



**Le nanoscienze nell'insegnamento  
della Chimica di base –  
Una sfida e una opportunità**  
**I MICROSCOPI A SONDA**

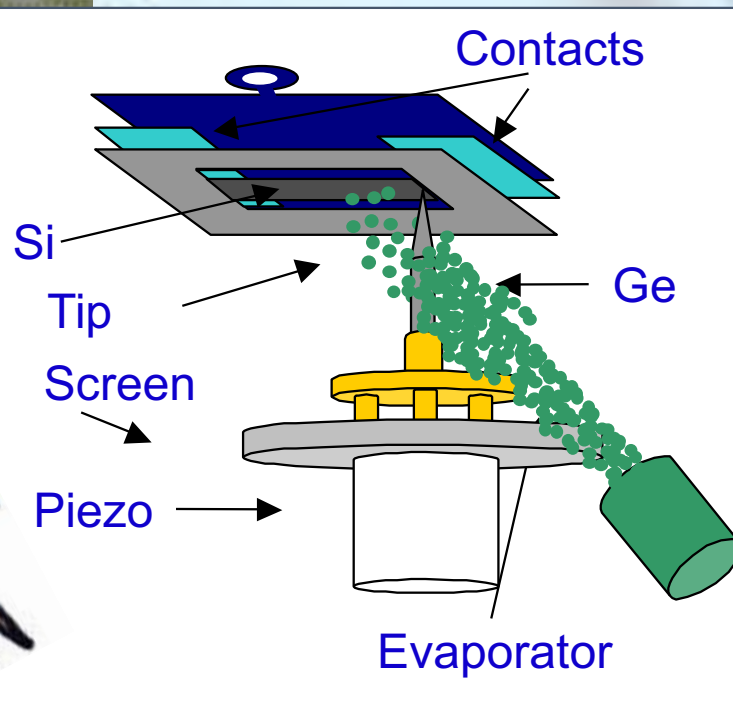
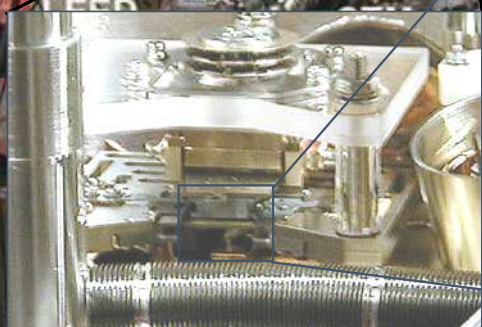
*Anna Sgarlata*



# NanoLab VT - STM

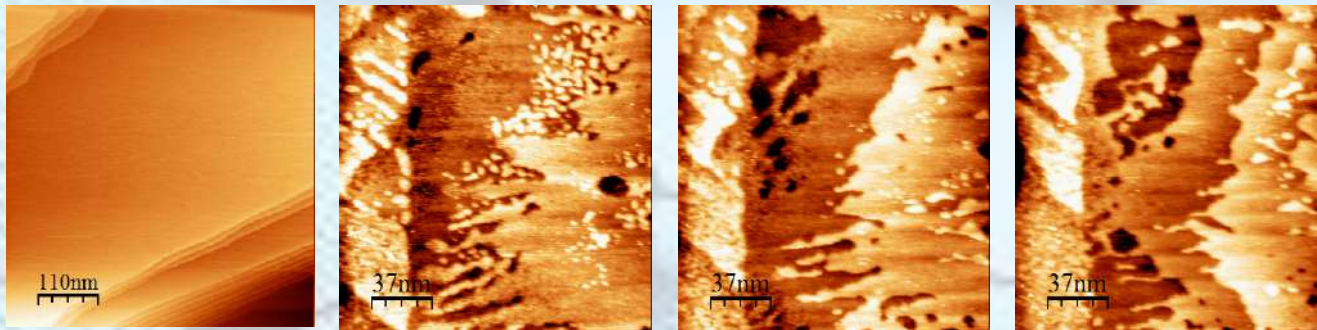
- Temperature variable (25 - 1500 K)
- Scanning during the growth
- PVD : Evaporator gun Si and Ge
- Auger and Leed

manipulator  
(300-1500 K)



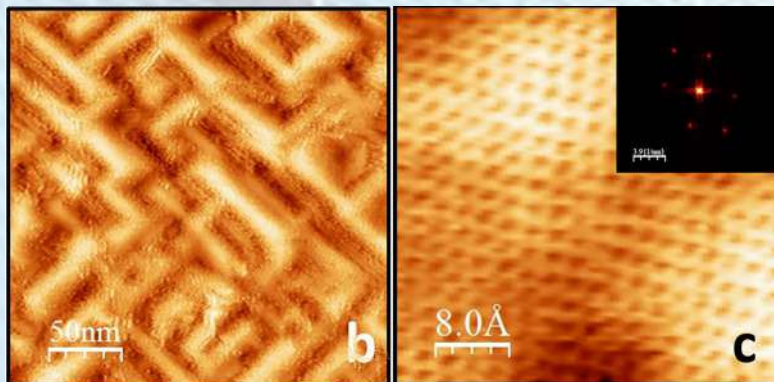


MOLECOLE SU SUPERFICI



Studio *in situ*, in soluzione ed in tempo reale della formazione del *multilayer* di molecole organiche su superfici metalliche: CORROLI su Au(111)

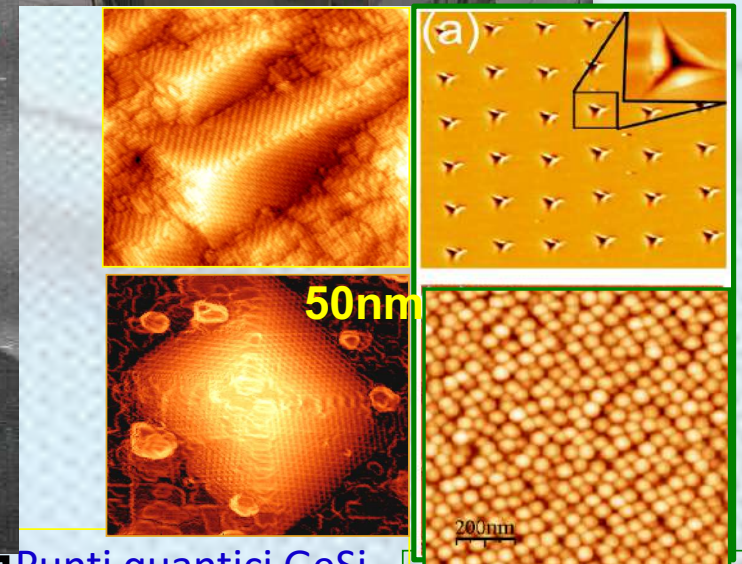
# Nanolab VT-STM



**Crescita di isole di Ge su Si(111)**  
 A.Sgarlata, M.Scarselli  
 N.Motta, A.Balzarotti  
**Laboratorio STM**  
 Dipartimento di Fisica  
 Università di Roma Tor Vergata  
 A.A. 2000-2001

Crescita mediante epitassia di cristalli e nanostrutture di composti IV-IV (Ge/Si) e di nuovi materiali (Grafene/Ge)

[www.fisica.uniroma2.it/infm/nanolab/](http://www.fisica.uniroma2.it/infm/nanolab/)



Punti quantici GeSi

**Nanolitografia**



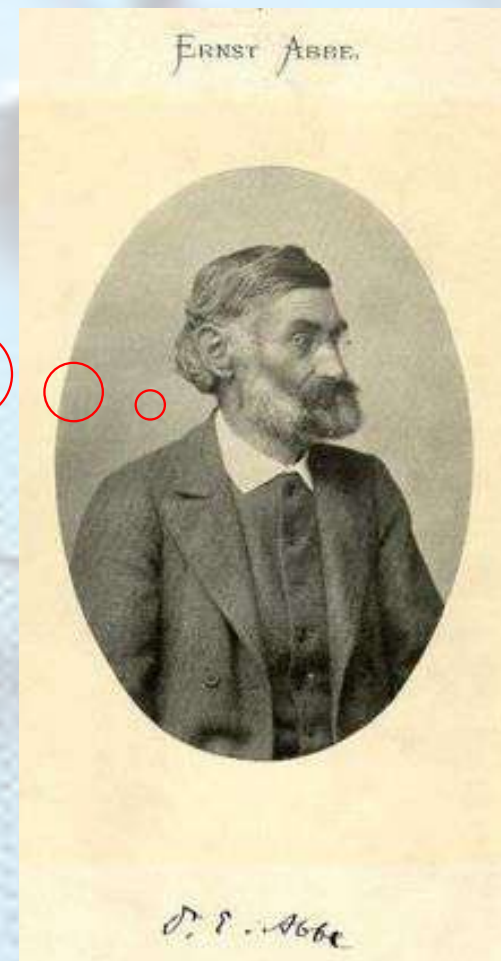


Quali sono le dimensioni degli atomi?  
E' possibile "vederli" ?

Teoria di E. Abbè  
1872

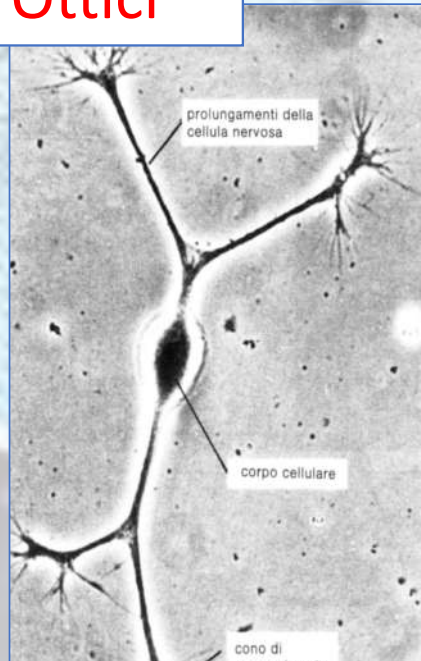
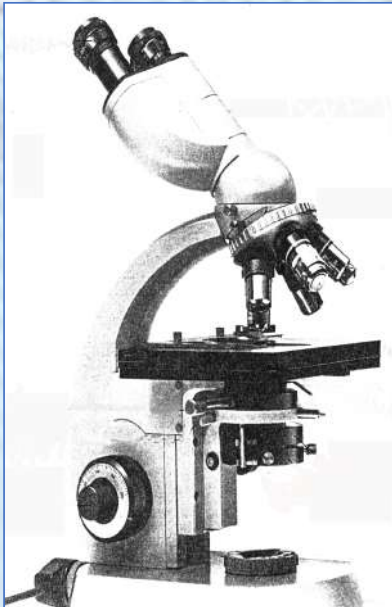
$$D = \frac{\lambda}{2n \sin(\vartheta)}$$

D = limite di risoluzione



# Il mondo Microscopico e la sua evoluzione:

## Microscopi Ottici

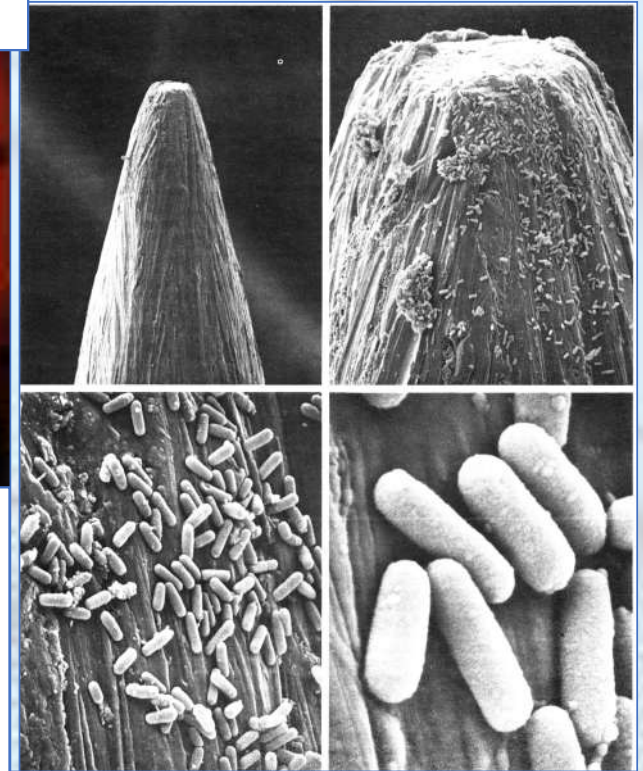


Sorg.=Luce ( $\lambda \sim 0.5 \mu\text{m}$ )  
Lenti=ottiche ( $n \sim 1.5$ )-  
Risoluzione  $3000 \text{ \AA}$

## Microscopi Elettronici



I TEM più moderni  
raggiungono anche  
risoluzione migliori vedi la  
lezione precedente a questa  
di Antonio MIO



Sorgenti=elettroni ( $\lambda = h/mv \sim 0.04 \text{ \AA}$ )  
Lenti=magnetiche-  
Risoluzione  $2-5 \text{ \AA}$



1982: qualcosa di nuovo...

Scoperta di uno strumento che supera  
tale limite...

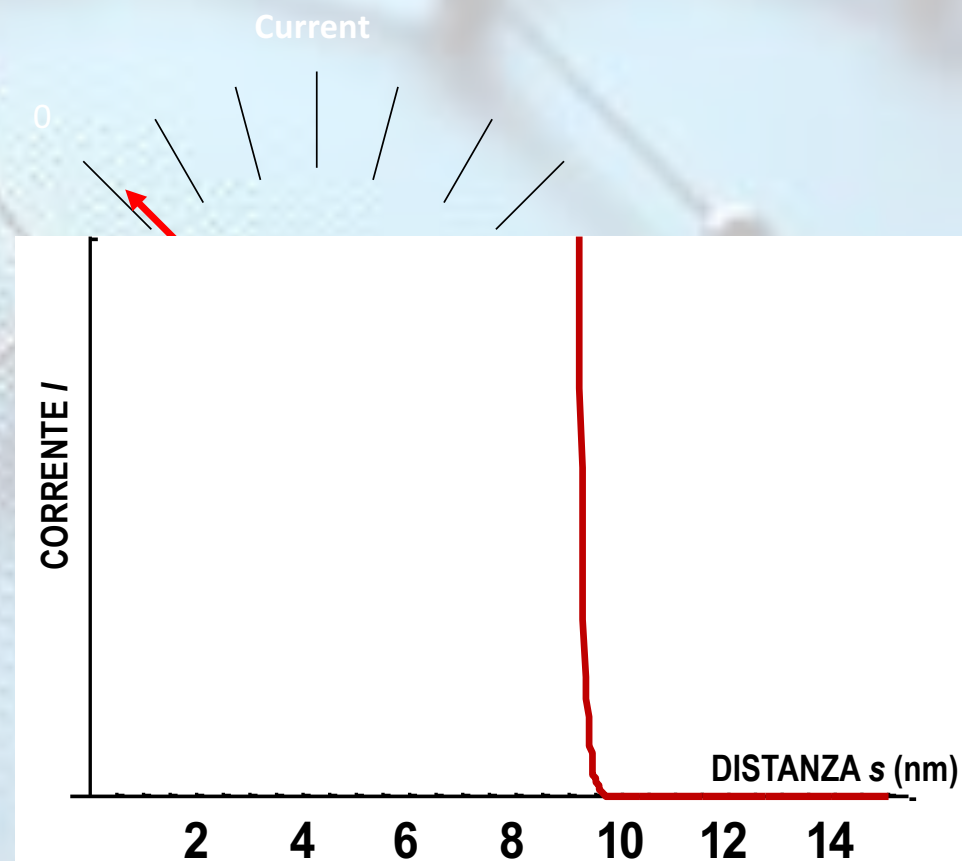
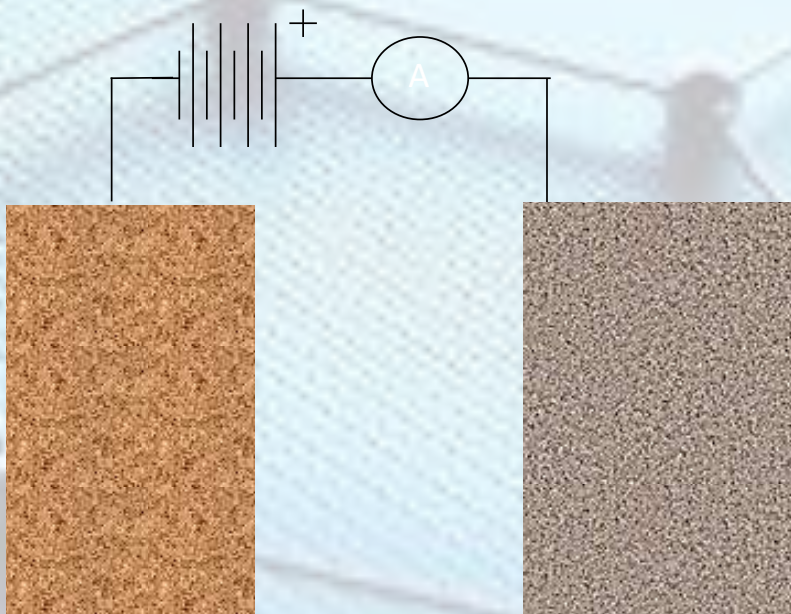
IL MICROSCOPIO *STM*

IL NOME...

*SCANNING TUNNELING MICROSCOPE*



# Effetto Tunnel tra due metalli



In questo caso la corrente di tunnel  $I$  e' data dalla

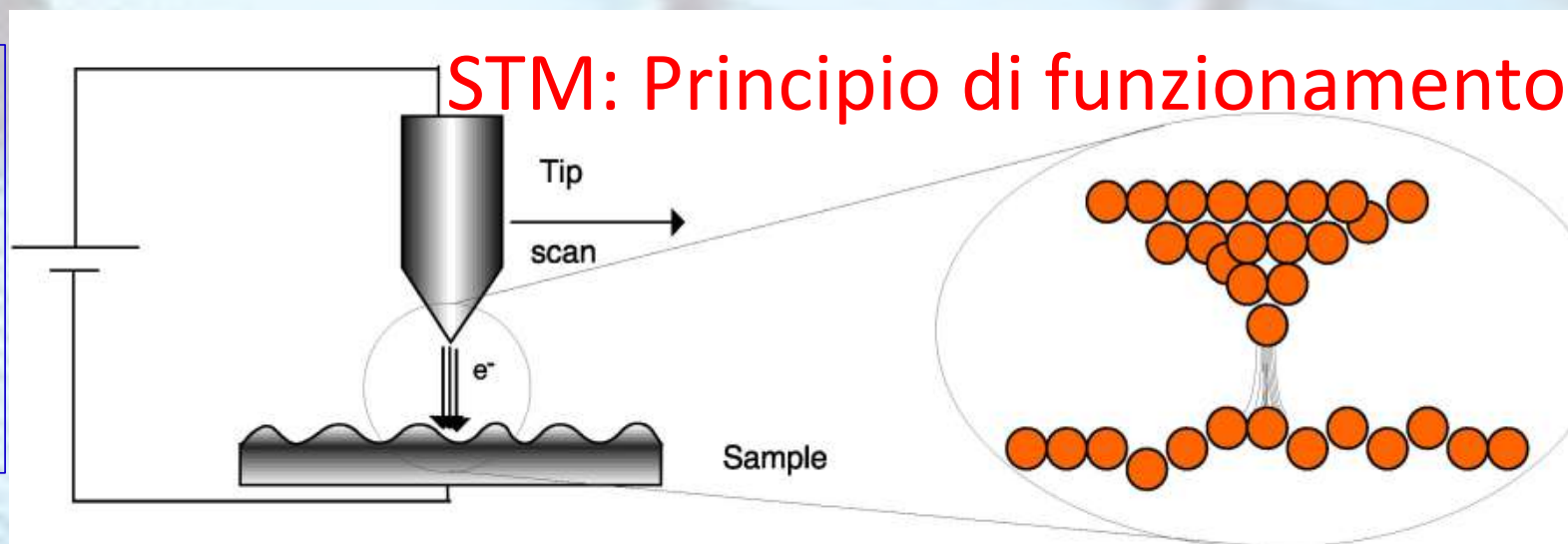
*Formula di Fowler-Nordheim*

$$I \propto (V^2 / d^2) \exp(-d / V)$$



L'idea di usare questo effetto (già noto per le superfici metalliche) per ottenere immagini della superficie con grande risoluzione è *geniale*.

Il *segreto* della grande risoluzione sta proprio nella dipendenza esponenziale tra la corrente e la distanza

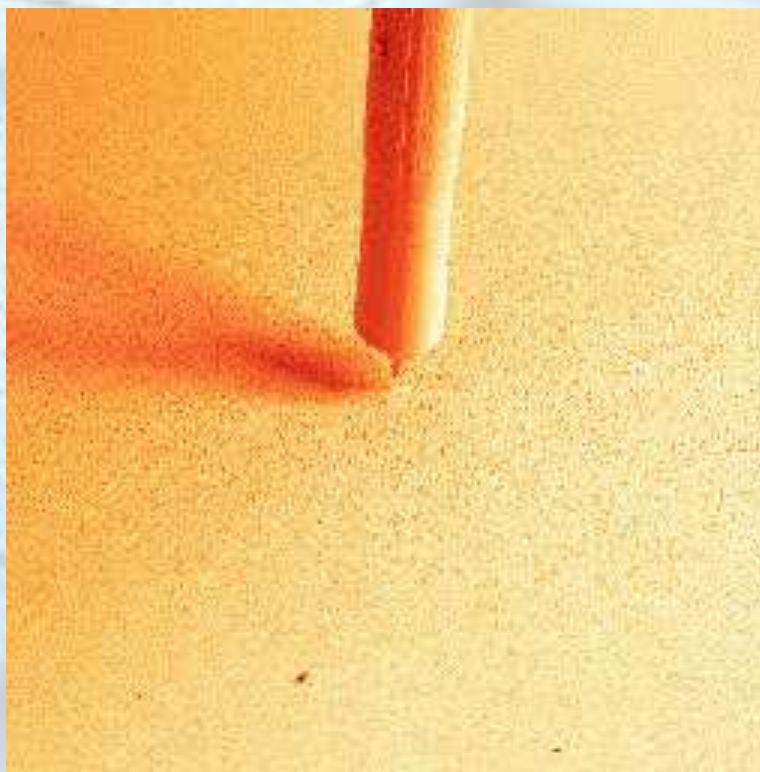


Mettendo una punta metallica molto vicina ( $< 1\text{nm}$ ) alla superficie di un solido, e applicando una piccola tensione (0.02-2 V), detta tensione di bias, gli elettroni possono attraversare la barriera per un effetto quantistico detto *“Effetto Tunnel”*. La corrente di tunnel dipende non solo dalla tensione applicata ma soprattutto dalla distanza punta-campione.





## Il Microscopio STM in misura...



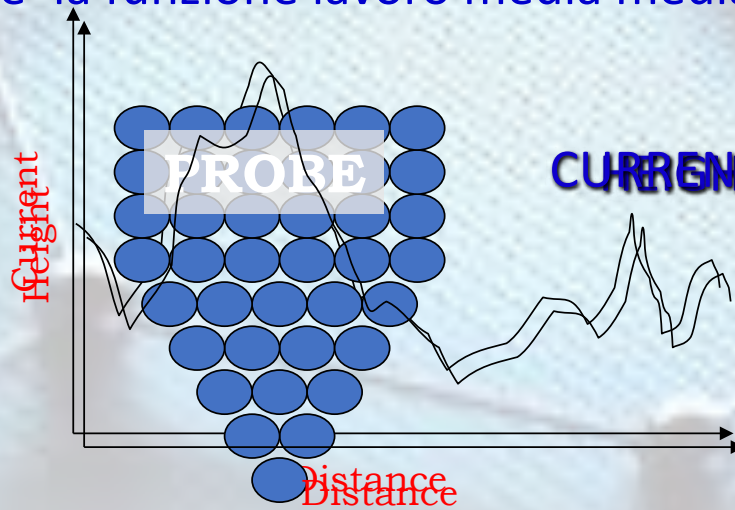
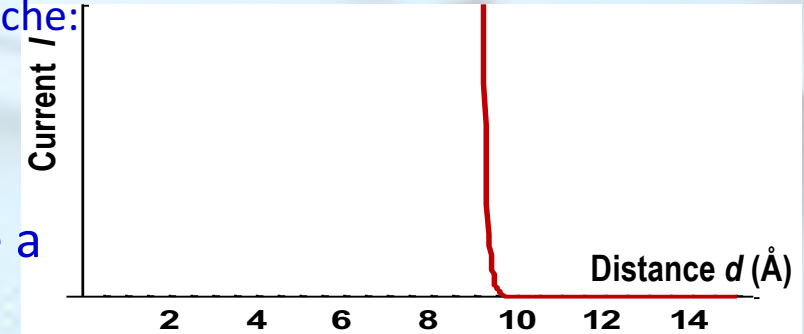
SEM-movie during the STM measurement of  
a small Pb particle on Ru(001) (Voigtlaender - Juelich)

# STM: modi di acquisizione

NEL CASO DEL SISTEMA PUNTA \_CAMPIONE la corrente di tunnel è tale che:

- dove A e' una costante:  $A = \frac{4\pi\sqrt{2m}}{h}$
- mentre  $\phi$  e' la funzione lavoro media media (circa uguale a 4-5 eV)

$$I \propto V e^{-A\sqrt{\phi} s}$$



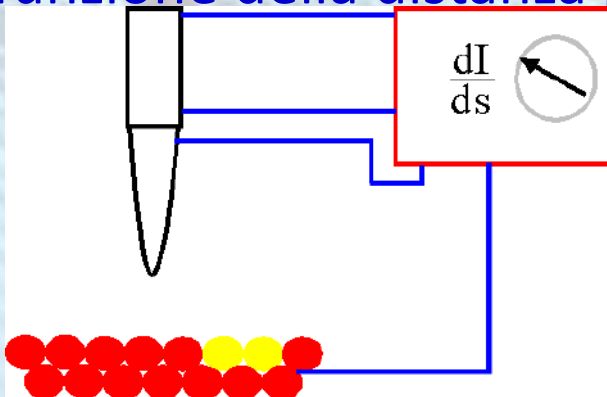
CURRENT CONSTANT MODE [ $I = \text{costante}, V = \text{costante}, s(x,y)$ ]



# STM: modi di acquisizione

## • Modalità spettroscopica di Chimica Locale

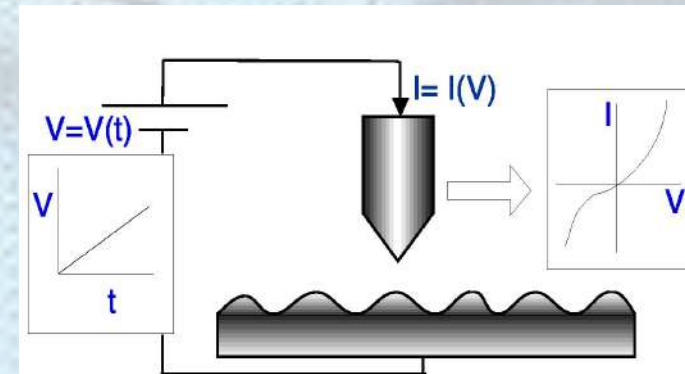
Variazioni locali di  $\phi$  possono essere valutate misurando la derivata della corrente in funzione della distanza punta-campione con tecniche di modulazione



$$\frac{1}{I} \frac{dI}{dz} \cong -\sqrt{\phi}$$

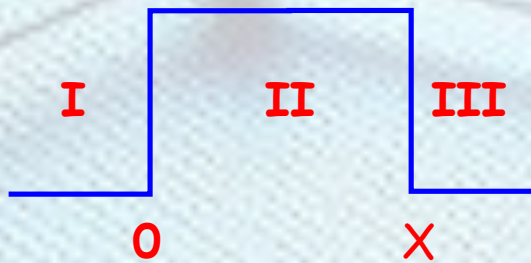
## ● Modalità spettroscopica STS : Curve caratteristiche I-V:

- Fissa la distanza punta-campione
- Si varia  $V \in [V_i; V_f]$  e si misura la corrente  $I(V)$
- **SI RICAVALO INFORMAZIONI SULLA STRUTTURA ELETTRONICA LOCALE**



## ELETTRONE IN UN BUCA DI POTENZIALE

Per calcolare la corrente di tunnel dobbiamo conoscere la probabilità che un elettrone chiuso in una scatola possa attraversare la barriera. Per farlo occorre risolvere l'equazione di Schroedinger nel caso di un potenziale del tipo:



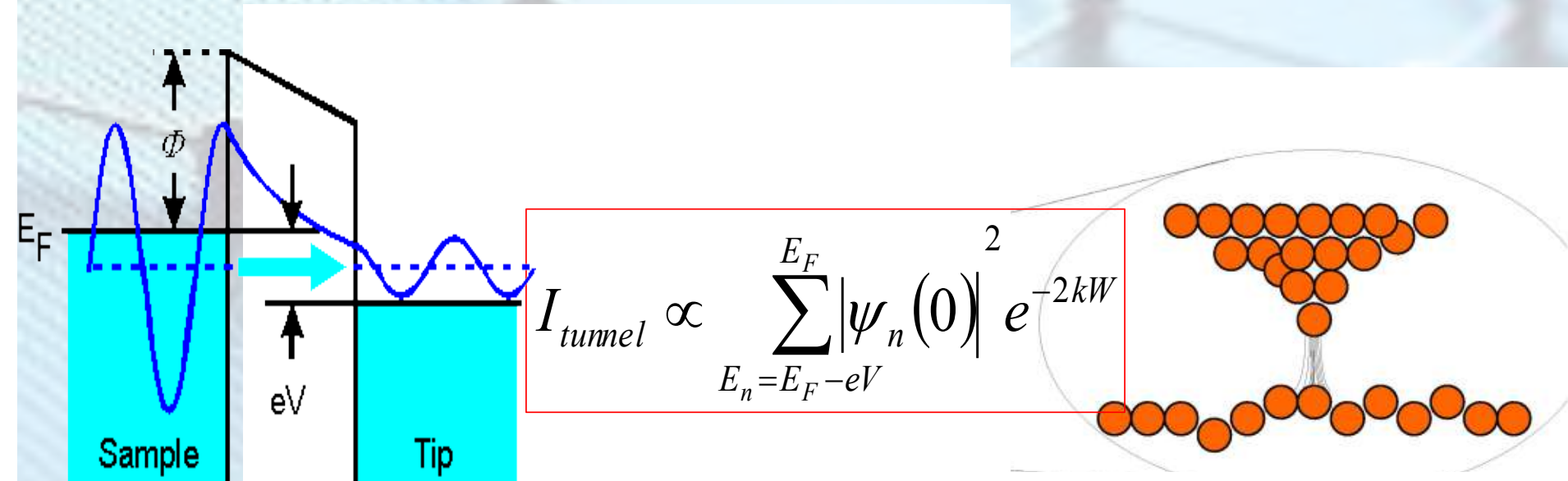
$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{ZONA I} \\ V_0 & \text{ZONA II} \\ 0 & \text{ZONA III} \end{cases}$$

$$P = |\psi(0)|^2 e^{-2kx} \neq 0$$



# Nel caso di tunnel da un metallo reale

Si sommano tutti i contributi di tutti gli stati che hanno energia compresa tra  $E_F$  e  $E_F - eV$



- NOTA la definizione di **DENSITA' LOCALE degli STATI** si ricava

$$\sum_{E_F - eV}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-2kW} \equiv \rho_s(W, E_F) eV$$

⇓

$$I \propto \rho_s(W, E_F) V$$

## Risultato Importante...

In una misura a corrente costante l'immagine STM fornisce il contorno della **Densità degli Stati al livello di Fermi (LDOS)** del campione

$$I \propto \rho_s(W, E_F) V$$



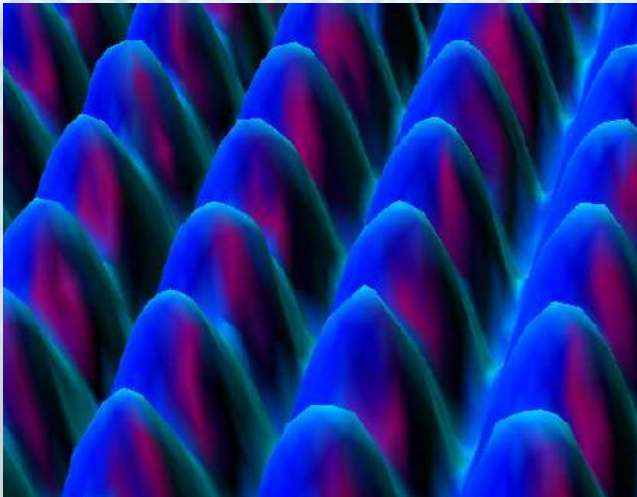
## AFFERMAZIONE PERICOLOSA:

“Con il microscopio STM si vedono sempre gli atomi della superficie !”

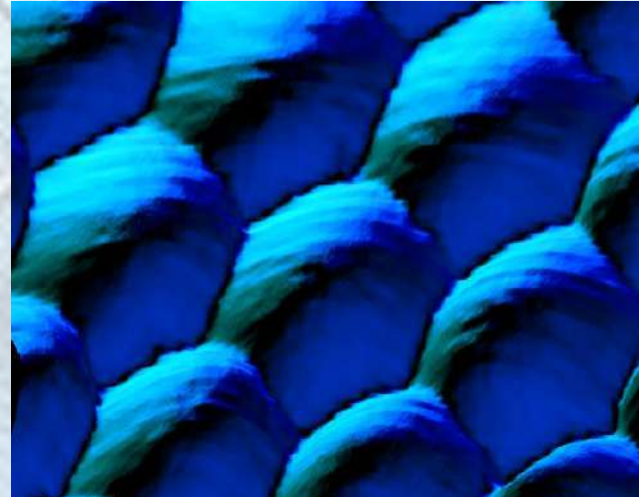
## Esempio in positivo...

Nel caso dei **metalli** i punti a più alta densità' corrispondono alle posizioni dei nuclei per cui l'immagine STM a corrente costante fornisce informazioni sulla topografia

Ni(100)



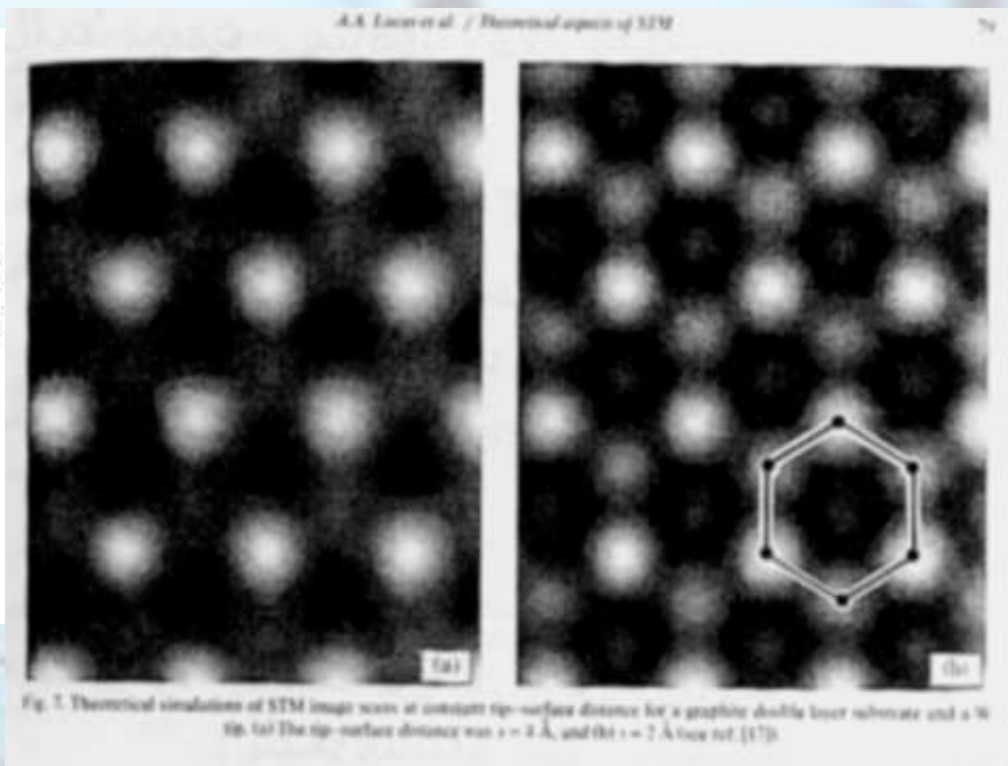
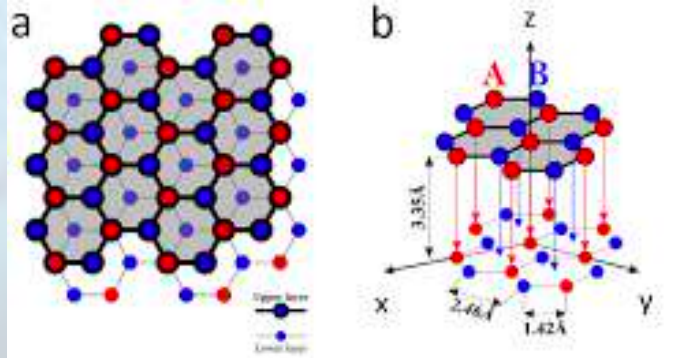
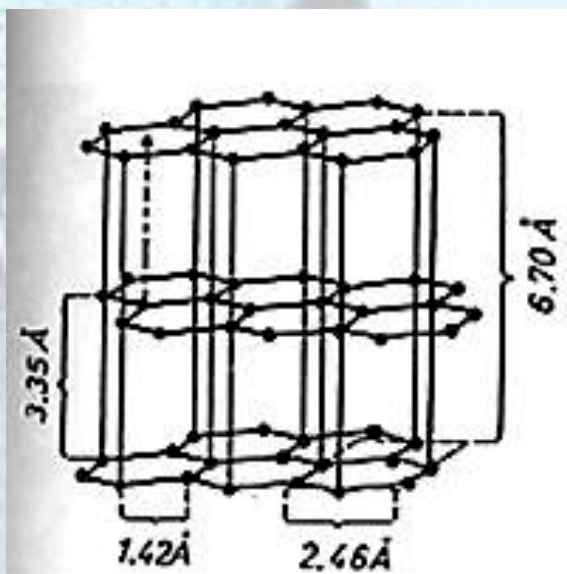
Pt(111)



...ma cosa succede nel caso dei **semiconduttori** o dei **semi-metalli** ???



# Un contro-esempio : la GRAFITE

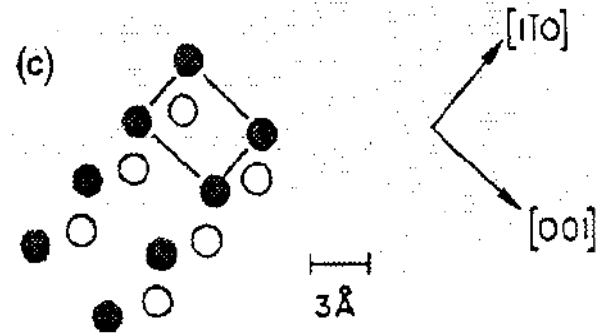
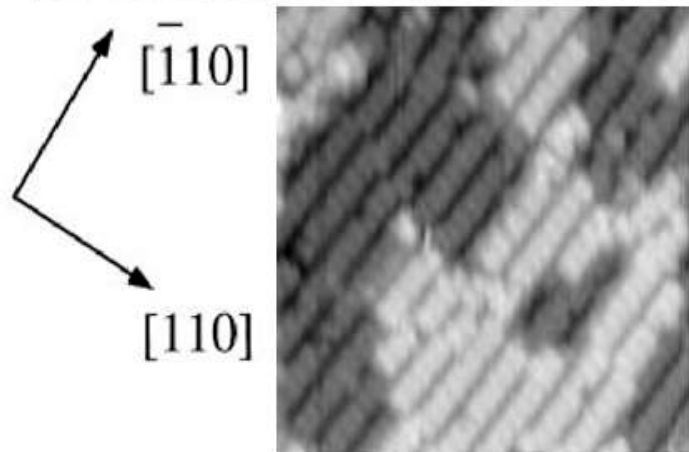
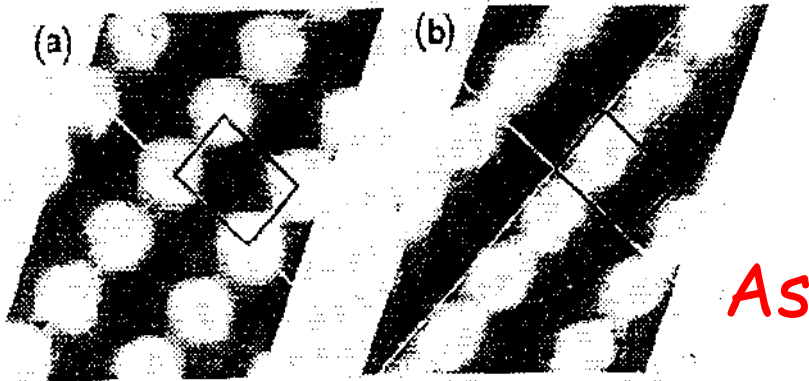


*Phys. Rev. B 31, 2602-2605 (1985)*

*Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite*

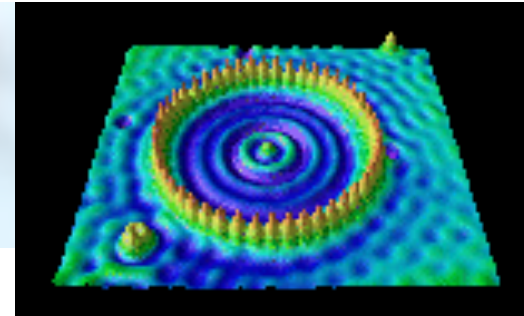
# Un esempio : il GaAs

Ga  $V < 0$





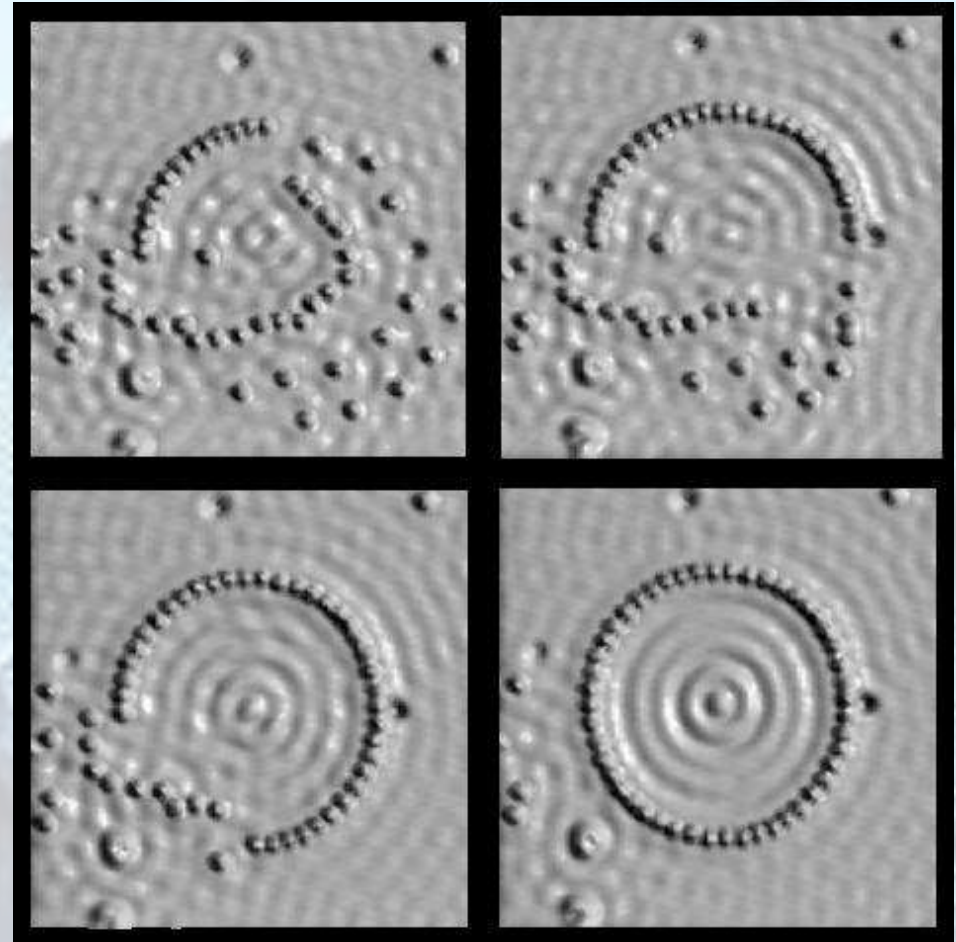
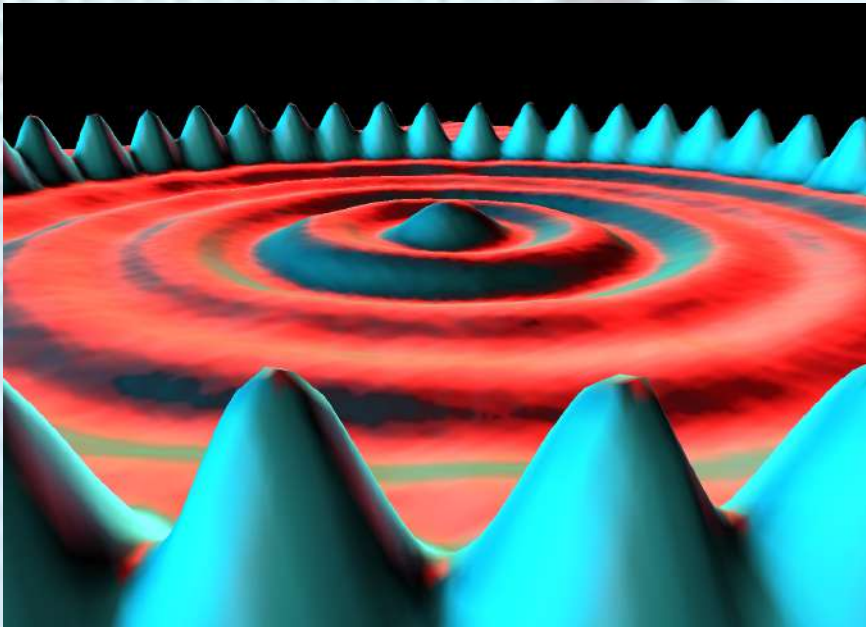
# I QUANTUM CORRALS



Un altro esempio in cui l'immagine STM non è direttamente legata alla posizione di singoli atomi sulla superficie ma alla *modulazione della densità di carica superficiale* di particolari sistemi fu fornito nel 1993 da Crommie, Lutz & Eigler dell'IBM di Zurigo che realizzarono un'immagine che valse loro la prima pagina della rivista *Science*. Essi misurarono un campione costituito da 48 atomi di Fe in cerchio su una superficie di Cu(111). Le ondulazioni che si vedono nell'immagine STM sono dovute alla densità di un particolare set di stati elettronici della superficie costretti all'interno della struttura circolare del recinto ('corral'). Gli autori furono in grado di predire esattamente gli stati nel recinto semplicemente risolvendo *l'equazione quantistica di una particella in una scatola*



Ma Don Eigler & Co. dove hanno trovato i campioni?  
Se li sono costruiti *ad hoc*: **LA NANOMANIPOLAZIONE**

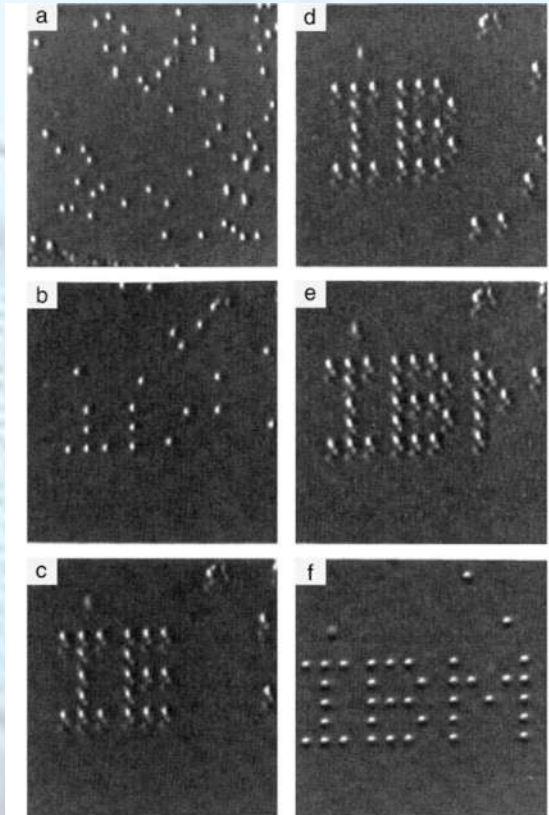


M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* 262, 218 (1993)



# L'immagine simbolo

D.M. Eigler, E.K. Schweizer  
Nature 344, 524 (1990)



Sequenza realizzata usando 35 atomi di Xe  
su una superficie di Ni(110)

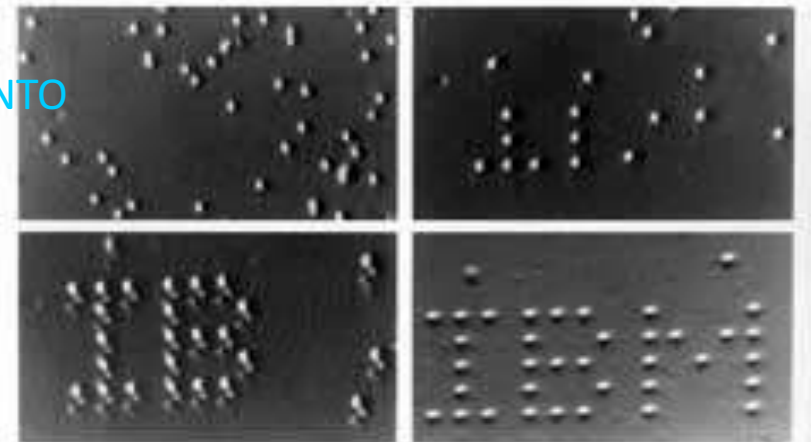
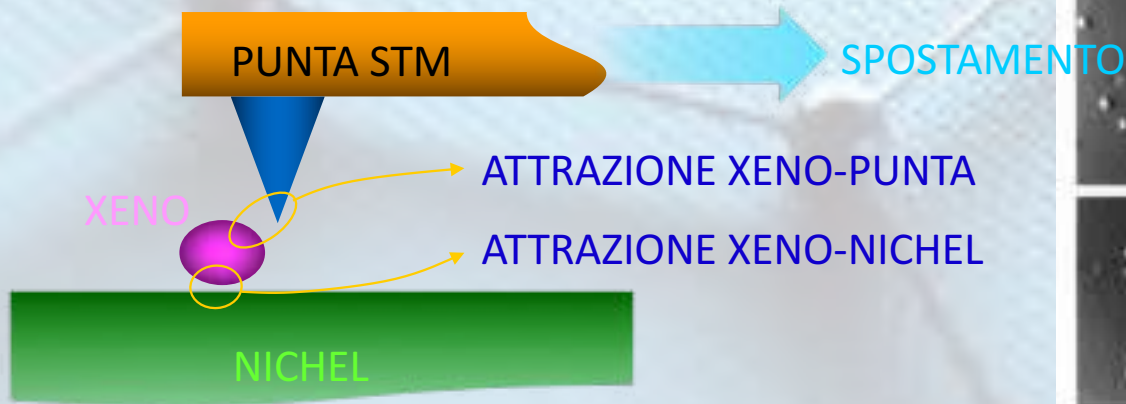
bottom (from ref. [22], with permission).

# Manipolazione di atomi di Xeno

COME È POSSIBILE MUOVERE GLI ATOMI?

Eigler e Schweizer depositarono atomi di Xeno (che è un gas nobile e quindi non forma legami) su un substrato di Nichel. Naturalmente questi atomi erano disposti casualmente sulla superficie, mantenuta a  $-270^{\circ}\text{C}$  in maniera da impedire agli atomi di Xeno di muoversi.

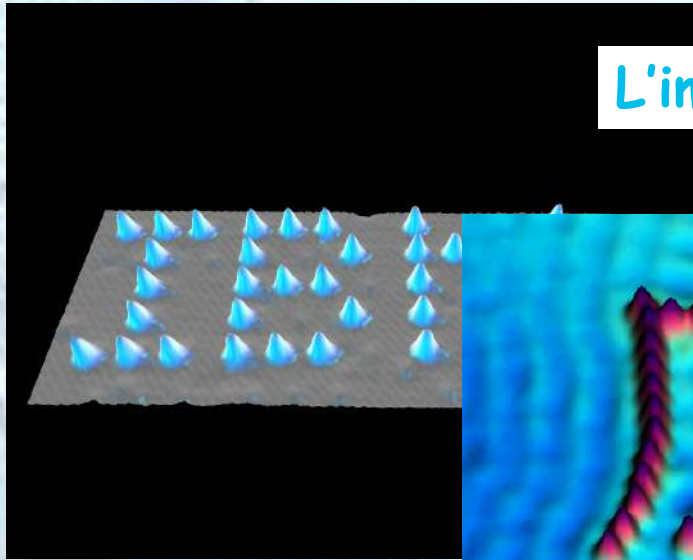
Per spostare un atomo, la punta STM viene abbassata fino ad arrivare in prossimità di esso. Le forze di van der Waals agiscono sia tra punta-Xeno che tra Xeno-Nichel. Allorchè la punta viene spostata lateralmente (come per eseguire una scansione), l'atomo di Xeno la segue in quanto la forza di van der Waals tende a farlo rimanere in prossimità della punta. L'atomo può quindi essere posizionato arbitrariamente.



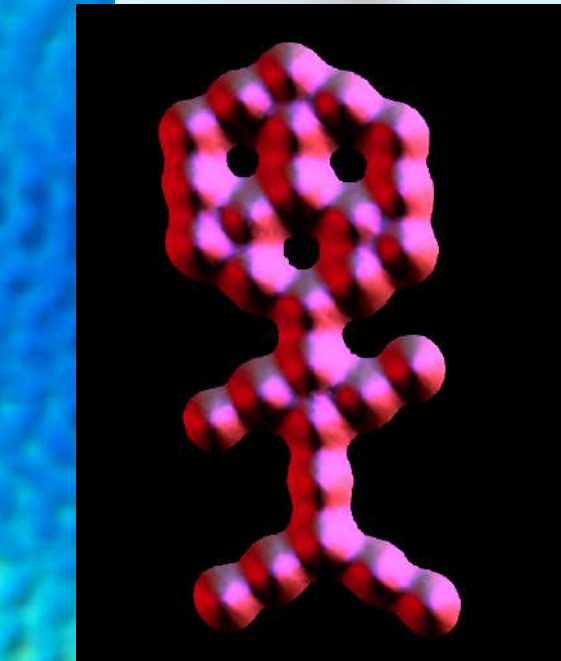
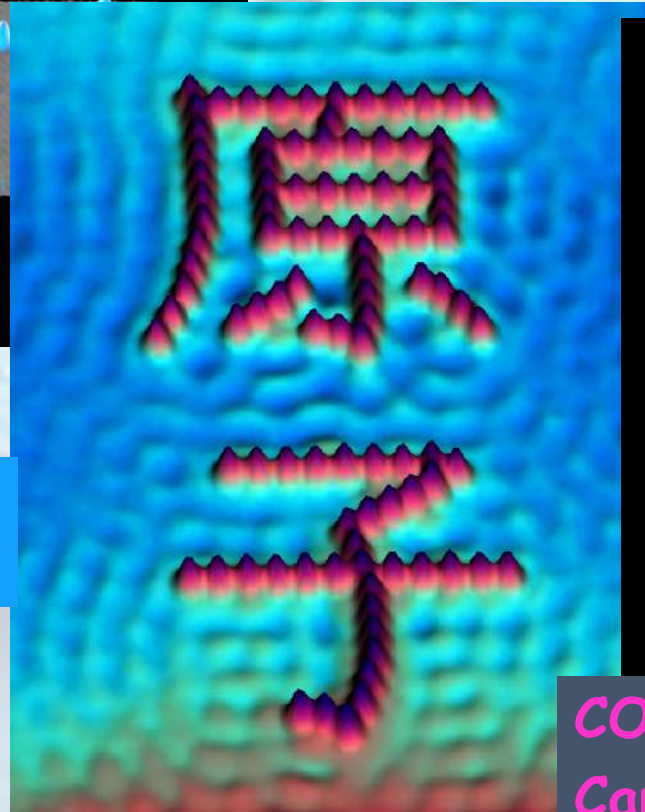


# E dopo Eigler...

L'immagine simbolo



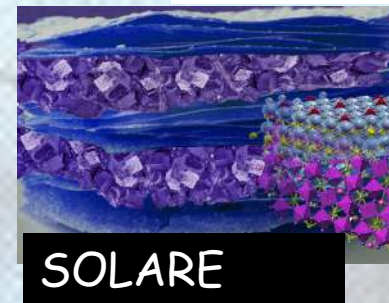
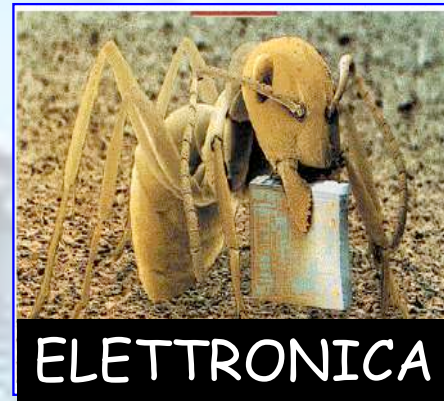
Atom  
Fe/Cu(111)



CO on Pt(111)  
Carbon Monoxide Man



Oggi la sfida della Scienza si gioca sulla scala degli *atomi* e riguarda campi molto diversi della vita di ogni giorno...:





# LA RISOLUZIONE SPERIMENTALE

La risoluzione in definitiva dipende non solo dal principio di misura ma anche da una serie di effetti strumentali costruttivi quali:

- Le **Punte**
- I **Piezolettrici**
- L'isolamento dalle **Vibrazioni**
- STM **designer**

UNICO LIMITE: I CAMPIONI DEVONO ESSERE **CONDUTTORI**

## 2 CARATTERISTICHE IMPORTANTI IN POCO TEMPO

- IL MICROSCOPIO STM E' DIVENTATO STRUMENTO ESSENZIALE DI OGNI LABORATORIO PER LO STUDIO DELLA STRUTTURA MORFOLOGICA ED ELETTRONICA A LIVELLO ATOMICO
- A PARTIRE DAL MICROSCOPIO STM E' NATA TUTTA LA FAMIGLIA DEI MICROSCOPI SPM
  - Scanning tunneling Microscopy **STM** (Effetto tunnel)
  - Atomic Force Microscopy **AFM** (Forze di Superficie)
  - Magnetic Force Microscopy **MFM** (Forze Magnetiche)
  - Electric Force Microscopy **EFM** (Forze Elettriche)
  - Scanning Capacitance Microscopy **SCM** (Forze Elettriche)
  - **NSOM** (Proprietà Ottiche oltre il limite diffrattivo)
  - **STOM** (Emissione di Fotoni da elettroni in STM)

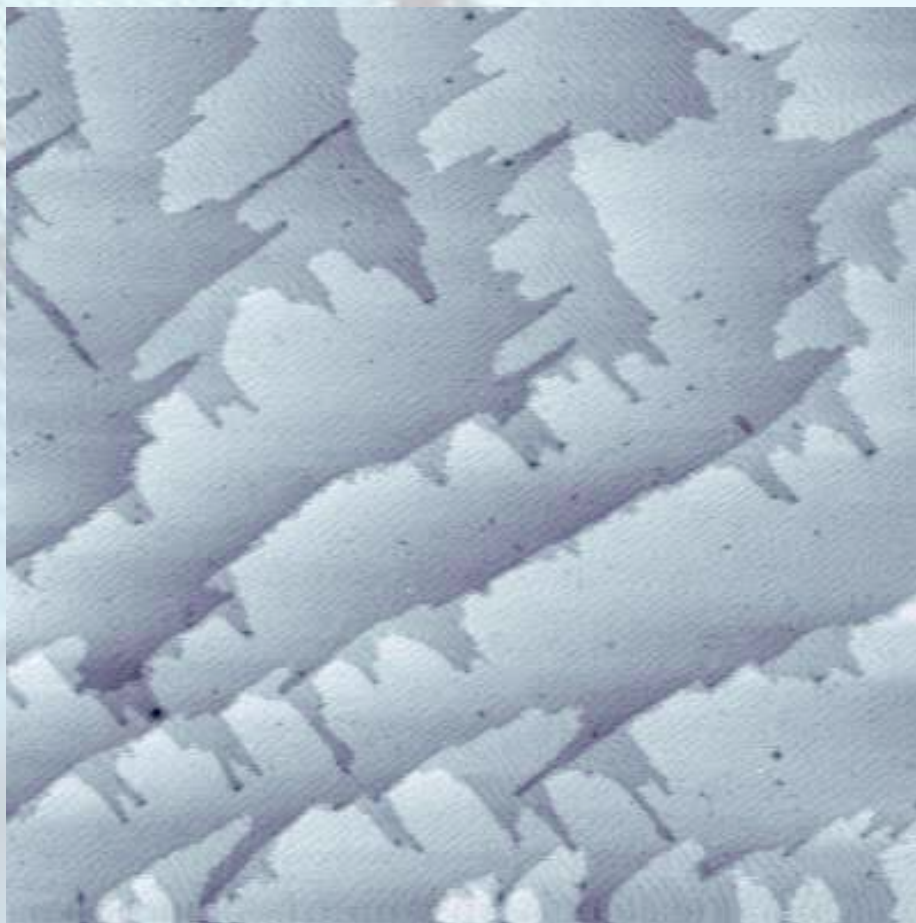


## ALCUNI RISULTATI

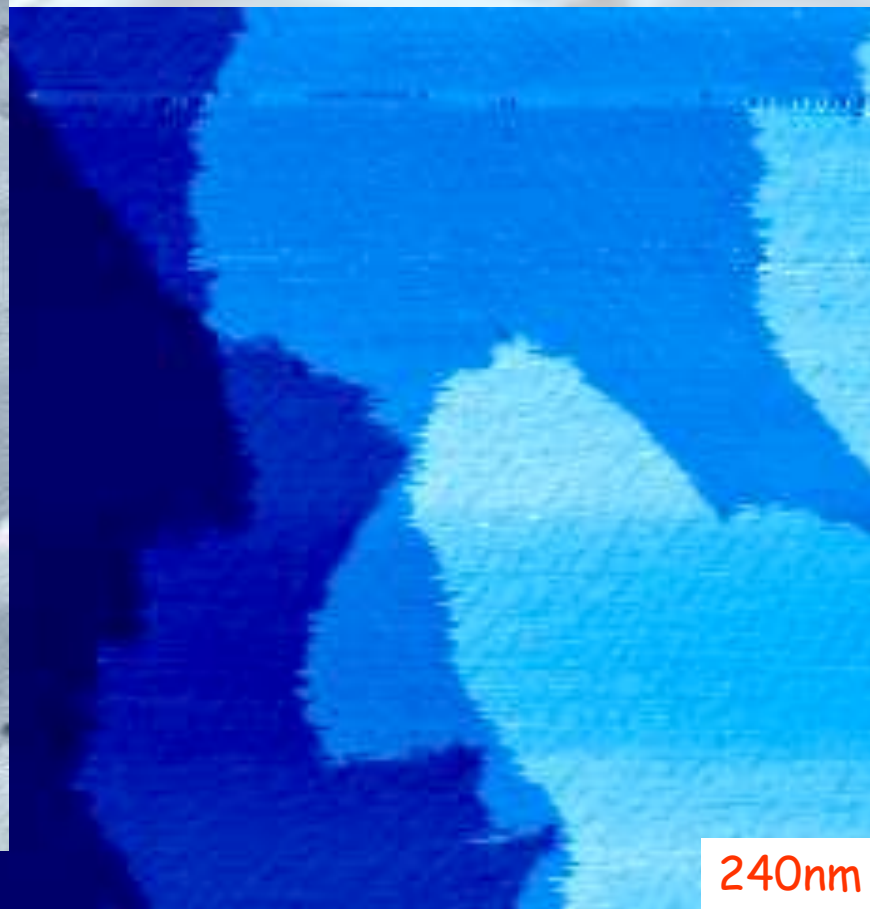
- I FILMATI DELLE CRESCITE IN TEMPO REALE
- I PUNTI QUANTICI GeSi
- IL GRAFENE

# Crescite epitassiali in tempo reale

Crescita omoepitassiale: Si on Si(001)



500nm x 500nm



240nm



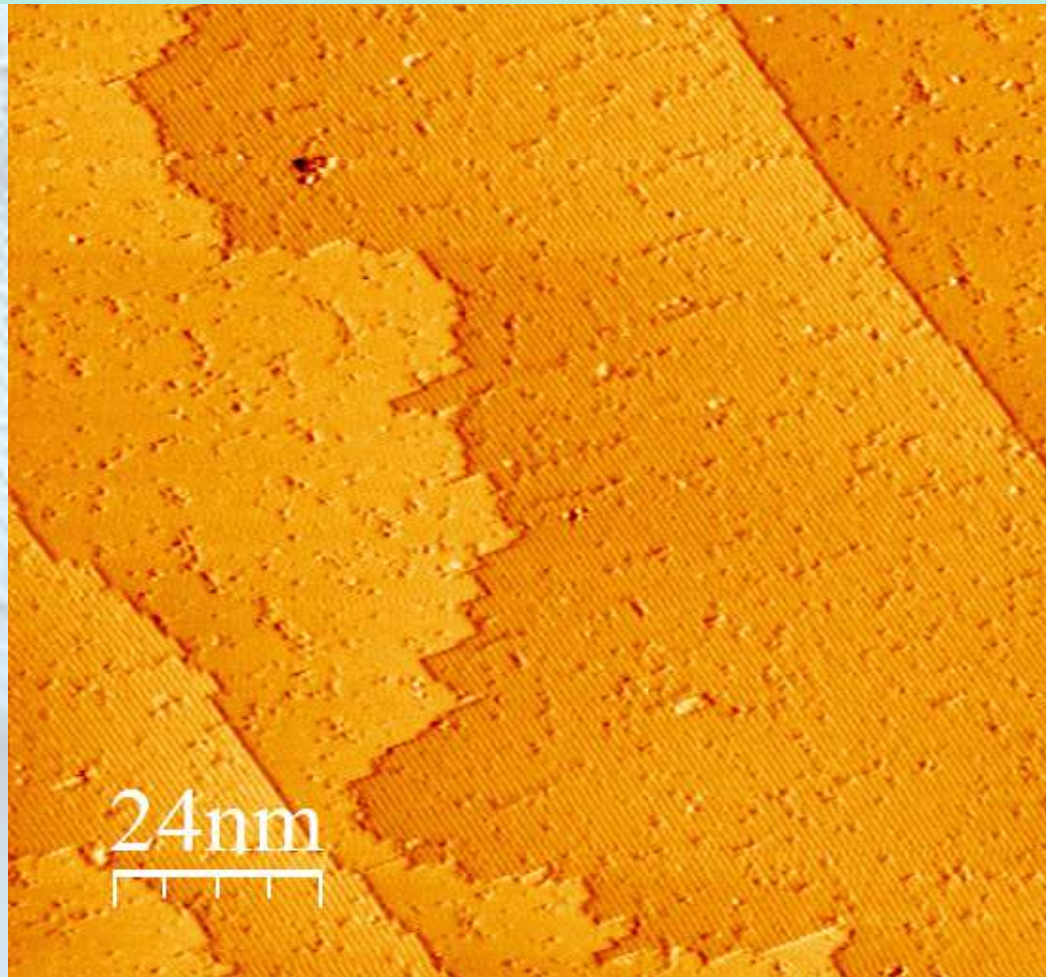
# Crescite epitassiali in tempo reale

## Crescita omoepitassiale Si/Si(111)



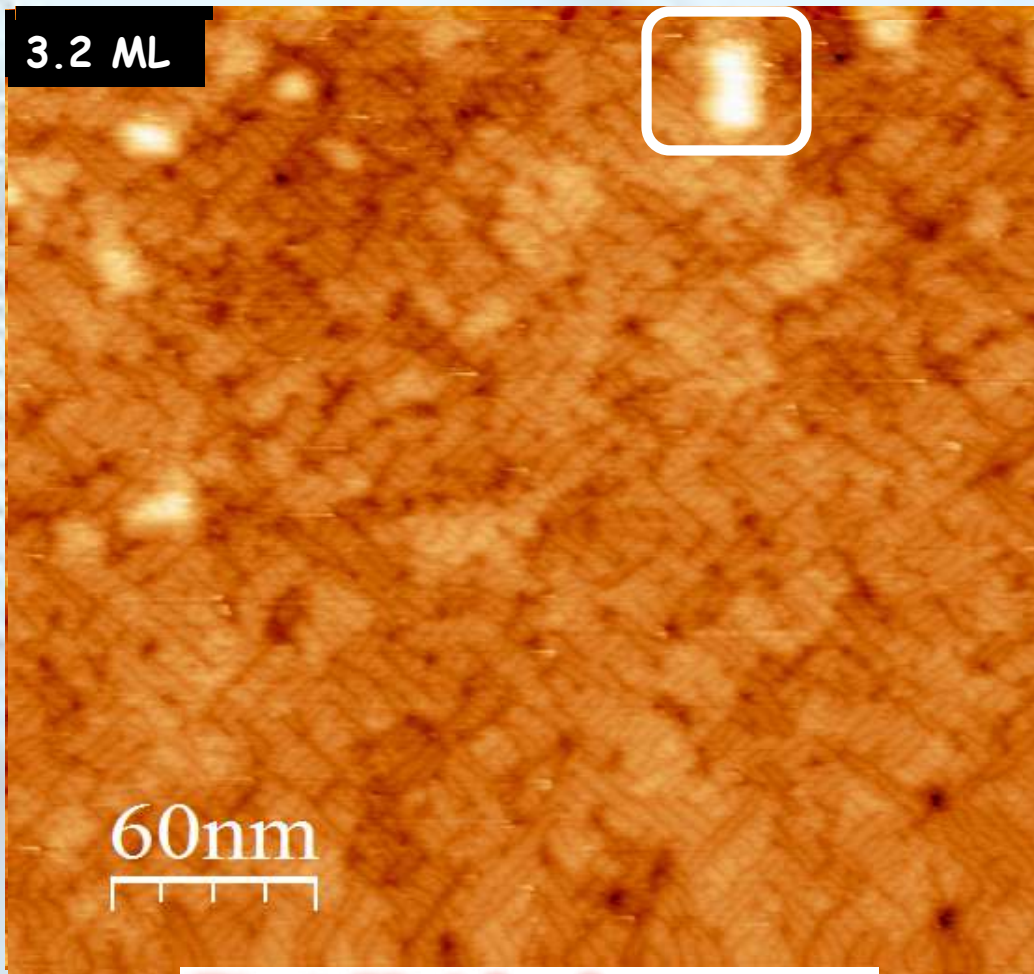
240nm

# Crescita eteroepitassiale: Ge on Si(001)



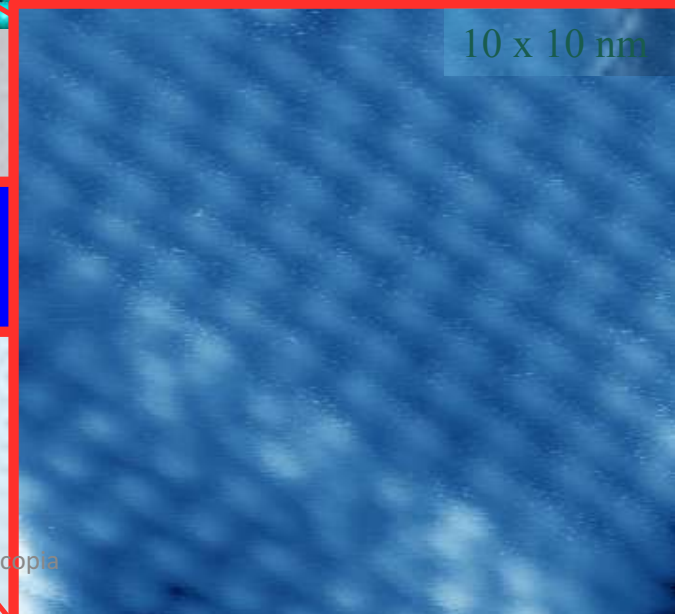
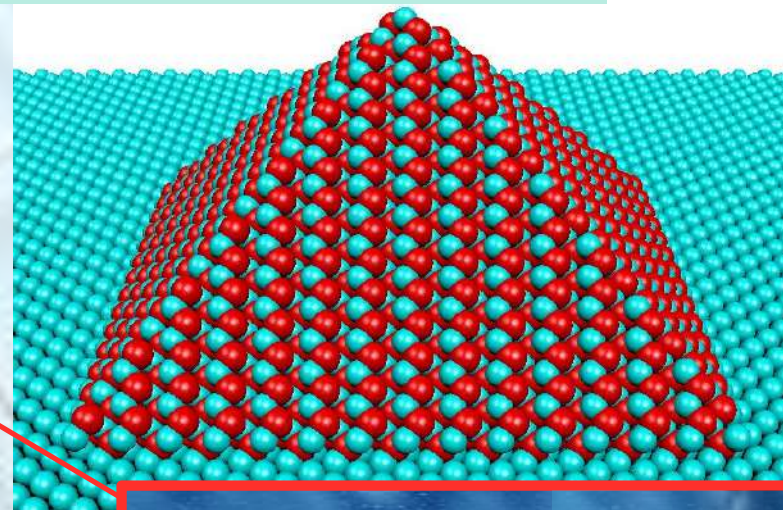
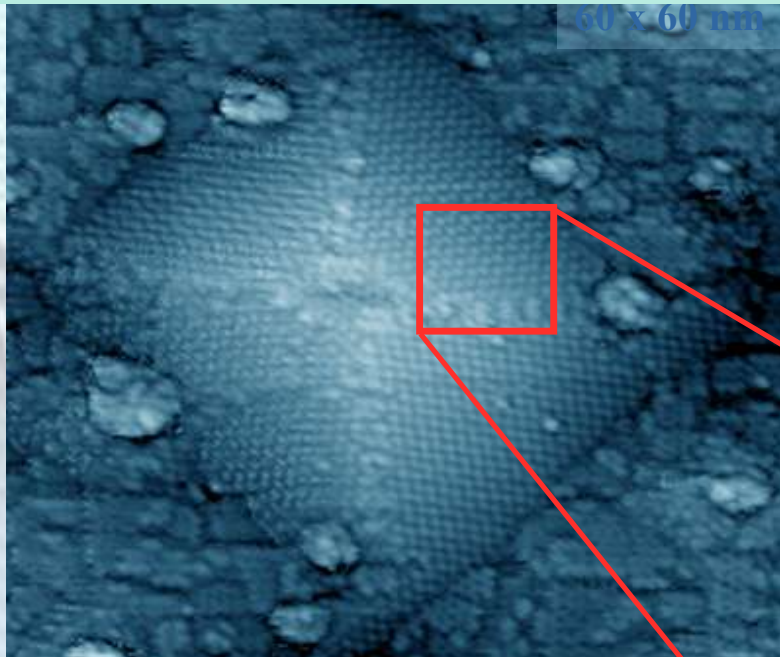


# Crescita eteroepitassiale: Ge on Si(001)

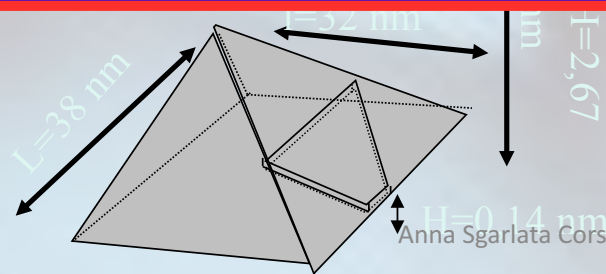


**First 3D island**

# Crescita eteroepitassiale: Ge on Si(001)



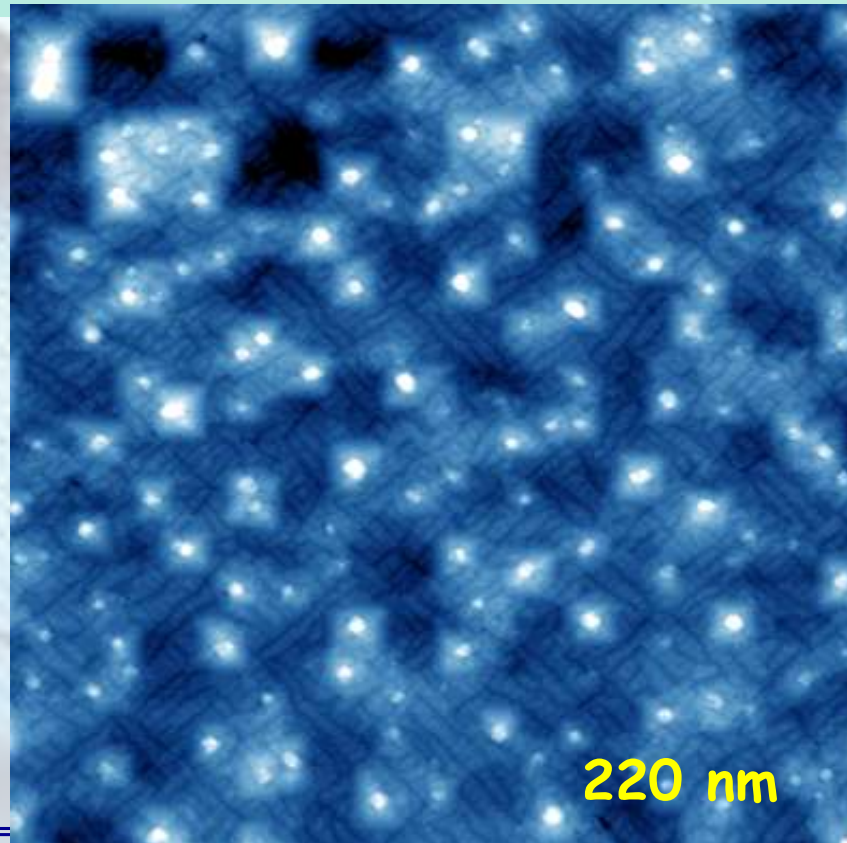
RS Model (Rebonding of the Steps) of [105] facets





## Crescita eteroepitassiale: Ge on Si(001)

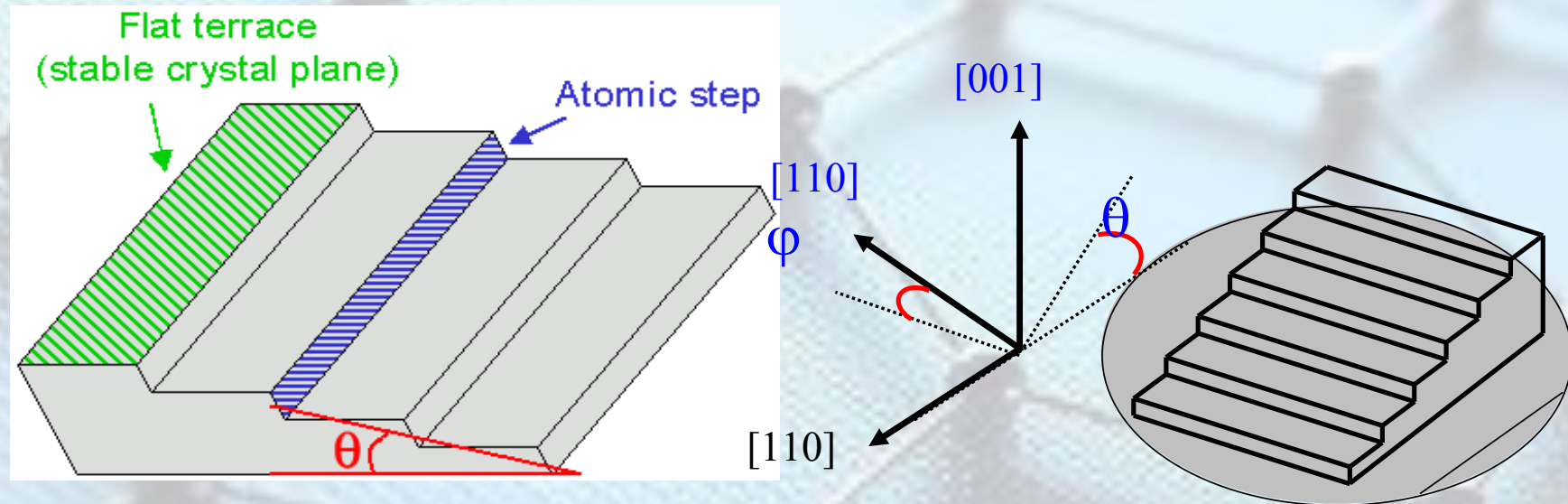
10ML di Ge/Si



220 nm

Siamo capaci di produrre punti quantici sulla superficie di silicio, ma la loro distribuzione di dimensioni e la loro distribuzione spaziale sono piuttosto larghe

# Superfici Vicinali: Definizione



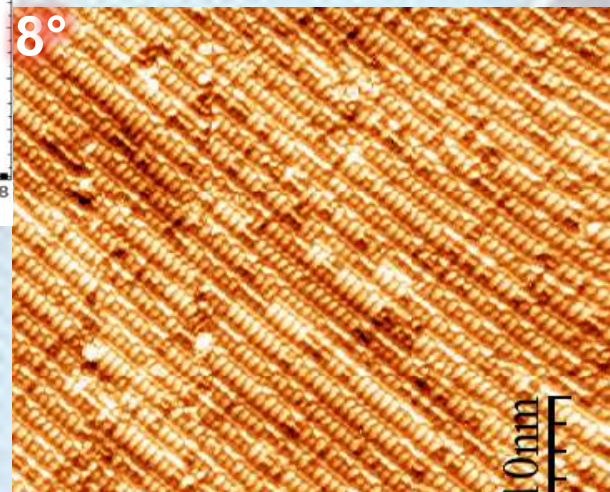
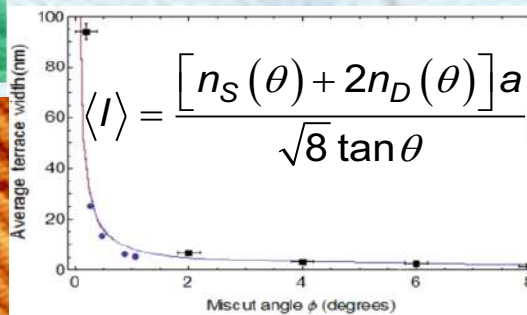
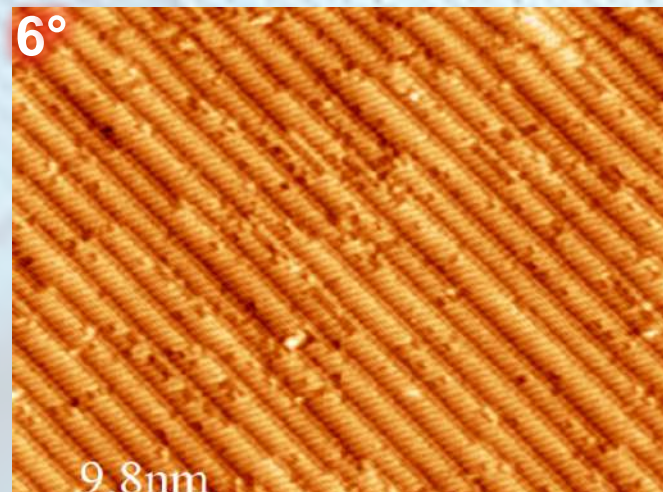
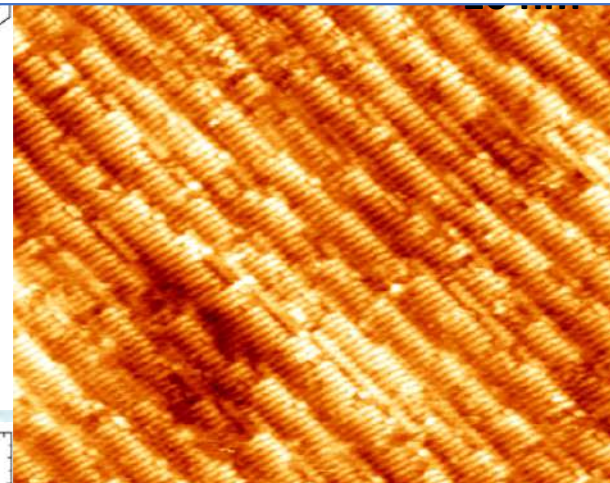
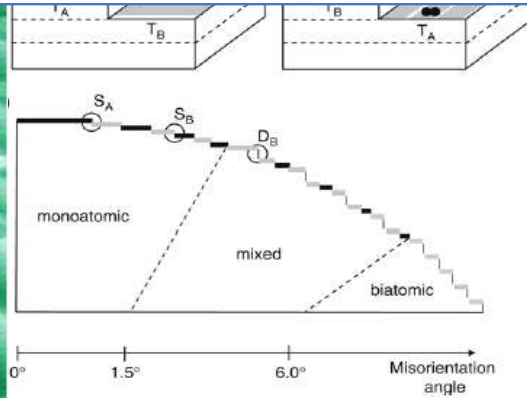
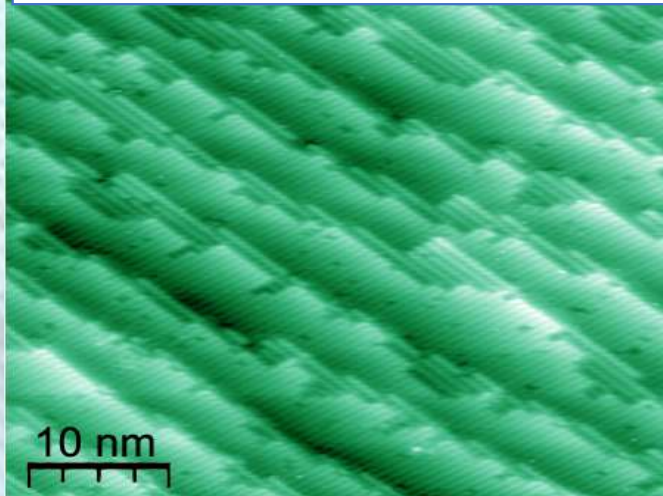
- $\theta$ : polar miscut angle
- $\varphi$ : azimuthal angle

- Teichert Physics Report 365(2002) 335
- Teichert Appl. Phys. A 67, 675–685 (1998)

$$0 < \theta < 8^\circ, \varphi = 0^\circ$$



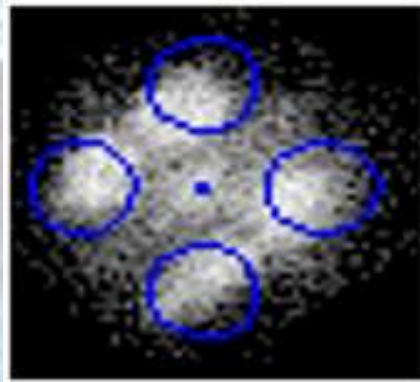
# Evoluzione della morfologia delle superfici vicinali di Si(001)



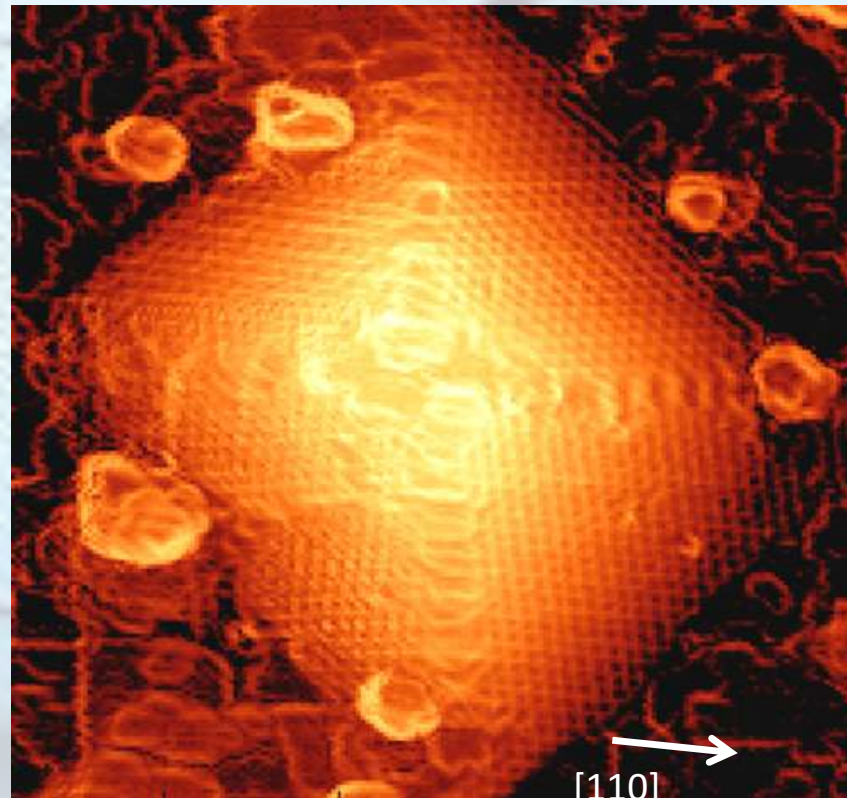
L. Persichetti, A. Sgarlata, M. Fanfoni, M. Bernardi, and A. Balzarotti, PRB 80, 075315 (2009).



# Evoluzione morfologica delle isole 3D di Ge/Si su superfici vicinali per diversi angoli



○ {105} facets

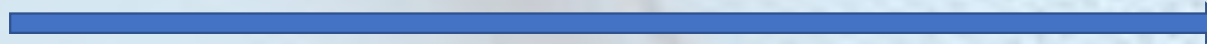


Flat Si(001) surface

50 x 50 nm<sup>2</sup>



0°

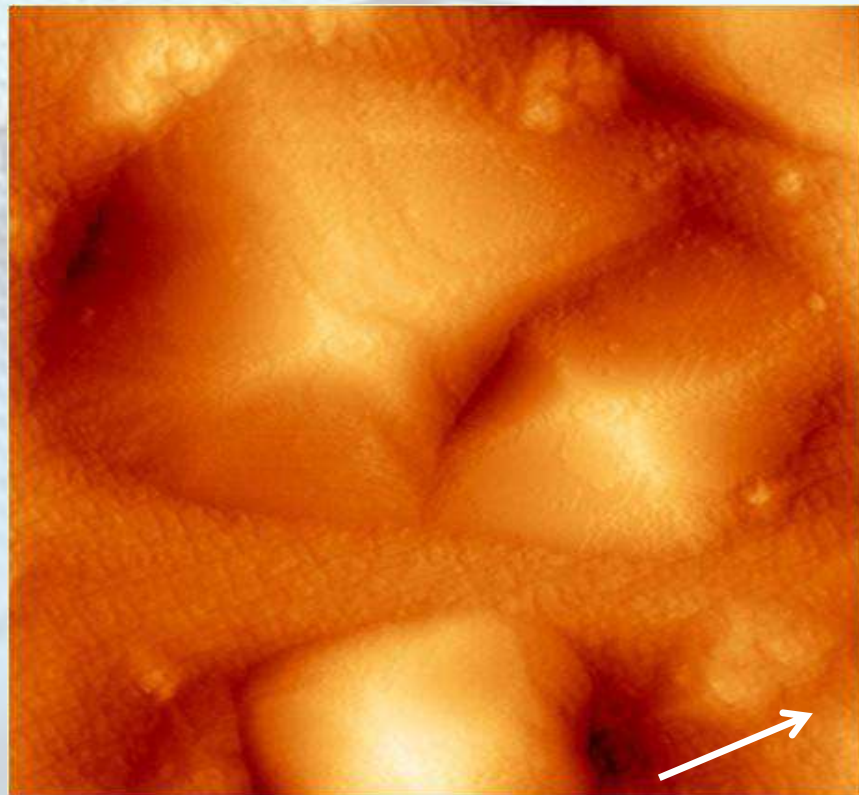


8°

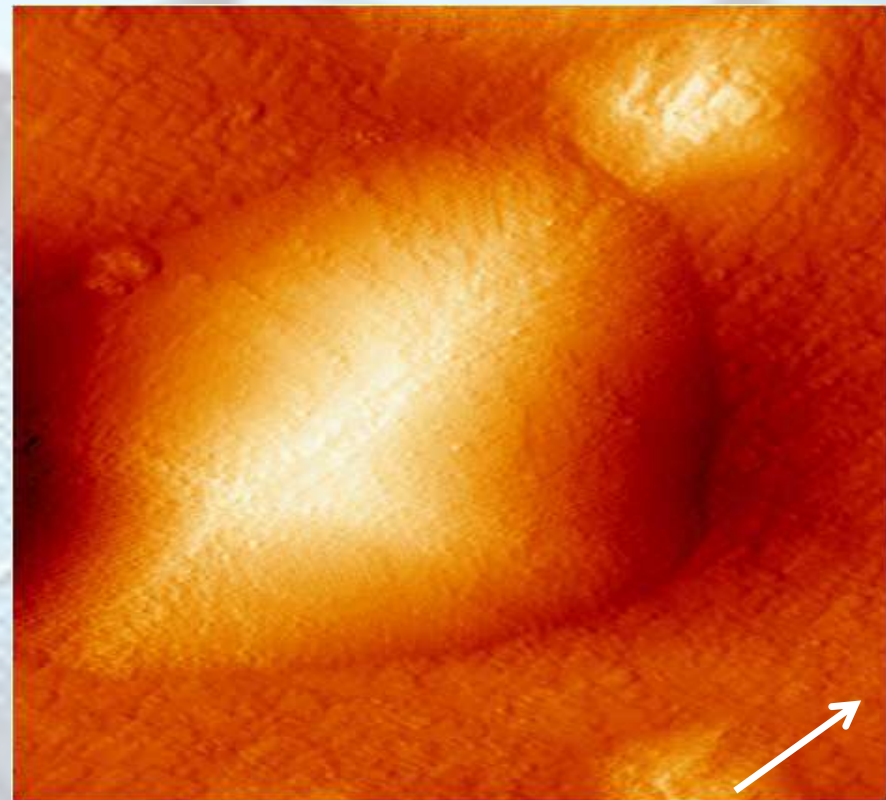


# Evoluzione morfologica delle isole 3D di Ge/Si su superfici vicinali per diversi angoli

1.5°-miscut Si(001) surface



175 x 175 nm<sup>2</sup>



150 x 150 nm<sup>2</sup>



0°

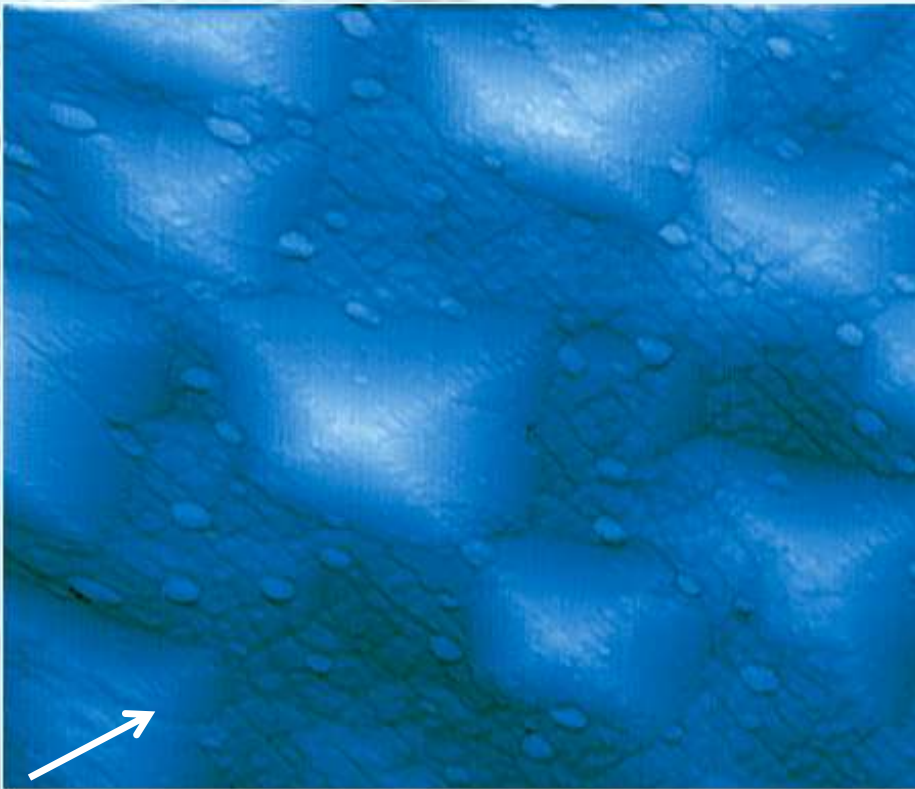


8°

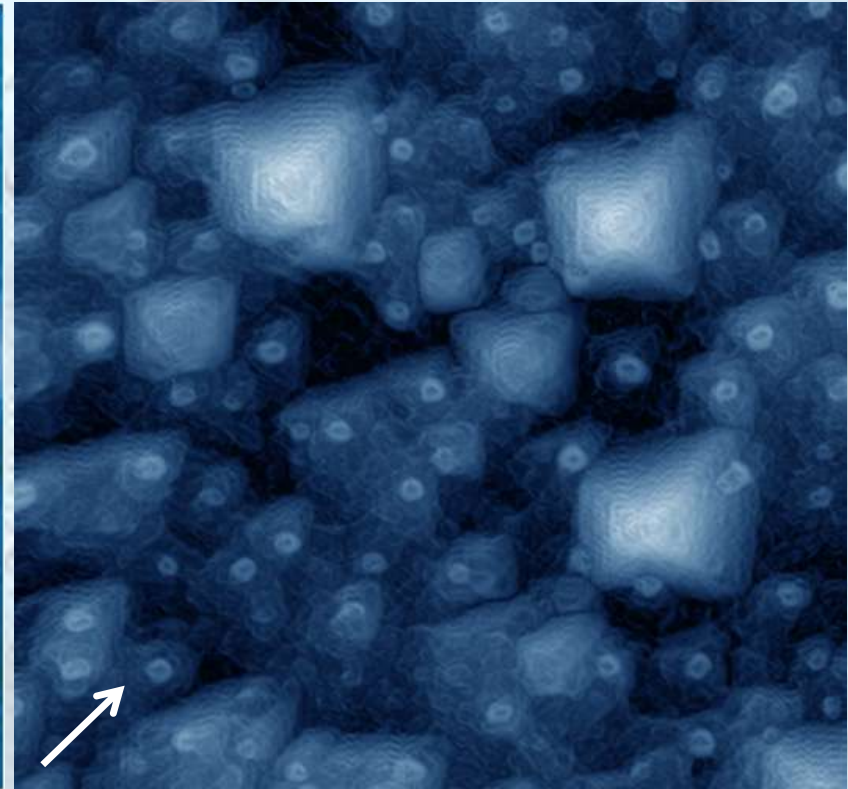
Anna Sgarlata Corso di Microscopia e Nanoscopia

# Evoluzione morfologica delle isole 3D di Ge/Si su superfici vicinali per diversi angoli

## 2°-miscut Si(001) surface



145 x 145 nm<sup>2</sup>



200 x 200 nm<sup>2</sup>



0°

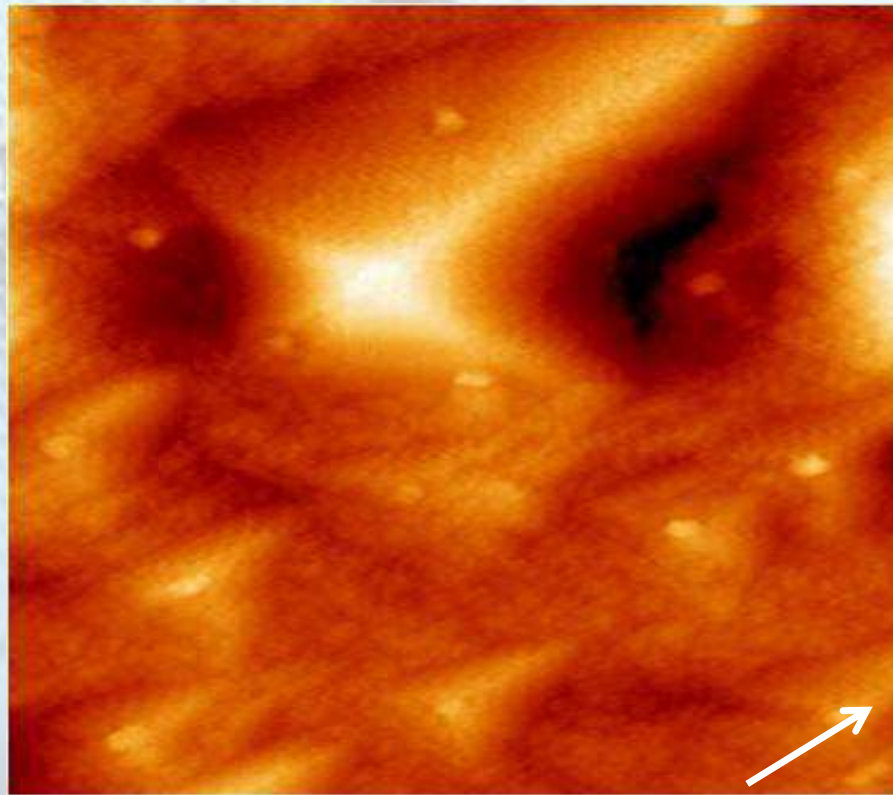


8°

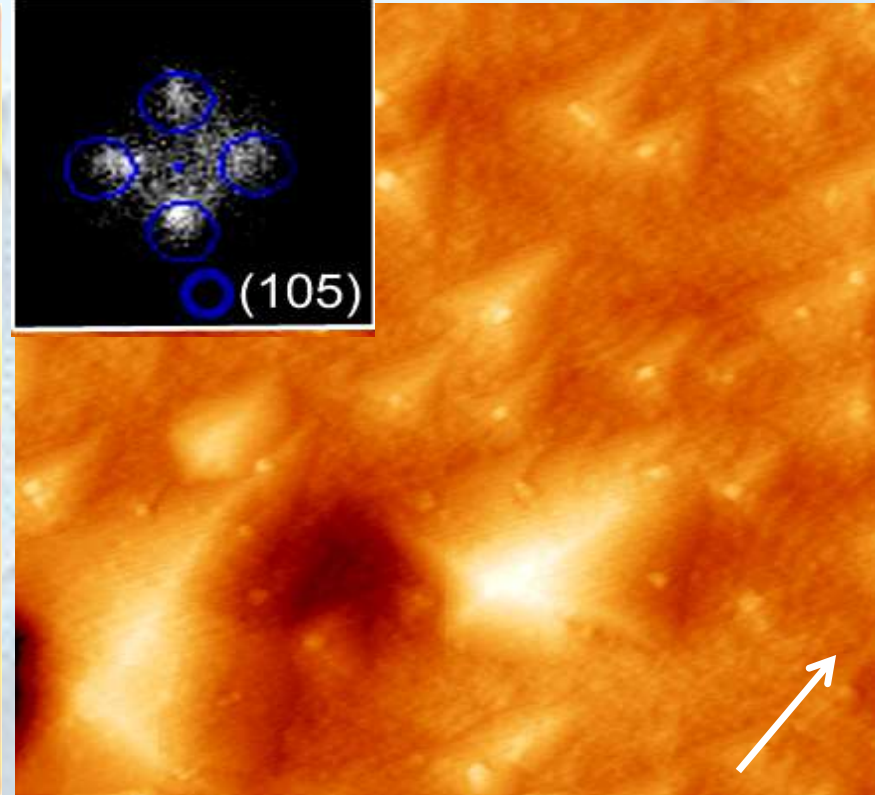
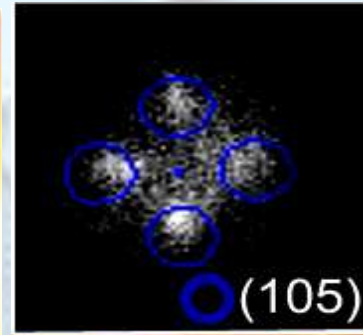


# Evoluzione morfologica delle isole 3D di Ge/Si su superfici vicinali per diversi angoli

## 4°-miscut Si(001) surface



130 x 130 nm<sup>2</sup>



230 x 230 nm<sup>2</sup>



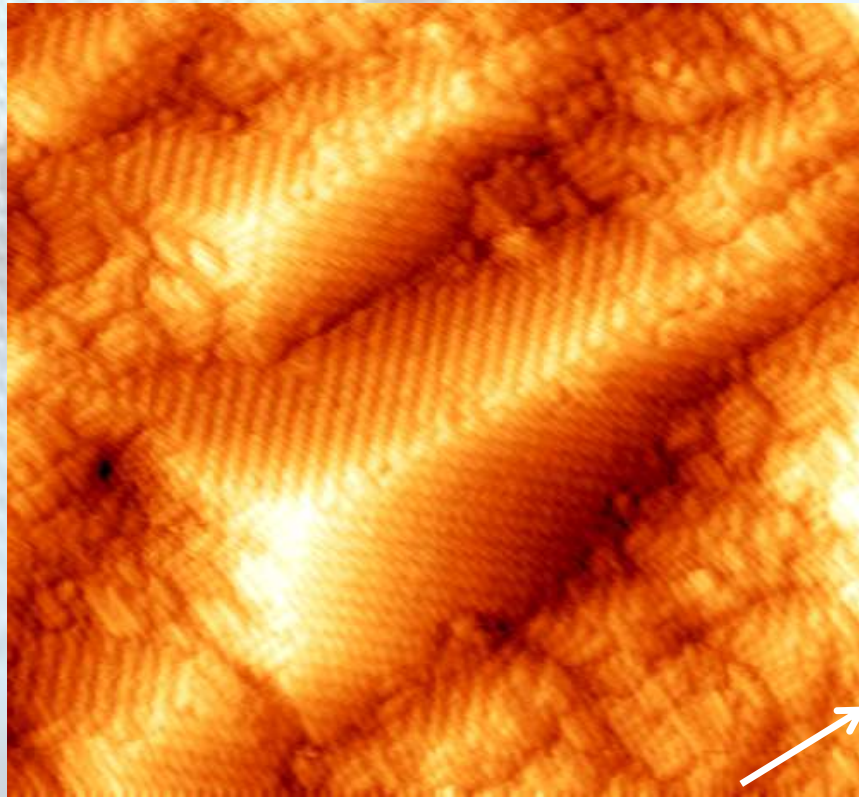
0°

8°

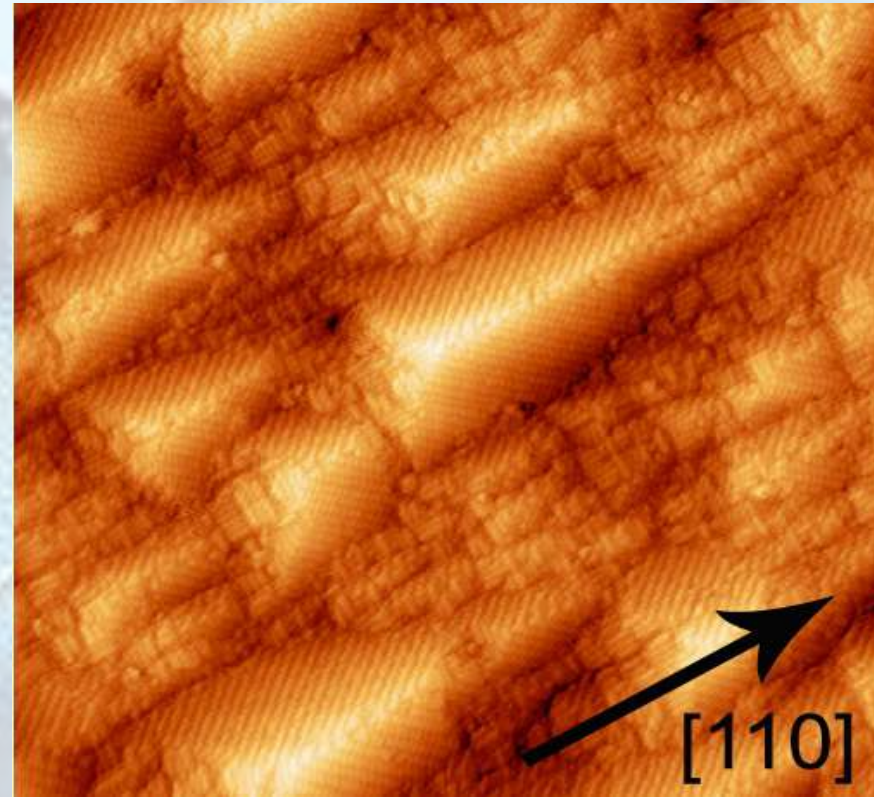


# Evoluzione morfologica delle isole 3D di Ge/Si su superfici vicinali per diversi angoli

## 6°-miscut Si(001) surface



25 x 25 nm<sup>2</sup>



100 x 100 nm<sup>2</sup>



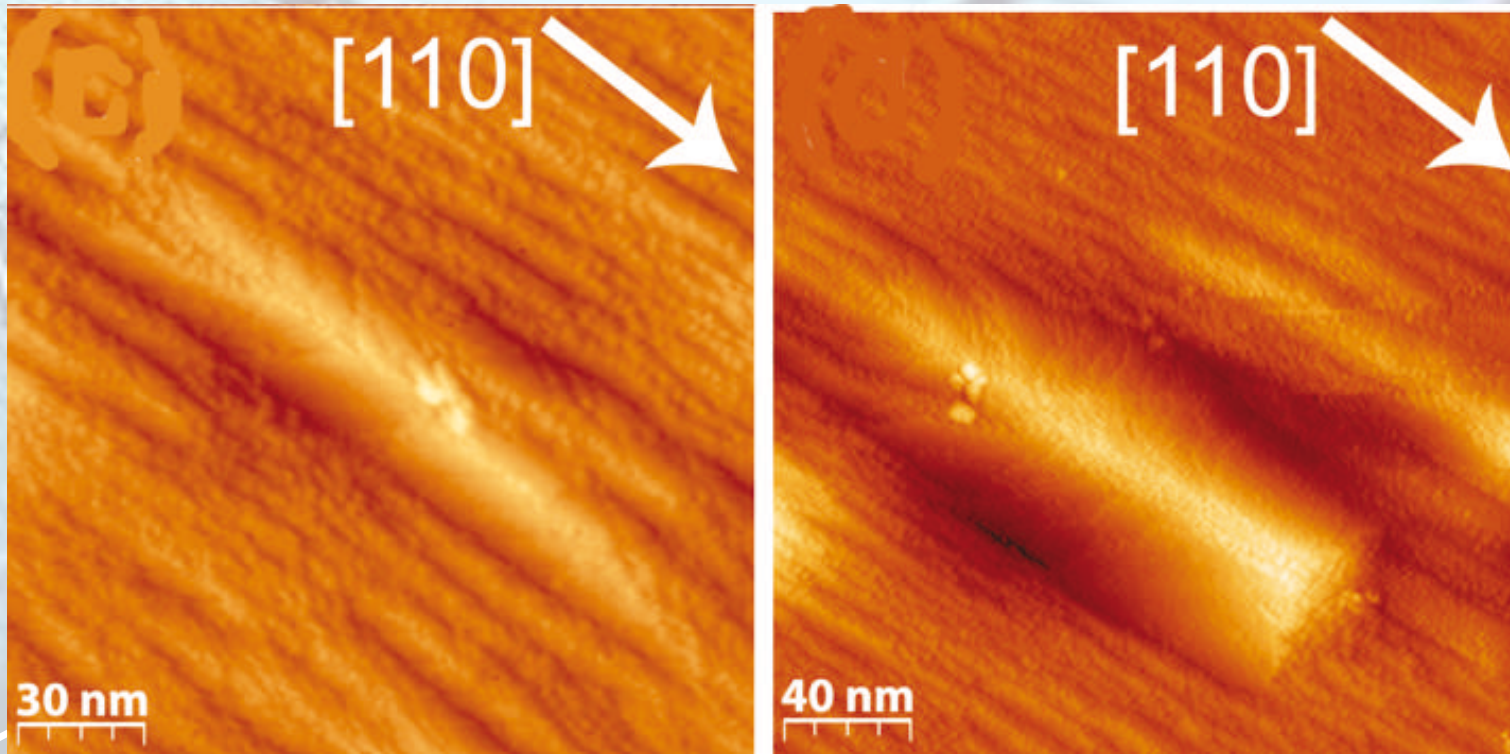
0°

8°



# Evoluzione morfologica delle isole 3D di Ge/Si su superfici vicinali per diversi angoli

## 8°-miscut Si(001) surface



25 x 25 nm<sup>2</sup>



0°



[110]

100 x 100 nm<sup>2</sup>

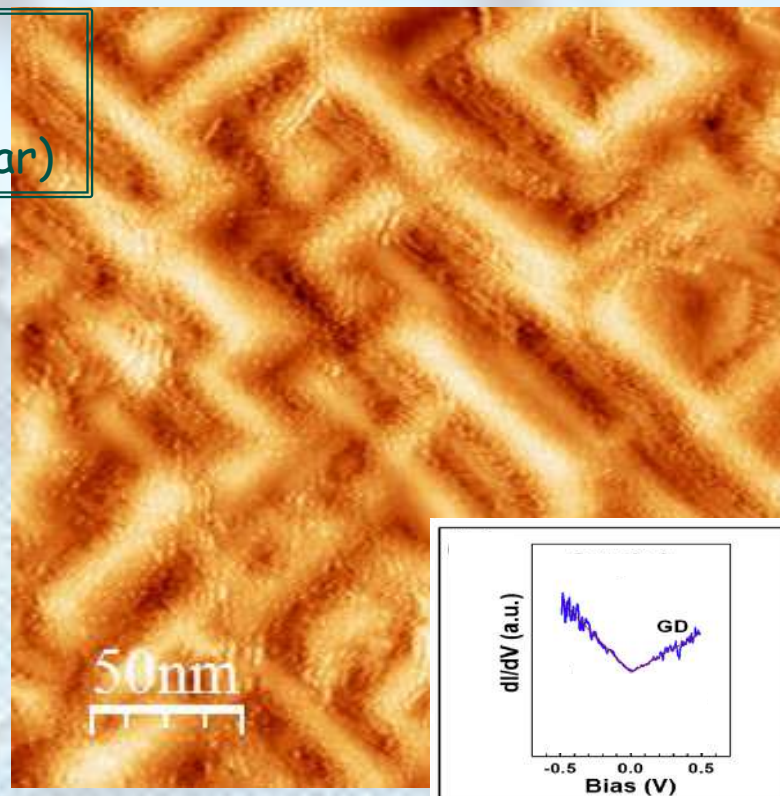
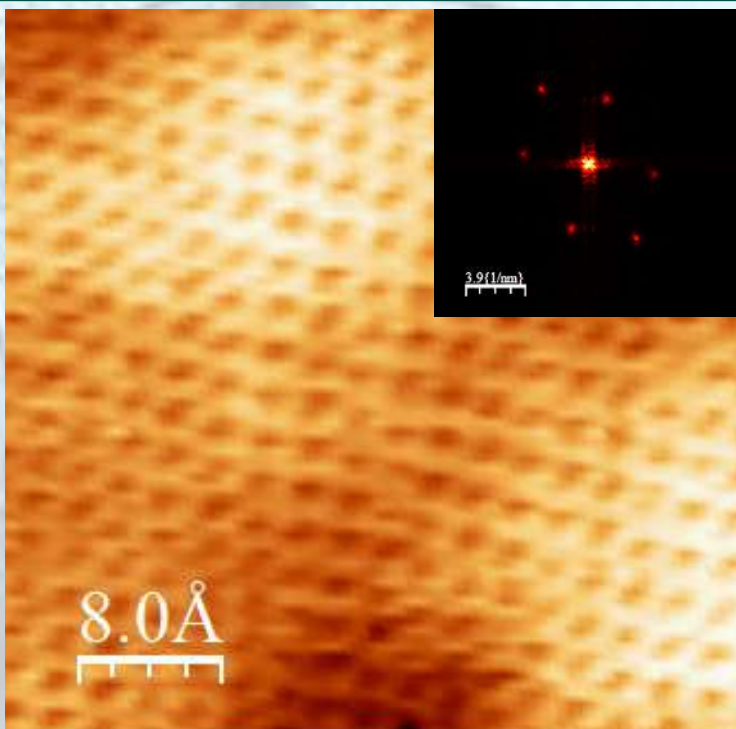


8°

## Crescita di Grafene su un substrato di Ge(001): **RISULTATI**

### **ESPERIMENTO:**

T=930°C t = 60min F=2 sscm (100mbar)



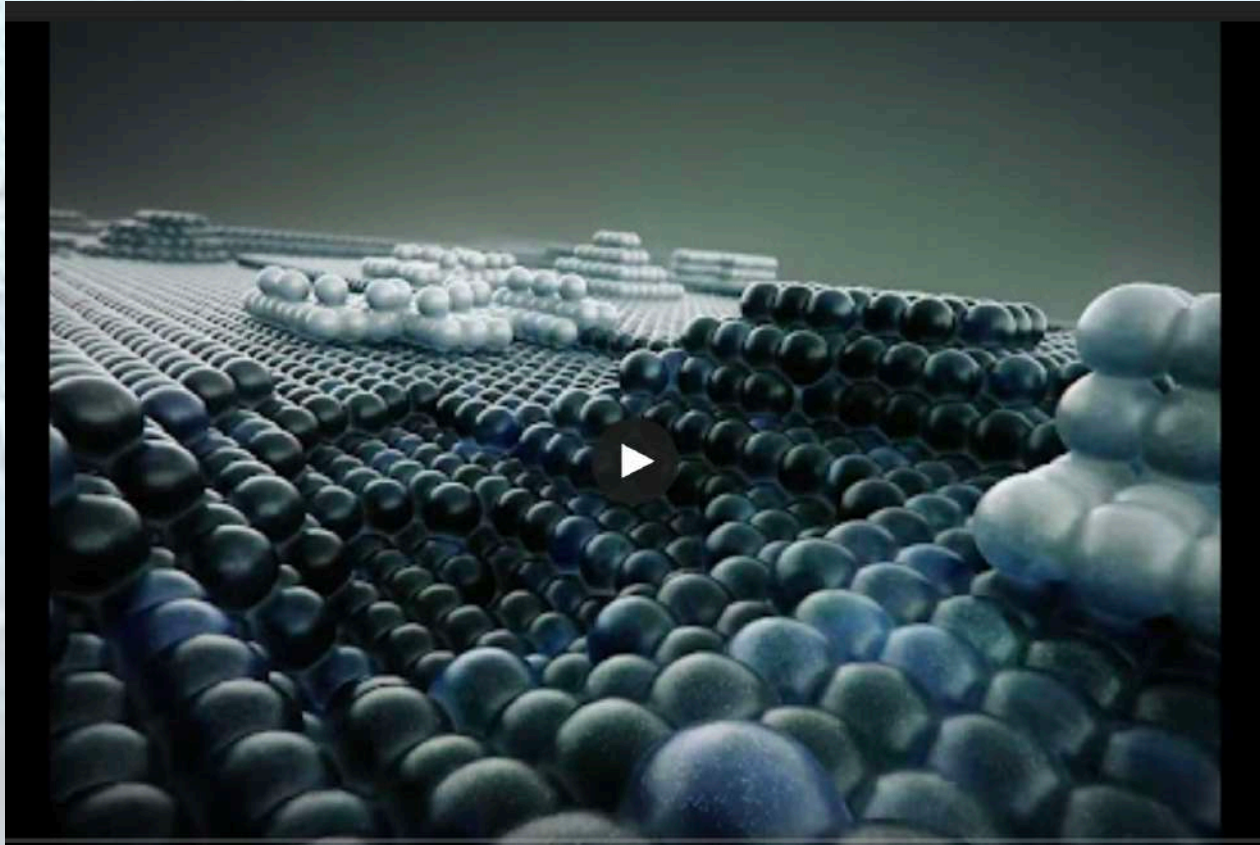
A.M. Scaparro et al, ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 33083



# BIBLIOGRAFIA

- “**Microscopie e Tecniche SPM**”, CNR –IMIP, Montelibretti Marzo 2003
- **C. J. CHEN:** ‘Introduction to Scanning Tunneling Microscopy’
- **R. Wiesendanger,** : “Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications”
- **R. Wiesendanger, H.J. Güntherodt:** “Scanning Tunneling Microscopy I, II, III”
- **J. Stroscio:** “Scanning Tunneling Microscopy”
- **Marti , Amrein:** “STM and SFM in Biology”
- **R.M. Feenstra:** Surf Sci 299/300 (1994) 965.
- E per finire alcuni siti che mostrano alcune animazioni molto efficaci di STM in misura

# NEW frontiers in nanotechnology



<https://drive.google.com/drive/u/1/folders/1G54V3-oXhdNfcsDbHEvgAi-q2vhonNyj>



# Surface studies with a scanning tunnelling microscope



<https://www.youtube.com/watch?v=wNEqRq6NyUw>

# A journey to the nanoworld



[https://www.youtube.com/watch?v=WiFgwB\\_BADE](https://www.youtube.com/watch?v=WiFgwB_BADE)

Anna Sgarlata Corso di Microscopia e Nanoscopia