



Avaliação e Controle da Estabilidade Térmica de um Microscópio de Varredura de Tunelamento

Palavras-chave: Instrumentação, Termometria, Microscopia, Criogenia.

Autores:

Daniel Danilo Nunes dos Reis [UNICAMP]

Victor Feitosa Marques de Oliveira [UNICAMP]

Luiz Fernando Zagonel (Orientador) [UNICAMP]

1 Introdução

A possibilidade de investigar a matéria em escalas cada vez menores atrai significativa atenção da comunidade científica e avanços nessa área muitas vezes impactam diretamente no desenvolvimento de novas tecnologias, por exemplo, nas indústrias de eletrônicos e no campo de ciência dos materiais. Historicamente, entretanto, a instrumentação necessária até se atingir resoluções atômicas nem sempre se deu de forma tão acelerada e, num certo sentido, o emprego do efeito de tunelamento na microscopia constitui um dos principais passos para superar as barreiras impostas, por exemplo, pelos efeitos agressivos da microscopia eletrônica que, não raro, danifica a amostra.^[1]

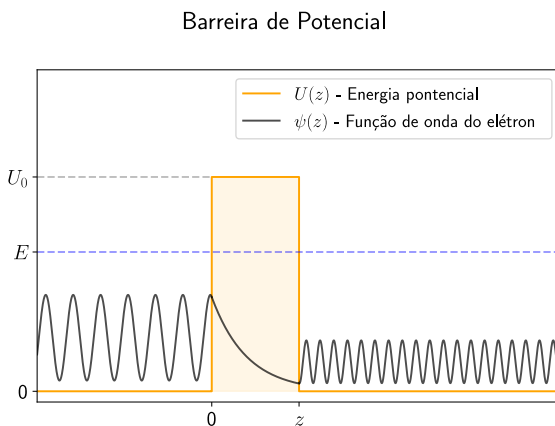


Figura 1: Esquema do comportamento de um elétron próximo a uma barreira de potencial sendo transmitido da esquerda para a direita por tunelamento. Tipicamente z deve ser menor que alguns nanômetros para que o coeficiente de transmissão seja não desprezível quando $E < U_0$.

Considere um elétron submetido ao potencial mostrado na Fig. [1]. Partindo da equação de Schrödinger independente do tempo para o caso unidimensional, pode-se mostrar que a probabilidade do elétron, com energia E , atravessar a barreira de potencial $U_0 > E$ é não nula - ao contrário das previsões da física clássica - e depende sensivelmente da separação, z :

$$(1) \quad p(z) = p(0) \cdot e^{-2\kappa z},$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(U_0 - E)}}{\hbar}$$

O *scanning tunneling microscope* (STM), ou microscópio de varredura de tunelamento, se fundamenta nesse fenômeno, aproximando uma ponta extremamente afiada, tipicamente feita de W ou Pt, de uma amostra metálica ou semicondutora, e medindo a corrente de tunelamento. Em princípio, a transferência de elétrons deve ocorrer com taxa semelhante nos dois sentidos, de forma que a densidade de carga não se altera. Por isso, aplicamos uma tensão, V - tipicamente da ordem de 0.5V a 3V - conhecida como *bias voltage*, que favorece o tunelamento em um dos sentidos. Usando a aproximação semi-clássica de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB)^[2] para um modelo simplificado, prevemos que a corrente gerada deve ser dada pela Eq. (2), abaixo.^[3]

$$(2) \quad I = \int_0^{eV} \rho_A(E) \cdot \rho_B(E - eV) \cdot T(E, eV) dE$$

Esse sinal é amplificado e alimenta um sistema de *feedback* para controlar a posição vertical da ponta e assim determinar a densidade de carga da amostra, ρ_A , em função da densidade de estados da ponta, ρ_B , e do coeficiente de transmissão, $T \equiv p(z)/p(0)$. Nem sempre podemos recorrer à Eq. (1) para calcular T ; a introdução do *bias* e o comportamento coletivo das cargas fazem com que T passe a depender também de V e da função trabalho dos materiais, ϕ_A e ϕ_B , que constituem a amostra e a ponta, respectivamente:^[3]

$$(3) \quad T(E, V) = \left(\sqrt{\frac{\phi_A + \phi_B}{2} + \frac{eV}{2}} - E \right) \cdot e^{-2z \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar}}$$

As funções trabalho, por sua vez, sofrem variações consideráveis em função da temperatura^[4] e, portanto, devem impactar as condições de tunelamento. Chen^[5] descreve brevemente alguns modelos típicos de motores piezoelétricos, e a dependência do movimento dos mesmos na faixa criogênica. Todavia, para simplificar a discussão, iremos apenas exemplificar um dos mecanismos térmicos responsável por interferir no posicionamento da ponta. Com efeito, se faz necessário esclarecer que mesmo com a movimentação suficientemente precisa, a temperatura ainda tem um papel importante nas condições de medição.

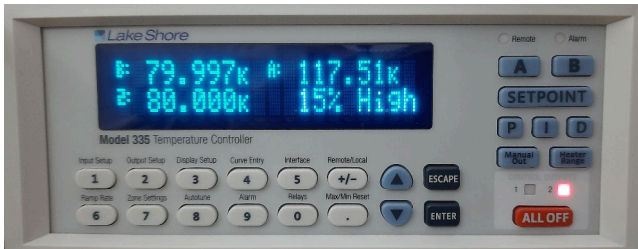


Figura 2: Interface do Lake Shore Temperature Controller 335 operando no output 2, i.e. aquecendo o resistor de 9 Ω localizado no finger.

Diversos aspectos da operação do microscópio exigem condições extremamente controladas para obtermos sucesso nas medições. Por isso, os procedimentos usualmente são executados sob ultra-alto vácuo (UHV, em torno de 10^{-10} Torr) e com o *scan head* suspenso por um conjunto de molas, que isolam a ponta e a amostra das vibrações mecânicas da sala.

Para ilustrar a sensibilidade aos fatores ambientais, tomamos o caso da dilatação linear dos sólidos,^[6] descrita pela Eq. (4). Tipicamente, para metais e ligas - que constituem o corpo do *scan head* - teremos $\alpha \sim 10^{-6}$ K^{-1} , de forma que um grau de variação na temperatura

pode deslocar a ponta de até 0.1 μm num objeto com 10 cm de comprimento.

$$(4) \quad \Delta l = \alpha \cdot l_0 \cdot \Delta \theta$$

Evidentemente, tal variação não pode ser desprezada quando comparada à resolução atômica que desejamos obter (ver Fig. [5]). De fato, qualquer movimento relativo entre a ponta e a amostra causado por gradientes de temperatura é denominado *thermal drift* e constitui uma das principais fontes de imprecisão nas medidas. Uma das vantagens de se operar em temperaturas criogênicas é a redução desse efeito.

O emprego de técnicas associadas - como *atomic force microscopy* (AFM), *scanning tunneling spectroscopy* (STS), mapeamento da condutância diferencial (dI/dV) e diversos tipos de luminescência - permite maiores investigações sobre as características da amostra. Medidas do *band gap* de materiais 2D e da topologia de estruturas cristalinas em semicondutores são exemplos comuns de aplicação.

2 Objetivos

Estamos interessados em evidenciar a necessidade de se estabilizar a temperatura durante a aquisição de dados e implementar um sistema de controle térmico no laboratório com os equipamentos disponíveis (ver Seção 3). Mostraremos mais adiante que as modificações necessárias para se performar fotoluminescência local na amostra implicam em expressivo aquecimento, tanto do espelho que coleta a luz emitida quanto do suporte que o sustenta e movimenta. Mais que apenas subir, a temperatura também se torna instável e, por consequência, a acurácia do STM fica comprometida.

Em particular, devemos ser capazes de empregar o *loop* PID de um controlador de temperatura para garantir variações inferiores a 0.1 K/dia no *finger* e 0.1 K/h na amostra, mesmo com o sistema ótico em uso. Para tal, propomos primeiro um breve estudo das capacidades do dispositivo sem incluir o espelho, buscando apreender a correta operação do controlador. Esperamos com isso poder melhorar as condições térmicas nos diversos cenários de operação do STM.

3 Materiais e métodos

Nosso STM é fabricado e comercializado pela *RHK Technology*, e vem acompanhado do software R9, também proprietário da empresa. Este modelo (PanScan Flow) é capaz de operar em temperaturas criogênicas extremamente baixas, porém o acesso ao hélio vem sendo cada vez mais restrito,^[7] nos condicionando a resfriar o STM com nitrogênio líquido (LN2). Um *dewar* com pressão interna não modulada de 2 – 4 psi é conectado ao dedo frio (*cold finger*) do criostato¹ pela *transfer line*, conforme a Fig. [3]. No *finger*, ocorrem as trocas de calor entre o *scan head* e o LN2. Em seguida, com o STM travado, aguardamos a temperatura da amostra se aproximar de 80K; durante o *scan*, voltamos a destravá-lo para mitigar as vibrações mecânicas. Medidas com o *dewar* pressurizado em ~ 5 psi também foram performadas, pois esse procedimento permite acelerar o resfriamento do *finger*.

Para medir e controlar a temperatura do sistema, utilizamos o Lake Shore 335. Um resistor de 9Ω limitado a 25 Watts de potência máxima atua como output do Lake Shore para aquecer o *finger*, sempre operado em corrente DC. Dois diodos DT-670 localizados na amostra e no *finger* atuam como sensores de temperatura. A partir da leitura deles, podemos configurar o mecanismo de controle PID, que adapta a potência dissipada no resistor buscando encontrar os parâmetros corretos para estabilizar termicamente o conjunto. Também é possível definir os parâmetros manualmente, conforme os procedimentos documentados pela fabricante.^[8,9]



Figura 3: Montagem experimental mostrando o *Dewar* conectado ao criostato do STM pela *transfer line*.

A sala do STM tipicamente é mantida com umidade relativa do ar entre 30% e 60%, medida com um termohigrômetro comercial comum com precisão de $\pm 1\%$. Esse

¹Modelo LT3B - ARSCryo

mesmo aparelho é usado para fazer o acompanhamento de temperatura (precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$); mostramos ambos os dados na Fig. [6]. Segundo o manual do STM, seria necessário reduzir a amplitude térmica da sala para menos de 1°C ; apesar dos esforços para atender tal especificação, variações de até 10°C foram registradas, indicando mais um fator que torna desejável controlar a temperatura interna do microscópio.

Como mencionado anteriormente, podemos realizar experimentos de luminescência, como espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia Raman. Isso é possível graças à integração de um espelho parabólico ao redor da ponta de prova, que permite a injeção e/ou coleta de fótons localmente. Quando fora de uso, o espelho pode ser retraído, mas continua dentro da câmara de vácuo. Nesse estado, os próprios autores mostraram que não há impacto significativo na performance das medições.^[10]

Em operação, por outro lado, observamos diminuição da estabilidade térmica, fato esse que motivou esforços no sentido de mitigar as oscilações que passamos a encontrar. Em primeiro lugar, desenvolvemos um código em Python para registrar as temperaturas medidas pelo LS no computador, passando a ter um acompanhamento mais adequado das temperaturas. A partir daí, concluímos que a alta condutividade térmica do suporte do espelho era responsável por aquecê-lo, nos levando a buscar um material mais conveniente para substituí-lo. Após um estudo de materiais criogênicos para UHV, um isolante térmico polimérico (Polyether Ether Ketone - PEEK) foi selecionado e testado, levando a uma curva de aquecimento mais lenta e com temperatura final reduzida de 150 para 113 K em comparação com o suporte anterior, que era usinado em alumínio.

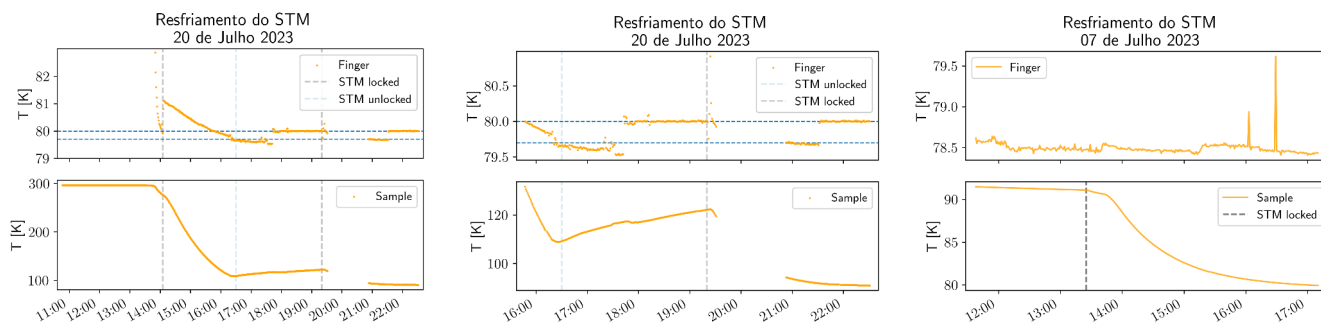
Utilizamos nosso script do LS para acompanhar dois resfriamentos do microscópio com o espelho retraído, buscando configurá-lo corretamente como dispositivo de controle, dado que anteriormente o empregávamos apenas para monitoramento. Mostramos os dados obtidos pelos diodos na Fig. [4] com $P = 119$, $I \sim 830$ e $D = 0$, advindos de uma tentativa de *Autotune*. Tomamos o cuidado de configurar o *setpoint* em relação às leituras do sensor do *finger* pois, do contrário, é impossível controlar o *loop*, conforme verificamos pelas medidas do dia 7.

Uma vez que obtivemos sucesso em operar o LS propriamente, passaremos a testá-lo com o sistema ótico em uso. Cabe notar que, até então, o output máximo de fato utilizado foi menor que 4W, de forma que esperamos

ser possível lidar com exigências eventualmente maiores de potência. Em contrapartida, a diminuição na condutividade e no calor específico acentuam gradientes de temperatura no suporte, contribuindo com o chamado *thermal lag*². Naturalmente, maiores investigações se fazem necessárias para implementar um sistema efetivo de

controle, incluindo a determinação dos parâmetros PID ideais e ampliação do código de integração do LS ao computador, que poderá inclusive permitir o acesso remoto através de uma interface gráfica para Windows, a ser implementada.

Controle com o Lake Shore 335



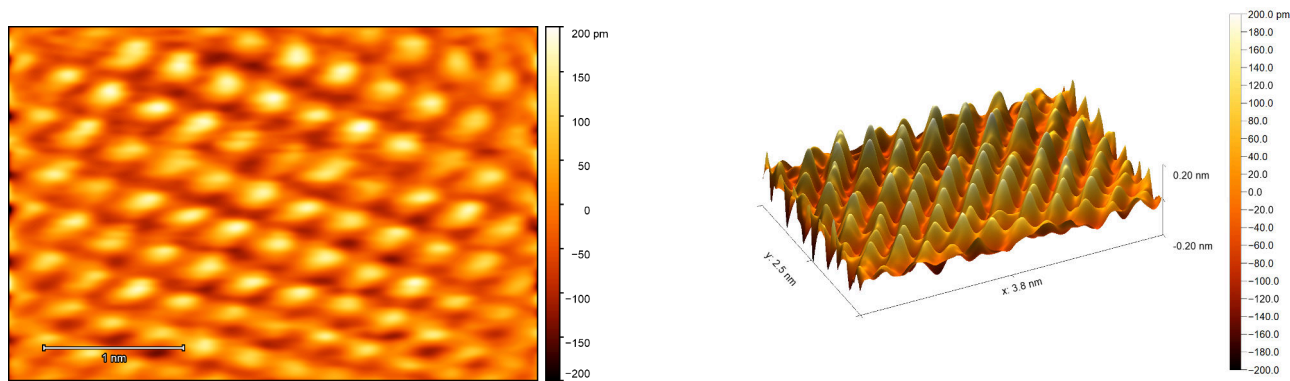
(a) Dia 20 tivemos sucesso em manter o finger em 80.00 ± 0.01 K por pelo menos 1h duas vezes; as linhas horizontais são 79.7 K, indicando o *baseline* aproximado do finger com o output desligado, e 80 K, mantido com o LS (output 2 ligado).

(b) Detalhe do gráfico (4a), ao lado, mostrando o aquecimento que ocorre na amostra ao destravar o scan head. As breves oscilações por volta de 19h20 no finger foram manualmente causadas por uma variação no fluxo de nitrogênio, não ocorrendo espontaneamente no sistema.

(c) No dia 7 não fomos capazes de operar o output do Lake Shore corretamente, mas acompanhamos o resfriamento em função do tempo.

Figura 4: Curvas de resfriamento do STM. Com o *scan head* travado, picos maiores que 1 K no finger não alteraram o caráter exponencial no resfriamento da amostra. Ainda não encontramos os parâmetros ideais para o PID.

Scans do STM



(a) Topologia de uma amostra de WS_2 com substrato de silício.

(b) Vista 3D em perspectiva da mesma região.

Figura 5: Perceba que o microscópio precisa de resolução na escala de picômetros para gerar uma imagem com resolução atômica. A escala em z é centrada na média.

²No presente contexto, pode ser entendido como o tempo que o calor injetado em alguma região do sistema demora para chegar ao sensor.

Temperatura e Umidade Relativa Sala do Microscópio

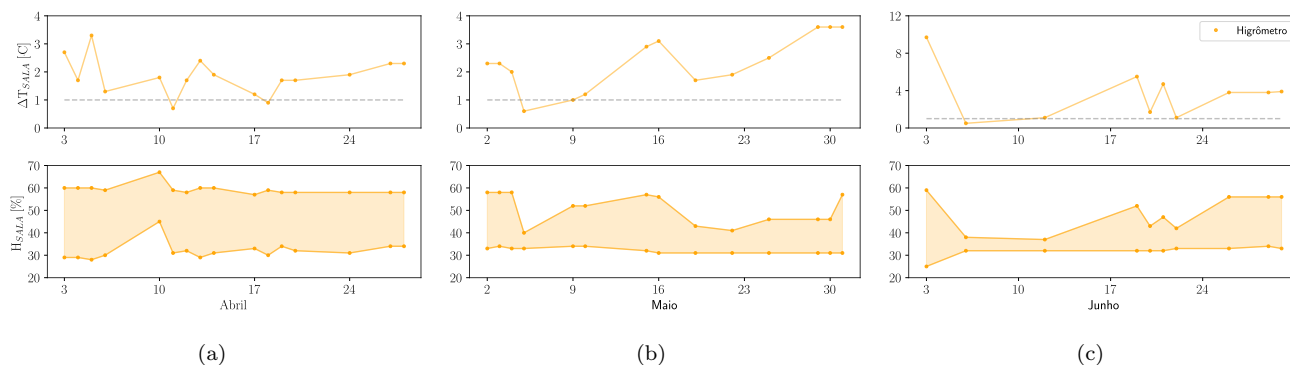


Figura 6: Acompanhamento das condições da sala do STM com um termo-higrômetro: na parte superior, os pontos representam a amplitude térmica do dia; na inferior, as umidades relativas máxima e mínima. Perceba que a escala de ΔT no gráfico (c) é diferente das outras. Grandes amplitudes térmicas diárias foram inevitáveis, podendo comprometer medições de longa duração.

Referências

- [1] W. J. Croft, *Under the Microscope: a brief history of microscopy*, World Scientific, **2006**.
- [2] K. Hannabuss, *An Introduction to Quantum Theory*. Oxford University Press, **1997**.
- [3] P. Hawkes, J. Spence, *Springer Handbook of Microscopy*. Springer Nature Switzerland, **2019**.
- [4] R. Rahemi, D. Li, *Scripta Materialia* **2015**, 99, DOI 10.1016/j.scriptamat.2014.11.022.
- [5] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. 3rd ed, Oxford University Press, **2021**.
- [6] R. J. Corruccini, J. J. Gniewek, *Thermal Expansion of Technical Solids at Low Temperatures: A Compilation From the Literature*, National Bureau of Standards.
- [7] J. D. Hackley, D. A. Kislitsyn, D. K. Beaman, S. Ulrich, G. V. Nazin, *Review of Scientific Instruments* **2014**, 85, DOI /10.1063/1.4898123.
- [8] Model 335 Temperature Controller, https://www.lakeshore.com/docs/default-source/product-downloads/lstc_335_1.pdf?sfvrsn=becadb1e_3.
- [9] J. M. Swartz, L. G. Rubin, Fundamentals for Usage of Cryogenic Temperature Controller, https://www.lakeshore.com/docs/default-source/product-downloads/literature/3300_fundamentals.pdf?sfvrsn=9fe4aad2_4.
- [10] R. J. Peña Román, Y. Auad, L. Grasso, L. A. Padilha, F. Alvarez, I. D. Barcelos, M. Kociak, L. F. Zagonel, *Review of Scientific Instruments* **2022**, 93, DOI 10.1063/5.0078423.