



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

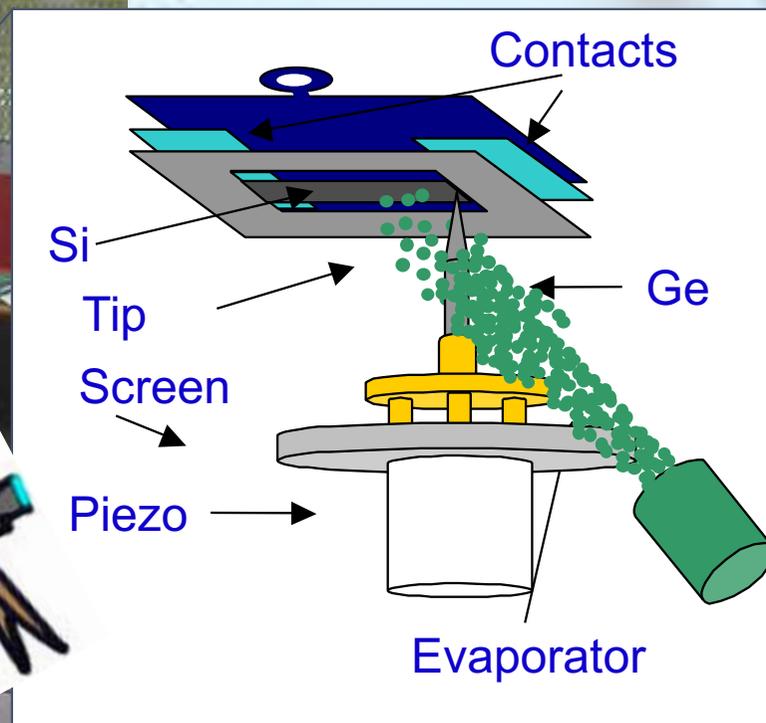
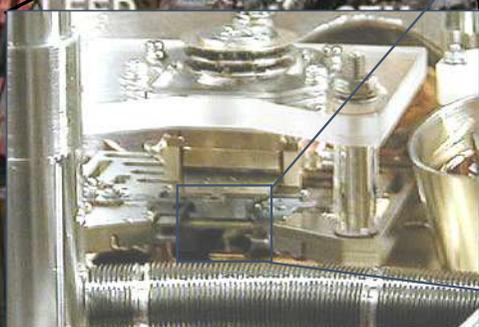
Anna Sgarlata



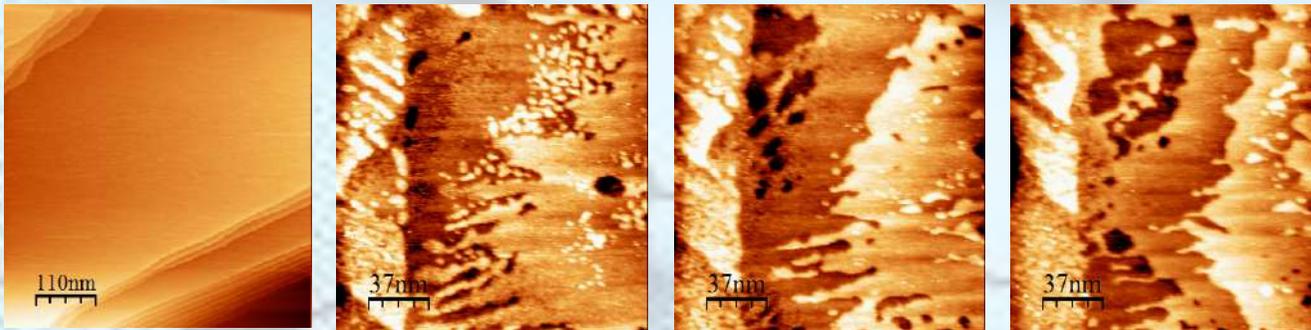
NanoLab VT - STM

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

manipulator
(300-1500 K)

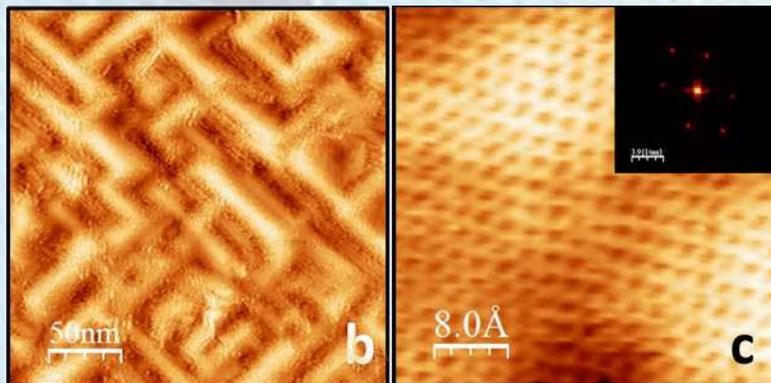


MOLECOLE SU SUPERFICI



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

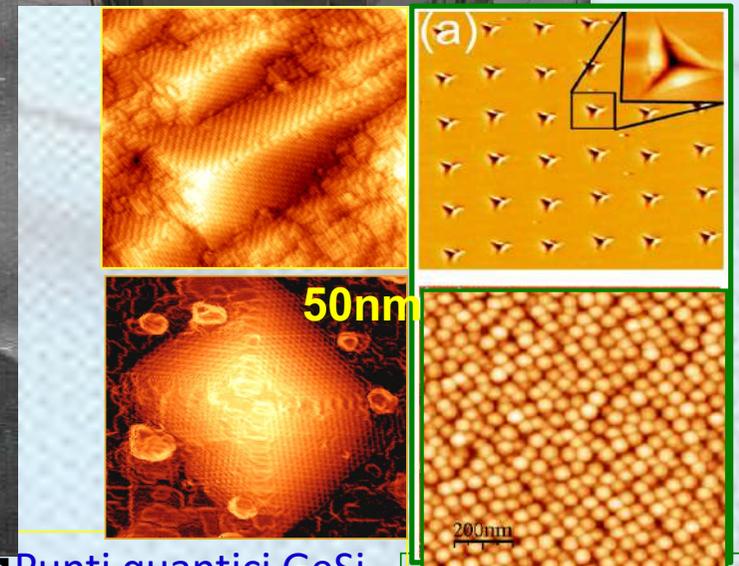
Nanolab VT-STM



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/



Punti quantici GeSi

Nanolitografia

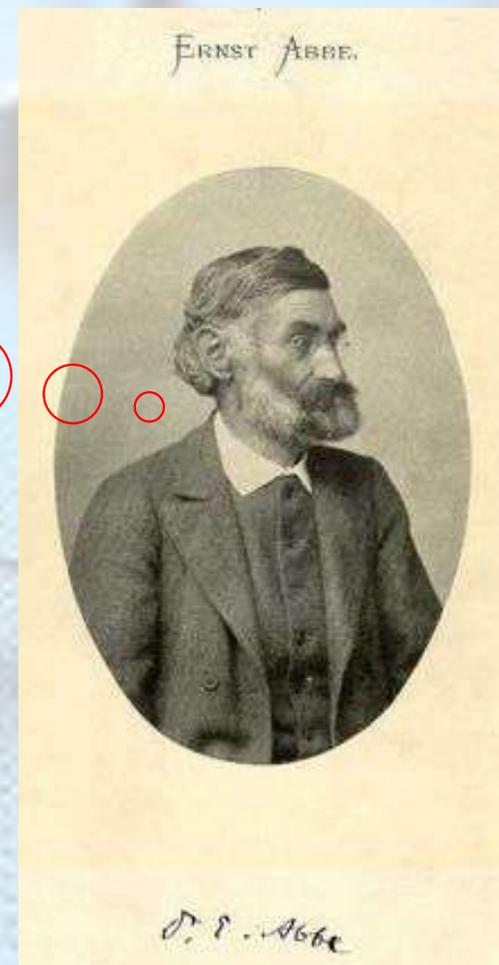


Quali sono le dimensioni degli atomi?
E' possibile "vederli" ?

Teoria di E. Abbè
1872

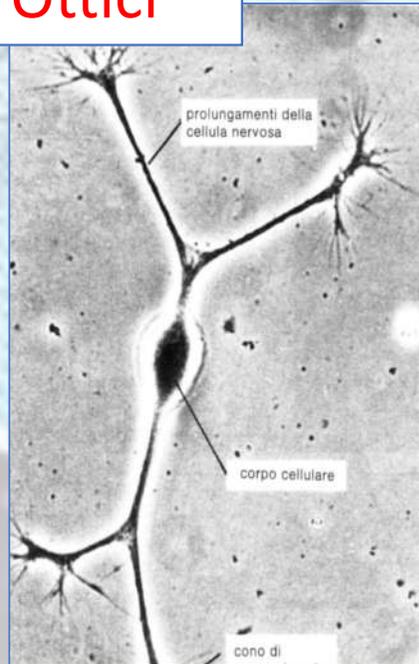
$$D = \frac{\lambda}{2n \sin(\vartheta)}$$

D = limite di risoluzione



Il mondo Microscopico e la sua evoluzione:

Microscopi Ottici

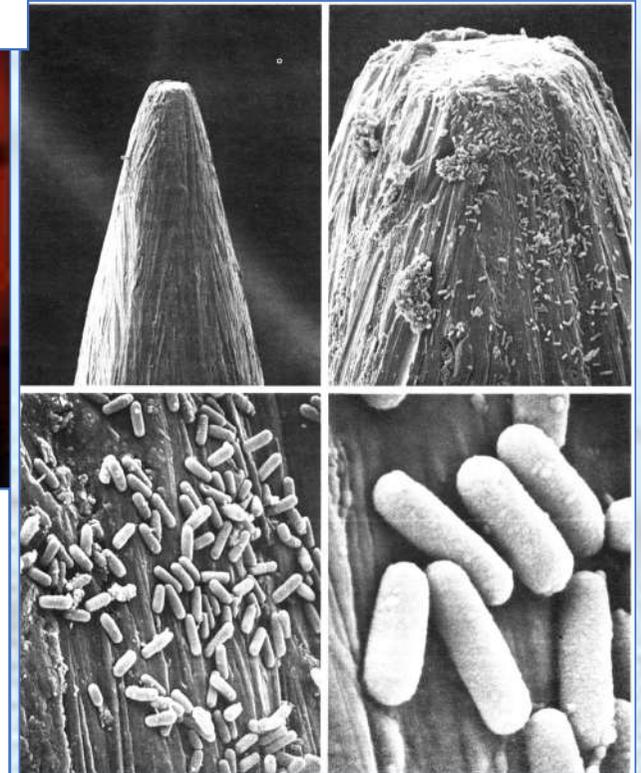


Sorg.=Luce ($\lambda \sim 0.5 \mu\text{m}$)
Lenti=ottiche ($n \sim 1.5$)-
Risoluzione 3000 \AA

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 $2-5 \text{ \AA}$

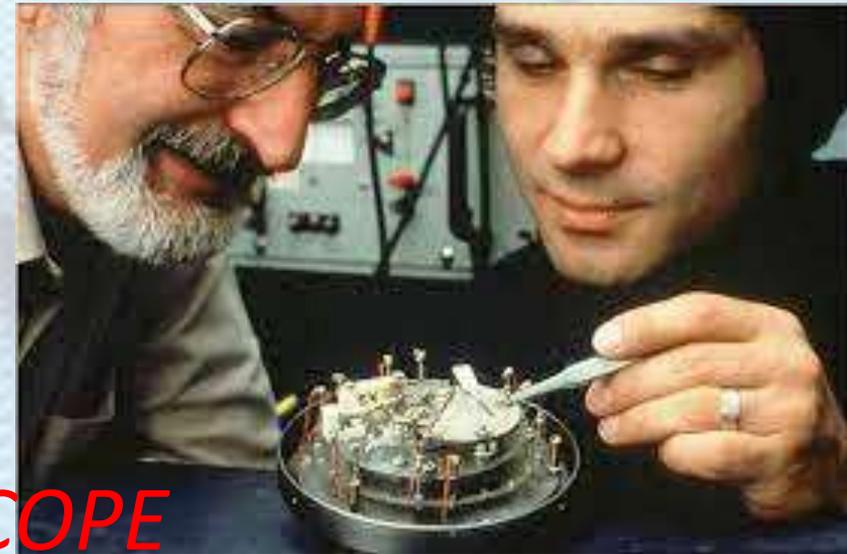
1982: qualcosa di nuovo...

Scoperta di uno strumento che supera
tale limite...

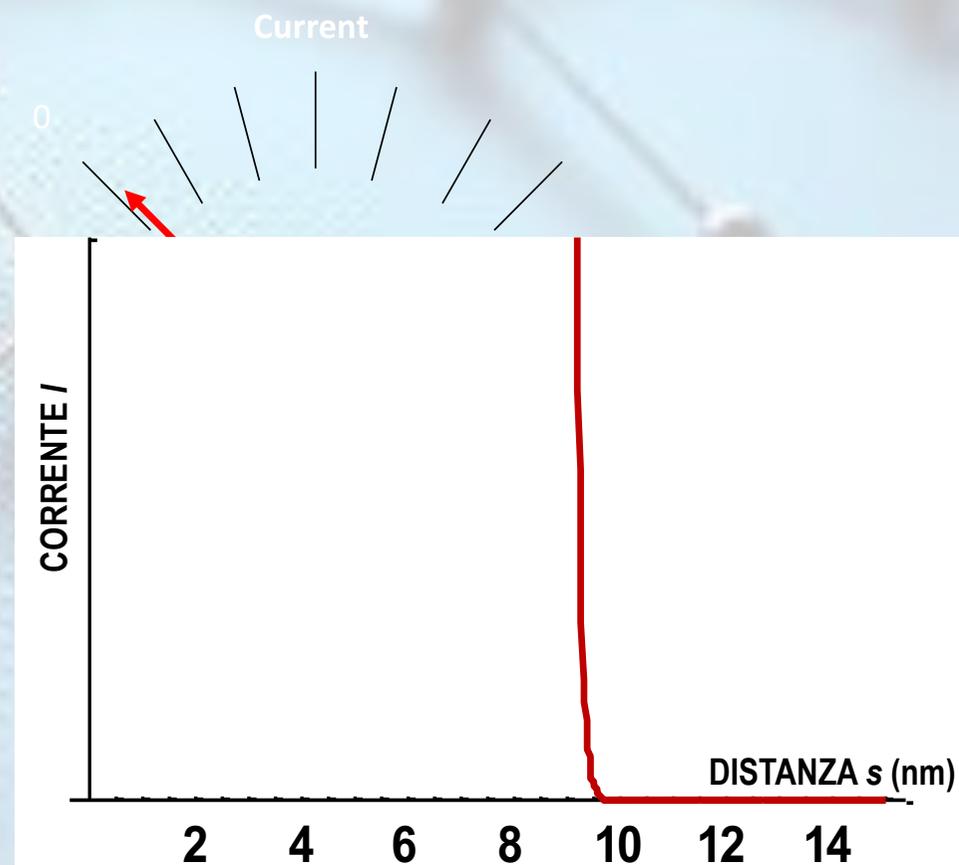
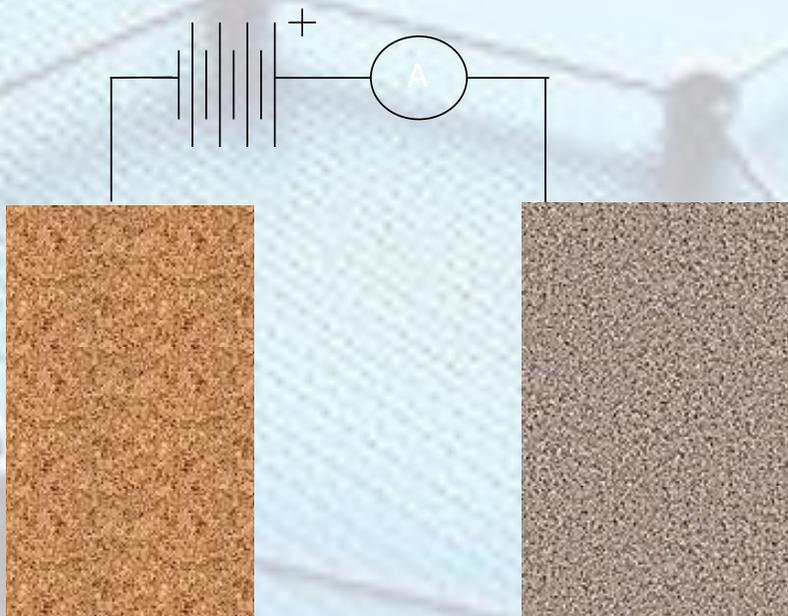
IL MICROSCOPIO *STM*

IL NOME...

SCANNING TUNNELING MICROSCOPE



Effetto Tunnel tra due metalli



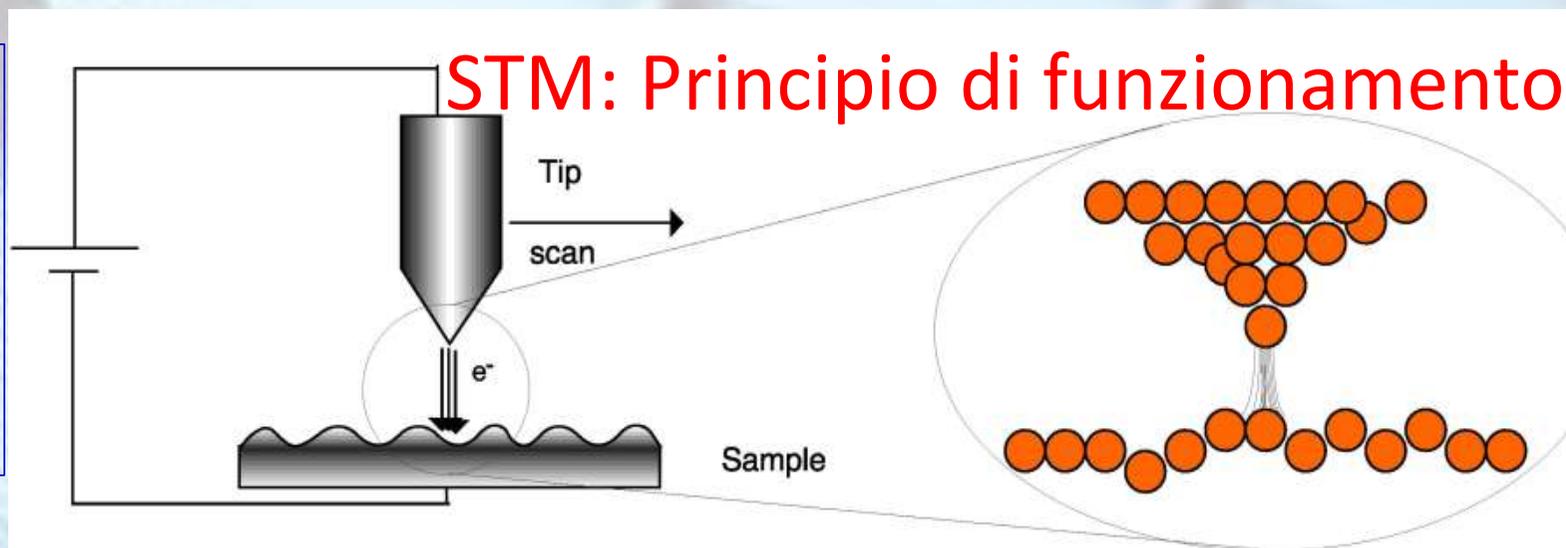
In questo caso la corrente di tunnel I e' data dalla

Formula di Fowler-Nordheim

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

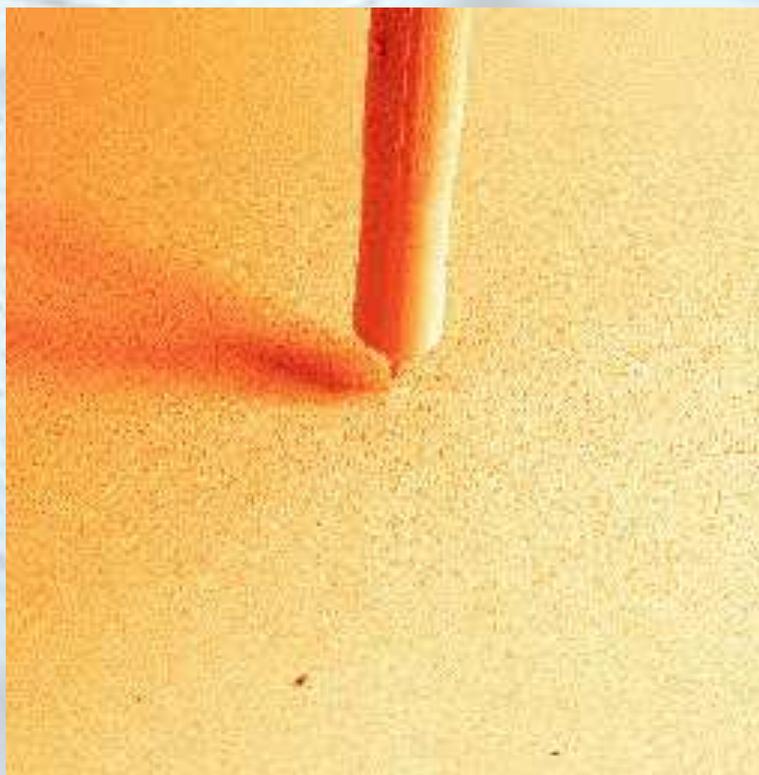
L'idea di usare questo effetto (già noto per le superfici metalliche) per ottenere immagini della superficie con grande risoluzione è *geniale*.

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...



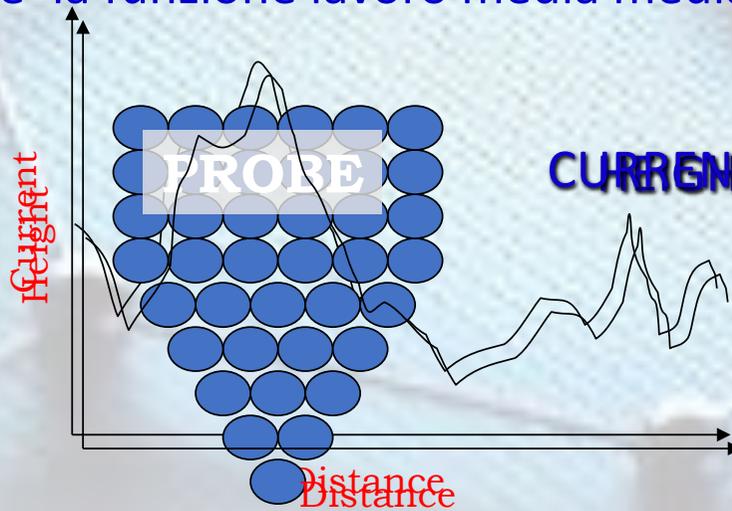
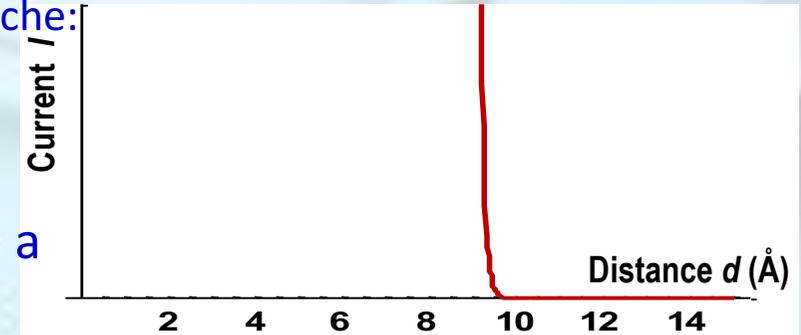
SEM-movie during the STM measurement of
a small Pb particle on Ru(001) (Voigtlaender - Juelich)

STM: modi di acquisizione

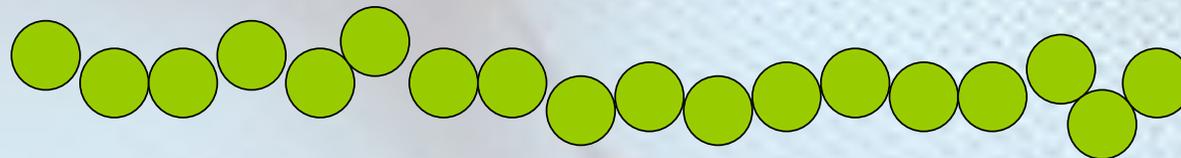
NEL CASO DEL SISTEMA PUNTA _CAMPIONE la corrente di tunnel è tale che:

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

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



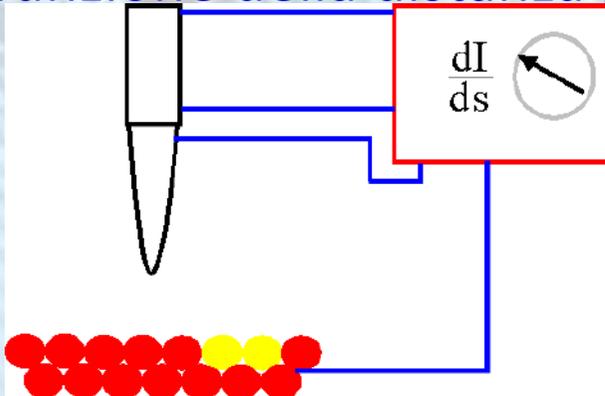
CURRENT CONSTANT MODE ($I = \text{costante}, V = \text{costante}, s(x,y)$)



STM: modi di acquisizione

• Modalità spettroscopica di Chimica Locale

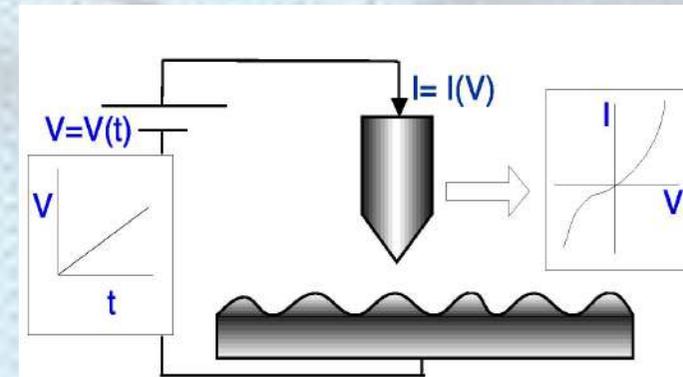
Variazioni locali di ϕ possono essere valutate misurando la derivata della corrente in funzione della distanza punta-campione con tecniche di modulazione



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

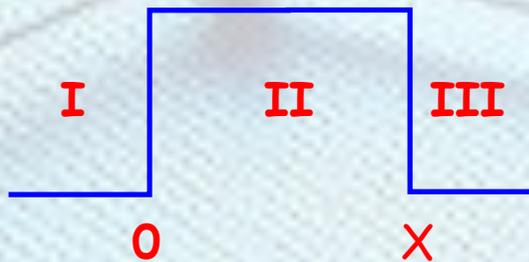
● Modalità spettroscopica STS : Curve caratteristiche I-V:

- 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:

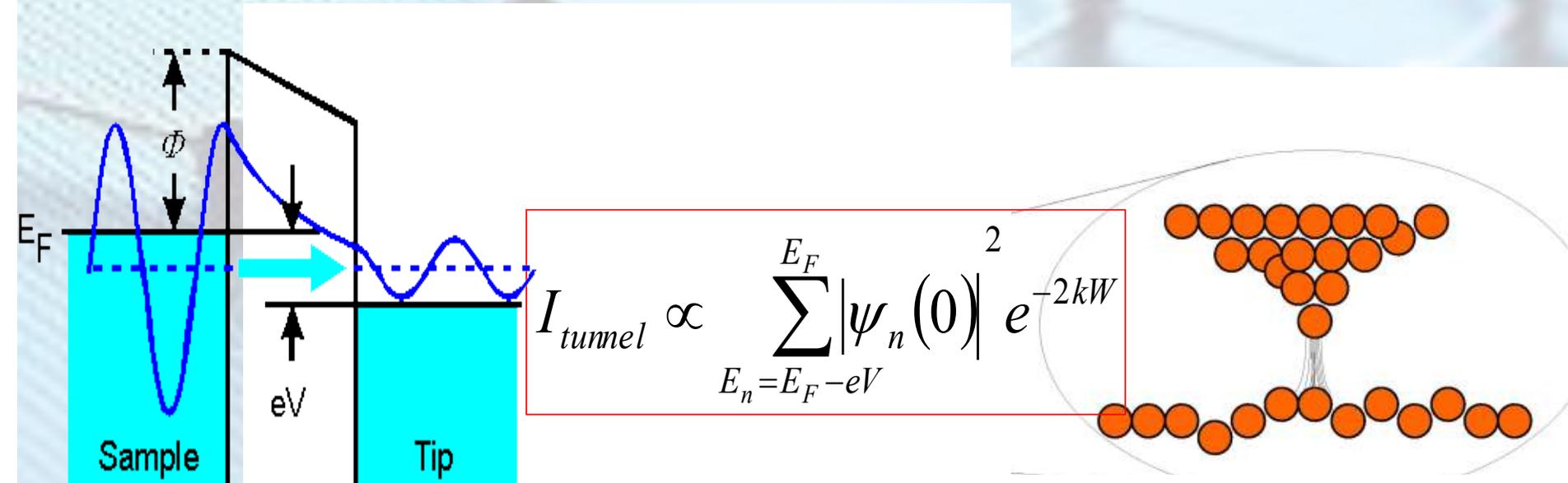


$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{ZONA I} \\ V_0 & \text{ZONA II} \\ 0 & \text{ZONA III} \end{cases}$$

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

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

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

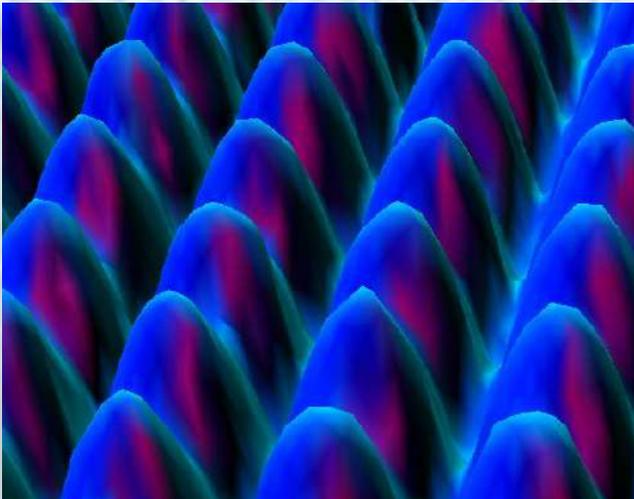
AFFERMAZIONE PERICOLOSA:

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

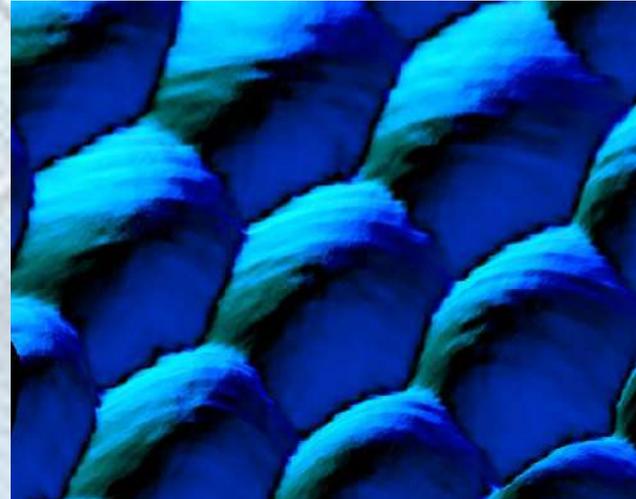
Esempio in positivo...

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)

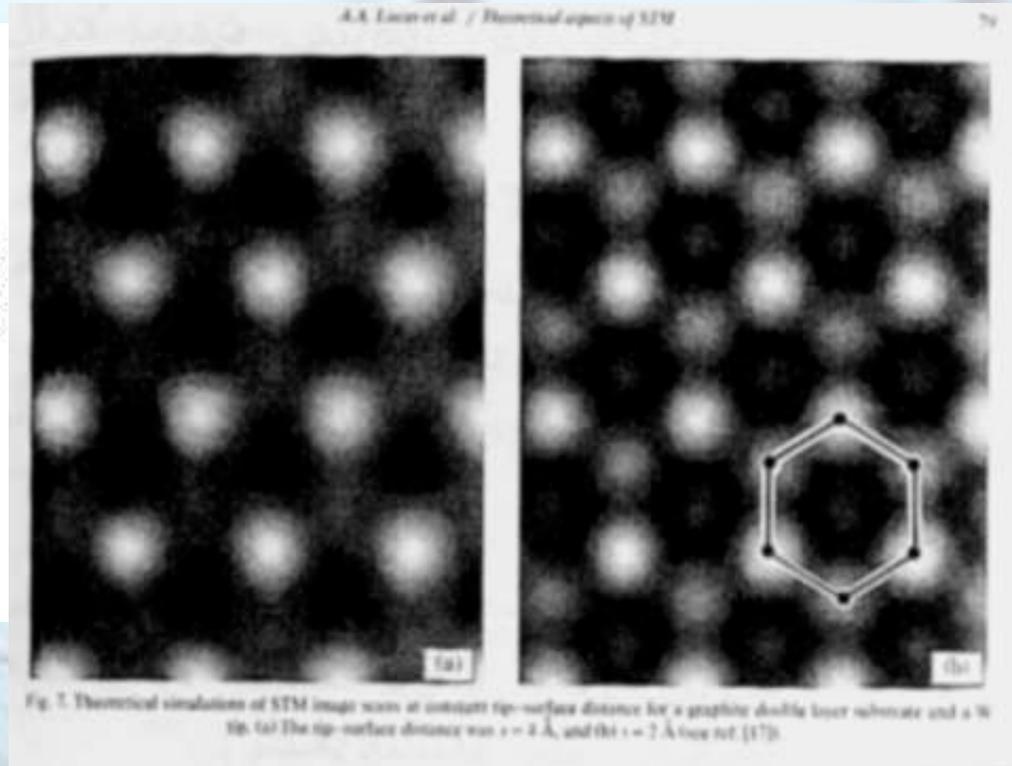
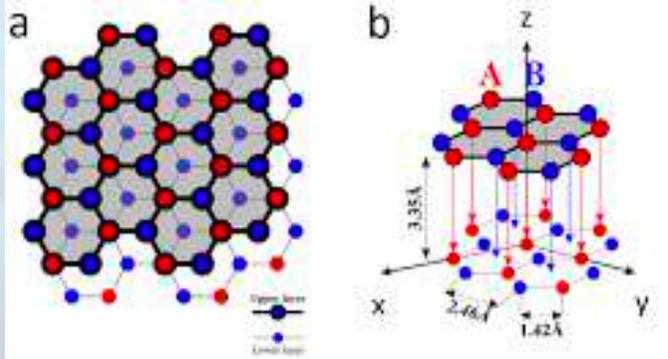
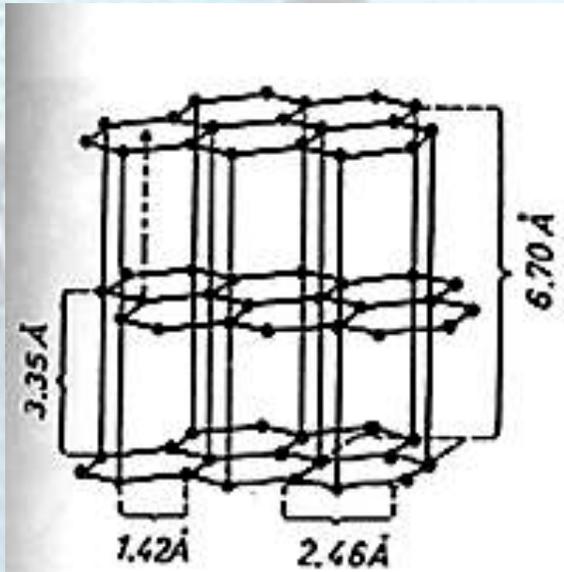


Pt(111)



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

Un contro-esempio : la GRAFITE

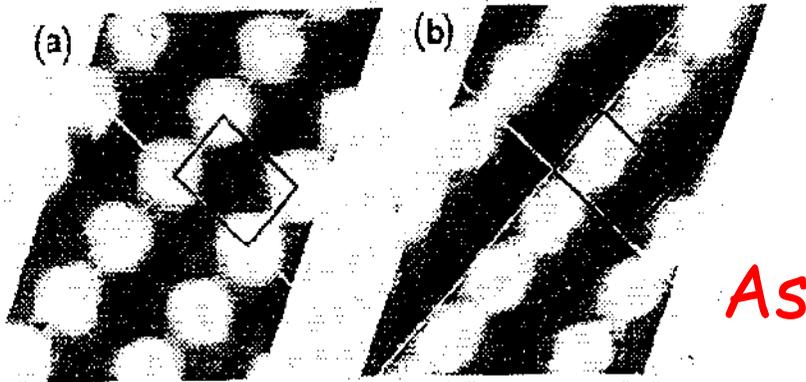


Phys. Rev. B 31, 2602-2605 (1985)

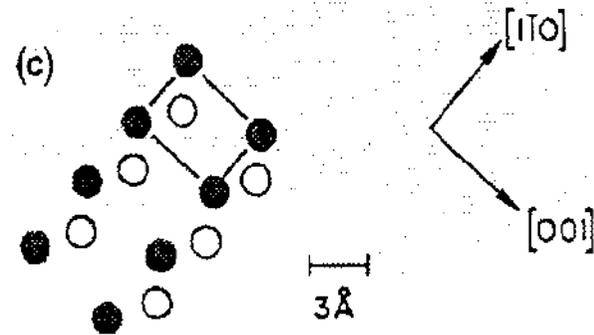
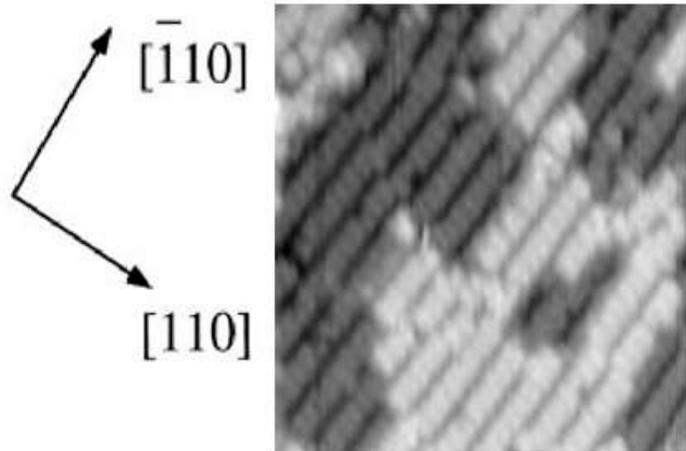
Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite

Un esempio : il GaAs

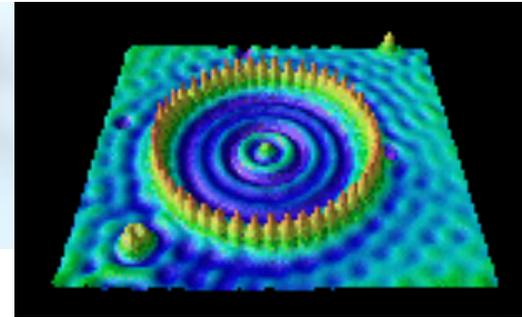
Ga $V < 0$



As



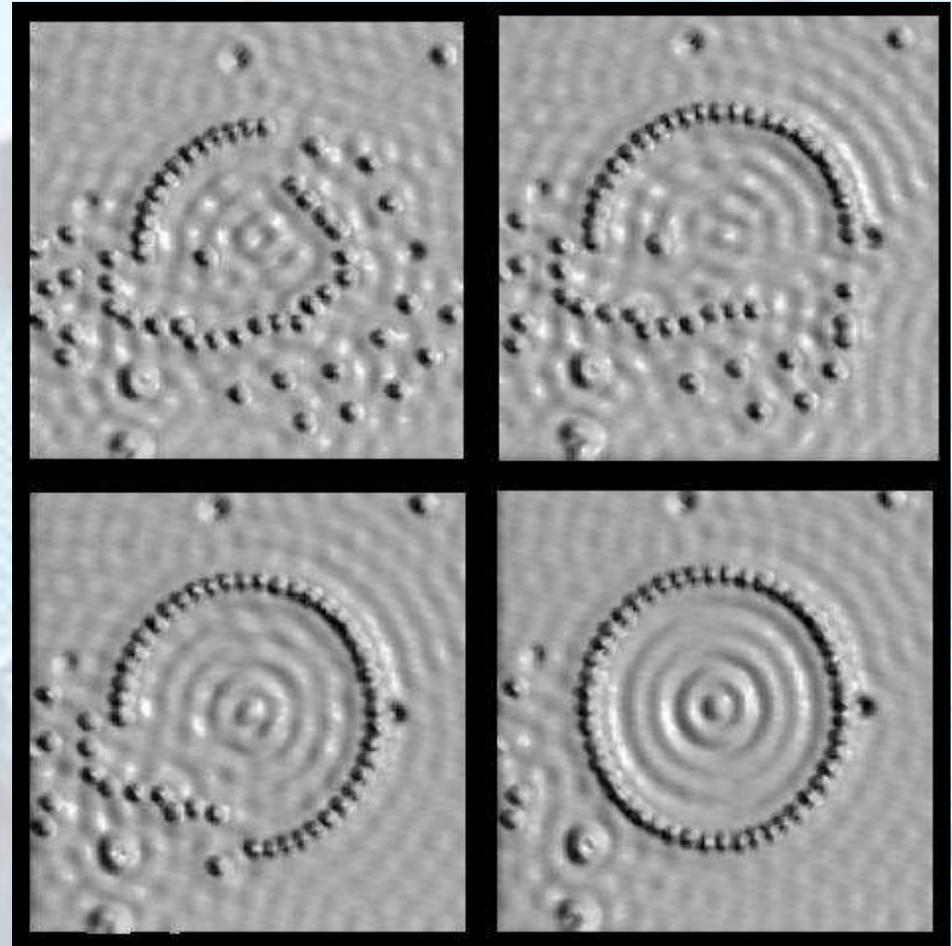
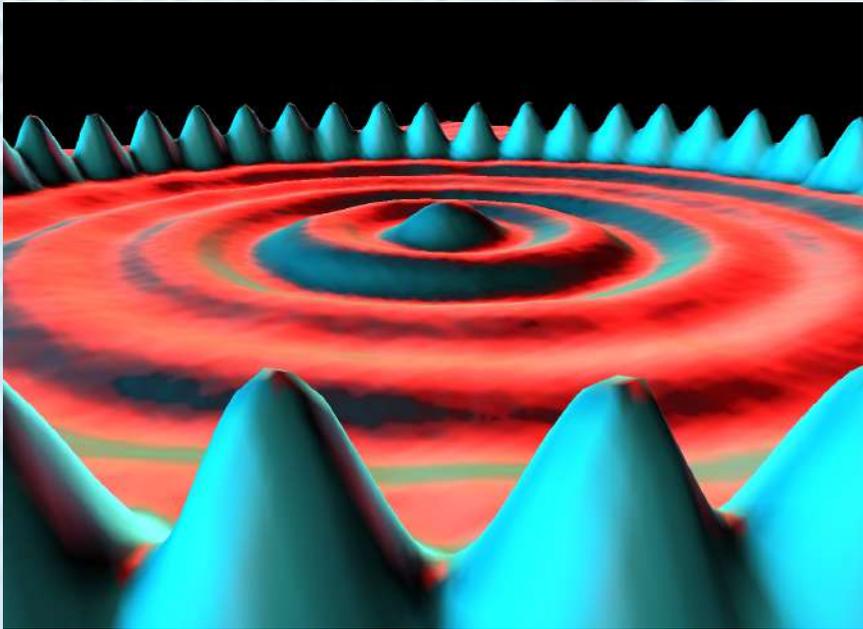
I QUANTUM CORRALS



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*



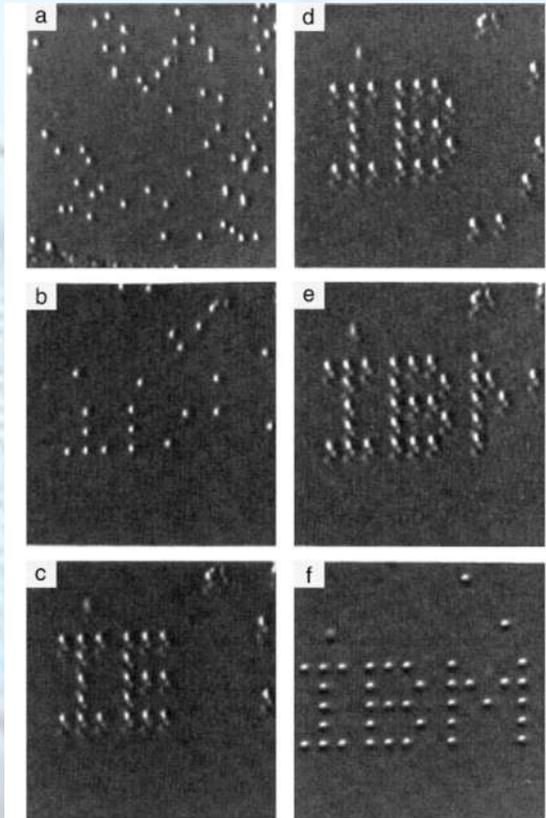
Ma Don Eigler & Co. dove hanno trovato i campioni?
Se li sono costruiti *ad hoc*: **LA NANOMANIPOLAZIONE**



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)



50 Å

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

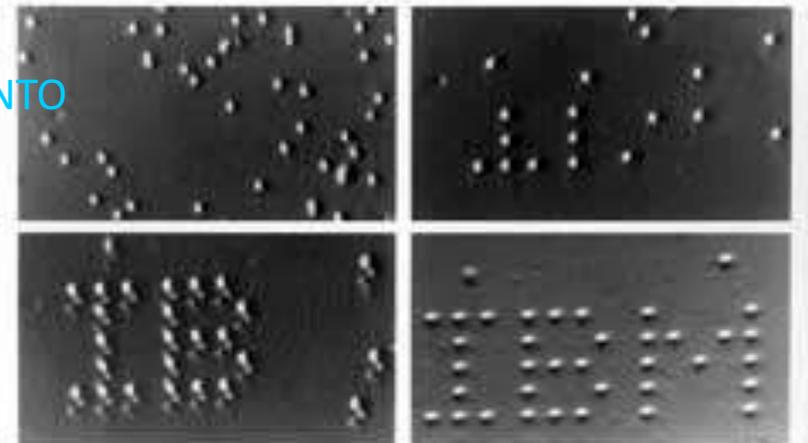
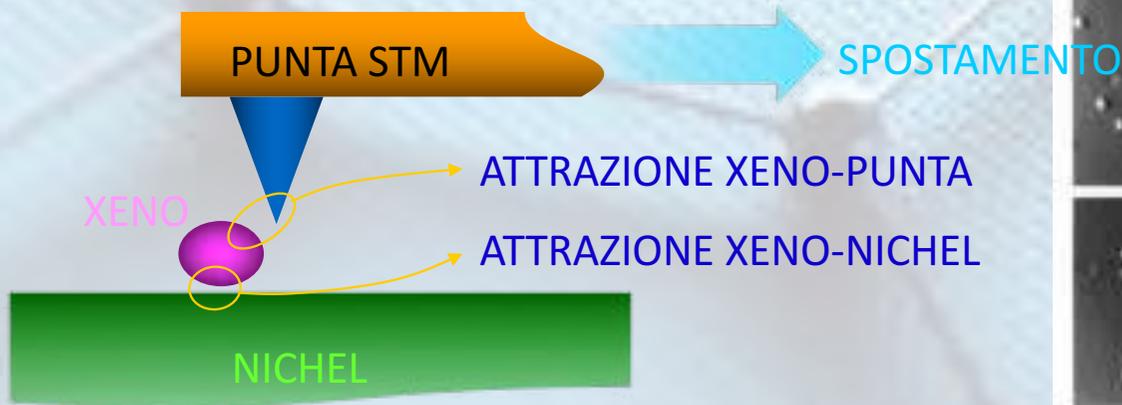
bottom (from ref. [22], with permission).

Manipolazione di atomi di Xeno

COME È POSSIBILE MUOVERE GLI ATOMI?

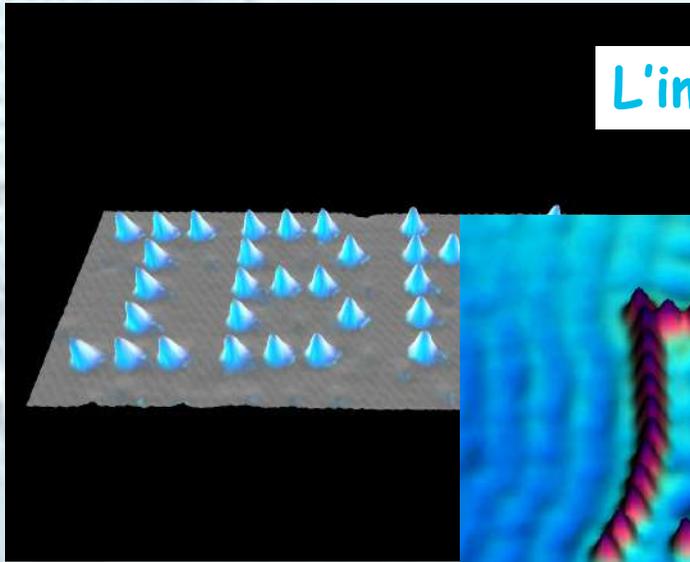
Eigler e Schweizer depositarono atomi di Xeno (che è un gas nobile e quindi non forma legami) su un substrato di Nichel. Naturalmente questi atomi erano disposti casualmente sulla superficie, mantenuta a -270°C in maniera da impedire agli atomi di Xeno di muoversi.

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.

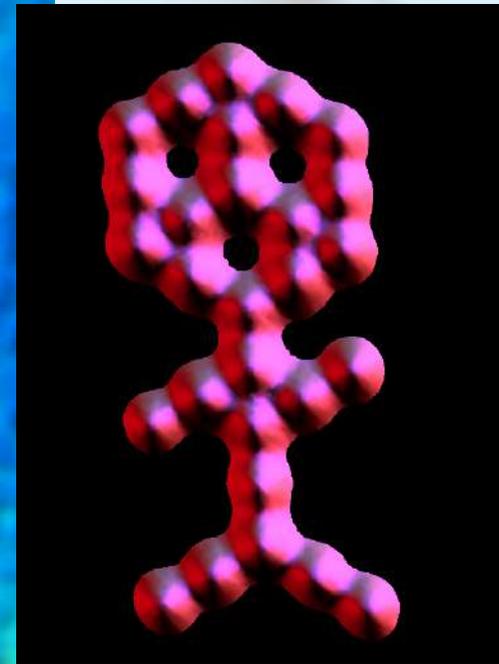


E dopo Eigler...

L'immagine simbolo

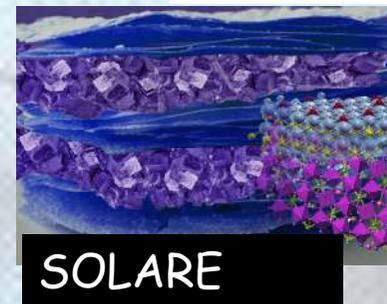
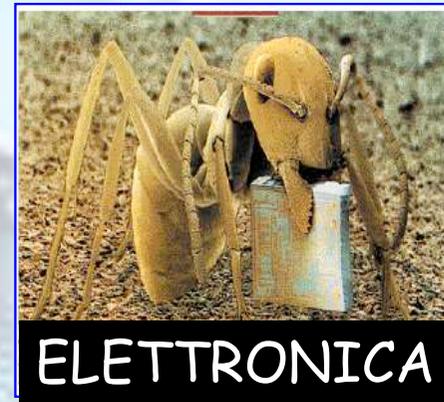


Atom
Fe/Cu(111)



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

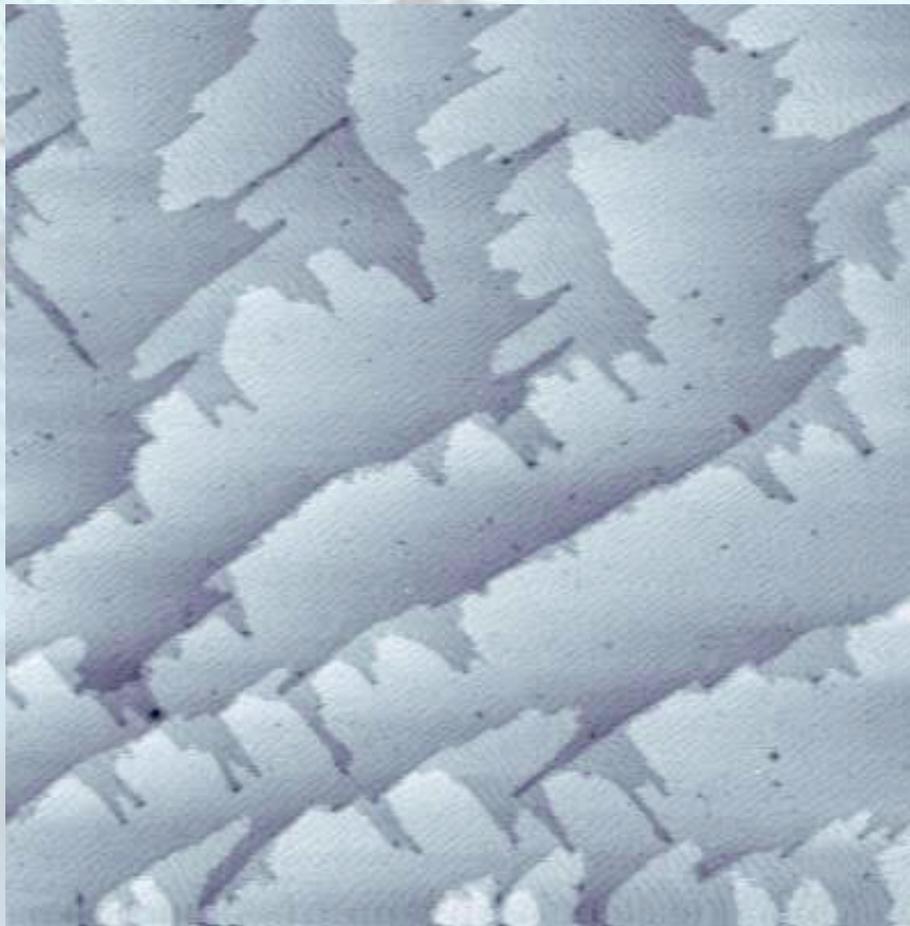
- IL MICROSCOPIO STM E' DIVENTATO STRUMENTO ESSENZIALE DI OGNI LABORATORIO PER LO STUDIO DELLA STRUTTURA MORFOLOGICA ED ELETTRONICA A LIVELLO ATOMICO
- A PARTIRE DAL MICROSCOPIO STM E' NATA TUTTA LA FAMIGLIA DEI MICROSCOPI SPM
 - Scanning tunneling Microscopy **STM** (Effetto tunnel)
 - Atomic Force 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

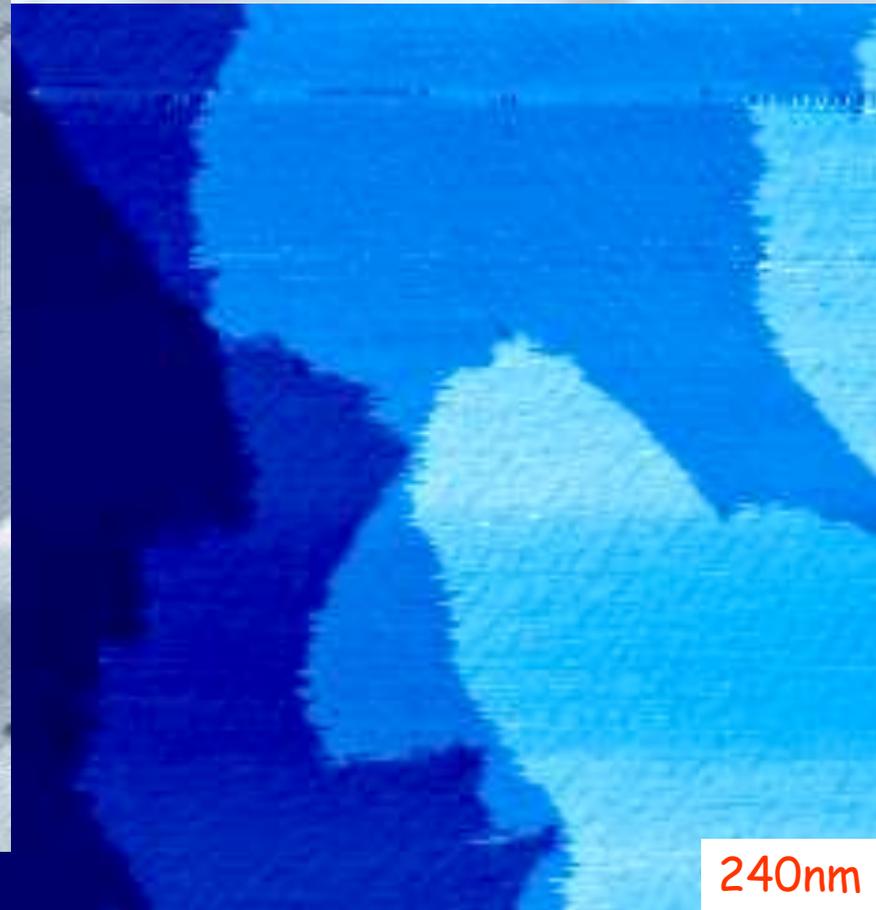
- I FILMATI DELLE CRESCITE IN TEMPO REALE
- I PUNTI QUANTICI GeSi
- IL GRAFENE

Crescite epitassiali in tempo reale

Crescita omoepitassiale: Si on Si(001)



500nm x 500nm



240nm

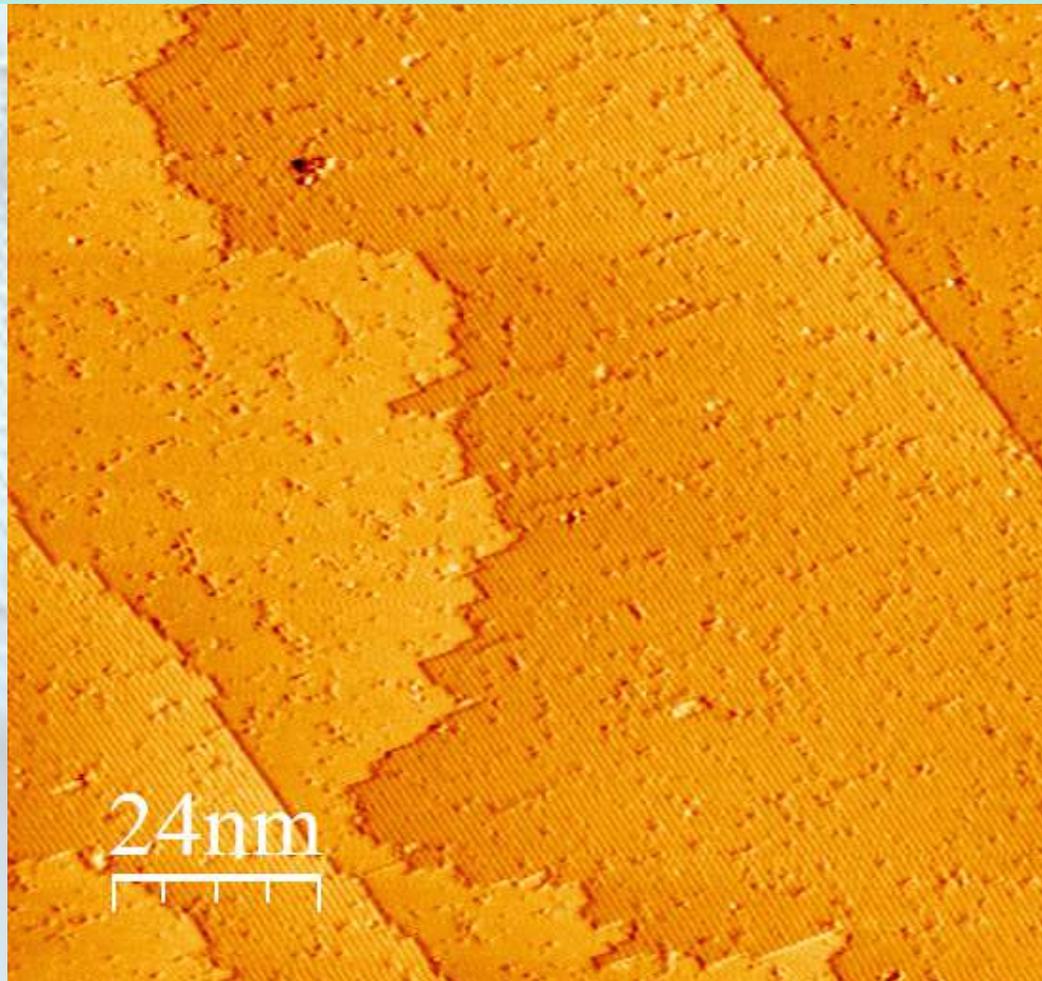
Crescite epitassiali in tempo reale

Crescita omoepitassiale Si/Si(111)

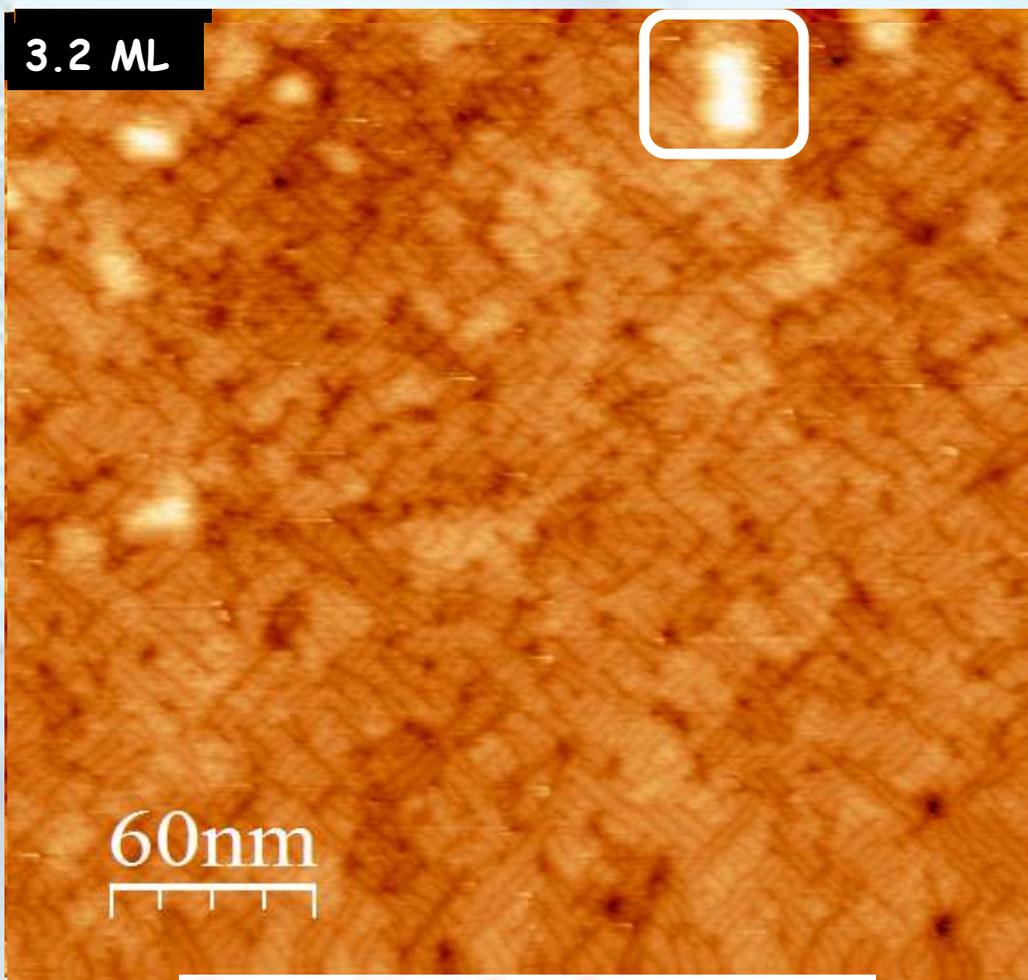


240nm

Crescita eteroepitassiale: Ge on Si(001)

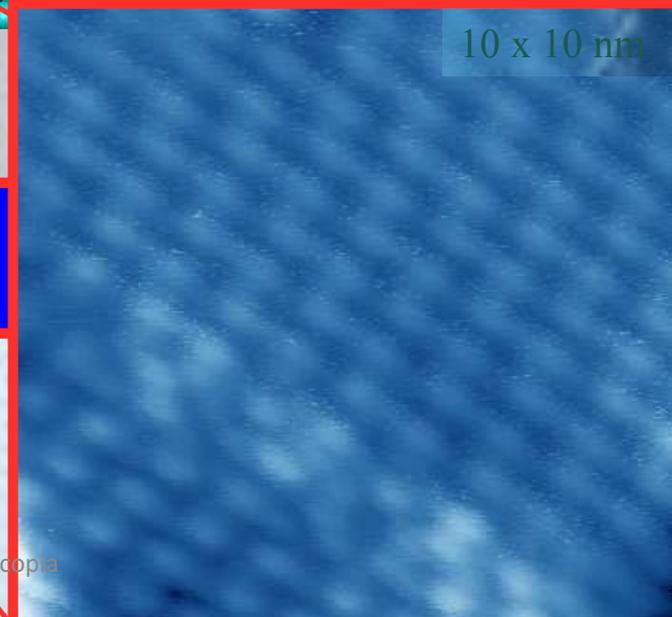
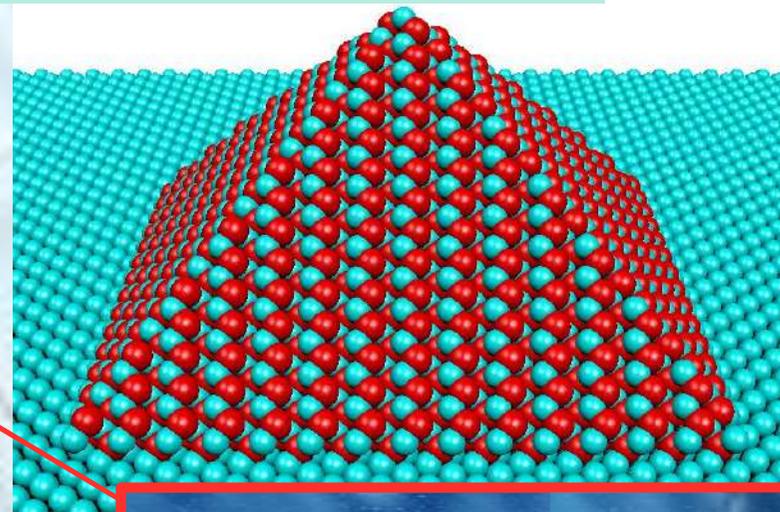
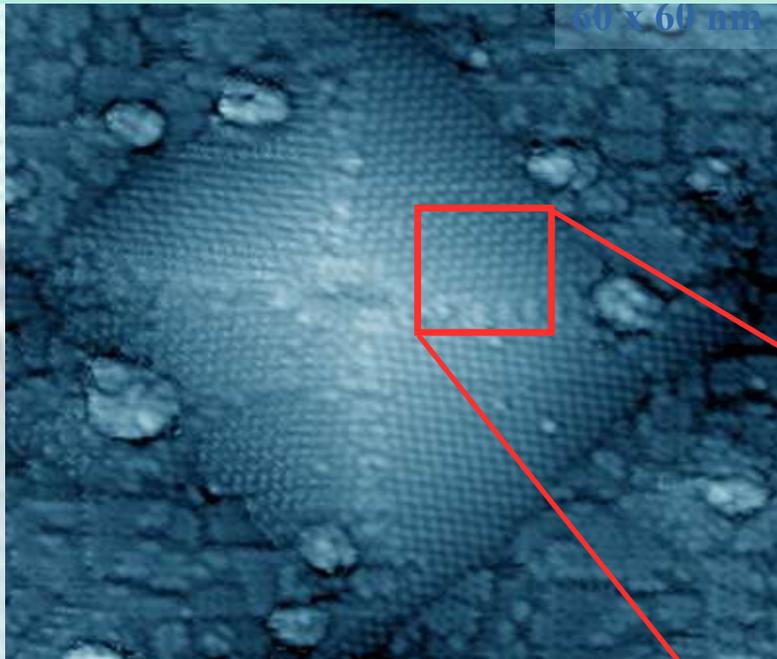


Crescita eteroepitassiale: Ge on Si(001)

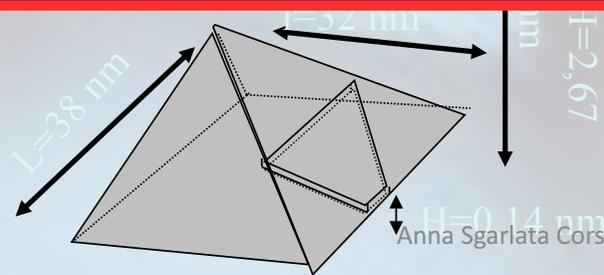


First 3D island

Crescita eteroepitassiale: Ge on Si(001)

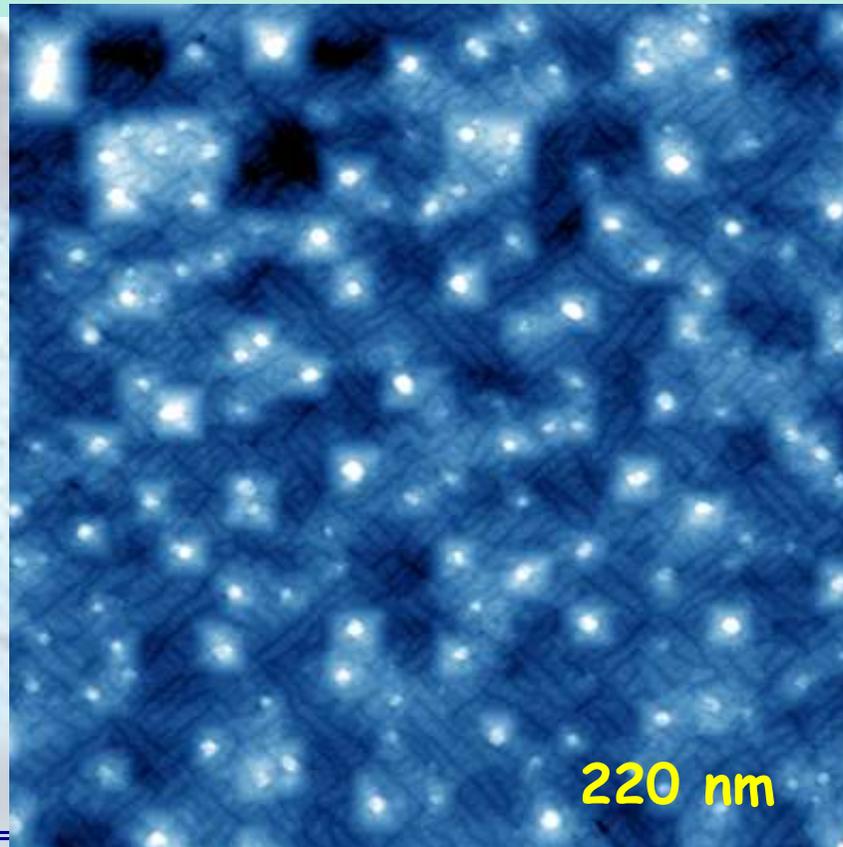


RS Model (Rebonding of the Steps) of [105] facets



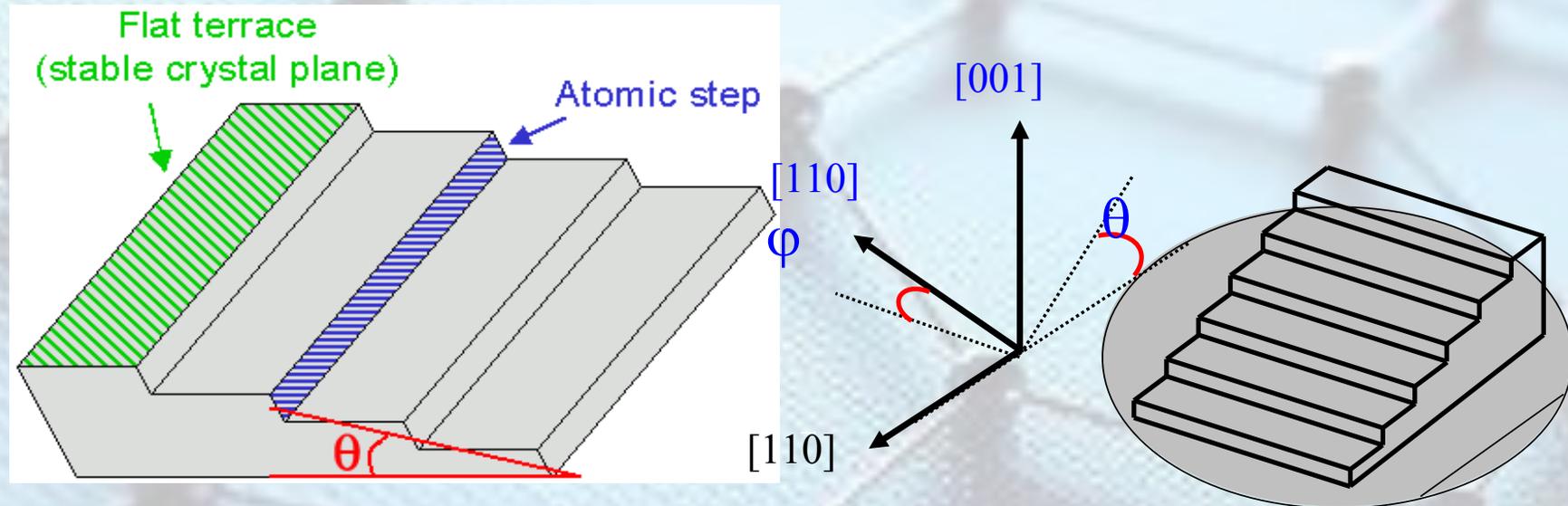
Crescita eteroepitassiale: Ge on Si(001)

10ML di Ge/Si



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

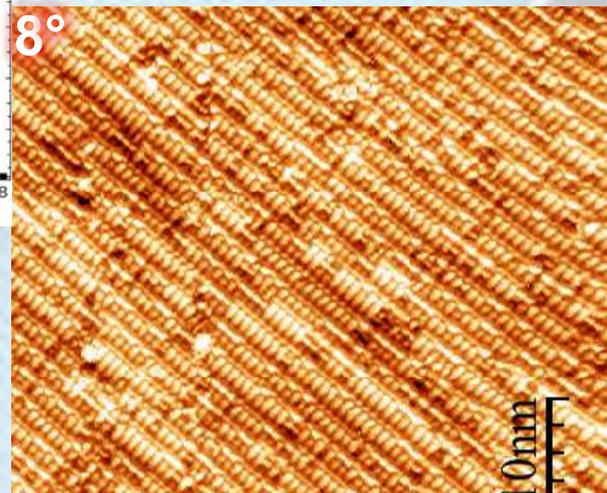
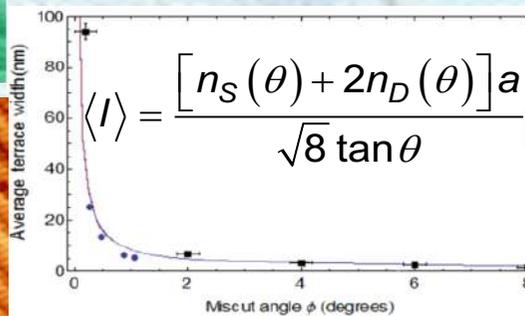
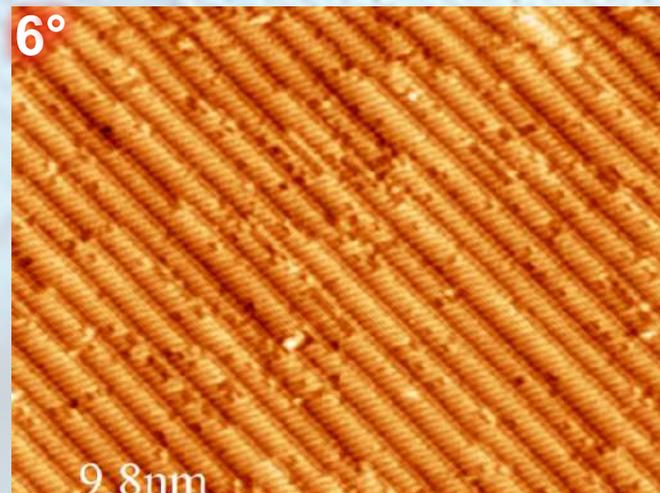
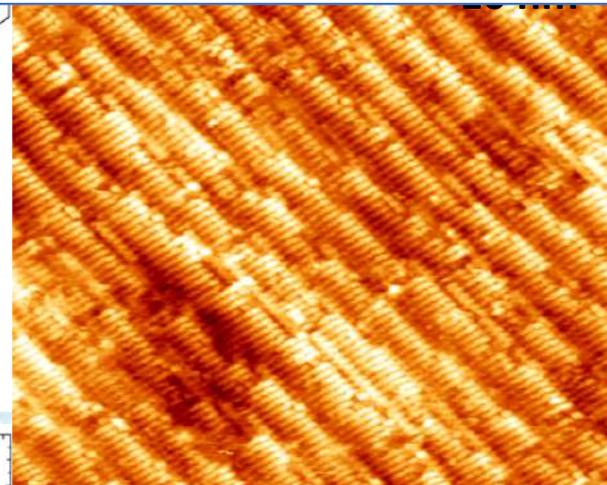
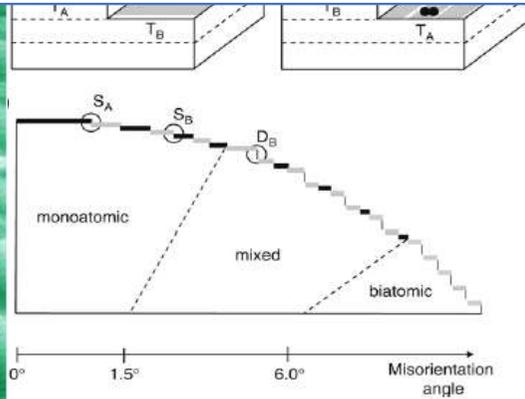
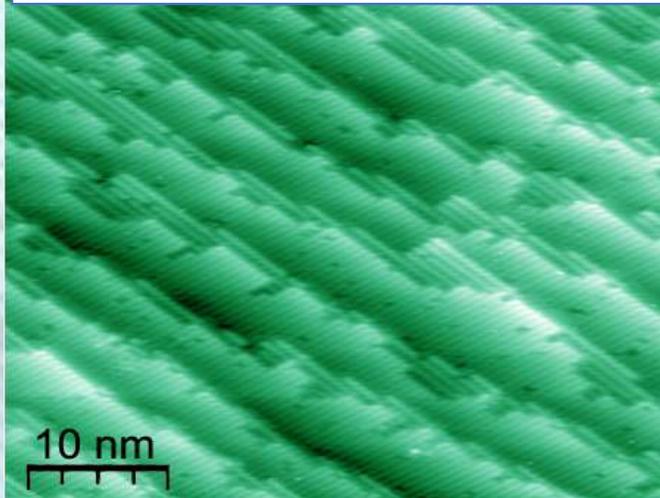


- θ : polar miscut angle
- φ : azimuthal angle

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

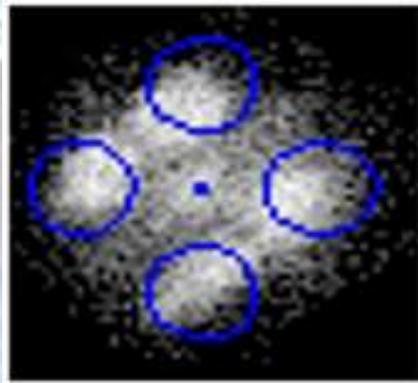
$$0 < \theta < 8^\circ, \varphi = 0^\circ$$

Evoluzione della morfologia delle superfici vicinali di Si(001)

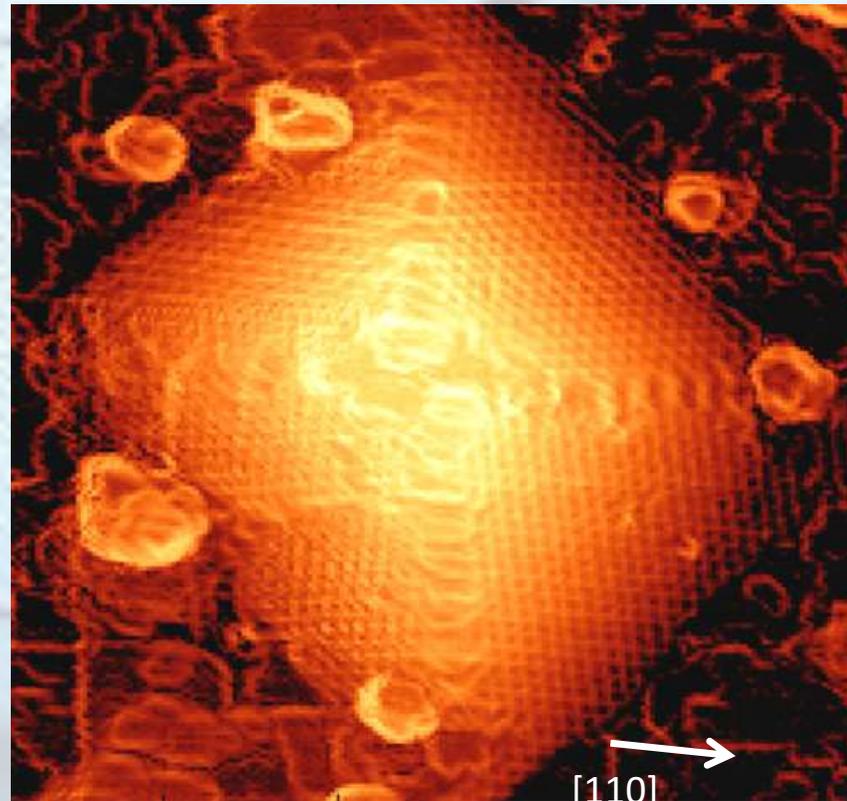


L. Persichetti, A. Sgarlata, M. Fanfoni, M. Bernardi, and A. Balzarotti, PRB 80, 075315 (2009).

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



○ {105} facets

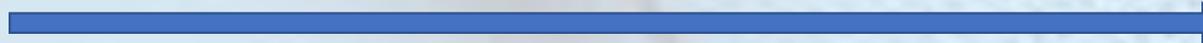


Flat Si(001) surface

50 x 50 nm²



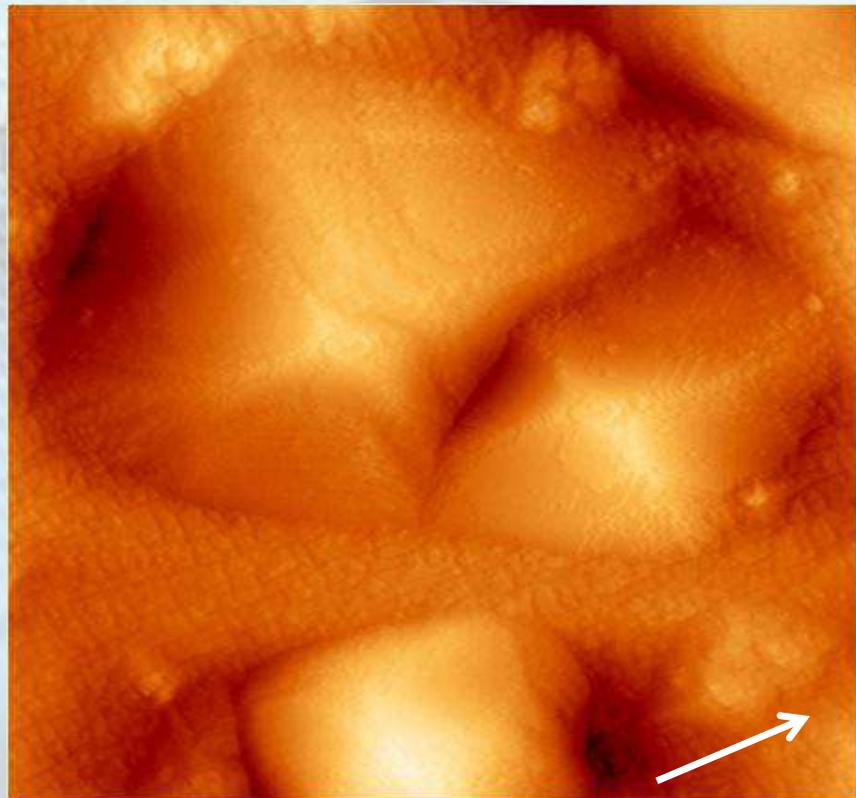
0°



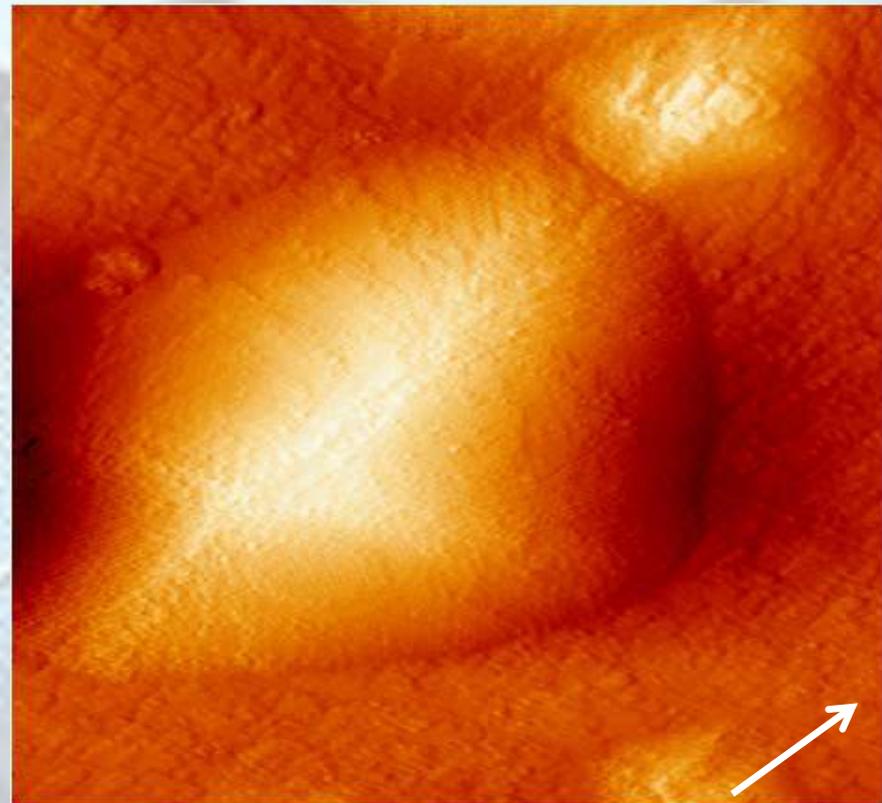
8°

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

1.5°-miscut Si(001) surface



175 x 175 nm²



150 x 150 nm²



0°

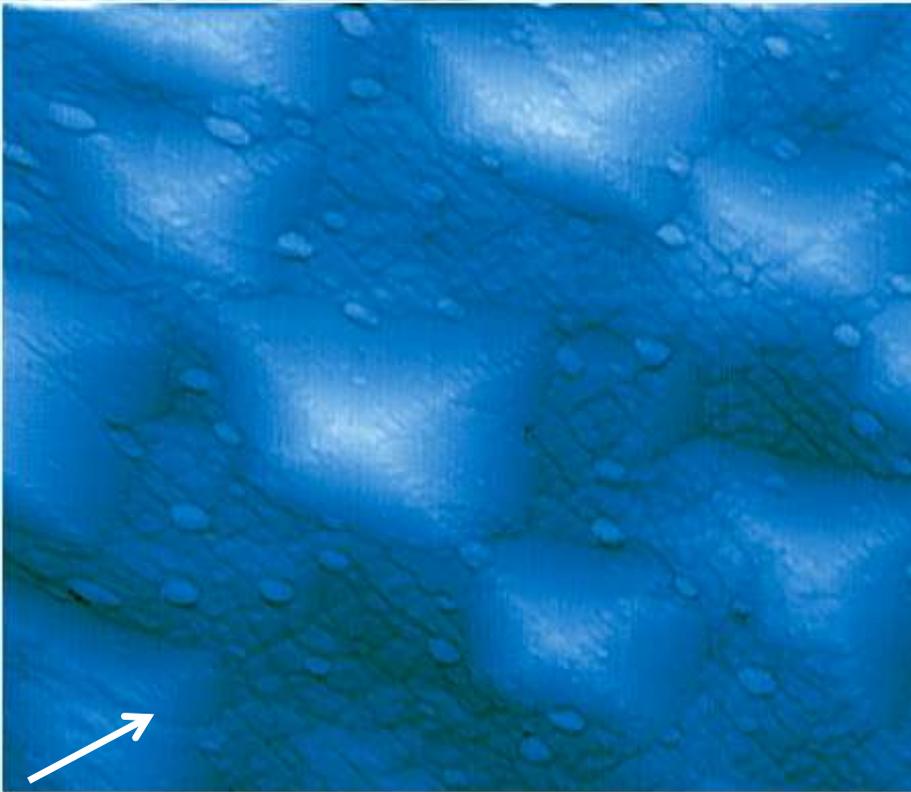


8°

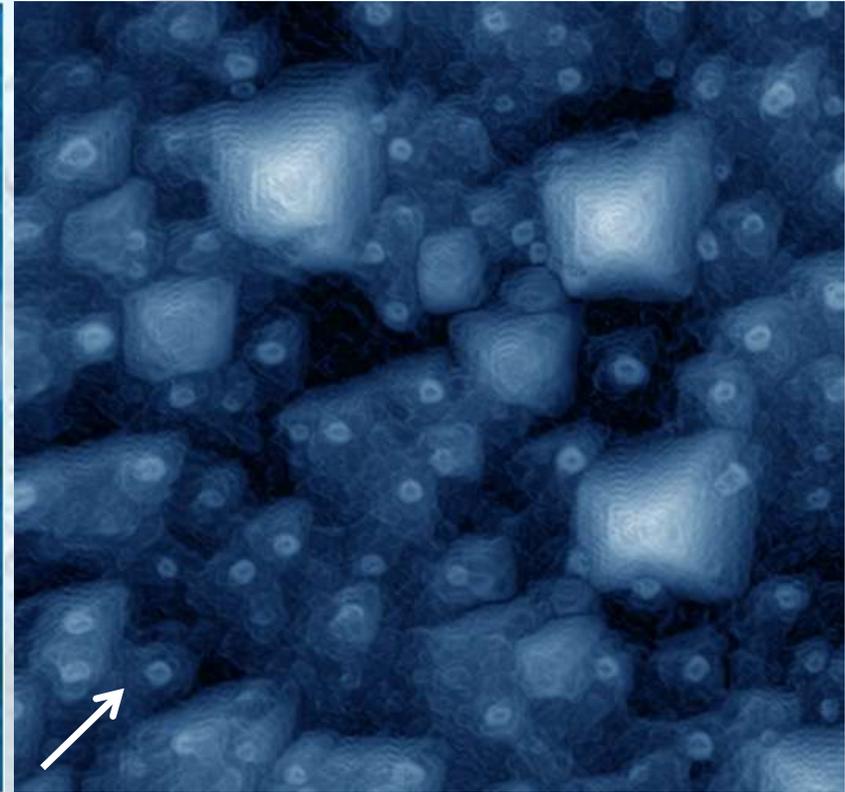
Anna Sgarlata Corso di Microscopia e Nanoscopia

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

2°-miscut Si(001) surface



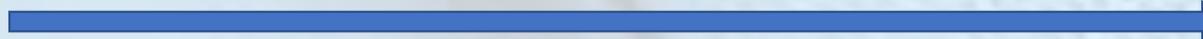
145 x 145 nm²



200 x 200 nm²



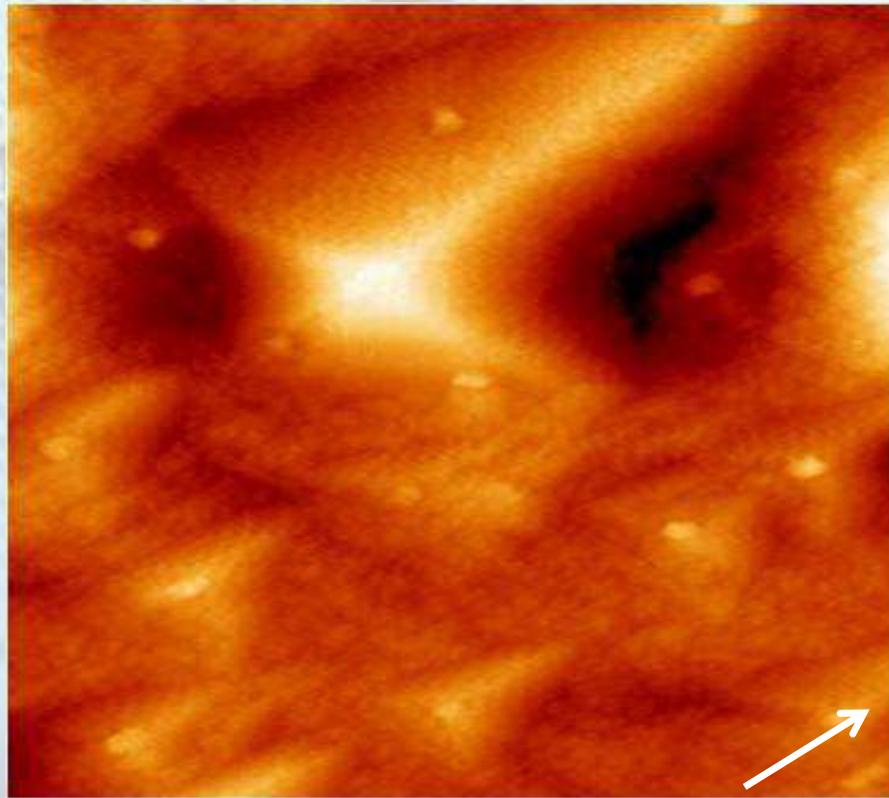
0°



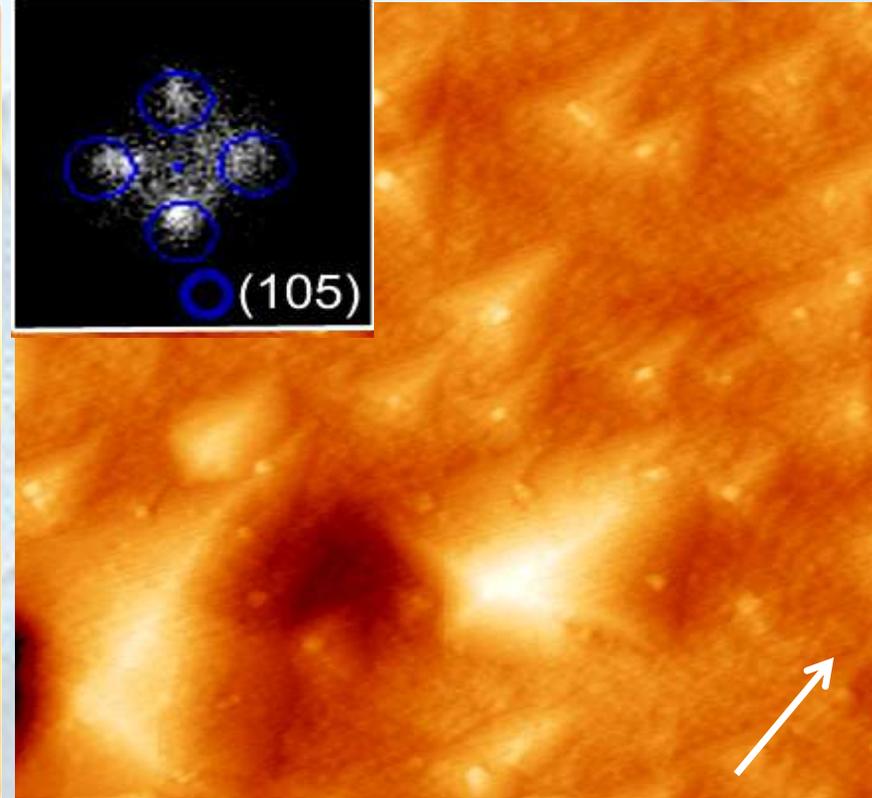
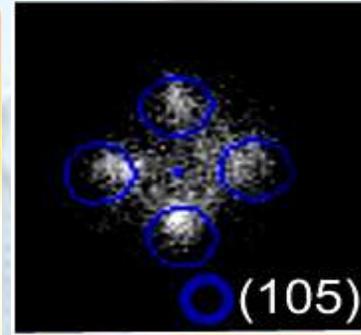
8°

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

4°-miscut Si(001) surface



130 x 130 nm²



230 x 230 nm²

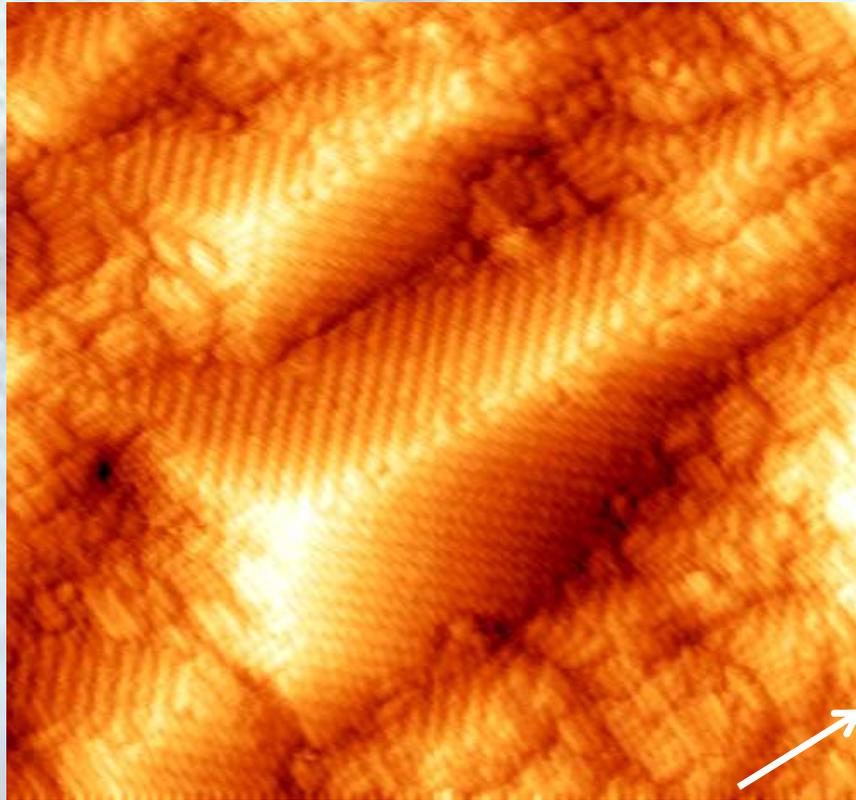


0°

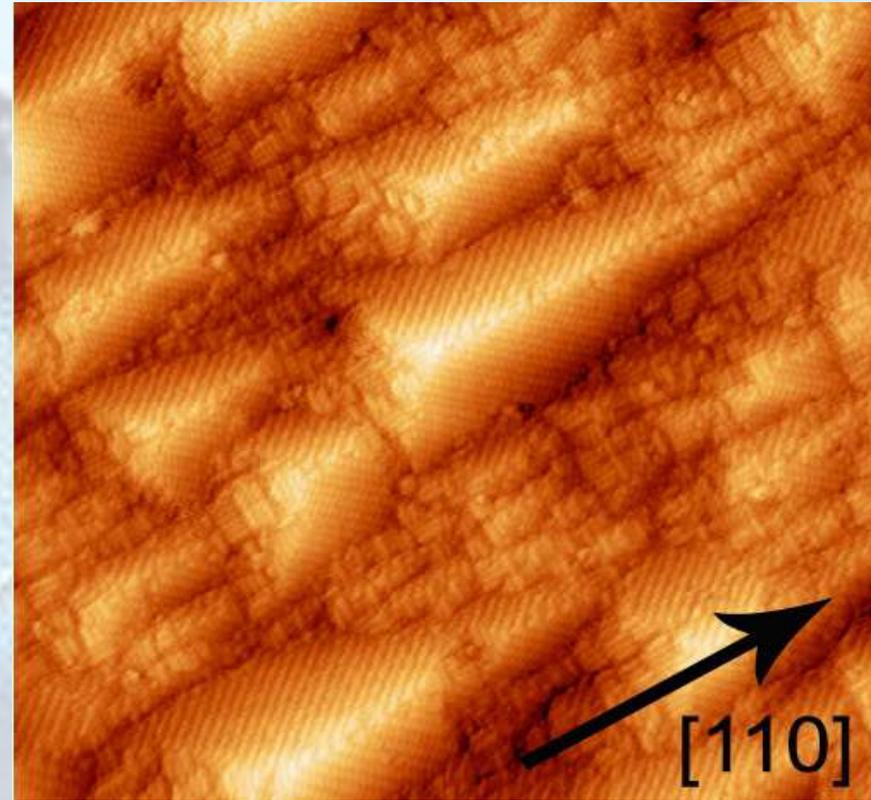
8°

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

6°-miscut Si(001) surface



25 x 25 nm²



100 x 100 nm²

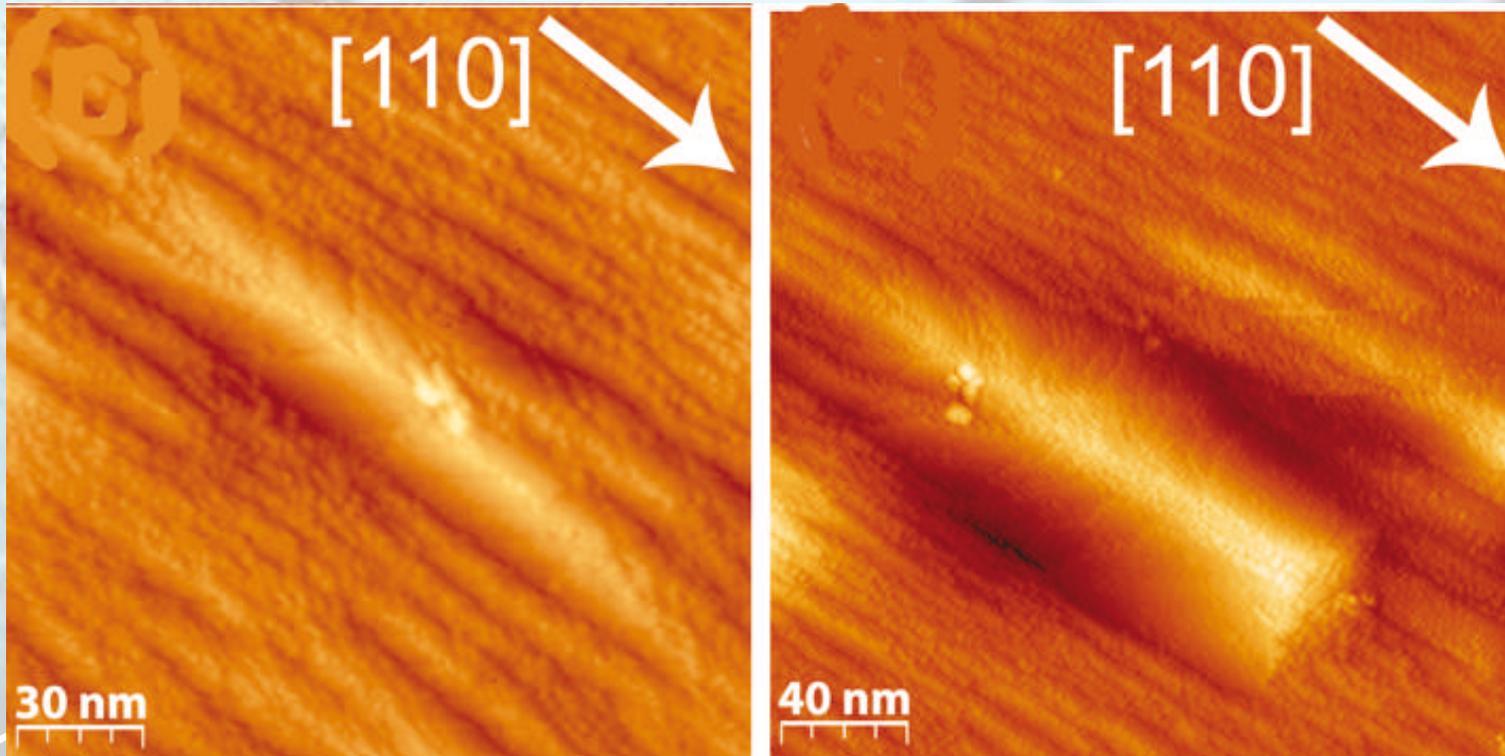


0°

8°

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

8°-miscut Si(001) surface



25 x 25 nm²



0°



[110]

100 x 100 nm²

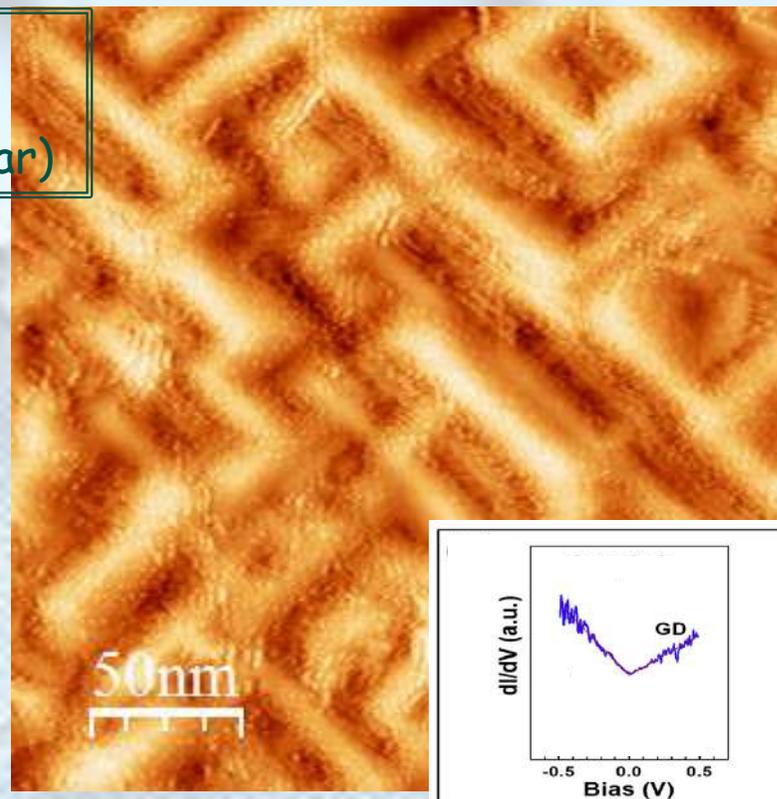
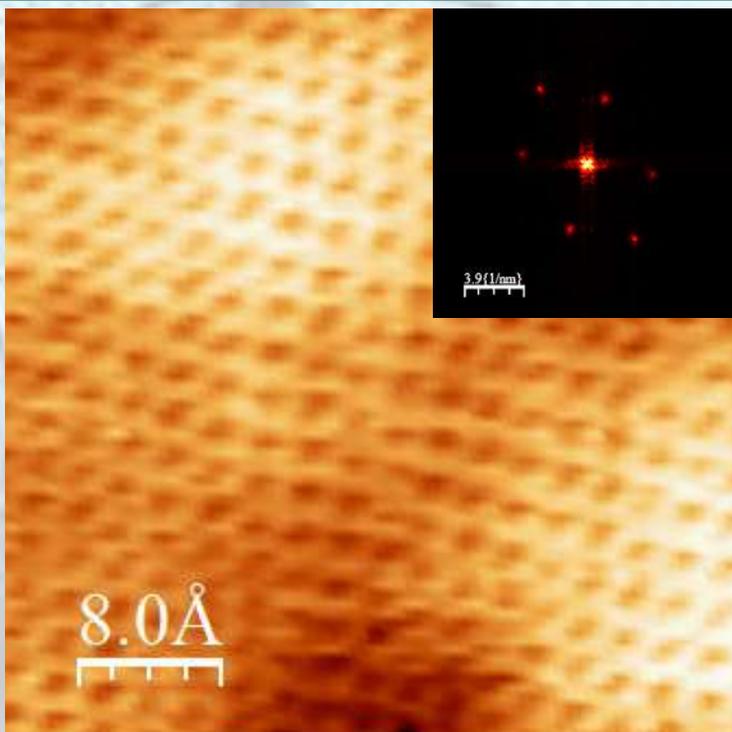


8°

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

ESPERIMENTO:

T=930°C t = 60min F=2 sscm (100mbar)

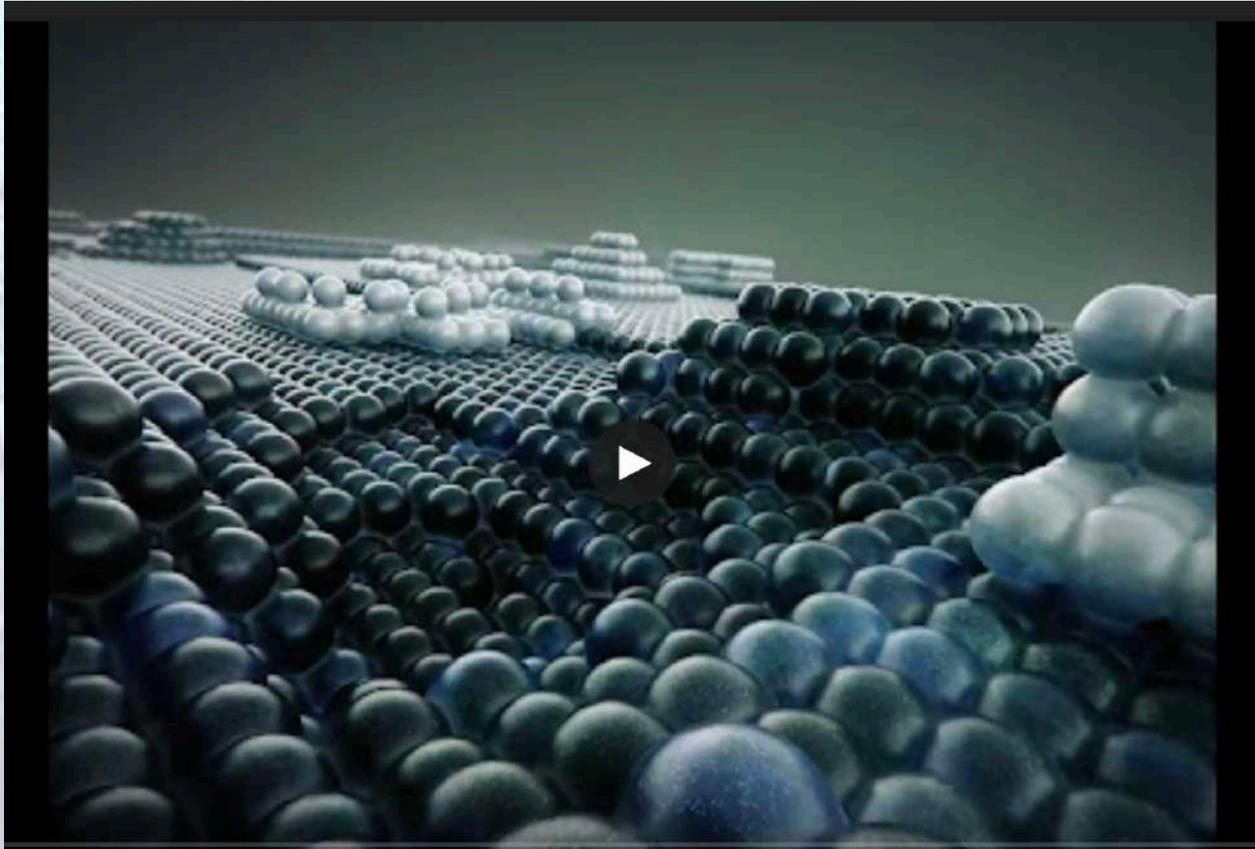


A.M. Scaparro et al, ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 33083

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

Anna Sgarlata Corso di Microscopia e Nanoscopia