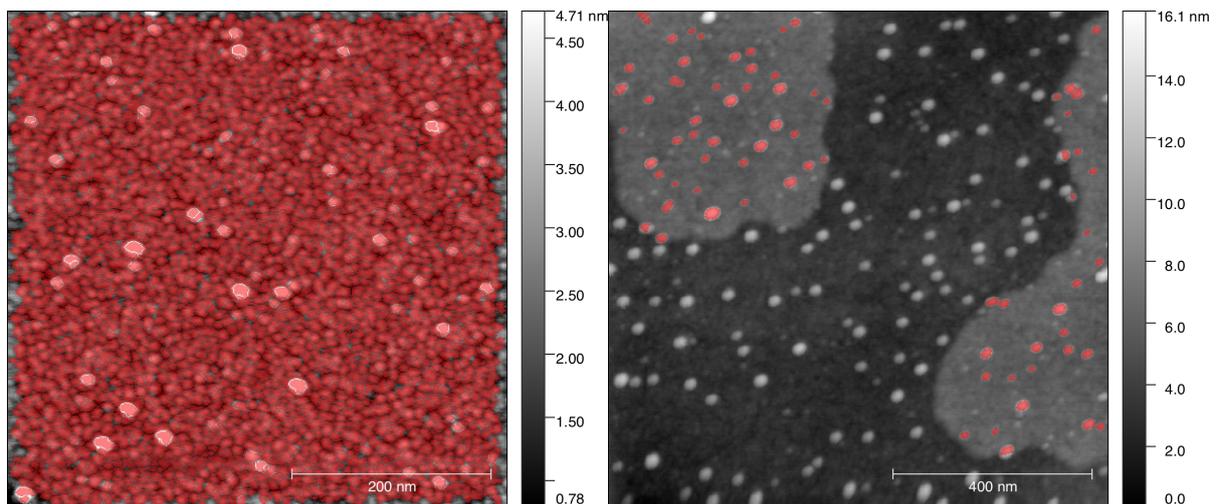


Figura A.1: **Sinistra:** La maschera rossa evidenzia i grani individuati nella scansione AFM ($[1 \times 1] \mu m^2$) del campione (23) dopo 47 giorni dalla fabbricazione. A parte i grani piú piccoli e i grani a contatto con il bordo, l'immagine è completamente segmentata. **Destra:** La maschera rossa evidenzia i grani individuati nella scansione AFM ($[1 \times 1] \mu m^2$) del campione (27) dopo 41 giorni dalla fabbricazione. In questo caso si sono selezionati solo i grani con una altezza relativa superiore ad una determinata soglia.

¹L'altezza relativa si riferisce all'altezza misurata partendo dal punto di minimo sul bordo del grano.

Appendice B

Stima *Kernel* di densità

Per stimare la densità di probabilità dei valori relativi alla popolazione dei grani d'oro, si è utilizzato un algoritmo basato sulla stima *Kernel* della densità, noto anche come *Parzen Window*.

Per comprendere il funzionamento dell'algoritmo, consideriamo un insieme finito di valori $X = [x_1, x_2, \dots, x_N]$, estratti casualmente da una distribuzione sconosciuta $f(x)$ a dominio reale e continuo.

Per risalire alla funzione $f(x)$, la prima cosa che si può fare è guardare semplicemente alla distribuzione empirica dei dati, trattandola come se l'insieme X fosse equivalente alla vera distribuzione.

Tuttavia, poiché l'insieme X è a valori continui, la distribuzione più probabile che si ottiene è una distribuzione uniforme, poiché ogni punto x_i appare solo una volta.

Un metodo più efficace per stimare la funzione $f(x)$ consiste nell'impacchettare i dati in un numero di intervalli egualmente distanziati per poi contare il numero di elementi appartenenti ad un determinato intervallo.

Questo metodo è alla base della costruzione degli istogrammi.

Gli istogrammi tuttavia non restituiscono una distribuzione continua, infatti equivalgono solo ad un campionamento in un insieme a variabilità ridotta dei dati iniziali.

Quindi, sebbene siano largamente utilizzati, sono solo da considerarsi utili dal punto di vista visivo.

Un metodo decisamente più efficace, utilizzato in questo lavoro per la stima delle distribuzioni dei grani d'oro, è la stima *Kernel* di densità. L'idea alla base è di approssimare $f(x)$ con una combinazione di distribuzioni continue $K(x)$, chiamate *Kernel*, centrate su ogni punto x_i dell'insieme di dati e scalate da un fattore h . Inoltre $K(x)$ deve integrare a uno e essere simmetrica rispetto l'origine, ossia $K(x) = K(-x)$.

$$f_h(x) = \frac{1}{Nh} \sum_{i=0}^N K\left(\frac{x_i - x}{h}\right) \quad (\text{B.1})$$

dove $K(x)$ è la distribuzione di densità *Kernel*.

La distribuzione $f_h(x)$ dipende dalla scelta della funzione *Kernel* e dal fattore di scala h utilizzati, anche se il metodo risulta corretto solo se la dipendenza da questi fattori è debole. La funzione *Kernel* piú semplice è la distribuzione uniforme:

$$K(x) = 1 \iff -\frac{1}{2} < x < \frac{1}{2} \quad (\text{B.2})$$

Per la stima della distribuzione dei grani si è utilizzato un *Kernel* gaussiano:

$$K(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \quad (\text{B.3})$$

Si dimostra facilmente che $f_h(x)$ integra a 1 semplicemente manipolando l'equazione (B.1):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{h} K\left(\frac{x_i - x}{h}\right) dx \quad (\text{B.4})$$

Se si sostituisce nell'integrale di destra la seguente espressione:

$$\frac{1}{h} K\left(\frac{x}{h}\right) = K(g(x)) \cdot g'(x) \quad \text{con} \quad g(x) = \frac{x}{h} \quad (\text{B.5})$$

Si ottiene:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{h} K\left(\frac{x_i - x}{h}\right) dx = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{h} K\left(\frac{x}{h}\right) dx = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} K(g(x)) \cdot g'(x) dx = \\ & = \int_{g(-\infty)}^{g(+\infty)} K(g(x)) dg(x) = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} K(y) dy = 1 \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Per ipotesi $K(x)$ integra a uno, dimostrando che $f(x)$ è normalizzata.

Da un altro punto di vista, la stima *Kernel* di densità può essere vista equivalente alla convoluzione di un segnale.

Se infatti facciamo corrispondere all'insieme di dati $X = [x_1, x_2, \dots, x_N]$, un segnale/funzione $S(x)$, definito come una somma di N delta di *Dirac* centrate su ogni punto x_i :

$$S(x) = \delta(x_1 - x) + \delta(x_2 - x) + \dots + \delta(x_N - x) = \sum_{i=0}^N \delta(x_i - x) \quad (\text{B.7})$$

Allora si dimostra che:

$$f_h(x) = \frac{1}{Nh} (S * K_h)(x) \quad (\text{B.8})$$

Dove $*$ è il prodotto di convoluzione e $K_h(x) = K\left(\frac{x}{h}\right)$ è la funzione *Kernel* non scalata, infatti:

$$\begin{aligned} (S * K_h)(x) &= \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i=0}^N \delta(x_i - x - \tau) K\left(\frac{\tau}{h}\right) d\tau = \\ &= \sum_{i=0}^N K\left(\frac{x_i - x}{h}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

che dimostra l'uguaglianza.

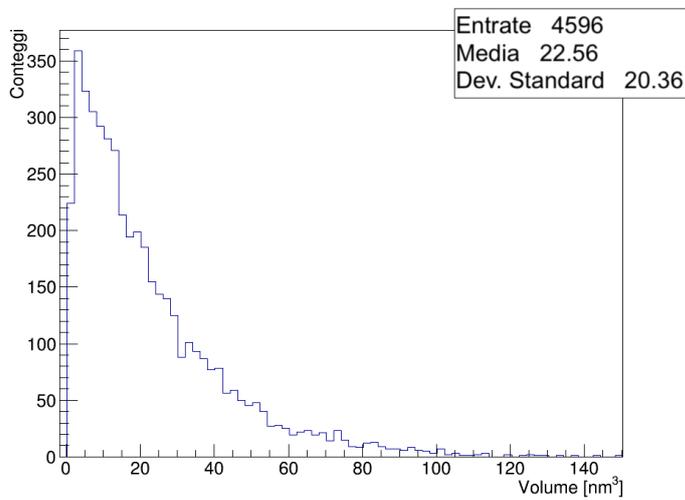
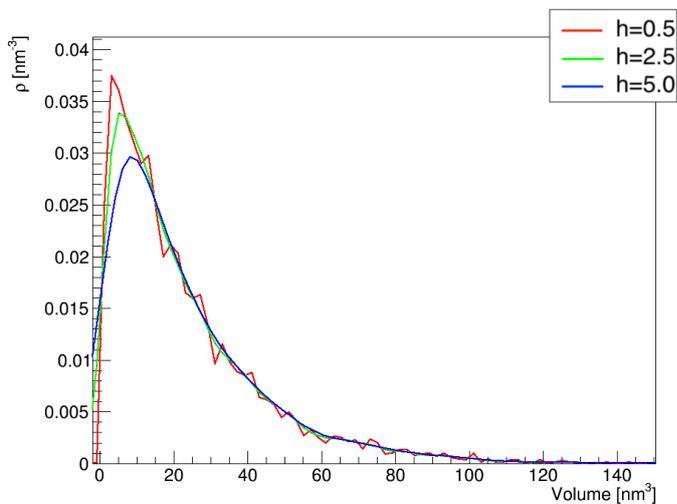
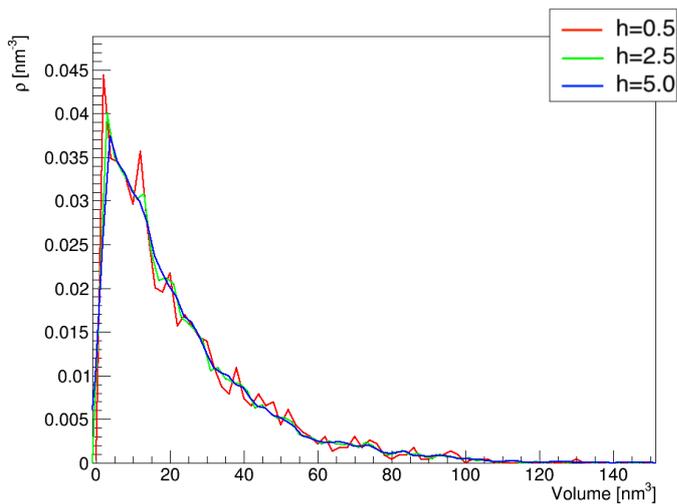


Figura B.1: In alto: Istogramma dei volumi con un campionamento di 2 nm^3 .

Centro: Stima della funzione di distribuzione (normalizzata a uno) al variare del parametro h , utilizzando un *Kernel* uniforme.

In basso: Stima della funzione di distribuzione (normalizzata a uno) al variare del parametro h , utilizzando un *Kernel* gaussiano.

Il set di dati utilizzato è formato dai volumi dei grani del campione (26) a un giorno dalla fabbricazione.



Ringraziamenti

Ringrazio il mio relatore **Cristiano Albonetti**, che con pazienza e competenza mi ha seguito nella realizzazione di questo progetto di tesi.

Ringrazio la mia correlatrice **Beatrice Fraboni**, che è sempre stata disponibile in caso di necessità.

Ringrazio anche tutti i ricercatori dell'ISMN di Bologna, che hanno condiviso con me le loro conoscenze nell'ambito di questo progetto di tesi.

Ringrazio la mia famiglia, per essermi sempre stata accanto durante tutto il periodo della laurea magistrale.

Infine ringrazio **Serena Maccolini**, che mi motiva a migliorarmi sempre.

Bibliografia

- [1] J.A. van den Berg Amir H. Al-Bayati, Kevin G. Orrman-Rossiter and D.G. Armour. Composition and structure of the native si oxide by high depth resolution medium energy ion scattering. *Surface Science*, (241):91–102, 1991.
- [2] Paul A. Anderson. Work function of gold. *Phys. Rev.*, 115:553–554, Aug 1959.
- [3] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Cengage Learning, 2011.
- [4] Robert W. Balluffi, Samuel M. Allen, and W. Craig Carter. *Atomic Models for Diffusion*, pages 145–161. John Wiley and Sons, Inc., 2005.
- [5] Serge Beucher and Christian Lantuéjoul. Use of watersheds in contour detection. workshop published, September 1979.
- [6] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930–933, Mar 1986.
- [7] Guido Falk. Sintering of transparent conductive oxides: From oxide ceramic powders to advanced optoelectronic materials. *InTech*, 2012.
- [8] Stephen R. Forrest. Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques. *Chemical Reviews*, 97(6):1793–1896, 1997. PMID: 11848893.
- [9] G. Koßmehl G. Schopf. *Polythiophenes — Electrically Conductive Polymers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997.
- [10] Ricardo Garcia. *Instrumental and Conceptual Aspects*, pages 9–24. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2010.
- [11] Ricardo Garcia. *Instrumental and Conceptual Aspects*, pages 9–24. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2010.
- [12] Ricardo Garcia. *Instrumental and Conceptual Aspects*, pages 9–24. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2010.

- [13] Ricardo Garcia and Ruben Perez. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports*, 47(6):197 – 301, 2002.
- [14] Riadh Hajlaoui Gilles Horowitz and Philippe Delannoy. Temperature dependence of the field-effect mobility of sexithiophene. determination of the density of traps. *J. Phys. III France*, 5(4):355–371, 1995.
- [15] Paul Goodman. Current and future uses of gold in electronics. *Gold Bulletin*, 35(1):21–26, Mar 2002.
- [16] Dipti Gupta, M. Katiyar, and Deepak Gupta. An analysis of the difference in behavior of top and bottom contact organic thin film transistors using device simulation. *Organic Electronics*, 10(5):775 – 784, 2009.
- [17] Gilles Horowitz. Interface modification for tuning the contact resistance of metal/organic semiconductor junctions. *The Open Applied Physics Journal*, 2011.
- [18] Gilles Horowitz, Bernard Bachet, Abderrahim Yassar, Philippe Lang, Frederic Demanze, Jean-Louis Fave, and Francis Garnier. Growth and characterization of sexithiophene single crystals. *Chemistry of Materials*, 7(7):1337–1341, 1995.
- [19] Shu Hotta. *Novel Electronic and Photonic Properties of Thiophene-Based Oligomers*, pages 477–495. John Wiley and Sons, Ltd, 2009.
- [20] Eiji Itoh and Mitsumasa Iwamoto. Electronic density of state in metal/polyimide langmuir–blodgett film interface and its temperature dependence. *Journal of Applied Physics*, 81(4):1790–1797, 1997.
- [21] Howard E. Katz and Jia Huang. Thin-film organic electronic devices. *Annual Review of Materials Research*, 39(1):71–92, 2009.
- [22] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey. Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. *Journal of Applied Physics*, 86(11):6451–6461, 1999.
- [23] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey. Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. *Journal of Applied Physics*, 86(11):6451–6461, 1999.
- [24] Hong Ma, Hin-Lap Yip, Fei Huang, and Alex K.-Y. Jen. Interface engineering for organic electronics. *Advanced Functional Materials*, 20(9):1371–1388, 2010.

- [25] Franco Dinelli Mauro Murgia Roberto Zamboni Fabio Biscarini Maria Antonietta Loi, Enrico da Como and Michele Muccini. Supramolecular organization in ultra-thin films of a-sexithiophene on silicon dioxide. *Nature Materials*, (4):81–85, 2005.
- [26] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe. Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *Journal of Applied Physics*, 61(10):4723–4729, 1987.
- [27] Wilhelm Melitz, Jian Shen, Andrew C. Kummel, and Sangyeob Lee. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*, 66(1):1 – 27, 2011.
- [28] David Nečas and Petr Klapetek. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Central European Journal of Physics*, 10:181–188, 2012.
- [29] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 58(25):2921–2923, 1991.
- [30] Shinya Ohno, Hiroya Tanaka, Kazuma Tanaka, Kazutoshi Takahashi, and Masatoshi Tanaka. Electronic structure of [small alpha]-sexithiophene ultrathin films grown on. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20:1114–1126, 2018.
- [31] Massimiliano Massi Paolo Annibale Cristiano Albonetti Dago M. de Leeuw Pablo Stolar, Rajendra Kshirsagar and Fabio Biscarini. Charge injection across self-assembly monolayers in organic field-effect transistors: Odd and even effects. *Journal of the American Chemical Society*, 129(20):6477–6484, 2007.
- [32] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, and C. W. Tang. Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 68(19):2699–2701, 1996.
- [33] Sergio Santos, Victor Barcons, Hugo K. Christenson, Daniel J. Billingsley, William A. Bonass, Josep Font, and Neil H. Thomson. Stability, resolution, and ultra-low wear amplitude modulation atomic force microscopy of dna: Small amplitude small set-point imaging. *Applied Physics Letters*, 103(6):063702, 2013.
- [34] G Seguíni, J Llamoya Curi, S Spiga, G Tallarida, C Wiemer, and M Perego. Solid-state dewetting of ultra-thin au films on sio 2 and hfo 2. *Nanotechnology*, 25(49):495603, 2014.
- [35] Yulong Shen, Ahmad R. Hosseini, Man Hoi Wong, and George G. Malliaras. How to make ohmic contacts to organic semiconductors. *ChemPhysChem*, 5(1):16–25, 2004.
- [36] C. Truesdell. *The Elements of Continuum Mechanics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1966.

- [37] L. Vincent and P. Soille. Watersheds in digital spaces: an efficient algorithm based on immersion simulations. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 13(6):583–598, Jun 1991.
- [38] R. G. Wilson. Vacuum thermionic work functions of polycrystalline be, ti, cr, fe, ni, cu, pt, and type 304 stainless steel. *Journal of Applied Physics*, 37(6):2261–2267, 1966.
- [39] T. A. Witten and L. M. Sander. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, 47:1400–1403, Nov 1981.
- [40] Jonathan Wood. The top ten advances in materials science. *Materials Today*, 11(1):40–45, 2008.
- [41] D.R.T. Zahn, G. Salvan, G. Gavrila, and B.A. Paez. *Chemistry and Morphological Properties of Metal Interfaces to Organic Semiconductors*, pages 313–324. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [42] W. A. Zisman. A new method of measuring contact potential differences in metals. *Review of Scientific Instruments*, 3(7):367–370, 1932.