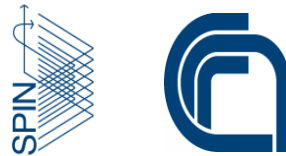


Le microscopie a scansione di sonda dalla visualizzazione degli atomi di superficie alla comprensione dei nuovi materiali

Renato Buzio, Andrea Gerbi

Istituto CNR –SPIN, C.so F.M. Perrone 24, 16152 Genova, Italy



Indice degli argomenti

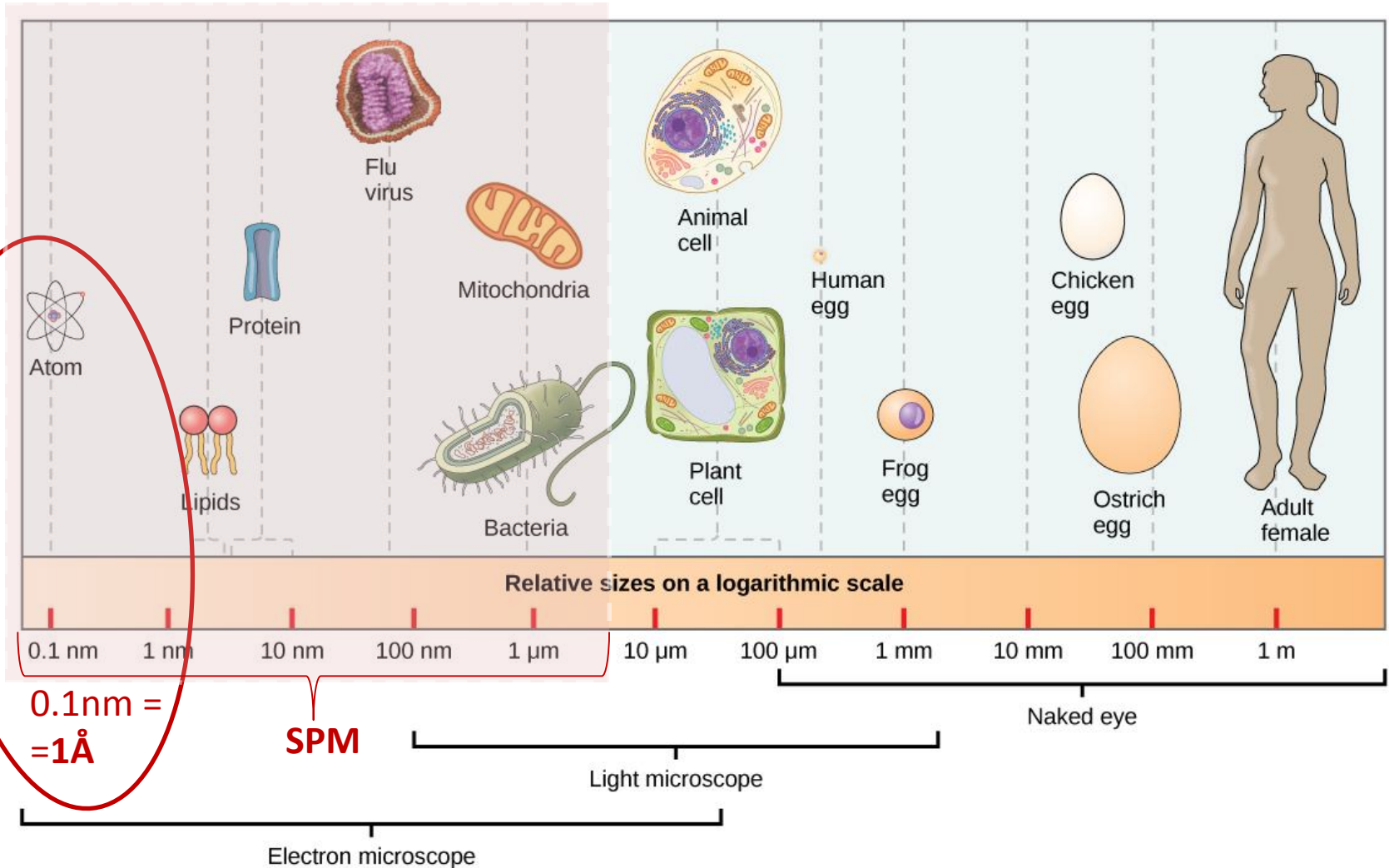
- Introduzione: le microscopie a scansione di sonda **SPM**
- **Dalla macroscala alla scala atomica**: i materiali piezoelettrici

- Principi del microscopio **Atomic Force Microscope AFM**
- Principi del microscopio **Scanning Tunnelling Microscope STM**

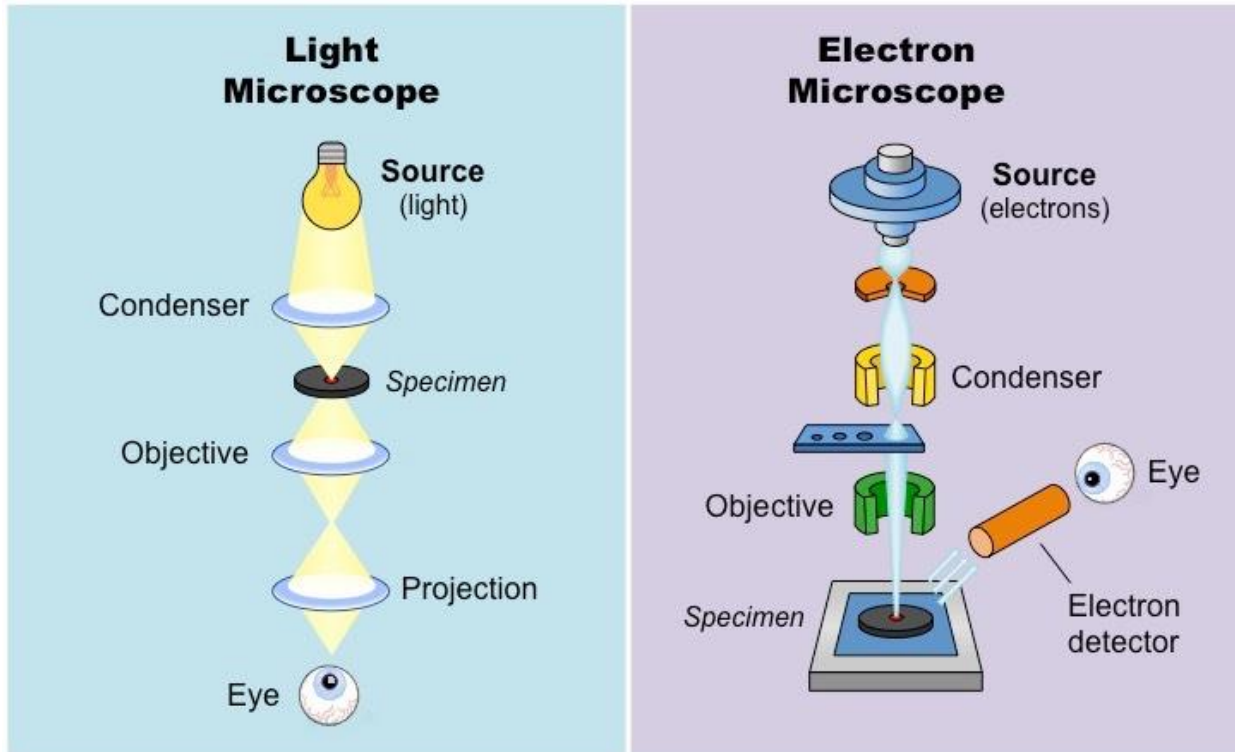
- **Ambienti estremi**: vuoto, criogenia, alte temperature.
- Come si costruisce **un laboratorio per microscopia SPM?**

- Esempi di applicazione

Dal macromondo ai micromondi: quali microscopi?



Microscopia ottica ed elettronica

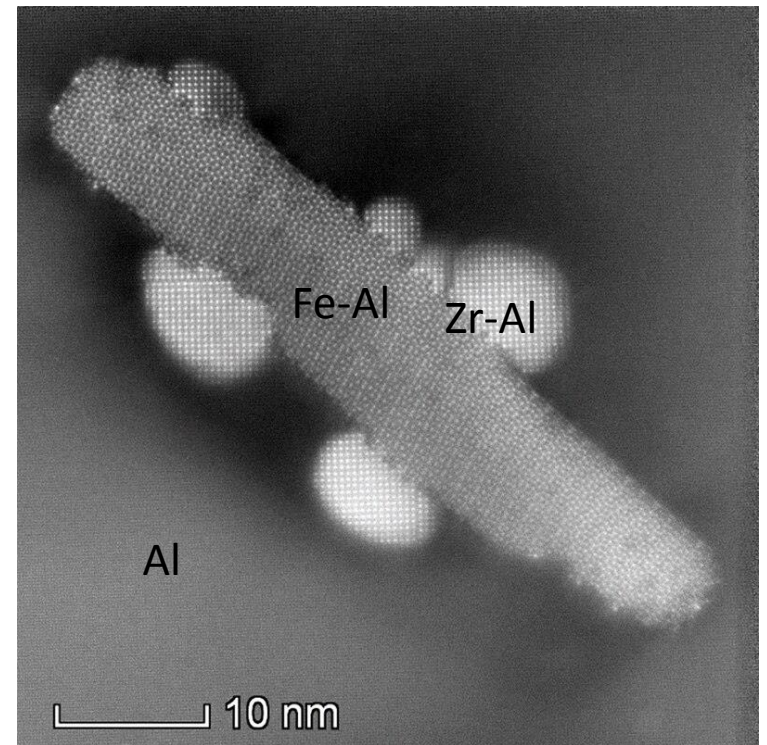
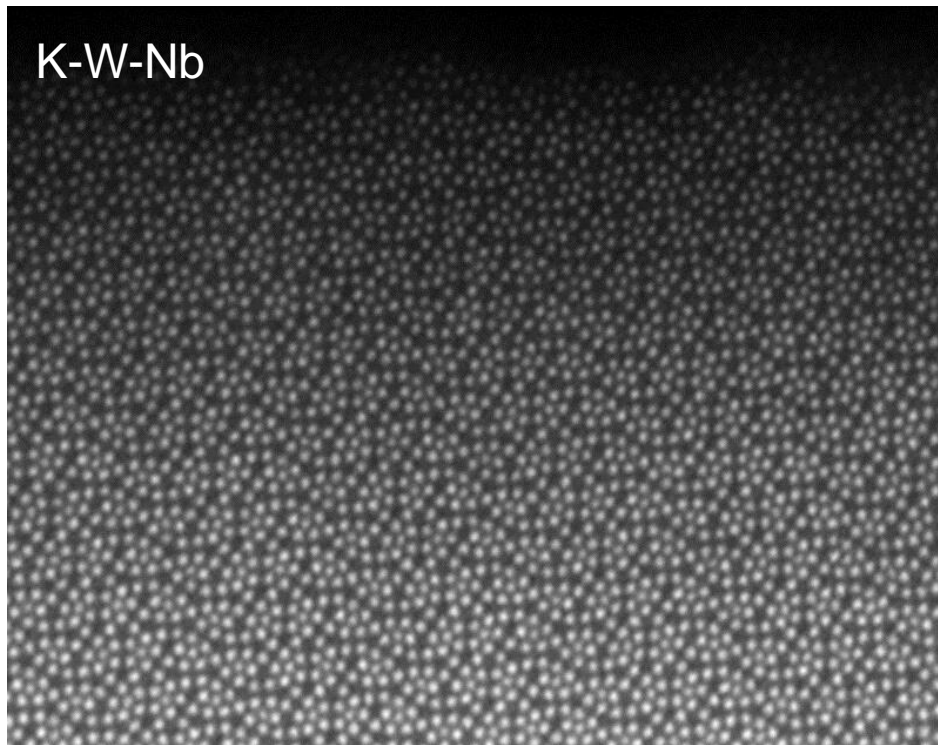


Microscopi ottici: usano lenti e luce visibile ($\lambda \sim 400-700\text{nm}$) per ingrandire l'immagine di un campione. Possono operare in vari ambienti e possono visualizzare campioni vivi. Le immagini sono in colore naturale. Coloranti chimici ed 'etichettatura fluorescente' possono essere usati per risolvere strutture specifiche. La massima risoluzione spaziale è limitata dalla diffrazione della luce ($d \sim \lambda$).

Microscopi elettronici: usano lenti elettromagnetiche per focalizzare gli elettroni ($\lambda \sim 0.1\text{nm}$) con conseguenti ingrandimenti e risoluzioni significativamente maggiori delle microscopie ottiche. La resa cromatica è in "falsi colori". I microscopi elettronici a trasmissione (TEM) inviano gli elettroni attraverso una sottile lamella del campione. I microscopi elettronici a scansione (SEM) inviano e raccolgono gli elettroni dalla superficie di un campione. In genere i campioni devono essere metallizzati.

Visualizzare gli atomi dei materiali: TEM ad alta risoluzione

E' un microscopio TEM specializzato per ottenere immagini dirette della struttura atomica dei campioni. È un potente strumento per studiare le proprietà dei materiali su scala atomica (semiconduttori, metalli, nanoparticelle e materiali a base carbonio).



SPM Family Tree

Scanning Tunneling Microscopy (STM) - 1982

Scanning Near-Field Optic Microscopy (SNOM) - 1984

Atomic Force Microscopy (AFM) - 1986

Scanning Capacitance Microscopy (SCM) - 1985

Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) - 1989

Scanning Ion Conductance Microscopy (SICM) - 1989

Magnetic Force Microscopy (MFM)

Electrostatic Force Microscopy (EFM)

Current-Sensing AFM (CS-AFM)

Kelvin Probe Microscopy (KPM)

Conductive-AFM (C-AFM)

Nanoscale Impedance Microscopy (NIM)



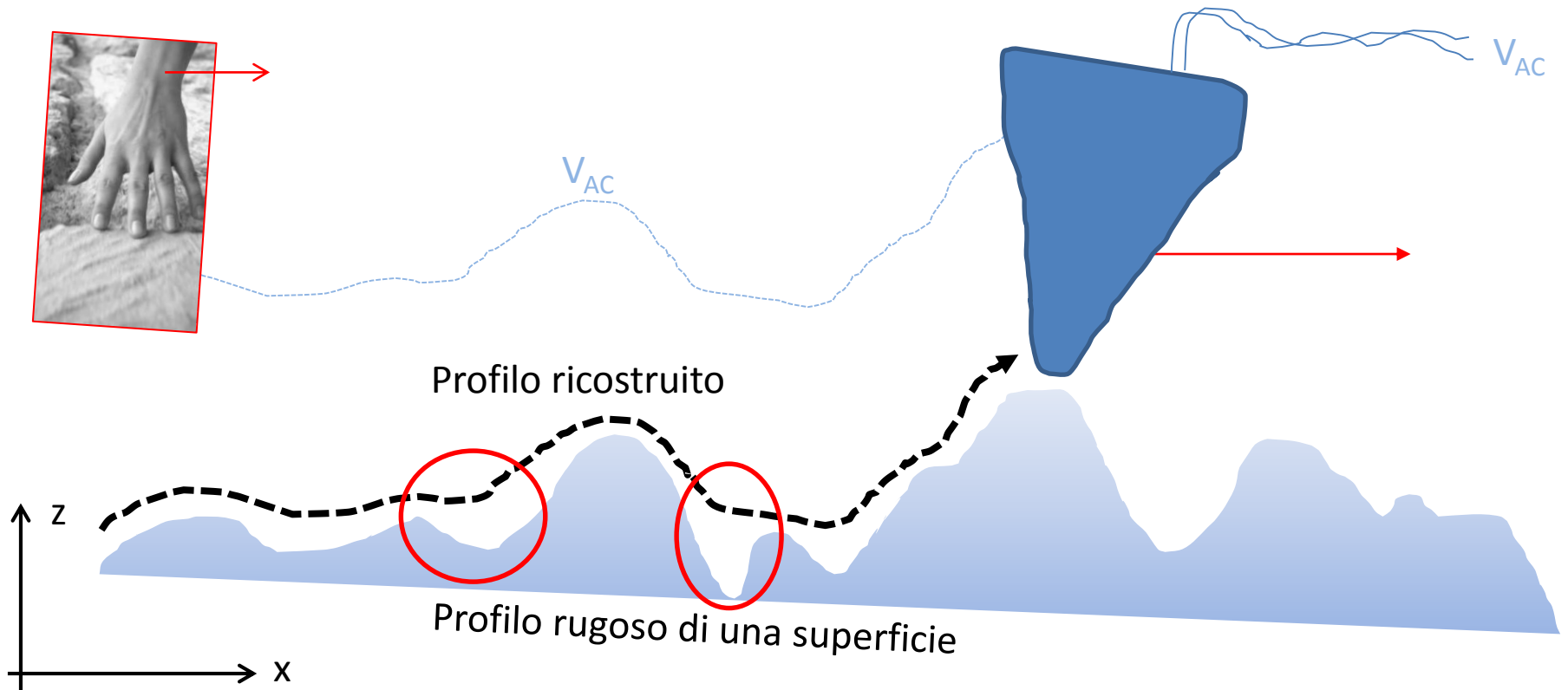
Binnig and Rohrer,

Nobel Prize in Physics, 1986

L'antesignano dei microscopi SPM: il profilometro

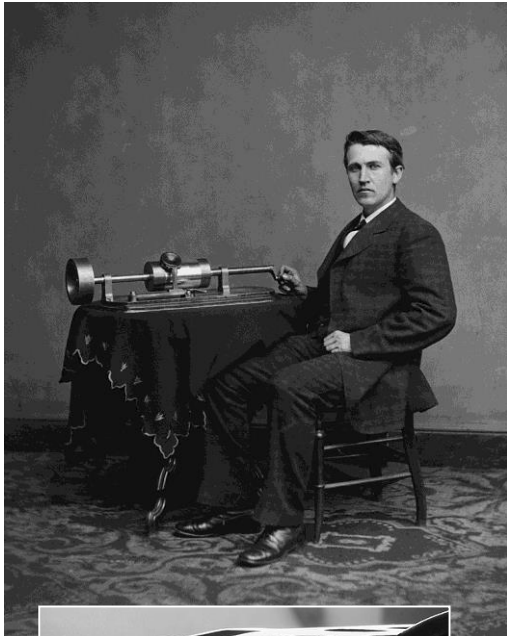
Profilometri a contatto: come funzionano?

È uno strumento di misura usato per misurare il profilo di una superficie al fine di quantificarne la rugosità topografica. Una punta acuminata (stilo) è posta in contatto e scivola lungo la superficie. L'altezza dello stilo genera un segnale elettrico che viene memorizzato in ogni punto e visualizzato. Piccole variazioni verticali della superficie sono ricostruite a partire dallo spostamento verticale dello stilo.



I profilometri del secolo XX

Fonografo di Thomas Edison (1878)



Profilometro Taylor-Hobson *Talysurf* (1940)



YOUNG, WARD AND SCIRE
Review of Scientific Instruments 43, 7 (1972)
The Topografiner

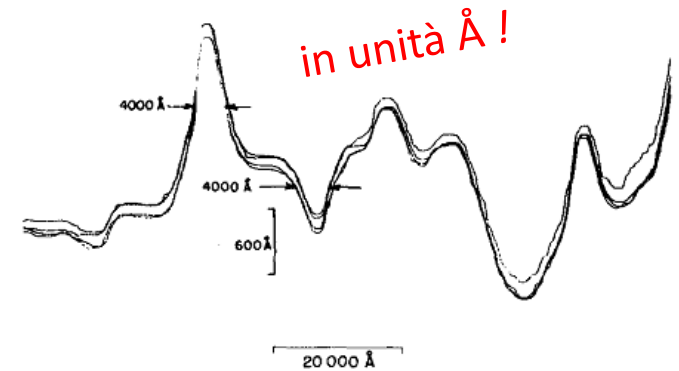


TABLE I. Topographic resolution of instruments used to measure surface microtopography (transmission electron microscope, scanning electron microscope, Tolansky optical interference microscope, mechanical stylus instruments, and the Topografiner). Topographic resolution for all instruments is about $100\,000\ \text{Å}^2$.

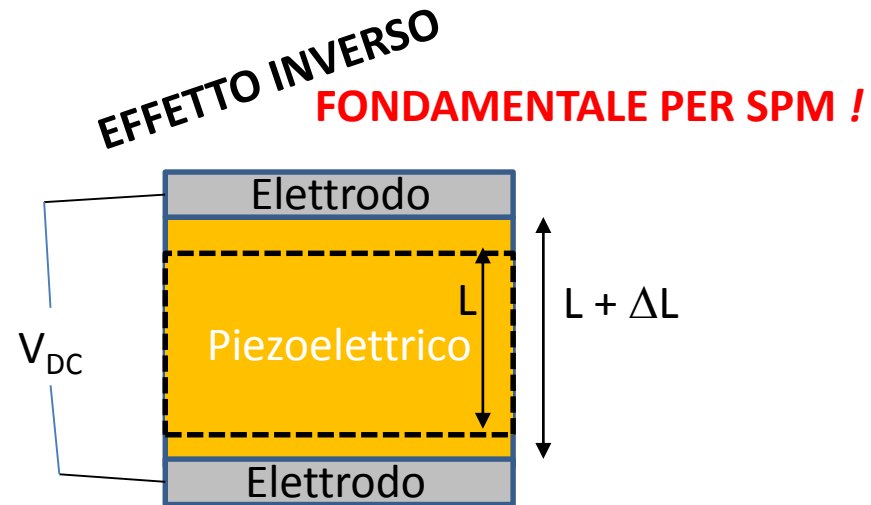
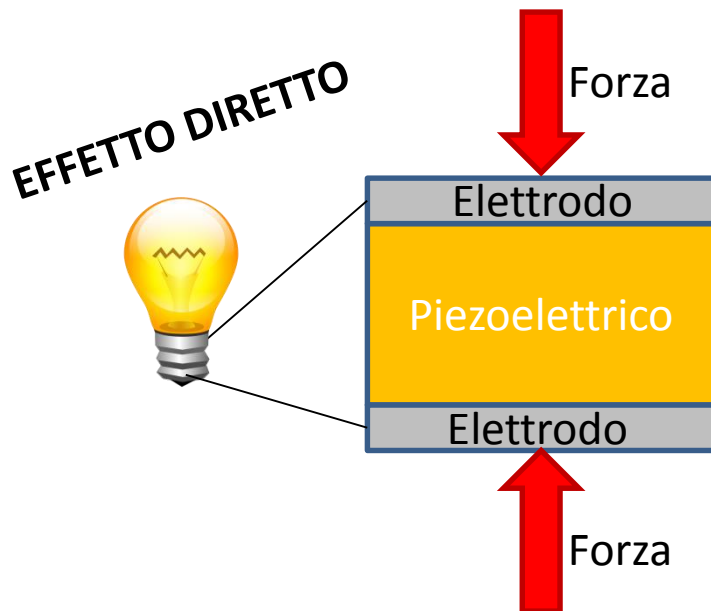
Instrument	Approximate vertical res. (Å)	Approximate horizontal res. (Å)	Topographic resolution, horizontal \times vertical res. (Å ²)
TEM	1500	50	75 000
SEM	1500	100	150 000
Optical interference	5	25 000	125 000
Stylus instrument	25	10 000	250 000
Topografiner	30	4 000	120 000

Dalla macroscala alla scala atomica: gli attuatori piezoelettrici

Possiamo costruire un profilometro a risoluzione atomica?

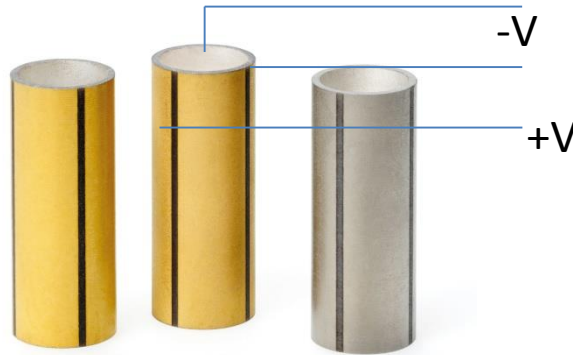
Sì, usando gli attuatori piezoelettrici !

La piezoelettricità, scoperta da Jacques and Pierre Curie nel 1880, è la proprietà di alcuni materiali cristallini di polarizzarsi - generando una differenza di potenziale - quando sono soggetti a una deformazione meccanica (effetto piezoelettrico diretto) e al tempo stesso di *deformarsi in maniera elastica e reversibile quando sono sottoposti ad una tensione elettrica (effetto piezoelettrico inverso).*



Dalla macroscala alla scala atomica: gli attuatori piezoelettrici

Gli attuatori piezoelettrici sono il “cuore” dei microscopi SPM: essi trasducono un grandezza **MACROSCOPICA** (tensione di 1-100V) in una quantità **MICROSCOPICA** (spostamenti atomici)



Attuatori by PI

Ai fini di realizzare un profilometro atomico, l'attuatore piezoelettrico permette di:

- avvicinare lo stilo (sonda SPM) alla superficie del campione
- scivolare lungo la superficie dei campioni

Si tratta di movimenti continui e controllati con risoluzione di 0.01\AA !

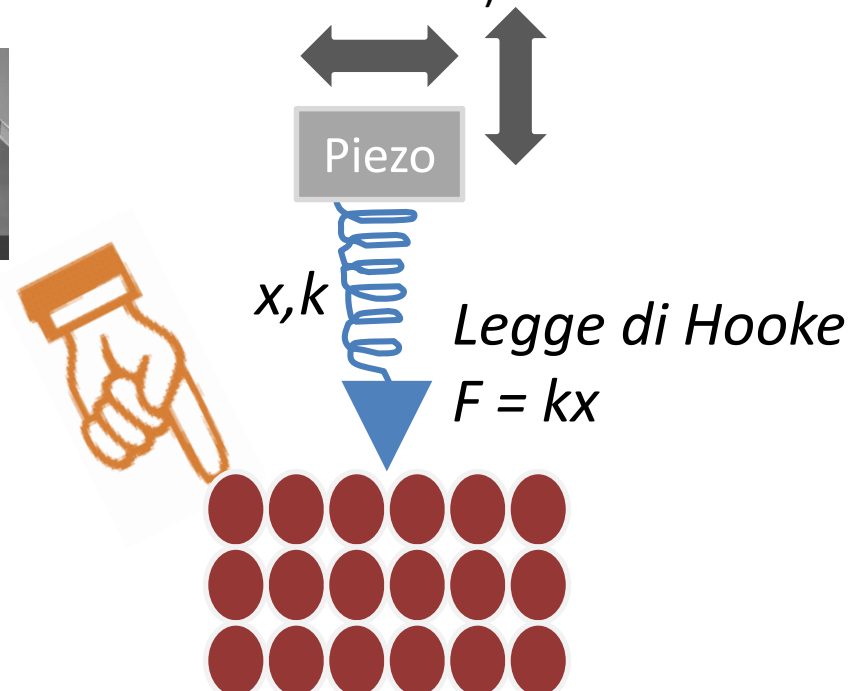
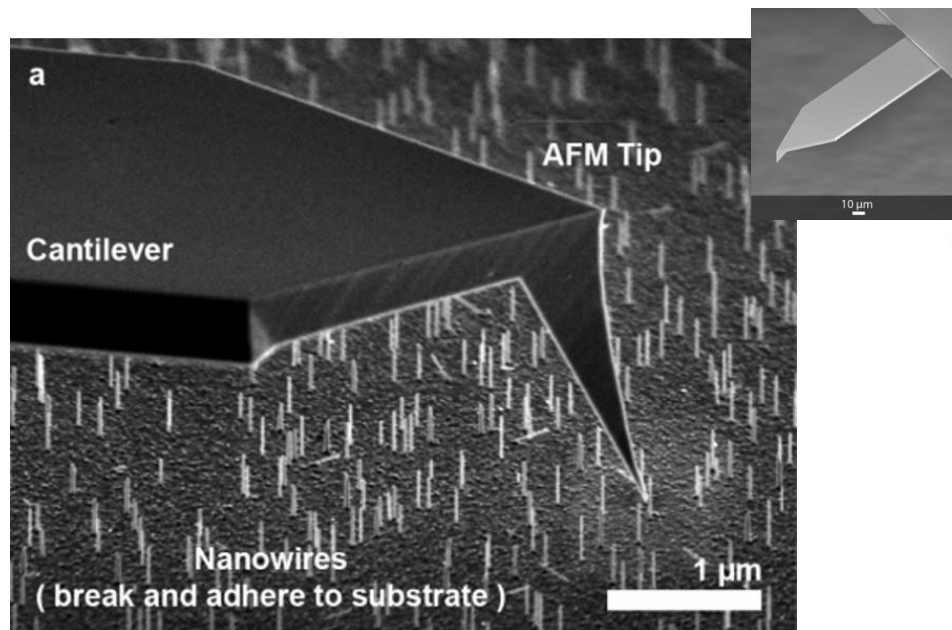


La microscopia a forza atomica AFM

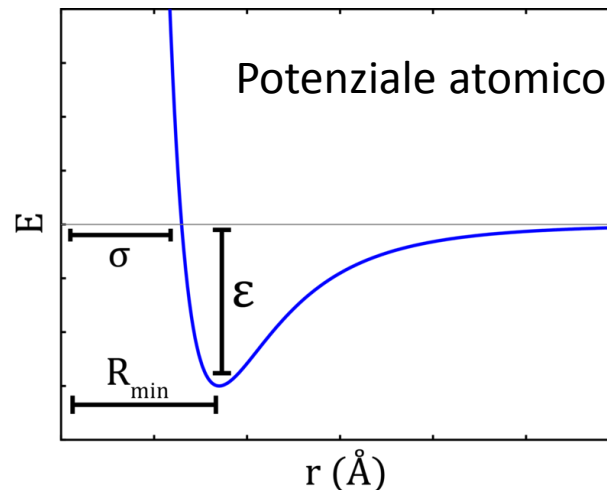
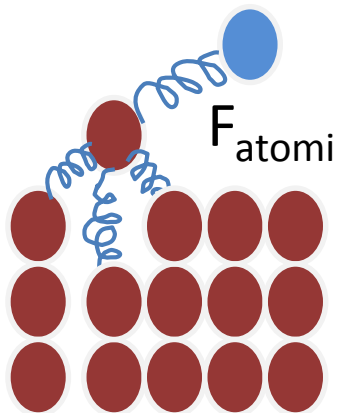
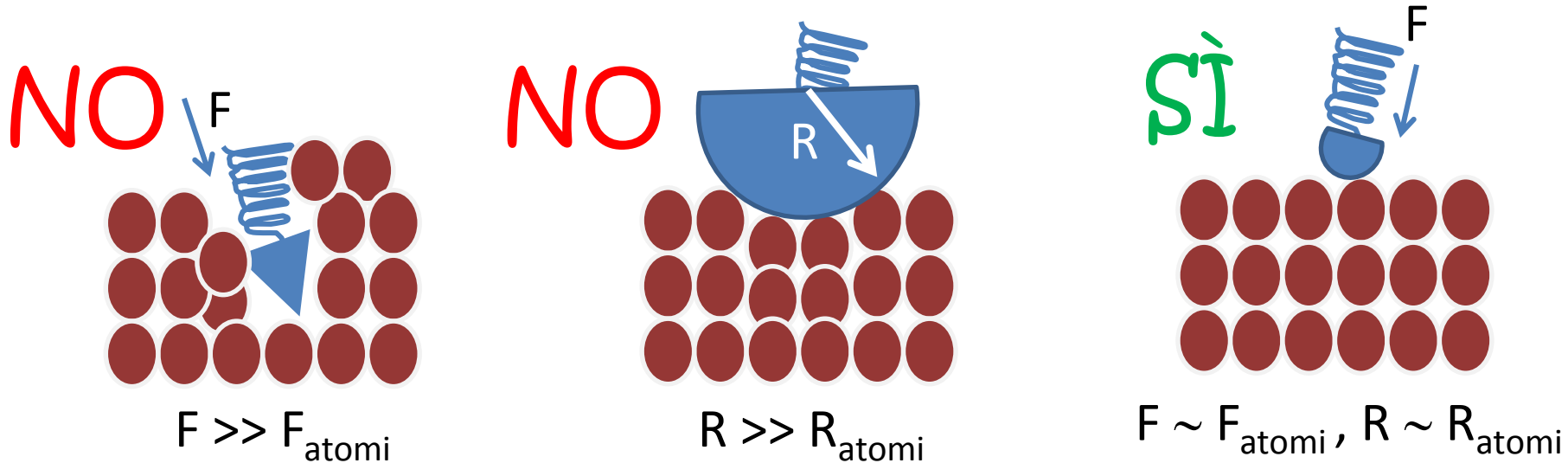
Possiamo realizzare un profilometro che tocca uno ad uno gli atomi di una superficie ?

1. Come ?

Il microscopio AFM utilizza una punta sottile per 'toccare' la superficie del campione. La punta si trova all'estremità di una barra 'morbida', che si flette per effetto delle forze applicate dalla punta alla superficie (analogo di un dinamometro a molla).



2. Quanto dobbiamo essere sensibili "al tatto" per interagire con singoli atomi?

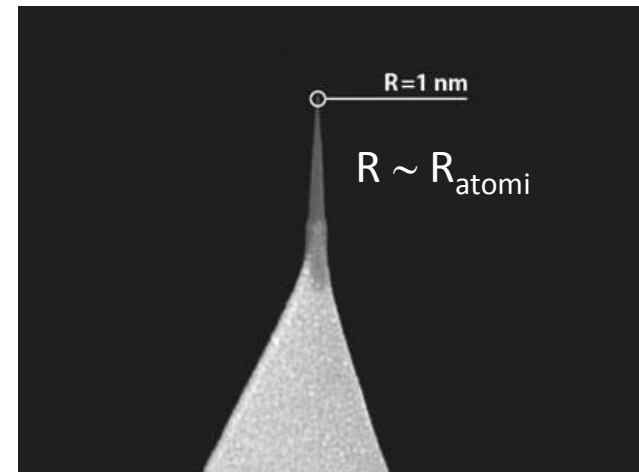
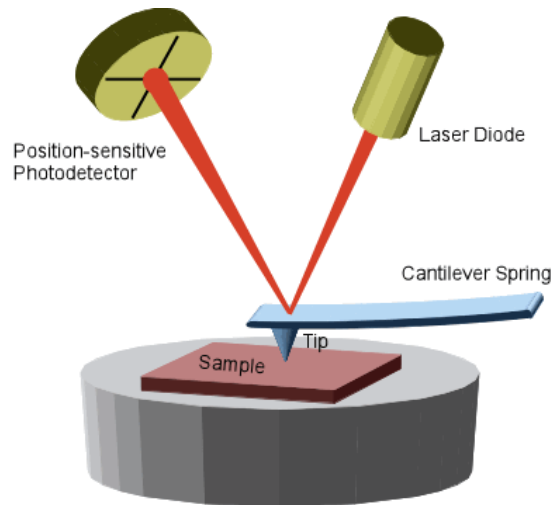


- $E \sim 1 \text{ eV} \sim 2 \times 10^{-19} \text{ J}$
- $R_{\text{min}} \sim 2 \text{ \AA}$
- $F_{\text{atomi}} \leq E / R_{\text{min}} \sim 1 \text{ nN}$

La microscopia a forza atomica AFM

3. Come facciamo a misurare forze di 1 nN (o anche inferiori) con il dinamometro della sonda AFM?

Il microscopio AFM usa una 'leva ottica' per misurare deflessioni della leva di $\sim 1\text{nm} = 10\text{\AA}$



Credit: <https://www.nanoandmore.com/>

$$k_{\text{leva}} = 1\text{N/m} \rightarrow F = x_{\text{leva}} k_{\text{leva}} = 1\text{nN}$$

4. Come ricaviamo la topografia di una superficie con l'AFM?

The AFM Model

Courtesy of Dr. Joseph Griffith; <http://www.novascan.com/education/>

Dalla macroscala alla scala atomica: gli attuatori piezoelettrici

Costruzione delle immagini SPM: grafica a reticolo (*raster scanning*)

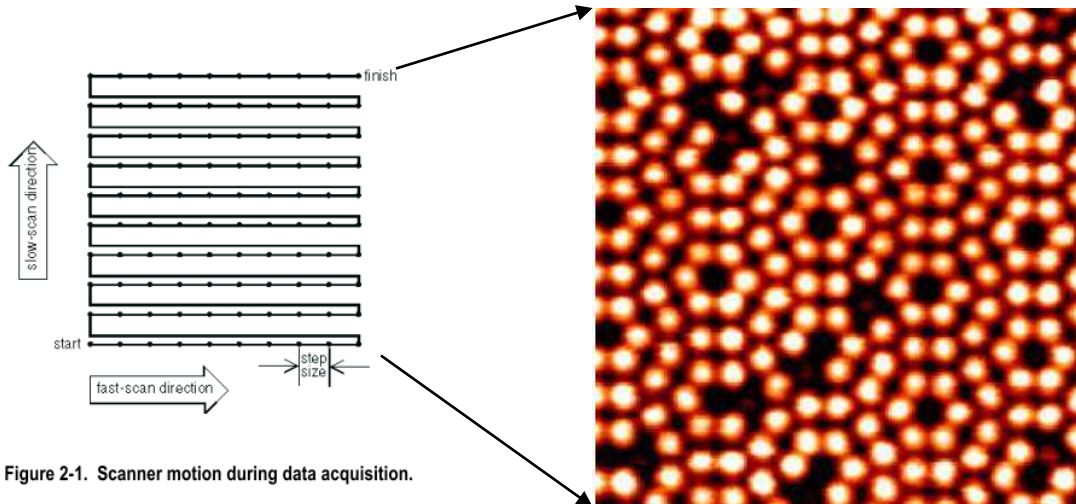
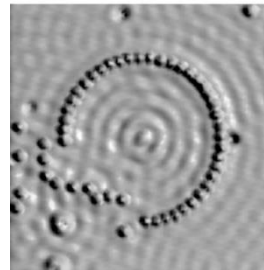
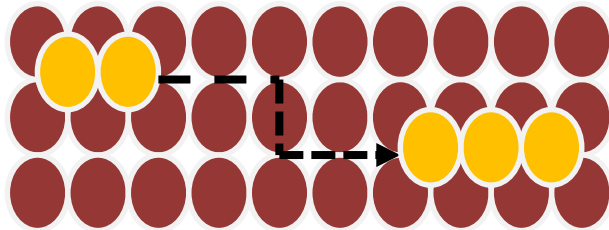


Figure 2-1. Scanner motion during data acquisition.

Esperimenti di manipolazione: guidare la sonda SPM lungo percorsi arbitrari



[Crommie et al. Science 1993, Vol. 262. Pag. 218–220.](#)

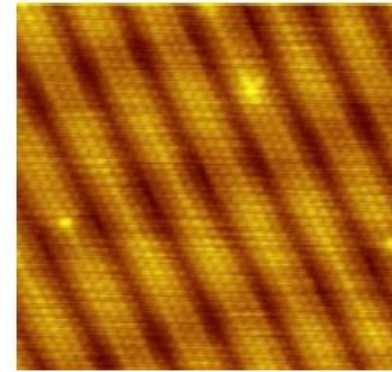
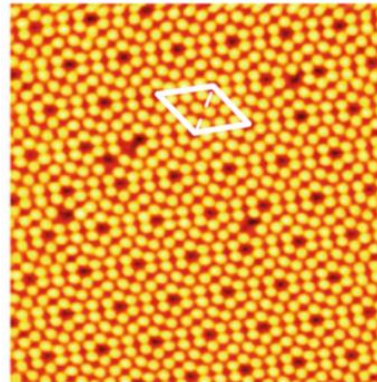
H. Rohrer (premio Nobel): [...] *puntando alla risoluzione atomica, la posizione della sonda doveva essere controllata con l'accuratezza di una frazione di Ångstrom. Solo gli esperimenti dimostrarono successivamente che la risposta di un piezoelettrico ad una voltaggio applicato è continua, almeno fino alla scala del picometro. Stupisce quante volte il successo sia la ricompensa per aver provato l'ignoto!*

Microscopio ad Effetto Tunnel (STM Scanning Tunneling Microscopy)

Nobel Price 1986



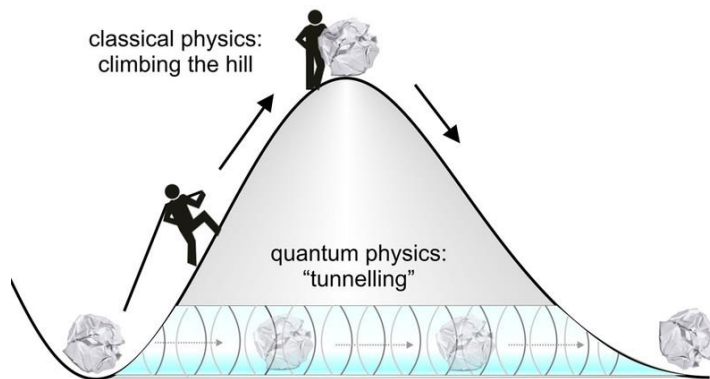
Si(111) 7x7



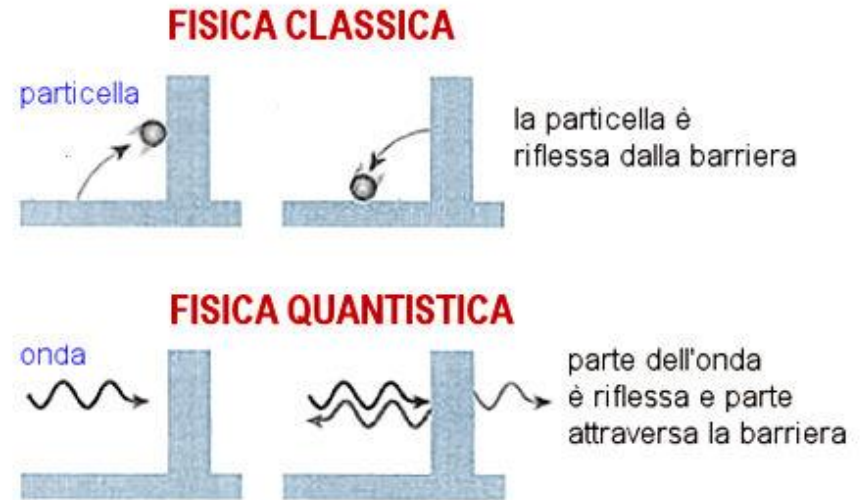
Atomic resolution image of Au

G. Binnig & H. Rohrer (IBM, Zurich)
Nobel Prize-1986

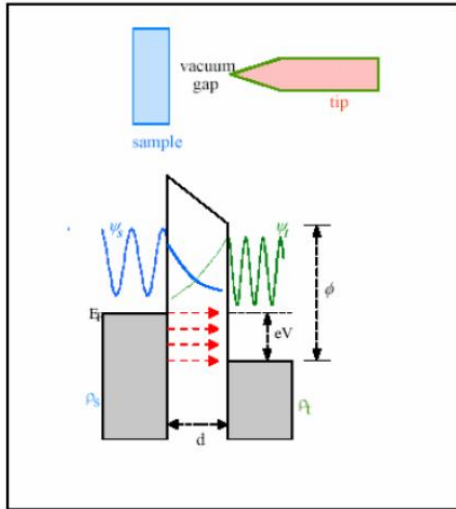
L'effetto tunnel



<https://arcaniearcani.blogspot.com/2017/01/effetto-tunnel.html>

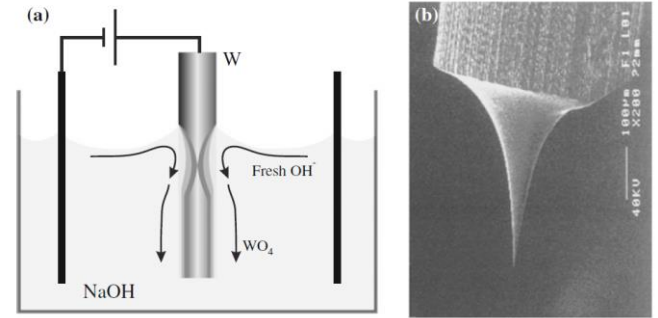
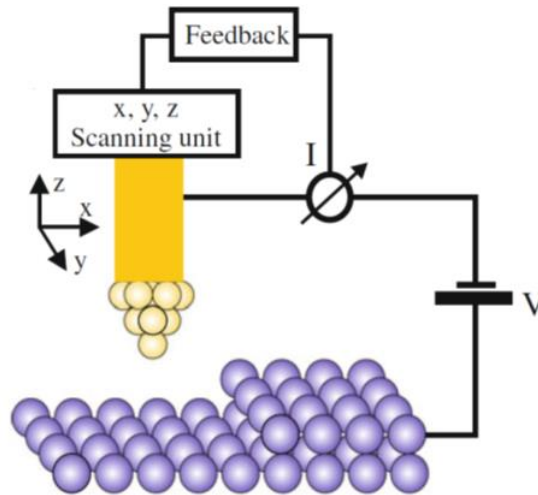
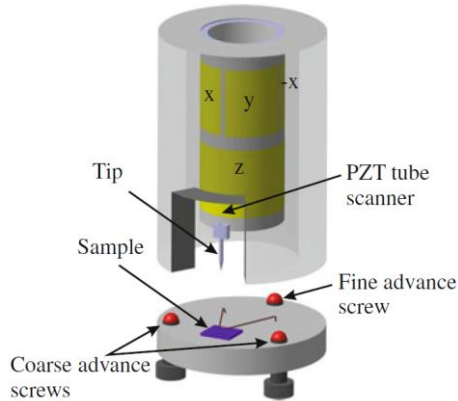


https://www.scienzeoetiche.it/synthesis/fisica_quantistica/10_effetto_tunnel.php



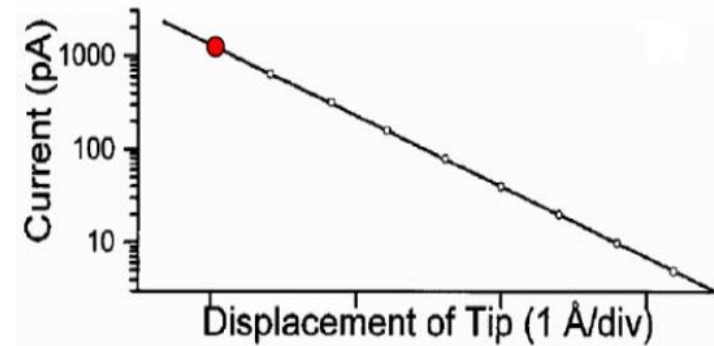
Bert Voigtländer
 Scanning Probe Microscopy
 Atomic Force Microscopy and
 Scanning Tunneling
 Microscopy

Correnti pA - nA
 Tensioni $\mu\text{V} - \text{V}$
 Risoluzione in z: $1/100 - 1/1000 \text{ \AA}$
 Risoluzione in x,y: $1/10 \text{ \AA}$



Pt, PtIr, W, Au, Raggio punta 2-20 nm

Solo gli ultimi atomi contribuiscono al tunneling
 Distanza punta campione $1-5 \text{ \AA}$

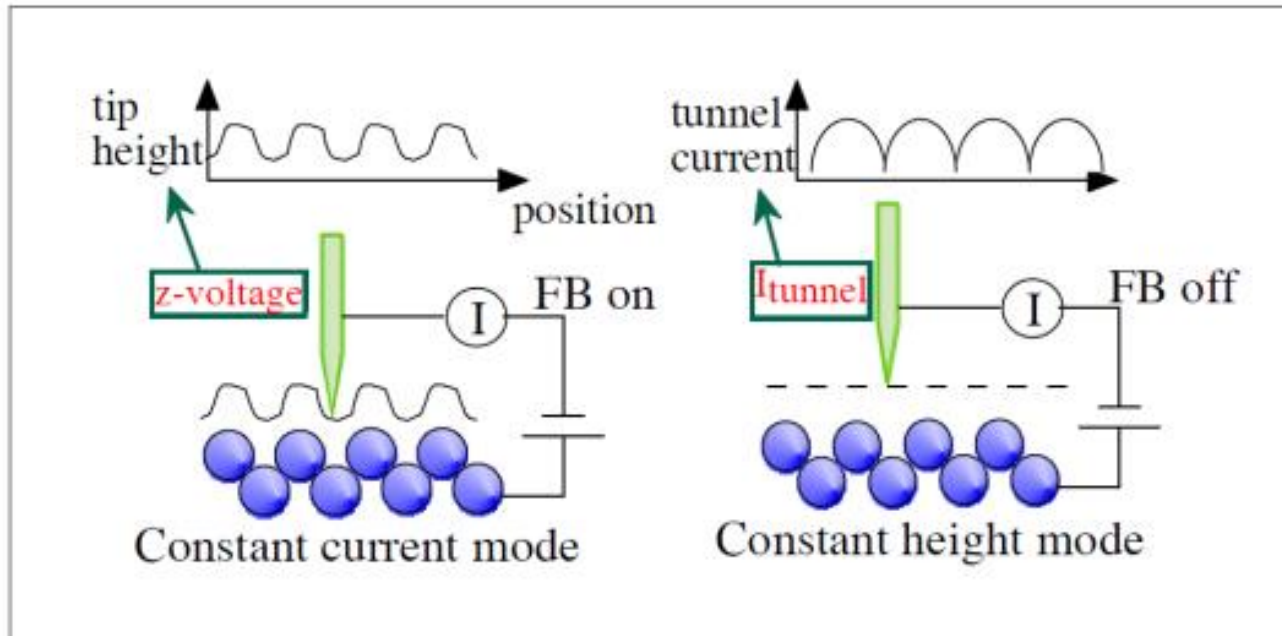


Come si estrae il profilo topografico

Bert Voigtländer Scanning Probe
Microscopy Atomic Force Microscopy
and Scanning Tunneling Microscopy

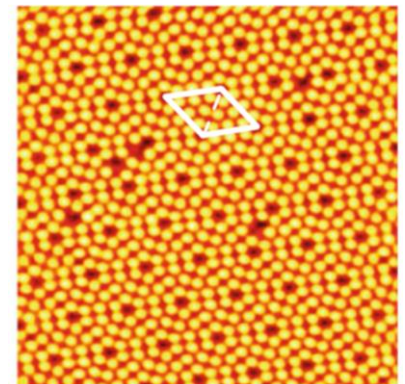
Funzionamento a corrente costante

Funzionamento ad altezza costante



An individual atom can be "seen" as an increase in the tunneling current as the tip is scanned across the surface of the sample.

Si(111) 7x7

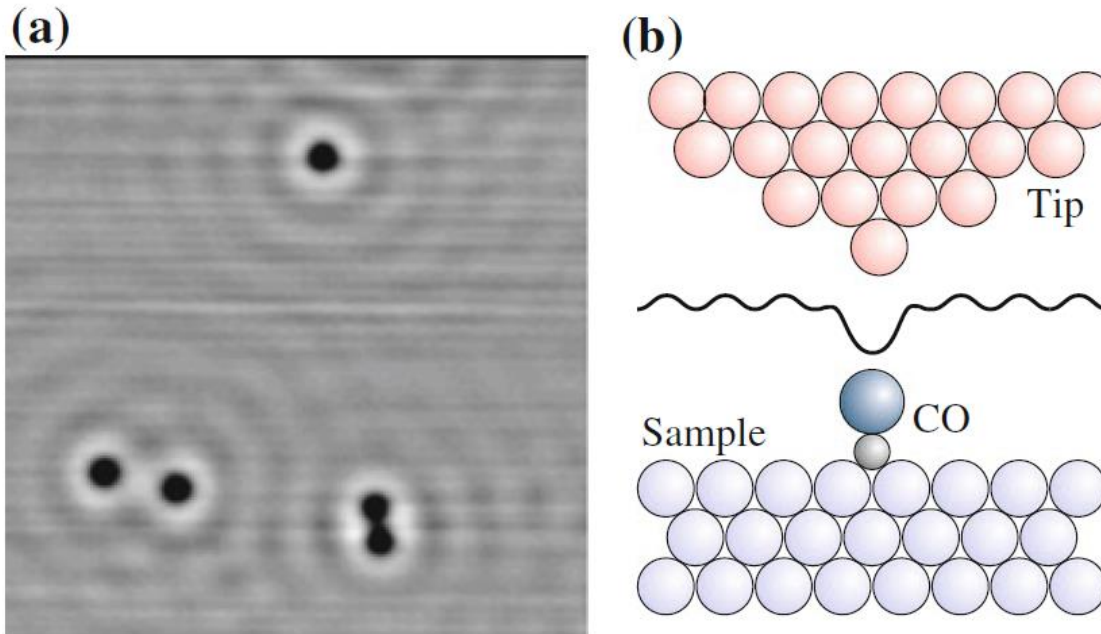


Cosa misura l'STM

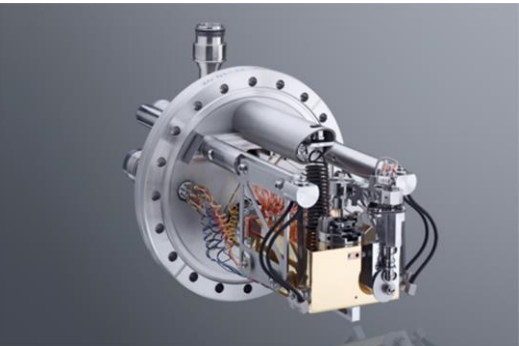
	Metal	Semi-Metal	Semiconductor
Electronic Structure	<p>Occupied states E_f Unoccupied states</p>	<p>Occupied states Gap in momentum E_f Unoccupied states</p>	<p>Occupied states E_f E_g Unoccupied states</p>
I-V	<p style="color: red; text-align: center;">Legge Ohm Tipo metallo</p> <p>I [A] V [eV]</p>	<p>I [A] V [eV]</p>	<p style="color: red; text-align: center;">Tipo Isolante</p> <p>I [A] V [eV]</p>
dI/dV	<p>$\frac{dI}{dV}$ V [eV]</p>	<p>$\frac{dI}{dV}$ V [eV]</p>	<p>$\frac{dI}{dV}$ V [eV] E_g</p>

Topografia (profilo) vero o falso? Misuro profili di corrente costante

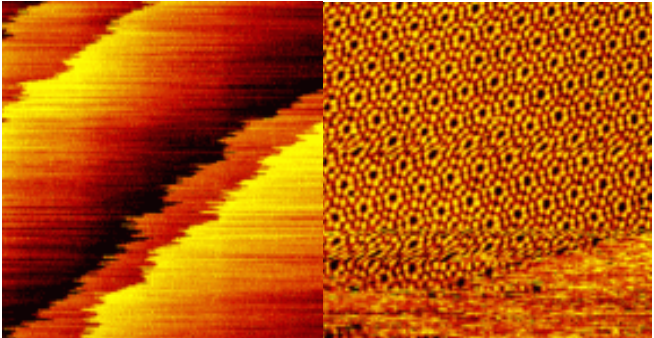
Bert Voigtländer
Scanning Probe Microscopy
Atomic Force Microscopy and
Scanning Tunneling
Microscopy



STM per alte temperature
Risoluzione spaziale ed energetica ridotte



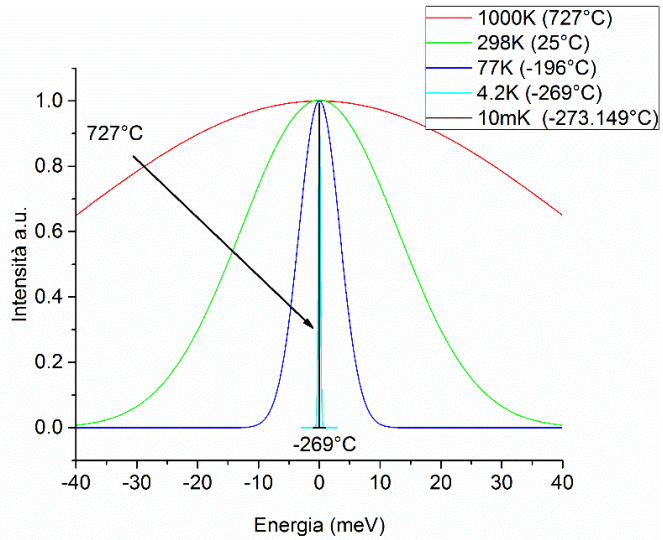
The Aarhus SPM Series



Si(111) a 1100°C –
 solo fase 1x1
 fluttuazione del
 bordo del gradino

Si(111) a 900°C –
 coesistenza fasi 7x7 and
 1x1

FWHM meV	TEMPERATURA K (°C)
86.2	1000 (727)
25.7	298 (25)
6.64	77 (-196)
0.36	4.2 (-269)
0.0086	0.01 (-273.149)



Perchè Ultra basse temperature
10 mK – 4.2 K

**Risoluzione spaziale +
 risoluziome energetica**

**Studio stati elettronici con alta
 risoluzione**

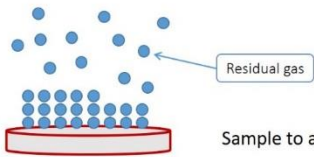


Dryogenic Ltd

Perche Ultra Alto Vuoto Pressioni 1×10^{-10} mbar

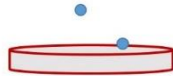
High Vacuum (HV)
from 4×10^{-7} to 4×10^{-6} Torr

1 residual gas monolayer
every 4 SECONDS

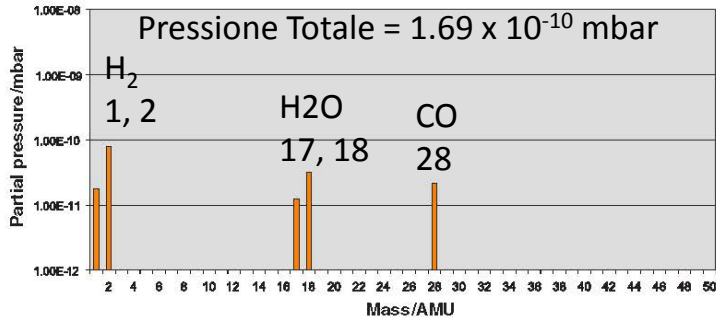


Ultra High Vacuum (UHV)
from 7.5×10^{-12} to 7.5×10^{-11} Torr

1 residual gas monolayer
every 4 DAYS



<https://vaccoat.com/blog/ultra-high-vacuum-systems/>



Pompa Turbomolecolare

https://en.wikipedia.org/wiki/Turbomolecular_pump

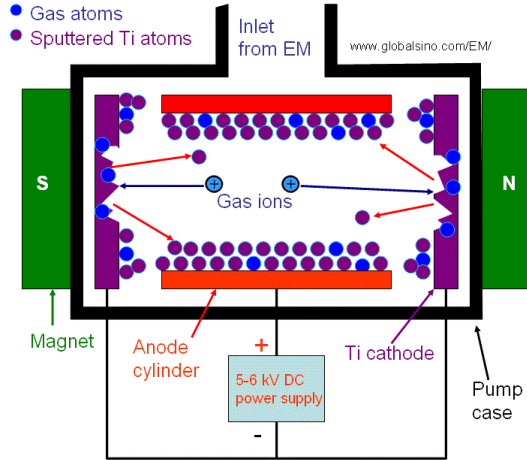


Pompa Ionica



<https://www.scanwel.co.uk/distributed-products/agilent-ion-pumps/>

- Gas atoms
- Sputtered Ti atoms



<https://www.globalsino.com/EM/page4320.html>

Pompa Sublimazione di Titanio

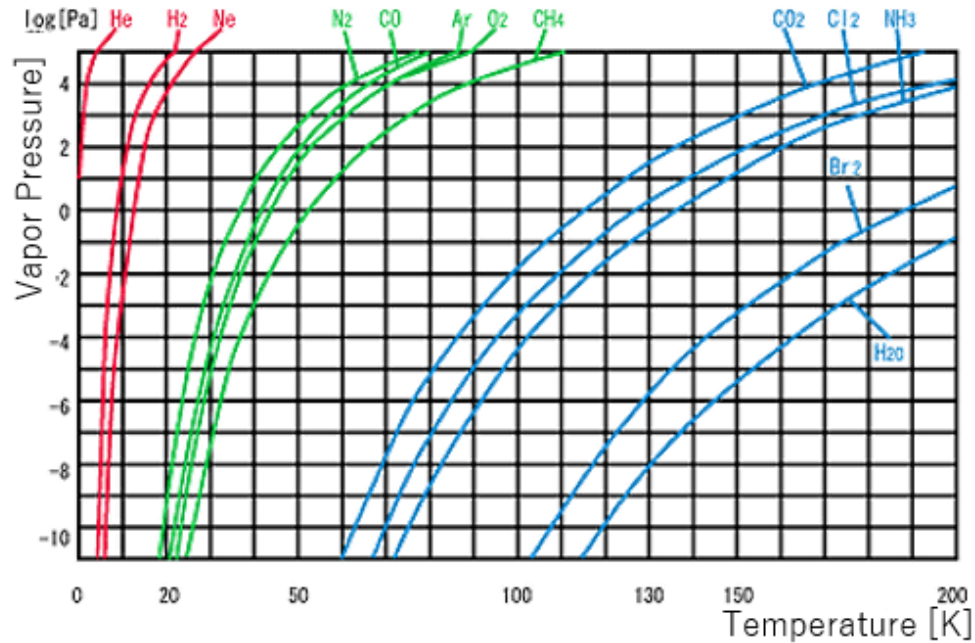


<https://www.prevac.eu/en/2,offer/162,accessories/338,titanium-sublimation-pump.htm>

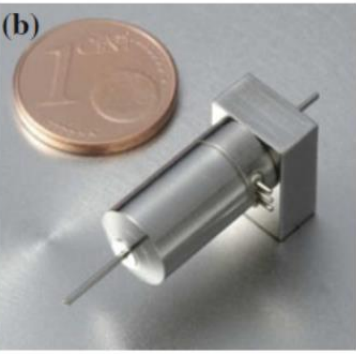
Bisogna scaldare l'apparato a 150°C per 48h
rimuovere i gas adsorbiti sulle superfici per raggiungere le pressioni limite

A temperature < 4.2K tutti I gas condensano

**Pompaggio criogenico migliora ancora il vuoto e quindi la pulizia delle superfici per tempi di misura ancora più lunghi
(vuoti limite)**

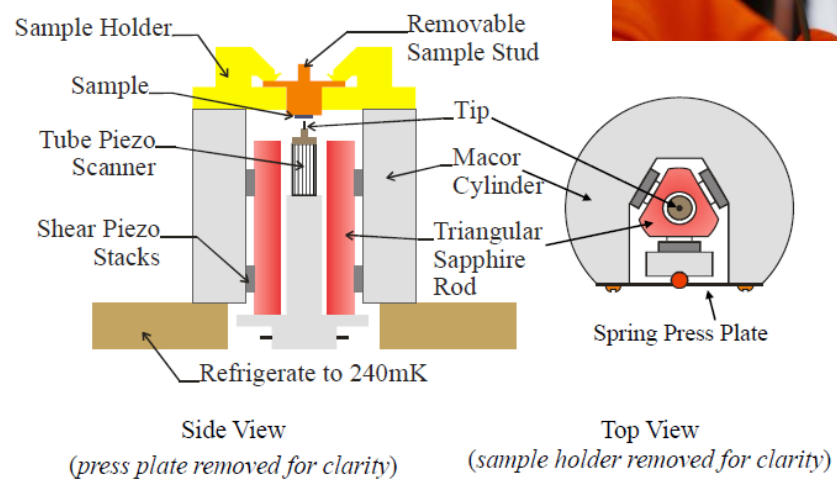
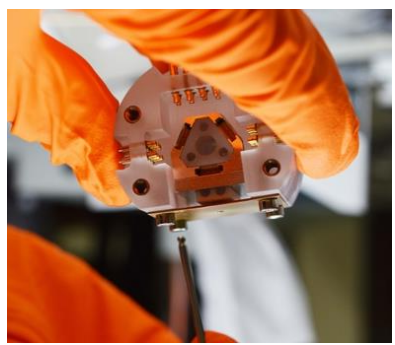


<https://showcase.ulvac.co.jp/en/how-to/product-knowledge02/cryo-pump.html>



Allan Lab <https://www.allanlab.org/>
<https://www.fz-juelich.de>
 J. Hoffman <https://hoffman.physics.harvard.edu/>

STM Head



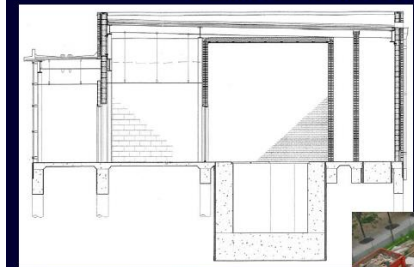
Separated Ground Foundations

(250,000 Kg each, on sand and gravels)

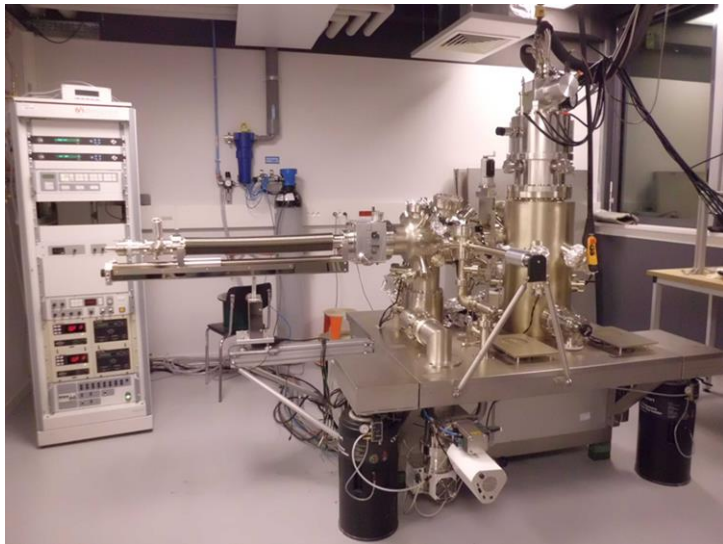
J. Hoffman Lab



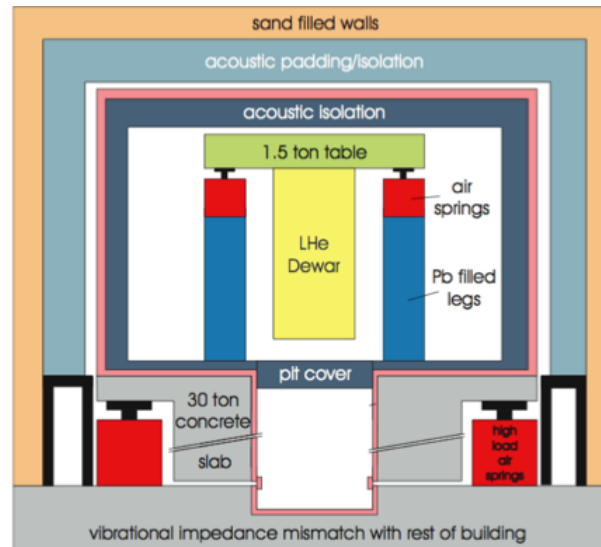
Double-shell Structure

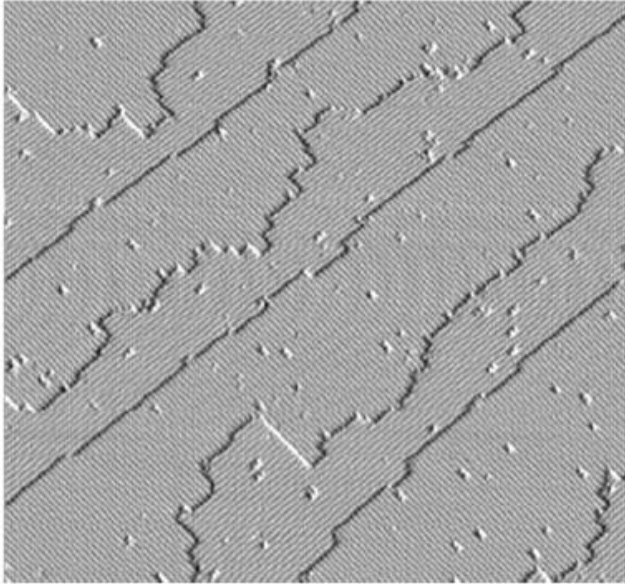


Review of Scientific Instruments **89**, 033902 (2018);
<https://doi.org/10.1063/1.5020045>

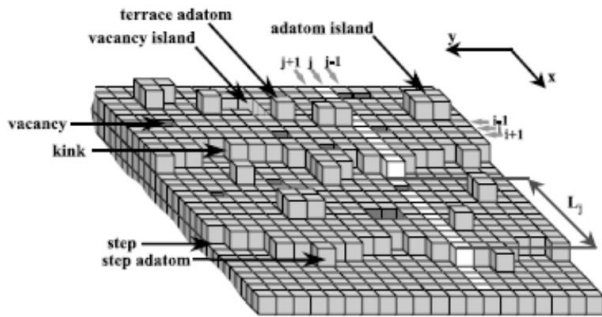


Roditchev Lab



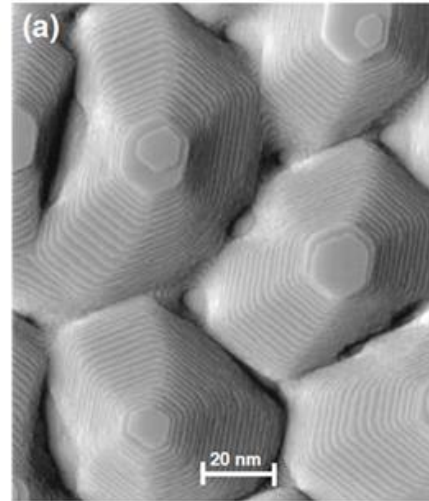


Si(100)



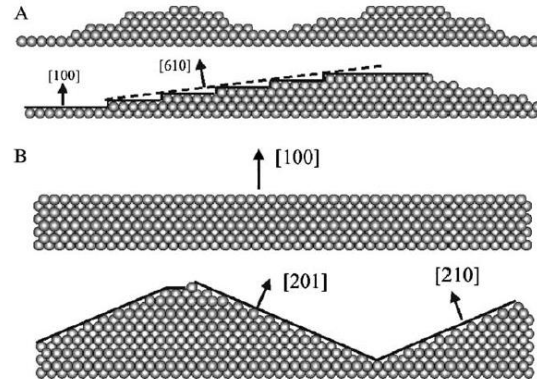
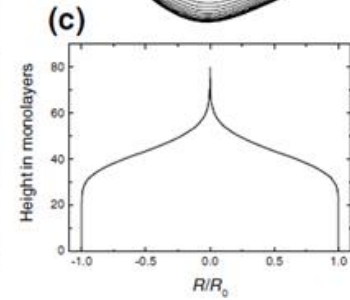
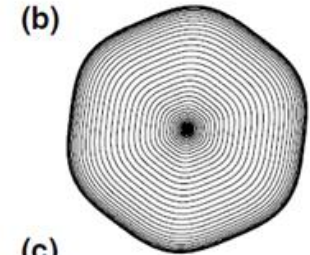
SOS model of surface defects.

M. Giesen / Progress in Surface Science 68 (2001) 1–153

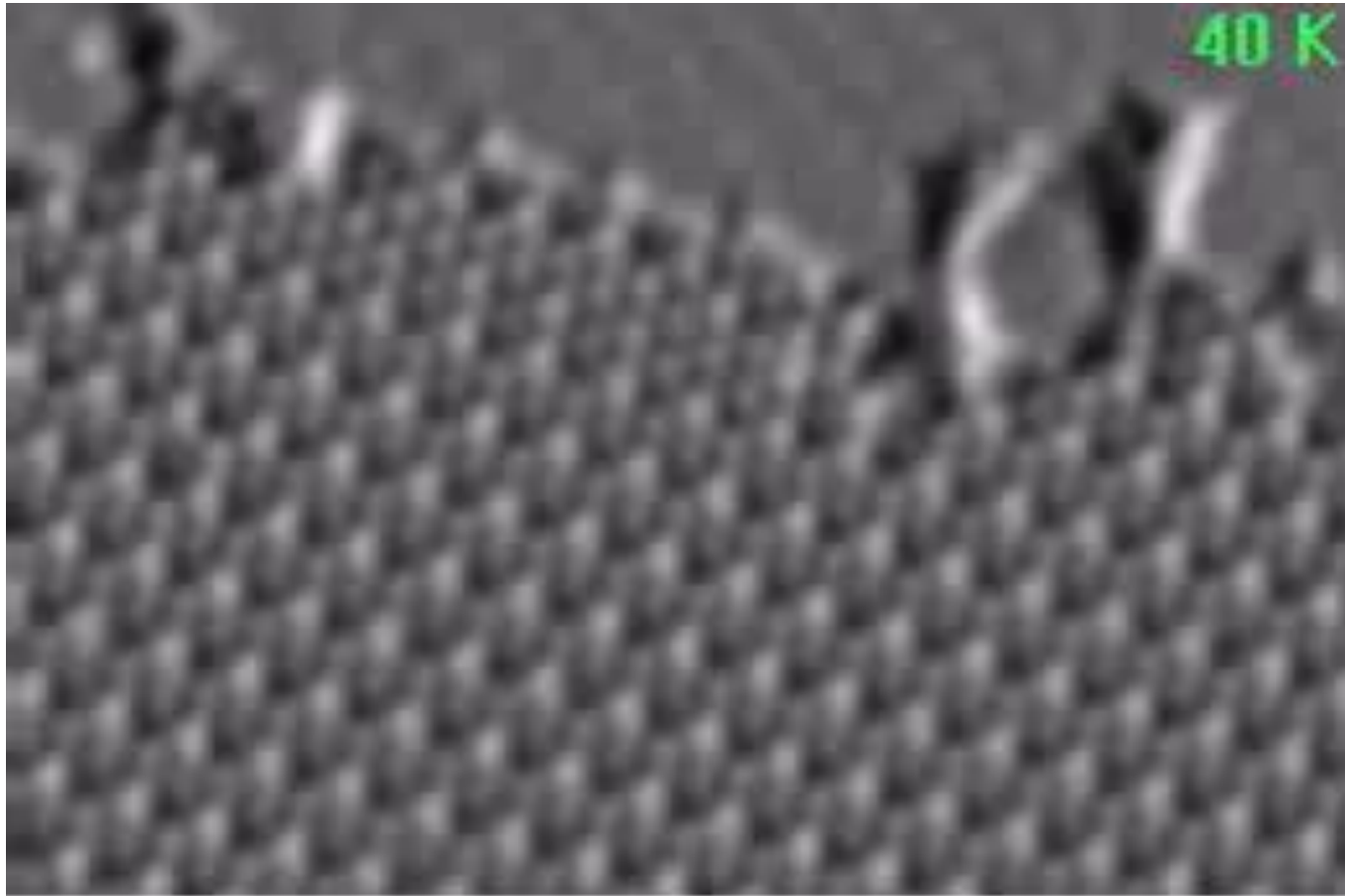


40 ML Pt/Pt(111)

M. Giesen / Progress in Surface Science 68 (2001) 1–153

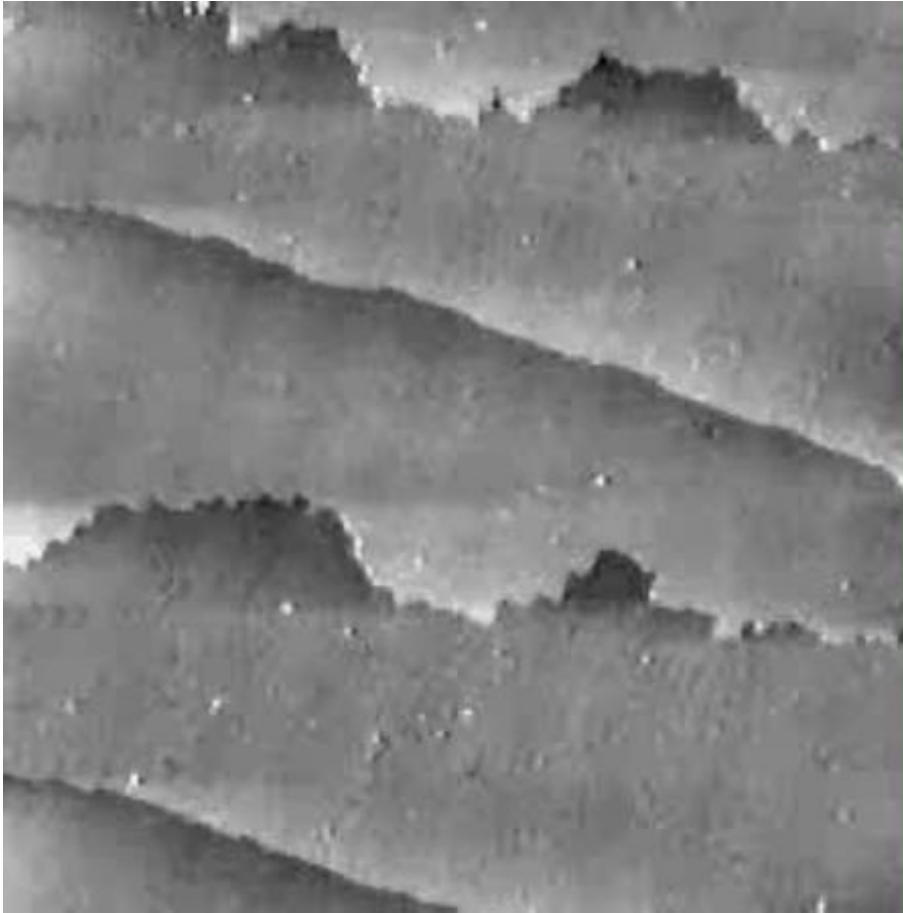


[10.1016/j.progsurf.2003.09.002](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2003.09.002)



Filmato STM che mostra la transizione di fase superficiale a bassa temperatura di Pb/Si(111)
I. Brihuega, O. Custance, R. Pérez and J.M. Gómez-Rodríguez, Phys. Rev. Lett. 94, 046101 (2005)

<https://www.youtube.com/watch?v=2nju8sbnZ3s>

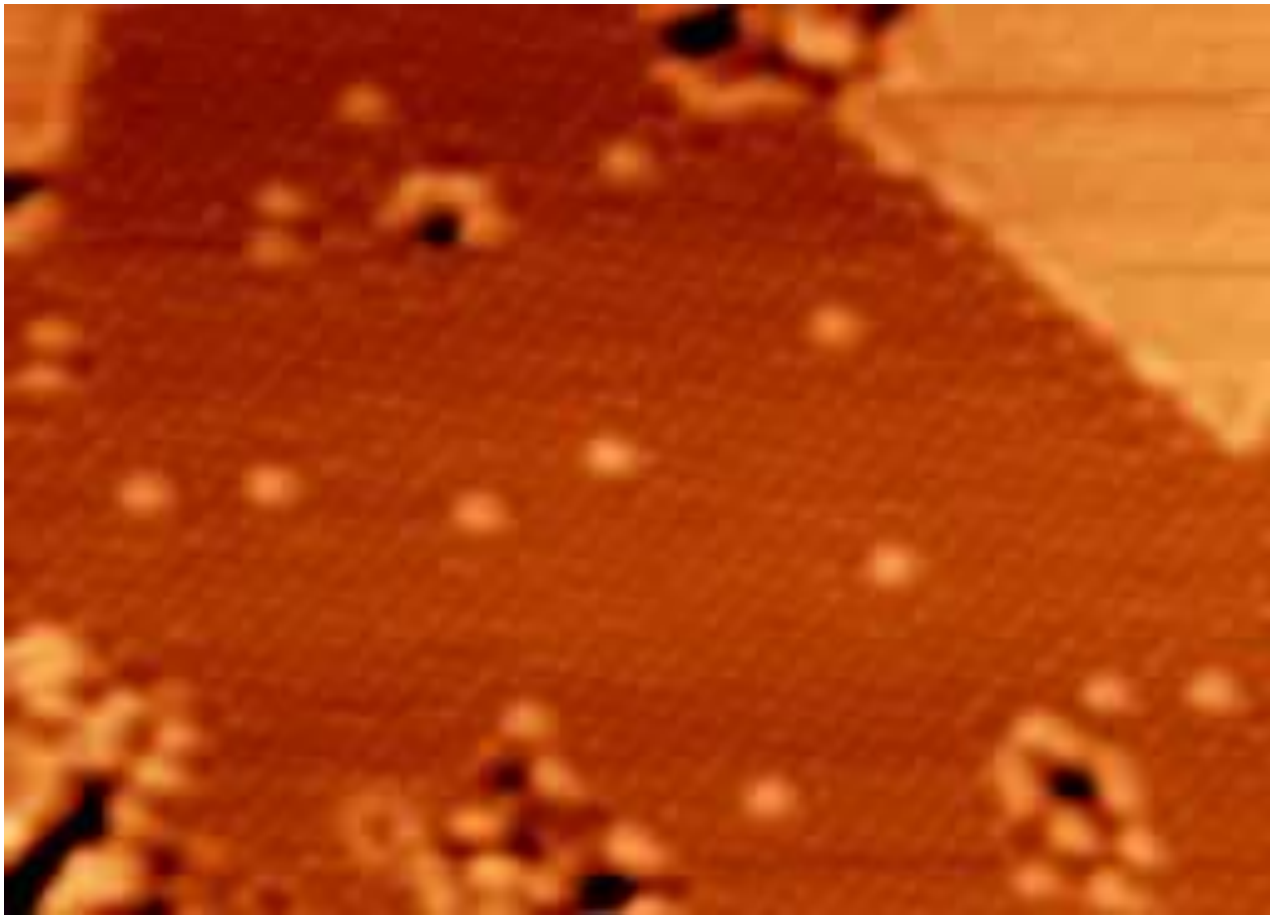


Filmato della crescita omoepitassiale di Si(001) ($3000 \times 3000 \text{ \AA}$, $T=725\text{K}$):

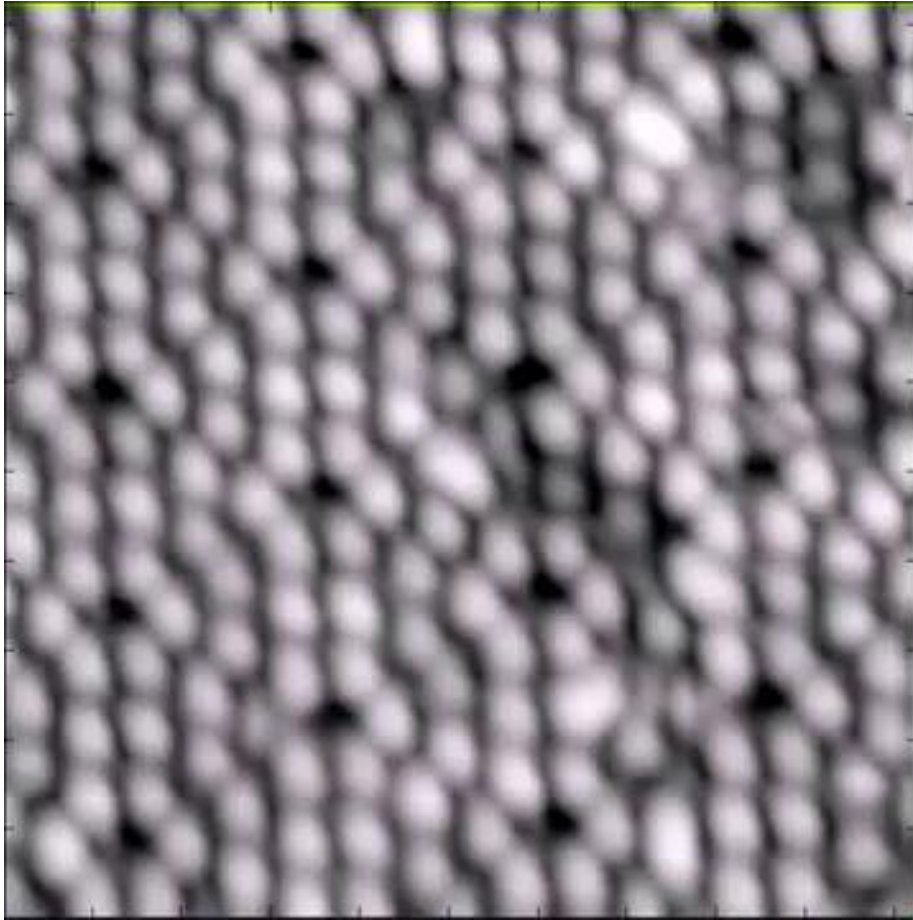
Crescita rapida degli steps più corrugati rispetto a quelli più rettilinei. Nucleazione di isole e coalescenza con le terrazze con le terrazze superiori.

Physical Review Letters 78 (1997) 2164.

https://www.fz-juelich.de/pgi/pgi-3/EN/UeberUns/Organisation/Gruppe2/STM-Movies/_node.html;jsessionid=9C7C7F0E976517A4028046400690C280



<https://www.youtube.com/watch?v=lm9Zr3z3iWA>



https://www.youtube.com/watch?v=OSMX4g_pOc8

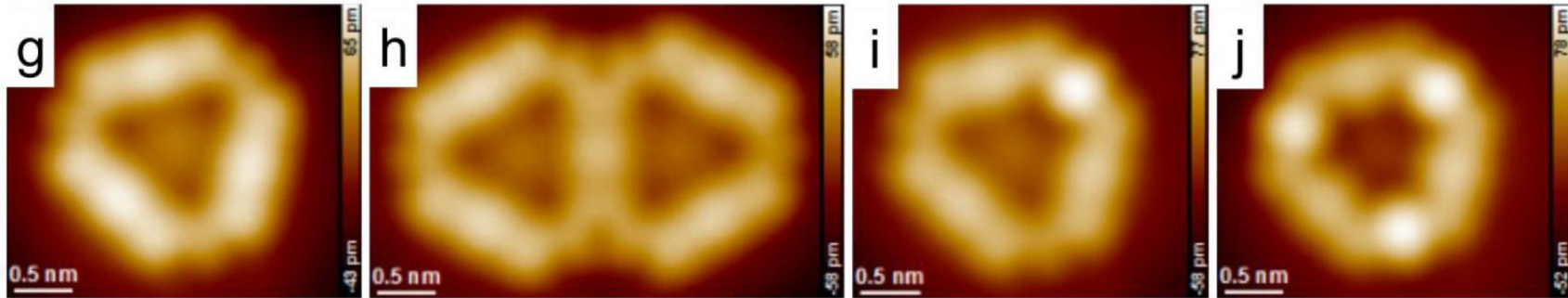
Si(111)-7x7 a 77 K. Sequenza di 158 immagini prese in 8h
<https://youtu.be/rbHrjfCi6SE>

LT Omicron UHV STM University of Birmingham Prof.
Richard Palmer (see <http://npri.bham.ac.uk/>)

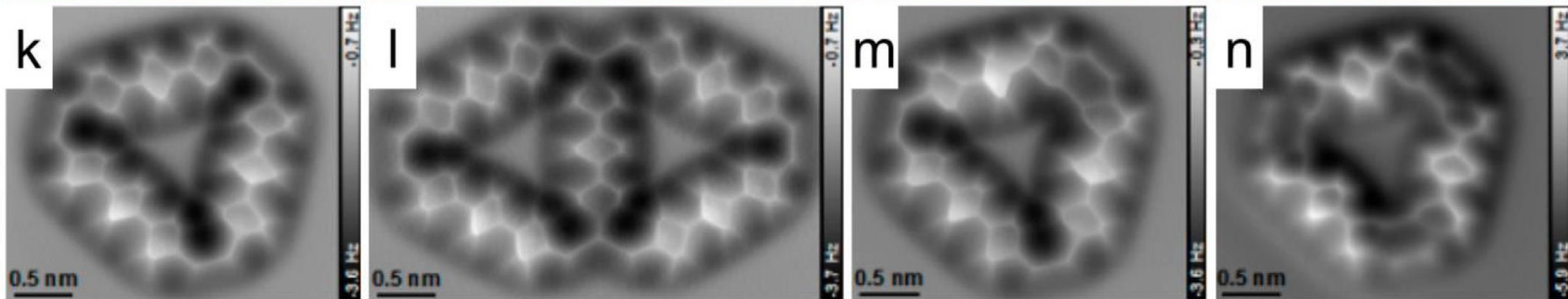
gold-phenazine

Surface Science Reports 75 (2020) 100509

STM



NC-AFM



Bert Voigtländer
Scanning Probe
Microscopy
Atomic Force
Microscopy and
Scanning Tunneling
Microscopy

