



Tratamento do Caso Não-Semiclássico por Separação do
Hamiltoniano em uma Parcela Variacional e uma
Parcela Laplaciana Aplicado à Espectroscopia e à
Microscopia de Tunelamento de Elétrons

Américo Carnevali Filho

Tese apresentada na Faculdade de Engenharia
Elétrica e de Computação da Universidade
Estadual de Campinas para a obtenção do
Título de Doutor em Engenharia Elétrica

Orientador: Prof. Dr. Vítor Baranauskas

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Furio Damiani.....
Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoidi.....
Prof. Dr. Roberto Moro.....
Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch.....
Prof. Dr. Vítor Baranauskas.....

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Universidade Estadual de Campinas
2000

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C217t Carnevali Filho, Américo
Tratamento do caso não-semiclássico por separação do Hamiltoniano em uma parcela variacional e uma parcela Laplaciana aplicado à espectroscopia e à microscopia de tunelamento de elétrons / Américo Carnevali Filho.-- Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Vítor Baranauskas.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Microscopia de tunelamento de elétrons. 2. Espectroscopia de tunelamento. 3. Cálculo das variações. 4. Análise global (Matemática). I. Baranauskas, Vítor. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Abstract. The first purpose of this work is to deduce a non-linear potential model that includes image effects for the tip-sample barrier in scanning tunneling microscopy (STM). Second, a model-independent phenomenological formalism is presented, as an instrumental definition of resolution for STM, that allows the distinction between topographical and spectroscopical modes of STM operation, both for vertical and lateral resolution, so that it can be used to evaluate calculation methods regarding their ability in explaining STM resolution. Owing to its intuitive simplicity, the Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) approach is chosen as an example to be handled by such a tool, and the failure of the WKB approach to explain STM resolution is discussed. Finally, a new method is proposed for solving the Schrödinger equation and for calculating tunneling current in cases of asymptotic failure of the WKB method, that is valid at least for the tip-sample potential referred to above. This method is based on a separation of the barrier Hamiltonian in two terms, one involving the Laplacian term in the phase integral and the other a sort of residual that is to be handled by a variational-like technique.

Resumo. O objetivo deste trabalho é, primeiro, deduzir um modelo de potencial que inclui efeitos imagem para a barreira ponta-amostra em microscopia de tunelamento de elétrons (MTE). Segundo, apresenta-se um formalismo fenomenológico independente de modelos como definição instrumental de resolução em MTE, que permite distinguir entre os modos topográfico e espectroscópico de operação de MTE, para resolução vertical e lateral, tal que ele possa ser usado para avaliar a aplicabilidade de diferentes métodos quanto às suas capacidades de explicar a resolução do MTE. Devido à sua estética intuitiva e à sua simplicidade, o tratamento Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) é escolhido como exemplo a ser operado por tal ferramenta, e se discute por que o WKB não é capaz de explicar a resolução da MTE em geral. Finalmente, é proposto um novo método para resolver a equação de Schrödinger e calcular a corrente de tunelamento nos casos de falha assintótica do WKB, válido ao menos para o potencial ponta-amostra mencionado acima. Este método baseia-se numa separação do hamiltoniano de barreira em dois termos, um envolvendo o laplaciano na integral de fase e o outro uma espécie de resíduo a ser operado por uma técnica tipo variacional.

Conteúdo.

| | |
|---|---------------|
| Capítulo I - Modelo e Tratamento Semiclássico..... | 1 |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. Preâmbulo..... | 1 |
| 1.2. Histórico (tópicos)..... | 2 |
| 1.3. Microscopia de tunelamento de elétrons (MTE)..... | 7 |
| 1.3.1. Imagem topográfica..... | 8 |
| 1.3.2. Imagem espectroscópica..... | 9 |
| 1.4. Objetivos..... | 10 |
| 2. Resumo de resultados prévios..... | 11 |
| 2.1. Potencial entre ponta e amostra..... | 11 |
| 2.2. Densidade de corrente WKB..... | 15 |
| 3. Limitação fundamental do WKB. Conclusão..... | 22 |
| Capítulo II - Sobre Resolução Vertical e Lateral, Topográfica e Espectroscópica..... | 26 |
| 1. Introdução..... | 26 |
| 2. Adaptando a construção de Huygens..... | 27 |
| 3. Cálculo de corrente no caso tridimensional com simetria cilíndrica..... | 29 |
| 4. Área efetiva de tunelamento..... | 33 |
| 5. Definindo os critérios de resolução..... | 35 |
| 5.1. Resolução vertical..... | 36 |
| 5.2. Resolução lateral..... | 37 |
| 5.3. Distinção dos casos topográfico e espectroscópico..... | 38 |
| 6. Aplicação dos critérios ao WKB..... | 39 |
| 6.1. Resolução vertical (RV)..... | 39 |
| 6.2. Resolução lateral ou horizontal (RH)..... | 50 |
| 7. Comentários..... | 54 |
| 8. Conclusão..... | 61 |

| | |
|--|---------------|
| Capítulo III - Aproximação no Ponto de Retorno. Cálculo de Variações do Hamiltoniano..... | 63 |
| 1. Introdução..... | 63 |
| 2. Origem formal das singularidades e limites de validade do tratamento WKB semiclássico..... | 64 |
| 2.1. Resumo das etapas que conduzem à solução de primeira ordem..... | 66 |
| 3. Outra substituição da equação de Riccati. Aproximação pela parcela de Laplace..... | 69 |
| 4. Cálculo de Variações..... | 73 |
| 4.1. Formulação geral do problema pelo Cálculo Variacional..... | 74 |
| 4.2. A solução exata de ordem zero..... | 77 |
| 5. Superposição de autofunções de superfície..... | 85 |
| 5.1. Superposição de primeira ordem..... | 87 |
| 5.2. Superposição de segunda ordem..... | 88 |
| 6. Condutância normalizada..... | 91 |
| Capítulo IV - Conclusões e Propostas para Novos Trabalhos..... | 94 |
| 1. Conclusões..... | 94 |
| 2. Propostas para Novos Trabalhos..... | 95 |
| Apêndice..... | 98 |

Capítulo I

Modelo e Tratamento Semiclássico.

1. Introdução.

1.1. Preâmbulo.

Consequência direta da Mecânica Ondulatória (1926) de Erwin Schrödinger (1887-1961),¹ o *efeito* túnel ou tunelamento é hoje um fenômeno bem conhecido, o qual, cerca de meio século após suas primeiras aplicações, serviu de base ao desenvolvimento (1982) do Microscópio de Tunelamento de Elétrons (MTE)^{*} por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer. Antes de focalizar a atenção no instrumento e, em seguida, explicitar os objetivos deste trabalho, convém expor, didática, intuitiva e/ou rigorosamente conforme o caso, os fundamentos de todo o corpo deste texto, numa perspectiva cronológica. Assim, o histórico que segue tem o duplo propósito de inserir os eventos em seu contexto (objetivo comum aos históricos do gênero), aliado à exposição das definições, conceitos e ferramentas básicos de interesse subsequente. Naturalmente, não se trata de uma revisão exaustiva (impossível aqui, em vista do amplo escopo do tema), outrossim de uma seleção de tópicos de interesse atual na literatura do MTE.

^{*} A exemplo do hábito comum adotado para as expressões inglesas correspondentes, *scanning tunneling microscope* ou *microscopy* (sempre abreviadas STM), adota-se aqui a abreviação MTE com os dois significados assinalados acima. O contexto deve esclarecer a respectiva acepção.

1.2. Histórico (tópicos).

No mesmo ano (1926) em que Schrödinger inicia a publicação da série de quatro comunicados¹ em que apresenta sua equação, fundando a Mecânica Ondulatória, Gregor Wentzel (1898-1978),² Hendrik Anthony Kramers (1894-1952)³ e Léon-Nicolas Brillouin (1889-1969)³ investigam,⁴ independentemente, as primeiras fundações de um tratamento aproximado de uso corrente, ora conhecido, pelas iniciais de seus respectivos sobrenomes, como método WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin), para a solução da equação de Schrödinger no limite chamado semiclássico⁵, em casos de um sistema observado ou estado (p. ex. de um elétron) com energia característica E (de uma distribuição contínua, ou autovalor discreto) próxima à de um sistema clássico, em relação à qual transições da ordem de um salto quântico (i.e., transições em que um único número quântico do sistema sofre uma transição de uma unidade) são desprezíveis.

Aplicando a nova Mecânica e a teoria eletrônica de Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951), Lothar Nordheim (1899-)^{6,7} investigou (1928) as soluções evanescentes e classicamente permitidas da equação de Schrödinger para um potencial degrau, aplicado ao modelo da superfície de um sólido em vácuo.

Define-se rigorosamente o efeito túnel como o fenômeno físico pelo qual um *estado* (p. ex. eletrônico) do espaço de configurações tem probabilidade não-nula de atravessar ou *tunelar* entre duas regiões *classicamente permitidas* (regiões em que a energia total E do estado é maior que sua energia potencial V , i.e. $E > V$) separadas por uma região *classicamente proibida* (região onde $E < V$).⁹

A primeira aplicação (1928) do tunelamento propriamente dito é um hamiltoniano de perturbação dependente do tempo, obtido por J. Robert Oppenheimer⁸ para o caso da auto-ionização dos estados do átomo de hidrogênio, excitados por um campo elétrico externo forte (efeito Stark).

Cientes deste trabalho, Ralph Howard Fowler (1889-1944) e Lothar Nordheim⁶ solucionam o caso de um potencial triangular, com vistas à emissão de campo por eletrodos metálicos planos em vácuo. Saliente-se a diferença essencial entre o requisito de soluções *discretas* no caso do efeito Stark, no limite de pequenos campos elétricos, e o

contínuo de soluções requerido para todo o intervalo de energia disponível aos elétrons com probabilidade não-nula de tunelar.⁹

Resultados obtidos (1927) por Rutherford, de espalhamento de partículas alfa emitidas por ThC' (Po-212), analisados semiclassicamente (1928) por George Gamow (1904-68),¹⁰ e independentemente (1929) por Ronald W. Gurney e Eduard Uhler Condon (1902-74), tiveram maior repercussão na época. Em particular, Gamow modelou a barreira de tunelamento como uma região de potencial coulombiano em torno de um poço de potencial quadrado (o núcleo emissor da partícula alfa).¹¹ A solução deste problema encontra-se aqui em apêndice.

J. Frenkel (1930)^{9,12} estudou a barreira metal-vácuo-metal (MVM) com eletrodos planos, aplicando o modelo de *tunelamento elástico* ou “horizontal” [Ref. 9:8-9].

Com o surgimento (1931) de uma teoria quântica de semicondutores (extrínsecos), o trabalho de Frenkel foi generalizado sob dois aspectos, ambos envolvendo a substituição de um dos elementos da barreira: (i) a substituição de um dos metais por um semicondutor¹³; e (ii) a substituição do vácuo por um isolante, por Arnold Sommerfeld e H. A. Bethe.¹⁴

Objeto de inúmeras revisões, a história do modelo de Zener¹⁵ e seu refinamento posterior, inclusive uma adaptação aplicada à característica corrente-tensão em diodos p-n (monocristalinos) em polarização reversa (1951)¹⁶ também decorreu da disponibilidade da teoria de bandas [Ref. 9:10 e referências aí]. O modelo (refinado) de Zener finalmente (1960) seria passível de verificação qualitativa, mas o diodo túnel (1957) de Leo Esaki (1925-)¹⁷ representa a primeira evidência experimental convincente de tunelamento em diodos p-n homogêneos e monocristalinos, em contraste com o tunelamento na interface; daí ser esta descoberta considerada a consequência mais importante, em relação ao efeito túnel, do desenvolvimento da tecnologia dos materiais no pós-guerra.⁹

Do período pré-guerra, o último trabalho de interesse aqui foi a invenção (1937) do microscópio de emissão de campo (MEC) por Erwin Wilhelm Müller (1911-77),¹⁸ o qual aplicou (1938) seu instrumento à primeira confirmação experimental do modelo de tunelamento de Fowler e Nordheim para emissão de campo¹⁹ por metais, em particular, por uma ponta de tungstênio. No MEC, os elétrons de uma ponta ou agulha fina de tungstênio

(ou, em princípio qualquer metal refratário: W, Pt, Mo) tunelam pela barreira de superfície ao vácuo no interior de um tubo de raios catódicos (TRC).

Mais tarde (1951), Müller^{20,21} desenvolveu o microscópio de campo iônico (MCI), o primeiro instrumento capaz de formar imagens atômicas da ponta refratária, neste caso em polarização positiva para induzir, por um campo elétrico intenso, o tunelamento de elétrons de um gás rarefeito (hélio; originalmente hidrogênio), cujas moléculas então ionizadas são aceleradas à tela do TRC.

A revisão de Good e Müller²² cobre a história experimental da emissão de campo, os primeiros cálculos baseados no modelo de elétrons independentes. A revisão de Duke⁹ sobre tunelamento em sólidos, abrange os modelos de elétrons livres e independentes [Ref. 9:30-6], e se concentra nos modelos multicorpusculares, embora comente tópicos revistos por outros autores, inclusive o efeito Josephson.

Muitos dos principais estudos representativos de todo o desenvolvimento tecnológico do período pós-guerra, como o modelamento de óxidos de interfaces (intermetálicas, Schottky, entre semicondutores e outras), problemas multicorpusculares, fenômenos criogênicos etc., em geral afastam-se do objetivo do presente histórico. A exceção notável neste ponto decorre dos trabalhos experimentais de Ivar Giaever (n. 1929)²³ terem provocado, dentre outras consequências importantes, uma reavaliação da teoria de tunelamento, até então monoeletrônica, de modo a incorporar efeitos multicorpusculares. Tal reavaliação culminou com a formulação, por John Bardeen (1908-91),²⁴ do *hamiltoniano de transferência* para o cálculo da corrente de tunelamento. A analogia entre esta formulação e as aplicadas aos cálculos de taxas de ionização de campo⁸ e de reações químicas²⁵ passou despercebida na época, sendo hoje reconhecida; Duke [Ref. 9:209-12] apresenta uma elegante demonstração da equivalência entre os hamiltonianos de Oppenheimer⁸ e de Bardeen.²⁴

Russel D. Young, John Ward e Fredric Scire desenvolveram (1971-2)^{26,27} o *topografiner*, instrumento para aplicações topográficas (medições tridimensionais de superfícies) de amostras condutoras, utilizado no primeiro experimento de efeito túnel em vácuo²⁶ (1971). Dotado de um parafuso micrométrico diferencial para o ajuste grosso da distância (eixo *z*) entre uma ponta de MCI e a amostra, até o alcance da faixa de expansão-contracção de uma pilha de cinco discos de cerâmica piezelétrica conectados em série, o

topografiner podia varrer a amostra em duas direções (x , y) ortogonais a z , por meio de dois piezocursos cilíndricos. Em regime de emissão de campo, o instrumento era capaz de uma resolução horizontal (RH) estimada em $RH \sim 4000 \text{ \AA}$ e resolução vertical (RV) até $RV \sim 30 \text{ \AA}$; em regime de tunelamento metal-vácuo-metal (MVM), alto vácuo e distância ponta-amostra $\sim 30 \text{ \AA}$, $RV \sim 3 \text{ \AA}$, mas os autores *não efetuaram varredura*, limitando o movimento piezelétrico à direção z . O *topografiner* foi o instrumento mais próximo do MTE, embora não atingisse resolução atômica pelas seguintes razões: (i) isolamento insuficiente de vibração,^{28,29} inclusive por ser a agulha de MCI excessivamente fina e longa, além de susceptível a excitação térmica²⁸; (ii) grande espaçamento ponta-amostra.^{28,28}

Desconhecendo os estudos de Young *et al.*^{26,27} acima, sobre característica corrente \times voltagem (1971)²⁶ nas regiões de emissão de campo (dita de Fowler e Nordheim), de tunelamento MVM e intermediária, uma década depois, Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Christoph Gerber e E. Weibel³⁰ mediram diretamente a dependência exponencial da corrente de tunelamento em relação à distância intereletródica (ponta de W, amostra de Pt), com resolução $\sim 0,2 \text{ \AA}$, obtida graças a um sistema de isolamento de vibrações eficaz, embora complicado; ainda não se falava em “scanning tunneling microscopy”, expressão registrada em artigos seguintes;^{31,32} na sequência, as primeiras imagens com resolução atômica, tudo no mesmo ano (1982).³³

A MTE já foi objeto de revisões^{28,28,34,35} cabendo aqui acrescentar que, nos últimos anos, os trabalhos baseados no hamiltoniano de Oppenheimer-Bardeen vêm substituindo os baseados no WKB até praticamente a exclusão deste último, salvo alguns grupos de pesquisadores, em número cada vez mais reduzido. Se os exemplos aqui recorrem ao segundo e não ao primeiro, as razões principais são a simplicidade formal e o caráter intuitivo do WKB, em contraste com o hamiltoniano de transferência, cujos cálculos de perturbação dependente do tempo são muito trabalhosos, além de envolverem em geral não apenas um, mas dois ou mais hamiltonianos,⁹ nenhum dos quais correspondentes às barreiras simples a se esperar do problema. Finalmente, nenhum dos dois métodos pôde, a rigor, explicar a resolução atômica fenomenologicamente, senão por simplificações de cálculo que talvez tornem questionáveis os resultados, e mesmo certas conclusões qualitativas, conforme se discute neste trabalho.

Contemplando a extensa literatura desde o período pré-guerra, não surpreende que a invenção do MTE, entre inúmeras áreas de pesquisa aplicada, tenha estimulado a investigação teórica inclusive *a partir dos trabalhos pioneiros* acima, em certos casos mesmo retomados a partir do ponto em que foram deixados, quer pela falta de conhecimento em materiais,⁹ quer pela perda de interesse em certos tópicos, às vezes de caráter mais formal que físico.

A retomada destes esforços no contexto do MTE não se caracteriza tanto por tais lacunas entre os estudos quanto pela alta qualidade destes trabalhos, como bem o demonstram: (i) a dedução independente do hamiltoniano de Bardeen, incidentalmente análogo ao trabalho prévio de Oppenheimer⁸; (ii) a retomada do próprio hamiltoniano de Bardeen, por inúmeros pesquisadores, no âmbito da literatura do MTE; (iii) a análise de Oppenheimer da estimativa de erro de seu hamiltoniano de perturbação, aplicada por Chen⁵² a seu próprio modelo; (iv) a generalização tridimensional do princípio de Ehrenfest³⁶; etc.

A causa mais importante desta retomada, porém, foi apontada por Binnig e Rohrer: a falta de uma *teoria microscópica de tunelamento*. Decerto, por *quadratura mecânica* (integração numérica), é sempre possível resolver problemas como os de valores de contorno nos casos estacionário e quase-estacionário que se apresentam, mas como bem salientou Duke,⁹ *o ajuste numérico de parâmetros* não representa conhecimento físico e os autores que proclamam concordância de parâmetros com dados experimentais muitas vezes realizam trabalho de caráter numérico, inclusive métodos autoconsistentes e outros, levando a resultados quantitativa e *fenomenologicamente* satisfatórios, sem necessariamente traduzirem conhecimento quanto aos mecanismos físicos envolvidos nos ajustes de parâmetros efetuados. Este panorama é absolutamente atual, a despeito da qualidade que caracteriza os trabalhos de MTE.

1.3. Microscopia de tunelamento de elétrons (MTE).

O microscópio de tunelamento de elétrons (MTE³⁷) é considerado um instrumento da categoria dos *microscópios de varredura de sonda*, também chamados *microscópios de sonda próxima* ou *microscópios de varredura de ponta*,³⁵ o que inclui o *topografiner* (precursor do MTE, que operava principalmente em regime de emissão de campo),²⁶ perfilômetros de contacto, o *microscópio de força atômica*³⁸ ou *por varredura*³⁵ (em analogia com os demais instrumentos de varredura), o *microscópio óptico de varredura em campo próximo*,³⁹ etc. A terminologia abaixo é comum a todos estes instrumentos.

Em linhas gerais, um cursor piezelétrico x - y - z é responsável pelo posicionamento relativo entre ponta e amostra, com deslocamento da amostra ou da ponta, conforme a localização do cursor. Convenciona-se tomar o eixo z (zenital) como o de deslocamento relativo ponta-amostra e, indiferentemente, os eixos x ou y como indicativo da direção de varredura, quando esta for utilizada. Nas próximas secções, diferenciam-se os dois modos básicos mais comuns de operação específicos do MTE, visando as discussões que seguem.

Embora o princípio de operação de um microscópio de tunelamento de elétrons (MTE) seja, até certo ponto, intuitivamente simples,³⁴ a definição rigorosa de muitos dos conceitos básicos da técnica está longe da simplicidade. Apresentam-se assim as conceituações sem preocupação com um rigor artificial.

Um exemplo flagrante é o conceito de *planicidade atômica*. É evidente que o significado de uma expressão como *superfície atômica plana* depende da composição do material, de seu arranjo cristalino, etc. Uma superfície (111) e outra (110) não podem ser idênticas em sua planicidade atômica, e a diferença se identifica virtualmente pela MTE. Imaginar a planicidade, de uma superfície em geral, como um alinhamento dos núcleos mais externos ou salientes da superfície equivale a negligenciar o fato do MTE formar imagens, basicamente, a partir de informações eletrônicas, e não nucleares (atômicas).

Não sendo o objetivo do presente trabalho qualquer tratamento de física de estado sólido, questões como a anterior simplesmente não serão tratadas. Objetiva-se o que ocorre *entre* as superfícies, não um detalhamento destas. Em outras palavras, encara-se a região de barreira intereletródica como o dielétrico (vácuo) de uma *junção metal-vácuo*-

metal (MVM). Contudo, procura-se o desenvolvimento de ferramentas que permitam saber que tipo de informação a MTE fornece, em termos de resolução, topográfica e espectroscópica; o exato significado destas expressões, grosso modo, é o objetivo global deste trabalho.

Conceito importante a ser utilizado extensivamente doravante é o de *ápice* da ponta, definido³⁵ como *o ponto no extremo físico* da ponta, caracterizado como o ponto de mínimo da superfície que define o contorno do eletrodo de ponta.

O *ponto próximo* identifica o local, da superfície da ponta, cuja distância a um ponto arbitrário da superfície da amostra seja mínima.³⁵

Não necessariamente o ápice e o ponto próximo coincidem, no caso de eletrodos muito rugosos; ademais, o ápice pode não estar contido no eixo principal da ponta (convencionalmente, eixo z). Às vezes se define o *ponto de repouso* como a posição do ápice na ausência de forças laterais na ponta.³⁵

1.3.1. Imagem topográfica.

Uma imagem de microscopia de tunelamento de elétrons (MTE³⁷)* diz-se *topográfica* ou *a corrente constante* se obtida como um mapa de varredura da *tensão piezométrica zenital* (i.e., ao longo do eixo z de um sistema cartesiano, conforme a convenção usual) aplicada para manter *constante a corrente de tunelamento*.

Embora seja um tanto ambíguo, em tais dimensões, definir com propriedade o contorno exato de uma superfície qualquer, bem como a distância entre duas superfícies, pode-se pensar, sem muito rigor, no referido contorno como a *densidade de probabilidade eletrônica média* da respectiva superfície, e na imagem topográfica como uma medida da variação média da distância intereletródica (i.e., a distância entre os contornos das superfícies dos eletrodos de ponta e de amostra).

O conceito de *distância intereletródica*, importante para a maioria das discussões aqui, deve ser entendido formalmente, ou seja, para evitar ambigüidades, trata-se de um valor estabelecido por um modelo particular de geometria e física dos respectivos eletrodos, tal que a corrente calculada se ajuste ao valor experimental, ponto a ponto. A

rigor, experimentalmente, toda informação obtenível pelo modo topográfico de operação do MTE provém, em última análise, da variação desta distância e não de seu valor absoluto, durante a varredura, por monitoramento da distância piezelétrica.

Tal conceituação de distância intereletródica visa evitar as ambigüidades decorrentes da presença de cargas locais, ondas de densidade de carga,⁴⁰ variações da densidade de estados local dependente da polarização intereletródica,⁴¹ etc. Não seria útil, p. ex., tomar posições nucleares como critério para o estabelecimento do conceito em questão; incluir a distância de decaimento das funções de onda eletrônicas médias de superfície dos eletrodos equivale a circunscrever os aspectos *mensuráveis* (ou *observáveis*, em sua acepção quântica)⁵ da técnica de MTE, na prática.

Se, de um lado, este tratamento é restrito a superfícies metálicas, semimetálicas e semicondutoras dopadas, de outro lado vale lembrar que a própria MTE apresenta estas restrições experimentais. As dificuldades decorrentes serão melhor examinadas onde for necessário.

Uma vez aceitas as restrições, no caso da chamada *imagem topográfica*, as linhas de varredura correspondem praticamente às posições atômicas da superfície da amostra, desde que a *distância de decaimento* das funções de onda eletrônicas se superponham; por exemplo, em superfícies metálicas atômicamente planas.⁴²

O modo topográfico data da introdução da técnica por Binnig e Rohrer^{42,30} e ainda é o mais comumente utilizado; à medida em que se desenvolva o conhecimento da formação de imagens em MTE, é possível que este modo de operação venha a ceder espaço ao modo espectroscópico, conceituado a seguir.

1.3.2. Imagem espectroscópica.

A chamada *imagem espectroscópica* é obtida como um mapa da varredura da corrente de tunelamento mantendo-se constante a tensão piezelétrica zenital ou vertical. Às vezes, tal modo de varredura é chamado *operação a altura constante*; a *altura* em questão não é diretamente mensurável, nem deve ser confundida com a *distância intereletródica*.

O MTE não é necessariamente operado em varredura, particularmente se o interesse for em espectroscopia local, caso em que o procedimento tem algo em comum com o primeiro experimento de Binnig, Rohrer *et al.*³¹ na demonstração de controlabilidade do espaçamento intereletródico (portanto anteriormente à plena operação do instrumento): trata-se de uma operação unidimensional de aproximação e afastamento entre os eletrodos. A primeira proposta de que se tem notícia de operação espectroscópica propriamente dita, do MTE, consta de um trabalho de Selloni *et al.*⁴³

O modo espectroscópico de operação apresenta limites de resolução vertical (RV) e horizontal (RH) com características distintas das do modo topográfico, e o modelo apresentado neste capítulo permite compreender o fenômeno de modo simples; como se verá, este fenômeno não tem qualquer relação com atrasos no laço de realimentação, originando-se outrossim do próprio modo de mapeamento intrínseco dos respectivos modos espectroscópico e topográfico de operação.

1.4. Objetivos.

(i) O objetivo deste capítulo é apresentar os conceitos, formulações e ferramentas básicos a serem aplicados neste e nos capítulos subseqüentes, bem como apresentar um potencial separável destinado a modelar o sistema ponta-amostra como um caso simples de junção metal-vácuo-metal típico de experimentos de MTE. Não sendo o objetivo global o detalhamento de Física de Superfície, como já dito, para evitar digressões envolvendo aspectos irrelevantes, as discussões se restringem, salvo esboços qualitativos no Capítulo III, a eletrodos ideais em amostras metálicas, i.e. a ponta e a amostra quase sempre serão descritas e contempladas sob a perspectiva do modelo de *jellium*.^{9,44} Restrição tão severa em se tratando de um instrumento poderoso como o MTE pode parecer precária mas, como se verá, as formulações do Capítulo II são independentes do modelo adotado, dependendo apenas de parâmetros fenomenológicos (corrente de tunelamento e diferença de potencial ponta-amostra) do mecanismo de formação de imagens; e o método exposto no Capítulo III é prontamente generalizado para incluir sofisticacões nos modelos eletródicos.

(ii) Propor uma definição instrumental fenomenológica de resolução aplicável à MTE e destinada a avaliar a viabilidade e o mérito de um método específico de cálculo da corrente de tunelamento quanto à sua capacidade de lidar com certas dificuldades do mecanismo de formação de imagens a serem expostas neste capítulo e no próximo. Em princípio, a formulação proposta se aplica a qualquer modelo, mas por envolver expressões com derivadas, sua aplicação é mais direta no caso de formalismos analíticos, pois são bem conhecidas as dificuldades matemáticas, totalmente alheias à física do problema, envolvidas na implementação numérica digital de cálculos de derivadas, ao contrário do caso de quadratura mecânica.⁴⁵ Exemplifica-se com o caso do WKB, o qual, como se verá, *não* é viável para explicar a resolução experimental do MTE. Este é o objeto do Capítulo II.

(iii) Propor um novo método de tratamento de sistemas não-semiclássicos, esboçado no Capítulo III. Este método, em resumo, consiste em desdobrar o hamiltoniano de barreira em duas parcelas, aqui denominadas, respectivamente, *parcela laplaciana*, a qual envolve um operador laplaciano (n.b.: não se trata da equação de Laplace), e *parcela variacional*, a qual é obtida substituindo a equação de fase (ou a de Riccati equivalente à de Schrödinger, do WKB) por uma formulação variacional análoga à do problema de Euler-Lagrange. Embora o método pareça promissor em suas aplicações, o objetivo aqui é bem modesto, não indo além de um exemplo, o mais simples possível, mas com características satisfatórias, ao menos qualitativamente.

2. Resumo de resultados prévios.⁴⁶

2.1. Potencial entre ponta e amostra.

Considerando uma densidade linear de carga $+\rho_L$ distribuída ao longo do eixo z , de $z = \eta > 0$ a $z \rightarrow \infty$ em um sistema de coordenadas cilíndricas (r, ϕ, z) , e fazendo $U(r, \phi, z = 0) = 0$ um plano condutor como referência do potencial eletrostático, um elétron no espaçamento entre a densidade linear de carga e o plano $z = 0$ sofre a influência do potencial imagem correspondente a uma densidade linear de carga $-\rho_L$ distribuída no

intervalo $-\infty < z < -\eta$. O cálculo da contribuição de cada um destes elementos diferenciais de carga dU' , nos respectivos domínios, resulta na seguinte expressão para a distribuição do potencial eletrostático em todo o espaço tridimensional, exceto o eixo z :

$$U = U_0 \ln \left| r^{-2} \left[\sqrt{(\eta + z)^2 + r^2} + \eta + z \right] \left[\sqrt{(\eta - z)^2 + r^2} - \eta + z \right] \right|, \quad (1)$$

onde $U_0 = \rho_L / 4\pi\epsilon_0$ é uma constante (com dimensões de diferença de potencial).

A Eq. (1) representa um conjunto contínuo de superfícies eqüipotenciais (hiperbolóides de revolução), algumas das quais são exibidas em corte na Fig. I - 1, a partir da seguinte expressão para a função $z = z(r)$:

$$z = \pm \sqrt{\eta^2 - \frac{r^2}{2} + 8 \left(\frac{\eta^2}{\eta^2 - 1} \right)^2} \pm \sqrt{\left[\eta^2 - \frac{r^2}{2} + 8 \left(\frac{\eta^2}{\eta^2 - 1} \right)^2 \right]^2 - \eta^2 (\eta^2 + r^2) + \left(\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2} \right)^2}, \quad (2)$$

onde $v = e^{U/U_0}$.

A primeira indefinição de sinal em (2) designa uma eqüipotencial acima (+) ou abaixo (-) do plano $z = 0$; a segunda distingue como segue a coordenada z do ponto em questão: negativa (-) nos intervalos $0 \leq z \leq +\eta$ e $z \leq -\eta$, positiva (+) nos intervalos $-\eta \leq z \leq 0$ e $z \geq +\eta$; fora do eixo z , nos casos $z \leq -\eta$ e $z \geq +\eta$; em qualquer ponto do espaço nos demais intervalos. É possível definir-se o raio limítrofe r_0 para esta segunda indefinição de sinal:

$$r_0 = \left| \frac{4\eta v}{v^2 - 1} \right|, \quad (3)$$

tal que, para $r < r_0$ aplica-se o sinal negativo (-) e, para $r > r_0$, o sinal positivo (+).

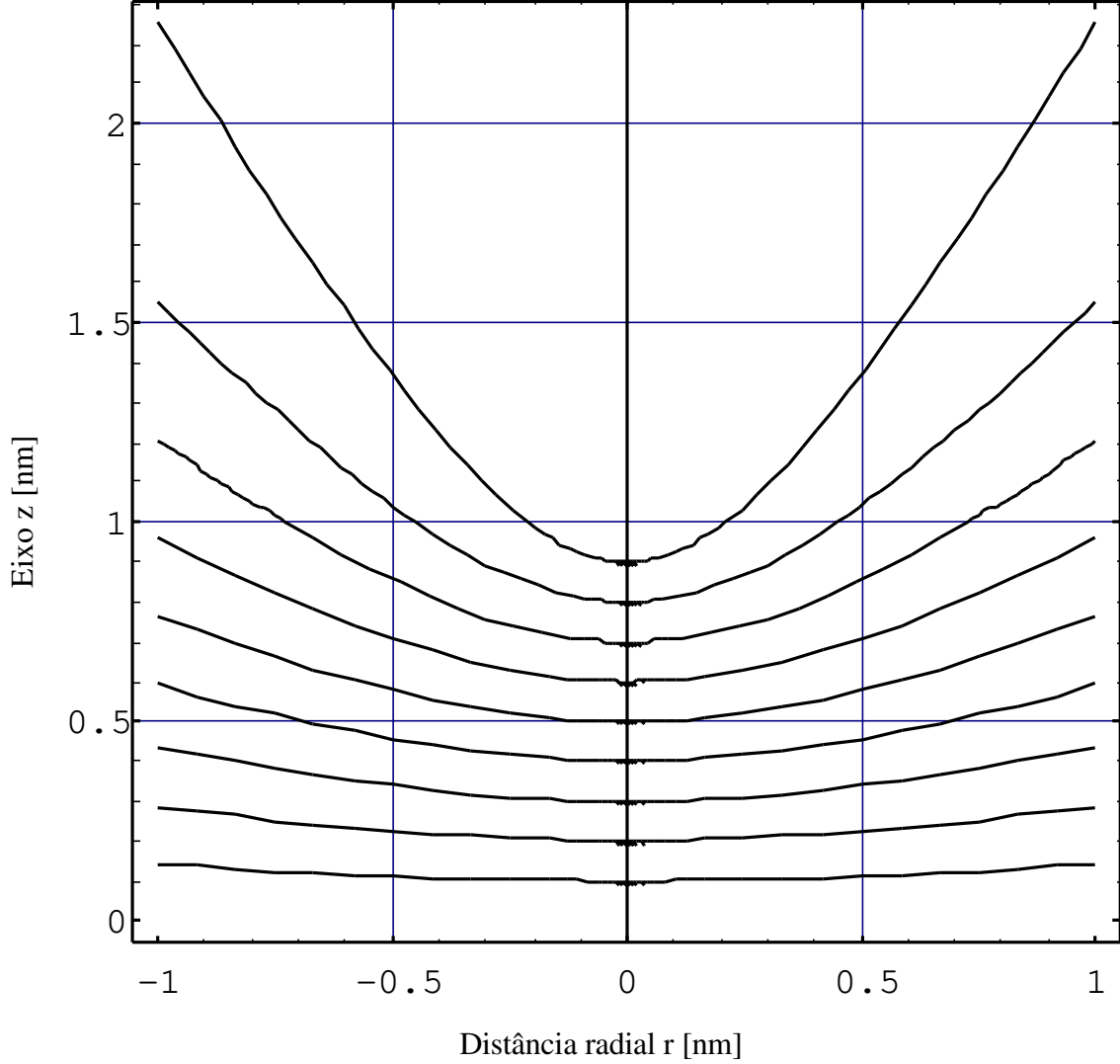


Fig. I - 1. Superfícies eqüipotenciais (hiperbolóides de revolução) obtidas a partir da Eq. (2) vistas em corte.

Cada eqüipotencial pode-se considerar uma ponta *eletrônica* ideal não perturbada, i.e., um modelo de ponta metálica sem rugosidades atômicas.

Ademais, a energia potencial $V(z)$ ao longo do eixo z (em elétron-volts), no intervalo $-\eta < z < +\eta$, pode-se obter avaliando a Eq. (1) no limite $r \rightarrow 0$, de que resulta:

$$V = V_0 \ln \left| \frac{? - z}{? + z} \right| \equiv -2V_0 \operatorname{arctgh} \left(\frac{z}{?} \right), \quad (4)$$

onde $V_0 = q_e \rho_L / 4\pi\epsilon_0$ é uma constante com dimensões de energia (em eV) com $q_e > 0$ a unidade elementar de carga elétrica.

A equação (4), representada na Fig. I - 2, é conhecida,⁴⁷ sendo a expressão da energia potencial no segmento de reta entre duas cargas pontuais de mesmo módulo e polaridades opostas. Mesmo no caso de tunelamento entre duas pontas idênticas, há uma assimetria geométrica na barreira de potencial entre ponta e amostra, bem conhecida do ponto de vista qualitativo,⁴⁸ e aqui *modelada* analiticamente, por uma expressão relativamente simples.

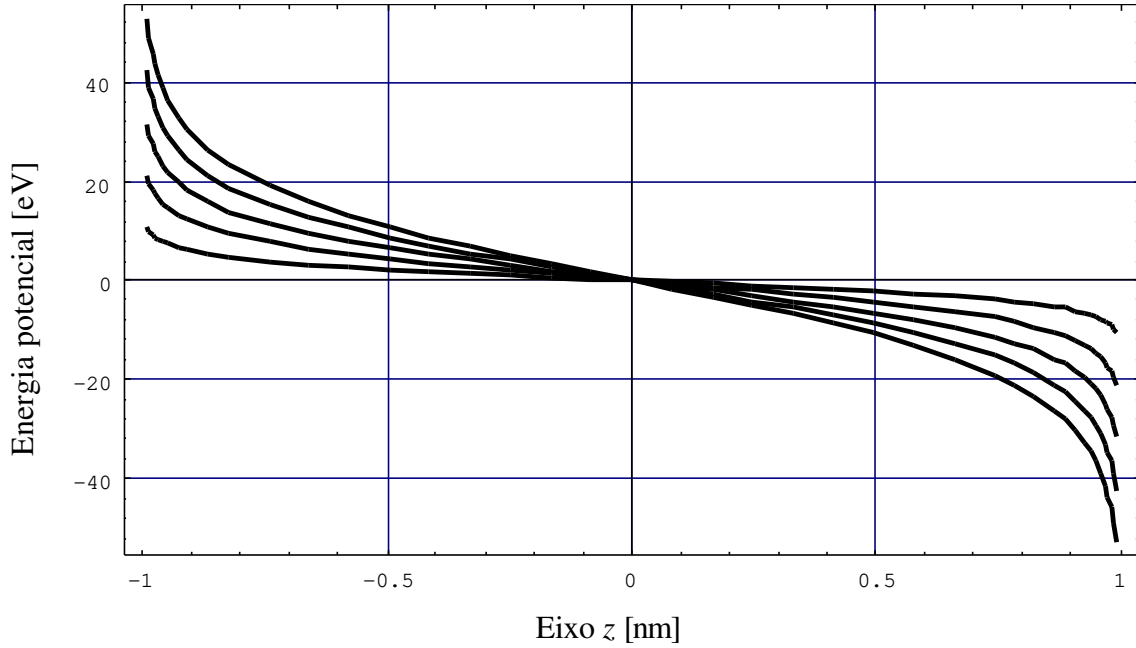


Fig. I - 2. Expressão da energia potencial da Eq. (4), com o parâmetro V_0 variando de $V_0 = 2$ eV (curva superior esquerda e inferior direita) a $V_0 = 10$ eV, em passos de 2 eV.

A Fig. I - 3 ilustra a chamada *polarização direta* (PD, ou “forward bias”, FB),⁴⁸ em que a polarização da ponta é negativa em relação à amostra. O cálculo foi efetuado

para eletrodos ideais de prata (função de trabalho $\phi_{Ag} \cong 4,7$ eV, energia do nível de Fermi $E_F \cong 5,5$ eV).

Reciprocamente, a Fig. I - 4 ilustra a chamada *polarização reversa* (PR, ou “backward bias”, BB),⁴⁸ em que a polarização da ponta é positiva em relação à amostra.

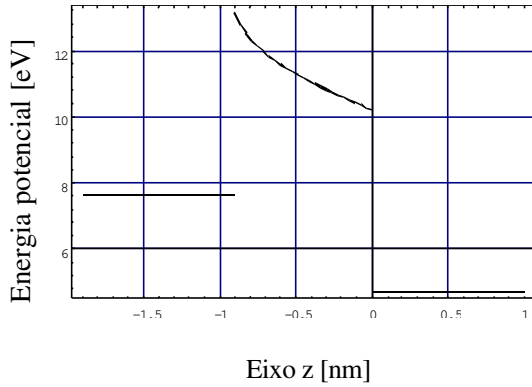


Fig. I - 3. Polarização direta (PD): a ponta é negativa em relação à amostra.

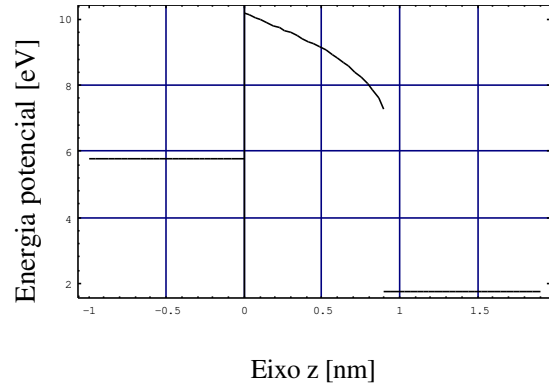


Fig. I - 4. Polarização reversa (PR): a ponta é positiva em relação à amostra.

Observa-se que a chamada polarização *reversa* (PR, ponta negativa, Fig. I - 4) resulta numa barreira maior do que a polarização dita *direta* (PD, ponta positiva, Fig. I - 3), para uma dada distância intereletródica. Talvez por esta razão, como observaram Binnig e Rohrer, a operação do MTE em regime de emissão de campo só é possível com a ponta polarizada negativamente (PD); caso contrário, resultam instabilidades.³²

No caso topográfico, a polarização mais comum é a reversa (PR), uma vez que a uma barreira mais alta corresponde uma resolução (tanto horizontal quanto vertical) maior, pois maior é também a sensibilidade da corrente com a distância intereletródica.

2.2. Densidade de corrente WKB.

Antes de discutir sua generalização tridimensional, registra-se inicialmente o resultado do cálculo da densidade de corrente de tunelamento pela aproximação Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) no intervalo $-\eta < z < +\eta$, ao longo do eixo z , por integração de

energia (do fundo da banda de condução ao seu valor máximo) para os elétrons de ambos os eletrodos:^{46,49}

$$\begin{aligned}
 j = & \frac{-q_e V_T}{4p \hbar d^2} \left[1 + T \sqrt{? d + (E_F + f) d^2} \right] \exp \left[-T \sqrt{? d + (E_F + f) d^2} \right] + \\
 & + \frac{q_e \hbar}{128 p^2 m d^4} \left\{ \left[3 + \left(3 + 2T \sqrt{? d + f d^2} \right)^2 \right] \exp \left(-T \sqrt{? d + f d^2} \right) + \right. \\
 & \left. - \left\{ 3 + \left[3 + 2T \sqrt{? d + (f + V_T) d^2} \right]^2 \right\} \exp \left[-T \sqrt{? d + (f + V_T) d^2} \right] \right\},
 \end{aligned} \tag{5}$$

onde q_e é a carga e m a massa eletrônicas, $V_T = q_e U_T$ (sendo U_T a diferença de potencial entre ponta e amostra), $\hbar = h/2\pi$ a notação de Dirac para a constante de Planck h , E_F a energia de Fermi, ϕ a função de trabalho, $\delta = z_+ - z_-$ a distância intereletródica (os parâmetros z_+ e z_- dependem das superfícies equipotenciais escolhidas, e os sub-índices especificam a polaridade dos respectivos eletrodos; em geral, estes parâmetros são funções, em coordenadas cilíndricas, das distâncias radial r e zenital z , e do ângulo azimutal ϕ); as seguintes são expressões para a constante de fase Θ e para a *largura integral (área) da barreira* Λ , respectivamente:

$$T = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m} = \frac{4p}{\hbar} \sqrt{2m} \cong \frac{2\sqrt{2.0,511.10^6}}{197,33} \frac{[\text{eV}]^{1/2}}{[\text{eV} \cdot \text{nm}]} \cong 10,25 [\text{eV}]^{-1/2} [\text{nm}]^{-1}, \tag{5a}$$

$$? = V_0 \ln \left| \frac{(? - z_-)^{?-z_-} (? + z_-)^{?+z_-}}{(? - z_+)^{?-z_+} (? + z_+)^{?+z_+}} \right|; \tag{5b}$$

os valores numéricos para as constantes de amplitude de corrente em unidades adequadas são:

$$\frac{q_e V_T}{4p h} \cong \frac{1,602 \cdot 10^{-19} [C] \cdot 1[eV]}{4p 4,136 \cdot 10^{-15} [eV.s]} 10^9 \left[\frac{nA}{A} \right] \cong 3,08 \cdot 10^3 [nA], \quad (5c)$$

$$\begin{aligned} \frac{q_e \hbar}{128p^2 m} &\cong \frac{1,602 \cdot 10^{-19} [C] \cdot 6,58 \cdot 10^{-16} [eV.s] (3 \cdot 10^8)^2 \left[\frac{m}{s} \right]^2}{128p^2 0,511 \cdot 10^6 [eV] \cdot c^{-2} \frac{c^2}{c^2} \left[\frac{m}{s} \right]^2} (10^9)^2 \left[\frac{nm}{m} \right]^2 10^9 \left[\frac{nA}{A} \right] \cong \\ &\cong 14,7 [nA \cdot nm^2]. \end{aligned} \quad (5d)$$

O sistema ponta-amostra, polarizado por uma tensão U_T aplicada, origina portanto uma distribuição espacial de superfícies equipotenciais entre a ponta e a superfície da amostra, e os parâmetros significativos à descrição efetiva da distribuição do potencial são a distância intereletródica δ (ponto a ponto) entre ponta e amostra, e a distância eletrostática equivalente η . Veremos adiante como e por quê aplicar estes parâmetros ao modelamento da topografia das superfícies dos eletrodos (modo de operação a corrente constante), e ao modelamento espectroscópico (modo de operação dito a altura constante).

Curvas $I \times U_T$ são prontamente obteníveis de (5), cabendo salientar a importância da escolha de z_+ e z_- ser efetuada de modo compatível com a polarização adotada. Assim, se $U_T > 0$ (PD), faz-se $z_- < 0$ conforme a equipotencial escolhida para a ponta negativa e $z_+ = 0$ para a amostra plana; se $U_T < 0$ (PR), faz-se $z_- = 0$ para a amostra plana e $z_+ > 0$ conforme a equipotencial escolhida para a ponta positiva.

A complexidade da expressão (5) acima, infelizmente, parece inevitável: embora uma aproximação de Simmons⁴⁹, dada por:

$$j \approx \frac{q_e}{2p h d^3} \left\{ (f + d) \exp(-T \sqrt{f + d}) - [f + (f + V_T) d] \exp[-T \sqrt{f + (f + V_T) d}] \right\}, \quad (6a)$$

onde:

$$\frac{q_e}{2p h} \cong \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \left[\frac{C}{eV.s} \right]}{2p 4,136 \cdot 10^{-15} \left[\frac{eV.s}{eV.s} \right]} \cdot 10^9 \left[\frac{nA}{C/s} \right] \cong 6,16529 \cdot 10^3 \left[\frac{nA}{eV} \right], \quad (6b)$$

seja às vezes tida como uma aproximação válida,²⁸ o fato é que ela só o é para δ da ordem de $> \sim 1 \mu\text{m}$, idealmente; não como aproximação em microscopia de tunelamento, portanto. Principalmente no caso de degradação da barreira (Fig. I - 5), quando inclusive a expressão se torna imaginária para valores mínimos de δ mais elevados do que no caso da Eq. (5), pois os radicandos das integrais de fase, que fornecem os expoentes das equações de corrente WKB, reverterem de sinal.

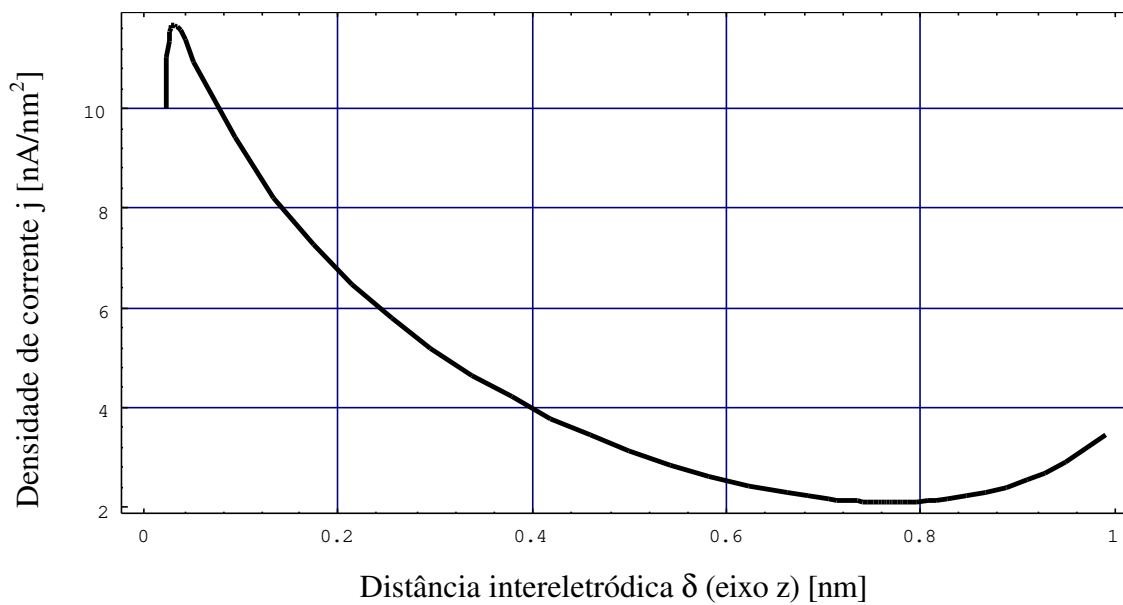


Fig. I - 5. Limiar de degradação da barreira para a aproximação expressa na Eq. (6a).

Da Fig. I - 6 à Fig. I - 9 exibem-se as Eq.^s (5) e (6a) acima, calculadas para os eletrodos ideais de prata (função de trabalho $\phi_{Ag} \cong 4,7 \text{ eV}$, energia do nível de Fermi $E_F \cong 5,5 \text{ eV}$), como já mencionado.

A curva da Fig. I - 6 ilustra o logaritmo neperiano da densidade de corrente que corresponde ao caso em que a expressão WKB da Eq. (5) é válida: ambos os eletrodos intactos (i.e., adotam-se os valores $\phi_{Ag} \cong 4,7 \text{ eV}$ e $E_F \cong 5,5 \text{ eV}$, supramencionados).

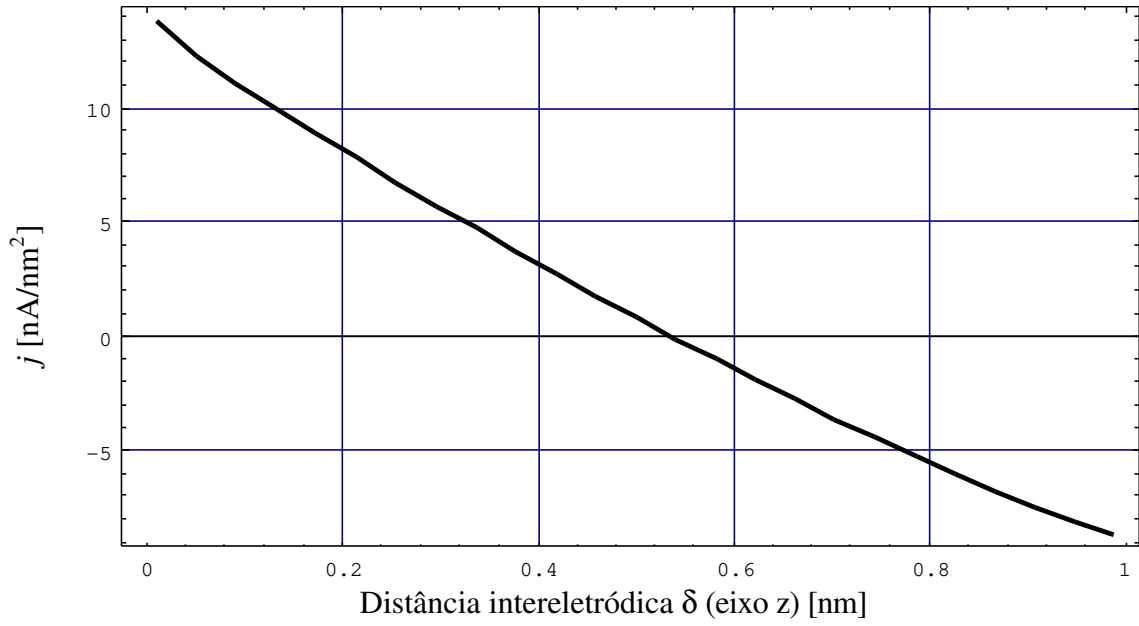


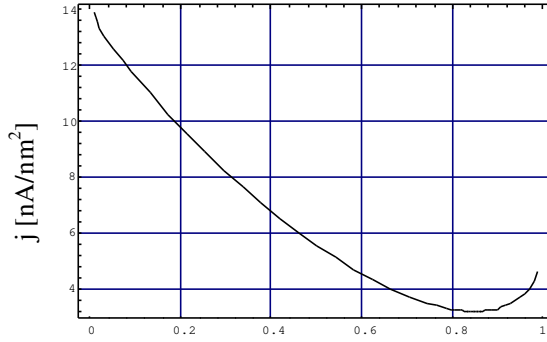
Fig. I - 6. Densidade de corrente em função da distância intereletródica δ da Eq. (5), sem degradação do nível de Fermi.

A curva da Fig. I - 7 corresponde ao limiar de colapso do nível de Fermi, ponto além do qual o fenômeno dominante de transmissão de carga é a *canalização*, em vez de tunelamento.⁵⁰ Esta degradação da função de trabalho pode-se encarar quer como devida à superposição dos potenciais atômicos (orbitais) da ponta e da amostra, quer ao efeito das forças imagem nas bordas da barreira.

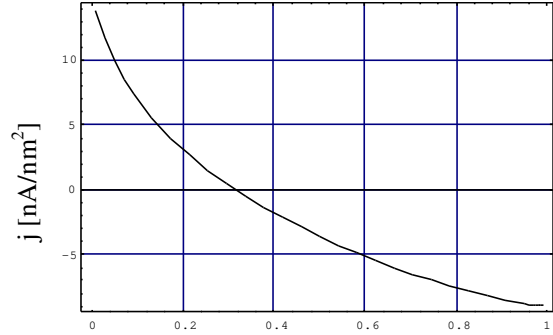
De qualquer forma, conquanto o potencial eletrostático (1) e a expressão unidimensional da energia potencial (4) incluam esta possibilidade, o método WKB, lamentavelmente, não o faz: o encurvamento que se vê na figura Fig. I - 7, para distâncias ponta-amostra acima de $\sim 8 \text{ \AA}$ não existe na prática, sendo, outrossim, uma limitação da ferramenta adotada, decorrente da inversão de sinal da *largura integral (área) da barreira* Λ , compreendida entre a energia eletrônica e o perfil do potencial (tunelamento ressonante).³²

Sendo mais claro: no início da barreira degradada (nas proximidades do eletrodo negativo), o nível de Fermi está abaixo do potencial (barreira propriamente dita, $E_F < V$, limiar da ressonância de tunelamento), mas à medida em que o elétron se aproxima do eletrodo positivo esta situação se inverte ($E_F > V$); aí já não há barreira, e o método WKB

falha, computando uma área negativa na barreira, de que resulta sua diminuição artificial e o conseqüente aumento de corrente, no caso do colapso do nível de Fermi.



Distância intereletródica δ (eixo z) [nm]



Distância intereletródica δ (eixo z) [nm]

Fig. I - 7. Falha do método WKB, no caso de início do colapso da barreira de potencial (v. texto). Curva obtida a partir da Eq. (6a).
Fig. I - 8. Logaritmo neperiano da aproximação obtida a partir da Eq. (6a) para o caso da Fig. I - 6.

Já a curva da Fig. I - 8, calculada com os mesmos parâmetros que a curva da Fig. I - 6, mas obtida por aplicação da Eq. (6a), mostra uma curva bem distinta da original para grandes distâncias intereletródicas, tanto em termos da declividade da curva quanto de seu valor absoluto, que diminui artificialmente. A região de integral de fase imaginária (oscilatória), para pequenas distâncias intereletródicas, não se mostra na figura.

Para melhor visualização, a Fig. I - 9 reúne as três curvas WKB anteriores.

Para avaliar o comportamento da corrente WKB no caso de uma barreira trapezoidal, basta fazer $\Lambda = 0$ em (5) ou (6a) acima, continuando válidas as restrições aplicativas de (6a) no caso de pequenas distâncias intereletródicas.

A Fig. I - 10 reúne as curvas ilustrativas de falha do método WKB no caso de polarização intereletródica elevada. Em outras palavras, trata-se do limiar de regime de Fowler-Nordheim, ou emissão de campo. As curvas vão-se encurvando à medida em que aumenta a d. d. p. de polarização, aqui representada pelo parâmetro V_0 , e não por V_T , pois o efeito é de rebaixamento da barreira. Da curva inferior à superior, os quatro valores de V_0 para as curvas exibidas variam de: $V_0 = 1$ eV (curva inferior) a $V_0 = 4$ eV (curva

superior), em passos de 1 eV. A causa do encurvamento propriamente dito das curvas será discutido adiante.

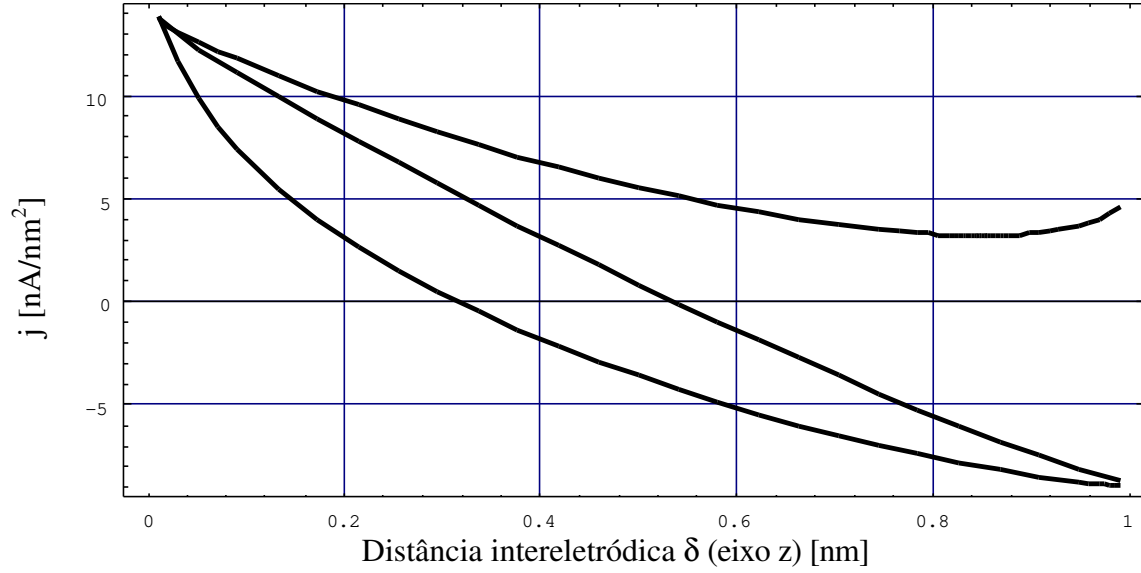


Fig. I - 9. Comparação entre as curvas WKB anteriores: de cima para baixo, Fig. I - 7 e Fig. I - 6, obtidas pela Eq. (5), e Fig. I - 8, obtida pela Eq. (6a)

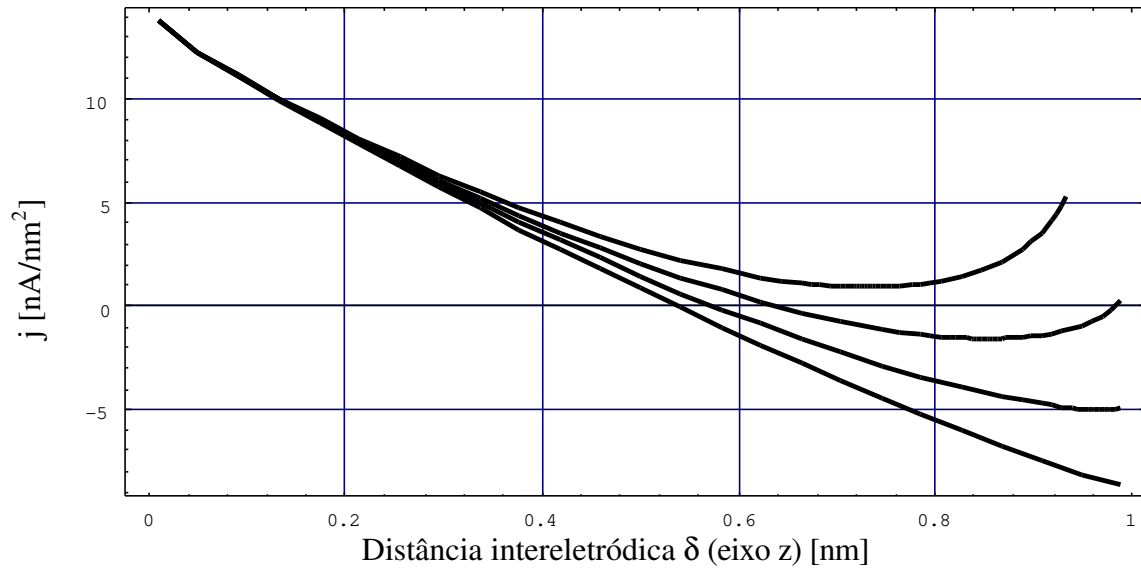


Fig. I - 10. Falha do método WKB no caso de limiar do regime de emissão de campo, para $V_0 = 1$ eV (curva inferior) a $V_0 = 4$ eV (curva superior).

3. Limitação fundamental do método WKB. Conclusão.

É bem conhecida a limitação do método WKB nas proximidades do ponto de retorno, falha esta bastante significativa em MTE. Além do caso de degradação da barreira, pela mesma razão o método também não se aplica ao limiar de emissão de campo, caso em que ocorre um efeito análogo ao da curva da Fig. I - 7, como se observa na Fig. I - 10, obtida incrementando o valor de V_0 em (4), para o cálculo de (5).

Embora a emissão de campo no regime de Fowler e Nordheim⁶ seja tratável pelo método, servindo o resultado inclusive para o tratamento detalhado das equações de conexão,⁵¹ a operação completa é muito complicada, e válida em outras condições de contorno, requerendo inclusive uma barreira mais elevada e mais espessa do que se espera em experimentos típicos de MTE, para o resultado fazer sentido. Não se repete aqui tal tratamento,⁴⁶ apesar dele incluir não só o limiar e o regime de emissão de campo, como também o tunelamento ressonante (o qual inclusive desempenha um papel certamente importante na resolução do MTE), porque tal digressão só faria sentido em função de um tratamento mais detalhado dos eletrodos, incluindo orbitais localizados específicos a cada caso, portanto fugindo ao objetivo central deste trabalho.

Para discutir *limites de resolução*, e não todo o complicado processo de formação de imagens em sua generalidade, por ora basta o artifício formal de manter inalterados os parâmetros de energia nas integrais (de fase e de amplitude), tendo em vista não haver necessidade de alterar o modelo na transição entre tunelamento e canalização, já que ambos seriam indistinguíveis no caso presente (eletrodos metálicos).^{52,53}

A origem dos problemas de encurvamento de corrente em presença de um ponto de retorno na barreira não é estritamente do WKB de modo geral, mas também da tentativa de resolver *analiticamente* a integral de fase pela aproximação⁴⁹

$$\int \sqrt{(V-E)} dz \approx \sqrt{\int (V-E) dz} , \quad (7)$$

no caso do potencial ponta-amostra V , como o dado pela Eq. (4), em qualquer dos casos examinados ou outros capazes de produzir os efeitos ilustrados (colapso do nível de Fermi, limiar de regime de emissão de campo, proximidade excessiva entre os eletrodos etc.), i.e. em presença ou nas proximidades de um ponto de retorno interior à barreira.

A integral de fase poderia ser resolvida, ao menos em princípio, por *quadratura mecânica* (integração numérica), sem que os efeitos especificamente de *encurvamento* da corrente necessariamente resultassem; pode-se falar em *falha analítica* da equação (7), proposta por Simmons⁴⁹ de fato para uma barreira *trapezoidal* como boa aproximação para casos de tunelamento entre eletrodos planos separados por uma camada isolante, modelo típico de Física de Estado Sólido.

O trabalho envolvido, por outro lado, numa avaliação numérica da integral de fase justificaria substituir o próprio WKB por métodos numéricos, não apenas a integral de fase. Mesmo porque não há garantia de validade da aproximação semiclássica em toda a região da barreira, conforme se discute no Capítulo III, sob uma perspectiva mais teórica. O problema é mais sério: a espessura da barreira é da ordem do comprimento de onda de de Broglie dos elétrons em tunelamento, o que inviabiliza o método semiclássico em *toda* a região da barreira, e não apenas nas vizinhanças mais imediatas do ponto de retorno. Pode-se falar, neste caso, em *falha assintótica* do método, em contraste com a falha analítica examinada neste capítulo.

¹ Erwin Schrödinger (1887-1961), “Quantisierung als Eigenwertproblem”, Ann. d. Phys.: “Erste Mitteilung”, **79** N.º 4 (1926), Ss. 361-76. “Zweite Mitteilung”, **79** N.º 6 (1926), Ss.489-527. “Dritte Mitteilung”, **80** N.º 13 (1926), Ss. 437-90. “Vierte Mitteilung” **81** N.º 18 (1926), Ss. 109-39.

² Gregor Wentzel (1898-1978), Zeitschrift für Physik **38**, 518-29 (1926).

³ Hendrik Anthony Kramers (1894-1952), Zeitschrift für Physik **39**, 828 (1928). Léon-Nicolas Brillouin (1889-1969), C.R. Acad. Sci. Paris **183**, 24 (1926). *Apud* Ref. 4.

⁴ Siegfried Flügge (1912-), *Practical Quantum Mechanics*, Berlin: Springer Verlag (1947).

⁵ Lev Davidovich Landau (1908-68), Evguêni Mikhailovich Lifshitz (1917-), *Mecânica Quântica - Teoria Não Relativista*, Moscou: Mir (1985).

⁶ Lothar (Wolfgang) Nordheim (1899-), Zeitschrift für Physik **46**, 833 (1928). *Apud* Ref. 6.

⁷ Ralph Howard Fowler (1889-1944), Lothar (Wolfgang) Nordheim (1899-), Proc. R. Soc. London **A 119**, 173 (1928).

⁸ Julius Robert Oppenheimer (1904-67), “Three Notes on the Quantum Theory of Aperiodic Effects”, Proc. R. Soc. London **A 119** (1928).

⁹ C. B. Duke, *Tunneling in Solids*, London: Academic Press (1969).

-
- ¹⁰ George Gamow (1904-68), *Zeitschrift für Physik* **51**, 204 (1928). Ronald W. Gurney, Eduard Uhler Condon (1902-74), *Physical Review* **33**, 127 (1929). *Apud* Ref. 9.
- ¹¹ Konstantin N. Mukhin (1918-), *Experimental Nuclear Physics, Vol. 1: Physics of Atomic Nucleus*, Moscow: Mir Publishers (1987). Expõe o mecanismo básico de decaimento alfa e a análise semiclássica do tunelamento às pp. 186-92, 545-7.
- ¹² J. Frenkel, *Phys. Rev.* **36**, 1604 (1930). *Apud* Duke, ref. 9.
- ¹³ A. H. Wilson, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A136**, 487 (1932); J. Frenkel, A. Joffe, *Phys. Z. Sowjetunion* **1**, 60 (1932); L. Nordheim, *Z. Phys.* **75**, 434 (1932). *Apud* Duke (p. 9), ref. 9.
- ¹⁴ Arnold (Johannes Wilhelm) Sommerfeld (1868-1951), Hans Albrecht Bethe (1906-), in “*Handbuch der Physik*” (S. Flügge, ed.), Vol. 24, p. 150, Berlin: Springer (1933).
- ¹⁵ Clarence (Melvin) Zener (1905-), *Proc. Roy. Soc. (London)*, **145**, 523 (1934).
- ¹⁶ K. B. McAfee, E. J. Ryder, W. Shockley, M. Sparks, *Phys. Rev.* **83**, 650 (1951).
- ¹⁷ Leo Esaki (1925-), *Phys. Rev.* **109**, 603 (1957). *Apud* Duke, ref. 9.
- ¹⁸ Erwin Wilhelm Müller (1911-77), *Zeitschrift für Physik* **106**, 541 (1937). *Apud* Ref. 19.
- ¹⁹ Erwin Wilhelm Müller (1911-77), “Weitere Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop”, *Zeitschrift für Physik* **108**, 668-80 (1938).
- ²⁰ Erwin Wilhelm Müller (1911-77), “Das Feldionenmikroskop”, *Zeitschrift für Physik* **131**, 136-42 (1951).
- ²¹ Jene A. Golovchenko, “The tunneling microscope: A new look at the atomic world”, *Science* **232**, 48-53 (April 1986).
- ²² R. H. Good, Erwin Wilhelm Müller (1911-77), in “*Handbuch der Physik*” (S. Flügge, ed.), Vol. 21, p. 176, Berlin: Springer (1956).
- ²³ Ivar Giaever (1929-), *Physical Review Letters* **5**, 147 (1960); **5**, 464 (1960). *Apud* Ref.^s 9,24.
- ²⁴ John Bardeen (1908-91), *Physical Review Letters* **6**, 57 (1961).
- ²⁵ Gregor Wentzel (1898-1978), *Physikalische Zeitschrift* **29**, 333 (1928). O.K. Rice, *Physical Review* **34**, 1451 (1929).
- ²⁶ Russel D. Young, John Ward, Fredric Scire, “Observation of metal-vacuum-metal tunneling field emission and the transition region”, *Physical Review Letters* **27**, No. 14, 922-4 (4 October 1971).
- ²⁷ Russel D. Young, John Ward, Fredric Scire, “The topografiner: An instrument for measuring surface microtopography”, *Review of Scientific Instruments* **43**, No. 7, 999-1011 (1972).
- ²⁸ Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, “Scanning tunneling microscopy — from birth to adolescence”, *Reviews of Modern Physics* **59**, No. 3, Part I, 615-25 (1987).
- ²⁹ Y. Kuk, P.J. Silverman, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 165 (1989).
- ³⁰ Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Christoph Gerber, E. Weibel, “Vacuum Tunneling”, *Physica* **109&110B**, 2075-7 (1982).
- ³¹ Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Christoph Gerber, E. Weibel, “Tunneling through a controllable vacuum gap”, *Applied Physics Letters* **40**, No. 2, 178-80 (15 January 1982).
- ³² Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, *Helv. Phys. Acta* **55**, 726 (1982).
- ³³ Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Christoph Gerber, E. Weibel, “Surface studies by scanning tunneling microscopy”, *Physical Review Letters* **49**, 57-61 (1982).
- ³⁴ Paul K. Hansma, J. Tersoff, *J. Appl. Phys.* **61** (2), R1 (1987).
- ³⁵ J.E. Griffith, D.A. Grigg, *J. Appl. Phys.* **74**, R83 (1993).

-
- ³⁶ Paul Ehrenfest (1880-1933), *Zeitschrift für Physik* **45**, 455-7 (1927).
- ³⁷ Vitor Baranauskas, *Instrumentos de Caracterização em Microeletrônica*, Campinas: UNICAMP (1989).
- ³⁸ Gerd Binnig, Calvin F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- ³⁹ Urs Dürig, Dieter W. Pohl, F. Rohner, *J. Appl. Phys.* **59**, 3318 (1986).
- ⁴⁰ C. G. Slough, W.W. McNairy, R.V. Coleman, B. Drake, P.K. Hansma, *Phys. Rev. B* **34**, 994 (1986).
- ⁴¹ R. M. Feenstra, Joseph A. Stroscio, J. Tersoff, A.P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1192 (1987).
- ⁴² Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, *Physica* **127B**, 37 (1984).
- ⁴³ A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C.D. Chen, *Phys. Rev. B* **31**, 2602 (1985).
- ⁴⁴ Walter A. Harrison, *Solid State Theory*, New York: Dover (1979; McGraw-Hill 1970).
- ⁴⁵ I.S. Sokolnikoff, R.M. Redheffer, *Mathematics of Physics and Modern Engineering*, 2.nd ed. Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, Ltd. (1966, 1958). Dedida o Cap. 10 à Análise Numérica.
- ⁴⁶ A. Carnevali Filho, dissertação de mestrado: “Sobre o Tratamento Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) Aplicado às Assimetrias Geométricas da Microscopia de Tunelamento de Elétrons (MTE)”, UNICAMP (1992).
- ⁴⁷ Ruel Vance Churchill (1899-), *Variáveis Complexas e suas Aplicações*, São Paulo: McGraw-Hill (1975).
- ⁴⁸ A.A. Lucas, P.H. Cutler, T.E. Feuchtwang, T.T. Tsong, T.E. Sullivan, Y. Yuk, H. Nguyen, P.J. Silverman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 461 (1988).
- ⁴⁹ J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- ⁵⁰ J. Chen, *Mod. Phys. Lett.* **5**, 107 (1991).
- ⁵¹ Rudolph E. Langer, *Phys. Rev.* **51**, 669 (1937).
- ⁵² C. Julian Chen, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 319 (1988).
- ⁵³ C. Julian Chen, *Phys. Rev. B* **42**, 8841 (1990).

Capítulo II

Sobre Resolução Vertical e Lateral, Topográfica e Espectroscópica.

1. Introdução.

A ambigüidade, quanto à generalização tridimensional de uma barreira de tunelamento, mais óbvia e facilmente se elimina por uma espécie de construção de Huygens, o que vale para o método WKB,^{1,2} mas também para qualquer tratamento ondulatório do elétron, em princípio. No que segue, propõe-se uma adaptação da construção de Huygens, com o objetivo de tornar os eletrodos de tunelamento funções analíticas da distância radial r e do ângulo azimutal φ , tal que os cálculos sejam simplificados nas aplicações que seguem, neste capítulo e no próximo.

Para elaborar um modelo analítico tridimensional de uma junção túnel finita com mínimo absoluto (coincidente, no caso, com o ponto próximo da ponta) são condições suficientes: eletrodo de amostra atômicamente plano, eletrodo de ponta com um mínimo absoluto, i.e., cujo ponto próximo coincida com o ápice da ponta, e cuja distância (altura) da ponta ao plano da amostra seja monotonamente crescente com a distância radial r em coordenadas cilíndricas (em outras palavras, o ápice da ponta, coincidente com seu ponto próximo, situa-se sobre o eixo z). Tais características permitem escrever as superfícies de ambos os eletrodos de tunelamento como funções analíticas da distância radial r e do ângulo azimutal φ , e ao mesmo tempo, definir um raio efetivo finito r_{ef} para a ponta, correspondente a uma distância radial do eixo z suficiente para que a contribuição local da densidade de corrente à corrente total, para $r > r_{ef}$, nesses pontos, seja desprezível, em comparação com a densidade de corrente no ponto próximo (i.e., $r = 0$, ao longo do eixo z , no caso de simetria cilíndrica).

É evidente que o modelo de ponta como uma eqüipotencial hiperbolóide de revolução e amostra plana, descrito no Cap. I, satisfaz estes requisitos; falta, contudo, obter uma expressão da densidade de corrente, já obtida para o eixo z , válida para qualquer distância radial ($r \neq 0$). É o que se discute a seguir.

2. Adaptando a construção de Huygens.

Numa aplicação mais direta da construção de Huygens ao problema, o cálculo da densidade de corrente de tunelamento, a rigor, far-se-ia por integração ao longo das linhas de campo intereletródicas (trajetórias eletrônicas clássicas), de modo a obter expressões análogas às do Cap. I, do tipo $j = j(\xi)$ e $j = j(\tau)$ para cada linha de campo, onde ξ seria a distância ponta-amostra e τ a distância da amostra à linha de cargas, ambas medidas ao longo da respectiva linha de campo. A seguir, a corrente total de tunelamento seria obtida por integração sobre qualquer das superfícies eqüipotenciais intereletródicas (em princípio de área infinita, mas na prática com limite de integração restrito ao raio máximo efetivo, pela razão acima), ortogonais ponto a ponto ao campo elétrico local.^{1,2}

O problema é que a equação do Cap. I para o potencial eletrostático 3D forneceria um potencial e condições de contorno não separáveis em função de r e z , portanto equações WKB acopladas (não redutíveis a um sistema de equações diferenciais ordinárias), exceto sobre o próprio eixo z , onde o desacoplamento decorre facilmente do fato do elemento diferencial da *onda incidente* ao longo deste eixo ser normal ao ponto de retorno; em geral, no caso 3D, tal desacoplamento requer ondas incidentes normais à *superfície de retorno* (a qual se pode definir como a *cáustica*, i.e. o *envelope*, da família de trajetórias clássicas), condição usualmente não satisfeita pelo tunelamento em MTE, situação agravada pelo fato do método WKB falhar na cáustica.²

As linhas de campo, considerando a hipótese de simetria cilíndrica (azimutal), geram superfícies (de revolução) de campo elétrico constante, ortogonais ponto a ponto às eqüipotenciais. Em caso de degradação da barreira, a cáustica coincide com uma eqüipotencial, e a incidência ondulatória tem direção, ponto a ponto, *tangente* às superfícies de campo.

Para evitar tais problemas, propõe-se aqui simplesmente manter a mesma expressão do Cap. I, supondo-a válida também para os pontos que não pertençam ao eixo z (i. e., para $r \neq 0$), e substituir cada segmento intereletrodico das linhas de campo por um segmento de reta vertical (i.e., cuja reta suporte seja paralela ao eixo z), tal que o referido segmento seja traçado entre um ponto arbitrário sobre a superfície plana da amostra e o ponto correspondente da ponta, estando este ponto verticalmente acima daquele ponto da amostra.

O que torna intuitivamente aceitável tal substituição de linhas de campo por segmentos de reta verticais é que, no modelo aqui proposto (e em princípio em qualquer outro com eletrodos com mínimo absoluto), a diferença de curvatura entre as linhas de campo e os segmentos de reta torna-se maior exatamente nas regiões em que se torna desprezível a contribuição da densidade de corrente à corrente total, a saber, para regiões afastadas do eixo z . De fato, no próprio eixo z a linha de campo é vertical, e as linhas de campo fora deste eixo tendem a se encurvar tanto mais quanto maior a distância radial r , já que elas convergem em direção à ponta (linha de cargas).

Como o encurvamento de uma dada linha de campo é tanto maior quanto maior a distância radial r e a densidade de corrente tende a se tornar desprezível à medida em que r cresce, na aproximação proposta substitui-se cada linha de campo por um segmento de reta vertical, doravante denotado δ (por coerência de notação com o Cap. I), valendo notar que os comprimentos da linha de campo e do segmento vertical aproximado são deveras próximos. Incluindo a simetria cilíndrica, a linha de campo gera uma superfície elipsoidal (de revolução ao longo do eixo z) de campo constante, enquanto δ gera superfícies de troncos cilíndricos.

A manutenção da notação δ está livre de ambigüidades, uma vez que se admite tratar-se da função $\delta = \delta(r)$, tal que o significado do parâmetro δ no Cap. I seja agora reinterpretado como $\delta(r=0) = \delta(0)$, ao longo do eixo z .

Esta aproximação resolve o problema de desacoplamento das equações, mas não o da inaplicabilidade do método WKB na cáustica, tal que o artifício de conservar-se alta a barreira (Cap. I) continua necessário.

Quanto à expressão da densidade de corrente, o procedimento supramencionado equivale a transformar os parâmetros δ e η em funções analíticas, em geral, de r e de φ ; adotando-se o modelo do Cap. I, a simetria cilíndrica faz destes parâmetros funções apenas de r . No Cap. III adota-se uma perspectiva mais geral, destruindo-se parcialmente esta simetria cilíndrica. Por ora, os eletrodos “lisos” (ideais) do Cap. I serão satisfatórios.

3. Cálculo de corrente no caso tridimensional (3D) com simetria cilíndrica.

A expressão da corrente obtém-se pela integração intereletrodica (ao longo do eixo z) da densidade de corrente $j = j(r, \varphi, z)$ sobre uma área dada por qualquer das superfícies equipotenciais intereletrodicas (em particular, sobre o próprio plano de referência do potencial ou, a rigor, uma superfície equipotencial incrementalmente acima). Definindo-se:

$$J_d = J_d(r, \varphi, \delta) \equiv \int_{z_-}^{z_+} j(r, \varphi, z) dz, \quad (1)$$

onde $\delta = \delta(r, \varphi, z_+, z_-) = z_+(r, \varphi, z) - z_-(r, \varphi, z)$ em coordenadas cilíndricas, em geral. Daí a corrente total exprimir-se por uma integral tripla ou, como usual, dupla:

$$I = \int_{r=0}^{r=r_{ef}} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{z=z_-}^{z=z_+} j(r, \varphi, z) r dr d\varphi dz = \int_S \mathbf{J}_d \cdot d\mathbf{S} = \int_{r=0}^{r=r_{ef}} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} J_d(r, \varphi, \delta) r dr d\varphi; \quad (2)$$

admitindo-se a simetria cilíndrica e, como $\delta = \delta(r)$ neste caso, i.e., $j(r, \varphi, z) = j(r, z)$, ou seja, $J_\delta(r, \varphi, \delta) = J_\delta(r, \varphi) = J_\delta(r)$, a integração sobre o ângulo azimutal φ resulta simplesmente num fator 2π fora das outras duas integrais; resta portanto uma integração simples, efetuada sobre a variável radial r de uma função paramétrica:

$$I = 2\pi \int_{r=0}^{r=r_{ef}} \int_{z=z_-}^{z=z_+} j(r, z) r dr dz = 2\pi \int_{r=0}^{r=r_{ef}} J_d[r, \delta(r)] r dr = 2\pi \int_{r=0}^{r=r_{ef}} J_d(r) r dr \quad (3)$$

a qual constitui o integrando exibido a seguir (da Fig. II - 1 à Fig. II - 3), obtida para pontas de raios efetivos e espaçamentos intereletródicos diversos.

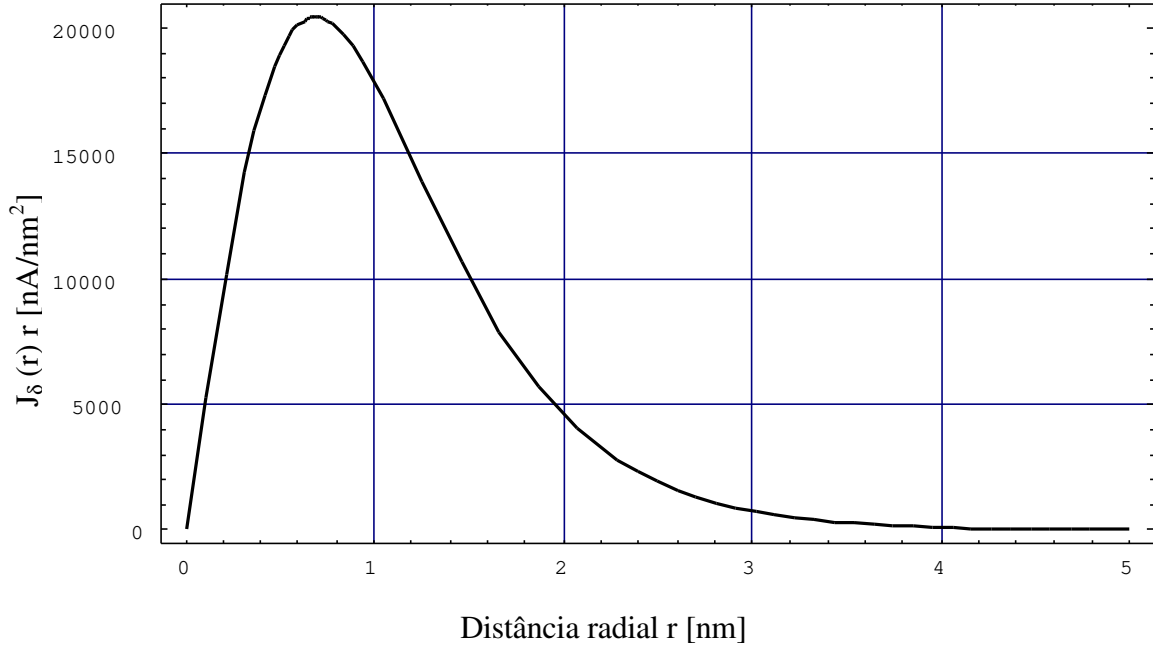


Fig. II - 1 (a). Integrando da Eq. (3) acima, em função da coordenada radial r para uma ponta de raio efetivo $r_{ef} \sim 50 \text{ \AA}$, situada a cerca de 1 \AA acima da superfície. O Gráfico permite avaliar o peso de r na corrente total. A coordenada radial está em [nm]. Curva obtida fazendo $\eta = \text{cte}$.

A integração radial (sobre r) efetua-se, como exposto acima, até o raio efetivo r_{ef} . Para discutir a resolução não há necessidade, contudo, de calcular analiticamente o resultado da integração radial na Eq. (3), o que ademais seria bem difícil (se é que possui solução analítica), devido à complexidade e extensão da fórmula de densidade de corrente WKB apresentada.

Na Fig. II - 1 (a) e na Fig. II - 1 (b), o integrando cai a 10% de seu valor de pico a uma distância radial da ordem de $r \sim 2,3 \text{ nm} = 23 \text{ \AA}$. Em particular, vê-se que a contribuição à corrente total é absolutamente desprezível para $r \geq \sim 50 \text{ \AA}$. Nos casos da Fig. II - 1 à Fig. II - 3, a corrente total é da ordem da área sob a curva, a qual representa o integrando da Eq. (3) para ângulo azimutal ϕ constante.

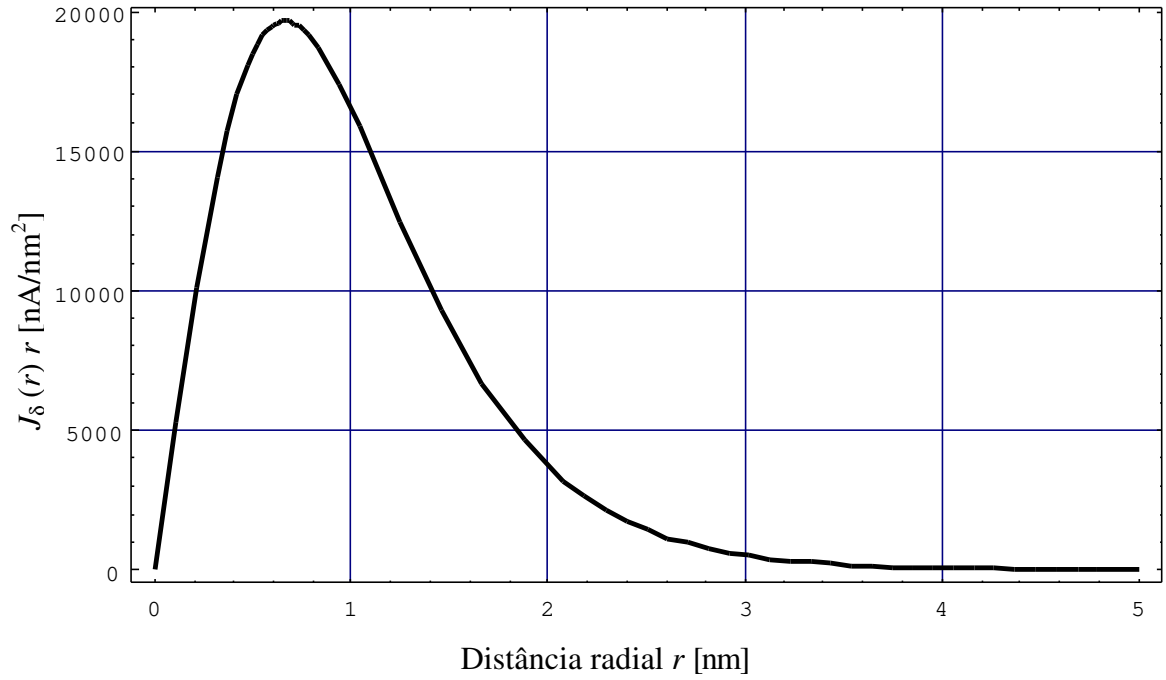


Fig. II - 1 (b). Aproximação para o Integrando da Eq. (3) acima (v. texto). Curva obtida fazendo $\eta = \eta(r)$ variável conforme o perfil da ponta.

A integração numérica deve satisfazer as necessidades imediatas, no caso de cálculo da corrente total, como ao serem feitos ajustes em estudos de uma situação experimental.

Não basta considerar a segunda indefinição de sinal na equação

$$z = \pm \sqrt{\eta^2 - \frac{r^2}{2} + 8 \left(\frac{\eta\eta'}{\eta^2 - 1} \right)^2} \pm \sqrt{\left[\eta^2 - \frac{r^2}{2} + 8 \left(\frac{\eta\eta'}{\eta^2 - 1} \right)^2 \right]^2 - \eta^2 (\eta^2 + r^2) + \left(\frac{\eta^2 - 1}{\eta\eta'} \right)^2}, \quad (4)$$

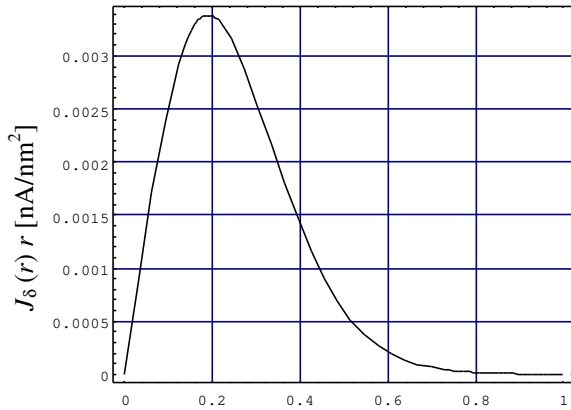
vista no Cap. I, para o cálculo da densidade de corrente WKB, caso $r_{ef} > r_0$, onde r_0 é o raio limítrofe definido pela equação

$$r_0 = \left| \frac{4\eta v}{v^2 - 1} \right|$$

(5)

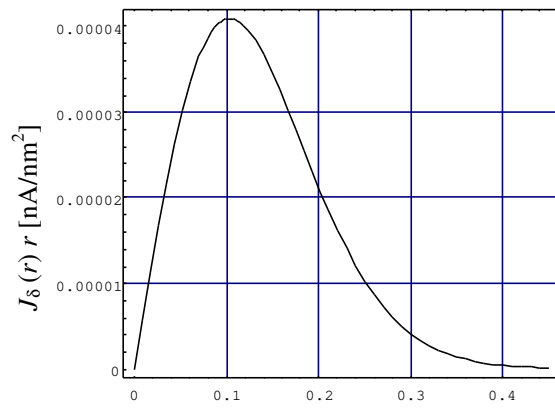
igualmente do Cap. I, pois também a corrente espectroscópica é sensível à singularidade do potencial em $z = \eta$. Tal singularidade torna descontínua a derivada da curva que representa a densidade de corrente no ponto. A solução consiste em fazer com que a função $\eta = \eta(r)$ siga o perfil da ponta.

Como se vê na Fig. II - 1 (a), obtida fazendo $\eta = \text{cte.}$ e na Fig. II - 1 (b), obtida fazendo $\eta = \eta(r)$ variável conforme o perfil da ponta, para qualquer intervalo em que $r_{ef} < r_0$ não parece haver diferença quantitativa apreciável entre os dois modos de avaliar o integrando, se a ponta for muito grossa. À medida em que esta se aguça, a aproximação perde paulatinamente a validade.



Distância radial r [nm]

Fig. II - 2. Integrando da Eq. (3) acima, em função da coordenada radial r para uma ponta de raio efetivo $r_{ef} \sim 10 \text{ \AA}$, situada a cerca de 7 \AA acima da superfície.



Distância radial r [nm]

Fig. II - 3. Integrando da Eq. (3) acima, em função da coordenada radial r para uma ponta de raio efetivo $r_{ef} \sim 4,5 \text{ \AA}$, situada a cerca de 9 \AA acima da superfície.

Na Fig. II - 2 e na Fig. II - 3 observa-se o quanto diminui o raio efetivo, à medida em que a ponta se torna mais aguda, muito embora o afastamento relativo entre ponta e amostra aumente concomitantemente: o objetivo é ilustrar como uma ponta menos aguda deve aproximar-se da superfície para melhorar a resolução, o que nem sempre é possível. Por exemplo, o caso da Fig. II - 1, a rigor, não é uma boa aproximação, uma vez que seria

absurdo imaginar intacta a altura da barreira nas interfaces dos respectivos eletrodos a uma distância tão pequena.

4. Área efetiva de tunelamento.

Ao raio efetivo r_{ef} corresponde uma área efetiva, $S_{ef} = \pi r_{ef}^2$, de superfície intereletródica, para o cálculo da corrente total. Tendo em vista o decaimento (decréscimo) do módulo da corrente de tunelamento, bem como de sua derivada em relação à distância intereletródica (formalmente, δ ou η), conclui-se que S_{ef} deve diminuir com a diminuição de δ ou η , e vice-versa, uma vez que r_{ef} foi definida acima como $j(r = r_{ef}) \ll j(r = 0)$. Como $\delta = \delta(r)$ e $\eta = \eta(r)$, esta definição de r_{ef} implica em $j(\delta_{ef}) \ll j(\delta_0)$ e $j(\eta_{ef}) \ll j(\eta_0)$, onde $\delta_{ef} = \delta(r = r_{ef})$, $\delta_0 = \delta(r = 0)$, $\eta_{ef} = \eta(r = r_{ef})$ e $\eta_0 = \eta(r = 0)$, o que permite uma discussão da corrente em termos de suas densidades extremas, máxima e mínima.

A vantagem deste tratamento se evidenciará adiante, na aplicação a resultados experimentais. Por ora, cabe examinar brevemente o comportamento de S_{ef} nos casos de varredura a corrente constante e a altura (piezelétrica) constante.

Na varredura a corrente constante, a retração da ponta é efetuada pelo laço de realimentação do sistema de controle do MTE, para impedir o aumento da corrente provocado por alguma característica local da amostra (cuja natureza física não vem ao caso no momento).

Como visto acima, num modelo cilindricamente simétrico em que a distância intereletródica $\delta = \delta(r)$ aumente monotonamente com r , o ponto próximo corresponde à máxima sensibilidade da corrente total a qualquer alteração de seu valor quiescente. Esta sensibilidade é indicada por seu decaimento em relação à distância intereletródica local.

Uma vez retraída (ou aproximada) a ponta relativamente à amostra, e retomando a corrente seu valor quiescente (anterior à sua alteração, devida à característica local da amostra supramencionada), cabe indagar quanto a uma eventual alteração de S_{ef} nos dois instantes extremos em que a corrente sai de, e retorna a, seu valor quiescente.

A presença de uma perturbação local, de altura equivalente Δ , capaz de provocar um aumento incremental ou diferencial de corrente, dI , resulta numa retração da ponta. Reestabelecida a corrente a seu valor quiescente, deve aumentar incremental ou diferencialmente sua distância (altura piezelétrica) em relação à amostra.

Define-se Δ como o valor local de $\delta = \delta(r, \varphi) = z_+(r, \varphi, z) - z_-(r, \varphi, z)$, tal que se mantenha r_{ef} constante, com a corrente restaurada a seu valor quiescente.

Por exemplo, pela aproximação WKB do Cap. I, seja a densidade de corrente $J_\delta(\eta)$ simplesmente (para facilitar a discussão, restringe-se este exemplo a eletrodos planos) igual à área sob a curva da Fig. II - 3, correspondendo a uma integração radial (para $\varphi = \text{constante}$) de $j(r, \varphi, z)$, efetuada no intervalo de $z_0 = \eta_0 - z_+(r = 0)$, a $z_{ef} = \eta_{ef} - z_+(r = r_{ef})$, onde $\eta_0 = 0$ e $\eta_{ef} = 1,3$ nm. De acordo com a definição de r_{ef} acima, a esta perturbação se atribuiria uma contribuição correspondente a um dado valor diferente de η_0 , digamos $\eta_0' = 1,05$ nm; logo, a ponta e a amostra propriamente ditas, excetuando a presença de Δ , seriam responsáveis pela área restante, de η_0' a η_{ef} , dispensando o modelo, pois, a necessidade de atribuir qualquer alteração a r_{ef} ou a S_{ef} , mesmo que haja tais alterações na prática. Isto não significa restringir r_{ef} pela relação sinal-ruído do instrumento, outrossim o esclarecimento do significado dos parâmetros em discussão.

No caso de varredura em altura (tensão piezelétrica) constante, o caso é mais simples e, analogamente, só há alteração de r_{ef} no intervalo de varredura em que Δ estiver próximo da abscissa correspondente a $r = r_{ef}$.

5. Definindo os critérios de resolução.

Tersoff³ trata elegantemente o problema geral da resolução de MTE em termos de uma função correspondente a uma *imagem ideal* de MTE, em relação à qual o autor discute a adoção de critérios adequados para a avaliação quantitativa da resolução.

Tal *função imagem ideal* não é uma convolução dos estados de ponta e amostra, como inicialmente se pensava, pois a convolução é uma operação linear, enquanto o processo de formação de imagens em MTE é um processo inerentemente não linear.³

A extensão tridimensional aqui consiste, portanto, em tomar a corrente total (2), em lugar da obscura função imagem ideal supracitada, nas discussões que seguem.

Do Cálculo elementar, ao se considerar a linha de varredura como uma função de r e ϕ , o máximo e o mínimo acima anulariam a derivada segunda parcial desta função em relação a r , numa expressão análoga à parcela do laplaciano em coordenadas cilíndricas. Denotando com um subíndice M o valor máximo e m o mínimo, escreve-se:

$$I_M = 2p \int_{z=z_{M-}}^{z=z_{M+}} \int_{r=0}^{r=r_M} j_M(r, z) r_M dr_M dz_M, I_m = 2p \int_{z=z_{m-}}^{z=z_{m+}} \int_{r=0}^{r=r_m} j_m(r, z) r_m dr_m dz_m, \quad (6)$$

onde os respectivos subíndices foram acrescentados também aos fatores do integrando com o fim de salientar que, embora os integrandos sejam formalmente idênticos, o mesmo não vale para os limites de integração.

Para uma dada linha de varredura, consideram-se um máximo e um mínimo (locais) de corrente, aqui tomados como situados nos limites de resolução do instrumento. Note-se que, aqui, *não importa o modo de operação*, pois os limites de resolução são sempre estabelecidos pela corrente: diretamente no modo de altura constante, e indiretamente (através da malha de realimentação de controle da distância piezelétrica) no modo de corrente constante. O que distingue a RH e a RV, como vimos anteriormente (Cap. I) é a *variável em relação à qual se consideram as alterações de corrente*. Em outras palavras, a variável em relação à qual se faz a derivada da (densidade de, ou simplesmente) corrente.

5.1. Resolução vertical.

Por hipótese, $I_M \approx I_m$ no limite de resolução vertical, bastando assim restringir a atenção ao comportamento da corrente em termos da variável z . De fato, o comportamento da corrente total, no caso dos eletrodos introduzidos no Cap. I, não deve afastar-se sensivelmente do comportamento da densidade de corrente, dadas as hipóteses acima, como se verifica a seguir.

Adaptando-se o raciocínio do Cap. I ao caso tridimensional, admite-se como medida de resolução vertical uma expressão do tipo:

$$\nabla_z^2 I = \frac{\partial^2 I}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} 2\pi \iint j(r, z) r dr dz = 2\pi \frac{\partial}{\partial z} \int j(r, z) r dr = 2\pi \frac{d}{dz} J_r(z), \quad (7)$$

onde $J_r(z)$ é obtida após a integração de $r=0$ a $r=r_{ef}$, e o símbolo ∇_z^2 denota a parcela correspondente do laplaciano em coordenadas cilíndricas.

Admitindo $\nabla_z^2 I_M \approx \nabla_z^2 I_m$ no limite de RV, subtraem-se as respectivas expressões, o que permite eliminar o fator comum 2π em (7) acima, pois:

$$\nabla_z^2 I_M - \nabla_z^2 I_m \approx 0, \quad (8)$$

e, no limite, a subtração $\Delta I = I_M - I_m$ tende ao diferencial dI , adotando-se para a RV uma expressão idêntica à do Cap. I:

$$\left| \frac{dJ_r(z)}{dz} \right| \approx \left| \frac{dj}{dz} \right| \quad (9)$$

5.2. Resolução lateral.

Novamente adotando a hipótese $I_M \approx I_m$, no limite de resolução lateral (ou horizontal), e supondo também que a expressão de densidade de corrente já esteja devidamente parametrizada (integrada de z_- a z_+), tal que seja dispensável a explicitação da coordenada zenital z (após a referida integração), ou melhor δ (caso espectroscópico), ou ainda η (caso topográfico), uma vez que do exposto acima é fácil inferir que $\delta = \delta(r)$ e $\eta = \eta(r)$ são as funções na parametrização conveniente à discussão da RH; ou seja, aqui a expressão $j = j(r)$ significa uma função de função, uma expressão paramétrica, com variável implícita, podendo-se escrever $J_\delta(r)$ para a função resultante da integração ponto a ponto de $j(r, z)$, de $z = z_-$ a $z = z_+$. Vale notar que não é este o caso da expressão $j = j(z)$ do Cap. I.

Neste caso, novamente por analogia com a correspondente parcela do laplaciano em coordenadas cilíndricas:

$$\begin{aligned} \nabla_r^2 I &= \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) I \approx \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \left[2\pi \int J_d(r) r dr \right] \approx \frac{2\pi}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) r J_d(r) \approx \\ &\approx \frac{2\pi}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) r^2 J_d(r) \approx \frac{2\pi}{r} \left[2r J_d(r) + r^2 \frac{\partial J_d(r)}{\partial r} \right] \approx 2\pi \left[2J_d(r) + r \frac{\partial J_d(r)}{\partial r} \right] = \\ &= 2\pi \left[2J_d(r) + r \frac{dJ_d(r)}{dr} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Visto que $\nabla_r^2 I_M \approx \nabla_r^2 I_m \approx 0$, que $j_M(r) \approx j_m(r)$, e que a densidade de corrente é aqui uma função paramétrica, podem-se subtrair as respectivas expressões (10) para I_M e I_m , tal que os respectivos termos $2J_\delta(r)$ acima praticamente se anulem e, cancelando o fator comum 2π , resulte:

$$\left[r \frac{\partial j(r, z)}{\partial r} \right]_M \approx \left[r \frac{\partial j(r, z)}{\partial r} \right]_m, \quad (11)$$

donde também se cancela o fator comum r em (11), o que equivale a supor pequena a variação do raio efetivo r_{ef} da ponta durante a varredura. Admitindo $z_+ = z_+(r)$ para o eletrodo da ponta com polarização positiva (PR; onde se lê z_+ , leia-se z_- no caso de PD), portanto $j = j(\delta)$, e $(dz/dr)_m \approx 0$ (em média, pelo menos, na prática) para o eletrodo (plano, idealmente) da amostra, então, pela regra da cadeia generalizada, finalmente, adota-se como medida de RH:

$$\left| \left[\frac{\partial j(r,z)}{\partial r} \right]_M - \left[\frac{\partial j(r,z)}{\partial r} \right]_m \right| \approx \left| \frac{dj}{dz} \right| \left(\frac{dz}{dr} \right), \quad (12)$$

como será visto adiante.

5.3. Distinção dos casos topográfico e espectroscópico.

Analogamente às discussões do Cap. I, diferencia-se a resolução, tanto lateral (RH) quanto vertical (RV), através da substituição, nas equações (7)-(9) e (12) acima, de z por δ e η , respectivamente, nos casos espectroscópico e topográfico.

Temos, assim, para RV topográfica:

$$\left| \frac{\partial I}{\partial ?} \right| \approx \left| \frac{dJ_r(?)}{d\eta} \right| \approx \left| \frac{\partial I}{\partial \eta} \right|, \quad (13)$$

uma vez efetuadas as integrações em r e em δ , daí resultando $J_r(\eta)$.

Para RV espectroscópica, analogamente:

$$\left| \frac{\partial I}{\partial \delta} \right| \approx \left| \frac{\partial j}{\partial \delta} \right| \approx \left| \frac{dJ_r(\delta)}{d\delta} \right|, \quad (14)$$

efetuadas as mesmas integrações acima, mas agora tratando a densidade de corrente resultante como uma função de δ .

Para RH topográfica:

$$\left| \left[\frac{\partial J_d (r)}{\partial r} \right]_M - \left[\frac{\partial J_d (r)}{\partial r} \right]_m \right| \approx \left| \frac{dJ_d}{d\delta} \left(\frac{d\delta}{dr} \right) \right| \approx \left| \frac{dj}{d\delta} \left(\frac{d\delta}{dr} \right) \right|, \quad (15)$$

cabendo observar que se mantém aqui o fator $d\delta/dr$ (em lugar de diferenciar η radialmente, como uma fácil e errônea analogia poderia sugerir), uma vez que é a função δ que denota os contornos intereletródicos.

Finalmente, para a RH espectroscópica:

$$\left| \left[\frac{\partial J_d (r)}{\partial r} \right]_M - \left[\frac{\partial J_d (r)}{\partial r} \right]_m \right| \approx \left| \frac{dJ_d}{dd} \left(\frac{dd}{dr} \right) \right| \approx \left| \frac{dj}{dd} \left(\frac{dd}{dr} \right) \right|. \quad (16)$$

Comparam-se a seguir as expressões acima com modelos prévios.

6. Aplicação dos critérios ao WKB.

6.1. Resolução vertical (RV).

Na discussão que segue, admite-se a função $j = j(\delta)$, doravante aqui chamada *corrente espectroscópica*, implicando com esta expressão a idéia de que as funções de onda locais (no eixo z , i.e., para $r = 0$) de superfície dos eletrodos sejam modeláveis pelas variáveis z_- e z_+ , tomadas como argumentos (ou variáveis) da *função paramétrica* $\delta = z_+ - z_-$, de acordo com:

$$z_- = |\langle r=0, z| \psi_- \rangle|^2, \quad z_+ = |\langle r=0, z| \psi_+ \rangle|^2,$$

(17a, b)

onde ψ_+ e ψ_- representam as funções de onda (estados) médias de superfície dos eletrodos com a polarização indicada pelos respectivos sub-índices.

Naturalmente, ao se mencionar acima um “raio” da ponta (aqui modelada como um hiperbolóide de revolução, e não como uma semiesfera local), subentende-se o *raio* de uma esfera (ou esferóide local) de melhor ajuste à equipotencial escolhida; na notação aqui adotada, trata-se da quantidade $\eta - z_+$, no caso de polarização reversa, por exemplo.

Retorna-se à questão envolvida na Eq. (17a, b) acima no tratamento da teoria de MTE a ser proposta adiante (Cap. III). Por hora, cabe lembrar que tais parâmetros (variáveis no tratamento WKB ordinário) de fato exprimem parcelas de energia potencial, como deve ter ficado claro, uma vez que especificam formalmente as *equipotenciais eletródicas* respectivas.

A Fig. II - 4 ilustra o caso da densidade de corrente espectroscópica em função de rugosidades na ponta, i.e., em função de variações em z_+ , uma vez que se trata de polarização reversa (PR).

Comparando a curva obtida na Fig. II - 4 com a da Fig. II - 5, onde a densidade de corrente espectroscópica é função dos estados induzidos pela amostra (para variações de z_- de mesma ordem que as de z_+ da curva anterior), verifica-se que a densidade de corrente é mais sensível aos estados da amostra que aos da ponta, contrariando opiniões publicadas,^{25,4} segundo as quais, e.g., uma ponta constituída de orbitais s varrendo uma amostra com orbitais z seria indistinguível do caso recíproco (i.e., uma ponta constituída de orbitais z varrendo uma amostra com orbitais s), como se não houvesse assimetrias geométricas no potencial nem nas superfícies eletródicas. Embora não estejamos considerando a geometria das respectivas superfícies eletródicas (pois o tratamento é, por ora, unidimensional), a Fig. II - 4 e a Fig. II - 5 *demonstram o equívoco dessas opiniões*, com base exclusivamente nas assimetrias geométricas da *barreira de potencial*.

A Fig. II - 6 exhibe o comportamento da densidade de corrente em função da distância eletrostática equivalente η ; doravante, a função $j = j(\eta)$ será aqui chamada *densidade de corrente topográfica*, pois no modo de operação a corrente constante, há

variação da tensão piezelétrica correspondente a uma alteração da distância intereletródica média, aproximando-se ou retraindo-se a ponta conforme a corrente diminua ou aumente, respectivamente; como este modo de operação corresponde à obtenção das imagens ditas topográficas, justifica-se assim o nome da função.

Mesmo no caso de estados induzidos pela ponta (em que a sensibilidade da corrente, como visto acima, é menor do que no caso dos estados induzidos pela amostra), a sensibilidade (e, portanto, a resolução vertical) espectroscópica mostra-se um tanto superior à topográfica.

Para uma ponta de raio efetivo $\sim 10 \text{ \AA}$, RV espectroscópica $\delta \sim 0,9 \text{ \AA}$, por variações na amostra (Fig. II - 5); $\delta \sim 1,2 \text{ \AA}$ (Fig. II - 1), por variações na ponta; $\delta \sim 1,3 \text{ \AA}$, no caso topográfico (Fig. II - 6).

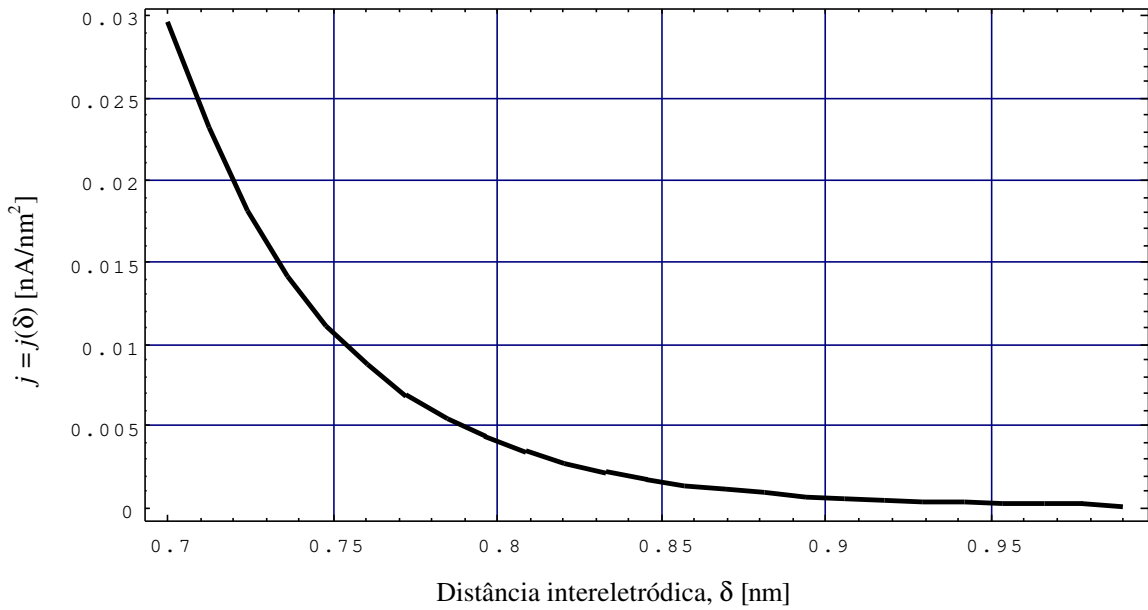


Fig. II - 4. Densidade de corrente espectroscópica $j = j(\delta)$ em função da distância intereletródica, no caso de estados induzidos pela ponta, quando esta apresenta raio efetivo $r_{ef} \sim 10 \text{ \AA}$ e ponto próximo a cerca de $\delta \sim 7 \text{ \AA}$ acima da amostra.

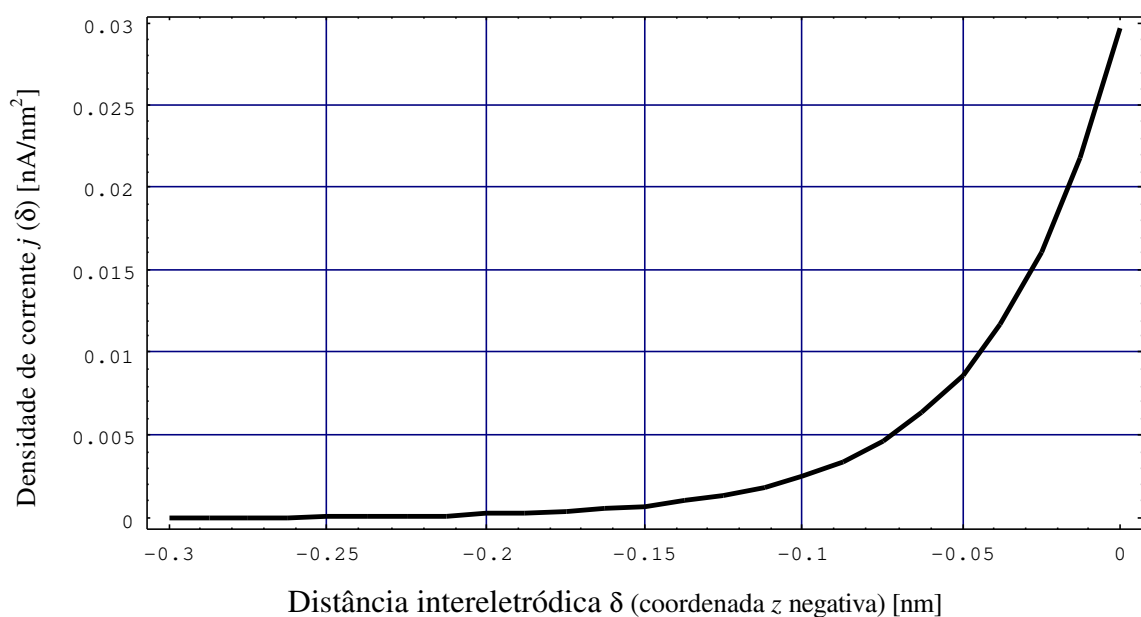


Fig. II - 5. Densidade de corrente espectroscópica $j = j(\delta)$, em função da distância intereletródica, no caso de estados induzidos pela amostra; ponta com raio efetivo $r_{ef} \sim 10$ Å e ponto próximo $\delta \sim 7$ Å.

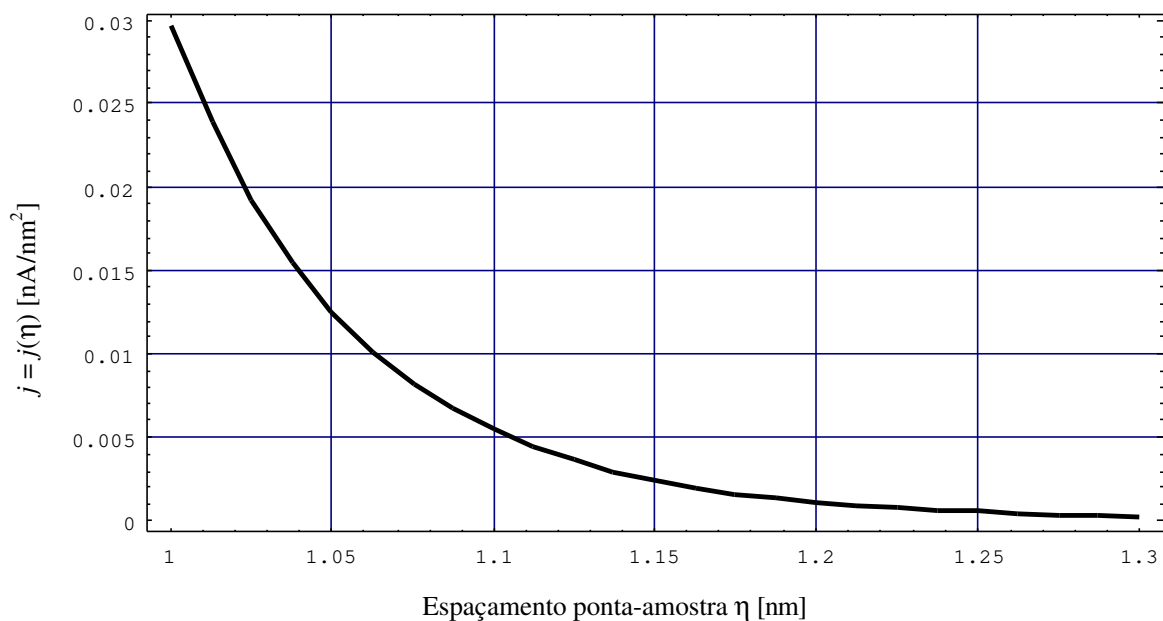


Fig. II - 6. Densidade de corrente topográfica $j = j(\eta)$, em função do espaçamento ponta-amostra (ponta de raio efetivo $r_{ef} \sim 10$ Å, ponto próximo $\delta \sim 7$ Å acima da amostra).

Da Fig. II - 7 à Fig. II - 12, a seguir, examinam-se variações das figuras citadas acima, para outros espaçamentos δ e outros valores do raio efetivo r_{ef} .

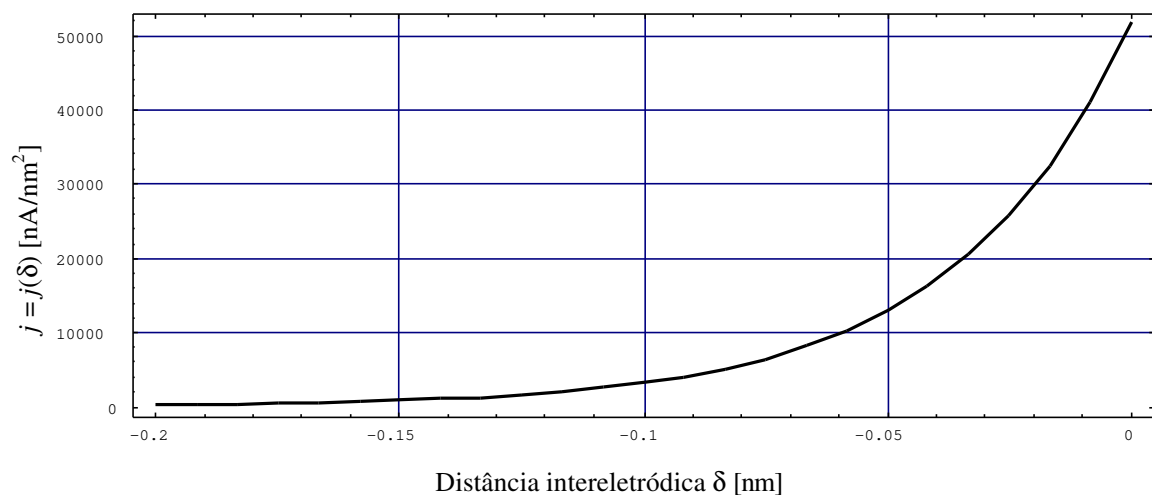


Fig. II - 7. Densidade de corrente espectroscópica $j = j(\delta)$, em função da distância intereletródica (ponta de raio efetivo $r_{ef} \sim 50 \text{ \AA}$ e ponto próximo $\delta \sim 1 \text{ \AA}$), no caso de estados induzidos pela amostra.

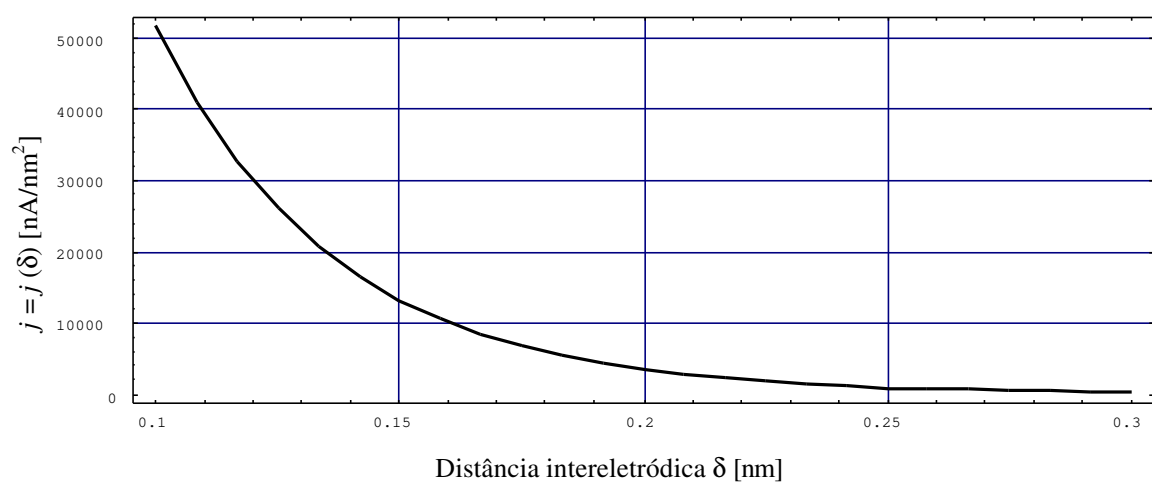


Fig. II - 8. Densidade de corrente espectroscópica em função da distância intereletródica (ponta de raio efetivo $r_{ef} \sim 50 \text{ \AA}$ e ponto próximo $\delta \sim 1 \text{ \AA}$), caso de estados induzidos pela ponta.

A Fig. II - 9, exibe a curva de corrente topográfica, para os mesmos parâmetros de distância intereletródica e raio efetivo da ponta da Fig. II - 7 e da Fig. II - 8. Esta escolha teve por objetivo exclusivamente manter ambas as densidades de corrente (em função de η e de δ) na mesma ordem de grandeza.

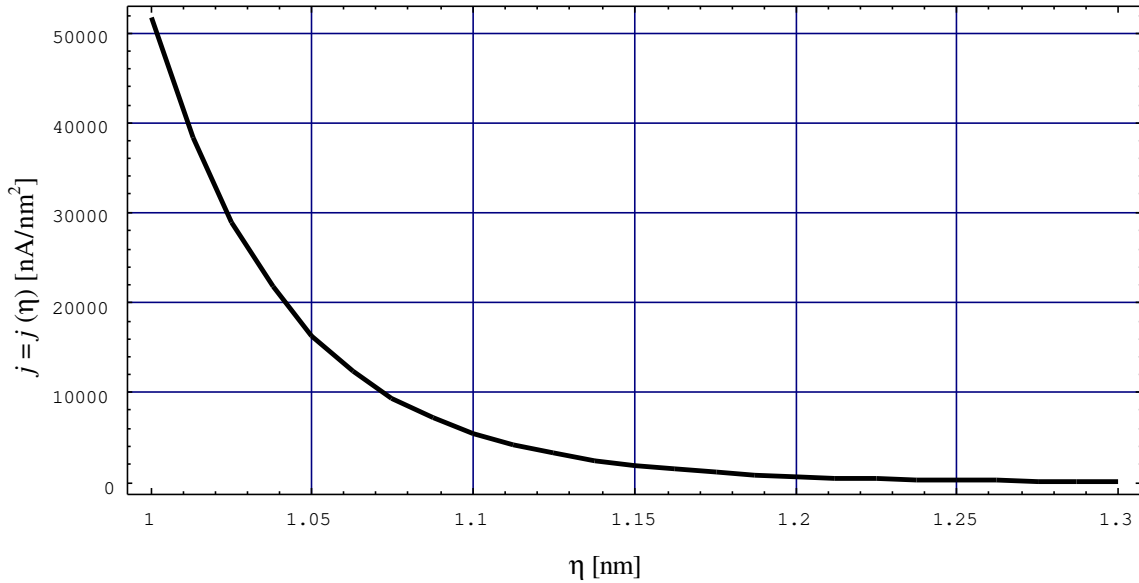


Fig. II - 9. Densidade de corrente topográfica em função da separação ponta-amostra (ponta de raio efetivo $r_{ef} \sim 50 \text{ \AA}$ e ponto próximo $\delta \sim 1 \text{ \AA}$).

Assim, pelo modelo presente, para uma ponta de raio efetivo $\sim 50 \text{ \AA}$, a RV espectroscópica indicaria $\delta \sim 2 \text{ \AA}$, por variações no contorno da amostra (Fig. II - 7); $\delta \sim 1,9 \text{ \AA}$ ou $\delta \sim 1,8 \text{ \AA}$ (Fig. II - 8), para variações na ponta; $\delta \sim 2,5 \text{ \AA}$ ($\delta \sim 1,1 \text{ \AA}$), no caso topográfico (Fig. II - 9).

Analogamente, a Fig. II - 12, exibe a curva de corrente topográfica, para os mesmos parâmetros de distância intereletródica e raio efetivo da ponta da Fig. II - 10 e da Fig. II - 11. Esta escolha teve por objetivo exclusivamente manter ambas as densidades de corrente (em função de η e de δ) na mesma ordem de grandeza.

Para uma ponta de raio efetivo $\sim 4,5 \text{ \AA}$, RV espectroscópica $\delta \sim 0,9 \text{ \AA}$ (Fig. II - 11) ou $\delta \sim 1,0 \text{ \AA}$ (Fig. II - 10), por variações na amostra. A Fig. II - 12 mostra o caso topográfico.

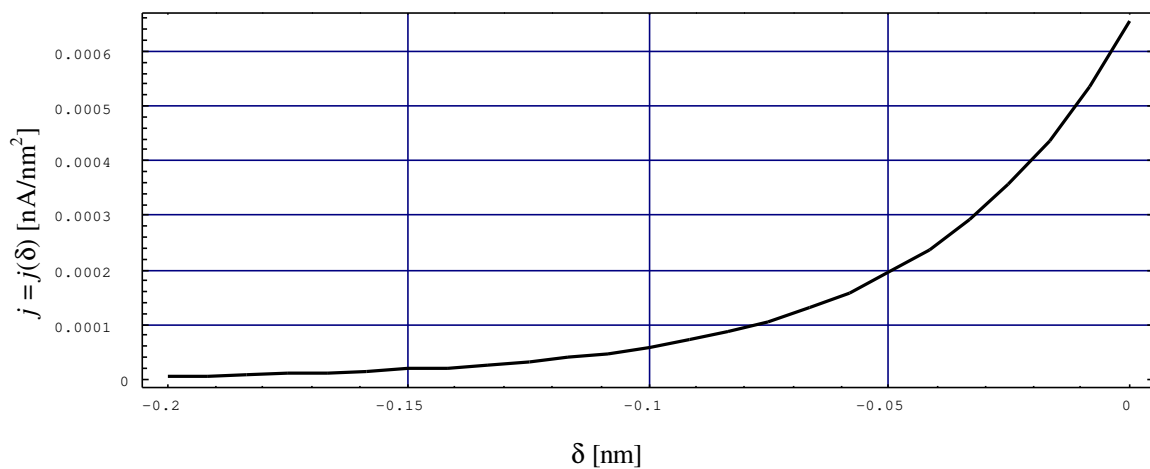


Fig. II - 10. Densidade de corrente espectroscópica $j = j(\delta)$, em função da distância entre ponta (raio efetivo $r_{ef} \sim 4,5 \text{ \AA}$, ponto próximo $\delta \sim 9 \text{ \AA}$) e amostra plana, no caso de estados induzidos pela amostra.

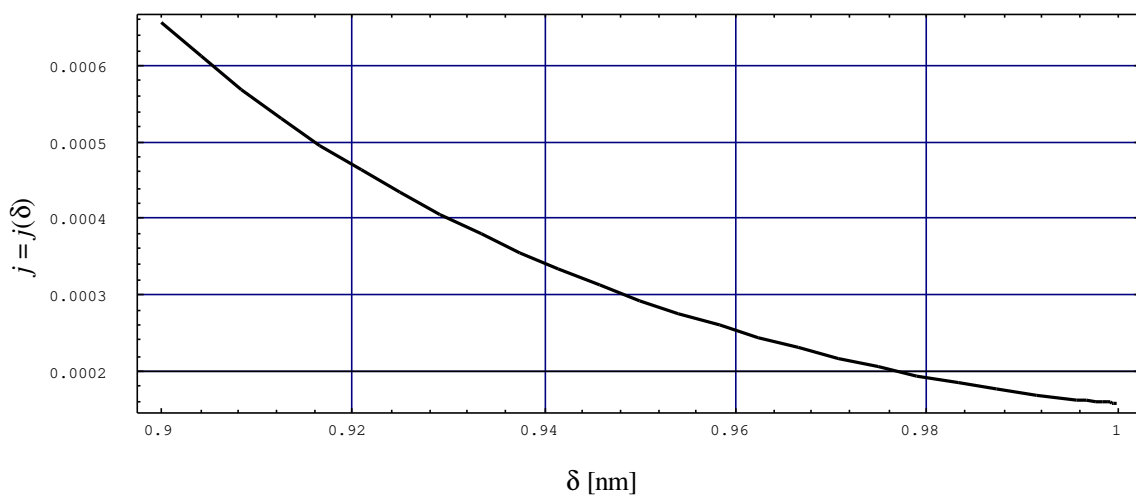


Fig. II - 11. Densidade de corrente espectroscópica $j = j(\delta)$, em função da distância intereletródica (raio efetivo $r_{ef} \sim 4,5 \text{ \AA}$, ponto próximo $\delta \sim 9 \text{ \AA}$), caso de estados induzidos pela ponta.

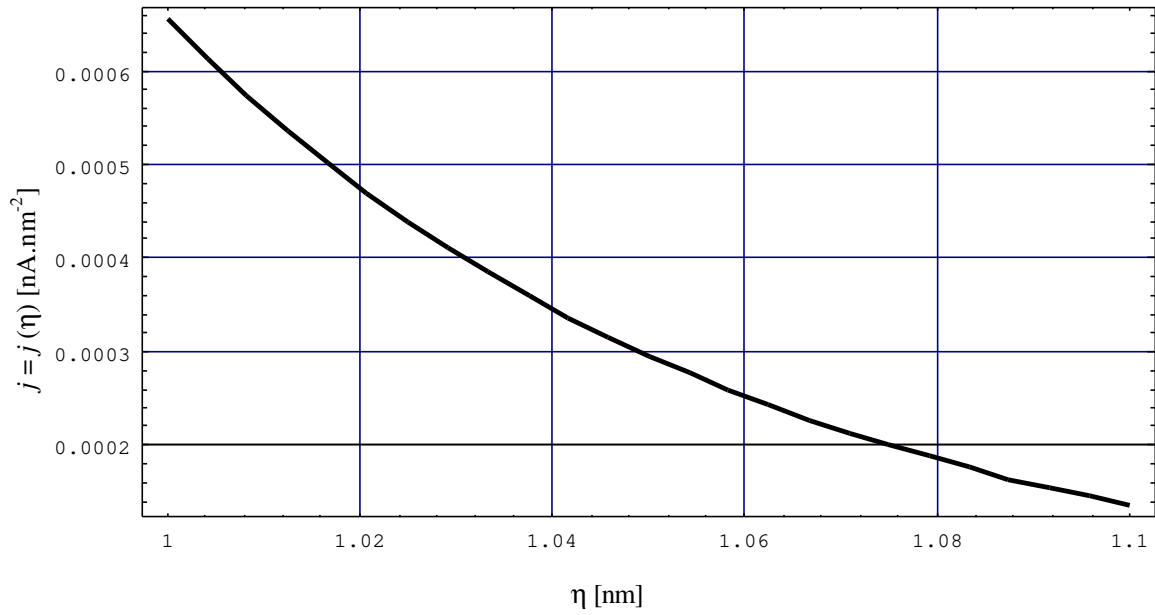


Fig. II - 12. Densidade de corrente topográfica em função da separação ponta-amostra (raio efetivo $r_{ef} \sim 4,5 \text{ \AA}$, ponto próximo $\delta \sim 9 \text{ \AA}$).

Adota-se como critério de resolução vertical (RV) a quantidade:

$$\left| \frac{\partial I}{\partial z} \right| \approx \left| \frac{dj}{dz} \right| \quad (18)$$

por se tratar da medida mais direta de sensibilidade vertical da corrente de tunelamento.

Da Fig. II - 13 à Fig. II - 19 representam-se as derivadas das densidades de corrente para os três casos acima.

A Fig. II - 13, e.g., ilustra a derivada da densidade de corrente espectroscópica $dj/d\delta$, em função da distância $\delta \sim 1 \text{ \AA}$ entre ponta (raio efetivo $r_{ef} \sim 50 \text{ \AA}$) e amostra plana, com variações na superfície. Considera-se este caso como um modelo fenomenológico simplificado do efeito dos estados induzidos pela amostra sobre a variação da corrente de tunelamento. É o modelo mais radical no sentido da tentativa de modelar a resolução verificada experimentalmente, mantendo o artifício de barreira elevada.

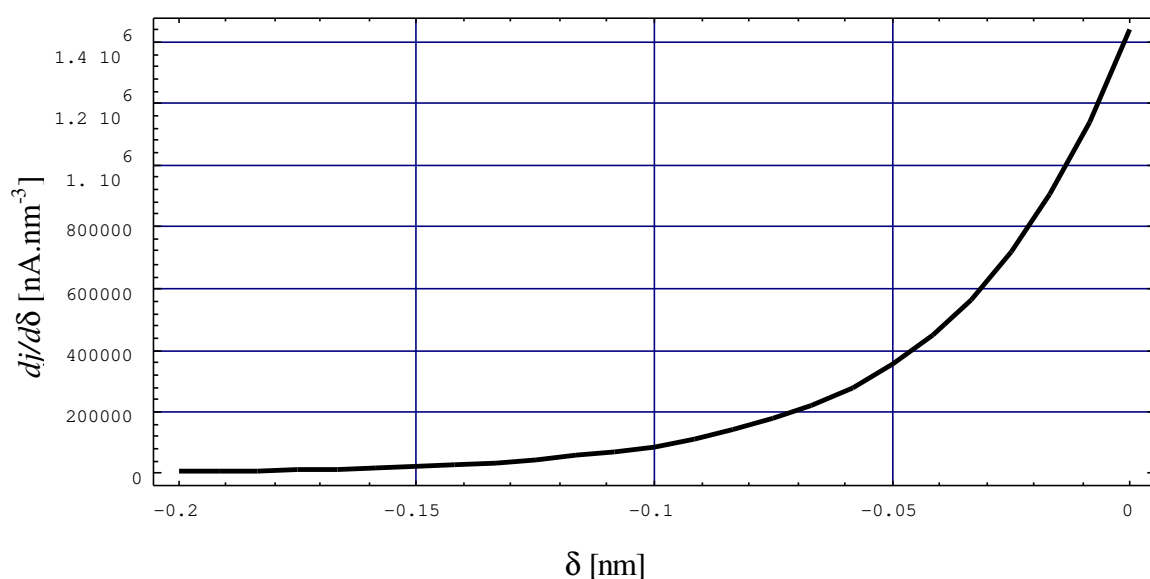


Fig. II - 13. Derivada da densidade de corrente espectroscópica $dj/d\delta$, em função da distância $\delta \sim 1$ Å entre ponta (raio efetivo $r_{ef} \sim 50$ Å) e amostra plana, no caso de estados induzidos pela amostra.

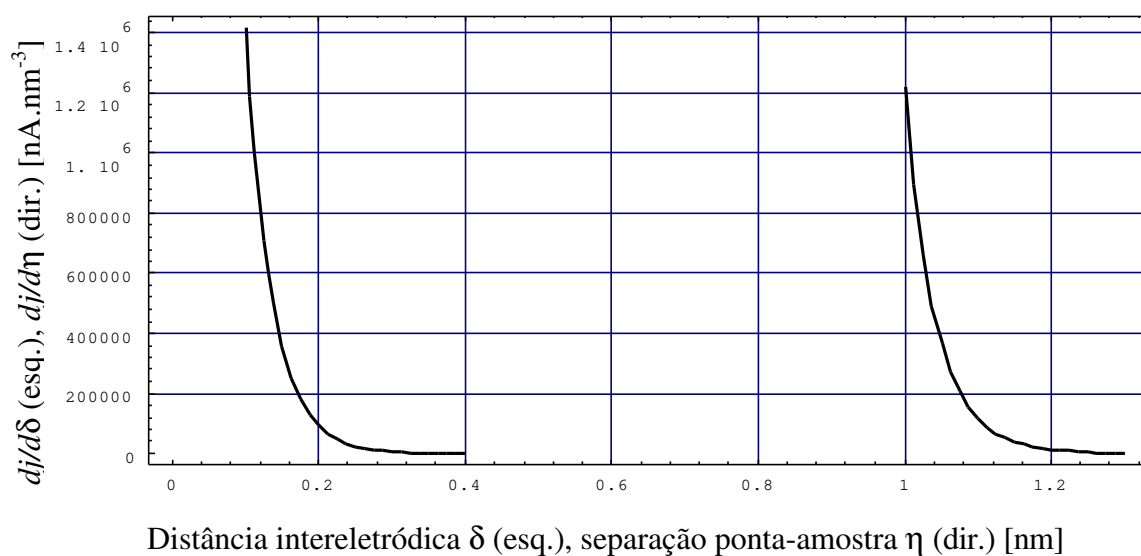


Fig. II - 14. Comparação entre as derivadas das densidades de corrente para distância intereletródica e raio efetivo iguais aos da Fig. II - 13, no caso de estados induzidos pela ponta (esquerda) e no caso topográfico (direita).

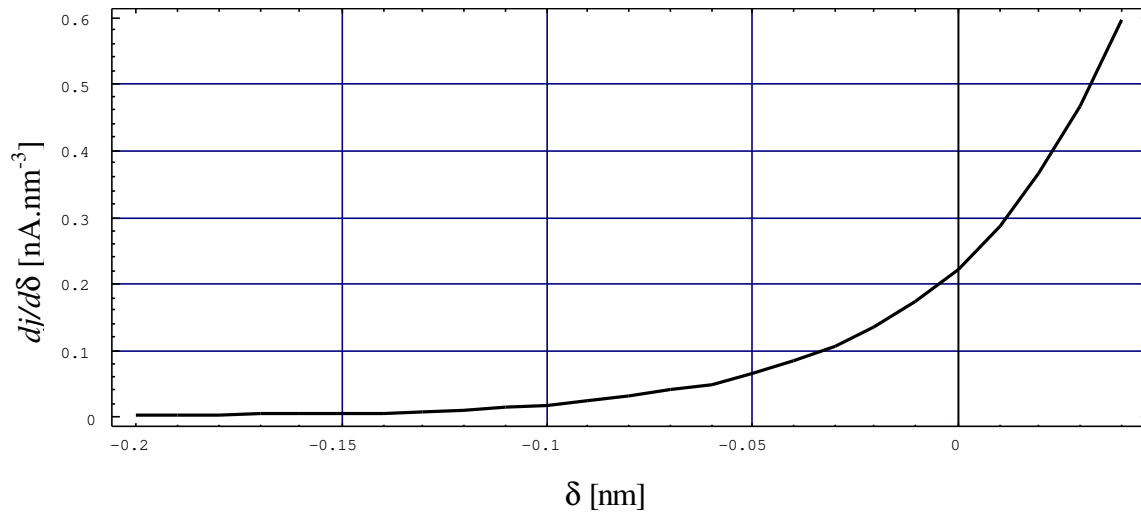


Fig. II - 15. Derivada da densidade de corrente espectroscópica $dj/d\delta$, em função da distância $\delta \sim 7 \text{ \AA}$ entre ponta (raio efetivo $r_{ef} \sim 10 \text{ \AA}$) e amostra plana, no caso de estados induzidos pela amostra.

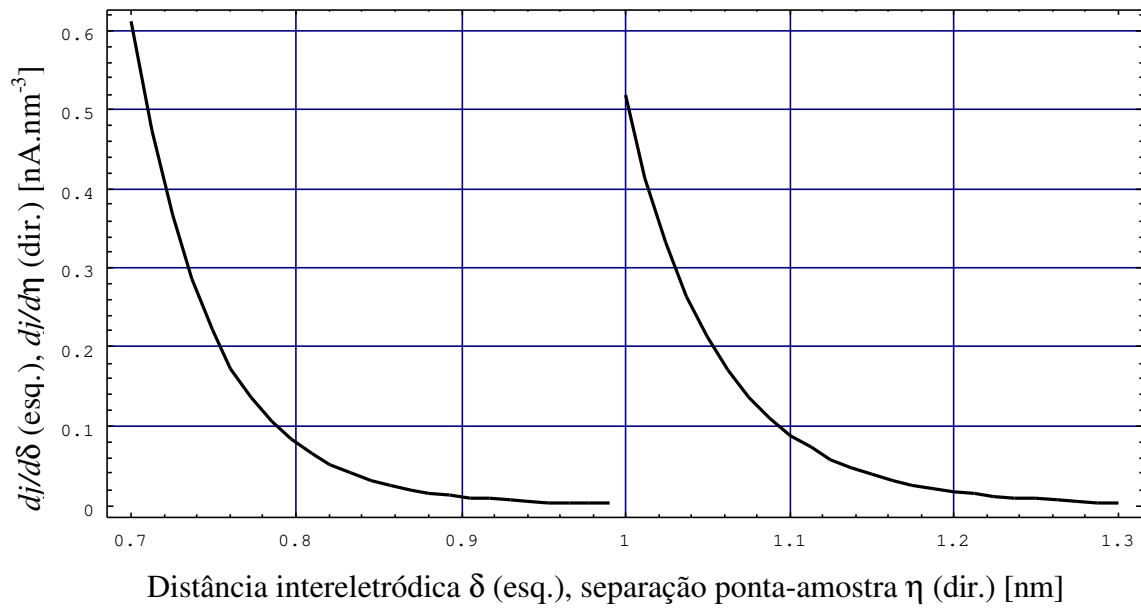


Fig. II - 16. Comparação entre as derivadas das densidades de corrente para distância intereletródica e raio efetivo iguais aos da Fig. II - 15, no caso de estados induzidos pela ponta (esquerda) e no caso topográfico (direita).

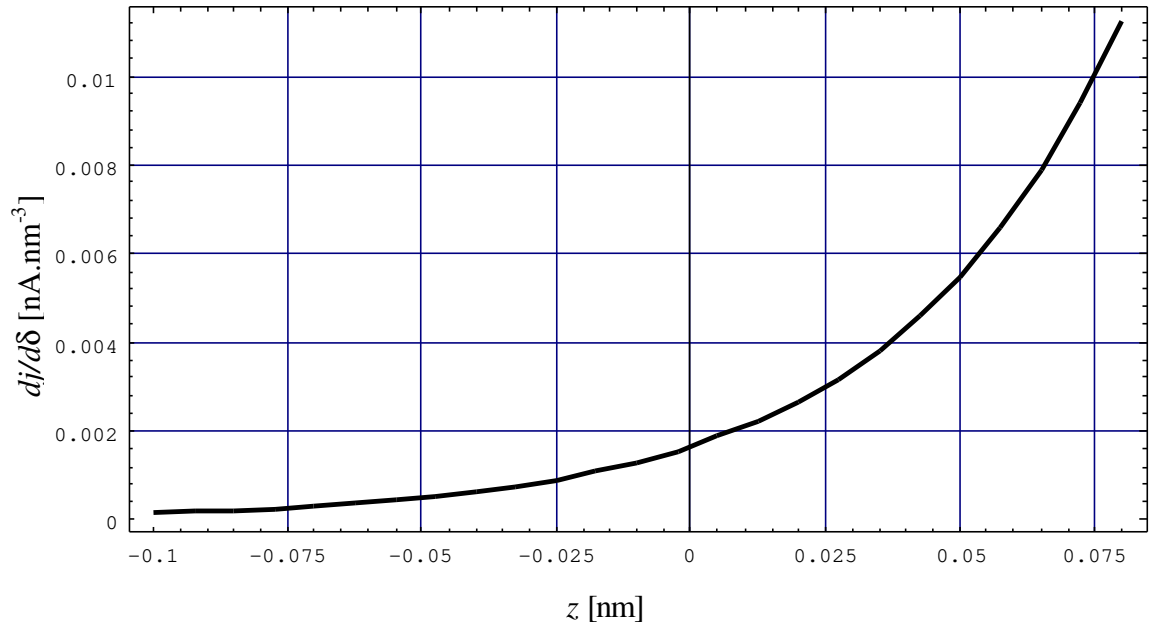


Fig. II - 17. Derivada da densidade de corrente espectroscópica $dj/d\delta$, em função da distância $\delta \sim 9 \text{ \AA}$ entre ponta (raio efetivo $r_{ef} \sim 4,5 \text{ \AA}$) e amostra plana, no caso de estados induzidos pela amostra.

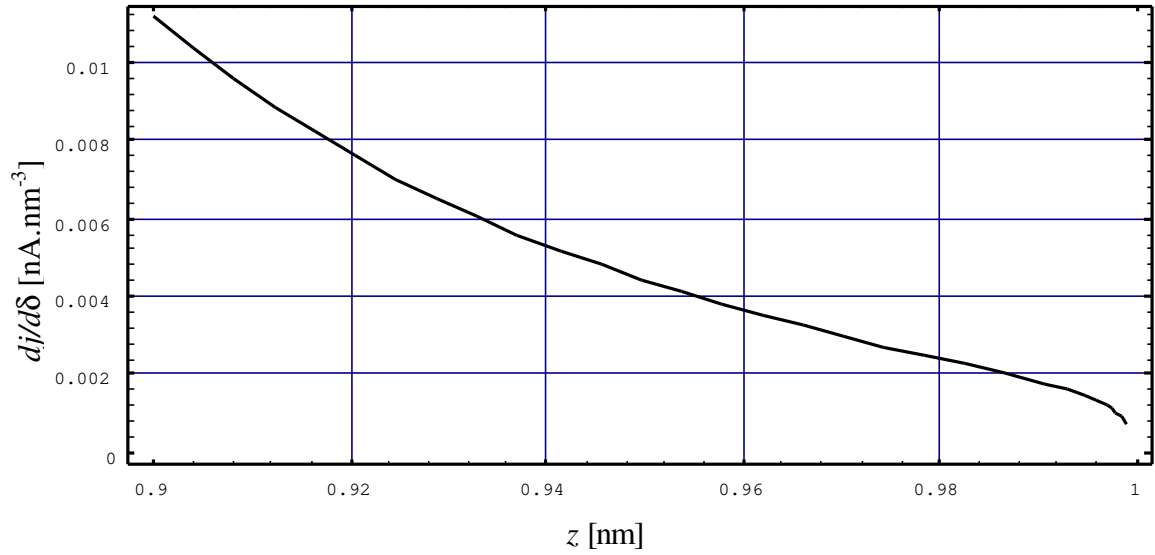


Fig. II - 18. Derivada da densidade de corrente para distância intereletródica e raio efetivo iguais aos da Fig. II - 17, no caso de estados induzidos pela ponta.

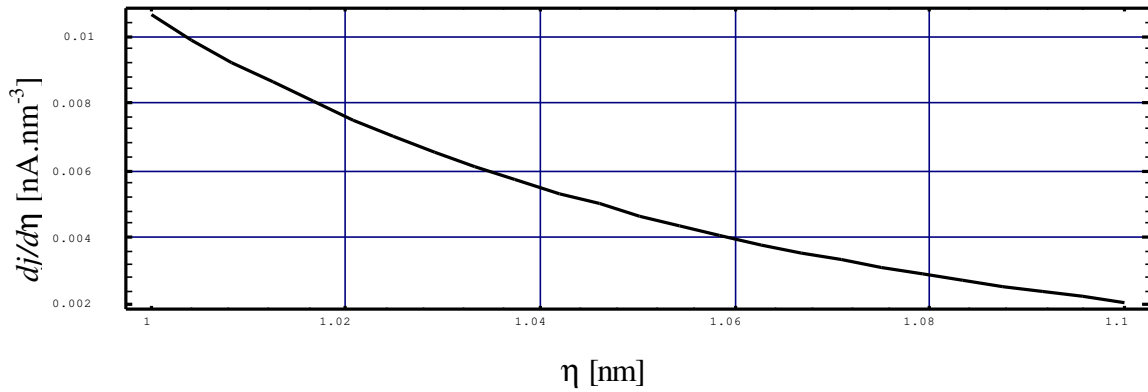


Fig. II - 19. Derivada da densidade de corrente para distância intereletródica e raio efetivo iguais aos da Fig. II - 17 e Fig. II - 18, no caso topográfico.

6.2. Resolução lateral ou horizontal (RH).

Introduz-se agora, sobre a superfície da amostra, uma protrusão unidimensional, que se pode interpretar livremente como uma ligação pendente de superfície, um adátomo ou algo fisicamente relacionado a uma dada alteração da corrente quiescente, com altura equivalente $< \delta$. Consideram-se dois instantes (ou duas posições), (a) e (b) durante uma linha de varredura única, onde (a) representa Δ sob o ápice da ponta.

A resolução lateral será por enquanto discutida apenas em termos bidimensionais, por ser intuitivamente simples estender o raciocínio ao caso tridimensional. Supõe-se que qualquer desvio da superfície plana possa ser modelado pela alteração de $\delta = z$ na Eq. (4), no modo de operação espectroscópico, ou pela alteração de η na mesma equação, no modo de operação topográfico, uma vez que a análise se restringe ao tunelamento ao longo do eixo z . Eventualmente, a protrusão pode remover o ponto próximo do ápice da ponta (i.e., do eixo z), caso não discutido aqui.

A corrente total, evidentemente, não é unidimensional, mas é fácil inferir que, qualquer que seja o modo de operação, a corrente será maior em (a) do que em (b), ainda que num instante. Por exemplo, no modo de varredura a corrente constante, pode-se imaginar que o caso (b) represente um instante incrementalmente anterior ao acionamento

da malha de realimentação, que provocaria a aproximação da ponta, para evitar o decréscimo de corrente.

Adota-se como aproximação de ordem zero para a RH a quantidade:

$$\left| \frac{\partial I}{\partial r} \right| \approx \left| \frac{dj}{dz} \right| \frac{dz}{dr}, \quad (19)$$

onde I é a corrente total de tunelamento (integração de j sobre alguma superfície eqüipotencial de barreira, até um *raio efetivo*, aqui denotado r_{ef}). As expressões diferenciais em (19) exprimem-se em módulo, uma vez que seriam quantidades negativas, já que a corrente diminui com ambas as coordenadas lineares, dadas as hipóteses adotadas quanto à forma dos eletrodos. O fator dz/dr é proveniente da derivação da Eq. (4), com algum trabalho algébrico.

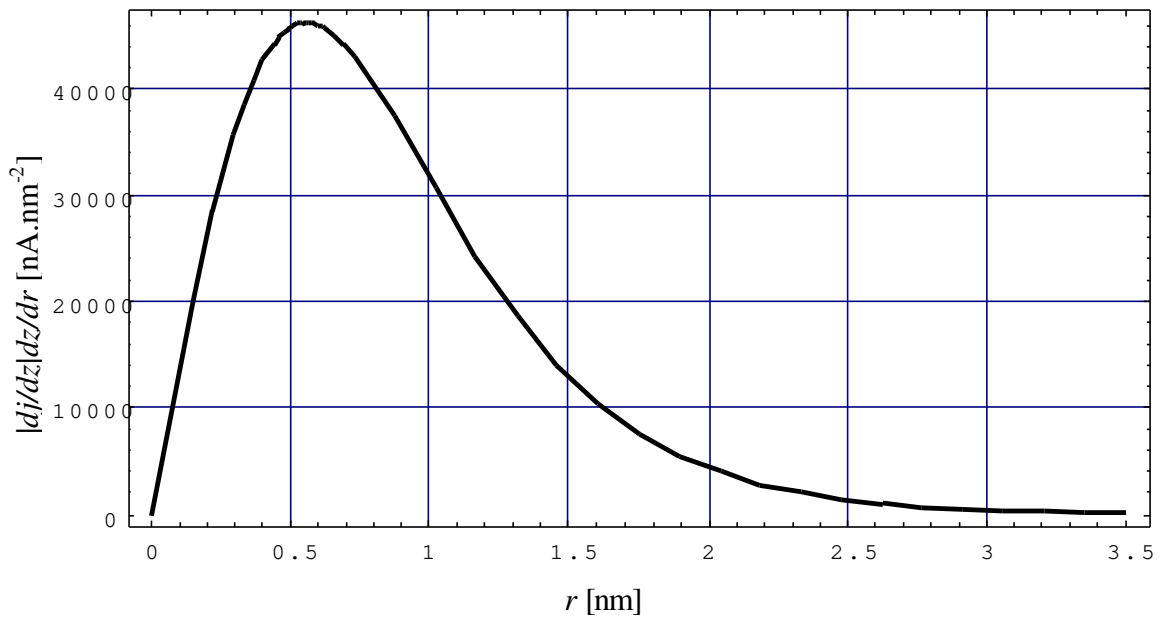


Fig. II - 20. Gráfico da Eq. (19) acima, no caso espectroscópico, para ponta de raio efetivo $r_{ef} \sim 50 \text{ \AA}$ e ponto próximo à distância $\delta \sim 1 \text{ \AA}$ da amostra plana, no caso de estados induzidos pela ponta.

Em seguida, examinam-se as aplicações de (19) aos casos de distâncias intereletrônicas e raios efetivos iguais aos vistos para RV, à guisa de completude.

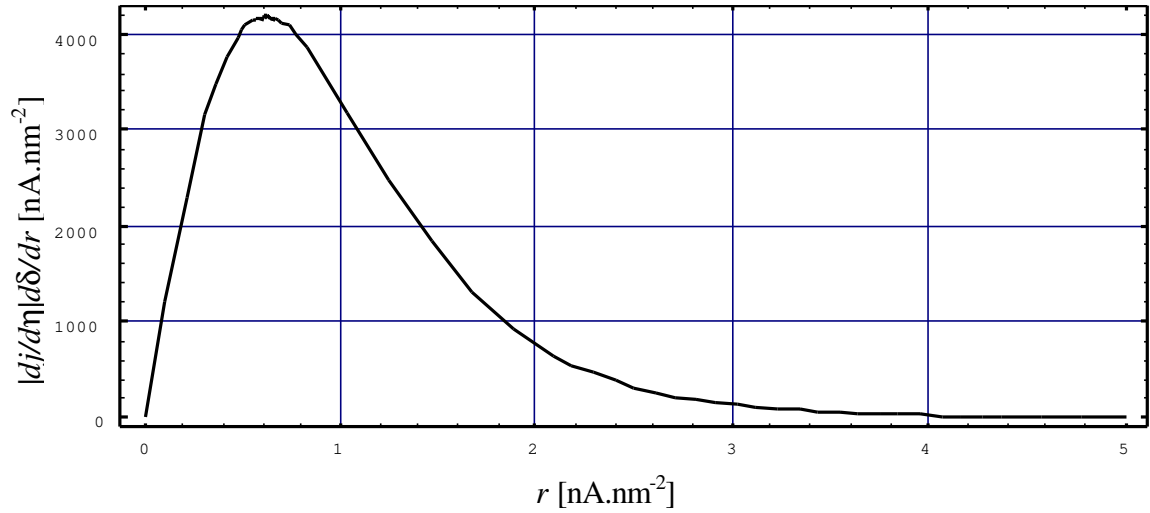


Fig. II - 21. Versão da Fig. II - 20 para o caso topográfico.

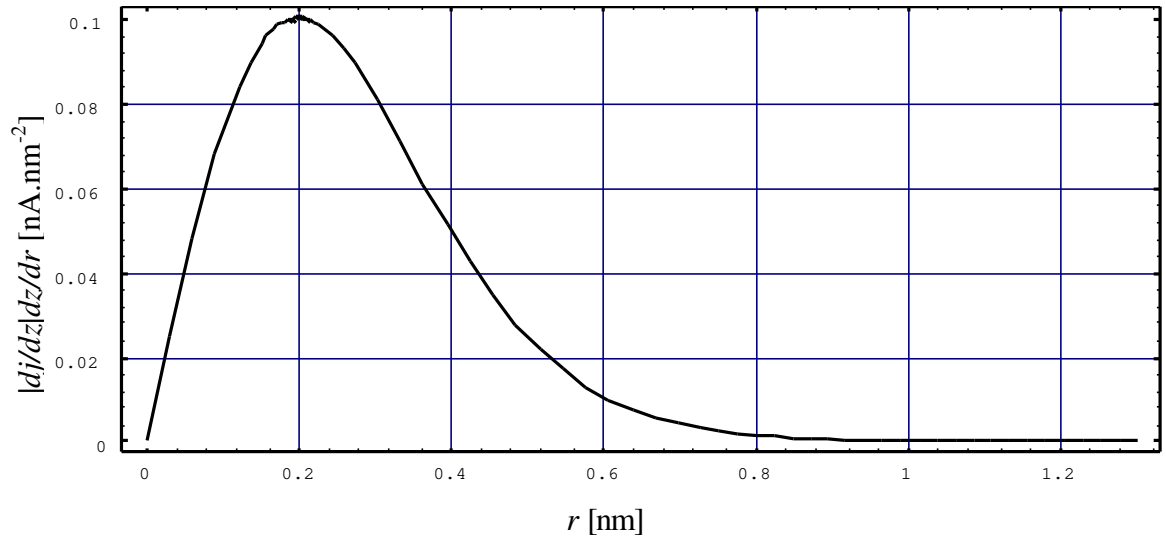


Fig. II - 22. Gráfico da Eq. (19) acima, no caso espectroscópico, para ponta de raio efetivo $r_{ef} \sim 10 \text{ \AA}$ e ponto próximo à distância $\delta \sim 7 \text{ \AA}$ da amostra plana, no caso de estados induzidos pela ponta.

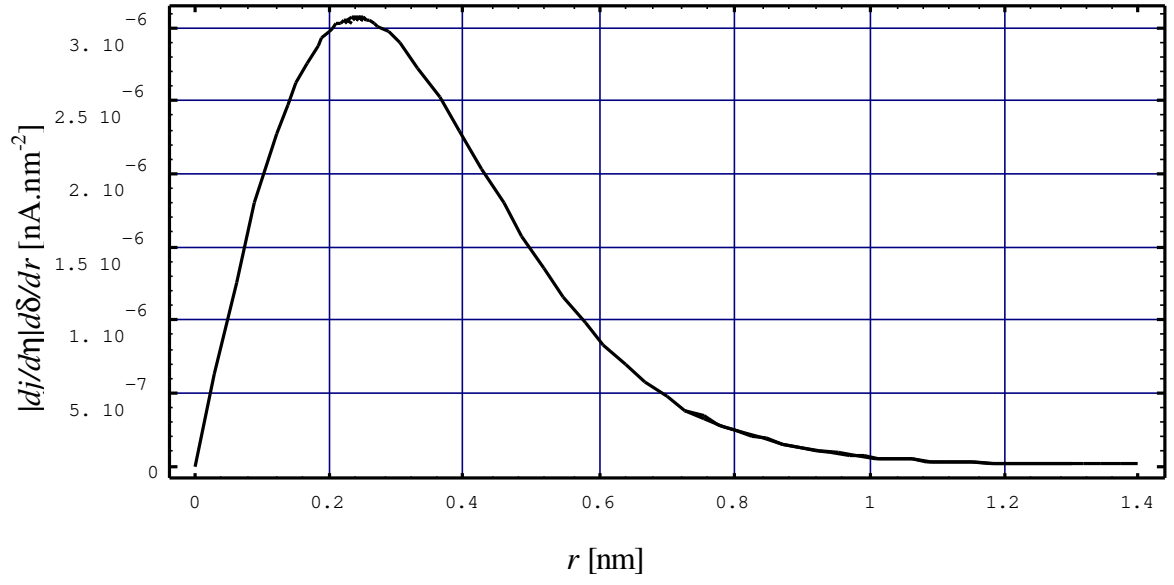


Fig. II - 23. Versão da Fig. II - 22 para o caso topográfico.

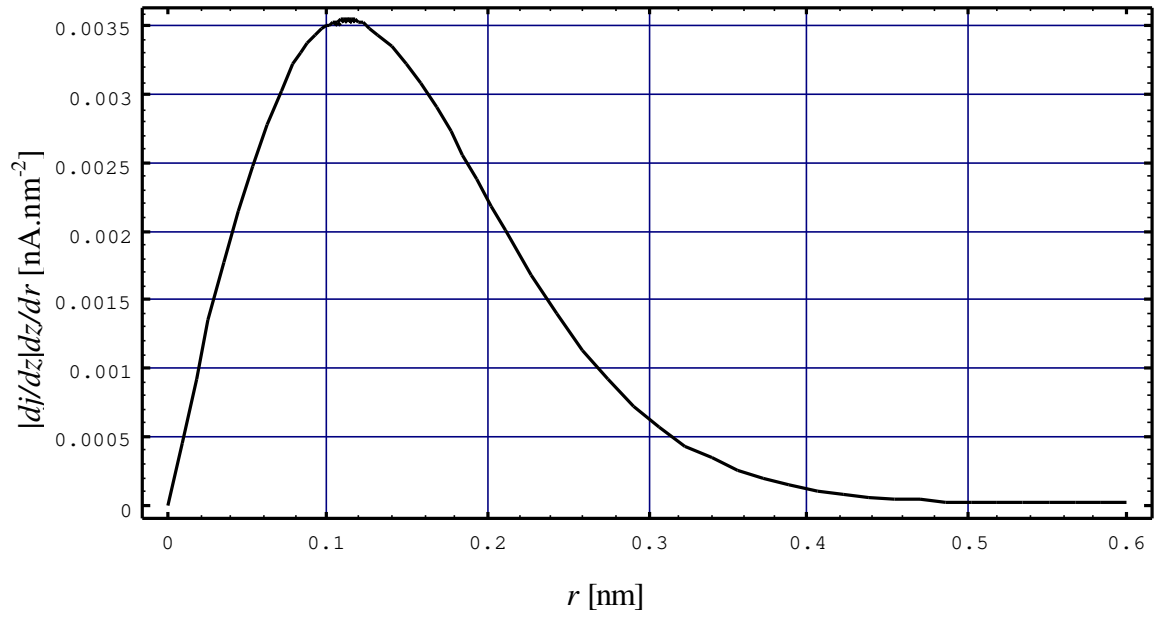


Fig. II - 24. Gráfico da Eq. (19) acima, no caso espectroscópico, para ponta de raio efetivo $r_{ef} \sim 4,5 \text{ \AA}$ e ponto próximo à distância $\delta \sim 9 \text{ \AA}$ da amostra plana, no caso de estados induzidos pela ponta.

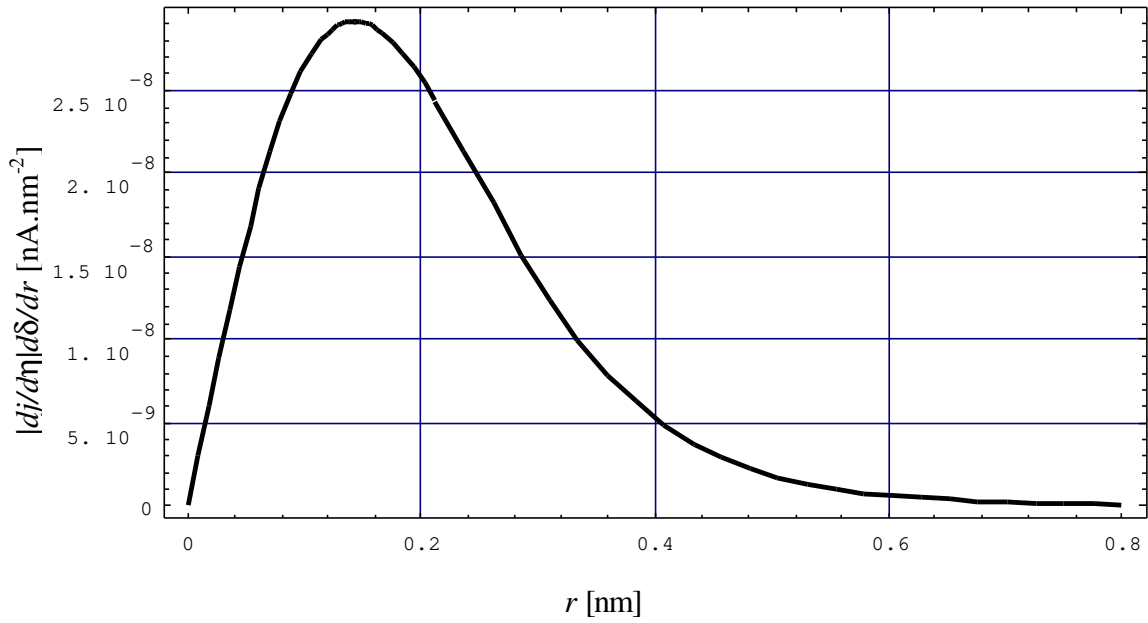


Fig. II - 25. Versão da Fig. II - 24 para o caso topográfico.

7. Comentários.

A principal dificuldade para comparar os distintos modelos com o aqui proposto consiste em adotar uma base comum de comparação, uma vez que os diversos autores têm concepções distintas do que seja a resolução em MTE. Assim, por exemplo, no modelo ora em discussão, a RV é uma função *decrecente* com a distância, quer medida horizontalmente, quer verticalmente. Esta não é a concepção mais comum. De fato, em geral, concebem-se expressões de resolução que *aumentam* com a distância, tal que sua leitura seja diretamente a menor característica detectável pelo instrumento.

Este é o caso, por exemplo, da expressão de Tersoff & Hamann para RH (topográfica^{*}):⁵

$$RH \equiv \sqrt{2(R+d)},$$

^{*} Os autores citados (como aliás nenhum outro, que saibamos) não distinguem resolução topográfica e espectroscópica por meio de expressões diversas, como aqui se faz. De qualquer forma, sempre é possível discernir os dois casos em qualquer artigo, pelo contexto, pois os autores costumam discutir a

(20)

onde R é o raio da ponta e d a distância intereletródica, ambos medidos em Å. Assim, (20) é uma leitura direta da mínima feição de superfície distinguível, de acordo com o modelo de Tersoff e Hamann. A expressão (2) pode ser ampliada⁶ por um fator $\sqrt{2\ln 2}$, daí resultando $\sqrt{4\ln 2(R+d)/\kappa}$.

A expressão (15) acima, correspondente conceitual de (20), deve ser interpretada de modo absolutamente distinto. Em (15), exprime-se a sensibilidade da corrente; o que (20) exprime como ordenada deve, em (15), ser procurado na abscissa r . Portanto, não faria sentido, de um lado, reescrever à nossa maneira um resultado alheio como (20); de outro lado, também não o faria reunir (15) e (20) num mesmo gráfico.

A solução aqui adotada consiste em comparar as *interpretações* dos diversos autores, respeitando sempre os trabalhos originais, mas sem entrar em detalhes de outras avaliações.

De acordo com a Fig. II - 20, a RH para uma ponta de raio efetivo $r_{ef} \sim 50$ Å seria da ordem de 6,3 Å, em contraste com $\sim 10,1$ Å, pela Eq. (20) acima. Para $r_{ef} \sim 10$ Å, a Fig. II - 22 indica RH $\sim 1,9$ Å, a Eq. (20) $\sim 5,8$ Å. Finalmente, para $r_{ef} \sim 4,5$ Å, a Fig. II - 24 indica RH $\sim 1,0$ Å, a Eq. (20) $\sim 5,2$ Å.

G. Doyen *et al.*⁷ apresentam resultados mais facilmente passíveis de comparação. Mencionam certa categoria de experimentos (metais) em que a resolução (espectroscópica) experimental representa-se por uma variação da corrente de tunelamento da ordem de 10%, enquanto seu modelo fornece variações bem mais modestas, mesmo aplicando um potencial de ponta que simula aproximadamente os estados induzidos pela ponta, discutidos por Ciraci *et al.*;⁸ estes últimos, contudo, basearam suas conclusões na variação da densidade de cargas que ocorre no canal de condutância, mas os cálculos de corrente dos primeiros simplesmente não refletiram tais expectativas.

Como se demonstrou anteriormente, neste capítulo, e verificou-se por comparação com os gráficos do Cap. I, não há necessidade de refazer os demais gráficos daquele capítulo em termos de integração radial para a verificação da resolução prevista em cada caso.

aplicação das fórmulas, quando as apresentam; caso contrário (ex.: avaliações por métodos numéricos), fornecem em geral resultados concretos, sob formas práticas, exemplificadas na seqüência.

Na aproximação tridimensional de ordem zero, i.e., restrita às variações no contorno eletródico, e desconsiderando a presença dos estados induzidos, por simples inspeção das figuras, conclui-se que a variação esperada (10%) é factível sem recurso à perturbação. Naturalmente, o valor mínimo da distância intereletródica é da ordem de $\delta \geq 1 \text{ \AA}$ (raio mínimo de uma ponta monoatômica).

Conforme o presente modelo, um íon hidrogênico adsorvido pela ponta degrada a resolução, tanto espectroscópica quanto topográfica, ao menos ao longo do eixo z e/ou para eletrodos planos. Em contraste, pelo critério de 10 % de corrente, $\delta \sim 1,0 \text{ \AA}$.

Dentre as diferenças entre o modelo que ora se apresenta e os demais, destacam-se as características *não locais* do potencial adotado: Tersoff e Hamann⁵ propõem a ponta como um poço localmente semiesférico, Doyen *et al.*⁷ tentam duas formas distintas de potencial, mas nenhum deles se afasta de um potencial retangular ou trapezoidal, ainda que apenas assintoticamente. Ex.: um potencial mais detalhado destes últimos envolvia uma ponta gaussiana sobre um eletrodo plano.

Enfoques que recorram à formação de um canal por colapso do nível de Fermi^{9,10} cabe serem discutidos, muito embora Doyen *et al.*⁷ tenham verificado a ineficácia de seu tratamento no que diz respeito à resolução;[†] ocorre que tais argumentos vão em sentido inverso ao aqui proposto, i. e., procuram explicar o aumento de resolução por mecanismos que, em nossa opinião, *diminuem-na*, como se discutiu.

De fato, a canalização parece prejudicar a resolução, como se depreende da discussão precedente, por analogia dos fenômenos envolvidos. A diminuição da altura efetiva da barreira, ao mesmo tempo que provoca o aumento do valor absoluto da corrente de tunelamento, acarreta a *diminuição* de sua derivada dj/dz , o que significa diminuição de RH e RV, de acordo com o presente modelo.

Estas comparações foram puramente formais, poder-se-ia argumentar, e com razão: o modelo aqui proposto permite *ajustar* a resolução experimental, mas não informa diretamente os detalhes de superfície, nem sua influência na resolução horizontal. Este é o objetivo do próximo capítulo: esboçar uma teoria que permita generalizar, em ordens

[†]Curioso assinalar que o artigo com a proposta de Chen⁹ foi publicado um pouco depois do de Doyen *et al.*,⁷ no qual se demonstra invalidade da referida proposta; é que estes tiveram acesso prévio ao trabalho daquele (“preprint”), por comunicação particular, conforme nota do artigo.⁹

sucessivas de precisão, o modelo aqui proposto, de modo a incluir os estados de superfície e, conforme o caso, mesmo estados de corpo, etc., capazes de influir no mecanismo de formação de imagem do MTE.

A discrepância entre resolução experimental e teórica, ainda em discussão, data dos primeiros modelos para a microscopia de tunelamento. Por exemplo, García *et al.*,^{11,12} por meio de um modelo bidimensional (facilmente extensível a três dimensões), supondo corrente da ordem de ~ 1 nA, distância intereletródica de $\sim 3,5$ a $4,5$ Å, raios efetivos da ponta (de diferentes geometrias) de ~ 3 a 10 Å e energia associada à voltagem aplicada (polarização) da ordem de $\sim 0,01$ eV, avaliaram em cerca de 4 a 8 Å a resolução horizontal, no caso de superfície de Au (110)(1X2) e ponta de tungstênio (para o ouro, $E_F \cong 5,5$ eV, $\phi_{Au} \cong 5,2$ eV; para o tungstênio, $E_F \cong 8$ eV, $\phi_W \cong 4,5$ eV);¹³ não obstante, a barreira utilizada nos cálculos era trapezoidal, e os níveis de Fermi de ambos os eletrodos foram igualados acrescentando um potencial eletrostático de $\phi_{Au} - \phi_W \cong 5,2 - 4,5 = 0,7$ eV; avaliando-se em ~ 1 Å a distância em que cada eletrodo muda o potencial rapidamente (do potencial de corpo, da amostra ou da ponta, ao da barreira de vácuo), há um total de ~ 2 Å de potencial espúrio no interior da barreira, e o modelo admitia um potencial imagem *plano* na região intereletródica, além de simplificar o potencial para variação abrupta (corpo-barreira-corpo), e simulando o tunelamento de ondas *s* para ambos os metais, modelados como eletrodos sinusoidais, com a periodicidade espacial L da ponta no limite $L \rightarrow \infty$, para *desacoplar* a ponta.

Um modelo assim não parece adequado à geometria do problema, de modo que atribuir às funções de onda localizadas um papel superestimado é a consequência inevitável de uma geometria (de barreira e eletrodos) e um potencial imagem inadequados, e de desprezar a *polarização* (ao serem igualados os níveis de Fermi). O principal mérito do tratamento em questão¹¹ é *qualitativo*, mas tem a desvantagem de mascarar efeitos de primeira e segunda ordem, senão o de inverter suas respectivas importâncias.

O mesmo se pode dizer de muitos outros modelos propostos, envolvendo às vezes uma barreira retangular,^{11,12,14,15,16} ou ainda trapezoidal,⁵ já que tais tratamentos são deveras voltados a objetivos outros (ex.: espectroscopia local) de formação de imagens, às vezes explicitamente excluindo o problema da resolução.^{16,17}

Comparem-se tais resultados teóricos com os obtidos experimentalmente: valores típicos das resoluções vertical (RV) e horizontal (RH) diferem bastante entre si, podendo-se confrontar os respectivos valores de $\sim 0,05 \text{ \AA}$ e $\sim 2 \text{ \AA}$, obtidos já em 1984; a explicação comumente aceita é de que enquanto a RV depende da estabilidade mecânica, a RH depende da área (ou da largura) do *canal de tunelamento*, sendo a RH experimentalmente superior ao previsto teoricamente, o que se atribui parcialmente à *focalização* (além da geométrica) da corrente de tunelamento, pela diminuição local da altura da barreira no ápice, e/ou pelo tunelamento às, ou das, funções de onda localizadas, da ponta.

Saliente-se que a resolução teórica inferior à experimental é generalizada, envolvendo não apenas amostras metálicas, como também grafite, e mesmo ondas de densidade de carga, por exemplo. Daí serem muito comuns referências a rugosidades *anômalas* em vários artigos.¹⁸

A noção, devida a Tersoff e Hamann,⁵ de que a imagem resultante, em MTE, corresponda a um contorno de *densidade de estados local* (próximo ao nível de Fermi E_F), vale a pena ser avaliada, por sua importância em imagem espectroscópica, quanto a seus limites de validade. O modelo original consiste de uma ponta localmente esférica (o ápice sendo modelado como um *poço de potencial* localmente esférico),⁵ em que os elementos de matriz (da formulação de Bardeen)¹⁹ são aproximados por uma *função de onda-s* da ponta, donde a densidade de estados poderia ser escrita $\rho(\mathbf{r}, E_F)$ onde \mathbf{r} é o vetor posição do centro da ponta.

Contudo, tal conceito da imagem de MTE como um perfil de densidade de estados falha notavelmente no caso de superfícies semicondutoras ou semimetálicas, inclusive no caso de grafite,²⁰ além de não explicar a resolução no caso de superfícies metálicas “close-packed”,²² há muito observadas experimentalmente²¹ muito embora o tratamento da ponta pelo modelo de ondas-s freqüentemente se aplique em condições mais gerais que as supostas no artigo original,⁵ desde que se modifique a interpretação para identificar os casos em que o modelo falha.²⁰

Para estruturas de dimensões atômicas, mesmo a uma distância intereletródica extremamente curta e um raio efetivo de ponta irrealisticamente pequeno (na verdade, nulo), a amplitude da rugosidade do contorno de densidade local de estados é muito pequena para ser observável; em outras palavras, o modelo de Tersoff e Hamann⁵ *não*

explica a resolução atômica do MTE, conforme discute Chen²² num artigo voltado à conexão teórica entre estados da ponta e imagem observada.

As tentativas de Chen^{4,9,22,25} de uma extensão do hamiltoniano de Bardeen²² encontram restrições teóricas²³ e, aplicadas por Doyen *et al.*,⁷ mostram-se inadequadas ao tratamento da resolução, por subestimarem as rugosidades observadas. Podem ser válidos, contudo, seus argumentos qualitativos, segundo os quais, quando a barreira estiver abaixo do nível de Fermi (o que, segundo o mesmo autor, ocorre com frequência em condições experimentais normais de MTE, caso em que o próprio conceito de ‘tunelamento’ é questionável), com base no *princípio de incerteza*, desaparece a distinção entre tunelamento (transmissão classicamente proibida) e canalização (transmissão classicamente permitida), por ser a barreira muito estreita.

De início, atribuiu-se a resolução experimental a interações entre ponta e amostra (ex.: deformação elástica da ponta mediada por interações intereletródicas aderentes),²¹ mas quando ficou demonstrada¹⁰ a impossibilidade de explicar a resolução em termos de deformação da ponta, recorreu-se a interações com uma ponta monoatômica, a distâncias intereletródicas pouco maiores que o contacto atrativo (ou aderente) com uma amostra metálica, tal que o colapso da barreira resultasse num *canal de conexão* (argumento adotado por Chen),²⁵ em cujos extremos se formariam estados eletrônicos responsáveis pela interação atrativa líquida enquanto as funções de onda dos estados próximos ao nível de Fermi permaneceriam evanescentes.

Outros modelos²⁴ recorreram a distorções mecânicas da amostra para explicar as pequenas rugosidades teóricas, mesmo para amostra de grafite ($< 0,3 \text{ \AA}$), obtidas pelo modelo de ponta monoatômica de onda-*s*. Outra saída ao problema envolve o requisito de uma ponta cujo material seja metálico de banda-*d* ou alguns semicondutores,²⁵ solução esta no mínimo excessivamente restritiva e questionável. Ademais, ao menos no caso topográfico, Lang²⁶ há muito demonstrara que a dimensão aparente dos picos de orbitais de valência *d*, bem mais localizados (portanto tendo amplitude bem menor na ponta), estariam abaixo do nível de Fermi e inteiramente ocultos, ou suplantados, pela dimensão aparente de orbitais *s* de número quântico principal maior por uma unidade (ex.: $4d$ em comparação com $5s$).

Como se conclui deste breve panorama, o problema da resolução em MTE é universal, independentemente da amostra, de estados induzidos nos eletrodos, etc., o que sugere uma dificuldade mais fundamental, básica, do que ora se supõe.

O tratamento aqui apresentado sugere que o contacto aderente (colapso da barreira) resultaria em *diminuição* da resolução, ao invés de explicá-la; assim, um modelamento por *interações repulsivas* parece mais adequado a explicar as elevadas rugosidades verificadas experimentalmente. O WKB é inadequado ao tratamento de tais interações repulsivas ao exigir distâncias intereletrodicas maiores do que as que resultariam em aderência.

Por sua vez, o modelo apresentado a seguir permite uma ponderação independente, e quiçá mais ampla (como sugerem alguns resultados a serem comentados no momento adequado), do modelo de Tersoff e Hamann.⁵

A resolução (horizontal e vertical) depende da forma e da estrutura eletrônica da ponta; aqui, porém, não se consideram efeitos de distorção oriundos de formas abstrusas da ponta, como no caso de ápices múltiplos (i.e., *múltiplas pontas efetivas*), nem fatores extrínsecos que podem limitar deveras a resolução do MTE na prática (p. ex.: tempo de resposta instrumental finito, i.e. *atrasos*, ruídos vibracionais e outros, interações mecânicas entre ponta e amostra, etc.), como aliás é procedimento comum.²⁷

Embora o problema geral de resolução em MTE seja extremamente complicado,²⁷ mesmo no caso simples de eletrodos metálicos planos, examina-se a seguir o problema de resolução em termos exclusivamente do comportamento da corrente, do ponto de vista tanto topográfico quanto espectroscópico, sem entrar porém no mérito da *interpretação de imagens*, tema este deveras mais complexo, envolvendo cálculos numéricos de orbitais, tópicos de física do estado sólido e dificuldades diversas para as quais ainda falta uma teoria adequada, além de fugir totalmente ao escopo presente, que se resume em tentar um tratamento simples, independente do modelo adotado, do problema dos *limites de resolução*; em outras palavras, objetiva-se uma ferramenta de avaliação de modelos com base nas fórmulas acima deduzidas, e o exemplo escolhido, pelas razões anteriormente mencionadas, é o WKB.

8. Conclusão.

As definições (18) e (19) são razoáveis como critério fenomenológico geral de avaliação de métodos analíticos e modelos aplicados à resolução em MTE, uma vez que RH e RV não são quantidades de todo independentes. Suas implicações, generalizadas ao caso tridimensional e diferenciadas aos casos topográfico e espectroscópico, são coerentes, ao menos qualitativamente, com os seguintes aspectos experimentais:

- (i) a RV é significativamente superior à RH;
- (ii) o modo de operação em altura (piezelétrica) constante apresenta resolução (espectroscópica) superior à do modo em corrente constante (resolução topográfica).

Fica em aberto a questão, experimentalmente difícil, quanto à distinção ou indistinção^{9,25} de orbitais diferentes nos respectivos eletrodos (ponta e amostra), embora o equacionamento aqui apresentado indique ser possível tal distinção pois, como foi visto, a resolução é maior para orbitais da amostra em caso de PR, devido às assimetrias geométricas dos respectivos eletrodos.

Finalmente, os ditos critérios, aplicados ao WKB lançam uma nova luz sobre as deficiências deste método, aqui contempladas sob uma perspectiva fenomenológica.

¹ Z.H. Huang, P.H. Cutler, T.E. Feuchtwang, E. Kazes, J. Phys. (Paris) **50**, Coll. C8, C8-31 (1989).

² Z.H. Huang, T.E. Feuchtwang, P.H. Cutler, E. Kazes, J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 177 (1990).

³ J. Tersoff, Phys. Rev. B **39**, 1052 (1989).

⁴ C. Julian Chen, J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 44 (1991).

⁵ J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983); Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).

⁶ Moon S. Chung, T. Emanuel Feuchtwang, Paul H. Cutler, Surf. Science **181**, 412 (1987).

⁷ G. Doyen, E. Koetter, J.P. Vigneron, M. Scheffler, Appl. Phys. A **51**, 281 (1990).

⁸ S. Ciraci, A. Baratoff, Inder P. Batra, Phys. Rev. B **41**, 2763 (1990).

⁹ C.J. Chen, Phys. Rev. Lett. **65**, 448 (1990).

¹⁰ S. Ciraci, A. Baratoff, Inder P. Batra, Phys. Rev. B **42**, 7618 (1990).

¹¹ N. García, C. Ocal, F. Flóres, Phys. Rev. Lett. **50**, 2002 (1983).

¹² N. García, F. Flóres, Physica **127B**, 137 (1984).

¹³ C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, New York: Wiley (1971, 4th ed.).

¹⁴ E. Stoll, A. Baratoff, A. Selloni, P. Carnevali, J. Phys. C **17**, 3073 (1984).

¹⁵ N.D. Lang, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986).

¹⁶ N.D. Lang, Phys. Rev. Lett. **55**, 230 (1985).

¹⁷ N.D. Lang, Phys. Rev. Lett. **56**, 1164 (1986).

¹⁸ J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **57**, 440 (1986).

¹⁹ J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).

²⁰ J. Tersoff, Phys. Rev. B **42**, 1235 (1990).

²¹ J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer, R.J. Behm, Phys. Rev. Lett. **62**, 59 (1989).

²² C. Julian Chen, Phys. Rev. B **42**, 8841 (1990).

²³ Claudine Noguera, Phys. Rev. B **42**, 1629 (1990).

²⁴ J. Tersoff, N.D. Lang, Phys. Rev. Lett. **65**, 1132 (1990).

²⁵ C. Julian Chen, Modern Physics Letters B **5**, No. 2 (1991) 107-115.

²⁶ N.D. Lang, Phys. Rev. Lett. **58**, 45 (1987).

²⁷ J. Tersoff, Phys. Rev. B **39**, 1052 (1989).

Capítulo III

Aproximação no Ponto de Retorno. Cálculo de Variações do Hamiltoniano.

1. Introdução.

Até aqui, as referências aos critérios formais propostos ao estudo dos problemas de resolução topográfica e espectroscópica, quantitativa e qualitativamente distintos, tiveram por eventual contraponto exemplos salientando as limitações do tratamento WKB, em casos de resolução de superfícies metálicas em geral e, em certos casos, semimetálicas, pelo modelo de “jellium” aplicado aos eletrodos. Funções de trabalho numericamente inalteradas implicam em eletrodos fisicamente separados por uma distância relativamente grande (\sim algumas dezenas de Å) em termos de MTE, e em regime de baixa polarização ponta-amostra. Como tais requisitos não correspondem necessariamente aos casos de interesse, a conveniência desses exemplos decorre, por um lado, da necessidade específica de examinar seus limites de validade e, por outro lado, do fato de tratar-se de um método intuitivo, simples, bem conhecido em seus limites de validade, e de aplicação ampla. Em síntese, a exemplificação pelo WKB decorre de outras qualidades, portanto, que não propriamente sua eficácia.

Não obstante, suas limitações são severas, dificultando senão mesmo impedindo o tratamento de situações experimentalmente importantes, como o tunelamento ressonante, a presença de íons positivos adsorvidos pela amostra e/ou pela ponta, a degradação da função de trabalho, o colapso do nível de Fermi, o limiar de emissão de campo.

A discussão que segue restringe-se ao caso unidimensional, não apenas porque a generalização a um número maior de dimensões é, ao menos formalmente, simples e direta, como já dito; mas principalmente porque o problema de falha assintótica em dada região

(mesmo na ausência de singularidades nos pontos ou superfícies de retorno), do tratamento semiclássico, é um problema unidimensional. No caso do WKB, o máximo que se pôde fazer foi essencialmente delimitar tridimensionalmente os limites de validade do método.¹

O objetivo deste capítulo é propor um novo método de cálculo, das autofunções e da corrente na barreira, em princípio capaz de fornecer resultados aplicáveis a certos casos em que o WKB falha. Parte-se do potencial:

$$V = V_0 \ln \left| \frac{z - z_0}{z + z_0} \right|, \quad (1)$$

de variação acentuada numa região pequena, relativamente ao comprimento de onda de de Broglie do elétron. Aplica-se à barreira propriamente dita, i. e. à função a ser superposta ao potencial (1) acima, o caso mais simples de tratamento variacional em substituição à expansão em série² (às vezes chamada expansão *eikonal*),^{3,4} decorrente da equação de Riccati (correspondente à equação de Schrödinger), comum ao tratamento WKB semiclássico uni-^{2,3} ou multidimensional.¹ Com este fim, discute-se a seguir a natureza formal da origem da falha assintótica do tratamento WKB aplicado ao MTE nas vizinhanças da superfície de retorno, por uma análise quantitativa do limite de validade de aproximação semiclássica.

2. Origem formal das singularidades e limites de validade do tratamento WKB semiclássico.

De maneira geral, a discussão que segue diz respeito a soluções aproximadas da equação de Schrödinger unidimensional independente do tempo para uma função ψ do tipo dado abaixo com suas derivadas primeira e segunda, onde se expressa a particularização do problema ao caso unidimensional (no caso, a coordenada z):

$$\psi \sim e^{iS(z)} \therefore \psi' \equiv \frac{d}{dz} \psi \sim i \psi' e^{iS(z)} = i \psi' \psi = i \psi \frac{d}{dz} \psi = i \left(\frac{d}{dz} \psi \right) \psi \therefore$$

(2a)

$$\nabla^2 \chi = \left[\left(\frac{d\chi}{dz} \right)^2 + \chi \frac{d^2 \chi}{dz^2} \right] \therefore \chi'' \equiv \frac{d^2 \chi}{dz^2} \sim \left[\left(\frac{d\chi}{dz} \right)^2 + \chi \frac{d^2 \chi}{dz^2} \right]$$

(2b)

Distinguem-se duas parcelas em (2b): (i) a parcela que se poderia chamar *eikonal*, base da aproximação WKB de ordem zero (substituição da equação de Riccati pela chamada *equação eikonal*),^{3,4}

$$\left(\frac{d\chi}{dz} \right)^2 \equiv \left(\frac{d\chi}{dz} \right)^2 \equiv \left(\frac{d\chi}{dz} \right)^2,$$

(3)

conforme se recorda na seção seguinte; e (ii) a parcela que se poderia chamar laplaciana ou de Laplace, por conter um fator laplaciano de uma função das coordenadas espaciais generalizadas, aqui particularizadas ao caso unidimensional,

$$\chi \nabla^2 \chi = \chi \frac{d^2 \chi}{dz^2} \equiv \chi \frac{d^2 \chi}{dz^2} \equiv \chi \chi''.$$

(4)

A notação de Lagrange (por *plicas*, como acima para as derivadas primeira e segunda de uma função pelas variáveis dependentes plicadas χ' e χ'' respectivamente), continuará indicando derivação ordinária, como de praxe, não necessariamente sempre em relação à variável z . Nos casos em que houver ambigüidades, explicita-se a variável envolvida pela notação racional de Leibniz (ex.: $d\chi/dz$, etc.), ou por um sub-índice no laplaciano, etc.

A propósito, separar ξ e χ (o que poderia parecer redundante, pois a constante poderia supor-se incorporada à variável funcional χ) tem por objetivo adequar a forma das equações aos desenvolvimentos subseqüentes.

O potencial (1) admite com naturalidade a substituição de variável a seguir:

$$\zeta \equiv \frac{1}{\eta} z \therefore d\zeta \equiv \frac{1}{\eta} dz \Rightarrow V = V_0 \ln \left| \frac{\eta - z}{\eta + z} \right|_{z=\eta\zeta} \equiv V_0 \ln \left| \frac{1-\zeta}{1+\zeta} \right|. \quad (5)$$

Aplicando a regra da cadeia:

$$\psi' \equiv \frac{d\psi}{dz} = \frac{d\psi}{d\zeta} \frac{d\zeta}{dz} = \frac{1}{\eta} \frac{d\psi}{d\zeta} \therefore \quad (6a)$$

$$\therefore \frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{d^2}{dz^2} \left(\frac{d\psi}{d\zeta} \frac{d\zeta}{dz} \right) = \frac{d^2\psi}{dz^2} \frac{d\zeta}{dz} + \left(\frac{d\psi}{d\zeta} \right)^2 \frac{d^2\zeta}{dz^2} = 0 \cdot \frac{d\psi}{d\zeta} + \left(\frac{1}{\eta} \right)^2 \frac{d^2\psi}{d\zeta^2} = \frac{1}{\eta^2} \frac{d^2\psi}{d\zeta^2}. \quad (6b)$$

Assim, o laplaciano (2a), em função da nova variável ζ , escreve-se:

$$\nabla_z^2 \psi(z) = \frac{1}{\eta^2} \nabla_\zeta^2 \psi(\zeta) = \frac{1}{\eta^2} \left[\left(\frac{d\psi}{d\zeta} \right)^2 + \frac{d^2\psi}{d\zeta^2} \right] = \frac{1}{\eta^2} \left[\left(\frac{d\psi}{d\zeta} \right)^2 + \frac{d^2\psi}{d\zeta^2} \right]. \quad (7)$$

2.1 Resumo das etapas que conduzem à solução de primeira ordem.

A expressão *método semiclássico* no contexto do WKB é referente à chamada *antiga teoria quântica*: Jeffreys (1924)⁵ examinou as ondas de de Broglie em seu limite de validade, i. e. as órbitas clássicas de Bohr-Sommerfeld, e a regra de quantização de Wilson-Sommerfeld (1916) por uma função do tipo $\psi \sim e^{\xi \cdot x}$ em (2a) daí haver quem sustente devesse por justiça a sigla começar por sua inicial: *JWKB*.^{6,7}

A posterior sistematização (1926) permitiria o tratamento da equação de Schrödinger, supondo um potencial com pouca variação relativa, em uma distância espacial linear da ordem de um comprimento de onda de de Broglie $\lambda = h/p$, onde h é a constante de Planck e p é o momento do elétron dado por:

$$p = \sqrt{2m[E - V(q)]} \therefore \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m[E - V(q)]}}, \quad (8)$$

para um elétron de massa m e energia E numa região onde há um potencial $V(q)$, em coordenadas espaciais generalizadas q .

Visando concisão notacional, com o número de onda $k \equiv 2\pi/\lambda \equiv p/\hbar$ e o comprimento de onda de de Broglie normalizado $\tilde{\lambda} \equiv \lambda/2\pi$ do elétron, recorre-se à analogia óptica para um meio com índice de refração variável n , definido por

$$n \equiv n(\vec{r}) \equiv \sqrt{1 - \frac{V(\vec{r})}{E}}, \quad (9)$$

para escrever, a partir de

$$? = \exp[ikS(\vec{r})] \equiv \exp\left[i\frac{\hbar}{p}S(\vec{r})\right] \equiv \exp\left[i\frac{2p}{?}S(\vec{r})\right] \equiv \exp\left[\frac{i}{\tilde{\lambda}}S(\vec{r})\right], \quad (10)$$

a equação de Riccati equivalente^{3,8} à de Schrödinger independente do tempo:

$$-(k.\nabla S)^2 + i.k.\nabla^2 S + (k.n)^2 = 0. \therefore -i.\hbar.\nabla^2 S + (\nabla S)^2 - n^2 = 0. \quad (11)$$

O WKB tem por princípio a substituição, em ordem zero, da equação de Riccati acima pela equação (3),

$$(\nabla S)^2 = n^2, \quad (12)$$

onde S é a *função eikonal* expandida em série de potências, geralmente truncada em primeira ordem, de termos proporcionais à constante de Planck (*quantum* de ação), abaixo desenvolvida para o caso unidimensional (coordenada x):

$$\begin{aligned} S(x+\frac{1}{2}\hbar) &\approx S(x) + \frac{1}{2}\hbar S'(x) + \frac{1}{2}\hbar^2 S''(x) + \dots = \\ &= S(x) + \frac{2p}{k} S'(x) + \frac{1}{2} \left(\frac{2p}{k} \right)^2 S''(x) + \dots = \\ &= S(x) + \frac{h}{p} S'(x) + \frac{1}{2} \left(\frac{h}{p} \right)^2 S''(x) + \dots = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{2p}{k} \right)^n S_n(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{h}{p} \right)^n S_n(x) \end{aligned} \quad (13)$$

Quando se deseja apresentar o WKB sob uma perspectiva física, em seu contexto semiclássico, faz-se: $\xi = i/\hbar$ e $\chi = S$, a variável de ação.² Se o objetivo for simplificar a notação e os cálculos, faz-se por exemplo, $\xi = i\sqrt{2m}/\hbar$. Para expansões de ordem superior⁴ basta fazer $\xi = 1/\hbar$.

Comparando (7) e (8) a condição de validade assintótica da expansão expressa-se formalmente como:

$$i \frac{\lambda}{2\pi} S'' \equiv i \tilde{\lambda} S'' \ll 1, \quad |\nabla^2 S| \ll \frac{k}{2\pi}; \quad (14)$$

interpretada à luz da analogia óptica, esta equação traduz uma variação *gradual* ou *lenta*, do índice de refração, relativamente a uma distância da ordem de um comprimento de onda de de Broglie λ do elétron no *meio* (vácuo); em termos mecânicos, a variação do potencial deve ser pequena relativamente a λ .

A condição de validade assintótica do tratamento semiclássico unidimensional aplicada ao caso presente (v. Apêndice) de potencial, com a substituição de variáveis z para ζ expressa-se por:

$$? \gg 2 \left| \frac{E-V}{\partial E / \partial z} \right| = 2 \left| \frac{E-V}{dE/dz} \right| \therefore ? \gg \frac{?}{V_0} (1-?^2) |E-V|. \quad (15)$$

Em geral a desigualdade não se aplica, pois sua validade se restringe por hipótese ao caso semiclássico. Às vezes a desigualdade se apresenta em termos de uma quantidade adimensional do tipo λ/l , onde l é alguma unidade de comprimento pertinente ao problema;³ naturalmente, toma-se aqui $l = \eta$, não arbitrariamente, mas em vista do resultado obtido acima.

A secção seguinte investiga os requisitos para o comportamento de uma solução não-semiclássica na região acima e nas demais regiões do domínio de λ , a saber, para $\lambda \sim \eta$, $\lambda \leq \eta$ ou $\lambda \ll \eta$.

3. Outra substituição da equação de Riccati. Aproximação pela parcela de Laplace.

De acordo com as conclusões da seção anterior, procura-se uma solução da parcela do operador de Laplace da equação de Riccati (7):

$$\frac{1}{\eta^2} \xi \cdot \nabla_{\zeta}^2 \chi \equiv \frac{1}{\eta^2} \xi \frac{d^2}{d\zeta^2} \chi \equiv \frac{1}{\eta^2} \xi \frac{d}{d\zeta} \Xi \sim \frac{2m}{\hbar^2} V, \quad (16a)$$

$$\frac{1}{\eta^2} \xi \frac{d^2}{d\zeta^2} \chi \equiv \frac{1}{\eta^2} \xi \frac{d\Xi}{d\zeta} \sim \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \ln \left| \frac{1-\zeta}{1+\zeta} \right|, \quad (16b)$$

onde

$$\xi \sim \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \eta^2, \quad (16c)$$

precisamente a parcela desprezada em ordem zero, como requisito quase-clássico, no WKB. A integração dupla desta equação (v. Apêndice) fornece:

$$\chi_L = e^{\chi_L} = \left[\frac{(1-\zeta)^{(1-\zeta)^2}}{(1+\zeta)^{(1+\zeta)^2}} \right]^{1/2} e^{\chi_L}. \quad (17)$$

A parcela correspondente à equação dita *eikonal*, Eq. (3), vista na penúltima seção como fundamento formal da aproximação semiclássica assintótica, não pode aqui ser desprezada, mesmo em ordem zero. De fato, na seção anterior questionou-se a validade do requisito $\lambda \gg \eta$ se aplicado em geral ao casos de MTE, sem que se propusesse requisito algum em seu lugar.

Na próxima seção, apresenta-se um tratamento da parcela *eikonal* como um problema de Cálculo de Variações, sem recorrer a suas ferramentas, adotando-se uma perspectiva mais física, motivada por argumentação intuitiva interligando a demonstração rigorosa de cada etapa do procedimento.

Por ora, examinam-se os resultados obtidos, em todo o intervalo $-1 \leq \zeta \leq +1$, i. e., $-\eta \leq z \leq +\eta$. A expressão da parcela do laplaciano descrita por (16a) é a própria energia potencial (1), por escolha adequada da constante ξ . Inicialmente, sem estabelecer

condições de contorno *a priori*, a solução tal e qual se apresenta para todo o intervalo considerado indica que um elétron na origem ($\zeta = 0$) está exatamente num ponto de retorno, entre as regiões classicamente proibida e permitida, respectivamente nos intervalos $-1 \leq \zeta \leq 0$ e $0 \leq \zeta \leq +1$.

Esta solução (16a), que aqui é o próprio potencial, também pode ser encarada como uma possível *equação de conexão* no ponto de retorno (em geral, em um ponto da superfície de retorno) e em sua vizinhança, válido para um potencial *ímpar*, sem recorrer, p. ex., à equação de Airy, às funções de Bessel, Hankel, etc., como usual no WKB, cujas equações de conexão sempre aproximam o potencial no ponto de retorno como localmente triangular. Assim, sua aplicação como equação de conexão alternativa pode abranger em princípio inúmeros potenciais com encurvamentos localmente análogos aos do potencial (1) na origem, que não sejam passíveis de bom tratamento por meio da equação de Airy.

A solução completa da equação de Schrödinger inclui a *parcela eikonal*, que aqui resulta (v. Apêndice):

$$(\psi')^2 \equiv (\psi'')^2 \equiv \left(\psi \frac{d}{d\psi} \psi \right)^2 = \left[-\psi \ln \left| (1+\psi)^{1+\psi} (1-\psi)^{1-\psi} \right| \right]^2. \quad (18)$$

A Fig. III - 1 ilustra o gráfico da energia potencial (1) ou, equivalentemente, da solução (16a), superposto ao módulo da raiz quadrada da função quadrática em (18), i. e.:

$$\psi' \equiv \psi \frac{d}{d\psi} \psi = -\psi \ln \left| (1+\psi)^{1+\psi} (1-\psi)^{1-\psi} \right|. \quad (19a)$$

$$\therefore \left| \frac{d}{dz} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right| = \left| -\frac{1}{2} \ln \left| (1+z)^{1+\frac{1}{2}} (1-z)^{1-\frac{1}{2}} \right| \right|. \quad (19b)$$

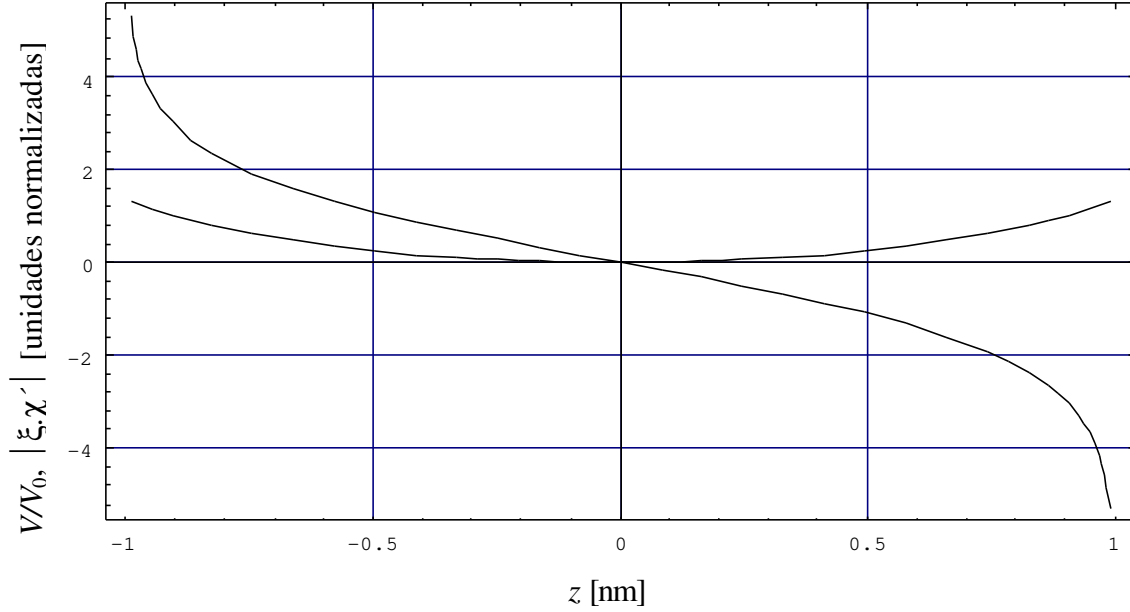


Fig. III - 1. Superposição dos gráficos do potencial da Eq. (1), ou da parcela da Eq. (16), e da função $|\xi \cdot \chi'|$ em (19b), módulo da raiz quadrada da parcela da Eq. (18). Curvas normalizadas (adimensionais) para $\xi = 1$.

A energia potencial (1) e suas derivadas apresentam singularidades nos pontos $\xi = \pm 1$, mas sua integral definida (19a), cujo módulo consta de (19a), é em todo o intervalo $-1 \leq \xi \leq +1$ limitada, seu contradomínio abrangendo os extremos entre 0 e um mínimo (negativo), dado no limite (o cálculo, por completude, consta do Apêndice) pelo valor:

$$\lim_{\xi \rightarrow \pm 1} \left[-\frac{1}{2} \ln \left| (1+\xi)^{1+\frac{1}{2}} (1-\xi)^{1-\frac{1}{2}} \right| \right] = -\frac{1}{2} \ln 2 \cong -1,386.$$

Portanto, a função quadrática (18), parcela *eikonal* de (7) é também limitada em todo o intervalo considerado.

Ademais, para $\xi = 1$, os módulos de (19a) e de seu quadrado (18) são ambos, ponto a ponto, menores que o módulo do potencial (1) ou, equivalentemente, (16a). Ou seja, tais funções são ambas limitadas (sem singularidades) e restritas.

Se o laplaciano (16a) for, nestas condições ($\xi = 1$), comparado à equação de Schrödinger no intervalo $0 \leq \zeta \leq 1$ (correspondente à polarização reversa, PR), nota-se que o hamiltoniano $V - E \leq 0 \therefore V \leq E$ corresponde a um elétron (onda progressiva), em princípio (livre) numa região classicamente permitida (à direita da origem). Para tornar os resultados acima aplicáveis ao caso do MTE (admitindo ou não *tunelamento propriamente dito*)⁹ é necessário estabelecer as condições de contorno.

Outro aspecto notável na Fig. III - 1 é o fato da função *eikonal* (19a) ser uma função par, enquanto o potencial (1) é ímpar, em todo o intervalo considerado.

As três características mencionadas da função *eikonal* no intervalo — contradomínio limitado (ausência de singularidades), a restrição em seu módulo determinada por ξ , e mesmo sua paridade em relação ao eixo z — sugerem um tratamento variacional para a *construção formal* dos eletrodos, i. e. para o estabelecimento das *condições de contorno* adequadas ao caso, conforme se apresenta a seguir.

4. Cálculo de Variações.

Na ampla disciplina da Matemática conhecida como *Cálculo Variacional*,^{10,11,12} ou *de Variações*, o seu chamado *problema fundamental*,¹¹ ou *o tipo mais simples de problema*,¹² grosso modo, tem por objetivo levar uma dada integral definida, entre dois pontos do espaço de configurações, a um *extremo*,^{11,12,13} a saber, um *máximo* ou um *mínimo*, mais freqüentemente este último caso.

Sua íntima associação com a Mecânica Quântica remonta aos primórdios desta.¹⁰ Schrödinger, na histórica série (1926)¹⁴ de artigos que originaram a Mecânica Ondulatória, apresenta sua equação motivada por argumentos variacionais, no primeiro comunicado; no segundo, menciona o problema de Fermat, etc. Wentzel⁸ segue uma argumentação análoga e, neste sentido, o WKB pode ser visto como uma variação em algum ponto entre os casos clássico e quântico. Os exemplos seriam inúmeros.

Seu interesse não se restringe, porém à sua generalizada presença histórica nos esforços pioneiros, pois o Cálculo Variacional vem desde então fornecendo ferramentas aos desdobramentos subseqüentes da Mecânica Quântica,¹⁰ a saber, em Físicas Atômica

(por exemplo, o conhecido método de Hartree-Fock),^{15,21} Molecular,^{16,21} de Estado Sólido,^{17,18,21} Nuclear,²¹ etc. Em Física Matemática, o Cálculo Variacional é área considerada em amplo crescimento.¹²

A aplicação, aqui, de tal disciplina não é tanto por suas ferramentas, mas principalmente por uma questão de perspectiva, tratamento ou conceituação (ou ainda, *Gestalt*, conforme a terminologia epistemológica de Kuhn)¹⁹ do problema. Mais especificamente, interessa o chamado problema fundamental supramencionado, não para envolver a famosa equação de Euler-Lagrange, mas para fundamentar o formalismo, a ser desenvolvido na próxima secção.

4.1. Formulação geral do problema pelo Cálculo Variacional.

A formulação do caso geral aqui proposta escreve-se:

$$\psi_t = \psi_L \cdot \psi_F \sim \exp \left[\int \psi^* (\hat{H} - E) \psi d\tau + \int F(\psi) d\tau \right] \equiv \exp \left[\int \left[\psi^* (\hat{H} - E) \psi + F(\psi) \right] d\tau \right] \equiv \exp \left[\int \mathcal{L}(\psi, \psi^*, \nabla \psi, \nabla \psi^*) d\tau \right]. \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{1}{\psi^2} \left[\left(F + \psi^* \nabla^2 \psi \right)^2 + \frac{d}{d\tau} F + \psi \frac{d}{d\tau} \psi \right] &\equiv \\ \equiv \frac{1}{\psi^2} \left[\left(F + \psi^* \frac{d}{d\tau} \psi \right)^2 + \frac{d}{d\tau} F + \frac{d^2}{d\tau^2} \psi \right] &\sim \frac{2m}{\hbar^2} (V - E), \end{aligned} \quad (21)$$

onde

$$\psi = \psi(\tau) \equiv \frac{d}{d\tau} \psi(\tau) \equiv \psi'. \quad (22)$$

Antes da aplicação variacional propriamente dita, convém observar o caso $V_0 = 1$ eV, e $\sqrt{2mV_0} / \hbar = 1$. Neste caso, se $\eta = 1$ Å, vale:

$$\sqrt{2m}V_0 / \hbar \cong 5,12 \text{ [eV]}^{1/2} [\text{nm}]^{-1} = 0,512 \text{ [eV]}^{1/2} [\text{\AA}]^{-1}, \quad (23)$$

e a parcela *eikonal* (18) minimiza-se em pequenas dimensões, inclusive nas proximidades do ponto de retorno clássico (tunelamento ressonante). O mesmo não vale se $\eta = 1 \text{ nm}$, por exemplo, pois neste caso o valor em (23) é multiplicado por um fator dez.

Em todo o intervalo de definição do potencial (1), nas condições acima, a Fig. III - 2 (a) é uma veemente demonstração da validade da aproximação no ponto de retorno, onde ambas as curvas praticamente coincidem.

Contudo, a inclusão do nível energético dos elétrons tende a piorar a aproximação, como se vê na Fig. III - 2 (b), obtida para $\eta = 1 \text{ \AA}$, $\Phi = 3,19$.

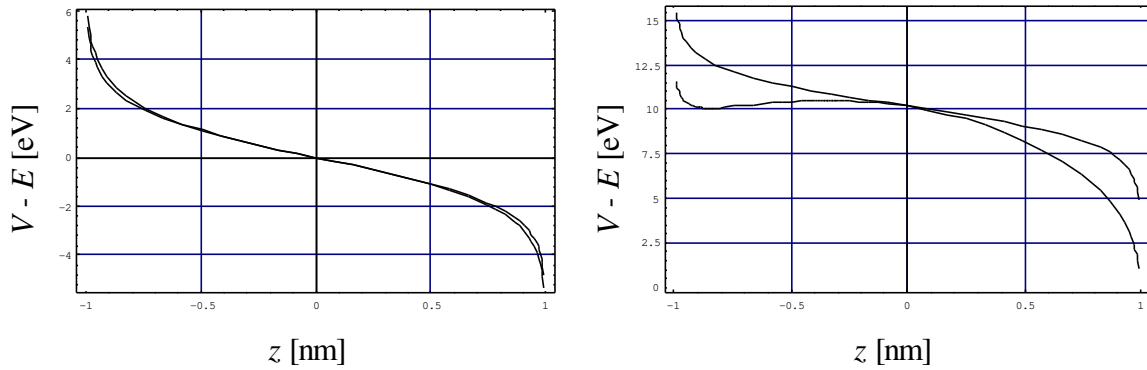


Fig. III - 2. (a). A aproximação da Eq. (21), para $\eta = 1 \text{ \AA}$, e o potencial (1), no ponto de retorno ($\Phi = 0$).
 Fig. III - 2 (b). Mesma situação que em (a), exceto que $\Phi = \text{cte.}$ (formação de barreira de potencial).

Em geral, a aproximação tende a piorar à medida em que aumenta o espaçamento intereletródico, como se vê na Fig. III - 3 (a), avaliada para $\eta = 1 \text{ \AA}$, $\Phi = 2,34$, e em (b), avaliada para $\eta = 2 \text{ \AA}$, $\Phi = 3,2$. O fato da perda de qualidade ser mais acentuada para elétrons de menor energia não é propriamente um indício de qualidade do método, uma vez que a diminuição da barreira indica leve supervalorização da corrente para elétrons de

pouca energia, embora este efeito seja desprezível em relação à corrente predominante de elétrons com energia próxima ao nível de Fermi.

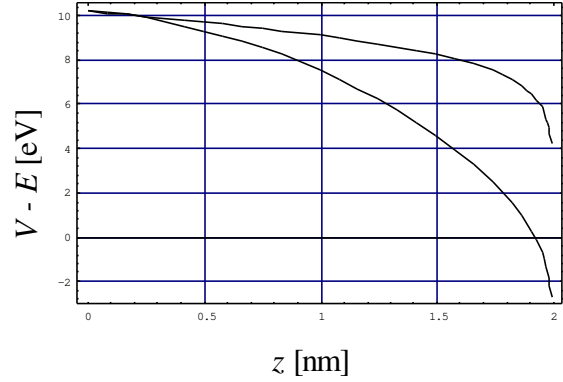
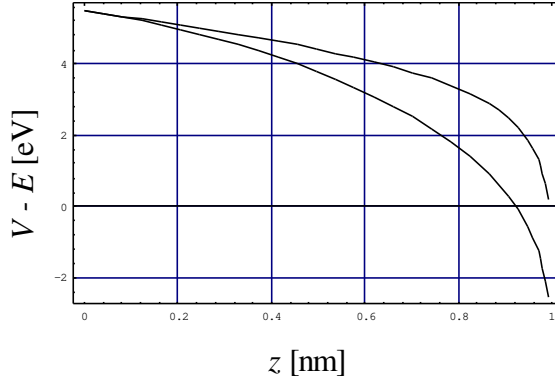


Fig. III - 3 (a). Aproximação para $\eta = 1 \text{ \AA}$, para energia eletrônica próxima ao nível de Fermi (contribuição máxima à corrente de tunelamento), $E = E_F$ de um elétron ligado.

Fig. III - 3 (b). Aqui $\eta = 2 \text{ \AA}$, e a energia eletrônica é mínima ($E = 0$, $E_F + \phi = 10,2 \text{ eV}$), o que piora muito a aproximação, em termos do perfil do potencial da Eq. (1).

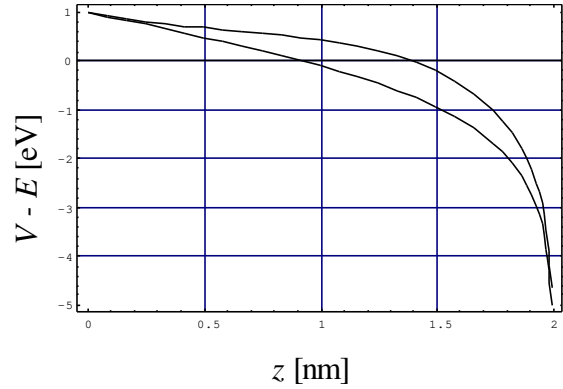
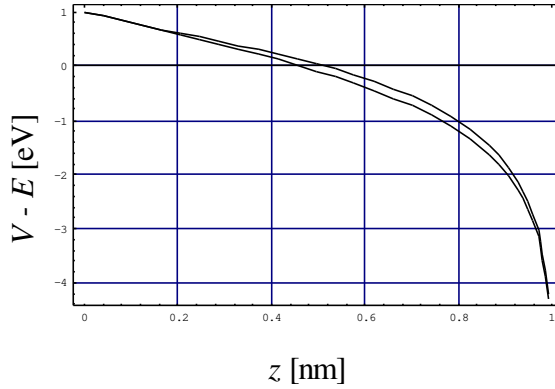


Fig. III - 4 (a). A aproximação melhora, para $\eta = 1 \text{ \AA}$, só para forte colapso de E_F .

Fig. III - 4 (b). A aproximação em (a) piora com o aumento de η (no caso, $\eta = 2 \text{ \AA}$).

Por outro lado, é possível minimizar a diferença da área da barreira, entre a função aproximada obtida em (21) e a função verdadeira (1) para degradação quase completa da barreira (ou no caso elétrons excitados bem além do nível de Fermi de E_F), fazendo $\Phi = \beta \cdot \zeta$, através da manipulação de valores adequados para a constante de proporcionalidade

β , mas isto apenas para $\eta = 1$ ou 2 \AA , e desde que se restrinja o cálculo ao caso de polarização direta (PD) ou ao de polarização reversa (PR); é este último caso que se vê na Fig. III - 4, (a) e (b).

À primeira vista, os comentários anteriores sugerem a aplicação do chamado *método de Rayleigh-Ritz*,¹² conhecida ferramenta do Cálculo de Variações [Ref. 12 pp. 986-8], capaz de fornecer boas aproximações de autovalores mesmo para autofunções não correspondentes a boas aproximações à autofunção verdadeira; fazendo de ξ um parâmetro de Ritz, de fato a aproximação melhora no limite $\xi^2 \ll \xi \ll 1$. Sem desconsiderar a atraente possibilidade de futura aplicação do método de Rayleigh-Ritz, em conjunto com a aplicação da autofunção obtida na secção precedente, não é o que se faz adiante.

4.2. A solução exata de ordem zero.

Considerando a função $(\xi, \Xi)^2$ nos limites $\zeta \rightarrow \pm \eta$, obtém-se (v. Apêndice):

$$\lim_{\zeta \rightarrow \pm \eta} (\xi, \Xi)^2 \cong (-1,386)^2 \cong 1,922^2;$$

supondo $\Phi = \alpha$, onde α é uma constante normalizada, e desconsiderando por ora o potencial original ponta-amostra V , o gráfico de $(\xi, \Xi)^2$ sugere dois potenciais degrau encurvados por efeito imagem local, simetricamente dispostos frente a frente, cada um dos quais correspondente ao modelo simples de superfície metálica encurvado por um potencial imagem local. Este procedimento sugere como fazer da integral de fase uma integral estacionária para modelar a barreira a ser superposta ao potencial ponta-amostra V . O caso geral é mais complicado, mas o procedimento é relativamente simples e o tratamento a seguir é de ordem zero, i.e. faz-se apenas o estabelecimento das condições de contorno.

As condições de contorno devem ser estabelecidas, cabendo, por um lado, construir os eletrodos de ponta e amostra em termos de suas respectivas funções de trabalho; por outro lado, a energia do elétron precisa ser inserida nestas condições de contorno, de modo a refletir o potencial, a que está sujeito o elétron, em seu hamiltoniano.

Em geral, as condições de contorno estabelecidas *a priori* são satisfeitas definindo as quantidades $\epsilon_A = \phi_A + E_{FA} - E_A$ e $\epsilon_P = \phi_P + E_{FP} - E_P$, onde os sub-índices *A* e *P* indicam amostra e ponta respectivamente, para materiais com funções de trabalho ϕ_A e ϕ_P , níveis de Fermi E_{FA} e E_{FP} (medidos a partir do fundo da banda, ou em geral da energia mínima com que o elétron tenha probabilidade de tunelamento significativa); tendo o elétron uma energia $-E_A$ ou $-E_P$, conforme o eletrodo onde se meça a energia eletrônica, mas sempre a partir do nível zero de energia, i. e. do vácuo. Os materiais constituintes de ambos os eletrodos serão aqui, por hipótese, modelados como formalmente idênticos (i. e. matematicamente $\phi_A + E_{FA} = \phi_P + E_{FP}$), tal a serem diferenciados basicamente por suas assimetrias geométricas e pela energia de polarização ponta-amostra $V_T = -q_e \cdot U_T$.

Neste caso, as condições de contorno para eletrodos de materiais idênticos escrevem-se:

$$\begin{cases} \alpha = 0 \Rightarrow \nabla_z^2 = \frac{1}{\alpha^2} a^2 \sim \frac{2m}{\hbar^2} (e + V_T) : a \sim \pm \frac{\alpha}{\hbar} \sqrt{2m(e + V_T)}, \\ \alpha = 1 \Rightarrow \nabla_z^2 = \frac{1}{\alpha^2} (a - \alpha \cdot 2 \ln 2)^2 \sim \frac{2m}{\hbar^2} e; \end{cases} \quad (24)$$

onde α e ξ são parâmetros constantes, nesta aproximação de ordem zero. Cumpre salientar: *constantes*, em termos de coordenadas espaciais, e apenas no caso unidimensional; em geral ambos são funções da energia, da função de trabalho, da energia de polarização intereletródica etc.; ademais, em casos não estritamente unidimensionais, a situação é bem mais complicada, e os parâmetros podem ser função das coordenadas espaciais, caso não considerado aqui, mas em princípio compatível com este tratamento unidimensional.

Impondo-se o alinhamento dos respectivos níveis de energia dos elétrons, em tunelamento através da barreira, pela d. d. p. de polarização reversa externa aplicada $U_T < 0$ (relativamente pequena), correspondente à energia $V_T = -q_e \cdot U_T > 0$ para o elétron de carga $-q_e$, determina-se o valor da constante α :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\eta^2} \left[a^2 - (a - \eta \ln 2)^2 \right] &= \frac{\eta^2}{\eta^2} \eta \ln 2 (a - \eta \ln 2) \sim \frac{2m}{\hbar^2} V_T \therefore \\ \therefore a &\sim \pm \frac{\eta}{\hbar} \sqrt{2m(e + V_T)} \equiv \pm \frac{\eta}{\hbar} \sqrt{2m(\phi + E_F - E + V_T)}, \end{aligned} \quad (25)$$

e o correspondente valor da constante ξ :

$$\begin{aligned} \frac{a - \eta \ln 2}{a} &= 1 - \frac{\eta}{a} \ln 2 \sim \sqrt{\frac{e}{e + V_T}} \therefore \frac{\eta}{a} \ln 2 \sim 1 - \sqrt{\frac{e}{e + V_T}} \therefore \\ \eta &\sim \frac{\sqrt{e + V_T} - \sqrt{e}}{2 \ln 2 \sqrt{e + V_T}} \left(\pm \frac{\eta}{\hbar} \sqrt{2m(e + V_T)} \right) = \pm \frac{\sqrt{2m} \eta}{2 \hbar \ln 2} (\sqrt{e + V_T} - \sqrt{e}). \end{aligned} \quad (26)$$

Em (16a) a solução define a variável ξ como proporcional a V_0 , por sua vez uma constante até aqui relativamente arbitrária, mas cujo sinal evidentemente depende da polarização intereletródica. Portanto os dois sinais correspondem às duas possibilidades de polarização (duas soluções ou raízes do trinômio de segundo grau): como o problema aqui (PR) pressupõe o eletrodo nas regiões $z \leq 0$ negativo e $z \geq 0$ positivo respectivamente, adotam-se os sinais positivos em (25) e (26).

A constante V_0 deixa agora de ser arbitrária, sendo determinada precisamente pela relação:

$$V_0 = \hbar \frac{\sqrt{\epsilon + V_T} - \sqrt{\epsilon}}{\sqrt{8m\eta} \ln 2} \equiv \hbar \frac{\sqrt{\phi + E_F - E + V_T} - \sqrt{\phi + E_F - E}}{\sqrt{8m\eta} \ln 2}, \quad (27)$$

em termos exclusivamente de constantes e parâmetros dos eletrodos de barreira, cada um dos quais com significado físico preciso.

Para uma estimativa aproximada simples da corrente entre eletrodos de Ag ($\phi = 4,7$ eV, $E_F = 5,5$ eV), convém tornar constantes os parâmetros ξ e V_0 , a rigor dependentes da energia eletrônica, mas limitados pela quantidade abaixo, e.g. calculada para V_T :

$$\sqrt{\varepsilon + V_T} - \sqrt{\varepsilon} \equiv \sqrt{\varphi + E_F - E + V_T} - \sqrt{\varphi + E_F - E} \therefore \quad (28)$$

$$\therefore E = 0 \Rightarrow \sqrt{4,7 + 5,5 - 0 + 1} - \sqrt{4,7 + 5,5 - 0} = \sqrt{11,2} - \sqrt{10,2} \cong 0,1529 \text{ [eV]}^{1/2}, \quad (28a)$$

$$E = E_F \Rightarrow \sqrt{4,7 + 5,5 - 5,5 + 1} - \sqrt{4,7 + 5,5 - 5,5} = \sqrt{5,7} - \sqrt{4,7} \cong 0,2195 \text{ [eV]}^{1/2}, \quad (28b)$$

e no caso de colapso total da barreira (limiar de emissão termiônica $\varphi = 0$):

$$\varphi = 0, E = E_F \Rightarrow \sqrt{\varphi + E_F - E + V_T} - \sqrt{\varphi + E_F - E} = \sqrt{V_T} = 1 \text{ [eV]}^{1/2}. \quad (28c)$$

Portanto, ganha-se muito em simplificação de cálculo, além de manter-se inalterado o potencial ponta-amostra (1), ao exigir-se a condição $V_0 = \text{cte.}$, embora o procedimento relaxe as condições variacionais.

Com respeito à (não) normalização das autofunções, conforme a energia do elétron seja *mínima*, ou ε definido acima seja um *máximo* em qualquer dos eletrodos ($\varepsilon = \varepsilon_{Máx}$), então *o coeficiente de transmissão* (razão entre amplitude da onda transmitida e a amplitude da onda incidente) é aproximadamente 0,012. Por outro lado, se a energia do elétron for *máxima*, ou ε for um *mínimo*, p. ex. seja neste caso $\varepsilon = 0$, para um elétron que sai da amostra com energia igual à da *altura da barreira local* (da amostra), então *o coeficiente de transmissão é praticamente unitário*, ~ 1 : um elétron livre certamente tem probabilidade unitária de atravessar o espaçamento intereletródico; mas a rigor não se trata de tunelamento, é óbvio. São resultados quantitativamente compatíveis com a situação física envolvida, e obtidos de uma forma simples e satisfatória.

Até este ponto, desenvolveu-se uma solução analítica da equação de Schrödinger compatível com a teoria do contínuo de casos *quase-estacionários* (ditos *fracamente quantizados* ou “estados ligados no contínuo”).²⁰ Para obter a corrente em PR, contudo, falta superpor de algum modo o “jellium” correspondente à amostra em $z \leq 0$, caso contrário o procedimento padrão levaria a uma *onda estacionária, evanescente à*

esquerda e crescente à direita, nas vizinhanças do ponto de retorno. Não é possível avaliar, a partir da equação acima, a corrente pelo procedimento usual,²¹

$$j(r,t) = \frac{\hbar}{i2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*), \quad (29)$$

o que, consideradas as condições de contorno na barreira, conduz naturalmente ao *princípio variacional de Schrödinger*,³ expressão adotada também na formulação pelo hamiltoniano de Bardeen:^{22,23}

$$j \propto \sum_{\gamma} |\psi_{\gamma}|^2 \delta(E_{\gamma} - E_F), \quad (30)$$

onde $\delta(E_{\gamma} - E_F)$ representa a “função” δ de Dirac (não se devendo confundir com a distância intereletródica, introduzida anteriormente, e retomada adiante, redefinida).

Aspecto importante da formulação *estacionária* aqui, é as condições de contorno incluem a polarização intereletródica, embutida na função de onda através da barreira. Admitindo que o procedimento aqui adotado seja uma boa aproximação para a função de Fermi entre eletrodos polarizados — e certamente é melhor aproximação relativamente ao alinhamento em rampa dos níveis de Fermi, como se faz, e. g., no procedimento WKB padrão²⁴ — avalia-se a densidade de probabilidade da autofunção (20) ao longo do eixo z , entre as equipotenciais eletródicas ψ_{t+} em $z = z_+$ e ψ_{t-} em $z = z_-$, mas integrando em energia (v. Apêndice), dadas as condições de contorno na barreira:

$$j_t = \left[\frac{(1 - \exp(-\beta \hbar \omega))}{(1 + \exp(-\beta \hbar \omega))} \right]^2 \exp[2\beta \hbar \omega + 2\beta \int F(\omega) d\omega] = \left[\frac{(1 - \exp(-\beta \hbar \omega))}{(1 + \exp(-\beta \hbar \omega))} \right]^2 \exp[2(\beta \hbar \omega + a)]. \quad (31)$$

A integração em energia merece consideração especial, e o que segue foge a qualquer procedimento conhecido, uma vez que o mesmo vale para a formulação (31); faz-se a aproximação simples:

$$\begin{aligned} \frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m} \int_{E_F + V_T}^{E_F} \sqrt{e + V_T} dE &= \frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m} \int_{E_F + V_T}^{E_F} \sqrt{f + E_F - E + V_T} dE = \\ &= -\frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m} \frac{2}{3} (\varphi + E_F - E + V_T)^{3/2} \Big|_{E_F + V_T}^{E_F} = -\frac{4\delta}{3\hbar} \sqrt{2m} [(\varphi + V_T)^{3/2} - \varphi^{3/2}], \end{aligned} \quad (32)$$

onde agora $\delta = \zeta_+ - \zeta_-$ (condições de contorno normalizadas pela substituição da variável z nos respectivos eletrodos de amostra e de ponta). Os limites de integração acima devem ser interpretados à luz das condições de contorno estabelecidas em (24), considerando o sentido da corrente de tunelamento a partir do eletrodo de amostra, em $z \leq 0$, ao eletrodo de ponta: uma vez que a energia do elétron na amostra varia de um mínimo (componente de energia normal à interface, a partir da qual o elétron tenha probabilidade de tunelar) até o nível de Fermi da amostra, o qual está a um nível V_T acima do nível de ponta, e considerando o caso de tunelamento *elástico* ou “horizontal”,²⁰ o sentido de integração corresponde ao da corrente. Este artifício visa avaliar a corrente a despeito de se tratar de uma onda estacionária, devendo ser interpretado fisicamente como representando uma espécie de corrente estacionária. Assim:

$$j_t \sim \exp \left[\frac{2d}{\hbar} \int_0^{V_T} \sqrt{2m(e + V_T)} dE \right] = \exp \left[-\frac{4d}{3\hbar} \sqrt{2m} [(f + V_T)^{3/2} - f^{3/2}] \right], \quad (33)$$

onde:

$$?_0^2 = \left[\frac{(1-?_+)^{(1-?_+)^2}}{(1+?_+)^{(1+?_+)^2}} \frac{(1+?_-)^{(1+?_-)^2}}{(1-?_-)^{(1-?_-)^2}} \right]^? \exp(2? d). \quad (34)$$

Em contraste com a simplicidade das expressões acima, segue a expressão de corrente, a partir da mesma autofunção, com alinhamento em rampa dos níveis de Fermi (v. Apêndice):

$$\begin{aligned} j_t = |\Psi_0|^2 & \left\{ \frac{-q_e V_T}{4\pi \hbar \delta^2} \left[1 + \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi)} \right] \exp \left[-\frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi)} \right] + \right. \\ & + \frac{q_e \hbar}{128\pi^2 m \delta^4} \left[3 + \left(3 + \frac{4\delta}{\hbar} \sqrt{2m\phi} \right)^2 \right] \exp \left(-\frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m\phi} \right) + \\ & \left. - \frac{q_e \hbar}{128\pi^2 m \delta^4} \left\{ 3 + \left[3 + \frac{4\delta}{\hbar} \sqrt{2m(\phi + V_T)} \right]^2 \right\} \exp \left[-\frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(\phi + V_T)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (35)$$

Por contraste com a expressão WKB do Cap. I, observa-se em (33) a relativa simplicidade do fator comum de amplitude (que determina o perfil da barreira), explicitado em (34), e da expressão correspondente à fase da função de onda (independente do fator de amplitude, e obtida pela integração em energia), a qual apresenta diferenças peculiares em relação à do Cap. I, principalmente o fato de ser somente função da distância intereletródica δ e de parâmetros de energia (E_F , V_T e ϕ), mas não depender do perfil da barreira.

A Fig. III - 5 ilustra a corrente de tunelamento, calculada pela Eq. (33), para ambos os eletrodos intactos de prata (i.e., $\phi_{Ag} \cong 4,7$ eV e $E_F \cong 5,5$ eV) e polarização intereletródica $V_T = 1$ eV. A Fig. III - 6 ilustra a corrente de tunelamento, calculada pela Eq. (33), no limiar de emissão termiônica, correspondente ao início do colapso da barreira de potencial (i.e., $\phi_{Ag} \cong 0$ e $E_F \cong 5,5$ eV) e polarização intereletródica $V_T = 1$ eV. A Fig. III - 7 ilustra uma faixa de variação reunindo os casos anteriores como extremos.

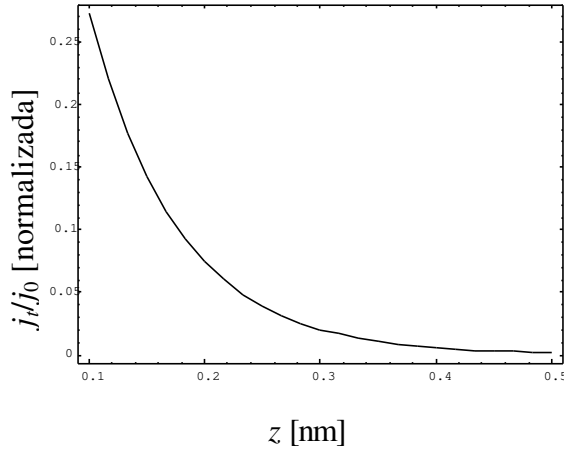


Fig. III - 5. Densidade de corrente de tunelamento da Eq. (33), para ambos os eletrodos intactos ($\phi_{Ag} \cong 4,7$ eV e $E_F \cong 5,5$ eV) sob $V_T = 1$ eV.

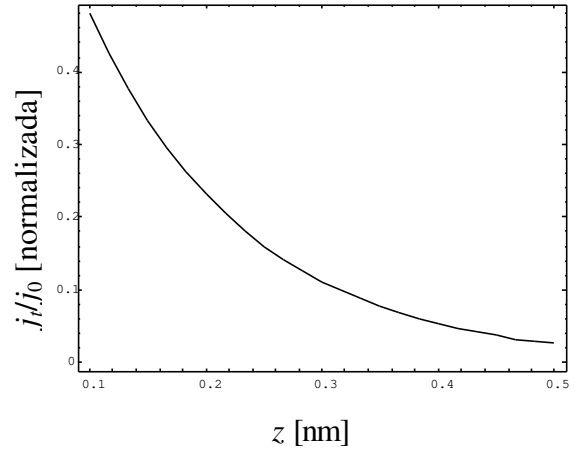


Fig. III - 6. Caso da Fig. III - 5, exceto que se trata do total colapso da barreira de potencial ($\phi_{Ag} = 0$).

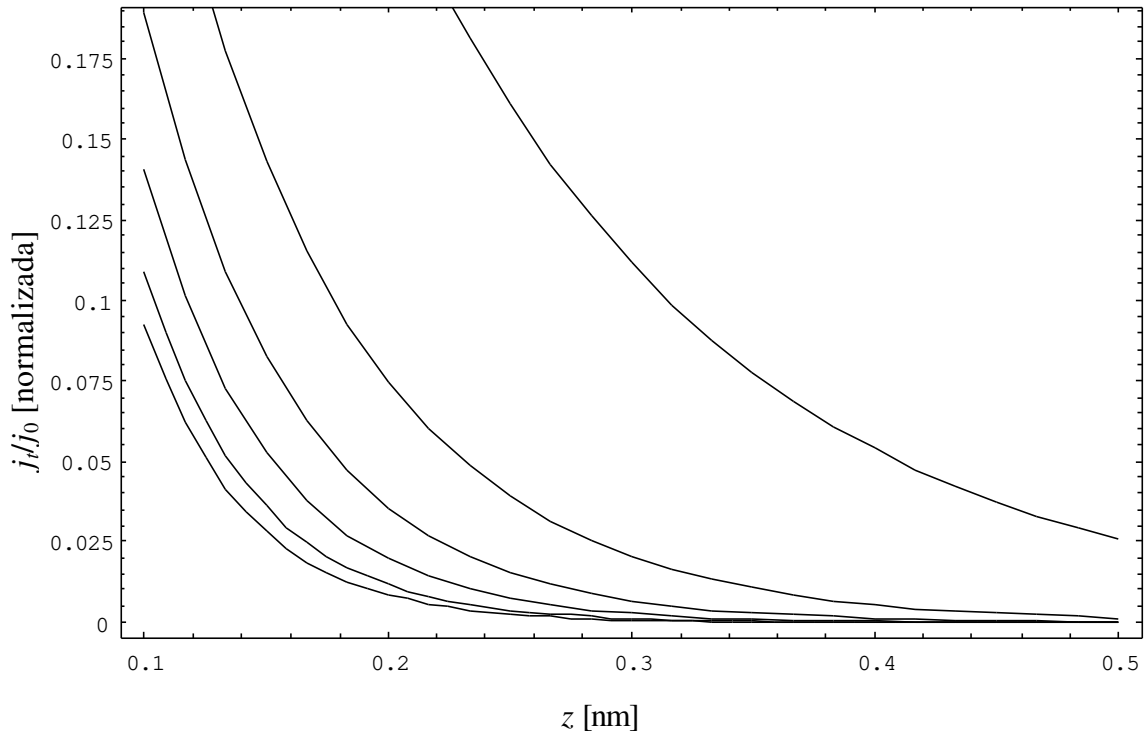


Fig. III - 7. Comparação das correntes de tunelamento calculadas pela Eq. (33), para os seguintes valores da função de trabalho: $\phi = 4,7$ eV (eletrodos intactos, curva inferior); de $\phi = 4,0$ eV a $\phi = 0$ eV (total colapso da barreira, curva superior), em passos de 1,0 eV.

5. Superposição de autofunções de superfície.

Embora todo o tratamento perturbativo aplicado à MTE, na literatura (inclusive, evidentemente, pelo hamiltoniano de Bardeen),²³ sistematicamente parta das autofunções eletródicas como solução conhecida, a ser perturbada pelo potencial de polarização intereletródica, o tratamento aqui discutido consiste, à primeira vista, justamente no inverso, i.e., em tomar a solução do potencial de polarização intereletródico, “perturbando-o” com as autofunções dos respectivos eletrodos.

As razões precípuas para tal procedimento são duas: em primeiro lugar, ponderando que o campo elétrico experimental em MTE tipicamente é da ordem de $\sim 10^4$ V/cm,²⁵ não parece razoável desprezar o potencial de polarização, muito embora Lang tenha obtido bons resultados por este procedimento, visando o modelamento espectroscópico;²⁶ cabe lembrar, porém, que Lang partiu de *eletrodos metálicos planos* (“jellium”), portanto imunes aos efeitos de concentração das linhas de campo nas proximidades do ápice da ponta, e omitiu os efeitos do potencial imagem, tornando seu tratamento mais adequado à espectroscopia qualitativa (particularmente útil na identificação de adátomos estranhos à superfície), do que ao tratamento de resolução; em segundo lugar, é vantajoso manter no modelo os aspectos de assimetria geométrica anteriormente discutidos, mesmo no caso de tunelamento entre metais, em que a voltagem de polarização intereletródica é da ordem de apenas²² ~ 10 meV, pois é precisamente nesta assimetria que se assentam as bases do presente tratamento da resolução em MTE. Acresce que o tratamento “perturbativo” aqui em questão não distingue, a rigor, a solução conhecida e a perturbativa senão nominalmente, daí as aspas acima. De fato, a superposição proposta na seqüência só tem em comum, com a usual teoria de perturbação independente do tempo, a soma dos potenciais (da solução conhecida e da perturbação); seria portanto, talvez, mais preciso qualificar a proposta a seguir como uma espécie de *superposição* de uma solução conhecida para eletrodos ideais, i.e. sem rugosidades atômicas, de modo a incluir estas rugosidades.

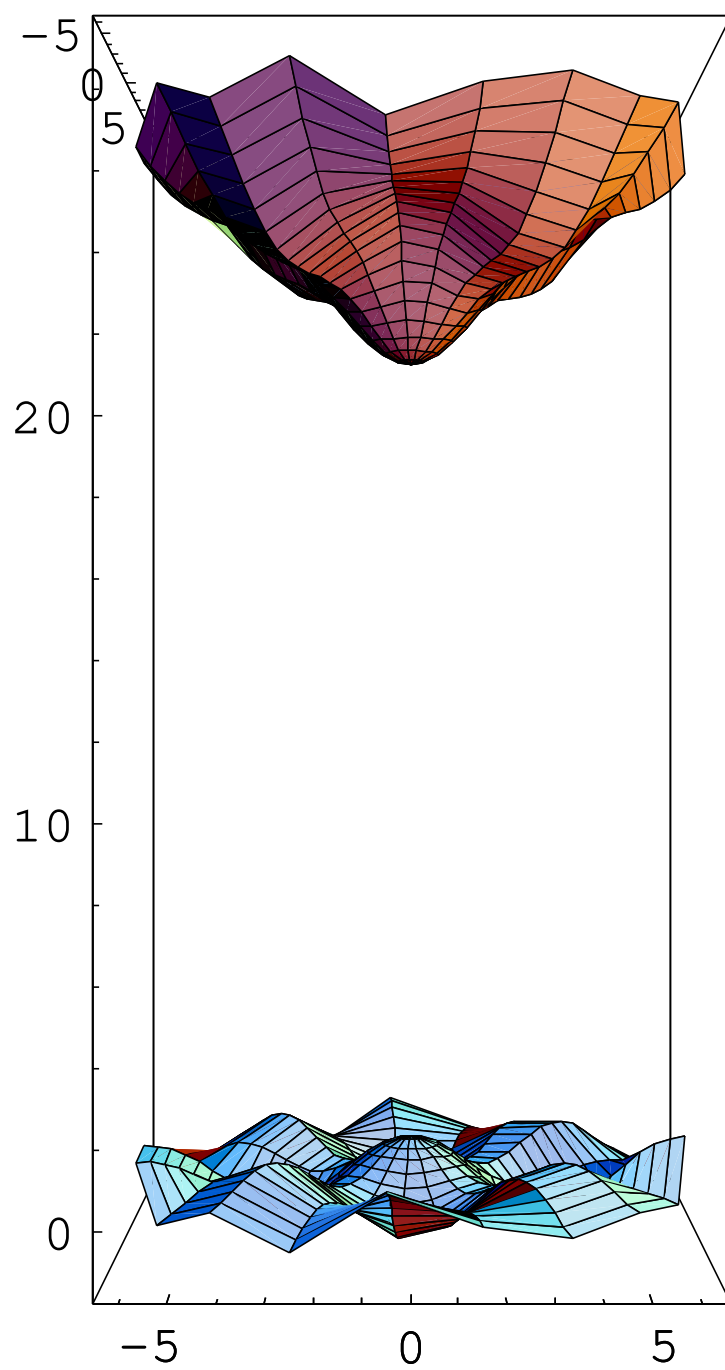


Fig. III - 8. Simulação de uma ponta monoatômica com ponto próximo exatamente acima de uma protrusão de uma amostra atômica plana.

Afirma-se às vezes que os limites de resolução (horizontal e vertical), na prática, não correspondem à dimensão da *estrutura mínima distinguível* da imagem pois a precisão experimental do valor de tal dimensão é de fato limitada pela relação sinal-ruído.^{27,28} Isto é um fato, do mesmo modo que os limites de resolução de um microscópio óptico são limitados pelo estado de suas lentes: obviamente, pareceres desta espécie não são úteis do ponto de vista de compreensão do fenômeno envolvido. Não é, portanto, no conceito de estrutura mínima distinguível que se fundamentou todo o desenvolvimento até aqui, não havendo necessidade de alterar este enfoque em proveito de um fator extrínseco, como a relação sinal-ruído.

Como sugere Tersoff,²⁷ admite-se que as rugosidades atômicas dos eletrodos estejam no limite mínimo, tal que se possa linearizar o processo de formação de imagem, o que é perfeitamente compatível com o objetivo de avaliar os limites de resolução.

A Fig. III - 8 simula eletrodos de onda s , com uma ponta monoatômica (cristal de orientação aproximada [111]), cujo ponto próximo se localiza exatamente acima de uma protrusão de uma superfície atômica plana monoatômica (cristal de orientação aproximada [100]).

5.1. Superposição de primeira ordem.

Para facilitar, supõe-se no que segue sempre o caso de polarização reversa (PR), caso em que a superposição dos observáveis dos estados $|\psi_a\rangle$ da amostra e $|\psi_p\rangle$ da ponta, que influenciem o tunelamento exprimem-se por:

$$\sum_a \left| \langle r, \varphi, z | \psi_a \rangle \right|^2 \equiv \sum_a \left| \langle \psi_a | \psi_a \rangle \right|^2 \equiv \sum_a \left| \langle \psi_a | \psi_a \rangle \right|, \quad (36a)$$

$$\sum_p \left| \langle r, \varphi, z | \psi_p \rangle \right|^2 \equiv \sum_p \left| \langle \psi_p | \psi_p \rangle \right|^2 \equiv \sum_p \left| \langle \psi_p | \psi_p \rangle \right| \therefore \quad (36b)$$

$$\delta(r, \phi, z) = \left| \sum_a |\langle r, \phi, z | \psi_a \rangle|^2 - \sum_p |\langle r, \phi, z | \psi_p \rangle|^2 \right| = \left| \sum_a |\langle \psi_a | \psi_a \rangle| - \sum_p |\langle \psi_p | \psi_p \rangle| \right|, \quad (36c)$$

calculados sobre as superfícies eletródicas respectivas, sendo δ substituído nas equações de RH e RV, tanto topográficas quanto espectroscópicas.

As funções de onda de amostra e ponta podem ser consultadas na literatura, a exemplo do procedimento de G. Doyen *et al.*,²⁹ para o desenvolvimento mais detalhado do procedimento aqui exposto. Tal desenvolvimento não se faz aqui, por não ser o objetivo presente.

De qualquer forma, parece prescindível tentar buscar soluções baseadas em funções de superfície especiais, como o fizeram Doyen *et al.*,²⁹ no caso de Al (111), em que se verificou a existência de caudas extremamente longas para $|\psi|^2$ (da ordem de 1,0 a 1,5 distâncias interatômicas, no caso de funções de onda de estados M e Γ , a ~ -9 eV até ~ -3 eV), segundo Mednick e Kleinman.³⁰

5.2. Superposição de segunda ordem.

Caso o potencial efetivo se altere sensivelmente, devido à interação das funções de onda (estados) de ponta $|\psi_p\rangle$ e de amostra $|\psi_a\rangle$, o potencial dado pela Eq. (1), até aqui supostamente inalterado, exceto pela superposição de primeira ordem acima (no cálculo de corrente), deve incluir um potencial de “perturbação”.

Neste caso, supondo as funções de onda das superfícies eletródicas normalizadas para as respectivas densidades de estados, o novo potencial V' deveria ser:

$$\begin{aligned} V' &= V(z) + q_e \left| \sum_p \lambda_p \langle r, \phi, z | \psi_p \rangle + \sum_a \lambda_a \langle r, \phi, z | \psi_a \rangle \right|^2 = \\ &= V(z) + q_e \left[\sum_a |\lambda_a|^2 \langle \psi_a | \psi_a \rangle + \sum_p |\lambda_p|^2 \langle \psi_p | \psi_p \rangle + 2 \operatorname{Re} \left(\sum_{a,p} \lambda_p \lambda_a^* \langle r, \phi, z | \psi_p \rangle \langle r, \phi, z | \psi_a \rangle^* \right) \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= V(z) + q_e \left[\sum_a |\lambda_a|^2 \left| \langle r, \phi, z | \psi_a \rangle \right|^2 + \sum_p |\lambda_p|^2 \left| \langle r, \phi, z | \psi_p \rangle \right|^2 + \right. \\
&\quad \left. + 2 \operatorname{Re} \left(\sum_{a,p} \lambda_p \lambda_a^* \langle r, \phi, z | \psi_p \rangle \langle r, \phi, z | \psi_a \rangle^* \right) \right],
\end{aligned}
\tag{37}$$

onde $V(z)$ é o potencial ponta-amostra (1) e a parcela “perturbativa” representa as eventuais interações entre os estados de ponta e amostra, no tratamento usual ponderadas por escalares (arbitrários) λ_p e λ_a , respectivamente;²¹ esta última quantidade pode não ser desprezível, quer quando houver transições eletrônicas entre os respectivos estados durante o tunelamento, quer se a superposição das funções de onda dos eletrodos alterar sensivelmente o potencial sentido por um elétron em tunelamento, tal que sejam considerados todos os efeitos de interferência.^{22,31}

Superposições de ordem superior, naturalmente, podem requerer a consideração de aglomerados atômicos para a ponta,³¹ e eventualmente mesmo de estados de corpo, ou não-superficiais (de ambos os eletrodos), que possam ser importantes numa espectroscopia mais detalhada, como no próprio caso de uma discussão direcionada a estados não-superficiais, não tratados neste trabalho.

A formulação pelo método KKR, como já foi dito, não é suficiente para explicar, senão qualitativamente, os resultados experimentais; em suma, à primeira vista, é como se o espalhamento múltiplo dos elétrons em tunelamento não explicasse as rugosidades observadas.²⁹

Para a solução deste dilema, a tendência mais comum dos pesquisadores que com ele se debatem, tem sido, quase exclusivamente, recorrer a estados de superfície (orbitais)²⁹ que, grosso modo, possam representar uma ponta mais aguçada (ex.: p_z , d_{z^2} , etc.). Para tanto, argumentos os mais diversos têm sido utilizados para justificar a ocorrência desses estados, o que nem sempre corresponde à situação experimental e, mesmo quando corresponde, os resultados simplesmente não correspondem aos experimentos.

Quase todos os modelos propostos que tivemos oportunidade de conhecer, invariavelmente recorrem a algum argumento que envolva uma *diminuição* da barreira efetiva, e portanto um incremento relativo de corrente. Chen³² chega a propor a *canalização* como um mecanismo corriqueiro em MTE, subvertendo o próprio nome da técnica; não obstante, seus resultados não foram mais bem sucedidos que os dos demais,²⁹ como também já foi dito, conquanto sejam trabalhos de tão elevada qualidade.

Parece haver uma boa chance da chave para o problema encontrar-se simplesmente na expressão (37) acima: como se pode observar, o potencial (“perturbativo”) proposto é essencialmente *multicorpuscular*, ou seja, a presença de orbitais salientes de ponta e/ou amostra, não implicam meramente em flutuações da espessura da barreira; outrossim, a interação *repulsiva* entre os ditos orbitais deve necessariamente modelar-se como um incremento da altura efetiva da barreira, notavelmente os estados do eletrodo carregado negativamente.

No caso de polarização reversa, é de se esperar que, para eletrodos de idêntica constituição material, exceto pelos efeitos geométricos (responsáveis inclusive pela corrente de difusão modelada pelo termo $d\delta/dr$ para RH no Cap. II), valha a desigualdade $|\lambda_a|^2 |\langle \psi_a | \psi_a \rangle| \geq |\lambda_p|^2 |\langle \psi_p | \psi_p \rangle|$; o que sugere um correspondente predomínio da resolução espectroscópica da amostra, neste caso, e em geral, do eletrodo negativamente polarizado.

Vale salientar que este resultado foi discutido qualitativamente no Cap. II, sem recurso à combinação linear de orbitais atômicos³¹ proposta em (36a), e muito menos a contribuição de aglomerados atômicos da ponta, estados não superficiais,³¹ etc. Acresce que a superposição (inclusive dos aglomerados) pode explicar a resolução em termos de uma diminuição relativa da corrente normalizada e incremento de sua derivada em relação à distância intereletródica, em consequência de um espessamento da barreira. Este último efeito, quase certamente, está implícito no tratamento de Masaru Tsukada *et al.*,³¹ bem-sucedido na explicação das imagens ditas “anormais” de grafite, exceto que estes autores incluem o efeito da contribuição dos átomos não superficiais da ponta.

No caso de diamante tipo-p, por exemplo, os estados da ponta (PD) devem predominar na interação, forçando a injeção de elétrons, assim espalhando ou distribuindo, eventualmente, a corrente média em relação ao ápice da ponta (eixo z , no modelo aqui

proposto). O aumento da altura da barreira, neste caso, poderia significar mesmo um choque entre ponta e amostra, pois, mais do que ampliar a resolução, um incremento da barreira pode decorrer do fato da ponta estar localmente sobre uma região, da amostra, de baixa condutividade, ou isolante, devido à relativa distância dos dopantes no substrato, em relação à região de tunelamento local.

Isto não significa uma negação dos mecanismos supracitados, que supõem uma diminuição da barreira efetiva. Alguns destes mecanismos provavelmente ocorrem na prática, mas seria difícil considerar a concorrência de todos os mecanismos propostos, juntamente com o complementar deles, representado por (37) acima. Se o mecanismo predominante será o repulsivo aqui proposto ou não, é caso para estudos mais detalhados, caso a caso. De qualquer forma, o desenvolvimento desde o Cap. I sugere que o aumento da altura da barreira, quiçá surpreendentemente, aumenta a sensibilidade da corrente e, com isto, aumenta a resolução, dentro de certos limites, é claro.

As interações entre os estados de superfície de fato tendem a representar geralmente um aumento efetivo local da altura da barreira vista por um elétron em tunelamento, por exemplo, nas proximidades de um orbital fortemente ligado,³³ ou onde for difícil ou improvável a canalização, no extremo oposto; reciprocamente, o efeito tende a ser uma diminuição efetiva local da barreira. Tais casos extremos são ainda compatíveis com a hipótese de ser a corrente de tunelamento proporcional à densidade de estados.²²

Mesmo no caso de ondas-s de superfície, os estados são localmente detectáveis (topográfica e, em particular, espectroscopicamente) em primeira ordem de aproximação, uma vez que se selecione o ponto em que dj/dz ao menos iguale a variação correspondente a um dado experimento; por exemplo, os 10% referidos por Doyen *et al.*²⁹

Há contudo um procedimento simples e ilustrativo, na prática, para a compreensão do significado físico de (37), que se expõe a seguir.

6. Condutância normalizada.

Considerando o hamiltoniano de “perturbação” representado por V acima, toma-se inicialmente a expressão de *condutividade normalizada* em MTE:

$$s = \frac{\partial I / \partial V}{I/V} = R_t \frac{\partial I}{\partial V}, \quad (38a)$$

onde R_t é a resistência equivalente da barreira; naturalmente, para o novo potencial, substitui-se, expressão esta desenvolvida para o caso de eletrodos metálicos (“jellium”), pela expressão experimental:

$$s' = \frac{\partial I / \partial V'}{I/V'} = R_t' \frac{\partial I}{\partial V}; \quad (38b)$$

se os valores de corrente estiverem mutuamente normalizados (daí representar-se este valor sem plica, i.e., I e não I' nas duas últimas expressões acima), a expressão:

$$|s' - s| = \left| \frac{\partial I / \partial V'}{I/V'} - \frac{\partial I / \partial V}{I/V} \right| = \left| \frac{1}{I} \left(V' \frac{\partial I}{\partial V'} - V \frac{\partial I}{\partial V} \right) \right| \approx \left| \left(R_t' - R_t \right) \frac{\partial I}{\partial V} \right|, \quad (38c)$$

onde a última aproximação só vale no limite de resolução, embora seja de esperar sua validade aproximada sempre que se avalie a condutividade normalizada não-localmente, i.e., pelo procedimento de se tomar uma média sobre alguma superfície finita da amostra, como é o procedimento comum.³⁴ No caso de um levantamento de espectroscopia local, a última aproximação, em geral, não vale para toda a região de polarização.

Dado seu caráter isolante, dificilmente uma amostra de diamante intrínseco é passível de estudo por MTE; no DSIF, Baranauskas *et al.*³⁵ examinaram por microscopia de força atômica uma amostra policristalina crescida por CVD (“chemical vapour deposition”). Os contornos de grãos de amostras policristalinas permitem contudo a obtenção de corrente e, portanto, estudos topográficos e espectroscópicos da amostra;³⁶ amostras com maiores grãos monocristalinos apresentam curvas $I \times V$ com caráter

retificador, mesmo que a polarização direta (PD) seja suficiente para ultrapassar a banda proibida, fenômeno que se atribui³⁶ a um encurvamento de banda na superfície.

Parte do caráter retificador, contudo, é puramente geométrico, uma vez que a barreira é maior na polarização reversa, como se discutiu no Cap. I. Doi *et al.*³⁴ e Rodrigues³⁹ estudaram diamante policristalino tipo-p por MTE. Nota-se³⁹ que o comportamento retificador para amostra de diamante dopado apresenta assimetria análoga à dos eletrodos metálicos. A dopagem tipo-p parece reforçar o efeito de retificação. Ademais, não sendo nula a derivada da curva $I \times V_T$ nas proximidades de $V_T = 0$,³⁹ forçoso é concluir tratar-se de uma amostra relativamente ruim, i.e., com grãos pequenos, portanto muitos contornos.

Em ambos os modelos aqui propostos, cabe lembrar, a alteração de δ é uma alteração de equipotencial. Ou seja, mudar diferencialmente a equipotencial é variar δ diferencialmente, $d\delta$, na equação (38) acima; esta alteração ocorre em varredura a altura (piezelétrica) constante, e (38) indica a função que modula os efeitos que se superpõem à densidade de estados local.

Quanto às expressões aqui deduzidas, cabe acrescentar um comentário sobre uma possibilidade de desenvolvimento: Rodrigues³⁹ verificou um interessante fenômeno de influência da iluminação ambiente sobre a corrente de tunelamento em sua amostra de diamante dopado tipo-p. Sem detalhar a origem física do fenômeno, cabe comentar que o modelamento deste efeito é prontamente exequível pela introdução de um *potencial óptico* (em sua acepção quântica, apesar de soar como um trocadilho), diretamente no fator exponencial da equação variacional (20), através de uma parcela complexa no referido expoente.

A parcela quadrática em (18) seria imaginária, no caso de colapso do nível de Fermi, o que representaria uma interpretação física do potencial óptico observado por Rodrigues.³⁹ Em geral envolvendo campos de calibre,²¹ o mesmo raciocínio vale para o caso de emissão termiônica.

Capítulo IV

Conclusões e Propostas para Novos Trabalhos.

1. Conclusões.

Neste trabalho, foi proposto um potencial não linear ponta-amostra como modelo do espaçamento intereletródico típico de experimentos de microscopia de tunelamento de elétrons (MTE). O potencial deduzido leva em conta efeitos de assimetrias geométricas das superfícies dos eletrodos de ponta e amostra e os efeitos de força imagem eletrostática normalmente desprezados em trabalhos de MTE.

Seguiu-se uma formulação analítica dos diferentes casos de resolução em MTE, a saber, resoluções vertical e lateral, para os respectivos modos de operação espectroscópico e topográfico. O formalismo proposto para análise de resolução é essencialmente fenomenológico, portanto independente do modelo adotado e do método de solução adotado para calcular a corrente a partir do modelo, embora requeira um resultado analítico, condição suficiente mas não necessária, para sua maior eficácia.

Finalmente, um novo método de cálculo da equação de Schrödinger independente do tempo foi proposto, tendo em vista o potencial ponta-amostra deduzido. O método consiste em separar o hamiltoniano em duas parcelas, uma envolvendo o laplaciano da equação de Riccati equivalente à de Schrödinger, e a outra correspondente a um resíduo, tratado analogamente a um problema de variações, estabelecendo condições estacionárias a uma integral de fase. Para o cálculo da corrente, uma vez que a aplicação do procedimento a rigor se restringe a condições estacionárias ou quase-estacionárias, adota-se um artifício, a partir das condições de contorno, que relaxa as restrições estacionárias.

2. Propostas para novos trabalhos.

Aplicar outras funções Φ à parcela *eikonal* da formulação desenvolvida no Cap. III, inclusive os casos $\Phi = \beta.\zeta$ (mencionado anteriormente), extensões trigonométricas e, em geral, casos quase-estacionários que correspondam a outras condições de contorno, bem como efetuar cálculos de corrente com superposição de funções de onda eletródicas com número quântico azimutal $m = 0$,³⁷ e em particular às *ondas s*, por ser este o caso mais polêmico na literatura, quando se trata de explicar a resolução experimental.

Análise quantitativa para outras ondas, de número quântico azimutal nulo (e.g., p_z , d_{z2}), com vistas a ampliar o escopo do formalismo considerado. Interessante verificar se o tratamento aqui apresentado confirma ser desprezível a contribuição à corrente³⁷ de ondas com $m \neq 0$.

Verificar a exequibilidade de calcular funções de onda de outros sistemas (atômicos, moleculares, nucleares, partículas elementares etc.) a partir do procedimento aqui exposto.

Investigar o mecanismo predominante nas interações ponta-amostra (repulsivo, adesivo), o que requer estudos mais detalhados, caso a caso.

Verificar os limites de validade da aproximação da corrente espectroscópica de tunelamento como densidade local de estados.²² Este resultado pode ser obtido pelos meios relativamente simples aqui expostos, cabendo averiguar sua compatibilidade com a análise trabalhosa e declaradamente ‘desajeitada’ (“cumbersome”) de Noguera,³⁸ baseado no formalismo de funções de Green.

Comparar as curvas $I \times V$, e de condutância normalizada, obtidas pelos modelos aqui desenvolvidos com resultados experimentais, e.g. os do laboratório do DSIF, obtidos com amostras de diamante dopado tipo-p, por C.R. Rodrigues³⁹ e por I. Doi *et al.*³⁴ O objetivo é distinguir a informação espectroscópica e a geométrica.

Modelar a influência da iluminação ambiente,³⁹ e o caso de emissão termiônica a partir de seu limiar, por campos de calibre,²¹ superpondo uma parcela complexa no fator exponencial da equação variacional (20), cuja parcela quadrática em (18) deve ser imaginária, no caso de colapso do nível de Fermi.

-
- ¹ Z. H. Huang, T. E. Feuchtwang, P. H. Cutler, and E. Kazes, J. Vac. Sci. Technol. **A 8** (1), Jan/Feb 1990.
- ² David Bohm (1917-1992) *Quantum Theory*, New York: Prentice-Hall (1951).
- ³ Siegfried Flügge, *Practical Quantum Mechanics*, New York, Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag (1974).
- ⁴ Carl M. Bender, Steven A. Orszag, *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers*, McGraw-Hill (1978).
- ⁵ Max Born (1882-1970), *Atomic Physics*, Glasgow: Blackie & Son (1935; 8th ed. 1969); N. Y.: Dover (1989).
- ⁶ N. Fröhman, P. O. Frohman, *JWKB Approximation*, Amsterdam: North-Holland Publishing Co. (1965). *Apud* ref. 7
- ⁷ Eugen Merzbacher, *Quantum Mechanics*, N. Y.: John Wiley & Sons (1.st ed., 1961; 2.nd, 1970).
- ⁸ Gregor Wentzel (1898-1878), “Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik”, *Zeitschrift für Physik*, **83** (1926), Ss. 518-29.
- ⁹ C. J. Chen, J. Vac. Sci. Technol. **A 9**, No. 1 (Jan/Feb 1991) 44-50; *Mod. Phys. Lett. B*, Vol. 5, No. 2 (1991) 107-115.
- ¹⁰ Wolfgang Yourgrau, Stanley Mandelstam, *Variational Principles in Dynamics and Quantum Theory*, New York: Dover Publications, Inc. (1979; 3.rd ed. 1968).
- ¹¹ Georg Joos, *Theoretical Physics*, London: Blacie & Son Ltd. (1934; repr. 1940-7). O cap. IV (pp. 68-71) apresenta o problema fundamental do Cálculo de Variações e sua solução (equação diferencial de Euler-Lagrange).
- ¹² George Brown Arfken, Hans-Jurgen Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, San Diego: Academic Press (4th ed. 1995; 1985, 1970, 1966). Dedicar o cap. 17 ao Cálculo de Variações, num tratamento muito similar ao da ref. 11.
- ¹³ I.S. Sokolnikoff, R.M. Redheffer, *Mathematics of Physics and Modern Engineering*, 2.nd ed., Tokyo: McGraw-Hill-Kogakusha Ltd. (1958- 1966). Apresenta o Cálculo de Variações às pp. 350-4.
- ¹⁴ Erwin Schrödinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem”, *Annalen der Physik*, IV (Vierte Folge (1926): “(Erste Mitteilung)” Band **79** n.^o 4 (Viertes Heft), Ss. 361-76; “(Zweite Mitteilung)” Band **79** n.^o 6 (Sechstes Heft), 489-527; “(Dritte Mitteilung)” Band **80** n.^o 13 (Dreizehntes Heft), Ss. 437-90; “(Vierte Mitteilung)” Band **81** n.^o 18 (Achtzehntes Heft), Ss. 109-39.
- ¹⁵ Robert Eisberg, Robert Resnick, *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, R. J.: Campus (4^a ed. 1988). Trad. de: *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles*, John Wiley & Sons, Inc. 1974).
- ¹⁶ Gerhard Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I. Spectra of Diatomic Spectra*, N. Y.: Van Nostrand Reinhold Co. (2nd ed. 1950; 1st ed. 1939).
- ¹⁷ Walter A. Harrison, *Solid State Theory*, N. Y.: Dover (1980); or. ed.: McGraw-Hill, Inc. (1970).
- ¹⁸ Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, Fort Worth: Saunders College Publishing, Harcourt Brace College Publishers (1976).
- ¹⁹ Thomas S. Kuhn, *A Estrutura das Revoluções Científicas*, “Coleção Debates”, Ed. Perspectiva.
- ²⁰ C.B. Duke, *Tunneling in Solids*, New York: Academic Press (1969).
- ²¹ Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë, *Quantum Mechanics*, 2 vol.^s, New York: John Wiley & Sons (1977).
- ²² J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983); *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- ²³ J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- ²⁴ J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- ²⁵ G. Binnig, H. Rohrer, *Physica* **127B**, 37 (1984).
- ²⁶ N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **34**, No. 8, 5947-50 (15 October 1986).
- ²⁷ J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, 1052 (1989).
- ²⁸ P.K. Hansma, J. Tersoff, *J. Appl. Phys.* **61**, R1 (1987).
- ²⁹ G. Doyen, E. Koetter, J.P. Vigneron, M. Scheffler, *Appl. Phys. A* **51**, 281 (1990).
- ³⁰ Kenneth Mednick, Leonard Kleinman, *Phys. Rev. B* **22**, 5768 (1980).
- ³¹ Masaru Tsukada, Katsuyoshi Kobayashi, Shuhei Ohnishi, J. Vac. Sci. Technol. **A 8**, 160 (1990).
- ³² C.J. Chen, *Mod. Phys. Lett.* **5**, 107 (1991).
- ³³ A. Baratoff, *Physica* **127 B**, 143 (1984).

-
- ³⁴ I. Doi, M.K. Franco, A.C. Peterlevitz, J.C.A. Alcócer, D. Chang, A. Carnevali Filho, C.R. Rodrigues, V.J. T.-Airoldi, V. Baranauskas, Anais do 11^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), 663 (1994).
- ³⁵ V. Baranauskas, M. Fukui, C.R. Rodrigues, N. Parizotto, V.J. Trava-Airoldi, Appl. Phys. Lett. **60**, 1567 (1992).
- ³⁶ J.M. Perez, C. Lin, W. Rivera, R.C. Hyer, M. Green, S.C. Sharma, D.R. Chopra, A.R. Chourasia, Appl. Phys. Lett. **62**, 1889 (1993).
- ³⁷ N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **58**, 45 (1987).
- ³⁸ Claudine Noguera, Phys. Rev. B **42**, 1629 (1990).
- ³⁹ César Ramos Rodrigues, Tese de Doutorado, UNICAMP.

APÊNDICE

1. Gamow (1928); Condon e Gurney (1929).

O tunelamento de partículas α por uma barreira de potencial coulombiano,^{12,3} analisado semiclassicamente (1928) por George Gamow (1904-68) e independentemente (1929) por Ronald W. Gurney e Eduard Uhler Condon (1902-74), sendo um dos poucos casos em que a integral de fase pode ser resolvida de modo exato, segue abaixo uma solução.

O cálculo da integral

$$\int \sqrt{\frac{Zze^2}{r} - E} dr = \sqrt{E} \int \sqrt{\frac{Zze^2}{Er} - 1} dr \quad (1a)$$

para $E = \text{cte.}$, reduz-se ao cálculo da integral

$$\int \sqrt{\frac{Zze^2}{Er} - 1} dr, \quad (1b)$$

integrável por partes. Com a substituição de variáveis:

$$\alpha \equiv \frac{E}{Zze^2} \therefore u^2 \equiv \frac{Er}{Zze^2} \equiv \alpha \cdot r \therefore u \equiv \sqrt{\frac{Er}{Zze^2}} \equiv \sqrt{\alpha \cdot r} \therefore 2u \cdot du = \frac{E}{Zze^2} dr \equiv \alpha \cdot dr, \quad (2a-d)$$

calcula-se (1b) na forma:

$$\int \sqrt{u^{-2} - 1} \cdot dr = r \sqrt{u^{-2} - 1} - \int r \frac{1}{2} (u^{-2} - 1)^{-1/2} (-2u^{-3}) du =$$

$$r\sqrt{u^{-2}-1} + \int \frac{r.u^{-2} du}{u\sqrt{u^{-2}-1}} = r\sqrt{u^{-2}-1} + \int \frac{r.u^{-2} du}{\sqrt{1-u^2}}; \quad (3a)$$

mas, conforme (2 a,b):

$$r.u^{-2} \equiv r \frac{Zze^2}{Er} \equiv \alpha; \quad (3b)$$

logo, substituindo (3b) em (3a):

$$\int \sqrt{u^{-2}-1}.dr = r\sqrt{u^{-2}-1} + a \int \frac{du}{\sqrt{1-u^2}}. \quad (3c)$$

Na última integral à direita, reconhece-se a fórmula do Cálculo elementar:

$$\frac{d}{dx} \arccos x = -\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}, \quad (3d)$$

donde:

$$\int \sqrt{u^{-2}-1}.dr = r\sqrt{u^{-2}-1} - a .\arccos u; \quad (3e)$$

substituindo (2c) em (3e) e esta em (1a):

$$\begin{aligned} \sqrt{E} \int \sqrt{\frac{Zze^2}{Er}-1} dr &= \sqrt{E} . r \sqrt{\frac{Zze^2}{Er}-1} - \sqrt{E} \frac{Zze^2}{E} \arccos \sqrt{\frac{rE}{Zze^2}} = \\ r \sqrt{\frac{Zze^2}{r}-E} - \frac{Zze^2}{\sqrt{E}} \arccos \sqrt{\frac{rE}{Zze^2}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Aplicando os limites de integração, cumpre observar que:

$$r_T = \frac{Zze^2}{E}, V(r_T) = E \Rightarrow \sqrt{\frac{Zze^2}{r_T} - E} = 0; \sqrt{\frac{r_T E}{Zze^2}} = 1 \Rightarrow \arccos \sqrt{\frac{r_T E}{Zze^2}} = 0; \quad (5a)$$

portanto:

$$\begin{aligned} & \int_R^{r_T} \sqrt{\frac{Zze^2}{r} - E} . dr = \\ & = r_T \sqrt{\frac{Zze^2}{r_T} - E} - R \sqrt{\frac{Zze^2}{R} - E} - \frac{Zze^2}{\sqrt{E}} \arccos \sqrt{\frac{r_T E}{Zze^2}} + \frac{Zze^2}{\sqrt{E}} \arccos \sqrt{\frac{RE}{Zze^2}} = \\ & = 0 - R \sqrt{\frac{Zze^2}{R} - E} - 0 + \frac{Zze^2}{\sqrt{E}} \arccos \sqrt{\frac{RE}{Zze^2}} \therefore \end{aligned} \quad (5b)$$

$$\therefore \int_R^{r_T} \sqrt{\frac{Zze^2}{r} - E} dr = \frac{Zze^2}{\sqrt{E}} \arccos \sqrt{\frac{RE}{Zze^2}} - R \sqrt{\frac{Zze^2}{R} - E} . \quad (5c)$$

Finalmente, o coeficiente de transmissão WKB no caso de tunelamento de partículas α por um potencial coulombiano escreve-se:

$$\begin{aligned} D &= \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m} \int_R^{r_T} \sqrt{\frac{Zze^2}{r} - E} . dr \right) = \\ &= \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m} \left(\frac{Zze^2}{\sqrt{E}} \arccos \sqrt{\frac{RE}{Zze^2}} - R \sqrt{\frac{Zze^2}{R} - E} \right) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Mukhin¹ expressa D de forma abreviada como $D = \exp (-2g\gamma)$, onde: $g = R/\tilde{\lambda}_B$, com $\tilde{\lambda}_B$ representando o comprimento de onda de de Broglie da partícula α :

$$\tilde{\lambda}_B = \frac{\hbar}{p_B} = \sqrt{\frac{\hbar^2 R}{2mZze^2}}, \quad (7a)$$

$$\gamma = \frac{Zze^2}{\sqrt{RE}} \arccos \sqrt{\frac{RE}{Zze^2}} - \sqrt{1 - \frac{RE}{Zze^2}}. \quad (7b)$$

Como E é a energia cinética da partícula α a grandes distâncias do núcleo, Mukhin adota a notação $E = T$, oriunda da notação clássica em Mecânica.

2. ALINHAMENTO EM RAMPA DO NÍVEL DE FERMI.

2.1. EQUAÇÃO DE CORRENTE PARA $\alpha \neq 0$ E $\beta = 0$.

A partir da expressão:

$$\begin{aligned} \Psi_\beta &= \left[\frac{(\eta - z_+)^{(\eta - z_+)^2}}{(\eta + z_+)^{(\eta + z_+)^2}} \frac{(\eta + z_-)^{(\eta + z_-)^2}}{(\eta - z_-)^{(\eta - z_-)^2}} \right]^{2mV_0/\hbar^2} \exp \left[\frac{2m}{\hbar^2} \eta V_0 \delta \pm \frac{\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi - E)} \right] = \\ &= \Psi_0 \exp \left[\pm \frac{\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi - E)} \right], \end{aligned} \quad (1)$$

já desenvolvida para os respectivos eletrodos z_+ e z_- , com $\delta = z_+ - z_-$, onde:

$$\Psi_0 = \left[\frac{(\eta - z_+)^{(\eta - z_+)^2}}{(\eta + z_+)^{(\eta + z_+)^2}} \frac{(\eta + z_-)^{(\eta + z_-)^2}}{(\eta - z_-)^{(\eta - z_-)^2}} \right]^{mV_0/\hbar^2} \exp \left(\frac{2m}{\hbar^2} \eta V_0 \delta \right) \therefore \quad (2)$$

$$|\Psi_\beta|^2 = |\Psi_0|^2 \exp \left[\pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi - E)} \right], \quad (3)$$

aplicam-se as fórmulas:⁴

$$\begin{aligned}
& \int \exp \left[\pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi - E)} \right] dE = \\
& = \frac{\hbar^2}{4m\delta^2} \left[1 \mp \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi - E)} \right] \exp \left[\pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi - E)} \right], \tag{4}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int (E_F - E) \exp \left[\pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi - E)} \right] dE = \frac{\hbar^2}{4m\delta^2} \left\{ \left[1 \mp \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi - E)} \right] + \right. \\
& \left. + \frac{\hbar^2}{16m\delta^2} \left\{ 3 + \left[3 \mp \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi - E)} \right]^2 \right\} \right\} \exp \left[\pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi - E)} \right], \tag{5}
\end{aligned}$$

ao cálculo da expressão de corrente:

$$\begin{aligned}
j_\alpha &= \frac{4\pi}{h^3} m q_e \left[V_T \int_0^{E_F - V_T} |\Psi_\alpha|^2 dE + \int_{E_F - V_T}^{E_F} (E_F - E) |\Psi_\alpha|^2 dE \right] = \\
&= |\Psi_0|^2 \frac{q_e V_T}{4\pi h \delta^2} \left\{ \left[1 \mp \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(\phi + V_T)} \right] \exp \left[\pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(\phi + V_T)} \right] + \right. \\
&+ \left[-1 \pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi)} \right] \exp \left[\pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi)} \right] \Big\} + \\
&- |\Psi_0|^2 \frac{q_e V_T}{4\pi h \delta^2} \left\{ \left[1 \mp \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(\phi + V_T)} \right] \exp \left[\pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(\phi + V_T)} \right] + \right. \\
&+ |\Psi_0|^2 \frac{q_e \hbar}{128\pi^2 m \delta^4} \left[3 + \left(3 \mp \frac{4\delta}{\hbar} \sqrt{2m\phi} \right)^2 \right] \exp \left(\pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m\phi} \right) + \\
&- |\Psi_0|^2 \frac{q_e \hbar}{128\pi^2 m \delta^4} \left\{ 3 + \left[3 \mp \frac{4\delta}{\hbar} \sqrt{2m(\phi + V_T)} \right]^2 \right\} \exp \left[\pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(\phi + V_T)} \right] \Big\} = \\
&= |\Psi_0|^2 \left\{ - \frac{q_e V_T}{4\pi h \delta^2} \left[1 \mp \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi)} \right] \exp \left[\pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \phi)} \right] + \right. \\
&+ \frac{q_e \hbar}{128\pi^2 m \delta^4} \left[3 + \left(3 \mp \frac{4\delta}{\hbar} \sqrt{2m\phi} \right)^2 \right] \exp \left(\pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m\phi} \right) +
\end{aligned}$$

$$-\frac{q_e \hbar}{128 \pi^2 m \delta^4} \left\{ 3 + \left[3 \mp \frac{4\delta}{\hbar} \sqrt{2m(\phi + V_T)} \right]^2 \right\} \exp \left[\pm \frac{2\delta}{\hbar} \sqrt{2m(\phi + V_T)} \right]. \quad (6)$$

Da solução algébrica de (6), interessa sistematicamente o sinal inferior nas indefinições de sinal.

2.2. EQUAÇÃO DE CORRENTE PARA $\alpha = 0$ E $\beta \neq 0$.

Novamente, parte-se da expressão (1), mas agora aplicando as fórmulas:

$$\int \exp \left[\pm \frac{2m}{\hbar^2} (E_F + \phi - E) z^2 \right] dE = \frac{\mp \hbar^2}{2mz^2} \exp \left[\pm \frac{2m}{\hbar^2} (E_F + \phi - E) z^2 \right], \quad (7)$$

$$\int (E_F - E) \exp \left[\pm \frac{2m}{\hbar^2} (E_F + \phi - E) z^2 \right] dE = \frac{\pm \hbar^2}{2mz^2} \left(E - E_F \pm \frac{\hbar^2}{2mz^2} \right) \exp \left[\pm \frac{2m}{\hbar^2} (E_F + \phi - E) z^2 \right], \quad (8)$$

ao cálculo da corrente:

$$\begin{aligned} j_\beta &= \frac{4\pi}{h^3} m q_e \left[V_T \int_0^{E_F - V_T} |\psi_\beta|^2 dE + \int_{E_F - V_T}^{E_F} (E_F - E) |\psi_\beta|^2 dE \right] = \\ &= |\psi_0|^2 \frac{q_e}{\pi h \delta^2} \left\{ V_T \exp \left[\pm \frac{m \delta^2}{\hbar^2} (E_F + \phi) \right] - \left(2V_T + \frac{\hbar^2}{mz^2} \right) \exp \left[\pm \frac{m \delta^2}{\hbar^2} (E_F + \phi) \right] + \exp \left(\pm \frac{m \delta^2}{\hbar^2} \phi \right) \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

3.1. INTEGRAÇÃO DA PARCELA DE POTENCIAL DA EQUAÇÃO DE RICCATI E DO HAMILTONIANO.

A primeira integração (da integral de fase), correspondente à parcela de potencial fornece:

$$\varphi \equiv \varphi' \equiv \frac{d\varphi}{dt} = \int_0^{\varphi} [\ln|1-t| - \ln|1+t|] dt = c_1 \cdot \varphi - (1-\varphi) \ln|1-t| - (1+\varphi) \ln|1+t|, \quad (1)$$

e a segunda integração:

$$\varphi = \iint \left(\frac{d}{dt} \varphi \right) d^2 t = \frac{c_1}{2} \varphi^2 + c_2 \varphi + \frac{1}{2} (1-\varphi)^2 \ln|1-\varphi| - \frac{1}{2} (1+\varphi)^2 \ln|1+\varphi| \therefore \quad (2a)$$

$$\therefore \varphi = \varphi + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{(1-\varphi)^{(1-\varphi)^2}}{(1+\varphi)^{(1+\varphi)^2}} \right| = \varphi + \ln \left| \frac{(1-\varphi)^{(1-\varphi)^2}}{(1+\varphi)^{(1+\varphi)^2}} \right|^{1/2} = \varphi + \ln \left| \sqrt{\frac{(1-\varphi)^{(1-\varphi)^2}}{(1+\varphi)^{(1+\varphi)^2}}} \right|, \quad (2b)$$

onde as condições de contorno são satisfeitas para os valores das constantes arbitrárias: $c_1 = 0$, $c_2 = +1$.

Portanto a função de onda tem um fator ψ_L (solução da parcela do laplaciano, na equação de Riccati equivalente à de Schrödinger) dado por:

$$\therefore \varphi_L \sim \exp(\varphi \cdot \varphi) = \left[\frac{(1-\varphi)^{(1-\varphi)^2}}{(1+\varphi)^{(1+\varphi)^2}} \exp(2\varphi) \right]^{\varphi/2} = \left[\frac{(1-\varphi)^{(1-\varphi)^2}}{(1+\varphi)^{(1+\varphi)^2}} \right]^{\varphi/2} \exp(\varphi \cdot \varphi). \quad (3)$$

3.2. LIMITE DA PARCELA *EIKONAL* NOS PONTOS EXTREMOS DO INTERVALO $-1 \leq \zeta \leq +1$.

Considera-se inicialmente o intervalo $-1 \leq \zeta \leq +1$, no limite $\zeta \rightarrow 1^-$. Pela simetria par da função, o limite $\zeta \rightarrow -1^+$ é análogo. A função:

$$\zeta' \equiv \frac{d\zeta}{d\eta} = -\eta \cdot \left[(1-\eta) \ln|1-\eta| + (1+\eta) \ln|1+\eta| \right], \quad (1)$$

apresenta uma primeira parcela diretamente calculável no referido limite:

$$\lim_{\eta \rightarrow 1^-} \left[-\eta \cdot (1+\eta) \ln|1+\eta| \right] = -\eta \cdot \lim_{\eta \rightarrow 1^-} \left[(1+\eta) \ln|1+\eta| \right] = -\eta \cdot 2 \cdot \ln 2 \cong -1,386\eta, \quad (2)$$

e uma segunda parcela, que se pode resolver pela substituição de variável a seguir:

$$\eta \equiv \frac{1}{|1-\eta|} \Rightarrow \lim_{\eta \rightarrow 1^-} \left[-\eta \cdot (1-\eta) \ln|1-\eta| \right] = -\eta \cdot \lim_{\eta \rightarrow +\infty} \frac{1}{\eta} \ln \eta, \quad (3)$$

seguida pela aplicação da regra de L'Hospital:

$$-\eta \cdot \lim_{\kappa \rightarrow +\infty} \frac{1}{\kappa} \ln \kappa = -\eta \cdot \lim_{\kappa \rightarrow +\infty} \frac{\ln \kappa}{\kappa} = -\eta \cdot \lim_{\kappa \rightarrow +\infty} \frac{1/\kappa}{1} = -\eta \cdot \lim_{\kappa \rightarrow +\infty} \frac{1}{\kappa} = 0; \quad (4)$$

e como a função original (1) é a soma das parcelas (2) e (4), seu limite é dado por (2), c. q. d.

3.3. CONDIÇÃO DE VALIDADE DA APROXIMAÇÃO SEMICLÁSSICA APLICADA AO POTENCIAL PONTA-AMOSTRA.

No caso do potencial da equação (1), a condição de validade torna-se:

$$\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{1}{z} \frac{\partial V}{\partial \rho} = \frac{V_0}{z} \frac{d}{d\rho} \ln \left| \frac{1-\rho}{1+\rho} \right| = \frac{V_0}{z} \frac{1+\rho}{1-\rho} \frac{(-1-\rho - 1+\rho)}{(1+\rho)^2} = -\frac{2}{1-\rho^2} \therefore \quad (1)$$

$$\therefore 2 \left| \frac{E-V}{\partial V / \partial z} \right| = \frac{2z}{V_0} \left| \frac{E-V}{-2/(1-\rho^2)} \right| = \frac{z}{V_0} (1-\rho^2) \|E-V\| \ll z \quad (2)$$

¹ Stephen Gasiorowicz, *Quantum Physics*, New York: John Wiley & Sons, Inc. (1974); trata o tunelamento de partículas α por barreira coulombiana e a emissão de campo concisamente, apresentando diretamente a solução (pp. 86-93).

² Konstantin N. Mukhin (1918-), *Experimental Nuclear Physics*, Moscow: Mir (1982); oferece uma exposição do problema (pp.186-92, 545-7), mas apresenta as fórmulas sem resolvê-las e sem indicar um caminho de solução.

³ Robert Eisberg, Robert Resnick, *Física Quântica — Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, 4.^a ed., Rio de Janeiro: Campus (1988). Trata de tunelamento em geral às pp. 265-70; quanto ao tunelamento de partículas α , os autores se restringem a apresentar um gráfico do potencial coulombiano, mas apresentam os coeficientes de transmissão e de reflexão sem resolver a integral de fase (pp. 267-8).

⁴ A. Carnevali Filho, dissertação de mestrado: “Sobre o Tratamento Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) Aplicado às Assimetrias Geométricas da Microscopia de Tunelamento de Elétrons (MTE)”, UNICAMP (1992).