Il microscopio a scansione tunnel: una finestra sul mondo quantistico

Davide laia

Dipartimento di Fisica presso University of Illinois at Urbana-Champaign (USA)

In questo articolo sono descritti i princìpi fisici alla base della microscopia e spettroscopia tunnel. Diverse tecniche di misura quali l'interferenza delle quasi particle, la spettroscopia di Landau e STM con spin polarizzati vengono discusse con esempi tratti da pubblicazioni recenti. Infine vengono presentate future applicazioni della microscopia STM come time-resolved STM e 4-probe STM.

Introduzione

Nel dicembre del 1959, il premio Nobel Richard Feynman presentò una lezione dal titolo "There's plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics" in occasione della quale sfidava la comunità scientifica a realizzare nuovi composti chimici e nuovi dispositivi elettronici a partire dalla manipolazione atomica. Nel 1981, il sogno di Feynman di manipolare la materia a partire dai singoli atomi fu reso possibile grazie all'invenzione del microscopio a scansione tunnel (STM) [1]. I padri dell'invenzione, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, vennero insigniti del premio Nobel pochi anni dopo (1986) e oggi il microscopio STM è usato in diversi campi della ricerca scientifica, dalla fisica dello stato solido alla biotecnologia, dove viene impiegato per lo studio e la manipolazione del DNA [2]. Di seguito verrà presentata una descrizione del principio di funzionamento alla base della microscopia e spettroscopia a scansione tunneling, quindi le principali modalità di utilizzo.

Principio di funzionamento di un microscopio STM

Il microscopio a scansione tunnel è una delle tecniche più potenti per lo studio della superficie dei campioni, consentendo non solo di ottenere immagini con risoluzione atomica della topografia della superficie, ma anche di eseguire misure spettroscopiche. Trascurando i dettagli tecnici, possiamo immaginare il microscopio STM come costituito da una sonda (una punta metallica) montata su uno scanner piezoelettrico. A seconda dell'applicazione, il sistema può essere in ultra alto vuoto (pressioni inferiori a 10^{-10} mbar)



Figura 1: (*a*) Schema del microscopio STM: si fissa una corrente I_0 e si scansiona la superficie del campione. Un sistema di feedback legge la corrente tunnel e modifica la posizione della punta in modo che la corrente sia uguale al valore prestabilito.(b) Schema del tunnel attraverso la giunzione punta-campione. Φ_p e Φ_c sono i potenziali di estrazione della punta e del campione, rispettivamente, mentre ρ e E_F rappresentano la densità degli stati elettronci e l'energia di Fermi.

oppure in atmosfera, per cui, posizionando la punta in prossimità di una superficie conduttrice, si ottiene una giunzione metallo-isolante-metallo (M - I - M) (come mostrato in Fig.1). Applicando una differenza di potenziale tra punta e campione si produrrà una corrente tunnel nella giunzione. Il principio alla base del microscopio STM è dunque il tunnel quantistico. Consideriamo il semplice caso di una barriera di potenziale 1D. Supponiamo che la barriera abbia un'altezza finita V e una larghezza finita z. Una particella classica con energia E inferiore all'altezza della barriera verrebbe respinta, ma in meccanica quantistica la particella ha una probabilità non nulla di attraversare la barriera. Se abbiamo dunque un elevato numero di elettroni che incidono sulla barriera di potenziale, avremo una corrente non nulla associata agli elettroni che attraversano la barriera per effetto tunnel. Per una barriera 1D la probabilità di tunnel è [3]

$$T \propto e^{-2kz},$$
 (1)

dove $k = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}$, *m* è la massa dell'elettrone e *z* rappresenta la larghezza della barriera di potenziale, cioè la distanza tra i due elettrodi. Data la dipendenza esponenziale, *T* decresce molto rapidamente al crescere di *z*. Per un microscopio STM, il valore tipico di *k* è 11.4 *nm*⁻¹, quindi la corrente tunnel diminuisce di un ordine di grandenza per un incremento di z pari ad 1 Å. Anche se la barriera 1D non rappresenta una descrizione corretta della giunzione M - I - M, essa ci aiuta a capire la straordinaria sensibilità della microscopia tunnel rispetto a variazioni nella topografia della superficie analizzata.

Per meglio comprendere ed apprezzare le potenzialità di questa tecnica, dobbiamo considerare una descrizione più adeguata del tunnel in una giunzione M - I - M. Seguendo gli studi di John Bardeen [4], otteniamo la seguente espressione per la corrente tunnel [3]:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_p (E_F^p - eV + \epsilon) \cdot \rho_c (E_F^c + \epsilon) \cdot |M_{pc}|^2 d\epsilon$$
(2)

dove E_F è l'energia di Fermi, M_{pc} sono gli elementi della matrice di transizione puntacampione, mentre ρ_c e ρ_p sono la densità locale degli stati elettronici del campione e della punta, rispettivamente. Assumendo che la densità degli stati della punta sia costante, la relazione mostra il legame tra corrente tunnel e densità degli stati elettronici del campione.

Il microscopio STM non è solo un microscopio con risoluzione atomica ma è un potente strumento per effettuare studi spettroscopici su aree dell'ordine di pochi nanometri. La Fig.2(a) mostra una modulazione della superficie del campione entro una corona atomica costituita da ato-



Figura 2: (a)Immagine da [5]. Immagine STM di una corona atomica costituita da atomi di Fe depositati su cristallo di rame. La modulazione all'interno della corona è dovuta al confinamento degli stati elettronici.(b) Immagine da [7]. La prima immagine è la topografia del campione PbSnSe, mentre la seconda immagine è una dI/dV map. L'intensità del segnale dI/dV rivela l'esistenza di stati elettronici in corrispondenza degli step edges. (c) Immagine da [8]. Spettri STS per il superconduttore Fe(Se; Te).

mi di ferro depositati su un cristallo di rame [5]. Questa modulazione non è dovuta alla morfologia della superficie ma è causata dal confinamento degli elettroni entro la corona. Il pattern con onde discrete entro la corona non è altro che la densità degli stati elettronici per elettroni intrappolati in una barriera circolare 2D. Il microscopio STM permette quindi di visualizzare proprietà quantistiche ed in questo senso è una finestra sul mondo quantistico.

Per disaccoppiare l'informazione associata agli stati elettronici da quella legata alla topografia della superficie, si misura la conduttanza differenziale

$$\frac{dI}{dV} \propto LDOS(LocalDensity of States)$$
(3)

attraverso l'impiego di un amplificatore lock-in. In pratica si aggiunge un segnale variabile, con frequenza e fase nota, al potenziale tra punta e campione. La corrente misurata sarà anch'essa un segnale variabile che viene mediato dall'amplificatore lock-in, il quale riduce il rumore associato ai segnali che hanno frequenza e fase diversa da quella di riferimento. Variando il potenziale possiamo sondare la densità degli stati elettronici in diversi punti della superficie. In questo discorso stiamo trascurando la densità degli stati elettronici della punta. In genere possiamo considerare l'apice di una punta STM come costituito da un solo atomo e approssimare $\rho_p \sim costante$ (Tersoff Hammann [6]).

La spettroscopia a scansione tunnel (STS) viene realizzata in due modalità. Si può fissare il valore del potenziale e scansionare il campione. In questo caso si ottiene una mappa dI/dV, ovvero una mappa della conduttanza differenziale che può essere considerata una mappa della densità locale degli stati elettronici per l'energia fissata. Una seconda modalità consiste nel fissare la sonda in corrispondenza di un punto della superficie del campione e variare il potenziale. In questo caso si ottiene uno spettro della densità degli stati elettronici in quel dato punto della superficie. La Fig.2(b) mostra una mappa dI/dVper un topological crystalline insulator [7]. La mappa mostra un intenso segnale in corrispondenza dello step edge, indice della presenza di stati elettronici. Tali stati hanno riscosso interesse in quanto protetti dalla simmetria del cristallo da processi di scattering dovuti alla presenza di impurezze e campi magnetici. La Fig.2(c) è invece un esempio di spettro STS. Lo spettro è quello del superconduttore Fe(Se;Te) [8] e presenta una gap, ossia una regione in cui non esistono stati elettronici. All'interno della gap infatti gli elettroni formano coppie di Cooper, dando vita a particelle bosoniche. La risoluzione in energia ot-

21



Figura 3: Immagine da [10].(a)-(b) Topologia della superficie di Fermi per le bande 3d del Ti (ellissi blue) e 4p del Se (cerchio arancione). La linea tratteggiata rappresenta la prima zona di Brillouin. Le frecce indicano i vettori d'onda associati allo scattering. (c)-(d) dI/dV maps per Cu0.08TiSe2 per valori del potenziale tra punta e campione corrispondenti a 220 mV and -430 mV, rispettivamente. (e)-(f) FTs calcolata a partire *dalle dI/dV maps.(g) Dispersione* dei vettori di scattering Q0 (arancione) e Q3 (rosa) mostrati in (a) e (b).

tenuta con la spettroscopia STS è estremamente elevata ed è limitata solo dall'agitazione termica e dalla risoluzione dell'apparato elettronico usato per le misure. Tale sensibilità permette di individuare anche piccole gap energetiche dovute all'interazione elettrone - fonone o a fenomeni di forte correlazione elettronica.

Interferenza tra quasi particelle

Poiché la superficie dei cristalli presenta impurezze e difetti reticolari, gli elettroni subiscono processi di scattering che producono una modulazione spaziale nella densità degli stati elettronici. Tale modulazione può essere visualizzata mediante misure STS e la lunghezza d'onda della modulazione in funzione dell'energia fornisce informazioni sulla dispersione E(k), quindi sulla struttura a bande del solido. L'elettrone per via dello scattering subisce una transizione da uno stato con momento \mathbf{k}_i ad uno stato con momento \mathbf{k}_{f} . I due stati interferiscono producendo una modulazione con vettore d'onda $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$. Il vettore **q** può essere visualizzato calcolando la trasformata di Fourier della mappa dI/dV. Questa tecnica è nota come Quasi-Particle Interference (QPI) [9]. L'immagine riportata in Fig.3 [10] è un esempio di misure QPI. Essa mostra le bande 3p e 4d per il semiconduttore $Cu_{0.08}TiSe_2$, determinate misurando i vettori di scattering **q** mostrati in Fig. 3(a) e (b).

Mentre alcune delle tecniche tipicamente usate per lo studio della struttura a bande, quali Angle Resolved Photoemission Spectroscopy (AR- PES), possono accedere solo alle bande occupate, un vantaggio della QPI è la possibilità di studiare anche bande non occupate. Lo svantaggio è che, salvo casi in cui la struttura a banda è molto semplice, i pattern QPI possono essere molto complessi e un confronto con simulazioni teoriche è indispensabile per poter trarre conclusioni affidabili.

Spettroscopia di Landau

In presenza di un campo magnetico **B** perpendicolare alla direzione del moto, gli elettroni con velocità **v** sono soggetti ad una forza $\mathbf{F} = -e\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$. In due dimensioni, l'energia degli elettroni liberi in presenza di un campo magnetico è [11]

$$E_{N,free} = \epsilon_0 + (N + \frac{1}{2})\hbar\omega_c, \qquad (4)$$

dove $\omega_c = \frac{eB}{m} e \epsilon_0$ è il minimo della banda elettronica. L'energia degli elettroni è quantizzata e i livelli energetici denotati con N sono noti come livelli di Landau. I livelli di Landau sono equamente spaziati e la quantizzazione di Landau produce oscillazioni nella densità degli stati elettronici accessibile mediante STS. I livelli di Landau si manifestano infatti come picchi in uno spettro STS e ciascun picco corrisponde ad un determinato indice N. In sistemi come il grafene o gli isolanti topologici, dove gli stati di superficie hanno una dispersione lineare nell'intorno dell'energia di Fermi E_F , i livelli di Landau costituiscono un importante mezzo di analisi. In tali sistemi gli elettroni con energia prossima a

22



Figura 4: Immagine da [13].(a) Schema della struttura a bande per massless e massive Dirac fermions. (b) Landau Level Spectroscopy. Oltre al punto di Dirac E_{DPI} ci sono altri due punti E_{-}^{*} e E_{+}^{*} che non variano al variare del campo magnetico, indice dell'apertura di una gap e l'acquisizione di massa da parte dei fermioni di Dirac.

 E_F sono descritti come *massless Dirac fermions* e la quantizzazione di Landau è [12]

$$E_{N,D} = \epsilon_D + sign(N)v_F \sqrt{2e\hbar|N|B}, \quad (5)$$

dove v_F è la velocità di Fermi e ϵ_D è l'energia corrispondente al Dirac point ovvero il punto in cui la banda di conduzione e quella di valenza si intersecano. Dalla relazione precedente è evidente che il livello N = 0 non varia con il campo **B**.

Sperimentalmente si registrano spettri STS al variare del campo **B**. I picchi associati ai livelli con N non nulli subiranno uno shift in energia mentre il livello N = 0 è fisso. Individuato il livello zero è possibile indicizzare gli altri e conoscerne l'energia corrispondente. Nota l'energia ed N è possibile dedurre il momento $k_N = \frac{\sqrt{2e|N|B}}{\hbar}$ e ricostruire la relazione di dispersione $E_N = f(kN)$ [12]. Nell'esempio riportato in Fig.4 [13], lo spettro mostra due picchi che non disperdono insieme al picco N = 0. Questo risultato è dovuto alla rottura di simmetria spaziale causata da una distorsione del cristallo che determina l'apertura di una gap energetica. L'apertura della gap viene interpretata attraverso l'acquisizione di massa da parte dei Dirac fermions.

STM con spin polarizzati

Utilizzando una punta magnetica, il microscopio STM diventa uno strumento di analisi delle proprietà magnetiche del campione [14]. A causa dell'interazione di scambio, la densità elettronica della punta e del campione risulta rispettivamente $\rho_p = \rho_{p\uparrow} + \rho_{p\downarrow}$ e $\rho_c = \rho_{c\uparrow} + \rho_{c\downarrow}$, dove \uparrow e \downarrow rappresentano la direzione dello spin. In corrispondenza dell'energia di Fermi avremo una polarizzazione di spin descritta da:

$$P(E_F) = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \tag{6}$$

Assumendo che la direzione dello spin non cambi nella transizione tra uno stato della punta ed uno stato del campione (e viceversa), allora la corrente tunnel dipenderà dalla polarizzazione relativa punta-campione: la corrente sarà maggiore quando ρ_p e ρ_c sono parallele, mentre sarà minore nel caso contrario. Questo risultato è noto come magnetoresistenza tunnel (TMR, acronimo di tunnel magneto resistance).

Tale tecnica è stata ampiamente usata per studiare non solo stati ferromagnetici e antiferromagnetici ma anche sistemi più complessi come *skyrmions* e *spin density waves*. La Fig.5 (a) mostra un esperimento in cui è stato realizzato un operatore logico costituito da due isole ferromagnetiche di cobalto (Co), depositate su un cristallo di rame, ed una catena di atomi di ferro [15]. Le isole di cobalto hanno magnetizzazione perpendicolare alla superficie che può essere controllata

23



Figura 5: Immagine da [15].(a) Schema del dispositivo. Il secondo pannello mostra una spin resolved dI/dV map per i vari risultati dell'operatore OR. (b) Immagine da [17]. Schema dell'esperimento. Il secondo pannello mostra spettri STS acquisiti al vertice della catena e in punti lontani dagli estremi. Al vertice, oltre ai picchi dovuti alla presenza di in-gap Shiba states si registra un picco dovuto a topological Majorana state.

mediante l'applicazione di un campo magnetico esterno. Gli atomi di ferro sono accoppiati con le isole di cobalto mediante le interazioni Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), per cui la direzione della loro magnetizzazione dipende dalla distanza dalle isole di cobalto. Usando le isole come elettrodi, l'interazione RKKY come mezzo per propagare l'informazione e la punta STM per leggere l'informazione relativa allo spin degli atomi, è possibile creare un dispositivo logico. La figura mostra un dispositivo dove gli stati 1 e 0 rappresentano la direzione della magnetizzazione.

Manipolazione atomica

Come detto nell'introduzione, il sogno di Feynman di realizzare e studiare nuovi sistemi fisici partendo dalla manipolazione atomica è possibile attraverso l'uso del microscopio STM. Infatti, portando la punta a distanza di pochi angstrom da un atomo depositato sulla superficie del campione, è possibile indurre l'*overlap* tra la funzione d'onda dell' atomo sulla superficie e la funzione d'onda dell'atomo della punta più vicino al campione [16]. In tal modo è possibile creare un legame chimico tra atomo e punta. Muovendo la punta è quindi possibile spostare l'atomo sulla superficie. Nel 2014 questa tecnica è stata utilizzata per creare catene di atomi di ferro depositati sulla superficie superconduttiva del cristallo Pb(110) [17]. Le quasi-particelle intrappolate agli estremi di queste catene sono descritte da particelle di Majorana e rappresentano candidati *topological qubits* per computer quantistici. Questo esperimento è riassunto in Fig.5 (b).

Conclusioni

Negli ultimi anni il campo della microscopia e spettroscopia STM ha subito una rapida evoluzione. Il microscopio STM nasce nel 1981 come strumento per realizzare misure topografiche con risoluzione spaziale dell'ordine di pochi Å. Oggi oltre alle tecniche convenzionali quali QPI, Landau spectroscopy e spin-polarized STM, il microscopio viene abbinato ad altre tecniche di ricerca quali trasporto e spettroscopia ottica. Sono stati realizzati nuovi microsopi STM (4-probe STM) in cui si utilizzano più punte indipendenti che, oltre a scansionare il campione, possono fungere da elettrodi metallici per misure di trasporto con risoluzione spaziale di pochi nanometri [18].

Altri gruppi di ricerca hanno sviluppato sistemi STM in cui si sfruttano impulsi laser oppure terahertz voltage pulses per eccitare il campione e studiare la variazione nel tempo degli spettri STS. Questa tecnica permette di realizzare misure time – resolved entro pochi nanometri e con risoluzione temporale inferiore a 500 fs [19]. Recentemente è stata anche dimostrata [20] la possibilità di utilizzare spin-polarized STM come sensore termico per applicazioni in spintronica attraverso l'uso dell'effetto magneto-Seebeck tunneling. L'abilità del miscrosopio STM di condurre analisi spettroscopiche, magnetiche e di trasporto entro aree di pochi nanometri e la capacità di manipolare gli atomi rende il microsopio a scansione un importante strumento per applicazioni in nanotecnologia e spintronica.

● ★ ●

- G. Binnig and H. Rohrer: "Scanning tunneling microscopy-from birth to adolescence", *Rev. Mod.Phys.*, 59 (1987) 615.
- [2] H. Tanaka and T. Kawai: "Partial sequencing of a single DNA molecule with a scanning tunnelling microscope", *Nature Nanotech.*, 4 (2009) 518.
- [3] C. J. Chen: Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. Oxford Univ. Press, Oxford (2008).
- [4] J. Bardeen: "Tunneling from a many body point of view", Phys. Rev. Lett., 6 (1961) 57.
- [5] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigle: "Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface", *Science*, 262 (1983) 218.
- [6] J. Tersoff and D. R. Hamann: "Theory of the scanning tunneling microscope", *Phys. Rev. B*, 3 (1985) 805.
- [7] P. Sessi, D. Di Sante, A. Szczerbakow, F. Glott, S.Wilfert, H. Schmidt, T. Bathon, P. Dziawa, M. Greiter, T. Neupert, G. Sangiovanni, T. Story, R. Thomale, and M. Bode: "Robust spin-polarized midgap states at step edges of topological crystalline insulators", *Science*, **354** (2016) 1269.
- [8] T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki, and H. Takagi: "Unconventional s-wave superconductivity in Fe (Se, Te)", *Science*, **328** (2010) 474.
- [9] J. E. Hoffman, K. McElroy, D. H. Lee, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis: "Imaging quasiparticle interference in Bi2Sr2CaCu2O8", *Science*, 297 (2002) 1148.
- [10] S. Yan, D. Iaia, E. Morosan, E. Fradkin, P. Abbamonte, and V. Madhavan: "Influence of Domain Walls in

the Incommensurate Charge Density Wave State of Cu Intercalated TiSe2", *Phys. Rev. Lett.*, **118** (2017) 106405.

- [11] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin: *Solid State Physics*. Saunders college, Philadelphia (1976).
- [12] P. Cheng, C. Song, T. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, J. F. Jia, J.Wang, Y.Wang, B. F. Zhu, X. Chen, X. Ma, K. He, L. Wang, X. Dai, Z. Fang, X. Xie, X. L. Qi, C. X. Liu, S.C. Zhang, Q. K. Xue: "Landau Quantization of Topological Surface States in Bi2Se3", *Phys. Rev. Lett.*, **105** (2010) 076801.
- [13] Y. Okada, M. Serbyn, H. Lin, D. Walkup, W. Zhou, C. Dhital, M. Neupane, S. Xu, Y. J. Wang, R. Sankar, F. Chou, A. Bansil, M. Z. Hasan, S. D. Wilson, L. Fu, and V. Madhavan: "Observation of DiracNode Formation and Mass Acquisition in a Topological Crystalline Insulator", *Science*, **341** (2013) 1496.
- [14] R. Wiesendanger: "Spin mapping at the nanoscale and atomic scale", *Rev. Mod. Phys.*, **81** (2009) 1495.
- [15] A. A. Khajetoorians, J.Wiebe, B. Chilian, and R.Wiesendanger: "Realizing all-spin-based logic operations atom by atom", *Science*, **332** (2011) 1062.
- [16] J. A. Stroscio and D. M. Eigler: "Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope", *Science*, 254 (1991) 1319.
- [17] S. Nadj-Perge, I. K. Drozdov, J. Li, H. Chen, S. Jeon, J. Seo, A. H. MacDonald, B. A. Bernevig, and Ali Yazdani: "Observation of Majorana fermions in ferromagnetic atomic chains on a superconductor", *Science*, **346** (2014) 602.
- [18] B. Voigtländer, V. Cherepanov, S. Korte, A. Leis, D. Cuma, S. Just, and F. Lüpke: "Invited review article: Multi-tip scanning tunneling microscopy: Experimental techniques and data analysis", *Review of Scientific Instruments*, 89 (2018) 101101.
- [19] T. L. Cocker, V. Jelic, M. Gupta, S. J. Molesky, J. A. J. Burgess, G. De Los Reyes, L. V. Titova, Y. Y. Tsui, M. R. Freeman, and F. A. Hegmann: "An ultrafast terahertz scanning tunnelling microscope", *Nature Photonics*, 7 (2013) 620.
- [20] C. Friesen, H. Osterhage, J. Friedlein, A. Schlenhoff, R.Wiesendanger, and S. Krause: "Magneto-seebeck tunneling on the atomic scale", *Science*, 363 (2019) 1065.

0

Davide Iaia: è dottorando presso l'università dell'Illinois at Urbana Champaign e si occupa di fisica della materia condensata