

Bruna Fernanda Baggio

**Microscopia de Tunelamento em Moléculas de Tetrafenilporfirina
de Co em Monocamadas Isolantes de Cu₂N sobre Cu(100)**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do
título de doutora em física.

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa
Co-orientador: Prof. Dr. Milton A. Tumelero

Florianópolis – SC
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Baggio, Bruna Fernanda

Microscopia de Tunelamento em Moléculas de
Tetrafenilporfirina de Co em Monocamadas Isolantes
de Cu₂N sobre Cu(100) / Bruna Fernanda Baggio ;
orientador, André Avelino Pasa, coorientador,
Milton André Tumelero, 2019.
90 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis,
2019.

Inclui referências.

1. Física. 2. Física de Superfícies. 3. Microscopia
de Tunelamento (STM). 4. Moléculas de Porfirina. 5.
Filmes Ultrafinos. I. Pasa, André Avelino. II.
Tumelero, Milton André . III. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Física. IV. Título.

Aos que são movidos por indagações e, especialmente, às mulheres na ciência. Aos que lutam por igualdade em todos os níveis, sabendo que ela só é possível através de educação e empatia.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a todos aqueles que contribuíram para a realização desta tese. Especialmente:

Ao meu orientador André pelos anos de ensinamento e pela inspiração de uma vida dedicada à ciência.

Ao meu coorientador Milton por todas as discussões, ajuda e ideias para o trabalho.

Ao Vinícius por todo o apoio de sempre e por ter iniciado o trabalho que deu origem a esta tese.

Ao professor Chunlei Gao pela recepção em seu laboratório, ao Weijiong Chen pela ajuda nas medidas e aos colegas de laboratório na China.

Ao professor Ricardo Faccio pelos cálculos teóricos e discussões.

A todos aqueles que passaram pelo LFFS nestes anos oferecendo suporte científico e emocional durante os momentos complicados da vida acadêmica.

Ao Prussian Blue Team pela colaboração/amizade e por tornar os longos dias na eletroquímica (quase sempre) uma diversão.

Às amigas(os) Deise, Paloma, Silvia, Cris e Banana. Agradeço imensamente – porque a ingratidão é pior haha – ter vocês na minha vida. Nunca na história um grupo chamado #sóderrota foi tão incrível.

À minha família pelo amor incondicional.

À CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Ao PPGFSC, à UFSC e aos professores por tornarem possível toda minha formação.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo o estudo das propriedades de moléculas de tetrafenilporfirina de cobalto (CoTPP) depositadas em superfícies cristalinas através da técnica de microscopia/espectroscopia de tunelamento por varredura (STM/STS) de baixa temperatura. O monocristal de Cu(110) e os filmes isolantes ultrafinos de Cu₂N sobre Cu(100) e Cu₃N sobre Cu(110) foram utilizados como substratos. As monocamadas isolantes de nitreto de cobre são responsáveis por desacoplar os níveis eletrônicos moleculares da banda contínua do substrato metálico, permitindo análises em condições que se aproximam daquelas para moléculas livres. Esse desacoplamento eletrônico possibilita, por exemplo, que modos vibracionais característicos das moléculas sejam observados. Durante a preparação da camada de Cu₂N sobre Cu(100) há a formação de duas regiões distintas no substrato, sendo possível estudar as porfirinas nas mesmas condições do sistema, mas em sítios de adsorção que diferem entre si. Tanto as imagens topográficas quanto a densidade eletrônica das moléculas de CoTPP se mostram bastante sensíveis ao local de adsorção e às diferentes superfícies utilizadas. Dentre os resultados principais obtidos nesta tese estão: dependência da aparência das moléculas de CoTPP nas imagens de STM com o substrato utilizado e com o potencial aplicado; bem como distintos valores de energia dos orbitais moleculares (picos de STS); a deposição sobre a superfície Cu₂N-Cu(100) permitiu acesso aos estados vibrônicos da molécula de CoTPP; e a observação do efeito Kondo no macrociclo porfirínico, limitado ao Co central das moléculas, quando posicionadas em sítios de interface entre Cu(100) e Cu₂N, com T_K = 127 K. A parte teórica foi desenvolvida através de cálculos de primeiros princípios utilizando a teoria dos funcionais de densidade para a molécula de CoTPP sobre o substrato Cu₂N-Cu(100).

Palavras-chave: Superfícies. Moléculas. Porfirinas. Filmes ultrafinos. STM.

ABSTRACT

The aim of this work is the study of cobalt tetraphenylporphyrin (CoTPP) molecules properties deposited on crystalline surfaces by low temperature scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS) technique. The Cu(110) monocrystal and monolayers of Cu₂N on Cu(100) and Cu₃N on Cu(110) were used as substrates. Insulating monolayers of copper nitride are responsible for reducing the coupling between the molecular energy levels and metal substrate surface, allowing the analysis in approximated conditions for those of free molecules. This electronic decoupling allows, for example, the observation of characteristic molecules vibrational modes. The Cu₂N layer preparation on Cu(100) leads to formation of two distinct regions on the substrate, enabling the study of porphyrins under same system conditions, however, at different adsorption sites. Both topographic images and the electron density of the CoTPP molecules are very sensitive to the adsorption site and surfaces used as substrate. Among the main results obtained in this thesis are: the CoTPP molecule appearance in the STM images depends on the substrate and the applied potential; as well as different molecular orbitals energy values (STS peaks); CoTPP deposition on the Cu₂N-Cu(100) surface enables the access to the vibrational states of CoTPP molecules; and the observation of the Kondo effect, with $T_K = 127$ K, for molecules positioned at interface sites, i.e., between Cu(100) and Cu₂N. These effects are limited to the the porphyrin macrocycle, to the central Co atom. Theoretical studies were developed for the CoTPP molecule on the Cu₂N-Cu(100) substrate through *ab initio* calculations by density states theory.

Keywords: Surfaces. Porphyrins molecules. Ultrathin films. STM.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da estrutura do anel porfirínico de base livre.	22
Figura 2: Representação esquemática da estrutura da meso-tetrafenilporfirina.	23
Figura 3: Imagens de STM e medida de STS de nitreto de cobre sobre Cu(100). (a) $V = 0,5$ V e $i = 0,1$ nA, barra de escala: 2 nm; (b) $V = 1,5$ V e $i = 0,1$ nA, barra de escala: 5 nm. (c) curvas $I \times V$ e dI/dV para Cu e CuN. Figura adaptada da referência [15].	24
Figura 4: Ilhas de Cu ₂ N sobre Cu(100). Círculos pretos abertos indicam a rede de átomos de cobre do Cu(100). Os pontos brancos representam átomos de nitrogênio e pontos vermelhos representam átomos de cobre das ilhas de Cu ₂ N. Parâmetros das imagens (a) $V = 0,5$ V; $i = 2$ nA; (b) $V = -0,1$ V; $i = 1,5$ nA; (c) $V = -0,5$ V e $i = 6$ nA. Figura adaptada da referência [32].	25
Figura 5: Imagem de STM e modelo estrutural para a camada Cu ₃ N depositada sobre o cristal Cu(110). Adaptada da referência [33].	26
Figura 6: Diagrama esquemático representando os processos de tunelamento inelástico (a) e elástico (b). A figura (c) mostra como o tunelamento inelástico afeta o processo elástico. Figura adaptada da referência [7].	29
Figura 7: Comparação entre as curvas $I \times V$, dI/dV , e d^2I/dV^2 quando obtido sinal proveniente do tunelamento inelástico de elétrons.	30
Figura 8: Ilustração da densidade de estados do metal e da impureza magnética. a) Níveis de energia na ausência de hibridização. b) Alargamento dos níveis devido à hibridização. $E+U_{<n->}$ e $E+U_{<n+>}$ são os estados virtuais do nível d para spin up e down, respectivamente. A área de ocupação de elétrons é a não hachurada. Figura retirada da referência [42].	32
Figura 9: Modelo de Anderson. a) Esquema da densidade de estados de um adátomo magnético em uma superfície metálica. b) Assumindo o estado 4f1 inicialmente ocupado por um elétron de spin down e o EF por um spin up. Processo 1: o nível 4f2 passa a ser ocupado por dois elétrons e no momento seguinte o elétron de spin down ocupa EF e o de spin up o nível 4f1. Processo 2: o estado 4f1 é desocupado e logo depois preenchido com um elétron de spin up Figura adaptada [44].	33
Figura 10: Simulações de curvas para a equação de Fano (eq. 4) com diferentes valores de q. Figura retirada da referência [3].	35

Figura 11: CoTPP e H ₂ TPP sobre Ag(111). (a) Mapeamento dI/dV para monocamada de CoTPP/H ₂ TPP a -550 mV e para duas CoTPP isoladas a -575 mV em (e). (b) Imagem de STM obtida com 50 mV e 0,6 nA. (c) CoTPP em diferentes potenciais. d) STS obtido no centro da CoTPP (linha azul) e substrato (linha preta). Figura adaptada das referências [52] e [53].	38
Figura 12: (a) Ilustração do controle sobre o efeito Kondo no sistema CoTPP/Au(111). (b) STS obtido sobre duas posições da CoTPP.	39
Figura 13: IETS em moléculas de CoTPP depositadas sobre Ag(111). (a) Ilustração das moléculas NO-CoTPP e CoTPP e do modo vibracional acessado por IETS. (b) Curva d ² I/dV ² medida no centro das moléculas de CoTPP (curva preta) e NO-CoTPP (curva amarela). Figura adaptada da referência [55].	40
Figura 14: Imagens de STM de CoTPP sobre as superfícies. Medidas de STS obtidas nas posições indicadas. (a) Imagem de STM para CoTPP/Cu(110) e respectivos espectros STS. (b) Imagem e STS para o sistema CoTPP/Cu ₃ N-Cu(110). Figura da referência [22].	41
Figura 15: Densidade de estados calculada para a molécula CoTPP em fase gasosa, adsorvida sobre Cu(110) e sobre Cu ₃ N-Cu(110), para os estados Co-d e Co-dz ² em (a) e para os estados Co-d e C-π em (b). [22]	43
Figura 16: Aparato experimental utilizado nesse trabalho. 1 - STM; 2 - câmara de preparação; 3 - bomba iônica; 4 - Manipulador; 5 - sensor de infravermelho.	45
Figura 17: Detalhes do interior da câmara do STM da figura anterior (número 1). Câmara de preparação de amostra (2); reservatório de nitrogênio (3); reservatório de hélio (4); STM (5). Monocristal de Cu e foto do interior do STM em (b). Nessa configuração experimental a amostra fica em cima e a ponta de prova embaixo do STM.	47
Figura 18: Detalhes experimentais. Na direita parte da câmara de UHV e na esquerda os controladores dos experimentos. 1 - STM; 2 - câmara de preparação; 3 - moléculas de CoTPP; 4 - sensores de pressão; 5 – fonte para o annealing; 6 - controlador do sputtering; 7 - fontes de tensão; 8 - RHEED.	49
Figura 19: Camada de Cu ₃ N-Cu(110) utilizada como substrato para depositar moléculas de CoTPP. Os parâmetros de imagem foram V = -1,0 V e corrente de tunelamento i = 230 pA em (a) e V = 0,6 V e i = 230 pA em (b); c) Curva IxV com ponta posicionada sobre a linha de átomos de N do substrato e em (d) curva dI/dV.	52

Figura 20: Camada de Cu ₂ N utilizada como substrato. Os parâmetros de aquisição das imagens foram a) V = 1,0 V e corrente de tunelamento I = 300 pA; b) V = -200 mV e c) I = 1,40 nA; c) Imagem topográfica de alta resolução da área de Cu ₂ N. V = -300 mV e I = 20 pA.	53
Figura 21: Medidas realizadas sobre a monocamada Cu ₂ N. Curvas a) IxV e b) dI/dV.	54
Figura 22: Moléculas de CoTPP e H ₂ TPP sobre diferentes regiões da superfície do cristal de Cu(110). Os parâmetros das imagens foram a) V = 1,0 V e i = 200 pA; b) V = 1,0 V e i = 200 pA; c) V = -1,0 V e i = 200 pA.	54
Figura 23: Imagens de STM para moléculas na superfície do cristal Cu(110). a) Molécula CoTPP. Imagem obtida com V = -0,5 V e i = 220 pA; b) Molécula H ₂ TPP. Imagem obtida com V = -0,5 V e i = 220 pA; inset: representação das moléculas CoTPP e H ₂ TPP, respectivamente.	55
Figura 24: Imagens para uma mesma molécula de CoTPP na superfície do cristal de Cu(110). Os parâmetros das imagens foram a) V = -0,5 V e i = 220 pA; b) V = 0,5 V e i = 220 pA. c) Mapa da condutância diferencial a corrente constante obtida com potencial V = 0,57 V.	56
Figura 25: Moléculas de CoTPP sobre o cristal Cu(110). Imagem topográfica obtida com os parâmetros V = -1,0 V e i = 200 pA em (a) e (c). Condutância diferencial a corrente constante em (b) obtida com V = -500V. d) Perfil de altura das moléculas H ₂ TPP e CoTPP.	57
Figura 26: a) Imagem de STM obtida com V = 1,0 V e i = 200 pA e b) curvas de STS para a molécula sobre Cu(110) obtidas nas posições dos pontos coloridos. As curvas dI/dV são para ponta do STM posicionada sobre o substrato (linha preta); átomo central de Co (linha azul); macrociclo porfirínico e anel fenil (linha alaranjada).	58
Figura 27: a) Imagem de STM das moléculas isoladas ou em aglomerados depositadas sobre a superfície Cu ₃ N-Cu(110). Parâmetros: V = 1,1 V e i = 200 pA e b) Molécula de CoTPP isolada sobre a linha de átomos de N. Parâmetros: V = 1,0 V e i = 230 pA.	59
Figura 28: Curvas dI/dV para a molécula CoTPP sobre a superfície Cu ₃ N-Cu(110) da Figura 27(b), onde a linha azul é a medida com a ponta posicionada no átomo de cobalto e a linha laranja no anel fenil. Parâmetros de estabilização: V = 2,0 V e i = 230 pA.	60
Figura 29: Mapas da condutância diferencial a altura constante para CoTPP sobre Cu ₃ N-Cu(110) obtidas com diferentes potenciais: 1,5 V; 0,7 e 0,5 V.	61
Figura 30: Imagem típica das moléculas. CoTPP depositadas sobre o substrato Cu ₂ N-Cu(100). Imagem de CoTPP sobre regiões de Cu em (b)	

e sobre a camada de Cu_2N em (c). Parâmetros de aquisição das imagens: a) $V = 1,0 \text{ V}$ e $i = 140 \text{ pA}$; b) $V = 1,0 \text{ V}$ e $i = 1000 \text{ pA}$; c) $V = 0,5 \text{ V}$ e $i = 90 \text{ pA}$ 62

Figura 31 a) Imagem topográfica obtida com corrente constante de CoTPP no topo da camada de Cu_2N . O *gap* de tunelamento foi ajustado em $1,0 \text{ V}$ e $i = 20 \text{ pA}$ para obter a imagem b) Medidas de STS. A linha azul representa a medida quando a ponta foi posicionada no centro da molécula e a linha preta quando a ponta estava sobre a superfície do Cu_2N . Os espectros foram obtidos com o feedback desligado nos parâmetros iniciais de $V = 1,5 \text{ V}$ e $i = 500 \text{ pA}$ 63

Figura 32: Imagem topográfica de corrente constante de CoTPP sobre a camada de Cu_2N . Os parâmetros ajustados foram para a) Potencial positivo: $V = 150 \text{ mV}$ e $i = 20 \text{ pA}$; b) Potencial negativo: $V = -150 \text{ mV}$ e $i = 20 \text{ pA}$ 64

Figura 33: a) Imagem topográfica de CoTPP parte sobre Cu_2N e parte sobre $\text{Cu}(100)$. Parâmetros de aquisição: $V = 1.0 \text{ V}$; $i = 190 \text{ pA}$. Na curva dI/dV a linha azul representa a medida sobre o centro da molécula e a curva preta a medida sobre o substrato. O espectro foi obtido com $V = 2,0 \text{ V}$ e $i = 190 \text{ pA}$ como parâmetros iniciais..... 65

Figura 34: Série de imagens em função do tempo mostrando o movimento da CoTPP sobre regiões limítrofes de Cu_2N e de $\text{Cu}(100)$. Parâmetros ajustados para obtenção da imagem: $V = 1,0 \text{ V}$ e $i = 90 \text{ pA}$ 66

Figura 35: CoTPP sobre Cu_2N . Imagem topográfica adquirida com $V = 0,5 \text{ V}$ e $i = 80 \text{ pA}$ em (a). Curvas $I \times V$ em (b) e dI/dV em (c) obtidas no Co (azul), no anel fenil (alaranjada) e no substrato (preta). 67

Figura 36: Molécula posicionada em um degrau da camada Cu_2N . Os parâmetros utilizados foram a) $V = 1,0 \text{ V}$ e $i = 90 \text{ pA}$ e b) $V = -1,0 \text{ V}$ e $i = 90 \text{ pA}$ 68

Figura 37: STS da molécula CoTPP posicionada em um degrau do substrato. Imagem ilustrando as posições onde as medidas foram adquiridas. a) Imagem com parâmetros: $V = 1,0 \text{ V}$ e $i = 90 \text{ pA}$. b) Comparação das curvas dI/dV obtidas no substrato, no centro da molécula, anel fenil, macrociclo porfirínico. 69

Figura 38: Comparação de moléculas adsorvidas em diferentes sítios, uma posicionada em um degrau e a outra em uma trincheira. Imagem obtida com $V = 150 \text{ mV}$ e $i = 20 \text{ pA}$; b) Curvas de STS obtidas no anel centra das moléculas. 69

Figura 39: Imagem topográfica à corrente constante da molécula CoTPP posicionada sobre Cu e sobre Cu_2N . Parâmetros para obter a imagem: V

= 0,5 V e corrente $I = 20$ pA; b) Curva dI/dV adquirida sobre o Co. c) dI/dV sobre Co com o ajuste dos dados experimentais utilizando a equação de Fano. 69

Figura 40: Os espectros dI/dV (a) e espectros d^2I/dV^2 (b) foram obtidos simultaneamente via detecção lock-in. O *gap* de tunelamento foi estabelecido em $V = -300$ mV, $i = 200$ pA e a modulação foi de 10 mV. 69

Figura 41: IETS medido para a molécula da Figura 39, parte sobre Cu e parte sobre Cu_2N . A curva d^2I/dV^2 foi obtida no centro da molécula. .. 69

Figura 42: Comparação do IETS realizado no centro da CoTPP e a medida nos anéis fenil. a) d^2I/dV^2 molécula sobre Cu_2N , imagem da Figura 31; b) d^2I/dV^2 para a molécula da Figura 39. 69

Figura 43 Posicionamento uma molécula isolada sobre a superfície metálica Cu(100). (a) Vista superior e (b) lateral da molécula de Co-TPP posicionada no topo de um átomo de Cu. 69

Figura 44: CoTPP sobre Cu_2N . (a) Simulação da imagem de STM no modo corrente constante para $V = 1,0$ V. (b) Densidade de estados eletrônicos para CoTPP sobre Cu_2N . (c) Imagem experimental de STM para $V = 1,0$ V. 69

Figura 45: Representação de uma molécula de CoTPP isolada sobre a superfície de Cu_2N -Cu(100). (a) Vista superior e (b) lateral da Co-TPP posicionada no topo de um átomo de N. 69

Figura 46: CoTPP sobre Cu_2N . (a) Simulação da imagem de STM para $V = 1,2$ V. (b) Densidade de estados eletrônicos para CoTPP sobre a superfície Cu_2N . (c) Imagem experimental de STM para $V = 1,0$ V. ... 69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

STM – Scanning Tunneling Microscopy
STS – Scanning Tunneling Spectroscopy
IETS – Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy
H₂TTP – Tetraphenylporphyrin Molecule;
CoTTP – Cobalt Tetraphenylporphyrin Molecule;
DOS – Density of States
LDOS – Local Density of States
LT-STM – Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy
HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital
T_K – Kondo Temperature
Cu₃N-Cu(110) – Copper nitride monolayer on Cu(110)
Cu₂N-Cu(100) – Copper nitride monolayer on Cu(100)
E_F – Fermi Level
a.u. – Arbitrary Units
UHV – Ultra-high Vacuum
TSP – Titanium Sublimation Pump
DFT – Density Functional Theory
VASP – Vienna Ab Initio Simulation Package

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 Porfirinas	23
2.2 Filmes Ultrafinos Isolantes	24
2.3 Microscopia de Tunelamento por Varredura (STM)	27
2.3.1 Princípios Básicos.....	27
2.3.2 Modos de Operação.....	29
2.3.3 Espectroscopia (STS).....	29
2.3.4 Espectroscopia de Tunelamento Inelástico (IETS).....	30
2.4 Efeito Kondo	32
2.5 Estudo de Moléculas de Porfirina por STM	38
2.6 Teoria dos Funcionais de Densidade (DFT)	44
3 PARTE EXPERIMENTAL E MÉTODOS	46
3.1 Microscópio de Tunelamento de Baixa Temperatura	46
3.2 Preparação das Amostras	48
3.3 Sistema de Ultra Alto Vácuo (UHV)	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1 Filme Ultrafino de Cu₃N sobre Cu(110)	52
4.2 Filme Ultrafino de Cu₂N sobre Cu(100)	53
4.3 CoTPP e H₂TPP depositadas sobre Cu(110)	55
4.4 CoTPP depositadas sobre Cu₃N-Cu(110)	60
4.5 CoTPP depositadas sobre Cu₂N-Cu(100)	62
4.5.1 Efeito Kondo.....	71
4.5.2 IETS.....	73
4.6 Resultados Teóricos	76
4.6.1 CoTPP sobre Cu(100).....	76
4.6.2 CoTPP sobre Cu ₂ N-Cu(100).....	78
4.7 Discussão dos Resultados	80
5 CONCLUSÕES	82
PERSPECTIVAS FUTURAS	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1. INTRODUÇÃO

Moléculas magnéticas têm sido amplamente investigadas devido suas potenciais aplicações em leitura, armazenamento e processamento de informações. O destaque atual dado para pesquisas envolvendo moléculas no contexto tecnológico é justificado pelo fato de que representam o último nível de miniaturização de dispositivos eletrônicos/spintrônicos [1]. Visando o desenvolvimento de sistemas baseados em eletrônica molecular, é indispensável a compreensão detalhada das propriedades eletrônicas e das interações entre moléculas e superfícies, bem como dos fenômenos relacionados com acoplamento de spin.

Complexos metal-orgânicos são candidatos promissores para a construção de dispositivos no âmbito da spintrônica [2]. Dentre as estruturas orgânicas que vêm sendo estudadas podemos destacar as moléculas de porfirinas que, graças a geometria planar, são excelentes modelos para o estudo das propriedades físico-químicas de moléculas em superfícies. Além da geometria facilitar o posicionamento em superfícies, estas moléculas acomodam facilmente variados átomos magnéticos no anel central (macrociclo) [3].

A técnica mais versátil para a investigação da estrutura eletrônica e magnética de moléculas isoladas ou em pequenas redes (monocamadas auto-organizadas) é a microscopia de tunelamento por varredura (STM – scanning tunneling microscopy). Além de obter imagens topográficas da superfície da amostra para densidade de estados constante, o STM possibilita adquirir informação espectroscópica das superfícies, através da espectroscopia de varredura por tunelamento (STS). Com medidas do diferencial da condutância (dI/dV) é possível investigar a densidade de estados local (LDOS) das moléculas e superfícies [4], o que permite acessar a estrutura eletrônica de moléculas, identificando níveis de energia e mapeando a distribuição espacial da densidade eletrônica [5].

Ainda no escopo de medidas de STS, é possível obter informações espectroscópicas de níveis vibracionais, através da técnica conhecida como espectroscopia de tunelamento inelástico de elétrons (IETS). As vibrações de uma molécula adsorvida são características para sua identificação química e refletem a natureza das interações com o ambiente [6]. O processo de tunelamento inelástico ocorre quando, ao interagir com o sistema, elétrons perdem energia para excitar vibrações moleculares, o que equivale à abertura de um novo canal de tunelamento [7]. Porphirinas metálicas, isto é, moléculas com um átomo metálico no macrociclo

porfirínico, depositadas sobre superfícies têm sido estudadas por IETS para investigar fenômenos físicos fundamentais, como modos vibracionais moleculares [8-10]. Além disso, os elétrons de tunelamento inelásticos podem se acoplar a outras excitações elementares, tais como spin flip, fótons, plasmons e fônons [11-13]. A literatura atual se mostra ainda bastante limitada no emprego desta técnica para análises de moléculas isoladas.

Em geral, o estudo de moléculas magnéticas se restringe à deposição de moléculas isoladas ou formando camadas sobre substratos com estrutura atômica bem conhecida. Como já é bem estabelecido na literatura, o ambiente no qual a molécula está adsorvida altera fortemente as propriedades do sistema. Ao ser depositada em uma superfície metálica, o acoplamento com os estados eletrônicos do substrato modifica e alarga os orbitais moleculares [14]. Para controlar este efeito – e visando estudar as moléculas de modo mais similar possível como se estivessem livres, acessando suas propriedades fundamentais – alguns recursos têm sido utilizados. A deposição de filmes isolantes ultrafinos entre molécula e substrato tem se mostrado uma alternativa viável, permitindo reduzir a hibridização dos orbitais moleculares pela densidade eletrônica da superfície [15-18]. Buscando controlar o acoplamento de moléculas e átomos magnéticos adsorvidos aos substratos metálicos, esses estudos têm atraído novamente a atenção da comunidade científica para um fenômeno altamente estudado na física do estado sólido, o efeito Kondo.

A grande maioria dos trabalhos envolvendo efeito Kondo tem foco em átomos magnéticos depositados sobre superfícies metálicas [19-21]. Contudo, a temperatura Kondo (T_K) nesses sistemas é muito baixa, ou seja, as propriedades de transporte dependentes de spin são perdidas em condições ambientes normais. Estudos sobre o aparecimento desse efeito em moléculas orgânicas, da classe das porfirinas e ftalocianinas, mostram que é possível aumentar ou diminuir T_K alterando a conformação da molécula ou a posição dos átomos magnéticos [16]. O efeito Kondo também é bastante influenciado por fatores como a estrutura molecular e sua hibridização com o substrato. Esse efeito foi observado em moléculas de tetrafenilporfirina de cobalto (CoTPP) sobre o substrato de Cu(110) recoberto com um filme isolante ultrafino de Cu_3N atuando como camada separadora [22, 23]. Observou-se alterações em parâmetros importantes como a temperatura Kondo (T_K) em variados sistemas e até mesmo o surgimento ou não desse efeito [24], através da introdução de filmes isolantes ultrafinos [16, 25], alterando o sítio de adsorção no substrato [26], ou ainda pela modificação ou substituição dos ligantes da molécula

[27]. Entretanto, ainda há bastante discordância na literatura sobre estes sistemas magnéticos metal-orgânicos, como divergências nos valores de T_K ou quanto às propriedades eletrônicas das moléculas adsorvidas sobre superfícies metálicas ou sobre camadas isolantes. Desse modo, o estudo da interação existente entre moléculas e substratos atualmente representa um grande desafio para seu uso em dispositivos eletrônicos.

Filmes ultrafinos de nitreto de cobre têm sido utilizados para reduzir o acoplamento eletrônico entre diversos átomos e moléculas adsorvidos em superfícies [15, 28-30]. Também têm sido apresentados como substrato em sistemas envolvendo moléculas de porfirina nos quais o efeito Kondo emerge [22]. O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo de moléculas de tetrafenilporfirina de cobalto depositadas sobre superfícies de nitreto de cobre. Como objetivos específicos estão:

- Estudar as propriedades físicas e químicas de moléculas isoladas em superfícies por técnicas de microscopia de tunelamento em ultra alto vácuo e em baixas temperaturas;
- Investigar a influência dos diferentes substratos nas imagens topográficas das moléculas, bem como nas medidas de STS e IETS;
- Analisar as propriedades da CoTPP quando adsorvidas em diferentes sítios em um mesmo substrato e observar possível mudança na sua conformação;
- Identificar o papel do átomo magnético no anel porfirínico;
- Mapear as regiões da molécula nas quais é observado o efeito Kondo;
- Acessar fenômenos fundamentais da CoTPP como modos vibracionais a partir de IETS;
- Descrever os resultados experimentais utilizando cálculos computacionais de primeiros princípios obtidos com o método de Teoria de Funcionais de Densidade.

Todas as atividades experimentais deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Física de Superfícies da Fudan University na cidade de Xangai – China, sob a supervisão do Prof. Chunlei Gao durante período de estágio sanduíche. Os cálculos de primeiros princípios foram desenvolvidos em colaboração com o Prof. Ricardo Faccio da Universidad de La República, Montevideo – Uruguai.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As próximas seções são destinadas às descrições dos fenômenos físicos necessários para interpretar os resultados obtidos nesse trabalho e dos fundamentos da técnica experimental utilizada. É apresentada uma breve compilação do estado da arte da literatura sobre estudos de moléculas de porfirina depositadas sobre superfícies cristalinas por microscopia de tunelamento.

2.1 Porfirinas

O termo porfirina tem sua origem na palavra grega *porphura*, usada para descrever a cor púrpura, sendo sua característica principal a intensa pigmentação dessa cor. De fórmula química $C_{20}H_{14}N_4$, são moléculas compostas por um anel macrocíclico, formado por vinte átomos de carbono e quatro átomos de nitrogênio (anel porfirínico). Este anel, ilustrado na Figura 1 é constituído por quatro anéis pirrólicos ligados entre si por quatro grupos metil [31].

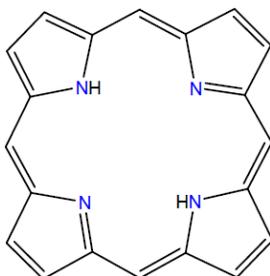


Figura 1: Representação esquemática da estrutura do anel porfirínico de base livre.

A partir desse macrociclo mais simples é possível a formação de grande número de outras moléculas através da introdução de substituintes periféricos nos grupos metil (posição meso) ou nas posições livres dos anéis pirrólicos (posição β). Um dos padrões de substituição frequentemente utilizado é a adição de quatro anéis fenil na posição meso, dando origem a molécula conhecida como tetrafenilporfirina (H_2 -TPP), ilustrada na Figura 2. Com dimensão de 12 Å, nesta molécula os anéis fenil estão livres para rodar em torno da ligação sigma que os conecta ao anel porfirínico.

isolantes de nitreto de cobre têm sido bastante explorados para esse fim. Mesmo com a formação de apenas uma monocamada, é possível desacoplar os adsorbatos da densidade de estados das superfícies metálicas. Filmes de Cu_2N podem ser crescidos sobre cristais de Cu por *sputtering*, de modo que os átomos de nitrogênio são adsorvidos entre átomos da rede de Cu(100). A Figura 3 mostra imagens de STM em (a) e (b) e curvas dI/dV em (c) para ilhas de Cu_2N formadas por esse procedimento e para a região de Cu(100).

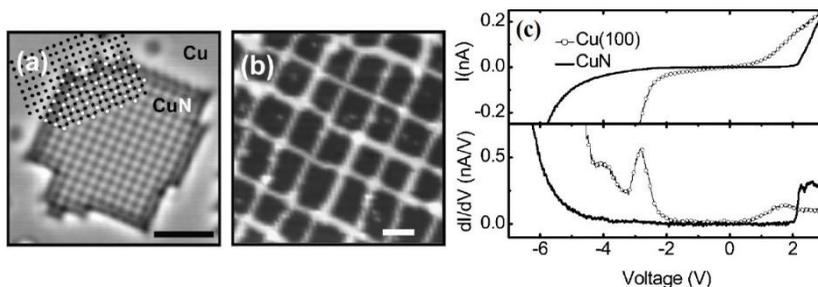


Figura 3: Imagens de STM e medida de STS de nitreto de cobre sobre Cu(100). (a) $V = 0,5 \text{ V}$ e $i = 0,1 \text{ nA}$, barra de escala: 2 nm ; (b) $V = 1,5 \text{ V}$ e $i = 0,1 \text{ nA}$, barra de escala: 5 nm . (c) curvas $I \times V$ e dI/dV para Cu e CuN. Figura adaptada da referência [15].

Para maiores coberturas de CuN, i.e., maiores tempos de deposição ou maiores quantidades de nitrogênio na câmara durante a produção do filme, ilhas de CuN coalescem de modo que restam poucas áreas de Cu metálico, formando uma espécie de matriz de escala nanométrica. Observa-se essa superfície na Figura 3(b), sendo que para imagens adquiridas em voltagens baixas, essas ilhas aparecem como depressões de aproximadamente $0,18 \text{ nm}$, em relação ao plano da superfície de Cu(100). A Figura 3(c) compara curvas dI/dV e $I \times V$ em regiões de Cu(100) e em ilhas de Cu_2N , onde podem ser observados menores valores de condutância diferencial no intervalo de potencial de $2,0 \text{ V}$ a $-4,0 \text{ V}$ e maior valor de *gap* para o CuN do que para Cu(100). Como bem estabelecido na literatura, o contraste das imagens de STM é fortemente dependente do potencial utilizado durante a varredura. A Figura 4 mostra imagens de STM com diferentes parâmetros de aquisição de um filme de Cu_2N depositado sobre um monocristal de Cu(100). É possível visualizar as regiões remanescentes de Cu(100) e a camada Cu_2N com alta resolução, com suas respectivas representações atômicas sobrepostas à imagem.

Para imagens obtidas utilizando voltagens negativas, os pontos mais claros, são atribuídos aos átomos de nitrogênio.

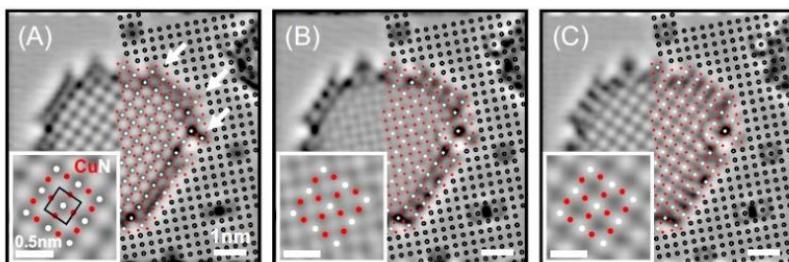


Figura 4: Ilhas de Cu₂N sobre Cu(100). Círculos pretos abertos indicam a rede de átomos de cobre do Cu(100). Os pontos brancos representam átomos de nitrogênio e pontos vermelhos representam átomos de cobre das ilhas de Cu₂N. Parâmetros das imagens (a) $V = 0,5 \text{ V}$; $i = 2 \text{ nA}$; (b) $V = -0,1 \text{ V}$; $i = 1,5 \text{ nA}$; (c) $V = -0,5 \text{ V}$ e $i = 6 \text{ nA}$. Figura adaptada da referência [32]

Outro filme de nitrato de cobre muito interessante para o estudo de moléculas pode ser produzido sobre um monocristal de Cu(110). Nesse caso, a reconstrução da superfície do cobre resulta em uma monocamada onde linhas paralelas de N são formadas, de modo a terem aparência de trincheiras [33], como mostrado na Figura 5. Essa corrugação permite encontrar moléculas isoladas mesmo quando depositadas com o substrato em temperatura ambiente, devido ao seu “aprisionamento” pelas trincheiras. A Figura 5(a) tem dimensões de $60 \text{ \AA} \times 60 \text{ \AA}$ e foi obtida para valores positivos de potencial. Sobreposta à imagem há uma representação estrutural para os átomos de nitrogênio mais elevados da superfície. A separação dos átomos de N mais elevados resultam nessas ondulações nos filmes de Cu₃N e apresentam distâncias laterais de aproximadamente 11 \AA . Como as moléculas de CoTPP tem dimensões de 12 \AA , sua geometria é ideal para o estudo sobre essa superfície. Para esse sistema, sabe-se que há um desacoplamento seletivo, i.e., ao passo que o átomo de Co no centro do anel porfirínico é ancorado pela corrugação do substrato, a interação entre os anéis fenil e a superfície é reduzida [22]. Através de medidas de STS observou-se que a camada Cu₃N-Cu(110) apresenta um *gap* de energia de mais de 4 eV , tal como valor de *gap* para Cu₂N-Cu(100).

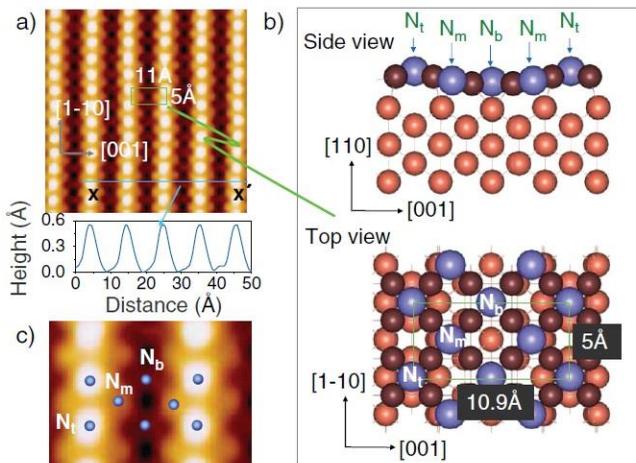


Figura 5: Imagem de STM e modelo estrutural para a camada Cu_3N depositada sobre o cristal $\text{Cu}(110)$. Adaptada da referência [33].

2.3 Microscopia de Tunelamento por Varredura (STM)

Em 1982 Binnig e Rohrer mostraram que a superfície de um material metálico poderia ser mapeada com resolução atômica, utilizando o primeiro microscópio de tunelamento por varredura [34]. Por sua invenção, foram agraciados com o prêmio Nobel no ano de 1986. A microscopia de tunelamento por varredura consiste em uma ponta de prova condutora que, a distâncias de alguns diâmetros atômicos, varre uma superfície também condutora, sendo que a corrente elétrica que flui entre a ponta e a superfície é devida ao tunelamento quântico.

2.3.1 Princípios Básicos

Da mecânica quântica sabe-se que, mesmo que uma barreira de potencial possua energia mais alta do que a energia de um elétron, existe uma probabilidade não nula do elétron ser encontrado dentro ou mesmo do outro lado da barreira. Esse fenômeno é chamado de efeito túnel.

Consideremos dois eletrodos metálicos com funções trabalho ϕ , separados por uma distância grande. Nesse caso, a superposição das funções de onda no nível de Fermi pode ser considerada desprezível. Por outro lado, se os eletrodos forem aproximados a uma menor distância d , a superposição das funções de onda será suficiente para possibilitar o

tunelamento quântico. Assim sendo, sob a influência de uma diferença de potencial aplicada, surge uma corrente elétrica mensurável. A magnitude da corrente de tunelamento é a medida da superposição das duas funções de onda e é dada por [35]

$$I \propto e^{(-2\kappa d)}, \quad (\text{eq. 1})$$

onde κ é relacionado com a função trabalho por $\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$.

Entre a ponta do STM e a amostra a ser analisada existe uma barreira de potencial através da qual ocorre o tunelamento, podendo ser o ar ou vácuo, dependendo do equipamento utilizado. Obviamente o modelo simplificado de uma barreira de potencial em uma dimensão não é adequado para uma descrição completa do STM. A complexidade da estrutura eletrônica da ponta e da superfície requerem um tratamento tridimensional.

Um tratamento geral para descrever o funcionamento do STM foi desenvolvido por Tersoff e Hamann [36] no qual consideram o ápice da ponta como esférico. Sendo a curvatura da ponta dada por ‘ R ’ e uma distância ‘ d ’ entre a ponta e a amostra, a magnitude da corrente de tunelamento é

$$I = 32 \pi^3 \hbar^{-1} e^2 V \phi_0^2 \rho_p(E_F) R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \sum |\psi_a(r_0)|^2 \delta(E_v - E_F), \quad (\text{eq. 2})$$

onde ϕ_0 é a função trabalho; ρ_p a densidade de estados no nível de Fermi por volume da ponta; E_F energia de Fermi e ψ_a o estado da amostra.

A corrente de tunelamento é proporcional à densidade de estados local no nível de Fermi da superfície das amostras na posição indicada pela ponta do STM. Ou seja, no STM a densidade eletrônica da superfície pode ser medida ponto a ponto. Assim, para superfícies que apresentem propriedades eletrônicas relativamente uniformes, espera-se uma imagem de STM que represente efetivamente a topografia da superfície. Por outro lado, para superfícies de densidade eletrônica não homogênea a interpretação das imagens é mais complexa. Via de regra, o STM fornece um mapa da densidade de estados eletrônicos na superfície e não uma representação espacial da topografia.

Como também pode ser observado na expressão (eq. 1), a corrente de tunelamento depende exponencialmente da separação ‘ d ’ entre a ponta do STM e a superfície da amostra. E é essa dependência exponencial que permite resoluções atômicas. Aproximadamente, a corrente de

tunelamento diminui uma ordem de grandeza para cada aumento de 1 Å na distância ponta-amostra, conferindo uma alta sensibilidade à corrente de tunelamento.

2.3.2 Modos de Operação

As técnicas de operação básicas são conhecidas como modos corrente constante ou altura constante. Em ambos os casos uma diferença de potencial é aplicada e como consequência surge uma corrente de tunelamento, que é monitorada a medida que a ponta começa a varrer a amostra. Para o modo potencial constante, a posição vertical da ponta não é alterada durante a varredura na superfície e a imagem obtida representa a variação da corrente túnel conforme a posição da ponta é alterada.

Normalmente o modo mais utilizado é o chamado modo corrente constante. Nesse caso, a corrente de tunelamento é mantida constante por um circuito de realimentação variando-se a distância entre a ponta e a amostra para compensar a influência da morfologia da superfície da amostra.

2.3.3 Espectroscopia (STS)

Além de uma relação de topografia das amostras, o STM permite obter informações sobre a densidade local de estados (LDOS) das superfícies analisadas. Por meio da espectroscopia de tunelamento é possível realizar análises com alta resolução em energia. Essas informações espectroscópicas estão contidas em medidas de curvas $I \times V$, através das quais é possível investigar a estrutura eletrônica dos materiais de interesse.

No STS a densidade de estados local da amostra é medida diretamente num intervalo de energia. Primeiramente, a ponta do microscópio é estabilizada em um ponto, mantendo-se V e I constantes. Com o circuito de realimentação aberto, para evitar que a posição da ponta tanto na vertical quanto na horizontal seja alterada, aplica-se uma rampa de potencial medindo-se a corrente I . Simultaneamente, a condutância diferencial dI/dV é obtida utilizando um amplificador síncrono (*lock-in*). A condutância diferencial fornece um valor proporcional à densidade de estados local da amostra em uma energia em eV

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_a \rho_p, \quad (eq. 3)$$

onde ρ_a é a densidade de estados da amostra e ρ_p a densidade de estados da ponta metálica no nível de Fermi.

De mesmo modo, através de STS é possível medir a densidade local de estados de moléculas, obtendo-se diretamente o *gap* existente entre o HOMO (mais alto orbital molecular ocupado) e o LUMO (mais baixo orbital desocupado) de moléculas isoladas.

2.3.4 Espectroscopia de tunelamento inelástico de elétrons (IETS)

Ainda no escopo das informações espectroscópicas, podemos destacar a técnica de espectroscopia de tunelamento inelástico de elétrons (IETS). Embora os processos de tunelamento sejam predominantemente elásticos – os elétrons não modificam sua energia quando interagem com a ponta ou superfície analisada – uma pequena parte dos elétrons perde energia no processo de tunelamento. Analisando o sinal dessa pequena parte dos elétrons, através de medidas de IETS, é possível investigar fenômenos físicos fundamentais de moléculas e átomos adsorvidos, como vibrações moleculares, por exemplo. A corrente túnel total medida é a soma dos processos elástico e inelástico. Uma comparação entre eles é mostrada na Figura 6.

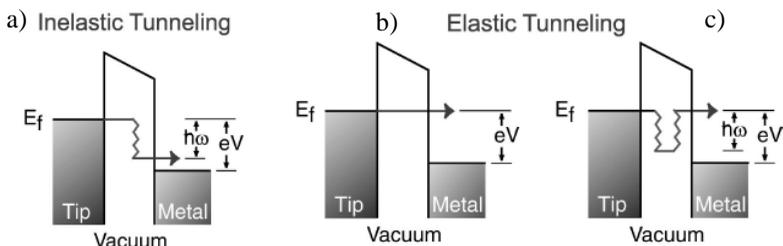


Figura 6: Diagrama esquemático representando os processos de tunelamento inelástico (a) e elástico (b). A figura (c) mostra como o tunelamento inelástico afeta o processo elástico. Figura adaptada da referência [7].

Quando a diferença de potencial aplicada na junção túnel é pequena, apenas processos elásticos são possíveis. Com o intuito de identificar vibrações moleculares, por exemplo, conforme aumenta-se a diferença de potencial aplicada, elétrons atingem valores de energia suficientes para excitar os modos vibracionais da molécula, doando energia para o modo e criando um novo canal de tunelamento, o que leva a um aumento no sinal da condutância diferencial.

Para que ocorram processos de tunelamento inelástico é necessário que a energia dos elétrons seja maior do que o limiar de energia de excitação de um modo vibracional molecular. Assim, para $eV < \hbar\omega$, os elétrons não têm energia suficiente para emitir um fônon e o processo inelástico é impedido. Por outro lado, quando $eV > \hbar\omega$, o processo inelástico passa a ser permitido. Vibrações na ordem de poucas centenas de meV próximo ao nível de Fermi podem ser detectadas com medidas de IETS-STM [17].

Como os fenômenos inelásticos ocorrem em quantidades muito menores do que os elásticos, este novo canal de condutância se manifesta de maneira quase não perceptível na curva $I \times V$. Sinais associados ao tunelamento inelástico podem ser detectados como degraus no espectro dI/dV e/ou na segunda derivada da corrente versus tensão como picos antissimétricos em relação ao 0 eV, i.e., na curva d^2I/dV^2 aparece um pico na parte positiva do espectro e um vale na parte negativa. Uma comparação entre os sinais, que podem ser adquiridos através de um amplificador *lock-in*, é mostrada na Figura 7.

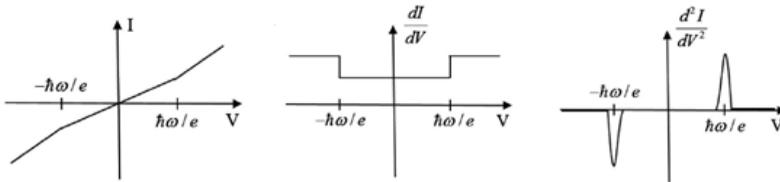


Figura 7: Comparação entre as curvas $I \times V$, dI/dV , e d^2I/dV^2 quando obtido sinal proveniente do tunelamento inelástico de elétrons.

Além de um novo canal de tunelamento, processos inelásticos também influenciam os processos elásticos. Quando a energia do elétron é próxima daquela para excitar um modo vibracional, elétrons podem tunelar elasticamente ou através de uma excitação virtual (emissão ou absorção) de um quantum vibracional. Neste caso terá o mesmo estado inicial e final, como representado na Figura 6. Por consequência, as excitações de modos vibracionais podem modificar a densidade de estados para o tunelamento elástico, podendo causar uma diminuição da condutância.

Outras técnicas para investigar vibrações moleculares tipicamente necessitam de grande número de moléculas para obter um espectro confiável, enquanto que medidas de IETS são aproximadamente 10 vezes mais sensíveis do que espectroscopia eletrônica por perda de energia

(EELS) ou espectroscopia no infravermelho (IR), por exemplo [7]. Além de vibrações moleculares, os elétrons de tunelamento inelásticos podem se acoplar a outras excitações elementares, tais como rotação, fônon, spin, plasmon e fótons, o que expande enormemente o escopo das técnicas relacionadas ao IETS [13].

2.4 Efeito Kondo

Em 1936 foi observado que a resistência elétrica de metais “puros”, depois de seguir o comportamento esperado de decréscimo na resistividade conforme é resfriado, atinge um regime em temperaturas muito baixas no qual a resistividade aumenta conforme é reduzida ainda mais a temperatura [37]. Forma-se assim um ponto de mínimo no gráfico resistência versus temperatura. Este fenômeno inicialmente caracterizado como um comportamento anômalo na resistividade de alguns metais foi alvo de trabalhos experimentais empregando metais e ligas, sendo este efeito atribuído à existência de impurezas magnéticas no metal hospedeiro [38].

Ficou estabelecido experimentalmente que nestes sistemas havia a formação de momentos magnéticos localizados. Com o trabalho de Friedel [39] foi verificado que, com as largas bandas de condução dos metais, geralmente os níveis de energia das impurezas se encontram em seu interior [40]. Para essa descrição, foi introduzido o conceito de “estados virtuais”, que são estados quase localizados devido a um espalhamento ressonante na posição da impureza.

Uma descrição detalhada do fenômeno só foi apresentada em 1964 por J. Kondo [41] que desenvolveu um modelo de espalhamento de elétrons pelas impurezas magnéticas. O fenômeno, que leva seu nome, é o efeito da correlação entre os momentos magnéticos de spin dos elétrons presentes no metal e o momento magnético localizado das impurezas. O problema é que o modelo de Kondo prevê que para temperaturas próximas de zero a resistência tenderia ao infinito. Sua teoria descreve corretamente apenas o comportamento observado para valores maiores que certa temperatura, denominada temperatura Kondo (T_K).

Um modelo simples para a descrição de uma impureza magnética incorporada em um metal não magnético foi desenvolvido por Anderson [42]. Na Figura 8(a) é apresentada uma ilustração da banda de energia contínua de um metal e os níveis discretos da impureza magnética em uma situação pictórica em que a banda não é perturbada pelos níveis da impureza. Devido à hibridização dos estados da impureza com a banda contínua do metal, Figura 8(b), há um alargamento dos níveis eletrônicos da impureza. Pode-se pensar, por exemplo, em um átomo de Co sobre uma superfície de Au com um orbital d hibridizado com a banda contínua de condução do Au. A energia associada com a ocupação do orbital d por um elétron é E , enquanto que a energia para adicionar um segundo elétron é $E+U$, onde U representa a repulsão coulombiana entre dois elétrons em um orbital d . O orbital d é espalhado em uma ressonância relativamente larga em energia. O resultado teórico obtido pelo modelo de Anderson é que para temperaturas abaixo de T_K , o espectro da densidade do orbital d é deslocado para próximo do nível de Fermi (E_F), ou seja, um nível possível para ocupação de elétrons, como apresentado na Figura 8(b). Assim, em E_F há a formação de um pico estreito similar a uma Lorentziana na densidade de estados do sistema. A largura deste pico é proporcional à temperatura Kondo: $\Gamma \propto k_B T_K$ [43].

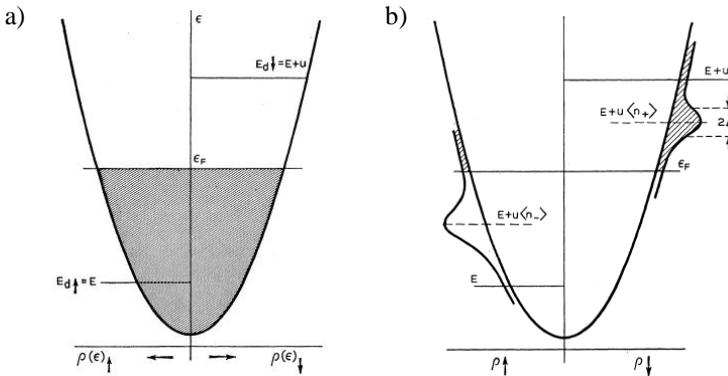


Figura 8: Ilustração da densidade de estados do metal e da impureza magnética. a) Níveis de energia na ausência de hibridização. b) Alargamento dos níveis devido à hibridização. $E+U\langle n_+\rangle$ e $E+U\langle n_-\rangle$ são os estados virtuais do nível d para spin up e down, respectivamente. A área de ocupação de elétrons é a não hachurada. Figura retirada da referência [42].

Anderson fez uma simplificação da estrutura eletrônica considerando um único estado que, pode ser ocupado por dois, um ou

nenhum elétron. Para elucidar o modelo, vamos considerar uma superfície metálica arbitrária e uma impureza magnética com orbital $4f$ ocupado apenas por um elétron. Conforme a **Figura 9(a)**, o estado $4f^1$ está localizado abaixo do nível de Fermi do metal, com energia de ligação ϵ_f . A energia de repulsão coulombiana entre os estados da impureza $4f^1$ e $4f^2$ é dada por U . Devido à hibridização do estado $4f$ com a banda contínua do metal, há um alargamento Δ no nível da impureza. Em termos clássicos, para ir do estado ocupado $4f^1$ até um estado vazio no nível de Fermi, o elétron deveria ter a energia mínima de ϵ_f ; e energia de $U - \epsilon_f$ para ir de um estado ocupado no nível de Fermi até um estado desocupado em $4f^2$. No escopo da mecânica quântica há a probabilidade de um elétron tunelar mesmo que não tenha essa energia mínima, desocupando o sítio da impureza para ocupar um estado classicamente proibido do metal por um curto período de tempo (estado virtual) [44].

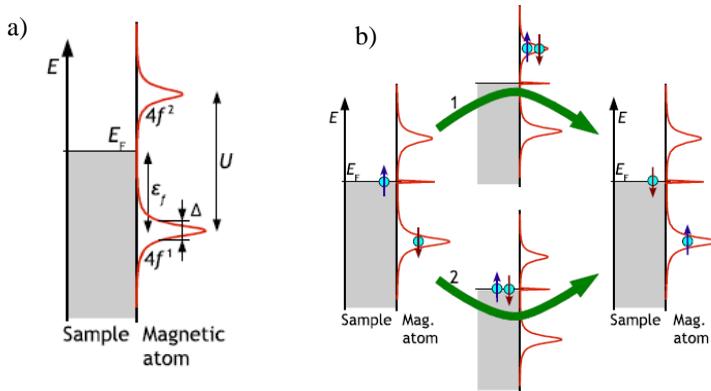


Figura 9: Modelo de Anderson. a) Esquema da densidade de estados de um adátomo magnético em uma superfície metálica. b) Assumindo o estado $4f1$ inicialmente ocupado por um elétron de spin down e o E_F por um spin up. Processo 1: o nível $4f2$ passa a ser ocupado por dois elétrons e no momento seguinte o elétron de spin down ocupa E_F e o de spin up o nível $4f1$. Processo 2: o estado $4f1$ é desocupado e logo depois preenchido com um elétron de spin up. Figura adaptada [44].

Através do processo de tunelamento, pode ocorrer no sistema a inversão da orientação de spin inicial da impureza (spin-flip). Inicialmente, o estado $4f^1$ da impureza é ocupado por um elétron de spin down e o nível E_F do metal é ocupado por um de spin up. Existem duas possibilidades para que ocorra o spin-flip: se o estado $4f^2$ for ocupado pelos elétrons do nível $4f^1$ e do E_F com spins opostos e, na sequência,

estes dois elétrons voltarem para os níveis de menor energia, mas com os sentidos de spin trocados (processo 1); ou se o elétron do estado $4f^1$ for promovido ao E_F e no momento seguinte um elétron do metal com spin contrário ocupar o estado $4f^1$ (processo 2). Estes processos levam à mesma condição final i.e., resultam no estado final de spin da impureza diferente do inicial, como mostrado na **Figura 9(b)**.

O modelo de Anderson mostrou que a preservação do momento magnético da impureza depende da repulsão coulombiana entre os elétrons, da energia de hibridização entre o orbital localizado e os estados da banda de condução do metal e da densidade eletrônica do metal hospedeiro. O efeito Kondo é classificado como um fenômeno de muitos corpos, já que é gerado devido ao estado localizado da impureza e aos elétrons itinerantes do metal. Essa interação forma um estado não magnético no qual o spin da impureza é emparelhado com os muitos elétrons da banda contínua do metal. Os elétrons de condução, próximos à impureza magnética, são correlacionados antiferromagneticamente com o momento magnético da impureza, formando um estado singlete de muitos corpos com spin $S=0$. Desta forma, os elétrons que estão mais afastados “avistam” essa estrutura como uma impureza não magnética [3].

Sendo assim, para as análises de condutância diferencial (STS), as quais fornecem o mapa de estados eletrônicos da amostra, seria razoável esperar o aparecimento de um pico na forma de uma lorentziana próximo a E_F . Entretanto, tal interpretação sugere que a corrente de tunelamento se deve apenas aos elétrons que tunelam para o orbital f da impureza, ignorando os que tunelam diretamente para a banda contínua do metal. A medida de STS terá a contribuição destes dois canais de tunelamento.

A ressonância Kondo “cria” estados eletrônicos próximos ao nível E_F , resultando em uma anormalidade no espectro de STS próximo a zero, no qual aparece um pico ou um vale. Essa anormalidade na medida de STS pode ser descrita pela equação de Fano [45]

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_0 \frac{\left(q + \frac{E - E_K}{\Gamma}\right)^2}{1 + \left(\frac{E - E_K}{\Gamma}\right)^2} \quad (eq. 4)$$

onde E_K e Γ são a posição e largura em energia do pico Kondo, respectivamente. O parâmetro q determina a forma da curva que será medida no STS para a ressonância Kondo. O fator q é proporcional à razão entre os dois possíveis canais para o tunelamento. O primeiro entre

a ponta do microscópio e a impureza magnética, com a subsequente transferência de carga para o substrato e o segundo é o tunelamento diretamente entre a ponta do STM e o substrato. A equação representará um ponto de mínimo para $q = 0$ e resultará em um pico de Lorentz para $q \rightarrow \infty$. O gráfico apresentado na Figura 10 mostra a forma da curva para o efeito Kondo simulada para $E_K = 5 \text{ meV}$, $\Gamma = 20 \text{ meV}$ e diferentes valores de q .

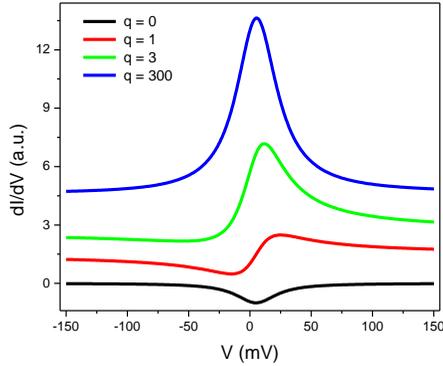


Figura 10: Simulações de curvas para a equação de Fano (eq. 4) com diferentes valores de q . Figura retirada da referência [3].

Considerando a temperatura do sistema $T = 0 \text{ K}$, a largura Γ do pico de ressonância Kondo próximo ao nível de Fermi pode ser descrita em termos de uma temperatura característica chamada temperatura Kondo T_K , dada pela equação

$$T_K = \frac{\Gamma}{k_B} \approx \Gamma \times 11,6 \text{ KmeV}^{-1} \quad (\text{eq. 5})$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e a temperatura Kondo é calculada através de parâmetros do sistema:

$$\Gamma = k_B T_K \cong \sqrt{2\Delta \frac{U}{\pi} \exp \left[-\frac{\pi}{2\Delta} \left(\left| \frac{1}{\epsilon_F} \right| + \left| \frac{1}{\epsilon_F + U} \right| \right)^{-1} \right]} \quad (\text{eq. 6})$$

A largura do pico Kondo apresenta dependência bem definida com a temperatura, sendo que as equações acima são válidas para $T = 0 \text{ K}$. Para outros valores de temperaturas a largura do pico é definida por:

$$2\Gamma = \sqrt{(\alpha k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2} \quad (\text{eq. 7})$$

onde, α é uma constante que depende do sistema. Para temperaturas $T \gg T_K$, α representa o aumento linear da largura do pico com a temperatura do sistema. Utilizando a equação acima e um gráfico da variação da largura do pico com a temperatura é possível obter os valores de α e T_K .

Além da dependência do pico com a temperatura, outra característica marcante da ressonância Kondo é que o pico/vale na posição zero eV se divide em dois sob a ação de um campo magnético [46]. A partir dos anos 90, com o desenvolvimento das técnicas de fabricação de nanoestruturas e da microscopia de tunelamento, o efeito Kondo foi observado em medidas de transporte em pontos quânticos [47, 48], em medidas de STM em adátomos magnéticos [19, 44] e em moléculas contendo íons magnéticos [16, 27, 49, 50].

Para o caso de uma impureza dissolvida em um metal, ocorre o espalhamento dos elétrons itinerantes da banda de condução contínua do metal, pelos estados localizados da impureza, aumentando a resistividade do metal. Por outro lado, ao tratarmos de átomos isolados e moléculas de caráter magnético sobre superfícies metálicas, ocorre que a passagem de corrente através dessas estruturas é limitada, se comparadas aos metais. Na temperatura T_K , surgem os estados virtuais próximos ao E_F do metal para favorecer o transporte de elétrons, aumentando a condutividade elétrica. Ou seja, o fenômeno físico é o mesmo nos dois sistemas, entretanto, o efeito da ressonância Kondo interfere nas propriedades mensuráveis do sistema de maneira oposta.

Inúmeros estudos sobre o efeito Kondo são voltados a átomos magnéticos incorporados em um metal hospedeiro não magnético. Estes sistemas apresentam valores baixos para a temperatura Kondo (da ordem de alguns Kelvins), conseqüentemente, as propriedades de transporte dependentes de spin são perdidas em condições ambiente. Investigações do efeito Kondo em moléculas contendo átomos magnéticos mostram que a temperatura Kondo pode ser da ordem de centenas de Kelvin e dependente da configuração (estrutura ou conformação) da molécula na superfície [16]. Dentre os variados tipos de moléculas estudadas destacam-se as porfirinas.

2.5 Estudo de moléculas de porfirina por STM

Com o intuito de investigar a estrutura eletrônica a nível molecular, medidas de STM/STS têm sido empregadas em inúmeros sistemas com moléculas variadas e substratos de diferentes naturezas. Desde estudos sobre tipos de conformação quando depositadas sobre superfícies metálicas ou filmes isolantes ultrafinos à detecção de modos vibracionais moleculares e efeitos como Kondo e anisotropia magnética, têm ampliado enormemente o entendimento de fenômenos físicos fundamentais. Estudos teóricos mostram que moléculas isoladas de porfirinas livres, i.e., na fase gasosa, apresentam conformação planar (simetria D_{4h}) para o macrociclo [51]. Mas deformações são induzidas pela adsorção das moléculas em superfícies, devido às interações com os estados eletrônicos do substrato suporte e podem modificar consideravelmente a ocupação, valor e largura em energia dos orbitais moleculares.

A maior parte dos trabalhos envolvendo deposição de moléculas utilizam superfícies metálicas com estrutura bem conhecida como substrato. Especificamente moléculas de tetrafenilporfirina de cobalto, formando monocamadas auto organizadas ou isoladas, foram bastante exploradas sobre metais como Ag, Cu, Au, com estruturas compactas (111). Devido a seu acoplamento com o meio, há diferenças bem pronunciadas na conformação e simetria das moléculas dependendo do sítio de acomodação e as imagens topográficas adquiridas por STM são também fortemente dependentes do potencial utilizado durante a varredura. Em geral, as metaloporfirinas revelam uma protuberância no centro do macrociclo porfirínico, relacionada ao orbital d_{z^2} do átomo metálico. No caso da molécula de porfirina sem o centro metálico, há uma diminuição da corrente de tunelamento no macrociclo onde nota-se um vazio na imagem.

Camadas auto-organizadas de moléculas de CoTPP e H_2 TPP foram estudadas sobre Ag(111) por Auwarter e colaboradores. Combinando resultados experimentais e teóricos, pôde-se afirmar que ocorre uma distorção do macrociclo porfirínico e as moléculas apresentam uma conformação do tipo sela quando adsorvidas. A Figura 11 mostra imagens de CoTPP e H_2 TPP sobre Ag(111). Em (b) é apresentada uma monocamada onde aparecem moléculas com e sem o átomo metálico central. Em (c) são mostradas imagens obtidas com diferentes potenciais das moléculas de CoTPP isoladas, em (d) a respectiva curva dI/dV e mapas da condutância diferencial em (a) e (e).

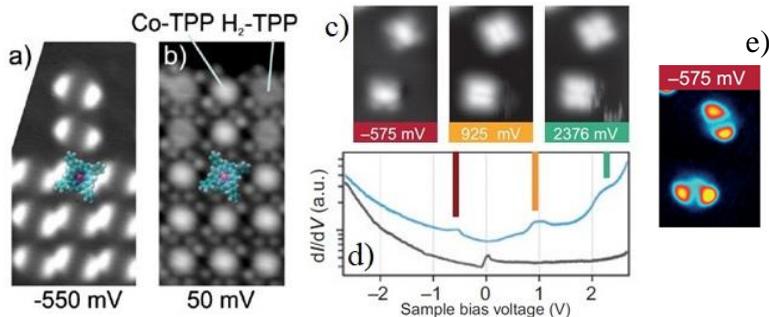


Figura 11: CoTPP e H₂TPP sobre Ag(111). (a) Mapeamento dI/dV para monocamada de CoTPP/H₂TPP a -550 mV e para duas CoTPP isoladas a -575 mV em (e). (b) Imagem de STM obtida com 50 mV e 0,6 nA. (c) CoTPP em diferentes potenciais. d) STS obtido no centro da CoTPP (linha azul) e substrato (linha preta). Figura adaptada das referências [52] e [53].

Para o sistema CoTPP/Ag(111), as posições encontradas nos espectros de STS associadas aos orbitais moleculares são: 1,0 V para LUMO; 2,3 V para LUMO+1; e -0,6 V para HOMO, ou seja, 1,6 eV para o valor de *gap* [52]. Neste trabalho notou-se que, para o intervalo negativo de potencial, referentes aos orbitais ocupados, não aparecem picos no STS de moléculas H₂TPP, aquelas que não possuem o centro metálico. Utilizando um valor de potencial próximo ao HOMO para aquisição do mapa de condutância diferencial na Figura 11(a), pôde-se notar que para -550 mV, apenas moléculas contendo o centro metálico de cobalto (CoTPP) são observadas, enquanto que as H₂TPP são invisíveis neste potencial. Ou seja, tudo indica que o HOMO da CoTPP está relacionado com os estados *d* do cobalto e não puramente com estados do macrociclo porfirínico. Entretanto, em estudos da CoTPP sobre Cu(111) o aparecimento ou não de estados ocupados foi relacionado à conformação da molécula, sendo o HOMO detectado apenas para moléculas em conformação planar, i.e., o HOMO está ausente nas medidas de STS mesmo na molécula contendo Co quando a acomodação no substrato é do tipo sela. Este resultado pode ser explicado pelo aumento da distância entre o átomo central de Co e a superfície metálica nesta configuração [5].

Os efeitos na estrutura eletrônica de moléculas de CoTPP adsorvidas sobre Cu(111) também foram investigados. Do mesmo modo que em Ag(111) e outros metais, a adsorção em Cu(111) induz uma deformação no macrociclo porfirínico do tipo sela (simetria C_{2v}) [51]. Mas neste caso, Weber-Bargioni e colaboradores [5] detectam o HOMO

para este sistema através das medidas de STS. Associam os picos em 0,42 V e 0,8 V aos orbitais LUMO e LUMO+1 e os picos em -0,35 V e -0,6 V ao HOMO e HOMO-1, respectivamente, resultando em um *gap* de energia de 0,77 eV. A conformação de sela diminui o valor do *gap*, que neste caso foi muito menor do que 1,4 eV sugerido em medidas óticas para a conformação planar da molécula de CoTPP.

É interessante ressaltar que o STS mostra-se também como uma ferramenta útil para identificar interações magnéticas, mesmo não sendo originalmente uma técnica com resolução de spin. Em estudos empregando moléculas de CoTPP sobre Au(111), Kim e colaboradores [24] mostram ser possível controlar o surgimento do efeito Kondo no sistema. Quando depositadas sobre Au(111), as moléculas de CoTPP apresentam o pico Kondo característico em 0 V, mas adicionando-se uma molécula de NO ao Co central foi possível “desligar” o efeito, como ilustrado na Figura 12(a). O valor de T_K encontrado para a molécula neste substrato foi 225 K. Igualmente aos outros substratos metálicos, a CoTPP se acomoda em conformação de sela sobre Au(111). As posições dos orbitais podem ser vistas no espectro de STS da Figura 12(b), onde o LUMO é encontrado em torno de 1,5 V enquanto que o HOMO em -0,8 V.

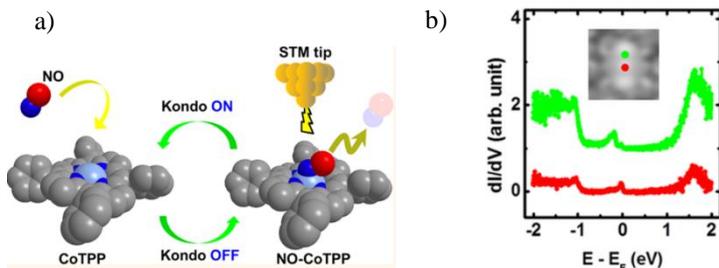


Figura 12: (a) Ilustração do controle sobre o efeito Kondo no sistema CoTPP/Au(111). (b) STS obtido sobre duas posições da CoTPP.

Através da análise de espectros de STS obtidos em variadas posições, foi mostrado que é possível encontrar diferentes valores de T_K para diferentes partes da molécula. Wang e colaboradores [50] utilizaram espectros de STS para investigar a distribuição espacial intramolecular da ressonância Kondo em porfirinas de ferro(II) (FePP) sobre superfícies de Au(111). Concluíram que dependendo da região da molécula – se na posição do átomo de Fe ou nos anéis pirrólicos do macrociclo – diferentes valores para a temperatura Kondo foram estimados, sendo T_K entre 150 e

170 K na posição do Fe e entre 120 e 130 K no macrociclo. Ainda sobre a manipulação do efeito Kondo e temperatura abaixo da qual ocorre, foi mostrado que dependendo do acoplamento da molécula ao substrato, alterado pela configuração planar ou de sela de cobalto-porfirinas, foram obtidos dois valores diferentes de temperatura Kondo. Para moléculas de TBrPP-Co sobre uma superfície Cu(111), onde TBrPP significa 5,10,15,20-tetraquis(4-bromofenil) porfirinas, observou-se $T_K \sim 130$ K para conformação de sela e $T_K \sim 170$ K para planar [54].

Além de serem capazes de suprimir o efeito Kondo, moléculas de NO foram acopladas e removidas do macrociclo central das CoTPP com o intuito de controlar o surgimento de fenômenos de tunelamento inelástico. Em um trabalho recente, moléculas de CoTPP foram depositadas sobre o substrato de Ag(111) e em seguida foram adicionados grupos NO, como ilustrado na Figura 13(a). Este novo grupo NO se liga ao átomo de Co no macrociclo central da molécula e causa uma deformação do tipo sela, não apenas distorcendo o macrociclo, mas também rodando os substituintes com relação ao plano da molécula. Assim, Burema e colaboradores [55] obtiveram medidas de IETS, nas quais os picos antissimétricos com relação a 0 V, característicos do sinal inelástico, foram observados apenas para a molécula NO-CoTPP. Comparando com resultados teóricos, o sinal com energia em 37 meV foi atribuído à vibrações do tipo modo de balanço (*rocking mode*) no plano devido ao grupo N-O-Co. Para a molécula CoTPP sem o grupo NO não foi possível detectar o sinal de IETS.

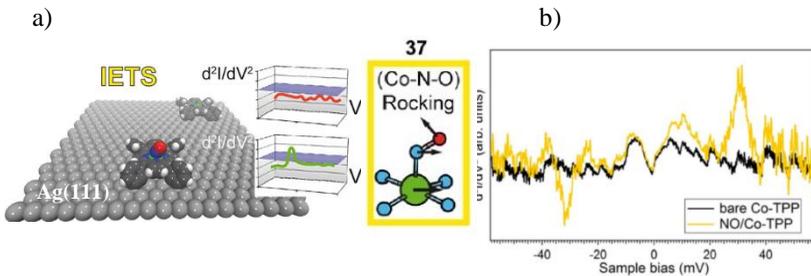


Figura 13: IETS em moléculas de CoTPP depositadas sobre Ag(111). (a) Ilustração das moléculas NO-CoTPP e CoTPP e do modo vibracional acessado por IETS. (b) Curva d^2I/dV^2 medida no centro das moléculas de CoTPP (curva preta) e NO-CoTPP (curva amarela). Figura adaptada da referência [55].

Nos trabalhos já desenvolvidos pelo LFFS em colaboração com o Instituto Max Planck [3, 22, 23] foram depositadas moléculas de CoTPP sobre o substrato metálico Cu(110) e sobre uma camada isolante ultrafina

de $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$. Resultados experimentais e teóricos foram combinados para compreender a estrutura eletrônica da CoTPP nestas superfícies. A Figura 14 apresenta os resultados experimentais, contendo imagens de STM no modo corrente constante e espectros STS medidos em diferentes posições da molécula e do substrato (para descartar efeitos de ponta). No intervalo de potencial utilizado pôde-se identificar os picos referentes aos orbitais moleculares da CoTPP. Para a molécula depositada sobre $\text{Cu}(110)$ os potenciais encontrados para LUMO/LUMO+1 e HOMO são 1,0 V e -0,72 V, respectivamente.

Com o intuito de promover a redução da interação entre os átomos e moléculas e o substrato metálico, a superfície $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$ foi empregada. Nessa superfície, além de os picos serem encontrados em diferentes valores de potencial, as medidas de STS obtidas sobre o átomo de Co e sobre o macrociclo da molécula CoTPP apresentaram um pico no nível de Fermi. Para este sistema, o pico atribuído ao LUMO/LUMO+1 da molécula aparece em 0,92 V do espectro dI/dV e não aparecem picos definidos no intervalo negativo de potencial, apesar de ligeiro aumento na intensidade da condutância diferencial. Sobre este substrato surgem estados próximos a 0 eV no STS da molécula, sugerindo o aparecimento do efeito Kondo.

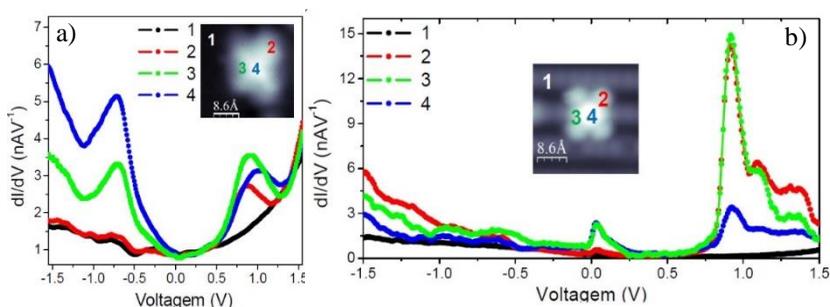
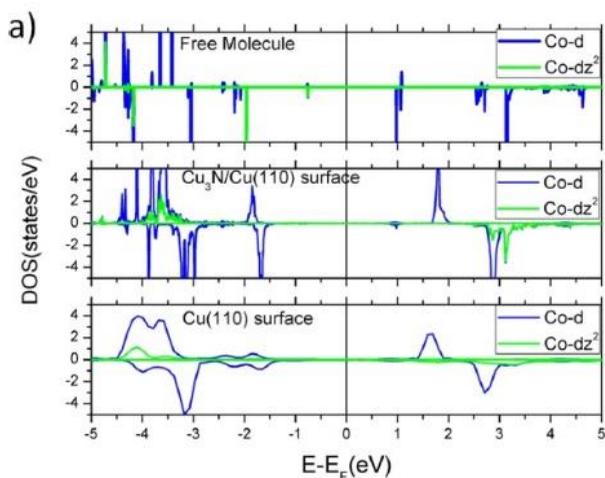


Figura 14: Imagens de STM de CoTPP sobre as superfícies. Medidas de STS obtidas nas posições indicadas. (a) Imagem de STM para CoTPP/ $\text{Cu}(110)$ e respectivos espectros STS. (b) Imagem e STS para o sistema CoTPP/ $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$. Figura da referência [22].

Com o estudo teórico realizado visando a interpretação dos resultados experimentais obtidos neste trabalho, as densidades de estados para CoTPP na fase gasosa ou adsorvidas sobre a superfície metálica $\text{Cu}(110)$ e sobre o filme isolante ultrafino de Cu_3N foram obtidas através de cálculos de primeiros princípios. Na Figura 15 são apresentados os resultados para os estados Co-d e Co- d_z^2 em (a) e para os estados Co-d e

C- π em (b) para estes três casos. Na molécula livre de CoTPP, devido principalmente à contribuição do anel porfirínico, observa-se dois orbitais moleculares (C- π) sendo LUMO e LUMO+1 muito próximos em energia (degenerescência LUMO/LUMO+1). Da comparação destes estados nota-se que os picos são mais alargados para as moléculas sobre Cu(110) do que para Cu₃N, sugerindo que a monocamada isolante diminui o efeito de hibridização que os estados eletrônicos do substrato causam nos orbitais moleculares, resultado de um desacoplamento entre os anéis fenil da molécula e o substrato. Enquanto que da comparação dos picos para Co-d, nota-se que são mais alargados para Cu₃N do que para Cu(110), indicando uma forte hibridização desse orbital, principalmente do Co- d_{z^2} , aumentando a interação entre cobalto-substrato. É esse desacoplamento seletivo que permite que o efeito Kondo ocorra. A temperatura Kondo T_K encontrada para a molécula de CoTPP sobre o substrato Cu₃N-Cu(110) foi de 145 K.

A literatura envolvendo moléculas de porfirina das mais diversificadas é bastante extensa e estes são apenas alguns exemplos de variações de superfícies que podem ser utilizadas como substrato, para controlar as propriedades a nível molecular. Vale ressaltar que há muitas opções que podem ser exploradas, passando pela mudança nos substituintes e do centro metálico, que alteram fortemente as funcionalidades da molécula. Justificando assim, estudos detalhados sobre as propriedades e estrutura eletrônica dessa classe de moléculas e o potencial de empregar filmes ultrafinos isolantes nesses sistemas.



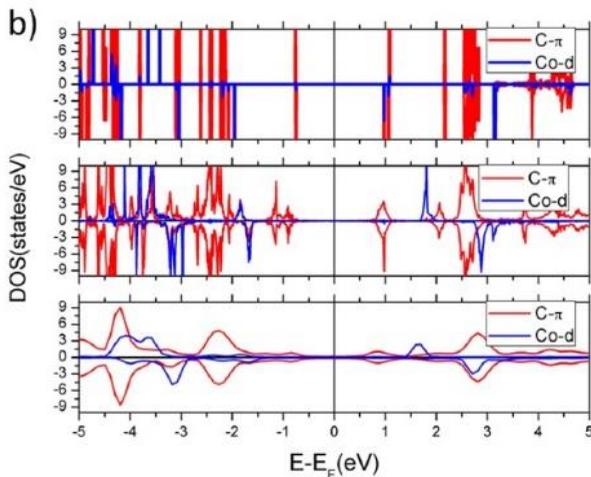


Figura 15: Densidade de estados calculada para a molécula CoTPP em fase gasosa, adsorvida sobre Cu(110) e sobre Cu₃N-Cu(110), para os estados Co-d e Co- d_z^2 em (a) e para os estados Co-d e C- π em (b). [22]

2.6 Teoria dos Funcionais de Densidade (DFT)

O estudo da interação de macromoléculas e superfícies se apresenta como um grande desafio para descrições teóricas conclusivas. Frequentemente, modelos computacionais baseados em métodos de teoria dos funcionais de densidade (DFT) apresentam meios eficientes para as análises e interpretação dos dados experimentais [53]. A teoria de DFT consiste em um conjunto de equações da mecânica quântica baseada na densidade eletrônica, cuja solução fornece o estado fundamental de um sistema quântico. Foi criada por Walter Kohn, que foi agraciado pelo prêmio Nobel de química em 1998, embora a teoria tenha sido formulada em seu artigo de 1964 [56]. Por se tratar de um método que não utiliza dados experimentais, mas apenas parâmetros teóricos, são considerados cálculos de primeiros princípios. A formulação de Kohn trata somente da densidade eletrônica e não de funções de onda, ou seja, propõe que grande parte das grandezas físicas medidas em um sistema pode ser determinadas unicamente pelos funcionais da densidade.

Uma das vantagens da teoria é considerar a presença da interação de correlação entre os elétrons, em geral não tratadas em outros métodos. A possibilidade de analisar sistemas com números elevados de átomos,

com baixo custo computacional comparada a cálculos similares, torna DFT viável para análises em sistemas grandes. O pacote computacional utilizado para a realização dos cálculos foi o “Vienna Ab Initio Simulation Package” (VASP). Entre as aproximações incluídas no pacote para a realização dos cálculos estão:

- Potenciais atômicos descritos por pseudopotenciais. Para o cobre foi utilizado um núcleo de Argônio com duas camadas eletrônicas a mais, a 3s e 3d, tal que Cu - [Ar]3s²3d⁹. Para os outros átomos foram utilizados os seguintes pseudopotenciais, Co - [Ar]3s²3d⁷, C - [He]2s²2p², N - [He]2s²2p³, H - 1s¹. O método utilizado para descrever a interação entre o núcleo e as camadas eletrônicas externas foi o “Projected Augmented Waves” (PAW);
- As funções de ondas nas equações de Kohn-Sham foram descritas com base expandida em ondas planas;

- Condições de contorno periódicas foram utilizadas para simular uma superfície;

- O funcional de troca e correlação utilizado foi do tipo semilocal – GGA (Gradient Generalized Approximation) – Na parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE);

- Os parâmetros utilizados para os cálculos foram: Energia de corte para expansão das funções de onda 400 eV; Valor de força entre átomos para considerar estrutura em equilíbrio 0,01 eV/Å; Foi utilizando uma energia de 6 eV nos orbitais “d” dos átomos de cobalto, dentro do formalismo de DFT+U, para ajustar a interação de correlação eletrônica entre os elétrons; Uma camada de 15 Å foi utilizada como camada de vácuo ao longo da direção z para reduzir a interação entre as imagens das supercélulas de superfície.

3. PARTE EXPERIMENTAL E MÉTODOS

Este capítulo destina-se a descrever o aparato experimental utilizado durante o desenvolvimento deste trabalho. Uma visão geral do equipamento é apresentada na Figura 16. O sistema consiste em duas câmaras separadas, uma usada para as medidas de STM (número 1) e outra para a preparação das amostras (número 2). No local indicado pelo número 3 estão posicionadas as bombas de vácuo iônicas. O manipulador (número 4) permite transferir as amostras da câmara de preparação ao STM. Indicado com o número 5 está o sensor de infravermelho utilizado para monitorar a temperatura do cristal durante a preparação das superfícies. Detalhes sobre o STM, preparação de amostras e sistema de vácuo serão comentados nas próximas seções.

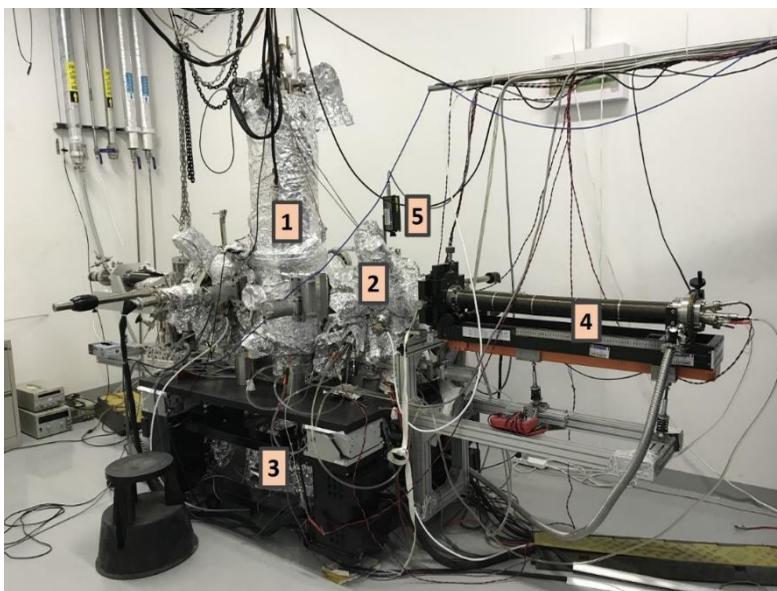


Figura 16: Aparato experimental utilizado nesse trabalho. 1 - STM; 2 - câmara de preparação; 3 - bomba iônica; 4 - Manipulador; 5 - sensor de infravermelho.

3.1 Microscópio de Tunelamento de Baixa Temperatura (LT-STM)

A técnica de microscopia de tunelamento em ultra alto vácuo foi utilizada para obter imagens com resolução atômica/molecular e curvas de condutância versus potencial elétrico (espectroscopia de tunelamento

- STS). As análises foram realizadas em um STM de baixa temperatura construído no laboratório, no qual fios de W ou Pt/Ir foram utilizados como ponta de prova. As pontas eram preparadas através da corrosão eletroquímica de fios policristalinos de W em solução de hidróxido de sódio. As pontas de Pt/Ir eram produzidas simplesmente por um corte diagonal em fios dessa liga. Para uma modificação microscópica do ápice da ponta, durante as medidas, deliberadamente, fazia-se a ponta do STM entrar em contato com o cristal metálico o qual estava sendo analisado, resultando em uma nova ponta.

A Figura 17 mostra um esquema do interior câmara de número 1 da Figura 16, contendo os reservatórios de hélio e nitrogênio líquido em (a) e uma foto do STM especificamente e de uma amostra em (b), que fica na parte inferior da coluna. Nessa configuração experimental a amostra fica posicionada na parte de cima enquanto que a ponta de prova fica abaixo, como indicado na Figura 17(b). Além disso, para a tensão V positiva (negativa) na amostra, em relação à tensão na ponta de prova, o STM investiga os estados desocupados (ocupados) da superfície amostra, com o tunelamento de elétrons da ponta do STM para a amostra (da amostra para a ponta do STM).

No presente estudo também foram feitas medidas de espectroscopia de tunelamento (STS) e espectroscopia de tunelamento inelástico (IETS). Para a realização da espectroscopia o circuito de realimentação é aberto, de modo que a distância entre ponta e amostra é mantida constante enquanto que uma rampa de potencial é aplicada. A variação da corrente em função do potencial é medida e utilizando um amplificador síncrono (*lock-in*) é possível obter a derivada eletrônica da corrente, chamada de condutância diferencial. Utilizando um segundo equipamento *lock-in* é possível adquirir a derivada eletrônica da condutância diferencial, então simultaneamente, os sinais relacionados aos espectros de STS e IETS podem ser adquiridos. Estas medidas espectroscópicas podem ser realizadas em qualquer ponto da amostra e/ou em cada pixel da imagem, dando origem a um mapa dI/dV completo da superfície, que chamamos de condutância diferencial a altura constante.

Na maioria das análises de espectroscopia, uma tensão senoidal de 5 mV foi aplicada à amostra durante a espectroscopia. Para melhorar a relação sinal-ruído nas medidas, para todos os resultados apresentados aqui foram obtidos a partir da média de no mínimo dez curvas adquiridas para o STS e vinte para IETS. Todas as medidas realizadas nas moléculas foram comparadas aos espectros dI/dV e d^2I/dV^2 dos substratos, antes e depois da medida, para evitar efeitos da ponta. Se não especificado

distintamente, todas as imagens ou espectros dI/dV e d^2I/dV^2 foram obtidas a 4,2 K.

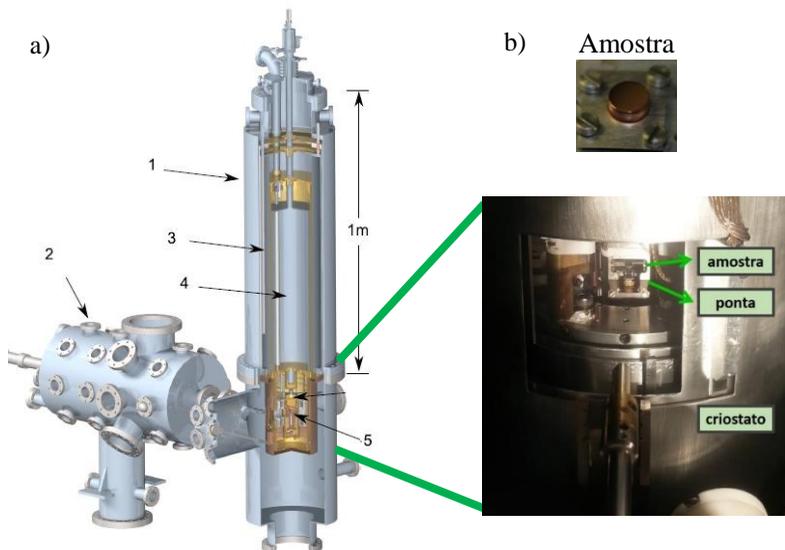


Figura 17: Detalhes do interior da câmara do STM da figura anterior (número 1). Câmara de preparação de amostra (2); reservatório de nitrogênio (3); reservatório de hélio (4); STM (5). Monocristal de Cu e foto do interior do STM em (b). Nessa configuração experimental a amostra fica em cima e a ponta de prova embaixo do STM.

3.2 Preparação das amostras

A preparação das amostras foi realizada em câmaras de ultra alto vácuo (UHV, do inglês *ultra high vacuum*), com pressão de base da ordem de 10^{-10} Torr. Uma das câmaras (número 2) era usada para o tratamento do substrato. As moléculas foram depositadas tanto em temperatura ambiente quanto em baixas temperaturas, de modo que não foram observadas diferenças significativas entre esses dois procedimentos. Na maior parte dos resultados apresentados neste trabalho as moléculas foram depositadas diretamente na posição do STM (câmara 1 da Figura 16), ou seja, à temperatura aproximada de 4 K quando o sistema estava em hélio líquido ou 77 K quando em nitrogênio líquido.

Os monocristais de Cu(100) e de Cu(110) foram submetidos a repetidos ciclos de desbaste iônico (*sputtering*) com argônio (Ar) e recozimento (*annealing*) até que resultasse em uma superfície limpa e uniforme, o que era assegurado por imagens de STM realizadas previamente à preparação das camadas isolantes ou à deposição das moléculas. Para o *sputtering* foi utilizada uma energia de 2000 eV para acelerar os íons de Ar em direção ao cristal, de modo que a limpeza do mesmo ocorresse por desbaste iônico. Após o *sputtering*, para obtenção de uma superfície plana e uniforme, o cristal foi recozido a 800 K.

As camadas isolantes de nitreto de cobre foram preparadas por *sputtering*, com a presença de N₂ na câmara (*N₂-sputtering*). Para a camada de Cu₂N preparada sobre o cristal Cu(100), foi introduzido gás N₂ à pressão 5×10^{-7} Torr com energia de 1000 eV, durante 30 minutos, seguida de *annealing* por cinco minutos a 650 K. Este procedimento conduz à formação de duas regiões distintas no substrato, áreas consistindo de uma monocamada de Cu₂N e outras regiões onde se mantém a superfície de Cu. Esse procedimento foi baseado no trabalho de Gupta et al. [32], com algumas modificações para otimizar os parâmetros para o sistema experimental utilizado.

Para a preparação da camada de Cu₃N sobre o cristal de Cu(110), foi realizado *N₂-sputtering* com o cristal constantemente aquecido à temperatura aproximada de 630 K. O gás N₂ foi introduzido na câmara com pressão de 5×10^{-6} Torr e a tensão de 500 V foi usada para o bombardeamento de íons, durante 70 minutos, seguido de *annealing* por 5 minutos a 650 K. Este procedimento leva à reconstrução da superfície com a formação de linhas paralelas de átomos de nitrogênio. Esse método de preparação foi baseado no trabalho de Ma et al. [33], procedimento que também sofreu alterações de parâmetros buscando a otimização.

Moléculas de tetrafenilporfirina de cobalto (CoTPP) na forma de pó foram obtidas comercialmente da empresa Porphyrin System e purificadas em pressão controlada, através do aquecimento lento do reservatório das moléculas (célula de Knudsen) até temperaturas um pouco mais baixas do que a temperatura para a deposição. Após purificação, as moléculas de CoTPP foram sublimadas termicamente a 450 K e depositadas na câmara do STM com os substratos mantidos em baixas temperaturas (aproximadamente em 77 K ou 4 K) durante tempos de até 120 s.

Detalhes adicionais do aparato experimental utilizado são apresentados na Figura 18, mostrando os controladores dos equipamentos, bem como parte das câmeras já apresentadas na Figura 16,

vistas de outro ângulo. Do lado esquerdo é possível observar os controladores dos experimentos, onde estão os sensores de pressão (4), controlador para realizar o *annealing* (fonte de alta tensão 5) e sputtering (6), bem como as fontes de tensão (7) utilizadas para aquecer as moléculas até a sublimação e o controlador do RHEED - Reflection High Energy Electron Diffraction (8) utilizado para analisar as superfícies durante a preparação das amostras (resultados não mostrados). Na direita, as já mencionadas câmaras de preparação (2) e manipuladores das amostras, câmara do STM (1) e o invólucro onde se localiza a célula de Knudsen contendo as moléculas (3).

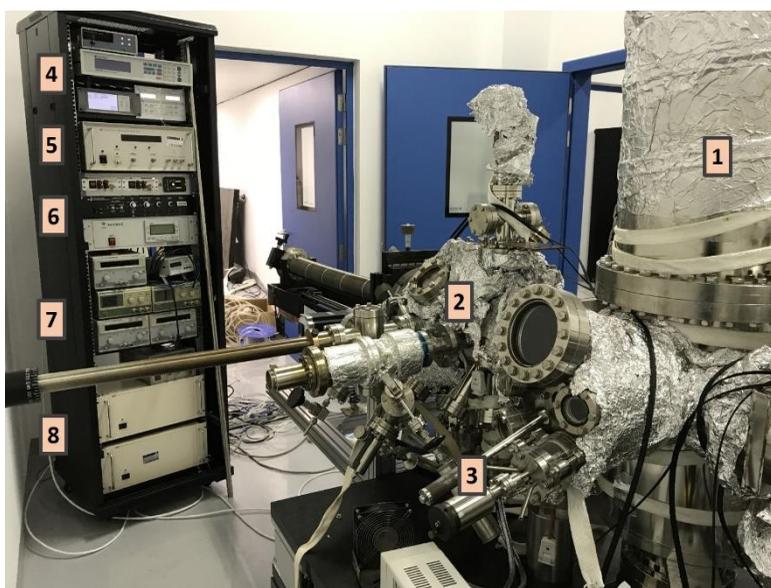


Figura 18: Detalhes experimentais. Na direita parte da câmara de UHV e na esquerda os controladores dos experimentos. 1 - STM; 2 - câmara de preparação; 3 - moléculas de CoTPP; 4 - sensores de pressão; 5 - fonte para o annealing; 6 - controlador do sputtering; 7 - fontes de tensão; 8 - RHEED.

3.3 Sistema de Ultra Alto Vácuo (UHV)

Todas as amostras preparadas e as medidas realizadas nesse trabalho foram realizadas sob condições controladas de temperatura e pressão. A pressão base das câmaras era da ordem de 10^{-10} Torr, correspondente a chamada região de ultra alto vácuo. Para possibilitar

pressões dessa ordem de grandeza, além do processo conhecido como *bake-out*, no qual as câmaras são aquecidas por um tempo longo com o intuito de remover principalmente moléculas de água, se faz necessário um sistema complexo compreendendo várias bombas de vácuo.

A bomba mecânica é a responsável pelo chamado vácuo primário, expulsando os gases presentes a partir da pressão atmosférica. Normalmente é utilizada como bomba de apoio, tendo a função de iniciar o processo para que então outra bomba continue reduzindo a pressão. Comumente a bomba turbomolecular, que não opera a partir da pressão atmosférica, é a segunda etapa, funcionando através de um sistema rotativo de palhetas, transferindo momento para as moléculas de gases residuais, podendo atingir pressões da ordem de 10^{-8} Torr. Ressaltando que a bomba mecânica continua operando juntamente com a turbomolecular. A partir dessa pressão se torna necessária a entrada de bombas iônicas, classificadas como bombas de aprisionamento, que operam em pressões inferiores a 10^{-8} Torr. Essas bombas funcionam com campos elétricos que direcionam os íons para as paredes da bomba onde são aprisionados. Os átomos na atmosfera da câmara são ionizados por meio de colisões dos elétrons de um feixe normalmente gerado em um filamento (bombas de cátodo quente). A grande vantagem desse tipo de bomba é que, por não ter partes móveis, não adiciona ruídos ao sistema, fator muito importante quando se trata de medidas de STM que são altamente sensíveis aos ruídos externos. E, por fim, a bomba de sublimação de titânio (TSP – Titanium Sublimation Pump) que é acionada de tempos em tempos para auxiliar no processo, a qual precisa trabalhar em conjunto com uma bomba iônica ou turbomolecular. No caso da TSP, uma diferença de potencial é aplicada aos terminais de um filamento de Ti e devido à alta corrente elétrica, átomos de titânio são sublimados. Pela tendência de outros gases, sobretudo H_2 serem adsorvidos em camadas de Ti, os átomos e moléculas dos gases residuais são aprisionados, tornando possível reduzir ainda mais a pressão na câmara.

As câmaras de preparação das amostras (evaporação das moléculas, tratamento dos monocristais metálicos e preparo das camadas isolantes) e de medidas de STM, bem como a pré-câmara (*load-lock*) e as bombas de vácuo eram separados por várias válvulas para, em condições normais, manter o sistema em baixíssima pressão sempre que possível.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo são apresentados os resultados experimentais das moléculas de CoTPP sobre três substratos diferentes: um monocristal de Cu(110) e duas variações de filmes ultrafinos isolantes de nitreto de cobre, $\text{Cu}_3\text{N-Cu(110)}$ e $\text{Cu}_2\text{N-Cu(100)}$. Uma análise complementar de moléculas de H_2TPP sobre Cu(110) é comentada brevemente. Buscando uma melhor interpretação dos resultados também são apresentados estudos teóricos para CoTPP sobre superfícies $\text{Cu}_2\text{N-Cu(100)}$ e Cu(100).

4.1 Filme ultrafino de Cu_3N sobre Cu(110)

O procedimento realizado para a formação da camada de Cu_3N (ver seção experimental 3.2) resulta em um arranjo interessante para deposição de moléculas e átomos isolados, pois apresenta um padrão de linhas paralelas de átomos na superfície, como mostrado na Figura 19(a) e (b). Esta camada pode auxiliar no desacoplamento entre os níveis de energia dos orbitais moleculares e a banda de energia contínua do metal. Também pode atuar como blocos de construção (building blocks) para dispositivos eletrônicos ou como molde para crescimento de um arranjo de nanofios [57]. O esquema da estrutura atômica dessa camada com os átomos de N mais elevados (N_t) na reconstrução com periodicidade $p(2 \times 3)$ é apresentado na seção 2.2, onde mostra que a distância entre dois átomos de N de duas trincheiras paralelas é 11 Å. A Figura 19(a) é uma imagem de STM obtida com potenciais negativos (onde os pontos de maior brilho mostram a ausência de átomos de N) foi escolhida por apresentar uma falha na reconstrução da superfície no padrão de trincheiras, possibilitando a visualização das camadas intermediária e inferior de N (N_m e N_b). Para imagens adquiridas com potenciais negativos os defeitos na reconstrução se apresentam com um brilho bem intenso. Na Figura 19 (c) e (d) são apresentadas as curvas das medidas de corrente versus potencial e da condutância diferencial versus potencial para a camada de Cu_3N . A ponta do STM foi posicionada sobre uma das partes claras da imagem, i.e., sobre a linha de N no momento da medida, de todo o modo, não foi observada diferença significativas para as medidas realizadas nas partes escuras.

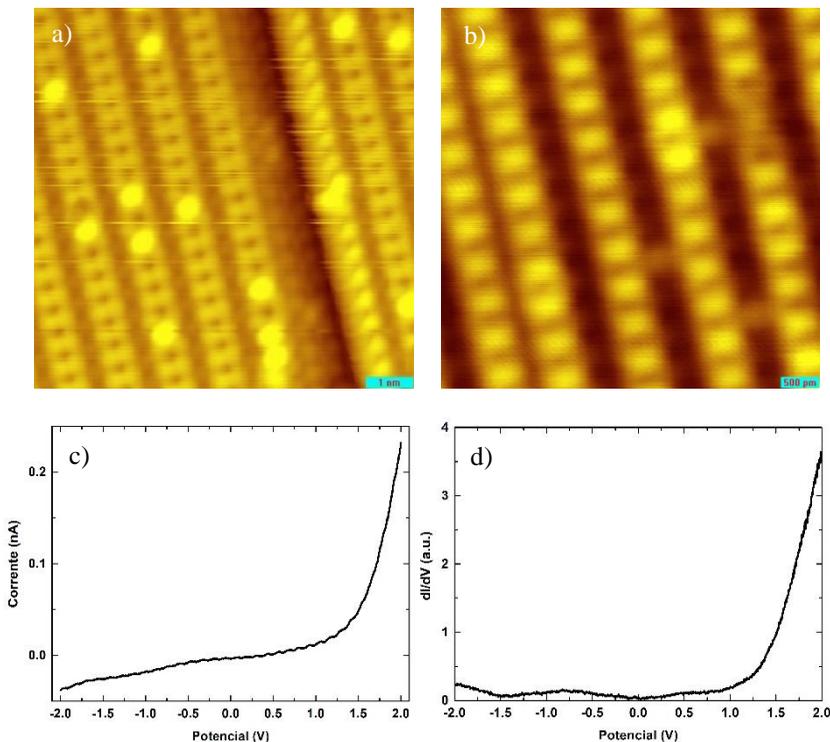


Figura 19: Camada de Cu_3N -Cu(110) utilizada como substrato para depositar moléculas de CoTPP. Os parâmetros de imagem foram $V = -1,0$ V e corrente de tunelamento $i = 230$ pA em (a) e $V = 0,6$ V e $i = 230$ pA em (b); c) Curva $I \times V$ com ponta posicionada sobre a linha de átomos de N do substrato e em (d) curva dI/dV .

O mesmo comportamento isolante da camada Cu_3N é observado para o filme de Cu_2N , como será visto na próxima seção. Através das medidas $I \times V$ e dI/dV , nota-se baixos valores de corrente para o todo o intervalo de potencial medido e um *gap* maior que 3 eV.

4.2 Filme Ultrafino de Cu_2N sobre Cu(100)

O procedimento realizado para a formação da camada de Cu_2N (ver seção experimental 3.2) resulta em duas regiões diferentes no substrato, como mostrado na Figura 20 em (a) e (b). As áreas escuras consistem em monocamadas de Cu_2N e as partes mais claras são regiões

de Cu(100), sem a presença de N. Estas ilhas de Cu_2N aparecem nas imagens de STM como depressões de 0,16 nm, valor similar ao encontrado em outros trabalhos. Quando a saturação de cobertura é atingida, filmes quase contínuos são formados, onde grandes terraços de nitreto de cobre são separados por trincheiras que surgem para aliviar a tensão da superfície, como pode ser visto em algumas partes da Figura 20 (a). Em (c) é mostrada uma imagem de STM com resolução atômica da camada de Cu_2N , onde os átomos de N estão entre as posições dos átomos da rede de Cu. Como já descrito na literatura, o contraste nas imagens da periodicidade $c(2 \times 2)$ de Cu_2N é dependente da voltagem utilizada para a aquisição das imagens [32]. Para potenciais negativos, caso da imagem da Figura 20 (c), os pontos claros representam os átomos de N e os escuros os de Cu. A distância média entre os átomos de Cu encontrada através da imagem é de 3,5 Å, sendo que o parâmetro de rede da estrutura cúbica de face centrada do Cu é 3,61 Å [58].

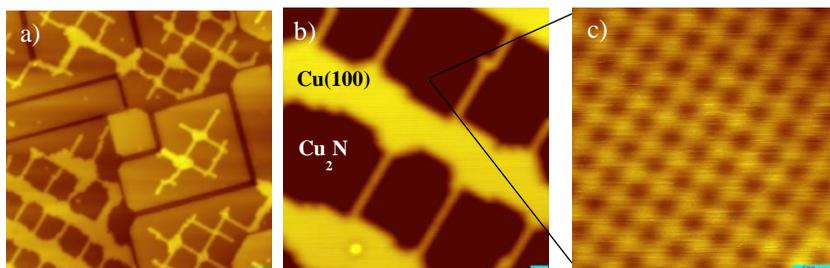


Figura 20: Camada de Cu_2N utilizada como substrato. Os parâmetros de aquisição das imagens foram a) $V = 1,0$ V e corrente de tunelamento $I = 300$ pA; b) $V = -200$ mV e c) $I = 1,40$ nA; c) Imagem topográfica de alta resolução da área de Cu_2N . $V = -300$ mV e $I = 20$ pA.

Na **Figura 21** são apresentadas as curvas $I \times V$ e de condutância diferencial versus potencial para a camada Cu_2N , com a ponta do STM posicionada em uma região uniforme da amostra, como a da Figura 20 (c). Como pode ser observado nos dois gráficos, a camada Cu_2N apresenta um comportamento isolante, com um *gap* de energia de 3,0 eV e mantendo baixos valores de corrente por todo o intervalo de potencial medido.

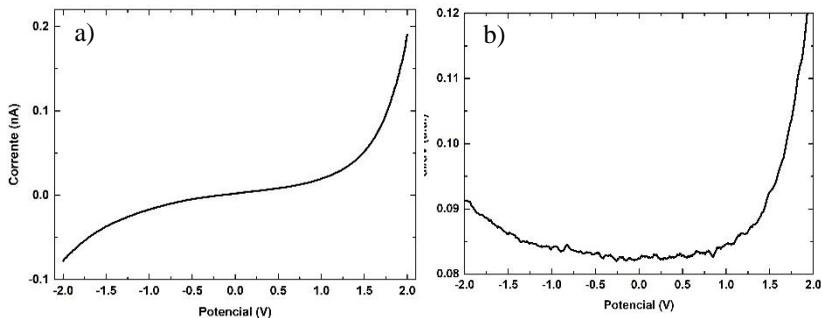


Figura 21: Medidas realizadas sobre a monocamada Cu_2N . Curvas a) $I \times V$ e b) dI/dV .

4.3 CoTPP e H_2TPP sobre Cu(110)

Inicialmente as moléculas de CoTPP foram depositadas diretamente sobre o monocristal de Cu(110) para otimizar os parâmetros de deposição. Parâmetros tais como temperatura e tempo de deposição foram determinados de modo que não houvesse aglomeração de moléculas no substrato, possibilitando que estas fossem medidas de forma isolada. As moléculas foram depositadas à temperatura de 450 K e por tempos de no máximo 120 s. O resultado pode ser observado na **Figura 22**, onde são observadas diferentes regiões do substrato, sendo que na **Figura 22** (a), imagem com maior área de varredura, pode ser observado um degrau atômico.

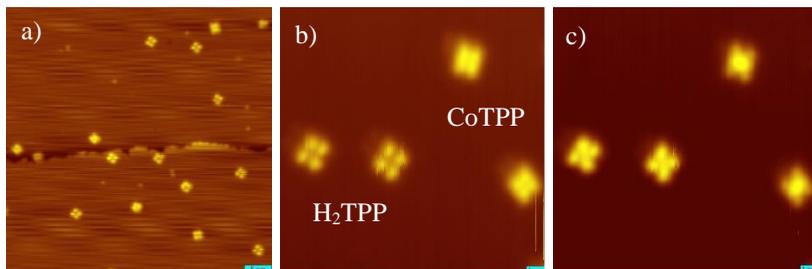


Figura 22: Moléculas de CoTPP e H_2TPP sobre diferentes regiões da superfície do cristal de Cu(110). Os parâmetros das imagens foram a) $V = 1,0$ V e $i = 200$ pA; b) $V = 1,0$ V e $i = 200$ pA; c) $V = -1,0$ V e $i = 200$ pA.

As moléculas de CoTPP foram adquiridas comercialmente da empresa Porphyrin System. É comum que uma parte dessas moléculas não possua o átomo central de Co no macrociclo, ou ainda é possível que o cobalto seja removido durante o processo de purificação e/ou deposição, de modo que o caráter magnético é perdido. Desta maneira, são depositadas no substrato ambas as moléculas, CoTPP e também H₂TPP. A diferença entre os dois tipos de moléculas – as que possuem o átomo de Co no anel central (CoTPP) e as que não possuem (H₂TPP) – pode ser vista na **Figura 22** em (a) e (b), onde as duas moléculas da esquerda são H₂TPP e as duas à direita são CoTPP. Para potenciais negativos essa diferença na topografia é mais nítida do que para potenciais positivos, isso será discutido mais adiante.

Os dois tipos de moléculas são observados em imagens com maior magnificação (área de varredura menor) na **Figura 23**, onde fica evidente que em (a) aparece a molécula CoTTP com intenso brilho no centro e em (b) aparece a molécula H₂TPP com o anel central vazio. O aumento na corrente de tunelamento no centro da CoTPP se deve ao orbital d_z^2 do cobalto situado no macrociclo porfirínico. As duas imagens foram obtidas com potenciais negativos e mesmos parâmetros de aquisição, de modo que pode-se confiar na distinção entre as duas. Um fato interessante de ser comentado sobre a molécula de H₂TPP é que era mais difícil conseguir imagens ou medidas de STS de qualidade (note o “ruído” na imagem da H₂TPP). Sendo que esse tipo de molécula parecia ser menos estável no substrato de Cu e era mais facilmente movida na superfície pela ponta durante a varredura.

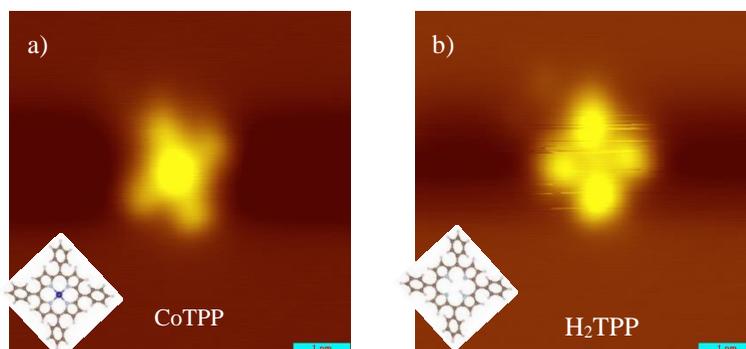


Figura 23: Imagens de STM para moléculas na superfície do cristal Cu(110). a) Molécula CoTTP. Imagem obtida com $V = -0,5$ V e $i = 220$ pA; b) Molécula H₂TPP. Imagem obtida com $V = -0,5$ V e $i = 220$ pA; inset: representação das moléculas CoTTP e H₂TPP, respectivamente.

Outra distinção que pode ser observada nas imagens de STM obtidas no modo corrente constante para as moléculas depositadas diretamente sobre Cu(110) é a diferença no contraste da imagem quando potenciais positivo ou negativo são utilizados para a varredura. Para uma mesma molécula de CoTPP, como mostra a Figura 24, é possível notar uma diferença marcante entre as imagens. Esta é a mesma molécula de CoTPP mostrada na **Figura 23**(a), agora obtida com potenciais negativo em (a) e positivo em (b). Na Figura 24 (c) é apresentada a condutância diferencial obtida com corrente constante para a CoTPP, i.e., o sinal do *lock in* é detectado durante a varredura para formação da imagem. No potencial utilizado para obtenção desta imagem (0,57 V) a molécula aparece como dois lóbulos, bem semelhante aos resultados da literatura para outros substratos metálicos (veja Figura 11 na seção 2.4 para comparação das figuras abaixo). Este valor de tensão foi escolhido devido ao espectro dI/dV obtido sobre esta molécula.

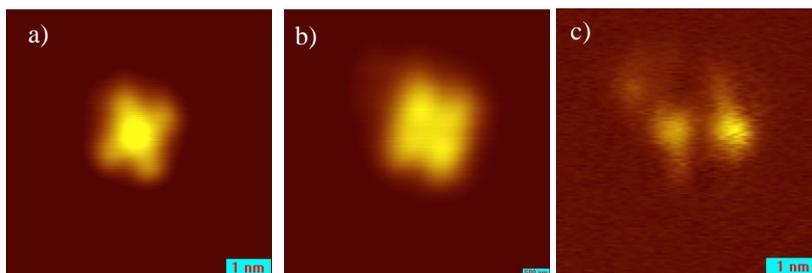


Figura 24: Imagens para uma mesma molécula de CoTPP na superfície do cristal de Cu(110). Os parâmetros das imagens foram a) $V = -0,5$ V e $i = 220$ pA; b) $V = 0,5$ V e $i = 220$ pA. c) Mapa da condutância diferencial a corrente constante obtida com potencial $V = 0,57$ V.

Para os dois tipos de moléculas foram adquiridas imagens da derivada da corrente para um potencial fixo. Analisando a Figura 25, obtida com potencial negativo $V = -500$ mV, fica evidente separar as moléculas que possuem o centro metálico, sendo apresentada em (b) a derivada da corrente de (a). Outra importante característica para diferenciar as duas moléculas é o perfil de altura aparente mostrado na Figura 25(d), onde a CoTPP mostra um centro cuja altura é mais elevada que o da molécula de H_2TPP . Uma melhor referência de altura é apresentada em (c) com escala de cores, representando variação da altura aparente de alaranjado (baixo) para rosa (alto).

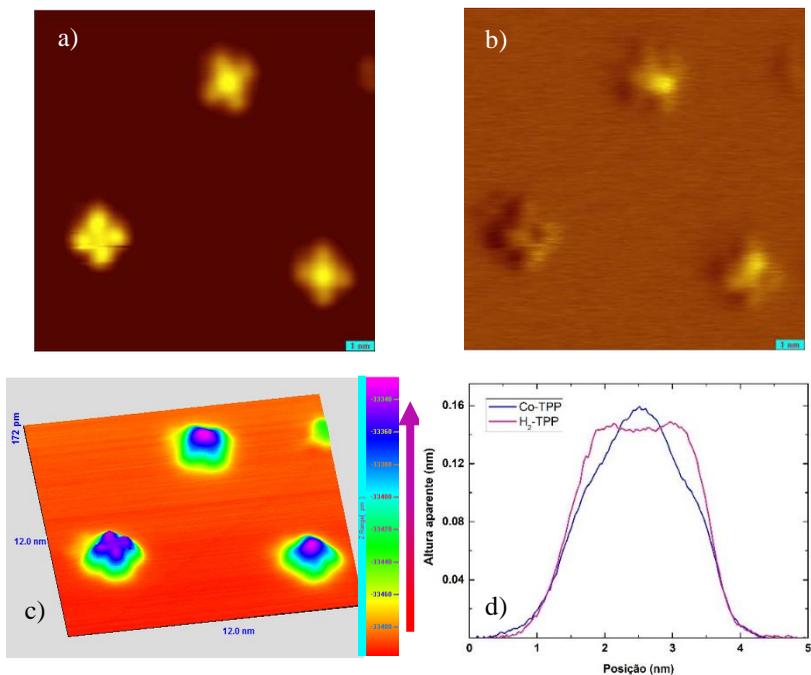


Figura 25: Moléculas de CoTPP sobre o cristal Cu(110). Imagem topográfica obtida com os parâmetros $V = -1,0$ V e $i = 200$ pA em (a) e (c). Condutância diferencial a corrente constante em (b) obtida com $V = -500$ V. d) Perfil de altura das moléculas H_2 TPP e CoTPP.

Curvas de condutância diferencial dI/dV foram obtidas para a molécula CoTPP sobre Cu(110). A Figura 26(b) apresenta medidas em diferentes regiões da amostra como indicado pelos pontos na imagem em (a). A curva preta é uma medida direta na superfície do substrato de cobre (para critérios de comparação) e as curvas azul, vermelha e alaranjada são medidas de STS realizadas sobre o centro da molécula, no macrociclo porfirínico e sobre o anel fenil, respectivamente. Observam-se picos pouco intensos e alargados sem variação de posição para todas as medidas obtidas sobre a molécula. Com a ponta do STM sobre o átomo de Co, sobre o macrociclo porfirínico ou sobre o anel fenil o orbital LUMO é observado próximo de 0,65 V e o HOMO em torno de -0,75 V. Notam-se diferenças entre as intensidades dos espectros, para potenciais negativos fica mais evidente a medida no anel fenil enquanto que para o Co o pico é mais intenso na região positiva de potencial.

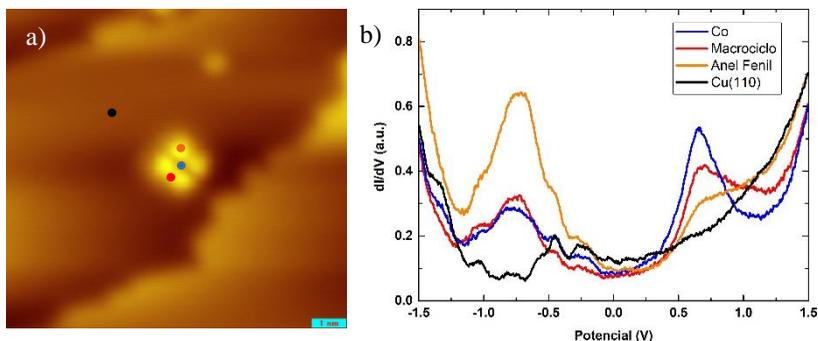


Figura 26: a) Imagem de STM obtida com $V = 1,0$ V e $i = 200$ pA e b) curvas de STS para a molécula sobre Cu(110) obtidas nas posições dos pontos coloridos. As curvas dI/dV são para ponta do STM posicionada sobre o substrato (linha preta); átomo central de Co (linha azul); macrocielo porfirínico e anel fenil (linha alaranjada).

Estes valores diferem dos encontrados na literatura (ver seção 2.5). Variados valores de potencial são atribuídos aos orbitais moleculares da CoTPP depositada sobre outros substratos metálicos. Por exemplo, para o sistema CoTPP/Cu(111), observa-se o LUMO em 0,42 V e o LUMO+1 em 0,8 V, e os picos em -0,35 V e -0,6 V HOMO e HOMO-1, respectivamente [5]. Já para o substrato de Ag(111), são obtidos picos em 1,0 V para LUMO, 2,3 V para LUMO+1 e -0,6 V para HOMO [52]. As posições dos picos encontradas neste trabalho diferem até mesmo de outros estudos no mesmo sistema, CoTPP/Cu(110), no qual os valores 1,0 e -0,72 V são atribuídos ao LUMO/LUMO+1 e HOMO, respectivamente [22]. Entretanto, também há uma diferença notável entre a imagem obtida neste trabalho e na referência citada, sendo que estas discrepâncias podem ser atribuídas às possíveis diferenças na conformação da molécula quando adsorvida no substrato (ver inset na Figura 14 para comparação).

Para medidas sobre as moléculas de H_2TPP não foi possível observar picos nas curvas dI/dV e, como já mencionado, havia dificuldade durante a aquisição tanto das imagens quanto dos espectros de STS. Já foi relatado na literatura para H_2TPP sobre substrato de Cu_3Au a ausência do HOMO nas medidas de condutância e combinado com estudos teóricos, conclui-se que não há hibridização significativa entre molécula e superfície e, conseqüentemente, a corrente de tunelamento é muito pequena na região de energia do HOMO [23]. De todo modo, o interesse maior deste trabalho é o estudo das moléculas magnéticas de CoTPP

depositadas sobre camadas ultrafinas de nitreto de cobre, que serão analisadas nas seções seguintes.

4.4 CoTPP sobre $\text{Cu}_3\text{N-Cu(110)}$

Moléculas isoladas de CoTPP foram depositadas sobre a superfície $\text{Cu}_3\text{N-Cu(110)}$ utilizando os parâmetros descritos na seção 4.3, de modo a obter o mínimo de aglomerados. Observa-se na Figura 27(a) que as moléculas são adsorvidas em variadas posições da reconstrução das linhas paralelas de átomos de N. O comportamento das moléculas quando depositadas nesse substrato já foi objeto de estudo de trabalhos anteriores do grupo LFFS [3, 22, 23] e, a título de comparação, foram escolhidas para as análises as moléculas posicionadas com os anéis fenil entre as trincheiras, ou seja, com centro do macrociclo porfirínico (átomo de Co) posicionado sobre a linha de átomos de N, como a da Figura 27(b).

Sabe-se que esta posição otimiza a energia do sistema molécula-superfície, conforme calculado por DFT e que o átomo de Co no anel central estaria posicionado diretamente sobre um átomo de N, com um distância $d_{\text{Co-N}}=2,72 \text{ \AA}$ entre eles [22]. Distintamente do que ocorre para o substrato de Cu(110) , pode-se observar um brilho intenso no centro da molécula devido ao átomo de Co quando utilizados potenciais positivos para aquisição das imagens topográficas.

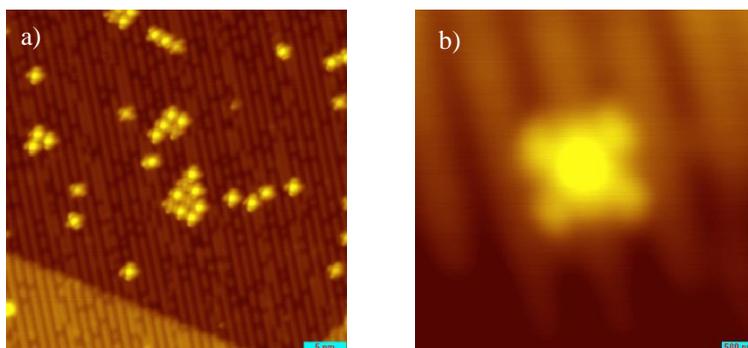


Figura 27: a) Imagem de STM das moléculas isoladas ou em aglomerados depositadas sobre a superfície $\text{Cu}_3\text{N-Cu(110)}$. Parâmetros: $V = 1,1 \text{ V}$ e $i = 200 \text{ pA}$ e b) Molécula de CoTPP isolada sobre a linha de átomos de N. Parâmetros: $V = 1,0 \text{ V}$ e $i = 230 \text{ pA}$.

Medidas de STS foram realizadas em diferentes posições da molécula e são apresentadas na **Figura 28**. Para potenciais positivos, ou seja, na região dos orbitais desocupados, são observados picos bastante pronunciados e estreitos enquanto que não aparecem picos bem definidos para potenciais negativos. A curva preta é a medida no substrato para comparação, a alaranjada foi obtida sobre o anel fenil, a vermelha sobre o macrociclo porfirínico e a azul sobre o átomo de cobalto, no centro da molécula. Para esta posição central são observados dois picos com valores próximos, em 1,24 V e em 1,44 V, sendo atribuídos ao LUMO e LUMO+1, respectivamente. Para a curva dI/dV obtida sobre o anel fenil apenas o pico em 1,44 V é observado e na medida sobre o anel pirólico são vistos os dois picos, bem intenso em 1,44 V e não tão evidente em 1,24 V. No intervalo de potencial negativo, pode-se observar certo aumento da condutância para as medidas sobre a molécula a partir de 1,20 V, podendo estar associado ao HOMO, mais perceptível na curva para o centro de Co.

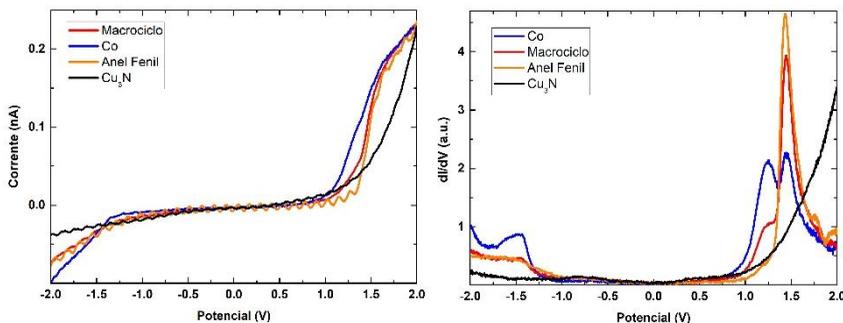


Figura 28: Curvas dI/dV para a molécula CoTPP sobre a superfície $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$ da Figura 27(b), onde a linha azul é a medida com a ponta posicionada no átomo de cobalto e a linha laranja no anel fenil. Parâmetros de estabilização: $V = 2,0$ V e $i = 230$ pA.

Os valores encontrados para os orbitais moleculares desocupados são semelhantes aos relatados na literatura, como por exemplo para CoTPP depositada sobre Au(111) (a menos do sinal em 0 V, ver Figura 12) [24]. Entretanto, na referência [22] o LUMO foi identificado em 0,92 V, deslocamento consideravelmente grande para um mesmo sistema. Além do mais, nestes dois trabalhos mencionados são observados picos em 0 V, sugerindo fortemente o aparecimento do efeito Kondo nas medidas. Com as análises experimentais e cálculos teóricos concluiu-se que a monocamada de Cu_3N sobre Cu(110) desacopla os anéis fenil da

superfície metálica ao mesmo tempo aumenta a hibridização entre o Co e o substrato, resultando em um forte acoplamento do centro de cobalto da molécula com o átomo de nitrogênio mais elevado da Cu_3N , devido principalmente à interação $\text{Co}-d_z^2/\text{N}-p_z$, justificando o aparecimento do pico Kondo.

Na Figura 29 são apresentadas imagens da derivada de corrente obtidas com três valores de potencial diferentes, 1,5, 0,7 e 0,5 V. Para o potencial de 1,5 V, valor próximo ao LUMO, nas posições esperadas para os anéis fenil pode ser visto um brilho intenso, indicando que a densidade eletrônica (em torno do potencial utilizado) é fortemente localizada nestes anéis. Para valores de potenciais dentro do *gap*, como 0,7 V, não é possível observar a molécula, apenas uma sombra sobre o substrato (diminuição da corrente de tunelamento). Com a diminuição do potencial, o centro metálico começa a se tornar visível e para a medida realizada a 0,5 V, pode-se observar o brilho devido ao cobalto além de alguns traços do substrato.

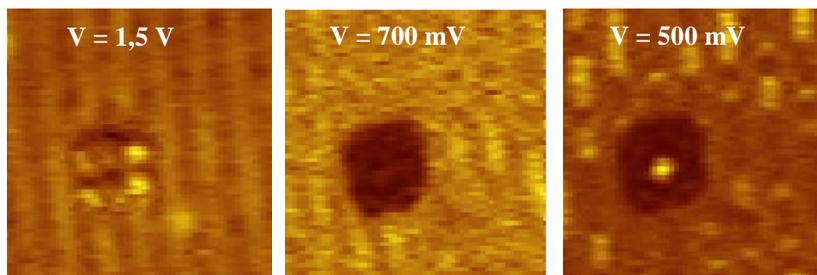


Figura 29: Mapas da condutância diferencial a altura constante para CoTPP sobre $\text{Cu}_3\text{N}-\text{Cu}(110)$ obtidas com diferentes potenciais: 1,5 V; 0,7 e 0,5 V.

4.5 CoTPP sobre $\text{Cu}_2\text{N}-\text{Cu}(100)$

Como mencionado anteriormente (seção 4.2), a camada de Cu_2N sobre $\text{Cu}(100)$ não recobre uniformemente a superfície do substrato, restando regiões terminadas em Cu. Deste modo, grande parte das moléculas acabam depositadas nessas superfícies de Cu metálicas. O restante das moléculas ficam depositadas nas camadas de Cu_2N ou são acomodadas em interfaces, isto é, parte da molécula fica sobre o $\text{Cu}(100)$ descoberto e parte sobre a camada de Cu_2N . Se comparadas estas situações, de moléculas total ou parcialmente sobre Cu_2N , os comportamentos observados são diferentes, tanto na topografia quanto

nas medidas de STS. A Figura 30(a) mostra as áreas distintas do substrato, exemplificando os diferentes sítios de adsorção das moléculas, ou seja, sobre Cu (molécula 1), sobre a camada Cu_2N (molécula 2) ou mesmo parte da molécula em Cu e parte na camada Cu_2N (molécula 3). Na Figura 30(b) podem ser observadas duas moléculas que se acomodaram na superfície metálica do cobre. Essa imagem especificamente apresenta alta resolução e foi obtida utilizando como sonda uma molécula de CoTPP que se encontrava adsorvida na ponta do STM. Algumas vezes foi observado esse comportamento, i.e., quando a ponta do STM capturava uma das moléculas presentes na superfície do substrato havia uma melhora significativa na resolução das imagens. Na maior parte das análises, foram escolhidas moléculas posicionadas inteiramente na camada Cu_2N , como no caso da molécula da Figura 30(c).

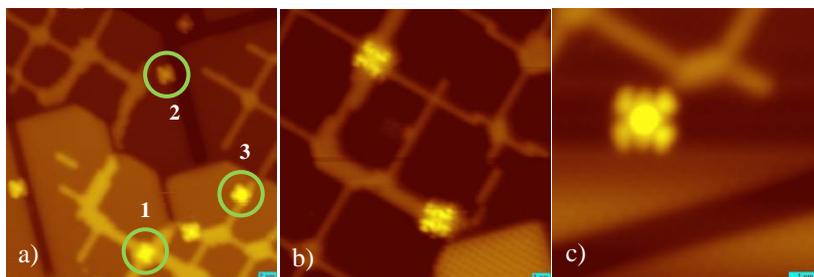


Figura 30: Imagem típica das moléculas. CoTPP depositadas sobre o substrato $\text{Cu}_2\text{N-Cu}(100)$. Imagem de CoTPP sobre regiões de Cu em (b) e sobre a camada de Cu_2N em (c). Parâmetros de aquisição das imagens: a) $V = 1,0$ V e $i = 140$ pA; b) $V = 1,0$ V e $i = 1000$ pA; c) $V = 0,5$ V e $i = 90$ pA.

Serão analisados os três casos mencionados acima, apresentando imagens topográficas e medidas de STS das moléculas adsorvidas em diferentes sítios do substrato. As curvas dI/dV apresentadas a seguir foram obtidas no macrociclo central da molécula de CoTPP e as medidas do substrato adquiridas na vizinhança das moléculas, para comparação.

Uma imagem de STM típica de CoTPP sobre a camada de Cu_2N é mostrada na Figura 31(a). Para potenciais positivos a molécula aparece com um brilho intenso no centro, devido ao átomo de cobalto no macrociclo da porfirina e circundado por quatro anéis fenil. Na Figura 31(b) são apresentados espectros dI/dV obtidos sobre o centro da molécula de CoTPP e sobre a camada de Cu_2N na vizinhança. No intervalo de potencial de $-1,5$ a $1,5$ V são observados dois picos associados aos orbitais moleculares quando a ponta foi posicionada no

centro da molécula (curva azul) e nenhum pico para o substrato Cu_2N (curva preta). Além de um patamar discreto em torno de 0,6 V, as curvas de STS mostram picos bem definidos em -1,13 V e o em 1,30 V, associados ao HOMO e LUMO, respectivamente. Estas posições dos picos descrevem um *gap* de 2,43 eV entre os orbitais moleculares, ou seja, neste substrato observa-se um aumento considerável do *gap* se comparado ao obtido para molécula CoTPP sobre a superfície metálica de Cu(110) ou mesmo sobre a camada Cu_3N -Cu(110). Este resultado sugere que o acoplamento eletrônico é menor entre o sistema molécula-substrato nesta superfície. Cálculos de DFT mostram que o *gap* em energia entre HOMO e LUMO para a molécula de CoTPP na fase gasosa é 2,5 eV [5], valor muito próximo do obtido experimentalmente neste caso, ou seja, sobre essa camada, a molécula pode ser estudada em condição próxima a de uma molécula livre.

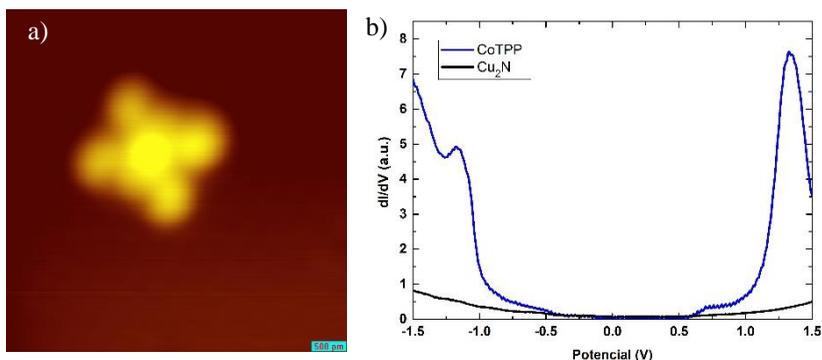


Figura 31 a) Imagem topográfica obtida com corrente constante de Co-TPP no topo da camada de Cu_2N . O *gap* de tunelamento foi ajustado em 1,0 V e $i = 20$ pA para obter a imagem b) Medidas de STS. A linha azul representa a medida quando a ponta foi posicionada no centro da molécula e a linha preta quando a ponta estava sobre a superfície do Cu_2N . Os espectros foram obtidos com o feedback desligado nos parâmetros iniciais de $V = 1,5$ V e $i = 500$ pA.

A Figura 32 apresenta duas imagens topográficas da mesma molécula de CoTPP sobre Cu_2N -Cu(100), obtidas utilizando valor positivo de potencial em (a) e potencial negativo em (b). O brilho central devido à densidade eletrônica do átomo de Co aparece nas imagens adquiridas com potenciais positivos Cu_2N -Cu(100). Ao contrário das imagens da CoTPP sobre Cu(100), nas quais o brilho pronunciado no centro da molécula era observado para potenciais negativos, como já

analisado na seção 4.3. A diferença no brilho das moléculas, comparadas a outras imagens, pode estar relacionada ao pequeno valor de potencial utilizado para realizar as medidas.

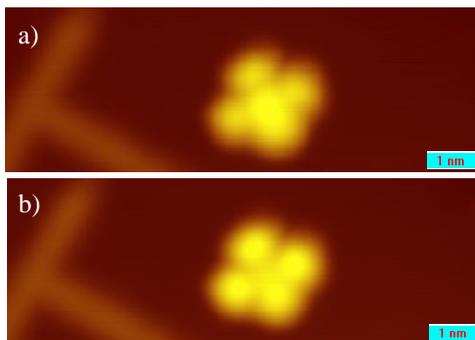


Figura 32: Imagem topográfica de corrente constante de CoTPP sobre a camada de Cu_2N . Os parâmetros ajustados foram para a) Potencial positivo: $V = 150 \text{ mV}$ e $i = 20 \text{ pA}$; b) Potencial negativo: $V = -150 \text{ mV}$ e $i = 20 \text{ pA}$.

A imagem topográfica da Figura 33(a) mostra a situação particular onde a adsorção da CoTPP ocorre com parte da molécula no topo da camada de Cu_2N e parte sobre o $\text{Cu}(100)$ metálico. É possível notar que o cobalto fica adsorvido sobre o $\text{Cu}(100)$ enquanto os anéis fenil ficam sobre o Cu_2N , consequência do forte acoplamento entre os átomos Cu-Co. A partir das curvas dI/dV obtidas na molécula, podem ser identificados picos bem definidos somente para potenciais positivos. Enquanto que para potenciais negativos, apesar de um aumento na densidade de estados, o orbital não é claramente observado, mesmo quando utilizado um maior intervalo de potencial nas medidas de STS, de $-2,0$ até $2,0 \text{ V}$. Na Figura 33 são apresentadas as curvas $I \times V$ em (b) e dI/dV em (c) correspondentes às medidas sobre Co, macrociclo porfirínico, anel fenil e Cu_2N para comparação. Em todas as medidas sobre a molécula é observada a convolução de dois picos, em $1,3$ e $1,5 \text{ V}$, associados aos orbitais moleculares LUMO e LUMO+1, respectivamente. Para a medida realizada no átomo de Co central, há um aumento significativo da condutância no intervalo de potencial de 0 até $0,5 \text{ V}$, que necessita de análises adicionais, podendo ter relação com o que normalmente é considerado como o surgimento do efeito Kondo em inúmeros trabalhos.

Assim como visto anteriormente, no caso do substrato Cu_3N - $\text{Cu}(110)$ (seção 4.3), também é observado um pico duplo para o LUMO, mas não é possível observar o HOMO, fato que pode ter origem na deformação do anel porfirínico. Uma possível explicação para a ausência do HOMO na molécula nesse sítio específico mostrado na Figura 33(a) está relacionada a sua conformação sobre essa camada. Segundo a literatura [52], estados ocupados só são detectados para a CoTPP quando o macrociclo central se encontra em uma configuração planar sobre a superfície. Para macrociclos que se apresentam em conformação de sela, não é possível observar o HOMO nas medidas de STS. Quando a molécula de porfirina assume a configuração de sela, há um aumento da distância entre o átomo de Co e o substrato, se comparada à planar, e esse aumento pode ser responsável pela ausência do HOMO nas medidas.

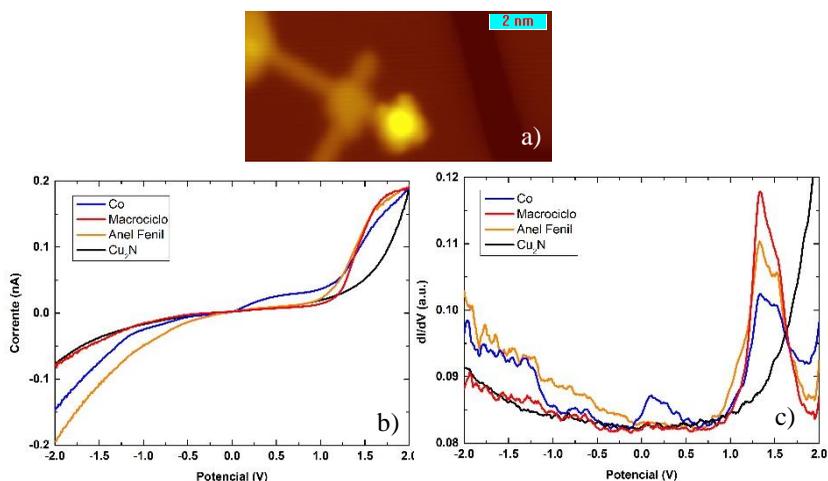


Figura 33: a) Imagem topográfica de CoTPP parte sobre Cu_2N e parte sobre $\text{Cu}(100)$. Parâmetros de aquisição: $V = 1.0$ V; $i = 190$ pA. Na curva dI/dV a linha azul representa a medida sobre o centro da molécula e a curva preta a medida sobre o substrato. O espectro foi obtido com $V = 2,0$ V e $i = 190$ pA como parâmetros iniciais.

Durante a realização dos experimentos (imagens e espectros STS), pôde-se observar uma interação muito fraca entre moléculas e substrato, uma vez que as moléculas podiam ser facilmente movidas sobre a camada de Cu_2N para outra posição, ou mesmo removidas do substrato e adsorvidas pela ponta. No caso da camada Cu_3N , a estrutura de átomos de N formam espécies de trincheiras que imobilizam as moléculas, já a

camada plana de Cu_2N permite maior mobilidade. Inúmeras vezes as moléculas eram captadas pela ponta do STM e, devido a isso, imagens com resolução atômica da camada de Cu_2N foram facilmente obtidas, como mostrado na Figura 30(b). Esse processo, feito de maneira controlada, tem aparecido em muitos estudos atuais, os quais utilizam outros tipos de moléculas, para funcionalizar a ponta do STM, aprimorando imagens ou medidas de espectroscopia [10, 59, 60].

A Figura 34 apresenta uma série de imagens mostrando as mudanças da posição de uma molécula conforme as medidas eram realizadas. Inicialmente, a molécula está posicionada sobre uma extremidade de $\text{Cu}(100)$ sendo que parte da molécula fica sobre a superfície Cu_2N . Como é observado na imagem superior, o átomo de Co está sobre um sítio pequeno de Cu e os anéis fenil estão sobre Cu_2N . Após as varreduras para obtenção da imagem topográfica e algumas medidas de STS a molécula foi mudando de sítio de adsorção, passando por uma rotação vista na segunda imagem e resultando na posição final, localizada numa ilha de $\text{Cu}(100)$ de área maior. Depois de posicionada sobre o sítio de cobre, devido a maior interação com o substrato metálico, não foi observada nova movimentação da molécula. Além de mostrar essa mudança de posicionamento, nota-se que para os mesmos parâmetros de aquisição da imagem, fica claro que a CoTPP tem uma topografia aparente diferente quando está parcialmente sobre a camada Cu_2N ou sobre Cu metálico (note o brilho do centro da molécula em relação aos anéis fenil). Também vale ressaltar que depois de posicionada totalmente sobre $\text{Cu}(100)$ não foi possível observar picos nas medidas de STS (não mostradas).

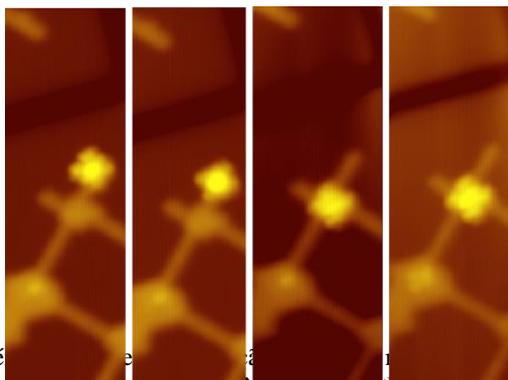


Figura 34: Série de imagens STM mostrando o movimento da CoTPP sobre regiões imitórias de Cu_2N e de $\text{Cu}(100)$. Parâmetros ajustados para obtenção da imagem: $V = 1,0$ V e $i = 90$ pA.

Até mesmo se comparadas duas moléculas que parecem estar no mesmo sítio de adsorção é possível encontrar certa diferença nas posições para os picos HOMO e LUMO. Por exemplo, na Figura 35, temos a CoTPP numa região uniforme de Cu_2N , mesma situação apresentada na Figura 31. Porém pode ser observado um pequeno deslocamento no espectro de STS. Os picos para o LUMO e LUMO+1 aparecem em valores de potencial ligeiramente maiores, em 1,43 e 1,58 V. Para esse espectro, apesar de existirem efeitos de ponta, pode-se observar um pico bem definido no intervalo negativos de potencial, em -1,5 V. Isso poderia ser explicado por diferenças nos sítios de adsorção sobre camada de Cu_2N , já que pelo menos duas posições seriam possíveis, sendo uma com átomo de Co da molécula sobre um átomo de N do substrato e outra com o átomo de Co situado sobre um átomo de Cu. Naturalmente, na adsorção sobre um sítio de N na superfície, é esperado um pequeno aumento na energia do *gap* da CoTPP.

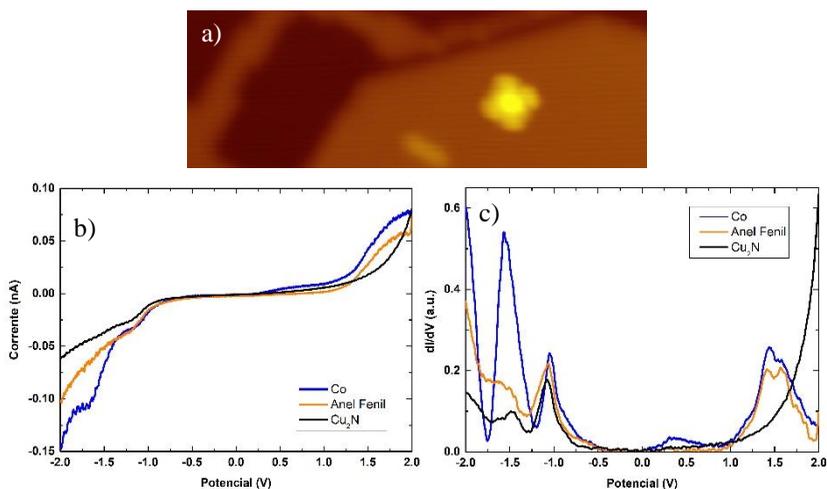


Figura 35: CoTPP sobre Cu_2N . Imagem topográfica adquirida com $V = 0,5$ V e $i = 80$ pA em (a). Curvas $I \times V$ em (b) e dI/dV em (c) obtidas no Co (azul), no anel fenil (alaranjada) e no substrato (preta).

Como há a formação de duas regiões distintas no substrato de Cu_2N - $\text{Cu}(100)$, então existem diferentes sítios possíveis de acomodação. Como o acoplamento das moléculas com a superfície influencia fortemente as respostas das medidas de STS e na topografia das imagens, é importante analisar essa interação molécula-substrato nos diferentes sítios de adsorção.

As próximas figuras mostram exemplos das mudanças de localização dos orbitais moleculares detectados e da variação do brilho da imagem com a mudança do local no qual a molécula se posiciona. As moléculas são mais facilmente encontradas nas regiões de Cu(100) ou em defeitos da superfície do Cu₂N, como degraus e depressões. Na Figura 36 é mostrada uma molécula ancorada em um degrau da camada Cu₂N (a diferença de altura tem origem devido ao degrau do Cu(100), porém a molécula está totalmente posicionada sobre a camada Cu₂N com diferença de altura de um plano atômico do Cu(100)). Para esse caso, dois dos anéis fenil estão sobre uma camada mais alta enquanto que os outros dois anéis e o macrociclo porfirínico estão posicionados sobre uma camada mais baixa. Quando sobre a superfície de Cu₂N, o brilho intenso do anel central da molécula fica evidente para imagens obtidas com potencial positivo, como mostrada em (a). Os mesmos parâmetros foram utilizados para obter a imagem de potencial negativo em (b), na qual não aparece com o centro protuberante.

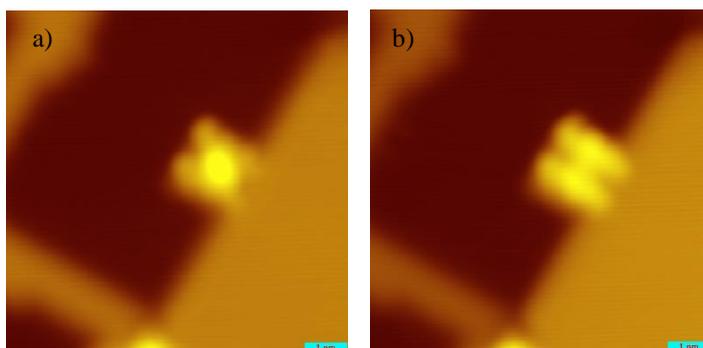


Figura 36: Molécula posicionada em um degrau da camada Cu₂N. Os parâmetros utilizados foram a) $V = 1,0$ V e $i = 90$ pA e b) $V = -1,0$ V e $i = 90$ pA.

Foram obtidas curvas de condutância diferencial em diferentes pontos da molécula, conforme mostrado na Figura 37. A medida no anel central é representada pela curva azul e os anéis fenil e macrociclo são representados pelas curvas alaranjada e vermelha, respectivamente. Independente do anel fenil estar posicionado no degrau ou na camada inferior não há diferença significativa nos espectros. Nota-se que para o espectro obtido no centro da molécula, as posições dos picos não variam se comparadas às posições daquelas observadas para os anéis fenil. Os orbitais moleculares para a CoTPP posicionada neste sítio de acomodação são observados para os valores de energia aproximados de 1,16 (LUMO)

e -1,12 V (HOMO). O *gap* de quase 2,3 eV nesse caso é um pouco menor do que o observado para uma região uniforme do Cu₂N.

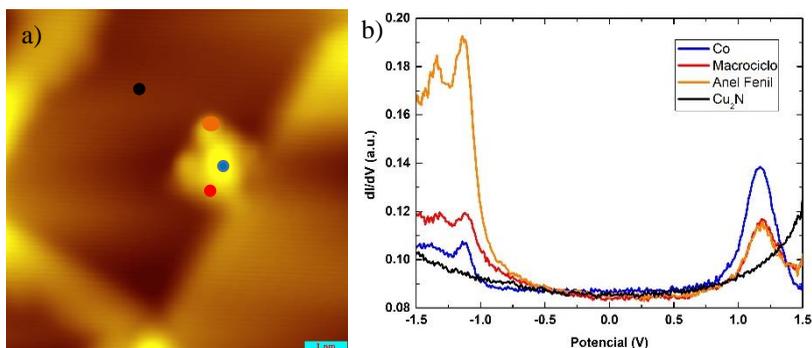


Figura 37: STS da molécula CoTPP posicionada em um degrau do substrato. Imagem ilustrando as posições onde as medidas foram adquiridas. a) Imagem com parâmetros: $V = 1,0$ V e $i = 90$ pA. b) Comparação das curvas dI/dV obtidas no substrato, no centro da molécula, anel fenil, macrociclo porfirínico.

Na Figura 38, são observadas duas moléculas sobre a camada de Cu₂N. Como no caso anterior, uma das moléculas está ancorada em um degrau e a outra está sobre uma trincheira na camada de Cu₂N. A parte central da molécula não está com o brilho intenso, pois a aquisição da medida se deu com um valor menor de potencial. Curvas dI/dV foram obtidas na parte central das duas moléculas, sendo que os espectros apresentam um deslocamento de aproximadamente 0,1 V entre si. Para a molécula 1 o HOMO e o LUMO aparecem nos potenciais -1,13 e 1,28 V, respectivamente. Já para a molécula 2 temos picos em -1,25 e 1,18 V.

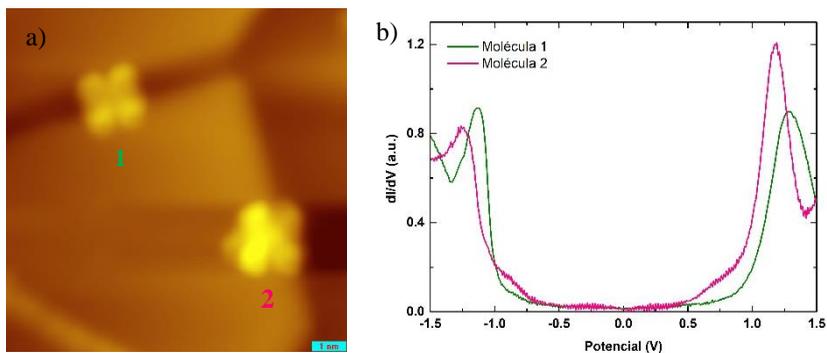


Figura 38: Comparação de moléculas adsorvidas em diferentes sítios, uma posicionada em um degrau e a outra em uma trincheira. Imagem obtida com $V = 150$ mV e $i = 20$ pA; b) Curvas de STS obtidas no anel central das moléculas.

Há um deslocamento do espectro, mas mantendo o *gap* entre os orbitais em aproximadamente 2,4 eV, mesmo resultado obtido para as moléculas posicionadas nas regiões uniformes do filme Cu₂N e próximo do valor calculado para CoTPP em estado gasoso [5]. Isso pode ser um indício de que ambas as conformações não alteram o acoplamento entre CoTPP e Cu₂N, no entanto, podem alterar levemente o potencial químico do sistemas, levando a um deslocamento dos picos para a direita ou esquerda.

Como demonstrado até aqui e confirmando as discussões na literatura, as características da molécula CoTPP são altamente dependentes do substrato sobre o qual está depositada. Assim, há evidências claras da diferença de acoplamento dos níveis eletrônicos da CoTPP com as diferentes superfícies cristalinas utilizadas nesse trabalho, bem como dos sítios nos quais a molécula se acomoda. Além disso, para as moléculas de CoTPP depositadas sobre o substrato Cu₂N-Cu(100), diferentes fenômenos em escala molecular foram observados, como o acesso aos estados vibrônicos da molécula e o chamado efeito Kondo, que serão discutidos nas próximas seções.

4.6 Efeito Kondo

Como mencionado na seção anterior, algumas das moléculas de CoTPP se acomodavam na superfície, de modo que parte da molécula ficava sobre Cu(100) metálico e parte em Cu₂N, conforme mostrado, na Figura 39 (a). O macrociclo porfirínico da molécula e dois dos anéis fenil parecem estar parcialmente sobre a parte metálica enquanto que os outros dois estão sobre a camada Cu₂N. Na imagem a molécula aparece com o centro bem claro para varreduras com potencial positivo. Uma característica interessante surge quando a curva dI/dV é adquirida sobre o átomo de cobalto. No espectro surge um pico na posição 0 V, em geral, este pico pode ser atribuído ao efeito Kondo, que ocorre devido à interação do spin do átomo magnético com os elétrons livres do substrato metálico (ver seção 2.4).

A Figura 39 (b) mostra a medida de STS obtida com a ponta posicionada no centro da molécula, na qual um pico bem definido, com pouca dispersão em energia, emerge. Esse estado no nível de Fermi é característico de sistemas que apresentam efeito Kondo e não aparecem nas medidas obtidas nos anéis fenil nem no substrato (curvas não mostradas). Outra característica na curva dI/dV que merece destaque são

os degraus que aparecem em torno de 100 e 200 mV, nas regiões positiva e negativa do espectro. Esses platôs se devem a novos canais de condução, resultado do tunelamento inelástico dos elétrons. Sinais provenientes de tunelamento inelástico são melhor observados em curvas d^2I/dV^2 , nas quais aparecem como picos, e que serão discutidas na próxima seção.

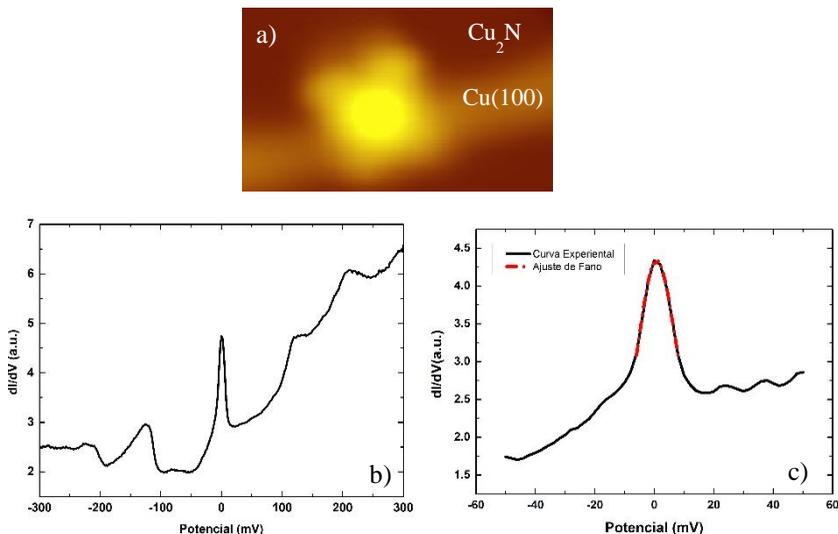


Figura 39: Imagem topográfica à corrente constante da molécula CoTPP posicionada sobre Cu e sobre Cu_2N . Parâmetros para obter a imagem: $V = 0,5$ V e corrente $I = 20$ pA; b) Curva dI/dV adquirida sobre o Co. c) dI/dV sobre Co com o ajuste dos dados experimentais utilizando a equação de Fano.

Com o intuito de determinar a temperatura Kondo (T_K), parâmetro mais importante para descrever esse efeito, o pico em 0 V pode ser ajustado utilizando a equação de ressonância de Fano [45]. Por meio do ajuste, apresentado na Figura 39 (c), encontramos um valor relativamente alto para T_K , igual a 127 K. Altos valores para T_K também foram reportados para moléculas de porfirina e ftalocianinas de cobalto em diferentes substratos [26, 61, 62], como comentados na seção 2.5. Inclusive para o outro sistema descrito neste trabalho, consistindo da CoTPP sobre a camada isolante de $Cu_3N-Cu(110)$, foi determinado o valor de $T_K = 145$ K [3], consistente com o resultado encontrado para CoTPP sobre $Cu_2N-Cu(100)$. Quando a medida de STS é obtida sobre o centro de Co, o efeito Kondo é observado. No entanto, se a medida for adquirida nos anéis fenil, não há tal característica em 0 eV, como será visto na próxima seção na Figura 42(b) para uma medida de IETS.

Portanto, o efeito Kondo é limitado ao centro do macrociclo da molécula de CoTPP sobre a camada isolante Cu_2N .

4.7 Espectroscopia de Tunelamento Inelástico (IETS)

Com a introdução da camada isolante de Cu_2N no sistema atuando para reduzir a interação entre o substrato metálico e as moléculas, foi possível acessar os estados vibracionais moleculares. Este tipo de sinal é obtido por meio de espectroscopia de tunelamento inelástico (IETS), através da curva d^2I/dV^2 versus voltagem (ver seção 2.3.4). Tanto para a CoTPP sobre Cu_2N quanto para aquelas moléculas que se posicionam nas bordas das duas camadas (parte em Cu parte em Cu_2N), foi possível observar o sinal proveniente de tunelamento inelástico. Ambos os casos serão discutidos a seguir.

As medidas apresentadas na Figura 40 foram realizadas com intervalo de potencial entre -300 e 300 mV, com a ponta posicionada sobre o átomo de Co da CoTPP sobre Cu_2N . Um dos motivos para a redução do intervalo utilizado é porque as moléculas movem-se facilmente pela superfície de Cu_2N e assim era menor a probabilidade de a ponta alterar a posição das moléculas no substrato ou serem adsorvidas pela ponta. Neste gráfico da Figura 40(a) são observados claramente dois aumentos abruptos nos valores de condutância diferencial, seguidos por dois platôs, característica que se apresenta mais evidente para o intervalo positivo de tensão. Estes aumentos são causados pelos elétrons que tunelam inelasticamente, excitando estados vibrônicos da molécula.

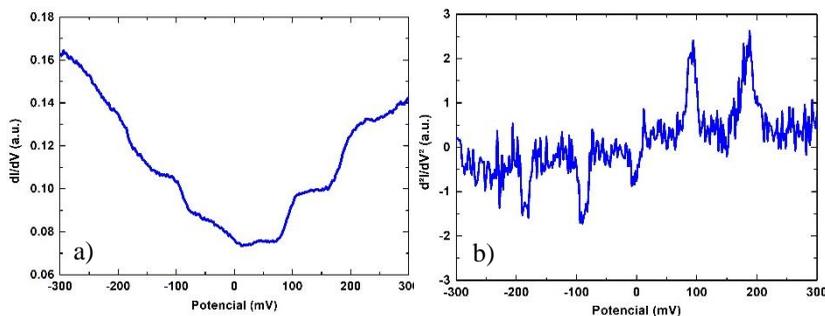


Figura 40: Os espectros dI/dV (a) e espectros d^2I/dV^2 (b) foram obtidos simultaneamente via detecção lock-in. O *gap* de tunelamento foi estabelecido em $V = -300$ mV, $i = 200$ pA e a modulação foi de 10 mV.

Quando é aplicada uma tensão entre a ponta e a amostra, os elétrons da corrente de tunelamento não passam da molécula diretamente ao substrato, sendo que o elétron doa energia à molécula causando a excitação de um modo vibrônico molecular, para logo depois decair e conduzir ao substrato. O estado vibrônico é um acoplamento eletrônico e vibracional.

A Figura 40 (b) apresenta uma medida de IETS, mostrando uma curva d^2I/dV^2 versus potencial, que facilita a identificação dos processos de tunelamento inelástico. Como pode ser observado, dois pares de picos são evidentes, um por volta de ± 92 mV e o outro em ± 187 mV, ou seja, dois eventos que ocorrem praticamente com o mesmo intervalo de energia em si. Combinado ao fato de termos um conjunto de picos igualmente espaçados, sendo eles antissimétricos (são observados tanto na parte positiva quanto na negativa do espectro) e uma camada isolante espaçadora no sistema, bastante provável que o sinal seja devido a estados vibrônicos moleculares. Estes valores de energia correspondem aproximadamente ao número de onda de 800 cm^{-1} que são relacionados aos modos vibracionais da ligação C-H (*bending* fora do plano), também identificados por medidas de espectroscopia Raman e no infravermelho [63]. Outro fator que sugere que os modos vibracionais são os responsáveis por esse sinal de tunelamento inelástico é que a intensidade no brilho das imagens de STM é maior para as partes da molécula que mais vibram.

Para a molécula posicionada na interface da camada Cu_2N com $\text{Cu}(100)$, também foi possível observar picos nas medidas de tunelamento inelástico. Nesse caso, os picos provenientes do tunelamento inelástico são encontradas em ± 112 mV e ± 200 mV, valores de energia similares aos da seção anterior, portanto também podem ser atribuídos às vibrações da ligação C-H, já mencionada. A curva acentuada observada em 0 V é devido ao efeito Kondo.

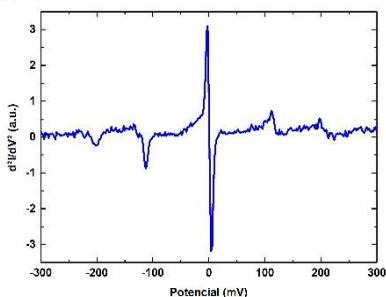


Figura 41: IETS medido para a molécula da Figura 39, parte sobre Cu e parte sobre Cu_2N . A curva d^2I/dV^2 foi obtida no centro da molécula.

O sinal de IETS só foi observado para as medidas realizadas no centro da molécula. Quando a ponta do STM estava sobre os anéis fenil não eram observados os picos. Resultado que sugere que o acesso às vibrações moleculares é restrito ao centro do macrociclo porfirínico da CoTPP. Esse comportamento foi observado tanto para a molécula posicionada totalmente sobre Cu₂N quanto para a que fazia contato com a parte metálica do Cu. As curvas comparando as medidas de IETS no centro e nos anéis fenil são apresentadas na Figura 42.

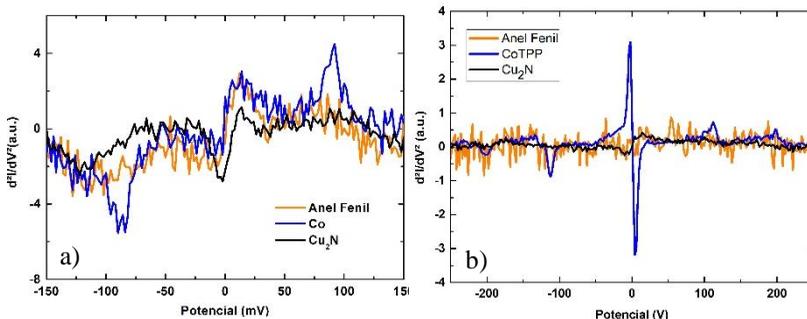


Figura 42: Comparação do IETS realizado no centro da CoTPP e a medida nos anéis fenil. a) d^2I/dV^2 molécula sobre Cu₂N, imagem da Figura 31; b) d^2I/dV^2 para a molécula da Figura 39.

Estudos anteriores com STM relatam que adicionar novos grupos à molécula, como o grupo NO ligado ao átomo de Co em moléculas de CoTPP por exemplo, tornam acessíveis os modos vibrônicos [55] ou até mesmo permitem controlar o surgimento do efeito Kondo [24]. No presente trabalho, demonstramos que é possível obter diferentes comportamentos no mesmo sistema, pois a identificação dos modos vibrônicos e a manifestação do efeito Kondo dependem do local onde a molécula está posicionada. Os modos vibracionais não são acessados para moléculas de CoTPP adsorvidas sobre Cu metálico, ou seja o sinal inelástico não é detectado nos espectros de d^2I/dV^2 devido ao alargamento dos estados vibracionais nos orbitais. Outro ponto é que sendo a ligação mais forte entre o cobalto e o substrato, as energias das vibrações seriam mais altas, dificultando detectá-las.

Para o sistema CoTPP/Cu₂N não foi possível obter mapas da condutância diferencial em função do potencial aplicado, medida que forneceria um mapeamento detalhado em valores de energia, devido à fraca interação entre as moléculas e substrato, pois quando várias medidas eram realizadas na mesma molécula, esta movia-se para outro local ou

para a ponta do STM. Até onde tivemos conhecimento, o resultado deste trabalho, i.e., o acesso aos estados vibrônicos de moléculas isoladas de CoTPP através de medidas de IETS, é inédito na literatura.

4.8 Resultados Teóricos

Em paralelo às medidas experimentais, foram realizados cálculos de primeiros princípios usando a teoria do funcional de densidade para a determinação do posicionamento das moléculas na superfície, da densidade de estados em função da energia e hibridização de orbitais. São apresentados cálculos de DFT para a molécula de CoTPP sobre Cu(100) e sobre Cu₂N-Cu(100).

4.8.1 CoTPP sobre Cu(100)

A molécula de CoTPP foi posicionada entre dois átomos de Cu no substrato Cu(100). Como mostrado na Figura 43 (a), há um pequeno ângulo de rotação em relação à rede do substrato. Os resultados teóricos mostram que há uma interação muito forte da CoTPP com a superfície metálica do Cu(100) e devido a esta interação, a molécula adsorvida sofre uma grande distorção. Tanto os anéis fenil quanto os pirrólicos do macrociclo sofrem um deslocamento que faz com que se distanciem do substrato, como observado na Figura 43 (b), destoando da configuração planar original prevista para moléculas livres.

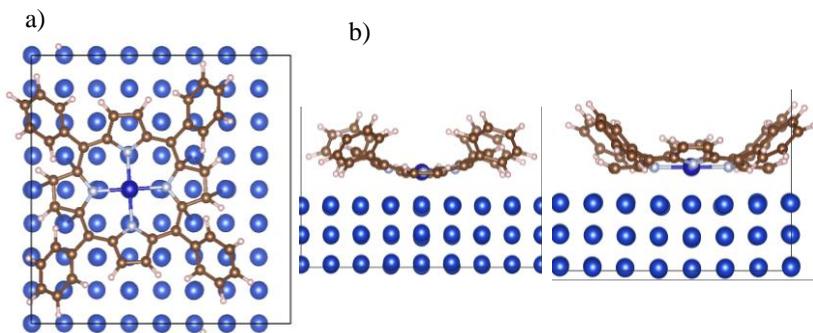


Figura 43 Posicionamento uma molécula isolada sobre a superfície metálica Cu(100). (a) Vista superior e (b) lateral da molécula de Co-TPP posicionada no topo de um átomo de Cu.

A distorção causa uma assimetria, fazendo com que a imagem simulada de STM apareça com duas linhas com brilho mais intenso, como pode ser observado na Figura 44. A simulação teórica foi realizada para o potencial 1,0 V e considerando altura constante da ponta de 3 Å em relação aos átomos da posição mais alta da CoTPP, utilizando o método de Tersoff-Hamann [36]. A imagem simulada é bastante similar à obtida experimentalmente da CoTPP sobre as ilhas de Cu(100). Vale ressaltar que discrepâncias entre as imagens experimentais e simuladas podem surgir devido a fatores como: (i) a pequena distância entre pontamolécula, (ii) o método considera a situação idealizada da ponta contendo apenas um único átomo em seu ápice, ou (iii) pelo funcional de energia de troca-correlação utilizado nos cálculos, o qual pode causar pequenas modificações na geometria estrutural.

A simulação da densidade de estados da molécula para este substrato é apresentada na Figura 44 (b). São observados picos com dispersão em energia considerável. Em aproximadamente 0,3 V emerge um pico que é atribuído ao LUMO da molécula, tendo componente principalmente devido aos átomos de C. Vários estados já aparecem no início do intervalo negativo de potencial, assim pode-se considerar um *gap* bem pequeno entre o HOMO e LUMO da CoTPP adsorvida sobre Cu(100). Não foi possível obter medidas experimentais de STS para o sistema CoTPP/Cu(100).

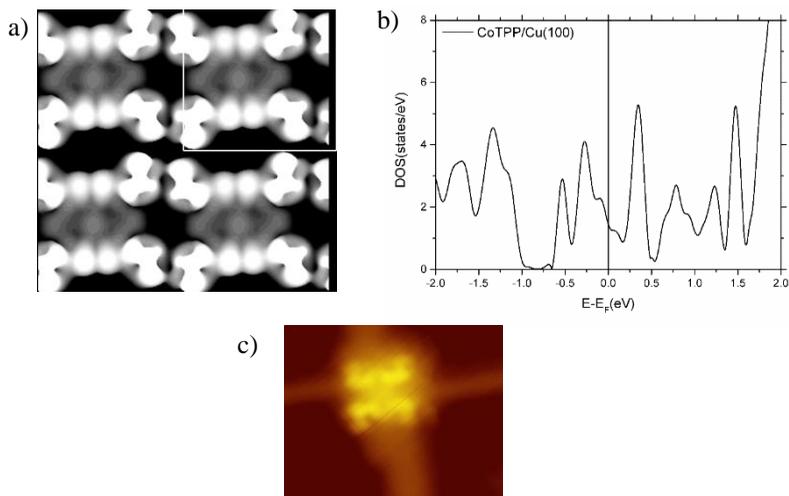


Figura 44: CoTPP sobre Cu₂N. (a) Simulação da imagem de STM no modo corrente constante para $V = 1,0$ V. (b) Densidade de estados eletrônicos para CoTPP sobre Cu₂N. (c) Imagem experimental de STM para $V = 1,0$ V.

4.8.2 CoTPP sobre Cu₂N-Cu(100)

São duas as posições no substrato Cu₂N nas quais a molécula de CoTPP pode ser adsorvida, sobre um átomo de Cu ou sobre um átomo de N. Entretanto, os cálculos de DFT mostram que a adsorção sobre N é energeticamente mais favorável em relação a adsorção sobre o átomo de Cu. Além disso, a densidade de estados não apresentou variações significativas entre ambas as situações, então serão mostrados somente os resultados cujo átomo de cobalto está adsorvido sobre um sítio de N na superfície de Cu₂N, como representado na Figura 45. Tal como para o substrato Cu(100) a molécula está levemente rodada com um pequeno ângulo em relação a rede atômica. A distância entre o átomo de Co no macrociclo central da molécula e o átomo de N do substrato Cu₂N encontrada foi de $d_{\text{Co-N}}=3,08 \text{ \AA}$.

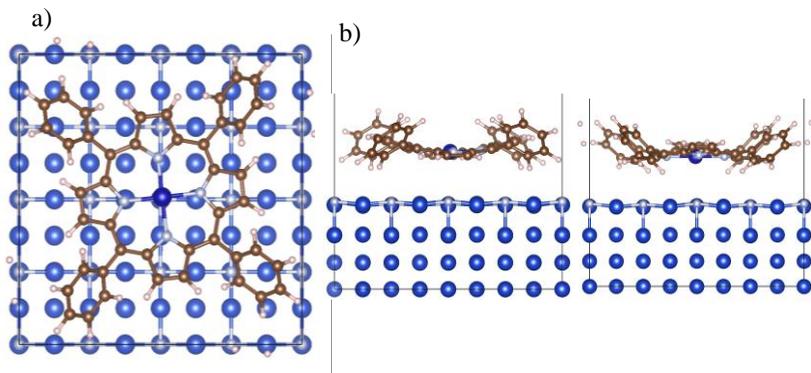


Figura 45: Representação de uma molécula de CoTPP isolada sobre a superfície de Cu₂N-Cu(100). (a) Vista superior e (b) lateral da Co-TPP posicionada no topo de um átomo de N.

Com picos bem mais definidos e de pouca dispersão em energia, os resultados da densidade de estados da CoTPP sobre Cu₂N confirmam que a interação da molécula com a monocamada isolante é bem menor do que aquela com o substrato metálico, funcionando de fato para desacoplar o sistema molécula-substrato. Dessa maneira, a densidade de estados da molécula adsorvida é bem próxima daquela para a molécula isolada (no estado gasoso) e a conformação embora não completamente, se aproxima de uma configuração planar. A simulação da imagem de STM corrobora esta configuração quase plana, como mostra a Figura 46 (a).

A densidade de estados calculada é apresentada na Figura 46 (b), onde um pico bem pronunciado e de pouca dispersão em energia aparece

próximo a 1,2 eV. Este pico é atribuído ao orbital LUMO, sendo referente a um estado misto entre os átomos de C e os estados *d* do cobalto. Quando analisadas separadamente, nota-se que a contribuição para a DOS vem principalmente dos estados de C do macrociclo porfirínico. No intervalo de potenciais negativos, estados de C começam a aparecer a partir de -0,5 V, porém os estados *d* do Co são observados somente em torno de -1,3 eV (HOMO). É possível que os picos para valores de potenciais menores (em módulo) compostos pelos estados *sp* de C sejam resíduos devido à hibridização com o substrato, não sendo possível observá-los nas medidas experimentais. Apesar disso, os resultados teóricos concordam muito bem com os experimentais

Devido às contribuições do cobalto na densidade de estados, as imagens aparecem com um brilho no centro do macrociclo. Pela comparação com a imagem obtida experimentalmente, Figura 46 (c), nota-se um brilho bem mais intenso do que na simulada, possivelmente devido aos cálculos não levarem em conta o acoplamento dos estados da ponta do STM com os da molécula, interação que aumenta o sinal na posição do cobalto.

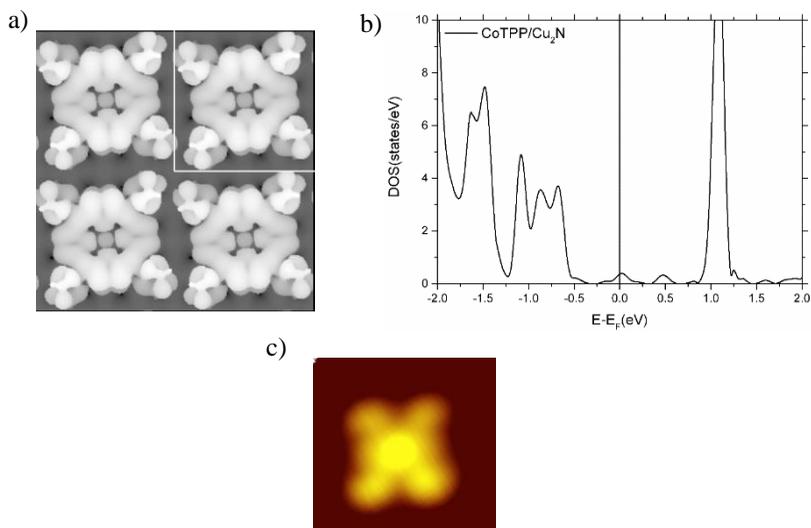


Figura 46: CoTPP sobre Cu₂N. (a) Simulação da imagem de STM para V = 1,2 V. (b) Densidade de estados eletrônicos para CoTPP sobre a superfície Cu₂N. (c) Imagem experimental de STM para V = 1,0 V.

4.9 Discussão dos Resultados

Esta seção é dedicada a sintetizar os principais resultados experimentais obtidos, comparando os sistemas estudados – CoTPP/Cu(110), CoTPP/Cu₃N-Cu(110), CoTPP/Cu₂N-Cu(100) – com a literatura atual e relacionando aos cálculos teóricos apresentados. Iniciando pelas imagens de STM no modo corrente constante nos três substratos, observou-se que a molécula de CoTPP sobre Cu(110) apresenta um brilho intenso no centro do macrociclo porfirínico (átomo de Co) quando as imagens são obtidas com potenciais negativos. Enquanto que sobre as camadas isolantes Cu₂N e Cu₃N o centro da CoTPP apresenta o brilho intenso nas imagens obtidas com potencial positivo.

Nas análises de STS da CoTPP depositada sobre a superfície metálica Cu(110) apresentada na seção 4.3, o LUMO é observado em torno de 0,6 V e o HOMO em -0,8 V, com picos pouco definidos e alargados em energia, não apresentando variações nos valores de energia para medidas em diferentes posições da molécula. Comparando os valores de energia dos orbitais moleculares com os valores obtidos em outros trabalhos para a molécula sobre diferentes substratos metálicos, observa-se para o sistema CoTPP/Cu(111) o LUMO em 0,42 V e 0,8 V o LUMO+1, e os picos em -0,35 V e -0,6 V o HOMO e HOMO-1, respectivamente [5]. Já para o substrato de Ag(111), são observados picos em 1,0 V representando o LUMO; 2,3 V para LUMO+1; e -0,6 V para HOMO [52]. Apesar das diferenças entre os valores encontrados, um ponto que merece ser destacado é que o *gap* de energia entre HOMO e LUMO da medida experimental realizada nesta tese, 1,4 V, coincide com o encontrado para a CoTPP planar [5].

Por outro lado, para a CoTPP depositada sobre as monocamadas isolantes de Cu₂N e Cu₃N, foram obtidos picos bem definidos, com pouca dispersão em energia. O *gap* encontrado entre HOMO e LUMO se aproxima muito do valor obtido por cálculos de DFT para a CoTPP na fase gasosa (2,5 eV), o que confirma a diminuição considerável da interação do substrato com a molécula. Para o sistema CoTPP/Cu₃N-Cu(100), apresentado na seção 4.4, o LUMO é encontrado em 1,24 e o LUMO+1 em 1,44 V. Há uma variação de 0,2 V entre as medidas realizadas no centro da Co e nos anéis fenil. O HOMO não apresenta picos bem definidos. Esperava-se observar o efeito Kondo para a CoTPP sobre este substrato, reportado em trabalhos prévios. Além de o pico em 0 eV não ser observado, notou-se uma variação nos potenciais para os orbitais

moleculares. Uma possível explicação está em algum problema nos parâmetros experimentais durante a reconstrução da superfície (3x2)N, que pode ter influenciado na qualidade das amostras.

Para o caso do sistema CoTPP/Cu₂N-Cu(100), analisado na seção 4.5, picos bem definidos associados aos orbitais moleculares foram observados nos intervalos positivo e negativo de potencial. O LUMO foi observado em 1,30 V e o HOMO em -1,13 V para moléculas posicionadas totalmente sobre a camada Cu₂N, um *gap* de energia de 2,43 eV. Esses valores se modificam dependendo do sítio de adsorção no substrato, mas sem variação para medidas em diferentes partes de uma mesma molécula. Os resultados teóricos obtidos concordam com os experimentais, de modo que é possível relacionar os orbitais encontrados com os estados *d* do Co central, e ainda mostram a menor dispersão em energia dos picos quando a CoTPP é adsorvida sobre a superfície isolante ou metálica. O desacoplamento graças a camada isolante permitiu a observação de fenômenos físicos fundamentais, como o efeito Kondo e estados vibrônicos moleculares, ambos limitados ao centro do macrociclo porfirínico. O efeito Kondo só foi observado para moléculas adsorvidas na interface entre Cu₂N e Cu.

Para comparação, resultados para moléculas de CoTPP sobre diferentes substratos são apresentados na **Tabela 1**, com os valores dos orbitais moleculares LUMO e HOMO, juntamente com o *gap* de energia entre eles. As três primeiras linhas contém resultados obtidos experimentalmente neste trabalho e os demais são dados retirados da literatura para CoTPP sobre superfícies metálicas.

Tabela 1: Comparação do HOMO e LUMO da molécula de CoTPP sobre superfícies metálicas

	LUMO (eV)	HOMO (eV)	<i>Gap</i> (eV)
Cu ₂ N-Cu(100)	1,30	-1,13	2,43
Cu ₃ N-Cu(110)	1,24	-1,20	2,44
Cu(110)	0,60	-0,80	1,40
Cu(110) ref. [22]	1,00	-0,72	1,72
Ag(111) ref. [52]	1,00	-0,60	1,60
Cu(111) ref. [5]	0,42	-0,35	0,77

5. CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou a capacidade de estudar moléculas isoladas de tetrafenilporfirina de cobalto depositadas em diferentes substratos utilizando STM de baixa temperatura. Também demonstrou a possibilidade de preparar camadas isolantes de Cu_2N sobre $\text{Cu}(100)$ e Cu_3N sobre $\text{Cu}(110)$, as quais reduzem o acoplamento das moléculas com o substrato metálico mas ainda permitem passagem de corrente de tunelamento. Através de imagens e análises espectroscópicas foi possível manipular as CoTPP e realizar investigações da interação entre as moléculas de e as superfícies. Desse modo, pode-se estender os estudos para variados substratos e moléculas.

A utilização de filmes ultrafinos de Cu_3N e Cu_2N mostrou-se como uma opção viável para diminuir o efeito de hibridização que os estados eletrônicos do substrato causam nos orbitais moleculares. Os espectros obtidos para as moléculas sobre esta camada apresentaram picos restritos a uma menor faixa de energia se comparados às superfícies metálicas, sugerindo que nestes substratos a hibridização dos orbitais moleculares com a superfície é reduzida. Ou seja, existe um desacoplamento entre o substrato e as moléculas que resulta em um *gap* de energia de 2,43 eV entre HOMO e LUMO para CoTPP/ Cu_2N , valor muito próximo ao da molécula livre. Foi observada a dependência da aparência das moléculas de CoTPP nas imagens com os diferentes substratos utilizados e com o potencial aplicado, e como essas superfícies influenciam as medidas de STS e IETS, apresentando diferentes valores de energia dos orbitais moleculares. Além disso, foi possível investigar as propriedades da CoTPP quando adsorvidas em diferentes sítios em um mesmo substrato. Os estudos teóricos permitiram validar os filmes ultrafinos como camada espaçadora e estão de acordo com os resultados experimentais.

A análise das moléculas de CoTPP depositadas sobre a superfície Cu_2N - $\text{Cu}(100)$ permitiu a observação de fenômenos físicos fundamentais: acesso às vibrações moleculares da CoTPP, atribuídas às vibrações da ligação C-H; e a observação do efeito Kondo no macrociclo central das moléculas quando posicionadas em sítios específicos deste substrato. Um valor de temperatura Kondo relativamente alto foi encontrado para esse sistema, $T_K = 127$ K. Até onde tivemos conhecimento, este é o primeiro estudo de deposição de moléculas de CoTPP sobre substrato de Cu_2N - $\text{Cu}(100)$ e o acesso aos estados vibracionais de moléculas isoladas de CoTPP através de medidas de IETS utilizando microscopia de tunelamento é inédito na literatura.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Com o intuito de comprovar/demonstrar que os picos obtidos nas medidas de IETS têm origem devido aos modos vibracionais moleculares, cálculos teóricos simulando o espectro de fônons da CoTPP estão sendo desenvolvidos em colaboração com o professor Ricardo Faccio da Universidad de La Republica – Uruguai, para comparação com os resultados obtidos nesta tese. Também serão realizados cálculos para o sistema CoTPP/Cu₃N-Cu(110) considerando a molécula posicionada em defeitos do substrato, a fim de entender a diferença nos espectros obtidos experimentalmente nos dois trabalhos do LFFS.

Os sinais obtidos nas curvas dI/dV e IETS sugerem o acoplamento do efeito Kondo aos modos vibracionais, entretanto, análises experimentais adicionais se fazem necessárias e serão realizadas no laboratório coordenado pelo professor Chunlei Gao na Fudan University – China. A interação de uma variedade grande de moléculas poderia ser estudada sobre as monocamadas isolantes de Cu₂N e Cu₃N. No escopo do magnetismo um trabalho interessantes seria variar a temperatura nas medidas e aplicar campo magnético para estudar em detalhes o efeito Kondo e possíveis anisotropias magnéticas, que já foram relatadas sobre esses substratos e para moléculas da classe das porfirinas.

APÊNDICE

Este apêndice trata de citar a produção científica desenvolvida durante o período de doutoramento. O artigo relacionado aos resultados apresentados está em processo final de redação. Concomitantemente ao trabalho apresentado nesta tese, vem sendo desenvolvido um projeto focado na caracterização morfológica e estrutural de filmes finos de Azul da Prússia produzidos pela técnica de eletrodeposição. Com esse projeto um artigo foi publicado e um está submetido. Seguem os trabalhos abaixo:

- Baggio, B. F, Zoldan, V. C; Chen, W.; Gao, C.; Pasa, A. A. Single Molecule Vibrational Spectroscopy: Cobalt-tetraphenylporphyrin deposited on a thin insulating Cu₂N layer. (em preparação)
- Bruna F. Baggio, Cristiano Vicente, Silvia Pelegrini, Cristiani Campos Plá Cid, Iuri Stefani Brandt, Milton André Tumelero, André A. Pasa. Morphology and Structure of Electrodeposited Prussian Blue and Prussian White Thin Films. *Materials*, 2019. 12(7): p. 1103 ([doi:10.3390/ma12071103](https://doi.org/10.3390/ma12071103))
- Cristiano Vicente, Bruna F. Baggio, Silvia Pelegrini, Cristiani Campos Plá Cid, Iuri Stefani Brandt, Milton André Tumelero, André A. Pasa. Electrochemical modeling of mixed soluble and insoluble phase formation of Prussian Blue. (submetido)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pan, S., et al., *Controlling electronic states and transport properties at the level of single molecules*. *Advanced Materials*, 2010. **22**(17): p. 1967-1971.
2. Heinrich, B.W., et al., *Change of the magnetic coupling of a metal–organic complex with the substrate by a stepwise ligand reaction*. *Nano letters*, 2013. **13**(10): p. 4840-4843.
3. Zoldan, V.C., *Estudo de moléculas de porfirina isoladas em superfícies cristalinas por STM de baixa temperatura*. 2010.
4. Fischer, J.A., *Estudo de nanoestruturas de Fe e Co sobre Cu (111) por microscopia de tunelamento com polarização em spin*. 2014.
5. Weber-Bargioni, A., et al., *Visualizing the frontier orbitals of a conformationally adapted metalloporphyrin*. *ChemPhysChem*, 2008. **9**(1): p. 89-94.
6. Han, Z., et al., *Probing intermolecular coupled vibrations between two molecules*. *Physical review letters*, 2017. **118**(3): p. 036801.
7. Ho, W., *Single-molecule chemistry*. *The Journal of chemical physics*, 2002. **117**(24): p. 11033-11061.
8. Ogawa, N., G. Mikaelian, and W. Ho, *Spatial variations in submolecular vibronic spectroscopy on a thin insulating film*. *Physical review letters*, 2007. **98**(16): p. 166103.
9. Wallis, T., N. Nilius, and W. Ho, *Single Molecule Vibrational Spectroscopy: CO Bonding to Edge and Terrace Positions on Ag, Au, and Pd Islands on NiAl (110)*. *The journal of physical chemistry letters*, 2016. **7**(22): p. 4683-4688.
10. Chiang, C.-I., et al., *Real-space imaging of molecular structure and chemical bonding by single-molecule inelastic tunneling probe*. *Science*, 2014. **344**(6186): p. 885-888.
11. Gauyacq, J.-P., N. Lorente, and F.D. Novaes, *Excitation of local magnetic moments by tunneling electrons*. *Progress in Surface Science*, 2012. **87**(5-8): p. 63-107.
12. Qiu, X., G. Nazin, and W. Ho, *Vibrationally resolved fluorescence excited with submolecular precision*. *Science*, 2003. **299**(5606): p. 542-546.
13. You, S., et al., *Recent advances in inelastic electron tunneling spectroscopy*. *Advances in Physics: X*, 2017. **2**(3): p. 907-936.

14. Repp, J., et al., *Molecules on insulating films: scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals*. Physical Review Letters, 2005. **94**(2): p. 026803.
15. Ruggiero, C.D., T. Choi, and J.A. Gupta, *Tunneling spectroscopy of ultrathin insulating films: CuN on Cu (100)*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(25): p. 253106.
16. Gao, L., et al., *Site-specific Kondo effect at ambient temperatures in iron-based molecules*. Physical review letters, 2007. **99**(10): p. 106402.
17. Huan, Q., et al., *Spatial imaging of individual vibronic states in the interior of single molecules*. The Journal of chemical physics, 2011. **135**(1): p. 014705.
18. Mikaelian, G., et al., *Atomic scale control of single molecule charging*. 2006, AIP.
19. Baruselli, P., et al., *Co adatoms on Cu surfaces: ballistic conductance and Kondo temperature*. Physical Review B, 2015. **92**(4): p. 045119.
20. Wahl, P., et al., *Kondo temperature of magnetic impurities at surfaces*. Physical review letters, 2004. **93**(17): p. 176603.
21. Zhang, X., et al., *Kondo effect of single Co atoms adsorbed on Pb/Si (111) nanoislands*. Physical Review B, 2008. **78**(3): p. 035431.
22. Zoldan, V.C., et al., *Coupling of Cobalt–Tetraphenylporphyrin Molecules to a Copper Nitride Layer*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(31): p. 15984-15990.
23. Zoldan, V.C., R. Faccio, and A.A. Pasa, *n and p type character of single molecule diodes*. Scientific reports, 2015. **5**.
24. Kim, H., et al., *Switching and sensing spin states of Co–porphyrin in bimolecular reactions on Au (111) using scanning tunneling microscopy*. ACS nano, 2013. **7**(10): p. 9312-9317.
25. Fu, Y.-S., et al., *Manipulating the Kondo resonance through quantum size effects*. Physical review letters, 2007. **99**(25): p. 256601.
26. Zhao, A., et al., *Kondo effect in single cobalt phthalocyanine molecules adsorbed on Au (111) monoatomic steps*. The Journal of chemical physics, 2008. **128**(23): p. 234705.
27. Zhao, A., et al., *Controlling the Kondo effect of an adsorbed magnetic ion through its chemical bonding*. Science, 2005. **309**(5740): p. 1542-1544.

28. Choi, T. and J.A. Gupta, *Building blocks for studies of nanoscale magnetism: adsorbates on ultrathin insulating Cu₂N*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014. **26**(39): p. 394009.
29. Otte, A., et al., *Spin excitations of a Kondo-screened atom coupled to a second magnetic atom*. Physical review letters, 2009. **103**(10): p. 107203.
30. Otte, A.F., et al., *The role of magnetic anisotropy in the Kondo effect*. Nature physics, 2008. **4**(11): p. 847.
31. Valente, J.M.A., *Compostos pirrólicos para células foto-voltaicas*. 2010.
32. Choi, T., C. Ruggiero, and J. Gupta, *Incommensurability and atomic structure of c (2 × 2) N/Cu (100): A scanning tunneling microscopy study*. Physical Review B, 2008. **78**(3): p. 035430.
33. Ma, X.-D., et al., *Strain Relief Guided Growth of Atomic Nanowires in a Cu₃N–Cu (110) Molecular Network*. Physical review letters, 2009. **102**(20): p. 205503.
34. Binnig, G., et al., *Surface studies by scanning tunneling microscopy*. Physical review letters, 1982. **49**(1): p. 57.
35. Leggett, G.J., *Scanning probe microscopy*. Surface Analysis-The Principal Techniques, 2nd Edition, 2009: p. 479-562.
36. Tersoff, J. and D. Hamann, *Theory and application for the scanning tunneling microscope*. Physical review letters, 1983. **50**(25): p. 1998.
37. De Haas, W. and G. Van den Berg, *The electrical resistance of gold and silver at low temperatures*. Physica, 1936. **3**(6): p. 440-449.
38. Clogston, A., et al., *Local magnetic moment associated with an iron atom dissolved in various transition metal alloys*. Physical Review, 1962. **125**(2): p. 541.
39. Friedel, J., *On some electrical and magnetic properties of metallic solid solutions*. Canadian Journal of Physics, 1956. **34**(12A): p. 1190-1211.
40. Fonseca, T.L., *Instituto de Física*. 2009, Universidade Federal Fluminense.
41. Kondo, J., *Resistance minimum in dilute magnetic alloys*. Progress of theoretical physics, 1964. **32**(1): p. 37-49.
42. Anderson, P.W., *Localized magnetic states in metals*. Physical Review, 1961. **124**(1): p. 41.

43. Madhavan, V., et al., *Tunneling into a single magnetic atom: spectroscopic evidence of the Kondo resonance*. Science, 1998. **280**(5363): p. 567-569.
44. Ternes, M., A.J. Heinrich, and W.-D. Schneider, *Spectroscopic manifestations of the Kondo effect on single adatoms*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(5): p. 053001.
45. Fano, U., *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*. Physical Review, 1961. **124**(6): p. 1866.
46. Heinrich, A., et al., *Single-atom spin-flip spectroscopy*. Science, 2004. **306**(5695): p. 466-469.
47. Baruselli, P.P., et al., *Ferromagnetic Kondo effect in a triple quantum dot system*. Physical review letters, 2013. **111**(4): p. 047201.
48. Vernek, E., *Propriedades de transporte de sistemas nanoscópicos: átomos e moléculas*. 2007, PUC-Rio.
49. Tsukahara, N., et al., *Adsorption-induced switching of magnetic anisotropy in a single iron (II) phthalocyanine molecule on an oxidized Cu (110) surface*. Physical review letters, 2009. **102**(16): p. 167203.
50. Wang, W., et al., *Intramolecularly resolved Kondo resonance of high-spin Fe (II)-porphyrin adsorbed on Au (111)*. Physical Review B, 2015. **91**(4): p. 045440.
51. Houwaart, T., et al., *Scrutinizing individual CoTPP molecule adsorbed on coinage metal surfaces from the interplay of STM experiment and theory*. Surface Science, 2015. **635**: p. 108-114.
52. Auwärter, W., et al., *Site-specific electronic and geometric interface structure of Co-tetraphenyl-porphyrin layers on Ag (111)*. Physical Review B, 2010. **81**(24): p. 245403.
53. Auwärter, W., et al., *Porphyrins at interfaces*. Nature chemistry, 2015. **7**(2): p. 105.
54. Iancu, V., A. Deshpande, and S.-W. Hla, *Manipulating Kondo temperature via single molecule switching*. Nano letters, 2006. **6**(4): p. 820-823.
55. Burema, S.R., et al., *Probing nitrosyl ligation of surface-confined metalloporphyrins by inelastic electron tunneling spectroscopy*. ACS nano, 2013. **7**(6): p. 5273-5281.
56. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.

57. Wedekind, S., et al., *The electronic properties of Co nanowires on Cu (110)-p (2× 3) N*. Surface Science, 2012. **606**(21-22): p. 1577-1580.
58. Leibsle, F., et al., *STM observations of Cu (100)-c (2× 2) N surfaces: evidence for attractive interactions and an incommensurate c (2× 2) structure*. Surface Science, 1994. **317**(3): p. 309-320.
59. Hapala, P., et al., *Origin of high-resolution IETS-STM images of organic molecules with functionalized tips*. Physical review letters, 2014. **113**(22): p. 226101.
60. Hahn, J. and W. Ho, *Single molecule imaging and vibrational spectroscopy with a chemically modified tip of a scanning tunneling microscope*. Physical Review Letters, 2001. **87**(19): p. 196102.
61. Chiappe, G. and E. Louis, *Kondo effect of an adsorbed cobalt phthalocyanine (CoPc) molecule: the role of quantum interference*. Physical review letters, 2006. **97**(7): p. 076806.
62. da Silva, L.G.D., et al., *Many-body electronic structure and Kondo properties of cobalt-porphyrin molecules*. Physical Review B, 2009. **80**(15): p. 155443.
63. Roy, D.R., E.V. Shah, and S.M. Roy, *Optical activity of Co-porphyrin in the light of IR and Raman spectroscopy: A critical DFT investigation*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018. **190**: p. 121-128.

