

Introduction à la Microscopie à Effet Tunnel (STM)

Pr Frank Palmino

¹FEMTO-ST Dpt MN2S - Université de Franche-Comté

1 La microscopie à effet tunnel

- Un peu d'Histoire
- Le concept
- La pointe, la partie mécanique

2 La théorie

- Le courant tunnel
- La spectroscopie

3 Les applications

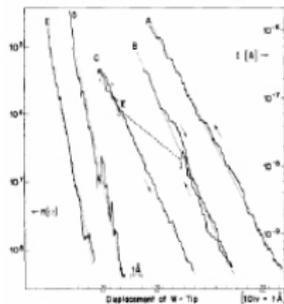
- La topographie
- La spectroscopie et le Spin Polarized STM
- La nano-manipulation

Un peu d'Histoire ...

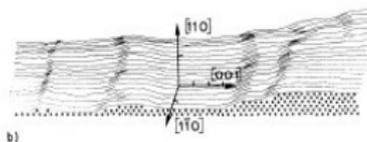
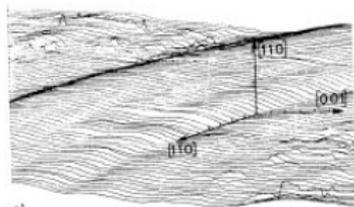
- 1982 Révolution dans la physique des surfaces: l'invention de la Microscopie à Effet Tunnel par G. Binnig et H. Rohrer
- **Microscope à champ proche \rightsquigarrow notion de sonde locale et d'onde évanescente**
- 1982 et 83 : premières images des surfaces d'Au(110) et Si(111)-7x7 (APL, Physical Review Letters)
- 1984 Microscope Optique en Champ Proche
- 1985 Invention de l'AFM à Stanford
- **1986 Prix Nobel avec Ruska**
- 1987 Premier microscope Commercial
- 1991 Plus de 1000 publications

Les premiers résultats ... déjà 30 ans !

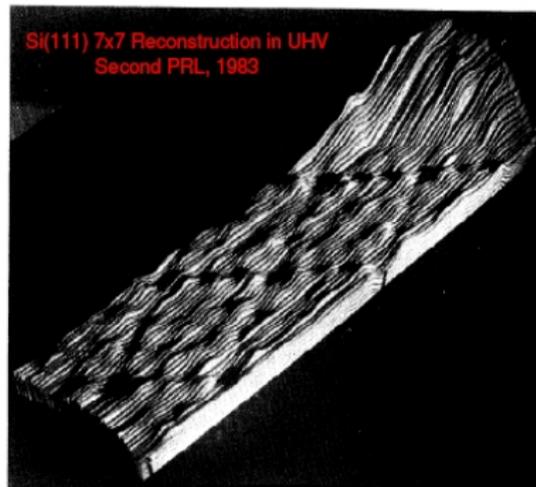
Gerd Binnig & Heine Rohrer, IBM R ushlikon



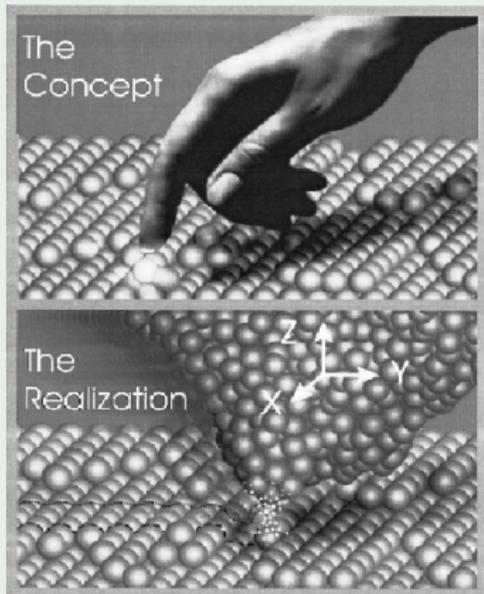
Vacuum tunneling between W
tip and Pt foil, First APL,
Binnig & Rohrer Jan 1982
(results from March 81)



Atomic Steps on Au(110) in UHV
First PRL, July 1982



L'idée ...



G. Binnig and H. Rohrer, Rev. of Mod. Phys. 71 (1999)

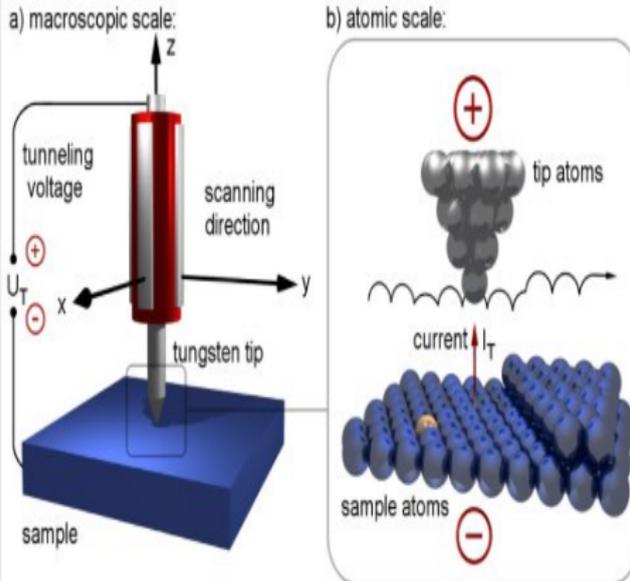
La réalisation

- 1 Technique où une sonde très fine et métallique balaye une surface conductrice.
- 2 Tension pointe-échantillon: établissement d'un courant tunnel entre les 2 électrodes à travers un isolant.
- 3 Déplacement de la sonde dans les 3 directions assuré par une céramique piézo-électrique par application une ddp (élongation 1 à 6 Å par Volt).

(Loading STM.mpg)

STM: le principal mode de fonctionnement

Le principe



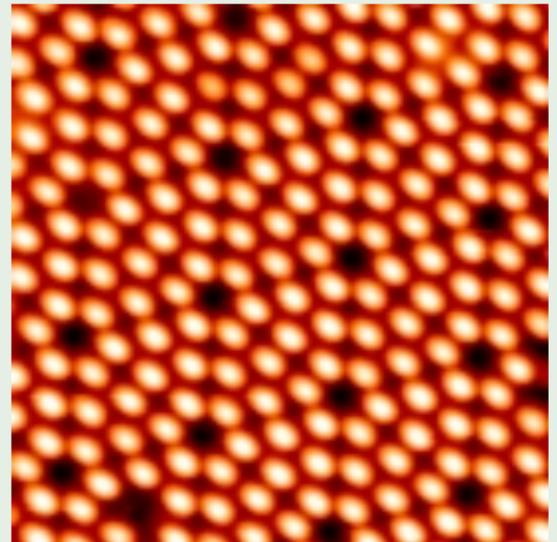
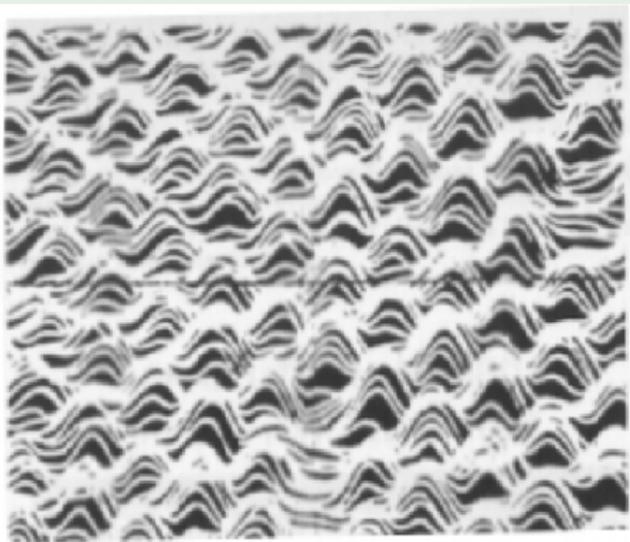
<http://www.ieap.uni-kiel.de>

Ordres de grandeurs

- Le mode le plus utilisé est le "courant constant"
- Tension pointe-échantillon de qq mV à qq V
- Le courant de qq pA à qq nA
- Distance pointe-échantillon : environ 1 nm
- ... séparés le plus souvent par du vide
- Tension appliquée au piézo pour maintenir I_{cst} est transformée en échelle de couleur

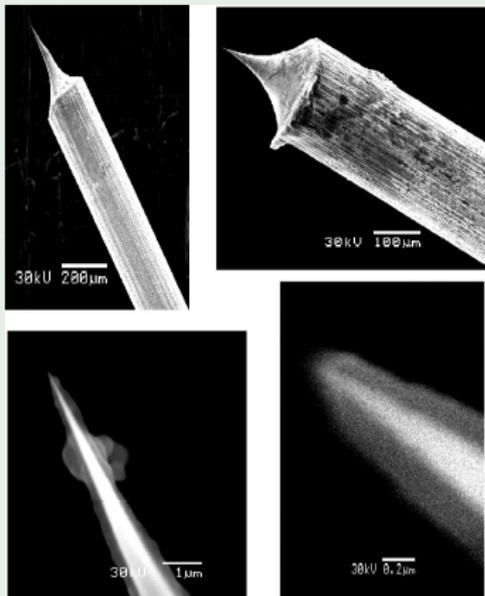
STM ... Une résolution incroybale !!

Le Si(111)-7x7 en résolution atomique



A gauche: le prix Nobel A droite: de nos jours !!

Les pointes

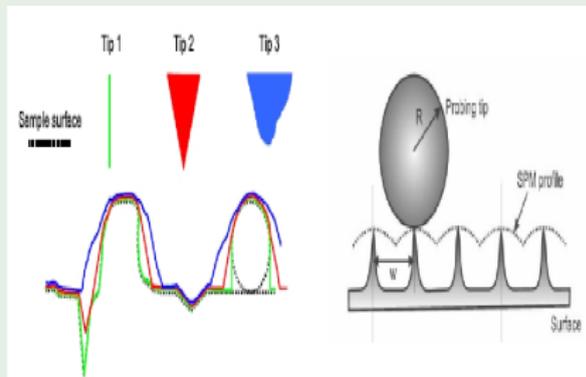
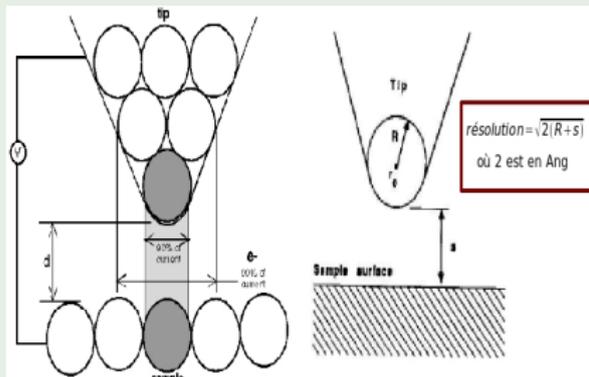


La fabrication

- En PtIr pour le STM à l'air (évite la formation d'oxyde) ou en W pour le STM sous vide
- Fabriquée par attaque électrochimique (AC ou DC)
- ... ou en coupant le fil !!
- Les pointes doivent être fines, propres et non oxydées

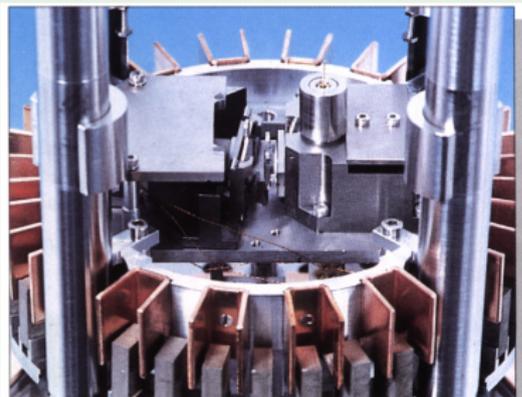
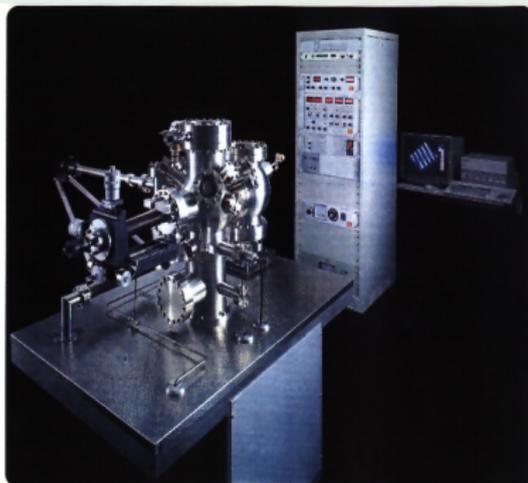
La pointe

Un modèle un peu simple ...



- C'est la structure la plus fine qui image l'autre
- Une image c'est tjs une convolution entre la pointe et la surface
- ... mais l'image STM dépend aussi de sa structure électronique

Exemple d'ensemble expérimental sous ultra-vide (Omicron)

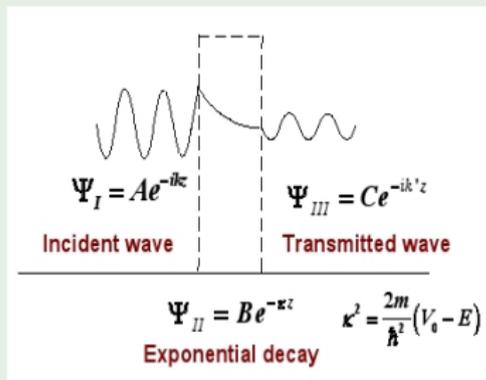
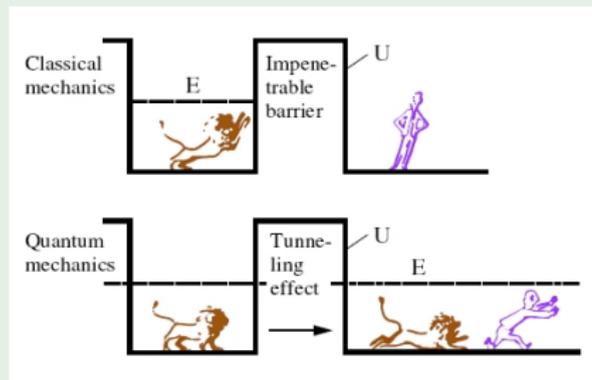


UHV AFM/STM head

- Distance pointe échantillon environ 1 nm + balayage au dessus de la surface ... pas simple !!
- Le système d'amortissement doit transformer une vibration de 1 μ m d'amplitude en 1 pm à la jonction STM (amortisseur + ressorts)

Le courant tunnel ... c'est trop fort et c'est quantique !!

La barrière tunnel



Julian Chen: Introduction to STM, Oxford University Press

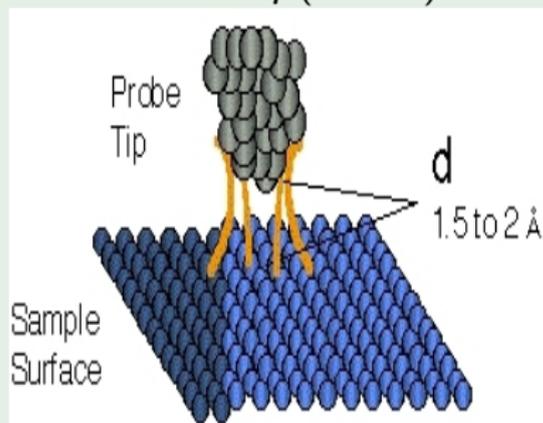
Et plus précisément...

- Un phénomène quantique : **l'effet tunnel**
- Onde progressive de part et d'autre de la barrière
- Onde évanescente dans la barrière

Une vision simple des choses ...

Approximation ...

$$I \approx V \exp(-2Kd)$$



Commentaires...

- Il existe un courant tunnel I_t
- I_t dépend de la tension
- I_t décroît exponentiellement avec la distance
- K est le vecteur d'onde associé aux particules dans la barrière tunnel
- $K \approx \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m\phi}$ où ϕ est le travail de sortie
- Si $d \searrow$ de 1 Å, $I_t \nearrow$ de $\times 10$!!

Tersoff et Hamann ... approche de Bardeen

- Pour $V \ll \dots$, un potentiel cst peut-être pris dans la barrière
- En considérant une pointe sphérique (états s), peu de variation de la densité d'états
I devient (Phys. Rev. Lett. 50, 1998 (1985)):

$$I_t \propto \frac{e^2 V}{\hbar} \rho_s(r_0, E_F) \rho_t(E_F)$$

où ρ_s est la densité d'états de la surface en r_0 , associée à la position de la pointe et ρ_t celle de la pointe à l'NRJ E_F donc directement lié à la densité locale des états de surface: LDOS

ATTENTION : ce n'est plus de la Topographie !!

Pour des tensions plus fortes ...

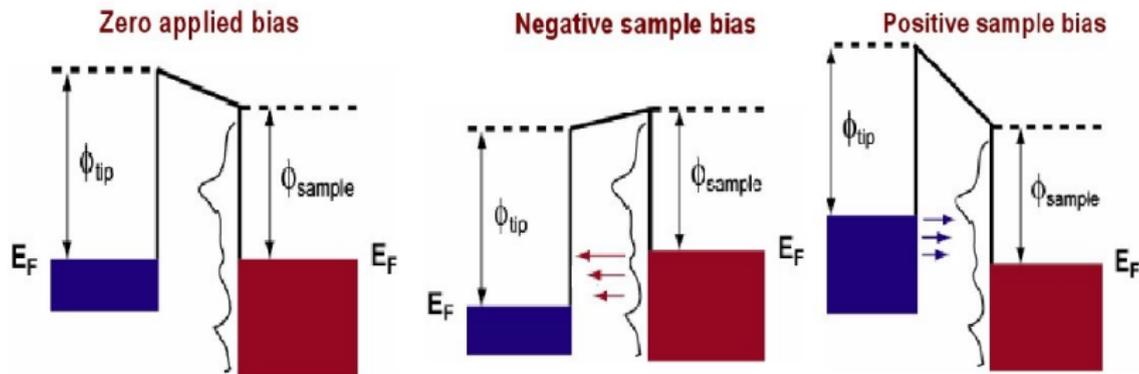
- Pour des tensions pointe-échantillon importantes (ex. semiconducteurs)
- Le potentiel dans la barrière n'est plus constant
- L'approximation du couplage faible n'est plus valable \rightsquigarrow (Selloni PRB 31, 2602 (1985)) !!
- **L'effet de tension apparaît sous forme d'un coefficient de transmission $T(E)$**

$$I_t = \int_0^{eV} \rho_t(E_F) \rho_s(E_F + E) T(E) dE$$

- En fait $T(E)$ est max pour $E=0$ c'ad quand les électrons viennent du niveau de Fermi avec une décroissance exponentielle

Niveau de Fermi, DOS etc ...

Le courant tunnel ...



Notions importantes...

- Les niveaux de Fermi, Les densités d'états
- Le facteur de transmission
- **Etats vide OK ; Etats pleins, c'est plus difficile**

La spectroscopie

- Mode où la pointe est immobilisée au dessus de la surface
- La boucle de régulation est coupée et on mesure $I(V)$
- \rightsquigarrow On analyse la structure électronique locale (Feenstra PRB 50, 4561 (1994) et JVST B7, 925 (1989))
- On peut donc mesurer les densités d'états locales en mesurant $I(V)$ puis en faisant la dérivée du courant I_t par rapport à V

$$dI(V)/dV \approx \rho_s(E_F + eV)$$

- Cette dérivée est proportionnelle ρ_s
- Il existe d'autres types de spectroscopies $S(V)$, CITS (Current Imaging Tunneling Spectroscopy) $I(V)$ +image, Images à Courant constant à différentes tensions

En résumé ...

- Le STM permet “l’observation” d’une surface dans l’espace réel
- Le STM est une microscope à balayage (qq min par image) où la sonde est une pointe très fine
- La pointe et l’échantillon doivent être conducteurs
- En polarisant ces 2 électrodes on crée un courant tunnel
- La pointe suit des lignes d’iso-densités d’états (mode courant cst)
- ... mais permet aussi d’avoir une spectroscopie locale
- Il peut fonctionner à l’air, en milieu liquide que sous vide
- Aussi bien à très basse température (mK, bon pour la spectro) qu’à haute température (1000 K)
- Résolution en x,y : $1/10 \text{ \AA}$ et en z : $1/100 \text{ \AA}$
~>> obtenir une résolution atomique

Le STM ... que peut-on faire avec ?

Microscopie STM

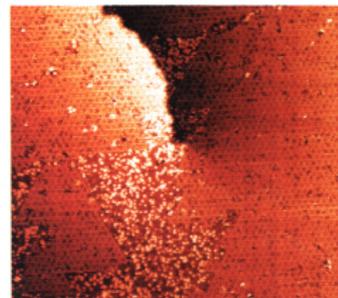
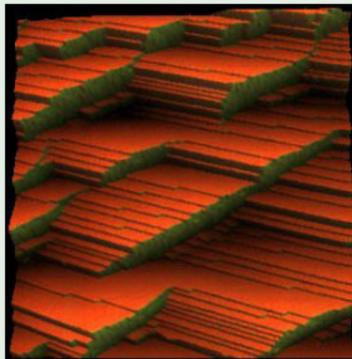
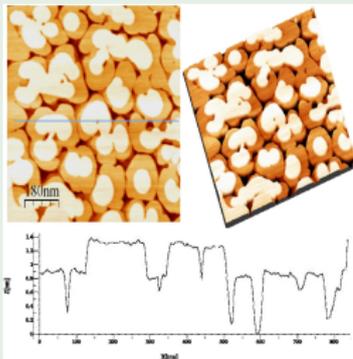
Topographie

Spectroscopie

Nano
manipulation

La topographie mesures en x, y et z

Croissance $ErSi_2/Si(111)$ FeSi₂ dislocation sur Si(111)



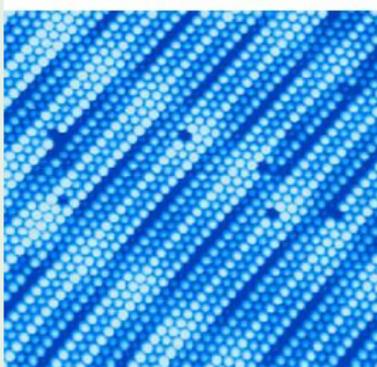
Screw dislocation observed on Si(111) with the Variable Temperature UHV STM

- Observation topographique
- Idéal pour étudier les modes de croissance
- On accède facilement au profil (contrairement aux MEB)

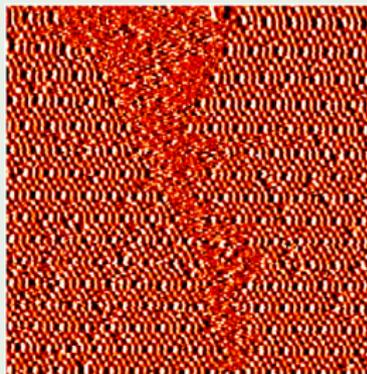
1) Pr. F. Palmino, non publié 2) Pr. Mark Welland, Université de Cambridge 3) Omicron

... jusqu'à la résolution atomique

Pt(100)



Si(111) ... à 1050 K

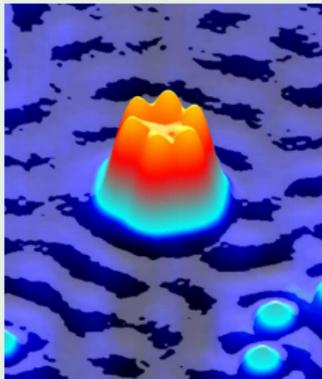


- Des images en résolution atomique
- ... mais aussi en température
- Des changements de phases deviennent observables

1) Pr. Mark Welland, Université de Cambridge 2) E. Bergene, Trondheim, Norway; Surf. Sci. 306 (1994)

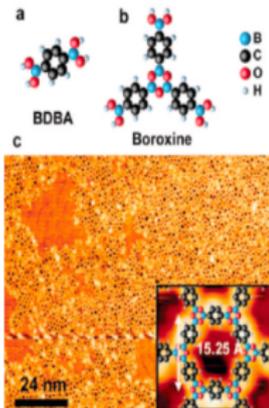
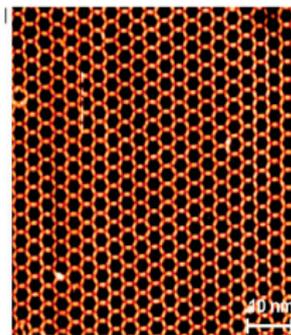
Des interfaces plus complexes ... avec des molécules

Des molécules isolées ou auto-assemblées sur métaux



hexa-tert-butyl-hexaphenylbenzene

ditopic dicarbonitrile-polyphenyl + Co linker



Des systèmes fragiles qui nécessitent souvent de très petits courants et des basses températures

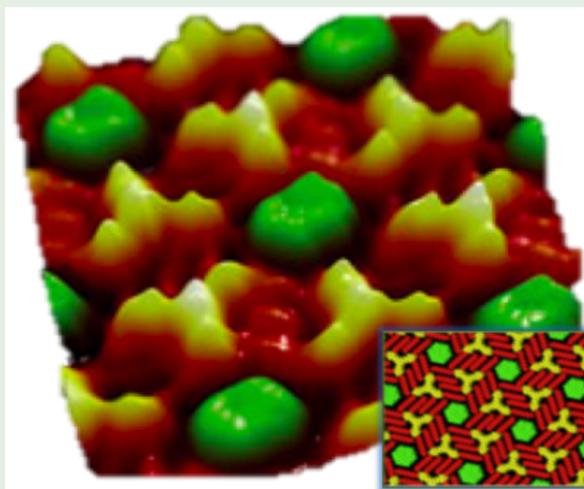
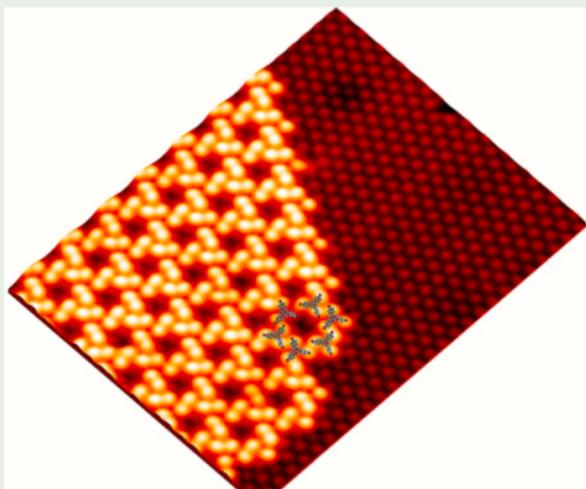
1) L. Gross. IBM Research 2) Barth et al. Nano Letters Vol. 7 N° 12 (2007) 3) L. Porte, J. Am. Chem. Soc. 130, 6666 (2008)

Auto-assemblage supramoléculaire

sur Si(111) sous UHV

ou

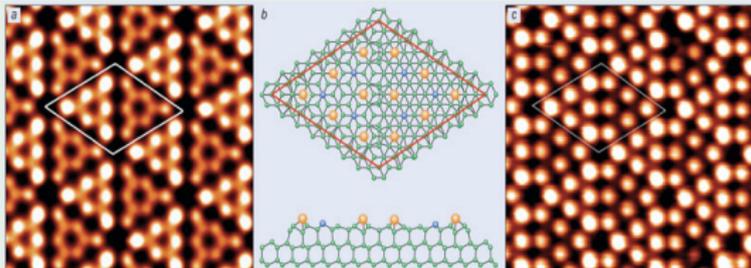
en milieu liquide sur HOPG



- F. Palmino, accepté Angewandte Chemie Avril 2011 (Femto-st), 1,3,5-tri(4'-bromophenyl) benzene adsorbé su SiB(111) à température ambiante sous UHV
- G. Shull, Nano Letters 2006 Vol 6, n 7 (CEA), 1,3,5-tristyrylbenzene conjugated core and coronene, étude dynamique et en température

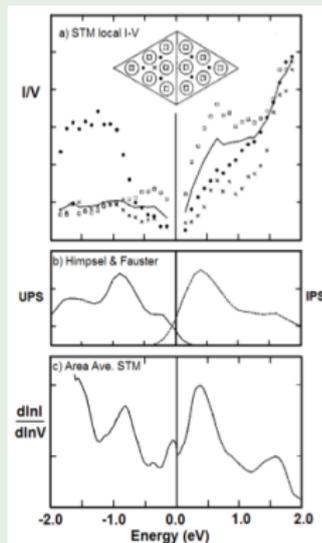
Le STM en résolution atomique: topo et spectro à la fois

Le Si(111)-7x7



$V < 0$ (états pleins)

$V > 0$ (états vides)

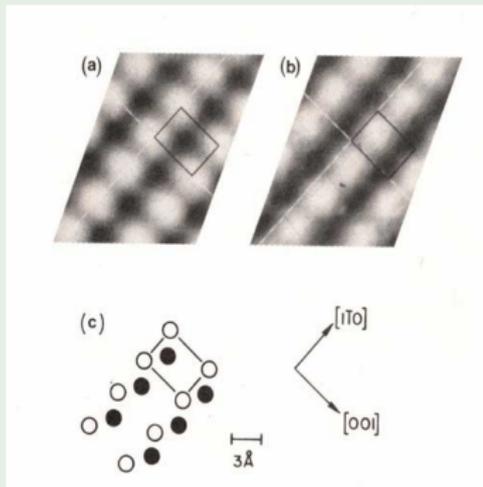


spectroscopie

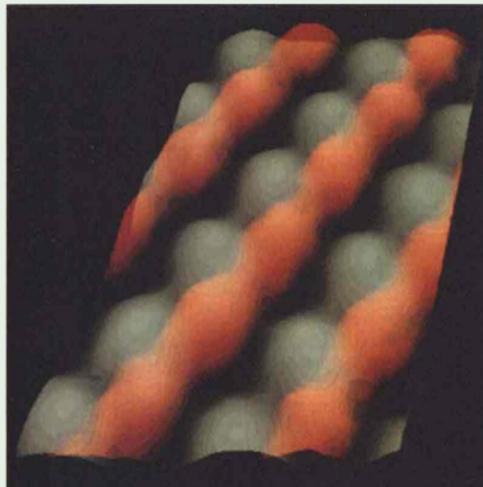
- 1) Phys. rev. B, B70, 073312 (2004) 2) R.J. Hamers et al. Phys. Rev. Lett. 56, 1972 (1986) 3) F.J. Himpsel et al. J. Vac. Sci. Tech. A2, 815 (1984)

Autre exemple le GaAs: Spectaculaire !!

a) Etats vides $V_s = +1.9$ V



b) Etats Pleins $V_s = -1.9$ V



L'effet est si important que l'on peut différencier des atomes \neq

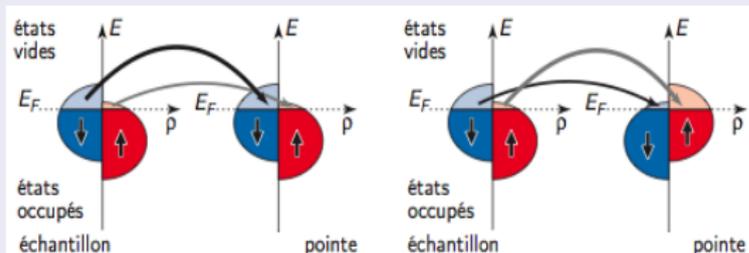
R.M. Feenstra, J.A. Stroscio, J. Tersoff, A.P. Fein Phys Rev. Lett. 58, 1192 (1991)

Encore plus fort ... le SP (spin polarized) STM

- Si les électrodes sont polarisées en spin $\rightsquigarrow I_t$ dépend de l'orientation des axes de quantifications des électrodes (modèle à 2 canaux indépendants) \rightsquigarrow une polarisation au niveau de Fermi

$$P_{pte,ech}(E_F) = \frac{\rho_{pte,ech}^{\uparrow}(E_F) - \rho_{pte,ech}^{\downarrow}(E_F)}{\rho_{pte,ech}^{\uparrow}(E_F) + \rho_{pte,ech}^{\downarrow}(E_F)}$$

$$\frac{dI}{dV} = \frac{dI^{\uparrow}}{dV} + \frac{dI^{\downarrow}}{dV} \propto \rho_1^{\uparrow} \cdot \rho_2^{\uparrow} + \rho_1^{\downarrow} \cdot \rho_2^{\downarrow}$$



aimantation parallèle

aimantation anti-parallèle

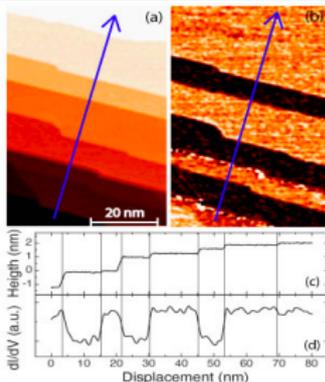
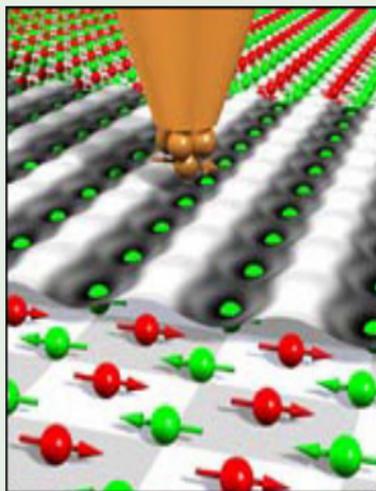
thèse Laurent Claude EPFL-2005

Spin Polarized STM

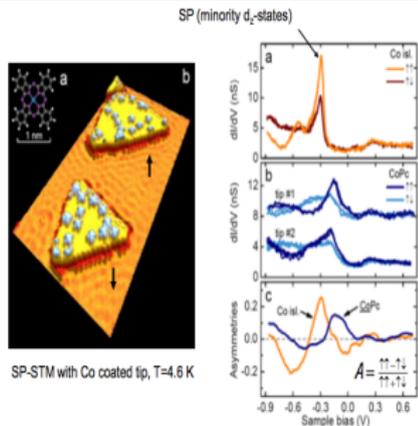
Principe SP-STM

Cr(001)

molécule unique



SP-STM images (topography and differential conductance) of Cr(001) surface with a bulk Cr antiferromagnetic tip



- 1) S. Blügel (fz-juelich.de) 2) L. Braicovich, F. Ciccacci (Politecnico di Milan) 3) C Iacovita PRL 101, 116602 (2008)

La pointe et le contrôle des forces

La pointe... un instrument de précision pour la manipulation

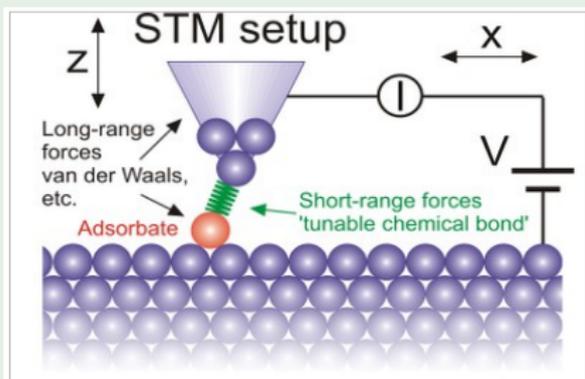
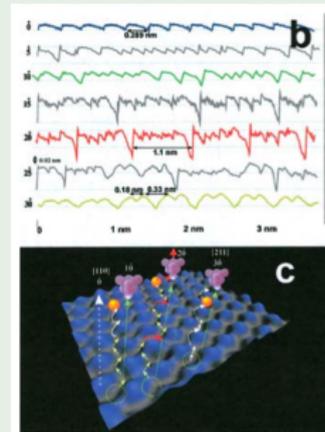
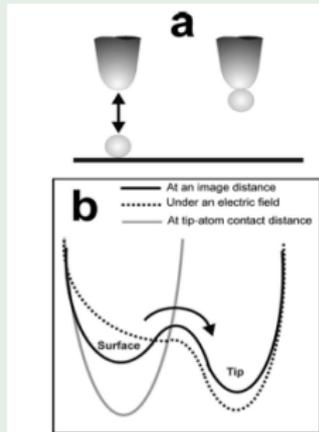
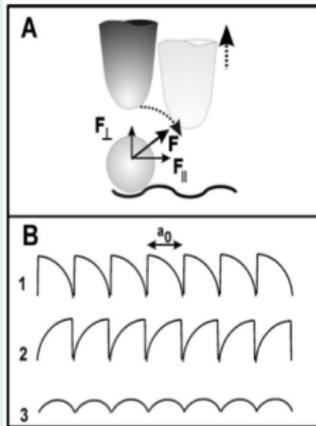


Schéma de Paul Drude
Institut - Berlin

- En contrôlant la distance pointe-échantillon et la polarisation, on peut contrôler les forces d'interactions
- ... elles peuvent être attractives ou répulsives
- Mais on peut utiliser le courant d'électrons ou le champ électrique pour agir sur la matière

La pointe et le contrôle des forces

Pointe en interaction forte ... manipulation d'atomes: Fe/Cu(111)

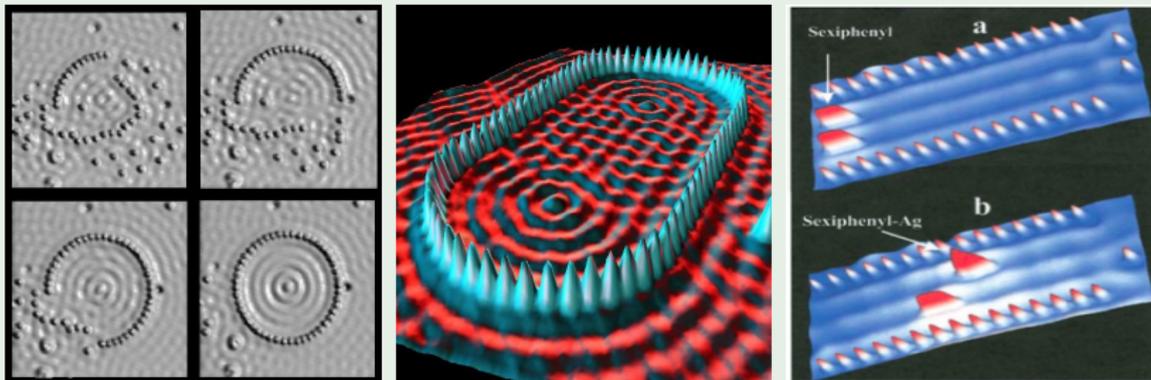


- A Gauche B: hauteur de la pointe (tire,pousse,glisse)
- Au milieu: modèle à double puits
- Les périodicités correspondent aux périodicités de la surface

Saw Wai Hla, J. Vac. Sci. Technol. B 23 (2005)

La pointe et le contrôle des forces

Pointe en interaction forte ... manipulation d'atomes: Fe/Cu(111)

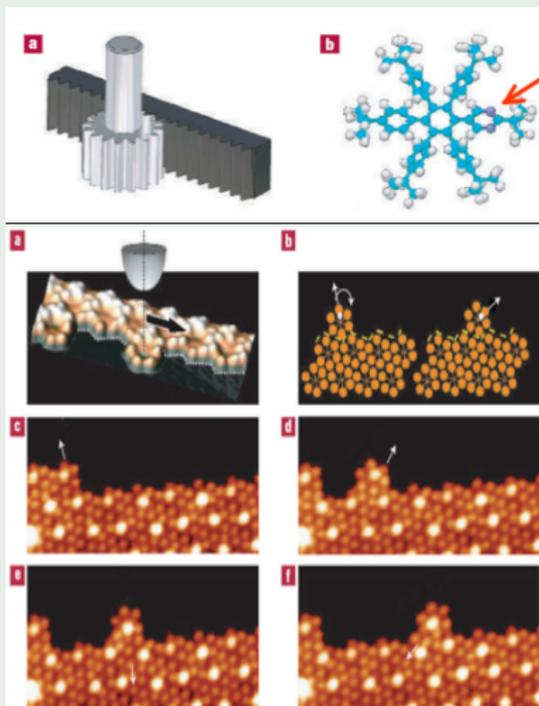


- Nécessite de travailler à très basse température et sur métaux
- Les atomes sont déplacés un par un
- Modifications des propriétés électroniques de la surface, apparition d'ondes stationnaires, nano-rails \rightsquigarrow confinement électronique

1) Eigler Nature 344, 524 (1990) et Science 262, 218 (1993) 2) Hla JVST. B 23 (2005)

La pointe et le contrôle des molécules

Engrenage moléculaire



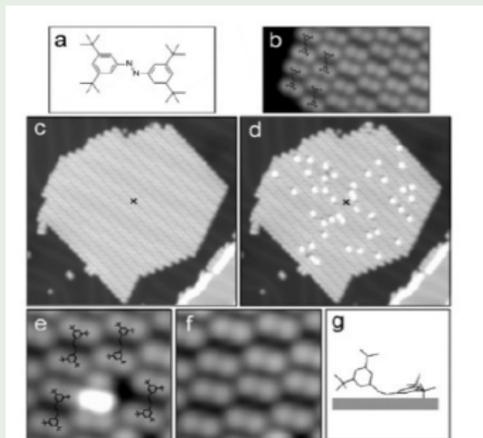
vers la nano-mécanique

- Auto-assemblage et à basse température
- Le bord de l'îlot sert de crémaillère
- Le déplacement est contrôlé par la pointe qui joue le rôle d'action de rotation
- La molécule est marquée (2 atomes d'azote) pour prouver la rotation de la molécule
- La molécule tourne à chaque pas d'un angle de 60°

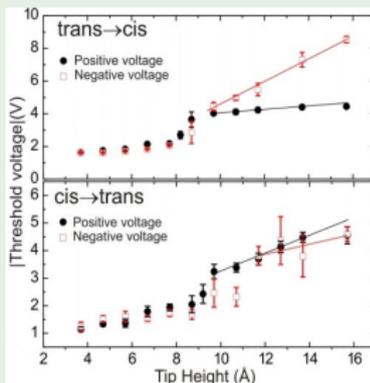
F.Chiaravalloti et al Nat. Mat. 6, 30 (2007)

Manipulation sous Champ électrique

Switch moléculaire dans un réseau supra-moléculaire à 4K



L. Grill JACS 2006 sur Au à 5 K !!

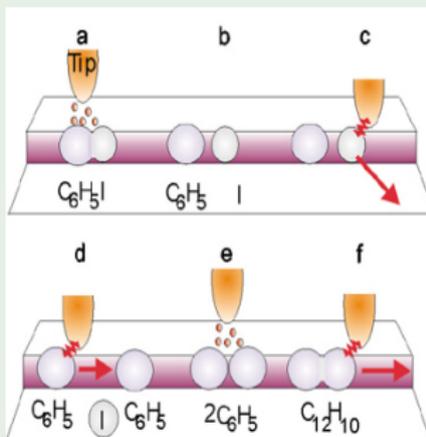
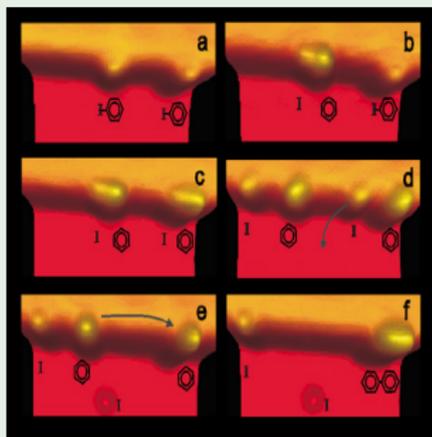


L. Grill et al., J. Am. Chem. Soc.
128, 14446 (2006)

- TBA molécules (azobenzène avec 4 “pieds” tert-butyl sur Au(111))
- Les molécules sont ordonnées et en “trans” après dépôt.
- Isomérisation sous champ ... effet réversible

Réaction chimique induite par le courant

Réaction chimique entre 2 molécules à basse température



- 2 molécules de C_6H_5I molécule sur le bord de marche
- Dissociation des molécules induite par le courant
- Déplacement des molécules et réaction entre les benzenes

Saw Wai Hla, Physical Review Letters, 25 (2000)

That's all folks ...



Merci de votre attention