

TESE DE
MESTRADO

MODULAÇÃO DA CORRENTE DO MICROSCÓPIO DE TUNELAMENTO,
INDUZIDA POR UM CENTRO PARAMAGNÉTICO RESSONANTE NA
SUPERFÍCIE DE SILÍCIO PARCIALMENTE OXIDADA

Rodrigo Prioli Menezes

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
RIO DE JANEIRO, AGOSTO 1994

Dedicatória

À memória de Orlando Laurito Prioli

Agradecimentos

- Ao professor Jorge S. Helman, meu orientador, pela oportunidade que me foi dada de trabalhar sobre sua orientação, pela atenção, e acima de tudo pela amizade.
- Aos professores Anibal O. Caride, Suzana I. Z. de Caride, e Walter Baltersperger pelas discussões e estímulos que me foram dados.
- Aos companheiros do Departamento de Teoria de Campos e Partículas - DCP, Tulio Bambino, Oswaldo, Marcos, Zé Luis e Colatto, pelo apoio e amizade.
- Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo suporte e apoio financeiro que me deram durante a elaboração deste trabalho.

Resumo

Nesta tese analisa-se quantitativamente um modelo que tenta explicar a modulação da corrente do Microscópio de Tunelamento induzida por um centro paramagnético excitado na superfície de silício parcialmente oxidada.

Neste modelo, a modulação é consequência de variações na densidade de carga que acontecem quando centros paramagnéticos, na presença de campo magnético, são perturbados. Essas oscilações têm componentes com a frequência de Larmor devido à intermediação da interação spin-órbita. As variações na densidade de carga induzem um momento dipolar dependente do tempo, que localmente muda a barreira de potencial entre a amostra e a ponteira, modulando assim a corrente.

A Introdução é apresentada no Cap.1.

No Cap.2 descrevemos a experiência que nos motivou a fazer este trabalho.

No Cap.3 analisamos e discutimos o modelo.

Os resultados obtidos para os níveis de energia, fatores giromagnéticos, frequências de ressonância e momento dipolar do centro paramagnético, assim como para a corrente de tunelamento, são apresentados para uma direção de simetria do campo magnético, no Cap.4.

As conclusões são apresentadas no Cap.5 .

No Apêndice A apresentamos uma breve descrição do Microscópio de Tunelamento.

No Apêndice B são apresentados os resultados obtidos numericamente para níveis de energia, fatores giromagnéticos, momento dipolar e corrente de tunelamento, para várias direções de campo magnético .

No Apêndice C apresentamos, resumidamente, um modelo alternativo que tem sido proposto para explicar a modulação da corrente do microscópio de tunelamento.

Abstract

Modulation of the Scanning Tunneling Microscope current, induced by a resonant paramagnetic center at a partially oxidized silicon surface.

In this thesis, it is made a quantitative analysis of a model that tries to explain the scanning tunneling microscope current modulation, induced by an excited paramagnetic center at a partially oxidized silicon surface.

In this model, the modulation arises due to the charge density variations when paramagnetic centers are excited. These oscillations have components with the Larmor frequency due to the intermediation of the spin-orbit interaction. The charge variations induce a time dependent dipole moment, which locally change the potential barrier between the sample and the tip, thus modulating the current.

The introduction is presented in chapter 1.

In the chapter 2 we describe the experiment whose motivate us to do this work.

In the chapter 3 we analyze and discuss the model.

The results of the energy levels, giromagnetic factors, resonant frequencys and paramagnetic center dipole moment, as well as the tunneling current are presented for a symmetric direction of the magnetic field, in chapter 4.

The conclusions are presented in chapter 5.

In appendix A, we present a short description of the scanning tunnelig microscope.

In appendix B the numerical results are presented to the energy levels, giromagnetic

factors, dipole moment and the tunneling current, for all magnetic field directions.

In the appendix C we present, synthesized, another model which have been proposed to explain the scanning tunneling modulation.

Índice

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| Dedicatória | i |
| Agradecimentos | ii |
| Resumo | iii |
| Abstract | iv |
| Índice | vi |
| Lista de figuras | vii |
| Lista de tabelas | ix |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Experiência | 3 |
| 3 Modelo | 7 |
| 4 Cálculo | 13 |
| 5 Conclusões | 23 |
| A Microscópio de Tunelamento | 24 |
| B Resultados | 28 |
| C Modelo alternativo | 34 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | (a) Espectro de potência de rf na corrente de tunelamento, medido com diferentes separações laterais da ponteira ao centro paramagnético, num campo magnético de 172G. Cada espectro foi tomado a uma separação lateral de 3Å entre si. (b) O mesmo que (a), só que num campo magnético de 185G, sendo a separação lateral entre as linhas de 7Å. Ref.[2] | 4 |
| 2.2 | (a) Imagem mostrando o sinal de rf a frequência fixa (484 MHz), como função da posição da ponteira do STM sobre a superfície da amostra. (b) A imagem da topografia correspondente, tomada simultaneamente a (a).Ref.[2]. | 6 |
| 3.1 | Centro paramagnético tipo Pb | 8 |
| 3.2 | Níveis de energia do centro paramagnético | 9 |
| 3.3 | Fatores giromagnéticos g_i em função da direção do campo magnético. O subíndice i denota os dubletes de Kramer da figura 3.2. | 10 |
| 4.1 | Direção do campo magnético em relação ao centro paramagnético | 17 |
| A.1 | Diagrama ilustrativo para uma junção de tunelamento tendo uma barreira de potencial trapezoidal entre ϕ_1 e ϕ_2 , e de espessura s . Somente elétrons dos estados entre $E_f(1)$ e $E_f(1) - V$ tunelam para estados desocupados entre $E_f(2)$ e $E_f(2) + V$.Ref.[1] | 25 |
| A.2 | Distribuição da densidade de corrente de tunelamento da ponteira do STM para a superfície. Ref.[1] | 26 |

| | | |
|-----|---|----|
| A.3 | Esquema de um STM. A varredura da ponteira (T) do STM sobre a superfície da amostra (S) é feita com a ajuda de piezoelétricos (X,Y,Z).Ref.[1] | 26 |
| A.4 | Modo de operação do STM a corrente constante. A corrente é mantida constante enquanto é feita a varredura da superfície. Ref.[1] | 27 |
| C.1 | Diagrama de polarização com interações que conduzem a ressonância | 36 |

Lista de Tabelas

| | | |
|--------|---|----|
| B.1 | Autovalores de energia, em eV , do centro paramagnético com campo cristalino $\Delta = 1.76058$ para várias direções de campo magnético | 29 |
| B.2 | Continuação | 29 |
| B.3 | Fatores g do centro paramagnético para várias direções de campo | 29 |
| B.4 | Autovalores de energia, em eV , para $\Delta = 0$ para várias direções de campo magnético | 30 |
| B.5 | Continuação | 30 |
| B.6-12 | Coefficientes b_i para várias direções de campo magnético | 30 |
| B.13 | Componentes de Larmor de $(\Delta V)^2$, (Cap.3), para várias direções de campo magnético. | 33 |
| B.14 | Componentes de Larmor da corrente de tunelamento para várias direções de campo magnético | 33 |

Capítulo 1

Introdução

As frequências de ressonância e tempo de relaxação de átomos e defeitos paramagnéticos fornecem informações sobre seus entornos químicos e magnéticos. A técnica mais comum de detecção de centros paramagnéticos de spin é a Ressonância Eletrônica de Spin (ESR), que mede a precessão de uma magnetização macroscópica induzida, resultado do alinhamento de spins em torno de um campo magnético. Em muitos casos não é possível obter informações de determinados materiais devido à que esta técnica de detecção requer um número muito grande de spins, pelo menos da ordem de 10^{10} spins. Mede-se então necessariamente uma média das magnitudes de interesse. Existe agora a possibilidade de detectar frequências de precessão de spins individuais com o Microscópio de Tunelamento (STM "Scanning Tunneling Microscope").

O Microscópio de Tunelamento [1] é um aparelho que permite a obtenção de informação local com resolução atômica sobre a superfície da amostra, e é sensível a qualquer perturbação local que afeta a probabilidade de tunelamento. A perturbação causada pela precessão de um único spin num campo magnético na corrente de tunelamento do STM tem sido recentemente detectada [2]. O momento magnético do spin precessa em torno da direção do campo magnético com a frequência de Larmor e por um mecanismo ainda não bem estabelecido modula a corrente de tunelamento com a mesma frequência de Larmor.

O efeito foi detectado numa superfície de silício parcialmente oxidada. Tal superfície

contem radicais paramagnéticos de Si . Este defeito local é conhecido como centro paramagnético tipo P_b .

Os mecanismos através dos quais um centro paramagnético pode influenciar o tunelamento de elétrons foram discutidos por D.Shachal e Y.Manassen [3]. Nesta tese uma proposta deles é calculada em detalhe. O centro paramagnético é constituído por 4 átomos de Si que estão dispostos aproximadamente nos vértices de um tetraedro, cuja base assenta na interface Si/SiO_2 . Neste centro falta um elétron para completar os orbitais ligantes. Considera-se então o buraco no campo cristalino de simetria C_{3v} incluído spin-órbita e um campo magnético externo. Quando este sistema é excitado, a carga eletrônica evolui no tempo e gera um momento dipolar elétrico oscilante. Este dipolo modula a barreira de potencial na superfície e portanto a corrente de tunelamento. No entanto, mostra-se nesta Tese que a corrente de radio frequência obtida com este modelo é varias ordens de magnitude menor que a observada. Deve portanto existir outro mecanismo muito mais eficiente.

Outra proposta recente atribui o efeito a uma ressonância no espectro de potência da corrente devido ao ruído introduzido pelo centro paramagnético [4].

Capítulo 2

Experiência

A precessão individual de spins em uma superfície parcialmente oxidada de $Si(111)$ foi detectada usando um microscópio de tunelamento [2]. A precessão do spin em um campo magnético constante induz uma modulação na corrente de tunelamento com a frequência de Larmor. O sinal de radio frequência (rf) observado é localizado numa região de aproximadamente 5\AA em torno da impureza e sua frequência tem a dependência esperada com a intensidade do campo magnético.

O experimento emprega um microscópio de tunelamento (STM), no qual foram montadas duas barras magnéticas paralelas para criar um campo magnético perpendicular à superfície. A força do campo magnético pode ser variada através da mudança na distância entre os dois magnetos. A superfície de Silício foi parcialmente oxidada [2]. Experimentos com superfícies não oxidadas, ou totalmente oxidadas não mostraram nenhum sinal de rf.

Para estas medidas o campo magnético foi escolhido em torno de $180G$, que corresponde a uma frequência de precessão em torno de $500MHz$, assumindo-se $g = 2$.

Um ponto experimental interessante é que foi possível detectar menos de $1nA$ de corrente de rf na ponteira do STM sem afetar sua operacionabilidade.

Para identificar a precessão individual de spins, foram feitos vários tipos de medidas que mostram que cada centro de spin causa o aparecimento de um sinal com frequência bem definida que, dentro dos erros experimentais, é a frequência de Larmor. A frequência

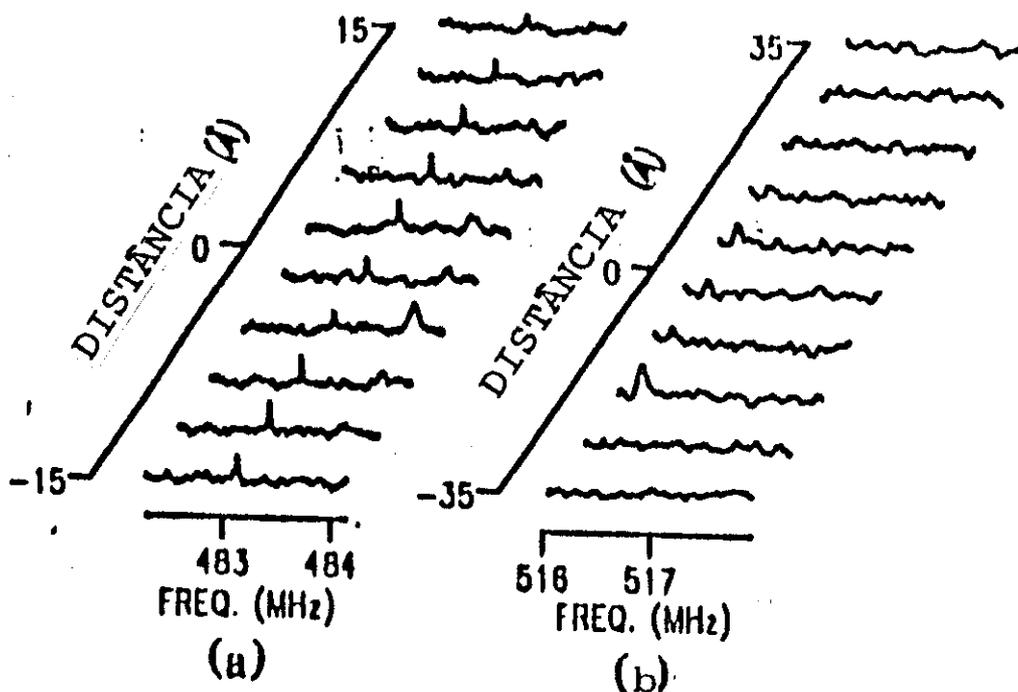


Figura 2.1: (a) Espectro de potência de rf na corrente de tunelamento, medido com diferentes separações laterais da ponteira ao centro paramagnético, num campo magnético de 172G. Cada espectro foi tomado a uma separação lateral de 3Å entre si. (b) O mesmo que (a), só que num campo magnético de 185G, sendo a separação lateral entre as linhas de 7Å. Ref.[2]

deste sinal é proporcional ao campo magnético como previsto para a frequência de Larmor. O sinal é relacionado com a posição lateral da ponteira acima da superfície e é restrito a regiões de aproximadamente 10\AA de diâmetro.

Antes de qualquer medida da corrente de tunelamento, foi feito um exame cuidadoso para identificar sinais de fundo. Um exemplo é visto na figura 2.1(a) à frequência de 483.2MHz . Este sinal foi encontrado muito regular na frequência e estável no tempo. O mais importante é que estes sinais não dependem da localização da ponteira acima da superfície. Os centros de spin foram detectados através de uma lenta varredura ponto a ponto, medindo-se o espectro de rf da corrente de tunelamento em cada ponto. A corrente de tunelamento média foi de $1nA$.

O sinal observado para centros de spin podem ser vistos na figura 2.1. A figura mostra

o sinal de rf como função da frequência, medidos a distância de separação de 3\AA . Na figura 2.1(a) é observado um sinal típico, sua magnitude diminui quando a ponteira se afasta do centro de spin, e aumenta quando se aproxima. O sinal de um outro centro de spin é observado na figura 2.1(b).

O sinal observado na figura 2.1 foi adquirido usando-se um campo magnético de $172G$, correspondente a uma frequência de precessão de aproximadamente $481.6MHz$, para $g=2$. O valor encontrado para a frequência de precessão deste centro de spin está em torno de $483 - 484MHz$. A diferença entre o previsto e o observável está dentro dos erros experimentais [2].

Para testar a dependência do sinal de rf com o campo magnético, foram feitos experimentos a diferentes intensidades de campo. Aumentando-se o campo para $185G$ o sinal a $484MHz$ desaparece e, como mostrado na figura 2.1(b), aparece um novo sinal com frequência de $516.2MHz$, novamente bem próximo da frequência de Larmor, estimada em $518MHz$.

A evidência final da detecção dos centros de spin é dada diretamente pela imagem bidimensional do sinal de rf. Isto é encontrado primeiro identificando a frequência de precessão discutida na figura 2.1 e então ajustando-se o analisador de espectro para medir o sinal de rf em uma faixa de espectro centrada na frequência de Larmor. A intensidade de rf dentro desta faixa foi então medida como função da posição x-y da ponteira em uma varredura bidimensional sobre a superfície.

A figura 2.2(a) mostra a imagem da intensidade de rf como função das coordenadas x e y da ponteira, com regiões de alta intensidade aparecendo em branco e regiões de baixa aparecendo em preto. Esta imagem mostra que o sinal de rf dos spins precessando é localizada em uma região de 10\AA de extensão espacial.

Uma imagem da topografia convencional do STM foi obtida simultaneamente à medida da intensidade de rf (Fig.2.2(b)). A resolução atômica na superfície oxidada não foi obtida devido à natureza desordenada de tais superfícies cobertas de oxigênio e efeitos locais de cargas. A superfície aparece bem lisa exceto por um canal de aproximadamente

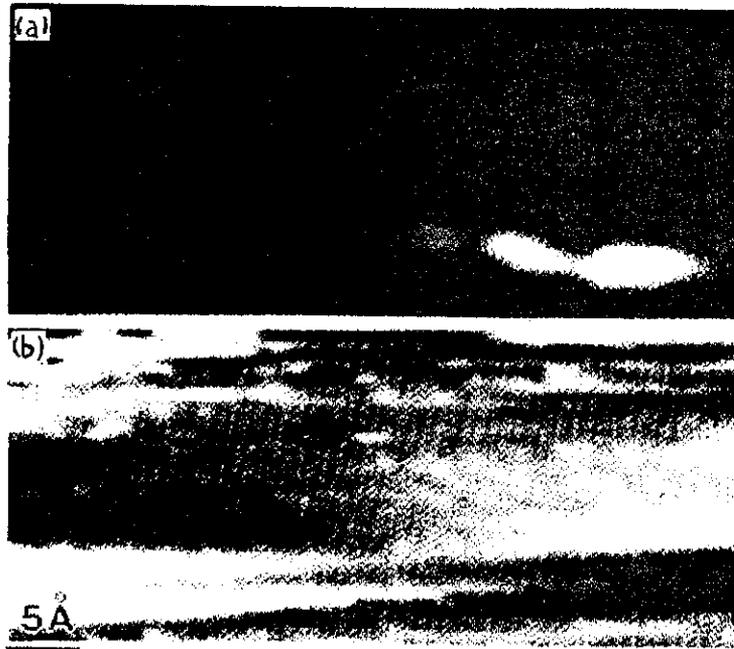


Figura 2.2: (a) Imagem mostrando o sinal de rf a frequência fixa (484 MHz), como função da posição da ponteira do STM sobre a superfície da amostra. (b) A imagem da topografia correspondente, tomada simultaneamente a (a).Ref.[2].

4Å de profundidade. O centro de spin observado na figura 2.1(a) está localizado neste canal.

Embora o mecanismo de interação entre os spins que precessam e os elétrons de tunelamento ainda não tenha sido entendido, o potencial desta técnica é claro. A nova possibilidade de se observar a precessão de spins com resolução atômica espacial da ao STM a capacidade de identificar átomos e defeitos paramagnéticos em superfícies.

Capítulo 3

Modelo

A superfície de silício parcialmente oxidada contém radicais paramagnéticos isolados, como mostrado em dados convencionais de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) [5]. Estes defeitos localizados são conhecidos como centros paramagnéticos do tipo P_b e têm uma estrutura como se mostra na figura 3.1. Os orbitais contém sete elétrons, o que permite o tratamento do sistema como problema de um único buraco. A densidade do elétron desemparelhado (buraco) está 80% localizada no S_i do vértice do tetraedro (a base é paralela a superfície).

O buraco é descrito na base de quatro orbitais $|\Phi_i\rangle$ como visto na figura 3.1. O estado base $|\Phi_0\rangle$ é separado dos outros três orbitais degenerados $|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle$, e $|\Phi_3\rangle$ pelo campo cristalino Δ . O defeito tem simetria C_{3v} . As funções de base usadas para a descrição do defeito são o produto destes quatro orbitais $|\Phi_i\rangle$ por funções de onda de spin $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$. Eles estão desdobrados em dois grupos de níveis, um seis vezes degenerado e outro duas vezes degenerado. As funções de base são misturadas pelo efeito spin-órbita. O acoplamento spin-órbita divide o nível seis vezes degenerado em três níveis duplamente degenerados (dubletes de Kramer). O campo magnético externo separa os quatro dubletes de Kramer em seus correspondentes níveis Zeeman.(Fig.3.2).

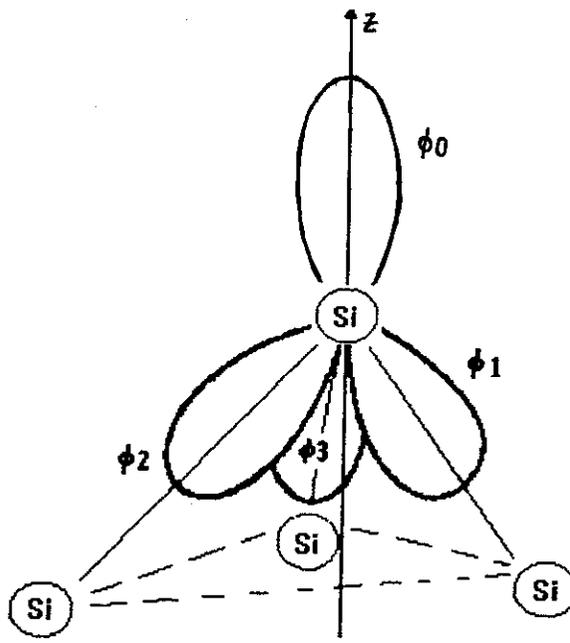


Figura 3.1: Centro paramagnético tipo Pb

A Hamiltoniana que descreve o buraco é

$$H = \Delta + \xi \vec{L} \cdot \vec{S} + \mu_{\beta} (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{H} \quad (3.1)$$

onde ξ é a constante de acoplamento spin-órbita, \vec{L} e \vec{S} são os momentos angulares orbital e de spin, g_e é o fator giromagnético do elétron livre, μ_{β} é o magneton de Bohr, e \vec{H} é o campo magnético externo. Os autovetores $|u_i\rangle$ e os autovalores E_i do sistema foram calculados numericamente utilizando-se o software Mathematica [6]. Os elementos de matriz foram calculados na base das oito funções $|\Phi_{0\alpha}\rangle, |\Phi_{0\beta}\rangle, \dots, |\Phi_{3\beta}\rangle$. Os operadores \vec{L} atuam nas funções de tipo $|s\rangle$ e $|\vec{p}\rangle$ que compõem a base $|\Phi_0\rangle, \dots, |\Phi_3\rangle$ e \vec{S} atua nas funções de spin $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$. O termo de acoplamento spin-órbita $\xi \vec{L} \cdot \vec{S}$ causa a mistura entre as diferentes funções de base.

O terceiro termo em (3.1), Zeeman, causa o desdobramento dos dubletes de Kramer que resultam da perturbação do termo de spin-órbita, removendo a degenerescência deles. Na RPE, transições entre estes dubletes são induzidos. A separação deles depende da

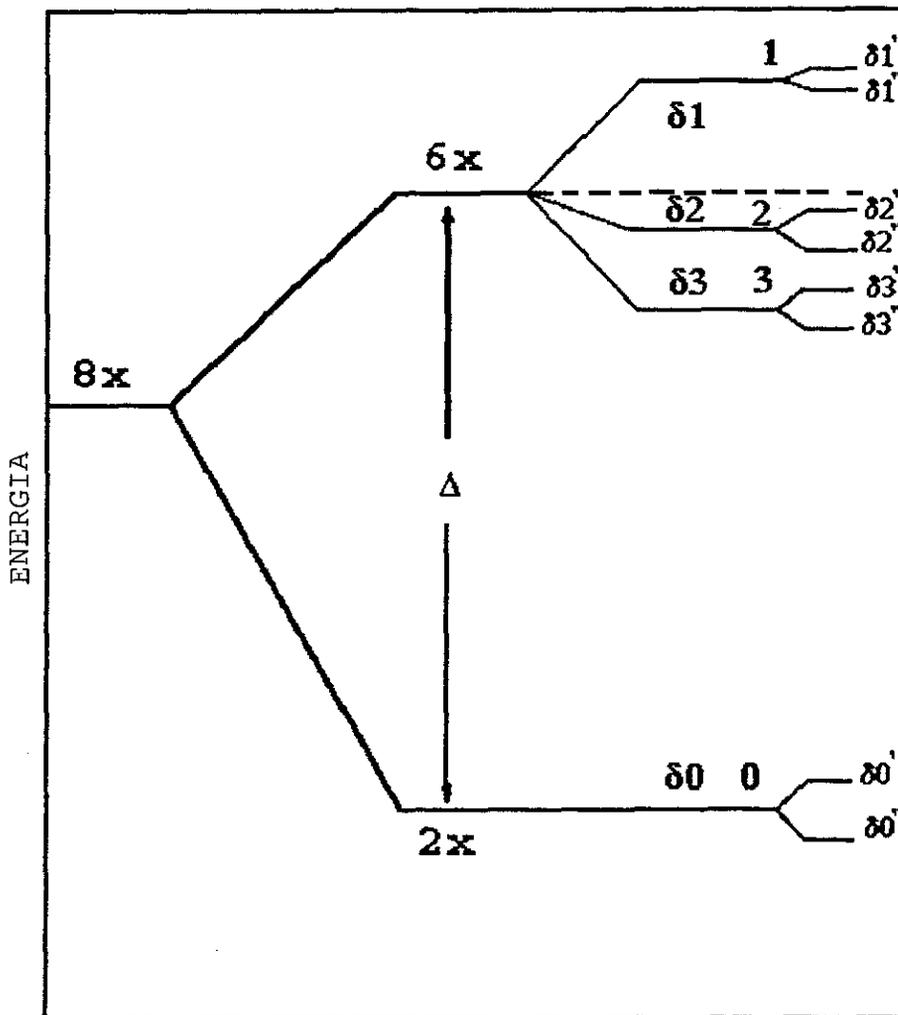


Figura 3.2: Níveis de energia do centro paramagnético

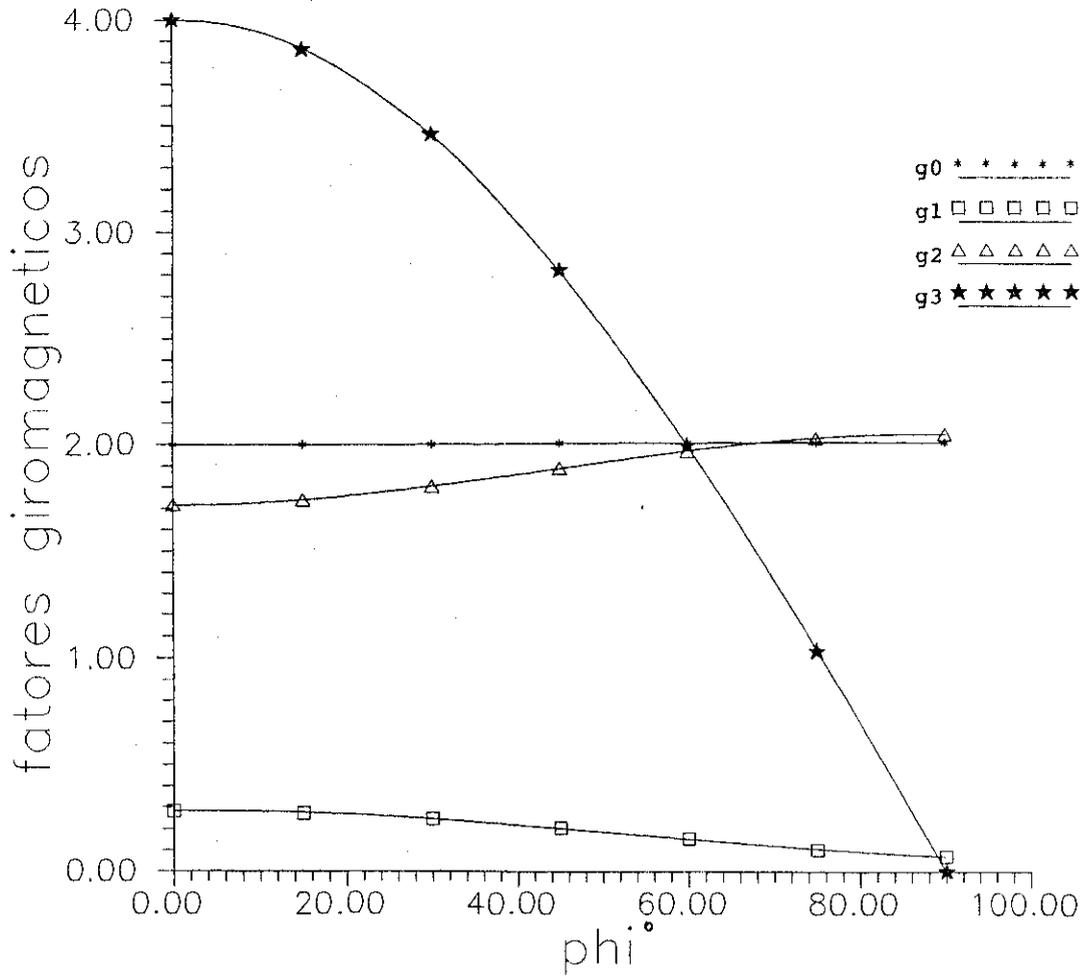


Figura 3.3: Fatores giromagnéticos g_i em função da direção do campo magnético. O subíndice i denota os dubletes de Kramer da figura 3.2.

orientação do campo magnético. Esta dependência esta relacionada (4.17) com os fatores giromagnéticos e é mostrada na figura 3.3. Os resultados das figuras 3.2 e 3.3 reproduzem bem aqueles obtidos na Ref.[3].

O cálculo da Ref.[3] precisou ser reproduzido para se obter as autofunções necessárias para o cálculo do dipolo.

Na microscopia de tunelamento, os elétrons que tunelam são capazes de induzir fortes campos locais e pulsados no centro de spin. Estes campos podem quebrar a simetria e mudar a magnitude do campo cristalino efetivo. Neste modelo se supõe que os elétrons de tunelamento que passam da ponteira para a superfície próximos ao centro paramagnético causam uma excitação, levando-o a um estado $|\Psi(t_0)\rangle$ que é diferente dos seus autoestados $|u_i\rangle$. A evolução dinâmica desta excitação, uma vez acontecida, é calculada através da

expansão de $|\Psi(t_0)\rangle$ na base das autofunções $|u_i\rangle$ não perturbadas.

$$|\Psi(t_0)\rangle = \sum_i b_i |u_i\rangle \quad (3.2)$$

onde $b_i = \langle u_i | \Psi(t_0) \rangle$. A evolução temporal deste estado é dada por

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i b_i \times \exp[-iE_i(t - t_0)/\hbar] |u_i\rangle. \quad (3.3)$$

A função de onda $|\Psi(t)\rangle$ descreve a evolução temporal da amplitude de probabilidade do buraco. Com ela é possível calcular o momento dipolar da distribuição de carga correspondente. Como sugerido na Ref.[3], consideramos o caso extremo, e supomos que a perturbação anula o campo cristalino, $\langle \Delta = 0 \rangle$, diagonalizando novamente para obter um novo conjunto de autoestados $|v_i\rangle$. Supomos que no tempo zero, quando cessa a perturbação dos elétrons de tunelamento, o sistema é deixado numa combinação linear dos novos estados base $|v_1\rangle$ e $|v_2\rangle$. A perturbação é então removida, e a dinâmica do sistema é calculada com a ajuda dos autovetores da Hamiltoniana não perturbada $|u_i\rangle$ e os autovalores E_i . É escolhida uma superposição dos estados excitados de menor energia.

$$|\Psi(t_0)\rangle = (|v_1\rangle + |v_2\rangle)/\sqrt{2}. \quad (3.4)$$

Esta superposição é expandida na base da Hamiltoniana não perturbada, e a evolução temporal do momento de dipolo elétrico é calculada:

$$\vec{D} = \langle \Psi(t) | ez | \Psi(t) \rangle \quad (3.5)$$

onde z é a coordenada na direção normal a superfície. No cálculo do momento de dipolo várias componentes oscilantes são obtidas com frequências que correspondem a diferença entre as autoenergias.

A diferença entre as funções trabalho ϕ de uma superfície é dada pela diferença entre seus momentos dipolares [8]. Logo a barreira de potencial sentida pelos elétrons de

tunelamento é afetada pela presença do momento de dipolo.

A corrente de tunelamento I depende da barreira de potencial entre a superfície e a ponta de prova. Supondo-a retangular de largura d e altura V , temos:

$$I \propto \exp[\sqrt{2mV}d/\hbar] \quad (3.6)$$

onde m é a massa do elétron. A barreira de potencial V sentida pelos elétrons de tunelamento é separada em duas partes, $V = V_0 + \Delta V$ onde V_0 é a barreira de tunelamento, e ΔV é a contribuição do momento dipolar do centro paramagnético excitado. Como $\Delta V \ll V_0$ expandimos em série a corrente de tunelamento obtendo

$$I \propto \exp[\sqrt{2mV_0} \cdots d/\hbar] \cdot [1 - \sqrt{2mV_0} \cdot d/\hbar \cdot (\frac{\Delta V}{2V_0}) + \frac{1}{2} \cdot (2mV_0) \frac{d^2}{\hbar^2} (\frac{\Delta V^2}{4V_0^2}) + \cdots]. \quad (3.7)$$

Somente o termo de segunda ordem em $(\frac{\Delta V}{V_0})$ contribui para a corrente de tunelamento com termos que oscilam com a frequência de Larmor.

Capítulo 4

Cálculo

O defeito paramagnético do tipo Pb tem simetria C_{3v} . Obtemos as funções de onda que descrevem este centro, com a ajuda da teoria dos grupos. Sem levar em conta o spin, as funções de onda são:

$$|\Phi_0\rangle = B|s\rangle + A|P_z\rangle \quad (4.1)$$

e

$$|\Phi_j\rangle = \frac{1}{3}(A|s\rangle - B|P_z\rangle + e^{i\theta_j}|P_+\rangle + e^{-i\theta_j}|P_-\rangle). \quad (4.2)$$

onde $|s\rangle, |P_x\rangle, |P_y\rangle, |P_z\rangle$ são expressos em esféricos harmônicos, (ver apêndice (B)). $|P_+\rangle = (|P_x\rangle + i|P_y\rangle)/\sqrt{2}$, $|P_-\rangle = (|P_x\rangle - i|P_y\rangle)/\sqrt{2}$ e

$$\theta_j = \begin{cases} 0^\circ & \text{se } j = 1 \\ 240^\circ & \text{se } j = 2 \\ 120^\circ & \text{se } j = 3 \end{cases} \quad (4.3)$$

Neste centro paramagnético o elétron desemparelhado está 80% localizado no silício do vértice. Considera-se então nesta Tese, que a função de onda é centrada neste silício. A função de onda que descreve o elétron desemparelhado (buraco) tem 88% de simetria

$|p\rangle$ e 12% de simetria $|s\rangle$ [9]. Logo

$$A^2 = 0.88, B^2 = 0.12 \quad (4.4)$$

e a normalização $A^2 + B^2 = 1$ é satisfeita.

Levando-se agora em conta que cada orbital tem dois estados de spin possíveis, $|\alpha\rangle$ (spin para cima) e $|\beta\rangle$ (spin para baixo), as funções de onda que descrevem o centro paramagnético são:

$$|\Phi_{0\alpha}\rangle = (B|s\rangle + A|P_z\rangle)|\alpha\rangle \quad (4.5)$$

e

$$|\Phi_{0\beta}\rangle = (B|s\rangle + A|P_z\rangle)|\beta\rangle \quad (4.6)$$

e analogamente

$$|\Phi_{j\alpha,\beta}\rangle = \frac{1}{3}(A|s\rangle - B|P_z\rangle + e^{i\theta_j}|P_+\rangle + e^{-i\theta_j}|P_-\rangle)|\alpha,\beta\rangle. \quad (4.7)$$

As 8 funções de base degeneradas estão desdobradas em dois níveis pelo campo cristalino $\Delta = 1.76058$ eV [2]. O efeito spin-órbita descrito pelo operador $\xi \vec{L} \cdot \vec{S}$ produz mais desdobramentos. Os elementos de matriz deste operador:

$$\langle \Phi_i | \xi \vec{L} \cdot \vec{S} | \Phi_k \rangle \quad (4.8)$$

onde os índices i e k variam de 0α até 3β foram avaliados. A matriz do operador spin-

órbita, juntamente com o campo cristalino Δ é:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & b & 0 & c & 0 & c^* \\ 0 & 0 & -b & 0 & -c^* & 0 & -c & 0 \\ 0 & -b & \Delta & 0 & d^* & e^* & d & e \\ b & 0 & 0 & \Delta & -e & d & -e^* & d^* \\ 0 & -c & d & -e^* & \Delta & 0 & d^* & f \\ c^* & 0 & e & d^* & 0 & \Delta & f & d \\ 0 & -c^* & d^* & -e & d & f^* & \Delta & 0 \\ c & 0 & e^* & d & f^* & d^* & 0 & \Delta \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

onde os elementos são:

$$\begin{aligned} \Delta &= 1.76058 \\ b &= -\xi[Ae^{i\theta_1}/\sqrt{6}] \\ c &= -\xi[Ae^{i\theta_2}/\sqrt{6}] \\ d &= \xi[\sin(\theta_3 - \theta_1)/3] \\ e &= \xi(B\sqrt{2}/6)[e^{i\theta_3} - e^{i\theta_1}] \\ f &= \xi(B\sqrt{2}/6)[e^{i\theta_3} - e^{i\theta_2}] \end{aligned} \quad (4.10)$$

onde a constante de acoplamento spin-órbita usada, para o silício, foi $\xi = -0.017$ eV [10], e todos os elementos estão em eV.

Seus autovalores são:

$$\begin{aligned} \delta_1 &= 1.77084eV \\ \delta_2 &= 1.75889eV \\ \delta_3 &= 1.75208eV \\ \delta_0 &= -0.0000718637eV. \end{aligned} \quad (4.11)$$

O termo Zeeman, $\mu_\beta(\vec{L} + g_e\vec{S}) \cdot \vec{H}$ levanta a degenerescência entre os dubletes de Kramer. Seus elementos de matriz

$$\langle \Phi_i | \mu_\beta(\vec{L} + g_e\vec{S}) \cdot \vec{H} | \Phi_k \rangle \quad (4.12)$$

onde novamente i e k variam de 0_α até 3_β foram avaliados. A matriz do operado Zeeman é:

$$\begin{pmatrix} \Pi & \Sigma & \Gamma & 0 & \rho & 0 & \theta & 0 \\ \Sigma^* & -\Pi & 0 & \Gamma & 0 & \rho & 0 & \theta \\ \Gamma^* & 0 & \Pi & \Sigma & \Omega & 0 & \Theta & 0 \\ 0 & \Gamma^* & \Sigma^* & -\Pi & 0 & \Omega & 0 & \Theta \\ \rho^* & 0 & \Omega^* & 0 & \Pi & \Sigma & \Lambda & 0 \\ 0 & \rho^* & 0 & \Omega^* & \Sigma^* & -\Pi & 0 & \Lambda \\ \theta^* & 0 & \Theta^* & 0 & \Lambda^* & 0 & \Pi & \Sigma \\ 0 & \theta^* & 0 & \Theta^* & 0 & \Lambda^* & \Sigma^* & -\Pi \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

onde

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{\mu_\beta g H_z}{2} \\ \Sigma^* &= \mu_\beta g H_+ \\ \Gamma &= \mu_\beta A \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (H_- - H_+) \\ \rho &= \mu_\beta A \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2} (H_+ - H_-) + I \frac{\sqrt{3}}{2} (H_+ + H_-) \right) \\ \theta &= \mu_\beta A \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2} (H_+ - H_-) - I \frac{\sqrt{3}}{2} (H_+ + H_-) \right) \\ \Omega &= \frac{\mu_\beta}{3} \left(\frac{3B\sqrt{2}}{2} (H_- - H_+) - I \frac{B\sqrt{6}}{2} (H_+ + H_-) - I\sqrt{3}H_z \right) \\ \Theta &= \frac{\mu_\beta}{3} \left(\frac{3B\sqrt{2}}{2} (H_- - H_+) + I \frac{B\sqrt{6}}{2} (H_+ + H_-) + I\sqrt{3}H_z \right) \\ \Lambda &= \frac{\mu_\beta}{3} (IB\sqrt{6} - I\sqrt{3}H_z) \\ H_- &= \frac{H_x - IH_y}{2} \\ H_+ &= \frac{H_x + IH_y}{2}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

O campo magnético foi decomposto em suas três componentes

$$\begin{aligned} H_x &= |\vec{H}| \cos(\theta) \text{sen}(\phi) \\ H_y &= |\vec{H}| \text{sen}(\theta) \text{sen}(\phi) \\ H_z &= |\vec{H}| \cos(\phi) \end{aligned} \quad (4.15)$$

onde $|\vec{H}| = 180G$ como na Ref.[3]. A orientação do campo magnético em relação ao centro paramagnético pode ser vista na figura 4.1.

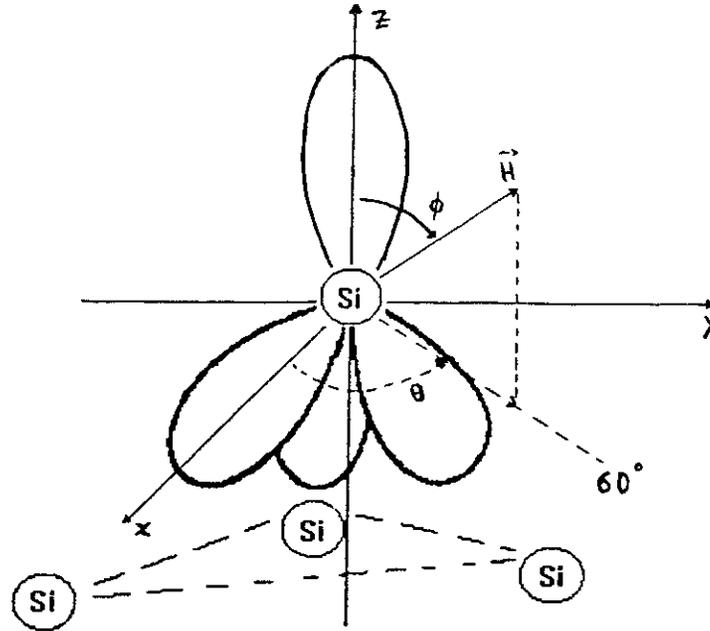


Figura 4.1: Direção do campo magnético em relação ao centro paramagnético

Esta matriz foi adicionada à matriz da interação spin-órbita, e ao campo cristalino. Esta matriz final foi diagonalizada com o software Mathematica.

O ângulo θ escolhido foi o de 60° , devido à simetria do defeito paramagnético (Fig.4.1). Com o valor de θ fixo, se variou o valor de ϕ . Os autovalores, em eV, obtidos com $\phi = 45^\circ$ são:

$$\begin{aligned} \delta_1 &= 1.77084356 \\ \delta_1'' &= 1.77084334 \\ \delta_2 &= 1.75888938 \\ \delta_2'' &= 1.75888740 \\ \delta_3 &= 1.75208148 \\ \delta_3'' &= 1.75207853 \\ \delta_0 &= -0.00007290 \\ \delta_0'' &= -0.00007081 \end{aligned} \tag{4.16}$$

onde os índices $(,)$ e $(,')$ denotam os dois níveis Zeeman obtidos de cada dublete de Kramer.

Os fatores giromagnéticos são determinados através da diferença entre os níveis de

energia de cada dublete.

$$\delta_j - \delta_j^0 = 2g_j\mu_\beta|\vec{H}| \quad (4.17)$$

onde $j = 0 \dots 3$. Os fatores giromagnéticos obtidos para a direção $\phi = 45^\circ$ são:

$$\begin{aligned} g_0 &= 2.01 \\ g_1 &= 0.21 \\ g_2 &= 1.89 \\ g_3 &= 2.83 \end{aligned} \quad (4.18)$$

A perturbação dos elétrons de tunelamento é inserida no problema, através da suposição extrema de que eles podem anular o campo cristalino do centro paramagnético, de forma que diagonalizamos novamente a matriz final, agora com $\Delta = 0$, variando a direção do campo magnético como no caso anterior.

Seguindo Ref.[3], é suposto que os elétrons de tunelamento deixam o centro paramagnético em um estado excitado $|\Psi(t_0)\rangle$, que foi escolhido como uma combinação linear entre seus dois estados base perturbados $|v_1\rangle$ e $|v_2\rangle$. Então

$$|\Psi(t_0)\rangle = (|v_1\rangle + |v_2\rangle)/\sqrt{2}. \quad (4.19)$$

Para achar a evolução temporal de $|\Psi\rangle$ a função é expandida na base das autofunções $|u_i\rangle$ não perturbadas.

$$|\Psi(t_0)\rangle = \sum_i b_i|u_i\rangle \quad (4.20)$$

Como exemplo os coeficientes b_i da expansão para $\phi = 45^\circ$ são:

$$\begin{aligned}
 b_1 &= -0.19706725 - 0.16386147I \\
 b_2 &= 0.21995692 + 0.12702969I \\
 b_3 &= -0.05835011 + 0.08564688I \\
 b_4 &= 0.35093445 - 0.17694131I \\
 b_5 &= -0.06295156 + 0.17889973I \\
 b_6 &= -0.46791924 - 0.14375011I \\
 b_7 &= -0.55787544 + 0.28544526I \\
 b_8 &= 0.09548839 - 0.16489511I;
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

para outros angulos ϕ ver apêndice (B).

A função de onda que descreve a evolução temporal do sistema a partir de $|\Psi(t_0)\rangle$ é:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i b_i \times \exp[-iE_i(t - t_0)/\hbar]|u_i\rangle. \tag{4.22}$$

O momento dipolar local é dado por:

$$\vec{D}(x, y, t) = e \int_{-\infty}^{\infty} dz \Psi^*(x, y, z, t) z \Psi(x, y, z, t) \tag{4.23}$$

onde e é a carga do elétron.

Para simplificar calculamos um momento dipolar médio:

$$\vec{D}(t) = \frac{1}{A} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} dr d\theta d\phi r^2 \text{sen}(\theta) \Psi^*(t) e Z \Psi(t) \tag{4.24}$$

onde A é a área da amostra onde o sinal de ressonância do centro paramagnético é observado.

O momento de dipolo médio tem vários termos que variam com frequências correspondentes às diferenças entre as autoenergias. Até agora, só a parte angular da função $|\Psi\rangle$ foi considerada. Para o cálculo de \vec{D} temos que levar em consideração a parte radial das

funções de onda, pois é feita uma integração sobre todo o volume do defeito. A parte radial da função de onda foi aproximada por uma função hidrogenóide.

$$f(r) = r^2 \times \exp\left[-\frac{Z_{eff}}{a_\beta} r\right] \quad (4.25)$$

onde Z_{eff} , número atômico efetivo, é calculado em função dos coeficientes de Slater S_{nl} [7]:

$$Z_{eff} = Z - S_{nl}. \quad (4.26)$$

Para o caso do silício $Z = 14$, $S_{nl} = 4.5$. $a_\beta = 0.52910^{-10}m$ é o raio de Bohr.

O sinal do centro paramagnético é localizado em uma região de 5\AA de raio. Então $A \cong \pi r^2 = 7.8510^{-19}m^2$.

A barreira de potencial V_0 sentida pelos elétrons de tunelamento é aproximada por (ver apêndice A):

$$V_0 = \frac{(\phi_1 + \phi_2)}{2} \quad (4.27)$$

onde ϕ_1 e ϕ_2 são respectivamente as funções trabalho da ponteira e da superfície. O momento dipolar altera a função trabalho da superfície [8], da quantidade

$$\Delta\phi_2 = \frac{e\vec{D}}{\epsilon_0} \quad (4.28)$$

então a contribuição do momento de dipolo médio à barreira de potencial é:

$$\Delta V = \frac{e\vec{D}}{2\epsilon_0} \quad (4.29)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo. A barreira efetiva sentida pelos elétrons que estão tunelando é $V = V_0 + \Delta V$.

Então a variação média na altura da barreira de potencial é:

$$\Delta V = \frac{C^2}{2\epsilon_0 A} e^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(r)^2 \Psi^*(t) Z \Psi(t) r^2 \text{sen}(\theta) dr d\theta d\phi \quad (4.30)$$

onde C é a constante de normalização da parte radial da função de onda.

A variação média na altura da barreira, ΔV , só contém termos que variam com frequências que correspondem a diferenças de energia da ordem da interação spin-órbita ou do campo cristalino. Logo, em primeira ordem, ΔV não contribui para a corrente de tunelamento com termos com a frequência de Larmor.

A corrente de tunelamento é função da barreira de potencial V entre a amostra e a ponta metálica. Supondo a barreira retangular, com largura d e altura V , a corrente é:

$$I = \eta \cdot \exp[-\sqrt{2mV} \cdot d/\hbar] \quad (4.31)$$

onde η é uma constante, e m é massa do elétron. Como a barreira de potencial $V_0 \cong 2eV$ é muito maior que o potencial induzido pelo dipolo, $\Delta V \propto 10^{-2}eV$, podemos expandir a corrente em série de Taylor em ΔV , obtendo:

$$I = \eta \exp[-\sqrt{2mV_0} \cdot d/\hbar] \cdot [1 - \sqrt{2mV_0} \cdot d/\hbar \cdot (\frac{\Delta V}{2V_0}) + \frac{1}{2} \cdot (2mV_0) \frac{d^2}{\hbar^2} (\frac{\Delta V^2}{4V_0^2}) + \dots]. \quad (4.32)$$

Somente os termos de segunda ordem em ΔV contribuem para a corrente de tunelamento com termos que contém a frequência de Larmor. O valor de $(\Delta V)^2$ obtido para a direção $\phi = 45^\circ$ é:

$$(\Delta V)^2 = (9.0769 \times 10^{-4} \cos(w_L t) - 4.6593 \times 10^{-4} \text{sen}(w_L t))(eV)^2. \quad (4.33)$$

A corrente de tunelamento independente do tempo obtida experimentalmente é da ordem de $1nA$. Logo

$$\eta \times \exp[-\sqrt{2mV_0} \cdot d/\hbar] = 1nA. \quad (4.34)$$

e podemos então calcular a corrente de tunelamento I . Para $\phi = 45^\circ$ é:

$$I = 1 + (3.7222 \times 10^{-4} \cos(w_L t) - 1.9106 \times 10^{-4} \text{sen}(w_L t)) \quad nA. \quad (4.35)$$

Somente a parte independente do tempo e os termos que contêm a frequência de Larmor são mostrados.

O efeito é máximo para $\phi = 45^\circ$, e é nulo para $\phi = 0^\circ$, que corresponderia a geometria do experimento da Ref.[2]. Ainda que fraco o efeito poderia ser observado com campo fora da direção normal à superfície ou se o eixo do defeito está inclinado com respeito à normal à superfície.

Capítulo 5

Conclusões

Na microscopia de tunelamento, a corrente pode apresentar uma componente com a frequência de Larmor quando a ponteira passa sobre um centro paramagnético na presença de um campo magnético. Y.Manassen e D.Shachal sugeriram um possível mecanismo de interação entre o centro paramagnético ressonante e a corrente de tunelamento que poderia ser responsável pelo efeito. O cálculo detalhado de um modelo baseado nessas idéias, elaborado nesta tese, mostra que esse mecanismo produz uma corrente modulada que é três ordens de magnitude menor que a observada. Deve portanto existir um mecanismo mais eficiente. Uma proposta alternativa de S.N.Molotkov, ainda não testada, é resumida no apêndice C.

Apêndice A

Microscópio de Tunelamento

O princípio de funcionamento do STM baseia-se no efeito túnel. O tunelamento de elétrons ocorre entre dois condutores separados por uma barreira de potencial (isolante) suficientemente fina. A corrente de tunelamento é uma medida da superposição entre as funções de onda dos dois eletrodos. Em consequência, I é função da separação entre os eletrodos e da natureza dos estados envolvidos. A junção mais comum onde ocorre o tunelamento é o sanduíche condutor-isolante-condutor, no qual o isolante é uma camada de óxido formada sobre um dos eletrodos.

Para elétrons tunelando através de uma barreira de potencial retangular de altura ϕ e largura s a baixas voltagens ($V_a \ll \phi$), a densidade de corrente (j) pode ser escrita como [1]:

$$j = (e^2/\hbar) \cdot (k_0/4\pi^2s) \cdot V_a \cdot \exp(-2k_0s), \quad (\text{A.1})$$

onde k_0 é o inverso da distância de decaimento da densidade da função de onda fora da superfície, e s a largura da barreira e V_a é o potencial aplicado em Volts. Para uma barreira retangular, k_0 é dado pela expressão $2k_0(\text{\AA}) = 2\sqrt{2m\phi/\hbar^2} = 1.025\sqrt{\phi(\text{eV})}$. Se os metais têm funções trabalho diferentes ϕ_1 e ϕ_2 , então $\phi = (\phi_1 + \phi_2)/2$. A altura efetiva da barreira de potencial é, numa primeira aproximação, a média entre as duas respectivas funções trabalho: da superfície e da ponteira.

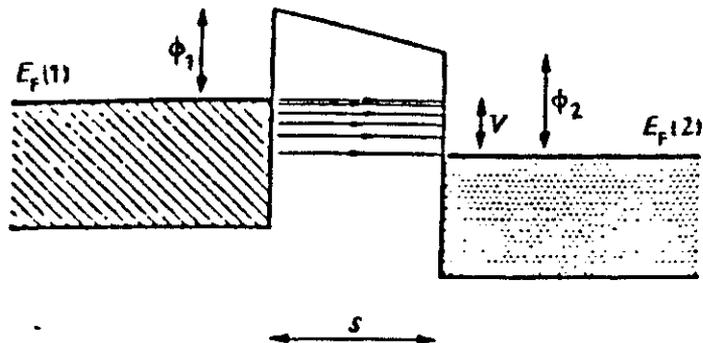


Figura A.1: Diagrama ilustrativo para uma junção de tunelamento tendo uma barreira de potencial trapezoidal entre ϕ_1 e ϕ_2 , e de espessura s . Somente elétrons dos estados entre $E_f(1)$ e $E_f(1) - V$ tunelam para estados desocupados entre $E_f(2)$ e $E_f(2) + V$.Ref.[1]

A figura A.1 mostra um esquema unidimensional de energia por distância, comum em problemas de tunelamento.

No STM temos uma extrema sensibilidade da corrente de tunelamento com a distância de separação entre a superfície e a agulha. Se um eletrodo tem a forma de uma ponta, a corrente de tunelamento é confinada ao filamento entre esta ponta e a superfície sob investigação,(Fig.A.2).

A corrente de tunelamento diminui de uma ordem de magnitude para cada angstrom aumentado na distância entre superfície e eletrodo. O diâmetro efetivo da ponteira do STM pode ser extremamente pequeno (apenas um átomo). Neste caso, temos uma maior precisão sobre a região investigada. Usando-se como isolante o vácuo, líquidos ou gases, podemos fazer a varredura por toda a superfície, movendo a agulha ou a amostra. Existem várias maneiras de se fazer esta varredura, e todas tem mais ou menos o mesmo princípio.

Utiliza-se cristais piezoelétricos, como o mostrado na figura A.3, para mover a agulha ou a amostra nas três direções X,Y,e Z. Podemos, por exemplo, fazer varreduras com a corrente constante, variando e medindo a altura da ponteira Z, como mostrado na figura A.4.

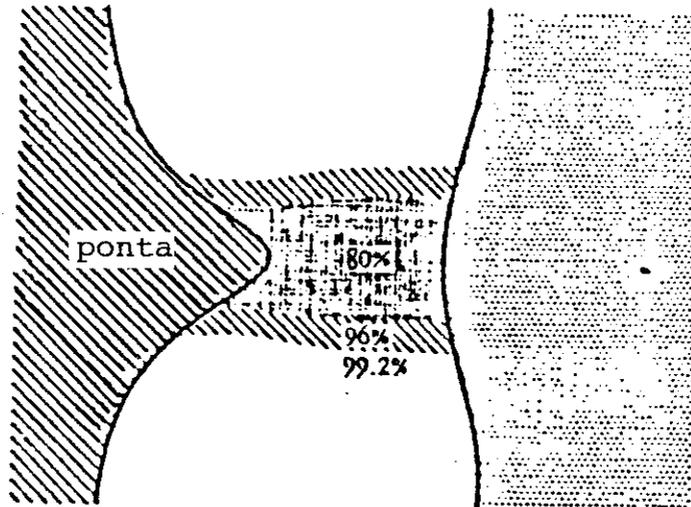


Figura A.2: Distribuição da densidade de corrente de tunelamento da ponta do STM para a superfície. Ref.[1]

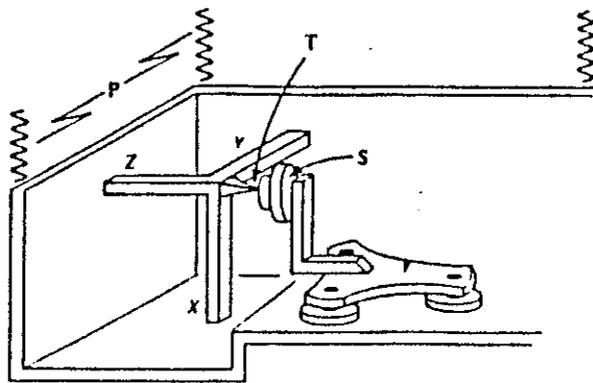


Figura A.3: Esquema de um STM. A varredura da ponta (T) do STM sobre a superfície da amostra (S) é feita com a ajuda de piezoelétricos (X,Y,Z).Ref.[1]

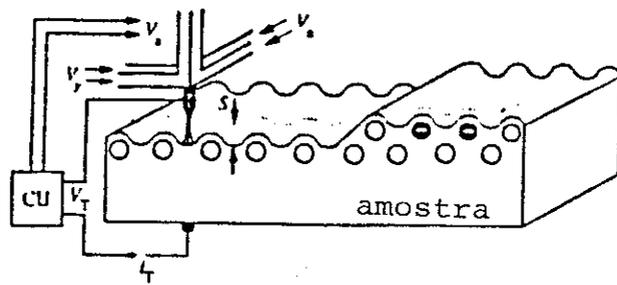


Figura A.4: Modo de operação do STM a corrente constante. A corrente é mantida constante enquanto é feita a varredura da superfície. Ref.[1]

Apêndice B

Resultados

- Os kets $|s\rangle$, $|P_x\rangle$, $|P_y\rangle$, $|P_z\rangle$ e $|P_+\rangle$, $|P_-\rangle$ expressos em esféricos harmonicos:

$$|s\rangle = Y_0^0, \quad |P_z\rangle = Y_1^0,$$

$$|P_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^{-1} - Y_1^1) \text{ e } |P_y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1})$$

- Autovalores obtidos para a matriz final, com $\Delta = 1.76058$, para várias direções de campo magnético, estão listados nas tabelas (B.1-2).

- Os fatores giromagnéticos g_j em função da direção do campo magnético estão na tabela (B.3).

- Os autovalores da Hamiltoniana perturbada, ($\Delta = 0$), estão listados nas tabelas (B.4-5).

- Os coeficientes b_i (ver capítulo 2) da expansão de $|\Psi(t_0)\rangle$ estão listados, de acordo com a direção de campo magnético, nas tabelas (B.6-12).

- Os valores de $(\Delta V)^2$ (capítulo 2) para várias direções de campo magnético estão listadas na tabela (B.13).

- A corrente de tunelamento calculada para várias direções de campo magnético estão na tabela (B.14).

Tabela B.1: Autovalores de energia, em eV , do centro paramagnético com campo cristalino $\Delta = 1.76058$ para várias direções de campo magnético

| | 0° | 15° | 30° | 45° |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| δ_1' | 1.77084360 | 1.77084359 | 1.77084358 | 1.77084356 |
| δ_1'' | 1.77084330 | 1.77084331 | 1.77084332 | 1.77084334 |
| δ_2' | 1.75888928 | 1.75888930 | 1.75888933 | 1.75888938 |
| δ_2'' | 1.75888750 | 1.75888748 | 1.75888745 | 1.75888740 |
| δ_3' | 1.75208209 | 1.75208202 | 1.75208181 | 1.75208148 |
| δ_3'' | 1.75207792 | 1.75207800 | 1.75207820 | 1.75207853 |
| δ_0' | -0.00007290 | -0.00007290 | -0.00007290 | -0.00007290 |
| δ_0'' | -0.00007082 | -0.00007082 | -0.00007081 | -0.00007081 |

Tabela B.2: Continuação

| | 60° | 75° | 90° |
|--------------|-------------|-------------|-------------|
| δ_1' | 1.77084353 | 1.77084350 | 1.77084349 |
| δ_1'' | 1.77084337 | 1.77084340 | 1.77084341 |
| δ_2' | 1.75888942 | 1.75888945 | 1.75888946 |
| δ_2'' | 1.75888736 | 1.75888733 | 1.75888732 |
| δ_3' | 1.75208105 | 1.75208055 | 1.75208001 |
| δ_3'' | 1.75207897 | 1.75207947 | 1.75208001 |
| δ_0' | -0.00007291 | -0.00007291 | -0.00007291 |
| δ_0'' | -0.00007081 | -0.00007081 | -0.00007081 |

Tabela B.3: Fatores g do centro paramagnético para várias direções de campo

| | 0° | 15° | 30° | 45° | 60° | 75° | 90° |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| g_0 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.01 | 2.01 | 2.02 | 2.02 |
| g_1 | 0.28 | 0.27 | 0.25 | 0.21 | 0.16 | 0.10 | 0.07 |
| g_2 | 1.72 | 1.74 | 1.81 | 1.89 | 1.98 | 2.04 | 2.06 |
| g_3 | 4.00 | 3.86 | 3.46 | 2.83 | 2.00 | 1.04 | 0 |

Tabela B.4: Autovalores de energia, em eV , para $\Delta = 0$ para várias direções de campo magnético

| | 0° | 15° | 30° | 45° |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| δ_1 | 0.01700031 | 0.01700031 | 0.01700031 | 0.01700031 |
| δ_1'' | 0.01699962 | 0.01699962 | 0.01699962 | 0.01699962 |
| δ_2 | -0.00850207 | -0.00850207 | -0.00850207 | -0.00850207 |
| δ_2'' | -0.00850067 | -0.00850067 | -0.00850067 | -0.00850067 |
| δ_3 | -0.00849928 | -0.00849928 | -0.00849928 | -0.00849928 |
| δ_3'' | -0.00849790 | -0.00849790 | -0.00849790 | -0.00849790 |
| δ_0 | 1.04×10^{-6} | 1.04×10^{-6} | 1.04×10^{-6} | 1.04×10^{-6} |
| δ_0'' | -1.04×10^{-6} | -1.04×10^{-6} | -1.04×10^{-6} | -1.04×10^{-6} |

Tabela B.5: Continuação

| | 60° | 75° | 90° |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| δ_1 | 0.01700031 | 0.01700031 | 0.01700031 |
| δ_1'' | 0.01699962 | 0.01699962 | 0.01699962 |
| δ_2 | -0.00850206 | -0.00850206 | -0.00850206 |
| δ_2'' | -0.00850067 | -0.00850067 | -0.00850206 |
| δ_3 | -0.00849928 | -0.00849929 | -0.00849929 |
| δ_3'' | -0.00849790 | -0.00849790 | -0.00849790 |
| δ_0 | 1.04×10^{-6} | 1.04×10^{-6} | 1.04×10^{-6} |
| δ_0'' | -1.04×10^{-6} | -1.04×10^{-6} | -1.04×10^{-6} |

Tabela B.6: Coeficientes b_i para $\phi = 0^\circ$

| ϕ | 0° |
|--------|------------------------------|
| b_1 | $-0.00018091 + 0.00031336 I$ |
| b_2 | $-0.14988963 + 0.25961651 I$ |
| b_3 | 0.00040749 |
| b_4 | -0.33767799 |
| b_5 | $-0.00042784 + 0.00074105 I$ |
| b_6 | $-0.35355305 + 0.61237203 I$ |
| b_7 | 0.54415549 |
| b_8 | -0.00065688 |

Tabela B.7: Coeficientes b_i para $\phi = 15^\circ$

| ϕ | 15° |
|--------|--------------------------------------|
| b_1 | $0.03257386 + 0.07394855 \text{ I}$ |
| b_2 | $-0.07065957 - 0.24018584 \text{ I}$ |
| b_3 | $0.01746115 - 0.03249329 \text{ I}$ |
| b_4 | $-0.28700049 - 0.06395992 \text{ I}$ |
| b_5 | $0.01088495 - 0.01724800 \text{ I}$ |
| b_6 | $-0.24212789 - 0.74557759 \text{ I}$ |
| b_7 | $0.46096122 + 0.10310361 \text{ I}$ |
| b_8 | $-0.03559299 + 0.06047611 \text{ I}$ |

Tabela B.8: Coeficientes b_i para $\phi = 30^\circ$

| ϕ | 30° |
|--------|--------------------------------------|
| b_1 | $0.03859296 + 0.13283605 \text{ I}$ |
| b_2 | $0.01666733 - 0.18500620 \text{ I}$ |
| b_3 | $0.03399060 - 0.06785307 \text{ I}$ |
| b_4 | $-0.21721563 - 0.12297043 \text{ I}$ |
| b_5 | $0.04540160 - 0.05842364 \text{ I}$ |
| b_6 | $-0.14408382 - 0.82178409 \text{ I}$ |
| b_7 | $0.34498460 + 0.19832827 \text{ I}$ |
| b_8 | $0.34498460 + 0.19832827 \text{ I}$ |

Tabela B.9: Coeficientes b_i para $\phi = 45^\circ$

| ϕ | 45° |
|--------|--------------------------------------|
| b_1 | $-0.19706725 - 0.16386147 \text{ I}$ |
| b_2 | $0.21995692 + 0.12702969 \text{ I}$ |
| b_3 | $-0.05835011 + 0.08564688 \text{ I}$ |
| b_4 | $0.35093445 - 0.17694131 \text{ I}$ |
| b_5 | $-0.06295156 + 0.17889973 \text{ I}$ |
| b_6 | $-0.46791924 - 0.14375011 \text{ I}$ |
| b_7 | $-0.55787544 + 0.28544526 \text{ I}$ |
| b_8 | $0.09548839 - 0.16489511 \text{ I}$ |

Tabela B.10: Coeficientes b_i para $\phi = 60^\circ$

| ϕ | 60° |
|--------|------------------------------|
| b_1 | $-0.02586510 - 0.03830666 I$ |
| b_2 | $-0.06163725 - 0.12810362 I$ |
| b_3 | $-0.07482926 + 0.12875853 I$ |
| b_4 | $-0.07850471 - 0.00032165 I$ |
| b_5 | $-0.08865151 + 0.15319373 I$ |
| b_6 | $-0.46060536 + 0.79509869 I$ |
| b_7 | $0.13499919 + 0.00054223 I$ |
| b_8 | $0.11828454 - 0.20354281 I$ |

Tabela B.11: Coeficientes b_i para $\phi = 75^\circ$

| ϕ | 75° |
|--------|------------------------------|
| b_1 | $0.04594695 + 0.06000546 I$ |
| b_2 | $-0.08091429 - 0.19627743 I$ |
| b_3 | $-0.08375715 + 0.14421603 I$ |
| b_4 | $-0.19131933 - 0.00029379 I$ |
| b_5 | $-0.10074698 + 0.17350584 I$ |
| b_6 | $-0.41264826 + 0.71197684 I$ |
| b_7 | $0.31362817 + 0.00048704 I$ |
| b_8 | $0.13192107 - 0.22713360 I$ |

Tabela B.12: Coeficientes b_i para $\phi = 90^\circ$

| ϕ | 90° |
|--------|------------------------------|
| b_1 | $-0.12946035 + 0.22539993 I$ |
| b_2 | $-0.07476005 - 0.12929563 I$ |
| b_3 | $0.16820879 - 0.00010846 I$ |
| b_4 | $-0.29277874 + 0.00065826 I$ |
| b_5 | $0.15347234 - 0.03827739 I$ |
| b_6 | $0.63494596 - 0.26796461 I$ |
| b_7 | $0.47184003 - 0.00106065 I$ |
| b_8 | $-0.27112671 + 0.00017504 I$ |

Tabela B.13: Componentes de Larmor de $(\Delta V)^2$, (Cap.3), para várias direções de campo magnético.

| ϕ | $(\Delta V)^2 (eV)^2$ |
|--------|---|
| 0° | 0 |
| 15° | $2.303 \times 10^{-5} \cos(w_L t) - 1.396 \times 10^{-5} \text{sen}(w_L t)$ |
| 30° | $9.661 \times 10^{-5} \cos(w_L t) + 1.2279 \times 10^{-4} \text{sen}(w_L t)$ |
| 45° | $9.0769 \times 10^{-4} \cos(w_L t) - 4.6593 \times 10^{-4} \text{sen}(w_L t)$ |
| 60° | $8.748 \times 10^{-5} \cos(w_L t)$ |
| 75° | $2.9140 \times 10^{-4} \cos(w_L t)$ |
| 90° | 0 |

Tabela B.14: Componentes de Larmor da corrente de tunelamento para várias direções de campo magnético

| ϕ | $I(nA)$ |
|--------|---|
| 0° | 0 |
| 15° | $9.44 \times 10^{-6} \cos(w_L t) - 5.72 \times 10^{-6} \text{sen}(w_L t)$ |
| 30° | $3.962 \times 10^{-5} \cos(w_L t) + 5.035 \times 10^{-5} \text{sen}(w_L t)$ |
| 45° | $3.7222 \times 10^{-4} \cos(w_L t) - 1.9106 \times 10^{-4} \text{sen}(w_L t)$ |
| 60° | $3.587 \times 10^{-5} \cos(w_L t)$ |
| 75° | $1.1939 \times 10^{-4} \cos(w_L t)$ |
| 90° | 0 |

Apêndice C

Modelo alternativo

Uma possível explicação para a modulação da corrente do microscópio de tunelamento com frequência de Larmor foi proposta por S.N.Molotkov [4]. Ele mostra que o espectro de potência da corrente de tunelamento na presença de um centro paramagnético na região da superfície é dado por:

$$(JJ)_w \sim \frac{\lambda_{SO}^2 T^4 (i_0|i_t)}{(w - w_h)^2 + 1/\tau_g^2} \coth(w_h/sT) \quad (C.1)$$

onde $T(i_0|i_t)$ é o elemento de matriz de transferência desde um orbital próximo do centro paramagnético, (índice i_0), até o orbital mais próximo, localizado no vértice da ponta, (índice i_t). λ_{SO} é o parâmetro de acoplamento spin-órbita na ponta metálica; $w_h = g_s \mu_\beta H$ é a frequência de Larmor; g_s é o fator giromagnético do centro, μ_β o magneton de Bohr e H o campo magnético externo. τ_g é o tempo de relaxação do spin localizado e T a temperatura. O espectro de potência tem uma ressonância em w_h . Os valores dos parâmetros que aparecem na expressão (C.1) não se conhecem com precisão mas, se a ressonância for suficientemente estreita, a relação observada sinal/ruído poderia em princípio ser alcançada. Entretanto este modelo prediz alguns fatos que poderiam ser checados:

- 1) A dependência com o parâmetro spin-órbita pode ser testada trocando o material da ponta por outro mais leve (com número atômico Z menor), por exemplo Al.

2) Como $T^2(i_0|i_t) \sim \exp(-2z\sqrt{\phi A})$ onde ϕ é a função trabalho e z a distância da ponta a superfície, A sendo uma constante, a dependência $T^4(i_0|i_t)$ implica que:

$$\frac{d \ln |(JJ)_w| / dz}{d \ln |J_0| / dz} = 2 \quad (\text{C.2})$$

O cálculo está baseado no teorema de flutuação-dissipação que relaciona o espectro de potência da corrente, $(JJ)_w$ (transformada de Fourier da autocorrelação das flutuações da corrente), com a impedância complexa $Z(w)$ (dissipação) do sistema:

$$(JJ)_w = \hbar w \coth(\hbar w / 2T) \text{Re} Z(w) / |Z(w)|. \quad (\text{C.3})$$

Como o sistema tem uma frequência própria (a frequência de Larmor w_h) o espectro de potência tem uma ressonância nesta frequência; isto é análogo ao caso de um circuito LC. O autor usa a técnica de diagramas de Keldysh para calcular a impedância. A impedância é basicamente a constante dielétrica, ou seja, a polarização. O diagrama principal que conduz à ressonância e é relevante para este problema, inclui as interações mostradas na figura C.1.

A interação de troca entre os elétrons que tunelam e o elétron localizado no centro paramagnético não basta para explicar o efeito discutido, devido à simetria dos estados com spin para cima e para baixo. A interação spin-órbita é necessária. Ela, no entanto, é muito fraca no silício, que é a que entra no modelo discutido nesta tese. No processo estudado por Molotkov entra a interação spin-órbita na ponta metálica, que é bem maior para elementos pesados.

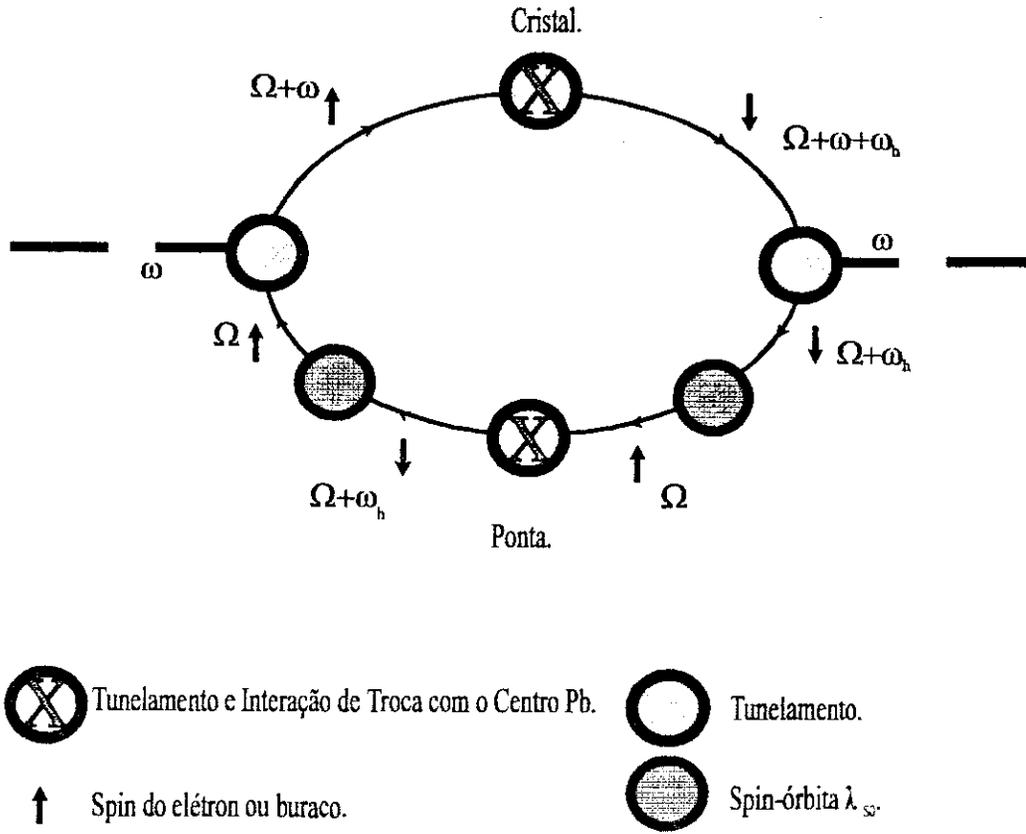


Figura C.1: Diagrama de polarização com interações que conduzem a ressonância

Referências

- [1] "Scanning Tunneling Microscopy", G.Binning, H.Rohrer. IBM J.Res.Develop. Vol.30, No.4, July 1986.
- [2] "Direct observation of the precession of individual paramagnetic spins on oxidized Silicon surfaces", Y.Manassen, R.J.Hamers, J.E.Demuth, e A.J.Castellano Jr., Physical Review Letters, 62, 2531 (1989)
- [3] "Spin-orbit-coupling mechanism for scanning-tunneling-microscopy observations of individual paramagnetic spins", D.Shachal e Y.Manassen, Physical Review B, 44, 11528 (1991)
- [4] "On the theory of the tunneling current modulation at the Larmor frequency due to precession of an individual spin on a paramagnetic center", S.N.Molotkov, Surf.Sci. 264, 235 (1992)
- [5] "Study of silicon-silicon dioxide structure by electron spin ressonance I", Y.Nishi, Jap.J.Appl.Phys.10, 52 (1971)
- [6] Mathematica, Wolfram Research Inc.
- [7] "Elementary Quantum Chemistry", F.L.Pilar, MacGraw-Hill, N.York (1968)
- [8] "Electrodynamics of Continuous Media",L.D.Landau e E.M.Lifshitz, pg.99, Pergamon Press (1960)
- [9] "Optical spectroscopy of the trivalent silicon defect at the Si/SiO_2 interface", N.M.Johnson, Warren B. Jackson, e M.D.Moyer, Physical Review B, 31, 1194 (1985)

- [10] "Theory and Applications of Electron Spin Resonance", W. Gordy, pg.306, Wiley-Interscience (1980)

Referências

- [1] "Scanning Tunneling Microscopy", G.Binning, H.Rohrer. IBM J.Res.Develop. *Vol.30, No.4*, July 1986.
- [2] "Direct observation of the precession of individual paramagnetic spins on oxidized Silicon surfaces", Y.Manassen, R.J.Hamers, J.E.Demuth, e A.J.Castellano Jr., Physical Review Letters, 62, 2531 (1989)
- [3] "Spin-orbit-coupling mechanism for scanning-tunneling-microscopy observations of individual paramagnetic spins", D.Shachal e Y.Manassen, Physical Review B, 44, 11528 (1991)
- [4] "On the theory of the tunneling current modulation at the Larmor frequency due to precession of an individual spin on a paramagnetic center", S.N.Molotkov, Surf.Sci. 264, 235 (1992)
- [5] "Study of silicon-silicon dioxide structure by electron spin ressonance I", Y.Nishi, Jap.J.Appl.Phys.10, 52 (1971)
- [6] Mathematica, Wolfram Research Inc.
- [7] "Elementary Quantum Chemistry", F.L.Pilar, MacGraw-Hill, N.York (1968)
- [8] "Electrodynamics of Continuous Media",L.D.Landau e E.M.Lifshitz, pg.99, Pergamon Press (1960)
- [9] "Optical spectroscopy of the trivalent silicon defect at the Si/SiO_2 interface", N.M.Johnson, Warren B. Jackson, e M.D.Moyer, Physical Review B, 31, 1194 (1985)

- [10] "Theory and Applications of Electron Spin Resonance", W. Gordy, pg.306, Willey-Interscience (1980)

“MODULAÇÃO DA CORRENTE DO MICROSCÓPIO DE
TUNELAMENTO INDUZIDO POR UM CENTRO PARAMAGNÉTICO
RESSONANTE NA SUPERFÍCIE DE SILÍCIO PARCIALMENTE
OXIDADO”

RODRIGO PRIOLI MENEZES

Tese de Mestrado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:

Jorge Silvio Helman - Presidente

Maria Augusta Davidovich

Walter Baltersperger

Susana Isabel Zanette de Caride – Suplente

Rio de Janeiro, 28 de setembro de 1994