

# Introduction à la Microscopie à Effet Tunnel (STM)

Pr Frank Palmino

<sup>1</sup>FEMTO-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 ...

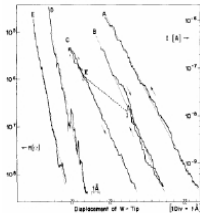
- 1982 Révolution dans la physique des surfaces: l'invention de la Microscopie à Effet Tunnel par G. Binnig et H. Rohrer

Microscope à champ proche  $\rightsquigarrow$  notion de sonde locale et d'onde évanescente

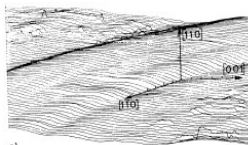
- 1982 et 83 : premières images des surfaces d'Au(110) et Si(111)-7x7 (APL, Physical Review Letters)
- 1984 Microscope Optique en Champ Proche
- 1985 Invention de l'AFM à Stanford
- 1986 Prix Nobel avec Ruska
- 1987 Premier microscope Commercial
- 1991 Plus de 1000 publications

## Les premiers résultats ... déjà 30 ans !

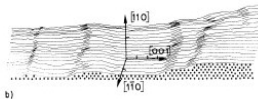
Gerd Binnig & Heine Rohrer, IBM Rüschlikon



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

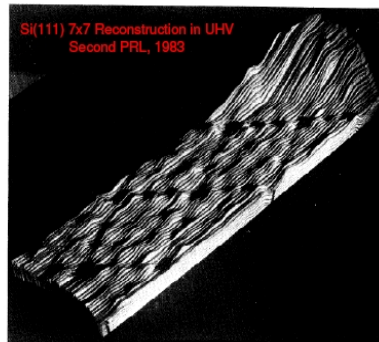


a)



b)

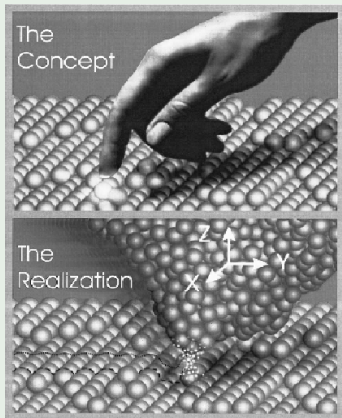
Atomic Steps on Au(110) in UHV  
First PRL, July 1982



Si(111) 7x7 Reconstruction in UHV  
Second PRL, 1983



## L'idée ...



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

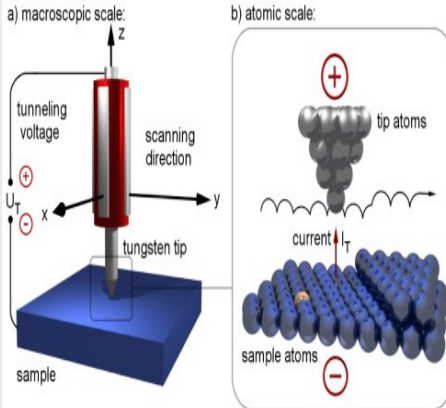
## La réalisation

- 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



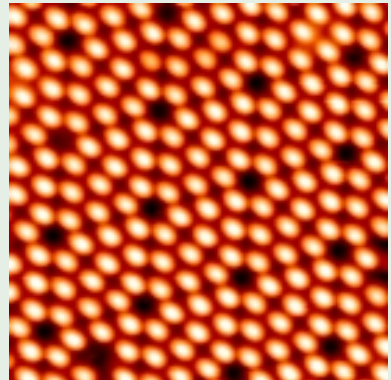
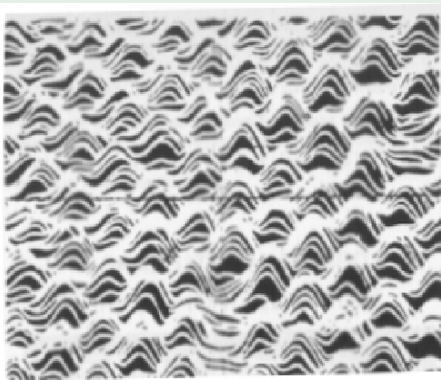
<http://www.ieap.uni-kiel.de>

## 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

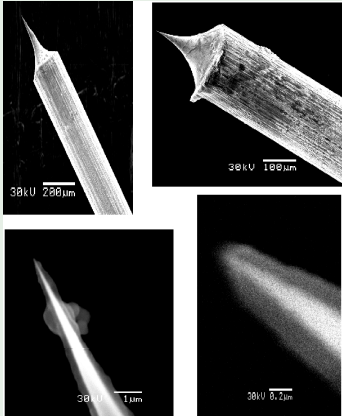
## STM ... Une résolution incroybale !!

### Le Si(111)-7x7 en résolution atomique



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

## Les pointes

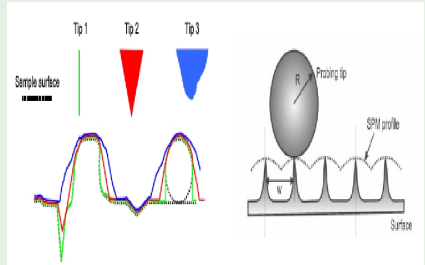
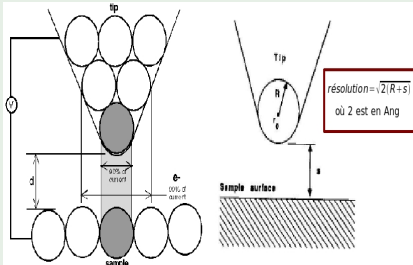


## La fabrication

- 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

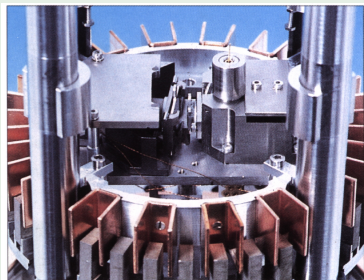
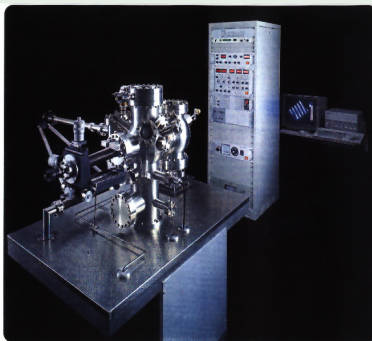
## La pointe

### 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)

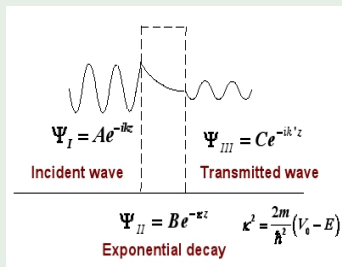
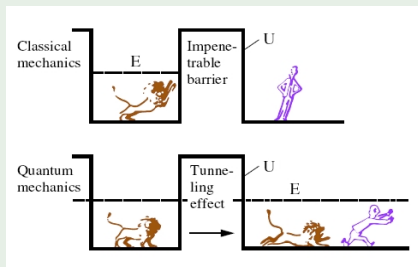


UHV AFM/STM head

- Distance pointe échantillon environ 1 nm + balayage au dessus de la surface ... pas simple !!
- Le système d'amortissement doit transformer une vibration de 1  $\mu$  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...

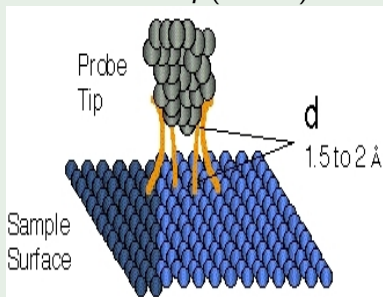
- Un phénomène quantique : **l'effet tunnel**
- Onde progressive de part et d'autre de la barrière
- Onde évanescence dans la barrière



## 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  $\phi$  est le travail de sortie
- Si  $d \searrow$  de 1 Å,  $I_t \nearrow$  de  $\times 10$  !!

## Tersoff et Hamann ... approche de Bardeen

- Pour  $V \ll$ , 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)):

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

où  $\rho_s$  est la densité d'états de la surface en  $r_o$ , associée à la position de la pointe et  $\rho_t$  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 ...

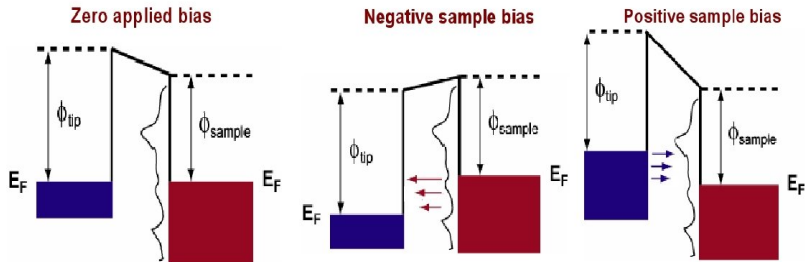
- Pour des tensions pointe-échantillon importantes (ex. semiconducteurs)
- Le potentiel dans la barrière n'est plus constant
- L'approximation du couplage faible n'est plus valable  $\rightsquigarrow$  (Selloni PRB 31, 2602 (1985)) !!
- L'effet de tension apparaît sous forme d'un coefficient de transmission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

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

- En fait  $T(E)$  est max pour  $E=0$  càd 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  $\rho_s$
- 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

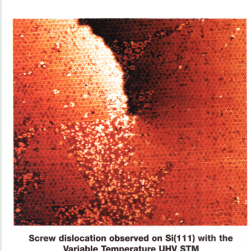
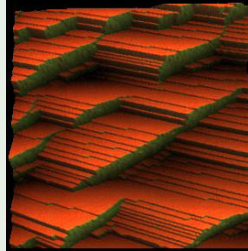
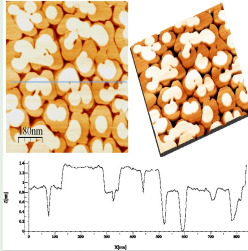
Topographie

Spectroscopie

Nano  
manipulation

## La topographie .... mesures en x, y et z

### Croissance $ErSi_2/Si(111)$ FeSi<sub>2</sub> dislocation sur Si(111)



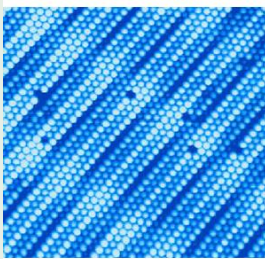
- Observation topographique
- Idéal pour étudier les modes de croissance
- On accède facilement au profil (contrairement aux MEB)

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

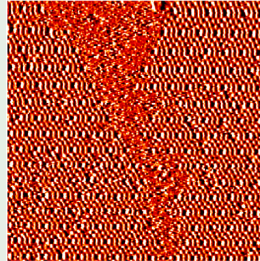


## ... jusqu'à la résolution atomique

**Pt(100)**



**Si(111) ... à 1050 K**

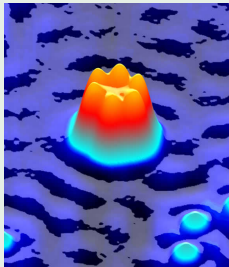


- Des images en résolution atomique
- ... mais aussi en température
- Des changement de phases deviennent observables

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

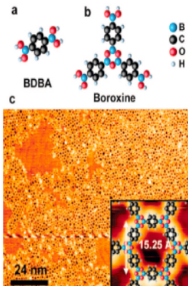
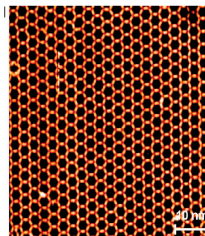
## Des interfaces plus complexes ... avec des molécules

### 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

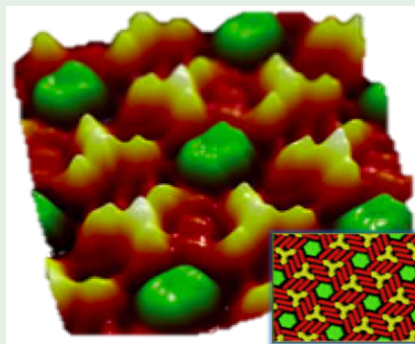
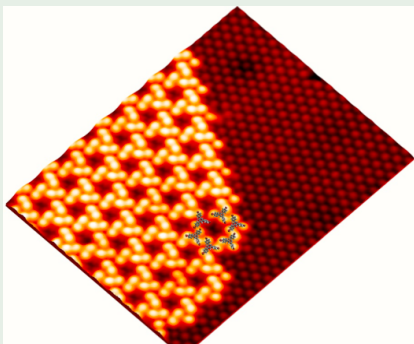
1) L. Gross. IBM Research 2) Barth et al. Nano Letters Vol. 7 N° 12 (2007) 3) L. Porte, J. Am. Chem. Soc. 130, 6666 (2008)

## Auto-assemblage supramoléculaire

sur Si(111) sous UHV

ou

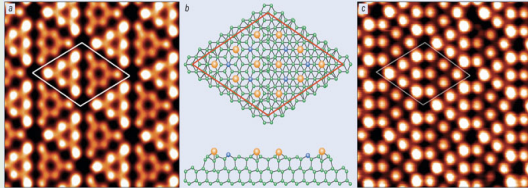
en milieu liquide sur HOPG



- 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

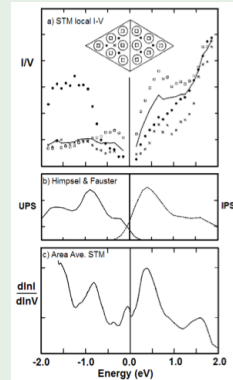
# Le STM en résolution atomique: topo et spectro à la fois

## Le Si(111)-7x7



$V < 0$  (états pleins)

$V > 0$  (états vides)

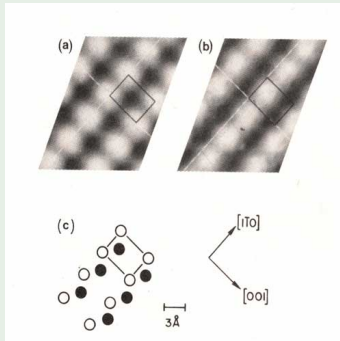


spectroscopie

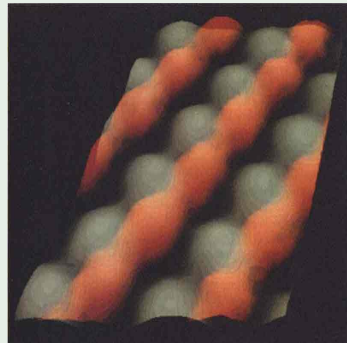
- 1) Phys. rev. B, B70, 073312 (2004) 2) R.J. Hamers et al. Phys. Rev. Lett. 56, 1972 (1986) 3) F.J. Himpsel et al. J. Vac. Sci. Tech. A2, 815 (1984)

## 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  $\neq$

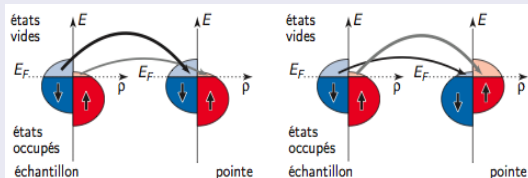
R.M. Feenstra, J.A. Stroscio, J. Tersoff, A.P. Fein Phys Rev. Lett. 58, 1192 (1991)

## 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

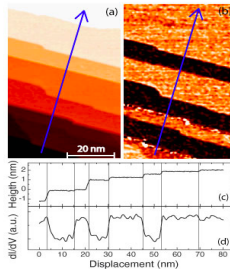
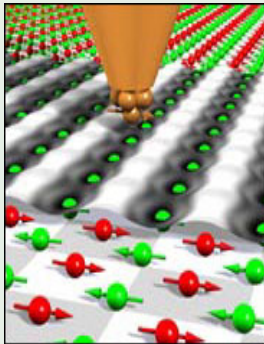
aimantation anti-parallèle

# Spin Polarized STM

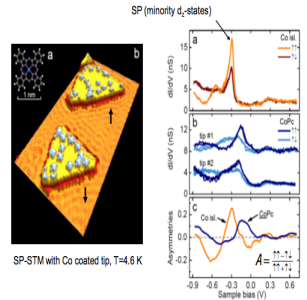
## Principe SP-STM

## 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

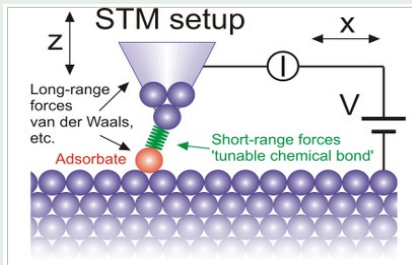


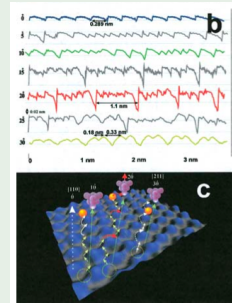
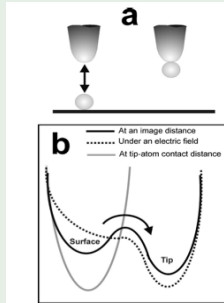
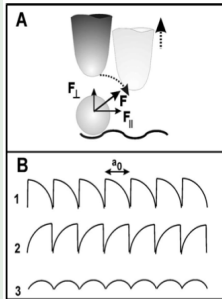
Schéma de Paul Drude  
Institut - Berlin

- 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

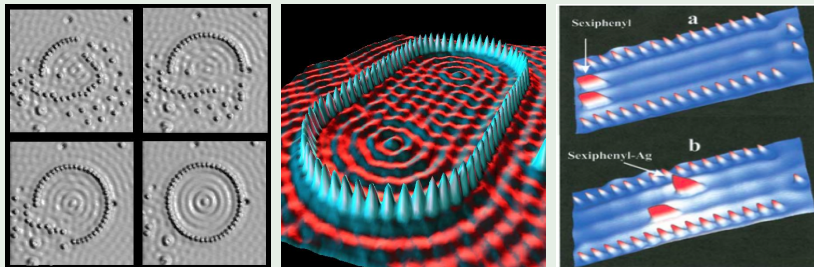
### Pointe en interaction forte ... manipulation d'atomes: Fe/Cu(111)



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

## La pointe et le contrôle des forces

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

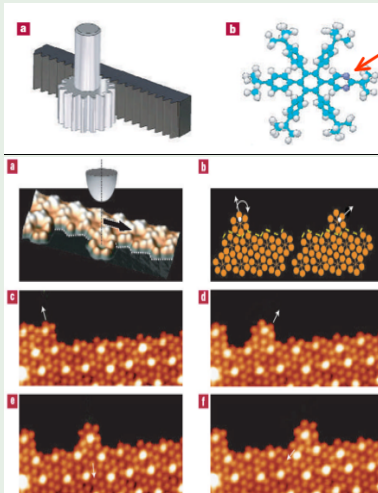


- Nécessite de travailler à très basse température et sur métaux
- Les atomes sont déplacés un par un
- Modifications des propriétés électroniques de la surface, apparition d'ondes stationnaires, nano-rails  $\rightsquigarrow$  confinement électronique

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



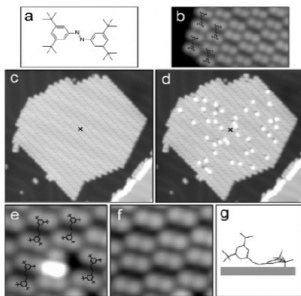
### vers la nano-mécanique

- 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  $60^\circ$

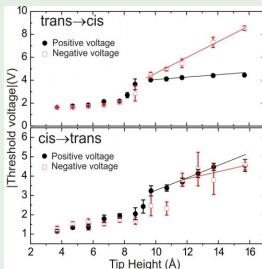
F.Chiaravallotti et al Nat. Mat. 6, 30 (2007)

## Manipulation sous Champ électrique

### Switch moléculaire dans un réseau supra-moléculaire à 4K



L. Grill JACS 2006 sur Au à 5 K !!

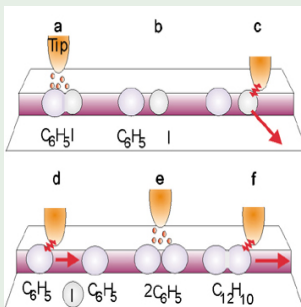
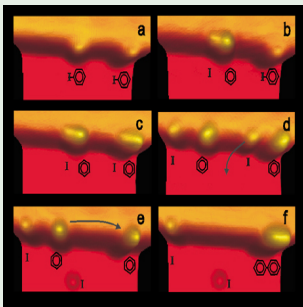


L. Grill et al., J. Am. Chem. Soc.  
128, 14446 (2006)

- TBA molecules (azobenzene 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  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  molécule sur le bord de marche
- Dissociation des molécules induite par le courant
- Déplacement des molécules et réaction entre les benzenes

**That's all folks ...**



Merci de votre attention