Classification
Physics Abstracts
7.850

ÉTUDE DE L'ÉNERGIE DE LIAISON D'ad-ATOMES DE TRANSITION SUR UN SUBSTRAT DE TRANSITION PAR MICROSCOPIE IONIQUE A CHAMP

A. MENAND et J. GALLOT

Laboratoire de Microscopie Ionique, Faculté des Sciences de Rouen
76130 Mont-Saint-Aignan, France

(Reçu le 16 mai 1973, révisé le 13 septembre 1973)

Résumé. — Le microscope ionique à champ avec un pouvoir séparateur de 3 Å permet de visualiser les atomes. La désorption par effet de champ d'atomes en surface dépend directement de leur énergie de liaison. L'évaluation du champ de désorption par mesure du potentiel de désorption nous a conduit à donner la variation de l'énergie de liaison d'ad-atomes de Ta, W, Re et Ir sur un substrat de tungstène et d'iridium.

Abstract. — The field ion microscope with a resolution of 3 Å allows to visualise individual atoms. The field desorption of surface atoms depends directly on their binding energy. Evaluation of the desorption field by measurement of the desorption potential led us to give the variation of binding energy for ad-atoms of Ta, W, Re and Ir on a tungsten or iridium substrate.

1. Introduction. — Un microscope à ionisation par effet de champ est constitué d'une enceinte dans laquelle est fait un vide élevé. L'échantillon à étudier est une pointe métallique très fine dont l'extrémité peut être assimilée à une portion de sphère de rayon compris entre 100 et 1 000 Å. Cette pointe, maintenue à très basse température, est portée à un potentiel positif élevé par rapport à un écran placé en face. On introduit dans l'enceinte un gaz appelé « gaz image » (hélium, hydrogène, néon, argon ou mélange de ces gaz) à une pression de quelques millitorrs, les atomes de ce gaz sont ionisés sous l'action du champ très élevé (quelques volts par Å) qui règne au voisinage de la pointe et, accélérés par le champ électrique, vont ensuite frapper l'écran.

La densité de courant ionique est la plus grande dans les régions de l'espace où le champ est le plus intense : c'est-à-dire au voisinage des protubérances, à l'échelle atomique, de la pointe. L'image formée sur l'écran peut être assimilée approximativement à la projection stéréographique de la surface de l'échantillon. Le pouvoir de résolution est de 2 à 3 Å [1].

Pour une certaine valeur du champ électrique il y a évaporation par effet de champ des atomes de la surface de l'échantillon. De même, des ad-atomes, déposés sur la surface (par évaporation à partir d'un filament chauffé par exemple), sont désorbés par effet de champ. La valeur du champ de désorption dépend de l'énergie de liaison de l'ad-atome sur le substrat considéré.

2. Désorption par effet de champ. — L'énergie potentielle d'un atome adsorbé sur la surface peut s'écrire [2] :

$$V_A(x) = \frac{A}{x^p} - \frac{B}{x^q}$$

le minimum de cette fonction représente l'énergie de liaison H de l'atome.

L'énergie potentielle d'un ion à la surface, en l'absence de champ sera :

$$V_i(x) = \frac{A}{x^p} + \sum_{j=1}^n I_j - n\varphi - \frac{n^2 e^2}{16 \pi \epsilon_0 x}$$

avec n degré d'ionisation, I_j énergie d'ionisation d'ordre j , et φ variation de l'énergie d'un électron du vide au niveau de Fermi. Cette quantité ne dépend pas du plan cristallographique à travers lequel l'électron est rentré dans le métal [3].

En présence du champ électrique E , l'énergie potentielle devient :

$$V_i(x) = \frac{A}{x^p} + \sum_{j=1}^n I_j - n\varphi - \frac{n^2 e^2}{16 \pi \epsilon_0 x} - neEx.$$

Comparons $V_i(x)$ et $V_A(x)$ [4], [5], trois cas se présentent :

— Si la quantité $\sum I_j - n\varphi$ est petite, V_A est toujours plus grand que V_i et l'atome est adsorbé sous forme d'ion (Fig. 1).

— Sur la figure 2, la courbe atomique coupe la courbe ionique avant le maximum de schottky : il y a d'abord ionisation puis évaporation par dessus la barrière résiduelle.

— Si la courbe atomique coupe la courbe ionique après le maximum de schottky (Fig. 3), il y aura simultanément ionisation et évaporation.

FIG. 1.

FIG. 2.

FIG. 3.

FIG. 1, 2, 3. — Energies potentielles d'un atome et d'un ion en surface en présence du champ électrique

Pour les métaux qui nous intéressent, le premier cas est à exclure, calculons l'énergie d'activation Q_n dans les deux autres cas :

$$Q_n = H + \sum_{j=1}^n I_j - n\phi - \left(\frac{n^3 e^3 E}{4 \pi \epsilon_0} \right)^{1/2}$$

ou

$$Q_n = H + \sum_{j=1}^n I_j - n\phi - \frac{n^2 e^2}{16 \pi \epsilon_0 x_i} - neEx_i$$

avec x_i abscisse du point d'intersection.

Remarque. — Dans le modèle correspondant à la figure 2, la barrière de potentiel, située à une distance

$$x = \left(\frac{ne}{16 \pi \epsilon_0} \right)^{1/2}$$

de l'ordre de 0,8 Å pour $n = 1$ inférieure à la moitié de la distance proches voisins, n'a physiquement pas de sens. Le deuxième modèle, correspondant à la figure 3 est plus correct en particulier pour les degrés d'ionisation élevés.

Nous n'avons pas tenu compte de la polarisation, or un atome placé dans un champ électrique E acquiert un moment dipolaire et une énergie supplémentaire $\frac{1}{2} \alpha_A E^2$. Les atomes en surface sont aussi polarisés par le champ ; il faut donc ajouter à l'énergie d'activation la quantité : $\frac{1}{2} (\alpha'_A - \alpha_i) E^2$ où α_i est la polarisabilité de l'ion n fois chargé et α'_A la polarisabilité d'un atome de la surface baigné par le champ électrique. D'autre part, la pénétration du champ d'une quantité λ à l'intérieur du métal diminue l'énergie d'activation de $neE\lambda$; la position de la surface ne doit cependant pas être modifiée pour l'application de la théorie des images électriques, les deux phénomènes étant superposables [6].

En définitive, Q_n s'écrit :

$$Q_n = H + \sum_{j=1}^n I_j - n\phi - \left(\frac{n^3 e^3 E}{4 \pi \epsilon_0} \right)^{1/2} - neE\lambda + \frac{1}{2} (\alpha'_A - \alpha_i) E^2 \quad (1)$$

$$Q_n = H + \sum_{j=1}^n I_j - n\phi - \frac{n^2 e^2}{16 \pi \epsilon_0 x_i} - neE(x_i + \lambda) + \frac{1}{2} (\alpha'_A - \alpha_i) E^2 \quad (2)$$

selon le modèle utilisé.

Aux valeurs très élevées du champ électrique, lors de l'évaporation par effet de champ, correspondent des valeurs très petites de l'énergie d'activation, négligeables devant les autres termes des eq. (1) et (2). L'énergie de liaison d'atomes individuels peut alors être déterminée si l'on connaît le champ de désorption de ces atomes. Plummer [7] a utilisé le premier modèle :

$$H = 3,8 \sqrt{n^3 E} + n\phi - \sum_{j=1}^n I_j \quad (3)$$

en négligeant les termes dus à la polarisation et à la pénétration du champ. Tsong [6] a montré que ces termes étaient loin d'être négligeables (de l'ordre de 3 eV dans notre cas), nous avons d'autre part utilisé

le modèle d'intersection à cause des remarques faites plus haut ; l'expression de l'énergie de liaison d'un atome s'écrit alors :

$$H = n(x_i + \lambda) E + n\varphi + \frac{3,6 n^2}{x_i} - \sum_{j=1}^n I_j - \frac{1}{2} (\alpha'_A - \alpha_i) E^2 . \quad (4)$$

Considérons l'éq. (2), l'énergie d'activation est donnée en fonction des puissances 1 et 2 du champ :

$$Q_n(E) = A_n - n(x_i + \lambda) E + \frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (5)$$

avec

$$A_n = H + \sum I_j - n\varphi - \frac{n^2 e^2}{16 \pi \epsilon_0 x_i} \quad \text{et} \quad \alpha = (\alpha'_A - \alpha_i) .$$

Tsong et Mueller [8] ont déterminé les coefficients $(x_i + \lambda)$ et α par des mesures de flux d'atomes évaporés en fonction du champ.

Pour le tungstène ils ont trouvé :

$$\alpha = 3,82 \times 10^{-40} \text{ FM}^2 \quad \text{et} \quad (x_i + \lambda) = 0,55 \text{ \AA} .$$

La distance λ , calculée par analogie avec la distance d'écrantage d'une impureté [9], est prise égale à 0,5 Å ; x_i est donc pratiquement nul. L'explication donnée par Tsong et Mueller [8] est que les atomes sont évaporés à partir de sites en coin, la surface étant schématisée sur la figure 4a. Pour $x_i = r_0$ rayon atomique, la surface aurait la position indiquée sur la figure 4b ce qui est effectivement moins vraisemblable.

FIG. 4. — Position de la surface a) Pour un atome en coin avec $x_i = 0$; b) avec $x_i = r_0$; c) position de la surface pour un ad-atome.

L'étude de l'évaporation par effet de champ en continu, d'un métal pur, conduit donc à une valeur de x_i voisine de zéro. Dans le cas présent, c'est-à-dire l'étude de la désorption d'atomes individuels, préalablement déposés sur une surface, la surface métallique doit être définie comme indiquée sur la figure 4c. Nous pren-

drons donc pour x_i le rayon atomique de l'atome simplement lié r_0 [10], pour λ 0,5 Å et pour α la valeur mesurée par Tsong et Mueller.

TABLEAU I

Champs de désorption E_n d'ad-atomes de la série 5d sur un substrat de tungstène, calculés en fonction du degré d'ionisation n .

	Ta	W	Re	Ir
A_2	12,57	14,42	12,29	12,72
A_3	19,55	20,39	20,25	20,77
A_4		31,55	34,08	35,33
E_2	3,90	4,75	3,98	4,20
E_3	3,86	4,15	4,18	4,35
E_4		4,75	5,24	5,52

Pour déterminer la charge des ions désorbés nous attribuons *a priori* aux ad-atomes une énergie de liaison H égale à leur énergie de sublimation A . De l'éq. (5) nous déduisons la valeur du champ de désorption d'un ion n fois chargé. Le tableau I donne les valeurs de la quantité

$$A_n = A + \sum I_j - n\varphi - \frac{n^2 e^2}{16 \pi \epsilon_0 r_0}$$

et du champ de désorption E_n calculées en fonction du degré d'ionisation n pour quatre éléments de la série 5d déposés sur un substrat de tungstène, le tableau II donne ces valeurs pour un substrat d'iridium. Les résultats sont semblables pour les deux substrats :

- pour le tantale $E_2 \neq E_3$, les ions partiront deux ou trois fois chargés ;
- pour le tungstène $E_3 < E_2$ et $E_3 < E_4$ les ions partiront trois fois chargés ;
- pour le rhénium et l'iridium $E_2 < E_3 < E_4$ les ions partiront deux fois chargés.

TABLEAU II

Champs de désorption E_n d'ad-atomes de la série 5d sur un substrat d'iridium, calculés en fonction du degré d'ionisation n .

	Ta	W	Re	Ir
A_2	11,62	13,46	11,34	11,76
A_3	18,11	18,95	18,81	19,33
A_4		29,63	32,16	33,40
E_2	3,56	4,36	3,62	3,83
E_3	3,55	3,82	3,85	4,01
E_4		4,43	4,92	5,19

3. Résultats expérimentaux. — Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un microscope ionique à champ décrit précédemment [11], cet appareil dans lequel un vide de pureté de l'ordre de 10^{-10} torr peut être fait, possède un intensificateur d'image constitué d'une

galette de multiplicateurs tubulaires ; un voltmètre digital permet de mesurer à travers un pont diviseur le potentiel de la pointe. La température de l'échantillon est voisine soit de 78 K en fonctionnant à l'azote liquide, soit de 21 K à l'hydrogène liquide.

Les échantillons de tungstène sont préparés par amincissement électrolytique à travers une couche de NaOH à 5 % sur du tétrachlorure de carbone ; les échantillons d'iridium sont amincis électrolytiquement dans un bain de sel fondu : $3 \text{ NaNO}_3 + 7 \text{ KOH}$ [1].

Les pointes obtenues ont des rayons de courbure compris entre 150 et 350 Å. Un évaporateur permet de déposer sur l'échantillon les atomes dont on veut étudier la désorption. Il est constitué de deux filaments de métaux à étudier, séparés par une feuille de tantale. On constate au préalable la propreté de la surface des plans sur lesquels on veut étudier la désorption, cette propreté est obtenue par évaporation par effet de champ de quelques plans atomiques.

3.1 SUBSTRAT DE TUNGSTÈNE. — Nous pouvons calculer l'énergie de liaison d'un atome adsorbé à partir de son champ de désorption. Le champ électrique à la surface de l'échantillon est proportionnel au potentiel appliqué $E = kV$, k ne dépend essentiellement que de la géométrie de la pointe. A partir de la mesure du potentiel de désorption, nous pouvons donc connaître le champ de désorption relatif. Nous avons pris *arbitrairement* comme énergie de liaison d'un atome de tungstène sur le plan (111) du tungstène l'énergie de sublimation du tungstène : 8,8 eV ; le champ de désorption correspondant calculé à partir de l'éq. (5) est 4,15 V/Å.

Nous avons effectué des mesures du potentiel de désorption d'atomes de W et d'Ir sur les plans (111) et (112) du W. Le tableau ci-dessous permet de comparer les énergies de liaisons d'un atome de W sur ces deux plans :

Plan	E_{rel}	$E \text{ V/Å}$	$H \text{ eV}$	H_{rel}
111	1	4,15	8,8	1
112	0,94	3,90	7,7	0,87

Nous constatons que $H_{(111)} > H_{(112)}$, ceci correspond au résultat obtenu théoriquement par Cyrot et Ducastelle [12] : $H_{(112)}/H_{(111)} = 0,93$. Plummer a obtenu une inégalité en sens inverse, avec des mesures identiques aux nôtres ($E_{(112)}/E_{(111)} = 0,94$), parce qu'il considérait des valeurs de φ différentes suivant les plans ce qui suffit dans le cas du W pour inverser l'inégalité, en effet $\varphi_{(112)} = 4,9 \text{ eV} > \varphi_{(111)} = 4,45 \text{ eV}$.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de l'énergie de liaison relative d'un atome d'iridium sur les plans (111) et (112) du W par rapport à l'énergie d'un atome de W sur le même plan :

Plan	E_{rel}	$E \text{ V/Å}$	$H \text{ eV}$	H_{rel}
(111)	0,845	3,61	5,4	0,61
(112)	0,84	3,28	4,5	0,58

Cyrot et Ducastelle ont calculé une énergie de liaison relative de 0,57 pour le plan (111).

Plummer a calculé les énergies de liaisons de différents atomes de la série 5d sur un substrat de tungstène en utilisant l'éq. (3). Nous avons recalculé ces valeurs à partir de l'éq. (4) en prenant φ constant, en considérant une charge triple pour les atomes de tungstène désorbés et en supposant un champ de désorption de 4,15 V/Å pour un atome de W sur un plan (111) du tungstène. Le tableau ci-dessous donne les résultats en eV pour les plans (111) et (112) du tungstène :

	Ta	W	Re	Ir
(111)	7,63	8,8	9	5,4
(112)	7	7,7	8	4,5

La figure 5 permet de comparer ces résultats aux courbes théoriques obtenues par Cyrot et Ducastelle.

FIG. 5. — Énergies de liaison sur un substrat de tungstène.

3.2 SUBSTRAT D'IRIDIUM. — Nous avons effectué des mesures de potentiel de désorption d'atomes déposés sur les plans (111) et (100) d'iridium par évaporation d'un filament chauffé. Sur la photo 1, on peut voir quatre atomes de tantale sur un plan (111), sur la photo 2 il y a deux atomes de tungstène sur un plan (111), sur la photo 3, trois atomes de rhénium se trouvent sur un plan (100), enfin sur la photo 4, un atome d'iridium est situé au bord d'un plan (111).

Nous avons pris *arbitrairement* la valeur de l'énergie de sublimation de l'Ir 6,94 eV pour l'énergie de liaison d'un atome d'Ir sur un plan (100) d'iridium. Le tableau ci-dessous donne les résultats de l'énergie

PHOTO 1. — Atomes de Ta sur un plan (111) d'iridium.

PHOTO 4. — Atomes d'Ir sur un plan (111) d'iridium.

PHOTO 2. — Atomes de W sur un plan (111) d'iridium.

PHOTO 3. — Atomes de Re sur un plan (100) d'iridium.

de liaison en eV pour les quatre éléments de la série 5d que nous avons étudiés.

	Ta	W	Re	Ir
(111)	8,98	9	8,8	6,73
(100)	9,17	9,13	8,91	6,94

La courbe de la figure 6 montre cette variation de l'énergie de liaison en fonction du remplissage de la bande d.

FIG. 6. — Energies de liaison sur un substrat d'iridium.

4. **Discussion.** — Les résultats de l'énergie de liaison que nous avons obtenus n'ont évidemment qu'une valeur relative puisque nous avons pris arbitrairement pour énergie de liaison d'un atome sur un substrat de même nature (W sur W et Ir sur Ir) l'énergie de sublimation de ce substrat. Nos résultats sont donc certainement un peu trop élevés, Cyrot et Ducastelle ont calculé pour le rapport : énergie de liaison sur énergie

de cohésion des valeurs allant de 0,75 à 0,95 suivant le plan et la structure considérés. D'autre part, nos résultats sont entachés d'erreur due à la mesure du champ de désorption : en effet, suivant la position de l'ad-atome sur le plan et suivant la dimension de ce plan, le champ ne sera pas le même pour un même potentiel ; étudions ces deux phénomènes.

— *Variation du champ en fonction de la distance au centre du plan.*

La pointe métallique peut être représentée par un empilement de plans, sa surface n'est donc pas sphérique, le champ électrique n'est pas constant mais dépend de la variation de courbure des équipotentielles au voisinage de la surface, en particulier le champ au centre d'un pôle est nettement moins élevé que le champ au bord du plan. Plummer a étudié la variation du champ électrique en mesurant le potentiel de désorption d'ad-atomes situés à différentes positions sur le plan (110) du tungstène, la figure 7 montre cette variation en fonction de la distance au centre du plan. Cette variation dépasse 10 % toutefois en ne considérant que les atomes situés près du centre (moins de la moitié du rayon du pôle) elle peut être ramenée à 3 %.

FIG. 7. — Variation du champ électrique en fonction de la distance au centre du plan.

— *Variation du champ en fonction de la taille du plan.*

La valeur du champ électrique sur le plan dépend également de la taille du plan, en effet, plus un plan est grand, plus les équipotentielles au centre, près de la surface, sont planes et plus le champ au centre est faible. Au fur et à mesure que le bord du plan s'évapore, le champ sur le plan, pour un même potentiel appliqué, augmente. Ceci est mis en évidence par les deux photos 5 et 6 où des atomes de tantale sont visibles sur le plan (100) d'iridium. Sur la photo 5, on peut voir 5 atomes sur le plan (100), sur la photo 6, 3 atomes ainsi que les atomes du bord du plan ont été évaporés, il reste les deux atomes très brillants et un atome au centre invisible précédemment. Le fait que les deux atomes A de tantale soient devenus plus brillants et que l'atome au centre soit devenu visible, pour un même potentiel appliqué, prouve que l'ionisation du gaz

image a augmenté donc que le champ a augmenté. D'autre part, les deux atomes B sont désorbés en premier à 11 040 V et les deux atomes A ensuite à 11 000 V.

PHOTO 5.

PHOTO 6.

PHOTO 5, 6. — Séquence de désorption d'atomes de Ta sur un plan (100) d'iridium.

La figure 8 montre la variation du champ au centre du plan en fonction de la taille du plan ; on s'aperçoit que le champ augmente d'abord rapidement lorsque le plan diminue, puis plus lentement ensuite ; il tend en

FIG. 8. — Variation du champ électrique au centre du plan en fonction de la taille du plan.

fait à atteindre la valeur du champ moyen au voisinage de la pointe. Ceci explique la constatation de Plummer : la variation du champ par rapport à la position sur le plan (Fig. 6) n'est plus vérifiée pour des plans d'indices élevés car ces plans sont petits.

Nous n'avons retenu que les mesures effectuées pour des ad-atomes près du centre de plans pas trop grands. Dans ces conditions, l'incertitude sur la mesure du champ de désorption est inférieure à 5 %, elle correspond à une erreur sur l'énergie de liaison de 0,5 eV pour $n = 2$. Dans ces conditions il n'est pas possible de tirer des conclusions des résultats obtenus en fonction de l'orientation cristallographique du substrat pour l'iridium. Pour l'étude de la variation de l'énergie de liaison en fonction du remplissage de la bande d il faut tenir compte de l'incertitude sur le terme $\sum I_j$. Les deuxièmes niveaux d'ionisation sont généralement connus à 0,5 eV près, les troisièmes

niveaux à ± 1 eV. L'erreur totale sur l'énergie de liaison est donc de 1 eV pour $n = 2$.

5. Conclusion. — Nous avons étudié la désorption d'ad-atomes de la série 5d des éléments de transition sur différents plans du tungstène et de l'iridium. L'absence de mesure directe, précise du champ électrique nous interdit, d'une part d'attribuer une valeur absolue aux résultats de l'énergie de liaison, d'autre part de tirer des conclusions pour sa variation en fonction de l'orientation cristallographique dans le cas de l'iridium. Pour la variation de l'énergie de liaison en fonction du remplissage de la bande d, nos résultats semblent vérifier les conclusions de Cyrot et Ducastelle : une variation de même allure parabolique quel que soit le substrat, avec un maximum situé au voisinage du milieu de la bande, et une décroissance rapide avec l'augmentation du nombre d'électrons d.

Bibliographie

- [1] MUELLER, E. W. et TSONG, T. T., *Field Ion microscopy, Principles and Applications* (Elsevier Publ. Co., Inc., New York) 1969.
- [2] BRANDON, D. G., *Br. J. Appl. Phys.* **14** (1963) 474.
- [3] TAYLOR, D. M., Ph. D. Thesis, Université de Cambridge (1970).
- [4] GOMER, R. et SWANSON, L. W., *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 1613.
- [5] GOMER, R. et SWANSON, L. W., *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 2813.
- [6] TSONG, T. T., *Phys. Rev.* **181** (1969) 530.
- [7] PLUMMER, E. W. et RHODIN, T. N., *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 3479.
- [8] TSONG, T. T. et MUELLER, E. W., *Phys. Stat. Sol.* (a) **1** (1970) 513.
- [9] TSONG, T. T. et MUELLER, E. W., *Phys. Rev.* **181** (1969) 530.
- [10] PAULING, L., *The Nature of chemical bond* (1960).
- [11] MENAND, A., MARTIN, C. et GALLOT, J., *Revue Phys. Appl.* **7** (1972) 177.
- [12] CYROT, F. et DUCASTELLE, F., *Phys. Rev.* **B 4** (1971) 2406.