

Microscopia a scansione di sonda (SPM): fondamenti e loro utilizzo nello studio di film sottili polimerici

Guido Scavia
ISMAR CNR, Via Alfonso Corti 12, 20133 Milano Italy
guido.scavia@ismar.cnr.it

1. Introduzione

La microscopia a scansione di punta (Scanning Probe Microscopies: SPM) riunisce una serie di tecniche microscopiche che, attraverso la scansione di una punta sulla superficie del campione, forniscono informazioni morfologiche, meccaniche ed elettroniche con risoluzione nanometrica. Tali microscopie sono relativamente recenti rispetto a quelle tradizionali come il microscopio ottico o elettronico SEM e TEM e hanno il grosso vantaggio di fornire immagini ad alta risoluzione con bassi costi di manutenzione, spazi contenuti e facilità di trasporto (escluso il caso in cui il microscopio a scansione è inserito in sistemi a ultra alto vuoto, UHV). Naturalmente tali tecniche forniscono informazioni di “superficie” per cui, nel momento in cui si voglia avere informazioni sugli strati più interni del film o sulla loro cristallinità, occorre integrare queste misure con altre tecniche complementari sia microscopiche (TEM-SEM) che diffrattometriche (XRD). In questa panoramica sulle tecniche SPM si partirà dall’AFM, la microscopia più conosciuta e maggiormente utilizzata e alle sue diverse modalità di utilizzo, per poi passare a microscopie più specifiche quali la Kelvin Probe Microscopy e Spreading Resistance Probe Microscopy, che aggiungono informazioni sulle proprietà elettroniche locali di superficie, e infine lo Scanning Tunneling Microscope (STM) che rappresenta un po’ il capostipite delle microscopie SPM: è il primo a essere stato messo a punto presso i laboratori IBM di Zurigo da Binnig e Rohrer e continua a svolgere un ruolo fondamentale soprattutto quando si parla di risoluzione atomica e UHV. Occorre infine ricordare che generalmente tutte queste tecniche possono essere rese operative da un unico microscopio AFM attraverso la sostituzione del probe o della testa di misura e agendo sul software e quindi sull’elettronica di controllo. Per quanto riguarda gli esempi di funzionamento si presterà una particolare attenzione ai polimeri e alle loro proprietà meccaniche ed elettroniche.

2. Atomic Force Microscopy (AFM)

Il microscopio a forza atomica fornisce la morfologia della superficie di un materiale con una risoluzione nanometrica. In sintesi, il funzionamento dell’AFM consiste nella scansione di una punta collegata a un cantilever lungo la superficie del campione da analizzare [1-2]. La punta stabilisce un’interazione debole con gli atomi presenti sulla superficie fornendo in questo modo il profilo e quindi la morfologia della superficie scansionata. Si tratta di fatto di un profilometro ad alta risoluzione.

2.1 Interazione punta-superficie

Supponiamo di avere un sistema ideale in cui la punta di un materiale (ad esempio SiN) abbia una terminazione atomica. La punta, avvicinandosi alla superficie del materiale a una

certa distanza Z , incomincia a ‘sentire’ gli atomi della superficie con le loro nuvole elettroniche, stabilendo in questo modo un’interazione debole di tipo van der Waals. Inizialmente l’interazione è attrattiva. A distanze più brevi, dopo aver raggiunto il minimo di energia, incominciano a prevalere le forze repulsive dei nuclei. L’andamento dell’energia di interazione in funzione della distanza Z tra punta e campione ha l’andamento riportato in Figura 1:

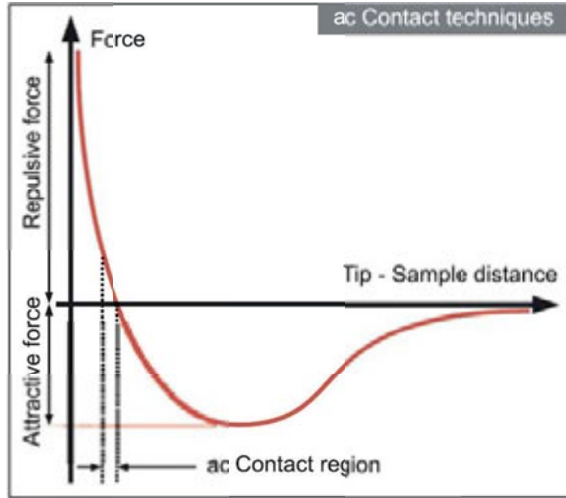


Figura 1 - Andamento della curva della forza di interazione punta-superficie in funzione della distanza

Nell’AFM la punta è fissata a un cantilever, cioè a una lamina di un materiale flessibile dotato di una certa costante di forza. La sua deflessione permette di misurare la forza d’interazione punta superficie. In pratica, facendo avvicinare la punta alla superficie si ha lo stesso andamento visto prima. Se però si allontana la punta dalla superficie, la curva di allontanamento non riproduce esattamente quella di avvicinamento: c’è un ‘ritardo’ nel distacco della punta causando un’isteresi che è più o meno pronunciata a seconda del tipo di materiale.

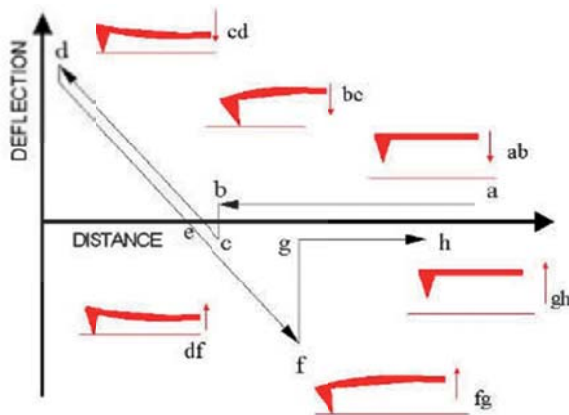


Figura 2 - Isteresi nella curva d’interazione punta-superficie [3]

In realtà la punta non è a terminazione atomica, ma ha un certo raggio di curvatura, cioè si può supporre che la parte terminale della punta, quella che di fatto interagisce con la superficie, possa essere rappresentata dal semicerchio di Figura. Questo comporta che la risoluzione del microscopio non è atomica, ma dipende appunto dal raggio di curvatura (Figura 3).

L'AFM di fatto può operare sia nella zona attrattiva sia in quella repulsiva a seconda delle condizioni e del tipo di materiale, come vedremo in seguito.

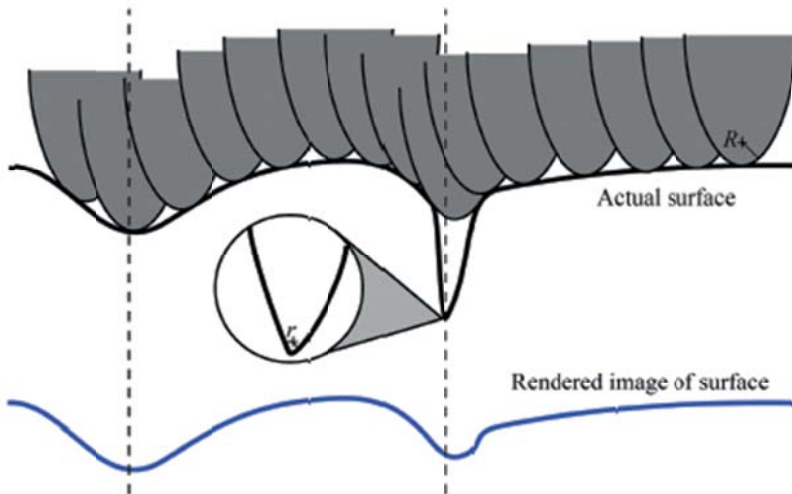


Figura 3 - Effetto del raggio di curvatura della punta

In ogni caso, l'interazione punta-superficie rimane debole, cioè non deve mai comportare un contatto meccanico con la superficie perché questo significherebbe modificarla in quella zona e quindi passare da una 'lettura' a una scrittura'.

2.2 Ruolo del cantilever

La forza di interazione punta-campione nell'AFM viene misurata dalla deflessione del cantilever rispetto alla sua posizione di riposo. Infatti:

$$F = -k \Delta z$$

in cui k è la costante di forza e Δz è la deflessione del cantilever rispetto alla sua posizione di riposo. Tale deflessione (positiva o negativa) fornisce la forza di attrazione o repulsione della punta e dipende principalmente dalla costante di forza k del cantilever: tanto maggiore (minore) è la costante di forza tanto maggiore (minore) è la sua rigidità (flessibilità).

Per misurare la deflessione del cantilever si usa lo stesso principio di un interferometro: un laser viene fatto incidere sul dorso riflettente del cantilever, cioè sulla parte opposta alla punta. Il raggio colpisce il cantilever e viene fatto riflettere su di un fotodiodo a quattro quadranti. A seconda della posizione del laser riflesso rispetto alla posizione di riposo si può stabilire se l'interazione sia repulsiva o attrattiva e quindi, conoscendo la costante di forza, si può misurare il valore di tale forza.

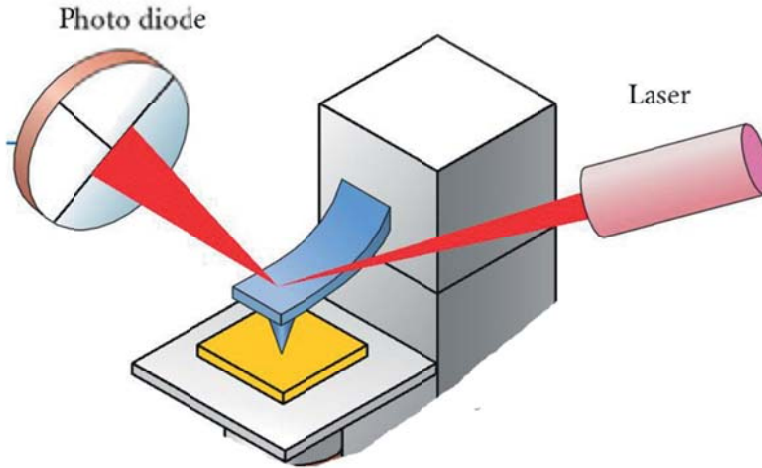


Figura 4 - Deflessione del cantilever rilevata dal laser [3]

2.3 Ruolo del piezo

Durante la scansione della punta sulla superficie, la forza di interazione punta-superficie, e quindi la deflessione del cantilever, deve essere mantenuta a un valore costante prefissato. Per ottenere questo risultato occorre regolare la distanza probe-campione in ogni punto con una risoluzione nanometrica finché la deflessione e la forza di interazione non raggiunga il valore prestabilito. Questo viene realizzato attraverso la contrazione/allungamento di un piezo su cui il campione è fissato. Il piezo è un cilindro a quattro settori di materiale ceramico che subisce dilatazione o contrazione in seguito all'applicazione di una tensione opportuna. Nel caso di un cilindro è possibile produrre spostamenti nanometrici del campione lungo Z.

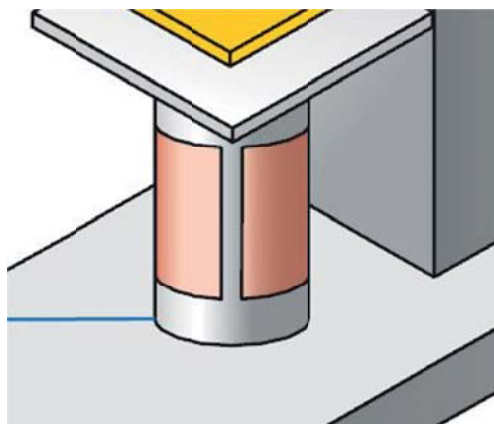


Figura 5 - Piezo scanner [3]. Si tratta di un cilindro costituito da quattro settori di materiale piezoelettrico ceramico (parti rosa) in grado di contrarsi o espandersi in seguito all'applicazione di una tensione elettrica

2.4 Feedback negativo

È il sistema elettronico che in ogni punto impone al piezo di spostare il campione lungo Z (ordine nm) per raggiungere la forza prefissata. Il Feedback Loop negativo ‘legge’ la forza iniziale punta-campione e genera una tensione di controreazione che attraverso il movimento del piezo sposta il campione lungo Z rispetto alla punta fino a raggiungere la forza preimpostata. Variando alcuni componenti del Feedback è possibile aumentare o diminuire la ‘sensibilità’ del Feedback, cioè la capacità di riportare il sistema punta-campione al valore di F prestabilito.

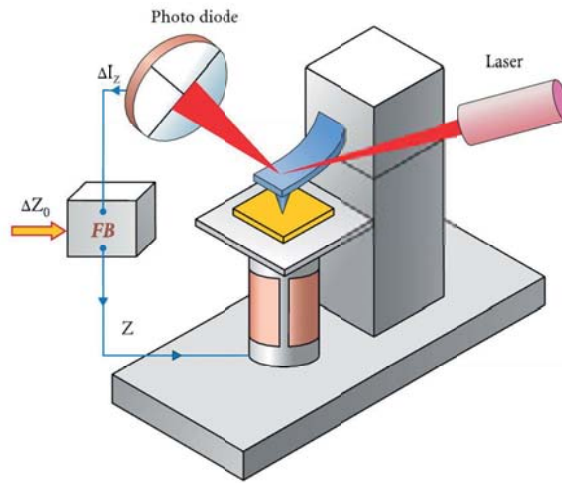


Figura 6 - Schema di funzionamento del Feedback Loop [3]

2.5 Sistema di avvicinamento

In molti AFM il primo avvicinamento punta-superficie campione avviene in modo grossolano manualmente o automaticamente: il campione viene fatto avvicinare alla punta fino a pochi mm di distanza. L'ultimo avvicinamento però avviene automaticamente con il Feedback Loop attivo. Il campione viene avvicinato alla punta lungo Z step by step con un sistema micrometrico fino a quando la punta non interagisce con la superficie e il sistema registra una deflessione del cantilever. A questo punto il feedback ‘aggiusta’ la distanza del campione attraverso il piezo in modo da raggiungere la forza di riferimento. In seguito al raggiungimento del contatto con la superficie, il segnale in funzione del tempo non è perfettamente ‘piatto’ ma inizialmente è molto rumoroso. Variando i parametri del Feedback è possibile ridurre il rumore a un valore accettabile.

2.6 Scansione della punta

L'operazione di lettura forza attuale-confronto con forza di riferimento-controreazione sul piezo deve avvenire per ogni punto della scansione. In Figura 7, durante la scansione della superficie del campione, la sonda si muove lungo una linea orizzontale fino a coprire il range di scansione. Una volta completata una linea, la punta ripete la scansione lungo la linea immediatamente sopra e così via fino a coprire tutta l'area del campione in esame. Come già detto, nel corso della scansione lo spostamento della punta non è continuo ma

discreto da punto a punto. In corrispondenza di ciascun punto, l'AFM deve avere il tempo di far raggiungere al cantilever la forza (deflessione) predeterminata costante attraverso il Feedback Loop. Lo spostamento nanometrico X-Y viene realizzato dallo stesso piezo-scanner che controlla la distanza Z punta campione. Attraverso il software AFM è possibile: a) decidere il tipo di scansione orizzontale o verticale; b) impostare la velocità di scansione in termini di numero di linee per secondo (Hz), ecc..

Abbiamo visto che in ogni punto della scansione il Feedback Loop genera una tensione di controreazione. La tensione è in realtà una misura del dislivello che il sistema deve superare in quel punto per riportare la forza al valore di riferimento. Se in una matrice si associa ad ogni punto XY il corrispondente valore di controreazione convertito da volt a nanometri (in base alla taratura del piezo), si ottiene una mappa della morfologia della superficie esplorata. Combinando tutte le informazioni precedenti, si ottiene lo schema di un AFM.

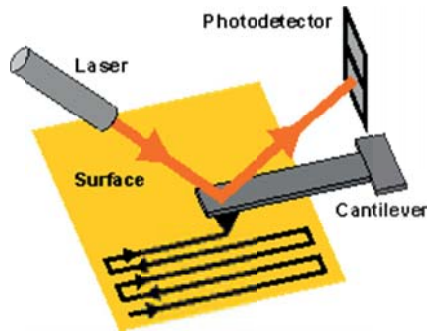


Figura 7 - Schema di funzionamento di AFM: la scansione della punta

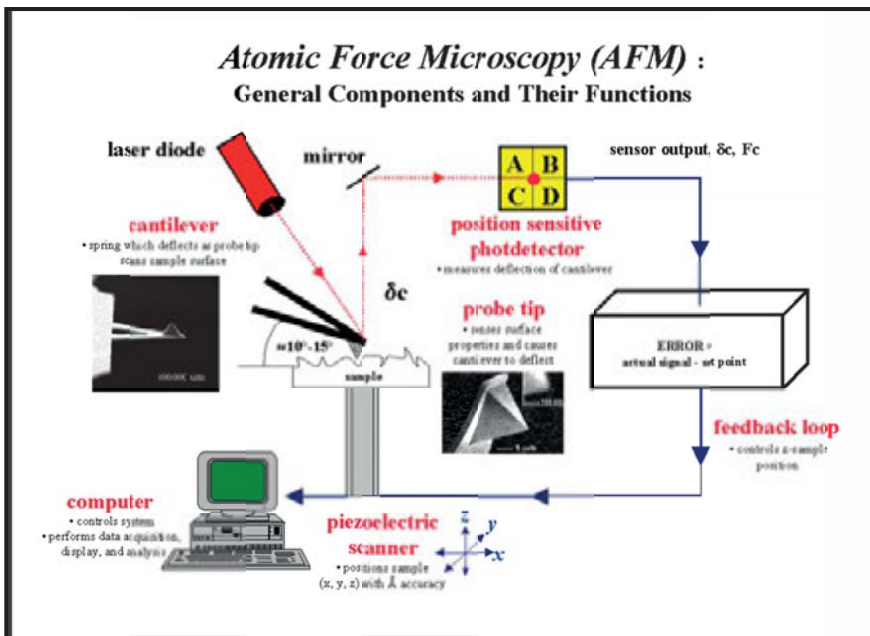


Figura 8 - Schema completo dell'AFM

3. AFM morfologia e proprietà viscoelastiche locali

3.1 Force constant mode

È la modalità più comune e rispecchia totalmente quanto si è detto finora sull'AFM. Durante la scansione il parametro che viene mantenuto costante è la forza di interazione e il probe segue la morfologia della superficie. In genere si opera in 'contact mode' e cioè nella zona repulsiva della curva di Figura 1. La forza repulsiva che agisce sulla punta è collegata alla deflessione del cantilever Δz secondo la relazione

$$F = -k \Delta z$$

dove k è la costante di forza.

Il vantaggio principale di questa modalità è che, operando in zona contact della curva, la punta può fornire contemporaneamente una risoluzione alta e nello stesso tempo misurare proprietà viscoelastiche e di conducibilità, grazie allo stretto contatto con la superficie. Lo svantaggio è che con campioni soft quali sono i polimeri c'è il rischio che la punta danneggi la superficie o comunque ci possa essere in qualche modo una distorsione dell'immagine. Per misurare le proprietà viscoelastiche del materiale è anche possibile punto per punto registrare le curve forza/distanza punta-campione. Come già detto tali curve presentano un'isteresi più o meno accentuata a seconda del materiale. Attraverso la punta è possibile spingersi oltre e oltrepassare la zona di interazione debole per passare a una vera e propria interazione meccanica facendo uno studio di indentazione per vedere come in seguito a un'interazione meccanica della punta reagisce il materiale. Nel caso dei polimeri questo è particolarmente interessante per differenziare diversi polimeri o additivi all'interno di una matrice, naturalmente sempre a livello di superficie esposta in uno strato.

3.2 Lateral Mode

Durante la scansione, il cantilever è soggetto anche a una torsione laterale che è funzione del tipo di materiale presente sulla superficie del campione e dalle sue proprietà elastiche. Riportando per ogni punto il valore di questa deflessione laterale, misurabile attraverso lo spostamento orizzontale del laser sul sensore a quattro quadranti, si ottiene un'immagine legata al tipo di materiale presente. Questa modalità di funzionamento dell'AFM può essere attivata contemporaneamente alla morfologia.

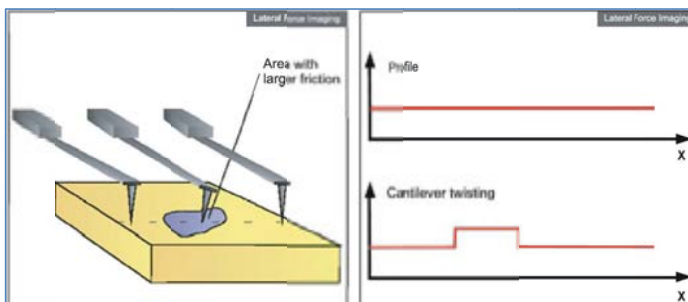


Figura 9 - Schema di funzionamento di AFM in Lateral Force Mode [3]. I due grafici a destra mettono in evidenza il fatto che anche se il profilo topografico della superficie è piatto (in alto) la presenza di due materiali con proprietà viscoelastiche diverse produce una inclinazione laterale diversa del cantilever rilevata (figura in basso) e quindi è possibile distinguere i due materiali

3.3 Force Modulation Mode

In questa modalità, lo scanner piezo viene fatto oscillare a una certa frequenza e una certa ampiezza Δz , durante la scansione a forza costante. In seguito a questa oscillazione dello scanner-campione, come reagisce il probe? L'oscillazione della punta (profondità di indentazione della punta) e la deflessione del cantilever (pressione) sulla superficie del campione non rimangono costanti, ma acquistano una componente sinusoidale, le cui ampiezze variano a seconda della elasticità e della durezza della zona del campione, in senso opposto.

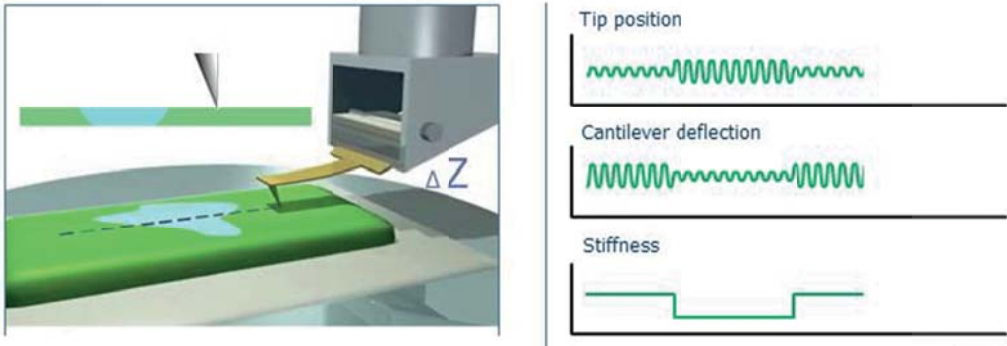


Figura 10 - Schema di funzionamento di AFM in Force Modulation Mode [3]. A destra dall'alto viene riportato il comportamento della punta del cantilever e della corrispondente stiffness

Su zone stiff (rigide) l'ampiezza di indentazione della punta è minore rispetto ad aree più soft. Al contrario, l'ampiezza di deflessione del cantilever è maggiore nelle zone più stiff rispetto alle zone più soft.

Dall'ampiezza di deflessione del cantilever D in un certo punto è possibile risalire all'elasticità locale del campione investigato κ_s

$$\kappa_s = \kappa_c \cdot (\Delta z / D - 1)$$

Conoscendo l'elasticità locale si può poi risalire al modulo di elasticità del campione.

In Figura 11 è riportato un esempio di applicazione di Force Modulation per distinguere il polipropilene dalla fibra di vetro nel materiale composito, sfruttando le loro diverse proprietà viscoelastiche in a) l'immagine topografica e in b) la corrispondente immagine in Force Modulation mode. Da notare che queste due immagini sono state prese contemporaneamente.

3.3 Non-contact/Tapping-semicontact mode

La punta viene fatta oscillare alla frequenza di risonanza del cantilever (20-400kHz) e il parametro che viene mantenuto costante durante la scansione è l'ampiezza dell'oscillazione. Quando la punta incomincia a interagire con la superficie, l'ampiezza dell'oscillazione diminuisce rispetto alla oscillazione 'libera' A_{free} , a causa dell'interazione con la superficie. Durante la scansione l'ampiezza viene mantenuta costante a un valore predefinito, A_{sp} , ovviamente minore rispetto ad A_{free} in modo che il probe possa interagire con la superficie.

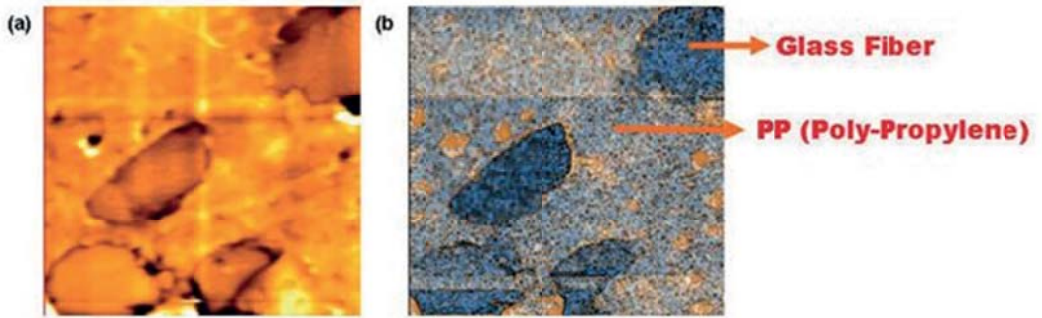


Figura 11 - Immagine topografica (a) e immagine in Force Modulation Mode[4]

Nel non-contact mode si sceglie un'ampiezza che opera nella zona attrattiva della curva, mentre nel tapping la punta lavora nella zona repulsiva della curva più vicina alla superficie, almeno per una parte del suo tempo. Lo svantaggio del non-contact mode è che la punta, operando relativamente lontano dalla superficie, rischia di seguirne male il profilo e di essere contaminata durante la sua scansione da impurezze estranee al campione. Per questo motivo si opera normalmente in tapping perché la punta, anche se a intermittenza, passa gran parte del suo tempo nella zona della curva più vicina alla superficie.

Da notare che in seguito all'interazione probe oscillante-superficie, anche la frequenza (oltre all'ampiezza) varia in seguito all'interazione con la superficie, rispetto alla frequenza del probe 'free'. Esiste una modalità in cui anziché l'ampiezza è la frequenza che rappresenta il parametro controllato dal Feedback, il Frequency Modulation Mode.

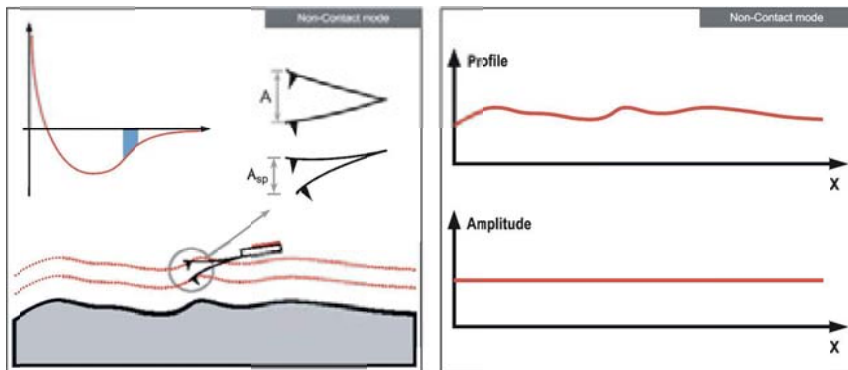


Figura 12 - Schema di funzionamento di AFM in non-contact mode [3]

3.4 Phase imaging mode

Come nel semicontact-tapping mode, la punta viene fatta oscillare a una certa frequenza con un'onda sinusoidale. A causa dell'interazione punta-campione si crea un'onda sinusoidale di ritorno che, a seconda dell'interazione col materiale sottostante e quindi delle sue proprietà di stiffness e adesione, possiede una differenza di fase rispetto all'onda d'ingresso, pur mantenendo la stessa frequenza. Lo sfasamento tra onda input e onda output

viene memorizzato in una matrice (unità di misura: gradi) e darà origine all'immagine in fase. Questa modalità viene attivata contemporaneamente al tapping-semicontact mode e fornisce un'immagine a contrasto maggiore soprattutto in materiali compositi.

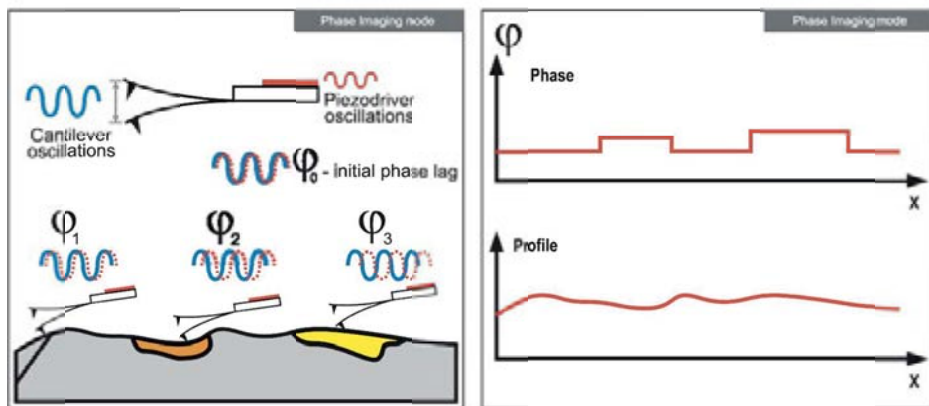


Figura 13 - Schema di funzionamento di AFM in Phase Imaging Mode [3]

3.5.1 Caso studio: correlazione tra morfologia e struttura di poliesiltiofene depositato su silicio

In Figura 14 è illustrata la morfologia del P3HT, poliesiltiofene depositato su silicio [4]. A sinistra è riportata l'immagine in semicontact mode, mentre a destra è riportata la corrispondente immagine in phase imaging mode. Il phase mode migliora il contrasto dei bordi dei filamenti in cui questo polimero si organizza. In base a misure di diffrazione ad angolo radente (GIXD) (Figura 15d) risulta che i filamenti derivano da un impilamento di macromolecole di P3HT (Figura 15b-c) dovuto a un'interazione π - π tra gli anelli aromatici di molecole adiacenti.

Proprio per questa sua proprietà di formare canali π - π , il P3HT è un polimero particolarmente utilizzato in optoelettronica per la sua alta mobilità di carica. Viene usato come strato attivo dei transistori organici a effetto di campo OFET o nelle celle fotovoltaiche OPV come donatore, mescolato in blend con un composto accettore (ad es. PCBM). In realtà il P3HT è il capostipite di tutta una classe di macromolecole che comunque hanno questa proprietà comune di stabilire π - π stacking parallelamente o perpendicolarmente al substrato [6-7].

4. SPM e proprietà elettroniche locali

4.1 Kelvin Probe Microscopy: significato e importanza della work function

Prima di parlare della Kelvin Probe Microscopy occorre fare una premessa sulla work function di un materiale e sulla sua importanza nel determinare le proprietà elettroniche di un materiale. Che cos'è la work function? È l'energia necessaria a portare un elettrone del materiale dallo stato fondamentale al vuoto. In altri termini, è l'energia necessaria per portare un elettrone dallo stato legato a uno stato di totale assenza di interazione con il materiale di partenza. Per un metallo, lo stato di partenza dell'elettrone è l'energia di Fermi

E_f del metallo per cui $WF = E_{\text{vacuum}} - E_f$. Dato che $E_{\text{vacuum}} = 0$, la WF indica la posizione del livello di Fermi. La conoscenza della work function di un metallo o di un semiconduttore è fondamentale soprattutto nel momento in cui tale materiale forma un'interfaccia con un altro materiale da cui o in cui deve essere iniettata carica. A seconda della posizione relativa della work function tale flusso di cariche può avvenire oppure no.

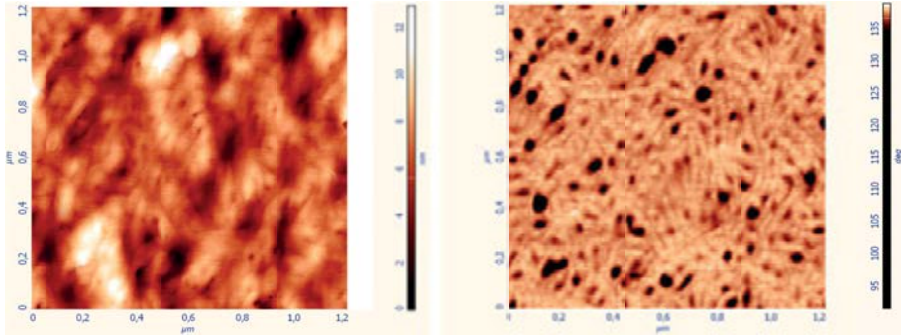


Figura 14 - AFM di poliesiltiofene: modalità semicontact (sin) e modalità phase image (ds) [5]

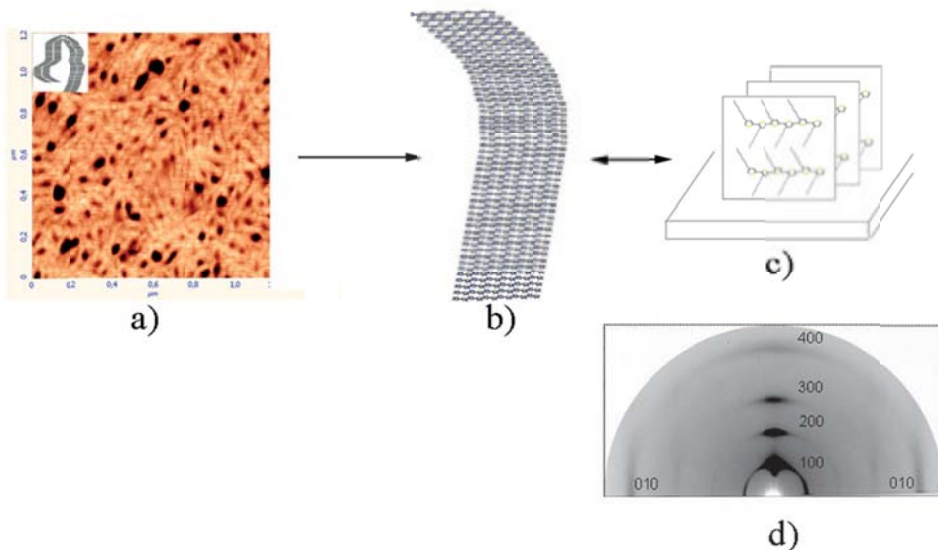


Figura 15 - Poliesiltiofene a) phase image b) modello di filamento vista dall'alto; c) modello vista laterale d) pattern di diffrazione GIXRD [5]

[© "Effect of the silanization and annealing on the morphology of thin poly (3hexylthiophene) (P3HT) layer on silicon oxide", G. Scavia, W. Porzio, S. Destri, L. Barba, G. Arrighetti, S. Milita, L. Fumagalli, D. Natali, M. Sampietro, Surface Science 602 (2008) 3106]

Supponiamo di avere un sistema multistrato metallo-polimero, ad esempio di una cella fotovoltaica organica (OPV). Una OPV è descrivibile (Figura 16), in modo molto semplificato, come costituita da un anodo, in genere Indium Tin Oxide (ITO) con work function W_a , uno strato attivo formato dalla miscela di un polimero donatore, ad esempio poliesiltiofene P3HT, e un accettore di elettroni, in genere un fullerene C60 e un catodo metallico con work function W_c . W_a è maggiore di W_c .

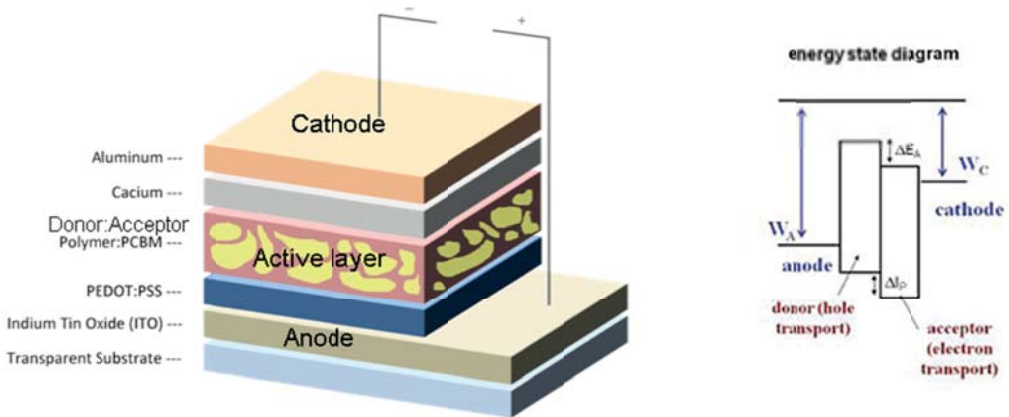


Figura 16 - Schema di una cella fotovoltaica organica e corrispondenti livelli energetici

Come schematizzato in Figura 17, in una OPV i fotoni provenienti dal sole (freccia gialla) raggiungono lo strato attivo (zona arancione) e producono un eccitone che migra verso l'interfaccia donatore-accettore producendo la separazione di cariche dell'eccitone: gli elettroni si muovono lungo l'accettore e contemporaneamente le buche si muovono lungo il donatore (P3HT) fino a raggiungere i rispettivi elettrodi di raccolta delle cariche.

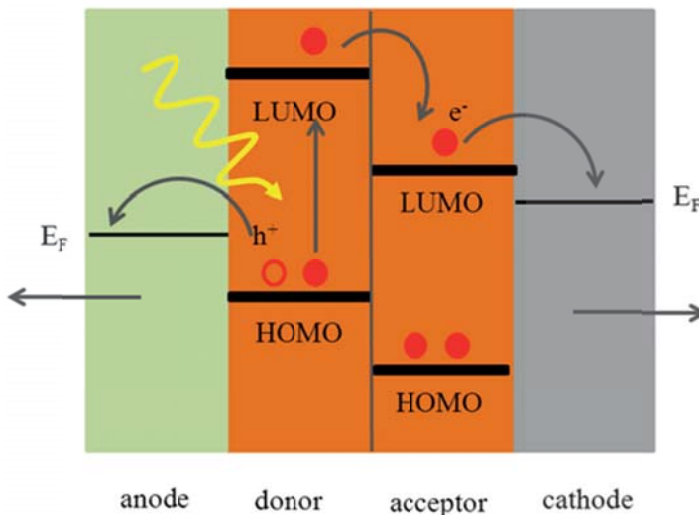


Figura 17 - Meccanismo di formazione di eccitoni nello strato attivo polimero-molecola organica e separazione di cariche verso i rispettivi elettrodi

In particolare, le buche che scorrono nel donatore vengono raccolte all'anodo e gli elettroni al catodo. Perché questo passaggio buche/donatore-anodo ed elettroni/accettore-catodo avvenga, occorre che la WF del catodo sia il più possibile vicina a quella dell'HOMO del donatore P3HT e la WF dell'anodo sia vicina al LUMO dell'accettore. Si parla di match della work function dell'elettrodo con il LUMO o l'HOMO dei materiali dello strato attivo, accettore e donatore rispettivamente. Quindi la conoscenza della WF dell'elettrodo o dell'elettrodo opportunamente modificato è di fondamentale importanza per

ottimizzare il flusso di cariche nel dispositivo optoelettronico OPV. Questo match di livelli dello strato attivo con la work function dell'anodo e del catodo regola anche il funzionamento degli OLED, Organic Light Emission Devices o degli OFET, Organic Field Effect Transistors dove le cariche vengono iniettate nello strato attivo anziché venire raccolte dai rispettivi elettrodi.

4.2 KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) mode: principi e funzionamento

Il Kelvin Probe fornisce la WF locale della superficie del materiale. Per comprenderne il funzionamento facciamo riferimento a un condensatore costituito da armature metalliche di un condensatore poste a distanza infinita (Figura 18).

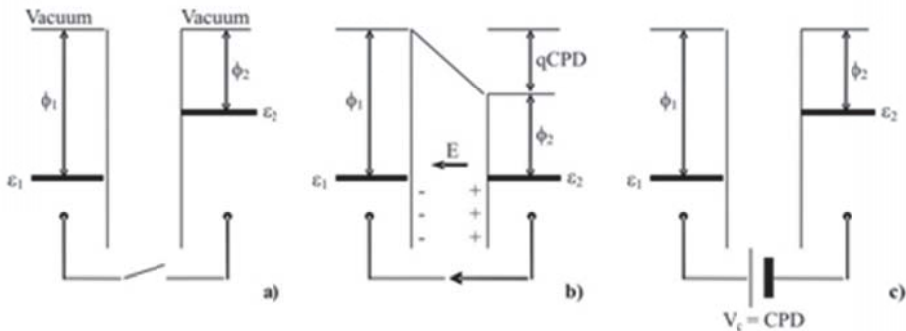


Figura 18 - Armature metalliche di un condensatore [9]

In assenza di contatto elettrico ognuna delle armature ha una determinata E_f e di conseguenza una propria work function. In Figura 18, il metallo 1 possiede una work function maggiore del metallo 2: $\Phi_1 > \Phi_2$. Quando si crea un contatto elettrico tra le armature, si stabilisce un flusso di elettroni dal metallo a WF minore verso quello a WF maggiore fino a quando i livelli di Fermi E_f dei due materiali non si allineano, portando a un potenziale di contatto CPD. Contemporaneamente si ha un accumulo di cariche positive sulla superficie a WF minore e di cariche negative su quella a WF maggiore (in questo caso il probe, cioè la punta del microscopio). Questo accumulo di cariche opposte sulle superfici metalliche genera a sua volta un campo elettrico E . Se si applica un preciso potenziale esterno DC, $V_c = CPD$, tale campo elettrico viene annullato. La differenza di potenziale necessaria per annullare il campo elettrico coincide esattamente con il potenziale di contatto CPD che a sua volta corrisponde anche alla differenza tra le due WF:

$$CPD = V_c = W_{F_{probe}} - W_{F_{campione}}$$

Se i due metalli rappresentano rispettivamente il campione e il probe, lo schema di Figura 18 diventa lo schema del Kelvin Probe, come si vede in Figura 19.

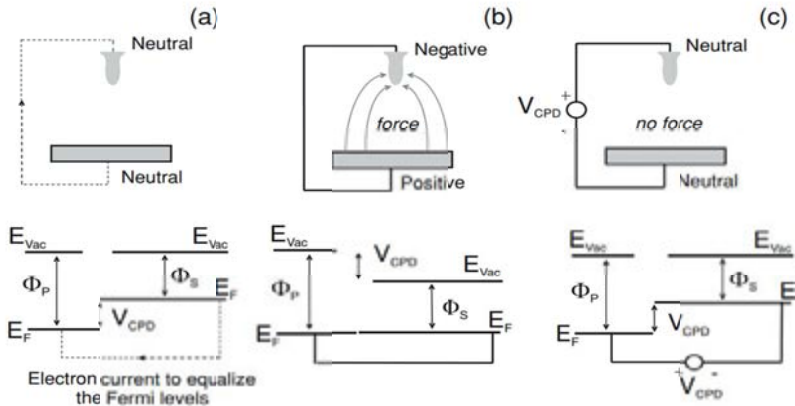


Figura 19 - Stesso schema di Figura 18 applicato al Kelvin Probe [9]

In pratica, durante una scansione, un potenziale oscillante sinusoidale V_{ac} viene applicato tra punta e campione (Figura 20). La punta di conseguenza interagisce elettrostaticamente con la superficie del campione con un'alternanza di attrazione e repulsione, generando quindi una vibrazione del cantilever di frequenza uguale a quella della polarizzazione applicata. Il potenziale necessario ad annullare la forza di interazione elettrostatica punta-campione corrisponde al CPD di quel punto della superficie. Nell'AFM il Feedback manteneva la forza costante, in questo caso il Feedback agisce in modo da mantenere il campo elettrico punta-campione nullo.

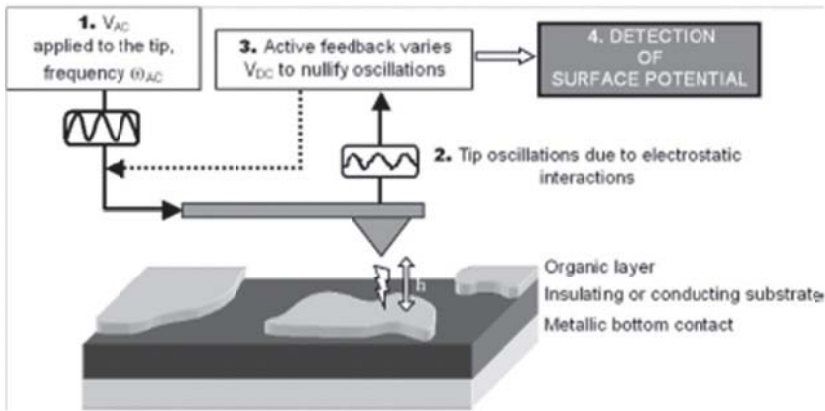


Figura 20 - Schema di funzionamento del Kelvin Probe [9]. 1. V_{ac} con frequenza ω_{ac} applicata alla punta 2. Oscillazioni della punta dovute a interazioni elettrostatiche. 3. Il feedback varia V_{dc} per annullare le oscillazioni. 4. misura del potenziale di superficie

[© "Quantitative Measurement of the Local Surface Potential of p-Conjugated Nanostructures: A Kelvin Probe Force Microscopy Study", A. Liscio, V. Palermo, D. Gentilini, F. Nolde, K. Müllen, P. Samorì, Adv. Funct. Mat., 16 (2006) 1407]

4.2.1. Due applicazioni del Kelvin Probe

1) Modifica della work function di un elettrodo ITO (anodo) con deposizione di interlayer

Il Kelvin Probe risulta utile per determinare la work function media di una superficie omogenea di un elettrodo. In realtà il Kelvin Probe fornisce il potenziale di superficie in un determinato punto del campione, ma da questo, conoscendo a priori la work function della punta o meglio dello strato metallico che riveste la punta, è possibile risalire al valore della work function del campione. Se la superficie è molto omogenea, la variazione del potenziale di contatto e quindi della WF è molto contenuto: la media dei valori su tutti i punti può essere rappresentativa di tutta la superficie scansionata. Un esempio molto recente consiste nella variazione di work function di un elettrodo di ITO in seguito alla deposizione di uno strato sottile di PEDOT, un polimero usato nelle celle fotovoltaiche OPV come interlayer per favorire il passaggio di buche (cariche positive) verso l'elettrodo e sfavorire quello degli elettroni.

2) Riconoscimento di donatore e accettore all'interno di un blend di una cella fotovoltaica organica

Questo secondo esempio (Figura 21) tratto da un articolo di Liscio et al.[10] fa vedere come il Kelvin Probe sia in grado di aumentare il contrasto tra due componenti donatore/accettore di uno strato attivo di una cella fotovoltaica organica sfruttando le loro diverse WF, cioè le loro proprietà elettroniche di accettare o cedere elettroni. In questo caso nelle immagini di Kelvin Probe (Figura 21c-d), i cluster di accettore di elettroni sono più scuri (l'accumulo di elettroni significa potenziali di contatto CPD più negativi) mentre le zone del donatore sono quelle più chiare.

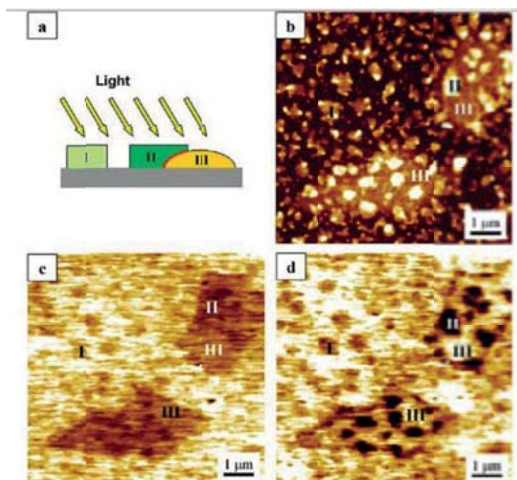


Figura 21 - Immagini AFM Kelvin Probe Mode di strato attivo di cella fotovoltaica organica [10]

[© "Nanoscale Quantitative Measurement of the Potential of Charged Nanostructures by Electrostatic and Kelvin Probe Force Microscopy: Unraveling Electronic Processes in Complex Materials", A. Liscio, V. Palermo, P. Samori, Accounts of Chemical Research 43 (2010) 541]

Questo contrasto, basato sul diverso potenziale CPD, è maggiore nel caso del campione illuminato dalla luce (Figura 21d) perché genera più cariche, come detto prima. Da notare che la misura del potenziale di contatto è contemporanea alla misura della morfologia corrispondente.

4.3 Spreading Resistance AFM

La modalità spreading resistance fa uso di una punta conduttiva in contatto con la superficie del campione. Contemporaneamente alla morfologia ottenuta in modalità constant force, la punta conduttiva misura in ogni punto la corrispondente corrente a un certo voltaggio punta/campione. Supponendo che la resistenza di contatto rimanga costante dato che la forza viene mantenuta costante, la corrente misurata risulta proporzionale alla resistenza locale del campione in un determinato punto: zone a più alta corrente saranno più conduttive. In questo modo è possibile mappare in funzione della tensione applicata la conducibilità locale del campione: questo risulta utile nel caso di miscele di polimeri conduttori a più componenti. La corrente che viene misurata è dell'ordine dei pA o nA.

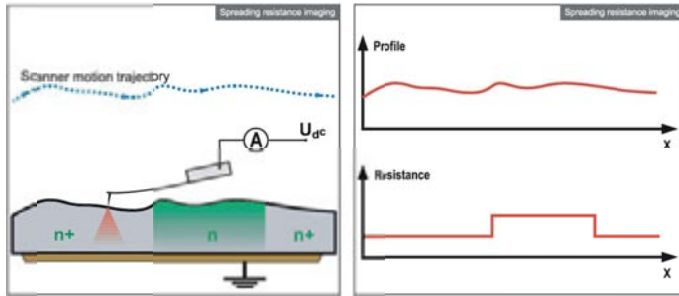


Figura 22 - Schema di funzionamento della Spreading Resistance Mode AFM [3]

In Figura 23 è riportato un esempio di mappatura di corrente di un layer di ematite. Nella immagine di sinistra, la morfologia rivela una distribuzione di cluster di FeO_x . Nell'immagine di destra si nota come esistano sulla superficie del layer dei canali preferenziali lungo i quali scorre la corrente in seguito all'applicazione di un potenziale tra punta e campione (+1V).

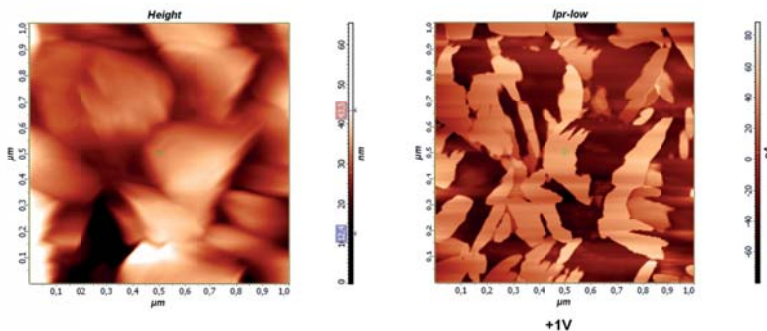


Figura 23 - Immagine Spreading Resistance Mode AFM di uno strato di ematite

5. Scanning tunneling microscopy STM

5.1 STM: la storia

La microscopia STM da un punto di vista storico va collocata prima dell'AFM ed è il primo microscopio a scansione di punta a essere stato messo a punto [11]. In realtà rappresenta un'evoluzione del profilometro e nasce nei primi anni ottanta per opera di due ricercatori dell'IBM di Zurigo Binnig e Rohrer. Per la loro invenzione, ai due ricercatori è stato assegnato il premio Nobel nel 1983. Il sistema di funzionamento che sta alla base del STM è analogo a quello dell'AFM con qualche differenza: la punta non è collegata a un cantilever, ma è un semplice filo metallico (tungsteno o platino) direttamente collegato verticalmente al piezo. Inoltre la grandezza, che viene 'letta' dal Feedback Loop e mantenuta costante attraverso una movimentazione lungo Z del piezo, non è una forza ma una corrente, la corrente di tunnel [12].

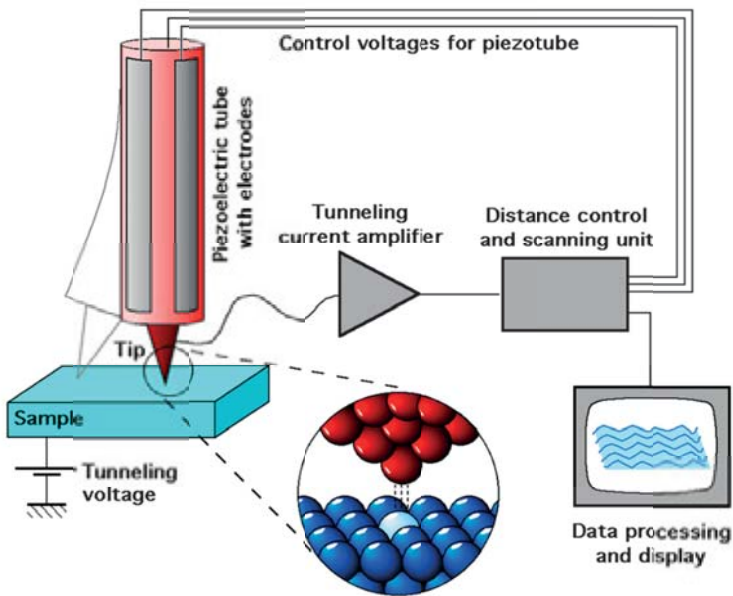


Figura 24 - Schema dello Scanning Tunneling Microscope

5.2 Corrente di tunnel

In fisica classica, un elettrone non può penetrare attraverso la barriera di potenziale se la sua energia E è inferiore all'altezza di barriera ϕ . Secondo la meccanica quantistica, invece, questo attraversamento in determinate condizioni può avvenire, come schematizzato nell'immagine qui riportata.

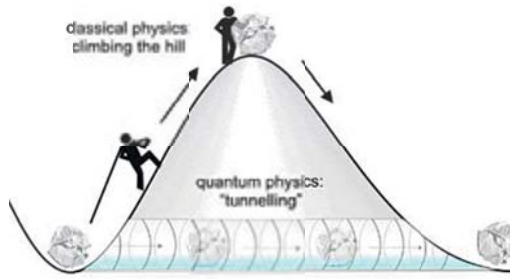


Figura 25 - Come si supera una barriera di potenziale: in fisica classica e in fisica quantistica

Si supponga di avere due elettrodi, la punta del STM e il campione conduttivo da analizzare, posti a una distanza ravvicinata dell'ordine di decine di angstrom. In queste condizioni punta e campione non si toccano, ma tra di loro si crea una barriera di potenziale con una certa altezza. Come schematizzato in Figura 26, all'elettrone e_1 della punta è infatti associata una funzione d'onda che possiede un decadimento esponenziale in corrispondenza della barriera. Questa coda della funzione d'onda della punta, sovrappoendosi con la coda dell'orbitale isoenergetico del campione, permette all'elettrone di penetrare la barriera attraverso un 'tunnel' e passare nello stato isoenergetico del campione, anche se e_1 possiede un'energia più bassa della barriera. La transizione può avvenire solo se in seguito all'applicazione di una differenza di potenziale punta-campione allo stato pieno della punta viene fatto corrispondere uno stato vuoto del campione della stessa energia. Lo stesso discorso vale se cambiando la polarità, la transizione va da campione a punta.

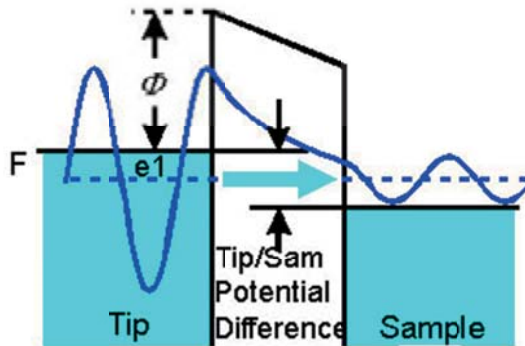


Figura 26 - Schema di funzionamento di STM grazie all'effetto tunnel

In questo modo tutti gli elettroni che si trovano nelle condizioni di e_1 attraversano la barriera dalla punta o verso la punta, a seconda della polarità esterna applicata dando luogo a una corrente di tunnel (I_{tunnel}). La I_{tunnel} ovviamente ha un valore molto inferiore rispetto a una corrente di contatto (pA o al massimo nA), ma con opportuni amplificatori risulta comunque 'leggibile' da un sistema di feedback analogo a quello dell'AFM. Il Feedback Loop dell'AFM legge una forza, mentre quello del STM la corrente di tunnel. Rispetto alla corrente di contatto, il sistema punta campione mantiene una distanza d (ordine di grandezza di Å o al massimo nm) sufficiente a evitare uno spostamento degli atomi del campione: quindi non è invasiva a meno che non ci si avvicini troppo o non si voglia 'scrivere' sulla

superficie facendo una litografia. Normalmente durante la scansione della punta (uguale a quella dell'AFM), la corrente di tunnel viene mantenuta costante e la controreazione del piezo riproduce la morfologia della superficie. Con superfici particolarmente piatte (rugosità di pochi Å) si può invece operare ad altezza costante e registrare la corrispondente corrente di tunnel.

5.2 Spettroscopie STM

In corrispondenza di ciascun punto della scansione è possibile, dopo aver disattivato il Feedback Loop, registrare la curva I/V locale e attraverso una derivata in genere 'hardware' con lock-in ottenere una densità locale degli stati elettronici LDOS. Facendo questo per ogni punto della scansione si ottiene uno spettro: la tecnica è nota come Current Imaging Tunneling Spectroscopy, CITS. Inoltre attraverso la derivata normalizzata della corrente rispetto alla tensione applicata si può risalire alla densità locale degli stati di superficie del campione.[12] In Figura 27 è riportata la curva I/V e dI/dV normalizzata relativa a un filamento di poliesiltiofene P3HT ottenuta con STM-UHV. Come si nota, dalla curva dI/dV (curva in basso a sinistra) è possibile risalire all'HOMO LUMO del P3HT[13].

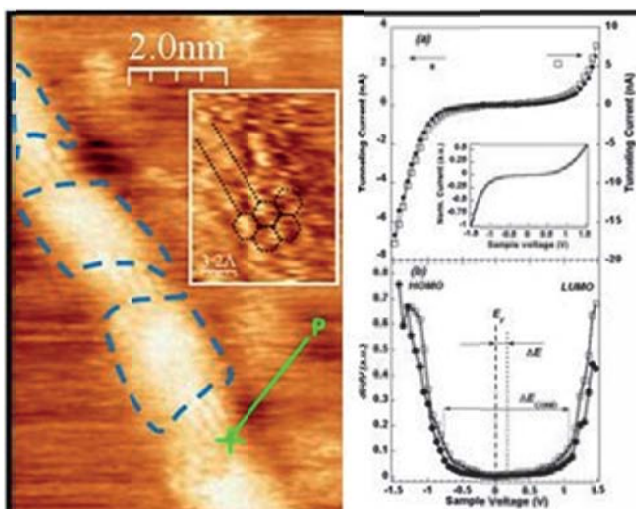


Figura 27 - Immagine di filamento di P3HT tramite STM e relative curve I/V (13). A destra in alto corrente di tunnel è riportata in funzione della tensione punta campione (curve I/V). In basso è riportata la curva della derivata della corrente di tunnel rispetto al voltaggio punta campione opportunamente normalizzata

[© "Poly3-hexyl-thiophene coil-wrapped single wall carbon nanotube investigated by scanning tunneling spectroscopy" M. Giulianini, E.R. Waclawik, J.M. Bell, M. Scarselli, P. Castrucci, M. De Crescenzi, N. Motta, App. Phys. Lett. 95 (2009) 143116]

5.3 STM-UHV

La STM, come l'AFM, può lavorare in aria e anche raggiungere alte risoluzioni in aria o in atmosfera controllata, come nel caso della grafite o oro ricostruito e di alcuni layer organici particolarmente organizzati (i self-assembled layer, SAM)[14]. Tuttavia la STM spesso fornisce i suoi risultati ottimali in termini di risoluzione spaziale (atomica) e di

spettroscopie fini in condizioni di ultra alto vuoto (UHV) ed eventualmente a basse temperature. Spesso è importante operare in UHV non solo per la misura in sé, ma anche e soprattutto per garantire la preparazione di superfici sufficientemente pulite ricostruite e quindi con rugosità basse (qualche decina di Å al massimo) di materiali che in aria sarebbero altrimenti ricoperti da uno strato di ossido amorfo. Nel caso di composti organici, per ottenere risoluzioni atomiche, le molecole o gli oligomeri vengono depositati per sublimazione UHV e poi direttamente misurati con STM UHV. A questo proposito, a titolo di esempio, sono stati condotti studi su molecole aromatiche, ad esempio ftalocianine [15], in cui operando in condizioni UHV e utilizzando punte ‘funzionalizzate’ con O₂ si sono ottenute risoluzioni atomiche [15]. In Figura 28 [15], si nota come variando la tensione punta campione ($V_{tip-sample}$) è possibile esplorare diversi livelli energetici della molecola. A queste risoluzioni si può constatare come l’STM sia in realtà una tecnica che misura gli stati elettronici di una superficie piuttosto che una vera e propria topografia.

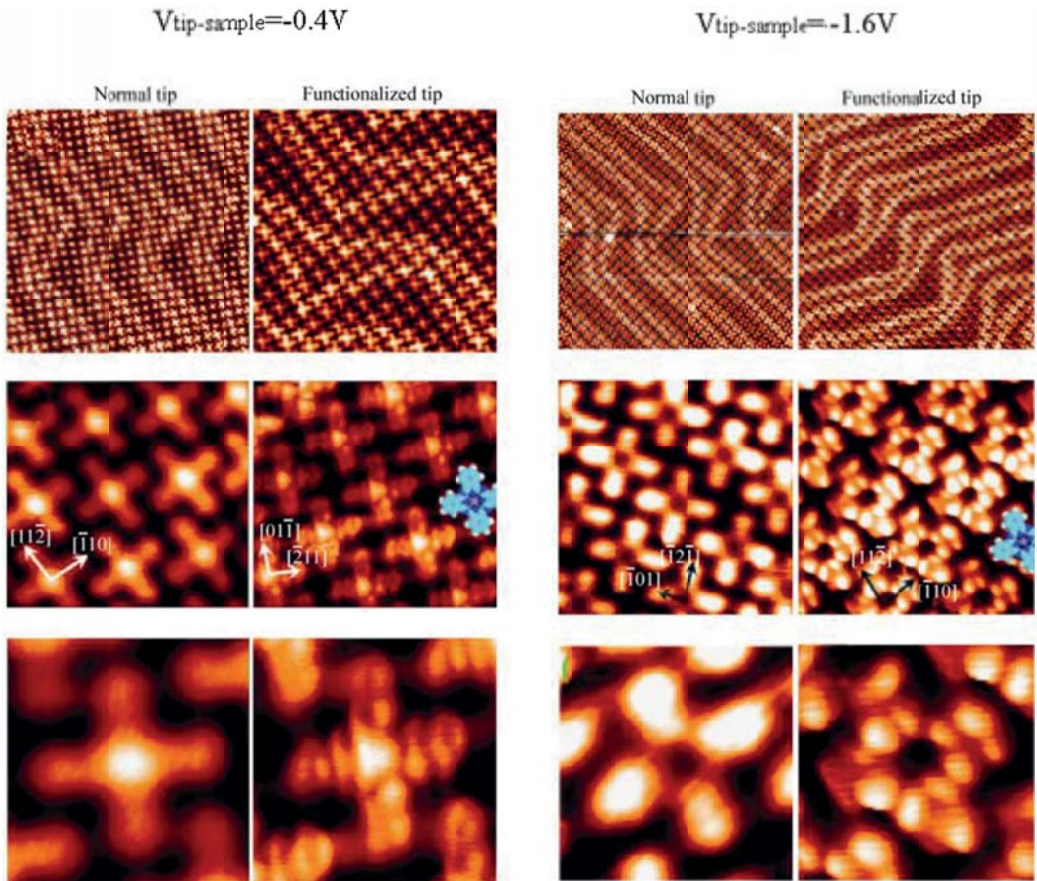


Figura 28 - Molecole di ftalocianina e livelli energetici corrispondenti a due valori diversi di tensione punta-superficie. È mostrato anche il confronto tra punta normale metallica e punta funzionalizzata [© Z. Cheng, S. Du, W. Guo, L.Gao, Z. Deng, N. Jiang, H. Guo, H. Tang, H.-J. Gao, Nano Res., 4(6) (2011) 523]

Riferimenti bibliografici

- 1) P. Eaton, P. West, Atomic Force Microscopy, OUP Oxford ed. UK (2010)
- 2) G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986)
- 3) <http://www.ntmdt.com> , data ultimo accesso 30 marzo 2016
- 4) <http://www.parkafm.com/index.php/park-spm-modes/97-mechanical-properties/249-force-modulation-microscopy-fmm>, data ultimo accesso 30 marzo 2016
- 5) G. Scavia, W. Porzio, S. Destri, L. Barba, G. Arrighetti, S. Milita, L. Fumagalli, D. Natali, M. Sampietro, Surface Science 602, 3106 (2008)
- 6) R.J. Kline, M.D. McGehee, E.N. Kadnikova, J. Liu, J.M.J. Frechet, M.F. Toney Macromolecules 38 (2005) 3312
- 7) J. Rivnay, R. Steyrleuthner, L.H. Jimison, A. Casadei, Z. Chen, M.F. Toney, A. Facchetti, D. Neher, A. Salleo, Macromolecules 44, 5246 (2011)
- 8) A. Facchetti, Materials Today 16, 123 (2013)
- 9) A. Liscio, V. Palermo, D. Gentilini, F. Nolde, K. Müllen, P. Samori Adv.Funct.Mat.16, 1407(2006)
- 10) A. Liscio, V. Palermo, P. Samori, Acc. Chem. Res. 43, 541(2010)
- 11) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982)
- 12) R. Wiesendanger, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Cambridge University Press, UK (1998)
- 13) M. Giulianini, E.R. Waclawik, J.M. Bell, M. Scarselli, P. Castrucci, M. De Crescenzi, N. Motta, App. Phys. Lett. 95, 143116 (2009)
- 14) U. Nielsen, M.J. Esplandiu, D.M. Kolb Langmuir 17, 3454(2001)
- 15) Z. Cheng, S. Du, W. Guo, L. Gao, Z. Deng, N. Jiang, H. Guo, H. Tang, H.-J. Gao, Nano Res. 4(6), 523 (2011)

Fondamenti e applicazioni della Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X (XPS) nello studio delle superfici polimeriche

Antonino Pollicino, Giovanna Di Pasquale, Roberta Puglisi
Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Catania
Viale Andrea Doria 6, 95125 - Catania
apollicino@dii.unict.it - giovanna.dipasquale@dii.unict.it - rpuglisi@unict.it

1. Introduzione

Tutti gli oggetti hanno delle superfici attraverso cui interagiscono con l'esterno e le proprietà e la struttura della superficie di un materiale polimerico hanno un notevole impatto su molte se non su tutte le sue applicazioni. L'interazione con l'ambiente esterno è governata dalla struttura e dalla composizione chimica della superficie. Esempi delle proprietà influenzate dalla struttura della superficie di un materiale polimerico includono l'adesione, la bagnabilità, l'attrito, la rivestibilità, la permeabilità, la degradazione, il riconoscimento cellulare e la biocompatibilità.

Da quando, nella seconda metà del secolo scorso, è parso chiaro che la struttura chimica e lo stato termodinamico delle superfici polimeriche fossero fattori importanti nel determinare molte delle loro caratteristiche pratiche, è cresciuta la necessità di avere a disposizione degli strumenti analitici che consentissero di ottenere informazioni a livello di scala atomica.

L'ampio utilizzo della spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) o ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) che oggi si registra anche nel campo dell'analisi delle superfici polimeriche è da far risalire al fatto che questa tecnica analitica, seppur con un certo grado di approssimazione, è in grado di fornire un quadro qualitativo e quantitativo della composizione della superficie, potendo rilevare concentrazioni relativamente basse delle specie atomiche presenti. L'XPS fornisce inoltre informazioni sullo stato chimico delle specie atomiche presenti nello strato analizzato, dandoci un quadro dell'eventuale abbondanza di diversi stati chimici presenti. Ed infine, in presenza di film sottili depositati sulla superficie, è in grado di dare un quadro della distribuzione spaziale nelle tre dimensioni. Tra tutte le tecniche di indagine disponibili, le cui profondità di analisi caratteristiche sono riassunte in figura 1, l'XPS ha connotati unici e presenta inoltre caratteristiche analitiche notevoli quali non distruttività ed effetti matrice relativamente trascurabili.

Le basi che hanno portato allo sviluppo di questa tecnica risalgono alla seconda metà del XIX secolo quando, nel 1887, Heinrich Hertz scoprì l'effetto fotoelettrico e poco dopo Philipp von Lenard fu il primo a descrivere correttamente l'emissione di elettroni da superfici metalliche indotta da radiazioni elettromagnetiche. Solo dopo la spiegazione quantistica dell'effetto fotoelettrico, fatta da Einstein nel 1905, fu chiaro che l'energia dei fotoelettroni emessi conteneva informazioni sul solido da cui venivano emessi. Nel 1914 Rutherford arrivò a definire che tale energia era pari alla differenza tra l'energia dei raggi X utilizzati per l'eccitazione e l'energia con cui gli elettroni erano legati all'atomo di provenienza. Negli anni successivi l'avanzamento delle conoscenze sul fenomeno rallentò, anche se nel 1930 si osservò lo shift dei segnali causato da differenti stati chimici (chemical shift).

La svolta dell'utilizzo dell'XPS nella caratterizzazione delle superfici si ebbe con lo sviluppo generalizzato di metodi spettroscopici di superficie basati sulla tecnologia dell'ultra alto vuoto e fu solo nel 1950 che gli sviluppi messi a punto, ad Uppsala, dal gruppo di Kai Siegbahn, a cui nel 1981 fu assegnato il Nobel per i suoi studi sull'argomento, consentirono di ottenere i primi spettri XPS ad alta risoluzione.

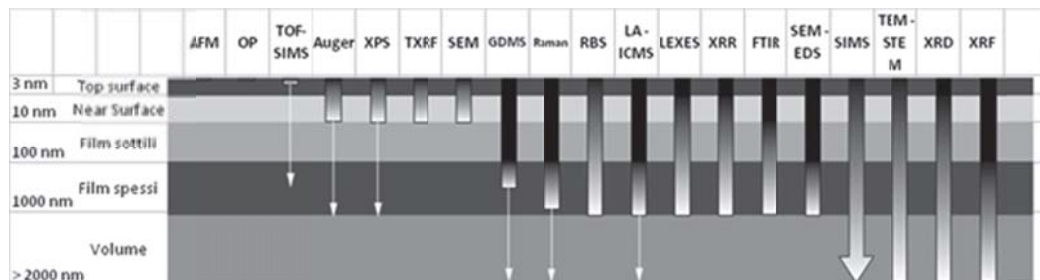


Figura 1 - Profondità di campionamento tipiche di alcune tecniche di analisi di sistemi allo stato solido

Negli anni successivi questo gruppo fu all'avanguardia negli studi sulle energie dei livelli elettronici interni e sugli shifts indotti dall'intorno chimico. Nel 1967 Siegbahn coniò l'acronimo ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) con il quale la tecnica è stata a lungo conosciuta [1].

L'XPS è stata una delle prime tecniche utilizzate per lo studio della composizione delle superfici e nel 1971 David Clark dell'Università di Durham presentò su Nature il primo spettro XPS ad alta risoluzione di un polimero (PTFE) (Figura 2) [2]. Negli anni a seguire lui e il suo gruppo, nel quale spiccavano i nomi dei suoi allievi Briggs, Thomas, e Dilks, produssero una quantità molto significativa di lavori sull'applicazione dell'XPS nello studio delle superfici polimeriche.

Un'accelerazione nell'utilizzo di questa tecnica si registrò a metà degli anni '80 con l'introduzione dei sistemi di acquisizione digitali, multichannel e di analizzatori con capacità di trasmissione più elevate.

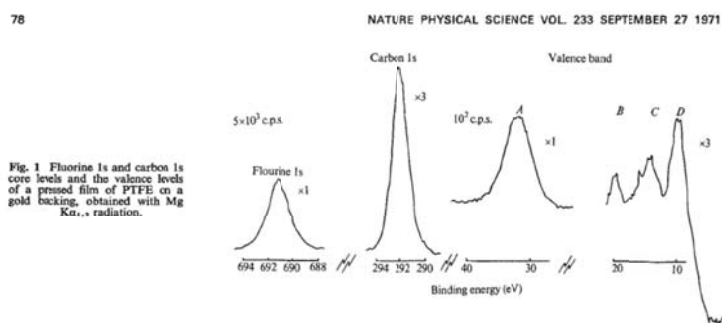


Figura 2 - Il primo spettro XPS ad alta risoluzione di un polimero

Come mostrato in Figura 3, negli ultimi quarant'anni l'utilizzo dell'XPS nella caratterizzazione delle superfici, e di quelle polimeriche in particolare, ha fatto registrare una crescita esponenziale raggiungendo in generale gli oltre 7500 lavori pubblicati nel 2015, dei quali quasi 3000 riguardano la caratterizzazione di sistemi polimerici.

2. La tecnica

Con l'XPS si analizza l'energia cinetica degli elettroni prodotti da un processo di fotoemissione indotto dai raggi X ed emessi dai livelli core degli atomi presenti negli strati più esterni di un campione. Semplificando, all'interno della camera d'analisi dello spettrometro, in condizioni di ultra alto vuoto (pressione $<$ di 10^{-5} Pa , 10^{-7} mmHg), sono presenti il campione da analizzare, la sorgente dei raggi X e un analizzatore di elettroni. Accessori di questo nucleo principale sono il sistema di introduzione del campione e il sistema di acquisizione ed elaborazione dei dati. Le condizioni di ultra alto vuoto sono necessarie al fine di mantenere le superfici pulite e di permettere ai fotoelettroni dei cammini sufficientemente lunghi senza che scambino energia con l'ambiente esterno.

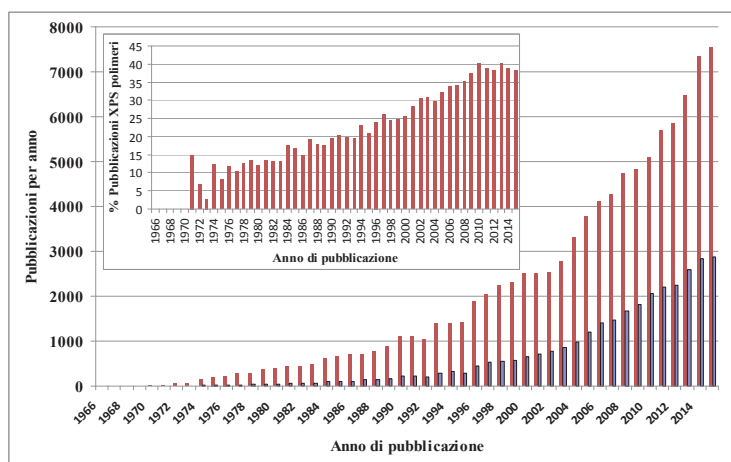


Figura 3 - Sviluppo dell'utilizzo dell'XPS come tecnica di caratterizzazione testimoniato dal numero di pubblicazioni per anno in generale (rosso) e nel campo dei materiali polimerici (blu) (fonte Scopus, parole chiave XPS o ESCA)

Le più comuni sorgenti a raggi X molli utilizzate nell'XPS forniscono radiazioni emesse da anodi di Al ($AlK_{\alpha} - 1486,6$ eV) o Mg ($MgK_{\alpha} - 1253,6$ eV).

Nel caso di sorgenti monocromatiche, utili per ottenere una migliore risoluzione, la radiazione emessa dall'anodo di Al viene diffratta da cristalli di quarzo e per questa via vengono eliminate le bande satelliti dell'emissione principale e viene ridotta la larghezza della banda emissione (per esempio nel caso dell' AlK_{α} da 0,85 eV a 0,25 eV).

A seguito dell'irraggiamento del campione l'evento principale è la fotoemissione di un elettrone dei livelli core, con conseguente formazione di un catione in uno stato eccitato. Il rilassamento del catione potrà avvenire attraverso l'emissione di radiazione (fluorescenza - XRF) oppure espellendo un ulteriore elettrone (effetto Auger) (Figura 4). Un sistema di lenti raccoglie fotoelettroni, l'analizzatore filtra le loro energie cinetiche e un detector effettua il conteggio degli elettroni.

La maggior parte delle analisi comincia con il raccogliere uno spettro registrato contando i fotoelettroni in un intervallo di energia cinetica (E_k) ampio, generalmente attorno ai 1100 eV (widescan o survey). I risultati dell'analisi vengono presentati in un diagramma dove

viene riportato il numero dei conteggi in funzione dell'energia di legame dei fotoelettroni (Figura 5).

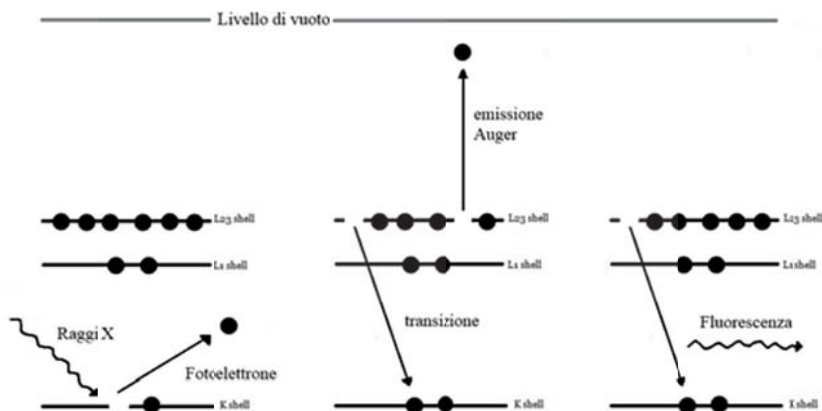


Figura 4 - Eventi a seguito di irraggiamento con raggi X

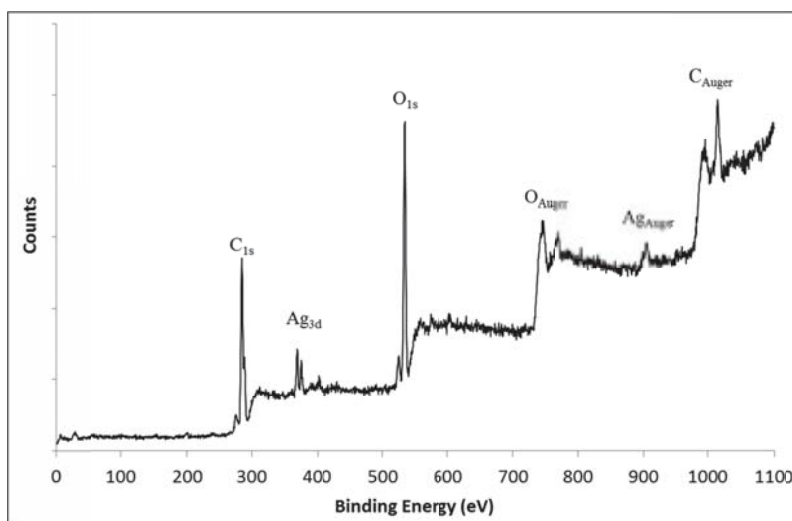


Figura 5 - Widescan di un coating su polietilene ottenuto per codeposizione al plasma atmosferico in condizioni di non equilibrio di acido poliacrilico e nanoparticelle di argento

Le energie di legame, E_b , dei fotoelettroni vengono ricavate dalla relazione di Einstein

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \quad (1)$$

dove $h\nu$ è l'energia dei raggi X e ϕ è la funzione lavoro associata allo spettrometro. Nel widescan emergono dal background dei picchi fotoelettronici altamente caratteristici che permettono l'identificazione di tutti gli elementi ad eccezione dell'idrogeno e dell'elio. I picchi vengono identificati attraverso i valori tabulati di energia di legame caratteristici dei livelli core di ciascun elemento. I segnali originati da livelli con momento angolare non nullo (livelli non s) sono dei doppietti, per effetto dell'accoppiamento spin-orbita.

Dalle aree sottese dai picchi, elaborate attraverso l'utilizzo di opportuni fattori di sensibilità, si può risalire alla composizione stechiometrica dello strato espressa in termini di rapporti atomici, abbondanza atomica percentuale o eventualmente percentuale in peso. Questo il motivo per cui questa spettroscopia viene generalmente considerata come una tecnica che può far a meno di standard. Il limite di concentrazione che può essere rilevato è compreso in un intervallo compreso tra lo 0,1 e lo 0,5 di concentrazione atomica percentuale, mentre le abbondanze hanno limiti di incertezza pari al 10%.

Nel widescan, a valori di energia di legame molto bassi, compare anche una serie di picchi meno intensi dovuta all'emissione di fotoelettroni dalla banda di valenza e sono inoltre presenti dei picchi più larghi dovuti ad elettroni Auger.

L'equazione di Einstein assume che il processo di fotoemissione sia elastico (senza perdita di energia). La presenza del background deriva dal fatto che l'irraggiamento con i raggi X provoca l'eccitazione di elettroni per spessori che sono dell'ordine del micron. Gran parte degli elettroni eccitati collidono con i costituenti il solido perdendo energia (processo anelastico) e una volta emessi dalla superficie contribuiscono all'intensità del segnale di fondo. Solo gli elettroni provenienti dagli atomi più vicini alla superficie sono in grado di sfuggire da essa senza perdere energia (elasticamente) e il 95% derivano da profondità calcolabili dall'equazione:

$$d = 3 \lambda \text{ sen } \theta \quad (2)$$

dove d è la profondità verticale al disotto della superficie (Figura 6), λ è il libero cammino medio anelastico (IMFP - che assume un valore specifico in funzione dell'energia cinetica degli elettroni analizzati e quindi dall'energia della sorgente di raggi X) e θ è l'angolo di decollo degli elettroni analizzati (take off angle - t.o.a.).

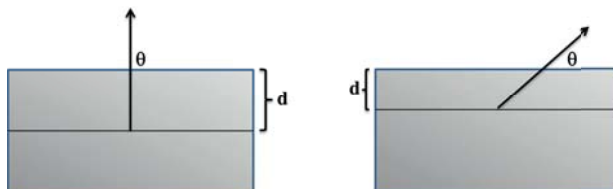


Figura 6 - Profondità di campionamento (d) in funzione dell'angolo di decollo (θ) dei fotoelettroni analizzati

Elettroni che provengono dagli strati più profondi dal campione danno luogo a collisioni che riducono la loro energia man mano che viaggiano verso la superficie, producendo in questa maniera il background a scalini (Figura 5).

I liberi cammini medi da utilizzare nel caso dei materiali polimerici (in particolare quelli associati ai fotoelettroni provenienti dai livelli C_{1s}) sono oggetto di controversie anche se ormai si accetta che per i materiali polimerici siano simili a quelli tipici dei metalli e dei ceramici. Per gli elettroni C_{1s} , emessi con una sorgente al Mg, Clark e la sua scuola [3] riportano dei valori di 1,2 nm e quindi si assume che lo spessore massimo da cui questi elettroni provengono senza perdere energia sia pari a 3,6 nm. Altri assumono come valide relazioni empiriche di proporzionalità tra E_k e λ , quale quella riportata da Seah [4], e fatta propria da Gardella [5], secondo la quale nei composti organici la relazione tra λ e l'energia cinetica dei fotoelettroni è definita dall'equazione empirica:

$$\lambda(\text{\AA}) = 490/E_k^2 + 1.1 E_k^{1/2} \quad (3)$$

per cui i fotoelettroni provenienti da livelli C_{1s} emessi con una sorgente al Mg provengono da spessori massimi pari a 10,3 nm.

Sulla base delle informazioni ottenute dalla registrazione del widescan si possono registrare spettri a più alta risoluzione (narrowscan) dei picchi principali degli elementi che sono stati rilevati. Da questi spettri si può determinare la presenza di diversi intorni chimici nei quali la specie atomica è impegnata e quantificarne l'abbondanza. L'identificazione dello stato chimico deriva dal fenomeno di chemical shift dovuto al fatto che l'aumento dello stato di ossidazione determina un aumento dell'energia di legame degli elettroni interni. Per esempio, mentre gli elettroni provenienti dal livello Si_{2p} del silicio puro presentano un'energia di legame pari a 99 eV, quelli provenienti dal livello Si_{2p} dell'ossido di silicio presentano un'energia di legame pari a 102,3 eV (figura 7)[6]. Dalla deconvoluzione dell'envelope nei vari componenti, realizzata con metodi di "curve fitting", si può quindi risalire alla presenza dei vari stati di ossidazione presenti, e dal rapporto delle aree dei vari componenti risalire alla loro abbondanza relativa.

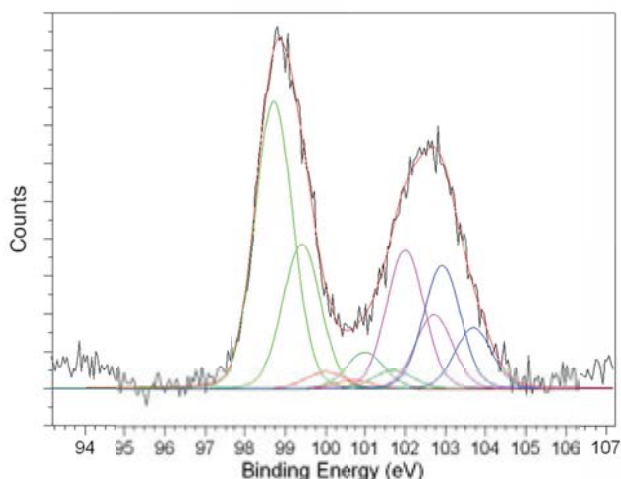


Figura 7 - Narrowscan dell'intorno Si_{2p} di un wafer di silicio trattato con una soluzione piranha. Le componenti derivanti dal Si elementare determinano il segnale centrato a circa 99 eV, mentre la convoluzione di quelle dovute a diversi stati di ossidazione del silicio determinano il segnale centrato a circa 102,65

Un'ulteriore informazione è ricavabile sulla base dell'equazione (2). Come già detto essa ci fornisce lo spessore dello strato analizzato (d) in funzione del libero cammino medio (λ) e dell'angolo di decollo rispetto alla superficie dei fotoelettroni analizzati (figura 6). Da questa relazione è facile ricavare che se, ad esempio, si analizzano fotoelettroni provenienti dal livello C_{1s} ($\lambda = 1,2$ nm) emessi dalla superficie con un angolo di 10° essi proverranno da uno strato spesso 0,6 nm, mentre analizzando quelli emessi con un angolo di 90° essi proverranno da uno strato spesso 3,6 nm. Registrando quindi diversi spettri in ciascuno dei quali si analizzano i fotoelettroni emessi ad un particolare angolo di decollo si ha la possibilità di ricavare informazioni sulla presenza di gradienti di concentrazione o sulla presenza di strutture stratificate (profilo di profondità). Poiché λ dipende dall'energia cinetica dei fotoelettroni emessi [3], un profilo di profondità si potrebbe ottenere anche

registrando gli spettri, a parità di angolo di decollo, utilizzando diverse sorgenti. All'aumentare dell'energia dei raggi X aumenterebbe la profondità di analisi.

Un'ultima notazione prima di concludere questa parte generale. Come mostrato, l'XPS fornisce informazioni sulla composizione degli strati più esterni di un campione. I campioni analizzati possono essere in forma di film, ma è in qualche modo possibile ottenere informazioni sulla composizione media di un intero campione a patto di formare superficie "nuova". Si possono cioè ottenere informazioni analizzando superfici ottenute dal taglio di campioni massivi o su polveri ottenute di fresco.

3. L'XPS nello studio delle superfici polimeriche

3.1 Considerazioni generali

L'analisi XPS dei sistemi polimerici ha caratteristiche specifiche rispetto a quella dei metalli, dei semiconduttori e delle sostanze inorganiche. Nel caso di campioni isolanti, come la gran parte dei polimeri organici, il caricamento differenziale può causare un allargamento dei picchi, mentre il danneggiamento indotto da raggi X può limitare i tempi di acquisizione o limitare l'intensità utilizzabile dei raggi X. Nei moderni spettrometri queste problematiche sono limitate dall'utilizzo di flussi elettronici che compensano la carica e dalle elevate sensibilità degli analizzatori, ottenute anche attraverso l'utilizzo di sistemi di acquisizione multichannel, che riducono i tempi di acquisizione in maniera tale da completare la registrazione degli spettri prima che sul campione si raggiungano livelli significativi di danneggiamento.

In generale la migliore situazione per la neutralizzazione della carica si ottiene analizzando il campione in forma di film sottile depositato su un substrato conduttore. In questa configurazione il substrato funge da fonte interna di elettroni per la compensazione della carica e non è necessario alcun cannone elettronico esterno. In questo senso il silicio può essere il substrato migliore perché assicura un buon flusso di elettroni senza causare danni al film da analizzare.

A causa del caricamento del campione e in funzione della sua scarsa conducibilità, la posizione dei picchi si sposta a valori di energia di legame più elevati. Oltre che attraverso l'ausilio di cannoni elettronici, la posizione dei picchi viene corretta "manualmente" ricorrendo a delle energie di legame di riferimento caratteristiche. Nel caso di campioni inorganici si usano per questa calibrazione i picchi più intensi di metalli come l'oro, l'argento e il rame ($Au_{4f7/2} = 84.00$ eV, $Ag_{3d5/2} = 368.27$ eV, $Cu_{2p3/2} = 932.67$ eV). Rifacendosi alla scuola di Clark [7], la calibrazione nel caso di campioni polimerici viene effettuata assegnando il valore 285,0 eV alla componente idrocarburica del picco C_{1s} . Questa assegnazione offre il vantaggio di poter sfruttare per la calibrazione delle energie di legame la presenza della contaminazione idrocarburica che di frequente si osserva analizzando sistemi polimerici. La presenza di questa contaminazione è causata dall'adsorbimento sul campione di componenti idrocarburiche che si verifica sia in fase di preparazione che all'interno dello spettrometro a causa del sistema di pompaggio.

Un altro problema di cui si deve tener conto nell'analizzare un campione polimerico è la possibile degradazione indotta dall'esposizione ai raggi X. I vari materiali polimerici presentano un ampio ventaglio di velocità di degradazione e il comportamento di un centinaio dei polimeri più comuni è stato testato da Briggs [8] o descritto caso per caso [5]. Come criterio generale si può tenere in considerazione il fatto che i polimeri aromatici sono

tra i più stabili, mentre i campioni alogenati tendono a degradarsi abbastanza velocemente. La degradazione comporta una variazione dei rapporti atomici a seguito di fenomeni di dealogenazione, perdita di ossigeno o di lunghe catene alifatiche laterali. Tenendo conto di questi fenomeni, per limitare il danneggiamento del campione, è consigliabile limitare i tempi di acquisizione degli spettri e l'intensità della radiazione eccitante.

Un ultimo aspetto da considerare è la corretta manipolazione del campione da analizzare al fine di evitare la contaminazione della superficie. La presenza della contaminazione idrocarburica è in larga misura indipendente dalla manipolazione del campione e negli spettrometri più moderni, dotati di sistemi di sputtering con clusters di specie gassose, essa può essere rimossa. Altre contaminazioni possono derivare dalla ritenzione di solventi utilizzati per la preparazione dei film, da additivi di processo (agenti di rilascio etc.) e da contaminanti usualmente presenti nella vetreria da laboratorio (i più comuni dei quali sono di natura silossanica). La presenza di tali contaminazioni alterano la stechiometria del campione e, quando possibile, la loro presenza va rilevata da un attento esame del widescan (figura 8). In questo contesto, ad esempio, il contaminante più comune che si rileva in campioni preparati in laboratorio è il polidimetilsilossano la cui presenza può essere rilevata dalla comparsa nello spettro dei segnali del silicio. Tale contaminazione altera i picchi del carbonio e dell'ossigeno. In questi casi si può tentare di rimuovere tale contaminante sottoponendo il campione prima dell'analisi ad estrazioni con esano.

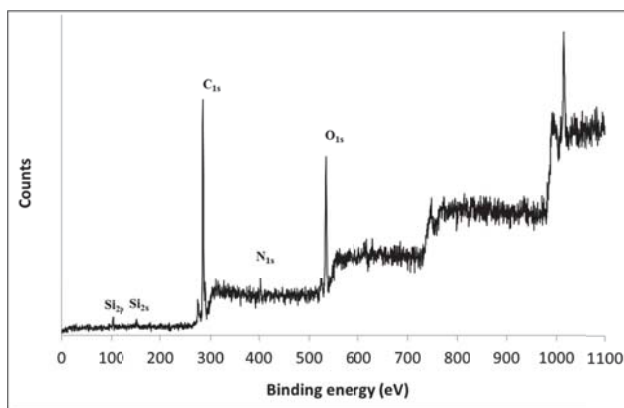


Figura 8 - Widescan di un campione di PE trattato al plasma con acido acrilico che presenta una contaminazione da silossani

Come già riportato, le informazioni ottenibili da un'analisi possono essere classificate su tre livelli: 1) determinazione delle specie elementali e calcolo della loro stechiometria; 2) determinazione dei diversi intorni chimici e determinazione della loro abbondanza relativa; 3) determinazione del profilo di profondità delle specie presenti e possibilità di rilevare la presenza di gradienti di concentrazione o struttura stratificate.

Va sottolineato che queste informazioni sono di carattere semiquantitativo a causa dei livelli di incertezza che si aggirano attorno al 10%, ma comunque sufficienti ad ottenere un quadro della composizione. Bisogna infine tenere conto che l'analisi XPS manca di specificità molecolare. Si può cioè risalire alla natura e all'abbondanza dei gruppi funzionali presenti, ma non alla loro distribuzione all'interno della struttura macromolecolare. In questo senso la tecnica che più è complementare all'XPS è l'analisi SIMS. Quest'ultima, essendo una spettrometria di massa, consente di ottenere informazioni sulla struttura

molecolare dello strato più esterno per uno spessore di 1 nm, ma d'altra parte è carente dal punto visto del calcolo quantitativo.

3.2 Chemical shift

Prima di descrivere, a titolo esemplificativo sull'utilizzo dell'XPS nella caratterizzazione di superficie polimeriche, alcuni studi riportati in letteratura, desideriamo presentare sommariamente su quali basi si fonda la determinazione degli intorni chimici e il calcolo della loro abbondanza relativa.

Come già accennato, un diverso intorno chimico induce uno shift del segnale associato ad un elemento. La determinazione di questo chemical shift è particolarmente utile nello studio dei sistemi polimerici e si concentra in massima parte sull'analisi del picco C_{1s} , senza però trascurare le informazioni che si possono estrarre dai picchi fotoelettronici di alcuni degli altri eteroatomi più comunemente presenti nelle strutture quali O_{1s} , N_{1s} , e S_{2p} .

Nel corso degli anni molti dati sono stati raccolti sui chemical shift, e i risultati sono riassunti in database accessibili in rete. Noi riteniamo che il lavoro iniziato da Clark e continuato agli inizi degli anni '90 da Beamson e Briggs [8], consistito nel registrare gli spettri ad alta risoluzione di oltre un centinaio dei materiali polimerici più comuni e nell'assegnare i chemical shift ai vari gruppi funzionali sulla base dei risultati sperimentali, sia il riferimento imprescindibile non solo per la gran mole di sistemi studiati, ma anche per l'autorevolezza ed il rigore degli autori dello studio. Semplificando, i loro dati possono essere riassunti nei criteri che seguono. Per quel che riguarda le energie di legame del picco C_{1s} si può assumere che gli atomi di carbonio idrocarbureici alifatici diano luogo ad un segnale centrato a 285,0 eV, mentre quelli aromatici e impegnati in insaturazioni diano luogo ad un segnale centrato a 284,7 eV. Gli atomi di carbonio impegnati in legami con l'ossigeno fanno registrare uno shift pari a circa +1,5 eV per ogni legame singolo C-O: quindi ad esempio i gruppi alcolici daranno un segnale centrato a circa 286,5 eV, quelli carbonilici a circa 288,0 eV e quelli carbossilici a circa 289,5 eV (figura 9).

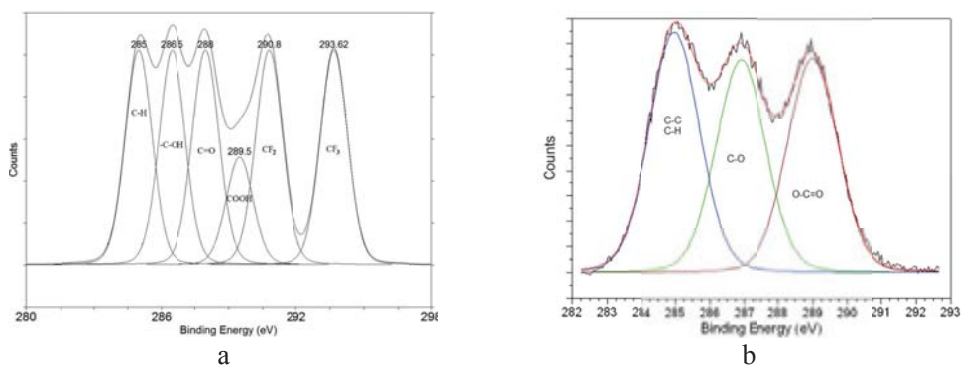


Figura 9 - (a) Ricostruzione di uno spettro sulla base di chemical shift virtuali del picco C_{1s} , e (b) picco C_{1s} ad alta risoluzione di un campione di polilattato elettrofilato

Gli atomi di carbonio impegnati in legami con alogeni danno luogo ad uno shift che è tanto più pronunciato quanto maggiore è l'elettronegatività dell'alogeno. Quindi ogni legame C-F determinerà uno shift del picco C_{1s} pari circa +2,9 eV, ogni legame C-Cl determinerà uno shift del picco C_{1s} pari circa +1,5 eV, ogni legame C-Br determinerà uno shift del picco C_{1s} pari circa +1,0 eV. Gli atomi di carbonio impegnati in legami con l'azoto fanno registrare uno shift ancora una volta legato all'elettronegatività dell'azoto, da 0,2 eV

nel caso di gruppi $C-N(CH_3)_2$ si passa a 0,6 eV per $-C-NH_2$, a 1,8 eV per $-C-NO_2$. Bisogna ancora considerare che lo shift di un dato atomo di carbonio sarà all'incirca pari alla somma di tutti gli shift indotti dai legami con gli eteroatomi. Per concludere infine questa breve rassegna sugli effetti dell'intorno chimico sul segnale C_{1s} , bisogna tenere conto della possibilità di registrare uno shift secondario, cioè uno shift a carico del carbonio in α rispetto a quello impegnato nel legame con l'eteroatomo. Per citare solo i principali, lo shift secondario indotto dalla presenza di un legame con il fluoro ha un valore pari a circa +0,4 eV, quello indotto da un legame singolo C-O è pari a circa + 0,2 eV, quello indotto da gruppi carbonilici o carbossilici è pari a circa + 0,4 eV.

Si osserva uno shift anche nel segnale O_{1s} , anche se per questo picco gli effetti cadono in un intervallo più stretto. In generale gli atomi di ossigeno legati con legami doppi con il carbonio danno segnali che cadono a circa 532,3 eV, mentre quelli impegnati in legami singoli danno un segnale che cade nell'intervallo 533,0-533,5 eV.

La maggior parte delle funzioni contenenti azoto producono un segnale relativo al picco N_{1s} che cade nell'intervallo 399,0 - 401,0 eV. Gli atomi di ammonio quaternario producono un segnale che cade attorno a 401,5 eV, mentre i gruppi $-NO_2$ e $-ONO_2$ sono caratterizzati da segnali centrati rispettivamente a circa 405,5 e 408,1 eV.

3.3 Curve fitting

Nel campo dello studio delle superfici polimeriche la possibilità che l'XPS offre, a seguito del fenomeno del chemical shift, di determinare i diversi intorni chimici e la loro abbondanza relativa si concentra, anche se non solo, sull'elaborazione del segnale C_{1s} . Tale elaborazione consiste in primo luogo nella deconvoluzione del picco nelle sue componenti tramite l'ausilio di software forniti a corredo dello strumento, reperibili gratuitamente in rete o in commercio. Nel caso di superfici a composizione complessa il processo può essere lungo e difficile e non sempre conduce a risultati accettabili. Molto spesso comunque, partendo dalla struttura dell'unità ripetitiva del polimero e dai chemical shift riportati in letteratura per i gruppi funzionali presenti in essa, si arriva ad una corretta definizione della composizione della superficie e a caratterizzare le sue eventuali modifiche.

L'affidabilità dell'elaborazione di curve fitting è in qualche modo legata alla perizia e all'esperienza dell'operatore e deve essere guidata da conoscenze chimiche e fisiche, piuttosto che dal lasciare che gli algoritmi producano ciò che potrebbe a prima vista essere un buon risultato dal punto di vista matematico, ma carente dal punto di vista chimico.

Per ottenere dei risultati affidabili bisogna utilizzare alcuni criteri di base. In primo luogo bisogna conoscere la struttura e la storia del campione da analizzare in maniera tale da decidere il numero, la posizione (imponendo che possa variare poco nel corso dell'elaborazione) e i rapporti tra le aree delle diverse componenti il picco che teoricamente dovrebbero essere presenti sulla base di quanto riportato in letteratura. In secondo luogo fissare forma e ampiezza a metà altezza (FWHM) dei vari picchi in maniera tale che non si discostino gli uni dagli altri per più del 10%, tenendo conto ad esempio che la componente carbossilica in genere presenta una FWHM inferiore rispetto a quelle delle altre componenti. Generalmente per l'intorno C_{1s} è accettabile che la forma dei picchi sia 0.80-0.85 gaussiana e per la rimanente parte lorentziana. In terzo luogo, quando possibile in funzione della struttura del polimero, è necessario fissare il rapporto tra le aree di componenti caratteristiche. Ad esempio, in presenza di gruppi carbossilici, l'area della componente centrata a circa 289,5 eV ($-\underline{C}OOH/R$) deve essere fissata uguale a quella dovuta allo shift secondario del carbonio in α centrata a 285,4 eV ($-\underline{C}-COOH/R$).

3.4 Casi studio sulla caratterizzazione di superfici polimeriche

In letteratura sono disponibili testi [7-10] e reviews che descrivono le caratteristiche dell'XPS e i risultati dell'utilizzo di tale tecnica in campi quali bagnabilità [11], biomateriali[12,13], polimeri conduttori [14], sensori chimici e biosensori [15,16] e nanotubi di carbonio [17]. Tramite alcuni casi studio presi dalla letteratura descriviamo adesso l'utilizzo dell'XPS nella caratterizzazione dell'influenza della composizione e della struttura della superficie in applicazioni che implicano proprietà come l'adesione, la bagnabilità e la biocompatibilità. In tali applicazioni la modulazione della composizione superficiale, in alcuni casi specifica e distinta da quella della massa, è di fondamentale importanza ed il suo controllo è realizzato attraverso vari approcci. Le tecniche utilizzate per questo scopo sono trattamenti al plasma, reazioni chimiche, deposizione di un rivestimento e incorporazione di molecole a basso peso molecolare o additivi.

Uno degli approcci utilizzabili consiste nello sfruttamento della segregazione preferenziale sulla superficie del polimero, che si verifica quando ci sono differenze nell'energia libera superficiale dei componenti il sistema polimerico. In questi casi, il segmento con energia superficie inferiore tende a disporsi vicino all'interfaccia. I fluoropolimeri hanno bassa energia superficiale (per esempio, il politetrafluoroetilene ha una energia superficiale di 18,5 dine/cm) e quindi la loro presenza in una miscela polimerica, o l'introduzione di un segmento fluorurato in un copolimero a blocchi, influenzerà la composizione superficiale.

Vediamo adesso alcuni esempi di come l'XPS risulta particolarmente efficace nel quantificare l'entità di fenomeni di segregazione preferenziale e nel caratterizzare l'effetto dei trattamenti o la natura del rivestimento depositato.

In uno studio sono stati preparati tre diversi campioni di copolimeri multiblocco poli(etilene-iso/terefalato)-perfluoropolietere (PET/PEI-PFPE), con i blocchi PFPE con M_n di circa 1200 (campione 1), 2200 (campione 2) e 3400 (campione 3).¹⁸

Il picco C_{1s} mostrava tre picchi di fotoionizzazione principali (figura 10). Il primo includeva una quantità variabile di contaminazione da idrocarburi, gli atomi di carbonio C-H e quelli impegnati in funzionalità -C-O-. Il secondo derivava dalla presenza di funzionalità carbossiliche, mentre il terzo era indicativo della presenza di gruppi CF_2 e C_2F_4 . L'elaborazione di curve-fitting ha evidenziato la presenza di componenti principali centrati rispettivamente a 284,7 eV (idrocarburi aromatici), 286,4 eV (- $\underline{C}H_2OC\bar{O}$ -), 288,7 eV (- $\underline{C}H_2OC\bar{O}$ -), 291,1 eV ($\pi \rightarrow \pi^*$), 292,4 eV (- $\underline{O}CH_2CF_2\bar{O}$ -), 293,4 eV (- $\underline{O}C_2F_4\bar{O}$ -), e 294,8 eV (- $\underline{O}CF_2\bar{O}$ -).

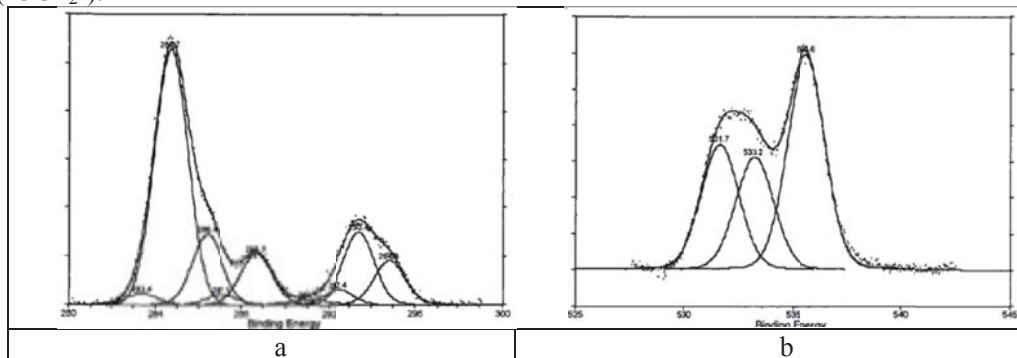


Figura 10 - Envelope C_{1s} (a) e O_{1s} (b) del campione 2

Il picco O_{1s} è stato deconvoluto in tre picchi principali centrati rispettivamente a 531,7 eV (O-C=O), 533,2 eV (O-C=O), e 535,6 eV (-OCF₂-) (figura 10), mentre i fotoelettroni derivanti dal livello F_{1s} hanno prodotto un picco centrato a 689 eV.

Dal rapporto delle aree F_{1s}/C_{1s}, corretto dalla contaminazione idrocarburica, è stato possibile calcolare la percentuale in peso di blocchi PFPE presenti sulla superficie utilizzando la seguente equazione:

$$\frac{I_{F_{1s}}}{I_{C_{1s}}} = \frac{\frac{FW}{M_F}}{\frac{C_F W}{M_F} + \frac{C_P(100-W)}{M_P}} \quad (4)$$

dove F è il numero medio di atomi di fluoro presenti in un blocco di PFPE (33,7, 66,3, e 105,5 per i PFPE con M_n rispettivamente di 1200, 2200, e 3400), W è la percentuale in peso di PFPE presente sulla superficie, C_F è il numero medio di atomi di carbonio presenti in un blocco di PFPE (22,9, 39,2 e 58,7 per i PFPE con M_n rispettivamente di 1200, 2200, e 3400), C_P è il numero di atomi di carbonio presenti nella unità ripetitiva di PET/PEI, M_F e M_P sono rispettivamente il peso molecolare iniziale dell'unità ripetitiva dei PFPE e dell'unità ripetitiva del PET/PEI (M_F = 1200, 2200, 3400 e M_P = 192).

È stato inoltre determinato il profilo profondità in funzione della quantità di PFPE, considerando che la profondità di campionamento dipende dall'angolo di decollo secondo l'equazione (2). In questo modo, tenendo conto dell'IMFP riportato in letteratura per i fotoelettroni F_{1s} (λ = 1 nm)³, i calcoli hanno fornito informazioni sulla composizione media di strati di 3 nm per t.o.a. di 90° e 1,5 nm per t.o.a. 30°.

Tabella 1 - Composizione superficiale dei copolimeri multiblocco poli(etilene-iso/tereftalato) perfluoropolietere (campioni 1-3)

Campione	% p/p di PFPE (bulk)	F/C (bulk)	F _{1s} /C _{1s} (t.o.a.) 90° [% p/p di PFPE]	F _{1s} /C _{1s} (t.o.a.) 30° [% p/p di PFPE]
1	6,6	0,037	0,066 [11]	0,090 [15]
2	6,2	0,037	0,21 [29]	0,37 [45]
3	6,0	0,037	0,16 [23]	0,21 [29]

Come mostrato in tabella 1, i campioni 2 e 3 avevano una concentrazione superficiale di fluoro molto superiore rispetto alla composizione di massa, e i dati XPS ottenuti a t.o.a. di 30° indicano che un significativo eccesso di PFPE è comunemente presente nei 1,5 nm più esterni. La presenza di un gradiente di concentrazione ha suggerito che i segmenti iso/tereftalato sono in gran parte, se non completamente, esclusi dagli strati più esterni. Il campione 1 ha mostrato una quantità PFPE pari all'11% a 90° e 15% a 30°, più vicino a quello della composizione di massa rispetto a quanto osservato per campioni 2 e 3, suggerendo che un blocco PFPE con un M_n 1200 ha una lunghezza della catena prossima ad un valore critico che riduce la forza motrice per la segregazione superficiale dei blocchi PFPE.

Effetti di segregazione preferenziale ancora più marcati sono riportati in un lavoro nel quale è stata studiata la modifica selettiva delle proprietà di superficie di film acrilici

realizzati attraverso processi di reticolazione UV di un oligomero acrilico, il di-idrossietil-etero diacrilato del bisfenolo A (BHEDA), con diversi monomeri perfluorurati [19] (Tab. 2).

Tabella 2 - Rapporti atomici sperimentali e teorici dei campioni fotoreticolati di BHEDA in presenza di diversi monomeri acrilici perfluorurati

Campione	F _{1s} /C _{1s}			
	Lato vetro		Lato aria	
	t.o.a. 90°	t.o.a. 30°	t.o.a. 90°	t.o.a. 30°
0,9% C ₄ F ₉ Et	0,010	0,010	0,010	0,020
Valore teorico	0,0043			
0,8% C ₈ F ₁₇ Et	0,011	0,015	0,62	1,13
Valore teorico	0,0045			
0,3% C ₁₀ F ₂₁ Et	0,03	0,05	0,59	1,10
Valore teorico	0,0017			
0,9% C ₆ F ₁₃ Pr	0,03	0,03	0,11	0,25
Valore teorico	0,0046			
0,8% C ₈ F ₁₇ S	-	-	0,61	1,02
Valore teorico	0,0041			

Quando questi monomeri vengono miscelati con l'oligomero acrilico, sebbene la loro concentrazione di partenza sia stata sempre inferiore all'1%, essi modificano selettivamente le proprietà di superficie dei film reticolati. In presenza di un monomero acrilico fluorurato si registra una profonda diminuzione della bagnabilità della superficie esposta all'aria, mentre se l'altra superficie nel corso del processo di reticolazione è rimasta in contatto con un substrato polare come il vetro, essa non viene modificata e mantiene le caratteristiche polari della resina pura. L'andamento della bagnabilità in funzione della concentrazione globale del monomero perfluorurato è spiegabile sulla base della concentrazione superficiale di tale monomero ed è in accordo con essa (Figura 11).

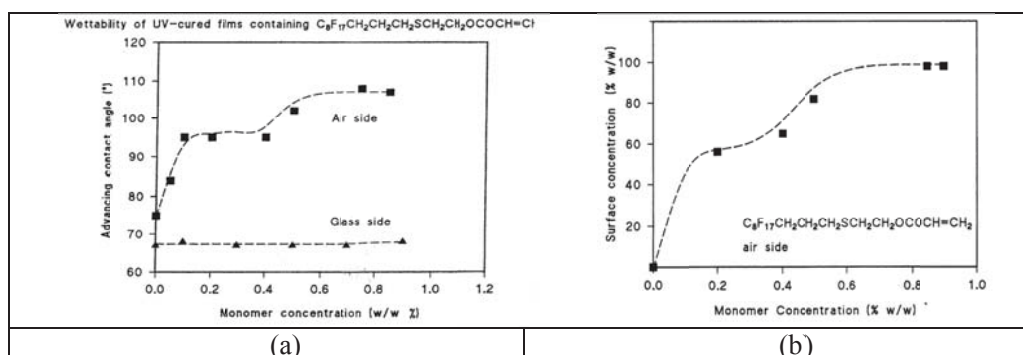


Figura 11 - Angolo di contatto di film ottenuti per reticolazione UV in funzione della concentrazione di C₈F₁₇S (a) e andamento della concentrazione superficiale di C₈F₁₇S in funzione della concentrazione totale (b)

La composizione della superficie è importante anche nel determinare le interazioni con sistemi biologici. In un recente lavoro [20] è riportato uno studio realizzato su mats elettrofilati biodegradabili preparati partendo da acido ricinoleico (RA) e butilene succinato (BS). I due monomeri sono stati o copolimerizzati per ottenere un copoliestere casuale (P(BS-co-RA)-80/20) o omopolimerizzati per ottenere PRA e PBS che sono stati successivamente miscelati in diverse quantità ed elettrofilati per ottenere fibre. Le unità RA conferiscono proprietà antibatteriche ai mats a causa della loro particolare struttura molecolare che possiede una lunga catena alchilica laterale in grado di penetrare attraverso il doppio strato lipidico della parete cellulare batterica. Per tre miscele (90PBS10PRA, 85PBS15PRA e 60PBS40PRA) e per il copolimero P(BS-co-RA)-80/20 sono state valutate la cinetica di mortalità e l'attività antibatterica dopo aver ripetuto alcuni cicli di esposizione ai batteri. I risultati dei test antibatterici hanno indicato che le stuoie elettrofilate realizzate con miscele di PBS/PRA e con P(BS-co-RA)-80/20 esercitano una forte attività antimicrobica contro l'E. coli e il Staphylococcus aureus principalmente per contatto diretto. È stato inoltre osservato che le miscele elettrofilate mostrano un'attività antibatterica superiore rispetto al copolimero avente la stessa composizione.

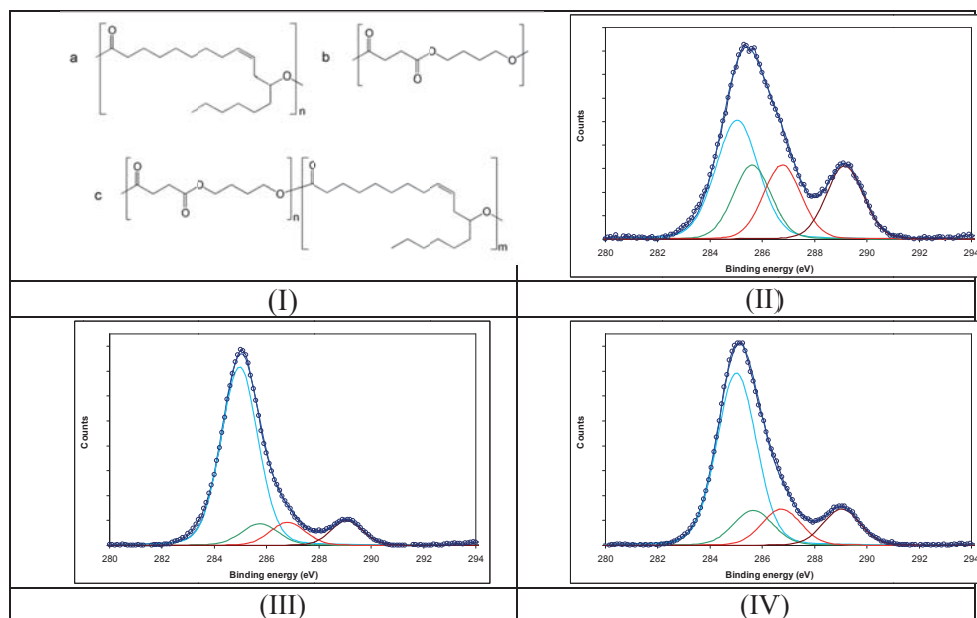


Figura12 - Struttura del PRA (Ia), del PBS (Ib), del copolimero P(BS-co-RA) (Ic) e XPS narrowscan degli envelope C_{1s} dei campioni di PBS (II), 85PBS15PRA (III) e del 85PBS15PRA

L'analisi XPS ha consentito di mettere in relazione l'attività antimicrobica con la concentrazione superficiale di PRA consentendo inoltre di spiegare i) la diversa attività antibatterica mostrata dal copolimero rispetto alla corrispondente miscela e ii) la diminuzione di attività antimicrobica contro E. coli delle miscele dopo diversi cicli senza alcuna perdita di sostanza biocida (cioè, PRA). La struttura del PBS e del PRA, riportata in Figura 12(I), mostra che i due polimeri sono caratterizzati da un diverso rapporto C/O: il PBS ha un rapporto teorico C/O pari a 2, mentre il rapporto C/O per il PRA è 9.

I risultati dell'analisi XPS sono riassunti nella Tabella 3. I rapporti atomici C/O delle miscele e del copolimero sono stati calcolati assumendo che la distribuzione di unità RA fosse omogenea lungo le fibre e sono stati poi confrontati con i dati XPS sperimentali corretti dal contributo derivante dalla contaminazione da idrocarburi.

Nel caso delle miscele i rapporti C/O sperimentali sono risultati sempre superiori rispetto ai corrispondenti valori teorici, mentre per il copolimero i due valori erano simili. La quantità di PRA presente sulla superficie è stata calcolata sia dal rapporto C/O che dal rapporto tra l'area della componente carbossilica e l'area dell'intero envelope C_{1s} utilizzando rispettivamente le espressioni (5) e (6).

$$C/O = \frac{\frac{8}{172}(1-W) + \frac{18}{279}W}{\frac{4}{172}(1-W) + \frac{2}{279}W} \quad (5) \quad C_{carboxylic}/C_{tot} = \frac{\frac{2}{172}(1-W) + \frac{1}{279}W}{\frac{8}{172}(1-W) + \frac{18}{279}W} \quad (6)$$

Tabella 3 - Rapporti C/O e composizione della superficie ottenuti dall'analisi XPS dei campioni prodotti per elettrofilatura

Campione	PBS/PRA (p/p) ^a	C/O ^b	C/O ^c	PBS/PRA (w/w) ^d	PBS/PRA (w/w) ^e
PBS	100	2,00	2,00	100/0	100/0
90PBS10PRA	91/9	2,21	2,94	67/33	63/37
85PBS15PRA	85/15	2,36	4,50	36/64	35/65
60PBS40PRA	59/41	3,23	4,76	32/68	23/77
P(BS-co-PRA)-80/20	80/20	2,50	2,77	71/29	71/29
90PBS10PRA Dopo 2° ciclo con batteri	93/7	2,16	2,25	89/11	87/13
85PBS15PRA dopo 2° ciclo con batteri	83/17	2,42	3,46	54/46	55/45

a) da dati ¹H NMR - b) Valori teorici C/O, calcolati sulla base dei dati ¹H-NMR. - c) da XPS, dopo correzione dalla contaminazione. - d) Composizione della superficie calcolata dai rapporti C/O utilizzando l'equazione (6) e) Composizione della superficie calcolata dai rapporti $C_{carboxylic}/C_{tot}$ utilizzando l'equazione (7)

I risultati hanno indicato che sulla superficie delle fibre è presente una maggiore quantità di unità RA rispetto a quella presente nell'intero volume. Questo risultato è stato spiegato ipotizzando che durante l'elettrofilatura, a causa dell'evaporazione veloce del solvente, le macromolecole di PRA a basso peso molecolare, che possiedono maggiore mobilità e superiore idrofobicità rispetto al PBS, tendono a segregare sulla superficie delle fibre elettrofilate. Nel caso del copolimero, l'accordo tra i valori sperimentali e teorici del rapporto C/O dimostra che le unità RA, legate covalentemente e distribuite casualmente nella catena macromolecolare del PBS, sono disperse omogeneamente lungo la sezione trasversale delle fibre. Pertanto, nel caso del campione 85PBS15PRA l'arricchimento superficiale di unità RA può spiegare la sua attività antibatterica superiore rispetto a quella del copolimero che ha una composizione simile. Dopo il secondo ciclo di incubazione dei batteri le miscele 90PBS10PRA e 85PBS15PRA, i risultati dell'analisi XPS hanno mostrato un rapporto sperimentale C/O minore rispetto ai corrispondenti campioni di partenza,

indicando una diminuzione della concentrazione di unità RA sulla superficie della fibra, in accordo con la diminuzione dell'attività biocida osservato nel caso di *E. coli*.

L'analisi della superficie è stata sfruttata anche per caratterizzare dei coating depositati per via chimica o attraverso processi al plasma.

In un primo lavoro è stato studiato il risultato della deposizione su polietilene di un coating a struttura nanocomposita, costituito da acido poliacrilico (pPAA) e nanoparticelle di argento, realizzato in unico stadio attraverso un plasma jet a pressione atmosferica in condizioni di non-equilibrio [21]. Lo stesso dispositivo era stato utilizzato con un generatore a nanoimpulsi per la deposizione di coatings di pPAA caratterizzati dalla ritenzione di una elevata quantità di gruppi carbossilici [22]. Nel lavoro il plasma jet è stato collegato ad un generatore di microimpulsi e alimentato, in argon, con due precursori: l'acido acrilico a costituire la matrice e una dispersione di nanoparticelle di argento in etanolo.

Il widescan (figura 5) ha messo in evidenza sulla superficie la presenza di carbonio (~285eV), ossigeno (~532eV), azoto (~400eV), e argento (~368eV), con un'abbondanza atomica percentuale pari a: C = 63.2%, O = 34.2%, N = 1.7%, Ag = 0.9%.

L'elaborazione sul picco C_{1s} ha fatto rilevare la presenza, oltre agli atomi di carbonio idrocarburici (285,0 eV), di funzioni ossidate del carbonio centrate rispettivamente (\underline{C} -COOH) a 285.45 eV, ($\underline{C}=\text{O}$ o -O-C-O-) a ~287.8 eV, e (-COOH) a 289.1 eV (figura 13(a)) con un'abbondanza rispettivamente pari a 52%, 21%, 7% e 21%. La struttura dell'envelope C_{1s} è in accordo con una composizione del coating a base di PAA polimerizzato al plasma nel quale sono presenti funzioni che possono spiegarne la reticolazione ((-O-C-O-) a ~287.8 eV).

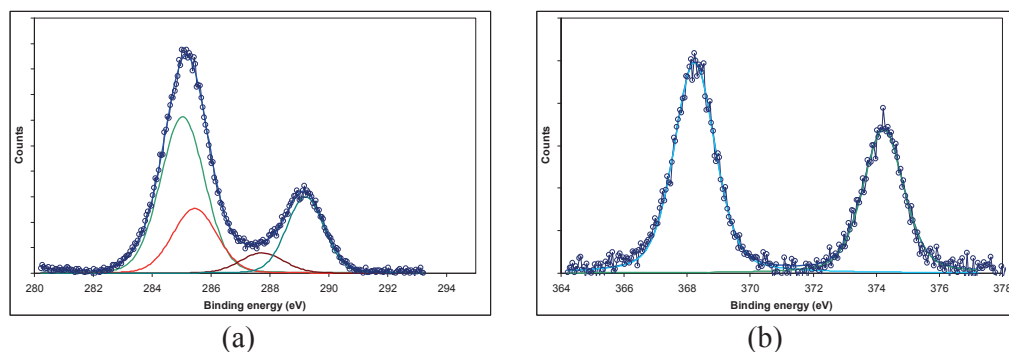


Figura 13 - Envelope C_{1s} (a) e Ag_{3d} (b) del coating pPAA + nanoparticelle di Ag

È noto che nano particelle di argento parzialmente ossidate hanno un'attività antibatterica migliore di quella dell'argento allo stato elementare. L'analisi ha consentito di determinare lo stato di ossidazione dell'argento rilevato nonostante la posizione del picco relativo a $Ag_{3d5/2}$, centrato a circa 368,2 eV e del picco $Ag_{3d3/2}$, centrato a circa 374,2 eV (vedi figura 13 (b)), non consentissero un'assegnazione univoca in quanto i dati riportati in letteratura (ad esempio il NIST XPS database) hanno valori abbastanza dispersi e anche sovrapposti.

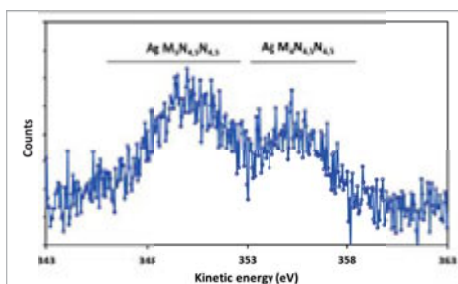


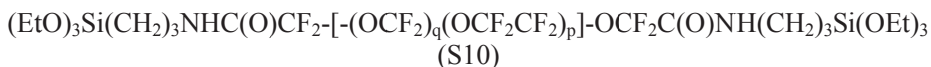
Figura 14 - Picchi Auger dell'argento del coating pPAA + nanoparticelle di Ag

Per ricavare l'informazione sullo stato di ossidazione dell'argento presente sulla superficie si è ricorsi perciò al calcolo del parametro Auger (α). Questo parametro viene considerato molto affidabile nell'assegnazione dello stato di ossidazione. Esso fu introdotto da Wagner [23] per sfruttare la possibilità di ottenere maggiori informazioni sullo stato di ossidazione combinando lo studio dei picchi fotoelettronici e quelli delle transizioni Auger e fu originariamente calcolato, per un dato elemento, come differenza tra l'energia cinetica dei fotoelettroni associati alla transizione Auger più intensa e l'energia cinetica del picco fotoelettronico più intenso: $\alpha = E_{k(\text{Auger})} - E_{k(\text{core})}$. In questa forma l'equazione può fornire valori negativi del parametro ed in seguito Gaarenstrom e Winogard [24] ne proposero la modifica aggiungendo ad α l'energia dei fotoni. In questa forma il parametro è indipendente dall'energia dei raggi X utilizzati e nel lavoro è stato calcolato come: $\alpha'(\text{eV}) = E_k(\text{AgM}_4\text{N}_{4.5}\text{N}_{4.5}) - E_k(\text{Ag}3d_{5/2}) + hv$. Nel caso dei campioni analizzati nel lavoro il picco fotoelettronico $\text{Ag}3d_{5/2}$ è centrato a 368,2 eV, ed il picco Auger $\text{M}_4\text{N}_{4.5}\text{N}_{4.5}$ è centrato a 898.2 eV (figura 14).

L'energia cinetica dei fotoelettroni Auger è quindi pari a $1253.6 - 898.2 = 355.4$ eV. Il parametro α' è quindi pari $355.4 + 368.2 = 723.6$. Sulla base dei valori riportati nel database NIST, tale valore del parametro è stato associato alla presenza di AgO [16]. Questo risultato spiega la buona attività antibatterica mostrata dal coating.

L'ultimo lavoro che descriviamo, nel quale si evidenziano le caratteristiche dell'XPS come tecnica di superficie, riguarda la funzionalizzazione di un wafer di silicio con un PFPE attraverso un processo di aggraffaggio condotto in condizioni blande [6].

Il trattamento ha assicurato una bassa bagnabilità sia in mezzi polari che apolari e la tensione superficiale molto bassa che è stata raggiunta consente di ottenere proprietà di repellenza, antisporcio e a prova di impronta. Il wafer di silicio, dopo il trattamento con una soluzione piranha (figura 15), è stato trattato con una soluzione contenente l'alcossilano di formula:



i cui gruppi etossilano possono reagire con i gruppi ossidrilici presenti sulla superficie ossidata del wafer.

Nello spettro registrato a 25° (figura 15) si nota chiaramente la maggiore intensità, rispetto agli spettri registrati a 45 e 80°, delle componenti derivanti dalla presenza di ossidi di silicio centrati a valori di binding energy compresi tra 100 e 103 eV.

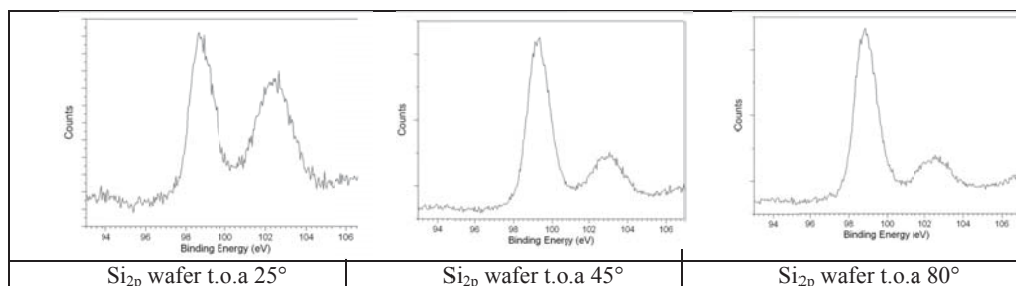


Figura 15 - Picchi Si_{2p} di wafer trattato con soluzione piranha registrati a diversi t.o.a

Il picco è stato deconvolto nei diversi componenti come mostrato in figura 7 da cui risulta la struttura complessa dello strato di ossido: componenti derivanti da Si elementare (due picchi centrati rispettivamente a ~ 98.8 e 99.5 eV), Si^+ (due picchi centrati rispettivamente a ~ 100.1 e 101.8 eV), Si^{2+} (due picchi centrati rispettivamente a ~ 101.0 e 101.8 eV), Si^{3+} (due picchi centrati rispettivamente a ~ 102.0 e 102.7 eV) ed Si^{4+} (due picchi centrati rispettivamente a ~ 102.9 e 103.6 eV).

Il trattamento con S10 comporta principalmente la comparsa negli spettri widescan del picco derivante dalla presenza negli strati superficiali di fluoro (~ 689 eV) ed una maggiore complessità del picco del carbonio (~ 285 eV) a causa della presenza, accanto alla frazione idrocarburica da contaminazione, delle componenti dovute alle catene fluorocarburiche. In figura 16 sono riportati i valori del rapporto F_{1s}/Si_{2p} di diversi campioni sottoposti al trattamento. Da essa si evince chiaramente che sulla superficie è presente un gradiente di concentrazione con un maggiore presenza di fluoro negli strati più esterni (t.o.a. 25°).

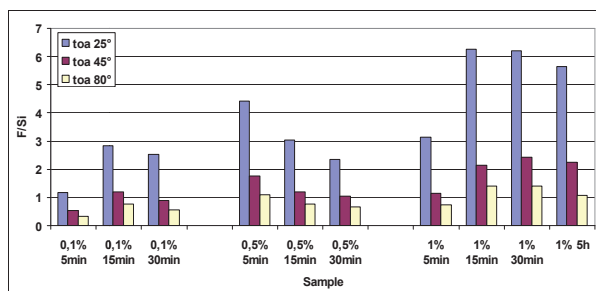


Figura 16 - Rapporto F_{1s}/Si_{2p} di diversi campioni sottoposti al trattamento con S10

L'analisi del picco C_{1s} conferma che l'elevata concentrazione di fluoro è determinata dalla presenza di S10 negli strati più esterni. Infatti la deconvoluzione del picco of C_{1s} (Figura. 17) mostra la struttura caratteristica di un perfluoropolietere e, inoltre, che all'aumentare della profondità di analisi aumenta il contributo relativo alle componenti dovute ad atomi di carbonio impegnati in legami C-C e CH, C-N, C-O e C=O (picchi centrati rispettivamente a 285, 286, 286.5 and 288.7 eV).

Ciò ha fatto ipotizzare che le porzioni fluorurate dell'S10 siano posizionate nella porzioni più esterne degli strati superficiali mentre gli altri gruppi siano preferibilmente situati vicino all'interfaccia col silicio ossidato.

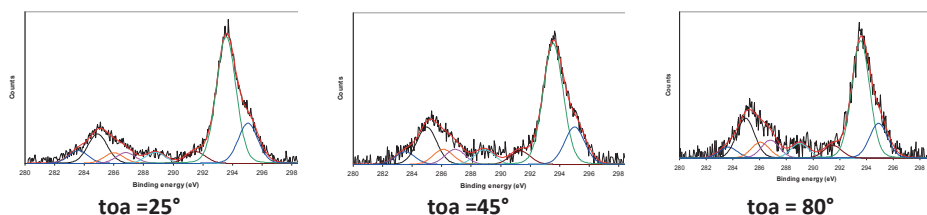


Figura 17 - Deconvoluzione dei picchi C_{1s} di un wafer trattato con S10 registrati a diversi t.o.a.

Questa ipotesi è stata confermata dall'analisi dei rapporti atomici F_{1s}/N_{1s} (figura 18).

Il rapporto F/N è stato correlato con la posizione dei gruppi ammidici presenti nella struttura S10. Si è osservato che la concentrazione di azoto (rispetto al fluoro) aumenta all'aumentare della profondità di campionamento, facendo quindi concludere che le catene di S10 assumano una conformazione con i gruppi ammidici, vicini ai terminali alcossilanicici, posizionati in prossimità del wafer di Si e le catene di PFPE in posizioni più esterne.

Dall'analisi del picco O_{1s} è emerso che i terminali silanolicci hanno reagito con il substrato e analizzando gli spettri registrati a t.o.a. crescenti è stato osservato un progressivo aumento del contributo del substrato mentre i diversi contributi derivanti dall'S10 diminuiscono.

Infine il picco fotoelettronico Si_{2p} ha fornito un'ultima informazione. Perfino nel caso del campione 1% 30 min, che presenta la più elevata concentrazione di fluoro, è possibile rilevare, già nello spettro registrato a t.o.a. di 25°, la presenza di un picco dovuto alla presenza di silicio elementare (98,8 eV) accanto alle componenti a binding energy più elevata derivanti dal silicio legato all'ossigeno. L'intensità relativa della componente associata al silicio elementare aumenta all'aumentare del t.o.a..

Tutto ciò ha fatto concludere che lo spessore dello strato di S10 legatosi alla superficie del substrato è inferiore alla profondità di analisi ottenuta registrando lo spettro con un toa di 25° e che le molecole di S10 si siano aggraffate con entrambi i gruppi terminali alla superficie del wafer assumendo una conformazione che ne espone la porzione perfluorurata all'interfaccia con l'aria.

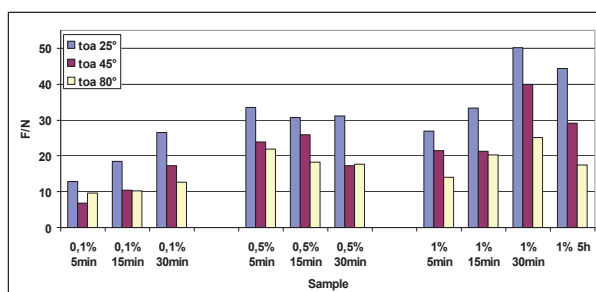


Figura 18 - Rapporto F_{1s}/N_{1s} di diversi campioni sottoposti al trattamento con S10

Riferimenti bibliografici

1. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren ESCA (Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Ser. IV, vol. 20) Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB (1967)
2. D.T. Clark, D. Kilcast Study of core and valence energy levels of PTFE Nature Physical Science 233, 77-79 (1971)
3. D.T. Clark, H.R. Thomas Application of ESCA to polymer chemistry. XVI. Electron Mean Free Paths as a function of kinetic energy in polymeric films determined by means of ESCA J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 15, 2843-2867 (1977)
4. M.P. Seah, W.A. Dench Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. Surf. Interface Anal. 1, 2-11 (1979)
5. M. Toselli, J.A. Gardella Jr, M. Messori, A.M. Hawkrigde, F. Pilati, C. Tonelli Surface chemical analysis of poly (ϵ -caprolactone)-perfluoropolyether-poly(ϵ -caprolactone) triblock copolymers by X-ray photoelectron spectroscopy Polym. Int. 52, 1262-1274 (2003)
6. A. Vitale, A. Pollicino, E. Bernardi, R. Bongiovanni Ultrathin perfluoropolyether coatings for silicon wafers: a XPS study Progress in Organic Coatings 78, 480-487 (2015)
7. D. Briggs, M.P. Seah Practical Surface Analysis, 2^a edizione John Wiley & Sons, New York (1992)
8. G. Beamson, D. Briggs High Resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA 3000 Database Wiley Chichester UK (1992)
9. J.F. Watts, J. Wolstenholme An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES John Wiley & Sons, New York (2003)
10. S. Hofmann Auger- and X-ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-oriented Guide Springer, Germany, (2013)
11. K. Grundke, K. Poschel, A. Synytska, R. Frenzel, M. Nitschke, A.L. Cordeiro, P. Uhlmann, P.B. Welzel Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces - Toward the understanding and control of wettability for different applications Advances in Colloid and Interface Science 222, 350-376 (2015)
12. P. Kingshott, G. Andersson, S.L. McArthur, H.J. Griesser Surface modification and chemical surface analysis of biomaterials Current Opinion in Chemical Biology 15 (5), 667-676 (2011)
13. K. Artyushkova, P. Atanassov X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Characterization of Bionanocomposite Functional Materials for Energy-Harvesting Technologies Chem.Phys.Chem 14(10), 2071-2080 (2013)
14. F. Terzi, L. Pasquali, R. Seeber Studies of the interface of conducting polymers with inorganic surfaces Analytical and Bioanalytical Chemistry 405(5), 1513-1535 (2013)
15. E. Mazzotta, S. Rella, A. Turco, C. Malitesta XPS in development of chemical sensors RSC Adv. 5, 83164-83186 (2015)

16. E. Desimoni, B. Brunetti X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Chemically Modified Electrodes Used as Chemical Sensors and Biosensors: A Review *Chemosensors* 3(2), 70-117 (2015)
17. A.K. Wepasnick, B.A. Smith, J. Bitter, D.H. Fairbrother Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396(3), 983-1002 (2010)
18. F.A. Bottino, G. Di Pasquale, A. Pollicino, M. Toselli, F. Pilati, C. Tonelli Study on Surface Segregation in Polyethylene Iso/Terephthalate-Perfluoropolyether Block Copolymers *Macromolecules* 31(22), 7814- 7819 (1998)
19. B. Ameduri, R. Bongiovanni, G. Malucelli, A. Pollicino, A. Priola New Fluorinated Acrylic Monomers for the Surface Modification of UV-Curable Systems *J. Polym.Sci.Polym.Chem.* 37(1), 77-87 (1999)
20. G. Totaro, L. Paltrinieri, G. Mazzola, M. Vannini, L. Sisti, C. Gualandi, A. Ballestrazzi, S. Valeri, A. Pollicino, A. Celli, D. Di Gioia, M. L. Focarete Electrospun Fibers Containing Bio-Based Ricinoleic Acid: Effect of Amount and Distribution of Ricinoleic Acid Unit on Antibacterial Properties *Macromol. Mater. Eng.* 300(11), 1085-1095 (2015)
21. A. Liguori, E. Traldi, E. Toccaceli, R. Laurita, A. Pollicino, M.L. Focarete, V. Colombo, M. Gherardi, Co-Deposition of Plasma-Polymerized Polyacrylic Acid and Silver Nanoparticles for the Production of Nanocomposite Coatings Using a Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jet Plasma Processes *Polym.* doi: 10.1002/ppap.201500143 (2015)
22. A. Liguori, A. Pollicino, A. Stancampiano, F. Tarterini, M.L. Focarete, V. Colombo, M. Gherardi Deposition of Plasma-Polymerized Polyacrylic Acid Coatings by a Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Nanopulsed Plasma Jet Plasma Processes *Polym.* 13 (3), 375–386 (2016)
23. C.D. Wagner Auger lines in x-ray photoelectron spectrometry *Anal. Chem.* 44(6), 967-973 (1972)
24. S.W. Gaarenstroom, N. Winograd Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides *J. Chem. Phys.* 67(8), 3500–3506 (1977)
25. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg in *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota USA (1979)