

Laboratorio 5. Práctica de Microscopio de Efecto Túnel (STM)

1. Introducción

El Microscopio de Efecto Túnel (STM, por sus siglas en inglés, Scanning Tunneling Microscope) fue desarrollado por Binnig y Rohrer en 1982 (IBM Zurich), por lo cual recibieron el Premio Nobel de Física en 1986. Fue el primer instrumento que generó imágenes atómicas de superficies y dio origen a toda una familia de microscopios de sonda local (SPMs) entre los que se encuentran el AFM (atomic force microscope o microscopio de fuerza atómica), el SNOM (scanning near-field optical microscope o microscopio óptico de campo cercano), el MFM (magnetic force microscope o microscopio de fuerza magnética) y muchos otros que suelen ser variantes de estos. Estos instrumentos son hoy en día herramientas fundamentales en la caracterización de nuevos materiales tanto en la industria como en la Academia y en particular instrumentos de estudio de nuevas propiedades en la escala nanométrica (atómica y molecular) importantes en la emergente “nanociencia y nanotecnología”. El STM se presentó en sociedad con una imagen atómica de Silicio como se muestra en la Figura 1.

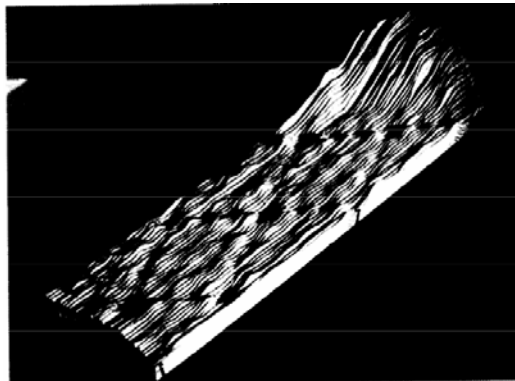


Figura 1: Primera imagen atómica relevada con STM, la llamada reconstrucción Si (111)7x7. Binnig, Rohrer et al. PRL 50, 120, 1983.

La característica principal de todas las técnicas de sondeo local es que la distancia de trabajo es menor que la longitud característica de la interacción, o sea que se trabaja en lo que se llama campo cercano. Por ejemplo, la longitud de onda del electrón para energías típicas de trabajo en el STM (menores a 10eV) es de aproximadamente 1 nm (comprueben esta afirmación!) ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$). Este es, por lo tanto, el orden de la distancia de trabajo en un STM, o dicho en otras palabras, el STM sensa propiedades electrónicas a menos de 1nm de distancia de una muestra!. Por ser locales, los SPMs son herramientas especiales para estudiar propiedades sin periodicidad, o inhomogeneidades espaciales como vacancias, sitios de impurezas, escalones, dislocaciones, nucleaciones, etc.

Además de su función de “microscopio” (o más bien “nanoscopio”) el STM agrega información espectroscópica: por ejemplo la densidad local de estados electrónicos, los modos vibracionales de moléculas adsorbidas o los modos colectivos de excitación de una muestra. Esto se debe a que la información recogida en un STM (o en cualquier SPM) es cierta convolución de la topografía con las propiedades electrónicas de la muestra. La interpretación de las imágenes de un STM (o cualquier SPM) es un tema de estudio en sí mismo.

2. Funcionamiento de un STM

El funcionamiento de un STM puede resumirse en los siguientes puntos:

- Se acerca una punta metálica afilada a una superficie y se aplica una tensión entre punta y muestra

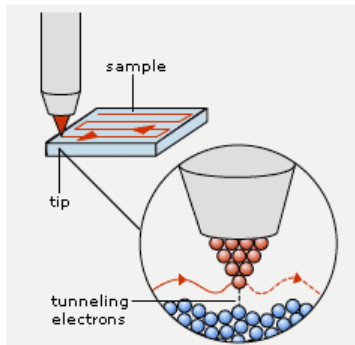


Figura 2: Representación esquemática del funcionamiento de un STM

- Se establece una corriente cuando la punta está a unas pocas distancias interatómicas de la muestra. Esta corriente es debida a un efecto puramente cuántico, llamado tuneleo. La intensidad de la corriente es extremadamente sensible a la distancia punta-muestra.
- Se barre sobre la muestra con actuadores piezoeléctricos, cuyo movimiento vertical (z) es manejado por un lazo de control electrónico
- Las variaciones de corriente o de señal al piezoeléctrico z se asocian a la topografía y densidad electrónica de la muestra (para muestra homogéneas esta señal tiene una buena correspondencia con la topografía de la muestra)

3. Tuneleo de electrones y corriente túnel

En mecánica cuántica el estado de un electrón de energía E y masa m está descrito por la función de onda ψ .

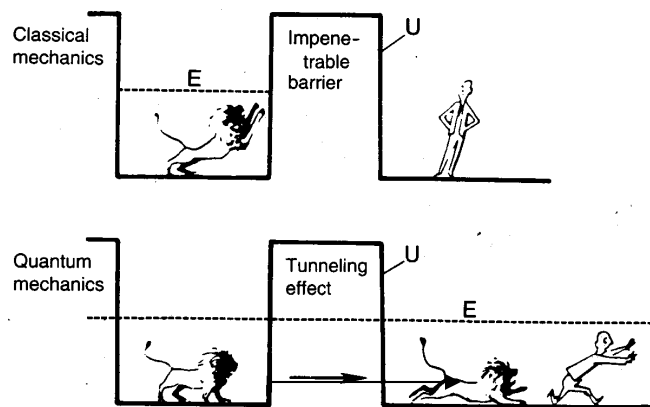


Figura 3: Barrera clásica y cuántica unidimensional.

En un modelo de barrera unidimensional (en el eje z) se puede demostrar (hágalo!) que (ver Figura 3):

$$\text{Si } E > U \quad \psi(z) = \psi(0) e^{\pm ikz} \quad \text{con} \quad k = \frac{\sqrt{2m(E-U)}}{\hbar} \quad (1)$$

$$\text{Si } E < U \quad \psi(z) = \psi(0) e^{-\kappa z} \quad \text{con} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar} \quad (2)$$

donde κ es llamada constante de decaimiento. Por lo tanto, la probabilidad de observar un electrón en el punto z es proporcional a $e^{-2\kappa z}$.

Consideremos el caso de una unión metal-vacío-metal (Figura 4)

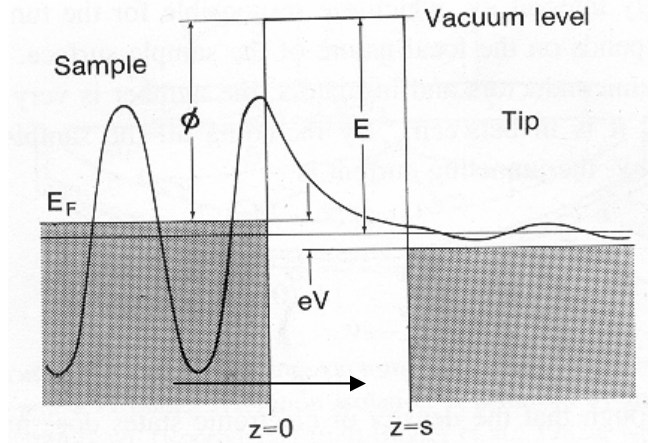


Figura 4: unión metal (simple: muestra)- vacío – metal (tip: punta)

La función trabajo ϕ es la mínima energía requerida para remover un electrón al nivel de vacío. Los valores típicos están en el orden de los 4eV. El nivel de Fermi E_F es el límite superior de los estados electrónicos ocupados del metal. Si el nivel de vacío es 0 entonces $E_F = -\phi$. Los electrones en la muestra pueden tunear a la punta y viceversa y no hay flujo neto de corriente a menos que se aplique una tensión de polarización V (también llamada *bias*). Para estados cerca del nivel de Fermi se cumple que [1] :

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (3a)$$

o

$$\kappa = 0.5\sqrt{\phi(eV)} \text{ \AA}^{-1} \quad (3b)$$

o sea que para valores típicos de función trabajo de metales, la constante de decaimiento es:

$$\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1} \quad (4)$$

esto significa que las corrientes en un STM caen típicamente 1 orden de magnitud cada ángstrom ($1 \text{ \AA} = 0.1\text{nm}$) de distancia!. Este hecho es el que le da la gran sensibilidad vertical y, asociada a ésta, la excelente resolución lateral al STM.

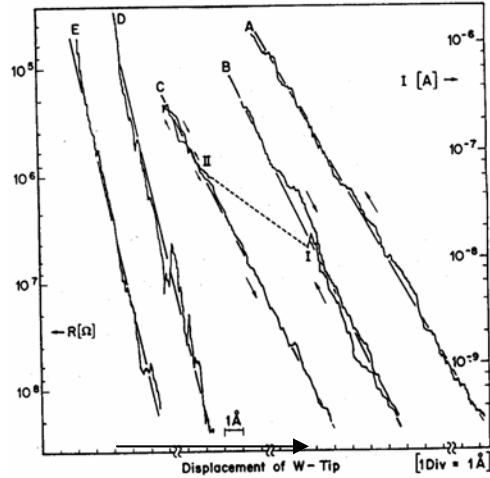


Figura 5: Dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia punta muestra observada a lo largo de cuatro órdenes de magnitud. Binnig, Rohrer APL 40, 180, 1982.

4. Resolución espacial

Como mencionamos, la sensibilidad vertical (en z) de la corriente túnel provee una gran resolución lateral (en los ejes x e y), como puede apreciarse en la Figura 6.

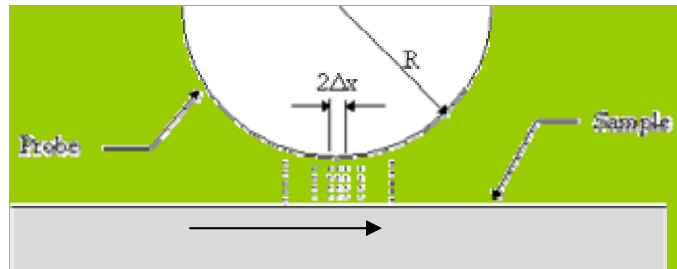


Figura 6: Representación esquemática del tunelaje entre punta y muestra para mostrar la resolución espacial

Se puede demostrar (traten de hacerlo, considerando una punta esférica y que la corriente túnel es proporcional a $|\psi|^2$ y tiene una constante de decaimiento como en (3)) que la corriente en un punto corrido Δx del centro $x=0$ es:

$$I(\Delta x) = I_0 e^{\left(-2\kappa \frac{\Delta x^2}{2R}\right)} \quad (5)$$

esto significa que, considerando una punta esférica de radio R muy cerca de la muestra, la corriente túnel esta concentrada en una pequeña región. Para valores típicos de $\kappa \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, si $R \sim 100 \text{ \AA}$, la corriente cae un orden de magnitud para $\Delta x = 14 \text{ \AA}$. Este razonamiento es válido para cualquier SPM, la sensibilidad con la distancia punta muestra asegura resolución lateral en las imágenes.

5. Espectroscopía túnel. Curvas I-V. Densidad local de estados

(Notar que en M está la dependencia con la distancia que vimos en la Sección 3). Entonces, de la ecuación (6), si consideramos que la LDOS de la punta es constante (una buena aproximación, verdad?), resulta que:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(E_F - eV) \quad (7)$$

Es decir, que si medimos la curva característica I-V con el STM y de una muestra y tomamos la derivada, podemos reconstruir la densidad local de estados electrónicos de la muestra.

6. Modos de operación de un STM

Existen dos modos de operación de un STM, el de altura constante (CHM) y el de corriente constante (CGM). La elección de uno u otro modo de operación depende básicamente de cuán plana es la muestra y/o cuán grande es el barrido que sobre ella se quiere hacer. El modo más sencillo de operación es el de CHM en el que se barre sobre la muestra y se adquieren los cambios en corriente túnel, como se muestra en la Figura 8.

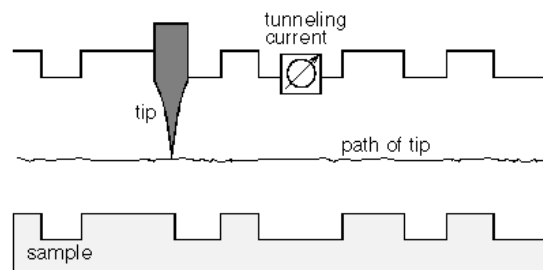


Figura 8: modo operación de altura constante. La punta se barre sobre la muestra y el lazo de realimentación está desactivado o muy lento. La señal que se recoge es la corriente túnel.

La limitación fundamental de este modo es que para rugosidades grandes (qué es grande para este microscopio?) la punta termina chocándose sobre la muestra ya que no existe ningún tipo de lazo de realimentación que lo prevenga.

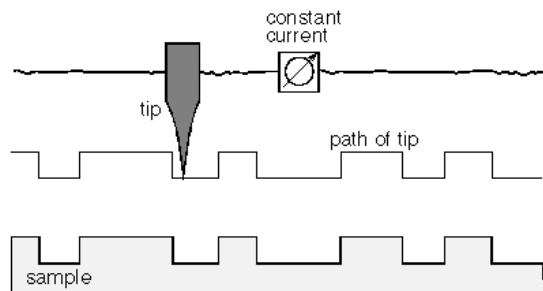


Figura 9: modo operación de corriente constante. La punta se barre sobre la muestra con un lazo de realimentación al piezoeléctrico z, de manera de mantener la corriente prefijada constante. La señal que se recoge es la tensión al piezoeléctrico z.

En el modo de corriente constante (ver Figura 9), la corriente se mantiene constante mediante un lazo de realimentación. El lazo mide la corriente punto a punto y la compara con el valor prefijado de corriente elegido por el operador (Set Point, corrientes típicas de operación $\sim 1\text{nA}$). Si éstas difieren entre sí, el lazo trata de eliminar la diferencia aplicando una tensión al piezoeléctrico z

que, entonces, corrige su posición. La velocidad con que responde el lazo depende de dos parámetros en nuestro STM (Easy Scan), la ganancia integral (I-gain) y la ganancia proporcional (P-gain). La I-gain determina primordialmente la velocidad a la que el lazo reacciona a las desviaciones: altas I-gain significan altas velocidades (el máximo es 16). La P-gain determina cuan fuertemente reacciona el lazo a las desviaciones: altas P-gain significan fuertes reacciones (máximo 16). Los valores prefijados por *default* se sitúan en 13 y 12 (bueno para CGM), pero es saludable que muevan estos valores para ver los efectos sobre la corriente y la señal al piezo z, que pueden monitorear en todo instante. Los parámetros del lazo a elegir dependen fuertemente de la punta, la muestra y la estabilidad mecánica del STM. El lazo de realimentación es en sí mismo un sistema oscilatorio con una frecuencia de corte, arriba de la cual el lazo puede oscilar a su frecuencia natural. Estas oscilaciones pueden dañar la punta y/o la muestra y forzarlos a recomenzar el experimento. Por otro lado, si el lazo no es suficientemente rápido puede suceder que la punta no pueda seguir las topografías de la muestra y terminen chocando. Antes de que esto suceda se puede reducir la velocidad de barrido (aumenta el Time/Line) para que el sistema responda a los cambios de topografía.

Para trabajar en CHM los parámetros del lazo deberían setearse en I-gain=0, P-gain=0. Sin embargo, para evitar choques, el lazo puede dejarse bien lento, en lugar de desactivarlo completamente (por ejemplo I-gain=2, P-gain=0), para que compense los movimientos lentos como ser desniveles (tilt) en la muestra.

7. Vibraciones mecánicas

Es importante notar que con este microscopio se pueden alcanzar resoluciones del picometro, que es una distancia típicamente 6 órdenes de magnitud menor que cualquier vibración del piso!. Por lo cual es importante tener una buena aislación mecánica en los rangos de frecuencia en que trabajamos. Frecuencias típicas: ~1Hz: vibraciones del edificio, gente caminando, etc, 10-100Hz: ventilación, aparatos, 1-10kHz: frecuencias internas del STM, ruido acústico. Las aislaciones mas usadas son: las mesas neumáticas, las mesas antivibratorias activas, bloques masivos suspendidos por resortes, placas metálicas separadas por o'ring y cajas de aislación acústica. En el Laboratorio 5, contamos con una mesa antivibratoria en el Laboratorio de Fotónica, pero por razones de seguridad (allí habrá un grupo alineando un láser Clase IV!), armamos un sistema de aislamiento que consiste en un balde con arena que está suspendido de resortes, que se encuentra en el Laboratorio 4. Esto debería ser suficiente para obtener resolución atómica en HOPG (grafito pirolítico altamente orientado).

8. Puntas

Para relevar topografías importantes, la forma de la punta afecta la resolución como puede verse esquemáticamente en la Figura 10.

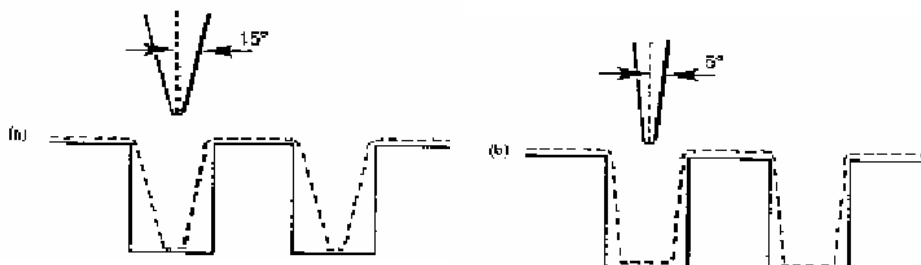


Figura 10: la línea de puntos representa la topografía relevada y la línea llena la topografía real, (a) punta "gruesa" y (b) punta "fina"

Una punta, que no se lo suficientemente fina, puede imponer un límite en la resolución lateral que está asociado al tamaño propio de la misma. En este caso, se suele afinar un alambre de algún metal (típicamente W, aunque también se usa Au y Ag) por pulido electroquímico, de manera de obtener puntas parecidas a lo que muestra la Figura 11.

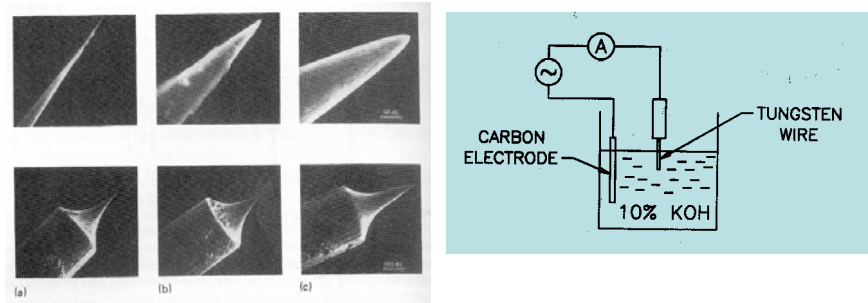


Figura 11: Izquierda: foto de SEM de una punta de tungsteno (W) pulida electroquímicamente, el extremo superior izquierdo muestra la foto de máxima resolución, disminuyendo hacia el extremo inferior derecho. Derecha: Esquema del sistema de pulido.

La Figura 11 también muestra el esquema de un sistema de pulido electroquímico, la solución es de hidróxido de potasio para un alambre de tungsteno (W). En la Sala de Preparación de Muestras del Departamento de Física hay un sistema similar con el cual se pueden preparar estas puntas, consulte con el docente.

Sin embargo, para obtener imágenes con resolución atómica, las últimas protuberancias de la punta actúan como una minipunta y el área de tuneo es muy reducido (ver Sección 4). Por lo tanto pueden utilizarse puntas cortadas con alicate, preferentemente de Pt-Ir (platino-iridio, el platino es un metal noble, que no se oxida y estas puntas pueden utilizarse por mucho tiempo, o vueltas a cortar, el iridio sólo se agrega para mayor rigidez del alambre).



Figura 12: Punta de platino (Pt) cortada con alicate

Una punta aparentemente tan fea como la que muestra la Figura 12, puede obtener maravillosas imágenes con resolución atómica!

9. Actividades

Lea el manual del instrumento y téngalo como material de consulta en todo momento

Se espera que los alumnos, leyendo las consideraciones previas, leyendo el manual y consultando con los docentes lleguen al menos a realizar las siguientes actividades:

(1) Grafito (piense primero qué puntas usaría)

- Relevamiento de un imágenes de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) con resolución atómica. Dependencia de la imagen con la tensión de polarización aplicada y el Set Point de Corriente (valores típicos: $V=50\text{mV}$ a 500mV , $I = 0.5\text{ nA}$ a 5nA). Dependencia de la imagen con el signo de V (qué sucede físicamente cuando se cambia este signo?). Obtención de imágenes en los dos modos de operación. Alguno de ellos es mejor?
- Obtención de las curvas I-V e I-z de la unión túnel

Este es un panel típico sacado del Manual del instrumento, en el que se muestra una imagen de HOPG. Pueden ponerse en pantalla varios paneles, lo cual es muy conveniente a la hora de controlar todos los parámetros del experimento (qué está sucediendo con la corriente, la distancia, la señal al piezo z, etc).

The screenshot displays the Nanosurf easyScan software interface, which is used for controlling the scanning tunneling microscope (STM) experiment. The interface is organized into several functional panels:

- Scan Panel:** Contains buttons for 'Start', 'Finish', 'Up', 'Down', 'Zoom', 'Full', 'Move', 'Spec', and 'Photo'. It displays two plots: 'ZOutput[0:128,128] - Raw - LineView' and 'ZOutput[0:128,128] - Plain - TopView'. The line view shows the ZOutput signal over a range of X* from 0nm to 3.91nm. The top view shows a grayscale image of the HOPG surface with a grid overlay.
- View Panel:** Allows configuration of 'DataType' (ForwardScan), 'Input' (ZOutput), 'LineMath' (Plain), and 'Display' (TopView). It also includes 'Visible Input Range' settings for 'Range' (0.23nm) and 'Offset' (0.00nm).
- Feedback Panel:** Shows 'SetPoint' (1.01nA), 'P-Gain' (13), 'I-Gain' (12), and 'GapVoltage' (0.020V).
- Approach Panel:** Includes 'Position' (Steps: 0), 'Move' buttons (Up, Down, Withdraw, Approach), and a 'Zero' button.
- Spectroscopy Panel:** Contains buttons for 'Start', 'Point', 'Line', and 'Photo'. It displays two plots: 'Current[1:128,128] - Plain - TopView' and 'Current[0:128,1] - Raw - LineView'. The line view shows the current signal over a range of GapVoltage from -3V to 3.01V.
- Data Info Panel:** Provides a summary of the current scan parameters, including Length (2.03nm), DeltaZ (0.0123nm), ScanRange (3.91nm), ScanTime (0.0673s), ZRange (1.56nm), InputRange (200nA), SlopeY (-4.49°), SlopeX (1.99°), Rotation (0°), OffsetX (0nm), OffsetY (0nm), OffsetZ (30.6nm), Date (25-09-1996), Time (17:54:59), LoopMode (Run), SetPoint (1.01nA), and IGain (12).

Es muy útil que lean los consejos del Manual para la toma de imágenes de grafito.

(2) Oro (piense primero qué puntas usaría)

- Obtención de imágenes de oro evaporado sobre vidrio. De qué tamaño es la rugosidad del oro?, puede obtener imágenes con resolución atómica?. Mueva los parámetros como en el caso (1)
- Obtención de las curvas I-V e I-z de la unión túnel

Consulte el manual, tiene muy buenas sugerencias!

Referencias:

Las figuras 3, 4, 5 y 7 de este apunte fueron tomadas de la referencia [1].

[1] C. Julian Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford Univ Press, 1993.

[2] En la página de la Compañía NT-MDT:
<http://www.ntmdt.ru/SPM-Techniques/index.html>
pueden verse animaciones que ayuden a comprender el funcionamiento de los SPM.

[3] Página del fabricante de Easy Scan, el STM del Laboratorio 5: <http://www.nanoscience.com/>