



Università degli Studi di Roma “La Sapienza”
Corso di Dottorato in Elettromagnetismo
XIX ciclo

Tesi
per il conseguimento del titolo di Dottore di Ricerca

**Tecniche non distruttive di caratterizzazione
meccanica ed elettromeccanica di materiali
dalla scala macroscopica a quella nanoscopica**

Candidato:
Daniele Passeri

Relatore:
Prof. Adriano Alippi
Correlatori:
Dott. Andrea Bettucci
Prof. Marco Rossi

Anno Accademico 2005/06

*... a mia mamma, mio papà
ed ai miei nonni ...*

Elenco delle Figure	iii
Elenco delle Tabelle	viii
Introduzione	1
1 Richiami di teoria dell'elasticità	6
1.1 Introduzione	6
1.2 Variabili meccaniche	7
1.2.1 Tensore delle deformazioni	7
1.2.2 Tensore degli sforzi	8
1.3 Comportamento lineare di solidi elastici	9
1.3.1 Legge di Hooke generalizzata	9
1.3.2 Approssimazioni per solidi isotropi	11
2 Microscopia a forza atomica	13
2.1 Introduzione	13
2.2 Principio di funzionamento	14
2.3 Interazione tra punta e campione	15
2.4 Calibrazione del cantilever	17
2.4.1 Introduzione	17
2.4.2 Metodo di Sader	19
2.4.3 Errore sperimentale	21
3 Misure meccaniche	23
3.1 Introduzione	23
3.2 Apparato sperimentale	24
3.3 Tecnica AFAM	26
3.3.1 Modi flessurali del cantilever libero	26
3.3.2 Modi flessurali del cantilever in contatto con la superficie del campione	27
3.3.3 Calcolo del modulo di indentazione	31
3.4 Verifica della tecnica	33
3.4.1 Introduzione	33
3.4.2 Misure locali del modulo di indentazione	34
3.4.3 Errore sperimentale	40
3.4.4 Mappe del modulo di indentazione	42
3.5 Caratterizzazione di film di diamondlike carbon	45
4 Misure elettromeccaniche	50
4.1 Introduzione	50
4.2 Teoria della piezoelettricità	51
4.2.1 Equazioni costitutive	51
4.2.2 Condizioni al contorno	54
4.3 Teoria dell'elettrostrizione	56
4.3.1 Equazioni costitutive	56
4.3.2 Condizioni al contorno	57

4.4	Vibrometria	58
4.4.1	Apparato sperimentale	58
4.4.2	Calibrazione della tecnica	60
4.5	Caratterizzazione elettromeccanica di film polimerici	67
4.6	Microscopia a risposta piezoelettrica	73
4.6.1	Apparato sperimentale	73
4.6.2	Calibrazione della tecnica	75
Conclusioni		78
A Pubblicazioni del candidato		82
A.1	Appendice al capitolo 2	82
A.1.1	Modulation of the electrical properties in single-walled carbon nanotube/conducting polymer composites	82
A.2	Appendice al capitolo 3	83
A.2.1	Effect of tip geometry on local indentation modulus measurement via atomic force acoustic microscopy technique	83
A.2.2	Local indentation modulus characterization of diamondlike carbon films by atomic force acoustic microscopy two contact resonance frequencies imaging technique	83
A.2.3	Local indentation modulus characterization via two contact resonance frequencies atomic force acoustic microscopy	83
A.3	Appendice al capitolo 4	84
A.3.1	Harmonic and subharmonic acoustic wave generation in finite structures	84
A.3.2	Concentration dependence of the optical nonlinearity in extremely doped fluorinated organic copolymers	84
A.4	Altri lavori del candidato	85
A.4.1	Second order nonlinear optical properties of zinc oxide films deposited by low temperature dual ion beam sputtering	85
A.4.2	Second harmonic generation in AlGa _N , GaN and Al _x Ga _{1-x} N/GaN multiple quantum well structures	85
Bibliografia		87
Ringraziamenti		98

Elenco delle figure

1.1	Trasformazione del vettore distanza $d\mathbf{x}$ tra due punti vicini M ed N nella deformazione di un solido.	8
1.2	Interazione tra due volumi contigui all'interno di un solido.	9
2.1	Schema del funzionamento di un AFM operante in modalità contatto. Sono rappresentati: il cantilever (C), il suo supporto (CH), la punta (T), il diodo laser (LD), il fotodiodo a quattro quadranti (FD), il segnale di deflessione (DS) dato dalla differenza dei segnali (a+b) e (c+d), l'elettronica che realizza l'anello di controreazione (FL) e l'attuatore piezoelettrico (Z-PS) che trasla lungo l'asse verticale il campione (S).	15
2.2	Deflessione δ del cantilever in funzione della distanza d_{t-s} tra la punta e il campione. Come origine dell'asse delle ascisse è stato assunto il punto di contatto tra punta e campione. Come origine dell'asse delle ordinate è stato assunto il valore di set point della deflessione.	16
2.3	Parte reale (linea continua) e parte immaginaria (linea tratteggiata) della funzione idrodinamica Γ^{rect} , per un cantilever rettangolare, in funzione del numero di Reynolds Re	19
2.4	Spettro di potenza del segnale di deflessione del cantilever in funzione della frequenza (simboli) con la relativa curva di fit (linea continua). Dall'interpolazione si ottiene $Q_f = 679$, che permette di determinare il valore $k_c = 27$ N/m per la costante elastica del cantilever in questione.	20
3.1	Schema dell'apparato sperimentale AFAM. La testa del microscopio AFM è rappresentata dal cantilever (C), dal suo supporto (CH), dalla punta (T), dal diodo laser (LD) e dal fotodiodo a quattro quadranti (FD). Il campione (S) è posizionato su un trasduttore piezoelettrico a frequenze ultrasonore (UT), controllato da un generatore di segnale (SG). Il segnale di deflessione (DS), utilizzato dall'elettronica del microscopio (FL) per ricostruire la topografia del campione, viene analizzato da un amplificatore lock-in (LI), che fornisce il segnale acustico AFAM.	25
3.2	Modello del cantilever libero (cantilever clamped-free).	27
3.3	Modello del cantilever in contatto con la superficie del campione (cantilever clamped-spring coupled).	28

3.4	Prima (a) e seconda (b) frequenza di risonanza di un cantilever ($k_c = 38$ N/m) libero (linea tratteggiata) e in contatto con un campione di Si (100) monocristallino (linea continua).	29
3.5	Modello del cantilever con estremo impuntato (cantilever clamped-pinned), che si ottiene nel caso in cui la rigidità di contatto tra punta e campione è molto maggiore della costante elastica del cantilever ($k^* \rightarrow \infty$).	30
3.6	Autovalori $k_n L$ al variare di r , per i primi cinque modi di un cantilever clamped-pinned.	31
3.7	Metodo grafico per la determinazione dell'intersezione delle curve $k^*(f_1, r)$ e $k^*(f_2, r)$. Il cantilever ($k_c = 38$ N/m, $f_{0,1} = 163.7$ kHz e $f_{0,2} = 1063$ kHz) è in contatto con un campione di Si (100) monocristallino. La deflessione di set point è 19.7 nm, che corrisponde ad un carico statico normale $F_N = 750$ nN. Le frequenze di contatto misurate sono $f_1 = 760$ kHz e $f_2 = 1546$ kHz. Dall'intersezione delle due curve si ottengono i valori $r = 0.927$ e $k^*/k_c = 46.1$	32
3.8	Valori misurati della rigidità di contatto k^*/k_c in funzione del carico statico normale applicato F_N , per i campioni di Si, GaAs e InP, ottenute dalla prima e dalla seconda frequenza di risonanza di contatto del cantilever A. Nell'inserto, è schematizzato il modello geometrico di punta piatta e circolare, con raggio di contatto $a = 25$ nm.	36
3.9	Immagini SEM di due punte AFM. Vista dall'alto (a) e laterale (b) di una punta nuova. Vista dall'altro (c) e laterale (d) della punta del cantilever B dopo alcune sessioni di misura AFAM.	37
3.10	(a) Valori misurati di $(k^*/k_c)^3$ in funzione del carico statico applicato F_N per il campione di Si di riferimento, ottenuti dalla prima e dalla seconda frequenza di risonanza di contatto del cantilever B, prima del danneggiamento. Nell'inserto, è schematizzato il modello geometrico della punta ($R = 16$ nm, $a = 6$ nm e $\alpha = 68^\circ$). (b) Valori misurati di k^*/k_c in funzione del carico normale statico applicato F_N per il campione di Si di riferimento, ottenuti dalla prima e dalla seconda frequenza di risonanza di contatto del cantilever B, dopo il danneggiamento. Nell'inserto, è schematizzato il modello geometrico che descrive la punta piatta come un indenter piatto con raggio di contatto $a = 10$ nm.	38
3.11	(a) Curve di k^* in funzione di r , ottenuti utilizzando le prime tre frequenze di risonanza di contatto (f_1 , f_2 e f_3) misurate sui campioni di Si e GaAs, utilizzando il cantilever B di Tab. 3.1 e applicando un carico normale $F_N = 3$ μ N. Dalle intersezioni delle curve corrispondenti a f_1 e f_2 , si ricavano i valori k_{12}^{Si} e k_{12}^{GaAs} . Dalle intersezioni delle curve corrispondenti a f_1 e f_3 , si ricavano i valori k_{13}^{Si} e k_{13}^{GaAs} . (b) Valori di k_{12}^* e k_{13}^* , misurati al variare del carico normale applicato F_N , sui campioni di Si e GaAs. Le linee tratteggiate corrispondono ai valori di plateau per le quattro misure (k_{12}^{Si} , k_{13}^{Si} , k_{12}^{GaAs} e k_{13}^{GaAs}).	41

3.12	Caratterizzazione AFAM di un campione metallografico di GaAs (110) incorporato in una matrice di resina epossidica: (a) morfologia AFM acquisita in modalità contatto; immagini AFAM della prima (b) e della seconda (c) frequenza dei risonanza di contatto.	43
3.13	(a) Ricostruzione bi-dimensionale del modulo di indentazione del campione metallografico di GaAs (110), ottenuta valutando la rigidità di contatto tra punta e campione dalle immagini AFAM della prima e della seconda frequenza di risonanza di contatto; (b) sezione trasversale che mostra la variazione del profilo dell'altezza (linea continua) e del modulo di indentazione (cerchi).	44
3.14	Spettri Raman ottenuti dal campione di DLC e dal target di GC. Gli spettri sono stati interpolati utilizzando curve lorentziane. Nello spettro del GC si distinguono il picco G (1602 cm^{-1}) e il picco D (1378 cm^{-1}). Nello spettro del DLC le due linee degenerano in un unico picco a 1550 cm^{-1} .	45
3.15	Misure AFAM del modulo di indentazione, effettuate in 8 punti differenti scelti casualmente sulla superficie del campione di DLC (quadrati) e sul target di GC (cerchi).	46
3.16	Topografia AFM del campione di DLC (a), e immagini AFAM ottenute misurando la prima (b) e la seconda (c) frequenza di risonanza di contatto ad ogni punto dell'area scansionata.	47
3.17	Sensibilità della della frequenza di contatto f_n alle variazioni del modulo di indentazione del campione M_s ($S_{M_s}^{f_n}$), in funzione di M_s . $S_{M_s}^{f_n}$ è stata calcolata numericamente per la prima (f_1) e la seconda (f_2) frequenza di risonanza di contatto, e per diversi valori del raggio di contatto a tra campione e punta AFM, supposta piatta.	48
3.18	(a) Ricostruzione bi-dimensionale del modulo di indentazione del DLC, ottenuta valutando la rigidità di contatto tra punta e campione dalle immagini AFAM della prima e della seconda frequenza di risonanza di contatto; (b) sezione trasversale che mostra la variazione del profilo dell'altezza (linea continua) e del modulo di indentazione (cerchi).	49
4.1	(a) Solido piezoelettrico con elettrodi di massa trascurabile: gli elettrodi non vincolano l'oscillazione del campione ($T_\alpha = 0$ per $\alpha = 1 \dots 6$); (b) Solido piezoelettrico con elettrodi di massa non trascurabile: gli elettrodi impediscono lo spostamento nelle direzioni Ox_1 e Ox_2 ($u_1 = u_2 = 0$), che implica $S_1 = S_2 = S_6 = 0$, mentre $T_3 = T_4 = T_5 = 0$.	55
4.2	Schema dell'apparato sperimentale per la caratterizzazione della risposta elettromeccanica mediante vibrometria. Sono schematizzati: il campione (S) con l'elettrodo superiore (TE) e quello inferiore (BE), il portacampioni (SH), il generatore di segnale (SG), il vibrometro (V), il cui segnale di uscita (VS) viene analizzato dall'amplificatore lock-in (LI) e fornisce un segnale elettrico proporzionale all'ampiezza (A^V) o alla velocità (v^V) di oscillazione.	59

4.3	Rappresentazione schematica dei campioni caratterizzati: (1) LiNbO ₃ Z-cut, (2) LiNbO ₃ 36° Y-cut e (3) PZT-8. In figura sono rappresentati anche i contatti elettrici applicati.	62
4.4	Spettri di impedenza complessa dei tre campioni investigati: modulo (a) e fase (b) dell'impedenza del campione LiNbO ₃ Z-cut; modulo (c) e fase (d) dell'impedenza del campione LiNbO ₃ 36° Y-cut; modulo (e) e fase (f) dell'impedenza del campione PZT-8.	63
4.5	Ampiezza e fase di oscillazione lungo l'asse AB (a) e CD (b) del campione LiNbO ₃ Z-cut; ampiezza e fase di oscillazione lungo l'asse AB (c) e CD (d) del campione LiNbO ₃ 36° Y-cut; ampiezza e fase di oscillazione lungo l'asse AB (e) e CD (f) del campione PZT-8. Le misure sono state effettuate applicando ai campioni un segnale di ampiezza $V_0 = 10$ V e frequenza $f = 1.68$ kHz.	64
4.6	Ampiezza di oscillazione meccanica A_f (alla frequenza fondamentale $f = 1.68$ kHz) in funzione dell'ampiezza di oscillazione V_0 della tensione applicata agli elettrodi, per i campioni LiNbO ₃ Z-cut, LiNbO ₃ 36° Y-cut e PZT-8. I valori del coefficiente d_{33} , nel riferimento del laboratorio, riportati in figura sono stati ottenuti interpolando i risultati sperimentali con l'eq. (4.46).	65
4.7	(a) Ampiezza di oscillazione e (b) fase misurati dall'amplificatore lock-in, alla frequenza $f = 1.68$ kHz, lungo l'asse dell'elettrodo, per il campione orientato e non orientato.	68
4.8	(a) Ampiezza dell'oscillazione meccanica a frequenza f (A_f) in funzione dell'ampiezza del segnale di pilotaggio (V_0), per il campione orientato e non orientato; (b) ampiezza dell'oscillazione meccanica a frequenza $2f$ (A_{2f}) in funzione dell'ampiezza del segnale di pilotaggio (V_0), per il campione orientato e non orientato.	69
4.9	Valori dell'ampiezza e della fase misurati dall'amplificatore lock-in, alla frequenza $f = 5$ kHz, lungo l'asse dell'elettrodo, per il campione dopo la procedura di depoling.	70
4.10	(a) segnale di sincronismo, a f , proporzionale a $\sin(x)$; (b) segnale di riferimento a $2f$, generato dal lock-in, proporzionale a $\sin(2x)$; (c) segnale di oscillazione meccanica nel caso $\gamma_{3333} > 0$, proporzionale a $(\sin(x))^2$, e (d) sua componente a $2f$; (e) segnale di oscillazione meccanica nel caso $\gamma_{3333} < 0$, proporzionale a $-(\sin(x))^2$, e (f) sua componente a $2f$	71
4.11	Spettri di capacità in funzione della frequenza relativi a condensatori commerciali di differenti capacità nominali (1 nF, 22 nF, 33 nF, 47 nF e 68 nF), misurati tramite l'impedenzometro.	72

4.12	Schema dell'apparato sperimentale per la caratterizzazione della risposta elettromeccanica mediante PFM. La testa del microscopio AFM è rappresentata dal cantilever (C), dal suo supporto (CH), dalla punta (T), dal diodo laser (LD) e dal fotodiodo a quattro quadranti (FD). Il campione (S), a cui sono applicati un elettrodo superiore (TE) ed uno inferiore (BE), è posizionato sul portacampioni (SH). Il campione è pilotato da un generatore di segnale (SG). Il segnale di deflessione del cantilever (DS), utilizzato dall'elettronica del microscopio (FL) per mantenere il contatto tra punta e campione, è analizzato dall'amplificatore lock-in (LI) che fornisce un segnale elettrico proporzionale all'ampiezza di oscillazione (A^V).	74
4.13	Ampiezza di oscillazione del segnale elettrico di deflessione A_f^V (alla frequenza fondamentale $f = 1.68$ kHz) in funzione dell'ampiezza di oscillazione V_0 della tensione applicata agli elettrodi, per i campioni LiNbO_3 Z-cut, LiNbO_3 36° Y-cut e PZT-8. I valori del coefficiente d_{33} (nel riferimento del laboratorio) per i campioni LiNbO_3 Z-cut e LiNbO_3 36° Y-cut sono stati calcolati assumendo $d_{33} = 250$ pm/V per il campione PZT-8 utilizzato come riferimento.	76

Elenco delle tabelle

3.1	Valori sperimentali del modulo di indentazione M per i campioni di GaAs e InP (100), misurati utilizzando i quattro cantilever. Per confronto, sono riportati anche i valori di M per i due campioni calcolati numericamente. Il modulo di indentazione del campione di Si (100) usato come riferimento è stato assunto pari a $M_{Si(100)} = 164.8$ GPa. Per ciascun valore di M , è stata stimata la pressione τ tra punta e campione durante la misura. Per ciascun cantilever, è riportata la costante elastica k_c misurata sperimentalmente.	35
3.2	Valori sperimentali del modulo di indentazione M_{exp} misurati su campioni isotropi di Al e Pt, usando come riferimento un campione di Si (100). Il modulo di Young sperimentale E_{exp} è stato valutato come $E_{exp} = (1 - \nu^2)M_{exp}$, in cui ν è il rapporto di Poisson, e confrontato con il valore riportato in letteratura E_{lit} . Sia ν che E_{lit} sono forniti dal produttore.	39
3.3	Valori di k_{12}^*/k_c (k_{13}^*/k_c), ottenuti utilizzando le frequenze f_1 e f_2 (f_1 e f_3) per i campioni di Si e GaAs, corrispondenti ai plateau di Fig. 3.11(b). Per ciascun campione sono calcolati il valore medio della rigidità di contatto (k_{123}^*), ottenuto come media aritmetica tra k_{12}^* e k_{13}^* , e la relativa deviazione standard ($\sigma_{k_{123}^*}$). Sono stati stimati differenti valori del modulo di indentazione del GaAs: M_{123} e la sua deviazione standard $\sigma_{M_{123}}$ (tramite k_{123}^*), M_{12} (tramite k_{12}^*), M_{13} (tramite k_{13}^*) e $M_{12,13}$ e la sua deviazione standard $\sigma_{M_{12,13}}$ (ottenuto mediando M_{12} e M_{13}). Per confronto, è riportato il valore calcolato del modulo di indentazione del GaAs (M_{calc}).	42
4.1	Valori del coefficiente piezoelettrico d_{33} (nel riferimento del laboratorio) misurati sperimentalmente (d_{Exp}) e calcolati (d_{Lit}) a partire dai tensori $d_{i\alpha}$ e $s_{\alpha\beta}$ riportati in letteratura, nei due casi di campione libero (d_{Lit}^{free}) e di campione vincolato dagli elettrodi (d_{Lit}^{cons}).	66
4.2	Valori sperimentali (C_{Exp}) e valori nominali (C_N) di capacità, misurati tramite l'impedenziometro per differenti condensatori commerciali e nel caso di circuito aperto.	73

Introduzione

Uno dei fattori che ha determinato il progresso scientifico e tecnologico degli ultimi decenni, e che da esso è stato a sua volta influenzato, è la capacità di individuare, caratterizzare e sviluppare materiali innovativi per le più differenti applicazioni. In particolare, la diminuzione delle dimensioni dei dispositivi realizzati e l'aumento dell'integrazione delle loro funzionalità, come ad esempio nei sistemi micro-elettromeccanici (MEMs) [1], richiede lo sviluppo di strumenti e tecniche capaci di caratterizzare le proprietà morfologiche, meccaniche, termiche, elettriche, magnetiche ed ottiche di materiali e dispositivi con risoluzione spaziale micrometrica e nanometrica.

Per quanto riguarda la morfologia dei campioni investigati, l'invenzione delle tecniche di microscopia a scansione di sonda (SPM) ne ha permesso la caratterizzazione con risoluzione nanometrica e, in alcuni casi, sub-nanometrica. Le tecniche SPM rappresentano un cambiamento di filosofia rispetto ad altre tecniche quali la microscopia ottica e quella elettronica. In queste ultime, infatti, il campione viene illuminato con una radiazione elettromagnetica, la cui lunghezza d'onda limita la risoluzione spaziale della tecnica. La massima risoluzione ottenibile mediante microscopia ottica è di diverse centinaia di nanometri. Mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e in trasmissione (TEM), è invece possibile osservare oggetti di dimensioni nanometriche [2]. Infine, la microscopia elettronica in trasmissione ad alta risoluzione (HR-TEM) consente di ottenere risoluzione atomica in materiali cristallini [2].

Le tecniche SPM, invece, si basano sulla misura dell'interazione tra la superficie del campione e l'estremo di una punta, che viene mantenuta in contatto, o in prossimità, con il campione. Nella microscopia ad effetto tunnel (STM) [3–6] la punta, in materiale conduttivo, è mantenuta in prossimità della superficie del campione, anch'esso conduttivo, monitorando la corrente che passa tra esse per effetto tunnel. Nella microscopia a forza atomica (AFM) [7] viene invece monitorata la deflessione di una leva (*cantilever*) alla cui estremità libera è posizionata la punta, che interagisce con la superficie del campione attraverso forze interatomiche. In entrambe le tecniche, la punta viene fatta scorrere lungo la superficie del campione. Durante la scansione, viene monitorata l'interazione tra la punta e il campione, permettendo di ricostruire la topografia di quest'ultimo con risoluzione sub-nanometrica.

Mentre la microscopia ottica e quella elettronica permettono di *guardare* un campione, le tecniche STM e AFM ne consentono di *toccare* la superficie [3]. Tale possibilità offerta dalla microscopia a sonda ha permesso di sviluppare tecniche di caratterizzazione di proprietà fisiche locali sulla superficie del campione,

simultaneamente all'investigazione morfologica [8, 9].

In particolare, le tecniche denominate microscopia acustica a forza atomica (AFAM) [10–13] e microscopia a risposta piezoelettrica (PFM) [14] sono state sviluppate per misurare, rispettivamente, le proprietà meccaniche ed elettromeccaniche locali del campione.

La tecnica AFAM permette di valutare le proprietà elastiche (essenzialmente il modulo di indentazione, per materiali anisotropi, o il modulo di Young, per materiali isotropi) con una risoluzione laterale nanoscopica. A tali scale, l'utilizzo di tecniche standard di micro- e nano-indentazione è limitata da diversi fattori. In primo luogo, la risoluzione laterale è limitata dalle dimensioni geometriche dell'indenter. Inoltre, nel caso di film sottili su un substrato, le misure sono fortemente affette dalle proprietà meccaniche del substrato stesso [15, 16]. Infine, queste tecniche sono spesso distruttive nei confronti del campione.

La tecnica AFAM utilizza un apparato sperimentale AFM standard equipaggiato con un trasduttore piezoelettrico, che permette di eccitare vibrazioni longitudinali a frequenze ultrasonore nel campione investigato. Mediante un amplificatore lock-in, vengono rivelate le frequenze di risonanza meccaniche del cantilever, la cui punta è in contatto con la superficie del campione. La rigidità di contatto tra punta e campione (k^*) può essere dedotta dalla differenza in frequenza delle risonanze del cantilever, tra due casi di cantilever libero di oscillare in aria e di cantilever che vibra in contatto con la superficie del campione investigato. Tramite il valore di k^* , è possibile calcolare il modulo di indentazione del campione (M_s), dopo aver calibrato la punta mediante un campione di riferimento [17].

La tecnica AFAM ha permesso di effettuare misure elastiche locali su differenti materiali, quali ceramiche piezoelettriche [18], materiali cristallini [19], ferriti nanocristalline [20], film sottili di nichel nanocristallino [21], film di *diamondlike carbon* [15] e di niobio [17]. Inoltre, la tecnica AFAM ha permesso di ottenere immagini che rappresentano *qualitativamente* le proprietà meccaniche della superficie del un campione [11, 18, 22–29]. Recentemente, la tecnica è stata ulteriormente sviluppata, per ottenere immagini che riflettono *quantitativamente* le proprietà elastiche locali del materiale, permettendo così di ricostruire la mappa del modulo di indentazione della superficie del campione [30–33]. Infine, la tecnica AFAM si è rivelata capace di monitorare le proprietà di adesione all'interfaccia tra film e substrato [34].

Le proprietà elettromeccaniche di un materiale - piezoelettricità ed elettrostrizione - sono determinate dall'interazione, in un solido, tra le grandezze elastiche e quelle elettriche. L'effetto piezoelettrico determina il legame, in un solido sottoposto a sforzi, tra il vettore spostamento elettrico prodotto dallo sforzo applicato e lo sforzo stesso (effetto diretto) o, alternativamente, il legame tra la deformazione generata in un materiale da un campo elettrico applicato ed il campo elettrico stesso (effetto inverso). L'elettrostrizione è la dipendenza, in un materiale soggetto a deformazione, tra la costante dielettrica relativa e la deformazione stessa. In un materiale a cui è applicato un campo elettrico, l'elettrostrizione produce una deformazione proporzionale al quadrato del campo elettrico applicato.

La tecnica PFM permette di caratterizzare la risposta piezoelettrica di un

campione, al quale è applicata una tensione alternata, rivelandone le oscillazioni meccaniche tramite la punta AFM. Sono state proposte diverse configurazioni per l'apparato sperimentale PFM.

La più semplice di tali configurazioni prevede che sul campione vengano realizzati due elettrodi, uno superiore ed uno inferiore, che permettano di applicare al materiale investigato una tensione alternata di ampiezza V_0 e frequenza f , il valore di quest'ultima essendo scelto molto minore della prima frequenza di risonanza della struttura [14]. L'oscillazione meccanica del campione viene monitorata analizzando il segnale di deflessione del cantilever, la cui punta è in contatto con la superficie del campione, mediante un amplificatore lock-in agganciato in fase al generatore di segnale. Il coefficiente piezoelettrico nella direzione perpendicolare agli elettrodi (d_{333}) viene quindi ricavato come rapporto tra l'ampiezza di oscillazione meccanica del campione e l'ampiezza del segnale elettrico applicato V_0 . In questa configurazione sperimentale, la punta AFM è utilizzata esclusivamente per rivelare l'ampiezza di oscillazione meccanica *globale* del campione, eccitato mediante elettrodi macroscopici. Tale configurazione sperimentale non consente l'investigazione delle proprietà piezoelettriche locali di un materiale, e non è quindi classificabile come una tecnica di microscopia. Tuttavia, la sua implementazione consente di verificare facilmente la tecnica PFM su campioni di riferimento le cui proprietà piezoelettriche sono note dalla letteratura.

La tecnica può essere ulteriormente sviluppata e può essere adottata una seconda configurazione sperimentale: tale configurazione prevede sempre la presenza di elettrodi sul campione, ma la tensione alternata non viene fornita da un generatore esterno, ma direttamente mediante la punta AFM conduttiva [35]. In questa configurazione, quindi, la punta AFM è utilizzata sia per eccitare il campione che per rivelarne le oscillazioni meccaniche. Anche in questo caso, non è corretto indicare la tecnica con il termine “microscopia”, poichè viene monitorata l'oscillazione globale della porzione di materiale compresa tra gli elettrodi.

Infine, la tecnica PFM può essere sviluppata, adottando una ulteriore configurazione sperimentale. Tale configurazione non prevede la presenza, sul campione, dell'elettrodo superiore, e la tensione alternata viene applicata tra la punta e l'elettrodo inferiore [36–45]. In questo modo, alla risposta piezoelettrica contribuisce solo la porzione di campione a cui è applicato il campo elettrico alternato, in un intorno del contatto tra punta e campione, ed è quindi effettivamente una tecnica di microscopia, che consente di investigare la risposta piezoelettrica locale con risoluzione nanometrica. Tuttavia, si osservi che, applicando un campo elettrico immediatamente sotto la punta AFM, la porzione di materiale eccitata, che contribuisce alla risposta piezoelettrica, è circondata da materiale non eccitato, che vincola l'oscillazione di tale porzione investigata, rendendo più difficoltosa la calibrazione della tecnica.

Nel capitolo 1 di questa tesi, viene introdotto il formalismo tensoriale che descrive il comportamento di solidi elastici anisotropi mediante la legge di Hooke generalizzata, che lega le grandezze meccaniche di sforzo (*stress*) e deformazione (*strain*) mediante i tensori elastici c_{ij} (*stiffness*) e s_{ij} (*compliance*). Le relazioni ottenute verranno poi semplificate nel caso di un materiale isotropo, che sarà descritto mediante due soli parametri, il modulo di Young e il rapporto di Poisson.

Nel capitolo 2 viene illustrato il principio di funzionamento di un microscopio a forza atomica. Successivamente, sarà riportata una curva sperimentale di deflessione del cantilever in funzione della distanza tra punta e campione, che permetterà di determinare le forze di interazione tra punta e campione. Per valutare correttamente l'entità dell'interazione tra punta e campione, è necessario conoscere il valore della costante elastica k_c del cantilever. Tale parametro è definito come la costante di proporzionalità tra la deflessione del cantilever e la conseguente forza elastica di richiamo. La costante k_c viene generalmente fornita dal produttore, il quale però ne fa una stima con un ampio margine di incertezza. Di conseguenza, allo scopo di avere una più precisa valutazione di k_c e quindi della pressione che il cantilever esercita sulla superficie del campione, è stato necessario implementare una tecnica che consenta di valutare k_c dalla misura sperimentale della prima frequenza di risonanza in aria di un cantilever a sezione rettangolare e del relativo fattore di merito. Il modello utilizzato include l'effetto della presenza, sul cantilever, di film metallici (Au, Al, Pt e Ti) per migliorarne la riflettività ottica e/o la conducibilità elettrica.

Nel capitolo 3 viene illustrata in dettaglio la tecnica AFAM. Verranno descritte le modifiche apportate all'AFM per realizzare l'apparato sperimentale AFAM. L'accuratezza e l'affidabilità della tecnica sono state verificate effettuando misure su campioni anisotropi (Si, GaAs e InP monocristallini) e isotropi (film di Al e di Pt) le cui proprietà morfologiche e strutturali sono ben note in letteratura. Sarà illustrato l'approccio sperimentale per determinare la geometria della punta ed il modulo di indentazione dei campioni, e sarà inoltre valutato l'errore sperimentale della tecnica. Verrà poi dimostrata la capacità della tecnica di fornire la mappa del modulo di indentazione sulla superficie del campione. Infine, la tecnica sarà utilizzata per caratterizzare le proprietà elastiche di un film di *diamondlike carbon*, materiale di grande interesse per applicazioni tecnologiche.

Nel capitolo 4, la legge di Hooke illustrata nel capitolo 1 sarà estesa ad un solido piezoelettrico. Verranno riportate le relazioni fondamentali che descrivono l'effetto elettrostrittivo nel caso particolare di un materiale isotropo. Sarà quindi analizzato l'effetto delle condizioni al contorno sulla risposta elettromeccanica. In particolare, l'effetto delle condizioni al contorno sulla risposta piezoelettrica sarà analizzato sia nel caso di materiali elasticamente anisotropi che nel caso di materiali elasticamente isotropi. Successivamente, verrà descritta la tecnica PFM: è stata implementata la configurazione più semplice tra quelle descritte (quella con doppio elettrodo), allo scopo di verificare l'affidabilità dell'apparato sperimentale realizzato. Sulla base dei risultati ottenuti, studi successivi permetteranno di implementare la tecnica PFM nella configurazione che non necessita della presenza dell'elettrodo superiore. Per verificare la tecnica PFM implementata, sono stati selezionati dei materiali i cui tensori elastici e piezoelettrici sono noti dalla letteratura. A differenza della tecnica AFAM, l'utilizzo dei campioni di riferimento per la verifica della tecnica PFM richiede una caratterizzazione preliminare e globale dell'oscillazione dei campioni stessi. A tale scopo, è stata implementata una tecnica di caratterizzazione piezoelettrica ed elettrostrittiva mediante vibrometria laser standard: l'apparato sperimentale realizzato è analogo a quello utilizzato nelle misure PFM, con la differenza che la deformazione del

campione prodotta dall'applicazione del campo elettrico alternato viene rivelata mediante un vibrometro laser. Di entrambe le tecniche implementate (vibrometria laser e PFM) verranno descritti l'apparato sperimentale e le procedure di verifica della tecnica tramite campioni di riferimento. Infine, verranno riportati alcuni risultati preliminari di caratterizzazione piezoelettrica ed elettrostrittiva mediante vibrometria di campioni di copolimeri organici fluorurati.

Capitolo 1

Richiami di teoria dell'elasticità

1.1 Introduzione

Un materiale si definisce elastico se subisce delle deformazioni reversibili per effetto di forze esterne ad esso applicate. Esempi di materiali elastici sono: un blocco di gomma, un'asta flessibile, una tavola ... , per i quali tutti si ha esperienza diretta di una variazione di forma che la struttura subisce quando sia sollecitata da un sistema di forze esterne, a risultante e momento risultante nulli. Ma sono elastici, ovviamente, anche una struttura edilizia, quale può essere un grattacielo o un ponte sospeso, o un globulo rosso o l'intero pianeta Terra. Caratteristica comune è che sussiste un legame definito tra forze applicate e deformazioni risultanti che, se è di diretta proporzionalità, costituisce quella che va sotto il nome di legge di Hooke [46]. Nonostante la sua semplicità, tale relazione permette di modellizzare un gran numero di sistemi reali e, nel caso di nostro interesse in particolare, anche il cantilever di un microscopio a forza atomica (AFM), la sua deflessione e la forza normale che la punta presente alla sua estremità applica sulla superficie del campione con cui essa è in contatto, come sarà discusso in dettaglio nel capitolo 2.

Per caratterizzare la risposta meccanica ed elettromeccanica di un materiale reale, sia esso isotropo o anisotropo, è necessario introdurre un formalismo complesso, che consideri il campione come un solido tridimensionale [47, 48]. In condizioni statiche, un solido omogeneo può essere considerato un materiale continuo, ed il suo stato può essere descritto da due tensori di rango due, il tensore delle deformazioni ed il tensore degli sforzi. In un solido elastico, queste due variabili meccaniche sono proporzionali mediante un tensore di rango quattro, detto tensore di elasticità. Il numero di componenti indipendenti di tale tensore varia a seconda della particolare classe cristallografica del materiale. Tale numero è comunque limitato ad un massimo di 21, a causa della simmetria dei tensori di sforzo e deformazione e per limitazioni imposte da considerazioni termodinamiche. Nel caso particolare di un materiale isotropo, il numero di componenti indipendenti si riduce a due. Oltre che mediante tali due componenti, il comportamento elastico di un materiale isotropo può essere descritto definendo un'altra coppia di parametri indipendenti. Le coppie di parametri più utilizzate sono le due costanti di Lamé, oppure il modulo di Young ed il rapporto di Poisson.

Nei successivi paragrafi, verranno definiti il tensore delle deformazioni e il tensore degli sforzi. Il legame tra tali tensori per un solido elastico sarà ricavato estendendo la legge di Hooke al caso generale di un solido tridimensionale e anisotropo. Le relazioni ottenute verranno poi semplificate nel caso di un materiale isotropo.

Da ultimo, si noti che le relazioni ottenute in questo capitolo sono valide per un solido non piezoelettrico. Nel caso di un materiale piezoelettrico le relazioni vanno completate per tenere in conto la dipendenza delle deformazioni e degli sforzi dal campo elettrico applicato [48, 49]. Per semplicità di trattazione, le equazioni che caratterizzano il comportamento di materiali piezoelettrici saranno riportate nel capitolo 4.

1.2 Variabili meccaniche

1.2.1 Tensore delle deformazioni

In un solido tridimensionale di forma arbitraria, si considerino due punti M e N individuati in un sistema di riferimento cartesiano $Ox_1x_2x_3$ dai vettori posizione \mathbf{x}_M e \mathbf{x}_N , rispettivamente di coordinate x_i e $x_i + dx_i$, essendo $d\mathbf{x} = \mathbf{x}_N - \mathbf{x}_M$ il vettore distanza tra essi, come schematizzato in Fig. 1.1 [48]. Si supponga che, sotto l'azione di un sistema di forze, all'equilibrio, tali punti si spostino rispettivamente nei punti M' ed N' , individuati dai vettori posizione \mathbf{x}'_M e \mathbf{x}'_N . Il vettore $\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{x}' - \mathbf{x}$ è una funzione continua che definisce lo spostamento dei punti dello spazio a seguito della trasformazione subita dal corpo. Per piccole deformazioni, il vettore $\mathbf{u}(\mathbf{x} + d\mathbf{x})$ può essere sviluppato tramite la relazione [48]

$$u_i(x_j + dx_j) = u_i(x_j) + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j \quad . \quad (1.1)$$

Nella precedente equazione è sottintesa la sommatoria rispetto agli indici muti presenti, e tale convenzione sarà adottata anche nel seguito. Se il gradiente dello spostamento $\partial u_i / \partial x_j$ è nullo, l'eq. (1.1) individua una traslazione rigida. D'altra parte, il tensore $\partial u_i / \partial x_j$ può essere scritto come somma di un tensore simmetrico ed uno antisimmetrico [48]

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \Omega_{ij} + S_{ij} \quad (1.2)$$

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.3)$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad . \quad (1.4)$$

Il tensore antisimmetrico Ω_{ij} identifica una rotazione locale, sempre scomponibile in tre rotazioni attorno ai tre assi coordinati. Il tensore Ω_{ij} può variare da punto a punto nel solido considerato. Il tensore simmetrico S_{ij} , che si annulla per trasformazioni rigide dello spazio (rotazione e traslazione), individua una deformazione locale ed è perciò definito tensore delle deformazioni (*strain tensor*).

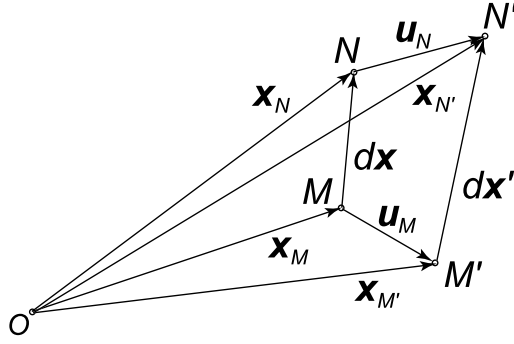


Figura 1.1 Trasformazione del vettore distanza $d\mathbf{x}$ tra due punti vicini M ed N nella deformazione di un solido.

Poichè il tensore S_{ij} dipende dalle coordinate del punto considerato, lo stato di un solido deformato è completamente descritto dal campo tensoriale $S_{ij}(\mathbf{x})$. Infine, in base alle eq. (1.2)-(1.4), l'eq. (1.1) può essere riscritta come

$$u_i(x_j + dx_j) = u_i(x_j) + \Omega_{ij}dx_j + S_{ij}dx_j \quad (1.5)$$

mostrando che lo spostamento di un elemento infinitesimo $d\mathbf{x}$ può, in generale, essere espresso come composizione di una traslazione u_i , di una rotazione locale $\Omega_{ij}dx_j$ e di una deformazione locale $S_{ij}dx_j$.

1.2.2 Tensore degli sforzi

Quando un solido viene deformato, le sue molecole si spostano rispetto alla loro posizione di equilibrio. Di conseguenza, nascono all'interno del corpo delle forze che tendono a riportare le molecole nella loro posizione di riposo. Il raggio d'azione di tali forze è dell'ordine delle distanze intermolecolari ed è trascurabile, nel caso si voglia descrivere una perturbazione che si propaga nel mezzo, permettendo di descrivere il solido come un corpo continuo.

Con riferimento alla Fig. 1.2, si consideri un volume V delimitato da una superficie A all'interno di un solido [48]. Le forze con cui il materiale all'interno di V è sollecitato dal materiale contiguo possono essere considerate come agenti esclusivamente attraverso la superficie A di separazione. Si consideri un arbitrario elemento di superficie di area dA , la cui orientazione nello spazio è individuata mediante un versore \mathbf{l} ortogonale alla superficie stessa, diretto verso l'esterno. Sia $d\mathbf{F}$ la forza con cui interagiscono le due porzioni di materiale attraverso dA . Si assume come positiva la forza che con componente positiva su \mathbf{l} . Si osservi che la forza \mathbf{F} non è necessariamente parallela al versore \mathbf{l} . Si definisce vettore di trazione meccanica \mathbf{T} il limite

$$\mathbf{T}(\mathbf{l}) = \lim_{dA \rightarrow 0} \left(\frac{d\mathbf{F}}{dA} \right) \cdot \quad (1.6)$$

Si dimostra [47, 48] che, per una superficie con una qualsiasi orientazione \mathbf{l} , il vettore $\mathbf{T}(\mathbf{l})$ può essere scritto come prodotto tra un tensore T_{ij} ($i, j = 1 \dots 3$)

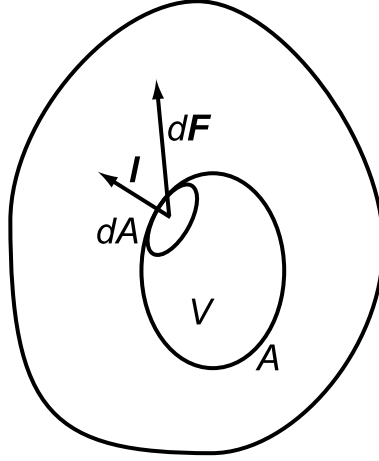


Figura 1.2 Interazione tra due volumi contigui all'interno di un solido.

ed il versore l

$$T_i(l) = T_{ij}l_j \quad (1.7)$$

dove, come detto in precedenza, è sottintesa la sommatoria rispetto all'indice muto j . Il tensore T_{ij} è definito tensore degli sforzi (*stress tensor*). In base all'eq. (1.7), l'elemento T_{ij} del tensore degli sforzi è la componente i -esima della forza per unità di area che agisce su una superficie perpendicolare all'asse Ox_j . All'equilibrio il tensore T_{ij} è simmetrico: i termini diagonali (sforzi normali) corrispondono a trazioni o compressioni, mentre i termini non diagonali (sforzi tangenziali) corrispondono alle forze di taglio [48].

1.3 Comportamento lineare di solidi elastici

1.3.1 Legge di Hooke generalizzata

In un solido non piezoelettrico, il tensore degli sforzi è una funzione $T_{ij}(S_{kl})$ del tensore delle deformazioni. Tale funzione può essere sviluppata in serie di Taylor

$$T_{ij}(S_{kl}) = T_{ij}(0) + \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right)_{S_{kl}=0} S_{kl} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 T_{ij}}{\partial S_{kl} \partial S_{mn}} \right)_{\substack{S_{kl}=0 \\ S_{mn}=0}} S_{kl} S_{mn} + \dots \quad (1.8)$$

Nel caso di piccole deformazioni, il precedente sviluppo di Taylor può essere arrestato al primo ordine

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} \quad (1.9)$$

essendo $T_{ij}(0) = 0$, poichè nello stato di riposo sia gli sforzi che le deformazioni sono identicamente nulli. La relazione

$$c_{ijkl} = \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right)_{S_{kl}=0} \quad (1.10)$$

definisce il tensore elastico c (*stiffness tensor*) avente coefficienti di elasticità i termini c_{ijkl} . L'eq. (1.9) costituisce l'estensione della legge di Hooke al caso di un solido tridimensionale anisotropo. Per la simmetria dei tensori T_{ij} e S_{ij} , il tensore c_{ijkl} soddisfa le seguenti relazioni

$$c_{ijkl} = c_{jikl} \quad \text{e} \quad c_{ijkl} = c_{ijlk} \quad (1.11)$$

che riducono il numero di costanti elastiche indipendenti da 81 a 36. Inoltre, in condizioni adiabatiche, è verificata la relazione di Maxwell

$$c_{ijkl} = c_{klij} \quad (1.12)$$

che riduce ulteriormente il numero di costanti elastiche indipendenti da 36 a 21. La legge di Hooke (1.9) può essere invertita introducendo il tensore elastico s (*compliance tensor*) avente coefficienti di elasticità i termini s_{ijkl}

$$S_{ij} = s_{ijkl} T_{kl} \quad (1.13)$$

con

$$s_{ijkl} = \left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial T_{kl}} \right)_{T_{kl}=0} = (c_{ijkl})^{-1} \quad (1.14)$$

Come per il tensore c_{ijkl} , anche per il tensore s_{ijkl} il numero di costanti indipendenti si riduce da 81 a 21, poichè sono verificate le relazioni di simmetria

$$s_{ijkl} = s_{jikl} \quad \text{e} \quad s_{ijkl} = s_{ijlk} \quad (1.15)$$

e la relazione di Maxwell

$$s_{ijkl} = s_{klij} \quad (1.16)$$

In base alle considerazioni sulle simmetrie dei tensori T_{ij} , S_{ij} , c_{ijkl} e s_{ijkl} , le relazioni fin qui esposte possono essere semplificate introducendo una notazione matriciale (notazione di Voight) al posto di quella tensoriale fin qui adottata. In tale notazione, alla coppia di indici ij (kl), con $i, j = 1 \dots 3$ ($k, l = 1 \dots 3$), viene sostituito l'indice α (β), con $\alpha = 1 \dots 6$ ($\beta = 1 \dots 6$) con le seguenti regole di corrispondenza

$$\begin{aligned} 11 &\leftrightarrow 1 & 22 &\leftrightarrow 2 & 33 &\leftrightarrow 3 \\ 23, 32 &\leftrightarrow 4 & 31, 13 &\leftrightarrow 5 & 12, 21 &\leftrightarrow 6 \end{aligned} \quad (1.17)$$

In tale notazione matriciale, i tensori T_{ij} e S_{ij} si riducono nei vettori T_α e S_α così definiti

$$T_\alpha = T_{ij} \quad (1.18)$$

e

$$\begin{cases} S_\alpha = S_{ij} & \text{se } \alpha \leq 3 \\ S_\alpha = 2S_{ij} & \text{se } \alpha > 3 \end{cases} \quad (1.19)$$

I tensori c_{ijkl} e s_{ijkl} si riducono nelle matrici $c_{\alpha\beta}$ e $s_{\alpha\beta}$ così definite

$$c_{\alpha\beta} = c_{ijkl} \quad (1.20)$$

e

$$s_{\alpha\beta} = 2^p s_{ijkl} \quad (1.21)$$

dove p è il numero di indici maggiori di 3 nella coppia $(\alpha\beta)$. Le matrici $c_{\alpha\beta}$ e $s_{\alpha\beta}$ sono reciproche

$$s_{\alpha\beta} = (c_{\alpha\beta})^{-1} . \quad (1.22)$$

Le relazioni di Maxwell, espresse dalle eq. (1.12) e (1.16), si semplificano nelle relazioni

$$c_{\alpha\beta} = c_{\beta\alpha} \quad (1.23)$$

e

$$s_{\alpha\beta} = s_{\beta\alpha} . \quad (1.24)$$

Infine, le due forme della legge di Hooke generalizzata, espresse dalle eq. (1.9) e (1.13), diventano, rispettivamente

$$T_\alpha = c_{\alpha\beta} T_\beta \quad (1.25)$$

e

$$S_\alpha = s_{\alpha\beta} T_\beta . \quad (1.26)$$

1.3.2 Approssimazioni per solidi isotropi

Il numero di costanti elastiche che caratterizzano un materiale dipende dalle simmetrie del particolare gruppo cristallografico a cui esso appartiene. In particolare, il numero di costanti elastiche indipendenti è 21 per un sistema triclino, riducendosi a 13 per uno monoclinico, a 9 per uno ortorombico, a 7 o 6 sia per uno trigonale che per uno tetragonale, a 5 per uno esagonale, a 3 per uno cubico e a 2 per un materiale isotropo. In quest'ultimo caso, il tensore di elasticità $c_{\alpha\beta}$ assume la forma

$$c = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{66} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

essendo

$$c_{66} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} . \quad (1.28)$$

Oltre che tramite le costanti elastiche c_{11} e c_{12} , è possibile descrivere un materiale isotropo introducendo altre coppie di parametri indipendenti. Si possono definire, ad esempio, le due costanti di Lamé λ e μ , che sono legate a c_{11} e c_{12} dalle relazioni [48]

$$\lambda = c_{12} \quad (1.29)$$

$$\mu = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} . \quad (1.30)$$

La legge di Hooke per un solido isotropo, espressa mediante le costanti di Lamé, si semplifica nella relazione [48]

$$T_{ij} = \lambda S_{kk} \delta_{ij} + 2\mu S_{ij} \quad (1.31)$$

in cui δ_{ij} è la delta di Kronecker.

Una seconda coppia di parametri utilizzati frequentemente per descrivere il comportamento elastico di materiali isotropi è costituita dal modulo di Young E e dal rapporto di Poisson ν . Questi due parametri sono legati alle costanti elastiche c_{11} e c_{12} dalle relazioni [48]

$$E = c_{11} - 2 \frac{c_{12}^2}{c_{11} + c_{12}} \quad (1.32)$$

$$\nu = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \quad (1.33)$$

Espressa mediante il modulo di Young ed il rapporto di Poisson, la legge di Hooke per un solido isotropo si scrive [50]

$$T_{ij} = \frac{E}{1 + \nu} \left[S_{ij} + \left(\frac{\nu}{1 - 2\nu} \right) S_{kk} \delta_{ij} \right] \quad (1.34)$$

o, alternativamente,

$$S_{ij} = \frac{1 + \nu}{E} \left[T_{ij} - \left(\frac{\nu}{1 + \nu} \right) T_{kk} \delta_{ij} \right] \quad (1.35)$$

Per comprendere il significato fisico del modulo di Young e del rapporto di Poisson, si consideri un solido isotropo sottoposto ad una trazione uniassiale, ad esempio lungo l'asse Ox_3 . In questo caso, l'unica componente non nulla del tensore degli sforzi è la componente T_{33} . L'eq. (1.35) permette di ricavare le uniche componenti non nulle del tensore delle deformazioni

$$S_{33} = \frac{1}{E} T_{33} \quad (1.36)$$

$$S_{11} = S_{22} = -\frac{\nu}{E} T_{33} \quad (1.37)$$

In altre parole, in una trazione uniassiale, E è il rapporto tra lo sforzo e la conseguente deformazione nella direzione dello sforzo, mentre ν è il rapporto, in modulo, tra la deformazione in direzione normale allo sforzo e la deformazione nella direzione dello sforzo.

Capitolo 2

Microscopia a forza atomica

2.1 Introduzione

La microscopia a forza atomica (AFM) permette di esplorare la superficie di un campione tramite una sonda di dimensioni micrometriche, costituita da una punta posta all'estremità di una leva (*cantilever*) e di ricavarne informazioni relative alla morfologia. La punta viene mantenuta in contatto con il campione mediante un attuatore piezoelettrico controllato da un'opportuna elettronica, che realizza un anello di controreazione; due ulteriori attuatori piezoelettrici permettono di scansionare la superficie del campione. La misurazione della forza di interazione fra punta e campione permette di determinare la morfologia di quest'ultimo. La risoluzione ottenibile nella direzione normale alla superficie è inferiore al nanometro, mentre la risoluzione laterale è limitata dalla geometria della punta.

La possibilità di *toccare* la superficie di un campione con una punta microfabbricata, i cui movimenti sono realizzati con precisione sub-nanometrica, ha permesso di sviluppare diverse tecniche per la caratterizzazione qualitativa e quantitativa di proprietà meccaniche, elettriche, magnetiche e termiche locali sulla superficie del campione [8, 9]. Tutte queste tecniche necessitano di una corretta valutazione, a partire dalla misura della deflessione del cantilever, delle forze che nascono nell'interazione punta-campione. A tale scopo, è necessario determinare il valore della costante elastica del cantilever con la maggiore precisione possibile.

In questo capitolo, sarà illustrato brevemente il funzionamento di un microscopio a forza atomica (AFM¹). Successivamente, sarà riportata una curva sperimentale di deflessione del cantilever in funzione della distanza tra punta e campione. Tale curva permetterà di determinare le forze di attrazione e adesione tra punta e campione. Saranno quindi presentate diverse tecniche di calibrazione della costante elastica del cantilever. Infine, sarà illustrato in dettaglio il metodo di calibrazione che si è scelto di implementare in questo studio.

¹Nel seguito, l'acronimo AFM sarà utilizzato per indicare sia la tecnica (microscopia a forza atomica) che lo strumento (microscopio a forza atomica).

2.2 Principio di funzionamento

In un microscopio AFM, la sonda è costituita da una punta piramidale, la cui altezza varia generalmente tra $10\ \mu\text{m}$ e $20\ \mu\text{m}$. Il vertice, che interagisce con la superficie del campione, è una calotta sferica il cui raggio di curvatura limita la risoluzione dello strumento. Il valore nominale del raggio di curvatura è generalmente inferiore a $10\ \text{nm}$, ma aumenta durante l'utilizzo per effetto dell'abrasione della punta. La base della punta è posizionata all'estremità di una leva (cantilever); l'altra estremità del cantilever è fissata ad un supporto di dimensioni millimetriche, che viene posizionato sulla testa del microscopio.

Le tipologie più comuni di cantilever sono quella rettangolare e quella a V, che differiscono per la resistenza che offrono alle sollecitazioni laterali [51]. In particolare, i primi - gli unici utilizzati in questo studio - sono schematizzabili come una trave a sezione rettangolare, di lunghezza L , larghezza a e spessore b . La lunghezza L del cantilever può variare da alcune decine ad alcune centinaia di micron. La larghezza a è di alcune decine di micron e lo spessore b è di qualche micron. Dalle dimensioni geometriche e dalle caratteristiche del materiale di cui è fatto il cantilever (generalmente Si o Si_3N_4) dipendono le sue proprietà meccaniche, quali la rigidità e i parametri oscillatori (le frequenze di risonanza e i rispettivi fattori di merito). In particolare, la rigidità di un cantilever è quantificata dalla sua costante elastica k_c . Tale parametro rappresenta la costante di proporzionalità tra la deflessione δ dell'estremità libera del cantilever e la forza F_N che la punta esercita normalmente alla superficie del campione con cui è in contatto. I valori che assume k_c nei comuni cantilever possono variare da $0.01\ \text{N/m}$ a $400\ \text{N/m}$ [2]. Infine, per particolari applicazioni esistono cantilever ricoperti di materiale conduttivo (Pt, Pt-Ti, Cr-Au, Co-Cr o diamante conduttivo).

A seconda delle caratteristiche del campione e del tipo di misure che si vogliono effettuare, l'AFM può operare in modalità contatto o in modalità semi-contatto [2,8,9]. Le tecniche descritte in questo studio utilizzano la sola modalità contatto, ed esclusivamente ad essa ci si riferirà nel seguito. In tale modalità, la punta è in contatto con la superficie del campione (Fig. 2.1). Per definire la posizione del cantilever è utilizzato un sistema di monitoraggio ottico. Il fascio luminoso prodotto da un diodo laser incide sulla faccia superiore del cantilever, che spesso è ricoperta di oro o alluminio per aumentarne la riflettività. Il fascio riflesso viene rivelato mediante un fotodiodo a quattro quadranti (a, b, c e d). Il segnale $(a + b) - (c + d)$ è proporzionale alla deflessione del cantilever. L'elettronica del microscopio utilizza tale segnale come segnale di ingresso ad un anello di controreazione, che controlla l'estensione di un attuatore piezoelettrico su cui è fissato il campione analizzato. Traslando il campione lungo l'asse z verticale, è possibile riportare la deflessione del cantilever ad un valore fisso predefinito.

Due ulteriori attuatori piezoelettrici (non rappresentati in Fig. 2.1) permettono di traslare il cantilever lungo gli assi x e y , facendo scorrere la punta sulla superficie del campione. Durante la scansione, la variazione dell'altezza della superficie del campione causa la variazione della deflessione del cantilever. La scelta di opportuni valori per la velocità di scansione di riga e per il guadagno di anello permette al circuito di controreazione di mantenere la punta in con-

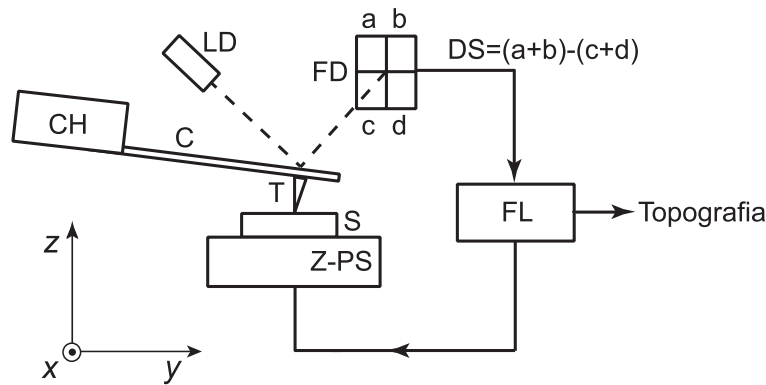


Figura 2.1 Schema del funzionamento di un AFM operante in modalità contatto. Sono rappresentati: il cantilever (C), il suo supporto (CH), la punta (T), il diodo laser (LD), il fotodiode a quattro quadranti (FD), il segnale di deflessione (DS) dato dalla differenza dei segnali (a+b) e (c+d), l'elettronica che realizza l'anello di controreazione (FL) e l'attuatore piezoelettrico (Z-PS) che trasla lungo l'asse verticale il campione (S).

tatto con il campione e la deflessione del cantilever costante in ogni punto della superficie. La variazione di estensione del piezoelettrico lungo l'asse z viene acquisita in ogni punto della scansione, permettendo di ricostruire la morfologia della superficie del campione con risoluzione sub-nanometrica.

2.3 Interazione tra punta e campione

Il principio fisico alla base del funzionamento del microscopio AFM è l'interazione repulsiva tra la punta e il campione, quando questi entrano in contatto. Tale interazione, tuttavia, non è l'unica presente tra la sonda e la superficie del campione. Se lo strumento opera in vuoto, infatti, nascono forze elettrostatiche attrattive e forze di adesione tra la punta e il campione. A queste si aggiungono le forze di capillarità, prodotte dall'interazione tra la punta e il film d'acqua presente sulla superficie del campione, quando lo strumento opera in aria [52–56].

Le forze di attrazione, adesione e capillarità possono essere valutate mediante la curva di deflessione del cantilever in funzione della distanza tra punta e campione (Fig. 2.2) [57, 58]. Il grafico riportato in Fig. 2.2 è stato ottenuto misurando la deflessione δ del cantilever in funzione della distanza tra punta e campione d_{t-s} nelle due fasi di approccio (linea tratteggiata) e ritrazione (linea continua) della punta su un campione di Si (100) monocristallino. Si osservi che, per ottenere un grafico della forza esercitata dalla punta sul campione in funzione della distanza, è sufficiente moltiplicare la deflessione in ordinate per la costante elastica del cantilever k_c . Inizialmente, la punta è a riposo lontano dalla superficie del campione (punto A): la distanza a cui si trova la punta è maggiore delle distanze su cui agiscono le forze di interazione, e la deflessione del cantilever è nulla. Si osservi che il valore asintotico della deflessione lontano dal contatto ($-\Delta z_L$) è un puramente fittizio. Tale valore dipende dall'aver considerato, come origine dell'asse delle ordinate, il particolare valore statico della deflessione scel-

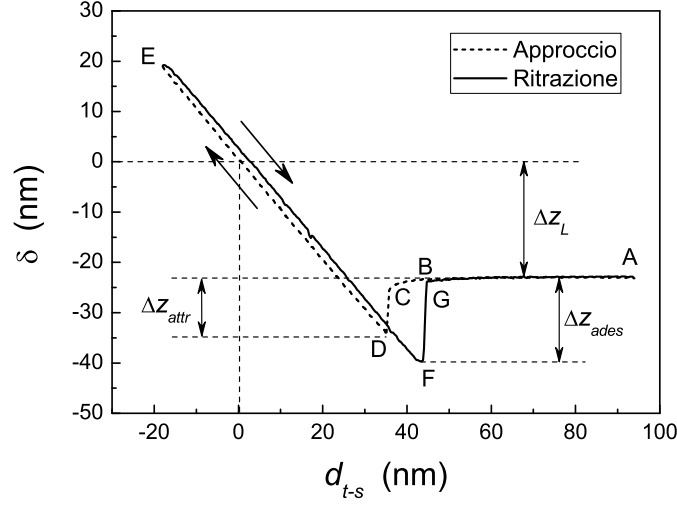


Figura 2.2 Deflessione δ del cantilever in funzione della distanza d_{t-s} tra la punta e il campione. Come origine dell'asse delle ascisse è stato assunto il punto di contatto tra punta e campione. Come origine dell'asse delle ordinate è stato assunto il valore di set point della deflessione.

to come punto di lavoro dello strumento (*set point*). Di conseguenza, il valore statico della forza normale F_N esercitata dalla punta sul campione è dato dalla relazione

$$F_N = k_c \Delta z_L \quad (2.1)$$

che, nel caso della Fig. 2.2 ($-\Delta z_L = 23$ nm), fornisce $F_N = 760$ nN. Durante la fase di approccio, la deflessione del cantilever si mantiene costante finchè la punta inizia a deflettersi verso la superficie del campione, sotto l'azione di forze di van der Waals (punto B). Continuando a ridurre la distanza punta-campione, si raggiunge un punto in cui la tangente della curva δ vs d_{t-s} è pari a 1 (punto C), e quindi la tangente della curva forza verso distanza uguaglia la costante elastica del cantilever. In tale punto, le forze attrattive non sono più bilanciate dalla forza elastica di richiamo. Di conseguenza, si osserva una brusca deflessione del cantilever ed avviene il contatto tra punta e campione (punto D) [53]. La deflessione del cantilever dovuta alle forze attrattive (Δz_{attr}) permette di calcolare l'intensità di queste ultime mediante la relazione

$$F_{attr} = k_c \Delta z_{attr} \quad (2.2)$$

che, nel caso della Fig. 2.2 ($\Delta z_{attr} = 12$ nm), fornisce $F_{attr} = 395$ nN. Riducendo ulteriormente la distanza tra il campione ed il cantilever, si osserva un aumento della deflessione di quest'ultimo. In particolare, per un materiale rigido in cui sia possibile trascurare l'effetto dell'indentazione, l'aumento della deflessione è uguale all'estensione dell'attuatore piezoelettrico. Di conseguenza, la curva di deflessione in funzione della posizione del piezoelettrico è una retta a 45° gradi (dal punto D al punto E).

In assenza di deformazione plastica, i valori assunti dalla deflessione in fase

di ritrazione dovrebbero coincidere con quelli assunti nella fase di approccio. Si osservi che, in Fig. 2.2, la curva ottenuta in ritrazione si mantiene costantemente al di sopra di quella ottenuta in approccio. Tale risultato è un artefatto strumentale causato dall'isteresi dell'attuatore piezoelettrico noto come "effetto di cammino inverso" [55]. In fase di ritrazione, si osserva un aumento di deflessione verso il campione anche oltre il punto di contatto. Tale effetto è dovuto alle forze di adesione e di capillarità tra punta e campione [52, 53]. Le forze di adesione sono prodotte dai legami che si formano tra il materiale di cui è fatta la punta e il campione. Le forze di capillarità si osservano solo se lo strumento opera in aria, e sono dovute al legame tra la punta e il film di acqua che si forma sulla superficie del campione. Tali forze, se sono presenti, sono generalmente maggiori delle forze di adesione [52, 54]. Quando la forza di richiamo del cantilever uguaglia il valore massimo delle forze adesive (punto F), si osserva la brusca perdita di contatto tra punta e campione ed il cantilever ritorna nella sua posizione di riposo (punto G). Di conseguenza, il valore della massima deflessione raggiunta (Δz_{ades}) permette di valutare l'intensità raggiunta dalle forze adesive mediante la relazione

$$F_{ades} = k_c \Delta z_{ades} \quad (2.3)$$

che, nel caso della Fig. 2.2 ($\Delta z_{ades} = 16$ nm), fornisce $F_{ades} = 528$ nN. La determinazione delle forze di adesione risulta particolarmente importante per la corretta interpretazione dei risultati sperimentali ottenuti con tecniche di indentazione dinamica mediante AFM.

2.4 Calibrazione del cantilever

2.4.1 Introduzione

Per valutare l'intensità della forza normale esercitata dalla punta sul campione, delle forze di attrazione e delle forze di adesione, è necessario conoscere il valore della costante elastica k_c del cantilever. Tale costante è definita come il rapporto tra la forza normale applicata all'estremo libero del cantilever e la conseguente deflessione che questo subisce. La costante k_c viene generalmente fornita dal produttore, il quale però ne fa una stima con un ampio margine di incertezza. Ad esempio, per le punte in Si ($L = 230 \pm 5$ μm , $a = 40 \pm 3$ μm e $b = 7 \pm 0.5$ μm) utilizzate per le misure di indentazione dinamica riportate nel prossimo capitolo, la costante k_c viene stimata dal produttore nell'intervallo 25–60 N/m. Per una più precisa valutazione di k_c è necessario implementare una tecnica di misura non distruttiva per caratterizzare ciascun cantilever utilizzato.

La costante elastica di un cantilever rettangolare può essere valutata mediante la relazione [8]

$$k_c = \frac{Eab^3}{4L^3} \quad (2.4)$$

in cui E è il modulo di Young nella direzione assiale. Ad esempio, nei cantilever di Si utilizzati in questo studio la direzione assiale è la (110) ($E_{110} = 169$ GPa), mentre la punta è lungo la direzione (100). Tuttavia nella pratica, l'utilizzo dell'eq. (2.4) è limitato da diversi fattori. In primo luogo, mentre L e a possono

essere agevolmente misurati mediante microscopia ottica, la misura di b richiede l'uso della microscopia elettronica (SEM) e ciò allunga il tempo necessario per caratterizzare un cantilever. In secondo luogo, nel processo di fabbricazione si osservano spesso delle variazioni nella stechiometria dei cantilever, e ciò si riflette in una variabilità di E . Del resto, il modulo di Young per un cantilever di silicio micro-fabbricato può differire dal modulo del silicio bulk [59]. A causa dell'impossibilità di misurare il modulo di Young del singolo cantilever, ogni metodo che necessita della conoscenza di E per determinare k_c ha un'accuratezza limitata. Infine, l'eventuale presenza di un film metallico su di una faccia del cantilever, per aumentarne la riflettività ottica, ne rende difficoltosa la valutazione delle proprietà elastiche.

Altre tecniche sono state proposte per la misura sperimentale di k_c . Il metodo proposto da Cleveland *et al.* [60] consente di determinare k_c misurando la prima frequenza di risonanza flessurale del cantilever, prima e dopo l'aggiunta di una piccola massa (una sfera di tungsteno) all'estremo libero del cantilever stesso. Il valore di k_c è ottenuto mediante la relazione

$$k_c = M_s \omega^2 + m_e \quad (2.5)$$

in cui M_s è la massa della sfera applicata, $\omega = 2\pi f$ è la frequenza angolare del primo modo flessurale e f è la sua frequenza misurata sperimentalmente. m_e è la massa efficace del cantilever, definita dalla relazione [59]

$$m_e = M_e m_c = \frac{k_c}{\omega^2} \quad (2.6)$$

in cui m_c è la massa del cantilever. M_e è la massa efficace normalizzata del cantilever, definita dalla relazione [59]

$$M_e = \frac{k_c}{m_c \omega^2} \quad (2.7)$$

che assume il valore $M_e = 0.2427$ nel caso di cantilever rettangolari con $L/a > 5$. Tuttavia, se la calibrazione viene effettuata in aria o in liquido, si osserva una significativa riduzione della frequenza di risonanza prodotta dal fluido che circonda il cantilever, che riduce l'accuratezza della tecnica. Infine, la necessità di applicare al cantilever delle masse aggiuntive rende la calibrazione lunga e talvolta distruttiva.

Il metodo proposto da Sader *et al.* [59], che non utilizza masse aggiuntive all'estremità del cantilever, permette di determinare k_c dalla misura della prima frequenza di risonanza in vuoto di un cantilever rettangolare mediante la relazione

$$k_c = m_e \omega_{vac}^2 = M_e \rho_c a b L \omega_{vac}^2 \quad (2.8)$$

in cui ρ_c è la densità del cantilever ($\rho_{Si} = 2.33 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) e $\omega_{vac} = 2\pi f_{vac}$ è la sua frequenza angolare misurata in vuoto. Rispetto al metodo di Cleveland, questa tecnica non richiede l'utilizzo delle masse aggiuntive ed è perciò di più semplice applicazione e non distruttiva. Tuttavia, la sua accuratezza è limitata dall'incertezza sulla misura delle dimensioni geometriche del cantilever, dall'effetto del fluido sulla misura della frequenza di risonanza e dall'eventuale presenza di film metallici.

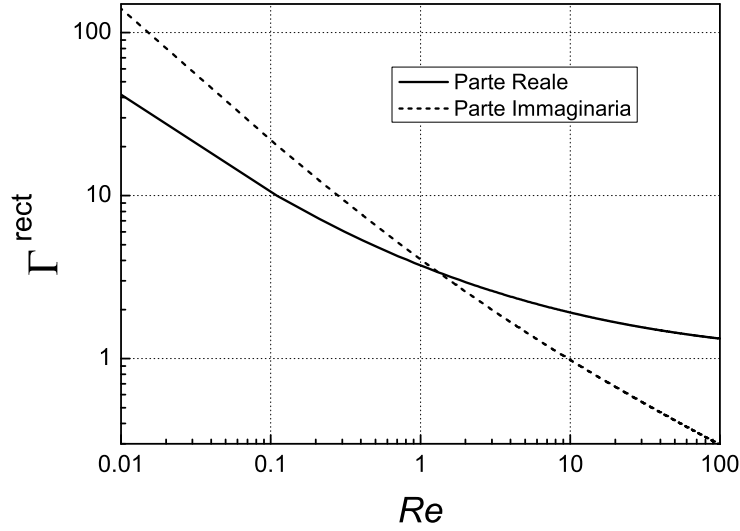


Figura 2.3 Parte reale (linea continua) e parte immaginaria (linea tratteggiata) della funzione idrodinamica Γ^{rect} , per un cantilever rettangolare, in funzione del numero di Reynolds Re .

2.4.2 Metodo di Sader

A causa dei limiti delle tecniche fin qui esposte, si è scelto di implementare un ulteriore metodo per la calibrazione di un cantilever rettangolare, anche questo proposto da Sader *et al.* [61–63]. Tale tecnica permette di valutare k_c per un cantilever rettangolare a partire dalla misura della sua prima frequenza di risonanza in aria e del suo fattore di merito Q_f .

Nel metodo proposto da Sader *et al.* [61–63], la costante elastica k_c di un cantilever può essere valutata mediante la relazione [61]

$$k_c = 0.1906 \rho_f a^2 L Q_f \Gamma_i^{rect}(\omega_f) \omega_f^2 . \quad (2.9)$$

Nella precedente equazione, valida per $Q_f \gg 1$, ρ_f è la densità del fluido in cui è immerso il cantilever ($\rho_{aria} = 1.18 \text{ kg/m}^3$) e $\omega_f = 2\pi f_f$ è la frequenza angolare del primo modo flessurale. $\Gamma_i^{rect}(\omega_f)$ è la parte immaginaria della funzione idrodinamica $\Gamma^{rect}(\omega)$, calcolata in ω_f . La funzione idrodinamica dipende dalla frequenza angolare ω mediante il numero di Reynolds [61, 62]

$$Re = \frac{\rho_f \omega a^2}{4\eta} \quad (2.10)$$

in cui η è il coefficiente di viscosità del fluido ($\eta_{aria} = 1.86 \times 10^{-5} \text{ kg/ms}$). Per una trave a sezione circolare, infatti, la funzione idrodinamica è data dall'espressione [62]

$$\Gamma^{circ}(\omega) = 1 + \frac{4i K_1(-i\sqrt{iRe})}{\sqrt{iRe} K_0(-i\sqrt{iRe})} \quad (2.11)$$

in cui Re è il numero di Reynolds dato dall'eq. (2.10), $i = \sqrt{-1}$ è l'unità immaginaria e K_0 e K_1 sono le funzioni di Bessel modificate del terzo tipo [62].

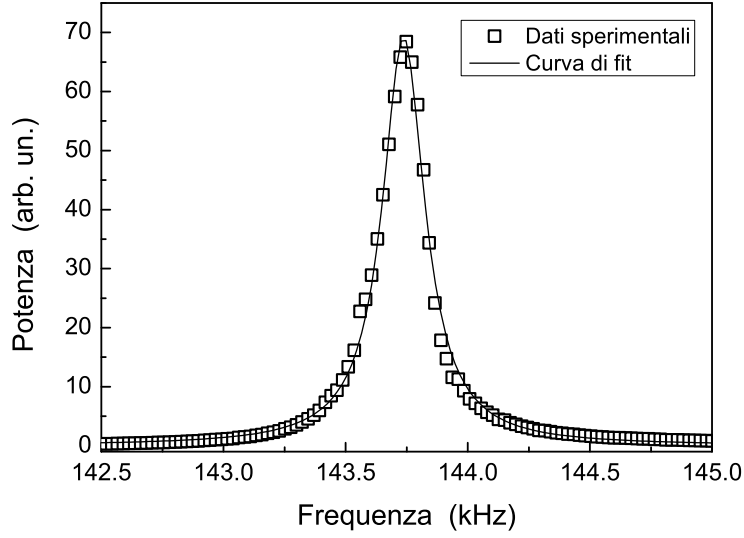


Figura 2.4 Spettro di potenza del segnale di deflessione del cantilever in funzione della frequenza (simboli) con la relativa curva di fit (linea continua). Dall'interpolazione si ottiene $Q_f = 679$, che permette di determinare il valore $k_c = 27$ N/m per la costante elastica del cantilever in questione.

La funzione idrodinamica per un cantilever a sezione rettangolare può essere espressa mediante la relazione

$$\Gamma^{rect}(\omega) = \Gamma^{circ}(\omega)\Omega(\omega) \quad (2.12)$$

in cui $\Omega(\omega)$ è una funzione correttiva complessa [62]. Un'espressione approssimata per la parte reale ($\Omega_r(\omega)$) e per la parte immaginaria ($\Omega_i(\omega)$) di $\Omega(\omega)$ può essere trovata nella forma [62]

$$\Omega(\omega) = \Omega_r(\omega) + i \Omega_i(\omega) \quad (2.13)$$

dove,

$$\Omega_r(\omega) = \frac{\sum_{n=0}^N a_n^r \tau^n}{\sum_{n=0}^N b_n^r \tau^n} \quad (2.14)$$

$$\Omega_i(\omega) = \frac{\sum_{n=0}^N a_n^i \tau^n}{\sum_{n=0}^N b_n^i \tau^n} \quad (2.15)$$

$$\tau = \log_{10}(Re) \quad (2.16)$$

I coefficienti a^r , a^i , b^r e b^i sono riportati in letteratura per $N = 6$ [62]. In Fig. 2.3 sono riportate la parte reale e quella immaginaria della funzione $\Gamma^{rect}(\omega)$ in funzione del numero di Reynolds Re .

Per determinare la costante elastica del cantilever tramite l'eq. (2.9), è necessario conoscere il valore del fattore di merito Q_f della prima risonanza in aria. A tale scopo, si misura lo spettro di potenza del segnale di deflessione del cantilever attorno alla prima risonanza. Lo spettro viene poi interpolato mediante la funzione [62]

$$P(\omega) = A + \frac{B\omega_f^4}{(\omega^2 - \omega_f^2)^2 + \omega^2\omega_f^2/Q_f^2} \quad (2.17)$$

In Fig. 2.4 è riportato un esempio di spettro di potenza misurato in funzione della frequenza f . Interpolando i dati sperimentali con l'eq. (2.17) si ottiene il valore $Q_f = 679$. Infine, tramite l'eq. (2.9), si determina il valore della costante elastica del cantilever $k_c = 27$ N/m.

Mediante il metodo appena descritto, sono stati calibrati tutti i cantilever utilizzati in questo studio.

2.4.3 Errore sperimentale

Il metodo fin qui esposto trascura l'eventuale presenza di film metallici sul cantilever. In realtà, le misure di indentazione dinamica sono state effettuate utilizzando diversi tipi di cantilever, che differiscono per dimensioni geometriche e per il film di ricopertura presente.

Il primo tipo di cantilever (Mikromasch, dimensioni nominali: $L = 230 \pm 5$ μm , $a = 40 \pm 3$ μm e $b = 7 \pm 0.5$ μm) presenta una ricopertura costituita da un film di alluminio dello spessore di 30 nm sulla faccia superiore. L'errore commesso nella determinazione di k_c trascurando tale film può essere valutato mediante la relazione [59]

$$k_{coat} = k_{uncoat} \left(\frac{h_{Al} + h_c}{h_c} \right)^3 \frac{E_e}{E_c} \quad (2.18)$$

in cui k_{coat} e k_{uncoat} sono, rispettivamente, la costante elastica del cantilever con e senza il film di Al, E_c è il modulo di Young del cantilever ($E_{Si(110)} = 169$ GPa), h_{Al} e h_c sono, rispettivamente, gli spessori del film di Al e del cantilever. E_e è il modulo di Young effettivo del cantilever con il film di Al, dato dall'espressione [59]

$$E_e = \frac{E_{Al}h_{Al} + E_ch_c}{h_{Al} + h_c} \quad (2.19)$$

in cui $E_{Al} = 70$ GPa è il modulo di Young dell'alluminio. In questo modo, è possibile stimare un errore del 1%.

Un secondo tipo di cantilever (Mikromasch, dimensioni nominali: $L = 230 \pm 5$ μm , $a = 40 \pm 3$ μm e $b = 7 \pm 0.5$ μm) presenta una ricopertura sull'intera superficie di un film di 10 nm di Pt. Per migliorare l'adesione, tra il cantilever ed il film di Pt è deposto un film di 20 nm di Ti. Utilizzando relazioni analoghe alle precedenti ($E_{Pt} = 171$ GPa, $E_{Ti} = 103$ GPa), è possibile stimare nel 2% l'errore

commesso nella valutazione di k_c trascurando il film di Ti-Pt.

Oltre all'errore dovuto alla presenza di un rivestimento metallico sull'intero cantilever o unicamente sulla sua faccia superiore, è necessario considerare l'errore commesso per aver considerato rettangolare la sua sezione trasversale. Immagini SEM hanno rivelato che la sezione trasversale dei cantilever è trapezoidale, mentre i calcoli per determinare k_c sono stati effettuati considerandola rettangolare. Come valore a della larghezza del cantilever è stata utilizzata la media integrale tra le due basi. L'errore commesso nella misura di k_c a causa di tale assunzione può essere stimato in circa l'11%.

Capitolo 3

Misure meccaniche

3.1 Introduzione

Il progresso tecnologico ha portato ad una continua diminuzione delle dimensioni dei dispositivi realizzati e ad un aumento dell'integrazione delle loro funzionalità, come ad esempio nei sistemi micro-elettromeccanici (MEMs) [1]. La realizzazione di tali dispositivi richiede lo sviluppo di strumenti e tecniche capaci di caratterizzare le proprietà meccaniche, termiche, elettriche, magnetiche ed ottiche di materiali con risoluzione spaziale sub-micrometrica. In particolare, per quanto riguarda la caratterizzazione di proprietà meccaniche, l'utilizzo di test standard di micro- e nano-indentazione per la misura del modulo di indentazione (per materiali anisotropi) o del modulo di Young (per materiali isotropi) su scala microscopica e nanoscopica è limitato da diversi fattori. In primo luogo, la risoluzione laterale è limitata dalle dimensioni geometriche dell'indenter. Inoltre, nel caso di film sottili su un substrato, le misure sono fortemente affette dalle proprietà meccaniche del substrato stesso [15, 16]. Infine, queste tecniche sono spesso distruttive nei confronti del campione. Per superare queste restrizioni, sono state sviluppate diverse tecniche, sia interamente basate su microscopia AFM, sia ibride.

Le tecniche ibride necessitano di apparati sperimentali dedicati, che utilizzano un *nano-indenter* standard montato su un apparato AFM [64–66]. In questo modo, è possibile effettuare misure di indentazione dinamica, ricostruendo delle mappe di modulo elastico della superficie del campione [65, 66].

Le tecniche basate interamente su microscopia AFM utilizzano la punta posta alla fine del cantilever come un indenter statico o dinamico.

Le tecniche statiche permettono di ricavare il valore dei parametri elastici dalle curve di forza in funzione della profondità di indentazione, e sono state utilizzate per misurare il modulo di Young di materiali morbidi quali polimeri [67, 68] e campioni biologici [67].

Le tecniche dinamiche prevedono l'utilizzo di trasduttori ad ultrasuoni (alle frequenze dei kilohertz o dei megahertz) per propagare onde elastiche attraverso il campione o lungo il cantilever. Sono state proposte differenti tecniche di microscopia AFM mediante ultrasuoni, quali la microscopia ad ultrasuoni (UFM) [69–80], la microscopia ad accelerazione locale (SLAM) [81–83] e la mi-

croscopia acustica a forza atomica (AFAM) [10–13].

In particolare, la tecnica AFAM è basata sulla rivelazione delle frequenze di risonanza meccaniche del cantilever, la cui punta è in contatto con la superficie del campione. La rigidità di contatto tra punta e campione può essere dedotta dalla differenza in frequenza delle risonanze del cantilever, tra due casi in cui esso sia libero di oscillare in aria o sottoposto a vibrazione in contatto con la superficie del materiale investigato [13, 15, 19]. Tramite il valore della rigidità di contatto, è possibile calcolare il modulo di indentazione del campione, dopo aver calibrato la punta mediante un campione di riferimento [17, 84].

La tecnica AFAM ha permesso di effettuare misure elastiche locali su differenti materiali, quali ceramiche piezoelettriche [18], materiali cristallini [19], ferriti nanocristalline [20], film sottili di nichel nanocristallino [21], film di *diamondlike carbon* [15] e di niobio [17]. Inoltre, la tecnica AFAM ha permesso di ottenere immagini che rappresentano *qualitativamente* le proprietà meccaniche della superficie del un campione [11, 18, 22–29]. Recentemente, la tecnica è stata ulteriormente sviluppata, per ottenere immagini che riflettono *quantitativamente* le proprietà elastiche locali del materiale, permettendo così di ricostruire la mappa del modulo di indentazione della superficie del campione [30–33]. Infine, la tecnica AFAM si è rivelata capace di monitorare le proprietà di adesione all’interfaccia tra film e substrato [34].

La determinazione quantitativa delle proprietà elastiche mediante la tecnica AFAM è influenzata da diversi parametri sperimentali, quali l’umidità [85], la geometria della punta ed il cambiamento del suo raggio di curvatura per effetto dell’abrasione [15, 19, 86]. In particolare, la valutazione del modulo di indentazione (per materiali anisotropi) o del modulo di Young (per materiali isotropi) richiede la conoscenza della geometria della punta, analogamente a quanto avviene nelle prove standard di indentazione [67, 87, 88].

In questo capitolo, la tecnica AFAM sarà illustrata in dettaglio. Verranno descritte le modifiche apportate all’AFM per realizzare l’apparato sperimentale AFAM. L’accuratezza e l’affidabilità della tecnica sono state verificate effettuando misure su campioni anisotropi (Si, GaAs e InP monocristallini) e isotropi (film di Al e di Pt) le cui proprietà morfologiche e strutturali sono ben note in letteratura. Sarà illustrato l’approccio sperimentale per determinare la geometria della punta ed il modulo di indentazione dei campioni, e sarà inoltre valutato l’errore sperimentale della tecnica. Verrà poi dimostrata la capacità della tecnica di fornire la mappa del modulo di indentazione sulla superficie del campione. Infine, la tecnica sarà utilizzata per caratterizzare le proprietà elastiche di un film di *diamondlike carbon*, materiale di grande interesse per applicazioni tecnologiche.

3.2 Apparato sperimentale

L’apparato sperimentale AFAM utilizzato in questo studio è costituito da un microscopio AFM commerciale (Solver P47H, NT-MDT, Russia) equipaggiato con un trasduttore piezoelettrico a frequenze ultrasonore (Panametrics V106) [19, 29]. Lo schema di funzionamento dell’apparato AFAM è riportato in Fig. 3.1.

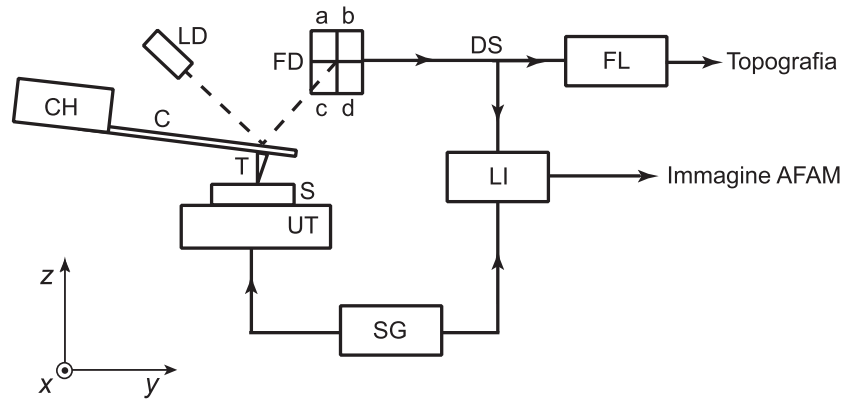


Figura 3.1 Schema dell'apparato sperimentale AFAM. La testa del microscopio AFM è rappresentata dal cantilever (C), dal suo supporto (CH), dalla punta (T), dal diodo laser (LD) e dal fotodiodo a quattro quadranti (FD). Il campione (S) è posizionato su un trasduttore piezoelettrico a frequenze ultrasonore (UT), controllato da un generatore di segnale (SG). Il segnale di deflessione (DS), utilizzato dall'elettronica del microscopio (FL) per ricostruire la topografia del campione, viene analizzato da un amplificatore lock-in (LI), che fornisce il segnale acustico AFAM.

Il campione da analizzare è accoppiato al trasduttore ad ultrasuoni. Un generatore di segnale eccita il trasduttore con una tensione sinusoidale a frequenza f . Di conseguenza, il trasduttore genera delle oscillazioni longitudinali a frequenze ultrasonore nel campione. L'oscillazione della superficie del campione produce una componente alternata, a frequenza f , nel segnale di deflessione del cantilever. La componente a bassa frequenza del segnale di deflessione viene utilizzata dall'elettronica del microscopio per mantenere la punta in contatto con il campione e per ricostruire la topografia di quest'ultimo, come nella modalità contatto standard dell'AFM.

Il segnale di deflessione è analizzato da un amplificatore lock-in, agganciato in fase al generatore, che ne filtra la componente a frequenza f . Di tale componente, l'amplificatore lock-in fornisce ampiezza e fase.

Mediante un'opportuna elettronica, è possibile effettuare delle scansioni in frequenza, misurando così le frequenze di risonanza ed i rispettivi fattori di merito del cantilever in contatto con la superficie del campione. La misura delle frequenze di risonanza del cantilever permette di calcolare il valore locale del modulo di indentazione del materiale investigato in un intorno del punto di contatto tra la punta dell'AFM e il campione.

L'ampiezza di oscillazione misurata dall'amplificatore lock-in può essere utilizzata come segnale AFAM ed acquisita, durante la scansione, in ogni punto della superficie del campione. In questo modo, è possibile ottenere, simultaneamente alla topografia, un'immagine acustica che riflette le proprietà elastiche della superficie del campione [11]. Il contrasto nelle immagini AFAM di ampiezza è prodotto dalle variazioni locali del modulo di indentazione, che causa lo spostamento nelle frequenze di risonanza di contatto. Si osservi che le immagini di ampiezza AFAM così ottenute forniscono solo informazioni qualitative circa le variazioni delle proprietà elastiche della superficie del campione. Inoltre, il

contrasto nelle immagini AFAM di ampiezza non riflette le variazioni di modulo elastico nel caso di superfici molto disomogenee, per le quali lo spostamento delle frequenze di risonanza eccede la larghezza di banda delle risonanze stesse [32].

Allo scopo di ottenere immagini che riflettano quantitativamente le proprietà elastiche locali del campione, è necessario acquisire il valore delle prime due frequenze di risonanza di contatto in ogni punto della superficie scansionata. Le immagini AFAM delle frequenze di risonanza consentono valutazioni quantitative del modulo di indentazione locale della superficie del campione.

Attualmente, durante una singola scansione della superficie, l'apparato sperimentale disponibile permette di specificare un solo intervallo di frequenze per la rivelazione della risonanza. Di conseguenza, per ottenere immagini AFAM della prima e della seconda frequenza di risonanza di contatto sono necessarie due successive scansioni della stessa area.

Successivamente, le immagini della prima e della seconda frequenza di risonanza vengono processate numericamente. In questo modo, è possibile ricostruire la mappa del modulo di indentazione sulla superficie del campione, dopo aver calibrato la punta mediante un campione di riferimento. A tale scopo, come riferimento è stato utilizzato un campione di Si (100) monocristallino [32, 33].

3.3 Tecnica AFAM

3.3.1 Modi flessurali del cantilever libero

Nella prima fase della procedura sperimentale, il cantilever è libero di vibrare lontano dalla superficie del campione. In assenza di contatto tra punta e campione, il cantilever può essere modellizzato come una trave con un estremo libero ed uno vincolato ad un supporto rigido (cantilever *clamped-free*), come schematizzato in Fig. 3.2.

In un sistema di riferimento cartesiano $Oxyz$ come in Fig. 3.2, si consideri un cantilever con sezione trasversale qualsiasi (nel piano xz) e uniforme per tutta la sua lunghezza L (lungo l'asse y) [8]. Il caso generale di un cantilever con sezione trasversale non uniforme, che richiede un approccio mediante metodi agli elementi finiti [17, 89], non sarà trattato. Per analizzare i modi di vibrazione flessurali del cantilever, si consideri la deflessione verticale $z(y, t)$ della generica sezione posta a distanza y dall'estremo vincolato del cantilever. L'equazione del moto è data dalla relazione differenziale [8, 10, 90]

$$EI \frac{\partial^4 z(y, t)}{\partial y^4} + \rho_c A \frac{\partial^2 z(y, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (3.1)$$

dove E è il modulo di Young del materiale di cui è costituito il cantilever; ρ_c è la sua densità; A ed I sono, rispettivamente, l'area della sezione trasversale ed il momento di inerzia rispetto all'asse di simmetria del cantilever. Nel caso particolare di cantilever a sezione rettangolare, di larghezza a (con $-a/2 \leq x \leq a/2$) e spessore b (con $-b/2 \leq z \leq b/2$), si ottiene $A = ab$ e $I = ab^3/12$. L'eq. (3.1) ammette una soluzione del tipo [8, 10]

$$z(y, t) = (a_1 e^{ky} + a_2 e^{-ky} + a_3 e^{iky} + a_4 e^{-iky}) e^{-i\omega t} . \quad (3.2)$$

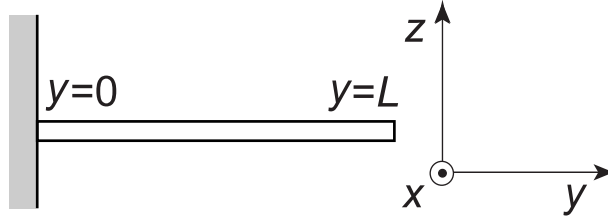


Figura 3.2 Modello del cantilever libero (cantilever clamped-free).

La presenza di un estremo vincolato ($y = 0$) e di uno libero ($y = L$) implica le seguenti condizioni al contorno [8, 10]

$$y = \frac{\partial z}{\partial y} = 0 \quad \text{per } y = 0 \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = \frac{\partial^3 z}{\partial y^3} = 0 \quad \text{per } y = L \quad . \quad (3.4)$$

Le precedenti condizioni al contorno forniscono l'equazione caratteristica per i modi flessurali di un cantilever libero [8, 10]

$$\cos(k_{0,n}L) \cosh(k_{0,n}L) + 1 = 0 \quad (3.5)$$

in cui le pulsazioni spaziali $k_{0,n}$ sono legate alle frequenze di risonanza libere $f_{0,n}$ mediante la relazione

$$f_{0,n} = \frac{(k_{0,n}L)^2}{c_c^2} \quad (3.6)$$

dove c_c è un parametro caratteristico del cantilever, dato da [10]

$$c_c = L\sqrt{2\pi} \sqrt[4]{\frac{\rho_c A}{EI}} \quad . \quad (3.7)$$

Nel caso particolare di un cantilever a sezione rettangolare, di larghezza a e spessore b ($L \gg a \gg b$), la relazione (3.7) diventa

$$c_c = L\sqrt{2\pi} \sqrt[4]{\frac{12\rho_c}{Eb^2}} \quad . \quad (3.8)$$

La misura delle frequenze libere di risonanza $f_{0,n}$ di un cantilever permette di determinarne sperimentalmente la costante caratteristica c_c mediante l'eq. (3.6), poichè i valori di $k_{0,n}L$ che risolvono l'eq. (3.5) possono essere valutati numericamente e sono ben noti in letteratura [8, 10].

3.3.2 Modi flessurali del cantilever in contatto con la superficie del campione

Nella seconda fase della procedura sperimentale, il cantilever viene portato in contatto con la superficie del campione.

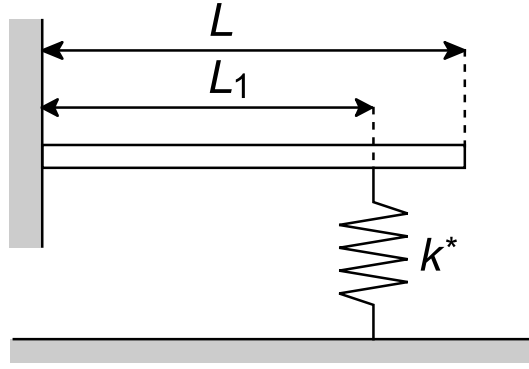


Figura 3.3 Modello del cantilever in contatto con la superficie del campione (cantilever clamped-spring coupled).

L'interazione tra punta e campione, che modifica le condizioni al contorno per le oscillazioni del cantilever, è generalmente non lineare [12, 91–98]. Tuttavia, per piccole ampiezze di oscillazione, tale interazione può essere modellizzata mediante una molla lineare, la cui costante elastica k^* rappresenta la rigidità di contatto tra punta e campione. Il modello così ottenuto (cantilever *clamped-spring coupled*) è schematizzato in Fig. 3.3, in cui la punta è stata considerata posizionata a distanza L_1 dall'estremo fisso del cantilever [12]. Si osservi che il modello di cantilever clamped-spring coupled descrive il contatto tra punta e campione in modo estremamente semplificato. Un modello più realistico dovrebbe includere uno smorzatore (con costante di smorzamento γ) in parallelo alla molla, per descrivere l'effetto dell'interazione viscoelastica normale tra punta e campione [85]. Inoltre, dovrebbero essere inclusi una molla (k_{lat}^*) e uno smorzatore (γ_{lat}) in parallelo, per modellizzare l'interazione laterale tra punta e campione [83]. Tuttavia, nel caso in cui il carico statico normale applicato dal cantilever sia sufficientemente grande rispetto alle forze di adesione, il modello schematizzato in Fig. 3.3 descrive con sufficiente accuratezza l'interazione tra punta e campione.

Le condizioni al contorno per il sistema schematizzato in Fig. 3.3 determinano una nuova equazione caratteristica per il cantilever, dalla quale è possibile ricavare la seguente espressione per k^* [10, 13]

$$\begin{aligned}
 k^* = & \frac{2}{3}k_c(k_n L r)^3 \times (1 + \cos k_n L \cosh k_n L) \\
 & / \{ -(\cosh k_n L r \sin k_n L r - \sinh k_n L r \cos k_n L r) \\
 & \times (1 + \cos (1-r)k_n L \cosh (1-r)k_n L) \\
 & + (\cosh (1-r)k_n L \sin (1-r)k_n L \\
 & - \sinh (1-r)k_n L \cos (1-r)k_n L) \\
 & \times (1 - \cos k_n L r \cosh k_n L r) \} \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

dove r è il rapporto L_1/L e k_c è la costante elastica del cantilever. Le pulsazioni spaziali k_n sono legate alle frequenze di risonanza in contatto f_n mediante la

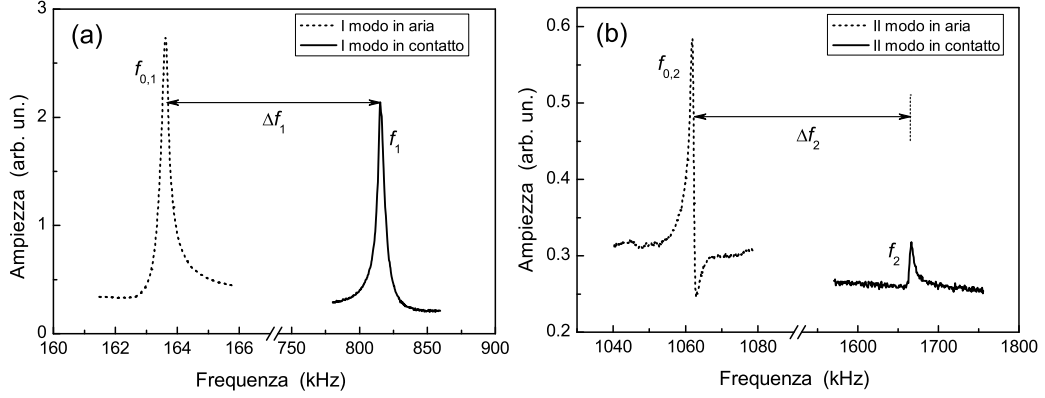


Figura 3.4 Prima (a) e seconda (b) frequenza di risonanza di un cantilever ($k_c = 38$ N/m) libero (linea tratteggiata) e in contatto con un campione di Si (100) monocristallino (linea continua).

relazione

$$f_n = \frac{(k_n L)^2}{c_c^2} \quad (3.10)$$

in cui il valore di c_c è noto, perchè misurato nella prima fase della procedura AFAM, con il cantilever lontano dalla superficie del campione. Sostituendo l'eq. (3.10) nell'eq. (3.9), si ottiene la relazione [33]

$$\begin{aligned} k^* = & \frac{2}{3} k_c (c_c \sqrt{f_n} r)^3 \times (1 + \cos c_c \sqrt{f_n} \cosh c_c \sqrt{f_n}) \\ & / \{ -(\cosh c_c \sqrt{f_n} r \sin c_c \sqrt{f_n} r - \sinh c_c \sqrt{f_n} r \cos c_c \sqrt{f_n} r) \\ & \times (1 + \cos(1-r) c_c \sqrt{f_n} \cosh(1-r) c_c \sqrt{f_n}) \\ & + (\cosh(1-r) c_c \sqrt{f_n} \sin(1-r) c_c \sqrt{f_n} \\ & - \sinh(1-r) c_c \sqrt{f_n} \cos(1-r) c_c \sqrt{f_n}) \\ & \times (1 - \cos c_c \sqrt{f_n} \cosh c_c \sqrt{f_n}) \} \end{aligned} \quad (3.11)$$

nella quale compaiono esplicitamente le frequenze di risonanza di contatto f_n . Dall'eq. (3.11) si ricava che i valori delle f_n (nel caso di cantilever clamped-spring coupled) si trovano a frequenze maggiori dei corrispondenti valori delle $f_{0,n}$. In particolare, si ha che $f_{0,n} < f_n < f_{0,n+1}$. In Fig. 3.4 è riportata una misura delle frequenze di risonanza di un cantilever con costante elastica $k_c = 38$ N/m, nel caso di oscillazioni libere e oscillazioni in contatto con la superficie di un campione di Si (100) monocristallino.

Il valore dello spostamento massimo delle f_n può essere determinato considerando il caso limite di cantilever con un estremo bloccato sulla superficie del campione (cantilever *clamped-pinned*), come schematizzato in Fig. 3.5. Tale condizione al contorno modella il caso in cui la rigidità di contatto tra punta e campione è molto maggiore della costante elastica del cantilever ($k^* \gg k_c$). Im-

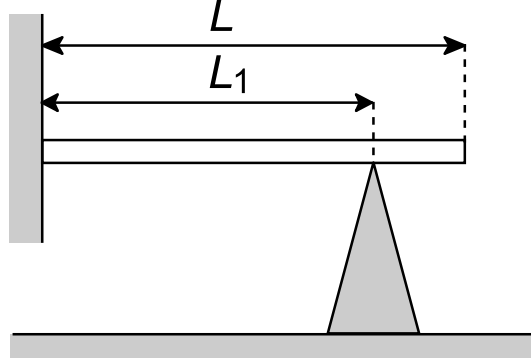


Figura 3.5 Modello del cantilever con estremo impuntato (cantilever clamped-pinned), che si ottiene nel caso in cui la rigidità di contatto tra punta e campione è molto maggiore della costante elastica del cantilever ($k^* \rightarrow \infty$).

ponendo nell'eq. (3.9) la condizione $k^* \rightarrow \infty$, si ottiene l'equazione caratteristica per un cantilever clamped-pinned in funzione delle pulsazioni spaziali k_n

$$\begin{aligned}
0 = & -(\cosh k_n L r \sin k_n L r - \sinh k_n L r \cos k_n L r) \\
& \times (1 + \cos(1-r)k_n L \cosh(1-r)k_n L) \\
& + (\cosh(1-r)k_n L \sin(1-r)k_n L \\
& - \sinh(1-r)k_n L \cos(1-r)k_n L) \\
& \times (1 - \cos k_n L r \cosh k_n L r) \quad .
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Imponendo invece la condizione $k^* \rightarrow \infty$ nell'eq. (3.11), si ottiene l'equazione caratteristica per un cantilever clamped-pinned in funzione delle frequenze di risonanza f_n

$$\begin{aligned}
0 = & -(\cosh c_c \sqrt{f_n} r \sin c_c \sqrt{f_n} r - \sinh c_c \sqrt{f_n} r \cos c_c \sqrt{f_n} r) \\
& \times (1 + \cos(1-r)c_c \sqrt{f_n} \cosh(1-r)c_c \sqrt{f_n}) \\
& + (\cosh(1-r)c_c \sqrt{f_n} \sin(1-r)c_c \sqrt{f_n} \\
& - \sinh(1-r)c_c \sqrt{f_n} \cos(1-r)c_c \sqrt{f_n}) \\
& \times (1 - \cos c_c \sqrt{f_n} \cosh c_c \sqrt{f_n}) \quad .
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Le pulsazioni spaziali $k_n L$ per i modi del cantilever clamped-pinned possono essere calcolate al variare di r , risolvendo numericamente l'eq. (3.12). Gli autovalori $k_n L$ calcolati per i primi cinque modi sono riportati in Fig. 3.6.

La misura delle frequenze di risonanza di contatto permette di calcolare il valore della rigidità di contatto tra punta e campione tramite l'eq. (3.11), una volta noto il valore di r . Tale valore è generalmente compreso tra 0.9 e 0.99, e può essere stimato per ciascun cantilever mediante una caratterizzazione SEM. Tuttavia, si preferisce utilizzare r come un parametro di fit, per compensare le approssimazioni presenti nel modello utilizzato.

Per questo motivo, i valori di r e k^* vengono sperimentalmente determinati

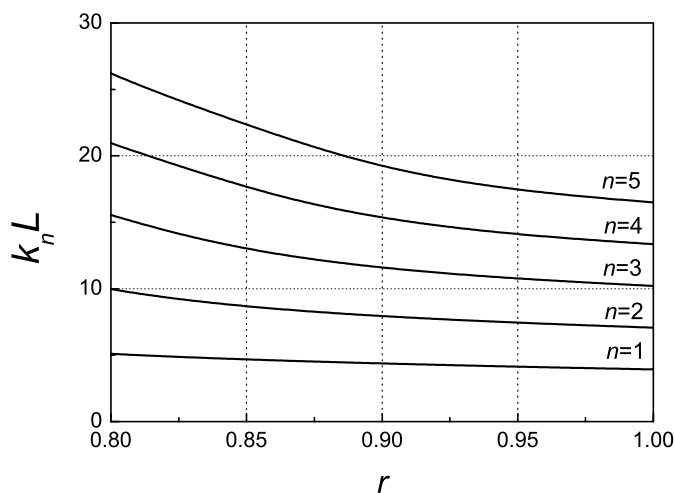


Figura 3.6 Autovalori $k_n L$ al variare di r , per i primi cinque modi di un cantilever clamped-pinned.

dalla misura di f_1 e f_2 , rispettivamente la prima e la seconda frequenza di risonanza di contatto del cantilever. A tale scopo, si uguagliano le espressioni per k^* ottenute dall'eq. (3.11) per ciascun modo [15] imponendo la condizione [20, 32]

$$k^*(f_1, r) = k^*(f_2, r) \quad . \quad (3.14)$$

La precedente relazione può essere risolta numericamente. In alternativa, l'eq. (3.14) può essere risolta graficamente, intersecando le curve di k^* al variare di r ottenute per f_1 e f_2 . In Fig. 3.7 è riportato un esempio di procedimento grafico per il calcolo di r e k^* . Il cantilever ($k_c = 38$ N/m, $f_{0,1} = 163.7$ kHz e $f_{0,2} = 1063$ kHz) è in contatto con un campione di Si (100) monocristallino. La deflessione di set point del cantilever è 19.7 nm, che corrisponde ad un carico statico normale $F_N = 750$ nN. Le frequenze di contatto misurate sono $f_1 = 760$ kHz e $f_2 = 1546$ kHz. Dall'intersezione delle due curve si ottengono i valori $r = 0.927$ e $k^*/k_c = 46.1$.

3.3.3 Calcolo del modulo di indentazione

Si consideri un semispazio occupato da un materiale elastico anisotropo. Applicando sulla superficie del solido una forza normale F per mezzo di una punta (*indenter*), la cui geometria è descritta da un arbitrario solido di rotazione, si osserva la reciproca indentazione della punta e del materiale. Nel caso di punta indeformabile, il modulo di indentazione M del materiale che occupa il semispazio è definito dalla relazione [87, 99–101]

$$\frac{\partial F}{\partial h} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} M \sqrt{A} \quad (3.15)$$

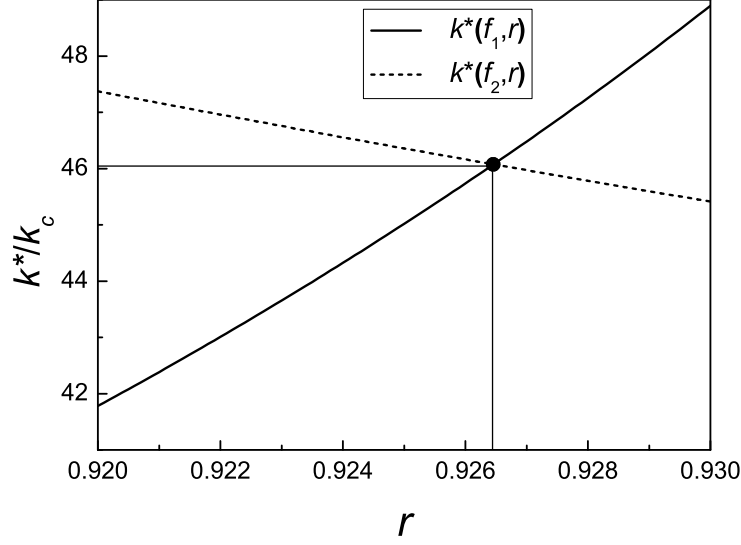


Figura 3.7 Metodo grafico per la determinazione dell'intersezione delle curve $k^*(f_1, r)$ e $k^*(f_2, r)$. Il cantilever ($k_c = 38$ N/m, $f_{0,1} = 163.7$ kHz e $f_{0,2} = 1063$ kHz) è in contatto con un campione di Si (100) monocristallino. La deflessione di set point è 19.7 nm, che corrisponde ad un carico statico normale $F_N = 750$ nN. Le frequenze di contatto misurate sono $f_1 = 760$ kHz e $f_2 = 1546$ kHz. Dall'intersezione delle due curve si ottengono i valori $r = 0.927$ e $k^*/k_c = 46.1$.

in cui h è la profondità massima di indentazione e A è l'area di contatto tra punta e campione. Nel caso di indenter deformabile, l'eq. (3.15) assume la forma [87]

$$\frac{\partial F}{\partial h} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^* \sqrt{A} \quad (3.16)$$

in cui E^* , denominato modulo di Young ridotto, è definito mediante la relazione [87, 102]

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{M_s} + \frac{1}{M_t} \quad (3.17)$$

dove M_s e M_t i moduli di indentazione rispettivamente del campione e della punta.

Nel caso in cui l'area di contatto tra punta e campione possa essere considerata come un cerchio di raggio a , il valore della rigidità di contatto k^* è legato al modulo di Young ridotto tramite l'equazione [87, 102]

$$E^* = \frac{k^*}{2a} \quad (3.18)$$

L'eq. (3.18) è valida in generale per una punta asse-simmetrica, ovvero per una punta che può essere descritta come un solido di rotazione attorno ad un asse di simmetria normale alla superficie del campione [87].

Per materiali isotropi e geometrie asse-simmetriche, il modulo di indentazione

M è legato al modulo di Young E ed al rapporto di Poisson ν dalla relazione

$$M = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (3.19)$$

che è indipendente dalla forma della punta. Nel caso generale di un materiale anisotropo, M deve essere calcolato numericamente a partire dagli elementi c_{ij} del tensore di rigidità [99–101].

L'espressione di a nell'eq. (3.18) dipende dalla geometria della punta. Nel caso di una punta sferica in contatto con una superficie piana (contatto hertziano), a è dato dall'espressione [102]

$$a = \sqrt[3]{\frac{3F_N R}{4E^*}} \quad (3.20)$$

in cui F_N è il carico statico normale applicato alla superficie del campione e R è il raggio della punta. Nel caso di contatto hertziano, la relazione tra k^* e F_N può essere ottenuta combinando le eq. (3.18) e (3.20)

$$k^* = \sqrt[3]{6E^{*2} R F_N} \quad (3.21)$$

Nel caso di punta piatta in contatto con una superficie piana (punta *flat punch*), a e k^* sono costanti ed indipendenti dal carico statico normale applicato.

Sia nel caso di punta sferica che nel caso di punta piatta, il raggio a del cerchio di contatto è incognito, ma può essere valutato effettuando una misura AFAM su un campione di riferimento. Il modulo di Young ridotto del campione investigato è dato dalla relazione [11]

$$E_s^* = E_{ref}^* \left(\frac{k_s^*}{k_{ref}^*} \right)^n = E_{ref}^* \left(\frac{k_s^*/k_c}{k_{ref}^*/k_c} \right)^n \quad (3.22)$$

Nella precedente equazione, E_s^* , k_s^* , E_{ref}^* e k_{ref}^* sono i moduli di Young ridotti e i valori misurati della rigidità di contatto, rispettivamente, del campione investigato e di quello usato come riferimento. Il valore di n dipende dalla geometria della punta. Per una punta piatta si ha $n = 1$. Per una punta sferica si ha $n = 3/2$. Nel caso di contatto hertziano, l'eq. (3.22) con $n = 3/2$ è valida se le misure sul campione investigato e su quello di riferimento sono state effettuate utilizzando lo stesso valore di F_N . Mediante l'eq. (3.21), nel caso di punta sferica l'eq. (3.22) può essere posta nella forma

$$E_s^* = E_{ref}^* \sqrt{\frac{(k_s^*)^3 F_{N, ref}}{F_{N, s} (k_{ref}^*)^3}} = E_{ref}^* \sqrt{\frac{(k_s^*/k_c)^3 F_{N, ref}}{F_{N, s} (k_{ref}^*/k_c)^3}} \quad (3.23)$$

in cui il termine sotto radice quadrata è il rapporto tra le pendenze delle curve di $(k^*)^3$ in funzione di F_N , rispettivamente per il campione ed il riferimento [19].

3.4 Verifica della tecnica

3.4.1 Introduzione

La valutazione del modulo di indentazione (per materiali anisotropi) o del modulo di Young (per materiali isotropi) richiede la conoscenza della geometria

della punta. Più specificamente, supponendo che la superficie del campione sia piana e in assenza di ulteriori informazioni circa la geometria della punta, l'intervallo di valori del modulo elastico può essere stimato considerando i due casi limite di punta sferica (contatto hertziano) e di punta piatta [17]. Inoltre, a causa della dipendenza dal carico statico applicato sul campione dal cantilever, la mancanza di informazioni sulla geometria della punta può condurre a una erronea interpretazione dei dati sperimentali.

È stato suggerito [18, 70] di dedurre informazioni sulla geometria della punta AFM mediante l'analisi delle curve sperimentali di rigidità di contatto in funzione del carico statico normale applicato. In questo studio, tale idea è stata esaminata in dettaglio. È stato validato un approccio sperimentale capace di determinare la geometria della punta da misure di rigidità di contatto, e sulla base delle informazioni acquisite, di calcolare il modulo di indentazione del campione. Sebbene sia estremamente semplice [86], l'approccio proposto ha dimostrato una soddisfacente affidabilità nella valutazione del modulo di indentazione dei campioni investigati [19].

Dalle misure di rigidità di contatto in funzione del carico normale applicato, è possibile determinare intervalli di carico statico nei quali la punta mostra un comportamento chiaramente ascrivibile a un contatto hertziano o ad uno con punta piatta. Allo stesso modo, è possibile individuare intervalli di carico normale nei quali il comportamento della punta non è descrivibile mediante semplici modelli. Nel primo caso, i valori di k^* misurati sono utilizzati per valutare il modulo di indentazione locale del campione. Nel secondo caso, poichè i valori di rigidità di contatto non sono legati in modo semplice ai parametri elastici della superficie, essi sono ignorati, allo scopo di evitare un'erronea interpretazione dei dati sperimentali.

Inoltre, nella tecnica AFAM sono richiesti carichi statici relativamente alti, per poter trascurare gli effetti dell'adesione [52–54]. Tuttavia, tali valori di F_N determinano valori di pressione tra punta e campione confrontabili con la pressione di snervamento e con la durezza dei materiali impiegati. Di conseguenza, possono verificarsi danneggiamenti della punta, che ne modificano i parametri geometrici durante una misura AFAM. Per questo motivo, la descrizione dei risultati sperimentali sarà accompagnata da considerazioni sugli effetti del carico statico applicato tra punta e campione.

3.4.2 Misure locali del modulo di indentazione

Misure AFAM sono state effettuate su campioni monocristallini di Si, GaAs e InP orientati nella direzione cristallografica (100). Per evitare l'abrasione della punta e la conseguente modifica del suo raggio di curvatura, non sono state effettuate immagini della superficie del campione durante gli esperimenti. Quando necessario, immagini topografiche dei tre campioni sono state acquisite al di fuori della sessione di misure AFAM. Una possibile sorgente di errore sistematico è stata rimossa ripetendo le misure sui campioni scambiandone l'ordine temporale.

Il Si (100) è stato usato come campione di riferimento. Su ogni campione sono stati utilizzati differenti cantilever (calibrati mediante il metodo di Sader *et*

Cantilever	k_c (N/m)	GaAs		InP	
		M (GPa)	τ (GPa)	M (GPa)	τ (GPa)
A	33	117 ± 2	2 – 3.6	88 ± 1	2 – 3.1
B	27	112 ± 2	3.2 – 6.5	92 ± 2	0.9 – 2.4
C	38	124 ± 5	0.3 – 1.3	96 ± 9	0.5 – 2.4
D	43	125 ± 12	0.9 – 2.4	96 ± 14	0.9 – 2.4
Calcolato		117.4		92.1	

Tabella 3.1 Valori sperimentali del modulo di indentazione M per i campioni di GaAs e InP (100), misurati utilizzando i quattro cantilever. Per confronto, sono riportati anche i valori di M per i due campioni calcolati numericamente. Il modulo di indentazione del campione di Si (100) usato come riferimento è stato assunto pari a $M_{Si(100)} = 164.8$ GPa. Per ciascun valore di M , è stata stimata la pressione τ tra punta e campione durante la misura. Per ciascun cantilever, è riportata la costante elastica k_c misurata sperimentalmente.

al., come descritto nel capitolo 2), e sono state misurate le frequenze di risonanza di contatto incrementando il valore del carico normale in differenti intervalli, come riportato in Tab. 3.1.

La Fig. 3.8 riporta le misure di rigidità di contatto in funzione del carico statico normale applicato, ottenute usando il cantilever A sui campioni di Si, GaAs e InP. Si osservi che per valori di F_N che variano da 1 a 3 μN , la dipendenza di k^* dal carico statico non può essere descritta nè con un modello di punta piatta nè con uno di punta sferica. Infatti, i valori misurati di k^* non sono nè indipendenti da F_N , come nel caso di punta piatta, nè proporzionali a $(F_N)^{1/3}$, come nel caso di contatto hertziano (eq. (3.21)). Per questo motivo, in tale intervallo, la misura di k^* non permette di stimare correttamente il modulo di indentazione dei campioni.

Aumentando il carico statico oltre 3 μN , si osserva un effetto di saturazione nello spostamento delle frequenze di risonanza, che implica il raggiungimento di valori limite di k^* per i tre campioni. Simili regioni di plateau sono state ottenute per tutte le punte utilizzate.

Si osservi che nell'intero range di carico statico applicato, i valori misurati di k^* sono da 80 a 130 volte maggiori della costante elastica k_c del cantilever, permettendo di trascurare gli effetti della frizione nel modello descritto precedentemente [103].

L'indipendenza di k^* da F_N non è dovuta alla condizione di cantilever clamped-pinned, poichè i valori limite di frequenze che si otterrebbero in questo caso sono significativamente maggiori di quelli effettivamente misurati.

Il raggio a dell'area di contatto è stato calcolato per stimare la pressione esercitata dalla punta sul campione e per verificare la possibilità di deformazioni plastiche nella punta di Si. I range di valori di pressione relativi a ciascuna misura sono riportati in Tab. 3.1.

L'effetto di saturazione nelle misure di k^* si osserva anche per valori di pressione significativamente minori del valore della pressione di snervamento del Si a temperatura ambiente (7 GPa) riportato in letteratura [104]. Inoltre, non sono state osservate differenze nelle curve di k^* verso F_N all'aumentare della pressione

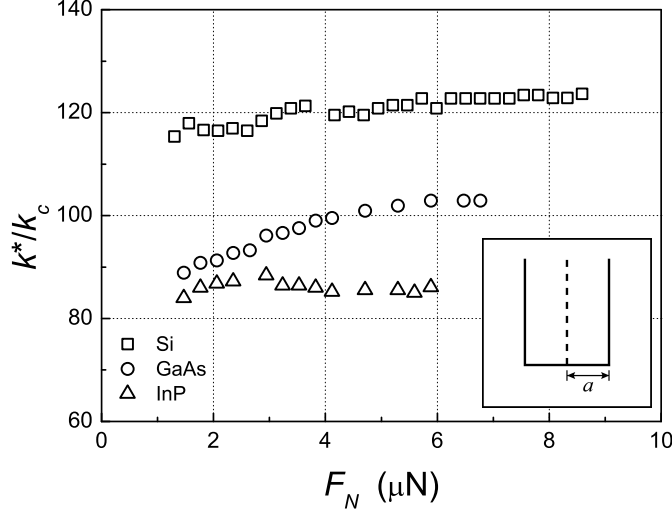


Figura 3.8 Valori misurati della rigidità di contatto k^*/k_c in funzione del carico statico normale applicato F_N , per i campioni di Si, GaAs e InP, ottenute dalla prima e dalla seconda frequenza di risonanza di contatto del cantilever A. Nell'inserto, è schematizzato il modello geometrico di punta piatta e circolare, con raggio di contatto $a = 25$ nm.

fino a valori comparabili alla tensione di snervamento del Si, come nel caso del cantilever B. Di conseguenza, la saturazione nelle curve di k^* verso F_N non può essere attribuita all'effetto di deformazioni plastiche della punta AFM, anche se il verificarsi di tali deformazioni non può essere escluso in alcune delle misure riportate.

Il plateau nelle curve di k^* riportate in Fig. 3.8 può essere interpretato supponendo che, per carichi statici superiori a $3 \mu\text{N}$, la punta si comporti come un indenter piatto.

Per i campioni di Si, GaAs e InP, il modulo di indentazione nella direzione cristallografica (100) è stato calcolato numericamente utilizzando il metodo della funzione di Green [101], assumendo i valori degli elementi c_{ij} del tensore di rigidità per i tre materiali riportati in letteratura [105–108]. In questo modo, sono stati ottenuti i valori $M_{Si(100)} = 164.8$ GPa, $M_{GaAs(100)} = 117.4$ GPa e $M_{InP(100)} = 92.1$ GPa. Come descritto in precedenza, $M_{Si(100)}$ è stato usato come valore di riferimento. I moduli di indentazione del GaAs e del InP sono stati calcolati utilizzando i valori di saturazione di k^* nelle eq. (3.17) e (3.22), assumendo $n = 1$ per il modello di punta piatta.

I valori sperimentali di M ottenuti con i quattro cantilever, riportati in Tab. 3.1, sono in accordo con i valori calcolati. L'errore sperimentale è stato calcolato sulla base di misure ripetute sia sul riferimento (Si) che sui campioni investigati (GaAs e InP). Si osserva che, in questo caso, non è necessario calcolare E mediando i valori ottenuti dall'eq. (3.22) per $n = 1$ e $n = 3/2$, poichè la geometria della punta è nota dalle curve di k^* verso F_N .

Sostituendo i dati per il campione di Si nelle eq. (3.18) and (3.17), può essere

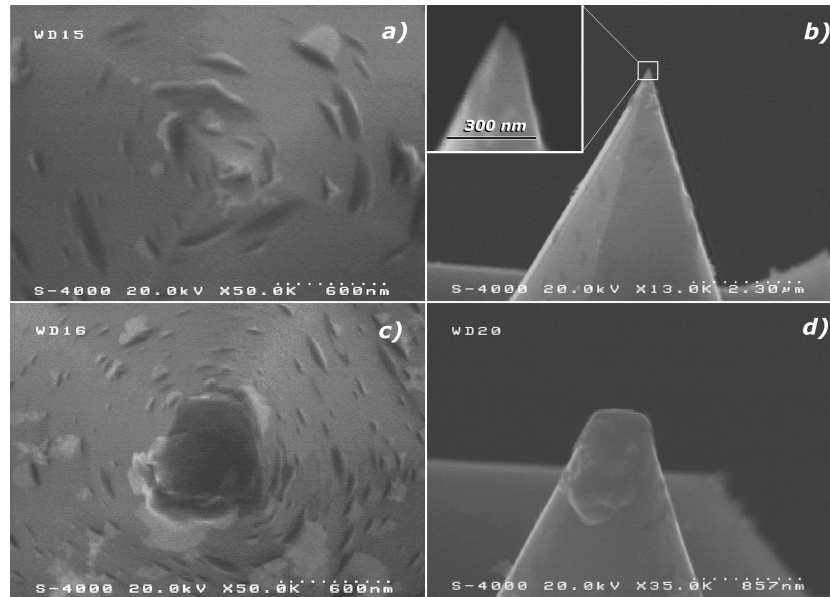


Figura 3.9 Immagini SEM di due punte AFM. Vista dall'alto (a) e laterale (b) di una punta nuova. Vista dall'alto (c) e laterale (d) della punta del cantilever B dopo alcune sessioni di misura AFAM.

valutato il raggio di contatto a : ad esempio, per il cantilever A, si ottiene il valore $a = 25$ nm, che risulta coerente con i dati forniti dal produttore se si considera l'effetto di abrasione dovuto all'utilizzo della punta.

Per confermare il modello di punta piatta ipotizzato, le punte utilizzate sono state analizzate mediante osservazioni SEM. In Fig. 3.9(a) e (b), sono riportate la vista dall'alto e quella laterale di una punta nuova. In Fig. 3.9(c) and (d), sono riportate la vista dall'alto e quella laterale della punta del cantilever B, come appare dopo diverse sessioni di misura AFAM (simili geometrie delle punte sono state osservate per i cantilever A, C e D, ma non sono qui riportate). In queste due ultime immagini, si osserva chiaramente un'ampia regione piana sulla punta, che conferma l'interpretazione dell'indipendenza di k^* da F_N come effetto del profilo piatto della punta AFM.

Dai dati riportati in Tab. 3.1, si osserva che i valori di pressione relativi in alcune delle misure sono comparabili alla durezza dei campioni cristallini di GaAs e InP (100) [109]. Di conseguenza, non si possono escludere deformazioni plastiche e la formazione di fratture sotto la superficie nei campioni investigati. Tuttavia, non si osservano differenze nelle misure AFAM effettuate con bassi carichi statici e quelle effettuate con alti carichi statici, nelle curve di k^* verso F_N e nella valutazione di M , a meno dell'errore sperimentale. Tale risultato suggerisce che le possibili deformazioni plastiche nei campioni di GaAs e InP non modificano significativamente le proprietà meccaniche misurate, in analogia a quanto riportato da Bradby *et al.* [109].

Le curve di rigidità di contatto in funzione del carico statico, per ciascun cantilever usato in questo studio, mostrano un andamento simile a quello in Fig. 3.8, suggerendo che in tutti i cantilever la punta si comporti come un indenter piatto,

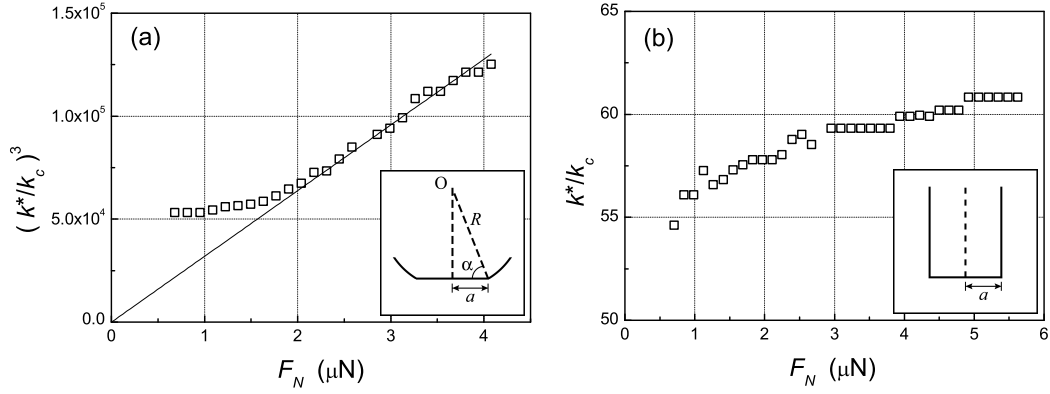


Figura 3.10 (a) Valori misurati di $(k^*/k_c)^3$ in funzione del carico statico applicato F_N per il campione di Si di riferimento, ottenuti dalla prima e dalla seconda frequenza di risonanza di contatto del cantilever B, prima del danneggiamento. Nell'inserto, è schematizzato il modello geometrico della punta ($R = 16$ nm, $a = 6$ nm e $\alpha = 68^\circ$). (b) Valori misurati di k^*/k_c in funzione del carico normale statico applicato F_N per il campione di Si di riferimento, ottenuti dalla prima e dalla seconda frequenza di risonanza di contatto del cantilever B, dopo il danneggiamento. Nell'inserto, è schematizzato il modello geometrico che descrive la punta piatta come un indenter piatto con raggio di contatto $a = 10$ nm.

piuttosto che come uno sferico. Tale risultato è piuttosto sorprendente, poichè l'estremità di una punta nuova è generalmente sferica.

Il comportamento flat punch osservato per le punte AFM può essere spiegato osservando due successive curve di rigidità locale, come riportato in Fig. 3.10. In Fig. 3.10(a), sono riportati i valori misurati di $(k^*)^3$ in funzione di F_N : i dati sono stati ottenuti valutando le frequenze di risonanza di contatto f_1 e f_2 del cantilever B, per il campione di Si di riferimento. Si riconoscono due intervalli di F_N , nei quali la punta AFM mostra due differenti comportamenti. Per carichi applicati che variano da 2 a 4 μN , $(k^*)^3$ è proporzionale a F_N , e quindi il contatto punta-campione può essere descritto dalla teoria di Hertz. Di conseguenza, la punta può essere modellizzata come una sfera il cui raggio R si ottiene dall'eq. (3.21): sostituendo il valore di E^* calcolato dall'eq. (3.17), e valutando il rapporto tra $(k^*)^3$ e F_N dalla pendenza della retta di interpolazione in Fig. 3.10(a), si ottiene il valore $R = 16$ nm, che è coerente con le specifiche fornite dal produttore.

Per valori di F_N che variano da 500 nN a 1 μN , il valore misurato di k^* è indipendente da F_N . Tale comportamento è dovuto al profilo piatto della punta e non all'azione di forze di adesione o di capillarità, che sono trascurabili rispetto al carico applicato. L'indipendenza di k^* da F_N può essere spiegata supponendo che, per carichi inferiori a 1 μN , la punta AFM si comporta come un indenter piatto di raggio $a = 6$ nm, calcolato dall'eq. (3.18). La geometria della punta può essere modellizzata come schematizzato dell'inserto di Fig. 3.10(a). Mediante semplici relazioni trigonometriche, l'angolo α può essere valutato in 68° .

Anche in questo caso, gli effetti della frizione possono essere trascurati dal mo-

Campione	M_{exp} (GPa)	ν	E_{exp} (GPa)	E_{lit} (GPa)
Al	82 ± 11	0.35	72 ± 10	71
Pt	200 ± 30	0.39	170 ± 26	170

Tabella 3.2 Valori sperimentali del modulo di indentazione M_{exp} misurati su campioni isotropi di Al e Pt, usando come riferimento un campione di Si (100). Il modulo di Young sperimentale E_{exp} è stato valutato come $E_{exp} = (1 - \nu^2)M_{exp}$, in cui ν è il rapporto di Poisson, e confrontato con il valore riportato in letteratura E_{lit} . Sia ν che E_{lit} sono forniti dal produttore.

mento che, nell'intero range di F_N applicati, i valori di k^* sono da 39 a 50 volte più grandi della costante elastica del cantilever k_c [103].

Ripetendo le misure sui campioni di GaAs e InP, si sarebbe aspettato un comportamento simile nelle curve di $(k^*)^3$ verso F_N . In particolare, nella regione in cui il contatto è descritto dal modello di Hertz, le pendenze delle curve per i tre campioni sarebbero dovute essere legate tra loro in accordo con l'eq. (3.23). Nella regione in cui il contatto è descritto dal modello di punta piatta, i valori di k^* sarebbero dovuti essere legati in accordo con l'eq. (3.22) con $n = 1$. Invece, ripetendo la misura sui campioni di Si, GaAs e InP, usando lo stesso cantilever B con gli stessi valori del carico normale applicato, le curve di k^* verso F_N mostrano un comportamento differente, simile a quello di Fig. 3.8: una tipica curva sperimentale ottenuta per lo stesso campione di Si di riferimento è mostrata in Fig. 3.10(b). Tale comportamento delle curve di k^* vs F_N è altamente riproducibile e simile per i tre campioni, eccetto per i differenti valori di k^* corrispondenti ai diversi plateau.

Per spiegare tale risultato, si consideri che durante la misura riportata in Fig. 3.10(a), il valore massimo della pressione tra punta e campione è 18 GPa, che è maggiore della durezza del Si (8 – 13 GPa) [104, 110, 111]. Di conseguenza, può essersi verificato un danneggiamento nella punta che ne ha modificato la geometria. Questa ipotesi è stata confermata dall'analisi SEM della punta del cantilever B dopo il danneggiamento, riportata in Fig. 3.9(c) e (d).

Le curve sperimentali e l'analisi SEM suggeriscono che, dopo il danneggiamento, la punta AFM può essere modellizzata come un indenter piatto in contatto con un superficie piana. In questo modo, la punta danneggiata permette una misura corretta del modulo di indentazione dei campioni. I risultati sperimentali ottenuti utilizzando il cantilever B dopo il danneggiamento sono riportati in Tab. 3.1.

È ragionevole supporre che, per i cantilever usati, il piccolo raggio di curvatura di una punta nuova e gli elevati carichi statici applicati, dovuti all'elevato valore della costante elastica dei cantilever, producono valori della pressione tra la punta e il campione comparabili alla durezza del Si (100). Di conseguenza, di possono verificare danni nella punta, che aumentano il suo raggio di curvatura. Come risultato, la punta dell'AFM può essere modellizzata come un indenter piatto, piuttosto che come uno sferico.

Infine, la tecnica è stata ulteriormente verificata su due campioni isotropi (Al e Pt). La misura è stata effettuata con il cantilever C di Tab. 3.1, utilizzando come riferimento un campione monocristallino di Si (100). I risultati ottenuti

sono stati riportati in Tab. 3.2. Dal valore sperimentale del modulo di indentazione M_{exp} , è stato calcolato il valore sperimentale del modulo di Young E_{exp} mediante l'eq. 3.19. I valori di E_{exp} ottenuti sono in buon accordo con i valori del modulo di Young riportati in letteratura (E_{lit}). I valori di E_{lit} e del modulo di Poisson ν sono forniti dal produttore.

3.4.3 Errore sperimentale

Nel presente studio, l'errore sperimentale nella determinazione del modulo di indentazione mediante la tecnica AFAM è stato valutato sulla base di misure ripetute, sia sul campione investigato che sul campione di riferimento.

In particolare, sia $k_s^* \pm dk_s^*$ il valore medio della misura di k^* sul campione investigato, con il relativo errore assoluto. Analogamente, sia $k_{ref}^* \pm dk_{ref}^*$ il valore medio della misura di k^* sul campione di riferimento, con il relativo errore assoluto. Infine, siano $\sigma_{k_s^*} = dk_s^*/k_s^*$ e $\sigma_{k_{ref}^*} = dk_{ref}^*/k_{ref}^*$ le deviazioni standard, rispettivamente, della misura di k_s^* e di k_{ref}^* .

Differenziando l'eq. (3.22) con $n = 1$, la deviazione standard nella valutazione di E_s^* ($\sigma_{E_s^*} = dE_s^*/E_s^*$) può essere valutata come

$$\sigma_{E_s^*} = \sigma_{k_s^*} + \sigma_{k_{ref}^*} \quad . \quad (3.24)$$

Infine, differenziando l'eq. (3.17), la deviazione standard nella valutazione di M_s ($\sigma_{M_s^*} = dM_s^*/M_s^*$) è data dall'espressione

$$\sigma_{M_s^*} = \left(1 + \frac{M_s}{M_t}\right) \sigma_{E_s^*} \quad . \quad (3.25)$$

Nel presente studio, l'errore sperimentale di tutte le misure di modulo di indentazione è stato valutato determinando $\sigma_{k_s^*}$ e $\sigma_{k_{ref}^*}$ da misure AFAM ripetute sul campione investigato e su quello di riferimento, e utilizzando le precedenti eq. (3.24) e (3.25).

Infine, si consideri che nella tecnica AFAM descritta, il valore di k^* viene calcolato risolvendo l'eq. (3.14) dopo aver misurato sperimentalmente i valori di f_1 e f_2 . In linea di principio, l'eq. (3.14) può essere risolta utilizzando una qualsiasi coppia di frequenze di risonanza di contatto. La scelta di utilizzare f_1 e f_2 è dovuta al fatto che le frequenze superiori sono generalmente più difficili da rivelare sperimentalmente, laddove le prime due sono invece chiaramente individuabili.

In Fig. 3.11(a) sono riportate le curve di k^* in funzione di r , ottenute utilizzando le prime tre frequenze di risonanza di contatto (f_1 , f_2 e f_3) misurate sui campioni di Si e GaAs, utilizzando il cantilever B di Tab. 3.1 e applicando un carico normale $F_N = 3 \mu\text{N}$. A causa delle approssimazioni nel modello utilizzato, si osserva che, per ciascun campione, le curve relative alle tre frequenze non si intersecano in corrispondenza degli stessi valori di r e k^* . Di conseguenza, si ottengono due differenti valori della rigidità di contatto, a seconda della coppia di frequenze utilizzata. In particolare, le curve ottenute utilizzando le frequenze f_1 e f_2 forniscono il valore k_{12}^* , mentre le curve ottenute utilizzando frequenze f_1 e f_3 forniscono il valore k_{13}^* . L'intersezione delle curve ottenute dalle frequenze

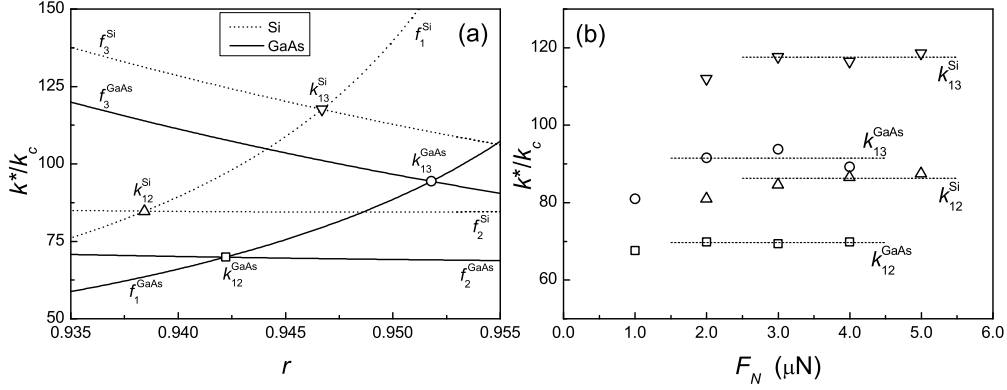


Figura 3.11 (a) Curve di k^* in funzione di r , ottenuti utilizzando le prime tre frequenze di risonanza di contatto (f_1 , f_2 e f_3) misurate sui campioni di Si e GaAs, utilizzando il cantilever B di Tab. 3.1 e applicando un carico normale $F_N = 3 \mu\text{N}$. Dalle intersezioni delle curve corrispondenti a f_1 e f_2 , si ricavano i valori k_{12}^{Si} e k_{12}^{GaAs} . Dalle intersezioni delle curve corrispondenti a f_1 e f_3 , si ricavano i valori k_{13}^{Si} e k_{13}^{GaAs} . (b) Valori di k_{12}^* e k_{13}^* , misurati al variare del carico normale applicato F_N , sui campioni di Si e GaAs. Le linee tratteggiate corrispondono ai valori di plateau per le quattro misure (k_{12}^{Si} , k_{13}^{Si} , k_{12}^{GaAs} e k_{13}^{GaAs}).

f_2 e f_3 si ottiene per $r > 1$, e pertanto non verrà presa in considerazione.

La differenza tra k_{12}^* e k_{13}^* può essere utilizzata per valutare l'errore sperimentale nella determinazione di della rigidità di contatto mediante la tecnica AFAM [13]. In questo modo, è possibile stimare l'errore che si commette calcolando k^* a partire dalla misura delle sole frequenze f_1 e f_2 .

Tuttavia, l'incertezza nella determinazione di k^* non influenza la valutazione del modulo di indentazione del campione. In Fig. 3.11(b) sono riportati i valori di k_{12}^* e k_{13}^* , misurati al variare del carico normale applicato F_N , sui campioni di Si e GaAs. In Tab. 3.3 sono riportati i valori di k^* corrispondenti ai plateau di Fig. 3.11(b), con le relative medie e deviazioni standard. I dati riportati permettono di calcolare il modulo di indentazione del GaAs, utilizzando il campione di Si come riferimento. Il modulo di indentazione M_{12} è stato ottenuto utilizzando le frequenze f_1 e f_2 . Analogamente, M_{13} è stato ottenuto utilizzando le frequenze f_1 e f_3 . M_{123} è stato invece calcolato utilizzando il valore medio tra k_{12}^* e k_{13}^* (k_{123}^*).

Dalla Tab. 3.3, si osserva che i valori di M_{12} , M_{13} e M_{123} sono in accordo con il valore del modulo di indentazione del GaAs calcolato teoricamente a partire dagli elementi c_{ij} del tensore di rigidità, e che la media tra M_{12} e M_{13} ($M_{12,13}$) coincide con M_{123} . Inoltre, la deviazione di M_{12} e M_{13} dal loro valore medio ($\sigma_{M_{12,13}}$) è molto minore dell'errore stimato ($\sigma_{M_{123}}$), prodotto dall'incertezza nella stima di k^* .

Tale risultato è dovuto al fatto che i valori della rigidità di contatto su differenti campioni soddisfano l'eq. (3.22) per ciascuna coppia di frequenze di risonanza. I differenti valori di r , ottenuti per k_{12}^* e k_{13}^* , sono dovuti all'utilizzo di tale pa-

	Si	GaAs
k_{12}^*/k_c	86.3	69.7
k_{13}^*/k_c	117.6	91.5
k_{123}^*/k_c	102	81
$\sigma_{k_{123}^*}$	$\pm 15\%$	$\pm 14\%$
M_{123} (GPa)		108
$\sigma_{M_{123}}$		$\pm 50\%$
M_{12} (GPa)		112
M_{13} (GPa)		105
$M_{12,13}$ (GPa)		108
$\sigma_{M_{12,13}}$		$\pm 3\%$
M_{calc} (GPa)		117.4

Tabella 3.3 Valori di k_{12}^*/k_c (k_{13}^*/k_c), ottenuti utilizzando le frequenze f_1 e f_2 (f_1 e f_3) per i campioni di Si e GaAs, corrispondenti ai plateau di Fig. 3.11(b). Per ciascun campione sono calcolati il valore medio della rigidità di contatto (k_{123}^*), ottenuto come media aritmetica tra k_{12}^* e k_{13}^* , e la relativa deviazione standard ($\sigma_{k_{123}^*}$). Sono stati stimati differenti valori del modulo di indentazione del GaAs: M_{123} e la sua deviazione standard $\sigma_{M_{123}}$ (tramite k_{123}^*), M_{12} (tramite k_{12}^*), M_{13} (tramite k_{13}^*) e $M_{12,13}$ e la sua deviazione standard $\sigma_{M_{12,13}}$ (ottenuto mediando M_{12} e M_{13}). Per confronto, è riportato il valore calcolato del modulo di indentazione del GaAs (M_{calc}).

rametro come parametro libero di fit, sebbene nel modello sia stato introdotto per indicare il rapporto L_1/L .

In base alle considerazioni precedenti, il calcolo del modulo di indentazione mediante la tecnica AFAM può essere effettuato a partire dalla misura della sola coppia di frequenze di risonanza di contatto (f_1, f_2), senza che l'incertezza nella determinazione di k^* influisca sull'errore nel calcolo di M . Nel presente studio, la valutazione degli errori sperimentali nelle misure di M è stata effettuata esclusivamente sulla base di misure ripetute sia sul campione investigato che su quello di riferimento, utilizzando le eq. (3.24) e (3.25).

3.4.4 Mappe del modulo di indentazione

Le immagini AFAM generalmente riportate in letteratura sono ottenute, simultaneamente alla topografia, monitorando l'ampiezza di vibrazione del cantilever in contatto con la superficie del campione, quando quest'ultimo è eccitato da un trasduttore piezoelettrico guidato ad una frequenza prossima ad una frequenza di risonanza di contatto [13].

Il contrasto nelle immagini AFAM di ampiezza è prodotto dalle variazioni locali del modulo di indentazione, che causano uno spostamento della frequenza di risonanza. Tali immagini permettono di individuare, sulla superficie del campione, zone con differente modulo di indentazione. Il contrasto dipende dall'aver scelto la frequenza di pilotaggio minore o maggiore della frequenza di risonanza. Ad esempio, se la frequenza di pilotaggio è minore della risonanza, un aumento del modulo di indentazione produce un aumento dell'ampiezza di oscillazione.

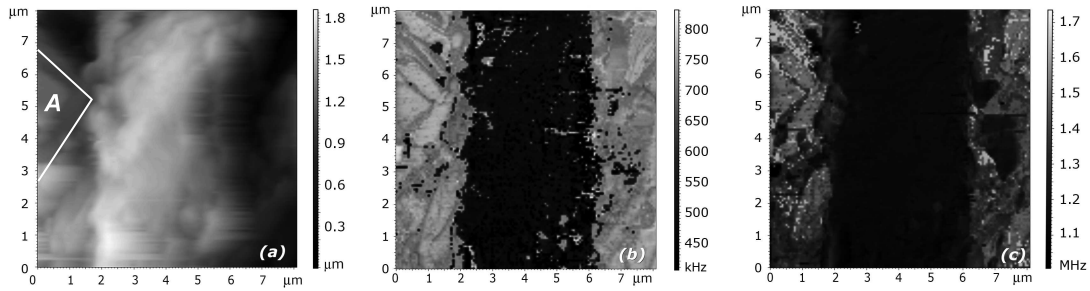


Figura 3.12 Caratterizzazione AFAM di un campione metallografico di GaAS (110) incorporato in una matrice di resina epossidica: (a) morfologia AFM acquisita in modalità contatto; immagini AFAM della prima (b) e della seconda (c) frequenza dei risonanza di contatto.

Viceversa, se la frequenza di pilotaggio è maggiore della risonanza, un aumento del modulo di indentazione produce una diminuzione dell'ampiezza di oscillazione [13].

Le immagini AFAM di ampiezza forniscono solo informazioni qualitative circa il modulo di indentazione del campione. Inoltre, il contrasto in tali immagini non riflette le variazioni delle proprietà elastiche della superficie nel caso di campioni molto disomogenei, nei quali la variazione dei valori delle frequenze di risonanza eccede la larghezza di banda delle risonanze stesse [32].

Per ottenere immagini che riflettano quantitativamente le proprietà elastiche superficiali del campione è necessario acquisire, simultaneamente alla topografia, il valore della prima e della seconda frequenza di risonanza di contatto in ogni punto della superficie scansionata. Le immagini ottenute vengono poi numericamente processate per ottenere la mappa del modulo di indentazione sulla superficie del campione [30–33].

In Fig. 3.12 è riportata la caratterizzazione AFAM di un campione metallografico di GaAs (110), preparato incorporando singoli cristalli di GaAs in una matrice di resina epossidica [33]. La superficie (110) è stata pulita meccanicamente. La Fig. 3.12(a) mostra la caratterizzazione morfologica AFM dello strato di resina tra due cristalli di GaAs, ottenuta in modalità contatto standard. A causa del processo di pulizia meccanica, la morfologia non rivela differenze significative tra i due materiali.

Le Fig. 3.12(b) e (c) riportano le immagini AFAM rispettivamente della prima e della seconda frequenza di risonanza di contatto. Le immagini sono state ottenute acquisendo il valore di f_1 e quello di f_2 in ogni punto della superficie scansionata. Come detto in precedenza, l'apparato sperimentale attualmente disponibile permette di specificare un solo intervallo di frequenze per la ricerca del picco di risonanza. Per questo motivo, le immagini riportate nelle Fig. 3.12(b) e (c) sono state acquisite durante due scansioni successive della medesima area. In entrambe le immagini AFAM, una striscia scura, corrispondente a valori minori delle frequenze di risonanza di contatto, indica lo strato di resina epossidica, il cui modulo di indentazione è minore di quello del GaAs.

Le immagini AFAM di f_1 e f_2 sono state processate valutando numerica-

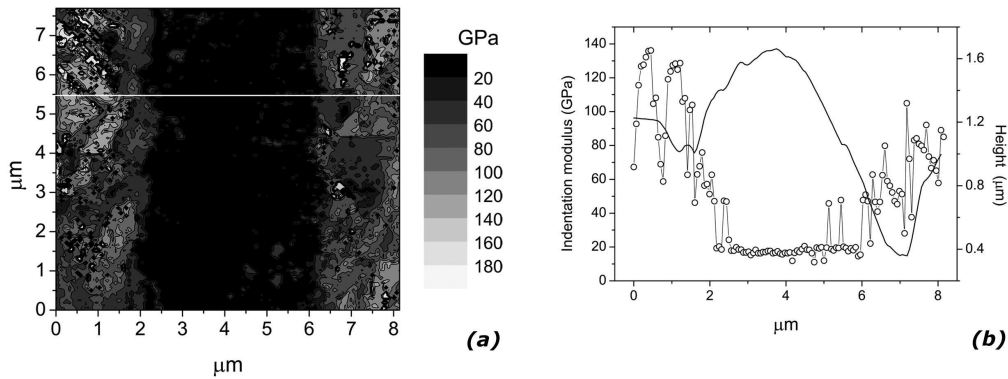


Figura 3.13 (a) Ricostruzione bi-dimensionale del modulo di indentazione del campione metallografico di GaAs (110), ottenuta valutando la rigidità di contatto tra punta e campione dalle immagini AFAM della prima e della seconda frequenza di risonanza di contatto; (b) sezione trasversale che mostra la variazione del profilo dell'altezza (linea continua) e del modulo di indentazione (cerchi).

mente l'eq. (3.14) in ogni punto della superficie scansionata. In corrispondenza di ciascun punto sono stati ricavati i valori di r e k^* . Infine, dopo aver calibrato la punta mediante un campione di Si (100) di riferimento, è stata ricostruita la mappa del modulo di indentazione sulla superficie del campione, riportata in Fig. 3.13(a). L'errore sperimentale massimo nel calcolo di M è stato valutato in $\pm 10\%$, sulla base di misure ripetute di k_s^* in differenti punti della superficie del campione di riferimento. Il raggio di contatto tra punta e campione, valutato in $a = 12$ nm mediante le misure AFAM sul campione di Si (100), limita la risoluzione laterale della tecnica [19,20].

Fig. 3.13(b) riporta i valori sia del modulo di indentazione che del profilo dell'altezza, misurati lungo la linea in Fig. 3.13(a). I valori di M ottenuti in corrispondenza dello strato di resina variano tra 14 and 20 GPa, e risultano significativamente maggiori dei valori riportati in letteratura. Sebbene le proprietà elastiche delle resine dipendano dal processo di indurimento subito, tale discrepanza deve piuttosto essere attribuita all'inaccuratezza della tecnica AFAM per materiali a basso modulo di indentazione.

Il pattern del modulo di indentazione del GaAs (110) è altamente influenzato dalla morfologia del campione, e non permette una corretta valutazione del valore di M . Tuttavia, è possibile individuare una porzione piana di superficie, marcata con la lettera A in Fig. 3.12(a). In tale regione la morfologia non influenza il pattern del modulo di indentazione, ed il valore misurato di M varia tra 120 and 135 GPa. Tale valore è in buon accordo con il valore del modulo di indentazione del GaAs nella direzione cristallografica (110), $M_{GaAs(110)} = 125.1$ GPa, valutato numericamente a partire dagli elementi c_{ij} del tensore di rigidità riportati in letteratura [101,106].

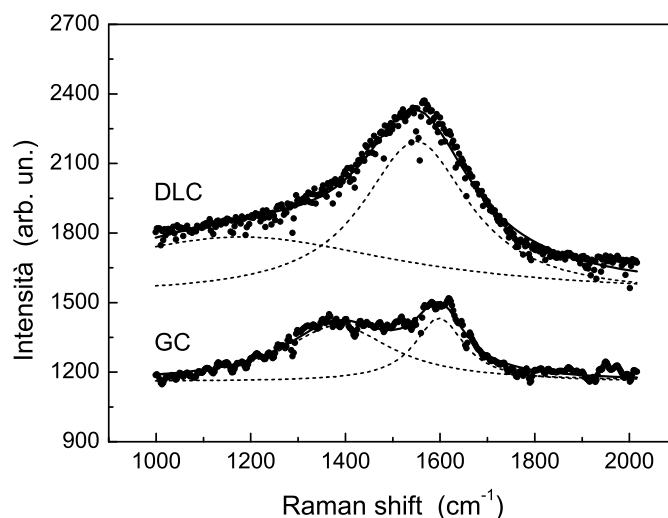


Figura 3.14 Spettri Raman ottenuti dai campioni di DLC e dal target di GC. Gli spettri sono stati interpolati utilizzando curve lorentziane. Nello spettro del GC si distinguono il picco G (1602 cm^{-1}) e il picco D (1378 cm^{-1}). Nello spettro del DLC le due linee degenerano in un unico picco a 1550 cm^{-1} .

3.5 Caratterizzazione di film di diamondlike carbon

Il *diamondlike carbon* (DLC) è una forma sintetica di carbonio amorfo con un rapporto variabile di legami sp^3/sp^2 [112,113]. Diversamente dal diamante, i film di DLC possono essere sintetizzati a bassa pressione e temperatura. A causa della presenza di legami tetravalenti sp^3 , il DLC mostra alcune proprietà chimiche, meccaniche, elettriche e ottiche simili a quelle del diamante depositato per deposizione chimica da fase vapore (CVD) [113], suggerendo il suo uso come materiale duro di rivestimento per applicazioni tribologiche, ottiche, biomediche, biochimiche e acustiche [113,114].

Le proprietà meccaniche dei film di DLC, quali adesione, durezza, modulo elastico e rapporto di Poisson sono state riportate in letteratura [15,115–120]. Tuttavia, l'uso di rivestimenti di DLC in applicazioni MEMs micro-elettromeccanici richiede la caratterizzazione delle proprietà meccaniche locali con risoluzione spaziale sub-micrometrica, per verificare l'uniformità dei parametri elastici sulle scale caratteristiche di tali dispositivi.

Amelio *et al.* [15] hanno utilizzato la tecnica AFAM per misure quantitative di frequenza di risonanza di contatto su campioni di DLC. In particolare, è stato analizzato l'effetto dell'abrasione sulla punta, suggerendo l'uso di punte ricoperte di diamante per misure AFAM su DLC.

Il campione di DLC analizzato in questo studio [32] è rappresentativo di un set di campioni depositi per ablazione laser (laser ad eccimeri XeCl a $\lambda = 308\text{ nm}$, durata degli impulsi 27 ns , frequenza degli impulsi 3 Hz) da un target di

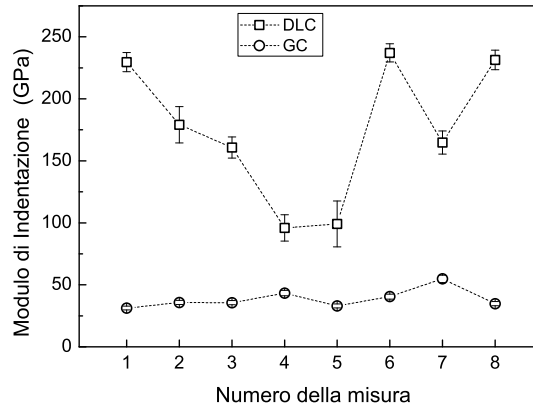


Figura 3.15 Misure AFAM del modulo di indentazione, effettuate in 8 punti differenti scelti casualmente sulla superficie del campione di DLC (quadrati) e sul target di GC (cerchi).

glassy carbon (GC) (Glassy Carbon V25-type, Atomerigic Chemetals Ltd.) su un substrato di Mo, alla temperatura $T_s = 400^\circ\text{C}$.

I film ottenuti sono stati sottoposti ad analisi Raman, RHEED e SEM. Gli spettri Raman sono stati ottenuti a temperatura ambiente in configurazione di backscattering, utilizzando un laser a ioni Ar ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$, potenza 10 mW, risoluzione spettrale 3 cm^{-1}) [121]. Lo spettro Raman del campione di DLC (Fig. 3.14) è caratterizzato dalla presenza dei due picchi caratteristici, denominati banda G e banda D, corrispondenti rispettivamente alla presenza di carbonio ordinato e carbonio disordinato [122, 123]. Il confronto con gli spettri ottenuti dal target indica una larga frazione [124] di siti sp^3 prodotti dal riarrangiamento dei legami nei campioni ablati rispetto al GC.

L'analisi RHEED dei campioni ablati ha rivelato l'assenza di ordine a lungo raggio e la presenza di ordine locale tridimensionale, in accordo con i risultati dell'analisi Raman.

Il campione di DLC e il target di GC sono stati investigati mediante la tecnica AFAM, utilizzando il cantilever A di Tab. 3.1 ($k_c = 33 \text{ N/m}$). Inizialmente, sono state effettuate misure locali di modulo di indentazione in diversi punti dei campioni, senza effettuare alcuna scansione della superficie, per evitare l'abrasione della punta. Il risultato di tali misure, riportato in Fig. 3.15, evidenzia una notevole variabilità del modulo di indentazione del campione di DLC. Tale variabilità risulta molto maggiore dell'errore sperimentale delle misure. Le misure suggeriscono una notevole disuniformità delle caratteristiche elastiche locali sulla superficie del campione di DLC. Per verificare questa ipotesi, sono state effettuate delle scansioni della superficie del campione e ne sono state acquisite la topografia e le immagini AFAM della prima e della seconda frequenza di risonanza.

La Fig. 3.16(a) mostra la ricostruzione della superficie del campione ottenuta in modalità contatto AFM standard, e rivela la presenza di agglomerati delle dimensioni di centinaia di nanometri, in accordo con le osservazioni SEM.

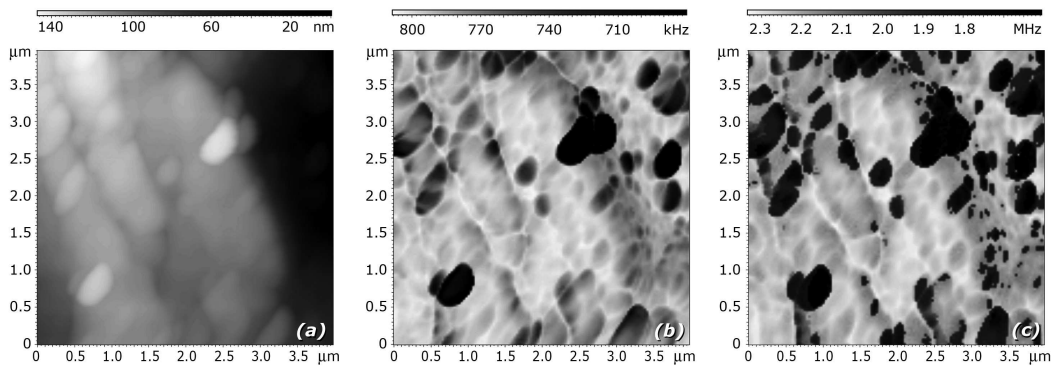


Figura 3.16 Topografia AFM del campione di DLC (a), e immagini AFAM ottenute misurando la prima (b) e la seconda (c) frequenza di risonanza di contatto ad ogni punto dell'area scansionata.

Le Fig. 3.16(b) e 3.16(c) riportano le due immagini AFAM ottenute misurando f_1 e f_2 ad ogni punto dell'area scansionata, rispettivamente negli intervalli 680–820 kHz e 1600–2400 kHz. Come discusso precedentemente, la dispersione dei valori delle frequenze f_1 e f_2 eccede la larghezza di banda di ciascun modo di risonanza e non permette di ottenere un contrasto nelle immagini AFAM di ampiezza che rifletta le proprietà elastiche della superficie.

Nelle immagini AFAM, sia di f_1 che f_2 , gli agglomerati osservati nella topografia AFM appaiono più scuri del materiale circostante. Questo ampio spostamento delle frequenze di risonanza non può essere attribuito ad artefatti indotti dalla topografia [24]. In realtà, in Fig. 3.16(b) e 3.16(c) si osservano piccoli spostamenti di frequenza in corrispondenza delle superfici inclinate ai bordi di grano, che sono riconducibili ad artefatti indotti dalla topografia [24]. L'ampio spostamento di frequenze in Fig. 3.16(b) e 3.16(c) in corrispondenza degli agglomerati scuri è quindi generato da una notevole diminuzione del modulo di indentazione locale.

Successivamente alle misure riportate in Fig. 3.16, è stata effettuata la calibrazione sul campione di Si (100) usato come riferimento. Dopo 20 scansioni di aree casuali della superficie del campione, il raggio di contatto a è aumentato da 36 nm a 37 nm a causa dell'abrasione. L'effetto osservato è significativamente più basso di quello osservato da Amelio *et al.* [15]. Ciò è ascrivibile al fatto che la punta piatta dell'AFM causa un basso valore di pressione (0.3 GPa) tra la punta AFM e il campione di DLC. Di conseguenza, durante una singola misura AFAM, l'effetto dell'abrasione sulla punta è trascurabile.

Lo spessore del film di DLC, valutato in 2 μm mediante misure profilometriche standard (Profilometro Alpha Step, Tencor Instruments), permette di trascurare l'effetto del substrato di Mo sulla misura AFAM [16, 20]. Inoltre, le forze di capillarità tra punta e campione, stimate in $F_C = 165$ nN [53], possono essere trascurate rispetto al carico normale statico applicato. Infine, il rapporto k^*/k_c permette di trascurare anche gli effetti della frizione [103].

Confrontando la Fig. 3.16(b) e la Fig. 3.16(c), si osserva che il contrasto nell'immagine AFAM ottenuta misurando la frequenza f_2 è maggiore rispetto a quello ottenuto misurando la frequenza f_1 . Ciò è dovuto alla maggiore sensibilità

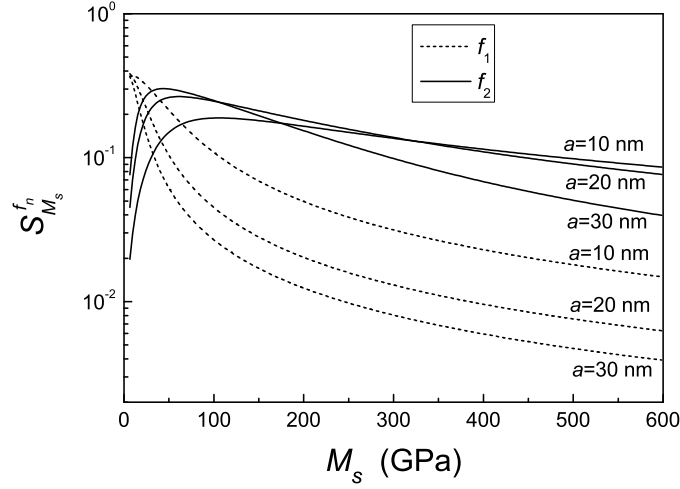


Figura 3.17 Sensibilità della della frequenza di contatto f_n alle variazioni del modulo di indentazione del campione M_s ($S_{M_s}^{f_n}$), in funzione di M_s . $S_{M_s}^{f_n}$ è stata calcolata numericamente per la prima (f_1) e la seconda (f_2) frequenza di risonanza di contatto, e per diversi valori del raggio di contatto a tra campione e punta AFM, supposta piatta.

del secondo modo rispetto al primo, in corrispondenza dei valori di k^*/k_c misurati sul il campione investigato [13]. A conferma di ciò, sia $S_{M_s}^{f_n}$ la sensibilità della frequenza di contatto f_n alle variazioni del modulo di indentazione del campione M_s , definita dalla relazione

$$S_{M_s}^{f_n} = \frac{\partial f_n}{\partial M_s} \frac{M_s}{f_n} . \quad (3.26)$$

In Fig. 3.17 sono riportati i valori di $S_{M_s}^{f_n}$ calcolati al variare di M_s , per la prima e per la seconda frequenza di risonanza di contatto. La punta AFM è stata considerata piatta e la sensibilità è stata calcolata per differenti valori del raggio di contatto a . Si osserva che, nell'intervallo di valori di M_s considerato, il secondo modo è più sensibile del primo alle variazioni di M_s .

Le immagini AFAM riportate in Fig. 3.16(b) e 3.16(c) sono state processate, valutando numericamente l'eq. (3.14) ad ogni punto della superficie scansionata, ottenendo la mappa dei valori di modulo di indentazione mostrata in Fig. 3.18(a). La Fig. 3.18(b) riporta i valori del modulo di indentazione e del profilo dell'altezza misurate lungo la linea in Fig. 3.18(a). L'errore sperimentale massimo nella valutazione di M è stimato nel $\pm 4\%$.

Con riferimento alla Fig. 3.18(b), il modulo di indentazione del film che circonda gli agglomerati può essere valutato nell'intervallo 140–180 GPa, corrispondente ad un film di DLC con basso rapporto dei legami sp^3/sp^2 [115,116,118–120].

Il modulo di indentazione degli agglomerati scuri è $M = 41 \pm 4$ GPa, analogo al valore $M_{GC} = 39 \pm 3$ GPa misurato sul campione target di GC mediante tecnica AFAM standard, ed è in accordo con i valori riportati in letteratura [113]. Di conseguenza, gli agglomerati osservati corrispondono a carbonio amorfo abla-

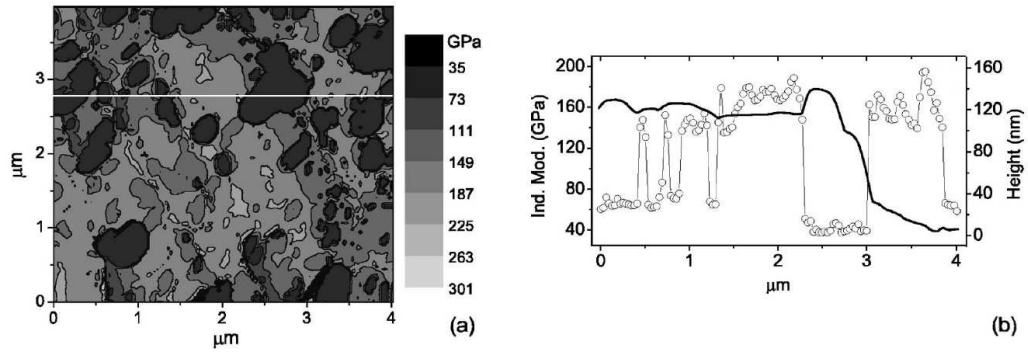


Figura 3.18 (a) Ricostruzione bi-dimensionale del modulo di indentazione del DLC, ottenuta valutando la rigidità di contatto tra punta e campione dalle immagini AFAM della prima e della seconda frequenza di risonanza di contatto; (b) sezione trasversale che mostra la variazione del profilo dell'altezza (linea continua) e del modulo di indentazione (cerchi).

to dal target di GC e depositati sul substrato, senza alcun riarrangiamento dei legami.

Capitolo 4

Misure elettromeccaniche

4.1 Introduzione

Nel capitolo 1 è stato descritto il comportamento di un solido che si deforma sotto l'azione di forze esterne. Tali forze non sono necessariamente di origine meccanica, ma possono essere originate da interazioni tra le proprietà meccaniche, termiche, elettriche, magnetiche ed ottiche del materiale stesso. In particolare, l'accoppiamento tra le proprietà elettriche e meccaniche di un materiale dà luogo ai fenomeni detti piezoelettricità ed elettrostrizione [49].

Un solido si definisce piezoelettrico se si polarizza elettricamente sotto l'azione di una forza meccanica esterna (effetto piezoelettrico diretto) e si deforma quando ad esso è applicato un campo elettrico (effetto piezoelettrico inverso) [48, 49]. Le proprietà piezoelettriche di un materiale dipendono dalle particolari simmetrie che possiede il suo reticolo cristallino [48]. Manifestano proprietà piezoelettriche differenti tipi di materiali, quali cristalli (ad esempio quarzo, LiNbO_3 , LiTaO_3 , BaTiO_3 , CdS) [37, 48, 125–128], particolari composti ceramici ($\text{Pb}(\text{Zn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, indicati generalmente con la sigla PZT) [35, 36, 48, 129] e materiali polimerici [130–135].

A livello microscopico, l'effetto piezoelettrico è prodotto dalla distribuzione non uniforme di carica all'interno della cella cristallina unitaria di un materiale non centrosimmetrico [48]. Quando tale materiale viene deformato meccanicamente, il baricentro delle cariche positive e quello delle cariche negative si spostano di differenti quantità ed il materiale risulta polarizzato elettricamente.

Sperimentalmente, la piezoelettricità di un materiale può essere caratterizzata analizzandone sia la risposta piezoelettrica diretta che quella inversa. In entrambe le configurazioni sperimentali, si utilizzano campioni sui quali sono depositi degli elettrodi. Nella configurazione diretta, il campione è eccitato meccanicamente tramite un'onda acustica generata da un trasduttore elettroacustico e viene monitorata la tensione alternata che si genera tra gli elettrodi per effetto piezoelettrico. Nella configurazione inversa, agli elettrodi è applicata una tensione alternata a frequenza f e viene monitorata l'ampiezza di oscillazione (a frequenza f) della superficie del campione.

L'elettrostrizione è legata alla dipendenza del tensore delle costanti dielettriche di un materiale (sia isotropo che anisotropo) dalla deformazione che esso

subisce ad opera di forze esterne [49, 50]. Tale dipendenza si manifesta nella relazione di proporzionalità tra la deformazione del materiale ed il quadrato del campo elettrico applicato [49, 50, 136].

Sperimentalmente, l'effetto elettrostrittivo può essere caratterizzato mediante lo stesso apparato sperimentale per la misura dell'effetto piezoelettrico inverso. In particolare, si osserva una dipendenza lineare tra l'ampiezza della tensione alternata a frequenza f applicata agli elettrodi ed il quadrato dell'ampiezza di oscillazione a frequenza $2f$ della superficie del campione.

L'oscillazione della superficie del campione può essere monitorata mediante vibrometria laser standard o utilizzando la tecnica denominata microscopia a risposta piezoelettrica (PFM) [14, 37, 38]. In quest'ultima, al campione viene applicata una tensione sinusoidale e la corrispondente oscillazione viene rivelata mediante la punta di un AFM in contatto con la superficie del campione. La tensione sinusoidale può essere applicata mediante un generatore esterno o tramite la punta stessa. In questo secondo caso, la tecnica può essere utilizzata per ottenere immagini che riflettono le proprietà piezoelettriche locali su scala sub-micrometrica dei materiali investigati [37, 38].

Nel corso del capitolo, la legge di Hooke illustrata nel capitolo 1 sarà estesa ad un solido piezoelettrico. Verranno poi riportate le relazioni fondamentali che descrivono l'effetto elettrostrittivo nel caso particolare di un materiale isotropo. Sarà quindi analizzato l'effetto delle condizioni al contorno sulla risposta elettromeccanica; in particolare, l'effetto delle condizioni al contorno sulla risposta piezoelettrica sarà studiato sia nel caso di materiali elasticamente anisotropi che nel caso di materiali elasticamente isotropi. Successivamente saranno descritte le tecniche sperimentali implementate in questo studio (vibrometria laser e PFM). Di entrambe verranno descritti l'apparato sperimentale e le procedure di verifica della tecnica tramite campioni di riferimento; in particolare, verranno riportati alcuni risultati preliminari di caratterizzazione piezoelettrica ed elettrostrittiva mediante vibrometria di campioni di copolimeri organici fluorurati.

4.2 Teoria della piezoelettricità

4.2.1 Equazioni costitutive

In un solido piezoelettrico, il vettore spostamento elettrico D_i dipende dal tensore delle deformazioni S_{jk} e dal vettore campo elettrico E_i tramite la relazione [48]

$$D_i = \varepsilon_{ij}^S E_j + e_{ijk} S_{jk} \quad (4.1)$$

in cui ε_{ij}^S è il tensore delle costanti dielettriche a deformazione nulla, definito come

$$\varepsilon_{ij}^S = \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j} \right)_S \quad (4.2)$$

Il tensore di rango tre e_{ijk} , definito dalla relazione

$$e_{ijk} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial S_{jk}} \right)_E \quad (4.3)$$

è detto tensore delle costanti piezoelettriche. L'eq. (4.1) descrive l'effetto piezoelettrico diretto.

A causa della simmetria del tensore delle deformazioni S_{ijk} ($S_{jk} = S_{kj}$), per il tensore piezoelettrico vale la relazione di simmetria

$$e_{ijk} = e_{ikj} \quad (4.4)$$

che riduce il numero degli elementi indipendenti del tensore e_{ijk} da 27 a 18. Di conseguenza, il tensore piezoelettrico può essere rappresentato in forma contratta, definendo la matrice delle costanti piezoelettriche

$$e_{i\alpha} = e_{ijk} \quad (4.5)$$

con $i, j, k = 1 \dots 3$ e $\alpha = 1 \dots 6$, dove alla coppia di indici (j, k) viene sostituito l'indice α con le regole di corrispondenza riportate nel capitolo 1. Avendo adottato tale convenzione, l'eq. (4.1) si riscrive

$$D_i = \varepsilon_{ij}^S E_j + e_{i\alpha} S_\alpha \quad (4.6)$$

Per ricavare la relazione che descrive l'effetto piezoelettrico inverso, sono necessarie alcune considerazioni termodinamiche relative alla variazione di energia interna per unità di volume per una trasformazione reversibile in un solido elastico [48]. In base a tali considerazioni, si ricava la relazione [48]

$$-\left(\frac{\partial T_{jk}}{\partial E_i}\right)_S = \left(\frac{\partial D_i}{\partial S_{jk}}\right)_E = e_{ijk} \quad (4.7)$$

in cui T_{jk} è il tensore degli sforzi. La precedente relazione indica che, se in un solido una deformazione produce uno spostamento elettrico (con campo elettrico applicato costante), allora un campo elettrico applicato produrrà uno sforzo (a deformazione costante). I coefficienti di proporzionalità per i due effetti sono uguali e opposti. Poichè lo sforzo prodotto da un campo elettrico applicato ad un solido piezoelettrico è dato dalla relazione

$$T_{jk} = -e_{ijk} E_i \quad (4.8)$$

il tensore e_{ijk} è spesso indicato come tensore delle costanti piezoelettriche riferite allo sforzo (*piezoelectric stress tensor*).

Nel caso in cui il solido sia sottoposto anche ad una deformazione, l'eq. (4.8) diventa [48]

$$T_{jk} = -e_{ijk} E_i + c_{jklm}^E S_{lm} \quad (4.9)$$

in cui c_{jklm}^E è il tensore di rigidità per campo elettrico nullo, introdotto nel capitolo 1. L'eq. (4.9) descrive l'effetto piezoelettrico inverso. Espressa nella notazione contratta di Voight, la precedente relazione diventa

$$T_\alpha = c_{\alpha\beta}^E S_\beta - e_{i\alpha}^t E_i \quad (4.10)$$

in cui $e_{i\alpha}^t$ indica il tensore trasposto di $e_{i\alpha}$. Si osservi che le eq. (4.8) e (4.9) sono relative ai singoli elementi dei tensori utilizzati, con la consueta sommatoria sottintesa sugli indici ripetuti; per passare alle equazioni per i tensori, le eq. (4.8) e

(4.9) implicano l'operazione di trasposizione del tensore $e_{i\alpha}$.

Le eq. (4.6) e (4.10) descrivono rispettivamente l'effetto piezoelettrico diretto e inverso, esprimendo lo sforzo meccanico e lo spostamento elettrico, utilizzando come variabili indipendenti il campo elettrico e la deformazione.

Oltre che a E_i e S_{jk} , altre coppie di grandezze elettromeccaniche possono essere scelte come variabili indipendenti per descrivere l'effetto piezoelettrico, sia diretto che inverso. In particolare, si possono scegliere come grandezze indipendenti il campo elettrico E_i e lo sforzo T_{jk} .

Scegliendo E_i e T_{jk} come variabili indipendenti, si definisce il tensore delle costanti piezoelettriche riferite alla deformazione (*piezoelectric strain tensor*) d_{ijk} tramite la relazione [48]

$$d_{ijk} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_{jk}} \right)_E . \quad (4.11)$$

Di conseguenza, il vettore spostamento elettrico D_i per un materiale piezoelettrico può essere espresso dalla relazione

$$D_i = \varepsilon_{ij}^T E_j + d_{ijk} T_{jk} . \quad (4.12)$$

che descrive l'effetto piezoelettrico diretto. Nell'eq. (4.12), ε_{ij}^T è il tensore delle costanti dielettriche a sforzo nullo, definito dalla relazione

$$\varepsilon_{ij}^T = \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j} \right)_T . \quad (4.13)$$

Da considerazioni termodinamiche, si ottiene che il tensore di rango tre d_{ijk} soddisfa la relazione [48]

$$\left(\frac{\partial S_{jk}}{\partial E_i} \right)_T = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_{jk}} \right)_E = d_{ijk} . \quad (4.14)$$

La precedente relazione indica che, se uno sforzo applicato ad un solido produce uno spostamento elettrico (con campo elettrico applicato costante), allora un campo elettrico applicato produrrà una deformazione (a sforzo costante). I coefficienti di proporzionalità per i due effetti sono uguali. La deformazione prodotta da un campo elettrico applicato ad un solido piezoelettrico è data dalla relazione

$$S_{jk} = d_{ijk} E_i . \quad (4.15)$$

Nel caso in cui al solido sia applicato anche uno sforzo, l'equazione precedente diventa [48]

$$S_{jk} = d_{ijk} E_i + s_{jklm}^E T_{lm} \quad (4.16)$$

in cui s_{jklm}^E è il tensore di cedevolezza per campo elettrico nullo, introdotto nel capitolo 1. L'eq. (4.16) descrive l'effetto piezoelettrico inverso utilizzando come variabili indipendenti il campo elettrico e lo sforzo. Anche in questo caso, la simmetria del tensore T_{jk} permette di introdurre la notazione contratta di Voight per il tensore d_{ijk} , definendo la matrice $d_{i\alpha}$

$$\begin{cases} d_{i\alpha} = d_{ijk} & \text{se } \alpha \leq 3 \\ d_{i\alpha} = 2d_{ijk} & \text{se } \alpha > 3 \end{cases} . \quad (4.17)$$

Nella notazione di Voight, le eq. (4.12) e (4.16) diventano, rispettivamente [48]

$$D_i = \varepsilon_{ij}^T E_j + d_{i\alpha} T_\alpha \quad . \quad (4.18)$$

e

$$S_\alpha = s_{\alpha\beta}^E T_\beta + d_{i\alpha}^t E_i \quad (4.19)$$

in cui $d_{i\alpha}^t$ indica il tensore trasposto di $d_{i\alpha}$.

I tensori piezoelettrici ($e_{i\alpha}$ e $d_{i\alpha}$), quelli dielettrici (ε_{ij}^T e ε_{ij}^S) e quelli meccanici ($c_{\alpha\beta}^E$ e $s_{\alpha\beta}^E$) non sono indipendenti. In particolare, $c_{\alpha\beta}^E$ e $s_{\alpha\beta}^E$ sono l'uno l'inverso dell'altro, come nel caso di un materiale non piezoelettrico. I tensori $e_{i\alpha}$ e $d_{i\alpha}$ sono legati dalle relazioni [48]

$$e_{i\alpha} = d_{i\beta} c_{\beta\alpha}^E \quad (4.20)$$

e

$$d_{i\beta} = e_{i\alpha} s_{\alpha\beta}^E \quad . \quad (4.21)$$

Infine, i tensori delle costanti dielettriche a sforzo nullo ε_{ij}^T e a deformazione nulla ε_{ij}^S sono legati dalla relazione [48]

$$\varepsilon_{ij}^T - \varepsilon_{ij}^S = d_{i\alpha} e_{i\alpha}^t = d_{i\alpha} c_{\alpha\beta}^E d_{i\beta}^t \quad . \quad (4.22)$$

4.2.2 Condizioni al contorno

In un materiale piezoelettrico, il tensore e_{ijk} esprime la proporzionalità tra il campo elettrico applicato e il conseguente sforzo, nel caso di deformazione nulla ($S_\alpha = 0$ per $\alpha = 1 \dots 6$), nel caso cioè di un solido con tutte le facce fissate rigidamente. Analogamente il tensore d_{ijk} esprime la proporzionalità tra il campo elettrico applicato e la conseguente deformazione, nel caso di sforzo nullo ($T_\alpha = 0$ per $\alpha = 1 \dots 6$), nel caso cioè di un solido con tutte le facce libere. In tutti gli altri casi, la proporzionalità tra il campo elettrico applicato e l'entità della risposta piezoelettrica (sia in termini di sforzo che di deformazione) dipende dalle condizioni al contorno.

Per valutare la deformazione piezoelettrica prodotta in un materiale da un campo elettrico applicato, è necessario considerare l'eq. (4.16) o, equivalentemente, l'eq. (4.19). Tale equazione tensoriale costituisce un sistema di 6 equazioni in 15 incognite (le componenti di S_α , T_β e E_i). Per risolvere tale sistema sono necessarie 9 condizioni.

Nel caso di una misura con apparato sperimentale in configurazione inversa, le 3 componenti E_i del campo elettrico sono note. Le rimanenti 6 condizioni al contorno dipendono dai vincoli alle facce del campione. In particolare, la presenza degli elettrodi, che sono inerti dal punto di vista della risposta piezoelettrica, può imporre dei vincoli alle facce sulle quali gli elettrodi sono realizzati [48].

Ad esempio, si consideri un solido piezoelettrico in cui gli elettrodi sono realizzati sulle due facce normali alla direzione Ox_3 . Il campo elettrico applicato è dato quindi dal vettore

$$E = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad . \quad (4.23)$$

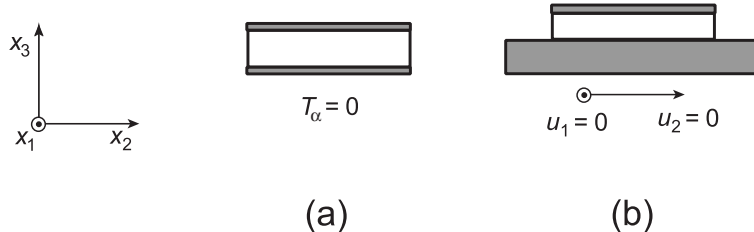


Figura 4.1 (a) Solido piezoelettrico con elettrodi di massa trascurabile: gli elettrodi non vincolano l'oscillazione del campione ($T_\alpha = 0$ per $\alpha = 1 \dots 6$); (b) Solido piezoelettrico con elettrodi di massa non trascurabile: gli elettrodi impediscono lo spostamento nelle direzioni Ox_1 e Ox_2 ($u_1 = u_2 = 0$), che implica $S_1 = S_2 = S_6 = 0$, mentre $T_3 = T_4 = T_5 = 0$.

Nel caso in cui la massa degli elettrodi sia trascurabile rispetto a quella del solido, la loro presenza non vincola la deformazione del materiale (Fig. 4.1(a)). Di conseguenza, le ulteriori condizioni al contorno da imporre sono

$$T_\alpha = 0 \quad \text{per } \alpha = 1 \dots 6 \quad . \quad (4.24)$$

Invece, nel caso in cui la massa degli elettrodi sia grande rispetto a quella del solido (come nel caso di film piezoelettrici sottili depositi su di un substrato rigido), la presenza degli elettrodi impedisce lo spostamento nelle direzioni Ox_1 e Ox_2 , rispettivamente u_1 e u_2 (Fig. 4.1(b)). Di conseguenza, le condizioni al contorno da imporre sono

$$S_1 = S_2 = S_6 = 0 \quad (4.25)$$

e

$$T_3 = T_4 = T_5 = 0 \quad . \quad (4.26)$$

Come primo esempio, si consideri un cristallo di LiNbO_3 (classe cristallografica $3m$) in cui gli assi Ox_1 , Ox_2 e Ox_3 coincidono rispettivamente con gli assi x , y e z . Si supponga di applicare al materiale un campo elettrico, mediante due elettrodi realizzati sulle facce normali all'asse z (taglio Z del LiNbO_3).

Se gli elettrodi non impediscono la deformazione del campione, il rapporto tra S_3 e E_3 è pari al coefficiente piezoelettrico d_{33} .

Se invece gli elettrodi vincolano il campione, per ottenere il rapporto tra S_3 e E_3 è necessario risolvere imporre le condizioni (4.23), (4.25) e (4.26) nel sistema dato dall'eq. (4.19), in cui i tensori $s_{\alpha\beta}^E$ e $d_{i\alpha}$ per il LiNbO_3 sono noti in letteratura [125–127]. In questo caso, la proporzionalità tra S_3 e E_3 è data dalla relazione [48]

$$S_3 = \left(d_{33} - 2 \frac{d_{31}s_{13}}{s_{11} + s_{12}} \right) E_3 \quad . \quad (4.27)$$

Come secondo esempio, si consideri il caso di un film sottile polimerico isotropo, nel quale siano presenti dei gruppi funzionali dipolari, depositato su un substrato conduttivo rigido (nel piano Ox_1x_2) che funge da elettrodo inferiore. L'elettrodo superiore sia costituito da un sottile film metallico depositato sul polimero. Se i dipoli sono orientati con ordine polare nello spazio lungo la direzione Ox_3 , il materiale presenta le simmetrie tipiche della classe cristallografica $6mm$,

e manifesta proprietà piezoelettriche. La relazione tra la deformazione S_3 e il campo elettrico applicato E_3 dipende dai coefficienti d_{33} e d_{31} [134].

Trascurando il contributo di d_{31} , il sistema (4.19) può essere risolto imponendo le condizioni (4.23), (4.25) e (4.26). Sebbene i dipoli siano stati orientati, la matrice polimerica può essere ancora considerata elasticamente isotropa. Di conseguenza, la legge di Hooke è fornita dall'eq. (1.34) illustrata nel capitolo 1. Con tale assunzione, il legame tra S_3 e E_3 può essere posto nella forma [134]

$$S_3 = d_{33} \frac{(1 - 2\nu)(1 + \nu)}{(1 - \nu)} E_3 \quad (4.28)$$

in cui ν è il rapporto di Poisson.

4.3 Teoria dell'elettrostrizione

4.3.1 Equazioni costitutive

In un materiale anisotropo, è possibile introdurre il tensore dei coefficienti di elettrostrizione γ_{ijkl} mediante la relazione [50]

$$S_{ij} = \gamma_{ijkl} E_k E_l \quad . \quad (4.29)$$

Nel seguito, verrà preso in considerazione unicamente il caso di materiali isotropi. In particolare, gli unici elementi del tensore γ_{ijkl} considerati saranno i termini diagonali γ_{iiii} , che esprimono il legame tra il valore quadratico del campo elettrico applicato e la deformazione nella direzione del campo elettrico, e i termini γ_{iijj} , che esprimono il legame tra il valore quadratico del campo elettrico applicato e la deformazione nella direzione normale al campo elettrico. Più in particolare, si supporrà il campo elettrico applicato lungo l'asse Ox_3 , come nell'eq. (4.23), e verranno presi in considerazione i termini γ_{3333} e $\gamma_{1133} = \gamma_{2233}$ [50].

L'elettrostrizione è legata alla dipendenza del tensore delle costanti dielettriche di un materiale dalla deformazione che esso subisce ad opera di forze esterne [50]. Per un materiale isotropo sottoposto ad un campo di deformazioni, il tensore delle costanti dielettriche relative ε_{ij} può essere posto nella forma [49, 50]

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon \delta_{ij} + a_1 S_{ij} + a_2 S_{kk} \delta_{ij} \quad (4.30)$$

in cui ε è la costante dielettrica relativa del materiale non deformato e S_{kk} è la traccia del tensore delle deformazioni S_{ij} . Il coefficiente a_1 descrive la dipendenza di ε_{ij} dalle variazioni di forma a volume costante, nel solido deformato. Il coefficiente a_2 descrive, invece, la dipendenza di ε_{ij} dalle variazioni di densità nel solido deformato [50].

La variazione di ε_{ij} prodotta dalla deformazione produce una variazione dell'energia libera del materiale. Tale variazione può essere espressa in termini di un tensore di sforzo elettrostrittivo, che assume la forma [49, 50]

$$T_{ij}^{elec} = \varepsilon_0 \left(\frac{2\varepsilon - a_1}{2} \right) E_i E_j - \varepsilon_0 \left(\frac{\varepsilon + a_2}{2} \right) E^2 \delta_{ij} \quad . \quad (4.31)$$

Si osservi che, anche in assenza di effetto elettrostrittivo, lo sforzo T_{ij}^{elec} non si annulla, come si ricava imponendo la condizione $a_1 = a_2 = 0$ nell'eq. (4.31). La presenza di tale sforzo residuo, denominato sforzo di Maxwell, può essere giustificata in base alla seguente considerazione. Anche in assenza di effetto elettrostrittivo, l'applicazione di un campo elettrico della direzione dell'asse Ox_3 polarizza il materiale. Le cariche di polarizzazione all'interno del volume occupato dal solido si annullano. Sulle facce normali all'asse Ox_3 , si ottengono quindi due distribuzioni superficiali di carica σ^+ e σ^- , rispettivamente positiva e negativa, che si attraggono per interazione elettrostatica [50, 136]. Si osservi che la presenza delle due distribuzioni di carica σ^+ e σ^- è indipendente dalla presenza degli elettrodi sulla faccia superiore ed inferiore del solido [50]. In realtà, a causa della presenza degli elettrodi, tali cariche sono accumulate su questi ultimi e lo sforzo di Maxwell è analogo all'interazione attrattiva presente tra le due armature di un condensatore.

Di conseguenza, per ottenere l'espressione del solo effetto elettrostrittivo, dall'eq. (4.31) andrebbe sottratto il termine di Maxwell. In questo modo, dal problema vengono idealmente rimossi gli elettrodi e il campione si suppone esteso all'infinito. Tuttavia, nelle comuni condizioni sperimentali e applicative non è possibile prescindere dall'estensione limitata del campione. Per questo motivo, nel seguito della trattazione, il contributo di Maxwell non verrà sottratto e si otterranno delle espressioni operative dei coefficienti elettrostrittivi γ .

All'equilibrio, all'interno del materiale lo sforzo elettrostrittivo è bilanciato dallo sforzo elastico

$$T_{ij}^{elas} = -T_{ij}^{elec} . \quad (4.32)$$

Le eq. (4.31) e (4.32) forniscono le relazioni

$$T_{33}^{elec} = \frac{\varepsilon_0 E^2}{2} [\varepsilon - (a_1 + a_2)] = -T_{33}^{elas} \quad (4.33)$$

e

$$T_{11}^{elec} = T_{22}^{elec} = -\frac{\varepsilon_0 E^2}{2} [\varepsilon + a_2] = -T_{11}^{elas} = -T_{22}^{elas} . \quad (4.34)$$

Gli sforzi elastici T_{33}^{elas} e T_{11}^{elas} (T_{22}^{elas}) per un solido isotropo sono espressi dalle legge di Hooke illustrata nel capitolo 1. Le relazioni ottenute sono qui riportate per maggiore chiarezza

$$T_{ij} = \frac{Y}{1 + \nu} \left[S_{ij} + \left(\frac{\nu}{1 - 2\nu} \right) S_{kk} \delta_{ij} \right] \quad (4.35)$$

$$S_{ij} = \frac{1 + \nu}{Y} \left[T_{ij} - \left(\frac{\nu}{1 + \nu} \right) T_{kk} \delta_{ij} \right] \quad (4.36)$$

avendo indicato con Y il modulo di Young del materiale.

4.3.2 Condizioni al contorno

Come nel caso della piezoelettricità, anche nel caso della risposta elettrostrittiva, le condizioni al contorno determinano il rapporto di proporzionalità tra la

deformazione ed il quadrato del campo elettrico.

In particolare, nel caso in cui gli elettrodi non impediscano la deformazione del materiale, imponendo le condizioni (4.23) e (4.24) si ottengono le seguenti espressioni per i coefficienti elettrostrittivi γ_{3333}^{free} e γ_{1133}^{free} [50]

$$\gamma_{3333}^{free} = \frac{S_{33}}{E_3^2} = -\frac{\varepsilon_0\{\varepsilon(1+2\nu) - [a_1 + a_2(1-2\nu)]\}}{2Y} \quad (4.37)$$

e

$$\gamma_{1133}^{free} = \frac{S_{11}}{E_3^2} = \frac{\varepsilon_0[\varepsilon - \nu a_1 + a_2(1-2\nu)]}{2Y} \quad (4.38)$$

Dalle relazioni precedenti, imponendo la condizione $a_1 = a_2 = 0$ si ottengono i rispettivi contributi dello sforzo di Maxwell

$$\gamma_{3333}^{free(Maxwell)} = -\frac{\varepsilon_0\varepsilon(1+2\nu)}{2Y} \quad (4.39)$$

e

$$\gamma_{1133}^{free(Maxwell)} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon}{2Y} \quad (4.40)$$

Invece, nel caso in cui la presenza degli elettrodi impedisca la deformazione del materiale, imponendo le condizioni (4.23), (4.25) e (4.26) si ottiene la seguente espressione per il coefficiente elettrostrittivo γ_{3333}^{cons} [50]

$$\gamma_{3333}^{cons} = \frac{S_{33}}{E_3^2} = -\frac{\varepsilon_0[\varepsilon - (a_1 + a_2)](1+\nu)(1-2\nu)}{2Y(1-\nu)} \quad (4.41)$$

mentre l'assenza delle deformazioni S_{11} e S_{22} implica $\gamma_{1133}^{cons} = \gamma_{2233}^{cons} = 0$.

Anche in questo caso, il contributo dello sforzo di Maxwell si ricava imponendo nell'eq. (4.41) la condizione $a_1 = a_2 = 0$, ottenendo così

$$\gamma_{3333}^{cons(Maxwell)} = -\frac{\varepsilon_0\varepsilon(1+\nu)(1-2\nu)}{2Y(1-\nu)} \quad (4.42)$$

4.4 Vibrometria

4.4.1 Apparato sperimentale

In Fig. 4.2 è riportato lo schema dell'apparato sperimentale utilizzato per la caratterizzazione della risposta elettromeccanica mediante vibrometria.

Il campione è realizzato deponendo degli elettrodi su due facce opposte del materiale da investigare. Tali elettrodi permettono di applicare al campione una tensione sinusoidale, di frequenza f e ampiezza V_0 , prodotta da un generatore di segnale. Il campione è mantenuto perpendicolare al fascio laser in uscita da un vibrometro (OFV-5000, Polytec).

Il vibrometro - essenzialmente un interferometro di Mach-Zehnder - fornisce un segnale elettrico che segue l'oscillazione della superficie del campione, utilizzando il principio dell'interferometria eterodina. Il fascio prodotto da una sorgente laser (laser He-Ne, $\lambda = 632.8$ nm) viene separato in due fasci coerenti

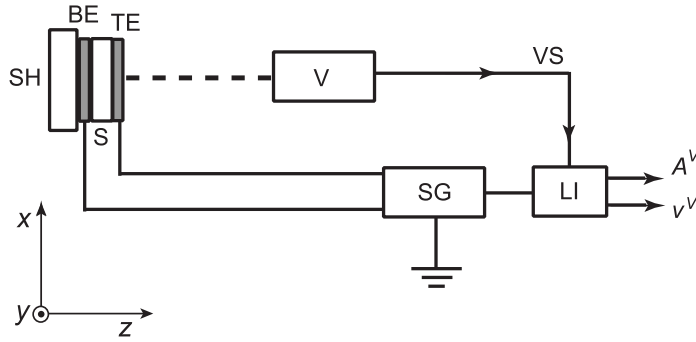


Figura 4.2 Schema dell'apparato sperimentale per la caratterizzazione della risposta elettromeccanica mediante vibrometria. Sono schematizzati: il campione (S) con l'elettrodo superiore (TE) e quello inferiore (BE), il portacampioni (SH), il generatore di segnale (SG), il vibrometro (V), il cui segnale di uscita (VS) viene analizzato dall'amplificatore lock-in (LI) e fornisce un segnale elettrico proporzionale all'ampiezza (A^V) o alla velocità (v^V) di oscillazione.

da un beam-splitter ($\propto e^{i\omega_L t}$, essendo ω_L la pulsazione angolare della radiazione emessa dalla sorgente laser). Il primo dei due fasci è utilizzato come riferimento, dopo che la sua polarizzazione è stata ruotata di π , mediante due passaggi successivi attraverso una lamina a $\lambda/4$ ($\propto e^{-i\omega_L t}$). Al secondo fascio viene aggiunta una componente tramite una cella di Bragg ($\propto e^{i(\omega_L + \omega_B)t}$, essendo ω_B la pulsazione angolare della portante aggiunta dalla cella di Bragg, con $\omega_B \ll \omega_L$). Il segnale così ottenuto incide normalmente alla superficie del campione da analizzare. L'oscillazione della superficie del campione modula il segnale riflesso, attribuendogli una fase $\varphi(t)$ che contiene le informazioni sulla vibrazione del campione ($\propto e^{i(\omega_L + \omega_B)t + \varphi(t)}$). Il segnale così ottenuto ed il riferimento vengono nuovamente sommati, eliminando il termine che dipende dalla frequenza ottica del laser e ottenendo un segnale proporzionale a $e^{i\omega_B t + \varphi(t)}$: la sua demodulazione fornisce $\varphi(t)$.

Dal termine $\varphi(t)$ si può ricavare la modulazione di frequenza (Δf) e la modulazione di fase ($\Delta\phi$), dovute all'effetto Doppler. A partire da Δf , un decodificatore di velocità fornisce un segnale elettrico proporzionale alla velocità $v(t)$ della superficie del campione nella direzione parallela al fascio laser. A partire da $\Delta\phi$, un decodificatore di spostamento fornisce un segnale elettrico proporzionale allo spostamento $z(t)$ della superficie del campione nella direzione parallela al fascio laser. L'utilizzo del decodificatore di velocità è limitato in frequenza a 1.5 MHz. L'utilizzo del decodificatore di spostamento è limitato ad ampiezze di oscillazione di ± 75 nm, nell'intervallo di frequenze da 50 kHz a 20 MHz.

Il segnale elettrico fornito dal vibrometro, proporzionale all'ampiezza o alla velocità di oscillazione della superficie del campione, viene analizzato da un amplificatore lock-in agganciato in fase al generatore di segnale. Il lock-in permette di estrarre le componenti a frequenza f e $2f$ del segnale di uscita del vibrometro. Siano A_f^V (A_{2f}^V) e v_f^V (v_{2f}^V) i segnali di ampiezza e velocità a frequenza f ($2f$) forniti dal lock-in. Tali segnali elettrici devono essere convertiti nell'ampiezza e nella velocità effettive di oscillazione.

L'ampiezza di oscillazione effettiva a frequenza f (A_f) può essere valutata dal segnale fornito dal lock-in mediante la relazione

$$A = A^V \left(\frac{A}{V} \right)_{FS} \sqrt{2} \quad (4.43)$$

in cui $(A/V)_{FS}$ è il valore di fondo scala utilizzato per effettuare la misura; il termine $\sqrt{2}$ è dovuto al fatto che il valore di ampiezza fornito dal lock-in è dato in V_{RMS} .

Analogamente, la velocità effettiva è data dalla relazione

$$v = v^V \left(\frac{v}{V} \right)_{FS} \sqrt{2} \quad (4.44)$$

in cui $(v/V)_{FS}$ è il fondo scala utilizzato per effettuare la misura. La misura della velocità permette di valutare anche l'ampiezza di oscillazione mediante la relazione

$$A_f = \frac{v_f}{2\pi f} \quad (4.45)$$

Un sistema automatico di acquisizione permette di misurare l'oscillazione della superficie del campione lungo una linea e su un'area [137,138]. In questo modo è possibile determinare il modo di vibrazione dell'intera struttura del campione.

Infine, è possibile variare l'ampiezza V_0 del segnale applicato agli elettrodi e misurare le corrispondenti ampiezze di vibrazione a frequenza f (A_f) e $2f$ (A_{2f}). Le curve sperimentali così ottenute permettono di valutare il coefficiente piezoelettrico d_{33} e quello elettrostrittivo γ_{3333} , dove l'indice 3 identifica l'asse z nel riferimento del laboratorio.

In particolare, a frequenze molto minori della prima risonanza meccanica del campione, A_f è proporzionale a V_0 tramite il coefficiente piezoelettrico d_{33} . I punti sperimentali vengono perciò interpolati utilizzando la retta

$$A_f = d_{33}V_0 + A_N \quad (4.46)$$

in cui A_N è una costante introdotta per modellizzare l'effetto del rumore.

Il valore di A_{2f} dipende quadraticamente da V_0 tramite il coefficiente elettrostrittivo γ_{3333} . A frequenze molto minori della prima risonanza meccanica del campione, i punti sperimentali vengono perciò interpolati utilizzando la funzione

$$A_{2f} = \frac{\gamma_{3333}}{2h} V_0^2 + A_N \quad (4.47)$$

in cui h è lo spessore del campione. Si osservi che, tramite le eq. (4.46) e (4.47), dai valori sperimentali di A_f e A_{2f} vengono dedotti i valori apparenti di d_{33} e di γ_{3333} . I valori effettivi di tali coefficienti possono essere valutati mediante considerazioni sull'effetto delle condizioni al contorno.

4.4.2 Calibrazione della tecnica

Per verificare la tecnica, sono stati selezionati tre campioni, le cui proprietà elastiche e piezoelettriche sono riportate in letteratura [48,125–127].

Si osservi che, nella descrizione dei campioni, si farà riferimento a due sistemi di coordinate cartesiane differenti. Nelle primo, indicato come sistema di riferimento del cristallo, gli assi $Ox_1x_2x_3$ coincidono con gli assi cristallografici. I tensori che descrivono le proprietà di un materiale sono riferiti al sistema di riferimento del cristallo. Il secondo sistema di riferimento, indicato come sistema di riferimento del laboratorio, è quello riportato in Fig. 4.2. In tale riferimento, il piano Oxy è quello in cui giacciono gli elettrodi, mentre la tensione è applicata lungo l'asse z .

Il primo ed il secondo campione sono costituiti da due differenti tagli di LiNbO_3 . Il LiNbO_3 appartiene alla classe di simmetria cristallografica $3m$ del sistema trigonale. Il tensore elastico s_{ij} assume la forma [48, 125–127]

$$s = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & -s_{14} & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ s_{14} & -s_{14} & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 2s_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2s_{14} & 2(s_{11} - s_{12}) \end{pmatrix}. \quad (4.48)$$

mentre il tensore piezoelettrico $d_{\alpha\beta}$ assume la forma [48, 127]

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.49)$$

Nel primo campione di LiNbO_3 , il riferimento del laboratorio coincide con quello del cristallo (LiNbO_3 Z-cut). L'area delle facce nel piano Oxy è (12×12) mm^2 e lo spessore (lungo l'asse z) è $h = 1$ mm. Poichè gli elettrodi permettono di applicare una differenza di potenziale nella direzione Ox_3 , la tecnica permette di ricavare il coefficiente piezoelettrico d_{33} dalla misura della deformazione S_{33} in funzione del campo applicato E_3 .

Nel secondo campione di LiNbO_3 , il sistema di riferimento del laboratorio è ottenuto ruotando il riferimento del cristallo di 36° attorno all'asse x (LiNbO_3 36° Y-cut). L'area delle facce nel piano Oxy del riferimento del laboratorio è (12×14) mm^2 e lo spessore (lungo l'asse z) è $h = 1$ mm. In questo caso, il rapporto tra la tensione applicata e la deformazione misurata non individua direttamente uno dei coefficienti. Per valutare tale rapporto, sono necessarie alcune considerazioni.

I tensori che descrivono le proprietà del materiale sono riferiti al sistema di riferimento del cristallo. Per ottenere i corrispondenti tensori nel riferimento del laboratorio è necessario effettuare una rotazione del tensore. Nel caso di una rotazione di un angolo θ attorno all'asse x , la matrice di rotazione assume la forma

$$R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (4.50)$$

Per ruotare la matrice $d_{\alpha\beta}$, è necessario ricostruire il tensore di rango tre d_{ijk} mediante le relazioni (4.17). A partire dal tensore d_{ijk} , si calcola il tensore d'_{ijk}

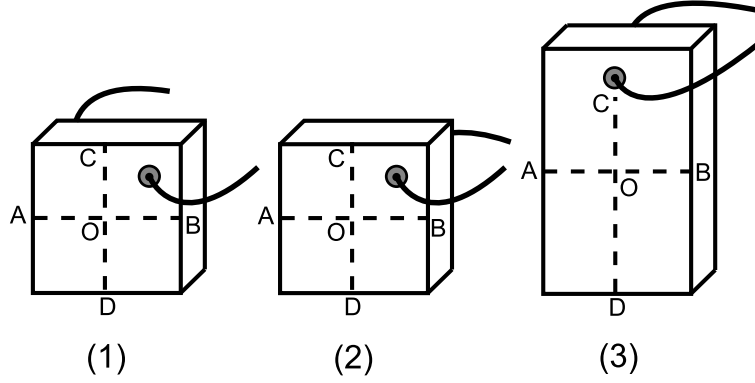


Figura 4.3 Rappresentazione schematica dei campioni caratterizzati: (1) LiNbO₃ Z-cut, (2) LiNbO₃ 36° Y-cut e (3) PZT-8. In figura sono rappresentati anche i contatti elettrici applicati.

nel riferimento del laboratorio tramite la relazione

$$d'_{lmn} = R_{li}R_{mj}R_{nk}d_{ijk} \quad (4.51)$$

Infine, applicando nuovamente le relazioni (4.17) al tensore di rango tre d'_{ijk} , si ottiene la matrice $d'_{\alpha\beta}$. Nel sistema di riferimento ruotato, il campo elettrico è applicato nella direzione Ox_2 . Di conseguenza, la tecnica permette di ricavare il coefficiente piezoelettrico d'_{22} come rapporto tra la deformazione S_{22} e il campo elettrico applicato E_2 . Il coefficiente d'_{22} è legato ai coefficienti $d_{\alpha\beta}$ e al valore dell'angolo θ tramite la relazione [127]

$$d'_{22} = d_{22}\cos^3(\theta) + (d_{15} + d_{31})\cos^2(\theta)\sin(\theta) + d_{33}\sin^3(\theta) \quad (4.52)$$

Si osservi che, per calcolare l'espressione del d'_{22} apparente nel caso in cui gli elettrodi vincolano la deformazione del campione, è necessario risolvere il sistema (4.19) utilizzando il tensore s'_{ij} ottenuto ruotando il tensore s_{ij} . La rotazione del tensore di rango quattro si ottiene tramite l'espressione

$$s'_{mnpq} = R_{mi}R_{nj}R_{pk}R_{ql}s_{ijkl} \quad (4.53)$$

analoga all'eq. (4.51).

Il terzo campione è una ceramica piezoelettrica (PZT-8). L'area delle facce nel piano Oxy è (12×25) mm² e lo spessore (lungo l'asse z) è $h = 1.5$ mm. In seguito al processo di polarizzazione, le ceramiche piezoelettriche risultano invarianti per rotazioni attorno all'asse z di polarizzazione. Di conseguenza, i tensori elastici, elettrici e piezoelettrici assumono la stessa forma di quelli che caratterizzano un cristallo di classe $6mm$ del sistema esagonale.

Il tensore elastico s_{ij} assume la forma

$$s = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s_{11} - s_{12}) \end{pmatrix} \quad (4.54)$$

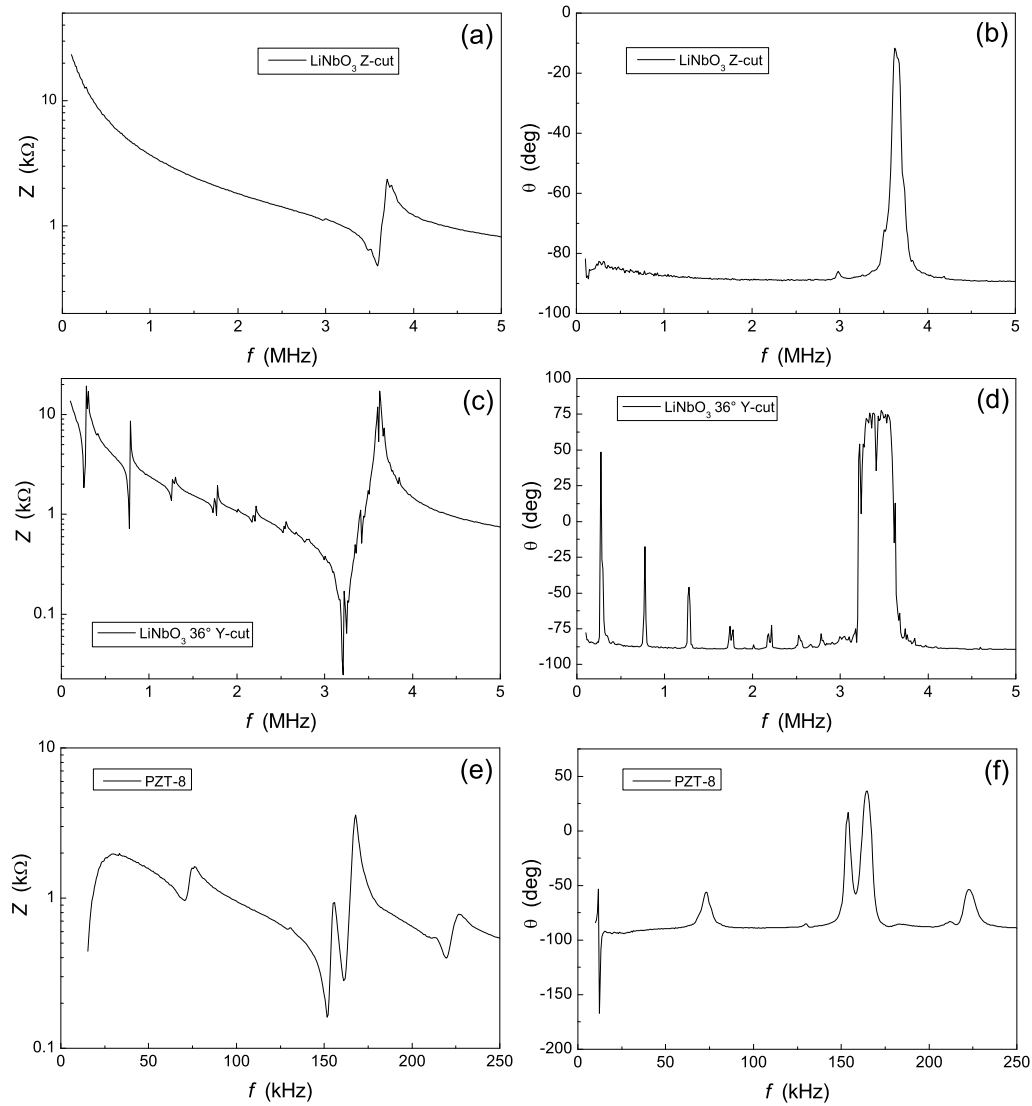


Figura 4.4 Spettri di impedenza complessa dei tre campioni investigati: modulo (a) e fase (b) dell'impedenza del campione LiNbO_3 Z-cut; modulo (c) e fase (d) dell'impedenza del campione LiNbO_3 36° Y-cut; modulo (e) e fase (f) dell'impedenza del campione PZT-8.

mentre il tensore piezoelettrico d_{ij} assume la forma

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.55)$$

Sulle facce Oxy dei tre campioni sono stati realizzati degli elettrodi metallici e sono stati applicati i contatti elettrici, come schematizzato in Fig. 4.3.

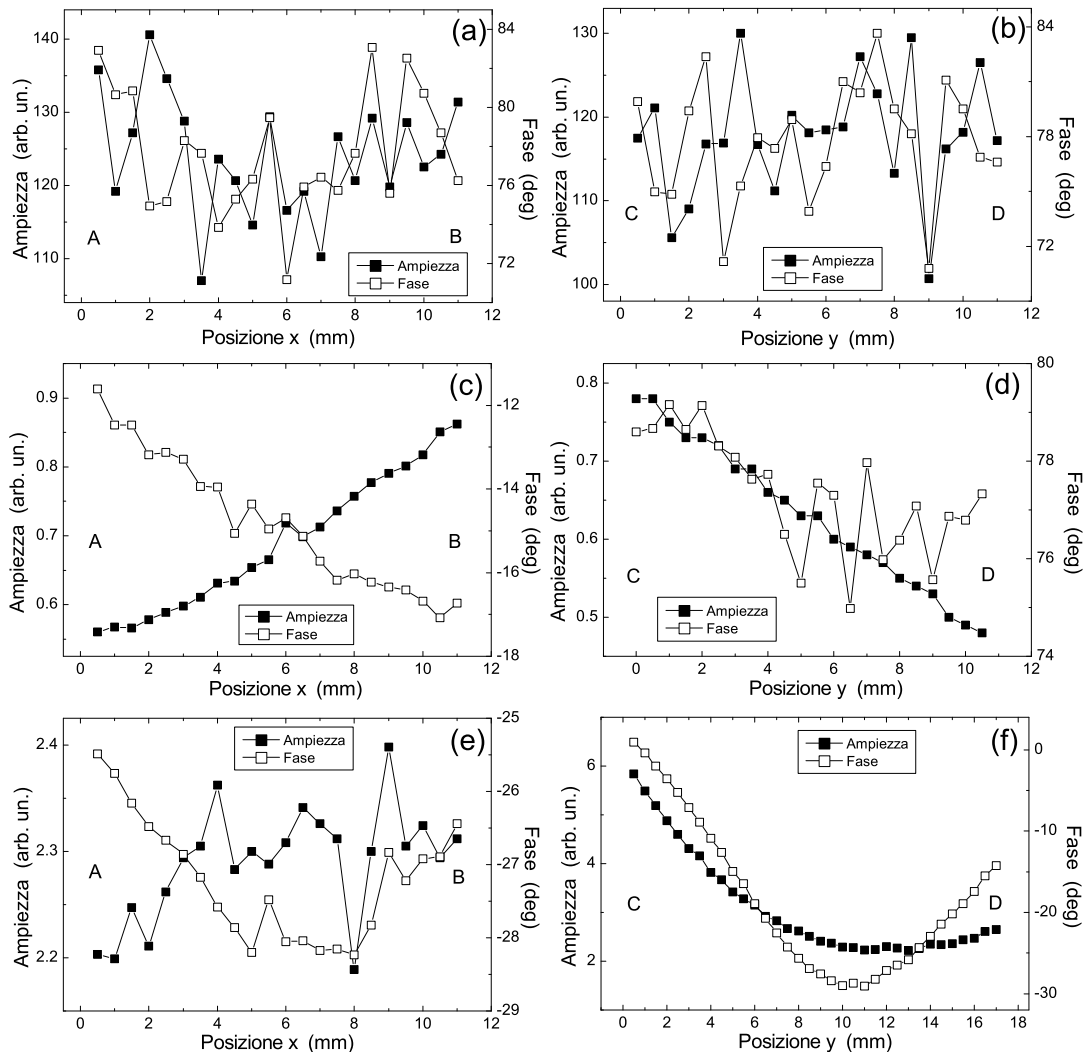


Figura 4.5 Ampiezza e fase di oscillazione lungo l'asse AB (a) e CD (b) del campione LiNbO₃ Z-cut; ampiezza e fase di oscillazione lungo l'asse AB (c) e CD (d) del campione LiNbO₃ 36° Y-cut; ampiezza e fase di oscillazione lungo l'asse AB (e) e CD (f) del campione PZT-8. Le misure sono state effettuate applicando ai campioni un segnale di ampiezza $V_0 = 10$ V e frequenza $f = 1.68$ kHz.

Le impedenze complesse dei tre campioni sono state acquisite al variare della frequenza tramite un impedenzometro (HP 4195A, Hewlett Packard), per verificare la presenza di risonanze elettromeccaniche. Gli spettri ottenuti sono riportati in Fig. 4.4. I valori misurati delle prime frequenze di risonanza sono $f = 2.97$ MHz, $f = 272$ kHz e $f = 73$ kHz, rispettivamente per il campione LiNbO₃ Z-cut, LiNbO₃ 36° Y-cut e PZT-8.

Le misure elettromeccaniche sono state effettuate pilotando i campioni con un segnale alla frequenza $f = 1.68$ kHz, che risulta sufficientemente minore della

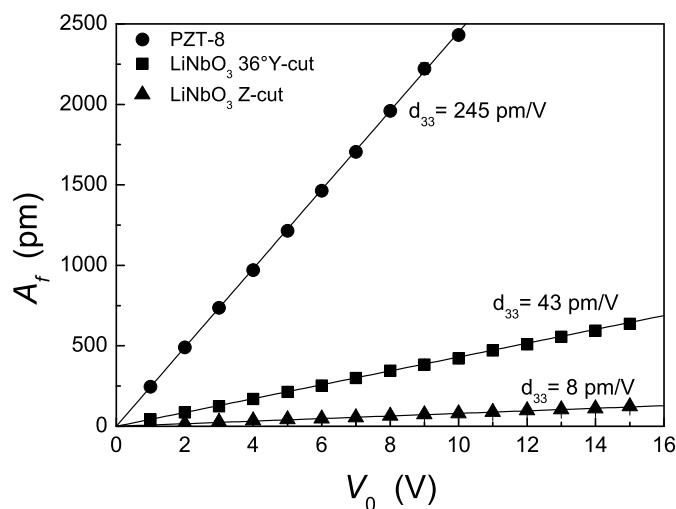


Figura 4.6 Ampiezza di oscillazione meccanica A_f (alla frequenza fondamentale $f = 1.68$ kHz) in funzione dell'ampiezza di oscillazione V_0 della tensione applicata agli elettrodi, per i campioni LiNbO₃ Z-cut, LiNbO₃ 36° Y-cut e PZT-8. I valori del coefficiente d_{33} , nel riferimento del laboratorio, riportati in figura sono stati ottenuti interpolando i risultati sperimentali con l'eq. (4.46).

più bassa risonanza di ciascun campione.

Inizialmente, a ciascun campione è stato applicato un segnale a frequenza $f = 1.68$ kHz di ampiezza $V_0 = 10$ V ed è stato misurato il corrispondente segnale di oscillazione meccanica lungo l'asse mediano orizzontale e verticale, rispettivamente schematizzati dai segmenti AB e CD in Fig. 4.3. L'ampiezza e la fase di oscillazione misurate lungo gli assi AB e CD di ciascun campione sono riportate in Fig. 4.5.

Dai grafici riportati in Fig. 4.5(a) e (b), si osserva che l'oscillazione della superficie del campione LiNbO₃ Z-cut varia di $\pm 15\%$ lungo l'asse AB e di $\pm 9\%$ lungo l'asse CD. Tali oscillazioni sono dovute all'errore sperimentale, che risulta piuttosto elevato poichè il segnale misurato è basso. Analogamente, il grafico di Fig. 4.5(e) mostra che l'oscillazione del campione PZT-8 lungo l'asse AB varia di $\pm 4\%$. Anche tale risultato deve essere attribuito all'errore sperimentale, che è inferiore a quello osservato per il campione LiNbO₃ Z-cut perchè il segnale è più intenso. Al contrario, il grafico in Fig. 4.5(f) evidenzia che l'ampiezza di oscillazione lungo l'asse CD del campione PZT-8 è fortemente dipendente dalla posizione y , variando di $\pm 67\%$; tale dipendenza non può essere attribuita all'errore sperimentale, poichè varia con continuità lungo l'asse CD. Una regolare dipendenza dalla posizione si osserva anche lungo gli assi AB e CD del campione LiNbO₃ 36° Y-cut (in entrambi i casi $\pm 23\%$), come mostrato dai grafici riportati rispettivamente in Fig. 4.5(c) e (d). Tale risultato può essere interpretato confrontando i grafici di Fig. 4.5 con lo schema dei campioni in Fig. 4.3. Si osserva che, nel caso di simmetria nella posizione dei contatti elettrici, l'oscillazione del campione è uniforme a meno dell'errore sperimentale. Al contrario, nel caso di

Campione	d_{Lit}		d_{Exp} (pm/V)
	d_{Lit}^{free} (pm/V)	d_{Lit}^{cons} (pm/V)	
LiNbO ₃ Z-cut	6	5.4	8
LiNbO ₃ 36° Y-cut	38.1	23.4	43
PZT-8	250	130.6	245

Tabella 4.1 Valori del coefficiente piezoelettrico d_{33} (nel riferimento del laboratorio) misurati sperimentalmente (d_{Exp}) e calcolati (d_{Lit}) a partire dai tensori $d_{i\alpha}$ e $s_{\alpha\beta}$ riportati in letteratura, nei due casi di campione libero (d_{Lit}^{free}) e di campione vincolato dagli elettrodi (d_{Lit}^{cons}).

asimmetria nella posizione dei contatti elettrici, la dipendenza dell'oscillazione del campione con la posizione è più marcata e regolare. Tale dipendenza non è legata alla presenza di modi di oscillazione della struttura, come evidenziato dagli spettri di impedenza, ma può essere attribuita alla non idealità degli elettrodi. Tale effetto potrebbe essere ridotto utilizzando delle configurazioni simmetriche dei contatti elettrici. In questo studio, per calibrare la tecnica si è scelto di effettuare le misure elettromeccaniche sui tre campioni nei rispettivi centri (i punti O in Fig. 4.3).

In Fig. 4.6 sono riportati valori dell'ampiezza di oscillazione meccanica (A_f) misurati in funzione dell'ampiezza della tensione applicata agli elettrodi (V_0), alla frequenza fondamentale $f = 1.68$ kHz: la dipendenza lineare tra A_f e V_0 permette di valutare il coefficiente piezoelettrico apparente d_{33} , interpolando i dati sperimentali mediante l'eq. 4.46.

I valori di d_{33} misurati sperimentalmente (d_{Exp}) sono riportati in Tab. 4.1. Come già osservato precedentemente, si ricordi che il pedice 3 è riferito all'asse z del sistema di riferimento del laboratorio: in realtà, mentre il coefficiente d_{Exp} misurato per il campione LiNbO₃ Z-cut e per il campione PZT-8 corrisponde effettivamente al coefficiente d_{33} apparente, per il campione LiNbO₃ 36° Y-cut esso corrisponde al coefficiente d'_{22} apparente, espresso dall'eq. 4.52. Per confronto, in Tab. 4.1 sono riportati i valori teorici di d_{33} (per i campioni LiNbO₃ Z-cut e PZT-8) e di d'_{22} (per il campione LiNbO₃ 36° Y-cut), indicati con d_{Lit} , calcolati mediante i dati riportati in letteratura sia nel caso di campione libero (d_{Lit}^{free}) che nel caso di campione vincolato dagli elettrodi (d_{Lit}^{cons}). Nel primo caso, per i campioni LiNbO₃ Z-cut e PZT-8, il coefficiente d_{Lit}^{free} coincide con l'elemento d_{33} del tensore piezoelettrico, quest'ultimo essendo ben noto in letteratura per entrambi i campioni [48, 125–127]. Per il campione LiNbO₃ 36° Y-cut, il coefficiente d_{Lit}^{free} coincide con l'elemento d'_{22} del tensore piezoelettrico ruotato, ed è stato calcolato sostituendo nell'eq. 4.52 i valori degli elementi del tensore d riportati in letteratura per il LiNbO₃ [125–127]. Nel secondo caso, i valori di d_{Lit}^{cons} per i campioni LiNbO₃ Z-cut e PZT-8 sono stati ottenuti risolvendo il sistema (4.19), utilizzando i tensori $d_{i\alpha}$ e $s_{\alpha\beta}$ riportati in letteratura, e ricavando il coefficiente di proporzionalità tra il campo elettrico applicato E_3 e la conseguente deformazione S_3 . Per il campione LiNbO₃ 36° Y-cut, d_{Lit}^{cons} è stato ottenuto risolvendo il sistema (4.19), utilizzando i tensori $d'_{i\alpha}$ e $s'_{\alpha\beta}$ ruotati tramite le eq. (4.51) e (4.53), e ricavando il coefficiente di proporzionalità tra il campo elettrico applicato E_2

e la conseguente deformazione S_2 .

Confrontando i dati riportati in Tab. 4.1, si osserva che i valori di d_{Exp} sono in accordo con i valori d_{Lit}^{free} , a meno dell'errore sperimentale e tenuto conto della dipendenza dell'ampiezza di oscillazione dalla posizione per il campione LiNbO₃ 36° Y-cut e PZT-8. L'accordo di d_{Exp} con d_{Lit}^{free} , e non con d_{Lit}^{cons} , è coerente con il fatto che la massa degli elettrodi depositi (il cui spessore è di poche decine di nanometri) non vincola la deformazione dei campioni nelle direzioni Ox e Oy .

I risultati ottenuti confermano che la tecnica vibrometrica implementata consente di caratterizzare l'oscillazione della superficie del campione, e di ottenere la misura assoluta del coefficiente d_{33} (nel riferimento del laboratorio) di un materiale piezoelettrico.

Si osservi, infine, che non sono state effettuate misure del coefficiente elettrostrittivo γ_{3333} su campioni di riferimento. Tuttavia, poichè è stato verificato che la tecnica fornisce la misura corretta dell'ampiezza di oscillazione della superficie alla frequenza f , è ragionevole desumere la correttezza delle misure alla frequenza $2f$ e, di conseguenza, del coefficiente γ_{3333} .

4.5 Caratterizzazione elettromeccanica di film polimerici

La tecnica vibrometrica descritta è stata utilizzata per effettuare la caratterizzazione elettromeccanica di un particolare copolimero organico fluorurato. Il copolimero investigato, derivato dal poli(metilmetacrilato) (PMMA), è stato sintetizzato a partire dai monomeri esafluoroisopropil- α -fluoroacrilato (HFIPAF) e α -fluoroacrilato funzionalizzato con il cromoforo *Disperse Red 1* (DR1AF). Il copolimero risultante (HFIP-DR1AF) è formato da una catena principale di poli(α -fluoroacrilato) con gruppi laterali CH(CF₃)₂ e *Disperse Red 1* (DR1). La frazione molare di monomeri sostituiti da gruppi funzionalizzati è $y = 0.46$ [139]. La particolarità del HFIP-DR1AF risiede nella non centrosimmetria dei gruppi laterali di DR1 che dà luogo, a livello microscopico, a spiccate proprietà ottiche non lineari, piezoelettriche ed elettrostrittive. Nei campioni analizzati, un film di HFIP-DR1AF è inglobato in una struttura multistrato, inizialmente progettata e realizzata per effettuare la caratterizzazione ottica non lineare del materiale mediante ellissometria non lineare (NLE) [139]. Il film è stato ottenuto mediante *spin coating* su vetro ricoperto di ossido di zinco drogato (2%) con alluminio (ZnO:Al), che costituisce l'elettrodo inferiore della struttura multistrato. Lo spessore del film ($t = 1.39 \mu\text{m}$) è stato valutato a partire dagli spettri di trasmissione e riflettanza ottica ad incidenza quasi-normale [139]. L'elettrodo superiore è stato realizzato depositando mediante *dc sputtering* uno strato di oro spesso 60 nm.

Il film polimerico così ottenuto è isotropo e non possiede nè proprietà ottiche non lineari nè proprietà piezoelettriche macroscopiche, che richiedono non centrosimmetria globale del materiale. Per rompere le simmetria, i gruppi funzionali polari devono essere orientati (*poling*). Durante la procedura di *poling*, il polimero è stato mantenuto alla temperatura $T_p = 110^\circ\text{C}$. Il *poling* è stato

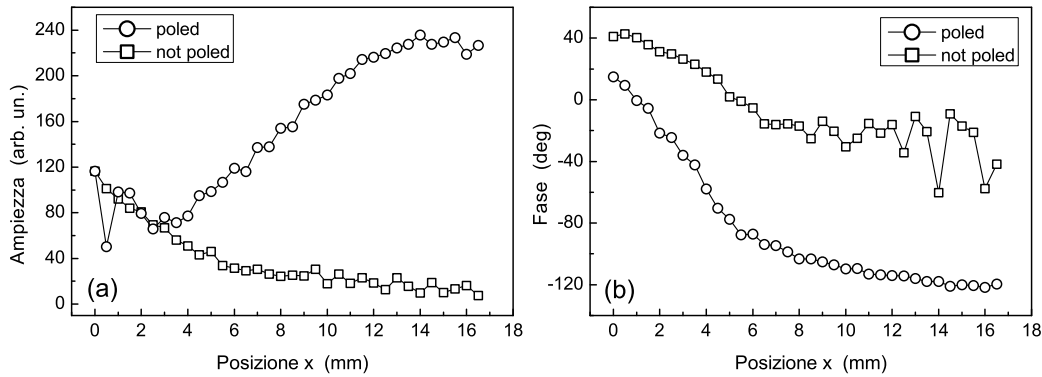


Figura 4.7 (a) Ampiezza di oscillazione e (b) fase misurati dall'amplificatore lock-in, alla frequenza $f = 1.68$ kHz, lungo l'asse dell'elettrodo, per il campione orientato e non orientato.

effettuato applicando agli elettrodi una tensione $V_p = 60$ V, che corrisponde ad un campo elettrico nel polimero $E_p = 43$ V/ μ m, per $\Delta t_p = 10$ min. Applicando un campo elettrico esterno mediante i due elettrodi, è possibile orientare i gruppi polari lungo la direzione Ox_3 . La procedura inversa (*depoling*), per disorientare i dipoli e ritornare in condizione di materiale centrosimmetrico, è stata effettuata mantenendo il campione alla temperatura T_p per un tempo Δt_p , in assenza di campo elettrico applicato.

In questa sezione sono riportati i risultati di uno studio preliminare della risposta elettromeccanica del campione realizzato. Lo studio ha come obiettivo finale la caratterizzazione comparata della risposta elettroottica ed elettromeccanica. Lo studio preliminare si proponeva due scopi differenti: in primo luogo, verificare se i campioni, ottimizzati per la caratterizzazione elettroottica, siano adatti anche alla caratterizzazione elettromeccanica; in secondo luogo, evidenziare il contributo della risposta elettromeccanica alle misure elettroottiche condotte mediante NLE.

Per verificare la presenza di risonanze nel campione, è stato acquisito lo spettro di impedenza complessa tramite l'impedenziometro. A differenza di quanto osservato per i campioni LiNbO₃ Z-cut, LiNbO₃ 36° Y-cut e PZT-8, il campione polimerico non presenta evidenti risonanze. Ciò è causato dalla presenza dell'elettrodo inferiore rigido, che limita la deformazione del campione nelle direzioni Ox e Oy e le sue torsioni. Del resto, a causa del piccolo spessore del film, il modo di spessore del campione si trova a frequenze superiori a quelle investigate. Infine, la dissipazione produce un allargamento della banda delle eventuali risonanze. Le misure elettromeccaniche sono state effettuate alla frequenza fondamentale $f = 1.68$ kHz, per poterle confrontare con le misure elettroottiche [139].

In Fig. 4.7(a) e (b) sono riportati, rispettivamente, i valori dell'ampiezza di oscillazione e della fase misurati dall'amplificatore lock-in (alla frequenza fondamentale $f = 1.68$ kHz) lungo l'asse di simmetria dell'elettrodo superiore, sia

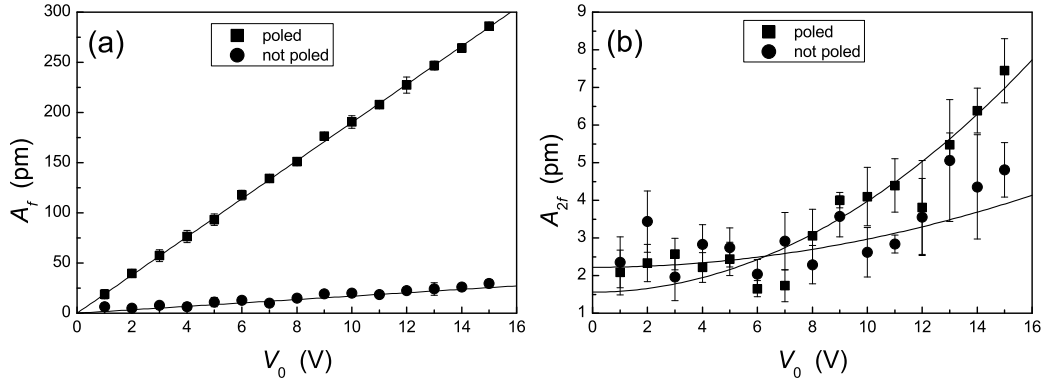


Figura 4.8 (a) Ampiezza dell'oscillazione meccanica a frequenza f (A_f) in funzione dell'ampiezza del segnale di pilotaggio (V_0), per il campione orientato e non orientato; (b) ampiezza dell'oscillazione meccanica a frequenza $2f$ (A_{2f}) in funzione dell'ampiezza del segnale di pilotaggio (V_0), per il campione orientato e non orientato.

prima che dopo la procedura di poling. Dai risultati riportati in Fig. 4.7(a), si osserva che l'oscillazione del campione orientato è altamente disomogenea al variare della posizione lungo l'asse x . In particolare, l'ampiezza maggiore viene rivelata all'estremità destra dell'elettrodo, in corrispondenza del contatto elettrico. Al contrario, l'ampiezza di oscillazione del campione all'estremità sinistra dell'elettrodo, lontano cioè dal contatto elettrico, coincide con l'ampiezza di oscillazione misurata nel caso di campione non orientato. Infine, sia per il campione orientato che per quello non orientato, la fase dell'oscillazione resta costante per x che varia tra 8 e 18 mm.

Per effettuare la misura del coefficiente d_{33} mediante vibrometria, l'oscillazione meccanica deve essere uniforme, ossia l'ampiezza di oscillazione e la fase devono essere costanti, sull'intera superficie del campione. Le misure riportate in Fig. 4.7 mostrano che il campione realizzato non è adatto alla caratterizzazione elettromeccanica mediante tecnica vibrometrica. Di conseguenza, le misure quantitative riportate nel seguito non costituiscono una valutazione di d_{33} e γ_{3333} del polimero, ma rappresentano dei valori apparenti che possono essere confrontati con i risultati delle misure elettroottiche mediante NLE.

La valutazione dei coefficienti d_{33} e γ_{3333} del film polimerico è stata effettuata nel punto $x = 12$ mm, rappresentativo della regione ($12 \text{ mm} < x < 18 \text{ mm}$) in cui ampiezza e fase di oscillazione del campione sono costanti sia prima che dopo la procedura di poling.

In Fig. 4.8(a) sono riportati i valori dell'ampiezza di oscillazione alla frequenza fondamentale f (A_f) in funzione dell'ampiezza della tensione applicata (V_0). Dalla pendenza delle rette di interpolazione, si ricavano i coefficienti $d_{33}^p = 19$ pm/V e $d_{33}^{np} = 1.7$ pm/V, rispettivamente per il campione orientato e non orientato. Il valore di d_{33}^p misurato è piuttosto elevato ed è paragonabile a quello

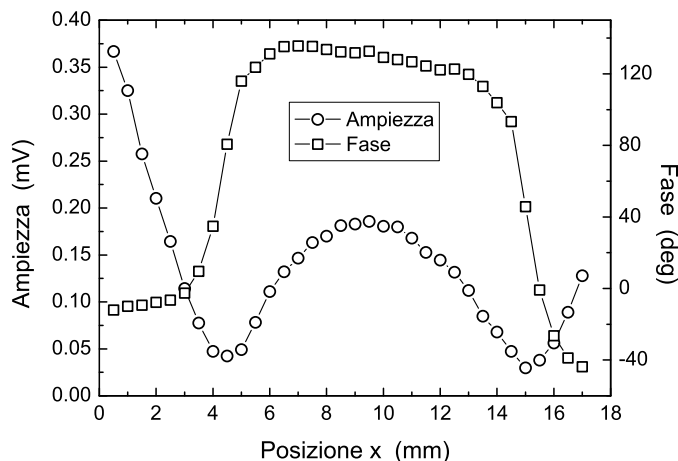


Figura 4.9 Valori dell'ampiezza e della fase misurati dall'amplificatore lock-in, alla frequenza $f = 5$ kHz, lungo l'asse dell'elettrodo, per il campione dopo la procedura di depoling.

mostrato da altri polimeri piezoelettrici [131–133]. Il valore misurato è relativo al coefficiente d_{33} nel caso in cui gli elettrodi vincolino il campione, ed è legato al d_{33} nel caso di campione non vincolato dall'eq. (4.28). Infine, il valore di d_{33} residuo dopo la procedura di depoling è piuttosto elevato e suggerisce una percentuale di dipoli orientati relativamente elevata. Tuttavia, tale risultato non è confermato dalle misure elettroottiche, che rivelano invece un basso coefficiente elettroottico residuo.

Come detto, i coefficienti misurati sono solo apparenti e, realisticamente, rappresentano una stima in eccesso dei corrispondenti valori di d_{33} . La sovrastima dei coefficienti può essere attribuita alla oscillazione non uniforme della superficie del campione ed alla presenza di pseudo-modi a frequenze prossime a quella a cui sono effettuate le misure. Ad esempio, in Fig. 4.9 sono riportati i valori di ampiezza e fase misurati alla frequenza fondamentale $f = 5$ kHz sul campione dopo la procedura di depoling. Si osserva la presenza di uno pseudo-modo (si noti il salto di fase di approssimativamente 180° negli intervalli $4 \text{ mm} < x < 6 \text{ mm}$ e $14 \text{ mm} < x < 16 \text{ mm}$), il cui fattore di merito può influenzare la risposta a $f = 1.68$ kHz in caso di allargamento della banda dovuto a dissipazione.

In Fig. 4.8(b) sono riportati i valori dell'ampiezza di oscillazione alla frequenza $2f$ (A_{2f}) in funzione dell'ampiezza della tensione applicata (V_0). I dati sperimentali, interpolati tramite l'eq. (4.47), forniscono i coefficienti $\gamma_{3333}^p = 7 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ e $\gamma_{3333}^{np} = 2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$, rispettivamente per il campione orientato e non orientato. Poichè la misura è piuttosto rumorosa, non è possibile stabilire se la differenza del valore di γ_{3333} per il campione orientato e non orientato sia reale, o se piuttosto tale variazione debba essere attribuita al rumore e si debba considerare un valore medio $\gamma_{3333}^{av} = 4 - 5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

Per valutare se nella risposta elettromeccanica a $2f$ prevale il termine elet-

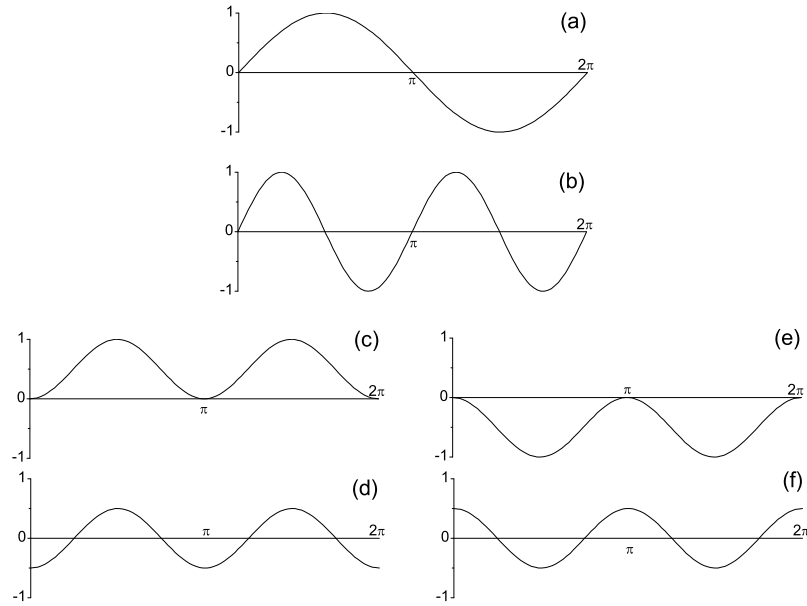


Figura 4.10 (a) segnale di sincronismo, a f , proporzionale a $\sin(x)$; (b) segnale di riferimento a $2f$, generato dal lock-in, proporzionale a $\sin(2x)$; (c) segnale di oscillazione meccanica nel caso $\gamma_{3333} > 0$, proporzionale a $(\sin(x))^2$, e (d) sua componente a $2f$; (e) segnale di oscillazione meccanica nel caso $\gamma_{3333} < 0$, proporzionale a $-(\sin(x))^2$, e (f) sua componente a $2f$.

trostrittivo puro o il termine di Maxwell, nelle misure riportate in Fig. 4.8(b) è stato monitorato lo sfasamento tra l'eccitazione (a frequenza f) e la risposta meccanica (a frequenza $2f$). A tale scopo, la fase del segnale di riferimento per l'amplificatore lock-in è stata variata fino ad annullare lo sfasamento introdotto dall'elettronica nelle misure piezoelettriche (a frequenza f). Successivamente, è stato misurato lo sfasamento tra l'eccitazione e la risposta a frequenza $2f$, che è stato osservato variare tra $\Delta\phi = -140^\circ$ e $\Delta\phi = -160^\circ$. Tale risultato permette di stabilire che il coefficiente γ_{3333} è positivo e nella risposta a $2f$ prevale quindi il termine elettromeccanico puro sul termine di Maxwell. Si considerino, infatti, i grafici delle funzioni riportati in Fig. 4.10. Il segnale di sincronismo, fornito all'amplificatore lock-in dal generatore, è proporzionale a $\sin(x)$ (Fig. 4.10(a)). Per le misure a frequenza $2f$, il lock-in genera il segnale di riferimento proporzionale a $\sin(2x)$ e agganciato in fase al segnale di sincronismo (Fig. 4.10(b)). Se il coefficiente γ_{3333} è positivo, il segnale di oscillazione meccanica è proporzionale a $(\sin(x))^2$ (Fig. 4.10(c)). Il segnale a frequenza $2f$ filtrato dal lock-in è sfasato, rispetto al riferimento a $2f$, di $\Delta\phi = \pi/4 + n\pi$ (Fig. 4.10(d)). Al contrario, se γ_{3333} è negativo, il segnale di oscillazione meccanica è proporzionale a $-(\sin(x))^2$ (Fig. 4.10(e)). Il segnale a frequenza $2f$ filtrato dal lock-in è sfasato, rispetto al riferimento a $2f$, di $\Delta\phi = -\pi/4 + n\pi$ (Fig. 4.10(f)). Di conseguenza, la fase del segnale di oscillazione meccanica a frequenza $2f$ misurata sperimentalmente indica che il coefficiente γ_{3333} è positivo, e dunque il termine elettrostrittivo puro

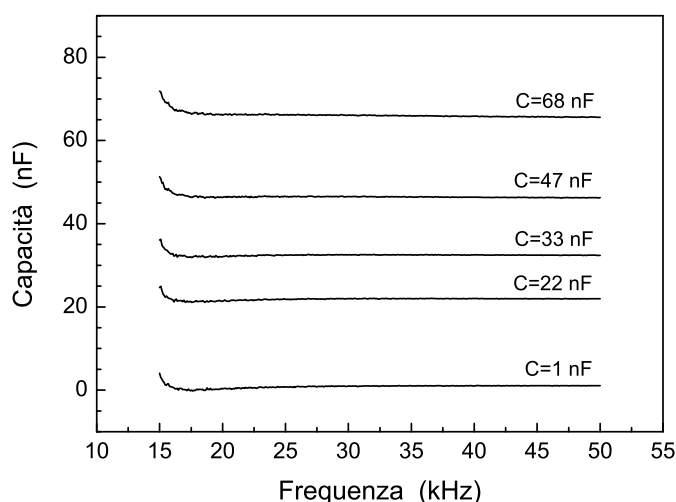


Figura 4.11 Spettri di capacità in funzione della frequenza relativi a condensatori commerciali di differenti capacità nominali (1 nF, 22 nF, 33 nF, 47 nF e 68 nF), misurati tramite l'impedenziometro.

prevale sul termine di Maxwell.

Il termine di Maxwell può essere stimato tramite l'eq. (4.42). Dai dati riportati in letteratura, il modulo di Young e il rapporto di Poisson per il PMMA sono compresi, rispettivamente, negli intervalli 2.4 – 3.3 GPa e 0.35 – 0.4 [140]. La costante dielettrica relativa ε in bassa frequenza è stata valutata a partire dalla misura di capacità del campione investigato, effettuata utilizzando l'impedenziometro. A causa dell'inaccuratezza dello strumento nell'intervallo di frequenze in cui sono state effettuate le misure elettromeccaniche, la capacità è stata misurata nell'intervallo di frequenze più basso nel quale lo strumento è affidabile (15 – 50 kHz). Per verificare l'affidabilità dello strumento, sono stati acquisiti gli spettri di capacità in funzione della frequenza, per a condensatori commerciali con differenti valori nominali di capacità. Alcuni degli spettri ottenuti sono riportati in Fig. 4.11. I valori di capacità misurati sui diversi campioni di riferimento, riportati in Tab 4.2 insieme ai rispettivi valori nominali, confermano l'affidabilità della tecnica.

La capacità del sandwich polimerico è stata valutata in $C_p = 1.7$ nF. La costante dielettrica relativa ε si ottiene da C_p tramite la relazione

$$\varepsilon = \frac{hC_p}{A\varepsilon_0} \quad (4.56)$$

in cui A e h sono, rispettivamente, l'area e lo spessore del condensatore costituito dalla struttura multistrato. L'eq. (4.56) fornisce il valore $\varepsilon = 4.5 - 5.0$. Mediante tale valore, si ottiene il termine di Maxwell $\gamma_{3333}^{cons(Maxwell)} = 1 \pm 0.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

Condensatore	C_N (nF)	C_{Exp} (nF)
A	1	1.1
B	1	1.1
C	1	1.0
D	6.8	7.7
E	22	22
F	33	32.5
G	47	46.5
H	68	66.2
Aperto		20×10^{-3}

Tabella 4.2 Valori sperimentali (C_{Exp}) e valori nominali (C_N) di capacità, misurati tramite l'impedenziometro per differenti condensatori commerciali e nel caso di circuito aperto.

4.6 Microscopia a risposta piezoelettrica

4.6.1 Apparato sperimentale

La tecnica implementata necessita di campioni, analoghi a quelli utilizzati nella tecnica vibrometrica, sui quali sono realizzati due elettrodi. Il campione è posizionato sul supporto di un microscopio AFM, isolato elettricamente rispetto ad esso. La punta AFM, ricoperta di materiale conduttivo, è in contatto con la superficie del campione. Il rivestimento conduttivo dei cantilever utilizzati in questo studio (Mikromasch, dimensioni nominali: $L = 230 \pm 5 \mu\text{m}$, $a = 40 \pm 3 \mu\text{m}$ e $b = 7 \pm 0.5 \mu\text{m}$) è costituito da un multistrato di Ti (20 nm) e Pt (10 nm).

Tra gli elettrodi è applicato un segnale di tensione sinusoidale di frequenza f e ampiezza V_0 , prodotta da un generatore. L'elettrodo superiore e la punta AFM sono cortocircuitati, per ridurre l'interazione elettrostatica [14]. L'oscillazione della superficie del campione, dovuta alla presenza di un campo elettrico alternato nella direzione Oz nel materiale, produce una componente alternata nel segnale di deflessione del cantilever. Il segnale di deflessione, utilizzato dall'elettronica AFM per mantenere il contatto tra punta e campione, è analizzato da un amplificatore lock-in agganciato in fase al generatore di segnale. L'amplificatore lock-in fornisce modulo e fase delle componenti a frequenza f e $2f$ del segnale di deflessione.

L'apparato sperimentale per la caratterizzazione elettromeccanica mediante tecnica PFM è schematizzato in Fig. 4.12 [14].

Un'elettronica esterna analoga a quella utilizzata nell'apparato sperimentale di vibrometria permette di variare l'ampiezza V_0 del segnale applicato agli elettrodi e misurare le corrispondenti ampiezze di vibrazione a frequenza f (A_f) e $2f$ (A_{2f}). Le curve sperimentali così ottenute permettono di valutare il coefficiente piezoelettrico d_{33} e quello elettrostrittivo γ_{3333} , dove l'indice 3 identifica l'asse z nel riferimento del laboratorio.

Si osservi che, a differenza dell'apparato di vibrometria, l'apparato PFM consente la misura assoluta di d_{33} e γ_{3333} solo dopo aver effettuato la calibrazione dello strumento. In particolare, è necessario determinare il rapporto di proporzio-

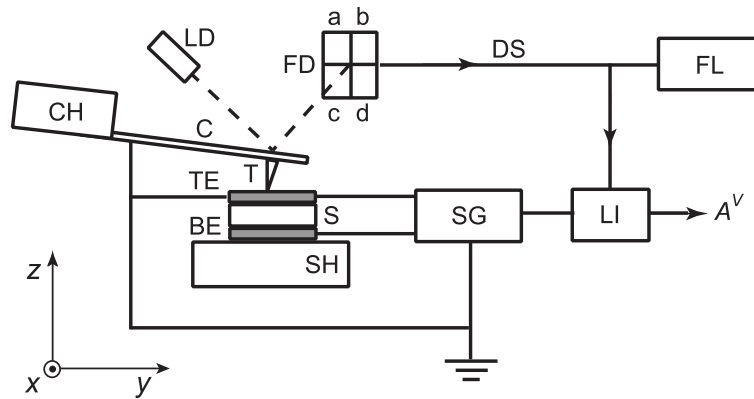


Figura 4.12 Schema dell'apparato sperimentale per la caratterizzazione della risposta elettromeccanica mediante PFM. La testa del microscopio AFM è rappresentata dal cantilever (C), dal suo supporto (CH), dalla punta (T), dal diodo laser (LD) e dal fotodiodo a quattro quadranti (FD). Il campione (S), a cui sono applicati un elettrodo superiore (TE) ed uno inferiore (BE), è posizionato sul portacampioni (SH). Il campione è pilotato da un generatore di segnale (SG). Il segnale di deflessione del cantilever (DS), utilizzato dall'elettronica del microscopio (FL) per mantenere il contatto tra punta e campione, è analizzato dall'amplificatore lock-in (LI) che fornisce un segnale elettrico proporzionale all'ampiezza di oscillazione (A^V).

nalità tra l'ampiezza di oscillazione della superficie del campione e la corrispondente ampiezza del segnale elettrico di deflessione del cantilever. Tale rapporto di proporzionalità dipende dal cantilever utilizzato e dal puntamento del diodo laser. Di conseguenza, la calibrazione deve essere ripetuta ogni volta che si modificano i parametri strumentali del microscopio AFM. Per evitare tale procedura, in questo studio si è preferito non effettuare misure assolute dei coefficienti elettromeccanici. Sono invece state effettuate misure relative, utilizzando un campione di riferimento le cui proprietà elettromeccaniche fossero note in letteratura.

L'implementazione di una procedura sperimentale che fornisce misure relative rispetto ad un campione di riferimento consente di superare le limitazioni alle misure in bassa frequenza imposte dalla presenza dell'elettronica di controreazione dell'AFM, che può influenzare le misure elettromeccaniche. In particolare, a frequenze inferiori alla frequenza di taglio della circuiteria di controreazione, l'elettronica AFM può compensare le oscillazioni della superficie del campione. Al contrario, a frequenze che eccedono la banda dell'elettronica (come nel caso delle misure AFAM), l'oscillazione della superficie del campione non viene attenuata. Nel caso in cui la presenza di risonanze renda necessario effettuare le misure a frequenze basse, sarebbe dunque necessario staccare il circuito di feedback, con la possibilità che insorgano problemi di deriva dello strumento. Al contrario, la tecnica implementata permette di superare queste limitazioni: la presenza del feedback non influenza il rapporto tra le ampiezze dei segnali elettrici di oscillazione misurate sul campione investigato e sul riferimento, poichè il suo effetto è lo stesso su entrambi i campioni.

4.6.2 Calibrazione della tecnica

Per calibrare la tecnica PFM sono stati utilizzati gli stessi campioni di riferimento utilizzati per calibrare la tecnica vibrometrica (LiNbO₃ Z-cut, LiNbO₃ 36° Y-cut e PZT-8).

In Fig. 4.13 sono riportati i valori dell'ampiezza del segnale elettrico di deflessione (A_f^V) misurati dall'amplificatore lock-in al variare dell'ampiezza del segnale di pilotaggio applicato al campione (V_0) alla frequenza fondamentale $f = 1.68$ kHz. Per effettuare le misure, è stato utilizzato un cantilver (Mikromasch, dimensioni nominali: $L = 230 \pm 5 \mu\text{m}$, $a = 40 \pm 3 \mu\text{m}$ e $b = 7 \pm 0.5 \mu\text{m}$) ricoperto da un film conduttivo di Pt-Ti, la cui costante elastica è stata stimata in $k_c = 40$ N/m mediante il metodo di Sader *et al.* descritto nel capitolo 2. Le misure sono state effettuate con un valore di deflessione statica del cantilever pari a 47 nm, che corrisponde ad un carico statico applicato pari a $F_N = 1870$ nN.

I risultati sperimentali sono stati interpolati tramite un fit lineare. I valori del coefficiente angolare delle rette così ottenute sono proporzionali al coefficiente piezoelettrico d_{33} apparente (nel riferimento del laboratorio). Utilizzando il campione PZT-8 come riferimento e assumendo per tale campione il valore $d_{33} = 250$ pm/V, sono stati calcolati i valori del coefficiente d_{33} apparente per i campioni LiNbO₃ Z-cut e LiNbO₃ 36° Y-cut riportati in Fig. 4.13. I risultati ottenuti sono in accordo con i valori misurati con la tecnica vibrometrica e con i valori dei coefficienti riportati in letteratura per i due campioni, a meno dell'errore sperimentale e tenuto conto della dipendenza dell'ampiezza di oscillazione dalla posizione, sia per i campioni investigati che per il riferimento. A differenza di quanto accade per le misure vibrometriche, l'errore commesso sul campione di riferimento si somma a quello commesso sui campioni investigati.

Infine, si osservi che le misure elettromeccaniche effettuate tramite la tecnica PFM sono influenzate dall'effetto dell'indentazione dinamica tra la punta AFM e l'elettrodo, discussa nel capitolo 3. Infatti, in assenza di indentazione, la variazione di spessore del campione (Δh) coincide con la variazione del segnale di deflessione del cantilever. Al contrario, in presenza di indentazione, la variazione di spessore del campione misurata (Δh_{meas}) è minore di quella effettiva (Δh_{eff}) ed è espressa dalla relazione

$$\Delta h_{meas} = \Delta h_{eff} - \delta_d(t) \quad (4.57)$$

essendo $\delta_d(t)$ la profondità di indentazione dinamica. La profondità di indentazione $\delta(t)$ è data dalla somma $\delta(t) = \delta_s + \delta_d(t)$ tra il valore statico (δ_s) e quello dinamico dell'indentazione. Nel caso di contatto hertziano, l'indentazione $\delta(t)$ è espressa dalla relazione [102]

$$\delta(t) = \sqrt[3]{\frac{9}{16R_t E^*{}^2} F_N(t)^2} \quad (4.58)$$

essendo R_t il raggio di curvatura del punta AFM e E^* il modulo di Young ridotto. Il carico normale applicato $F_N(t)$ si calcola a partire dalla deflessione del cantilever $\Delta z(t)$, mediante la relazione

$$F_N(t) = k_c \Delta z(t) = k_c (\Delta z_s + \Delta z_d(t)) \quad (4.59)$$

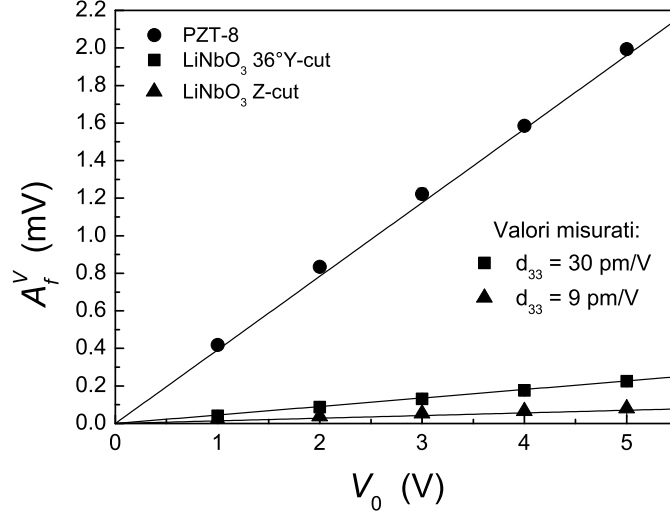


Figura 4.13 Ampiezza di oscillazione del segnale elettrico di deflessione A_f^V (alla frequenza fondamentale $f = 1.68$ kHz) in funzione dell'ampiezza di oscillazione V_0 della tensione applicata agli elettrodi, per i campioni LiNbO₃ Z-cut, LiNbO₃ 36° Y-cut e PZT-8. I valori del coefficiente d_{33} (nel riferimento del laboratorio) per i campioni LiNbO₃ Z-cut e LiNbO₃ 36° Y-cut sono stati calcolati assumendo $d_{33} = 250$ pm/V per il campione PZT-8 utilizzato come riferimento.

in cui Δz_s e $\Delta z_d(t)$ sono, rispettivamente, la componente statica e quella dinamica della deflessione del cantilever. Di conseguenza, anche il carico normale applicato è costituito dalla somma di un termine statico ($F_{N,s} = k_c \Delta z_s$) e di uno dinamico ($F_{N,d}(t) = k_c \Delta z_d(t)$). Combinando le precedenti equazioni, si ottiene

$$\delta(t) = \sqrt[3]{\frac{9}{16R_t E^{*2}} (F_{N,s})^2} \left(1 + \frac{\Delta z_d(t)}{\Delta z_s}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (4.60)$$

Per $|\Delta z_d(t)| \ll \Delta z_s$, l'eq. (4.60) può essere approssimata con lo sviluppo in serie di Taylor arrestato al primo ordine

$$\delta(t) \simeq \sqrt[3]{\frac{9}{16R_t E^{*2}} (F_{N,s})^2} + \frac{2}{3} \sqrt[3]{\frac{9}{16R_t E^{*2}} (F_{N,s})^2} \frac{\Delta z_d(t)}{\Delta z_s}. \quad (4.61)$$

Dalla precedente equazione si ottengono le seguenti espressioni di δ_s e $\delta_d(t)$

$$\delta_s = \sqrt[3]{\frac{9}{16R_t E^{*2}} (F_{N,s})^2} \quad (4.62)$$

e

$$\delta_d(t) = \frac{2}{3} \sqrt[3]{\frac{9}{16R_t E^{*2}} (F_{N,s})^2} \frac{\Delta z_d(t)}{\Delta z_s}. \quad (4.63)$$

La deflessione dinamica del cantilever $\Delta z_d(t)$ è legata al segnale elettrico applicato agli elettrodi $V(t)$ tramite la relazione

$$\Delta z_d(t) = d_{33}^{meas} V(t) \quad (4.64)$$

in cui d_{33}^{meas} è il coefficiente piezoelettrico misurato. Combinando le precedenti equazioni, il coefficiente piezoelettrico effettivo d_{33}^{eff} è dato dalla relazione

$$d_{33}^{eff} = \left(1 + \frac{2}{3} \sqrt[3]{\frac{9}{16R_t E^{*2}} (F_{N,s})^2 \frac{1}{\Delta z_s}} \right) d_{33}^{meas} . \quad (4.65)$$

Di conseguenza, le misure PFM forniscono una stima per difetto del coefficiente piezoelettrico. Il termine correttivo dipende dai parametri sperimentali utilizzati. Nel caso particolare delle misure PFM riportate in Fig. 4.13 può essere valutato in circa il 3%. Tale fattore correttivo risulta quindi essere significativo su di una singola misura. Tuttavia, tale fattore è pressochè costante per le tre misure, poichè dipende solo dal valore della deflessione statica di set-point e dal modulo di Young del materiale con cui sono realizzati gli elettrodi. Di conseguenza, l'indentazione dinamica con influisce nel calcolo dei coefficienti piezoelettrici a partire dai dati riportati in Fig. 4.13, poichè la tecnica implementata utilizza il rapporto tra le ampiezze dei segnali di deflessione dinamica del cantilever relativi al campione investigato ed al campione di riferimento.

Conclusioni

In conclusione, lo studio riporta i principali risultati ottenuti nel corso dell'attività triennale di ricerca, il cui obiettivo è stato la definizione, l'implementazione e lo sviluppo, all'interno del laboratorio di Acustica Fisica, di strumenti, tecniche e metodologie per la caratterizzazione non distruttiva di proprietà morfologiche, meccaniche ed elettromeccaniche di materiali, dalla scala macroscopica a quella nanoscopica.

Nella prima fase dell'attività di ricerca, è stato acquisito un sistema per la microscopia a scansione di sonda (SPM), equipaggiato con una "testa" per microscopia a forza atomica (AFM) ed una per microscopia ad effetto tunnel (STM). Tali strumenti permettono di esplorare la superficie del campione investigato mediante una sonda e di ricavarne informazioni relative alla morfologia. Inizialmente sono state acquisite le competenze di base necessarie all'utilizzo dei microscopi AFM e STM per caratterizzazioni morfologiche di differenti materiali. In particolare, alcuni risultati ottenuti su film compositi realizzati inglobando nanotubi di carbonio a parete singola in matrici polimeriche, sono stati oggetto di pubblicazione.

Successivamente, sono state approfondite le tecniche di indagine AFM che prevedono il contatto tra la punta e la superficie del campione investigato. In particolare, sono state acquisite metodologie di analisi al fine di quantificare le differenti forze di interazione tra la punta AFM ed il campione, a partire dalle curve sperimentali di deflessione del cantilever in funzione della distanza tra punta e campione. Da tali curve è possibile valutare il carico normale statico applicato dal cantilever sulla superficie investigata durante una misura AFM. Inoltre, è possibile quantificare le forze di attrazione, adesione e capillarità tra punta e campione. La valutazione dell'entità dell'interazione tra punta e campione richiede la conoscenza della costante elastica k_c del cantilever. Per ovviare all'incertezza nella stima che di tale parametro fornisce il produttore, è stata implementata la tecnica proposta da Sader *et al.*, che consente di valutare k_c dalla misura sperimentale della prima frequenza di risonanza in aria di un cantilever a sezione rettangolare e del relativo fattore di merito. Il modello utilizzato permette di valutare l'effetto della presenza, sul cantilever, di film metallici (Au, Al, Pt e Ti) per migliorarne la riflettività ottica e/o la conducibilità elettrica.

I risultati ottenuti in questa prima fase dell'attività di ricerca sono stati sinteticamente riportati nel capitolo 2 di questa tesi: è stato descritto il principio di funzionamento di un AFM che opera con la punta in contatto con la superficie del campione; a partire da una curva sperimentale di deflessione del cantilever in funzione della distanza punta-campione, è stata illustrata la procedura che con-

sente di valutare le differenti forze di interazione tra la punta e la superficie del campione investigato; infine, è stata illustrata la tecnica per la determinazione sperimentale della costante k_c , a partire dalla misura della prima frequenza di risonanza in aria del cantilever.

Successivamente è stata implementata la tecnica denominata microscopia acustica a forza atomica (AFAM) per la caratterizzazione delle proprietà meccaniche locali dei materiali. A differenza delle tecniche standard di micro- e nano-indentazione, la tecnica AFAM consente un'elevata risoluzione laterale, è relativamente insensibile all'effetto del substrato nel caso di misura su film sottili ed è non distruttiva.

L'apparato sperimentale AFAM è costituito da una "testa" AFM standard equipaggiata con un trasduttore piezoelettrico che permette di eccitare vibrazioni longitudinali a frequenze ultrasonore nel campione investigato. Mediante un amplificatore lock-in, vengono rivelate le frequenze di risonanza meccaniche del cantilever, la cui punta è in contatto con la superficie del campione. La rigidità di contatto tra punta e campione (k^*) può essere dedotta dalla differenza in frequenza delle risonanze del cantilever, tra due casi di cantilever libero di oscillare in aria e di cantilever che vibra in contatto con la superficie del campione investigato. Tramite il valore di k^* , è possibile calcolare il modulo di indentazione del campione (M_s), dopo aver calibrato la punta mediante un campione di riferimento.

L'affidabilità della tecnica per la misura locale del modulo di indentazione è stata verificata mediante misure puntuali di M_s su differenti materiali, sia anisotropi (singoli cristalli (100) di Si, GaAs e InP) che isotropi (fogli di Pt e Al), le cui proprietà meccaniche sono note in letteratura. Per un materiale isotropo, M_s è legato al modulo di Young E ed al rapporto di Poisson ν . Per un materiale anisotropo, M_s deve essere calcolato numericamente a partire dagli elementi del tensore di elasticità c_{ij} . Di conseguenza, per interpretare i risultati sperimentali ottenuti mediante le misure AFAM, è stato necessario acquisire il formalismo tensoriale che descrive il comportamento di solidi elastici anisotropi mediante la legge di Hooke generalizzata, che lega le grandezze meccaniche di sforzo (*stress*) e deformazione (*strain*) mediante i tensori elastici c_{ij} (*stiffness*) e s_{ij} (*compliance*). La teoria generale dell'elasticità studiata è stata sommariamente riportata nel capitolo 1 della tesi.

Durante la fase di verifica della tecnica, è stato esaminato in dettaglio l'effetto della geometria della punta AFM nelle misure del modulo di indentazione locale. In particolare, è stato evidenziato il ruolo dell'abrasione nelle misure di rigidità di contatto in funzione del carico normale statico applicato dalla punta AFM sulla superficie del campione. Alcuni risultati ottenuti in questa fase sono stati oggetto di pubblicazione.

La tecnica AFAM è stata ulteriormente sviluppata per permettere di acquisire, simultaneamente alla topografia standard AFM, immagini che riflettano sia qualitativamente che quantitativamente le proprietà elastiche della superficie del campione investigato. In particolare, in ogni punto della superficie scansionata, viene acquisito il valore della prima e della seconda frequenza di risonanza del cantilever in contatto con la superficie del campione. Le immagini acustiche

così ottenute riflettono le proprietà elastiche locali della superficie del campione. Inoltre, le immagini AFAM della prima e della seconda frequenza di risonanza di contatto possono essere processate numericamente per ottenere la ricostruzione quantitativa della mappa del valore locale assunto dal modulo di indentazione sulla superficie del campione. La tecnica è stata dimostrata su di un campione metallografico di GaAs (110), preparato inglobando singoli cristalli di GaAs in una matrice di resina epossidica. I risultati ottenuti sono stati oggetto di pubblicazione.

La tecnica implementata è stata utilizzata per caratterizzare il modulo di indentazione di film di *diamondlike carbon* (DLC) depresso su un substrato di molibdeno mediante ablazione laser da un target di *glassy carbon* (GC). Le mappe di modulo di indentazione hanno rivelato la presenza, nel film, di agglomerati di carbonio amorfo ablato dal target di GC e depositati sul substrato, senza alcun riarrangiamento dei legami. I risultati ottenuti in questa fase sono stati oggetto di pubblicazione.

La descrizione dettagliata della tecnica AFAM, dell'apparato sperimentale, delle misure di calibrazione e dei risultati ottenuti sui campioni di DLC è riportata nel capitolo 3 della tesi.

Successivamente, obiettivo dell'attività di ricerca è stato l'implementazione della tecnica denominata microscopia a risposta piezoelettrica (PFM) per la caratterizzazione delle proprietà elettromeccaniche - piezoelettricità ed elettrostrizione - di un materiale.

L'apparato sperimentale PFM è realizzato a partire da un apparato AFM standard. Sul campione vengono realizzati due elettrodi, che consentono l'applicazione di un campo elettrico alternato di ampiezza V_0 e frequenza f , il valore di quest'ultima essendo scelto molto minore della prima frequenza di risonanza del campione. La punta AFM, in contatto con uno degli elettrodi, permette di rivelare le oscillazioni del campione prodotte da tale campo. La componente della deformazione a frequenza f permette di caratterizzare l'effetto piezoelettrico, mentre la componente a frequenza $2f$ permette di caratterizzare l'effetto elettrostrittivo.

Per verificare la tecnica PFM sono stati selezionati dei materiali (LiNbO_3 Z-cut, LiNbO_3 36° Y-cut e PZT-8) i cui tensori elastici e piezoelettrici sono noti dalla letteratura. A differenza della tecnica AFAM, l'utilizzo dei campioni di riferimento per la verifica della tecnica PFM richiede una caratterizzazione preliminare e globale dell'oscillazione dei campioni stessi. A tale scopo, è stata implementata una tecnica di caratterizzazione piezoelettrica ed elettrostrittiva mediante vibrometria laser standard: l'apparato sperimentale realizzato è analogo a quello utilizzato nelle misure PFM, con la differenza che la deformazione del campione prodotta dall'applicazione del campo elettrico alternato viene rivelata mediante un vibrometro laser.

Nella fase di caratterizzazione preliminare dei materiali di riferimento, sono stati acquisiti gli spettri di impedenza complessa dei campioni, allo scopo di verificare la presenza di risonanze e di individuare una frequenza f alla quale effettuare le misure elettromeccaniche.

Successivamente, mediante l'uso di due motori indipendenti che permettono

la traslazione del vibrometro nel piano perpendicolare al suo fascio laser, sono state effettuate delle scansioni della superficie dei campioni, eccitati con una tensione alternata di ampiezza fissa e frequenza f , per verificarne l'uniformità di oscillazione. Tale caratterizzazione ha mostrato che la simmetria dei contatti elettrici applicati agli elettrodi influisce sull'uniformità dell'oscillazione della superficie dei campioni.

Infine, la misura dell'ampiezza di oscillazione in funzione dell'ampiezza del segnale elettrico di tensione applicato agli elettrodi permette di determinare il valore del coefficiente piezoelettrico d_{333} , essendo Ox_3 l'asse normale alle facce del campione sulle quali sono realizzati gli elettrodi. I valori di d_{333} misurati sui campioni di riferimento hanno dimostrato l'affidabilità della tecnica vibrometrica per la caratterizzazione elettromeccanica dei campioni su scala macroscopica.

Successivamente, i campioni di riferimento sono stati utilizzati per validare la tecnica PFM: i valori di d_{333} misurati in questo caso sono in accordo sia con quelli ottenuti con la tecnica vibrometrica che con quelli calcolati teoricamente, dimostrando l'affidabilità della tecnica.

Infine, la tecnica vibrometrica è stata utilizzata per caratterizzare il comportamento piezoelettrico ed elettrostrittivo di un film di un copolimero organico fluorurato. Il campione, formato da una catena principale di poli(α -fluoroacrilato) funzionalizzata con gruppi laterali $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ e *Disperse Red 1* (DR1), è stato depositato mediante *spin coating* su di un substrato di vetro ricoperto di ossido di zinco drogato con alluminio, che costituisce l'elettrodo inferiore, mentre l'elettrodo superiore è costituito da un film di Au depositato mediante *sputtering*. I gruppi polari sono stati orientati mediante la procedura di *poling*.

L'analisi vibrometrica della superficie del campione ha mostrato una elevata non uniformità del segnale di oscillazione meccanica. Di conseguenza, non è possibile determinare correttamente il valore del coefficiente piezoelettrico d_{333} del campione e, pertanto, ne è stato determinato un valore apparente. Analogamente, è stato valutato il coefficiente elettrostrittivo γ_{3333} .

Una sintetica presentazione della teoria della piezoelettricità e dell'elettrostrizione, la descrizione dettagliata delle tecniche vibrometrica e PFM, dei rispettivi apparati sperimentali, delle misure di calibrazione e dei risultati ottenuti sui film polimerici sono riportate nel capitolo 4 della tesi.

Appendice A

Publicazioni del candidato

In questa sezione sono riportati i risultati di studi a cui il candidato ha collaborato e che sono stati oggetto di pubblicazione su riviste internazionali. Di ciascun lavoro è riportato il titolo e l'*abstract*, rimandando per i dettagli ai singoli articoli.

A.1 Appendice al capitolo 2

A.1.1 Modulation of the electrical properties in single-walled carbon nanotube/conducting polymer composites

The preparation and electrical characterization of a new class of composite layers formed by dispersing single-walled carbon nanotubes (SWNT) in 1,8-diaminonaphthalene polymer, the poly(1,8-DAN), are described.

The material was grown on the surface of Pt plates by electropolymerization of 1,8-diaminonaphthalene (1,8-DAN) monomer in the presence of nanotubes. This synthesis method allows the simultaneous deposition of both the host polymer matrix and the filler nanotubes. A series of composite films were prepared using untreated nanotubes as well as nanotubes treated with KOH, HNO₃ and HNO₃/H₂SO₄ solutions. The structural features of the nanotubes and of the films produced have been investigated using Raman spectroscopy. Insight into the nature of nanotube dispersion and nanotube-polymer association was gained by AFM and STM analysis and by FE-SEM inspection after removing the outermost portion of composite films.

The charge transport in composite films is found to be strongly enhanced by the nanotube insertion. Depending on the SWNTs processing, currents up to 30 mA, higher by a factor of about 140 than those of the pure poly(1,8-DAN) films, were measured with an applied voltage of 250 mV [121].

A.2 Appendice al capitolo 3

A.2.1 Effect of tip geometry on local indentation modulus measurement via atomic force acoustic microscopy technique

Atomic Force Acoustic Microscopy (AFAM) is a dynamical AFM-based technique, very promising for non-destructive analysis of local elastic properties of materials. AFAM technique represents a powerful investigation tool in order to retrieve quantitative evaluations of the mechanical parameters, also at nanoscale. The quantitative determination of elastic properties by AFAM technique is strongly influenced by a number of experimental parameters that, at present, are not fully under control. One of such issues is that the quantitative evaluation require the knowledge of the tip geometry effectively contacting the surface during the measurements. We present and discuss an experimental approach able to determine, at first, tip geometry from contact stiffness measurements and, on the basis of the achieved information, to measure samples indentation modulus. The reliability and the accuracy of the technique has been successfully tested on samples (Si, GaAs and InP) with very well known structural and morphological properties and with indentation modulus widely reported in literature [19].

A.2.2 Local indentation modulus characterization of diamondlike carbon films by atomic force acoustic microscopy two contact resonance frequencies imaging technique

Two contact resonance frequencies atomic force acoustic microscopy imaging technique has been used to evaluate local indentation modulus of a diamond-like carbon film deposited on a molybdenum foil by laser ablation from glassy carbon target. Acoustic images were obtained by measuring both the first and the second contact resonance frequency at each point of the scanned area, and then by numerically evaluating local contact stiffness values and by reconstructing an indentation modulus bi-dimensional pattern. The wide difference of the indentation modulus values allows to discriminate the presence of residual glassy carbon agglomerates in the diamond-like carbon film [32].

A.2.3 Local indentation modulus characterization via two contact resonance frequencies atomic force acoustic microscopy

Atomic force acoustic microscopy is a dynamical AFM-based technique developed for non-destructive characterization of elastic properties of materials at micrometrical and sub-micrometrical scale. A standard AFM apparatus is equipped with a piezoelectric transducer exciting longitudinal oscillations at ultrasonic frequencies in the sample under investigation. Tip-sample contact stiffness is ob-

tained through the values of the measured resonance frequencies of the cantilever contacting the sample surface, thus allowing one to obtain the value of the sample indentation modulus. The paper describes a generalization of the technique: while performing topography, the first and the second contact resonance frequencies are acquired at each point of the scanned area. Data are then properly processed and acoustic images are obtained as a bi-dimensional pattern of the indentation modulus over the imaged samples area. The technique is illustrated in two different kinds of sample: a metallographic (110) GaAs sample, prepared by incorporating GaAs single crystals into an epoxy matrix, and a diamond-like carbon film, deposited on a Mo substrate by laser ablation from a glassy carbon target [33].

A.3 Appendice al capitolo 4

A.3.1 Harmonic and subharmonic acoustic wave generation in finite structures

The generation of harmonic and subharmonic vibrations is considered in a finite monodimensional structure, as it is produced by the nonlinear acoustic characteristics of the medium. The equation of motion is considered, where a general function of the displacement and its derivatives acts as the forcing term for (sub)harmonic generation and a series of ‘selection rules’ is found, depending on the sample constrains. The localization of the nonlinear term is also considered that mimics the presence of defects or cracks in the structure, together with the spatial distribution of subharmonic modes. Experimental evidence is given relative to the power law dependence of the harmonic modes vs. the fundamental mode displacement amplitude, and subharmonic mode distribution with hysteretic effects is also reported in a cylindrical sample of piezoelectric material [138].

A.3.2 Concentration dependence of the optical nonlinearity in extremely doped fluorinated organic copolymers

In this work we investigated the second-order nonlinear optical properties of a group of Disperse-Red-1-based electro-optic fluorinated copolymers, synthesized with two fluorinated monomers: the hexafluoroisopropyl alphafluoroacrylate monomer and the alphafluoroacrylate monomer bearing the Disperse Red 1 chromophore. Copolymers, with a concentration of chromophore substituted groups ranging from 46% to 75% molar, were synthesized and deposited as single films on glass substrates, for second-harmonic generation, and as sandwich structures with electrodes, for nonlinear ellipsometry measurements. For large concentrations of substituted groups, cracking of the films was observed and did not allow for any electro-optic characterization by nonlinear ellipsometry. The second-harmonic generation tensor main component d_{33} was retrieved by means

of second-harmonic generation at $\lambda = 1064$ nm for each concentration. The results obtained for the copolymer with the lowest concentration are compared with those obtained by nonlinear ellipsometry at $\lambda = 1550$ nm and used as a calibration to infer information on the electro-optic properties at large concentrations. Stability of the poling-induced second-order nonlinear properties was checked by means of nonlinear ellipsometry. By using the temperature scanning technique, a depolarization temperature $T_{dep} = 124^\circ\text{C}$ was measured, while the use of the isothermal relaxation technique allowed to observe two different decay regimes, a Vogel-Fulcher-Taman-Hesse one for temperatures above 110°C and an Arrhenius one for temperatures below 110°C , with activation energy $E_A \approx 58$ kcal/mol [139].

A.4 Altri lavori del candidato

A.4.1 Second order nonlinear optical properties of zinc oxide films deposited by low temperature dual ion beam sputtering

We investigated second order optical nonlinearity of zinc oxide thin films, grown on glass substrates by the dual ion beam sputtering technique under different deposition conditions. Linear optical characterization of the films was carried out by spectrophotometric optical transmittance and reflectance measurements, giving the complex refractive index dispersion. Resistivity of the films was determined using the four-point probe sheet resistance method. Second harmonic generation measurements were performed by means of the Maker fringes technique where the fundamental beam was originated by nanosecond laser at $\lambda = 1064$ nm. We found a relatively high nonlinear optical response, and evidence of a dependence of the nonlinear coefficient on the deposition parameters for each sample. Moreover, the crystalline properties of the films were investigated by x-ray diffraction measurements and correlation with second order nonlinearity were analyzed. Finally, we investigated the influence of the oxygen flow rate during the deposition process on both the second order nonlinearity and the structural properties of the samples [141].

A.4.2 Second harmonic generation in AlGa_xN, GaN and Al_xGa_{1-x}N/GaN multiple quantum well structures

Second harmonic generation coefficients of GaN and Al_xGa_{1-x}N ($x = 0.08$) thin films, deposited by MOCVD on a sapphire 0001 layer, were deduced through the standard Maker fringes method. Measurements were performed at $\lambda = 1064$ nm using a Nd:YAG Q-Switched laser. The measured ratio between the d_{33} and d_{31} coefficients allowed to retrieve information on the degree of crystallinity of the thin film samples, that was found to be higher in thicker films. The presence of tiny oscillations in the SHG detected signal as a function of the incidence angle of the fundamental beam on the samples is discussed and related

to the reflectance at the sample-air interfaces. Finally, nonlinear coefficients for three $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ multiple quantum well (MQW) samples ($x = 0.08$ and $x = 0.15$) were determined and compared to the values obtained for GaN crystalline thin films [142].

Bibliografia

- [1] L. S. Fan, Y. C. Tai, and R. S. Muller, *Integrated movable micromechanical structures for sensors and actuators*, IEEE Trans. Electron Devices **35**, 724 (1988).
- [2] N. Yao and Z. L. Wang, Eds., *Handbook of microscopy for nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers (New York, U.S.A.), 2005.
- [3] G. Binnig and H. Rohrer, *In touch with atoms*, Rev. Mod. Phys. **71**, S324 (1999).
- [4] G. Binnig and H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy*, IBM J. Res. Develop. **44**, 279 (2000).
- [5] G. Binnig and H. Rohrer, *Surface imaging by scanning tunneling microscopy*, Ultramicroscopy **11**, 157 (1983).
- [6] G. Binnig and H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy*, Surf. Sci. **126**, 236 (1983).
- [7] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Atomic force microscope*, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [8] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press (New York, U.S.A.), 1994.
- [9] B. P. Jena and J. K. H. Hörber, Eds., *Atomic force microscopy in cell biology*, Academic Press (New York, U.S.A.), 2002.
- [10] U. Rabe, J. Janser, and W. Arnold, *Vibration of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: theory and experiment*, Rev. Sci. Instrum. **67**, 3281 (1996).
- [11] U. Rabe, S. Amelio, M. Kopycinska, S. Hirsekorn, M. Kempf, M. Göken, and W. Arnold, *Imaging and measurement of local mechanical material properties by atomic force acoustic microscopy*, Surf. Interface Anal. **33**, 65 (2002).
- [12] U. Rabe, E. Kester, and W. Arnold, *Probing linear and non-linear tip-sample interaction forces by atomic force acoustic microscopy*, Surf. Interface Anal. **27**, 386 (1999).

- [13] U. Rabe, S. Amelio, E. Kester, V. Scherer, S. Hirsekorn, and W. Arnold, *Quantitative determination of contact stiffness using atomic force acoustic microscopy*, *Ultrasonics* **38**, 430 (2000).
- [14] J. A. Christman, R. R. Woolcott, K. A. I., and R. J. Nemanich, *Piezoelectric measurements with atomic force microscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3851 (1998).
- [15] S. Amelio, A. V. Goldade, U. Rabe, V. Scherer, B. Bhushan, and W. Arnold, *Measurement of elastic properties of ultra-thin diamond-like carbon coatings using atomic force acoustic microscopy*, *Thin Solid Films* **392**, 75 (2001).
- [16] M. Kopycinska-Müller, R. H. Geiss, J. Müller, and D. C. Hurley, *Elastic-property measurements of ultrathin films using atomic force acoustic microscopy*, *Nanotechnology* **16**, 703 (2005).
- [17] D. C. Hurley, K. Shen, N. M. Jennett, and J. A. Turner, *Atomic force acoustic microscopy methods to determine thin-film elastic properties*, *J. Appl. Phys.* **94**, 2347 (2003).
- [18] U. Rabe, M. Kopycinska, S. Hirsekorn, J. Muñoz Saldaña, G. A. Schneider, and W. Arnold, *High-resolution characterization of piezoelectric ceramics by ultrasonic scanning force microscopy techniques*, *J. Phys. D* **35**, 2621 (2002).
- [19] D. Passeri, A. Bettucci, M. Germano, M. Rossi, A. Alippi, S. Orlanducci, M. L. Terranova, and M. Ciavarella, *Effect of tip geometry on local indentation modulus measurement via atomic force acoustic microscopy technique*, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 093904 (2005).
- [20] E. Kester, U. Rabe, L. Presmanes, P. Tailhades, and W. Arnold, *Measurement of Young's modulus of nanocrystalline ferrites with spinel structures by atomic force acoustic microscopy*, *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 1275 (2000).
- [21] D. C. Hurley, R. H. Geiss, M. Kopycinska-Müller, J. Müller, D. T. Read, J. E. Wright, N. M. Jennett, and A. S. Maxwell, *Anisotropic elastic properties of nanocrystalline nickel thin films*, *J. Mater. Res.* **20**, 1186 (2005).
- [22] J. Shin, B. J. Rodriguez, A. P. Baddorf, T. Thundat, E. Karapetian, M. Kachanov, A. Gruverman, and S. V. Kalinin, *Simultaneous elastic and electromechanical imaging by scanning probe microscopy: theory and applications to ferroelectric and biological materials*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 2102 (2005).
- [23] M. Kopycinska, C. Ziebert, H. Schmitt, U. Rabe, S. Hirsekorn, and W. Arnold, *Nanoscale imaging of elastic and piezoelectric properties of nanocrystalline lead calcium titanate*, *Surf. Sci.* **532**, 450 (2003).

- [24] M. Muraoka, *Sensitivity-enhanced atomic force acoustic microscopy with concentrated-mass cantilevers*, *Nanotechnology* **16**, 542 (2005).
- [25] H. R. Zeng, H. F. Yu, S. X. Hui, R. Q. Chu, G. R. Li, H. S. Luo, and Q. R. Yin, *Local elasticity imaging of ferroelectric domains in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$ single crystals by low-frequency atomic force acoustic microscopy*, *Solid State Commun.* **133**, 521 (2005).
- [26] U. Rabe, V. Scherer, S. Hirsekorn, and W. Arnold, *Nanomechanical surface characterization by atomic force acoustic microscopy*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 1506 (1997).
- [27] M. Prasad, M. Kopycinska, U. Rabe, and W. Arnold, *Measurement of Young's modulus of clay minerals using atomic force acoustic microscopy*, *Geophys. Res. Lett.* **29**, 1172 (2002).
- [28] U. Rabe, M. Kopycinska, S. Hirsekorn, and W. Arnold, *Evaluation of the contact resonance frequencies in atomic force acoustic microscopy as a method for surface characterisation*, *Ultrasonics* **40**, 49 (2002).
- [29] B. Foster, *Focus on microscopy-elasticity imaging: new views for polymers, proteins, ceramics, and advanced materials*, *Am. Lab.* **36**, 30 (2004).
- [30] D. C. Hurley, M. Kopycinska-Müller, A. B. Kos, and R. H. Geiss, *Nanoscale elastic-property measurements and mapping using atomic force acoustic microscopy methods*, *Meas. Sci. Technol.* **16**, 2167 (2005).
- [31] D. C. Hurley, M. Kopycinska-Müller, A. B. Kos, and R. H. Geiss, *Quantitative elastic-property measurements at the nanoscale with atomic force acoustic microscopy*, *Adv. Eng. Mater.* **7**, 713 (2005).
- [32] D. Passeri, A. Bettucci, M. Germano, M. Rossi, A. Alippi, V. Sessa, A. Fiori, E. Tamburri, and M. L. Terranova, *Local indentation modulus characterization of diamond-like carbon films by atomic force acoustic microscopy two contact resonance frequencies imaging technique*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 121910 (2006).
- [33] D. Passeri, A. Bettucci, M. Germano, M. Rossi, A. Alippi, A. Fiori, E. Tamburri, M. L. Terranova, and J. J. Vlassak, *Local indentation modulus characterization via two contact resonance frequencies atomic force acoustic microscopy*, *Microelectr. Eng.*, in press (2006).
- [34] D. C. Hurley, M. Kopycinska-Müller, E. D. Langlois, and N. Barbosa III, *Mapping substrate/film adhesion with contact-resonance-frequency atomic force microscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 021911 (2006).
- [35] H. N. Lin, S. H. Chen, S. H. Ho, P. R. Chen, and I. N. Lin, *Comparative measurements of the piezoelectric coefficient of a lead zirconate titanate film by piezoresponse force microscopy using electrically characterized tips*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 916 (2003).

- [36] K. Takata, *Strain-imaging observation of a Pb(Zr,Ti)O₃ thin film*, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 882 (1996).
- [37] B. J. Rodriguez, A. Gruverman, A. I. Kingon, and R. J. Nemanich, *Piezo-response force microscopy for polarity imaging of GaN*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4166 (2002).
- [38] A. Gruverman and S. V. Kalinin, *Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics*, J. Mater. Sci. **41**, 107 (2006).
- [39] A. Gruverman, O. Auciello, and H. Tokumoto, *Imaging and control of domain structures in ferroelectric thin films via scanning force microscopy*, Annu. Rev. Mater. Sci. **28**, 101 (1998).
- [40] C. Harnagea, A. Pignolet, M. Alexe, D. Hesse, and U. Gösele, *Quantitative ferroelectric characterization of single submicron grains in Bi-layered perovskite films*, Appl. Phys. A **70**, 261 (2000).
- [41] S. Jesse, A. P. Baddorf, and S. V. Kalinin, *Dynamic behaviour in piezoresponse force microscopy*, Nanotechnology **17**, 1615 (2006).
- [42] S. V. Kalinin, A. Gruverman, B. J. Rodriguez, J. Shin, A. P. Baddorf, E. Karapetian, and M. Kachanov, *Nanoelectromechanics of polarization switching in piezoresponse force microscopy*, J. Appl. Phys. **97**, 074305 (2005).
- [43] B. J. Rodriguez, A. Gruverman, A. I. Kingon, and R. J. Nemanich, *Piezoresponse force microscopy for piezoelectric measurements of III-nitride materials*, J. Cryst. Growth **246**, 252 (2002).
- [44] F. Peter, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, S. Tiedke, and J. Szade, *Piezoresponse in the light of surface adsorbates: relevance of defined surface conditions for perovskite materials*, Appl. Phys. Lett. **85**, 2896 (2004).
- [45] O. Kolosov, A. Gruverman, J. Hatano, K. Takahashi, and H. Tokumoto, *Nanoscale visualization and control of ferroelectric domains by atomic force microscopy*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4309 (1995).
- [46] R. Hooke, *Lectures de potentia restitutiva, or of spring, explaining the power of springing bodies*, John Martyn (London), 1678.
- [47] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of elasticity*, Pergamon Press (London, United Kingdom), 1970.
- [48] D. Royer and E. Dieulesaint, *Elastic waves in solids*, Springer (Berlin, Germany), 2000.
- [49] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*, Pergamon Press (London, United Kingdom), 1960.

- [50] Y. Yamwong, A. M. Voice, and G. R. Davies, *Electrostrictive response of an ideal polar rubber*, J. Appl. Phys. **91**, 1472 (2002).
- [51] J. E. Sader and R. C. Sader, *Susceptibility of atomic force microscope cantilevers to lateral forces: experimental verification*, Appl. Phys. Lett. **83**, 3195 (2003).
- [52] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (London, United Kingdom), 1985.
- [53] N. A. Burnham, D. Dawn, D. Dominguez, R. L. Mowery, and R. J. Colton, *Probing the surface forces of monolayer films with an atomic-force microscope*, Phys. Rev. Lett. **64**, 1931 (1990).
- [54] V. Agache, B. Legrand, D. Collard, and L. Buchaillot, *Adhesive forces investigation on a silicon tip by contact-mode atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. **81**, 2623 (2002).
- [55] S. M. Hues, C. F. Draper, and R. J. Colton, *Measurement of nanomechanical properties of metals using the atomic force microscope*, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2211 (1994).
- [56] L. Zitzler, S. Herminghaus, and F. Mugele, *Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy*, Phys. rev. B **66**, 155436 (2002).
- [57] A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma, T. R. Albrecht, and C. F. Quate, *Forces in atomic force microscopy in air and water*, Appl. Phys. Lett. **54**, 2651 (1989).
- [58] A. L. Weisenhorn, P. Maivald, H. J. Butt, and P. K. Hansma, *Measuring adhesion, attraction, and repulsion between surfaces in liquids with an atomic-force microscope*, Phys. rev. B **45**, 11226 (1992).
- [59] J. E. Sader, I. Larson, P. Mulvaney, and L. R. White, *Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers*, Rev. Sci. Instrum. **67**, 3789 (1999).
- [60] J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, and P. K. Hansma, *A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy*, Rev. Sci. Instrum. **64**, 403 (1993).
- [61] J. E. Sader, J. W. M. Chon, and P. Mulvaney, *Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers*, Rev. Sci. Instrum. **70**, 3967 (1999).
- [62] J. E. Sader, *Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope*, J. Appl. Phys. **84**, 64 (1998).
- [63] C. P. Green, H. Lioe, J. P. Cleveland, R. Proksch, P. Mulvaney, and J. E. Sader, *Normal and torsional spring constants of atomic force microscope cantilevers*, Rev. Sci. Instrum. **75**, 1988 (2004).

- [64] S. A. Syed Asif, K. J. Wahl, and R. J. Colton, *Nanoindentation and contact stiffness measurement using force modulation with a capacitive load-displacement transducer*, Rev. Sci. Instrum. **70**, 2408 (1999).
- [65] S. A. Syed Asif, K. J. Wahl, R. J. Colton, and O. L. Warren, *Quantitative imaging of nanoscale mechanical properties using hybrid nanoindentation and force modulation*, J. Appl. Phys. **90**, 1192 (2001).
- [66] Y. Ganor and D. Shilo, *High sensitivity nanoscale mapping of elastic moduli*, Appl. Phys. Lett. **88**, 233122 (2006).
- [67] A. L. Weisenhorn, M. Khorsandi, S. Kasas, V. Gotzos, and H. J. Butt, *Deformation and height anomaly of soft surfaces studied with an AFM*, Nanotechnology **4**, 106 (1993).
- [68] C. Reynaud, F. Sommer, C. Quet, N. El Buonia, and T. Minh Duc, *Quantitative determination of Young's modulus on a biphasic polymer system using atomic force microscopy*, Surf. Interface Anal. **30**, 185 (2000).
- [69] O. Kolosov and K. Yamanaka, *Nonlinear detection of ultrasonic vibrations in an atomic force microscope*, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **32**, L1095 (1993).
- [70] F. Dinelli, S. K. Biswas, G. A. D. Briggs, and O. V. Kolosov, *Measurements of stiff-material compliance on the nanoscale using ultrasonic force microscopy*, Phys. Rev. B **61**, 13995 (2000).
- [71] L. Muthuswami and R. E. Geer, *Nanomechanical defect imaging in premetal dielectrics for integrated circuits*, Appl. Phys. Lett. **84**, 5082 (2004).
- [72] K. B. Crozier, G. G. Yaralioglu, F. L. Degertekin, J. D. Adams, S. C. Minne, and C. F. Quate, *Thin film characterization by atomic force microscopy at ultrasonic frequencies*, Appl. Phys. Lett. **76**, 1950 (2000).
- [73] F. Dinelli, H. E. Assender, N. Takeda, G. A. D. Briggs, and O. V. Kolosov, *Elastic mapping of heterogeneous nanostructures with ultrasonic force microscopy (UFM)*, Surf. Interface Anal. **27**, 562 (1999).
- [74] R. E. Geer, O. V. Kolosov, G. A. D. Briggs, and G. S. Shekhawat, *Nanometer-scale mechanical imaging of aluminum damascene interconnect structures in a low-dielectric-constant polymer*, J. Appl. Phys. **91**, 4549 (2002).
- [75] K. Yamanaka, H. Ogiso, and O. V. Kolosov, *Ultrasonic force microscopy for nanometer resolution subsurface imaging*, Appl. Phys. Lett. **64**, 178 (1994).
- [76] A. P. McGuigan, B. D. Huey, G. A. D. Briggs, O. V. Kolosov, Y. Tsukahara, and M. Yanaka, *Measurement of debonding in cracked nanocomposite films by ultrasonic force microscopy*, Appl. Phys. Lett. **80**, 1180 (2002).

- [77] G. G. Yaralioglu, F. L. Degertekin, K. B. Crozier, and C. F. Quate, *Contact stiffness of layered materials for ultrasonic force microscopy*, J. Appl. Phys. **87**, 7491 (2000).
- [78] I. F., T. Matsumoto, and A. Sasaki, *Local elasticity imaging of nano bundle structure of polycarbonate surface using atomic force microscopy*, Nanotechnology **11**, 10 (2000).
- [79] O. V. Kolosov, M. R. Castell, C. D. Marsh, G. A. D. Briggs, T. I. Kamins, and R. S. Williams, *Imaging the elastic nanostructure of Ge islands by ultrasonic force microscopy*, Phys. rev. Lett. **81**, 1046 (1998).
- [80] T. Tsuji and K. Yamanaka, *Observation by ultrasonic atomic force microscopy of reversible displacement of subsurface dislocations in highly oriented pyrolytic graphite*, Nanotechnology **12**, 301 (2001).
- [81] N. A. Burnham, A. J. Kulik, G. Gremaud, P. J. Gallo, and F. Oulevey, *Scanning local-acceleration microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 794 (1996).
- [82] F. Oulevey, G. Gremaud, A. Sémoroz, A. J. Kulik, N. A. Burnham, E. Dupas, and D. Gourdon, *Local mechanical spectroscopy with nanometer-scale lateral resolution*, Rev. Sci. Instrum. **69**, 2085 (1998).
- [83] E. Dupas, G. Gremaud, A. J. Kulik, and J. L. Loubet, *Hig-frequency mechanical spectroscopy with an atomic force microscopy*, Rev. Sci. Instrum. **72**, 3891 (2001).
- [84] G. Stan and W. Price, *Quantitative measurements of indentation moduli by atomic force acoustic microscopy using a dual reference method*, Rev. Sci. Instrum. **77**, 103707 (2006).
- [85] D. C. Hurley and J. A. Turner, *Humidity effects on the determination of elastic properties by atomic force acoustic microscopy*, J. Appl. Phys. **95**, 2403 (2004).
- [86] M. Kopycinska-Müller, R. H. Geiss, and D. C. Hurley, *Contact mechanics and tip shape in AFM-based nanomechanical measurements*, Ultramicroscopy **106**, 466 (2006).
- [87] G. M. Pharr, W. C. Oliver, and F. R. Brotzen, *On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation*, J. Mater. res. **7**, 613 (1992).
- [88] N. A. Burnham and R. J. Colton, *Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope*, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2906 (1989).
- [89] K. Shen, D. C. Hurley, and J. A. Turner, *Dynamic behaviour of dagger-shaped cantilevers for atomic force microscopy*, Nanotechnology **15**, 1582 (2004).

- [90] M. Reinstaedtler, U. Rabe, V. Scherer, J. A. Turner, and W. Arnold, *Imaging of flexural and torsional resonance modes of atomic force acoustic microscopy cantilevers using optical interferometry*, Surf. Sci. **532**, 1152 (2003).
- [91] K. Yamanaka, A. Noguchi, T. Tsuji, T. Koike, and T. Goto, *Quantitative material characterization by ultrasonic AFM*, Surf. Interface Anal. **27**, 600 (1999).
- [92] M. Muraoka and W. Arnold, *A method of evaluating local elasticity and adhesion energy from the nonlinear response of AFM cantilever vibrations*, JSME Int. J. A **44**, 396 (2001).
- [93] E. M. Abdel-Rahman and A. H. Nayfeh, *Contact force identification using the subharmonic resonance of a contact-mode atomic force microscopy*, Nanotechnology **16**, 199 (2005).
- [94] K. Yagasaki, *Nonlinear dynamics of vibrating microcantilevers in tapping-mode atomic force microscopy*, Phys. Rev. B **70**, 245419 (2004).
- [95] R. W. Stark, *Spectroscopy of higher harmonics in dynamic atomic force microscopy*, Nanotechnology **15**, 347 (2004).
- [96] R. W. Stark, G. Schitter, M. Stark, R. Guckenberger, and A. Stemmer, *State-space model of freely vibrating and surface-coupled cantilever dynamics in atomic force microscopy*, Phys. Rev. B **69**, 085412 (2004).
- [97] N. A. Burnham, A. J. Kulik, G. Gremaud, and G. A. D. Briggs, *Nanosubharmonics: the dynamics of small nonlinear contacts*, Phys. rev. Lett. **74**, 5092 (1995).
- [98] S. I. Lee, S. W. Howell, A. Raman, and R. Reifenberger, *Nonlinear dynamic perspectives on dynamic force microscopy*, Ultramicroscopy **97**, 185 (2003).
- [99] J. J. Vlassak and W. D. Nix, *Indentation modulus of elastically anisotropic half spaces*, Philos. Mag. A **67**, 1045 (1993).
- [100] J. J. Vlassak and W. D. Nix, *Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments*, J. Mech. Phys. Solids **42**, 1223 (1994).
- [101] J. J. Vlassak, M. Ciavarella, J. R. Barber, and X. Wang, *The indentation modulus of elastically anisotropic materials for indenters of arbitrary shape*, J. Mech. Phys. Solids **51**, 1701 (2003).
- [102] K. L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press (Cambridge, United Kingdom), 2003.
- [103] P. E. Mazeran and J. L. Loubet, *Force modulation with a scanning force microscope: an analysis*, Tribol. Lett. **3**, 125 (1997).

- [104] K. E. Petersen, *Silicon as a mechanical material*, Proc. IEEE **70**, 420 (1982).
- [105] J. J. Wortman and R. A. Evans, *Silicon as a mechanical material*, J. Appl. Phys. **36**, 153 (1965).
- [106] J. S. Blakemore, *Semiconducting and other major properties of gallium arsenide*, J. Appl. Phys. **53**, R123 (1982).
- [107] W. A. Brantley, *Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices*, J. Appl. Phys. **44**, 534 (1973).
- [108] D. N. Nichols, D. S. Rimai, and R. J. Sladek, *Elastic anharmonicity of InP: its relationship to the high pressure transition*, Solid State Commun. **36**, 667 (1980).
- [109] J. E. Bradby, J. S. Williams, J. Wong-Leung, M. V. Swain, and P. Munroe, *Mechanical deformation of InP and GaAs by spherical indentation*, Appl. Phys. Lett. **78**, 3235 (2001).
- [110] B. Bhushan and X. Li, *Micromechanical and tribological characterization of doped single-crystal silicon and polysilicon films for microelectromechanical systems devices*, J. Mater. Res. **12**, 54 (1997).
- [111] I. Yonenaga, *High-temperature strength of III-V nitride crystals*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 12947 (2002).
- [112] S. Aisenberg and R. Chabot, *Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon*, Appl. Phys. Lett. **42**, 2953 (1971).
- [113] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Noyes Publications (New Jersey, U.S.A.), 1993.
- [114] A. Shirakura, M. Nakaya, Y. Koga, H. Kodama, T. Hasebe, and T. Suzuki, *Diamond-like carbon films for PET bottles and medical applications*, Thin Solid Films **494**, 84 (2006).
- [115] Q. Wei, R. J. Narayan, A. K. Sharma, J. Sankar, and J. Narayan, *Preparation and mechanical properties of composite diamond-like carbon thin films*, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 3406 (1999).
- [116] N. Savvides and T. J. Bell, *Microhardness and Young's modulus of diamond and diamondlike carbon films*, J. Appl. Phys. **72**, 2791 (1992).
- [117] S. Hoshino, K. Fujii, N. Shohata, H. Yamaguchi, Y. Tsukamoto, and M. Yanagisawa, *Mechanical properties of diamondlike carbon films*, J. Appl. Phys. **65**, 1918 (1988).
- [118] S. J. Cho, K. R. Lee, J. H. Eun, K. Y. Jeong, and D. Kwon, *A method of determining the elastic properties of diamond-like carbon films*, Diamond Relat. Mater. **8**, 1067 (1999).

- [119] D. Schneider and M. D. Tucker, *Non-destructive characterization and evaluation of thin films by laser-induced ultrasonic surface waves*, Thin Solid Films **290**, 305 (1996).
- [120] H. L. Chan, U. Ekanayake, A. Kumar, M. R. Alam, Q. You, R. B. Inturi, N. Shu, and J. A. Barnard, *Nano-indentation studies of hard coatings prepared by laser ablation*, Appl. Surf. Sci. **109**, 58 (1997).
- [121] E. Tamburri, S. Orlanducci, M. L. Terranova, F. Valentini, G. Palleschi, A. Curulli, F. Brunetti, D. Passeri, A. Alippi, and M. Rossi, *Modulation of the electrical properties in single-walled carbon nanotube/conducting polymer composites*, Carbon **43**, 1213 (2005).
- [122] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B **61**, 14095 (1999).
- [123] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Resonant raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*, Phys. Rev. B **64**, 075414 (2001).
- [124] M. Rossi, G. Gabrielli, T. Papa, S. Piccirillo, V. Sessa, M. L. Terranova, S. Valeri, and M. Materassi, *Pulsed laser ablation of glassy carbon targets for the coating of ion accelerator electrodes*, Surf. Coat. Technol. **139**, 87 (2001).
- [125] R. T. Smith and F. S. Welsh, *Temperature dependence of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants of lithium tantalate and lithium niobate*, J. Appl. Phys. **42**, 2219 (1971).
- [126] A. W. Warner, M. Onoe, and G. A. Coquin, *Determination of elastic and piezoelectric constants for crystals in class (3m)*, J. Acoust. Soc. Am. **42**, 1223 (1966).
- [127] K. K. Wong, Ed., *Properties of lithium niobate*, EMIS Datareviews Series No.28, INSPEC (London, United Kingdom), 2002.
- [128] T. Morita, T. Niino, H. Asama, and H. Tashiro, *Fundamental study of a stacked lithium niobate transducer*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 3801 (2001).
- [129] K. Lefki and G. J. M. Dormans, *Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films*, J. Appl. Phys. **76**, 1764 (1994).
- [130] S. Bauer, *Poled polymers for sensors and photonic applications*, J. Appl. Phys. **80**, 5531 (1996).
- [131] V. V. Kochervinskiĭ, *Piezoelectricity in crystallizing ferroelectric polymers: poly(vinylidene fluoride) and its copolymers (a review)*, Crystallogr. Rep. **48**, 649 (2003).
- [132] T. Yamada, *Piezoelectricity of a vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer*, J. Appl. Phys. **53**, 6335 (1982).

- [133] T. Furukawa, J. Aiba, and E. Fukada, *Piezoelectric relaxation in polyvinylidene fluoride*, J. Appl. Phys. **50**, 3615 (1982).
- [134] R. Meyrueix and O. Lemonnier, *Piezoelectrically induced electro-optical effect and dipole orientation measurement in undoped amorphous polymers*, J. Phys. D **27**, 379 (1994).
- [135] A. V. Bune, C. Zhu, S. Ducharme, L. M. Blinov, V. M. Fridkin, S. P. Palto, N. G. Petukhova, and S. G. Yudin, *Piezoelectric and pyroelectric properties of ferroelectric Langmuir-Blodgett polymer films*, J. Appl. Phys. **85**, 7869 (2002).
- [136] I. Krakovsky, T. Romijn, and A. Posthuma de Boer, *A few remarks on the electrostriction of elastomers*, J. Appl. Phys. **85**, 628 (1999).
- [137] A. Alippi, M. Albino, M. Angelici, A. Bettucci, and M. Germano, *Space distribution of harmonic mode vibration amplitudes in nonlinear finite piezoelectric transducer*, Ultrasonics **43**, 1 (2004).
- [138] A. Alippi, A. Bettucci, M. Germano, and D. Passeri, *Harmonic and subharmonic acoustic wave generation in finite structures*, Ultrasonics, in press (2006).
- [139] A. Belardini, M. C. Larciprete, D. Passeri, F. Michelotti, A. Ratsimihety, A. Rousseau, F. Menchini, and E. Nichelatti, *Concentration dependence of the optical nonlinearity in extremely doped fluorinated organic copolymers*, J. Appl. Phys. **98**, 093521 (2005).
- [140] K. Yoshimoto, G. J. Papakonstantopoulos, J. F. Lutsko, and J. J. de Pablo, *Statistical calculation of elastic moduli for atomistic models*, Phys. Rev. B **71**, 184108 (2005).
- [141] M. C. Larciprete, D. Passeri, F. Michelotti, A. Belardini, F. Sarto, S. Paoloni, F. Somma, S. Lo Masto, C. Sibilìa, and M. Bertolotti, *Second order nonlinear optical properties of zinc oxide films deposited by low temperature dual ion beam sputtering*, J. Appl. Phys. **97**, 023501 (2005).
- [142] D. Passeri, M. C. Larciprete, A. Belardini, S. Paoloni, C. Sibilìa, F. Michelotti, and A. Passaseo, *Second harmonic generation in AlGa_N, GaN and Al_xGa_{1-x}N/GaN multiple quantum well structures*, Appl. Phys. B **79**, 611 (2004).

Ringraziamenti

Desidero qui ringraziare tutti coloro che mi hanno accompagnato in questi tre anni, contribuendo alla mia formazione e partecipando a vario titolo al lavoro di tesi:

- il prof. **Adriano Alippi**, che mi ha accolto nel laboratorio di Acustica Fisica e che mi ha guidato nell'attività di studio e ricerca, stimolandomi con le sue domande ad approfondire le tematiche affrontate. Lo ringrazio, inoltre, per aver cercato di trasmettermi il suo atteggiamento di ricercatore curioso ed instancabile, e per aver condiviso con me il sguardo verso la realtà fisica, pieno di attenzione e stupore;
- il dott. **Andrea Bettucci**, che con disponibilità, amicizia e pazienza mi ha guidato nell'attività sperimentale in laboratorio. In particolare, voglio ricordare le giornate passate insieme a “combattere” con il microscopio. Sono consapevole che, per assistermi in laboratorio, ha spesso anteposto le mie alle sue attività. Me ne scuso, e lo ringrazio;
- il prof. **Marco Rossi**, per aver messo a mia disposizione le sue competenze e le sue risorse e per aver investito nella mia formazione incoraggiandomi a partecipare a scuole, workshop e congressi. Devo riconoscere, inoltre, che in più di una circostanza la sua lungimiranza ha avuto ragione del mio atteggiamento alla San Tommaso. Infine, desidero ringraziarlo per avermi per primo gettato nella “fossa dei leoni” delle esercitazioni di Fisica agli studenti. Anche a lui un sentito grazie;
- la dott. **Emanuela Tamburri**, la dott. **Angelamaria Fiori**, la dott. **Silvia Orlanducci** e la prof. **Maria Letizia Terranova**, per le caratterizzazioni RAMAN e SEM dei campioni di DLC, per le caratterizzazioni SEM delle punte AFM e per essere state una miniera di campioni polimerici e nanocompositi;
- il prof. **Francesco Michelotti** ed il dott. **Alessandro Belardini**, per aver fornito i campioni di polimeri per le misure elettromeccaniche, per la revisione critica del capitolo 4 della tesi e per molte utili e fruttuose discussioni riguardo la piezoelettricità e l'elettrostrizione in materiali polimerici. Al prof. Michelotti va anche un ringraziamento speciale, per avermi incoraggiato ad intraprendere il corso di studio di dottorato;
- il dott. **Giuseppe Zollo**, per aver fornito i campioni cristallini di Si, GaAs e InP, e per tante utili discussioni;

- il dott. **Angelo Biagioni** e la dott. **Gabriella Pastore**, per l'aiuto che mi hanno fornito (e la compagnia che mi hanno fatto) nelle lunghe giornate in laboratorio;
- la prof. **Sofia Berezina-Slabeyciusova**, per molte interessanti ed utili discussioni e suggerimenti riguardo le tecniche AFM ad ultrasuoni;
- il dott. **Christian Palazzesi** e la dott. **Federica Stella**, per le misure profilometriche dei campioni di DLC;
- il prof. **Joost Vlassak**, per aver effettuato il calcolo teorico del modulo di indentazione anisotropo per i campioni di calibrazione per la tecnica AFAM;
- il dott. **Federico Pettazzi**, per alcune discussioni sulle proprietà elastiche dei materiali;
- il dott. **Francesco Ciccarello**, per aver effettuato il calcolo teorico dei coefficienti piezoelettrici apparenti per i campioni di calibrazione per la tecnica PFM;
- il dott. **Patrizio Verardi**, per aver fornito i campioni di calibrazione per la tecnica PFM;
- **Franco Crescentini** e **Marco Magi**, per aver realizzato, con la loro consueta perizia, alcuni indispensabili accessori utilizzati in laboratorio;
- la dott. **Angela Sorbo**, tra le altre cose, per la revisione critica di alcune parti della tesi.

L'elenco dovrebbe essere molto più lungo. Nella consapevolezza di aver dimenticato qualcuno, mi scuso con quelli che non sono stati esplicitamente citati e li ringrazio.