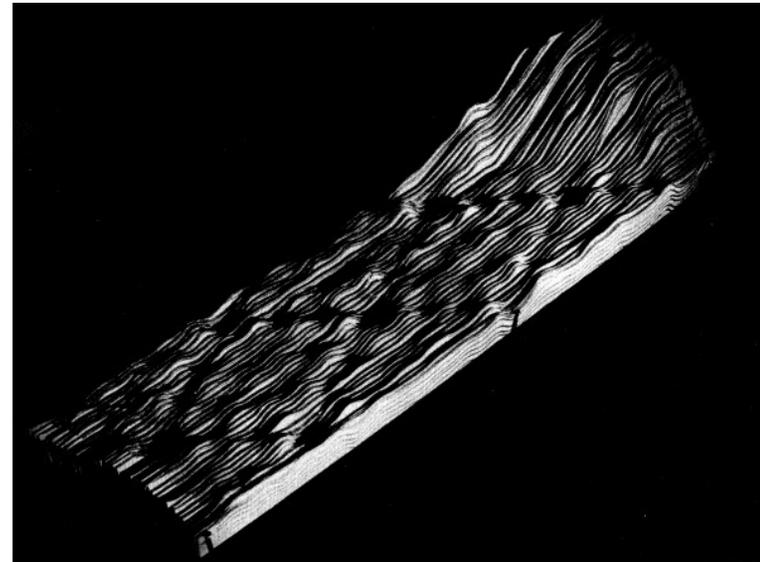
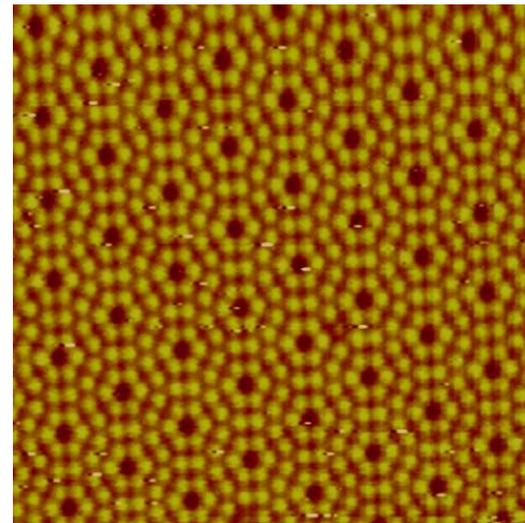


1982. Rohrer e Binnig pubblicano dati STM della ricostruzione  $7 \times 7$  del Si(111).

1986. Premio Nobel per la Fisica



STM (Scanning Tunneling Microscopy) e tecniche correlate (SPM, scanning probe microscopy) forniscono informazioni legate allo spazio diretto dei sistemi



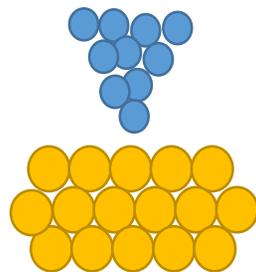
Wandelt, volume 1:

3.5 Scanning Probe Techniques | 427

**3.5**

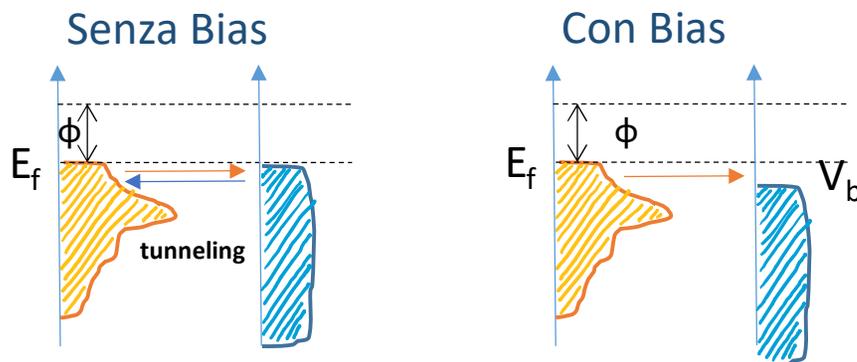
**Scanning Probe Techniques**

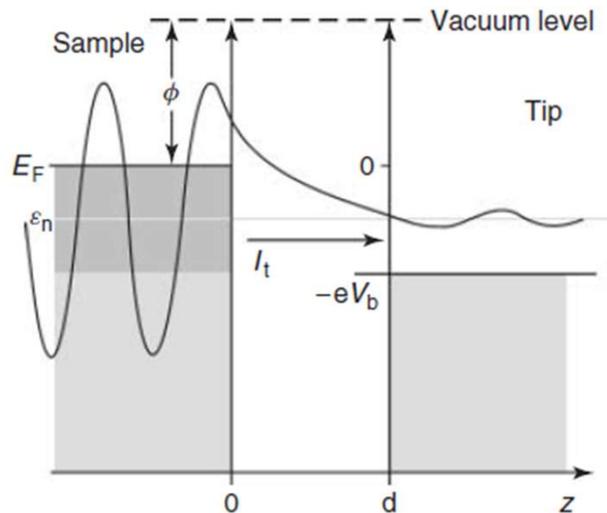
*Angelika Kühnle and Michael Reichling*



In un esperimento STM, una punta metallica viene avvicinata al campione a distanze atomiche. Assumendo per semplicità che punta e campione abbiano la stessa *work-function*  $\phi$ , un elettrone che si trovi al livello di Fermi del campione (punta) vede una barriera di potenziale  $\phi$  che lo ostacola nello spostamento verso la punta (campione).

Se la distanza  $d$  punta campione è sufficientemente piccola, per effetto tunnel il superamento della barriera può avvenire. Mediamente però avrò un egual numero di elettroni che vanno in un verso e nell'altro (schema sotto, pannello di sinistra) finchè i due livelli di Fermi coincidono. Se però applico un potenziale di bias relativo di qualche decimo di volt tra punta e campione, posso ad esempio favorire il tunneling di elettroni verso la punta ed avere così una corrente netta tra i due (pannello di destra)





Quantisticamente, il problema è riconducibile al caso di barriera finita con il potenziale  $U$  che vale  $\phi$  tra  $0$  e  $d$ .

L'equazione di Schrodinger non dipendente dal tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z) \psi(z) = E \psi(z)$$

ha soluzioni:  $\psi(z) = \psi(0) e^{\pm ikz}$  con il vettore d'onda  $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U)}$  per  $z < 0$  e  $z > d$  (dove  $U=0$ )

mentre  $\psi(z) = \psi(0) e^{-\kappa z}$  con  $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)}$  dentro la barriera

La corrente di tunneling  $I_t$  sarà proporzionale alla somma del quadrato di tutte le funzioni d'onda non nulle dopo la barriera. Maggiore è la densità di stati in  $0$  maggiore sarà la corrente. Inoltre, se il bias è piccolo rispetto alla funzione lavoro, l'altezza della barriera sarà approssimabile proprio con  $\phi$ .

$$I_t \propto \sum_{\epsilon_n = E_F - eV_b}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m\phi} d}$$

Sostituendo i valori delle costanti, la corrente di tunneling può essere approssimata come:

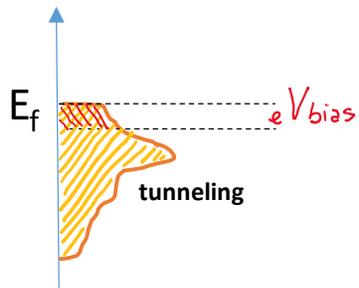
$$I_{tunnel} \propto \sum_{E=E_F-V_{bias}}^{E_F} |\psi_E(0)|^2 e^{-1.025\sqrt{\phi}d}$$
$$\propto (DOS)_{E_F \rightarrow (E_F - V_{bias})} e^{-1.025\sqrt{\phi}d}$$

$\phi$  è la funzione lavoro del campione ( $\sim 4 \text{ eV}$ )

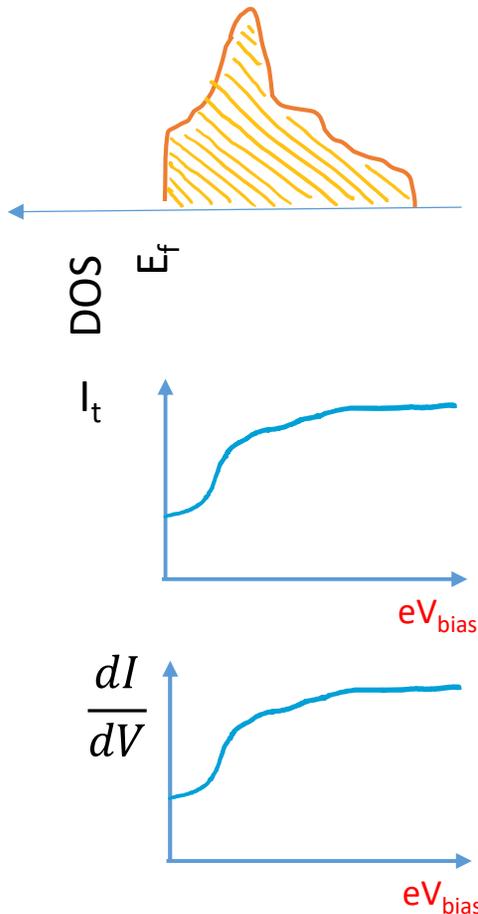
$d$  è la distanza punta-campione

$(DOS)_{E_F \rightarrow (E_F - V_{bias})}$  è il numero di stati elettronici sul campione  
con energia  $(E_F - V_{bias}) \leq E \leq (E_F - V_{bias})$

NOTA: essendoci un esponenziale, piccole variazioni della distanza  $d$  provocano grandi variazioni di corrente. Questo mi permette di misurare variazioni di  $d$  di  $0.1 \text{ \AA}$



$eV_{bias}$  determina la porzione di DOS che contribuisce alla corrente di tunneling.

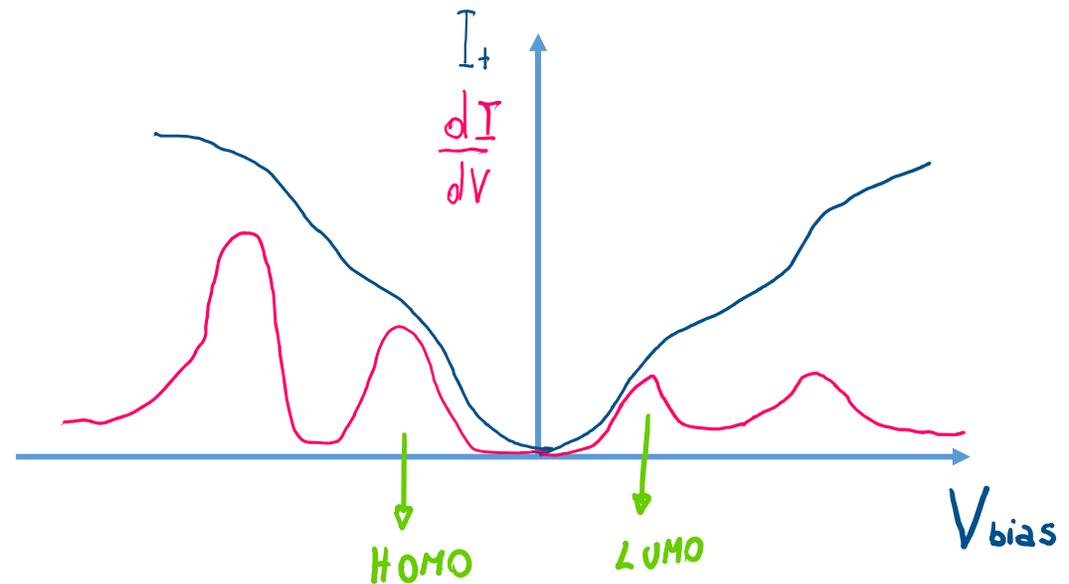
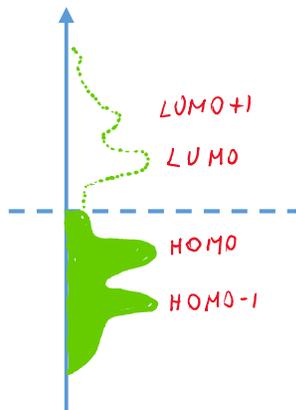


La corrente misurata con un certo bias sarà proporzionale all'integrale della DOS tra Fermi e  $eV_{bias}$

La misura di  $I_t$  su una certa porzione di superficie consente di mappare la densità di stati, di effettuare quella che si definisce **TOPOGRAFIA**.

Invece, la derivata  $\frac{dI_t}{dV_{bias}}$  mi restituisce la curva DOS, mi dà cioè informazioni sulla distribuzione dei livelli energetici. Per questo, tale misura si chiama di **SPETTROSCOPIA**, o **STS** (Scanning Tunneling Spectroscopy).

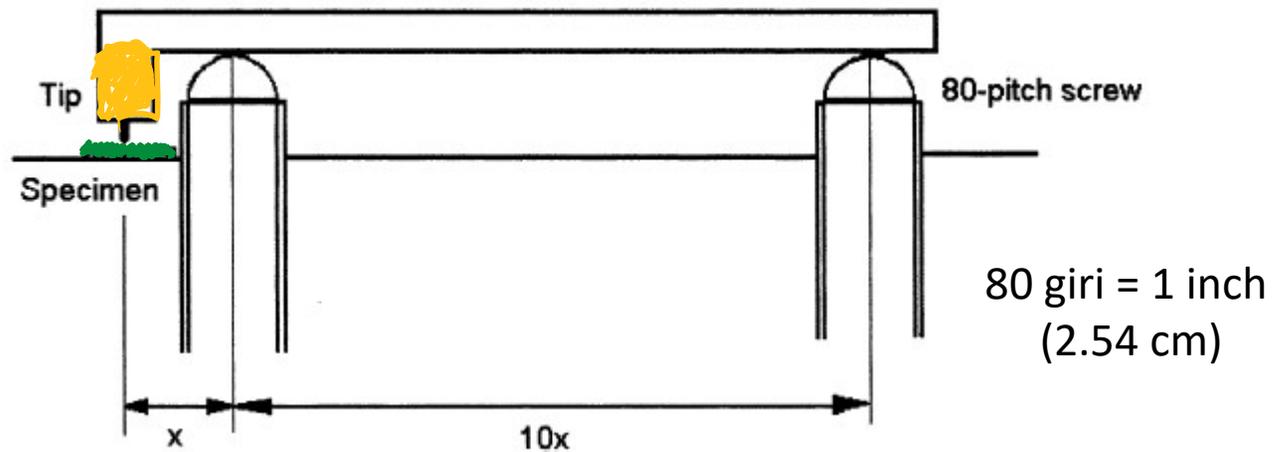
!! Se metto un bias di segno opposto avrò tunneling dalla punta al campione (per convenzione si parla di bias positivi in questo caso, negativi per tunneling dal campione alla punta). In un esperimento STS, mettere bias negativi mi consente di misurare la densità di stati non occupati del campione. Se il mio sistema è costituito da uno strato di molecole su una superficie, la DOS conterrà gli HOMO(-n) e i LUMO(+n) delle molecole.



## Dettagli strumentali

## Movimentazione *coarse*

L'avvicinamento della punta al campione avviene in due fasi. Una prima movimentazione copre le distanze macroscopiche e si basa su un semplice gioco di demoltipliche.



Rotazione della vite di 1 grado: 880 nm

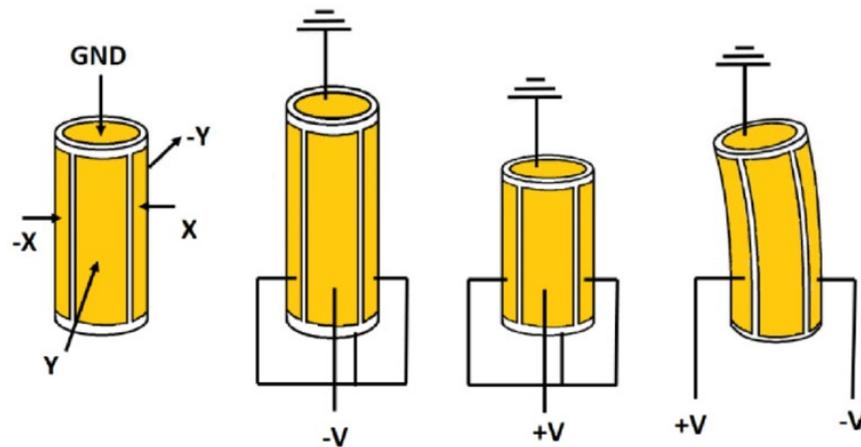
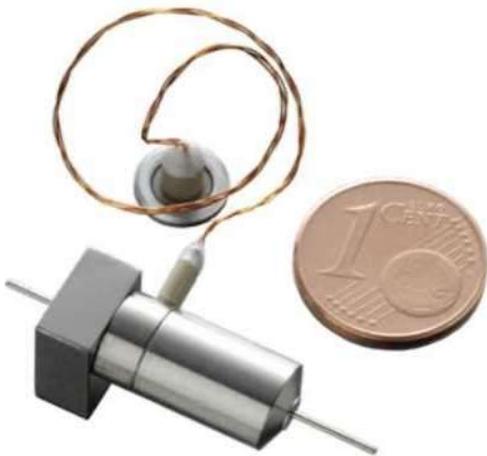
Cantilever 1/10: 88nm

Movimentazione *fine* : l'avvicinamento fine si effettua con motori piezoelettrici su cui è montata la punta

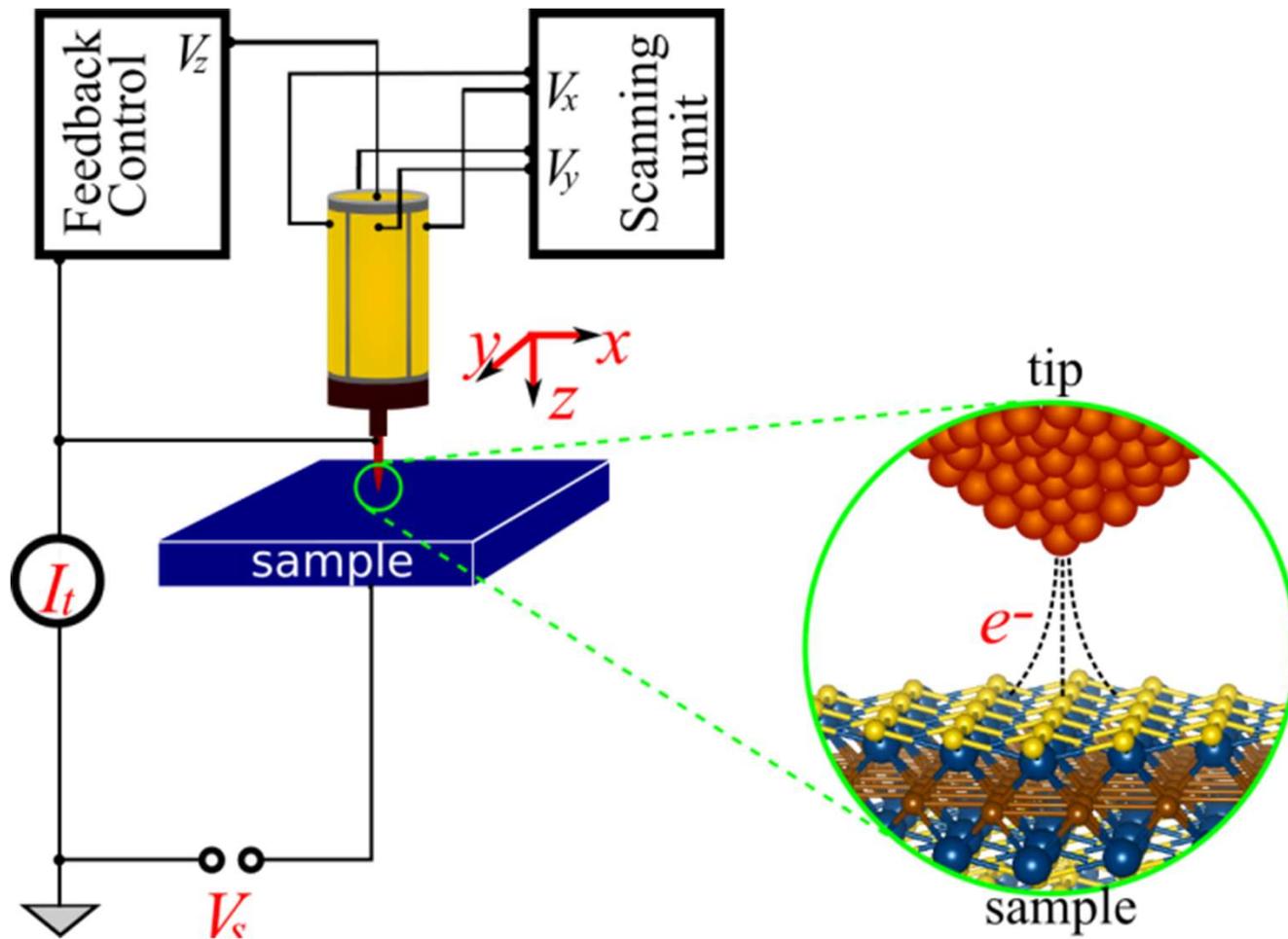


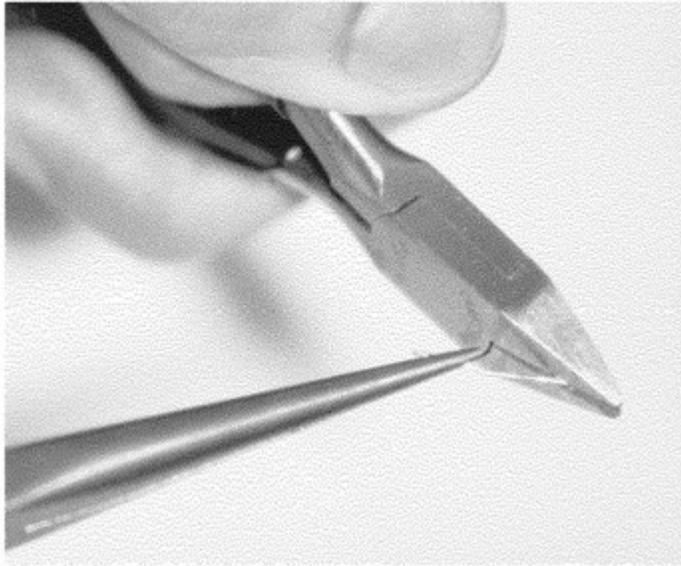
Materiale piezoelettrico (*piombo-zirconato di titanio - PZT*)

Applicando una tensione deformato il materiale  
(in un accendino avviene il contrario)



Una volta raggiunte le condizioni di tunneling, con un sistema di feedback, ogni volta che mi sposto sulla superficie avvicino/allontano la punta in modo da mantenere  $I_t$  costante. In questo modo mi creo un'immagine della morfologia della superficie.



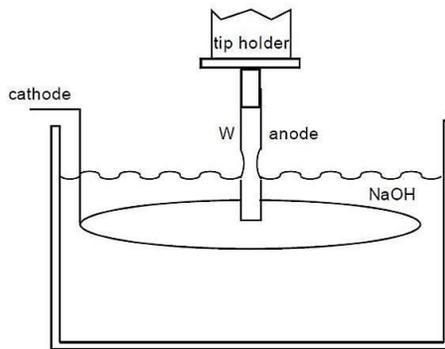


Punta: tungsteno, oro, PtIr

Diametro filo ~ 0.2 mm

Se ho fortuna, taglio il filo e ottengo una terminazione di pochi atomi

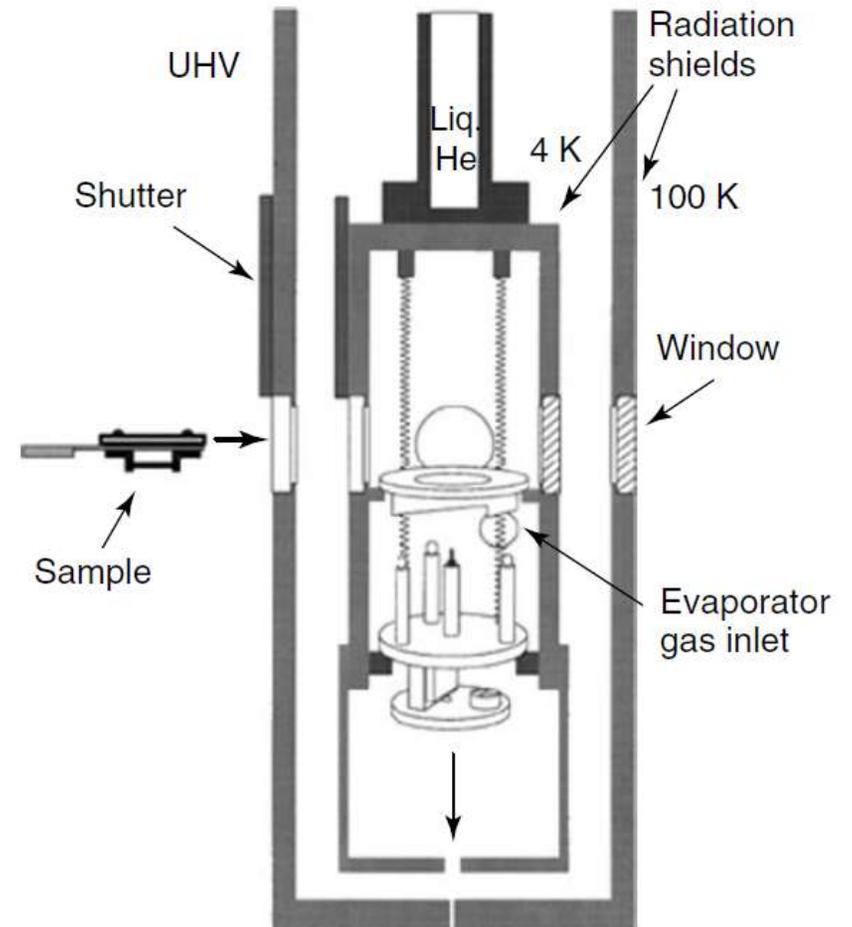
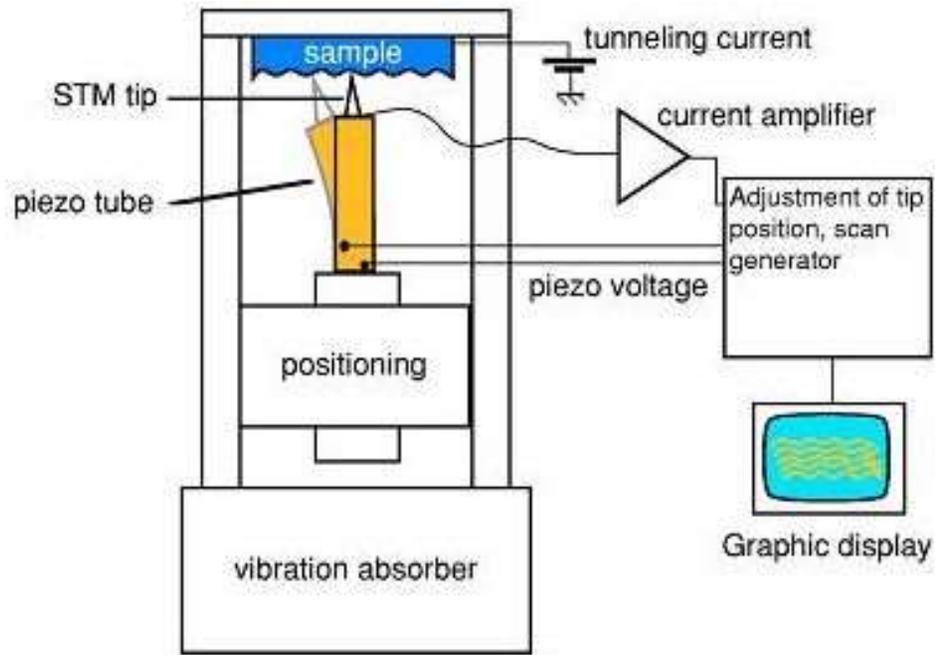
Una strategia più chimica e sistematica è quella di fare *etching* elettrochimico del filo in soluzione di NaOH.

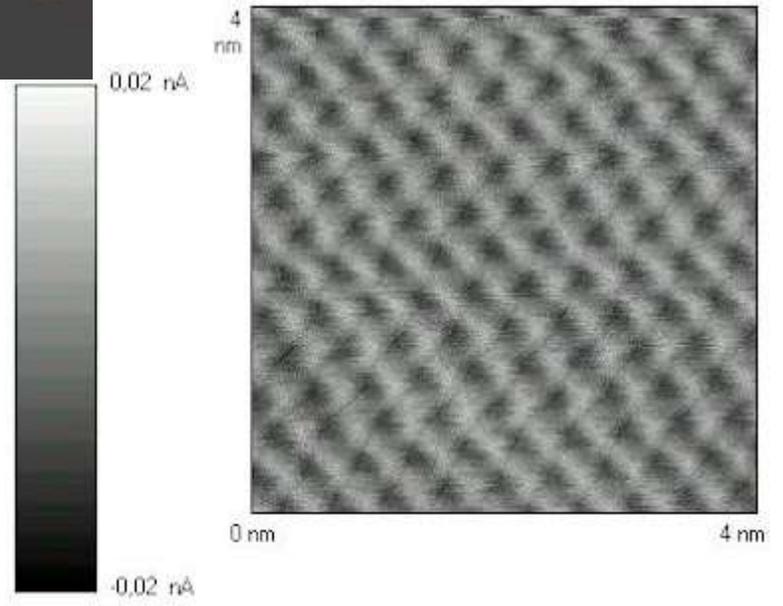


Il filo (es. di W) viene corroso con la formazione di ioni (es.  $WO_4^{2-}$ ). La reazione è più efficace al menisco che si crea in superficie, per effetto dei moti convettivi che via via fanno defluire gli ioni, permettendo che il filo venga ulteriormente attaccato. Il peso della porzione di filo sottostante fa sì che ad un certo punto esso si stacchi.



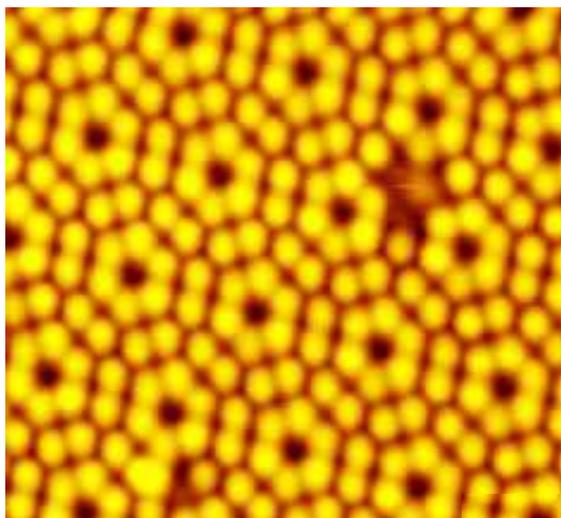
## Raffreddamento e isolamento dalle vibrazioni





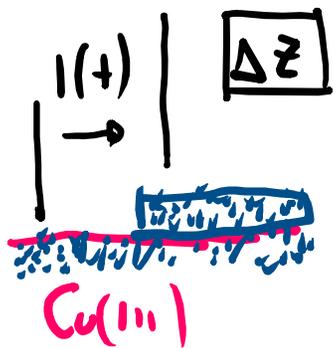
HOPG

Imaging

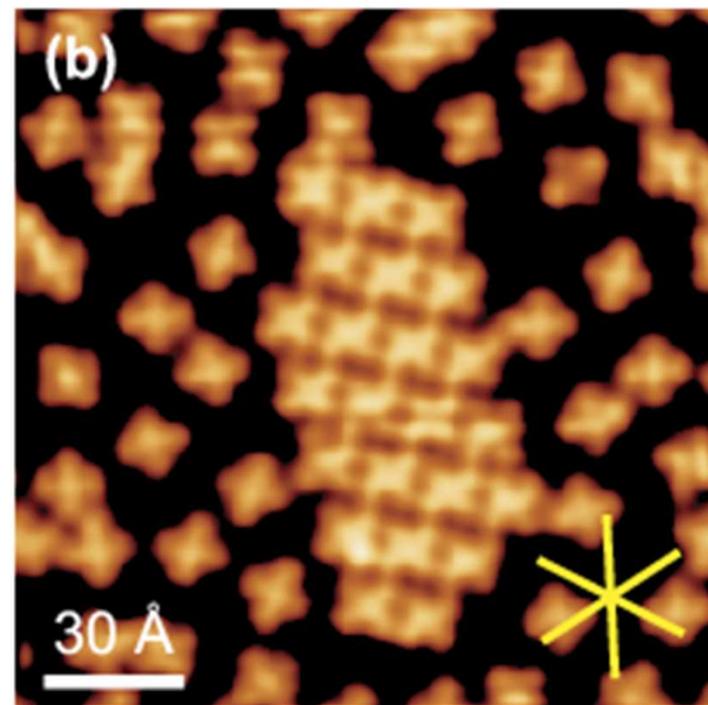
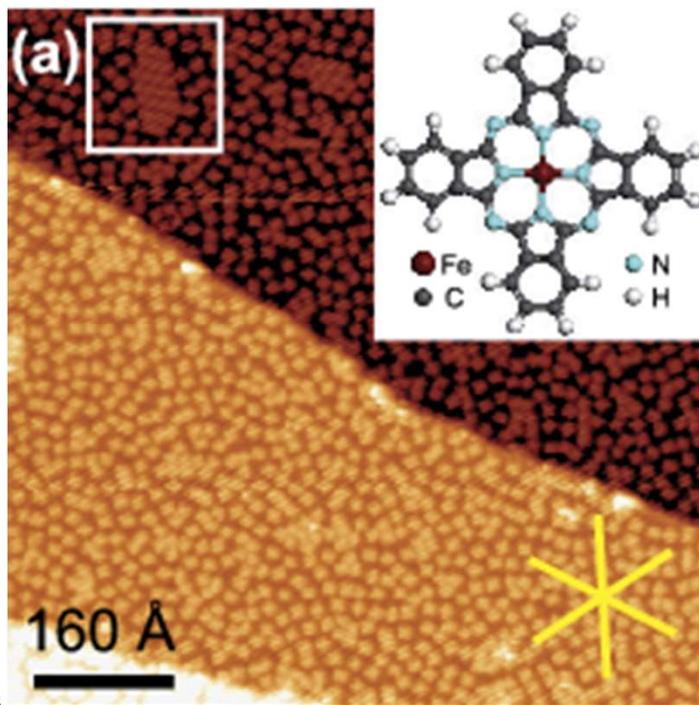


Si (111) 7x7

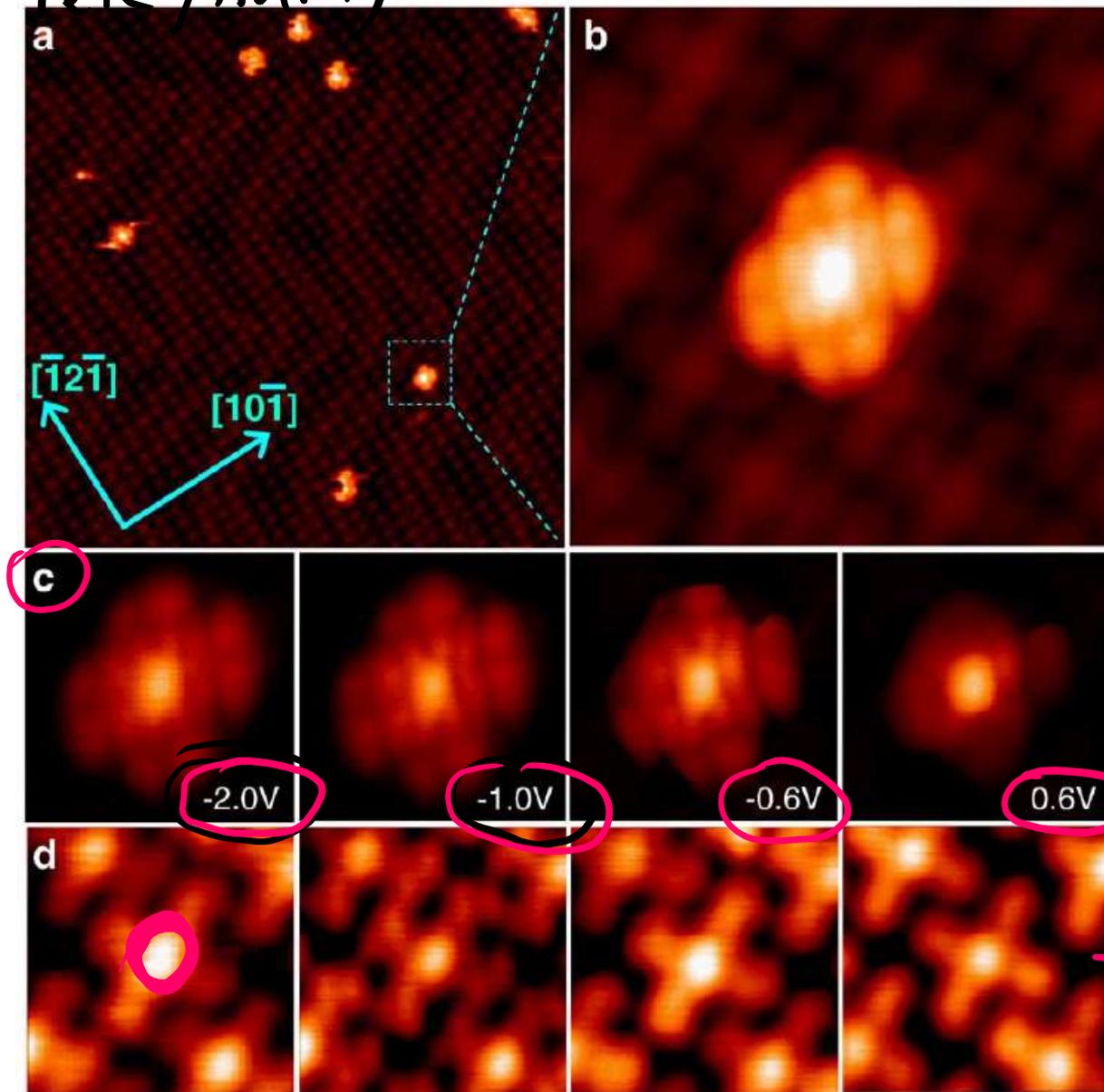
0.63 ML  $\pm$  0.05 ML



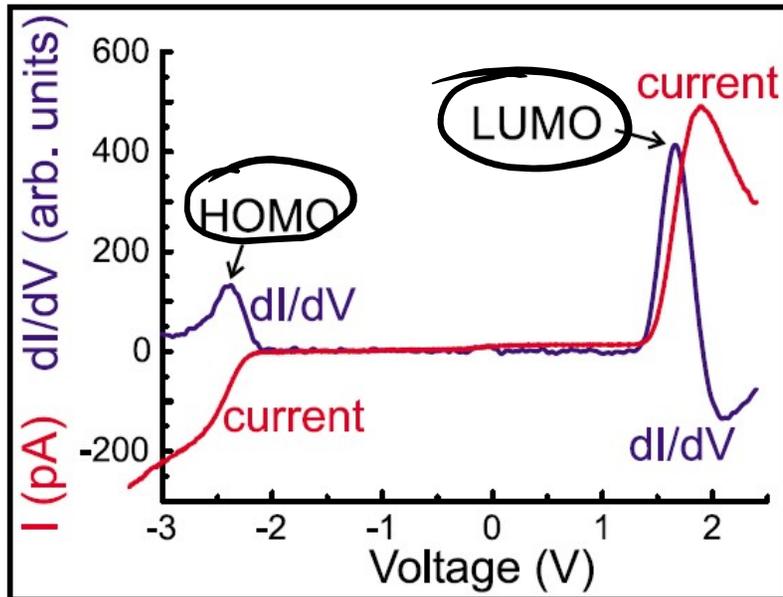
FePc/Cu(111)



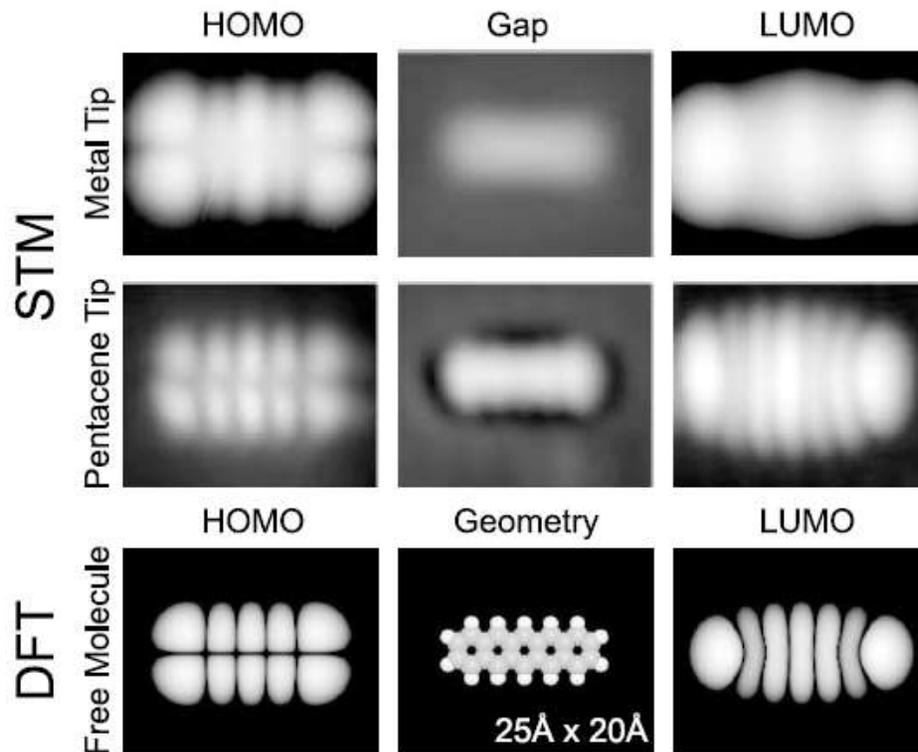
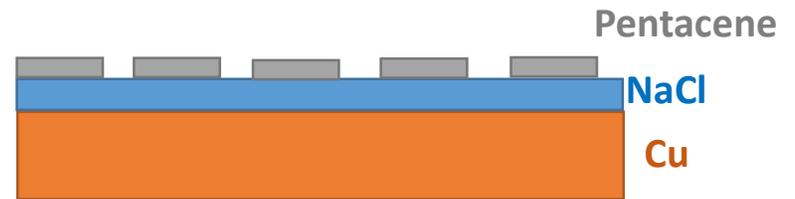
FePc / Au(111)



ibridizzazione  
con il substrato



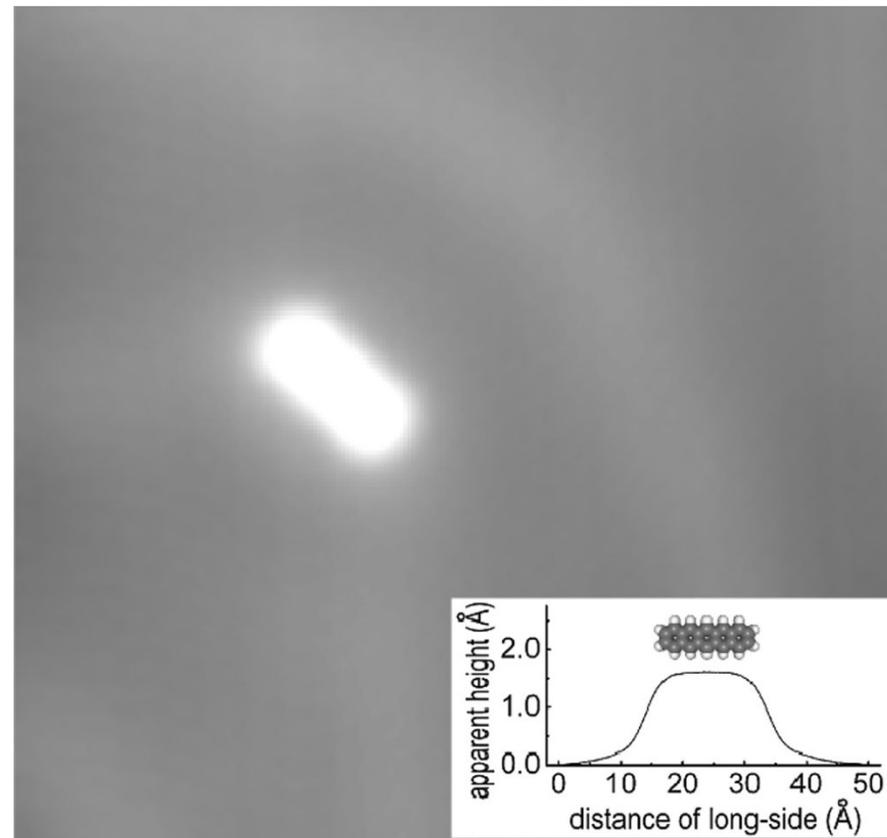
L'ibridizzazione degli orbitali molecolari con quelli del substrato non consente di avere un'immagine chiara degli orbitali stessi in STM. Qui, è stato interposto tra pentacene e rame uno strato di NaCl. L'interazione molecola - NaCl è molto piccola, quindi non c'è ibridizzazione.



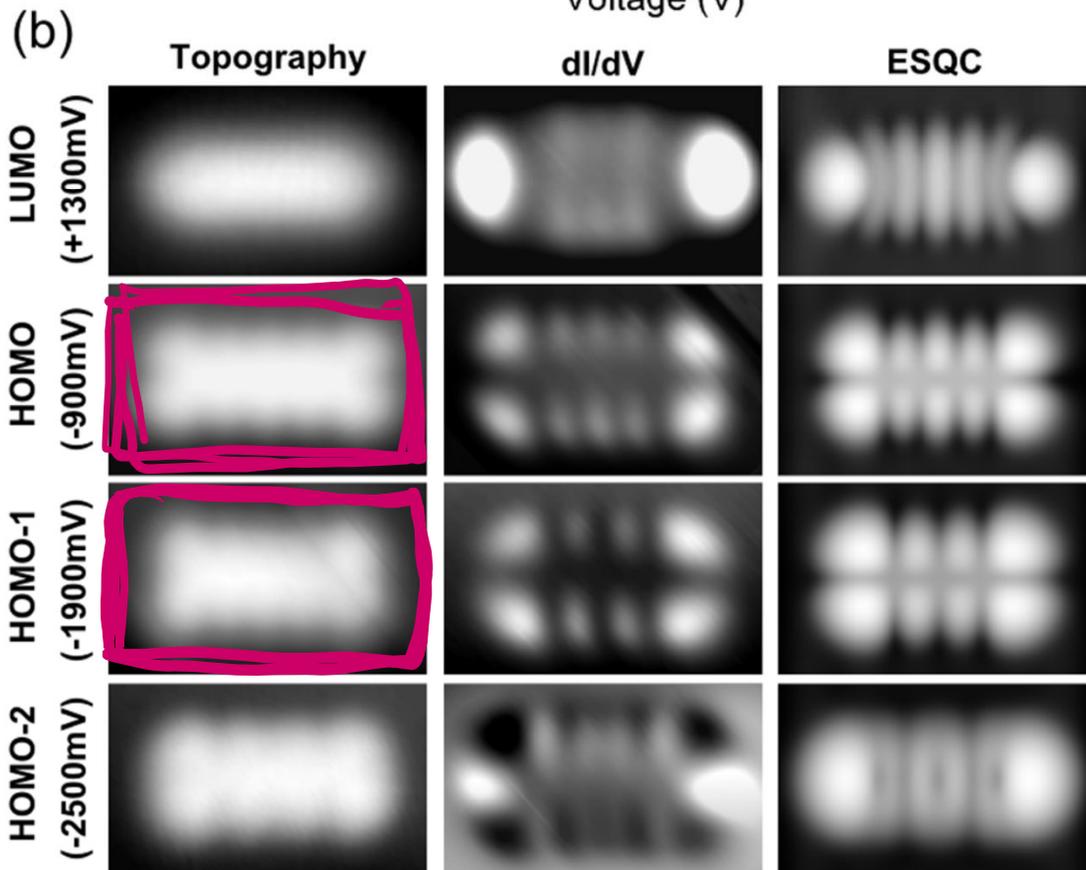
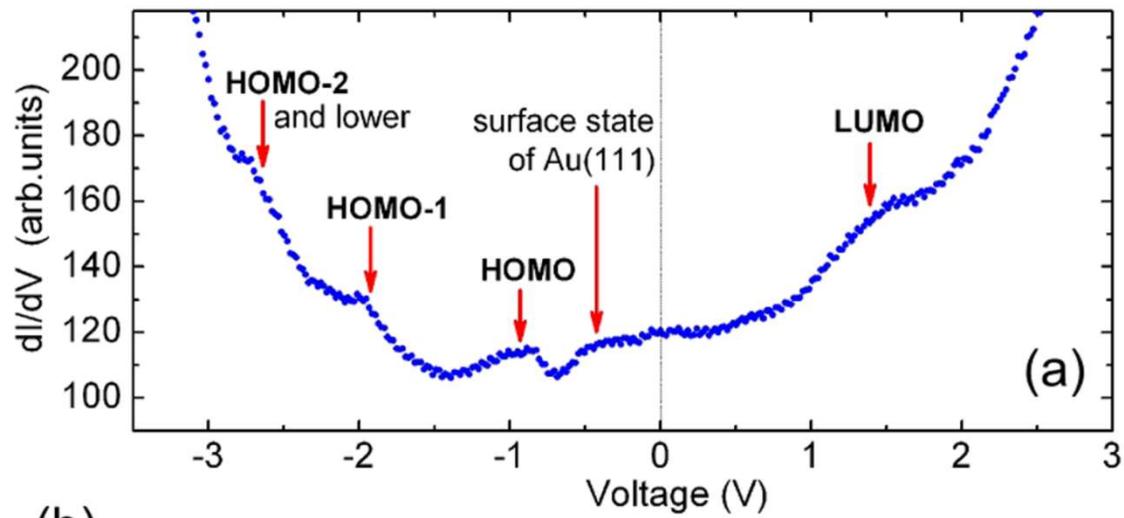
Inoltre, la risoluzione migliora se la punta viene funzionalizzata con una molecola di pentacene raccolta dalla superficie.

## Pentacene/Au(111)

Vado in cerca di una molecola adsorbita sul vertice della *herring bone*. E' nella condizione più stabile perche è il sito più reattivo. In questo modo posso ripetere molte volte le misure STS finchè ho una buona statistica

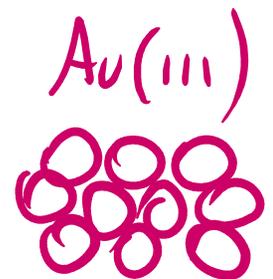
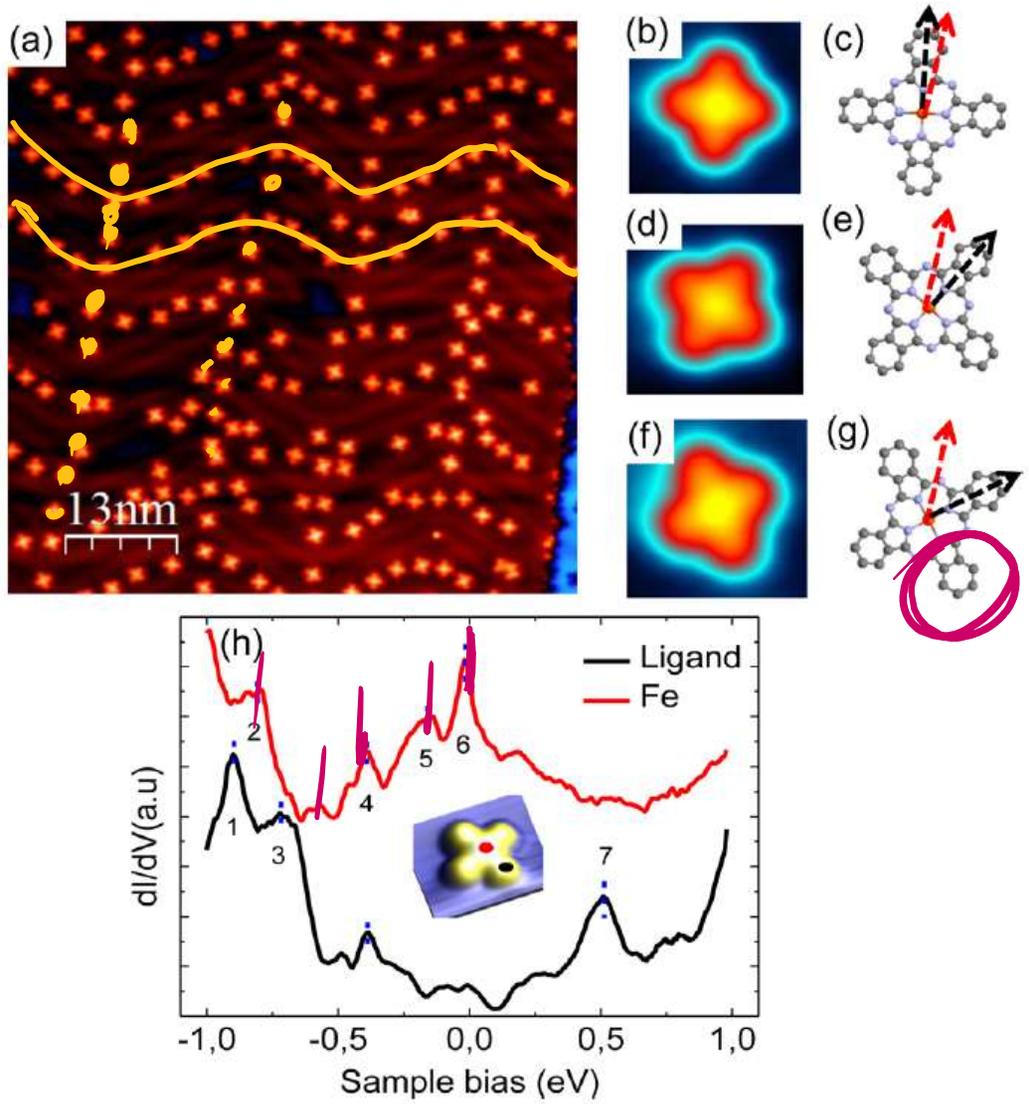


PRL **102**, 176102 (2009)

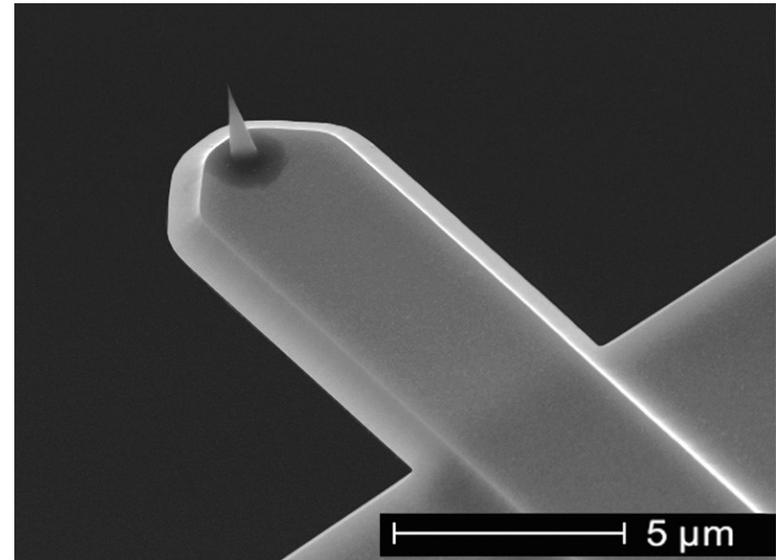
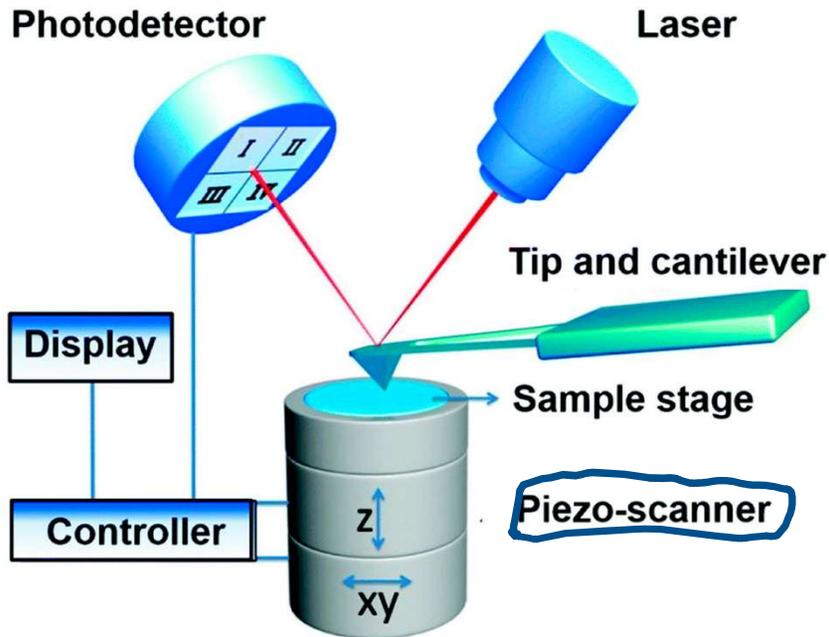


PRL **102**, 176102 (2009)

# STS (Scanning Tunneling Spectroscopy)



# AFM – Atomic Force Microscope



CONTACT MODE



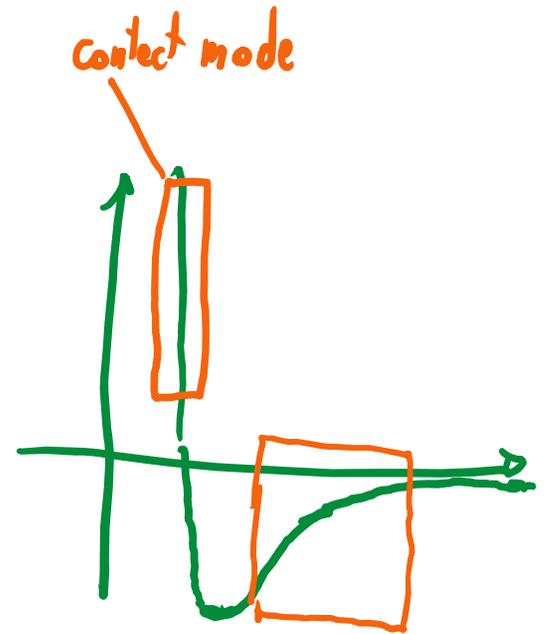
→ costruisco una mappa  $z$

→ con un feedback  
sulla posizione del raggio  
riflesso  
↓  
correggo  $z$  con piezo elettrico

# CONTACT MODE

→ rischio di modificare la superficie

# NO-CONTACT MODE

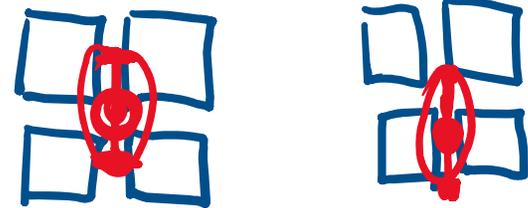


- Mettere il cantilever in oscillazione:

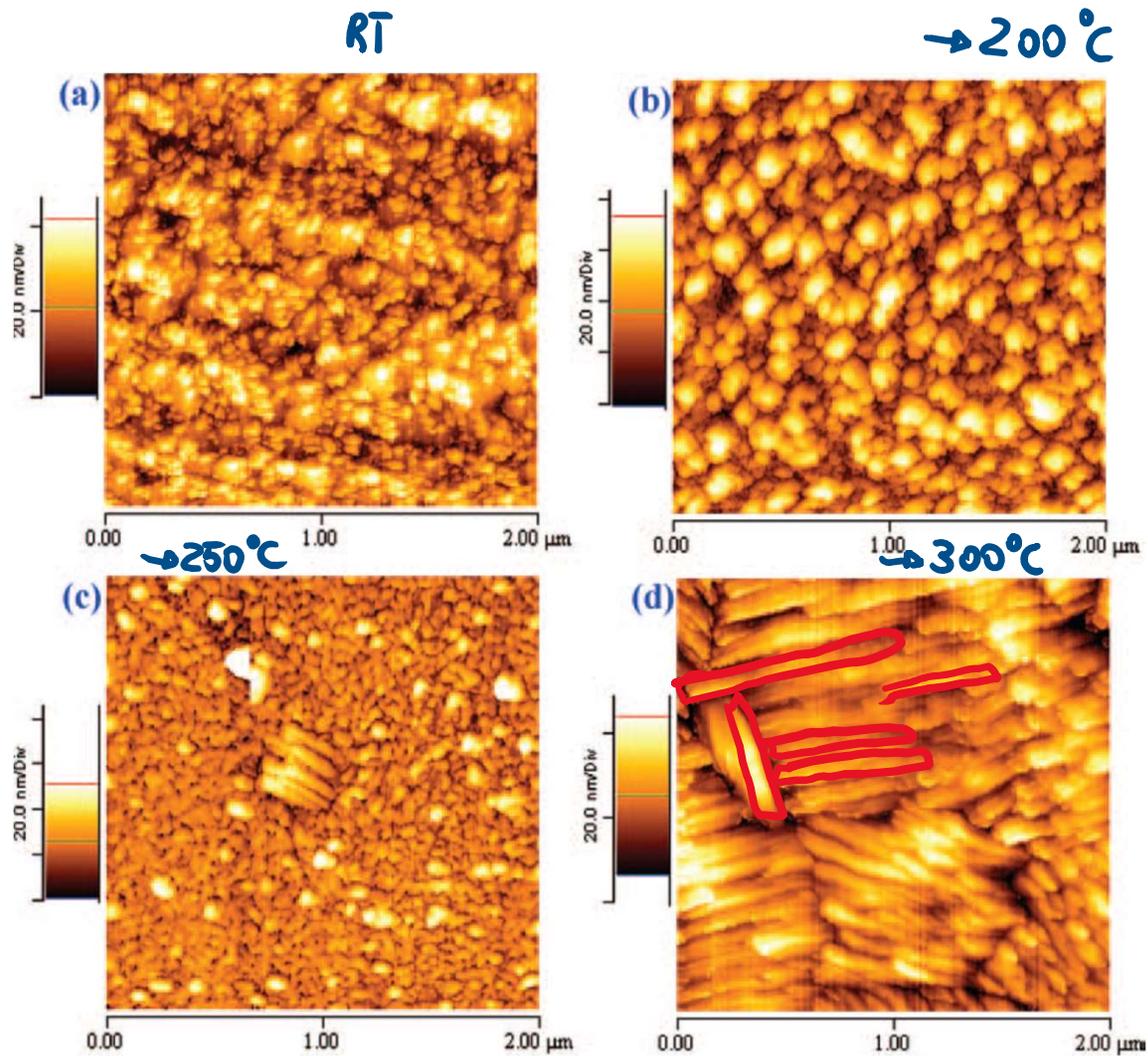


- Mi avvicino alla superficie

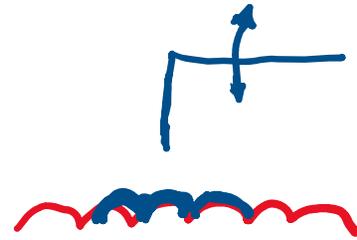
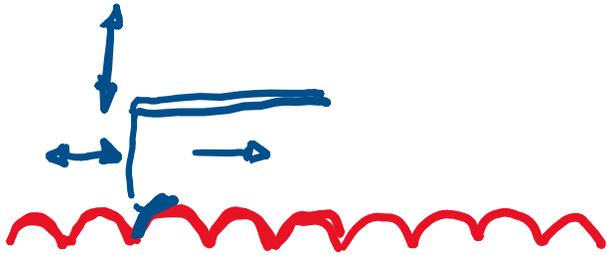
→ la punta sente attrazione



# Contact AFM: morfologia di film organici



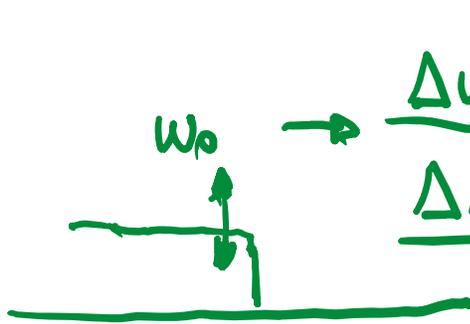
50 nm di ZnPc su Si(111).



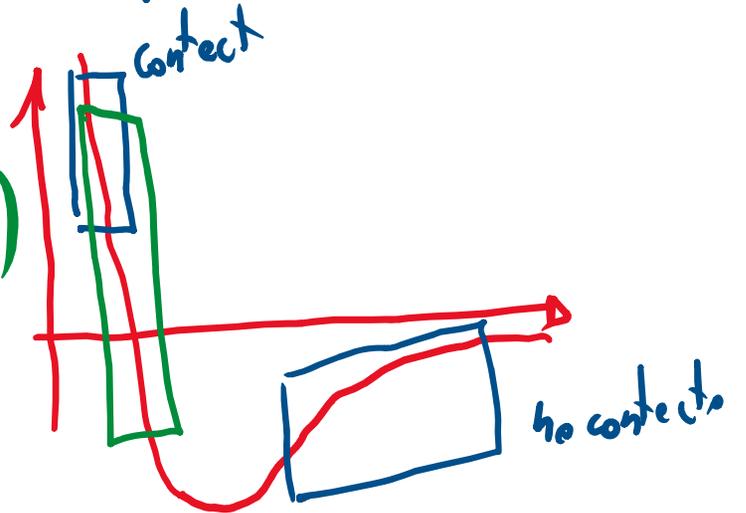
NON HO RISOLUZIONE ATOMICA

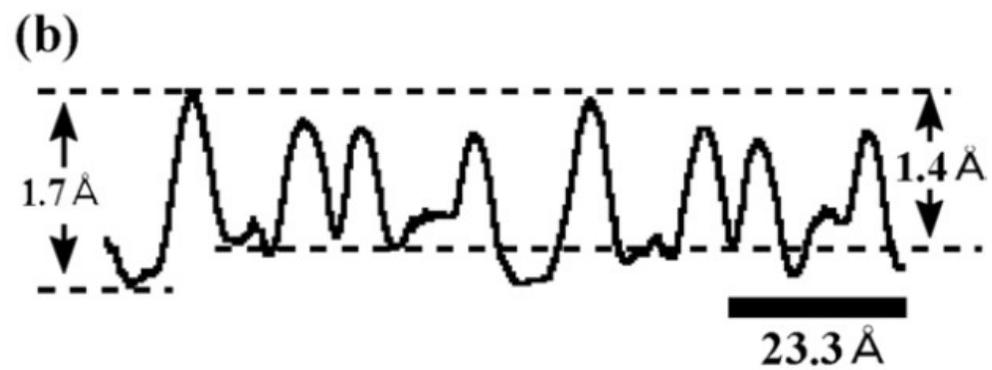
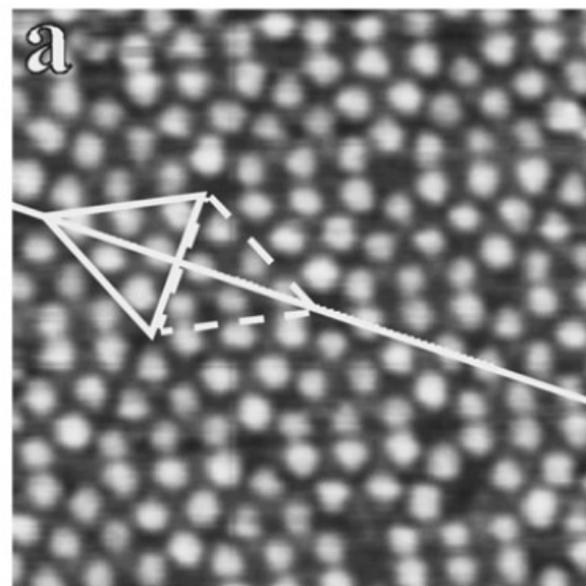
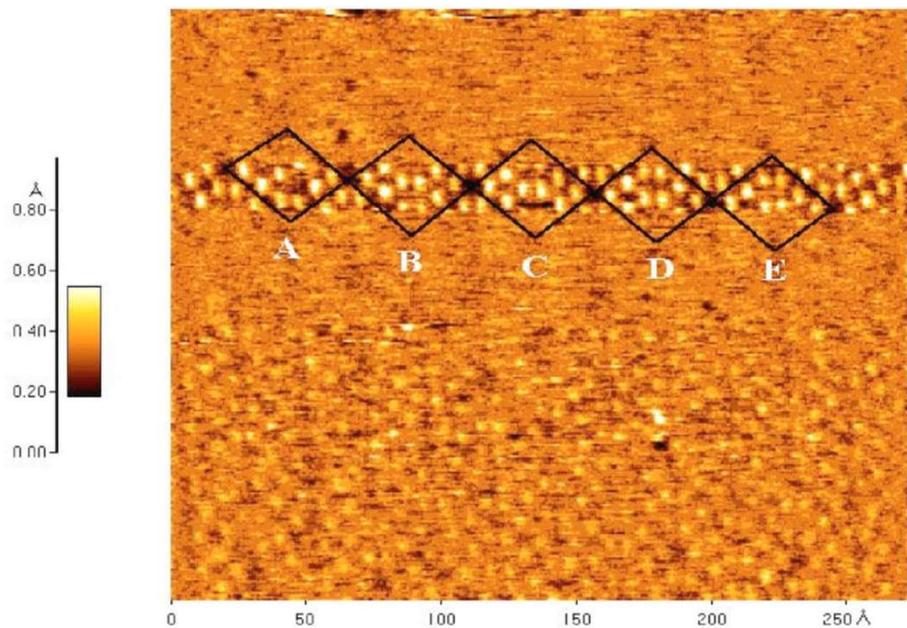
③ TAPPING MODE

NO-CONTACT più con contatto:

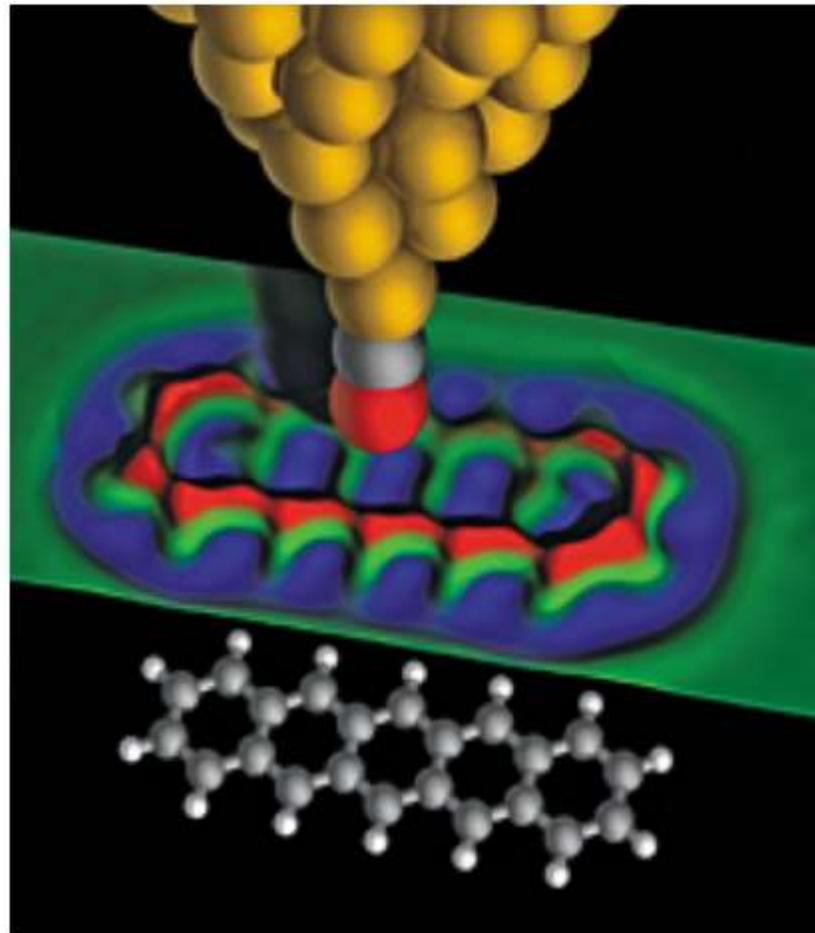


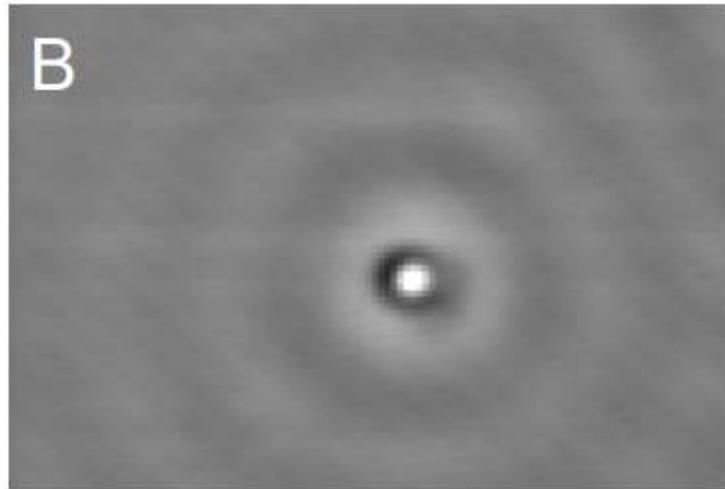
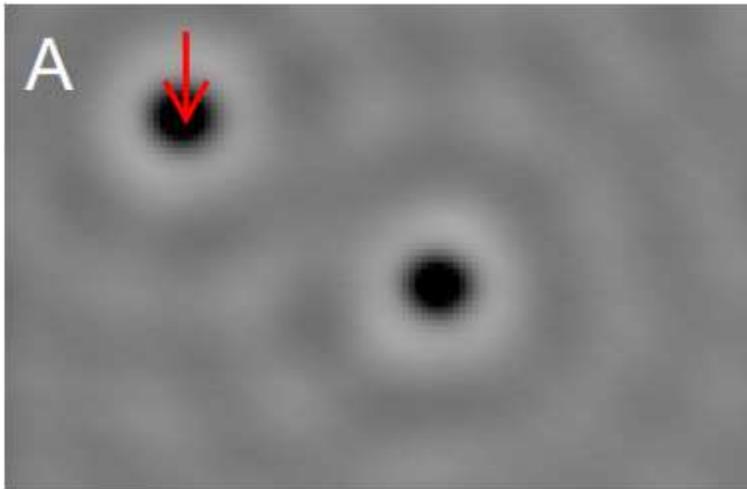
$\frac{\Delta\omega}{\Delta A}$  (cambio frequenza)  
(cambio ampiezza)





Per rendere l'interazione punta-campione il più possibile sensibile a minimi cambiamenti della struttura elettronica del campione, si funzionalizza la punta di un STM con una molecola di CO e si usa STM in modalità AFM, con una frequenza di oscillazione di cui si misurano le variazioni.

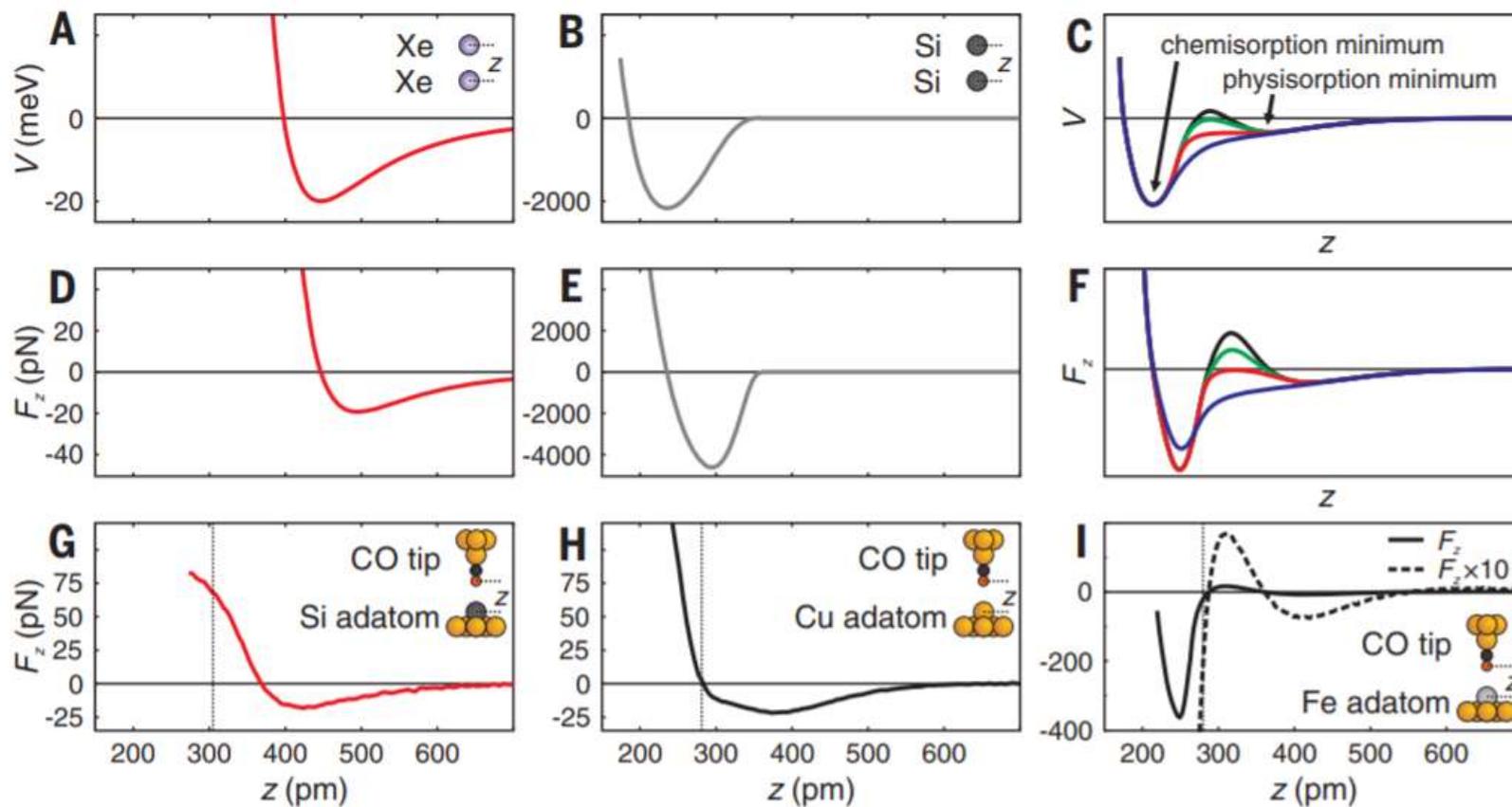




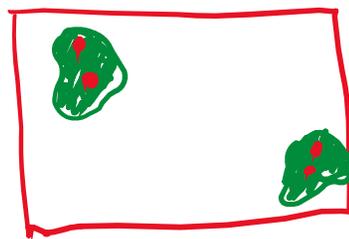
Gross et al., Science 2009, vol. 325, 1110-1113

L' AFM misura la forza che la punta sente per effetto del potenziale di interazione con la superficie. Nell'esempio riportato qui, i pannelli A-C riportano il potenziale calcolato in casi, rispettivamente, di fisisorbimento, chemisorbimento e chemisorbimento a seguito di un fisisorbimento. I pannelli D-F sono il calcolo delle forze in gioco (differenziali delle curve A-C).

I pannelli G-I sono le forze misurate con AFM con punta funzionalizzata con una molecola di CO che si avvicina a adatomii via via più reattivi presenti su una superficie.



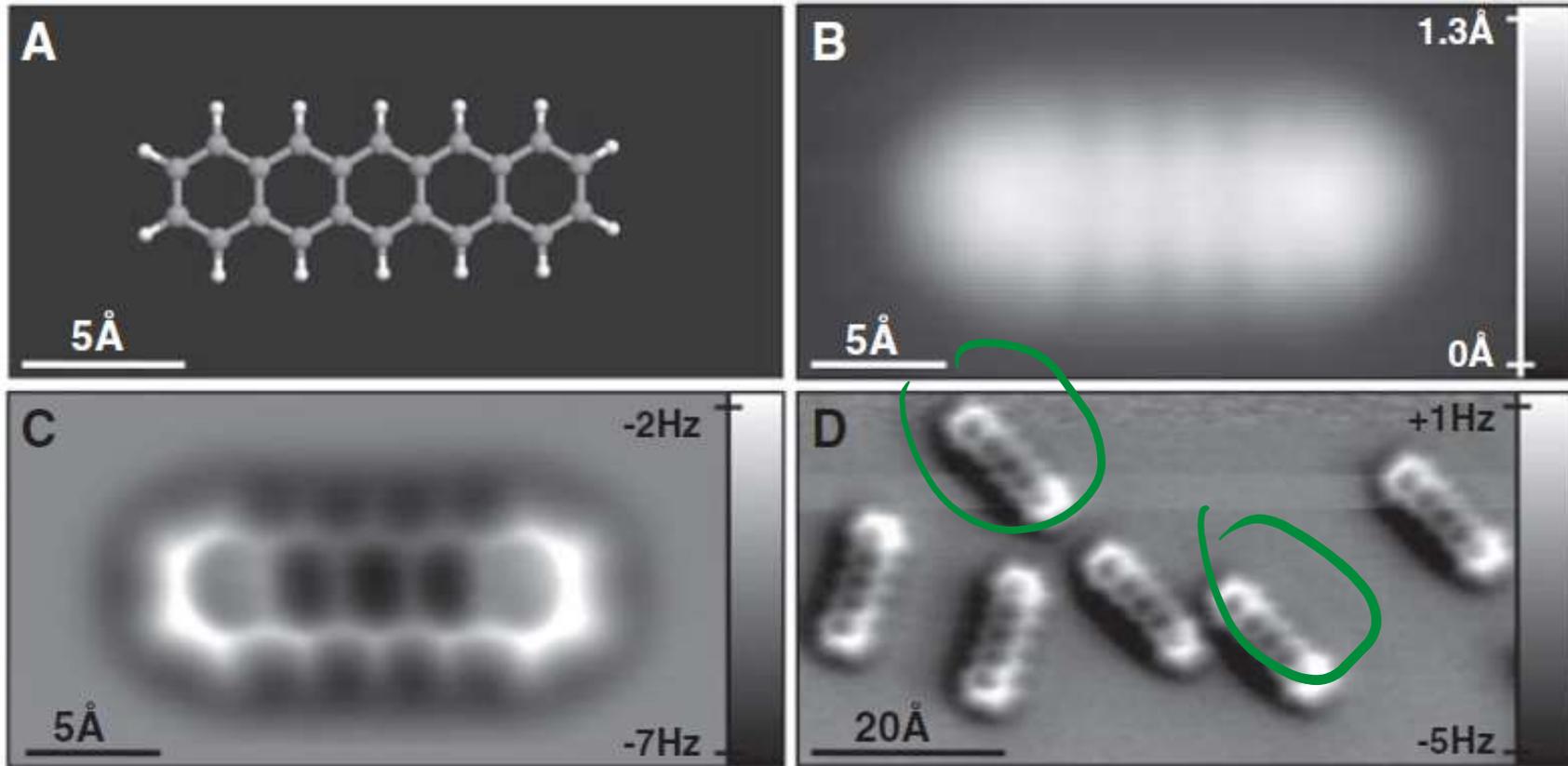
1. Creare delle isole NaCl sulla superficie



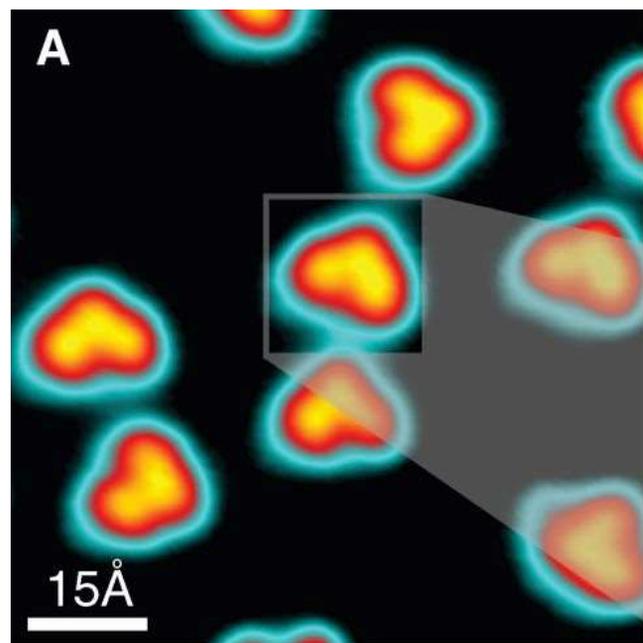
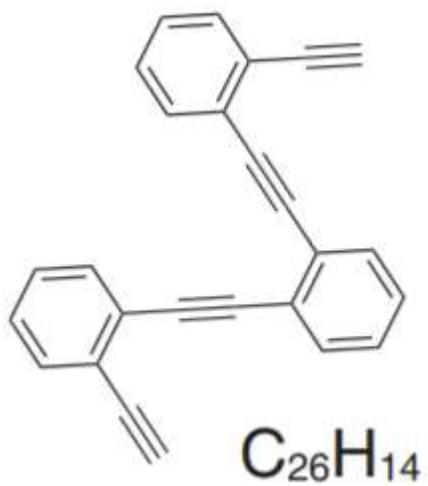
2. Deposito poche molecole di CO

3. Recupero con le punte 1 molecola di CO (tip functionalization)

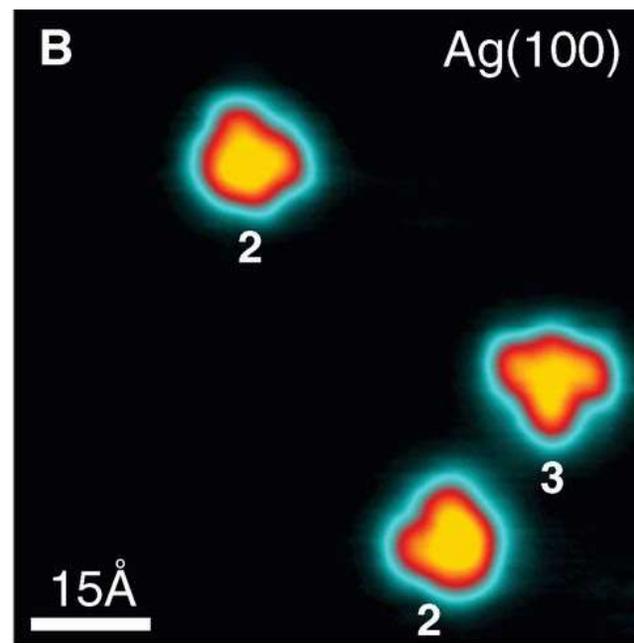
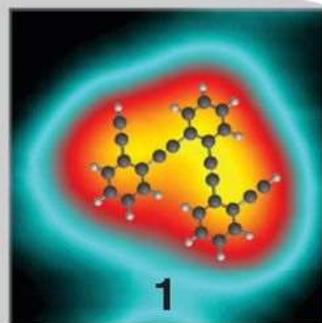
4. Deposito molecole che mi interessano e le guardo —

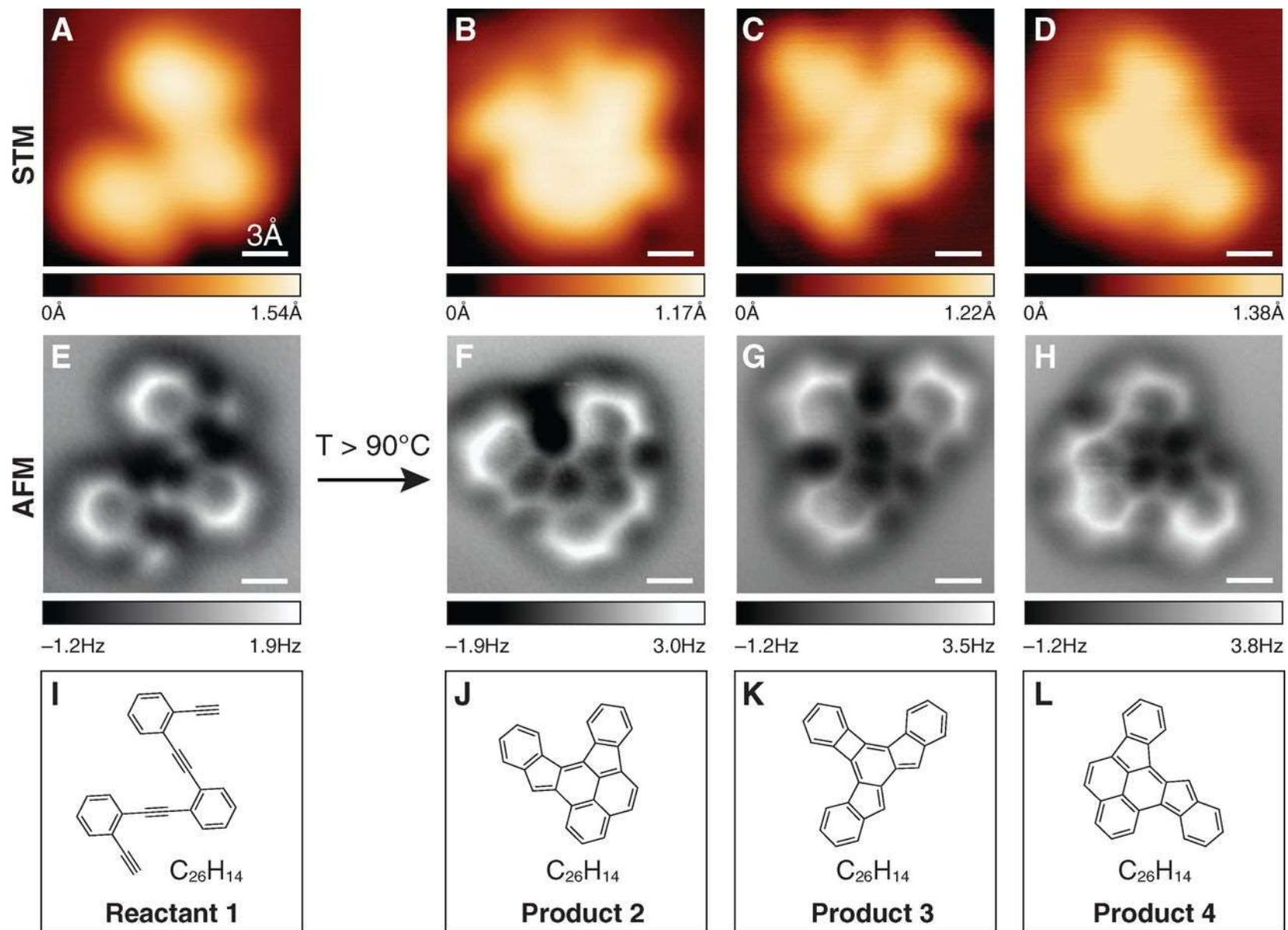


10.2 - 0.4 Å



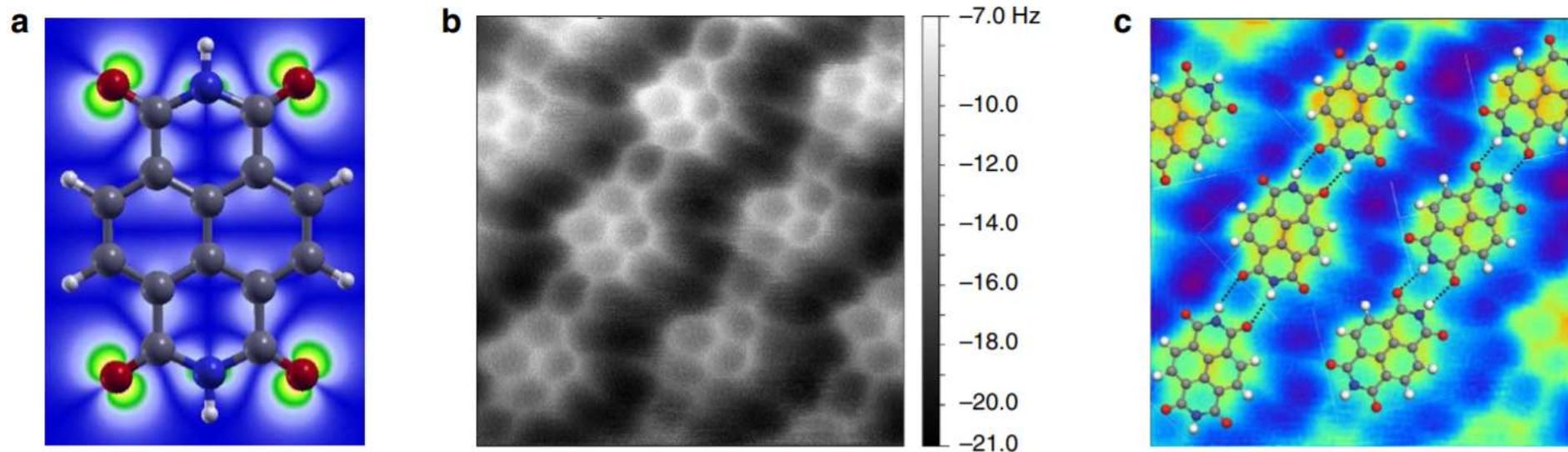
$T > 90^\circ\text{C}$

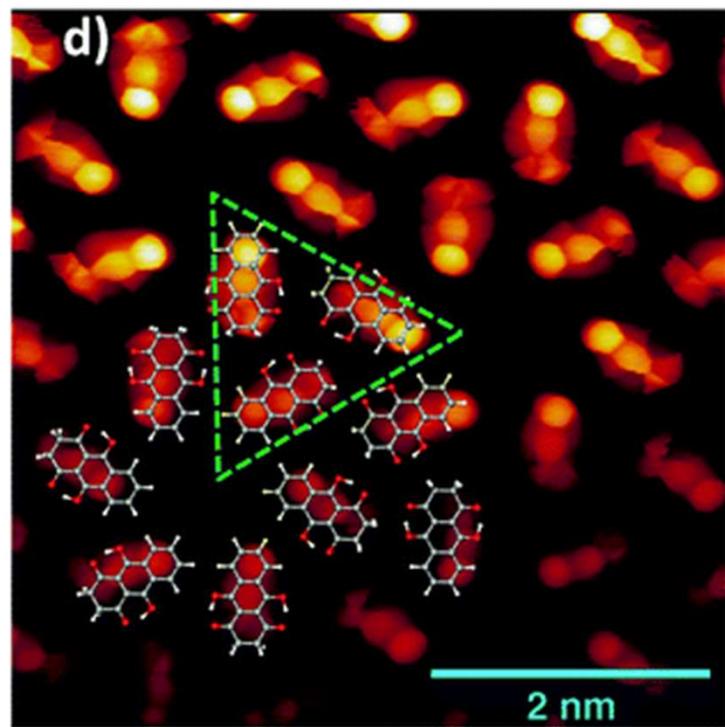
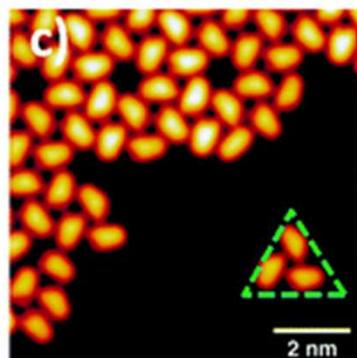
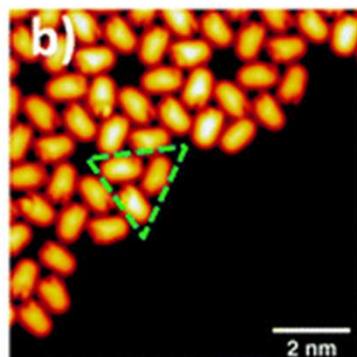
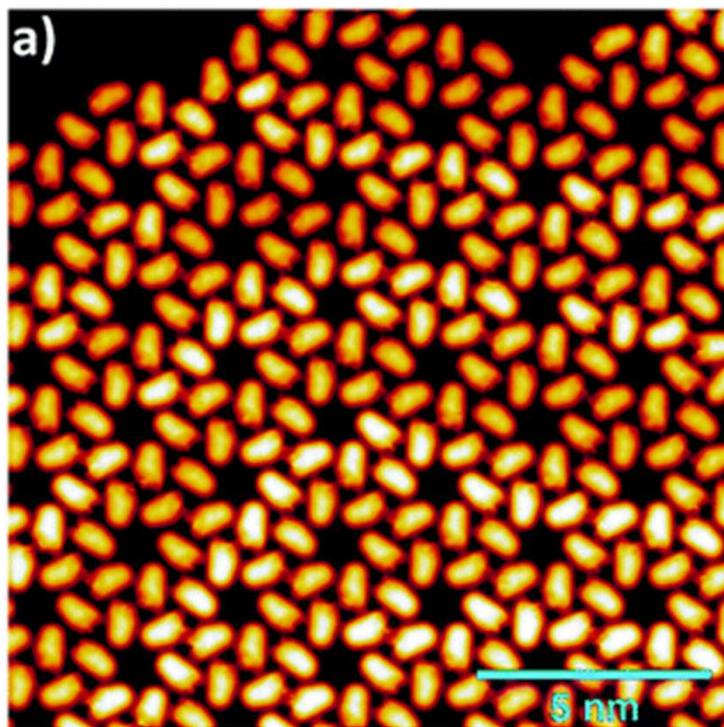
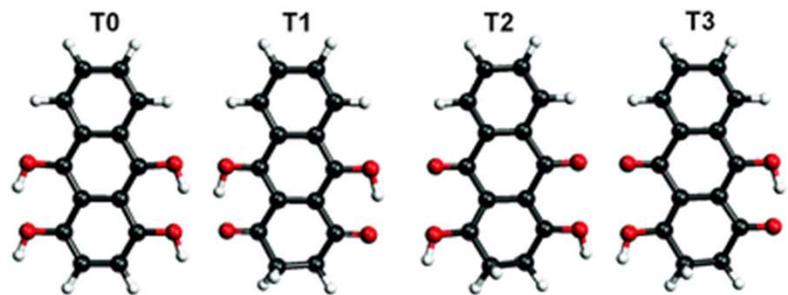


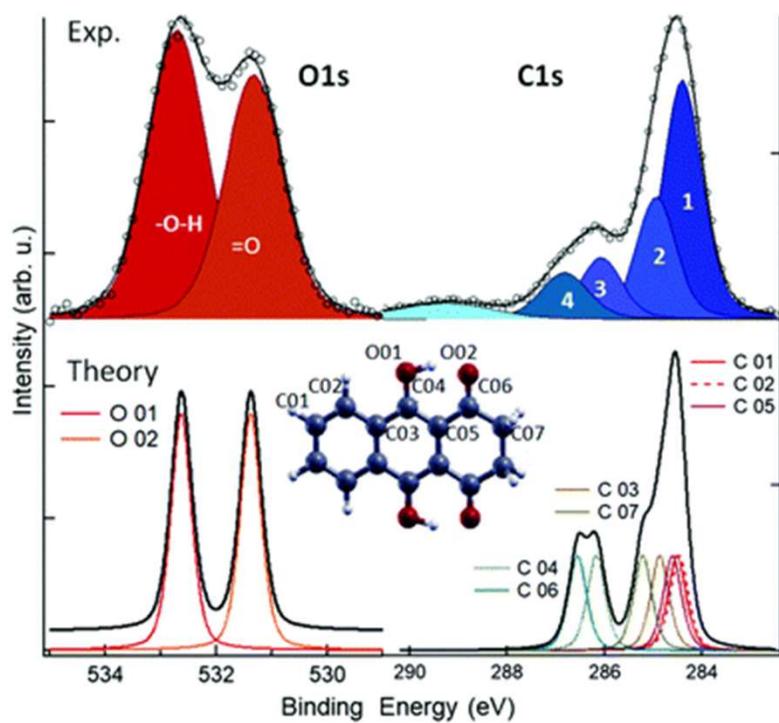
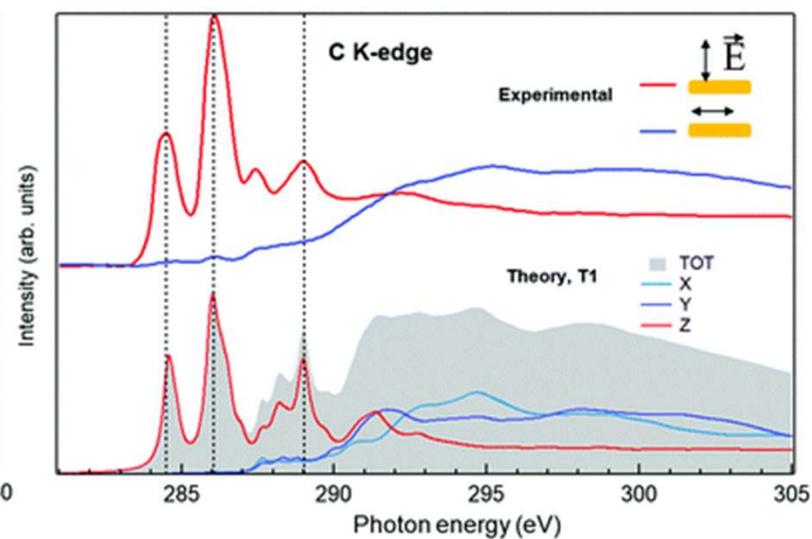
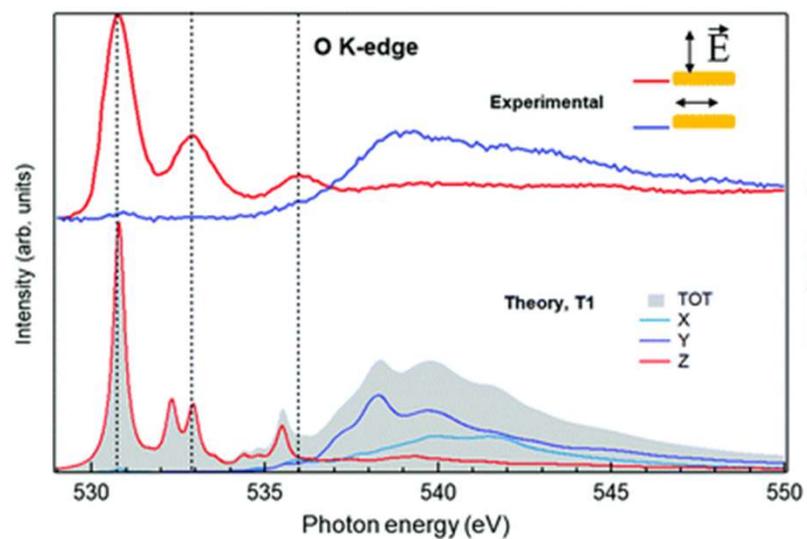


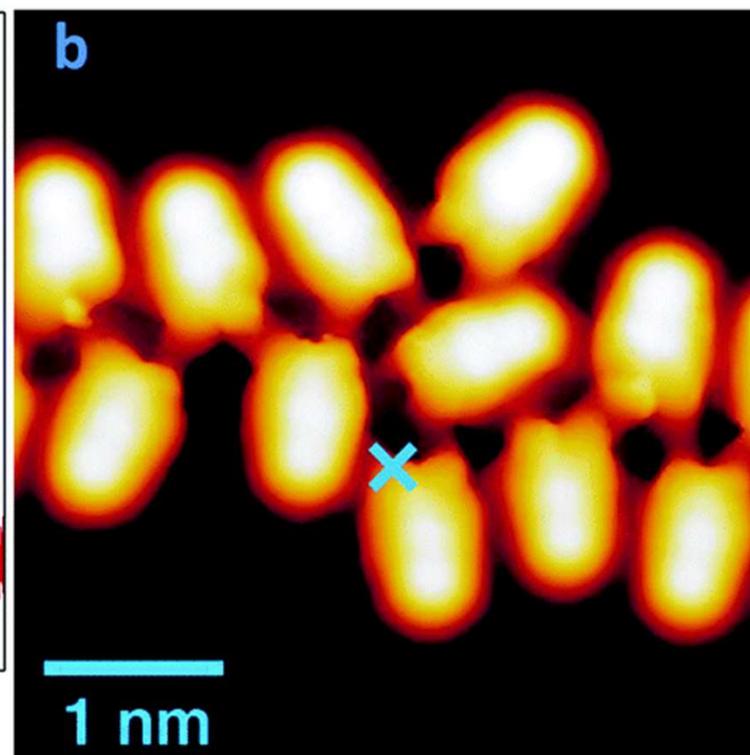
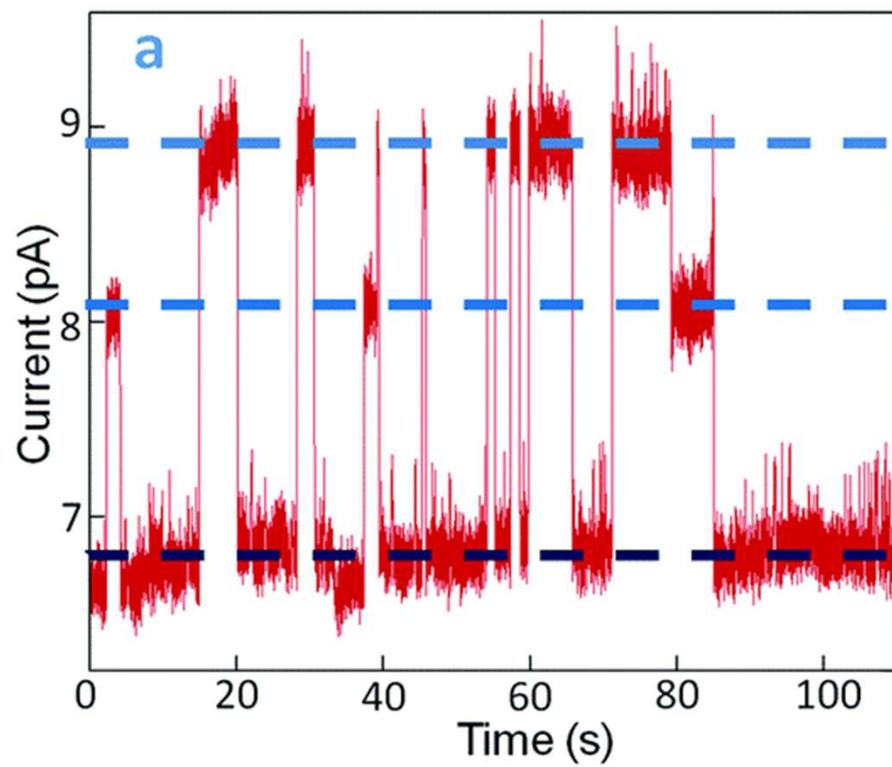
# Naphthalenetetracarboxylic diimide

NTCDI

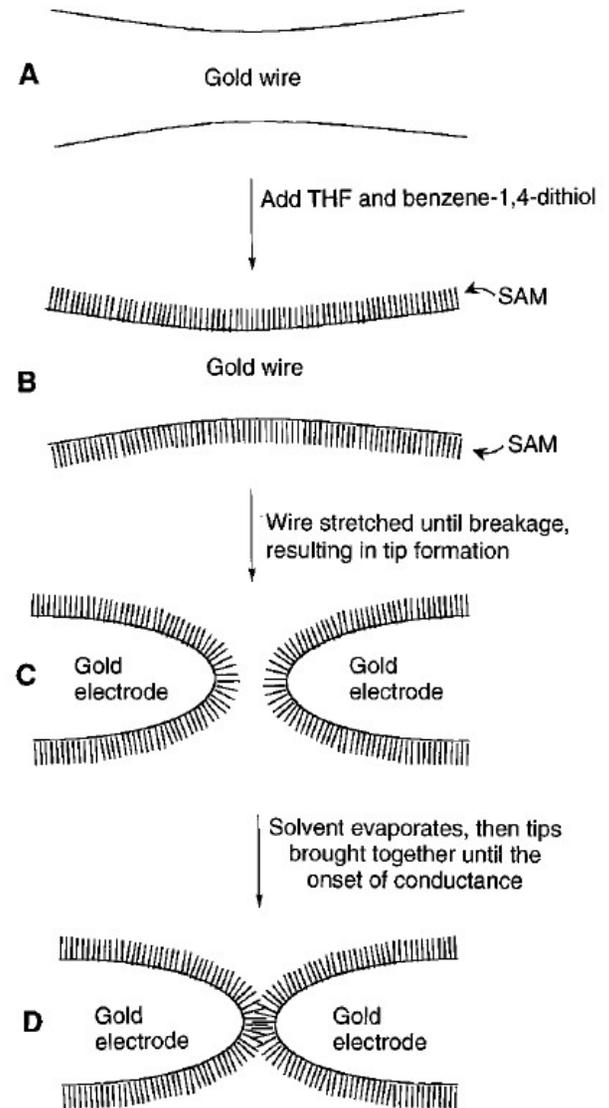
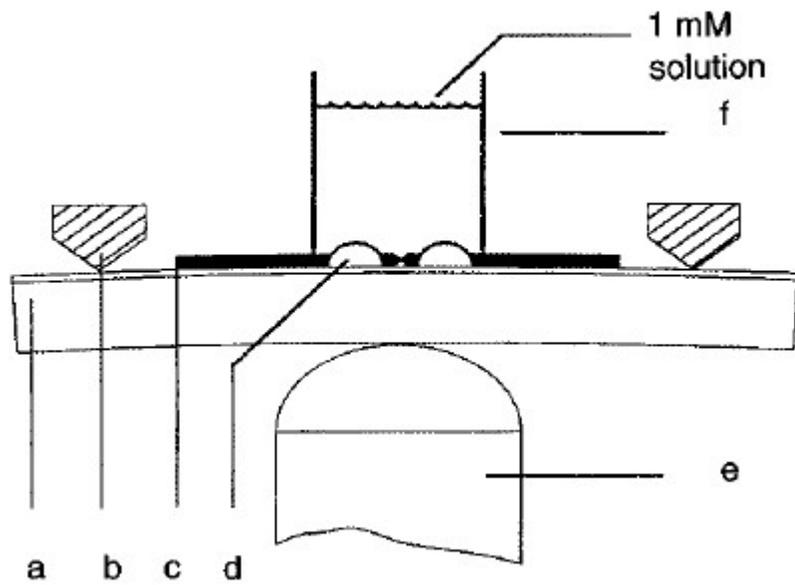






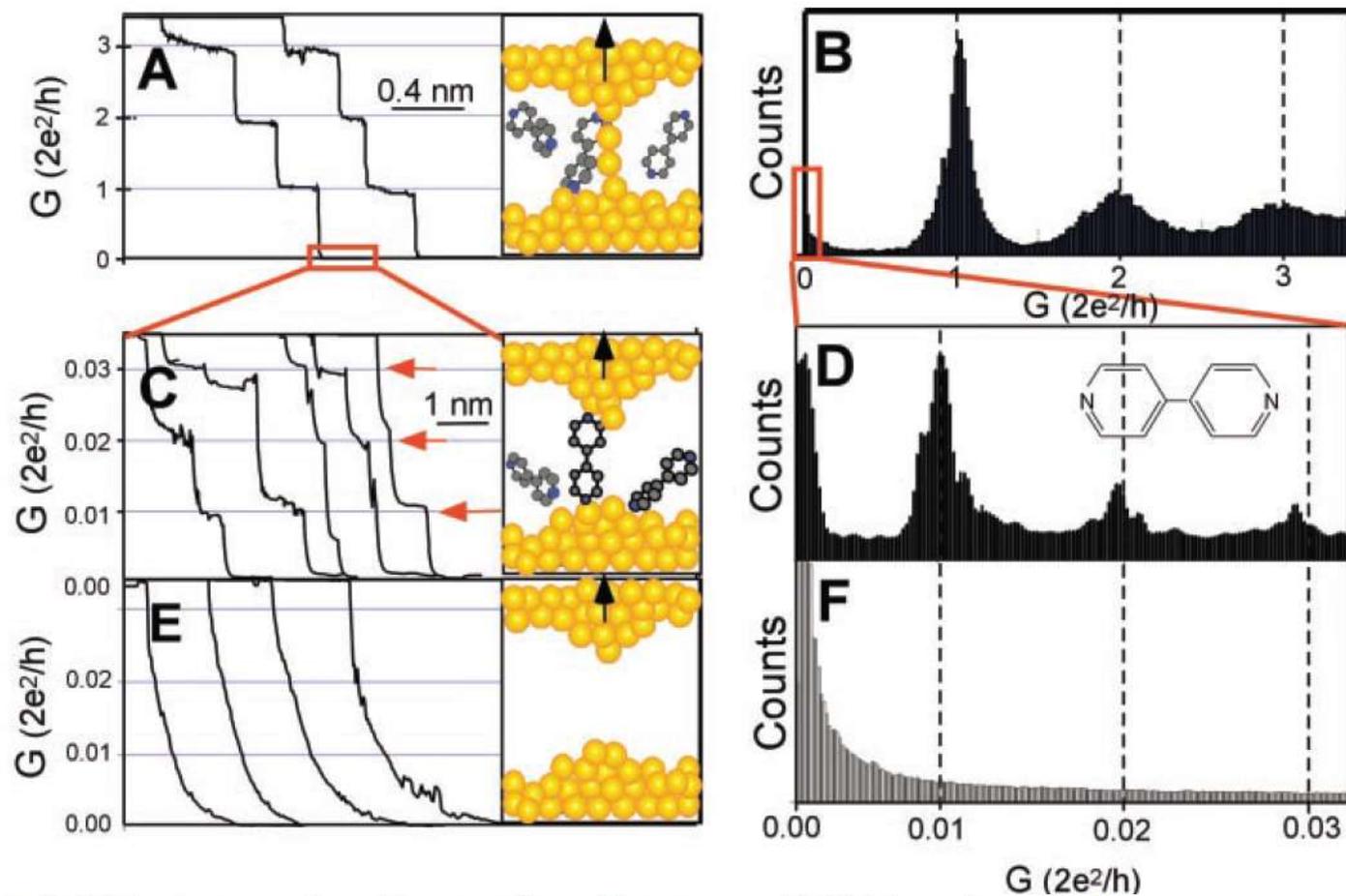


# Single molecule conductance



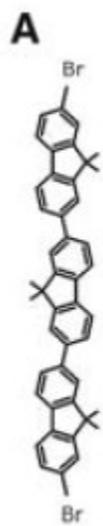


# Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions

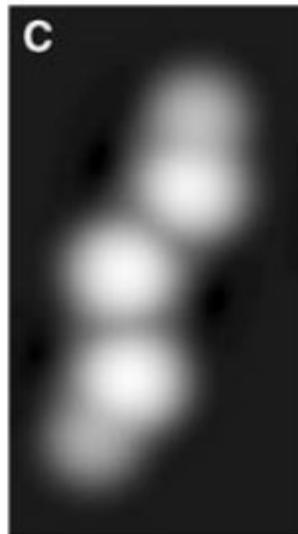


$G_0 = \frac{2e^2}{h}$  è la conducibilità di un atomo di oro o di un filo di pochi atomi di oro. Gli step che si osservano nella conducibilità nei pannelli A e C sono misurati in funzione della distanza punta-campione e sono dovuti : (A) a punti di contatto punta-campione costituiti da 1,2,3 fili monoatomici; (C) a singole molecole come punto di contatto, in diverse configurazioni

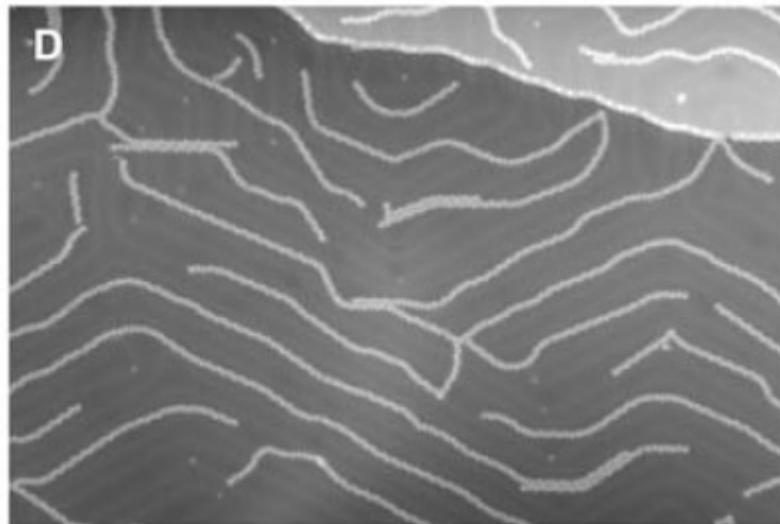
**Fig. 1.** (A) Conductance of a gold contact formed between a gold STM tip and a gold substrate decreases in quantum steps near multiples of  $G_0$  ( $= 2e^2/h$ ) as the tip is pulled away from the substrate. (B) A corresponding conductance histogram constructed from 1000 conductance curves as shown in (A) shows well-defined peaks near  $1 G_0$ ,  $2 G_0$ , and  $3 G_0$  due to conductance quantization. (C) When the contact shown in (A) is completely broken, corresponding to the collapse of the last quantum step, a new series of conductance steps appears if molecules such as 4,4' bipyridine are present in the solution. These steps are due to the formation of the stable molecular junction between the tip and the substrate electrodes. (D) A conductance histogram obtained from 1000 measurements as shown in (C) shows peaks near  $1 \times$ ,  $2 \times$ , and  $3 \times 0.01 G_0$  that are ascribed to one, two, and three molecules, respectively. (E and F) In the absence of molecules, no such steps or peaks are observed within the same conductance range.

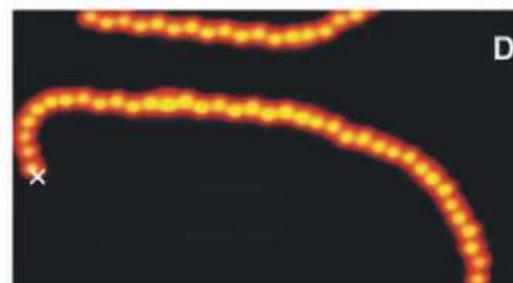
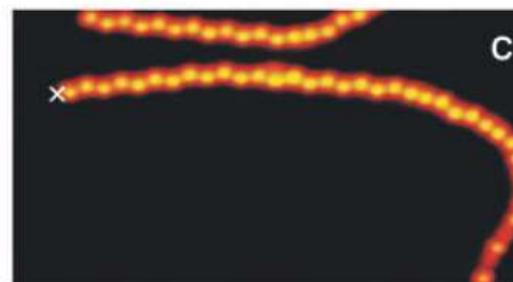
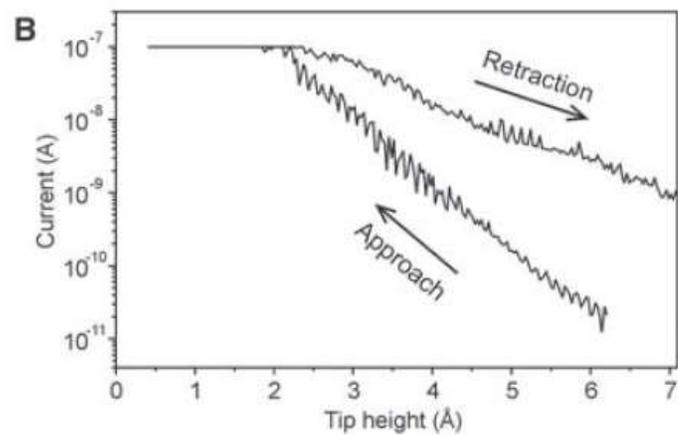
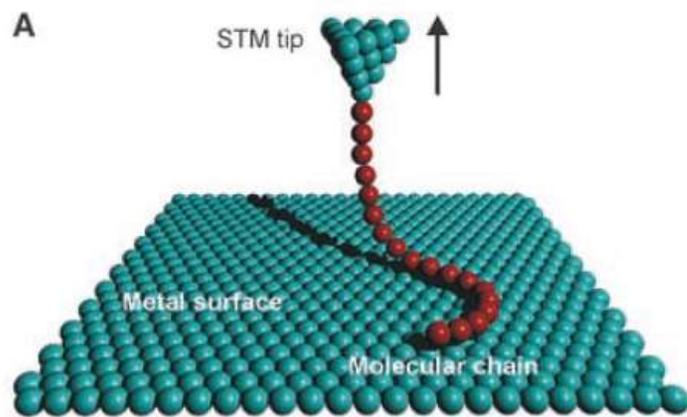


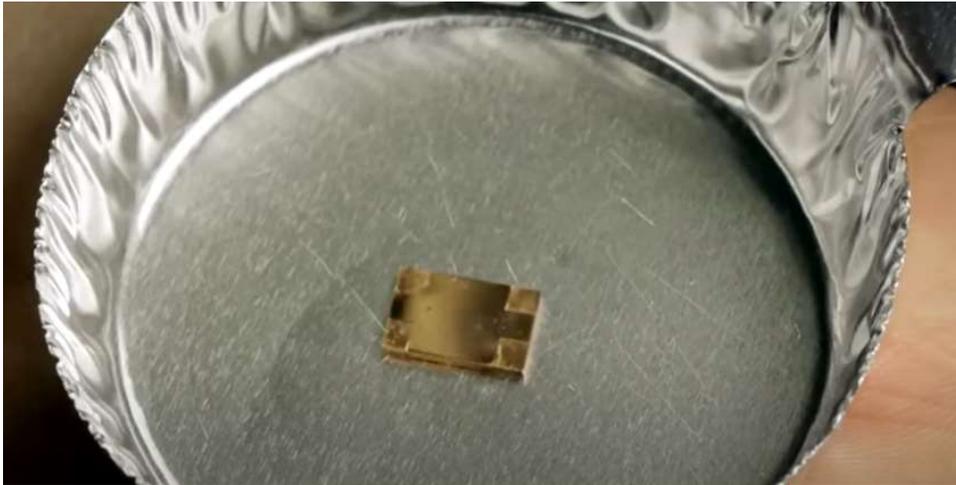
*Experiment*



*Calculation*







<https://youtu.be/oSCX78-8-q0?list=RDCMUC8cc4pVKVHG7A9fbNsRNrLQ>