

Manuela Scarselli e Anna Sgarlata

Dipartimento di Fisica dell'Università di Roma "Tor Vergata"

✉ manuela.scarselli@roma2.infn.it; anna.sgarlata@roma2.infn.it

Le microscopie a scansione di sonda

RIASSUNTO Le nanoscienze e lo studio della materia sulla scala nano, tramite moderne tecniche di microscopia, dal punto di vista didattico formativo rappresentano uno strumento estremamente utile e potente per introdurre concetti della meccanica quantistica. Abbiamo illustrato i principi base delle microscopie a scansione di sonda più utilizzate nei laboratori di ricerca e dalle industrie: la microscopia ad effetto tunnel e quella a forza atomica, entrambe in grado di misurare le proprietà fisiche ed elettroniche della materia su scala atomica ed in tempo reale.

ABSTRACT Nanoscience and the study of matter on the nanoscale, using modern microscopy techniques, represent an extremely useful and powerful tool for introducing concepts of quantum mechanics from the educational point of view. We have illustrated the basic principles of scanning probe microscopies most used in research laboratories and industries: scanning tunneling and atomic force microscopy, both capable of measuring the physical and electronic properties of matter on the atomic scale and in real time.

1. Quali sono le dimensioni degli atomi? È possibile “vederli”?

Fino a qualche decina di anni fa sui libri di testo, in particolare per i licei, si trovava espressamente scritto “*non si possono vedere gli atomi*”. Tale affermazione nasce dalla teoria sviluppata da Abbè (1872) che, lavorando insieme a Zeiss, aveva trovato una formula per esprimere il limite di risoluzione D :

$$D = \frac{\lambda}{2n \sin \theta}$$

dove λ è la lunghezza d'onda della sonda usata, n è l'indice di rifrazione del mezzo e $\sin \theta$ è il seno dell'angolo sotto cui viene visto l'oggetto. Dato che sia n che $\sin \theta$ sono circa uguali a 1, di fatto questa formula ci dice che la risoluzione dipende dalla lun-

ghezza d'onda λ . Nel caso del microscopio ottico, che usa come sorgente la luce visibile, la risoluzione è dell'ordine delle centinaia di nanometri, mentre nel caso del microscopio elettronico si può raggiungere una risoluzione dell'ordine di qualche nanometro in quanto la sorgente è costituita da elettroni con λ pari a

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Nel 1982 si verifica una vera e propria ‘rivoluzione microscopica’, quando il Prof. Heinrich Rohrer ed il suo giovane studente Gerd Binnig pubblicano la prima immagine che mostra gli atomi di Silicio perfettamente ordinati sulla superficie [1]. Il limite imposto dalla teoria di Abbè è superato: nasce il microscopio STM. L'acronimo si riferisce alle seguenti caratteristiche della tecnica sperimentale.

S: Scanning, perché dotata di una punta che ‘spazza’ (scan) letteralmente la superficie del campione

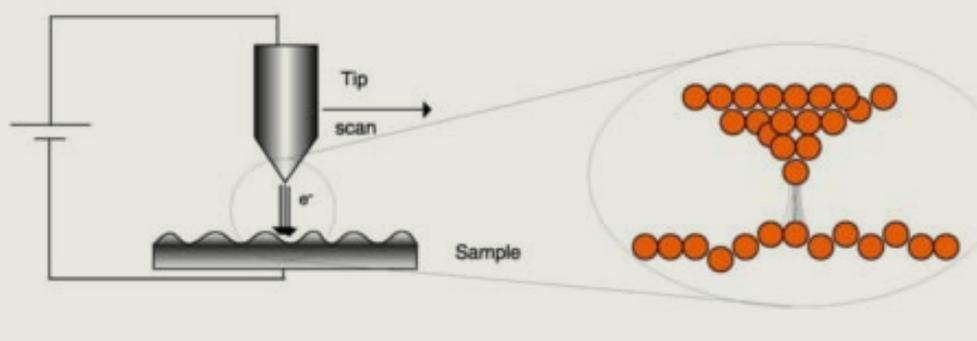
T: Tunneling, perché il principio di funzionamento è l'effetto tunnel quantistico

M: Microscopy, perché permette di ottenere immagini della superficie con una risoluzione inferiore all'Å

La comunità scientifica internazionale intuì rapidamente l'impatto che tale tecnica avrebbe avuto nel mondo della ricerca e dopo soli quattro anni dalla sua introduzione, Rohrer e Binnig insieme a Ernst Ruska inventore del microscopio elettronico vennero insigniti del premio Nobel per la Fisica nel 1986. Nello stesso anno Gerd Binnig e Christoph Gerber intuirono che, con opportune modifiche della strumentazione STM, avrebbero potuto misurare la forza che si esercita tra una punta e la superficie del campione piuttosto che la corrente di tunnel [2]. Il risultato del loro lavoro fu la realizzazione nel 1986 del primo microscopio a forza atomica, o Atomic Force Microscope (AFM) [3-5].

Entrambe le tecniche sperimentali misurano l'interazione che si stabilisce ad una certa distanza tra

Fig. 1 Schema che mostra il principio di funzionamento del microscopio STM costituito da una punta posta così vicina alla superficie del campione conduttore che quando è applicata una differenza di potenziale di bias scorre una corrente per effetto tunnel che dipende esponenzialmente dalla distanza punta-campione



una punta a terminazione atomica e la superficie di un campione, registrando durante la scansione un segnale che viene decodificato e trasformato in un'immagine da cui si possono ricavare informazioni quantitative ad alta risoluzione spaziale di svariate proprietà del materiale, dalla rugosità alla morfologia, dalle proprietà meccaniche, a quelle elettriche e chimiche. Con tali microscopi si arriva persino a vedere e manipolare gli atomi proprio come previsto da Feynman nella sua celebre lezione dal titolo: "There is plenty of room at the bottom" [6]. Questo principio di funzionamento ha dato origine ad una famiglia di microscopi a scansione di sonda (SPM, Scanning Probe Microscopy) concepiti in modo da misurare una specifica proprietà di interesse. Alcuni esempi sono: microscopio elettrostatico (EFM), magnetico (MFM), elettrochimico (SECM) e molti altri. Attualmente si contano circa 40 tecniche SPM messe a punto da gruppi di ricerca in tutto il mondo. Pochi anni dopo l'introduzione dell'STM e dell'AFM è stato possibile reperire strumenti commerciali di facile utilizzo. Questo ha permesso a molti centri di ricerca pubblici e industriali di dotarsi di tali apparati rinforzando ulteriormente l'interesse delle diverse comunità scientifiche e favorendo collaborazioni interdisciplinari che coinvolgono gruppi di ricerca in fisica, chimica, biologia e scienza dei materiali.

2. Il microscopio STM: come funziona e quali sono le modalità di misura

L'idea di usare l'effetto tunnel quantistico (George Gamov 1928) per ottenere immagini della superficie con risoluzione atomica è geniale. Il principio di funzionamento del microscopio STM è infatti molto semplice (Figura 1): si prende una punta metallica e un campione, anch'esso conduttore, e si pone tra loro una differenza di potenziale (normalmente di pochi V) detta potenziale di bias V_{bias} . Inizialmente (punta-campione lontani) non succede nulla, ma non appena la distanza punta-campione diventa dell'ordine di pochi nm, comincia a scorrere (per

effetto tunnel) una corrente I_{tunnel} ovvero esiste una certa probabilità che gli elettroni riescano a superare la barriera di potenziale, rappresentata dalla regione di vuoto che separa i 2 elettrodi, dando luogo ad una corrente (vedi figura 1) che dipende non solo dalla tensione applicata, ma soprattutto dalla distanza punta-campione [7].

Il segreto della grande risoluzione del microscopio risiede proprio nella dipendenza esponenziale della corrente dalla distanza: basta misurare variazioni di corrente dell'ordine dei nanoAmpère (cosa che si riesce a fare bene) per arrivare a determinare variazioni di distanza dell'ordine delle frazioni di Å.

In figura 2 (Prof. Dr. Bert Voigtländer, Forschungszentrum Jülich GmbH) è riportato un fotogramma del video acquisito con un microscopio elettronico a scansione che mostra un microscopio STM mentre misura una superficie di Ru (001) sulla quale sono depositati cluster di Pb.

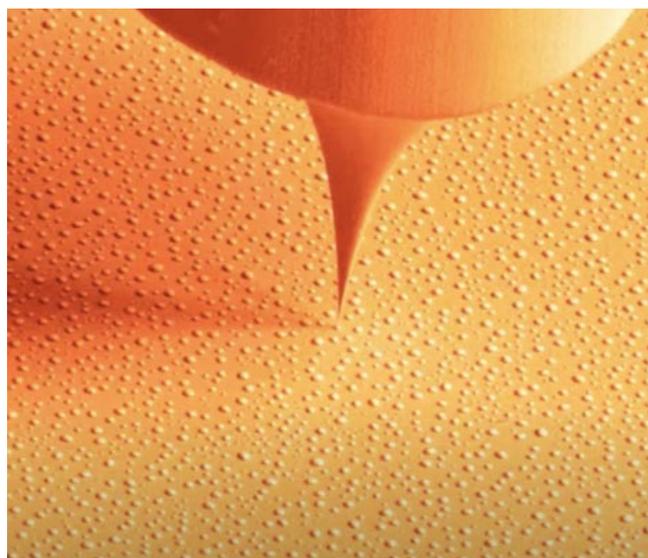


Fig. 2 Fotogramma estratto da un filmato acquisito con un microscopio elettronico a scansione che mostra un microscopio STM mentre misura una superficie di Ru (001) sulla quale sono depositati cluster di Pb [www.youtube.com/watch?v=LDKnhfdBj3Yfa, Prof. Dr. Bert Voigtländer (Forschungszentrum Jülich GmbH)].

Nel caso del sistema reale punta-campione la formula che, approssimativamente, esprime la corrente di tunnel [7] è:

$$I \propto V e^{-A\sqrt{\varphi}s} \quad (1)$$

dove I è la corrente di tunnel, V il potenziale di bias, A , pari a $(4\pi\sqrt{2}ma)/h = 1,025 \text{ eV}^{-1/2}/\text{\AA}$, è una costante, φ , uguale $(\varphi_1 + \varphi_2)/2$, è la funzione lavoro media di punta e campione e s è la distanza punta-campione.

Da questa formula si evince chiaramente quali sono le possibili modalità di misura in un microscopio STM.

1. **Modalità a corrente costante:** fissata la corrente di tunnel, I_{tunnel} , e la tensione di bias, V_{bias} , per ogni punto $(x;y)$ visitato dalla punta si varia la distanza punta campione affinché la corrente mantenga il valore prefissato; di conseguenza per ogni punto $(x;y)$ della superficie si misura il valore di $s(x;y)$ ricavando informazioni sulla topografia.
2. **Modalità ad altezza costante:** si fissa la distanza punta-campione s , la tensione di bias, V_{bias} , e, per ogni punto $(x;y)$ visitato dalla punta, si misura la corrente di tunnel $I(x;y)$; anche in questo caso si ottiene un'informazione topografica.
3. **Misura STS (Scanning Tunneling Spectroscopy):** in una misura di spettroscopia (STS), fisso il punto $(x;y)$ della superficie, si varia la tensione di bias tra un valore minimo, V_{min} , e uno massimo, V_{max} , e per ogni valore di V , si misura la corrispondente corrente $I(V)$; in questo modo il microscopio STM permette di studiare le proprietà elettroniche locali di superficie anche di un singolo atomo [8]. Un esempio [9] è riportato in figura 3.
4. **Misura di funzione lavoro:** è possibile inoltre ricavare informazioni sulla chimica locale; basta mettere la punta in oscillazione e misurare per ogni punto $(x;y)$ la grandezza:

$$-\frac{1}{I} \frac{dI}{ds} \propto \sqrt{\varphi}$$

In questo modo si ricavano delle mappe della funzione lavoro (chimica locale) per ogni punto $(x;y)$ della superficie molto importanti specialmente nel caso di composti biologici.

2.1. Il microscopio STM e la corrente di tunnel

Per calcolare la corrente di tunnel espressa dall'equazione (1), dobbiamo conoscere la probabilità che un elettrone possa attraversare la barriera di potenziale. Immaginiamo di simulare la barriera con un potenziale unidimensionale $V(x)$ che vale 0

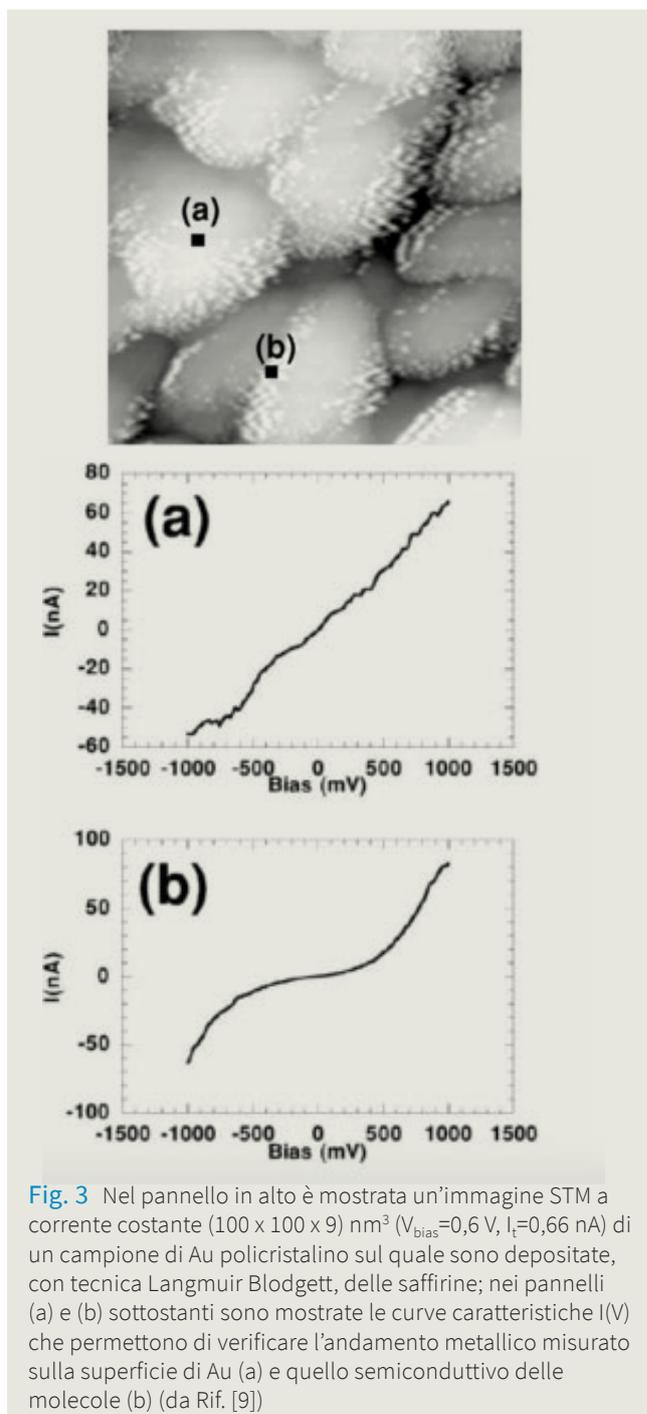


Fig. 3 Nel pannello in alto è mostrata un'immagine STM a corrente costante ($100 \times 100 \times 9 \text{ nm}^3$ ($V_{\text{bias}}=0,6 \text{ V}$, $I_t=0,66 \text{ nA}$) di un campione di Au policristallino sul quale sono depositate, con tecnica Langmuir Blodgett, delle saffirine; nei pannelli (a) e (b) sottostanti sono mostrate le curve caratteristiche $I(V)$ che permettono di verificare l'andamento metallico misurato sulla superficie di Au (a) e quello semiconduttivo delle molecole (b) (da Rif. [9])

dappertutto tranne che in un intervallo di x compreso tra 0 e W in cui vale V_0 costante (Figura 4).

Si possono identificare in questo modo tre diverse zone:

- | | | |
|-----------|-----------------|-------------------|
| zona I: | per $x < 0$ | dove $V(x) = 0$ |
| zona II: | per $0 < x < W$ | dove $V(x) = V_0$ |
| zona III: | per $x > W$ | dove $V(x) = 0$ |

Occorre risolvere l'equazione di Schrödinger nelle 3 zone [10].

In definitiva nelle zone I e III, classicamente permesse, l'elettrone si propaga con velocità costante ed è

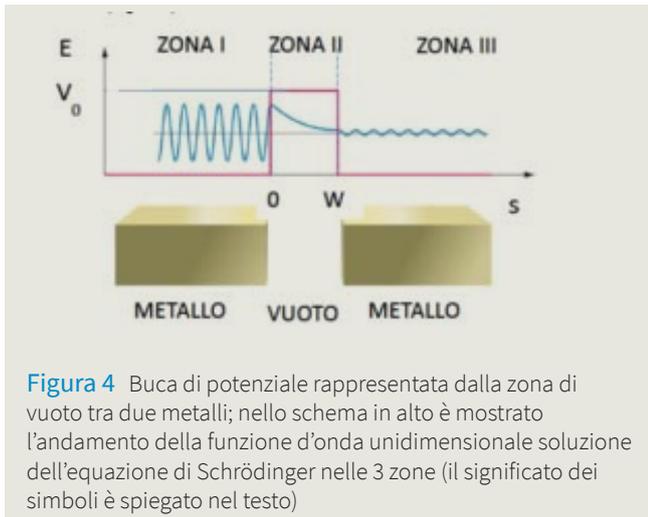


Figura 4 Buca di potenziale rappresentata dalla zona di vuoto tra due metalli; nello schema in alto è mostrato l'andamento della funzione d'onda unidimensionale soluzione dell'equazione di Schrödinger nelle 3 zone (il significato dei simboli è spiegato nel testo)

rappresentato da un'onda periodica con una ampiezza costante:

$$\psi(x) = \psi(0)e^{\pm iKx} \quad \text{dove } K = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{h}$$

Nella zona II (classicamente proibita), invece, l'elettrone è rappresentato da un'onda che decade esponenzialmente:

$$\psi(x) = \psi(0)e^{\pm kx} \quad \text{dove } k = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{h}$$

È chiaro, pertanto, che l'elettrone riuscirà ad attraversare la barriera di potenziale solo se questa non è "troppo larga" e la probabilità di tunnel sarà pari a:

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

Questo calcolo è fatto per un solo elettrone che attraversa una buca.

Cosa succede nel caso di una punta e di un campione reali? (Figura 5). Quando tra i due metalli è applicata una differenza di potenziale (V_{bias}) i livelli di Fermi dei due conduttori (ovvero il livello di maggior energia occupato dagli elettroni di conduzione) sono disallineati di una energia proprio pari a eV_{bias} . Pertanto, tutti gli elettroni, identificati da una funzione d'onda $\psi_n(x)$ e che hanno un'energia E_n compresa tra E_F e $(E_F - eV_{bias})$, potranno attraversare la barriera di potenziale con la probabilità che ab-

biamo appena calcolato e la corrente di tunnel sarà data proprio dalla somma di tutti questi contributi:

$$I_{tunnel} \propto \sum_{E_n=E_F-eV}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-2kW}$$

Ricordando che $\psi(W) = \psi(0)e^{-kW}$ e conoscendo la definizione di densità locale degli stati ρ_s [7], si trova che la sommatoria, e quindi la corrente di tunnel, è direttamente legata alla *Densità Locale degli Stati* nel punto W e all'energia E_F .

In definitiva la corrente di tunnel altro non è che la densità locale degli stati in un determinato punto e per una particolare energia:

$$I_{tunnel} \propto \rho_s(W, E_F)V \quad (2)$$

Il risultato rappresentato dall'equazione (2) nonostante sia stato ricavato nel caso di bassi valori della tensione di bias e trascurabile interazione punta - campione si può generalizzare [11] e permette di capire meglio cosa si misura con il microscopio STM e perché l'affermazione, molto comune, "Con il microscopio STM si vedono sempre gli atomi di superficie", può risultare in alcuni casi una affermazione pericolosa.

Un esempio in positivo è rappresentato dai metalli (Figura 6) [12-13], in cui punti a più alta densità corrispondono alle posizioni dei nuclei per cui una misura STM a corrente costante fornisce proprio un'immagine della disposizione degli atomi in superficie.

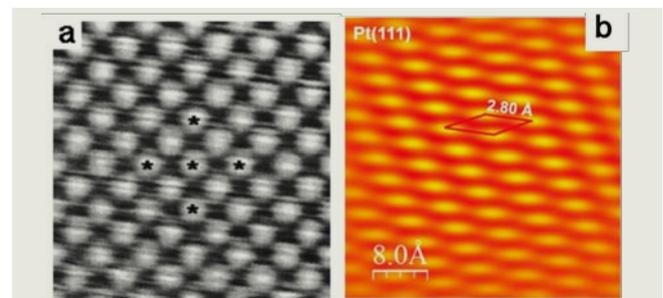


Fig. 6. Due esempi di immagini STM su superfici metalliche: (a) immagine STM ($2,5 \times 2,5$ nm; $I = 1$ nA, $V_{bias} = 1,1$ V) di un campione di NiO dove sono visibili solo gli atomi di Ni (da Rif [12]); (b) Immagine STM di una superficie pulita di Pt(111) (4 nm \times 4 nm, $I = 49$ pA, $V_{bias} = +48$ mV) (da Rif [13])

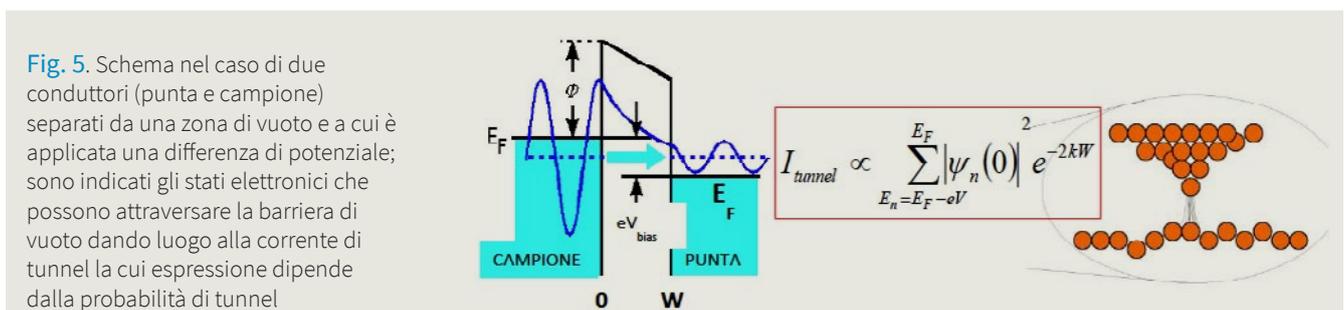


Fig. 5. Schema nel caso di due conduttori (punta e campione) separati da una zona di vuoto e a cui è applicata una differenza di potenziale; sono indicati gli stati elettronici che possono attraversare la barriera di vuoto dando luogo alla corrente di tunnel la cui espressione dipende dalla probabilità di tunnel

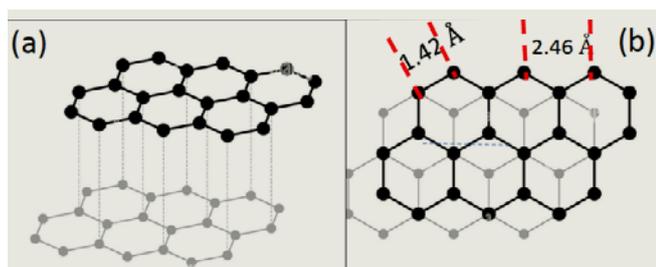


Fig. 7 Struttura cristallografica di un campione di grafite: (a) nel pannello di sinistra la vista è laterale e sono visibili due piani; da notare il fatto che sono leggermente sfalsati l'uno rispetto all'altro, pertanto, un atomo sì e uno no presentano un atomo corrispondente nel piano successivo; (b) vista dall'alto (in particolare sono indicate le distanze a primi e secondi vicini)

Ma cosa succede nel caso dei semi-metalli o dei semiconduttori? Un controesempio è rappresentato dalla grafite (Figura 7).

È noto che il reticolo cristallografico della grafite è costituito da strati di atomi di carbonio posti ai vertici di esagoni il cui lato misura circa 1,42 Å. Ogni strato, rispetto a quello adiacente, è ruotato per cui in un piano di grafite un atomo sì e uno no ha un corrispondente nello strato successivo. Questo fatto rende la densità elettronica sui siti atomici della grafite non equivalente e l'immagine STM (Figura 8), che dipende dal valore della tensione di bias con cui viene misurata [14], mostra un reticolo esagonale (come ci si aspetta nel caso della grafite), ma se si guarda con attenzione ci si accorge che tale esagono, a differenza di quello semplice della grafite, è centrato e la lunghezza del lato è pari a 2,46Å, mentre la distanza tra i primi vicini nella grafite ci si aspetta sia pari a 1,42 Å. Come mai? Ciò dipende dal fatto che in particolari condizioni di misura in realtà si vede solo un atomo su 2! Infatti se proviamo, nel reticolo della grafite, a cancellare un atomo ogni 2 (Figura 9) vedremo che si forma effettivamente sempre un esagono, ma che ha al centro un atomo e la cui lunghezza del lato corri-

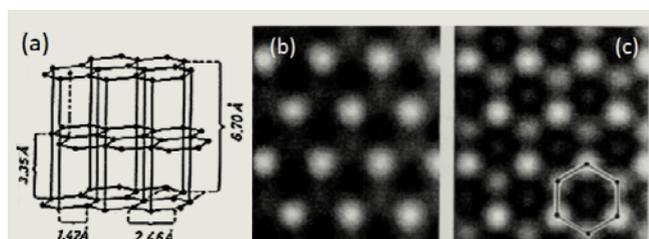


Fig. 8 (a) Struttura cristallografica di un campione di grafite: (b) e (c) sono due immagini a corrente costante misurate con diversi valori di tensione di bias (da Rif. [14]); in un caso si vedono solo 3 dei 6 atomi della struttura esagonale di superficie, mentre nel secondo caso si vedono tutti e 6 gli atomi ma la loro intensità è modulata

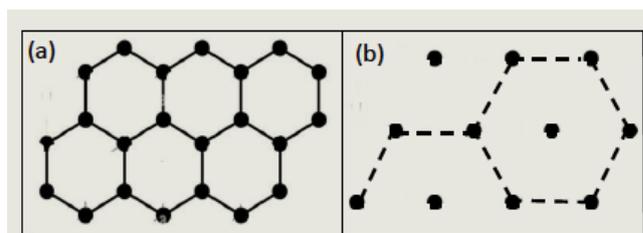


Fig. 9 (a) Vista dall'alto di un piano di grafite; (b) stesso reticolo riportato in (a) dove sono stati cancellati un atomo sì e uno no: è evidente che la struttura che rimane visibile è sempre un esagono, ma con un atomo al centro e la cui distanza tra gli atomi corrisponde alla distanza a secondi vicini del reticolo (a).

sponde proprio alla distanza tra secondi vicini che, con semplici considerazioni geometriche, si può facilmente dimostrare essere pari a 2,46 Å. Cambiando i valori di bias e corrente di tunnel è possibile, in alcune condizioni, vedere tutti gli atomi della grafite, ma con una modulazione dell'intensità.

Cosa succede invece nel caso del grafene? Essendo il grafene costituito da un solo strato di grafite non risente degli effetti di simmetria dovuti all'interazione con gli strati sottostanti e tutti gli atomi della struttura sono equivalenti; pertanto, nelle immagini STM (Figura 10) compare un reticolo esagonale semplice di lato uguale a 1,44Å [15].

Un altro esempio interessante è rappresentato dalla superficie del GaAs(110) [16]. L'immagine STM a seconda del segno del potenziale di bias (vedi figura 11) mostra sempre la stessa struttura, ma leggermente traslata: come mai? Questo dipende dal fatto che cambiando il segno del potenziale di bias cambia il verso della corrente di tunnel e si vedono solo gli stati pieni o vuoti, ovvero si vedono solo gli atomi di Ga o quelli di As a causa della loro struttura elettronica.

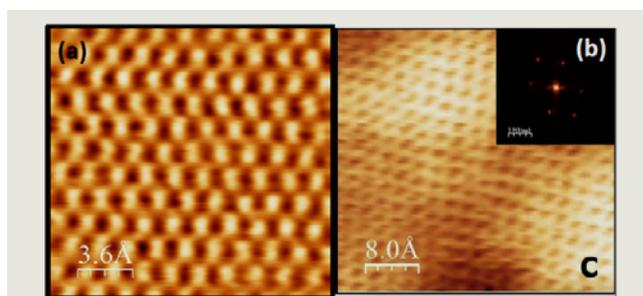


Fig. 10 (a) Immagine STM di un campione di grafite (18 × 18) Å, I = 1 nA, V = 0,02 V: è evidente la struttura esagonale centrata; (b) esagono nello spazio di Fourier ottenuto calcolando la FFT bidimensionale dell'immagine riportata in (c) che si riferisce ad una misura STM a corrente costante (40 × 40) Å, I = 1 nA, V = 0,02V misurata su un campione di grafene cresciuto su una superficie di Ge(001) (da Rif. [15]); le misure STM sono state acquisite presso il NanoLab STM di Tor Vergata

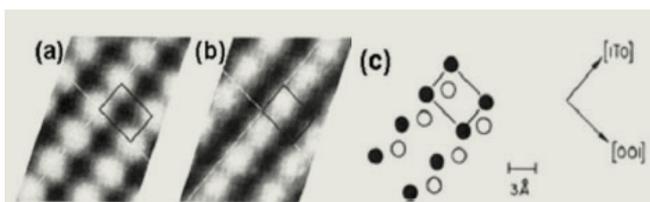


Fig. 11 Immagini STM a corrente costante misurate su una superficie di GaAs(110) rispettivamente con tensioni di bias pari a $V_b=1,9$ V (a) and $V_b = -1,9$ V (b); (c) vista dall'alto degli atomi di superficie che sono rappresentati da cerchi rispettivamente aperti o chiusi (da Rif [16])

Si potrebbero fare molti altri esempi [17] del fatto che l'immagine STM sia data non tanto dalla distribuzione degli atomi, ma dalla modulazione della densità di carica superficiale. Uno dei più eclatanti fu fornito nel 1993 dal gruppo di ricerca di Crommie che realizzò un'immagine che valse loro la prima pagina della rivista *Science* [18], mostrata in figura 12. 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. Con il microscopio STM grazie al famoso esperimento del recinto quantistico per la prima volta è stato visualizzato uno stato quantistico fino ad allora studiato solo teoricamente.

Ma Don Eigler e collaboratori dove hanno trovato i loro campioni? Se li sono costruiti ad hoc (Figura 13)

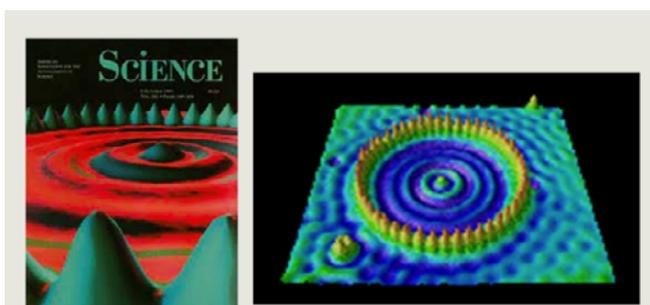


Fig. 12 Il recinto quantistico costituito da 48 atomi di Fe in cerchio su una superficie di Cu(111) che valse agli autori la prima pagina della prestigiosa rivista *Science*; le ondulazioni che si vedono nell'immagine STM sono dovute alla densità di un particolare set di stati elettronici della superficie 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; per la prima volta uno stato quantistico è stato visualizzato usando un microscopio STM (da Rif [18])

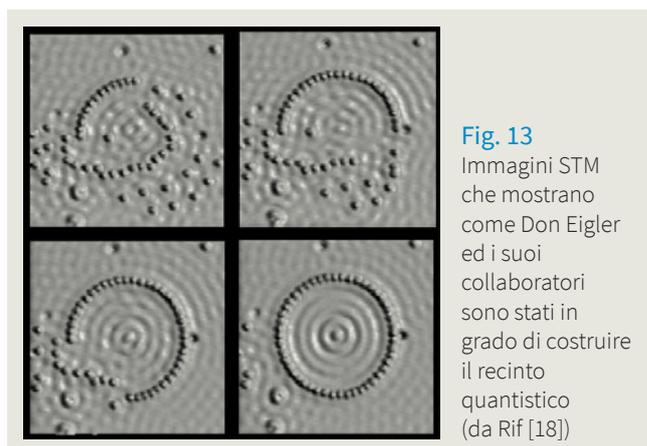


Fig. 13 Immagini STM che mostrano come Don Eigler ed i suoi collaboratori sono stati in grado di costruire il recinto quantistico (da Rif [18])

dimostrando, per la prima volta in assoluto, la capacità di manipolare la materia sulla scala degli atomi. Già qualche anno prima [19] Eigler e Schweizer avevano dimostrato di essere in grado di spostare 35 atomi di Xenon su una superficie di Ni(001) scrivendo la scritta IBM (Figura 13).

L'immagine fece il giro del mondo e diede in qualche modo agli scienziati la chiave per entrare nel mondo della materia sulla scala atomica: quello che aveva previsto Richard Feynman nel suo famoso discorso *There is plenty of room at the bottom* dove nel lontano 1959 aveva annunciato che il futuro della conoscenza avrebbe permesso all'uomo di spostare la materia laggiù in fondo alla scala dove c'è molto spazio e nessuna legge fisica avrebbe vietato la manipolazione dei singoli atomi: il sogno di Feynman diventa realtà [6].



Fig. 14 Sequenza realizzata usando la punta del microscopio STM per spostare atomi di Xe su una superficie di Ni(110) (da Rif. [19]): fu la prima dimostrazione di nanomanipolazione a livello di singoli atomi; le lettere della scritta IBM hanno una dimensione di circa 50 Å

3. AFM (Atomic Force Microscopy)

Poco tempo dopo la realizzazione del microscopio STM, il gruppo di ricerca diretto da Rohrer si rese conto che anche durante una misura STM si esercita localmente una forza a corto raggio tra la punta e il campione, come mostrato in figura 15. Nacque quindi l'idea di realizzare un nuovo apparato che invece di misurare la corrente di tunnel fosse in grado di misurare una forza che si instaura tra un atomo terminale della punta e quello della superficie

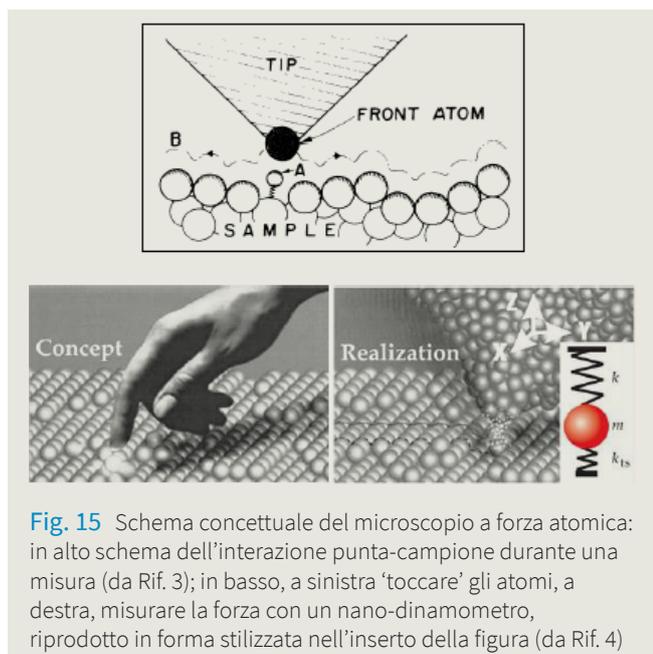


Fig. 15 Schema concettuale del microscopio a forza atomica: in alto schema dell'interazione punta-campione durante una misura (da Rif. 3); in basso, a sinistra 'toccare' gli atomi, a destra, misurare la forza con un nano-dinamometro, riprodotto in forma stilizzata nell'inserto della figura (da Rif. 4)

del campione. Il sistema potrebbe essere schematizzato come mostrato in figura 15, e permetterebbe di poter 'toccare' gli atomi.

Nell'apparato sperimentale, una piccola punta è fissata all'estremità di una microleva elastica assimilabile ad un nano-dinamometro in grado di deformarsi in modo elastico in base all'interazione rilevata tra la punta e il campione, come mostrato nello schema di figura 16 [4].

Sulla scala di atomi e molecole le interazioni che si possono instaurare tra punta e campione sono assimilabili a quelle tra due atomi singoli e sono prevalentemente di tipo elettromagnetico. La curva riprodotta in figura 16 è una buona approssimazione di quanto si verifica nel sistema e distingue essenzialmente due tipi di forza in funzione della distanza punta-campione: repulsiva o attrattiva. Nel caso repulsivo la distanza punta-campione è molto piccola e si instaura un'interazione a corto raggio e la punta e il campione vengono considerate 'in contatto'. Nel caso attrattivo, pur essendo prossima alla superficie

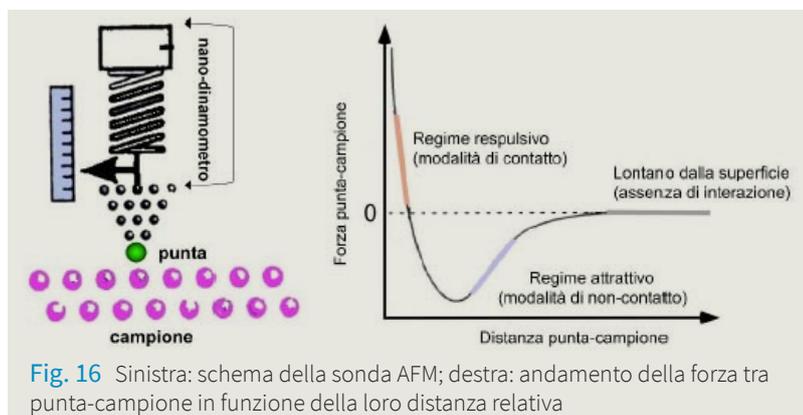


Fig. 16 Sinistra: schema della sonda AFM; destra: andamento della forza tra punta-campione in funzione della loro distanza relativa

del campione, la punta non è in contatto e le forze coinvolte sono di tipo van der Waals, forze elettrostatiche, magnetiche e capillari. Da quanto detto si comprende come dalla misura delle interazioni tra la sonda e la superficie del campione è possibile accedere a diverse proprietà del campione stesso legate al tipo di forza coinvolta [7].

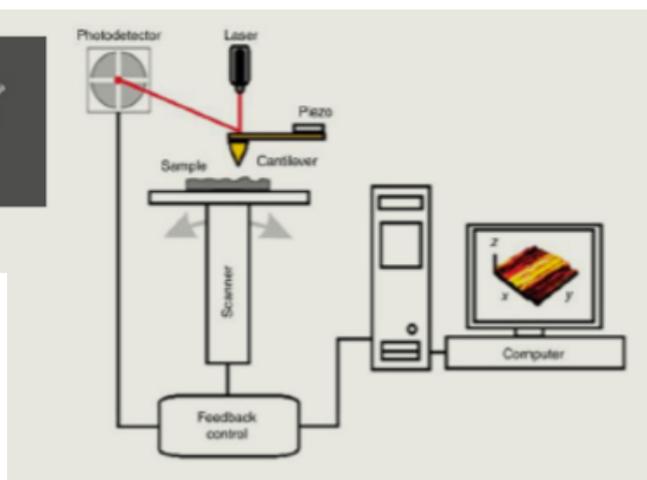
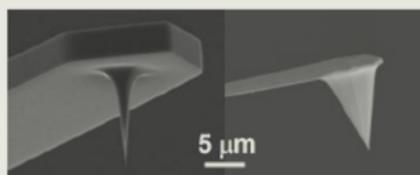
3.1. Principio di funzionamento

La microscopia a forza atomica è una tecnica di profilatura meccanica che genera mappe tridimensionali di superfici ottenute dalla scansione di una sonda attaccata a un elemento elastico di un'area del campione. Le forze che agiscono tra la punta e il campione sono utilizzate per controllare la distanza verticale. Gli elementi essenziali di un AFM sono: 1) la sonda e 2) la misura della forza. La sonda è ottenuta mediante tecniche di fotolitografia ed è composta da un elemento elastico (cantilever) assimilabile ad una leva meccanica (a base di Silicio) dalle caratteristiche geometriche (lunghezza, spessore) ed elastiche note (costante elastica e frequenza di risonanza), alla cui estremità è presente la sonda vera e propria costituita da una punta sottile. Il cantilever e la punta possono avere forme di diverso tipo (angolo di apertura, forma), e le caratteristiche meccaniche che ne conseguono possono variare [5] (Figura 17).

L'AFM condivide le sfide costruttive già affrontate in STM e utilizza molte delle sue caratteristiche di progettazione (attuatori, isolamento dalle vibrazioni, elettronica, ecc.). Anche nella microscopia AFM si misura seguendo modalità diverse. Relativamente al punto 2), misura della forza, la deflessione del cantilever può essere fatta in modi differenti, ad esempio in figura 17 la deflessione si ottiene dalla misura della deviazione di un raggio laser puntato sul retro del cantilever da cui, nota la costante elastica, si ricava il valore della forza. Allo stesso tempo, il campione è posto su di un attuatore piezoelettrico (scanner, si veda figura) che ha la capacità di spostarlo nel piano e lungo la direzione verticale, a seconda della tensione applicata, in modo da effettuare la misura della forza durante la scansione di un'area del campione prescelta.

Il segnale viene elaborato da un sistema in modo da trasformare l'informazione registrata in un'immagine tridimensionale dell'area del campione studiata (Figura 17). Le forze che tipicamente agiscono tra punta e campione variano tra 10^{-11} e 10^{-6} N. Considerando che tra due atomi uniti da legame covalente alla distanza di $\sim 0,1$ nm agisce una forza di circa 10^{-9} N, si comprende che le misure eseguite

Fig. 17 Foto ottenute con microscopio elettronico (SEM) di due cantilever con punte di dimensioni differenti; destra: schema di funzionamento dell'apparato AFM



con l'impiego dell'AFM non sono distruttive se non per campioni particolarmente 'soffici'. Le principali modalità di funzionamento sono: 1) *a contatto*, in cui prevalgono le forze repulsive (valore medio di 10^{-9} N) l'acquisizione avviene mantenendo costante la forza d'interazione oppure l'altezza della punta; 2) *non contatto*, in cui agiscono le forze attrattive che sono più deboli rispetto a quelle misurate nella modalità di contatto (valore medio di 10^{-10} N). Per questo motivo alla punta viene applicata una piccola oscillazione e le deboli forze in gioco vengono misurate analizzando i cambiamenti in ampiezza, fase e frequenza delle oscillazioni della punta; 3) *tapping o contatto intermittente*, in cui la sonda oscilla a frequenza minore della frequenza di risonanza del cantilever. Questa modalità consente di produrre immagini di elevata risoluzione spaziale di superfici di campioni che possono essere facilmente danneggiati dalla punta, come ad esempio campioni biologici di varie dimensioni (cellule, filamenti di DNA e simili). Inoltre, la modalità tapping supera i problemi relativi alle forze di attrito, di adesione ed elettrostatiche che si stabiliscono nel caso dell'acquisizione in modalità di contatto. I metodi di *non-contatto* e *tapping* sono detti 'dinamici'. L'AFM misura e rappresenta i segnali raccolti nelle tre dimensioni spaziali e nello spazio reale, con risoluzione

laterale di 0,01 – 1 nm e verticale di 0,01 nm mediante un'immagine in scala colorimetrica [7].

Date le sue caratteristiche l'AFM può operare in aria, in ultra-alto vuoto (UHV) e in liquido (specie per campioni biologici) e consente di analizzare sia materiali conduttori che isolanti. Quest'ultima caratteristica amplia moltissimo la scelta dei campioni che si possono analizzare che possono anche essere degli isolanti e delle condizioni di misura che si possono adottare. In particolare, queste prerogative si applicano con grande successo allo studio dei campioni biologici, che possono essere mantenuti in condizioni vicine a quelle naturali e necessitano solo di essere ben depositati su una superficie di partenza. La figura 18 mostra come nel tempo la tecnica è stata sviluppata negli anni per lo studio dei campioni biologici e finalizzata a misure di proprietà specifiche che vanno oltre la semplice caratterizzazione morfologica [20-22].

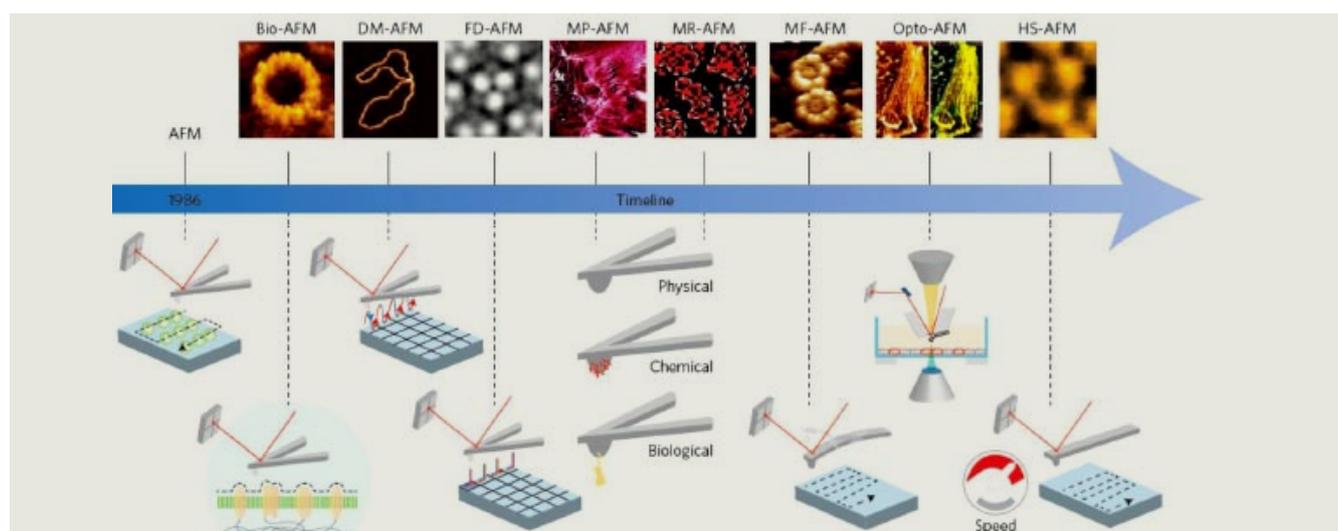
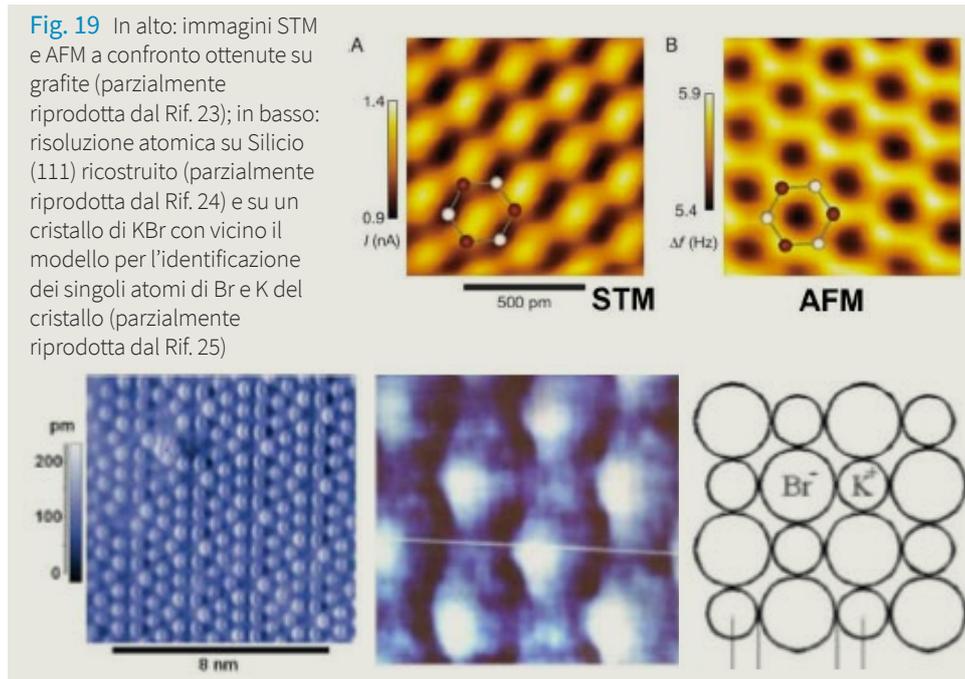


Fig. 18 Sequenza temporale dell'evoluzione della tecnica per gli studi di campioni biologici; gli acronimi sulle immagini nella parte alta si riferiscono a: Bio- (in soluzione), DM- (modalità dinamica), FD- (misure di curve di forza), MP- (acquisizione contemporanea di parametri diversi), MR- (riconoscimento molecolare), MF- (a frequenza variabile), Opto- (assieme ad acquisizione ottica), HS (acquisizione dinamica ad alta velocità di scansione); nella parte inferiore è schematizzata la modalità di acquisizione (riprodotta da Rif. 22)

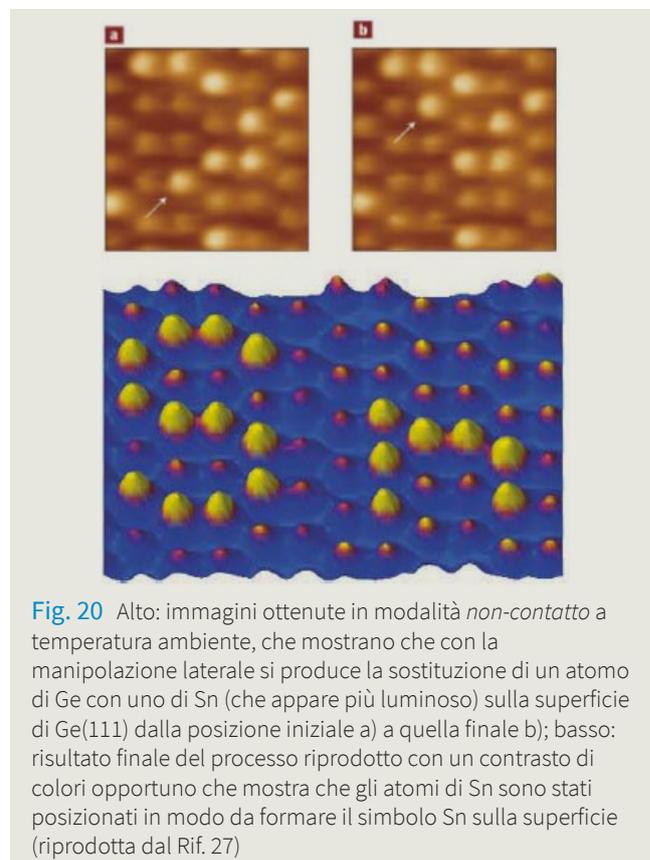


STM – AFM ottenute sulla superficie della grafite. Diversamente dall'STM nella figura AFM sono visibili tutti e sei gli atomi di carbonio del reticolo, perché l'interazione coinvolta nel processo di formazione dell'immagine è la forza atomica e non la corrente di tunnel, come spiegato nel paragrafo 2.1 e in figura 8. Inoltre, seguendo l'esempio già ampiamente dimostrato dagli esperimenti di Crommie con l'STM [18], anche l'AFM è in grado di muovere con una punta singoli atomi depositati in precedenza su una superficie [27]. La figura 20 mostra nella parte superiore,

3.2 AFM e risoluzione atomica

Sebbene la maggior parte delle applicazioni della microscopia AFM non siano rivolte ad ottenere la risoluzione atomica, alcune considerazioni teoriche indicano che la tecnica è adatta a 'vedere-toccare' gli atomi. Nel caso dell'STM l'elevata risoluzione spaziale è legata alla breve lunghezza di decadimento della corrente di tunneling e la ridotta distanza punta-campione. Per l'AFM operante in modalità dinamica ci sono tre diverse aspetti che fanno supporre che la risoluzione ottenibile sia confrontabile se non superiore a quella dell'STM: 1) la distanza minima tra punta e campione in misure fatte con metodi dinamici, può essere molto più piccola rispetto al microscopio STM senza distruggere la punta, perché le forze che agiscono sull'atomo terminale della punta sono molto più piccole nella fase di oscillazione in cui la punta è lontana dal campione; 2) quando in STM si utilizzano grandi tensioni di polarizzazione, più stati possono contribuire alla corrente di tunneling; infine 3) le forze tra punta-campione hanno anche componenti repulsive con una lunghezza di decadimento molto piccola. In questi anni il miglioramento della risoluzione spaziale e temporale (velocità di scansione) è stato ottenuto con i nuovi apparati operanti anche in liquido, atmosfera controllata oltre all'ultra-alto vuoto. Molti esperimenti riguardano il raggiungimento del regime di risoluzione atomica. [23-26]. La figura 19 mostra alcune immagini a risoluzione atomica di superfici di metalli e semiconduttori la cui risoluzione spaziale è confrontabile con quella ottenuta dalla microscopia STM. In particolare, nella parte superiore di figura 19, sono messe a confronto due immagini

superiore, due immagini raccolte in sequenza che evidenziano lo spostamento di un singolo atomo (di Sn) su una superficie di Ge. Agendo su un atomo alla volta si giunge a formare un disegno 'atomico' che in questo esperimento, mostra il simbolo dello Sn realizzato da atomi di Sn (parte inferiore dell'immagine). Questo esperimento dimostra che è possibile creare



delle nanostrutture a partire dai singoli atomi, secondo un processo che viene definito bottom-up (dal basso in alto), cioè dal piccolo al grande. Esperimenti di questo tipo ci confermano la vastità delle applicazioni della tecnica AFM e la potenza della nanotecnologia. Da questo breve e conciso excursus è chiaro che essendo la forza l'elemento di riferimento della tecnica AFM, essa consente di poter ricavare una vasta serie di informazioni dal campione, a patto di sviluppare la strumentazione in modo appropriato. Soffermandoci sull'aspetto della tecnica più inerente al tema della scuola e cioè se è possibile vedere gli atomi, nel caso dell'AFM la risposta a questa domanda è che gli atomi si possono 'vedere, toccare ed anche manipolare'. Va ricordato che ogni esperimento deve essere completato da un'analisi teorica e computazionale accurata in modo da avvalorare la descrizione di un qualsiasi sistema studiato.

Conclusioni

Le due tecniche sperimentali di base illustrate in questo breve resoconto sono tra le migliori mai concepite per osservare la materia e manipolarla a livello atomico. Hanno inoltre chiaramente verificato e sottolineato tutta la forza della meccanica quantistica. Allo stesso tempo, la conoscenza della meccanica quantistica è un requisito essenziale per comprenderne appieno la potenzialità e interpretare in maniera corretta le informazioni contenute nelle immagini acquisite. È nostra convinzione che nonostante la complessità degli argomenti trattati dal punto di vista didattico-formativo sia utile avvicinare gli studenti di liceo o dei primi anni di università alla meccanica quantistica, grazie alla possibilità di utilizzare strumenti commerciali ad uso didattico disponibili sul mercato a questo scopo che farebbero toccare con mano i concetti teorici. ■

Ringraziamenti

M.S. ringrazia il progetto Sensori Flessibili Indossabili a Bassa Potenza Basati sul Grafene per il Monitoraggio rapido di Segnali Vitali (LIFEPLASTSENS), Codice POR A0375-2020-36566.

A.S. ringrazia il progetto High-electron mobility 2D polymers (P2DAME, HEM-2DP) ID 107678-0300-0327, Codice POR A0375E0102.

Riferimenti

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, *Surf. Sci.* 1983, **126**, 236.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Berger, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 1982, **49**, 57.
- [3] G. Binnig, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**, 930.
- [4] G. Binnig, et al., *Scientific American*, 1985, **253**, 40.
- [5] C. F. Quate, *Physics Today*, 1986, **39**, 26.

- [6] R. P. Feynman, *Engineering and Science*, 1960, **23**, 22.
- [7] *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*, 2nd Edition, Dawn Bonnell (Editor), ISBN: 97804712482.
- [8] R. Feenstra, J. Stroscio, A. Fein, *Surf. Sci.* 1987, **181**, 295.
- [9] A. Sgarlata et al., *Surf. Sci.*, 2000, **466**, 167.
- [10] D. J. Griffiths, *Introduzione alla meccanica quantistica*, F. Ciccacci (Curatore), L. Quartapelle Ed. CEA, 2005 EAN: 97888080874784-8.
- [11] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys Rev Lett*, 1985, **50**, 1998.
- [12] M. R. Castell, S. L. Dudarev, C. Muggelberg, A. P. Sutton, G. A. D. Briggs, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1998, **16**, 1055.
- [13] K. Krupski, M. Moors, P. Jóźwik, T. Kobiela, A. Krupski, *Materials*, 2015, **8**, 2935.
- [14] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C. D. Chen, *Phys. Rev. B*, 1985, **31**, 2602(R); Erratum *Phys. Rev. B*, 1986, **34**, 7406.
- [15] L. Di Gaspare, A. Scaparro, M. Fanfoni, L. Fazi, A. Sgarlata, A. Notargiacomo, V. Miseikis, C. Coletti, M. De Seta, *Carbon*, 2018, **134**, 183.
- [16] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff, A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**, 1192.
- [17] A. N. Chaika, High Resolution STM Imaging Scanning Electrochemical Potential Microscopy (SECPM) and Electrochemical STM (EC-STM), in *Surface science tools for nanomaterials characterization*, CSSR Kumar Editor, Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [18] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, 1993, *Science*, **262**, 218.
- [19] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature*, 1990, **344**, 524.
- [20] Y. Jiao, D. I. Cherny, G. Heim, T. M. Jovin, T. E. Schäffer, *J. Mol. Biol.*, 2001, **314**, 233.
- [21] D. J. Müller, et al., *J. Mol. Biol.*, 1995, **249**, 239.
- [22] Y. F. Dufrêne, et al, *Nature Nanotech.*, 2017, **12**, 295.
- [23] S. Hembacher, F. J. Giessibl, J. Mannhart, C. F. Quate, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2003, **100**, 12539.
- [24] F. J. Giessibl, et al., *Science*, 2000, **289**, 422.
- [25] F. J. Giessibl, G. Binnig, *Ultramicroscopy*, 1992, **42**, 281.
- [26] F. J. Giessibl, *Materials Today*, Maggio 2005.
- [27] Y. Sugimoto, et al., *Nature Mater.*, 2005, **4**, 156.

Sitografia

Animazioni didatticamente molto utili per capire il funzionamento dei microscopi oggetto di questo contributo si possono trovare ai seguenti link

- a) A journey to the nanoworld: https://www.youtube.com/watch?v=WiFgwB_BADE
- b) Surface studies with a scanning tunnelling microscope: <https://www.youtube.com/watch?v=wNE-qRq6NyUw>
- c) New Frontiers in Nanotechnology: <https://www.nationalgeographic.org/media/nano-world/>