

Cálculo da taxa de ionização por campo de um átomo próximo a uma superfície metálica: aplicação ao microscópio iônico de campo

(Calculating the field ionization of an atom near a metal surface: application to the field ion microscope)

Ariel Almeida Abreu Silva¹ e A.V. Andrade-Neto²

¹Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA, Brasil

²Departamento de Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, BA, Brazil

Recebido em 17/6/2011; Aceito em 28/7/2011; Publicado em 27/2/2012

Neste trabalho calculamos a taxa de ionização (probabilidade de ionização por unidade de tempo) para um átomo próximo a uma superfície metálica submetido a um campo elétrico uniforme. A probabilidade de penetração da barreira é calculada usando a aproximação WKB. Utilizando-se um modelo simples para a energia potencial do elétron externo do átomo, mas que contém as características físicas principais do problema, obtém-se uma expressão analítica para a taxa de ionização em função da distância átomo-superfície. Apresenta-se também de forma introdutória os princípios básicos de funcionamento do microscópio iônico de campo.

Palavras-chave: ionização por campo, microscopia iônica, método WKB.

In this work we calculate the ionization rate constant (ionization probability per unit of time) as a function of the applied field (we assume a uniform field) and the atom's distance from the metal surface. In order to calculate the probability of barrier penetration we use semiclassical (WKB) approximation. We utilize one-dimensional model potential which is chosen to be a good physical representation of the real system. In addition, the field ion microscope is approached in an elementary way.

Keywords: field ionization, field ion microscopy, WKB approximation.

1. Introdução

Um átomo na presença de um campo elétrico externo suficientemente intenso (da ordem de alguns volts/ångströms) pode ser ionizado por um efeito mecânico quântico denominado tunelamento [1]. Esse processo é conhecido como *ionização por campo*. O primeiro a demonstrar essa possibilidade foi o físico americano Robert Oppenheimer em 1928. Ele considerou o átomo de hidrogênio no vácuo submetido a um campo elétrico uniforme e obteve que o efeito seria apreciável para magnitudes de campo da ordem de $0,5 \text{ V/Å}$ [2]. A partir da década de 1950, com a criação do microscópio iônico de campo, conhecido pela sigla FIM (da abreviação em inglês Field Ion Microscope) o problema de ionização por campo revestiu-se de grande interesse. O FIM foi o primeiro instrumento inventado pelo homem com capacidade de obter imagens individuais de átomos [3] e os passos que levaram ao seu desenvolvimento são brevemente relatados na Ref. [4].

O objetivo do presente trabalho é apresentar um cálculo para a taxa de ionização de um átomo próximo a uma superfície metálica, em uma situação que simula

o comportamento do microscópio iônico de campo. Utilizaremos um modelo unidimensional simples para a energia potencial de um elétron sujeito a um campo coulombiano e a um campo elétrico externo. Para o cálculo da probabilidade de penetração da barreira de potencial (tunelamento) foi utilizada a aproximação WKB.

Nesse trabalho utilizaremos o sistema de unidades atômicas no qual se faz $\hbar = m = e = 1$. Para maiores detalhes ver o Apêndice da Ref. [5].

2. Microscópio Iônico de Campo

O Microscópio Iônico de Campo (FIM) consiste de uma agulha (a amostra a ser analisada) de ponta bem afiada, colocada em uma câmara preenchida com um gás, usualmente um gás nobre como hélio ou neônio, o qual será o formador das imagens. Um esquema simplificado do FIM é mostrado na Fig. 1. Entre a ponta (a amostra) e a tela, separadas por cerca de 5 cm, é aplicada uma diferença de potencial entre 1 a 30 kilovolts. Desse modo, em regiões próximas a protuberâncias atômicas, onde o campo elétrico é mais intenso, é possível se obter mag-

²E-mail: aneto@uefs.br.

nidades de campo de alguns volts/angstroms. Devido às interações dipolo-dipolo entre os átomos da superfície da ponta e os átomos do gás, estes últimos são adsorvidos no metal, processo que é denominado adsorção por campo. Alguns outros átomos do gás são atraídos para a superfície pelo campo elétrico não-uniforme decorrente da geometria da amostra, e chocam-se com a ponta do metal com uma grande energia cinética. Nessas colisões os átomos transferem parte de sua energia cinética para a rede cristalina, o que resulta em velocidades pequenas de modo que eles não conseguem escapar da região próxima da ponta metálica, onde o campo elétrico é bastante intenso. Isso faz com que ocorra a ionização do átomo por tunelamento do seu elétron o qual irá ocupar um estado acima do nível de Fermi no metal. O íon resultante é acelerado em direção à tela onde formará a imagem. O contraste da imagem decorre do aumento local do campo elétrico, acima dos átomos protuberantes, criando então pequenas regiões acima destes átomos onde a probabilidade de ionização é maior em relação a locais onde o campo é menor (Fig. 1).

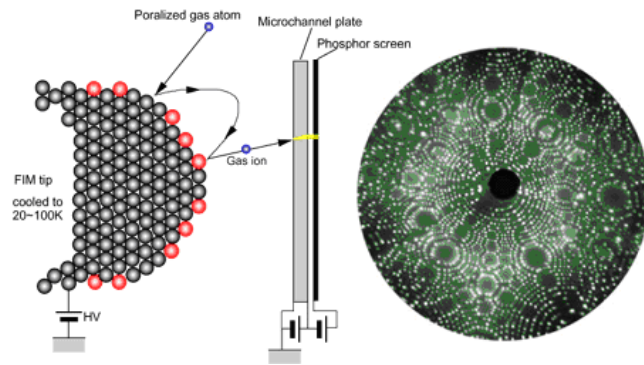


Figura 1 - Princípio de funcionamento do FIM (à esquerda) e uma imagem de uma superfície metálica (à direita). Fonte: www.nims.go.jp/apfim/fim.html.

Existe uma distância crítica, x_c , medida a partir da superfície do metal tal que, para valores menores que essa distância, o átomo não será ionizado. Isso acontece porque a ionização só pode ocorrer se a energia correspondente ao estado fundamental do átomo estiver acima do nível de Fermi do metal já que, para distâncias menores que x_c , ele estará abaixo do nível de Fermi e todos os estados abaixo desse nível estão ocupados, pelo menos a $T = 0$ K, e não podem ser ocupados por mais de um elétron de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Desse modo, os átomos que se encontram nessa região não podem ser ionizados razão pela qual essa região é conhecida como zona proibida (Fig. 2). A distância crítica, cujo valor depende do material da ponta e do campo elétrico aplicado, é dada aproximadamente por [6].

$$x_c = \frac{B - \phi}{F}, \quad (1)$$

onde B é a energia de ligação do elétron no átomo, ϕ é a função trabalho do metal e F é o campo elétrico aplicado, tomado como uniforme. Para átomos de hélio (He), $B = 25,4$ eV (0,93 u.a), sobre uma superfície de tungstênio, $\phi = 4,5$ eV (0,16 u.a), na presença de um campo de magnitude 45 V/nm (0,09 u.a) encontramos que $x_c \simeq 4,4$ Å (8,6 u.a).

Ao mesmo tempo, a distância crítica é o local onde é maior a probabilidade de ocorrer a ionização por campo, a qual define uma região chamada de superfície crítica ou zona de ionização (Fig. 2). Medidas experimentais [7] mostram que a largura dessa região é cerca de 0,2 Å.

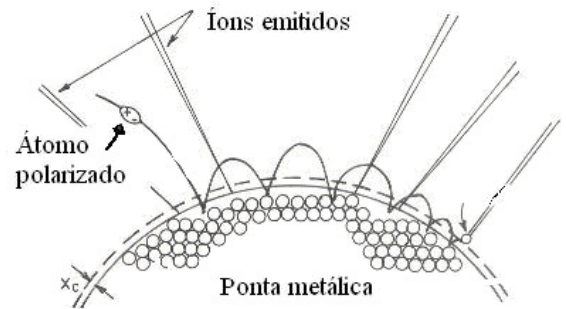


Figura 2 - Diagrama esquemático da zona de ionização no FIM. x_c é a largura da zona proibida, região na qual não ocorre ionização.

Desse modo, com a criação do microscópio iônico de campo, o problema de ionização por campo próximo a uma superfície metálica revestiu-se de grande importância o que, naturalmente, mereceu a atenção de diversos autores [8–10]. Neste trabalho faremos uma abordagem teórica simplificada desse problema com resultados, do ponto de vista qualitativo, surpreendentemente bons.

3. Taxa de ionização e modelo de potencial

Em um modelo unidimensional, a taxa de ionização I , que representa a probabilidade por unidade de tempo para que ocorra a ionização, é dada pela expressão

$$I = \nu P, \quad (2)$$

onde ν é o número de choques, por unidade de tempo, realizado pelo elétron contra a barreira e P é a probabilidade de que em uma tentativa o elétron escape do átomo.

Podemos calcular a probabilidade de penetração da barreira de potencial, P , utilizando a aproximação WKB (devido a Wentzel, Kramers e Brillouin). Esse método, também conhecido como semiclássico, fornece

a seguinte expressão para P [11, 12] (em unidades atômicas)

$$P = \exp \left[-2^{3/2} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{V(x) - E} dx \right], \quad (3)$$

onde $V(x)$ é a energia potencial, E é a energia total da partícula e x_1 e x_2 são os pontos de retorno clássico nos quais, por definição, $V(x) = E$.

Vamos agora apresentar um modelo unidimensional simples para a energia potencial que simula a ionização por campo no FIM. O interior do metal será representado por um poço de potencial de profundidade uniforme, com altura ϕ acima do nível de Fermi, onde ϕ é a função trabalho local a campo zero. Do lado de fora do metal, a energia potencial consiste de dois termos: o potencial de um campo elétrico uniforme ($-Fx$), (onde x é medido a partir do núcleo do átomo formador da imagem), e o potencial coulombiano (Z_{ef}/x), onde Z_{ef} é um parâmetro variável do modelo que pode refletir, dentre outros efeitos, o potencial imagem; para o Hélio, por exemplo, Z_{ef} é tomado como 1,5. Assim, o elétron externo de um átomo “hidrogenóide” próximo ao metal e submetido a um campo elétrico uniforme possui a seguinte energia potencial (Fig. 3).

$$V(x) = \begin{cases} -\phi, & \text{dentro do metal} \\ -\frac{Z_{ef}}{x} - Fx, & \text{fora do metal} \end{cases} \quad (4)$$

A energia total do elétron será a sua energia de ligação, denominada de B , que é negativa, *i.e.*, $E = -B$. Assim, o radicando que aparece na Eq. (3) tem a forma

$$V(x) - E = B - \frac{Z_{ef}}{x} - Fx. \quad (5)$$

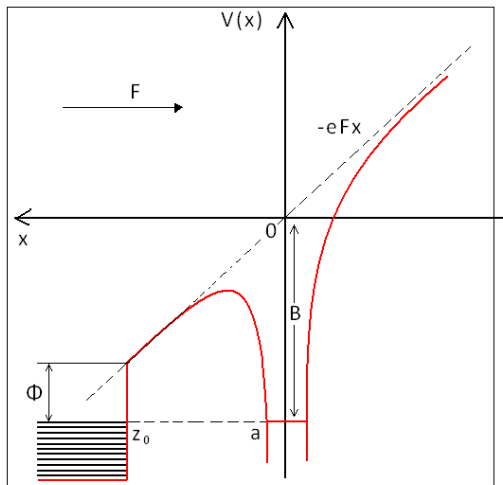


Figura 3 - Energia potencial de um elétron em um átomo próximo a uma superfície metálica na presença de um campo elétrico. A distância átomo-superfície foi escolhida de forma que a energia do elétron no átomo esteja alinhada com o nível de Fermi no metal.

Os pontos de retorno clássico são as raízes da Eq. (5) dadas pela expressão

$$x = \frac{B \pm \sqrt{B^2 - 4FZ_{ef}}}{2F}. \quad (6)$$

Valores típicos de F e B , em unidades atômicas, são, respectivamente, 0,01 (0,514 V/Å) e 0,5 (13,6 eV). Desse modo, podemos considerar que $F \ll B^2$. Utilizando essa aproximação, os pontos de retorno clássico podem ser escritos como

$$x_1 = \frac{Z_{ef}}{B}, \quad (7)$$

e

$$x_2 = \frac{B}{F}. \quad (8)$$

4. Cálculo da probabilidade de penetração na barreira

Para calcular a probabilidade de penetração na barreira devemos substituir a Eq. (5) na expressão (3). A integral resultante não é trivial mas pode ser resolvida em termo de integrais elípticas completas [5].

Aqui utilizaremos uma versão mais simples para a energia potencial, a qual permite um cálculo trivial para a taxa de ionização ao mesmo tempo em que mantém as principais características físicas do problema. Separaremos em regiões distintas as influências do campo elétrico e do campo coulombiano (Fig. 4). Próximo ao núcleo atômico o potencial coulombiano predomina em comparação com o campo elétrico, ocorrendo o contrário à medida que nos afastamos do núcleo. Desse modo, próximo ao núcleo vamos utilizar apenas o potencial coulombiano mas, a partir do seu valor máximo (x_{max}), a barreira decresce linearmente conforme mostrado na Fig. 4. Assim, a Eq. (3) pode ser escrita como

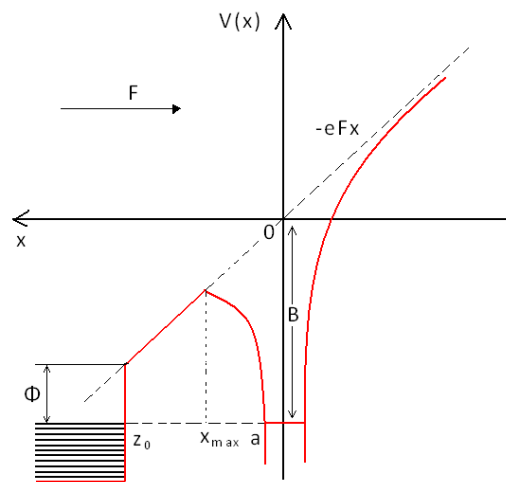


Figura 4 - Representação simplificada da energia potencial de um átomo próximo a uma superfície metálica. O potencial coulombiano atua até o ponto x_{max} .

$$P = \exp \left[-2^{\frac{2}{3}} \left(\int_a^{x_{max}} \sqrt{B - \frac{Z_{ef}}{x}} dx + \int_{x_{max}}^{z_0} \sqrt{B - Fx} dx \right) \right]. \quad (9)$$

onde o ponto de retorno clássico interno, a , é dado pela Eq. (7) ($a = \frac{Z_{ef}}{B}$) e x_{max} é dado por

$$x_{max} = \sqrt{\frac{Z_{ef}}{F}} \quad (10)$$

A primeira integral da Eq. (9), que denominaremos de L_1 , é resolvida fazendo-se a substituição $y^2 = B - Z_{ef}/x$, que fica

$$L_1 = 2Z_{ef} \int \frac{y^2 dy}{(B - y^2)^2}. \quad (11)$$

A integral acima é do tipo e tem por resultado

$$\int \frac{x^2 dx}{(b^2 - x^2)^2} = \frac{x}{2(b^2 - x^2)} - \frac{1}{4b} \ln \frac{(b+x)}{(b-x)}, \quad (12)$$

onde b é uma constante. Utilizando a Eq. (12) encontramos para a integral (11) a seguinte expressão

$$L_1 = \left(\frac{Z_{ef}}{F} \right)^{1/2} (B - Z_{ef}^{1/2} F^{1/2})^{1/2} - \frac{Z_{ef}}{2\sqrt{B}} \ln \left[\frac{\sqrt{B} + (B - Z_{ef}^{1/2} F^{1/2})^{1/2}}{\sqrt{B} - (B - Z_{ef}^{1/2} F^{1/2})^{1/2}} \right]. \quad (13)$$

A segunda integral, denominada L_2 , é de fácil resolução e tem como resultado

$$L_2 = \frac{-2}{3F} (B - Fz_0)^{3/2} + \frac{2}{3F} [B - F^{1/2} Z_{ef}^{1/2}]^{3/2}. \quad (14)$$

Substituindo as expressões (13) e (14) na Eq. (9) encontra-se

$$P = \left(\frac{4B}{\sqrt{Z_{ef}F}} \right)^{\left(\frac{2Z_{ef}^2}{B} \right)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[\frac{Z_{ef} 2^{1/2}}{B^{1/2}} - \frac{2^{\frac{5}{2}}}{3F} \left(B^{\frac{3}{2}} - (B - Fz_0)^{\frac{3}{2}} \right) \right], \quad (15)$$

que fornece a probabilidade de penetração na barreira em função da distância átomo-superfície.

5. Expressão analítica para a taxa de ionização

Calculada a probabilidade de penetração da barreira de potencial, P , podemos agora calcular a taxa de ionização. Conforme já citado, o elétron só pode sofrer transição para estados acima do nível de Fermi no metal, sendo proibida a ocorrência de ionização por campo para distâncias menores que a distância crítica dada pela Eq. (1).

Assim, a Eq. (15) só se aplica quando o átomo se encontra a uma distância maior que x_c da superfície do metal já que $P = 0$ para $z_0 < x_c$. Por outro lado, para distâncias z_0 maiores que B/F (o ponto de retorno clássico externo) o elétron tunelará para o vácuo já que, nesse caso, o metal está suficientemente afastado do átomo. Assim, temos a seguinte expressão para a taxa de ionização para um átomo em função da distância z_0 à superfície do metal

$$I_1(z_0) = \begin{cases} 0, & \text{se } z_0 < x_c \\ \nu \left(\frac{4B}{\sqrt{Z_{ef}F}} \right)^{\left(\frac{2Z_{ef}^2}{B} \right)^{\frac{1}{2}}} \exp \left(\frac{Z_{ef} 2^{1/2}}{B^{1/2}} - \frac{2^{\frac{5}{2}}}{3F} [B^{\frac{3}{2}} - (B - Fz_0)^{\frac{3}{2}}] \right), & \text{se } x_c < z_0 < B/F \\ \nu \left(\frac{4B}{\sqrt{Z_{ef}F}} \right)^{\left(\frac{2Z_{ef}^2}{B} \right)^{\frac{1}{2}}} \exp \left(\frac{Z_{ef} 2^{\frac{1}{2}}}{B^{\frac{1}{2}}} - \frac{2^{\frac{5}{2}} B^{\frac{3}{2}}}{3F} \right), & \text{se } z_0 > B/F \end{cases} \quad (16)$$

A Fig. 5 mostra o gráfico da taxa de ionização obtida da Eq. (16). Os valores numéricos utilizados foram $B = 25,4$ eV (0,93 u.a.), $Z_{ef} = 1,5$ e $F = 45$ V/nm (0,09 u.a.). O número de choques, por unidade de tempo, contra a barreira ν é calculada via modelo de Bohr. Para o hélio encontra-se [6] $\nu = 2,4 \times 10^{16} s^{-1}$ (0,58 u.a.).

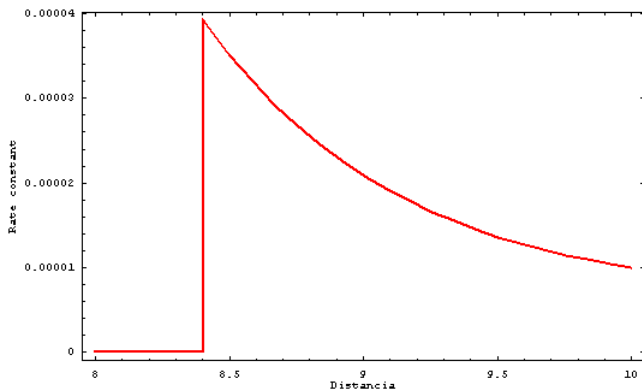


Figura 5 - Taxa de ionização em função da distância z_0 , para o átomo de hélio, calculada pela Eq. (16).

Vemos que a Eq. (16) descreve qualitativamente bem o processo de ionização por campo como ocorre no microscópio iônico de campo. Adicionalmente, podemos obter a taxa de ionização para o átomo de hidrogênio no vácuo submetido a um campo elétrico uniforme como um caso particular dessa expressão. Para esse caso (átomo de hidrogênio no vácuo) os valores numéricos são: $B = 13,6$ eV (0,5 u.a.), $Z_{ef} = 1$, $\nu = 0,5$ (u.a.) e obtemos da Eq. (16) (para $z_0 \geq B/F$)

$$I \approx 14,7F^{-1} \exp\left(-\frac{2}{3F}\right). \quad (17)$$

Essa expressão deve ser comparada com o resultado obtido por Landau e Lifshitz [13] e que é o aceito como o correto no limite de campo fraco ($F \ll B^2$), *i.e.*,

$$I_{Landau} = 4F^{-1} \exp\left(-\frac{2}{3F}\right). \quad (18)$$

Vemos que o resultado obtido no presente trabalho, a menos de um fator numérico, depende do campo elétrico de forma idêntica ao resultado de Landau e Lifshitz [$F^{-1} \exp(-2/3F)$], o que demonstra coerência do resultado alcançado.

6. Conclusões

A microscopia com resolução em escala atômica é uma poderosa técnica que permite a obtenção de imagens,

com detalhes atômicos, de superfícies de diversos materiais de grande interesse científico e tecnológico. Neste trabalho analisamos de um ponto de vista teórico o fenômeno de ionização por campo de um átomo de um gás nobre próximo a uma superfície metálica e submetido a um campo elétrico uniforme. Partindo de um modelo unidimensional simples para a energia potencial e utilizando a aproximação WKB para o cálculo da probabilidade de penetração de barreira, conseguimos obter uma expressão analítica relativamente geral para a taxa de ionização do átomo em função da distância átomo-superfície. Essa expressão descreve qualitativamente bem o funcionamento do microscópio iônico de campo. A taxa de ionização possui um valor máximo na distância crítica e a partir desse valor decresce muito rapidamente com o aumento da distância até o ponto $z_0 = B/F$ a partir do qual permanece constante. A situação de ionização por campo no vácuo (sem a presença da superfície metálica) pode ser obtida como um caso particular do resultado obtido no presente trabalho.

Referências

- [1] A.V. Andrade-Neto e Ariel Almeida Abreu Silva, *Caderno de Física da UEFS* **7**, 115 (2009).
- [2] R. Oppenheimer, *Phys. Rev.* **31**, 67 (1928).
- [3] E.W. Müller and T.T. Tsong, *Field Ion Microscope, Principles and Application* (Elsevier, New York, 1969).
- [4] Caio Mário Castro de Castilho, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **25**, 364 (2003).
- [5] Ariel Almeida Abreu Silva e A.V. Andrade-Neto, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **32**, 2306 (2010).
- [6] E.W. Müller and K. Bahadur, *Phys. Rev.* **101**, 624 (1956).
- [7] T.T. Tsong and E.W. Müller, *J. Chem. Phys.* **41**, 3279 (1964).
- [8] Antonio V. de Andrade Neto and Caio Mário C. de Castilho, *J. Phys. B; Atom. Mol. Phys.* **24**, 2609 (1991).
- [9] Roger Haydock and David R. Kingham, *J. Phys. B; Atom. Mol. Phys.* **14**, 385 (1981).
- [10] S.C. Lam and R.J. Needs, *Surf. Sci.* **277**, 359 (1992).
- [11] David Bohm, *Quantum Theory* (Prentice-Hall, New Jersey, 1960).
- [12] David J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics* (Pearson Education, New Jersey, 2005).
- [13] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics* (Pergamon, Oxford, 1965), §77.