

3ª Aula

Scanning Tunneling Microscopy

O STM foi o primeiro microscópio a ser desenvolvido na família de microscópios do tipo SPM. A primeira imagem foi obtida em 1981 por Binnig e Rohrer na IBM de Zurich. Em 1986 estes pesquisadores receberam o Prêmio Nobel de física por este invento.

Esta técnica é a de melhor resolução no SPM, permitindo propriamente a resolução atômica. O significado da palavra “propriamente” ficará mais claro na 6ª aula do curso.

O STM utiliza uma ponta condutora muito fina, próxima a uma amostra condutora ou semicondutora, com uma diferença de potencial aplicada entre amostra e ponta. Quando uma diferença de potencial da ordem de centenas de mV é aplicada entre ponta e amostra e a proximidade entre elas é da ordem de 10\AA ocorre a passagem de uma corrente de tunelamento entre amostra e ponta da ordem de nA. Essa corrente de tunelamento é um efeito previsto pela Mecânica Quântica, não podendo ser explicado pela física clássica. Será visto a seguir, de uma forma muito resumida, o fenômeno de tunelamento para o caso específico da microscopia de tunelamento.

Mecânica Quântica (Serway, vol. 4)

Fótons e ondas eletromagnéticas:

A luz pode ser descrita de duas formas distintas: como ondas eletromagnéticas e como fótons, isto é, partículas dotadas de energia e momento. Alguns efeitos da natureza exigem que a luz seja descrita como onda eletromagnética, como por exemplo, os efeitos de interferência e de difração; estes fenômenos só podem ser justificados considerando um caráter ondulatório para a luz. Outros fenômenos como o efeito fotoelétrico e o efeito compton, só podem ser explicados considerando um caráter de partícula para a luz.

Os dois modelos, onda e partícula, devem ser considerados corretos. A natureza da luz não pode ser descrita através de um único modelo clássico. Assim, a teoria dos fótons e a ondulatória da luz completam-se mutuamente.

As propriedades ondulatórias das partículas:

Em certas circunstâncias partículas, como os elétrons, também apresentam características ondulatórias.

Em 1923 (Louis Victor) de Broglie postulou: "em virtude dos fótons terem características ondulatórias e corpusculares, talvez todas as formas de matéria tenham propriedades ondulatórias e também corpusculares".

Introdução à Mecânica Quântica:

A interpretação de ondas de matéria foi sugerida pela primeira vez por Max Born em 1928. As ondas de matéria são descritas por funções de onda complexas (imaginárias) Ψ . Essa função de onda Ψ tem todas as informações a respeito da partícula. A probabilidade de se encontrar a partícula num certo ponto, num certo instante é dada por $|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*$. Portanto a grandeza $|\Psi|^2$ é conhecida como **densidade de probabilidade**. A função de onda Ψ não pode ser medida, mas $|\Psi|^2$ pode.

A probabilidade de se encontrar uma partícula no intervalo $a \leq x \leq b$ é

$$P_{ab} = \int_a^b |\Psi|^2 dx$$

portanto P_{ab} é a área sob a curva da densidade de probabilidade, entre os pontos $x=a$ e $x=b$, como exemplifica a Figura 1.

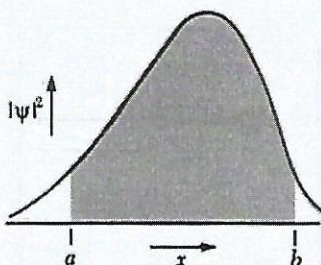


Figura 1

Ainda em 1928 (Erwin) Schrödinger propôs uma equação de onda para a determinação de Ψ . A **equação de onda de Schrödinger** é tão importante na Mecânica Quântica quanto as leis de Newton são na Mecânica Clássica.

A Equação de Schrödinger

O problema básico da mecânica quântica é determinar uma solução para a equação de Schrödinger, o que fornece as funções de onda permitidas e os níveis de energia do sistema em estudo. Através das funções de onda é possível calcular todas as características mensuráveis do sistema.

Não existe uma dedução para a equação de Schrödinger, ela é como uma lei básica a partir da qual é possível se tirar previsões acertadas com relação à natureza.

A equação de Schrödinger unidimensional para uma partícula sujeita a um potencial $U = U(x)$ é escrita como:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \Psi$$
, onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, sendo h a constante de Planck, m a massa da partícula e E a energia da partícula.

Dado o potencial $U = U(x)$ podemos resolver a equação de Schrödinger, obtendo as funções de onda e as energias dos estados permitidos.

A partícula numa caixa:

Consideremos uma partícula numa caixa unidimensional de largura L . As paredes são impenetráveis, assim nosso $U(x)$ será dado por:

$$U = \infty \quad \text{para } x = 0 \text{ e } x = L \text{ e}$$

$$U = \text{cte} \quad \text{para } 0 < x < L.$$

Tomaremos arbitrariamente $U = 0$ para $0 < x < L$, por facilidade.

Dessa forma, a equação de Schrödinger fica

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{-2mE}{\hbar^2} \Psi = -k^2 \Psi \quad \text{onde} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}.$$

A solução para esta equação é dada por: $\Psi(x) = A \sin(kx + \varphi)$, onde φ e A devem ainda ser definidos pelas condições de contorno e de uma normalização. Como as paredes são impenetráveis, então $\psi = 0$ para $x = 0$ e $x = L$.

Substituindo $\psi(0) = 0$ na solução, temos $\Psi(0) = A \sin \varphi = 0$, portanto $\varphi = 0$. Assim $\Psi(x) = A \sin(kx)$.

Substituindo agora $\psi(L) = 0$, temos $\Psi(L) = A \sin(kL) = 0$, portanto $kL = n\pi$, mas $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, portanto $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} L = n\pi$ ou $2mE_n = \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2$

$$\therefore E_n = \left(\frac{h^2}{8mL^2} \right) n^2 \quad \text{e} \quad \Psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

que são as energias e as funções de onda permitidas para o sistema.

Na Figura 2 é apresentado um gráfico de $|\Psi|^2$ de algumas funções de onda permitidas, em três diferentes níveis de energia.

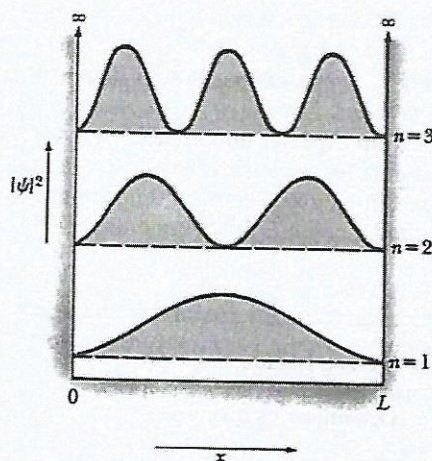


Figura 2

Note, ainda na Figura 2, que $|\Psi|^2$ é sempre nula nas paredes da caixa, como imposto inicialmente, mas para $n > 1$ temos também outros pontos onde $|\Psi|^2 = 0$, o que significa que a probabilidade de se encontrar a partícula nesses pontos é nula, isto é, estes pontos são proibidos para a partícula.

Uma partícula num poço de altura finita:

Um potencial que descreve uma partícula num poço de altura finita é dado na Figura 3.

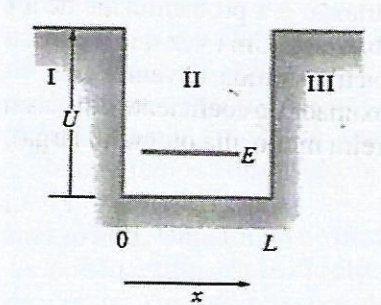


Figura 3

Este potencial pode ser descrito por:

$$\begin{aligned} U(x) &= U \quad \text{para } x \leq 0, \\ U(x) &= 0 \quad \text{para } 0 < x < L, \\ U(x) &= U \quad \text{para } x \geq L. \end{aligned}$$

Classicamente, se a energia da partícula (E) for menor que U , então a partícula fica confinada entre $0 < x < L$. Mas pela mecânica quântica isso não é verdade. Veremos a seguir que a função de onda da partícula não é nula nas regiões I e III, isto é, fora do poço.

A equação de Schrödinger para as regiões I e III será

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{-2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi \quad \text{onde } U = \text{constante} \quad \therefore \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2m(U - E)}{\hbar^2}\Psi.$$

Como $U > E$, então podemos escrever

$$\frac{2m(U - E)}{\hbar^2} = C^2 \quad \text{onde } C^2 > 0. \therefore \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} = C^2 \Psi \quad \text{cuja solução é}$$

$$\Psi_I(x) = A e^{cx} \quad \text{para } x < 0 \text{ (região I)}$$

$$\Psi_{III}(x) = B e^{-cx} \quad \text{para } x > L \text{ (região III)}$$

Na região II a equação de Schrödinger fica $\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\Psi$. Portanto, dentro do poço de potencial (região II) teremos uma função de onda senoidal, como no caso do poço infinito, mas sem que ψ se anule nas paredes.

Então, aplicando as condições de contorno para que as funções de onda se acoplem suavemente nas fronteiras do poço de potencial, temos

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \quad ; \quad \frac{d\psi_I}{dx}(0) = \frac{d\psi_{II}}{dx}(0)$$

e

$$\psi_{II}(L) = \psi_{III}(L) \quad ; \quad \frac{d\psi_{II}}{dx}(L) = \frac{d\psi_{III}}{dx}(L).$$

Na Figura 4 é apresentado um gráfico de $|\Psi|^2$ de algumas funções de onda permitidas, em três diferentes níveis de energia.

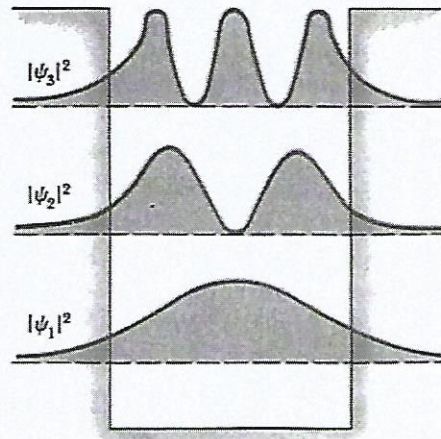


Figura 4

Note que $|\Psi|^2$ é diferente de zero dentro das paredes da caixa.

O tunelamento através de uma barreira:

Considere uma partícula sujeita a um potencial do tipo representado na Figura 5. Isto é, um potencial contendo uma barreira de altura (U) e largura (ℓ) finitas.

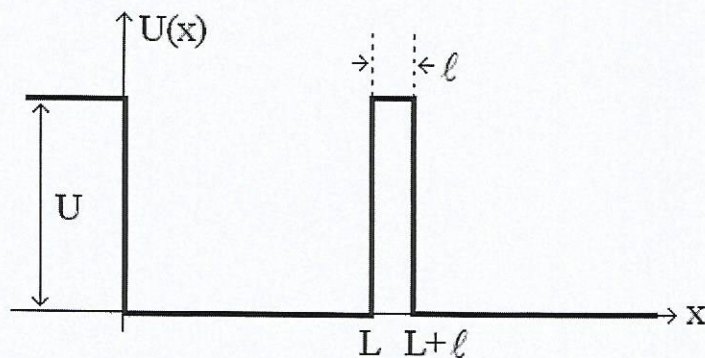


Figura 5

Considerando agora uma partícula de energia $E < U$ no espaço $0 < x < L$, teremos que:

- classicamente a partícula permanece nesse espaço, sendo $x \leq 0$ e $x \geq L$ regiões proibidas para ela;
- pela mecânica quântica, todas as regiões são acessíveis à partícula, independentemente de sua energia E , pois $\psi \neq 0$ em todos os pontos do eixo x .

Um exemplo de penetração de barreira é dado na Figura 6, na forma de $|\Psi|^2$ em função de x . Neste exemplo fica claro que a probabilidade de se encontrar a partícula fora do poço de potencial é diferente de zero.

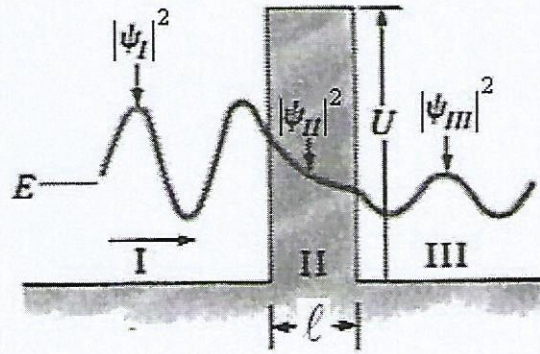


Figura 6

Este efeito é conhecido como "tunelamento" ou "penetração de barreira". A probabilidade de tunelamento pode ser descrita através de: um "coeficiente de transmissão" T , que é a probabilidade da partícula atravessar a barreira, e um "coeficiente de reflexão" R , que é a probabilidade da partícula ser refletida pela barreira. É evidente que $T + R = 1$, isto é, a partícula é transmitida ou é refletida pela barreira.

Mas, conhecemos a probabilidade da partícula atravessar a barreira de largura ℓ e altura U , que é dada por:

$$T = |\Psi_{III}|^2 = B^2 e^{-2c\ell} \quad \text{onde} \quad c = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}.$$

Através desta equação é possível mostrar que, quando $T \ll 1$ (barreiras altas e/ou largas) então $B \approx 1$, obtendo $T \approx e^{-2c\ell}$.

Corrente de Tunelamento

Consideremos agora o caso de um sólido metálico. Este sistema pode ser visto como um conjunto de elétrons confinados em um poço de potencial do tipo "caixa de profundidade finita", como ilustra a Figura 7.

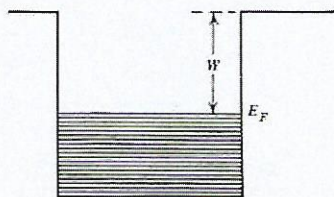


Figura 7

Pelo princípio de exclusão de Pauli, apenas dois elétrons podem ocupar um dado nível de energia. Assim, no estado de energia mais baixa do sistema, estarão preenchidos todos os níveis até uma certa energia, chamada "energia de Fermi" E_F . A diferença entre a energia de Fermi e a borda do poço de potencial é a energia necessária para arrancar um elétron do metal. Esta diferença de energia é chamada de "função de trabalho" W .

Considerando agora a aproximação de duas barras metálicas, como ilustra a Figura 8a, na ausência de uma diferença de potencial, teremos os níveis de energia preenchidos até a energia de Fermi para as duas barras, o que impossibilita o tunelamento de um metal para outro. Para entender isto, basta supor que haja passagem de um elétron de um metal para outro por tunelamento, mas quando o elétron chega ao outro metal, o nível correspondente a sua energia já está preenchido, não sendo possível ocupá-lo. Na presença de uma diferença de potencial, como ilustra a Figura 8b, teremos elétrons em um dos metais que possuem energias compatíveis com níveis desocupados no outro metal, viabilizando seu tunelamento. Assim, quanto maior a diferença de potencial entre as barras metálicas, maior será o número de elétrons com possibilidade de tunelar. É possível mostrar que a corrente de tunelamento (I) é proporcional à diferença de potencial (V) e ao coeficiente de transmissão (T). Assim: $I \sim V e^{-2\kappa\ell}$

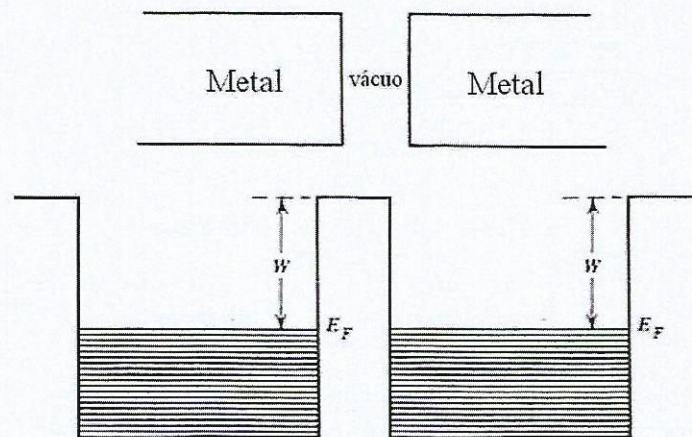


Figura 8a

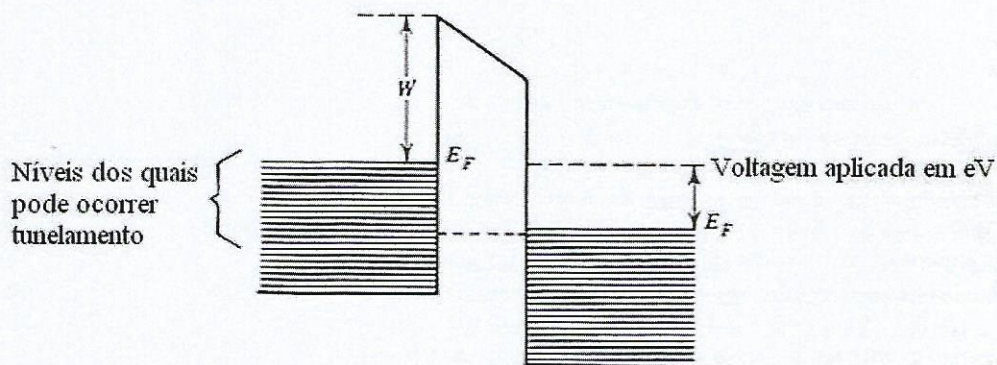


Figura 8b

Scanning Tunneling Microscopy

Como já visto, o STM utiliza uma ponta condutora muito fina, próxima a uma amostra condutora ou semicondutora, com uma diferença de potencial aplicada entre amostra e ponta. Quando a proximidade entre ponta e amostra é da ordem de 10\AA , ocorre a passagem de uma corrente de tunelamento entre amostra e ponta, ou vice versa,

dependendo do sinal da tensão aplicada. Esta corrente de tunelamento, da mesma forma que para as duas barras citadas anteriormente, é proporcional ao coeficiente de transmissão e a tensão aplicada e é dada por $I \sim V e^{-2c\ell}$. Assim, a corrente de tunelamento varia exponencialmente com a distância ℓ entre a ponta e a amostra e é o sinal utilizado para criar a imagem na modalidade de microscopia de tunelamento (STM), o que justifica a nomenclatura.

Note que para esta modalidade a ponta é condutora e a amostra precisa ser condutora ou semicondutora, diferentemente da modalidade AFM.

A dependência exponencial da corrente de tunelamento com relação à distância ponta e amostra dá uma sensibilidade extraordinária para o STM. A modalidade de STM possui resolução vertical da ordem de fração de angstrom e resolução atômica lateralmente. É questionável a interpretação de medidas de distâncias da ordem de fração de angstrom. Na verdade, quando estamos registrando valores nessa ordem de grandeza, as medidas se referem à distribuição eletrônica da superfície do sólido, não propriamente a alturas.

Vimos que um STM obtém imagens mantendo a corrente de tunelamento constante durante a varredura. Isto é, quando é detectada uma mudança na corrente de tunelamento, realiza-se um ajuste na altura da amostra, na direção z do *scanner*, de forma a corrigir a distância ponta / amostra (ℓ), retornando ao valor desejado para a corrente de tunelamento. As correções realizadas em z , juntamente com as correspondentes posições (x, y) são armazenadas, formando a imagem final.

Existe também a possibilidade de obtenção de imagens sem correções em altura, armazenando as correntes de tunelamento medidas para cada ponto (x, y) da varredura. Neste caso o valor armazenado na escala z de cada ponto da imagem estará relacionada à corrente de tunelamento obtida no ponto.

Cada modo (com ou sem correções em altura) possui suas vantagens e desvantagens. O modo no qual não se realiza correções em altura é mais rápido, pois o sistema não precisa mover o *scanner* para cima e para baixo. Mas esse modo pode ser utilizado apenas para amostras que não tenha irregularidade em altura muito maior que 10 Å (distância ponta / amostra), o que basicamente ocorre apenas em resolução atômica. O modo em que se mantém a corrente de tunelamento constante, realizando correções em altura, pode medir superfícies irregulares até o limite da escala z do *scanner* em uso, entretanto é mais lento.

Na verdade, quando mantemos a corrente de tunelamento constante, não estamos exatamente mantendo a distância ponta / amostra (ℓ) constante. A corrente de tunelamento, como já dito, está ligada ao número de estados eletrônicos preenchidos e não preenchidos próximos ao nível de Fermi da amostra e da ponta. Isto é, em vez de medir a topografia da amostra, o STM mede a probabilidade de tunelamento em cada ponto da superfície.

Neste aspecto, podemos olhar para esta modalidade de duas formas. A primeira, pessimista, onde a estrutura eletrônica local pode causar problemas para uma medida topográfica. Por exemplo, se uma região da amostra está oxidada, a corrente de tunelamento irá reduzir abruptamente quando a ponta passar por ela. Assim, nesta região o STM vai interpretar como sendo necessário aproximar a ponta da amostra para manter a corrente de tunelamento constante, acusando uma depressão nesta região, o que não é verdade. A forma otimista de olhar para este efeito é que ele pode ser de grande valia quando utilizado para medir propriedades eletrônicas de uma superfície, em resolução atômica. Este tipo de análise é conhecido como Espectroscopia de Tunelamento STS

(*Scanning Tunneling Spectroscopy*). Esta técnica estuda a estrutura eletrônica local da superfície da amostra. Essa estrutura eletrônica dependerá da espécie de átomo presente, e de suas ligações químicas locais (quantos e quais vizinhos ele tem, e a simetria da distribuição desses vizinhos).

Exemplo de estudo teórico realizado por *Scanning Tunneling Spectroscopy* (STS)

Estudos teóricos, com aplicação direta da Mecânica Quântica, são feitos para auxiliar a interpretação de imagens de STM. Estes trabalhos consistem basicamente do estudo da interação entre os níveis de Fermi da superfície da amostra e da ponta do STM.

Mais especificamente *Sautet* (P. Sautet – “Atomic adsorbate identification with the STM: a theoretical approach”, *Surface Science* 374, 406-417, 1997) apresentou cálculos teóricos de imagens obtidas por microscopia de tunelamento de átomos de: B, C, O, Na, Al, S, K, Se, Te e Pt adsorvidos em superfície de platina (111). Os resultados se mostraram altamente dependentes da natureza do átomo. Na posição do átomo a imagem de STM pode apresentar uma protuberância de até 2 Å de altura ou uma depressão de até 0,35 Å, dependendo do átomo considerado.

A Figura 9 apresenta o perfil de alguns dos átomos estudados como adsorventes na superfície de platina (111). O gráfico corresponde à distância (Z) entre a ponta do STM e a amostra, para uma mesma corrente de tunelamento, ao longo de uma varredura centrada no átomo adsorvido. As curvas referentes aos átomos de Pt e K, que são átomos grandes e eletropositivos, são as mais altas, indicando a previsão de uma protuberância de 2 Å de altura numa imagem de STM. A curva referente ao átomo de O, que é pequeno e eletronegativo, apresenta os menores valores de Z , prevendo uma depressão de 0,35 Å de profundidade numa imagem de STM.

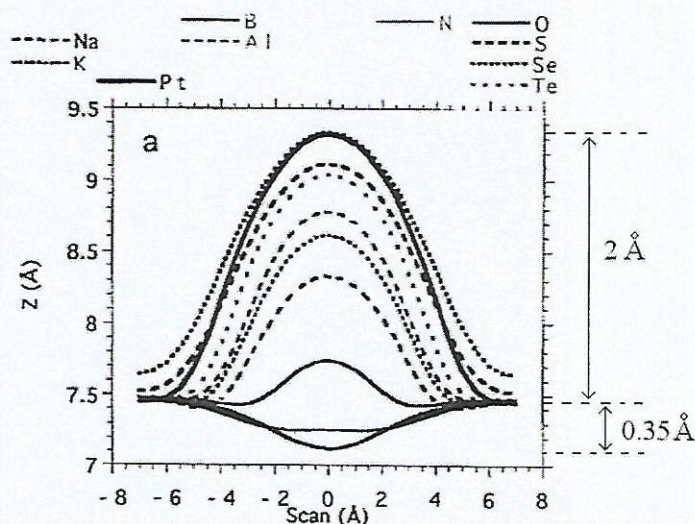


Figura 9

A relação entre a eletronegatividade dos átomos adsorvidos e a distância Z entre a ponta do STM e o átomo é dada na Figura 10. A figura mostra a tendência da técnica de STM em enxergar os átomos mais eletronegativos como mais profundamente localizados na amostra, para uma mesma corrente de tunelamento.

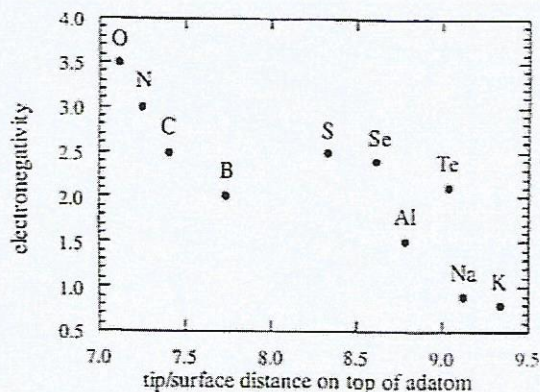


Figura 10

Outros cálculos foram feitos, ainda por Sautet, onde não ocorre correções em altura e a corrente de tunelamento passa a ser a variável do sistema.

Na Figura 11 é apresentado um esquema do modelo utilizado para o cálculo da corrente de tunelamento que flui entre a ponta do STM e a amostra, na região onde o átomo adsorvido se encontra. Existem dois tipos de interação eletrônica: a primeira corresponde à interação entre a ponta e a superfície de platina, abaixo do átomo adsorvido, e a segunda se refere à interação entre a ponta e o átomo adsorvido.

Alguns resultados destes cálculos são mostrados na Figura 12. A Figura 12a apresenta a corrente total calculada em uma varredura ao longo de x , sem correções em altura. As Figuras 12b e 12c indicam as contribuições das correntes da superfície de platina e do átomo adsorvido, respectivamente. A menor corrente calculada foi para o átomo de oxigênio adsorvido e a maior foi para o átomo de sódio.

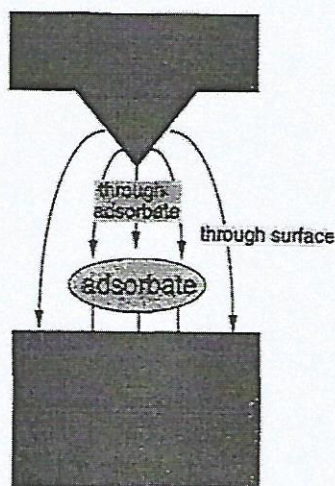


Figura 11

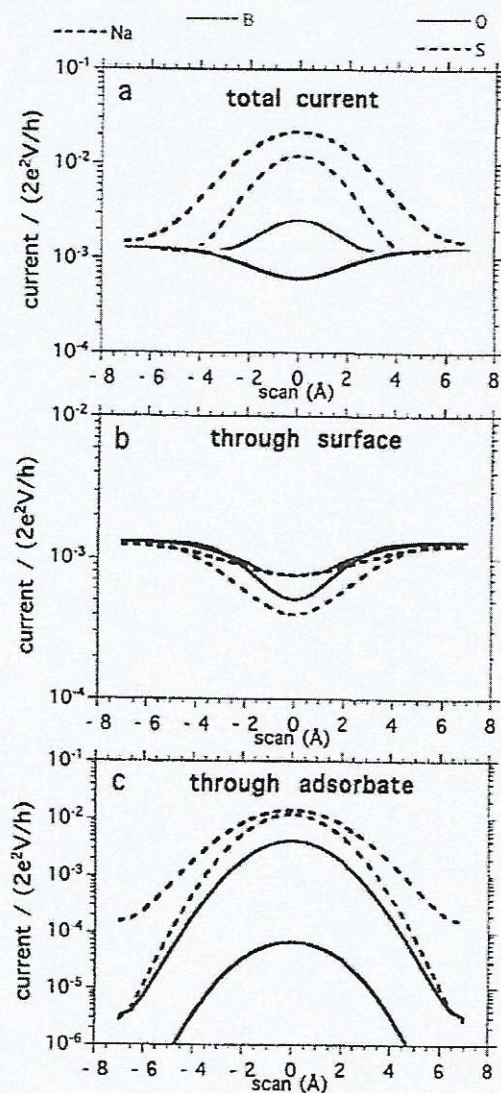


Figura 12

Imagem de grafite em resolução atômica

O grafite é muito usado como referência para calibração em escala atômica de STM por possuir uma superfície bastante inerte. A Figura 13 apresenta a posição dos átomos de carbono na estrutura cristalina do grafite. O arranjo é formado por camadas hexagonais tipo colmeia, com átomos de carbono nos vértices dos hexágonos. Nessas camadas as ligações carbono / carbono são muito fortes, pois são do tipo covalente. A distância entre os vizinhos próximos (*nearest-neighbor*) é 1,42 Å, enquanto que a distância interplanar A indicada na figura é de 2,456 Å. As camadas são espaçadas de 3,34 Å e estão ligadas por força de Van der Waals. As camadas vizinhas são deslocadas umas com relação às outras formando um empilhamento sequencial tipo ABABAB..., tendo a constante de rede c o valor de 6,67 Å.

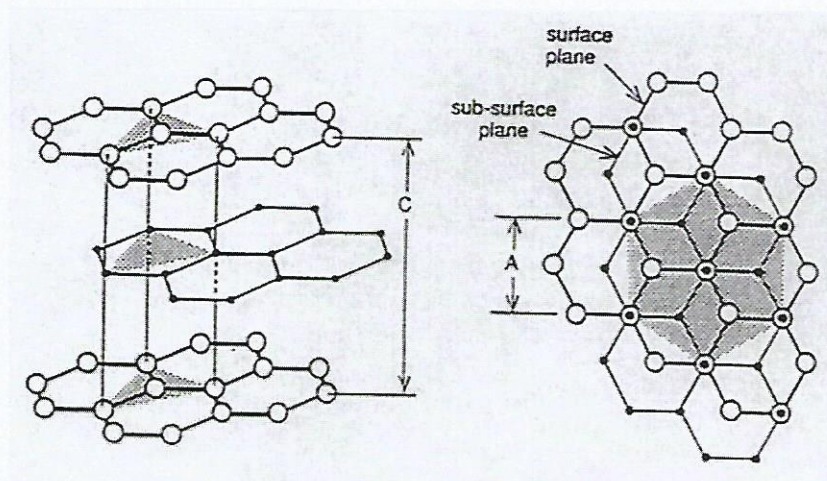


Figura 13

Estudos por STM da superfície (001) do grafite (plano basal) mostram imagens contendo triângulos, em vez de redes tipo colméia. A Figura 14 exemplifica isso, onde é apresentada uma imagem em STM de grafite de 6 nm x 6 nm. A interpretação sugerida através de cálculos da estrutura eletrônica local no grafite é que os átomos que possuem outro átomo de carbono logo abaixo dele, na camada inferior, aparecem como depressão nas imagens de STM. Assim, apenas os átomos que NÃO possuem outro átomo de carbono logo abaixo dele, na camada inferior, aparecem como protuberâncias nas imagens de STM. Observando o esquema da Figura 13 e levando em conta a interpretação dada acima, notamos que o espaçamento entre os pontos presentes na imagem deve ser dado pelo parâmetro A (na Figura 13) sendo seu valor $A = 2,456 \text{ \AA}$. No caso de observarmos degraus cristalinos, estes devem ser múltiplos de $c/2$ (ver Figura 13), sendo $c = 6,67 \text{ \AA}$. Esses parâmetros serão medidos na próxima aula prática.

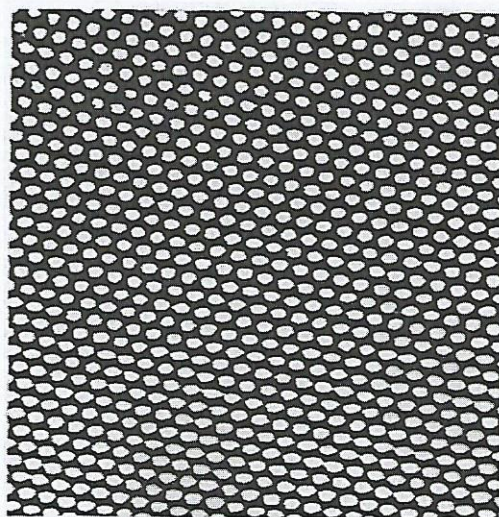


Figura 14