

Projeto para o Programa PIBIC/CNPEM 2023

Microscopia de Tunelamento em Moléculas de Porfirina Depositadas sobre Superfícies Monocristalinas

Pesquisadora Responsável: Bruna F. Baggio (bruna.baggio@lnnano.cnpem.br)
Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)

INTRODUÇÃO E ESTADO DA ARTE

Moléculas magnéticas têm sido amplamente investigadas devido ao seu potencial para aplicações em leitura, armazenamento e processamento de informações. Em termos gerais, o destaque para pesquisas envolvendo moléculas e átomos isolados no contexto tecnológico é justificado por representarem o último nível de miniaturização de dispositivos eletrônicos/spintrônicos. Visando o desenvolvimento de sistemas baseados em eletrônica molecular, é indispensável a compreensão detalhada das interações entre moléculas e superfícies, suas propriedades eletrônicas, bem como dos fenômenos relacionados com acoplamento de spin.

Os complexos metal-orgânicos são candidatos promissores para a construção de dispositivos no âmbito da spintrônica [1]. Dentre as estruturas orgânicas que vêm sendo estudadas podemos destacar as moléculas de porfirinas que, graças a geometria planar, são excelentes modelos para o estudo das propriedades físico-químicas em superfícies. Além da geometria facilitar o posicionamento nas superfícies, estas moléculas também acomodam facilmente variados átomos magnéticos no anel central [2]. As porfirinas são moléculas compostas por um macrociclo, que é formado por vinte átomos de carbono e quatro átomos de nitrogênio, ao qual podem ser adicionado grupos funcionais, como anéis fenil, por exemplo ilustrado na Figura 1. Por possuírem um centro cíclico grande, íons metálicos podem ser incorporados ao seu núcleo central, formando as metaloporfirinas. Alguns exemplos utilizados são Fe, Co, Mn, entre outros, sendo que as propriedades das metaloporfirinas são fortemente dependentes do íon metálico coordenado ao anel porfirínico.

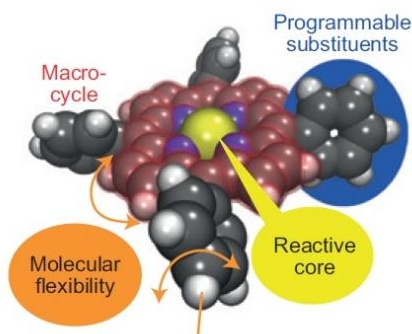


Figura 1: Representação de uma molécula de tetrafenilporfirina

Uma técnica experimental versátil para o estudo de moléculas isoladas ou em pequenas redes de monocamadas auto-organizadas é a microscopia de tunelamento por varredura (STM – Scanning Tunnelling Microscopy). O STM utiliza uma ponta de prova que possibilita explorar a densidade de estado local das amostras, o que permite obter imagens topográficas da superfície. A Figura 2 ilustra o funcionamento de um STM de maneira simplificada.

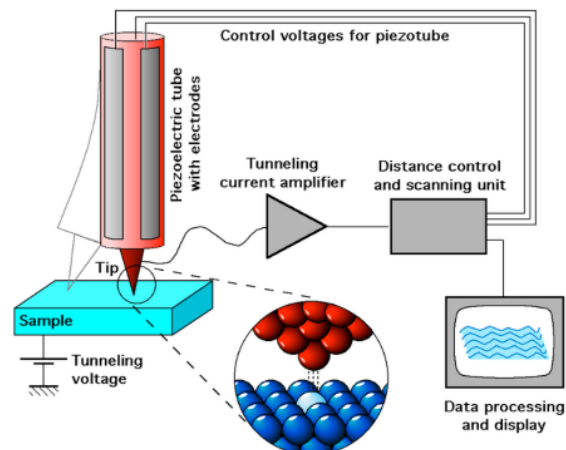


Figura 2: Ilustração dos componentes de STM escaneando uma amostra e aquisição de dados.

Em geral, o estudo de moléculas por STM envolve a deposição das moléculas sobre substratos com estrutura atômica bem conhecida, como monocristais metálicos, como exemplificado na Figura 3. É bem estabelecido na literatura que o ambiente no qual as moléculas estão adsorvidas altera fortemente as propriedades do sistema, como conformação, propriedades eletrônicas e de spin. Ao serem depositadas em uma superfície metálica, o acoplamento com os estados eletrônicos do substrato modifica e alarga os orbitais moleculares. É de grande interesse que se entenda esse acoplamento e, se possível, o controle, de modo que filmes ultrafinos isolantes (camadas espaçadoras), como o da figura 3c, têm sido utilizados para reduzir o acoplamento eletrônico entre átomos e moléculas adsorvidos em superfícies [3]. Normalmente os trabalhos nos quais esses sistemas são estudados – com camadas espaçadoras preparadas previamente à deposição das moléculas – são apenas para moléculas únicas, e em baixas temperaturas, de modo que a literatura é ainda muito escassa para rede de moléculas e em temperatura ambiente.

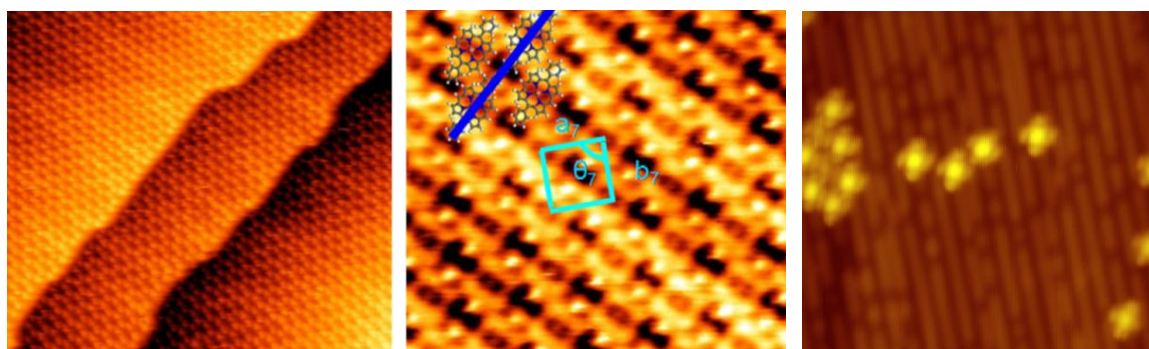


Figura 3: Imagens de STM. a) Moléculas de porfina sobre Au(111). b) Imagem obtida em região menor (ref. DOI: 10.1016/j.susc.2014.11.021) c) Camada espaçadora entre o substrato Cu(110) e as moléculas.

OBJETIVOS

Esse projeto propõe investigar o comportamento de pequenas redes de moléculas sobre superfícies em temperatura ambiente. O objetivo principal é depositar moléculas de tetrafenilporfirina de cobalto sobre substratos metálicos e utilizar filmes ultrafinos isolantes para entender a interação molécula-substrato nesses sistemas. Como objetivos específicos podemos mencionar: estudo das propriedades físicas e químicas de rede de moléculas em superfícies por técnicas de microscopia de tunelamento; investigar a influência dos diferentes substratos nas imagens topográficas das moléculas; analisar possíveis mudança de conformação; identificar o papel do átomo magnético no anel porfirínico; acessar interações entre molécula-substrato com a variação da temperatura do substrato durante a deposição.

METODOLOGIA

Serão realizados experimentos de STM de monocamadas de porfirinas em diferentes substratos. A preparação das amostras será realizada em câmaras de ultra alto vácuo com pressão de base da ordem de 10^{-10} Torr. Os monocristais utilizados como substrato serão submetidos a repetidos ciclos de desbaste iônico (sputtering) com argônio (Ar) e recozimento (annealing) até que se obtenha uma superfície limpa e uniforme. As camadas espaçadoras também serão preparadas por sputtering e annealing. Moléculas de tetrafenilporfirina de cobalto (CoTPP) na forma de pó obtidas comercialmente serão sublimadas termicamente através aquecimento lento do reservatório das moléculas numa célula de Knudsen. As moléculas podem ser depositadas mantendo os substratos em temperatura ambiente ou variando a temperatura, de modo a observar uma possível influencia na organização das redes de moléculas na superfície dependendo dos parâmetros durante a deposição.

REFERÊNCIAS

- [1] Heinrich, B.W., et al., Change of the magnetic coupling of a metal–organic complex with the substrate by a stepwise ligand reaction. *Nano letters*, 2013. 13(10): p. 4840-4843.
- [2] Auwärter, W., et al., Porphyrins at interfaces. *Nature chemistry*, 2015. 7(2): p. 105
- [3] Choi, T. and J.A. Gupta, Building blocks for studies of nanoscale magnetism: adsorbates on ultrathin insulating Cu₂N. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014. 26(39): p. 394009.