OLLECTION SUP

jacques oudar

la chimie des surfaces



ESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

La chimie des surfaces

318
6174

115° R
1418 4

(7)

DL--9 8 1973-15765

LE CHIMISTE

SECTION DIRIGÉE PAR JACQUES BÉNARD

7

COLLECTION SUP

La chimie des surfaces

JACQUES OUDAR

Professeur à l'Université de Paris VI
et à l'Ecole Nationale Supérieure
de Chimie de Paris



PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

1973



Dépôt légal. — 1re édition : 2e trimestre 1973
© 1973, Presses Universitaires de France
Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code Pénal.

Introduction

La science des surfaces connaît actuellement un développement considérable si l'on se réfère au nombre sans cesse croissant de recherches qu'elle suscite. L'une des branches les plus développées de cette science qui retiendra ici notre attention est centrée sur l'étude de la réactivité des surfaces métalliques en présence d'une atmosphère gazeuse. Cet intérêt s'explique par la position stratégique qu'occupe la surface dans les relations que peut avoir un métal avec le milieu qui l'environne.

Suivant les conditions dans lesquelles elle se trouve placée, la surface peut être soit le siège d'une agression de la part du milieu extérieur, soit favoriser les réactions entre espèces présentes dans ce milieu sans qu'il y ait consommation apparente du métal (catalyse) soit être simplement une zone de transit dans les échanges entre la masse du solide et le milieu extérieur.

Au plan fondamental la chimie des surfaces métalliques occupe une place privilégiée due en partie au fait qu'elle se trouve au carrefour de disciplines très diverses : science des matériaux, métallurgie, cristallographie, thermodynamique, électronique, etc., et exige pour résoudre les problèmes qu'elle pose l'emploi de techniques très variées : technique du vide, diffraction des RX, diffraction des électrons, méthodes spectroscopiques pour ne citer que les plus usuelles.

En ce qui concerne les applications, son importance n'en est pas moins grande, il n'est pour s'en convaincre que de prendre conscience des efforts poursuivis dans la lutte contre la corrosion, dans l'amélioration et la découverte de procédés catalytiques, dans l'élaboration de métaux et alliages à haute performance. Le succès dans ces entreprises est étroitement tributaire des progrès

réalisés dans la compréhension des mécanismes réactionnels qui font intervenir la surface des métaux.

Ce livre est divisé en deux parties.

La première concerne les réactions gaz-métal limitées à la formation d'une couche d'atomes ou de molécules adsorbées (phénomène d'adsorption). Nous lui avons réservé la part la plus importante car c'est dans ce domaine que l'on a enregistré récemment les acquisitions les plus fondamentales.

Dans la seconde partie nous avons envisagé les réactions qui mettent en jeu des quantités plus importantes de matières (phénomène d'oxydation). Nous nous sommes volontairement limités aux aspects essentiels d'une discipline qui a fait l'objet par ailleurs de nombreuses mises au point. La distinction entre adsorption et oxydation peut paraître aux yeux de certains très arbitraire, nous l'avons maintenue en raison des techniques mises en jeu qui sont généralement très différentes suivant le type de réaction envisagé.

Très conscient du caractère essentiellement évolutif de nos connaissances dans le domaine qui nous préoccupe ici, caractère qui devrait encore s'affirmer sous l'impulsion de techniques nouvelles, nous nous sommes référés aux travaux les plus récents en nous efforçant de dégager dans une vue prospective les tendances qui semblent devoir se concrétiser dans les prochaines années.

Je tiens à remercier le Professeur Bénard d'avoir bien voulu me confier la rédaction de cet ouvrage.

Mes remerciements vont également à mes collaborateurs qui m'ont permis d'illustrer certaines parties de ce livre, notamment en me référant à leurs travaux concernant l'adsorption du soufre sur différents métaux.

Je remercie également Mlle Margot qui a eu la tâche ingrate de corriger le manuscrit original.

PREMIÈRE PARTIE

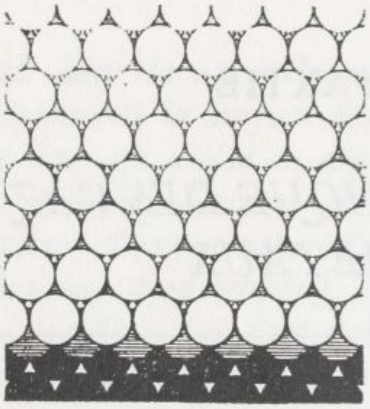
ADSORPTION CHIMIQUE DES GAZ SUR LES MÉTAUX

CHAPITRE PREMIER

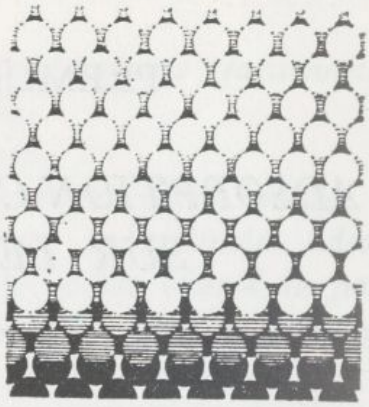
La surface métallique

I.1. PLANS DE GRANDE DENSITÉ ATOMIQUE

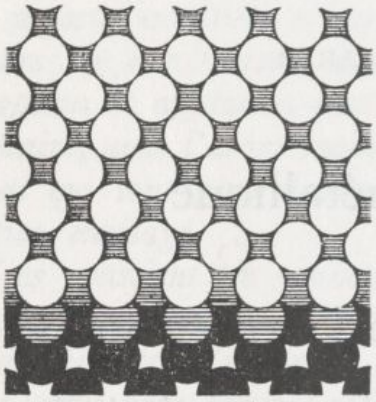
L'édifice cristallin d'un solide est constitué d'un ensemble d'atomes répartis de façon périodique dans toutes les directions de l'espace. Dans la plupart des structures métalliques l'arrangement des atomes est compact et peut être représenté en première approximation par un empilement de sphères tangentes. Le nombre de ces arrangements est relativement restreint puisque les métaux cristallisent tous dans trois systèmes différents : cubique à faces centrées, cubique centré et hexagonal. Si on coupe un tel cristal supposé parfait et de dimensions infinies par un plan dont l'orientation peut être définie par rapport aux axes cristallographiques et si l'on sépare les deux parties du cristal, on crée deux surfaces identiques. De telles surfaces peuvent être considérées comme idéales, si l'on admet qu'il n'y a pas de relaxation, c'est-à-dire que tous les atomes sont contraints de rester dans les positions cristallographiques



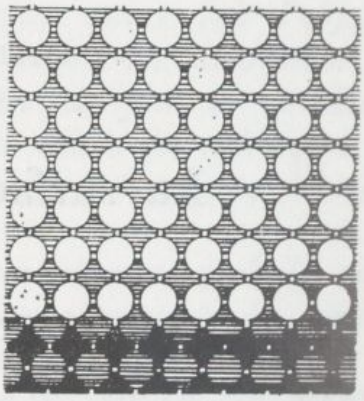
C.F.C.(111)



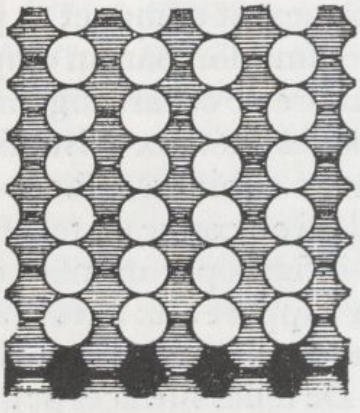
C.C(110)



C.F.C.(100)



C.C.(100)



C F C(110)



CC(111)

Fig. I-1

qu'ils occupaient primitivement dans le solide. Ce type d'arrangement est représenté sur la figure I-1 pour les plans de grande densité atomique dans le cas des systèmes cubique à faces centrées (CFC) et cubique centré (CC). Sur ces modèles les atomes de la première couche sont représentés en blanc, ceux de la deuxième couche en grisé, ceux de la troisième couche en noir. On constate qu'un atome de surface se trouve dans un environnement très différent de celui d'un atome situé à l'intérieur de la masse du cristal, son nombre de voisins les plus proches est en particulier toujours moins élevé : 9, 8 ou 6 au lieu de 12 respectivement pour les faces (111), (100) et (110) d'un métal cristallisant dans le système cubique à faces centrées. Cette situation exceptionnelle des atomes de surface leur confère une réactivité très forte à l'égard des atomes ou des molécules étrangères par suite de leur tendance à saturer les liaisons manquantes et à rétablir ainsi la symétrie du champ de force auquel ils se trouveraient soumis s'ils étaient à l'intérieur du cristal. Cette aptitude à contracter de nouvelles liaisons dépend étroitement de l'orientation cristalline de la surface et chaque plan cristallin d'un métal peut être considéré comme une véritable entité chimique ayant ses propriétés spécifiques. Cette influence de l'orientation cristalline qui affecte le comportement chimique se traduit également par des différences appréciables dans les propriétés physiques telles que les propriétés optiques, l'énergie de surface ou le travail de sortie des électrons. On conçoit donc l'extrême diversité des problèmes auxquels se trouve confronté le spécialiste des surfaces.

I.2. CLASSIFICATION DES SURFACES

Dans un but de simplification, certaines tentatives ont été effectuées pour représenter la structure réelle des surfaces à l'aide de modèles appropriés, notamment pour les

plans autres que les plans de grande densité atomique. Ainsi, lorsqu'une surface est faiblement désorientée par rapport à un plan de grande densité, elle peut être décrite au moyen d'un modèle introduit par Kossel et Stanski connu sous le nom de TLK *(Terrasse, Ledge, Kink)* (fig. I-2).

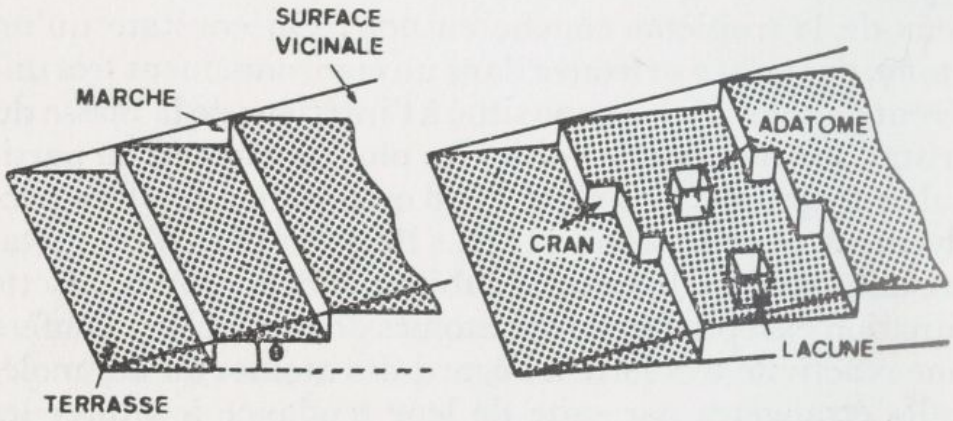


FIG. I-2

Dans ce modèle la surface cristalline est représentée par une succession de plans de grande densité *(Terrasse)* et de marches monoatomiques dont la densité est fonction de la désorientation. La courbure éventuelle de ces marches peut être assurée par la présence d'une certaine distribution de crans *(Kink)* situés à la lisière *(Ledge)* des marches.

A chacune de ces marches se trouve associée une énergie libre par unité de longueur qui s'ajoute à l'énergie libre superficielle des plans de grande densité. Pour de faibles désorientations par rapport à ces plans (inférieures à 5° environ), on peut considérer que le nombre de marches et par conséquent l'excès d'énergie libre dû à celles-ci sont proportionnels à l'angle de désorientation. Il en résulte que les plans de grande densité atomique sont des plans d'énergie minimale, c'est-à-dire de plus grande stabilité, en l'absence de toute interaction avec un gaz. On représente généralement l'énergie libre superficielle γ d'un métal en fonction de l'orientation par un diagramme

polaire (γ plot). Dans ce diagramme les plans de grande densité atomique sont matérialisés par des minimums avec points de rebroussement (fig. I-3).

A des températures supérieures à 0 °K la formation d'atomes auto-adsorbés ou adatomes et de lacunes superficielles est responsable d'une certaine rugosité naturelle de la surface à l'échelle atomique.

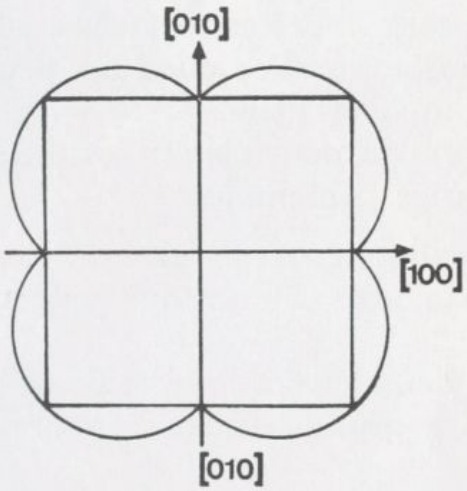


FIG. I-3

Si l'on admet qu'à une température déterminée la surface est en équilibre quasi thermodynamique avec ces différents défauts, leur concentration superficielle peut être évaluée par des méthodes statistiques si l'on connaît leurs énergies de formation. Ce problème a été traité de façon théorique par différents auteurs à l'aide du modèle TLK, les énergies de formation étant généralement calculées en ne tenant compte que des interactions limitées aux voisins les plus proches. On peut conclure de ces travaux que les plans de grande densité restent généralement lisses à l'échelle atomique jusqu'à des températures voisines du point de fusion T_f du métal. La rugosité des lisières monoatomiques devient par contre appréciable à des températures de l'ordre de $T_f/2$. De plus, lorsque les

marches sont très rapprochées les unes des autres, leurs interactions peuvent devenir très importantes à des températures modérées et les conséquences qui en résultent sur la topographie de la surface sont difficiles à prévoir. La répartition des marches peut être considérée comme aléatoire, avec un nombre important d'atomes situés en dehors de leur position cristallographique idéale. De telles surfaces fortement désorientées par rapport aux plans de grande densité sont appelées surfaces complexes. Du fait de leur rugosité naturelle, elles ne peuvent plus être décrites par le modèle TLK.

En conclusion, on peut classer les différentes surfaces en trois catégories principales :

1° Surfaces singulières de grande densité atomique caractérisées par une valeur minimale de l'énergie de surface;

2° Surfaces vicinales faiblement désorientées par rapport aux plans de grande densité et représentables par le modèle TLK;

3° Surfaces complexes caractérisées par une rugosité naturelle et des énergies libres de surface comparables, dès que la température est appréciable.

En l'absence de techniques permettant l'observation de la structure des surfaces à l'échelle de l'atome, on pouvait s'interroger sur la réalité physique du modèle TLK. Une telle résolution de quelques angströms est désormais possible à l'aide de la microscopie ionique. On voit sur la figure I-4 l'image, obtenue à l'aide de cette technique, d'une pointe hémisphérique de platine de 1 000 Å de diamètre environ. Les plans de grande densité apparaissent bien comme des terrasses atomiquement planes, le pouvoir séparateur de l'ordre de 3 Å ne permet cependant pas de différencier les atomes individuels sur ces terrasses. On distingue également des marches de grande densité et des marches comportant une certaine distribution de crans.

La diffraction des électrons lents a confirmé la stabilité des plans de grande densité atomique pour la plupart des métaux en l'absence de contamination superficielle.

La description que nous venons de faire d'une surface ne tient pas compte des phénomènes de relaxation prévi-

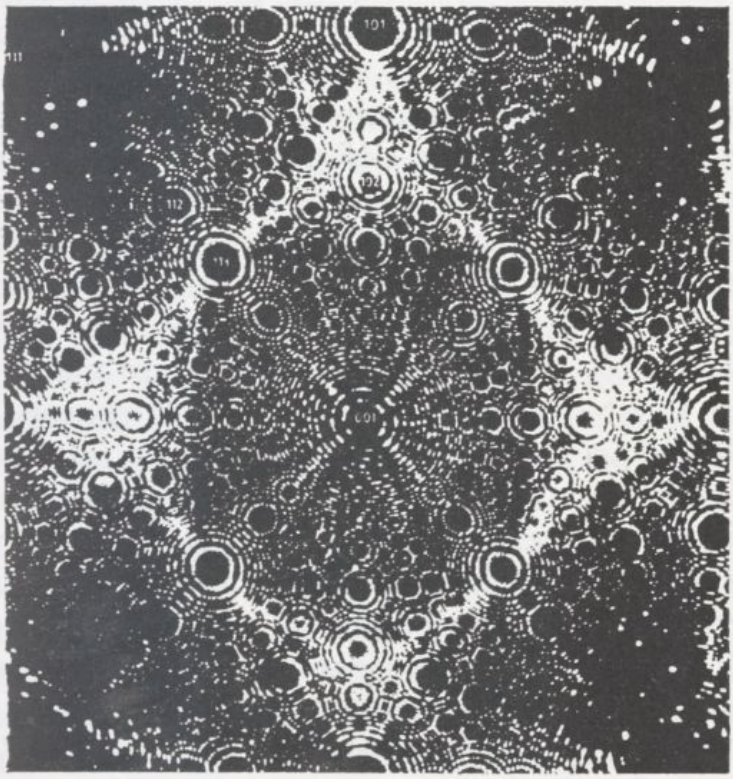


FIG. I-4

sibles en raison du caractère asymétrique des forces auxquelles se trouve soumis un atome de surface. A l'aide d'un modèle basé sur les interactions entre paires d'atomes, une expansion du réseau suivant la perpendiculaire à la surface atteignant 13 % entre la première et la deuxième couche et 3 % entre la deuxième et la troisième couche a été notamment trouvée sur la face (100) du cuivre. (Ces valeurs sont respectivement de 20 % et 5 % sur la face (110), 5,5 % et 1 % sur la face (111).) On ne possède cependant

aucune confirmation expérimentale d'un tel résultat. Dans tout calcul théorique, les constantes introduites dans l'expression du potentiel d'interaction entre atomes sont déduites des propriétés massiques du métal, le problème se pose de savoir si on peut réellement les utiliser pour les atomes de surface. La forme du potentiel d'interaction choisi comporte également une certaine part d'arbitraire.

En plus des défauts créés thermiquement dont on peut prévoir la population à partir des énergies de formation, il existe d'autres types de défauts linéaires ou ponctuels, résultant de l'intersection avec la surface des limites intergranulaires ou des lignes de dislocation. On peut s'affranchir des défauts du premier type en utilisant des cristaux uniques. Par contre les dislocations ne peuvent être éliminées en totalité. A titre d'exemple, dans un métal tel que le cuivre il est difficile d'obtenir, sans faire appel à des méthodes de préparation très élaborées, un taux de dislocation inférieur à 10^6-10^7 par centimètre carré. Au cours des traitements thermiques très souvent nécessaires à la préparation des surfaces, ces dislocations ont généralement tendance à se grouper en sous-joints de très grande stabilité. Ces défauts qui passent inaperçus sur une surface ayant subi un polissage électrolytique peuvent être révélés sous forme de figures de corrosion ou de figures d'évaporation par des traitements appropriés. D'une manière générale, ils présentent une réactivité différente du reste de la surface. En effet, les atomes situés au voisinage du point d'émergence d'une dislocation sont caractérisés par une coordinence moins élevée que ceux situés dans une région non perturbée de la surface, ils sont par conséquent moins liés au substrat métallique et présentent ainsi une plus grande aptitude à réagir. Cette différence de réactivité est surtout sensible sur les plans de grande densité atomique où la différence de coordinence entre un atome situé au voisinage d'un défaut et un atome en position normale est la plus marquée.

I.3. PRÉPARATION ET CONTROLE DES SURFACES

Des efforts considérables doivent être effectués lorsque l'on désire préparer une surface exempte de contamination. Les progrès réalisés dans ce domaine ont été largement tributaires de l'évolution de la technique du vide et de la technique d'élaboration de matériaux de haute pureté. En effet, les deux sources principales de contamination d'une surface sont d'une part l'atmosphère gazeuse, d'autre part les impuretés contenues dans la masse du cristal. Un calcul simple montre qu'à la pression de 10^{-6} Torr une couche complète de gaz adsorbé se forme en une seconde environ si tous les chocs sont efficaces. La réalisation de vides de l'ordre de 10^{-9}-10^{-10} Torr est donc souhaitable si l'on veut minimiser la contamination en provenance de l'atmosphère. De tels vides sont actuellement facilement réalisables et les méthodes les plus employées font appel au pompage ionique ou cryogénique. Au cours des traitements thermiques sous vide nécessaires à la préparation des surfaces, la diffusion vers la surface d'impuretés dissoutes est très souvent difficile à éviter. Dans les métaux de transition, l'impureté la plus gênante est le carbone qui diffuse à des températures relativement basses et se désorbe très difficilement par simple chauffage sous vide.

Les conditions expérimentales de la préparation d'une surface doivent être choisies en fonction de la nature du métal, de son degré de pureté, de l'orientation cristalline de la surface et des dimensions de l'échantillon.

L'évaporation de champ utilisée en microscopie à émission de champ ionique est en principe la seule technique qui permette d'obtenir avec un grand degré de certitude une surface métallique propre; elle nécessite cependant l'utilisation de monocristaux de très faibles dimensions et ne peut être appliquée à tous les métaux. La diffraction des électrons lents a contribué de façon déterminante à

la mise au point des méthodes de nettoyage des surfaces. L'une des plus efficaces consiste à soumettre la surface à des traitements alternés de bombardements par des ions argon et de chauffages sous vide. Les traitements thermiques ont pour but de désorber les atomes d'argon éventuellement occlus dans le métal et d'éliminer, tout au moins en partie, par diffusion superficielle les défauts structuraux du métal. Dans certains cas, il peut être préférable d'adopter un nettoyage chimique. C'est ainsi qu'une oxydation ménagée permet d'éliminer le carbone sur des métaux tels que le nickel ou le tungstène, un traitement sous hydrogène est ensuite nécessaire pour éliminer l'oxygène adsorbé.

L'une des difficultés majeures consiste ensuite à déterminer le degré de propreté de la surface. On ne dispose d'aucun critère de contrôle absolu et même en microscopie à émission ionique la présence d'impuretés peut échapper à l'observation. L'obtention d'un diagramme de diffraction d'électrons lents ne contenant que les taches prévues pour la surface nue est en particulier une condition insuffisante pour affirmer qu'une surface est propre. En effet, si les impuretés de surface ont le même arrangement structural que les atomes superficiels du cristal ou si ces impuretés ne sont pas organisées, le diagramme de diffraction sera identique à celui de la surface propre. Bien que les intensités des faisceaux diffractés soient assez sensibles à la présence d'atomes étrangers, il est difficile de prévoir *a priori* quelle sera la contribution de ces derniers. On se contente le plus souvent de poursuivre la préparation de la surface jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint dans l'intensité du diagramme. Le travail de sortie des électrons et les propriétés optiques sont également très sensibles à la présence de défauts structuraux ou d'impuretés superficielles et permettent de définir un état initial de la surface reproductible. La spectroscopie Auger présente l'avantage de permettre une identification des impu-