



UNIVERSITÀ
POLITECNICA
DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Informatica e dell'Automazione

*Microscopio Invertito a Scansione Microonde per Caratterizzazione e
Imaging della Diselenide di Platino*

*Inverted Scanning Microwave Microscopy for Nanometer-scale
Imaging and Characterization of Platinum Diselenide*

TESI DI LAUREA

Relatore:
Prof. Ing. Marco Farina

Tesi di Laurea di:
Andrea Diodati

Anno Accademico 2019/2020

All'A0103.

Sommario

INTRODUZIONE.....	3
CAPITOLO 1: MICROSCOPIA A SCANSIONE DI SONDA	4
1.1: ASPETTI GENERALI DELLE TECNICHE SPM.....	4
1.2: MICROSCOPIA A SCANSIONE DI TUNNEL (STM).....	9
1.3: MICROSCOPIA A FORZA ATOMICA (AFM)	12
CAPITOLO 2: MICROSCOPIA A SCANSIONE DI MICROONDE	16
2.1: ASPETTI GENERALI SMM.....	16
2.2: TECNICA SMM.....	18
2.1: TECNICA SMM INVERTITO.....	22
CAPITOLO 3: IMAGING E CARATTERIZZAZIONE DELLA DISELENIDE DI PLATINO.....	24
3.1: STRUMENTAZIONE E PREPARAZIONE CAMPIONE.....	24
3.2: RISULTATI DELLE SCANSIONI E IMMAGINI iSMM.....	27
CONCLUSIONI.....	29
BIBLIOGRAFIA	30

INTRODUZIONE

Obiettivo dell'elaborato sarà quello di esporre ed illustrare lo stato dell'arte della microscopia a scansione di sonda in una prima parte, per poi concentrarsi sui risultati ottenuti tramite l'impiego di un microscopio invertito a microonde per la caratterizzazione di materiale 2D.

Nel capitolo 1 vengono esposte le principali caratteristiche della microscopia a scansione di sonda (SPM), con particolare attenzione alle tecniche STM e AFM.

Nel capitolo 2 viene introdotto il microscopio a microonde e le motivazioni principali che hanno portato allo sviluppo della versione chiamata "invertita". Vengono inoltre confrontate le caratteristiche principali tra la configurazione convenzionale e quella invertita.

Nel capitolo 3 si evidenzia l'efficacia del microscopio invertito a microonde per la caratterizzazione di Diselenide di Platino, un dicalcogenuro del Platino che può essere facilmente esfoliato per formare strati monoatomici o poliatomici di pochi nanometri di spessore.

CAPITOLO 1: MICROSCOPIA A SCANSIONE DI SONDA

1.1: ASPETTI GENERALI DELLE TECNICHE SPM

La microscopia a scansione di sonda (SPM) è una di quelle tecniche che permettono di studiare la topologia e le proprietà locali dei corpi solidi con elevata risoluzione spaziale. Al giorno d'oggi, la ricerca sulle superfici materiali e sulla tecnologia dei film sottili si basa fortemente sulle varie tecniche SPM. Il primo tipo di microscopi a scansione di sonda fu ideato dagli scienziati Gerd Binnig e Heinrich Rohrer [1]. Si tratta del microscopio a scansione ad effetto tunnel (STM), strumento efficace per investigare superfici e che raggiunge una risoluzione spaziale delle dimensioni atomiche. Successivamente sono stati sviluppati altri tipi di microscopi SPM, come ad esempio il microscopio a forza atomica (AFM).

In un microscopio a scansione di sonda, l'indagine e l'analisi di proprietà caratteristiche del materiale, siano esse morfologiche o fisiche, avviene per mezzo di una sonda appositamente progettata, a forma di ago ed appuntita. La dimensione della porzione della sonda che si utilizza nell'analisi (l'apice della punta) è di circa 10 nanometri. La distanza tipica tra punta e campione negli SPM è circa 0.1 – 10 nanometri.

Diversi sono i principi che vengono sfruttati nei vari tipi di SPM: l'STM si basa sul fenomeno della corrente di tunnel tra una punta metallica e un campione conduttore applicando una opportuna differenza di potenziale; su diversi tipi di forza si basa il funzionamento dei microscopi a forza atomica, a forza magnetica e a forza elettrica. Nonostante le differenze notevoli tra i principi di funzionamento tra i diversi tipi di microscopi, si può descrivere con un generico parametro P l'interazione che si instaura tra punta e campione [2]. Se esiste una dipendenza univoca, e abbastanza ripida, $P = P(z)$ di tale parametro dalla distanza z tra punta e superficie del campione, allora P può essere usato in un sistema di retroazione per agire sul controllo della distanza punta-campione.

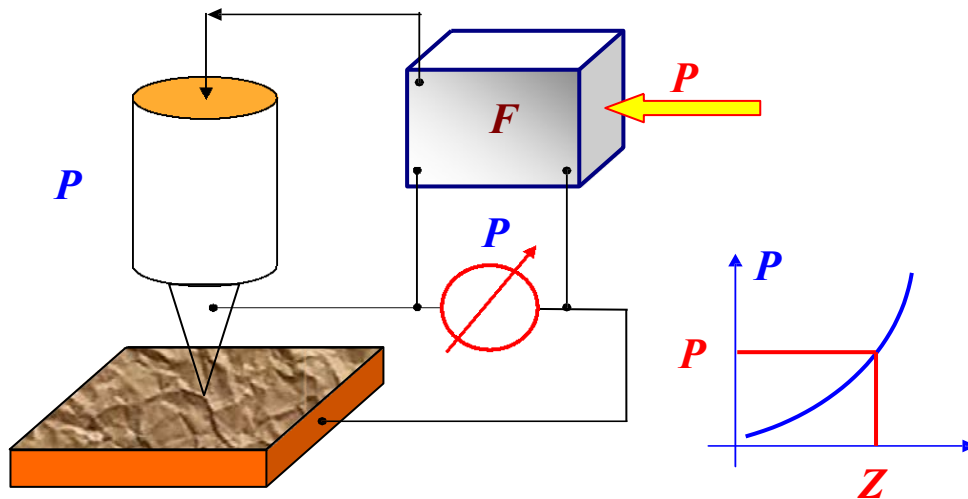


Figura 1. Diagramma a blocchi del sistema di retroazione SPM

Il sistema di retroazione tende a riportare il valore di P ad un valore fissato P_0 chiamato set-point impostato all'inizio della scansione dall'operatore.

Cambiamenti del valore del parametro P sono dovuti al cambiamento della distanza punta-campione. Il sistema di retroazione si basa sulla misura dell'errore ($\Delta P = P - P_0$) che viene amplificato ed inviato ad un trasduttore piezoelettrico (PT), il quale a sua volta controlla la distanza punta-campione. Il trasduttore usa il segnale differenziale misurato per modificare la distanza e quindi riportare il valore del parametro P a quello del valore iniziale P_0 , corrispondente ad un segnale differenziale nullo $\Delta P = 0$. Tale meccanismo permette un pronto ed accurato controllo della distanza punta-campione.

In SPM reali l'accuratezza nel controllo della distanza punta-campione raggiunge il valore $\sim 0.01 \text{ \AA}$. La morfologia topografica superficiale del campione stesso è causa di variazioni del parametro P , e il sistema di retroazione compensa gli effetti della superficie sulla distanza punta-campione riportando il valore P a quello del set-point, cosicché quando la punta si sposta su una posizione (x,y) sulla superficie, il segnale $V(x, y)$ fornito al trasduttore è proporzionale alla distanza della superficie dal piano ideale $X, Y (z=0)$. Questo rende possibile usare i valori $V(x, y)$ per mappare la topografia superficiale, ed ottenere una immagine SPM [2].

Durante una scansione, la punta procede lungo delle linee per mappare l'intera superficie. I valori $V(x, y)$ che vengono rilevati durante la *line scan* vengono salvati nella memoria di un computer.

Successivamente, la punta torna all'inizio della linea si muove lungo la successiva linea di scansione (*frame scan*). Il processo si ripete fino al termine della scansione, così da memorizzare una matrice di valori. Il segnale di retroazione memorizzato durante la scansione viene elaborato dal computer per ottenere una immagine topografica $Z = f(x, y)$ che viene riprodotta sul monitor. I microscopi ottici permettono, oltre allo studio dell'analisi topografica della superficie, anche l'analisi di proprietà fisiche come quelle elettriche, magnetiche e meccaniche. Per consentire il corretto

funzionamento di un SPM è necessario poter assicurarsi di avere un controllo estremamente sensibile della distanza punta-campione, anche a frazioni di nanometri. Quindi si richiede estrema accuratezza da parte dei componenti che compongono il microscopio. Questo problema è risolto con l'utilizzo di speciali trasduttori, o dispositivi di scansione (scanners). Lo scanner di un microscopio è fatto di materiale piezoelettrico. La peculiarità dei materiali piezoelettrici è quella di cambiare dimensioni quando sottoposti ad un campo elettrico. L'equazione che definisce l'effetto piezoelettrico inverso è:

$$u_{ij} = d_{ij}E_k$$

dove u_{ij} è la componente del tensore di deformazione, E le componenti del campo elettrico, d_{ij} le componenti del tensore piezoelettrico. I coefficienti dei materiali piezoelettrici sono definiti dal tipo di simmetria del cristallo che compone il materiale. È comune l'utilizzo di un materiale policristallino polarizzato, la piezoceramica, ottenuta per sintetizzazione da polveri di cristalli ferroelettrici.

Il comportamento alle deformazioni delle piezoceramiche reali non sono mai esattamente proporzionali, sono caratterizzate da una dipendenza non-lineare della deformazione dal campo, cioè dalla tensione di controllo. La deformazione è funzione complessa del campo elettrico, che per piccoli valori del campo può essere approssimata ad una funzione polinomiale con d_{ijk} , α_{ijkl} coefficienti piezoelettrici di primo e secondo grado: $u_{ij} = d_{ijk}E_k + \alpha_{ijkl}E_k E_l + \dots$.

Un difetto delle piezoceramiche è il creep, ovvero un ritardo nella risposta dopo un repentino cambiamento della tensione di controllo. Gli effetti del creep si possono vedere come distorsioni nelle immagini SPM. Maggiormente, questo effetto si verifica dopo un grande spostamento sull'area di scansione ed è notevole all'inizio delle scansioni inficiate. Al fine di ridurre gli effetti del creep vengono introdotti dei ritardi nel sistema per compensare parzialmente a quelli propri dello scanner. In figura 2 sono schematizzati i grafici temporali della tensione di controllo e dei corrispondenti spostamenti dello scanner lungo l'asse Z e nel piano X, Y. [2]

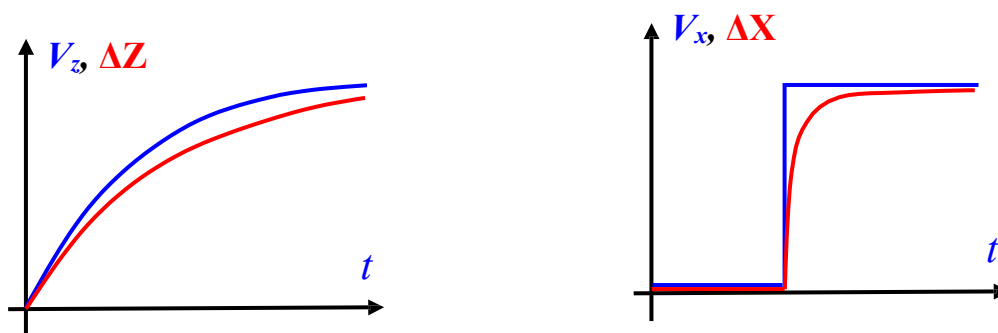


Figura 2. Grafici temporali della tensione di controllo (linea blu) e dei corrispondenti spostamenti dello scanner lungo l'asse Z e l'asse X (linee rosse)

Un altro difetto delle piezoceramiche è la presenza di una isteresi nella funzione di trasferimento $\Delta Z=f(V)$, ovvero la deformazione della piezoceramica dipende dai valori assunti dalla tensione di controllo anche in istanti precedenti. Lo spostamento ΔZ descrive, nel piano $(\Delta Z, V)$, una traiettoria rappresentata da una curva chiusa dove valori ΔZ diversi vengono assunti a seconda dei diversi valori della derivata temporale della tensione di controllo dV/dt (Fig. 3). Al fine di evitare errori derivanti dall'isteresi nell'immagine SPM, si prendono in considerazione solo i valori appartenenti ad un ramo della curva.

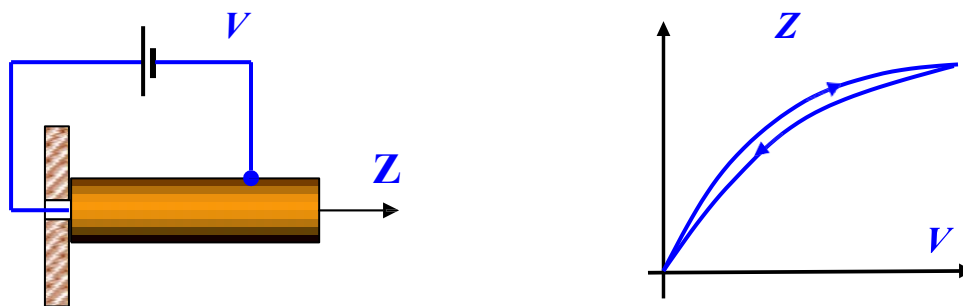


Figura 3. dipendenza dello spostamento Z . Dal valore e direzione del segnale di controllo V

Requisito fondamentale nella microscopia a scansione di sonda è la precisione dei movimenti della punta e del campione. Al fine di risolvere il problema della precisione, sono stati adottati numerosi dispositivi che rendono possibile effettuare dei movimenti di dimensione ridotta. Tra questi, il riduttore a leva presenta una demoltiplicazione del movimento che è prodotta dalla differenza tra le lunghezze dei due bracci della leva. Quindi il movimento viene scalato di un fattore R pari al rapporto dei bracci L ed l . Si può notare come la precisione con cui si controlla la posizione dell'estremo del braccio l sia proporzionale al rapporto tra il braccio L e il braccio l [2].

Un altro dispositivo frequentemente usato è il riduttore a molla/leva in cui il movimento è scalato sfruttando la diversità della costante elastica nei due elementi in serie. La struttura consiste in una base rigida, una molla con costante elastica k e leva flessibile con costante elastica K . I due elementi sono scelti in modo che sia $k < K$. In questo caso il fattore di scala è dato dal rapporto tra le due costanti elastiche.

In ogni microscopio a sonda l'insieme meccanico punta-campione è un sistema oscillante con una sua frequenza di risonanza ω_0 . Vibrazioni meccaniche nell'ambiente esterno a frequenza ω_0

possono eccitare la risonanza della testa di misura, producendo fluttuazioni nella distanza punta-campione che sono osservabili come rumore periodico nelle immagini SPM del campione. Durante la progettazione degli SPM bisogna raggiungere un compromesso tra le dimensioni dell'area scansionabile e la frequenza di risonanza dello scanner. Quest'ultimo componente è parte della testa di misura ed ha una frequenza di risonanza inversamente proporzionale all'area di scansione. I valori tipici per la frequenza di risonanza di uno scanner sono compresi tra 10 kHz e 100 kHz. Per ovviare a disturbi esterni, si impiegano sistemi antivibrazione che si distinguono tra passivi e attivi.

Durante una scansione SPM, la punta segue una linea lungo la superficie del campione in una direzione e nell'altra prima di passare alla linea successiva per procedere al frame scan. Il movimento della punta è dato dallo scanner che è controllato da un segnale a dente di sega prodotto da convertitori analogico-digitali (ADC).

L'informazione memorizzata a seguito di una scansione di sonda ha forma di coefficienti di una matrice costituita da numeri a_{ij} il cui significato fisico dipende dal tipo di interazione punta-campione misurata. Le coppie di indici ij determinano le coordinate di ogni punto sulla superficie scansionata semplicemente moltiplicando gli indici per il valore della separazione tra i punti. [2]

Ad ogni punto della superficie $Z = f(x, y)$, nella rappresentazione 2D del campione scansionato, è assegnato un colore o luminosità per indicarne il corrispondente valore in z seguendo una scala di colori o scala di grigi. Il significato fisico dell'immagine ottenuta dipende dal parametro che si è usato nell'anello di retroazione. I valori memorizzati nella matrice $Z=f(x, y)$ possono dipendere, ad esempio, dalla principale forza di interazione tra punta e campione (magnetica, atomica, ...) o anche dalla corrente elettrica che ha attraversato il contatto punta-campione. Oltre alla topografia di un campione, con un SPM si possono ottenere altre informazioni, come ad esempio la dipendenza della corrente di tunnel dalla tensione di polarizzazione. Queste informazioni addizionali vengono memorizzate come una matrice di dimensione $2 \times N$ che può essere esportata per ulteriori manipolazioni su PC. Diversi tipi di distorsioni possono inficiare con una risoluzione nitida dell'immagine SPM, dovute a disturbi esterni dell'ambiente o imperfezioni nelle apparecchiature. Le distorsioni più comuni sono: una componente costante, il piano di inclinazione, le imperfezioni dello scanner, il rumore indotto da vibrazioni esterne e instabilità di contatto tra punta e campione. Queste distorsioni sono compensate da filtraggi correttivi applicati al momento dell'elaborazione dell'immagine tramite equazioni standardizzate [2].

1.2: MICROSCOPIA A SCANSIONE DI TUNNEL (STM)

Il primo tipo di microscopio a scansione di sonda progettato fu quello ad effetto tunnel. Il principio di funzionamento si basa sugli elettroni che attraversano una sottile barriera di potenziale tra la punta metallica della sonda e il campione, che deve essere conduttivo, posti ad una distanza di pochi nm. I potenziali di estrazione degli elettroni dalla punta determinano la barriera di potenziale la cui forma può essere approssimata con un rettangolo di altezza pari al valor medio dei due potenziali di estrazione:

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_T + \varphi_s)$$

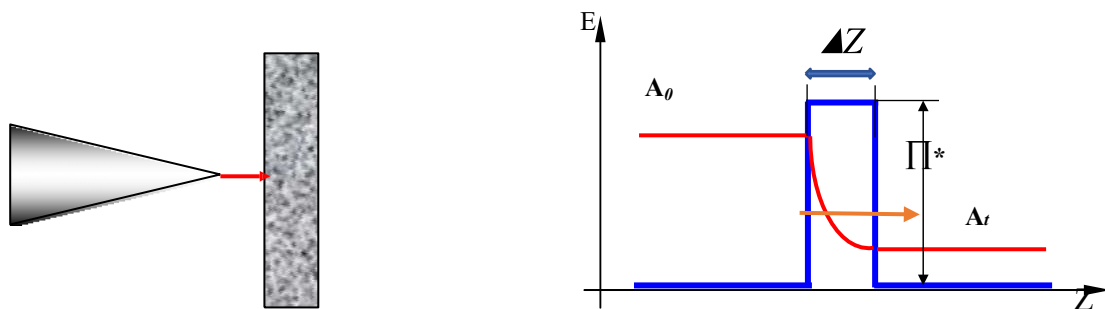


Figura 4. Tunneling elettronico attraverso una barriera di potenziale in STM

In meccanica quantistica il coefficiente di trasmissione attraverso una barriera rettangolare è

$W = \frac{|t|^2 A_0}{|o|^2} e^{-k\Delta Z}$ dove A_0 è ampiezza della funzione d'onda incidente sulla barriera A_t è la funzione d'onda trasmessa, k il coefficiente di attenuazione della funzione d'onda entro la barriera e ΔZ è la larghezza della barriera [3, 4].

In un'approssimazione monodimensionale, la densità di corrente tunnel tra due metalli vale:

$$j_t = j_0 [\varphi^* \exp(-A\sqrt{\varphi^*}\Delta Z) - (\varphi^* + \varphi^* eV) \exp(-A\sqrt{\varphi^* + eV}\Delta Z)] \quad [5, 6]$$

Data la forte dipendenza esponenziale, l'equazione precedente può essere approssimata ad una formula più semplice per le valutazioni qualitative: $j_t = j_0(V) \exp\left(-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\varphi^*}\Delta Z\right)$. Tale relazione esponenziale permette un accurato controllo della distanza tra la punta e il campione.

Un STM mantiene la corrente di tunnel costante intorno ad un valore specificato dall'operatore mediante retroazione negativa, muovendo tramite attuatore piezoelettrico il sistema punta-campione così da ridurre o aumentare la distanza lungo l'asse z .

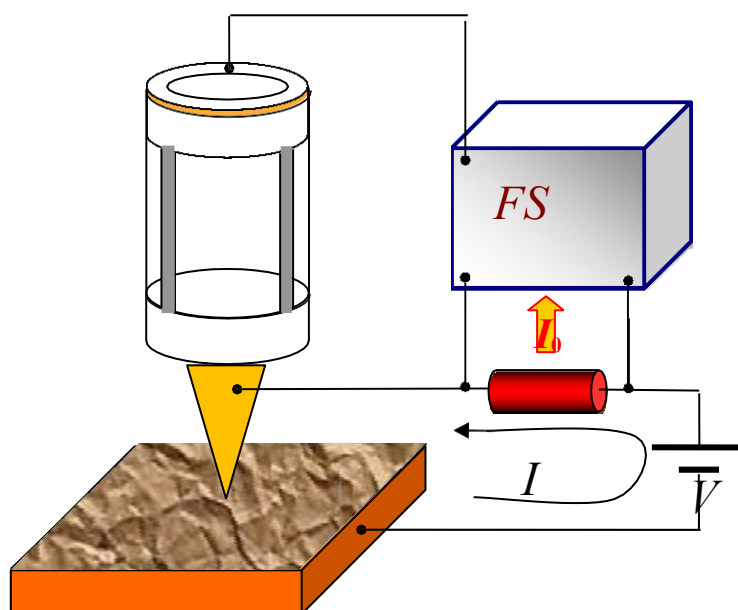


Figura 5. Diagramma a blocchi di un STM

Per l'acquisizione dell'immagine topografica si può operare in due modi: a corrente costante o ad altezza costante.

Nella prima modalità di controllo la punta, muovendosi lungo la superficie del campione, viene mantenuta a distanza costante dalla superficie per mezzo del sistema di retroazione. Viene sfruttata la forte dipendenza esponenziale tra la corrente di tunnel e la distanza punta-campione per elaborare l'immagine topografica.

Invece se si sceglie di operare con la modalità ad altezza costante, bisogna assicurarsi che il campione sia estremamente piatto in quanto la punta si muove sopra la superficie ad una distanza di pochi nanometri, e corrugazioni del campione possono essere causa di contatto tra la punta e la superficie, danneggiandoli. L'immagine viene ricostruita analizzando le variazioni del valore della corrente di tunnel durante la scansione.

Il microscopio STM può raggiungere una risoluzione atomica sul piano di scansione (x, y), ma questa è fortemente influenzata dall'apice della sonda. Una punta metallica deve essere affilata ed avere quanti meno atomi possibile come apice, con dimensioni molto ridotte rispetto al raggio di curvatura. In questo modo la corrente fluisce dall'apice della punta sulla superficie del campione, garantendo alta risoluzione spaziale [2].

Le immagini dei campioni acquisite tramite scansione con tecnica STM non sono però puramente topografiche: infatti, proprio per il principio di funzionamento del microscopio, la conduttività e le proprietà

elettriche del materiale influiscono sui dati che vengono memorizzati. La densità degli stati elettronici molecolari influisce in particolar modo. [2]

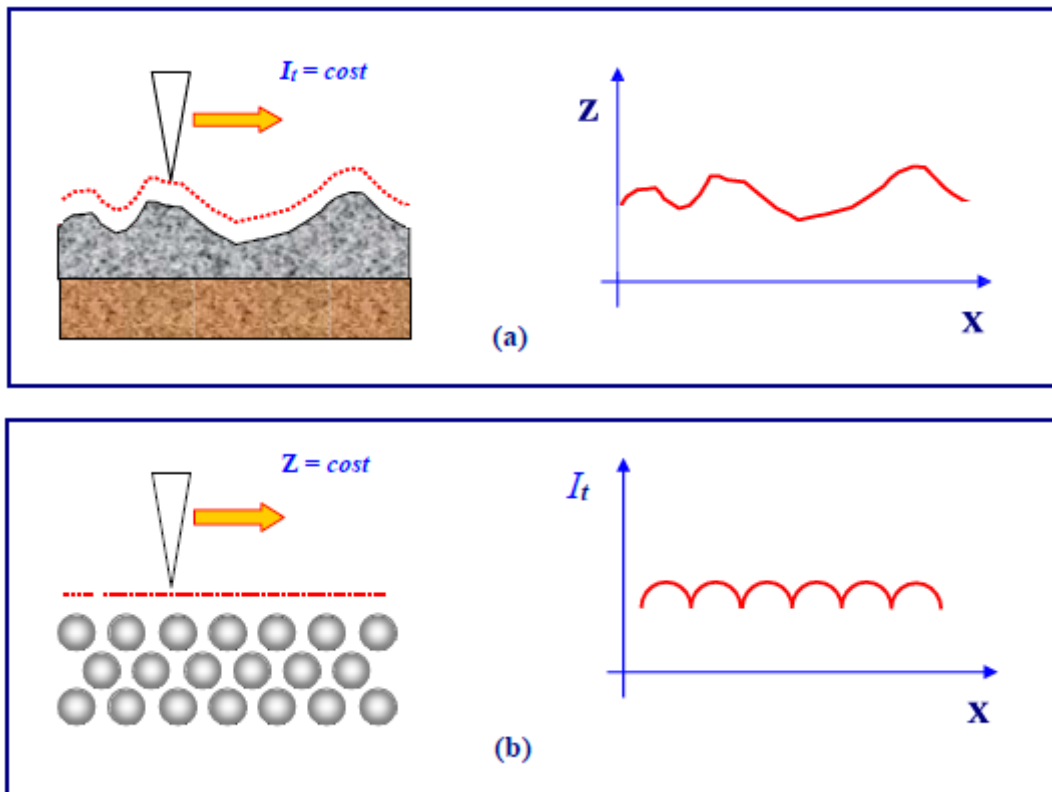


Figura 6. Formazioni delle immagini STM a corrente costante (a) e altezza costante (b)

1.3: MICROSCOPIA A FORZA ATOMICA (AFM)

Nel 1986 fu inventata la microscopia a forza atomica (AFM) per merito di G. Binnig, C.F. Quate e C. Herber [7]. Questo microscopio si basa sull'interazione tra la punta e il campione che intercorre all'avvicinarsi della sonda composta da una leva elastica con una punta acuminata posta sull'estremità libera. Per ricostruire la topografia della superficie scansionata, si misurano le forze di interazione esercitate sulla punta così da causare una flessione della leva elastica. Si misurano entrambe le componenti di questa forza: quella normale alla superficie e la componente laterale. La flessione della leva è dovuta all'attrazione della punta al campione per distanze relativamente elevate dalla superficie, mentre essa sarà respinta per distanze brevi.

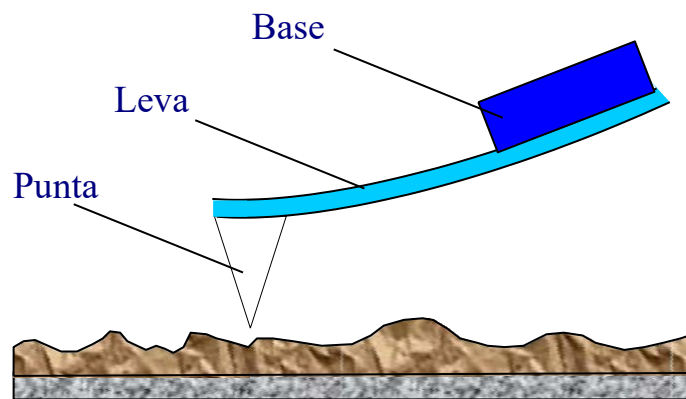


Figura 7. schema di una sonda AFM

Registando queste deflessioni, quindi, si può ricostruire la morfologia della superficie scansionata con una tecnica di beam-bounce. Il sistema ottico sensoristico viene allineato in modo tale che un fascio laser emesso da un diodo laser venga focalizzato sulla leva e riflesso su un fotodiodo. Le flessioni causano uno spostamento del fascio sul fotodiodo che è in grado di rilevare due tipi di forza, ovvero le componenti della flessione stessa. La componente normale è la forza attrattiva o repulsiva che agisce sulla leva (DLF), mentre la componente laterale è dovuta alla torsione della leva a seguito di interazioni punta-campione (LF). Il fotodiodo è diviso in quattro settori per la misura delle componenti della forza che agisce sulla leva.

Il funzionamento del microscopio a forza atomica si basa sulle forze di Van der Waals [8]. L'energia potenziale tra due atomi, posti ad una distanza r l'uno dall'altro, è descritta dal potenziale di Lennard-Jones:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}$$

Il primo termine esprime la forza attrattiva causata dalla polarizzazione dipolo-dipolo ed il secondo termine esprime la repulsione a piccole distanze dovuta al principio di esclusione di Pauli. Il parametro r_0 è la distanza di equilibrio tra gli atomi, dove il potenziale ha un minimo (Fig. 8).

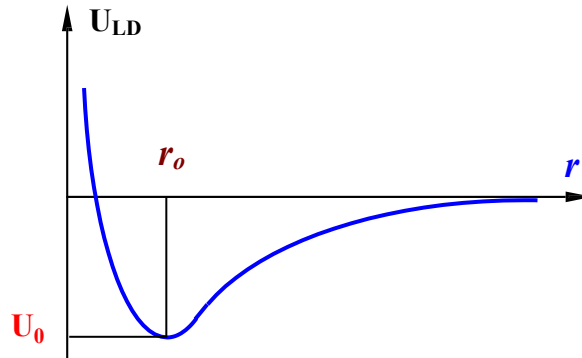


Figura 8. Andamento qualitativo del potenziale di Lennard-Jones

Le forze di Van der Waals e il potenziale di Lennard-Jones sono quindi i principi dell'interazione punta-campione, ovvero della forza che viene a crearsi con ambo le sue componenti (quella normale alla superficie e quella parallela che giace nel piano della superficie) [9]. Le caratteristiche fondamentali della rete di interazione sono l'attrazione e la repulsione della punta in base alla distanza tra essa e la superficie del campione. Se la punta si trova ad una distanza maggiore di r_0 , questa verrà attratta; se la punta è invece posta ad una distanza minore di r_0 , allora si avrà una forza repulsiva.

È possibile utilizzare due modalità operative per l'acquisizione di immagini AFM: a contatto o a semi-contatto.

La modalità a contatto fa sì che la punta resti in contatto diretto con la superficie. Le irregolarità morfologiche del campione creano deflessioni sulla leva che comportano una variazione del segnale registrato sul fotodiodo, così da poter ricostruire la topografia della superficie. Le leve hanno costante elastica piccola per ridurre il rischio di eccessiva interazione punta-campione e per incrementarne la sensibilità. [2]

La modalità a contatto può essere eseguita a forza costante oppure a distanza costante. Nel primo caso il sistema di retroazione fa sì che ci sia una flessione costante sulla leva e quindi una forza di interazione costante. La scansione AFM a distanza costante si presta meglio a campioni che non presentino grosse irregolarità morfologiche superficiali. La tecnica AFM a contatto viene applicato solo in casi in cui il campione presenti una superficie rigida e non soggetta a deformazioni, in quanto la punta potrebbe danneggiare un campione morbido (ad esempio cellule o altro materiale biologico).

Nella fase di avvicinamento, la punta risente dapprima delle forze attrattive di Van der Waals che provocano una deflessione verso la superficie del campione. C'è quindi un balzo verso la superficie dovuto al forte gradiente della forza attrattiva in prossimità della superficie (Fig. 9). Continuando ad avvicinare la sonda al campione si presenta la forza repulsiva così da flettere la leva in direzione opposta (Fig. 10). Le proprietà elastiche sia della leva che del campione determinano la pendenza della curva $\Delta Z = f(z)$. Nel caso di interazione perfettamente elastica, la curva che si registra all'avvicinamento è uguale a quella che si può registrare nella fase di allontanamento. Se si sta analizzando un campione plastico o biologico o coperto da uno strato sottile di materiale assorbito, la curva $\Delta Z = f(z)$ assume forma più complessa e dipende da effetti plastici o di capillarità.

Per effettuare una scansione AFM, si deve inizialmente allineare il sistema ottico per focalizzare il fascio laser sulla leva così da massimizzare la corrente totale del fotodiodo e minimizzando la differenza delle correnti prodotte dai settori contrapposti, ovvero si ha DFL e LF nulle. Durante la scansione, il segnale differenziale del fotodiodo è mantenuto costante dalla retroazione e il segnale che controlla l'elettrodo dello scanner risulta proporzionale alla distanza dalla superficie del campione. Importante svantaggio delle scansioni AFM a contatto è proprio il contatto meccanico tra la punta ed il campione: c'è il rischio di danneggiare la punta o il campione nel caso in cui questo sia del materiale biologico. In questi casi è opportuno utilizzare una leva oscillante, così da minimizzare l'interazione punta-campione. [2]

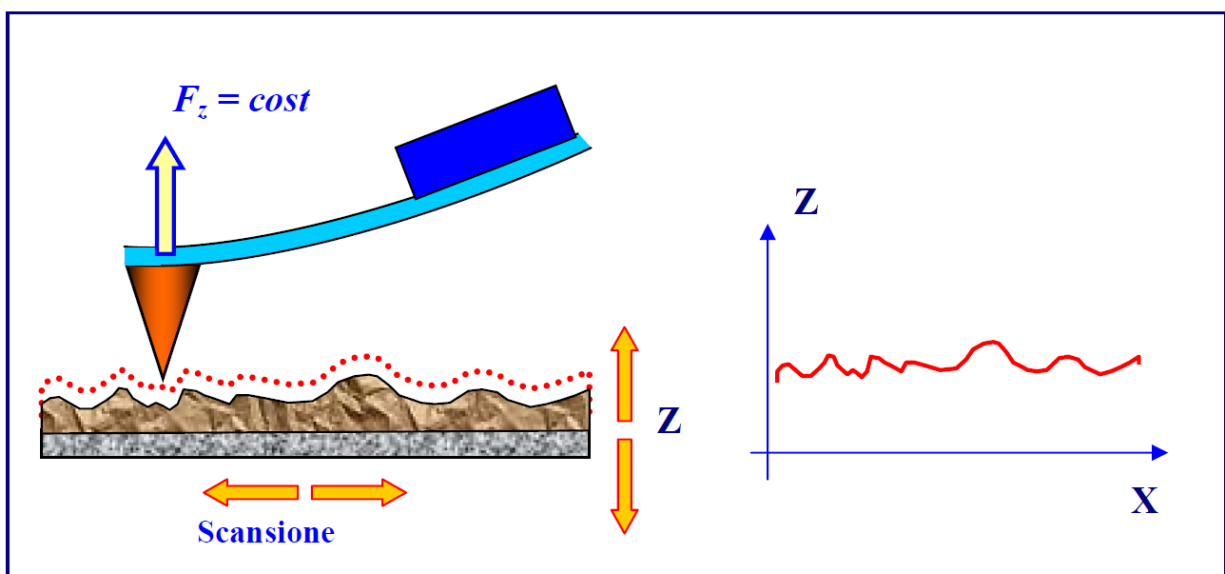


Figura 9. Immagine AFM acquisita a forza costante

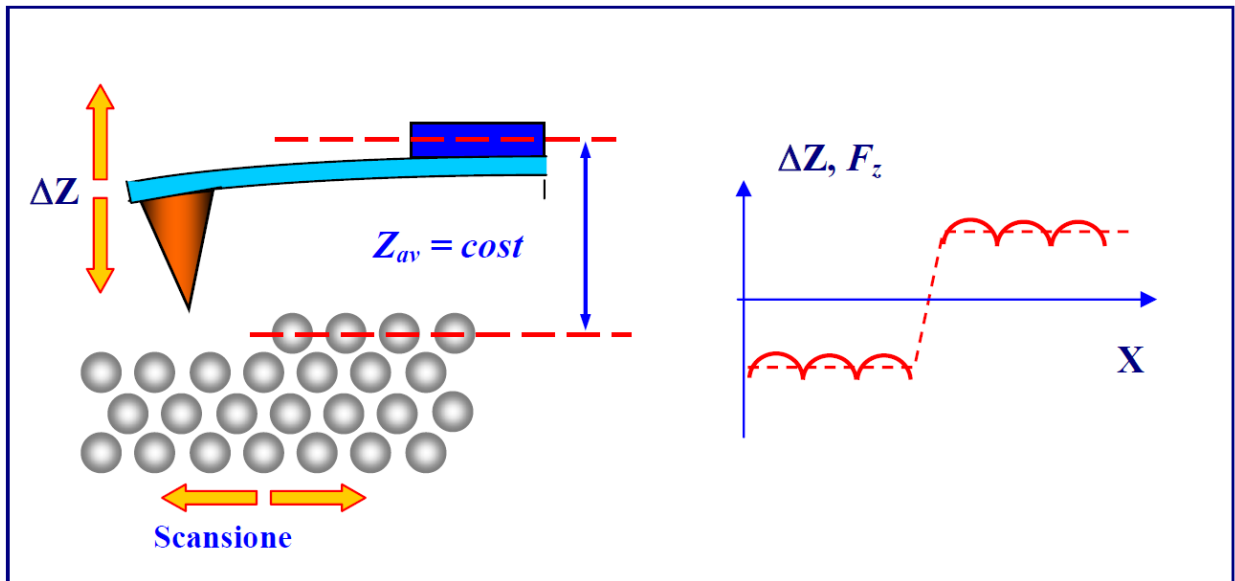


Figura 10. Immagine AFM acquisita a distanza media costante (o altezza costante)

La modalità a semi-contatto si basa sul far oscillare la leva della sonda alla frequenza di risonanza che è caratterizzata da una propria fase e ampiezza. Nella fase di avvicinamento della leva alla superficie, l'ampiezza di oscillazione viene smorzata di un fattore deciso dall'operatore. Le forze di Van der Waals unite alla forza elastica durante il contatto provocano delle variazioni sui valori di ampiezza e fase di oscillazione che vengono registrate. Effettuando la scansione il meccanismo di retroazione tende a mantenere il valore dell'ampiezza di oscillazione al valore A_0 impostato dall'operatore mentre il piezo eccita la leva alla frequenza di risonanza con ampiezza A_ω . Vengono elaborate due immagini, la prima basata sui valori di tensione forniti all'anello di retroazione come immagine topografica, mentre i valori dello sfasamento vengono elaborati per produrre un'immagine a contrasto di fase. [2]

2: MICROSCOPIA A SCANSIONE DI MICROONDE

2.1: ASPETTI GENERALI SMM

La microscopia a scansione a microonde in campo vicino, o SMM, consente di individuare e mappare caratteristiche fisico-elettriche (impedenza, capacità, costante dielettrica) del campione scansionato. Questa sofisticata tecnica di microscopia prevede l'accoppiamento di un analizzatore di reti vettoriali (VNA) con una tecnica SPM per generare onde elettromagnetiche che vengono emanate dalla sonda. Essa agisce quindi come antenna di microonde oltre che sonda a pochi nanometri dalla superficie per l'indagine topografica. Tramite il VNA si può misurare l'interazione elettromagnetica tra la punta della sonda ed il campione osservando le variazioni nel coefficiente di riflessione dell'onda, ovvero S_{11} nella matrice di *scattering*. [10]

La capacità del campo vicino o dei campi evanescenti di immagazzinare energia reattiva, elettrica e magnetica in prossimità del campione consente di ottenere la risposta elettrodinamica della sonda SMM. Un campione dielettrico o permeabile, se portato nelle vicinanze della punta, provoca un cambiamento dell'energia che influenza la risposta elettromagnetica del sistema di rilevazione del microscopio.

Nell'indagine di materiali allo stato solido, le misure quantitative delle microonde sono di particolare importanza, in quanto le misurazioni rilevabili possono essere molto precise: mentre il range di frequenze delle microonde interagisce con la materia secondo le leggi della fisica classica, la radiazione compresa tra UV e infrarosso interagisce con la materia tramite relazioni quantistiche e con forte dipendenza dalla lunghezza d'onda utilizzata.

L'ideazione della microscopia in campo vicino viene attribuita a Syngé [11]. In un esperimento fu utilizzato uno schermo opaco con un piccolo foro del diametro della lunghezza d'onda tenuto a dieci nanometri dalla superficie di un campione piatto e privo di rugosità pronunciate. Posizionato il campione otticamente trasparente sotto l'apertura del foro, la luce trasmessa viene raccolta puntualmente durante la scansione del campione per ottenerne una caratterizzazione completa. Bethe [12] e Bouwkamp [13, 14, 15] si occuparono in seguito dei calcoli della distribuzione del campo elettromagnetico. Si svilupparono poi sonde non risonanti [16], con un primo esempio di questo tipo prodotto da Brynt e Gunn [17]. La sonda di trasmissione (coassiale o a guida d'onda), in questo caso, irradia un segnale microonde. Nuovi microscopi a microonde furono sviluppati a seguito del primo

impiego di questa tecnica, tra i quali quello sviluppato da Fee, Chu e Hansch che misura il segnale riflesso da una sonda coassiale aperta e non risonante. Altri microscopi a microonde furono sviluppati da Golosovsky [18, 19] e Bae [20, 21].

Il vantaggio della microscopia a microonde in campo vicino è quello di poter analizzare un campione senza contatto fisico tra la sonda e il campione, in quanto basta misurare la riflessione delle onde elettromagnetiche inviate alla superficie. Questo aspetto però comporta che la punta debba trovarsi ad una distanza di pochi nanometri dal campione, e che questa sia mantenuta quanto più costante possibile. A questo scopo la tecnica SMM è utilizzata insieme a dei microscopi a scansione di sonda, particolarmente la microscopia a scansione di tunnel (STM) e la microscopia a forza atomica (AFM).
[10]

2.2: SMM CONVENZIONALE

Durante una scansione SMM vengono valutate le interazioni che intercorrono tra la punta e il campione usando un campo evanescente che decade esponenzialmente dal campione. La SMM è sempre affiancata da una tecnica SPM, la cui sonda funge da antenna per inviare e successivamente ricevere il segnale microonde. Queste microonde sono generate e rilevate dall'analizzatore vettoriale di reti (VNA). Il segnale incidente è quello inviato sulla superficie del campione, mentre nel momento in cui le onde tornano indietro si ha il segnale riflesso a seguito dell'interazione con il campione.

Un risonatore può essere costruito da un cavo coassiale collegato ad una sorgente tramite un condensatore di disaccoppiamento e alla sonda che è a sua volta accoppiata al campione durante la misurazione. Se il parametro di scattering S_{11} è vicino all'unità, allora si avrà una riflessione pressoché completa verso la sorgente. Se la frequenza emessa dalla sorgente corrisponde ad una delle frequenze di risonanza, il coefficiente S_{11} è ridotto al minimo, cioè la maggior parte dell'energia è conservata nel risonatore. La SMM deve essere usata a frequenze prossime a queste in quanto il parametro S_{11} è misurato direttamente dal sistema. Se non è presente alcun campione, il risonatore ha una condizione al contorno aperta su entrambi i lati.

Un microscopio STM standard, il cui circuito di retroazione è stato usato per mantenere la sonda ad un'altezza costante sopra il campione, è stato affiancato da un segnale a microonde in una configurazione riflettometrica da Imtiaz e Anlage [22]. L'analisi del segnale a microonde riflesso mostra una risoluzione nanometrica. Altri ricercatori hanno impiegato invece la microscopia a forza atomica (AFM) per guidare la retroazione e usare una punta conduttiva AFM come sonda a microonde. Un sistema AFM/SMM è stato sviluppato da Tabib-Azar e Wang [23], che hanno effettuato l'imaging di cellule mammarie cancerose con successo a 1,8 GHz. Han, Tanbakuchi e altri ricercatori di Keysight hanno sviluppato un microscopio a scansione di impedenza sfruttando un VNA e un controller AFM [24, 25]. I dispositivi sono in grado di effettuare misure accurate dell'impedenza complessa sfruttando la dinamica disponibile del VNA. Nella review di Imtiaz [26] è descritta in modo approfondito la tecnologia SMM.

I sistemi sopracitati sono generalmente e per propria natura a "banda stretta", ovvero si utilizza un range limitato di frequenze e per aumentare la sensibilità si introduce un risonatore o un

interferometro. I sistemi a banda larga, invece, consentono di effettuare indagini spettroscopiche locali. Questo aspetto è particolarmente importante per applicazioni biologiche, in quanto molte strutture cellulari sono polari o polarizzabili; si verifica inoltre eccitazione fotonica quando irradiate da un campo elettromagnetico variabile nel tempo. Possono verificarsi delle risonanze vibrazionali nell'intervallo di microonde a seconda delle caratteristiche del campione (dimensioni, elasticità) in quanto il campo elettrico applicato ne deforma periodicamente la struttura. Un dispositivo che sfrutta l'assorbimento risonante a microonde dei virus (brevettato da Sun nel 2009 [27]) attraverso l'accoppiamento dipolare dei modi acustici è in grado di discernere diversi tipi di virus, anche se limitato dai fenomeni di smorzamento. La SMM in campo vicino consente comunque l'analisi e la misurazione locale della conducibilità e della permittività dielettrica [28, 29].

Presso il laboratorio di microscopia dell'Università Politecnica delle Marche è stata implementata [30, 31, 32] della strumentazione STM/SMM. Viene utilizzata una punta metallica per rilevare la corrente di tunnel, così da poter usare il circuito di tunneling come controllore della distanza che deve essere di pochi nanometri. La punta della sonda STM funge anche da antenna per il segnale microonde. Misurando il coefficiente di riflessione S_{11} sulla sonda a microonde si possono ottenere le variazioni locali dell'impedenza del campione. Inoltre, la tecnica SMM permette di penetrare al di sotto della superficie vista la natura delle microonde. È quindi possibile anche l'analisi delle caratteristiche sub-superficiali. Nell'implementazione presente nel laboratorio dell'UNIVPM si sfrutta un VNA senza usare un risonatore, combinando funzionalità dei sistemi di Imtiaz e Anlage [22], e quello di Keysight [24, 25]. Il microscopio registra i dati nell'intera gamma di frequenze consentita dal VNA e permettendo così la spettroscopia microonde. Si nota allora che tale sistema SMM è a "banda larga". Esso controlla un microscopio STM commerciale (solver P47 di NY-MDT) e sfrutta un analizzatore di rete vettoriale Agilent PNA E8361 con larghezza di banda compresa tra 67 GHz e 120 dB di gamma dinamica.

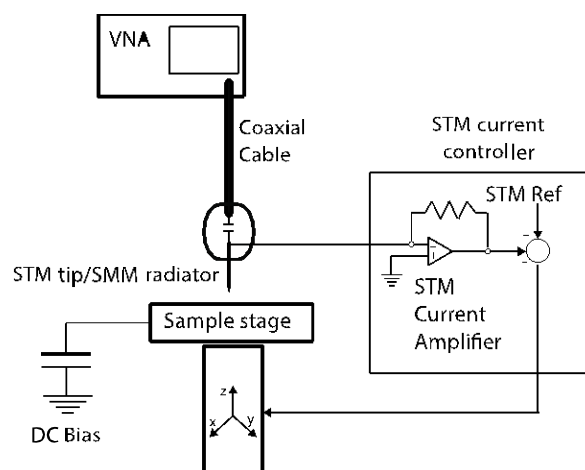


Figura 11. Schema rappresentativo del STM combinato con SMM.

Un VNA collegato direttamente alla punta STM permette di esplorare un ampio campo di indagine come la spettroscopia. Questa tecnica è stata utilizzata per la caratterizzazione di un campione di Diselenide di Platino che presentava dei transistor sulla sua superficie. La sensibilità del sistema è stata migliorata sfruttando la correlazione delle immagini ottenute a diverse frequenze vicine e usando la riflettometria nel dominio del tempo. Questo espediente può essere compreso in termini di modulazione a spettro allargato del segnale a microonde. L'informazione che è diffusa su uno spettro di frequenze, viene raccolta e fatta collapsare in un singolo istante temporale mediante una trasformata inversa di Fourier. Il sistema presentato, durante una scansione standard, produce una matrice 3D di dati: le figure sono 256x256 punti spaziali sul piano (x, y) misurati su 512 punti di frequenza che possono diventare un insieme arbitrario di punti nel dominio del tempo.

Di seguito sono mostrate le immagini acquisite da un campione di PtSe₂ con sola STM e con SMM (nel dominio della frequenza e del tempo) prodotte contemporaneamente. Da notare è l'alta risoluzione dell'immagine anche con tecnica STM in quanto il campione è formato da materiale conduttivo.

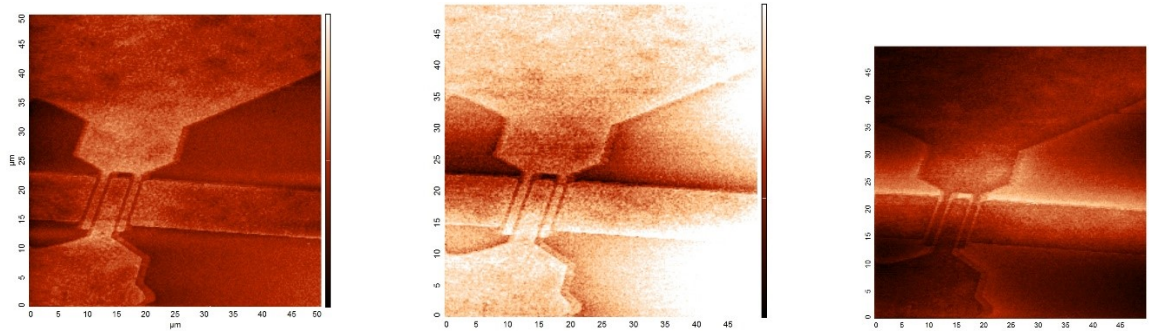


Figura 12. Rispettivamente: immagine ottenuta tramite STM, SMM nel dominio della frequenza e SMM nel dominio del tempo di un transistor su campione di PtSe₂

Le applicazioni della tecnica SMM per l'analisi sia topografiche che sub-superficiali di un campione attualmente si presta specialmente a materiali semiconduttori, mentre l'impiego in campi biologici è estremamente limitato sebbene molti ricercatori siano stati attratti proprio dalle possibilità che la microscopia a microonde offre nell'analisi di *soft-matter*, come ad esempio l'acquisizione di impedenza complessa delle cellule o la loro permittività elettrica. Le limitazioni sono dovute a diversi fattori, come ad esempio il funzionamento a singola frequenza dei sistemi SMM commerciali che sfruttano un risonatore per aumentare la sensibilità [33]. Questo tipo di sistema esclude la SMM a banda larga che permetterebbe invece di effettuare la spettroscopia. Inoltre, sarebbe possibile filtrare nel dominio del tempo i segnali indesiderati, e consentirebbe l'analisi tomografica del campione in quanto le microonde penetrano più o meno profondamente al di sotto della superficie a seconda della loro frequenza.

2.1: SMM INVERTITO

Nel laboratorio dell'Università Politecnica delle Marche è stato progettato un nuovo tipo di microscopio, chiamato microscopio invertito a microonde (iSMM). Questo dispositivo è stato sviluppato con una struttura a basso costo ed è compatibile con l'ambiente fisiologico. È possibile quindi effettuare scansioni di materiale biologico vivo. Il sistema, inoltre, lavora a banda larga, consentendo la spettroscopia a differenti frequenze e l'analisi nel dominio del tempo.

Una schematizzazione dell'iSMM è raffigurata nella figura 13. Contrariamente all'SMM convenzionale, la sonda SPM non funge più da antenna di segnale microonde ma è messa a terra. Le onde elettromagnetiche vengono invece emanate grazie ad una linea di trasmissione a guida d'onda complanare o *slot line*, che è il supporto del campione. Sia l'ingresso che l'uscita della linea di trasmissione sono collegati ad un VNA, così da poter misurare sia S_{11} coefficiente di riflessione che S_{21} coefficiente di trasmissione [34, 35]. Il rilevamento della perturbazione per effetto della sonda SPM durante la scansione è reso più agevole dall'intervallo dinamico (generalmente 120-140 dB) di questo tipo di misurazione.

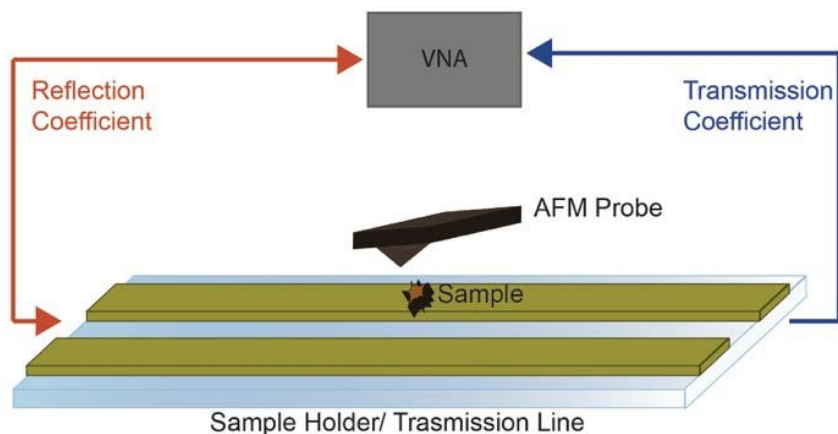


Figura 13. Schema rappresentativo dell'SMM invertito

Nei modelli di microscopi a microonde precedenti, misure a due porte usando la sonda come dispositivo di rilevazione consentivano di acquisire uno dei due parametri di scattering. Utilizzando invece una linea di trasmissione su cui viene adagiato il campione e mettendo a terra la zona circostante oltre alla sonda SPM, si può ridurre notevolmente l'interazione parassitaria punta-campione. Rispetto all'SMM convenzionale, quindi, l'iSMM presenta vantaggi tra cui una maggiore

sensibilità ed una larghezza di banda e una gamma dinamica più ampie. Inoltre, con lo sviluppo della disposizione SMM invertita, si può arrivare alla caratterizzazione elettrodinamica non invasiva di campioni biologici vivi.

CAPITOLO 3: IMAGING E CARATTERIZZAZIONE DELLA DISELENIDE DI PLATINO

3.1: STRUMENTAZIONE E PREPARAZIONE CAMPIONE

Inizialmente sviluppato per l'analisi di campioni biologici, l'iSMM garantisce risultati apprezzabili anche su materiali di origine inorganica.

La Diselenide di Platino è un dicalcogenuro del platino che può essere facilmente esfoliato per formare strati monoatomici o poliatomici di pochi nanometri di spessore. Il materiale presenta proprietà che lo rendono particolarmente attraente per applicazioni nel campo dell'elettronica, come un elevato *bandgap* (1,2 eV per il singolo strato e 0,21 eV per i doppi strati) e *air stability*. Se lo strato di PtSe₂ è più spesso di qualche atomo, questo diventa un semimetallo per facilitare il contatto ohmico a bassa resistenza, peculiarità che manca in molti materiali 2D.

Nel 2019 un gruppo di ricercatori dell'Università Politecnica delle Marche ha condotto con successo un esperimento di imaging e caratterizzazione della Diselenide di Platino (PtSe₂) [35] con l'impiego del nuovo microscopio invertito a microonde progettato nel laboratorio di microscopia [36]. L'iSMM è composto da un microscopio Keysight Technologies 7500 AFM, per il controllo dello scanner e della distanza punta-campione durante la scansione oltre per l'analisi topografica della superficie, e da una base in zaffiro (di dimensioni 2,4 cm x 2,4 cm x 0,03 cm) su cui si trova una linea di trasmissione a guida d'onda complanare in oro (le linee di trasmissione sono spesse 1,2 μm, larghe 80 μm e separate da un intervallo di 10 μm) attraverso cui viene irradiato il campione con un segnale microonde. In figura 14 è rappresentata una schematizzazione del sistema.

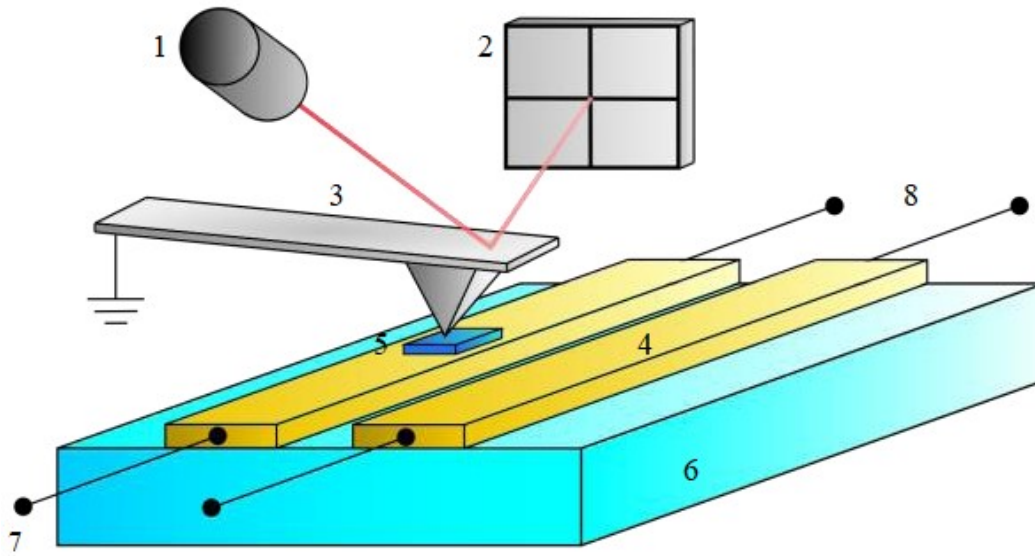


Figura 14. Schema dell'SMM invertito presente nel laboratorio dell'UNIVPM. 1. Laser. 2. Fotodiodo. 3. Sonda AFM a terra. 4. Guida d'onda. 5. Campione depositato sulla slot line in oro. 6. Substrato di zaffiro. 7. Prima porta al VNA 8. Seconda porta al VNA

I due connettori alle estremità delle linee di trasmissione sono accoppiati tramite cavo coassiale ad un VNA N5230A PNA-L di Agilent Technologies che opera tra 10 MHz e 20 GHz. La scansione AFM è effettuata in modalità a semi-contatto. La sonda usata è una sonda per il semi-contatto BudgetSensor Tap300GB-G ricoperta in oro, ed è messa a terra per l'iSMM.

Il campione di PtSe_2 è composto da scaglie di materiale a multistrato, con proprietà elettriche pressoché uguali a quelle di porzioni più massicce di PtSe_2 . Osservando il campione con il microscopio ottico interno all'AFM, si possono facilmente distinguere le scaglie di PtSe_2 dal loro colore per un'accurata scelta dell'area di scansione (Fig. 15). La frequenza dell'SMM è stata scelta così da massimizzare il rapporto segnale-rumore (SNR) definito come:

$$SNR(S_{11}) = 20 \log \left| \frac{\overline{S_{11}(z=0)} - \overline{S_{11}(z=3 \mu m)}}{\sigma[S_{11}(z=0)]} \right|_{dB}$$

Con $S_{11}(z=0)$ e $S_{11}(z=3 \mu m)$ misurati rispettivamente con la sonda a contatto con la linea di trasmissione e con la sonda sollevata di $3 \mu m$. Allo stesso modo è stato valutato $SNR(S_{21})$ con $z=0$ e $z=3 \mu m$.

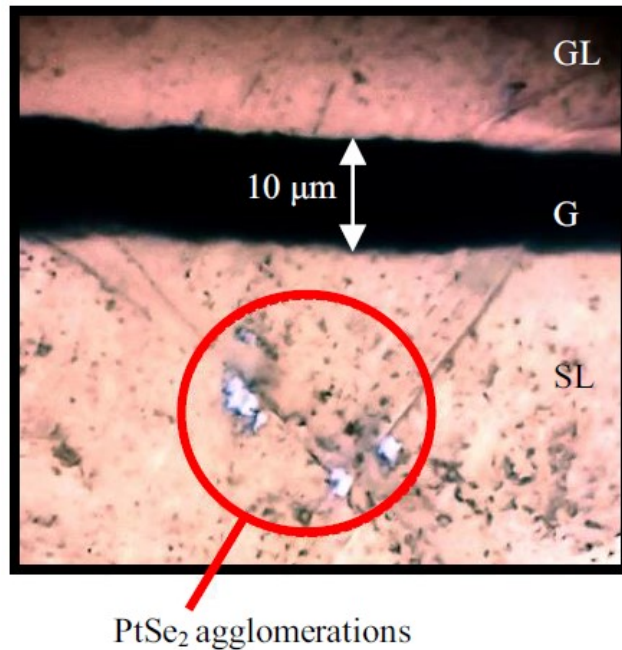


Figura 15. Immagine a microscopio ottico delle scaglie di $PtSe_2$ trasferite sulla linea di trasmissione. Sono visibili anche la linea di terra (GL) e l'intervallo tra le due linee di 10 micrometri (G).

Le frequenze scelte per l'analisi di S_{11} e S_{21} sono state scelte in base ai massimi valori assunti dall'*SNR*. In generale, la qualità di un'immagine SMM è accettabile quando questo valore è superiore ai 15 dB. In figura 16 è mostrato il variare del rapporto segnale-rumore in base alla frequenza; si evidenzia il picco di 20 dB a circa 5.5 GHz.

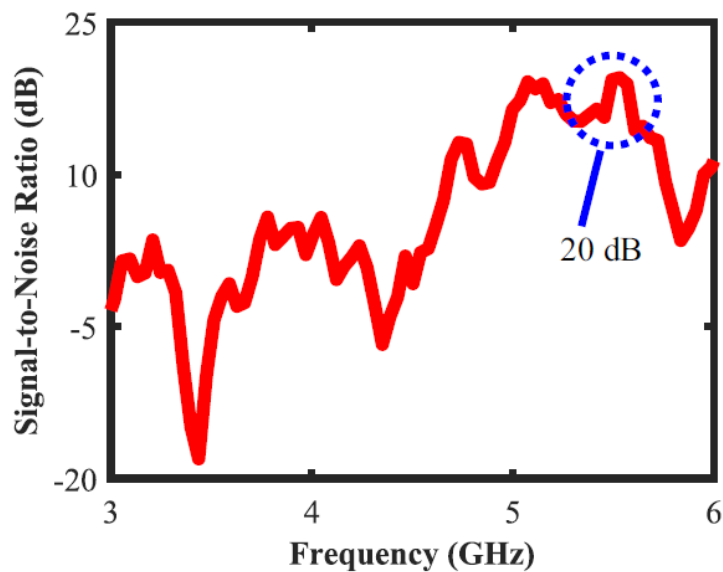


Figura 16. *SNR* del parametro S_{21} in funzione della frequenza.

3.2: RISULTATI DELLE SCANSIONI E IMMAGINI iSMM

Le immagini di trasmissione di seguito presentate sono state ottenute dalle scansioni iSMM su un'area di $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ sul campione di PtSe₂. È inoltre presente un'immagine AFM della topografia della superficie scansionata acquisita nello stesso momento dell'iSMM. Si può notare come la tecnica iSMM evidenzi caratteristiche sub-superficiali del campione a causa della variazione di proprietà fisico-elettriche al di sotto della superficie.

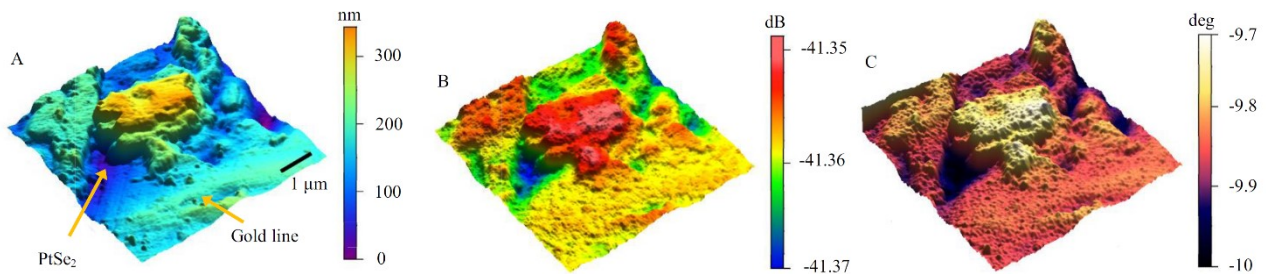


Figura 17. (A) Immagine topografica AFM, (B) ampiezza S_{21} , (C) fase S_{21} di un campione di PtSe₂. (B) e (C) sono state ottenute ad una frequenza di 5.6 GHz.

Un secondo campione di PtSe₂ è stato analizzato su un'area di $12 \times 12 \mu\text{m}^2$; l'immagine ottenuta elaborando l'indice di riflessione S_{11} e l'immagine della topografia AFM sono state ottenute simultaneamente e calibrate [37] secondo una valutazione del segnale S_{11} in funzione della distanza sulla *slot line* senza alcun campione. Tale curva è stata convertita in un grafico di capacità in funzione della distanza e paragonata ad un modello analitico.

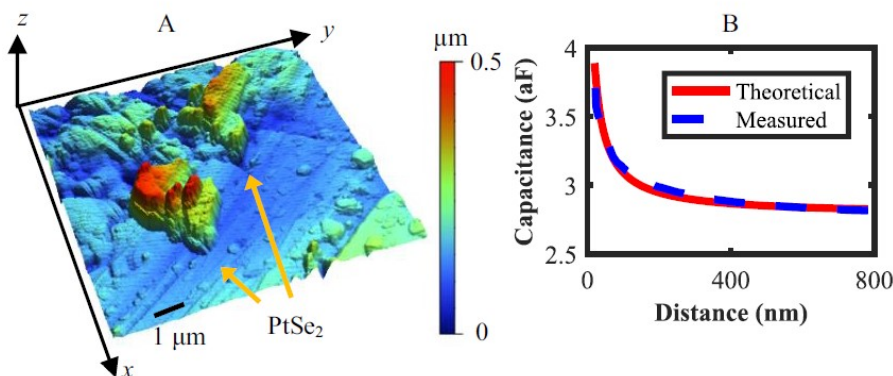


Figura 17. Topografia AFM di PtSe₂ (A) e curve sperimentale (blu) e analitica (rossa) di capacità in funzione della distanza (B).

Lungo una sezione in direzione y della figura 17 (A) sono state confrontate la topografia con la con le differenze di conduttanza e capacità calibrate sulla stessa sezione. La figura 18 (A) mostra la presenza di PtSe₂ tra $y = 2 \mu\text{m}$ e $y = 6 \mu\text{m}$. Mentre i valori di capacità misurati in presenza di PtSe₂ sono prossimi a quelli della linea di trasmissione, l'alto valore della conduttanza può essere spiegato considerando l'elevata conducibilità del materiale quando sono presenti più strati di PtSe₂. Questo conferma che se lo strato di PtSe₂ non è sufficientemente sottile, il materiale presenta proprietà tipiche dei semimetalli.

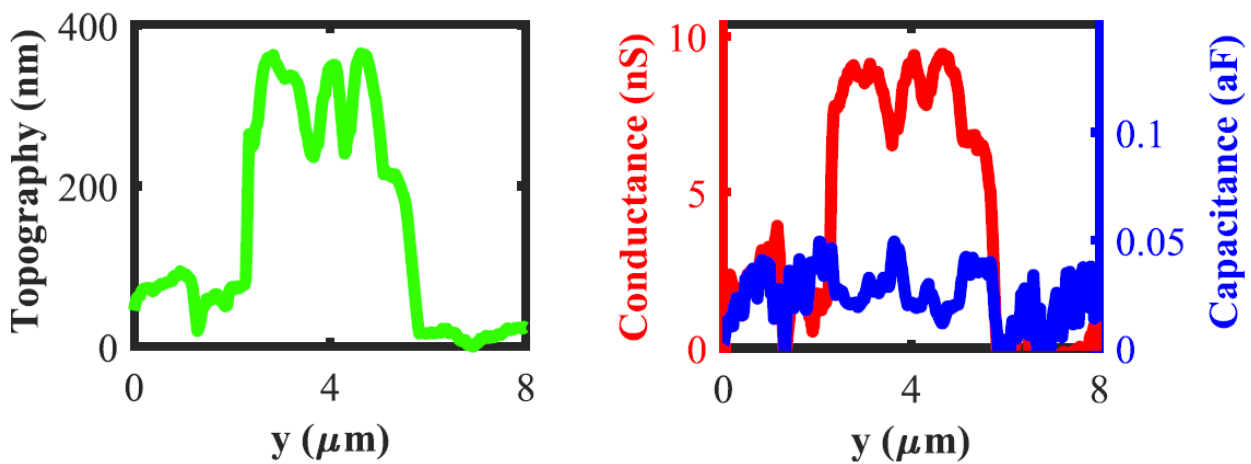


Figura 18. Sezione del campione lungo l'asse y ; conduttanza e capacità del campione negli stessi punti.

CONCLUSIONI

In questo elaborato si è esposta l'efficacia della tecnica di microscopia a microonde invertita su campioni di origine inorganica, mediante la caratterizzazione ad alta frequenza di Diselenide di Platino. Il microscopio iSMM, utilizzato per effettuare l'intero studio è stato sviluppato dal team di ricerca guidato dal professor Farina dell'Università Politecnica delle Marche.

In primo luogo, è stata possibile l'analisi morfologica della superficie del campione tramite tecnica AFM a semi-contatto. Inoltre, tramite iniezione di segnale microonde attraverso la linea di trasmissione sottostante il campione (linea di trasmissione in oro a guida d'onda complanare), sono stati misurati i coefficienti della matrice di scattering S_{11} e S_{21} . Successivamente, un algoritmo di calibrazione precedentemente sviluppato per SMM convenzionale è stato applicato con successo ai dati raccolti mediante iSMM permettendo una prima valutazione quantitativa di conduttanza e capacità di alcuni strati di PtSe_2 .

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.Binnig, H.Rohrer - Scanning tunneling microscopy. // *Helvol. Phys. Acta*, vol. 55, # 6, p.726 – 735 (1982).
- [2] Victor L. Mironov, "Fondamenti di microscopia a scansione di sonda", Accademia Russa Delle Scienze, Istituto Per La Fisica Delle Microstrutture.
- [3] D.I. Blohintsev – "Fundamentals of quantum mechanics", Moscow, Nauka, 1983.
- [4] L. D. Landau, E.M.Lifshits – "Theoretical physics, vol. 3 - Quantum mechanics ", M.: "Fizmatlit", 2001, 804 p.
- [5] J.G.Simons – Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film // *J. Appl. Phys.*, 34, 1793 (1963).
- [6] J.G.Simons-Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film // *J. Appl. Phys.*, 34, 2581 (1963).
- [7] G.Binnig, C.F.Quate, Ch. Gerber – "Atomic force microscope". // *Phys. Revol. Lett.*, vol. 56, #9, p. 930 – 933 (1986).
- [8] J.S.Barash – "Van der Waals forces", M: Nauka, 1988, 344 p.
- [9] M.Saint Jean, S.Hudlet, C.Guthmann, J.Berger – "Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies". // *J. Appl. Phys.*, vol. 86 (9), p. 5245 – 5248 (1999).
- [10] Principles of Near-Field Microwave Microscopy Steven M. Anlage, Vladimir V. Talanov, And Andrew R. Schwartz p. 215-237
- [11] E. A. Synge, *Phil. Mag.* C 6, 356 (1928). [12] H. A. Bethe, *Phys. Rev.* 66, 163 (1944).
- [13] C. J. Bouwkamp, *Philips Res. Rep.* 5, 401 (1950). [14] G. A. Massey, *Appl. Optics* 23, 658 (1984).
- [15] R. D. Grober, T. Rutherford, T. D. Harris, *Appl. Optics* 35, 3488 (1996).
- [16] R. G. Bosisio, M. Giroux, and D. Couderc, *J. Microwave Power* 5, 25 (1970).
- [17] C. A. Bryant and J. B. Gunn, *Rev. Sci. Instrum.* 36, 1614 (1965).
- [18] M. Golosovsky and D. Davidov, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1579 (1996).
- [19] M. Golosovsky, A. Galkin, and D. Davidov, *IEEE Micro. Theor. Tech.* 44, 1390 (1996).
- [20] J. Bae, T. Okamoto, T. Fujii, K. Mizuno, T. Nozokido, *Appl. Phys. Lett.* 71, 3581 (1997).
- [21] T. Nozokido, R. Iibuchi, J. Bae, K. Mizuno, *Rev. Sci. Instrum.* 76, 033702 (2005).
- [22] Imtiaz et al., *Ultramicroscopy*, 94: 209-216, 2003.
- [23] Tabib-Azar et al., *IEEE Trans Microw Theory Tech* 52:971-978, 2004.
- [24] Karbassi et al., *Rev. Sci. Instrum.* 79: 094706, 2008.
- [25] <http://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/5989-8881EN.pdf>
- [26] Imtiaz et al., *IEEE Microw. Mag.* 15:52-64, 2014.
- [27] Sun et al., Patent US 2009/0237067A1, 2009.
- [28] Xiang et al., *Mater. Charact.* 48:117-125, 2002.
- [29] Tuca et al. (2016). *Nanotech.* 27:1–9, 2016.
- [30] Farina et al., *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 59:2769-2776, 2011.
- [31] Farina, et al., *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 64:4823–4831, 2016.
- [32] Farina et al., *Nanoscale* 3:3589-3593, 2011.
- [33] Gramse et al., *Nanotechnology* 25:145703, 2014.
- [34] Farina et al., *Appl. Phys. Lett.*, 114:093703-3, 2019.
- [35] Fabi et al., 2019 IEEE/MTT-S International Microwave Symposium, Accepted manuscript.
- [36] M. Farina et al., "Inverted scanning microwave microscope for in vitro imaging and characterization of biological cells," *Appl. Phys. Lett.* Accepted for publication.
- [37] M. Farina et al. "Calibration protocol for broadband near-field microwave microscopy," *IEEE Trans. on Microw. Theory and Tech.*, vol. 59, no. 10, pp. 2769–2776, Oct. 2011.

RINGRAZIAMENTI

Rivolgo in primo luogo sentiti ringraziamenti al professor Farina e ad Eleonora per la disponibilità mostrata durante il periodo di tirocinio e tesi che ne ha reso possibile la stesura.

Ringrazio inoltre tutti coloro che mi sono stati vicini, esame dopo esame, fino ad oggi.

