

50376
1993
31

50376
1993
31

n° d'ordre : 1090

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Alain RIVES

OXYDATION DE NUANCES DE CUIVRES

ET DE LAITONS- α :

**Etude par mesure du potentiel de surface et
spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.**

Soutenue le 22 février 1993 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury:

Michel LENGLE	Président du Jury et rapporteur
Christian FLAUD	Rapporteur
Yolande BARBAUX	Examineur
Jean Pierre BONNELLE	Examineur
Jean Charles DELOMEL	Examineur
Pierre STEINMETZ	Examineur



SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION	1
I PRESENTATION DES MATERIAUX ET BIBLIOGRAPHIE	3
<u>I.1 Présentation des matériaux.</u>	4
1.1 Les cuivres industriels.	4
1.2 Les laitons.	6
<u>I.2 Etude bibliographique.</u>	8
2.1 L'oxydation du cuivre à basse température.	8
2.2 Etude de l'adsorption de l'oxygène par mesure du potentiel de surface.	10
2.3 Les oxydes de cuivre.	12
2.4 L'oxyde de zinc.	16
2.5 Oxydation des cuivres b.	18
2.6 Oxydation des laitons.	18
2.7 Conclusions.	22
II ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X	23
<u>II.1 La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.).</u>	24
1.1 Principe.	24
<u>1.1.1 Excitation et émission.</u>	26

<u>1.1.2 Transport dans le solide.</u>	27
<u>1.1.3 Franchissement de la surface et détection.</u>	27
1.2 Appareillage.	28
1.3 Aspect analytique.	30
<u>1.3.1 Forme des pics photoélectroniques.</u>	30
<u>1.3.2 Position des pics photoélectroniques.</u>	30
<u>1.3.3 Intensité des pics photoélectroniques.</u>	31
1.4 Spectroscopie d'électrons Auger induits par rayons X.	36
1.5 Données spectrales sur les composés de référence.	38
<u>1.5.1 Données sur le cuivre.</u>	38
<u>1.5.2 Données sur le zinc.</u>	40
<u>1.5.3 Données sur le phosphore.</u>	41
<u>II.2 Etude des cuivres b.</u>	42
2.1 Influence du traitement de surface.	42
<u>2.1.1 Traitements mécaniques et chimiques.</u>	42
<u>2.1.2 Résultats.</u>	43
2.1.2.1 Le cuivre b 320 TMX.	43
a) Nature des espèces chimiques.	43
b) Aspect quantitatif.	45
c) Modélisation de la surface d'un échantillon dégraissé.	46
2.1.2.2 Le cuivre b 5000 TMX.	48
a) Nature des espèces chimiques.	48
b) Aspect quantitatif.	49
c) Modélisation de la surface d'un échantillon dégraissé.	50
2.1.2.3 Nature des espèces chimiques sur l'échantillon cuivre b 360 GST.	52
<u>2.1.3 Conclusions.</u>	53
2.2 Formation de la couche phosphatée.	54
<u>2.2.1 Mise en évidence de la remontée du phosphore.</u>	54

<u>2.2.2 Discussion.</u>	57
<u>II.3 Etude des laitons.</u>	59
3.1 Influence de la préparation de surface.	59
<u>3.1.1 Nature des espèces chimiques.</u>	59
<u>3.1.2 Aspect quantitatif.</u>	63
3.2 Formation de la couche de passivation.	65
<u>3.2.1 Résultats expérimentaux.</u>	65
<u>3.2.2 Discussion.</u>	67
3.3 Modélisation de la surface d'un laiton.	67
3.4 Conclusions.	68
III ETUDE PAR POTENTIEL DE SURFACE	69
<u>III.1 Le potentiel de surface.</u>	70
1.1 Définitions.	70
<u>1.1.1 Travail d'extraction électronique.</u>	70
<u>1.1.2 Le potentiel de surface.</u>	72
<u>1.1.3 Le potentiel de Volta.</u>	73
<u>1.1.4 Modèles d'adsorption.</u>	73
1.2 Mesure du travail d'extraction : La méthode de KELVIN.	75
<u>1.2.1 Principe.</u>	75
<u>1.2.2 Description de la cellule.</u>	77
<u>1.2.3 Avantages et limites.</u>	77
1.3 Application à l'étude de l'interaction surface-oxygène.	79
<u>1.3.1 Etude du potentiel de surface en fonction de la température.</u>	79
<u>1.3.2 Détermination des espèces oxygène.</u>	80
<u>1.3.3 Etude des cinétiques d'adsorption des espèces.</u>	81
<u>III.2 Corrélation entre mesures S.P.X. et potentiel de surface.</u>	83

2.1 Evolution du potentiel de surface en fonction de la teneur en phosphore.	83
2.2 Evolution du potentiel de surface en fonction de la teneur en zinc.	85
2.3 Conclusions.	87
<u>III.3 Etudes cinétiques de l'adsorption des espèces oxygène.</u>	87
3.1 Adsorption sur le zinc.	88
<u>3.1.1 Nature des espèces oxygène.</u>	88
<u>3.1.2 Cinétique de chimisorption.</u>	90
3.2 Adsorption sur les cuivres.	93
<u>3.2.1 Cuivre pur.</u>	93
3.2.1.1 Nature des espèces oxygène.	93
3.2.1.2 Cinétique de chimisorption.	95
<u>3.2.2 Cuivres b.</u>	98
3.3 Adsorption sur les laitons.	100
<u>3.3.1 Nature des espèces oxygène.</u>	100
<u>3.3.2 Cinétique de chimisorption.</u>	100
3.3.2.1 Echantillons polis.	101
3.3.2.2 Influence des traitements chimiques de la surface.	103
3.4 Conclusions.	104
CONCLUSION GENERALE	106
BIBLIOGRAPHIE	108

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène, URA CNRS n° 4020 de l'université des Sciences et Technologies de Lille.

J'adresse mes sincères remerciements à :

Monsieur le professeur Jean Pierre Bonnelle, directeur du laboratoire, pour avoir dirigé cette thèse.

Monsieur Michel Lenglet, professeur à l'université de Rouen, d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je ne saurais oublier le personnel de son laboratoire pour son accueil lors de mes visites.

Monsieur Christian Fiaud, professeur à l'ENS Chimie de Paris, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur Pierre Steinmetz, professeur à l'université de Nancy et Monsieur Jean-Charles Delomel, ingénieur de recherches de la société "Câbleries de Lens", d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Mademoiselle Yolande Barboux, professeur à l'université d'Artois et Monsieur Alain D'huysser, maître de conférences à l'université des Sciences et Technologies de Lille, pour leurs conseils et leur aide au cours de ces trois années.

Messieurs Léon Gengembre, Jean Claude Marchal et Michel Clément ainsi que tout le personnel technique du laboratoire.

Laurence, Ahmed ainsi que tous les chercheurs du laboratoire pour leur amitié et leur soutien durant cette période.

INTRODUCTION

Le cuivre et ses alliages sont réputés posséder une tenue satisfaisante à la corrosion. Néanmoins, la maîtrise des processus d'oxydation reste un enjeu capital pour les industriels des métaux cuivreux.

Le "Club Cuivre" a été créé afin d'analyser les phénomènes liés à l'oxydation du cuivre et de ses alliages. Il regroupe les entreprises transformatrices (Alcatel cuivre, Comptoir Lyon Allemand, les Câbleries de Lens, Griset, Tréfimétaux, Les Usines de Navarre) et utilisatrices (Souriau, Shell, Legrand) qui se sont associées avec le laboratoire de physico chimie des matériaux du professeur Lenglet à Rouen, le laboratoire de chimie du solide minéral du professeur Steinmetz à Nancy et le laboratoire de catalyse hétérogène et homogène de Lille.

Dans ce cadre, une étude "prospective", axée sur la compréhension des mécanismes d'oxydation de surface de nuances de cuivres et des alliages cuivreux a été entreprise. Profitant de l'expérience du laboratoire dans le domaine de la catalyse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'interaction surface-oxygène.

Deux actions conjointes ont été menées :

- Un examen phénoménologique de la formation des couches de passivation à la surface des cuivres désoxygénés au phosphore (cuivre b) et des laitons monophasés- α au moyen de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.).

- Une étude des processus de chimisorption, dans des conditions ordinaires de température et de pression, des espèces oxygène chargées à la surface de ces matériaux, par la mesure en continu de la variation du potentiel de surface au moyen de la méthode du condensateur vibrant.

Le travail présenté ici comporte trois parties. Le premier chapitre est consacré au rappel des connaissances acquises sur l'oxydation du cuivre et de ses composés ainsi que sur l'oxydation du zinc. Nous présentons aussi les caractéristiques chimiques de nos échantillons.

Le deuxième chapitre regroupe les résultats S.P.X. qui ont permis de visualiser la surface de nos échantillons après divers traitements chimiques ou mécaniques. Nous définissons une "surface de référence" et apportons une explication sur la formation des couches de passivation des cuivres b et des laitons- α .

Dans le troisième chapitre, nous mettons en évidence l'existence, à température ordinaire, d'espèces oxygène chargées à la surface de ces matériaux et nous proposons des mécanismes d'adsorption de ces espèces.

CHAPITRE I

PRESENTATION DES MATERIAUX ET BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre est consacré d'une part à la présentation des matériaux ayant fait l'objet de cette étude, et d'autre part à une revue bibliographique :

- Sur les connaissances actuelles de l'adsorption de l'oxygène et de l'oxydation du cuivre aux faibles températures ($298\text{K} < T < 423\text{K}$).
- Sur la caractérisation des oxydes rencontrés.
- Sur l'utilisation de la mesure du potentiel de surface et de la spectroscopie de photoélectrons pour une meilleure connaissance de la surface des cuivres β et les laitons monophasés α .

I.1 Présentation des matériaux.

Les matériaux industriels étudiés répondent aux normes internationales. Ils ont souvent été comparés à deux matériaux de référence, le cuivre pur et le zinc pur de caractéristiques décrites dans le tableau I.1.

Echantillon	Provenance	Pureté(%)	Principales impuretés
Cuivre	GoodFellow	99,99+	Ag, Al, Bi, Ca, Na, Fe, Mn, Mg, Ni, Pb, Si
Zinc	Vielle montagne	99,999	Pb, Fe, Cd, Cu, Sn, Ag, Al, Ta

Tableau I.1 Provenance et bulletin d'analyse du cuivre pur et du zinc pur.

I.1.1 Les cuivres industriels

Il existe différentes nuances de cuivres industriels dont les utilisations sont fonctions de leurs propriétés mécaniques et électriques.

Cu/a : Cuivre raffiné contenant de l'oxygène, possédant une haute conductivité thermique et électrique, employé en électronique et en atmosphère non réductrice.

Cu/b : Cuivre exempt d'oxygène avec un désoxydant résiduel phosphore. Il peut être embouti, matricé, soudé, mais sa conductivité électrique est moins bonne que celle des Cu/a.

Cu/c : Cuivre exempt d'oxygène. Il réunit les avantages des deux catégories précédentes et est soudable au verre

Les cuivres b ont une grande importance industrielle dans les domaines de la distribution des eaux et la fabrication de tôle pour la chaudronnerie. Ils doivent satisfaire à la norme AFNOR avec des teneurs en phosphore comprises entre 130 et 500 ppm pour les Cu/b1 et entre 40 et 120 ppm pour les Cu/b2. Ils s'obtiennent par addition d'un alliage "mère" (Cu/P = 90/10) dans la coulée de cuivre. Il se forme alors un phosphate liquide qui se sépare par flottaison dans le laitier et un cuivre α (figure I.1). Compte tenu de leur utilisation fréquente, nous avons choisi de nous intéresser à une série de Cu/b dont le tableau I.2 reprend les bulletins d'analyses.

Echantillon	Provenance	Teneurs en éléments (ppm)								
		P	Sn	Zn	Pb	Fe	Ni	Al	S	Ag
Cu/b 73	Tréfimétaux (TMX)	70	125	251	52	11	14	41	19	18
Cu/b 320	Tréfimétaux (TMX)	320	113	104	89	0	24	49	22	28
Cu/b 360	Griset (GST)	361	57	13	24	0	32	59	30	82
Cu/b 5000	Tréfimétaux (TMX)	5000	nc*	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc

Tableau I.2 Provenance et bulletin d'analyse des différents cuivres b.

* nc non communiqué

Le Cu/b 5000 TMX, préparé spécialement pour cette étude, correspond à la limite de solubilité du phosphore dans le cuivre (figure I.1).

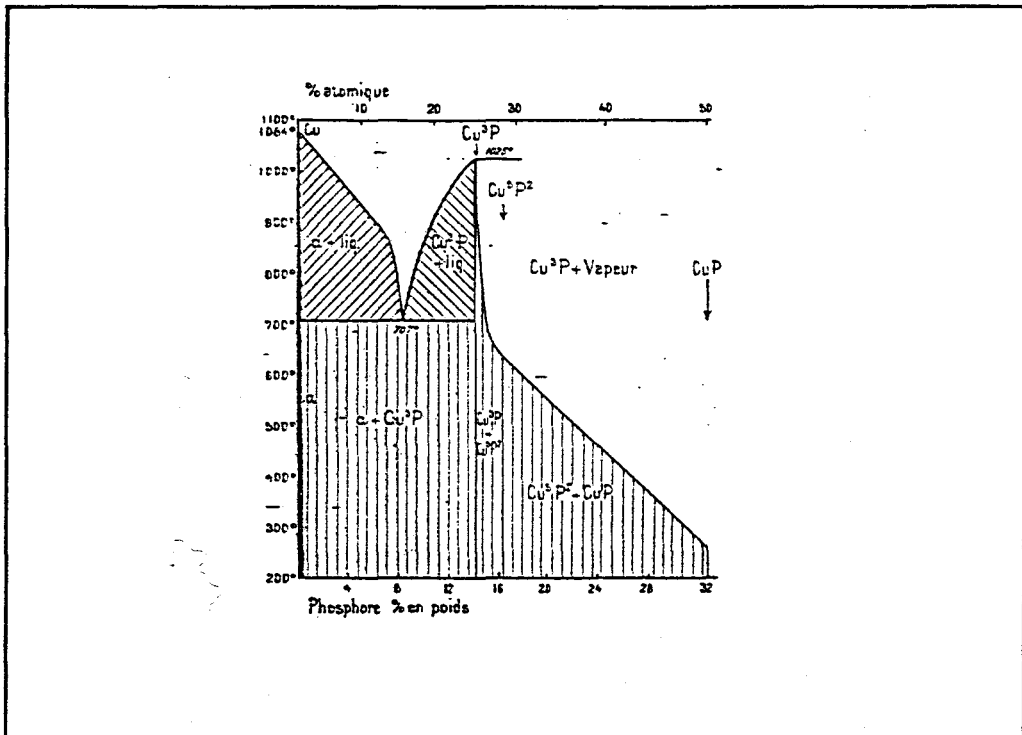


Figure I.1 Diagramme de phase cuivre-phosphore

I.1.2 Les laitons.

Les laitons ont des propriétés mécaniques améliorées par rapport au cuivre pour un prix moindre. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des échangeurs thermiques, la fabrication de pièces décoratives et la fabrication des pneus.

Le diagramme d'équilibre cuivre-zinc met en évidence six solutions solides suivant la teneur en zinc (figure I.2). Les laitons contiennent de 5 % à 45% en zinc. Ils peuvent être moulés, matricés, emboutis ou usinés et possèdent une bonne tenue à la corrosion. L'addition d'aluminium, d'étain ou de silicium augmente la proportion de la phase β tandis que le nickel, le manganèse et le fer favorisent la proportion de phase α .

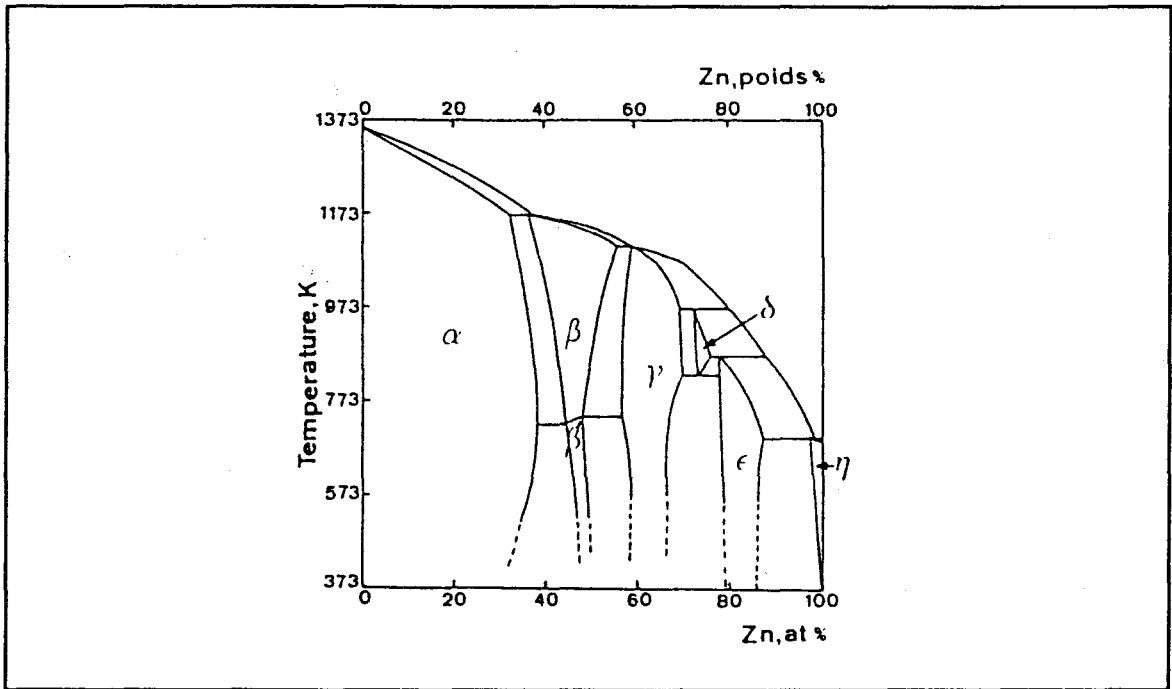


Figure I.2 Diagramme de phase cuivre-zinc

La solution solide α présente une solubilité maximale de 39 % en zinc vers 723K. Les laitons α industriels comprennent entre 5 % et 37 % de zinc. Il s'agit d'une solution solide de substitution de zinc dans le cuivre cristallisant dans le réseau cubique faces centrées. Le paramètre cristallin de cette phase évolue de 3,608 à 3,7 Å de façon linéaire avec la teneur en zinc (0 à 30 %).

Les laitons β comprennent entre 37% et 56% de zinc. La solution solide β cristallise dans un système cubique centré. Le paramètre cristallin de cette phase augmente avec la teneur en zinc de 2,945Å jusque 2,952Å.

Dans cette étude, seuls les laitons α dont les caractéristiques sont reprises dans le tableau I.3 ont été utilisés.

Echantillon	Provenance	Teneurs en éléments (% masse)							
		Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	Al	Bi	Mn
L 12	Usines de Navarre	87,82	12,16	0,022	0,016	0,0052	0,0027	0,0017	0,0026
L 33	Usines de Navarre	66,85	33,09	0,0214	0,028	0,0125	0,0019	0	0,0023
L 35	Tréfinmétaux	64,52	35,00	0,0060	0,021	0,0006	nc	nc	nc

Tableau I.3 Provenance et bulletin d'analyse des différents laitons.

I.2 Etude bibliographique.

La complexité des mécanismes d'adsorption et de la réaction d'oxydation à basse température nécessite une bibliographie étendue permettant d'expliquer tous les phénomènes rencontrés.

Nous présentons dans ce paragraphe une bibliographie non exhaustive des connaissances acquises sur l'adsorption de l'oxygène et sur l'oxydation du cuivre, du zinc, du cuivre b et des laitons monophasés- α .

I.2.1 L'oxydation du cuivre à basse température.

L'oxydation sèche du cuivre produit une couche superficielle dont la composition, la structure et les propriétés varient beaucoup avec les conditions. Il est admis que la couche ainsi formée ralentit l'oxydation mais ne l'arrête pas.

Ce paragraphe est consacré principalement à l'étude des différentes théories de l'oxydation du cuivre à basse température ($T < 423\text{K}$). En effet, à haute température ($T > 573\text{K}$), le gain de masse par unité de surface obéit à une loi de vitesse parabolique. Ceci a été observé par différents auteurs (figure I.3) et correspond à la diffusion des espèces cuivre et oxygène dans la couche d'oxyde.

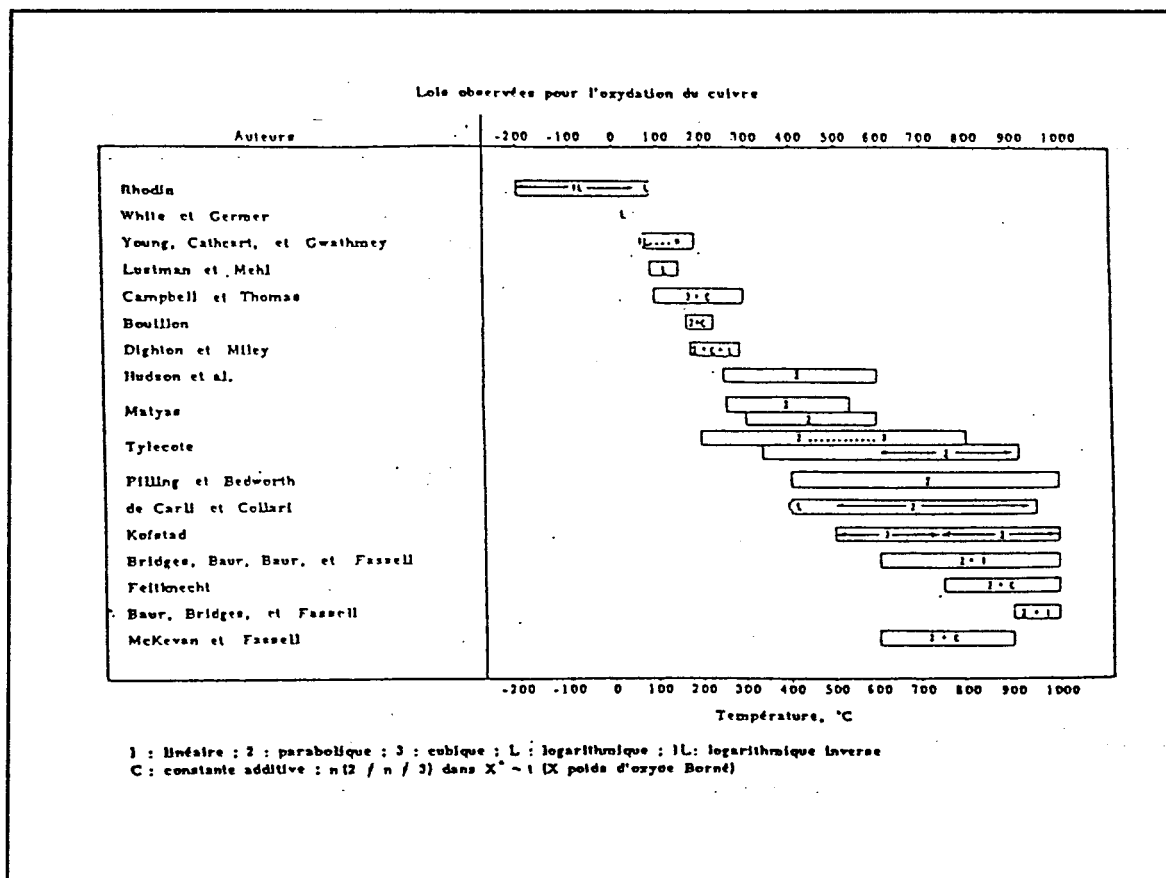


Figure I.3 Compilation des différentes lois d'oxydation proposées^[I.1]

En dessous de 423K, seul l'oxyde Cu_2O existe et la croissance de la couche d'oxyde est très lente. Plusieurs lois de vitesse de la formation de la couche d'oxyde ont été établies (figure I.3) et différents mécanismes ont été proposés.

Landsberg^[I.2] postule que si la chimisorption est l'étape limitante, alors on devrait observer une loi de croissance logarithmique tandis que Urlen^[I.3] en partant de la même hypothèse montre que l'on peut avoir une vitesse linéaire.

Eley et Wilkinson^[I.4] ont postulé que l'existence d'une énergie d'activation du transport ionique, dépendant linéairement de l'épaisseur de l'oxyde, entraîne une vitesse de croissance logarithmique de l'oxyde. Felhner et Mott^[I.5] ont supposé que cette énergie d'activation est due à un réarrangement structural.

Partant de l'hypothèse que le champ électrique de surface reste constant et qu'il existe un équilibre électronique dans le film d'oxyde, Grimley et Trapnell^[I.6] montrent que si le transport cationique est limitant alors la loi de vitesse suit une loi logarithmique. Ritchie^[I.7] arrive à la même conclusion en partant de la même hypothèse mais à partir d'un modèle où le transfert électronique de l'oxyde vers l'espèce adsorbée limite la croissance.

Enfin Mott et Cabrera^[I.8], en supposant un équilibre électronique à travers le film d'oxyde et un équilibre du potentiel électrostatique établi, montrent que la migration des défauts ioniques produits à une des interfaces du film d'oxyde limite la croissance.

I.2.2 Etude de l'adsorption de l'oxygène sur le cuivre par mesure du potentiel de surface.

De nombreux auteurs ont étudié l'interaction de l'oxygène avec le cuivre en fonction de l'orientation cristalline et sous des très faibles pressions d'oxygène. Nous avons regroupé les études dans lesquelles la technique du potentiel de surface a été utilisée.

Mignolet et coll.^[I.9] ont mesuré les variations du potentiel de surface par la méthode du condensateur vibrant et la méthode thermoélectrique lors de l'adsorption de l'oxygène. Par la première méthode, ils ont mis en évidence, entre 77K et 373K, la formation d'un film négatif qui est stable après pompage sous vide et non déplaçable par l'hydrogène. La variation du potentiel de surface mesuré après pompage est de -676 mV. La seconde méthode donne un potentiel de surface de -296mV après une adsorption à 293K. Cette valeur reste stable pour des pressions inférieures à 10^{-6} mm Hg.

Habraken et coll.^[I.10-12] ont étudié, par plusieurs techniques et par mesure du potentiel de surface au moyen de la méthode du condensateur vibrant, les réactivités des faces de cuivre entre la température ambiante et 673K pour de faibles pressions. Ils mettent en évidence trois étapes réactionnelles à 473K. Sur la face (110), la première correspond à la formation d'une structure bidimensionnelle (2x1), examinée par diffraction d'électrons lents (L.E.E.D). La seconde, jusqu'à 10^4 Langmuirs, correspond à l'édification d'une structure c(6x2). La nature de la troisième étape n'est pas précisée.

Benndorf & coll.[I.13-16] mettent aussi en évidence ces 3 étapes successives lors de l'adsorption initiale de l'oxygène sur les faces (110) et (100) du cuivre en utilisant des techniques spectroscopiques et au moyen de la technique du condensateur vibrant (figure I.4). Ils précisent que la dernière étape est dû à la nucléation de Cu_2O .

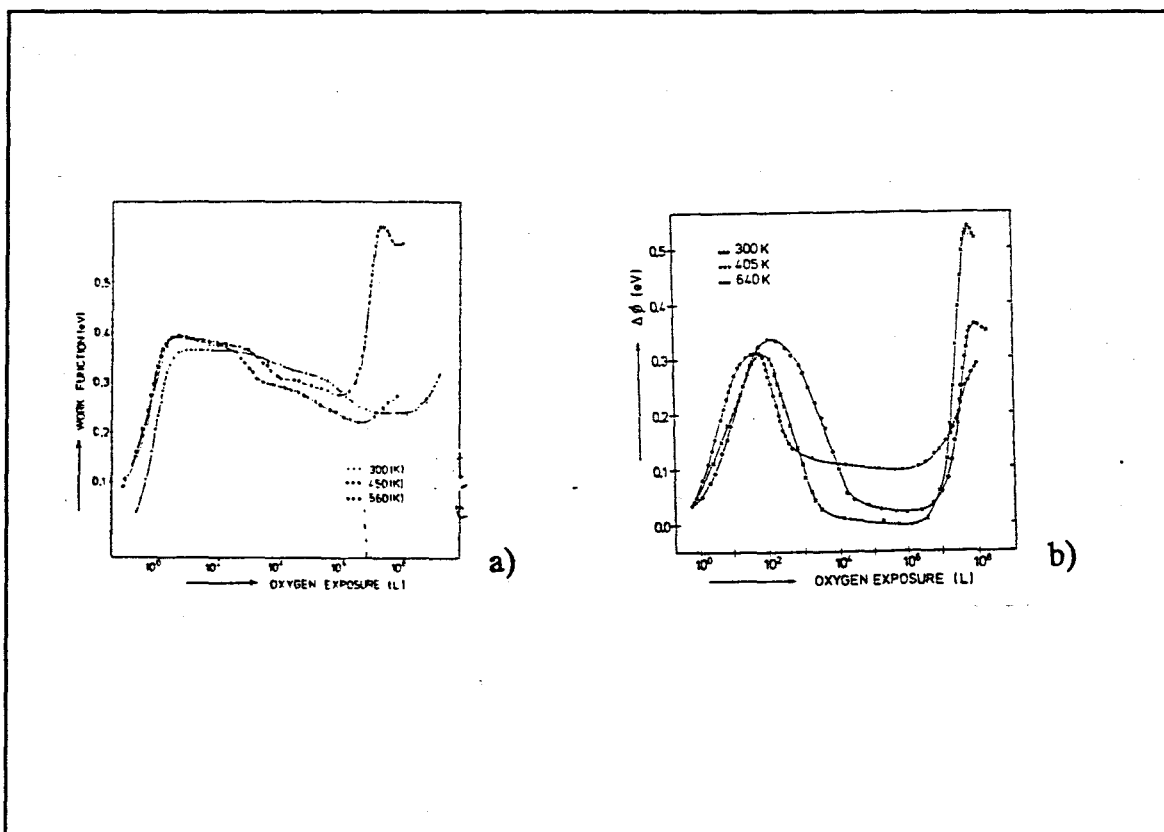


Figure I.4 Variations du potentiel de surface en fonction de l'exposition à l'oxygène à différentes températures pour les faces a) (110) et b) (100), d'après Benndorf[I.13-16].

Bardolle et coll.[I.17-18], par mesure en continu de la variation du potentiel de surface à l'aide de la microscopie électronique à miroir (M.E.M.), ont étudié l'action de l'oxygène sur la face (110) du cuivre. Ils indiquent que la forme des courbes obtenues par M.E.M. est identique à celle obtenue par spectroscopie Auger. L'énergie d'activation de l'adsorption est de l'ordre de 0,6 kcal/mol. Un état précurseur avec un complexe

activé mobile intervient dans le mécanisme d'adsorption. Ce précurseur, de structure de surface (2x1), est très stable. Par contre, la seconde couche d'oxygène, de structure c(6x2), est facilement désorbable. Ces résultats rejoignent ceux d'Habraken et Benndorf.

Spitzer & Lüth[I.19-23] en utilisant plusieurs techniques mettent en évidence la très grande différence de la variation du travail d'extraction entre les différentes faces exposées lors de la phase initiale de l'adsorption de l'oxygène à la surface du cuivre. Tandis que l'oxygène est simplement fortement adsorbée sur les faces (100) et (110), il semble que sur la face (111), on ait une pénétration de l'oxygène ou une reconstruction de cette face à la température ordinaire. Ils concluent aussi que contrairement à d'autres métaux de transition, la formation des groupements hydroxyls à la surface du cuivre peut avoir lieu sans présence d'oxygène.

Bradshaw et coll.[I.24-26] en comparant les mesures des travaux d'extraction par les méthodes de Kelvin et photoélectrique, montrent un bon accord entre les deux méthodes pour l'adsorption de l'oxygène sur le cuivre (110) à 520 K. Par contre, sur la face (111), il semble que par la méthode photoélectrique, on mesure la pénétration de l'oxygène dans le réseau et par la méthode de Kelvin, l'adsorption des espèces oxygènes dipolaires. Il précisent que la cinétique est d'ordre 1 par rapport à l'oxygène.

I.2.3 Les oxydes de cuivre.

Nous nous sommes intéressé à la qualité des oxydes que nous pouvions rencontrer lors de l'oxydation à basse température et quand cela était possible à la connaissance des espèces oxygènes adsorbées à leur surface. Jusqu'à présent, 6 oxydes de cuivre ont été identifiés.

Cu₈O et Cu₄O ont été mis en évidence par microscopie électronique[I.27-28] lors de l'étape initiale de l'oxydation initiale d'un cuivre polycristallin poli électrochimiquement. Il s'agit d'oxydes métastables dont les mécanismes de formation sont identiques à celui observé pour Cu₂O (croissance épitaxiale à la surface du cuivre). Il semble que la formation de ces oxydes soit catalysée par les impuretés de surface consécutivement au polissage électrolytique.

Cu_3O_2 a été mis en évidence pour la première fois par études thermogravimétriques [I.29] lors de l'oxydation du cuivre à basse pression d'oxygène. Lenglet et coll. [I.30-31], à l'aide de la microsonde de Castaing et de la spectroscopie UV-Vis-NIR, précisent qu'il s'agit d'un oxyde de cuivre I, très défectueux. Les défauts sont associés à des niveaux d'énergies situés dans la bande interdite; par exemple, le niveau d'énergie des lacunes d'oxygène est positionnée à 0,35 eV au dessus de la bande de valence.

Cu_4O_3 a été identifié par O'Keffe et Borin [I.32] par microscopie électronique. Ces auteurs préconisent un mélange des espèces Cu^+ et Cu^{2+} correspondant à la formule $\text{Cu}_2\text{O} \cdot 2\text{CuO}$ (figure I.5). Dans une étude récente, Jian Li et J.W Mayer [I.33] ont montré l'existence de cet oxyde par décapage ionique de films minces de CuO .

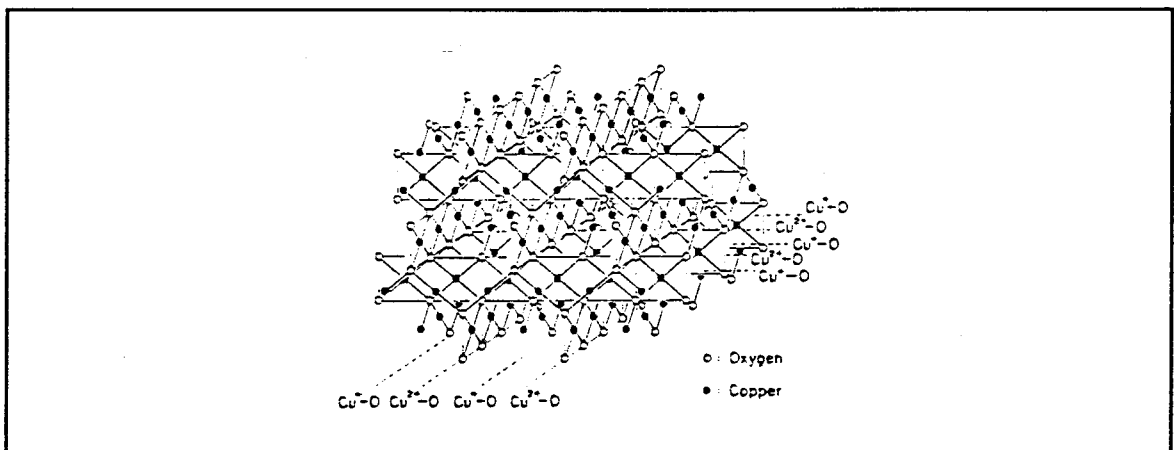


Figure I.5 Maille cristalline de Cu_4O_3 [I.32]

Cu_2O est bien connu et a fait l'objet de nombreuses études par des physiciens du solide. C'est un oxyde stable, de structure antifluorine et possédant une semi-conductivité de type p (énergie de gap : $E_g = 2,17\text{eV}$). La figure I.6 représente la maille de Cu_2O . L'oxygène se situe en position tétraédrique par rapport au cuivre, tandis que le cuivre est lié linéairement à deux atomes d'oxygène.

La nature des espèces adsorbées à la surface de Cu_2O est encore mal définie. Robert et coll. [I.34] en étudiant le signal S.P.X. de l'oxygène à la surface de Cu_2O ont identifié une espèce adsorbée (d'énergie de liaison $E_b = 532,2\text{eV}$) sans pour autant la définir.

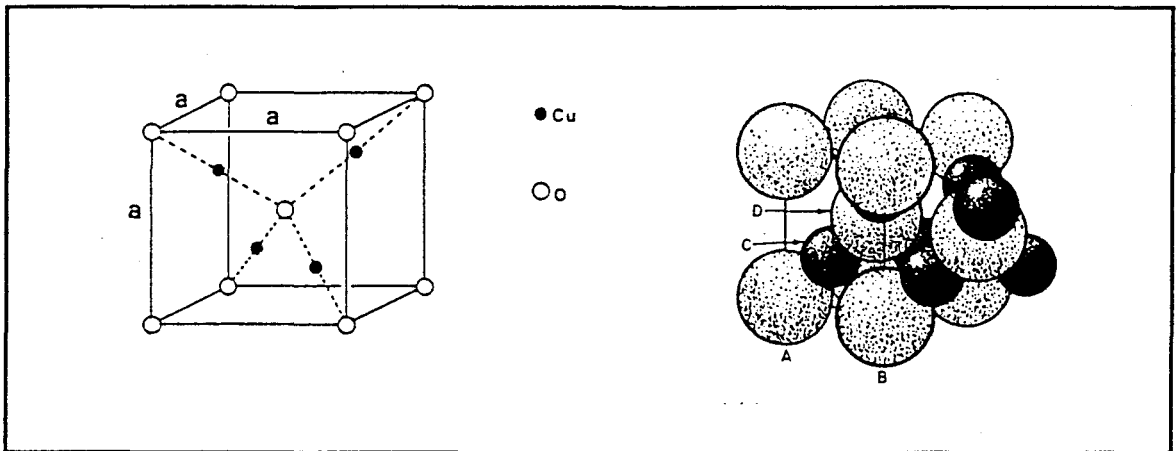


Figure I.6 Maille de Cu_2O

CuO est produit à partir de Cu_2O selon les conditions thermodynamiques précisées dans la figure I.7. C'est un oxyde semiconducteur antiferromagnétique avec une énergie de gap E_g d'environ 1,4eV. Dravniecks^[I.35] observe, en fonction de la pression, des variations de l'épaisseur au delà de laquelle CuO apparaît sur le film d'oxyde Cu_2O . Il conclut que CuO ne peut se former que lorsque le rapport d'ions Cu^+ au nombre d'ions oxygène est inférieur à une valeur critique. En fait, lorsque la vitesse de formation de Cu_2O est inférieure à une valeur limite qui est fonction de la température, alors la formation de CuO est possible. Il est à noter que la présence de vapeur d'eau tend à diminuer aussi la vitesse d'oxydation. La structure cristalline de CuO est représentée à la figure I.8 et montre une coordination plan carré du cuivre. Spitzer et Lüth ^[I.20] ont montré au moyen de la technique S.P.X. que c'est l'espèce O^- qui semble être adsorbée à la surface de CuO .

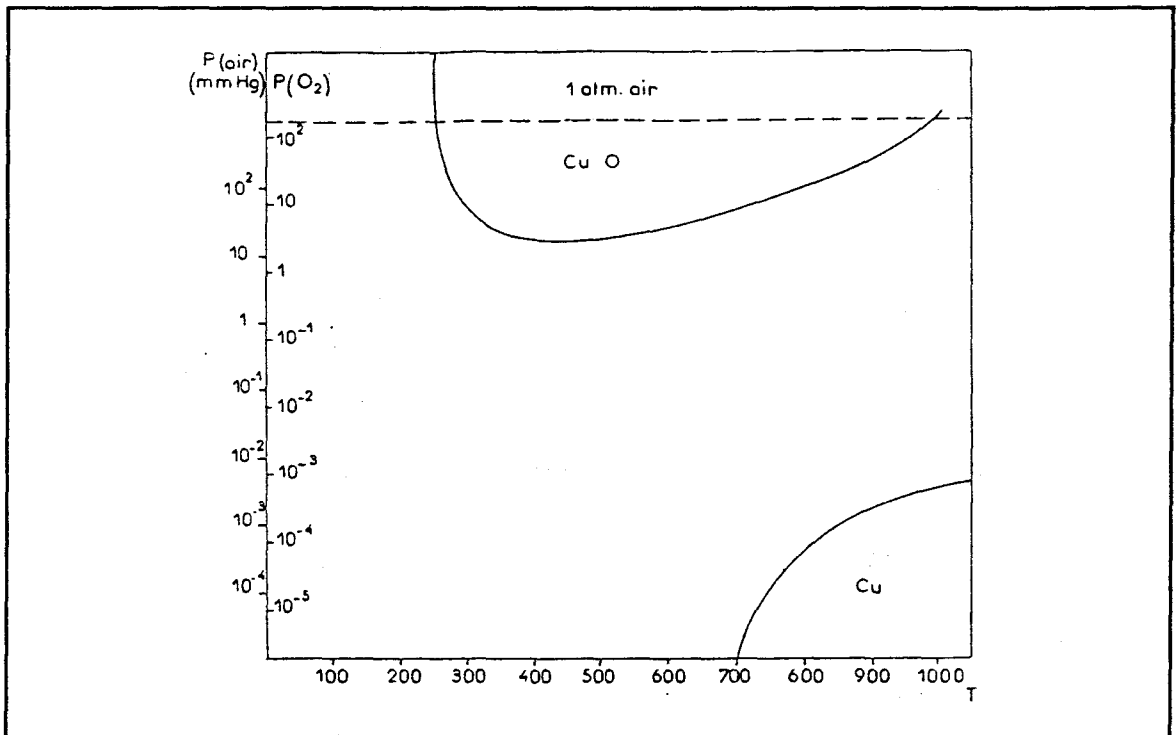


Figure I.7 Domaines d'existence de Cu, Cu_2O et CuO en fonction de la température et de la pression.

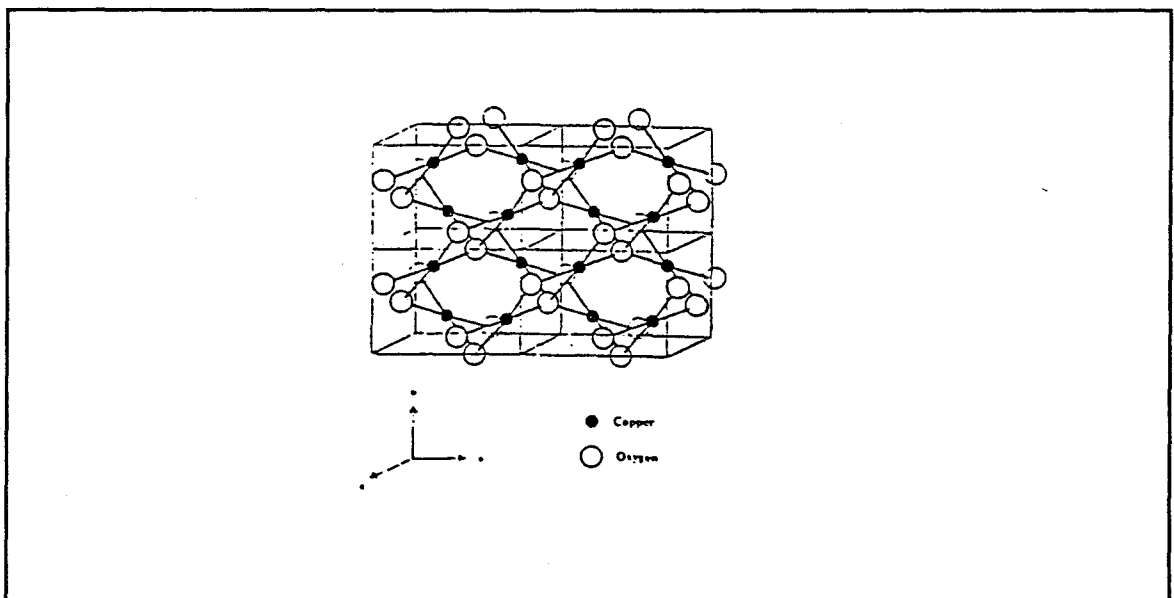


Figure I.8 Maille de CuO .

I.2.4 L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est un des produits de l'oxydation des laitons. Il s'agit d'un semi conducteur de type n ($E_g=3,2$ eV) avec un excès de zinc par rapport à la stoechiométrie, excès qui peut se présenter sous deux formes :

- soit des atomes de métal sont en position interstitielle dans le réseau de ZnO.
- soit par la présence de lacunes d'oxygènes.

La maille de ZnO stoechiométrique (figure I.9) est de type wurzite. La compacité très faible (seul 40% du volume de la maille est occupé) explique les écarts à la stoechiométrie et montre que la structure est ouverte.

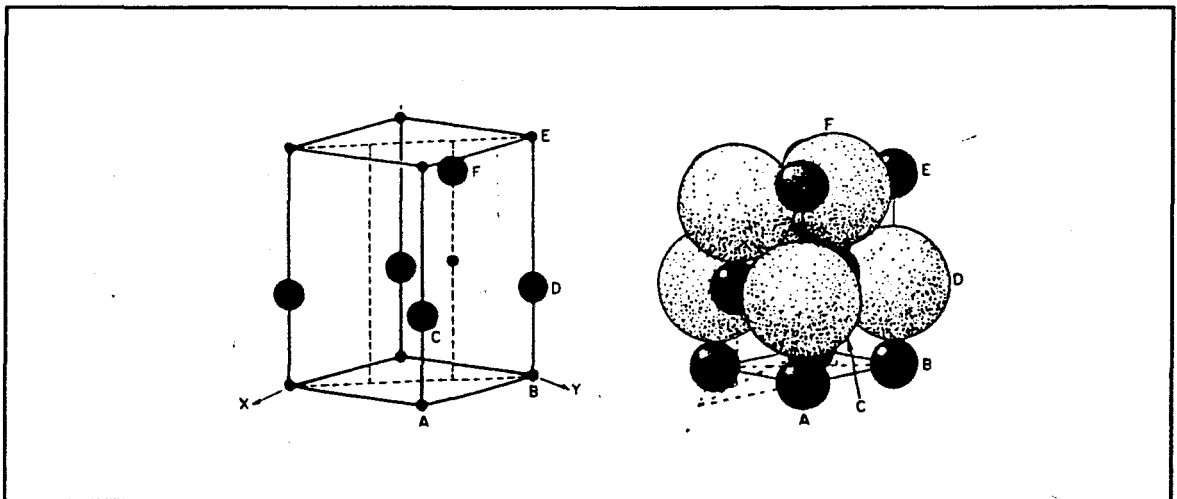


Figure I.9 Maille cristalline de ZnO

La structure électronique de ZnO a été étudiée par les spécialistes de la catalyse. Cela a permis de positionner les différents niveaux d'énergie associés aux défauts [I.36-38]. La figure I.10 montre que nombre de ces niveaux se situent dans la bande interdite.

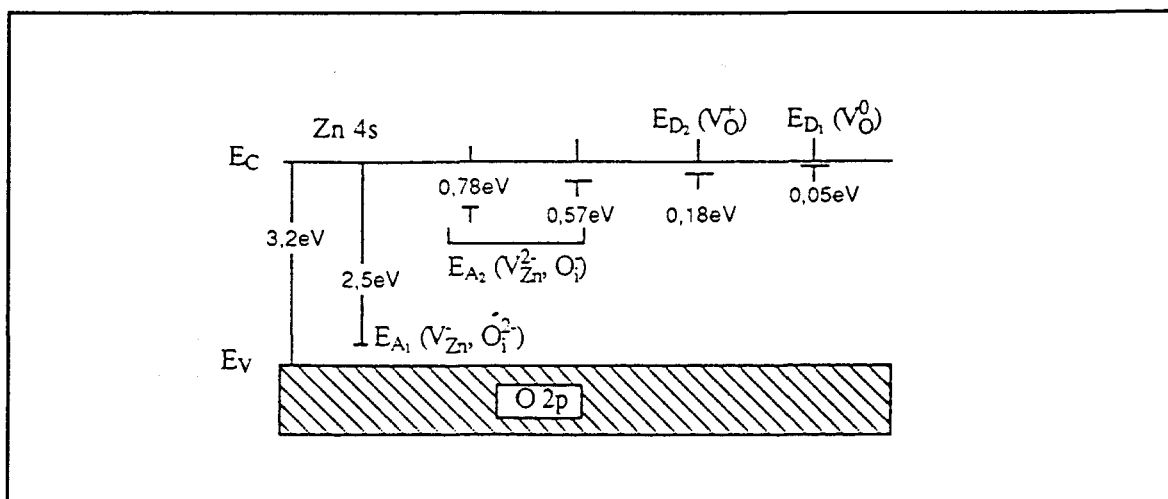


Figure I.10 Structure électronique de ZnO.

L'adsorption de l'oxygène à la surface d'oxyde de zinc a fait l'objet d'un grand nombre d'études.

Arijs et coll.[I.39] ont déterminé un ordre 1 par rapport à l'oxygène lors du processus d'adsorption. Cela suggère la formation de l'espèce O_2^- à la surface à température ambiante.

Melnick[I.40] a étudié l'adsorption de l'oxygène dans la région d'adsorption irréversible. Il a conclu que l'adsorption a lieu suivant une loi de type Elovich et indique que cela est dû à un effet de barrière de surface. Ces résultats ont été confirmés par les études de Enickev et coll.[I.41] et par Barry et Stone[I.42].

Sancier[I.43] a mis en évidence à l'aide de la spectroscopie de résonance para-électronique (R.P.E.) des espèces oxygènes O_2^- et O^- à la surface de ZnO, à température ambiante.

Cunningham et coll[I.44], en étudiant l'adsorption de N_2O à température ambiante, indiquent l'existence d'une désorption d'azote et une diminution de la conductance de ZnO. Ils concluent à la présence de l'espèce O^- à la surface. Ces résultats ont été confirmés par Lunsford's et coll.[I.45-46].

I.2.5 Oxydation des cuivres b.

Très peu d'études ont été entreprises sur l'oxydation de la nuance Cu/b. Il est néanmoins admis que les cuivres b s'oxydent 3 à 5 fois moins vite que les autres nuances de cuivres[I.47].

Une étude originale a été effectuée par Roviada et coll.[I.48-49] par spectroscopie de photoélectrons X (S.P.X.) et coulométrie. Ils mettent en évidence, après recuit sous ultra vide, une remontée du phosphore vers la surface, probablement sous forme de métaphosphates de cuivre. Beucher[I.50] localise cette couche de phosphates, lors de l'oxydation à 673K sous air, par spectrométrie de masse des ions secondaires (S.I.M.S.), à l'interface métal-oxyde.

I.2.6 Oxydation des laitons.

L'action de l'oxygène sur les laitons n'a pas fait l'objet d'études systématiques par les méthodes traditionnelles d'analyses (gravimétrie, volumétrie, microscopie optique)[I.51-52]. Elles ont néanmoins permis d'identifier les différents oxydes et de définir les conditions de formation d'une couche protectrice sur les laitons. Ces expériences ont toutes été réalisées à des températures supérieures à 573K.

L'apport des méthodes d'analyse spectrochimique de surface est très important quant à la connaissance de la composition de cette couche d'oxyde. Nous présentons un relevé bibliographique des travaux effectués.

Van Ooij[I.53] au moyen de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) s'est intéressé à la composition de surface d'un laiton de composition pondérale 70/30 après différents traitements mécanique, chimique et électrochimique. Il montre que le polissage mécanique entraîne un léger enrichissement en zinc à la surface. Lors de l'oxydation de cet échantillon aux basses températures, comprises entre la température ambiante et 473K, l'extrême surface (2 à 3 couches atomiques) est légèrement enrichie en cuivre. Les traitements chimiques et électrochimiques (NaOH, HCl, solution H₂SO₄/HCl/HNO₃) entraînent généralement un enrichissement en cuivre de

la surface. Après polissage électrolytique dans $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$, la disparition du zinc est totale sur les 500 premiers angströms.

Au moyen des techniques S.P.X., Auger et de la diffraction électronique, Van Oijj[I.54] et Haemers[I.55], ont étudié l'adhérence du caoutchouc à la surface des laitons- α et $\alpha\beta'$. Ils mettent en évidence un important écart à la stoechiométrie du sulfure de cuivre formé à la surface. La quantité de ce sulfure, nécessaire à l'adhérence, semble être reliée à la croissance du sulfure de zinc ainsi qu'à la quantité et à la porosité de ZnO en surface de l'alliage. Les sulfures sont formés par le soufre libre du caoutchouc et les oxydes résultent d'une réaction de l'alliage avec l'oxygène environnant. Ces deux auteurs sont d'accord sur le fait que la qualité de la surface "initiale" est primordiale pour l'adhérence du caoutchouc.

Storp et Holm[I.56], en étudiant le comportement d'un laiton- α soumis à différents traitements thermiques oxydants, remarquent une proportion de cuivre à l'état métallique à l'interface couche oxydée-milieu oxydant.

Barr et Ackenberg[I.57], à l'aide de la technique S.P.X., mettent en évidence une structure multicouches (figure I.11) lors de l'oxydation de laitons- α à basse température et en déduisent un mécanisme de formation de la couche de passivation comportant les étapes suivantes :

- Oxydation préférentielle du zinc.
- Inclusion du cuivre à l'état 0 dans la couche de ZnO. La formation de ZnO peut être arrêtée par effet de barrière de potentiel.
- Diffusion du cuivre à la surface et formation de Cu_2O contenant des îlots de ZnO.
- Oxydation de Cu_2O en CuO.

Barr[I.58] a montré que la corrosion marine du même type d'alliage donne des structures de couches très différentes et aboutit à une dézincification du laiton.

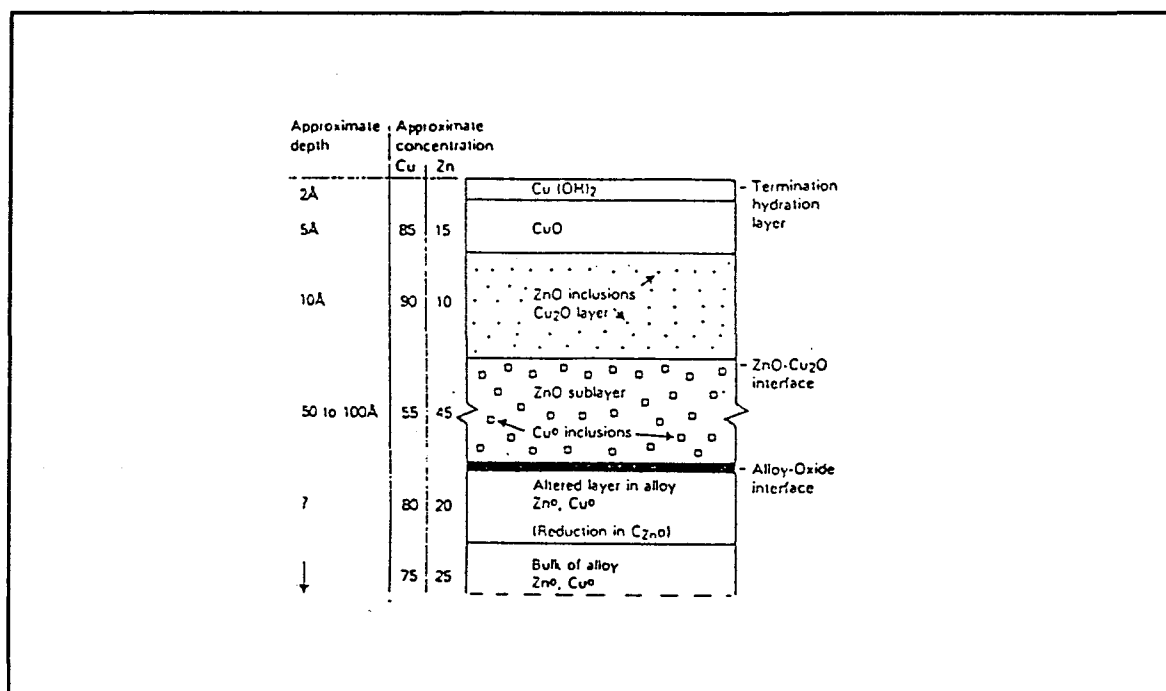


Figure I.11 Schéma de la couche de corrosion d'un laiton, d'après Barr [I.57].

Une étude fondamentale sur l'oxydation des laitons α et β a été effectuée par Maroie et coll. [I.59-61] au moyen des spectroscopies nucléaires et S.P.X., ainsi que par mesure du potentiel de surface dans un domaine de température comprise entre 25°C et 400°C.

Maroie a tout d'abord étudié les évolutions du potentiel de surface sur les laitons- α lors de l'étape initiale de l'adsorption de l'oxygène (figure I.12). Il montre que la variation positive du potentiel de surface peut être corrélée au recouvrement de la surface par l'oxygène (figure I.13) sur la face (110) et calcule le moment dipolaire dû à l'espèce adsorbée ($\mu = 0,188$ D/at), moment qui correspond à un faible transfert de charge. La décroissance du potentiel est attribuée à la formation de l'oxyde ou à une pénétration de l'oxygène dans le réseau. Il attribue les variations oscillatoires de l'évolution du potentiel lors de l'adsorption de l'oxygène sur la face (100) à une compétition existant entre deux espèces oxygènes (oxygène adsorbée et oxygène sous la surface). Il n'a pas entrepris d'études de la variation du potentiel de surface lors du processus d'adsorption de l'oxygène à la surface de laitons polycristallins.

Il montre ensuite l'influence de la pression d'oxygène sur la croissance des oxydes Cu₂O et ZnO sur des laitons polycristallins et l'explique à l'aide de la théorie des

semi-conducteurs. Pour des pressions supérieures à 10^{-4} torr, la cinétique de croissance de l'oxyde cuivreux s'accroît relativement à celle de l'oxyde de zinc. Les oxydes de cuivre deviennent majoritaires sur les laitons- α écrouis. Il observe néanmoins des inhomogénéités suivant les différents grains durant la croissance. Enfin il conclut que le phénomène d'oxydation interne existe à cause de la croissance de ZnO sous la couche d'oxyde de cuivre.

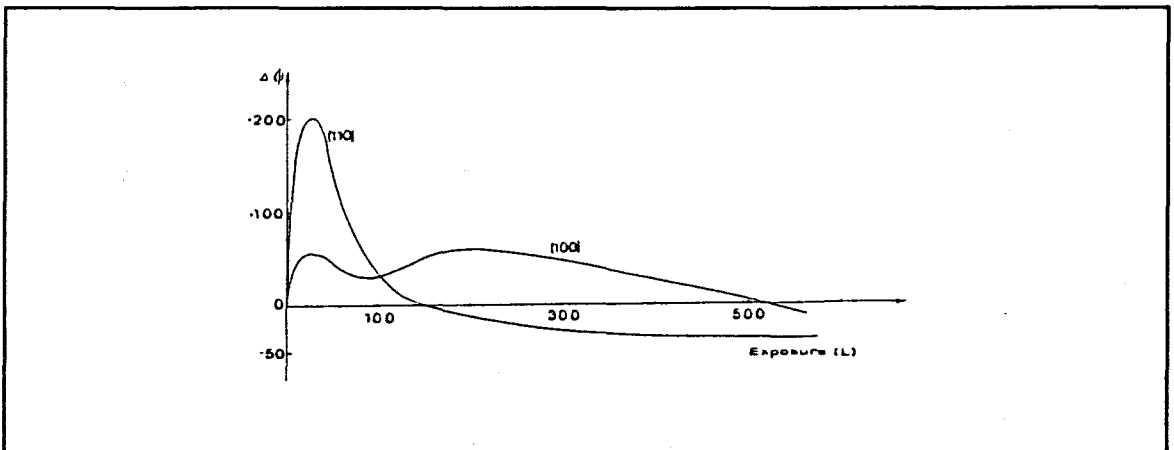


Figure I.12 Evolution du potentiel de surface en fonction de l'exposition en oxygène, d'après Maroie [I.61].

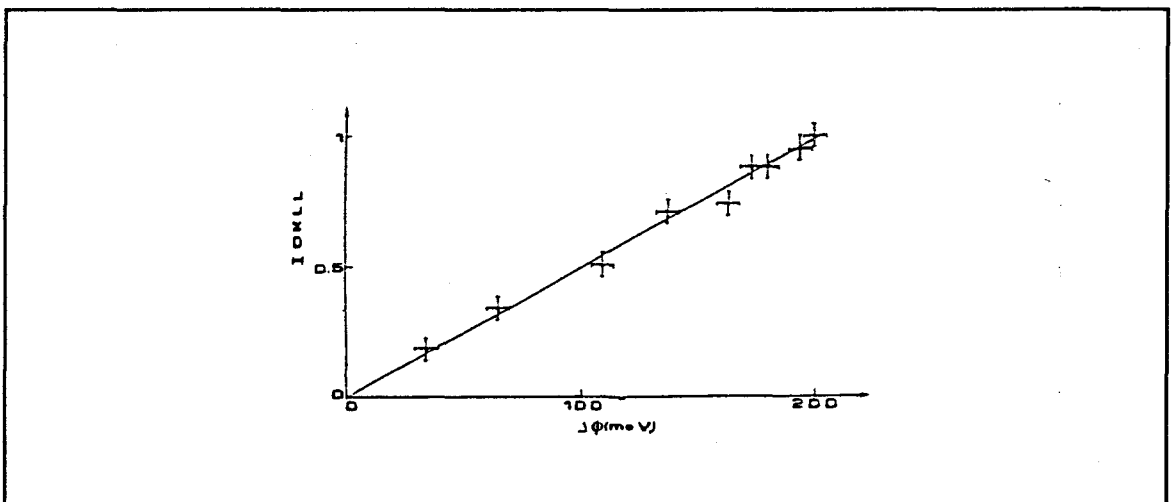


Figure I.13 Corrélation entre l'intensité de la raie Auger O_{KLL} et le potentiel de surface, d'après Maroie [I.61].

Beucher^[L.50] a étudié les mêmes alliages cuivre zinc que dans notre étude par spectroscopie IRFT-UV-Vis., diffraction X de surface et S.I.M.S.. Il montre que l'oxyde de cuivre Cu_2O se forme préférentiellement lors d'une oxydation à 373K jusqu'à des temps supérieurs à 48 heures. Il montre la forte influence de la préparation de la surface sur les mécanismes d'oxydation des laitons à 773K sous air et confirme les résultats de Maroie sur la possibilité d'une oxydation interne du zinc de l'alliage par l'oxyde cuivreux à l'interface oxyde-alliage.

I.2.7 Conclusions.

Cette revue permet de mieux situer les travaux présentés dans ce mémoire. Beaucoup de théories divergentes ont été établies sur les phénomènes d'oxydation du cuivre à température ordinaire. Il apparaît que la préparation des surfaces est un paramètre important influençant le processus d'oxydation. Les mécanismes d'adsorption de l'oxygène et en particulier de ses espèces chargées négativement sont mal connus et peuvent être différents d'un matériau à l'autre. Ces différences dans les mécanismes d'adsorption peuvent aussi expliquer les disparités dans les résultats des cinétiques d'oxydation du cuivre.

Bien que de nombreux travaux aient été publiés sur le mécanisme d'adsorption de l'oxygène sur le cuivre, il apparaît que les expériences correspondantes ont été menées sur des surfaces métalliques nues dans des conditions très éloignées de celles de l'industrie. D'autre part, aucun schéma réactionnel n'a été proposé pour l'adsorption de l'oxygène et de ses espèces chargées.

Notre action se situe en aval de ces expériences, c'est à dire que nous sommes toujours parti d'une surface où la première couche d'oxyde était déjà présente à la surface des matériaux, ce qui est plus proche des conditions que l'on trouve dans l'industrie.

CHAPITRE II

**Etude par spectroscopie
de photoélectrons induits
par rayons X (S.P.X.)**

L'oxydation d'un matériau dépend de sa composition chimique et métallurgique, principalement de celle de la surface. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) a été utilisée pour déterminer les compositions atomiques ou massiques de surface des cuivres b et des laitons monophasés- α industriels, tenter la modélisation de ces surfaces et caractériser un "état de référence chimique" consécutif à différents traitements chimiques (dégraissage, attaques acides) ou mécaniques (polissage) appliqués à ces matériaux.

Après une présentation de la technique d'analyse, les résultats obtenus sur la composition chimique et la répartition des constituants à la surface des matériaux étudiés seront exposés.

II.1 La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.).

De nombreux ouvrages ont été consacrés à la description de cette technique d'analyse^[II.1-5]. Nous nous limiterons ici au rappel des points essentiels.

II.1.1 Principe.

Les atomes, soumis à une irradiation de photons dans le domaine des rayons X, ont une certaine probabilité d'absorber un photon et d'émettre un électron. C'est l'effet photoélectrique découvert par HERTZ (1887) et expliqué par EINSTEIN (1905). La spectroscopie électronique S.P.X. ou E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) repose sur ce phénomène.

La matière analysée (gaz, liquide, solide) est bombardée par une source de photons monoénergétiques ($h\nu$). Les électrons émis sont alors recueillis et leurs énergies cinétiques mesurées (figure II.1).

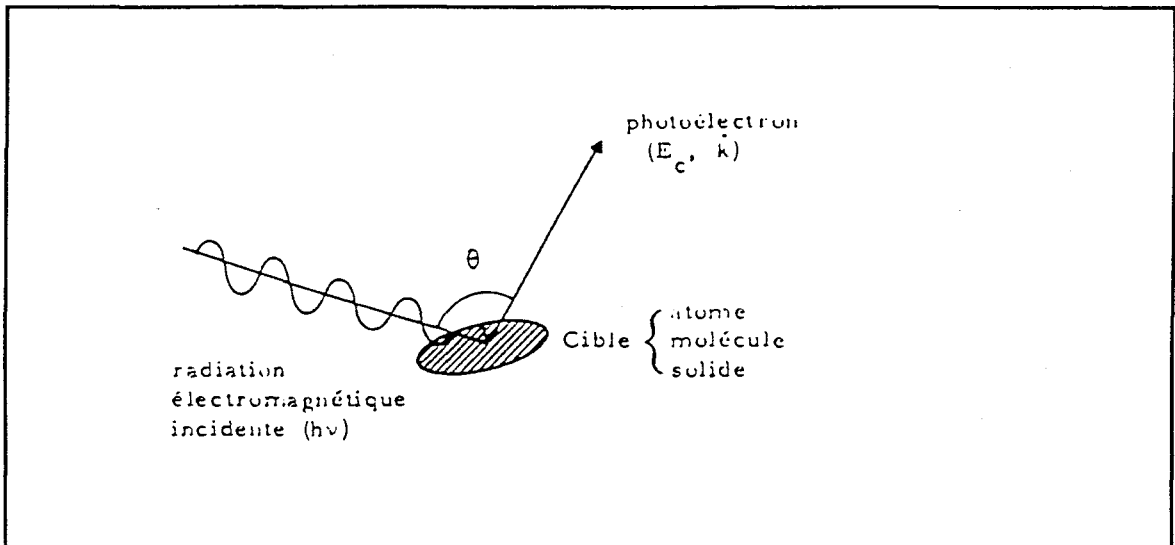


Figure II.1 Schéma de principe de la photoémission.

La mesure de l'énergie cinétique E_c permet de remonter aux propriétés de l'état initial du système. En effet, dans le cas d'un atome libre, la conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$h\nu + E_i(N) = E_c + E_f(N-1)$$

où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, $E_i(N)$ l'énergie initiale totale de l'atome à N électrons, E_c l'énergie cinétique de l'électron émis et $E_f(N-1)$ l'énergie finale de l'atome à $(N-1)$ électrons.

Or l'énergie de liaison E_l d'un électron d'une orbitale donnée est la quantité d'énergie qu'il faut fournir au système pour l'éjecter avec une énergie cinétique nulle.

$$E_l = E_f(N-1) - E_i(N)$$

En combinant les deux relations, on obtient :

$$h\nu = E_c + E_l$$

Dans le cas de composés solides, la relation n'est plus aussi simple. Le processus de photoémission se produit dans un milieu dense et le photoélectron, avant d'être détecté, subi des diffusions élastiques et inélastiques dans le solide puis franchit la surface. Le modèle phénoménologique dit "à trois étapes", proposé par W.E. SPI-CER[II.6], décrit la photoémission dans les solides selon :

- l'excitation et l'émission de l'électron,
- le transport vers la surface,
- le franchissement de la surface.

La considération de trois étapes indépendantes permet de bien dégager les paramètres influant sur l'énergie.

II.1.1.1 L'excitation et l'émission de l'électron.

Cette première étape correspond au calcul précédent, dans lequel E_c est l'énergie cinétique de l'électron dans le solide et E_l l'énergie de liaison référée au niveau du potentiel moyen dans le solide (figure II.2).

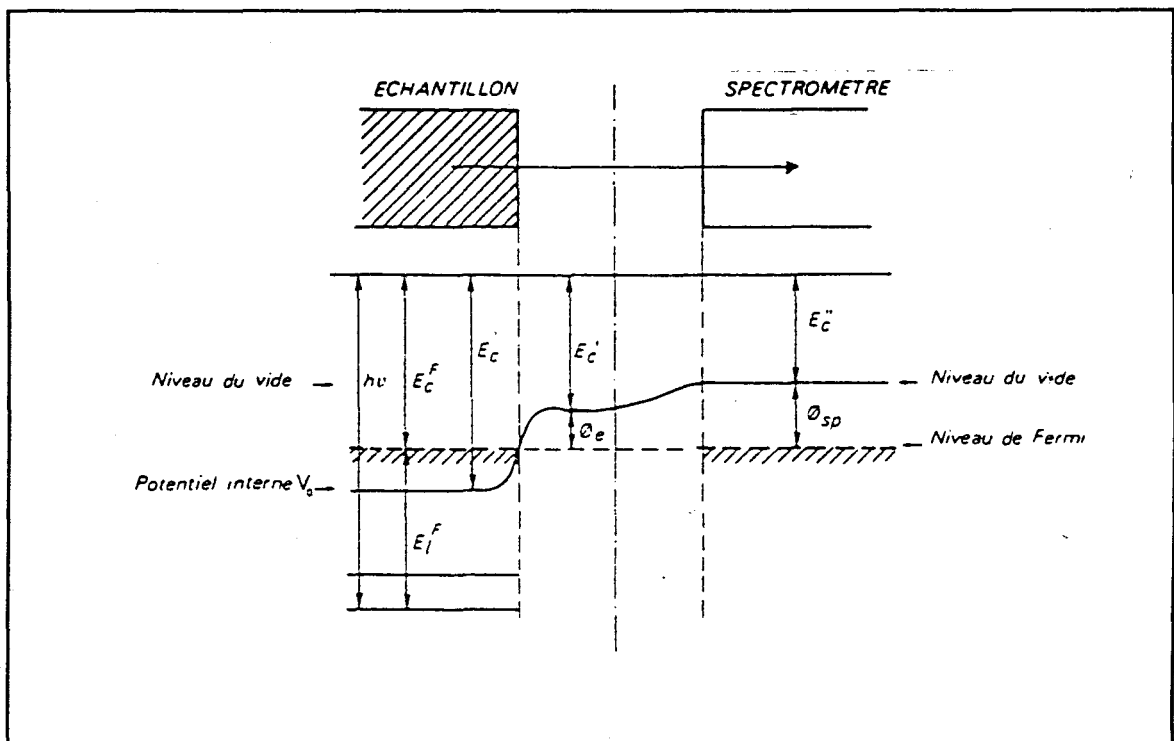


Figure II.2 Représentation schématique des relations énergétiques dans le cas des solides.

II.1.1.2 Transport dans le solide.

Après photo-éjection, l'électron peut atteindre la surface sans subir d'interactions inélastiques, il contribuera alors à un pic principal appelé "pic élastique". Il peut aussi subir des chocs inélastiques, ou participer à des excitations collectives d'électrons de valence (plasmons) et être éjecté avec une énergie d'autant diminuée; il donne alors lieu à des "pics satellites" du pic principal ou au fond continu. Si on désigne par λ le libre parcours moyen des électrons entre deux chocs inélastiques, l'atténuation du signal émis dans la direction θ par rapport à la surface, à la profondeur X est donnée par (figure II.4) :

$$\exp\left(-\frac{X}{\lambda \sin \theta}\right)$$

II.1.1.3 Franchissement de la surface et détection.

Pour être détecté, l'électron doit tout d'abord s'échapper du solide et son énergie cinétique devient égale à $E'_c = E_c - eV_0$ où V_0 est le potentiel de surface de l'échantillon (figure II.2). La relation $h\nu = E'_c + E'_l$ définit alors une énergie de liaison E'_l référée au niveau du vide de l'échantillon solide.

Lorsque l'électron pénètre dans le spectromètre, il ressent une différence de potentiel égale à la différence des fonctions d'extraction $\Delta\phi$ du spectromètre et de l'échantillon qui sont en contact électrique (niveaux de Fermi alignés). L'énergie cinétique mesurée est :

$$E''_c = E'_c - \Delta\phi$$

La mesure de $\Delta\phi$ ne permet pas de remonter à l'énergie de liaison. Il faut donc définir un niveau de référence pour les énergies de liaison; c'est le niveau de Fermi. En effet, l'énergie cinétique mesurée E''_c est reliée à l'énergie de liaison référée au niveau de Fermi E^F_l par la relation (figure II.2) :

$$h\nu = E^F_l + E''_c + \Phi_{sp}$$

Φ_{SP} est une constante d'appareillage que l'on peut déterminer et l'énergie de liaison E_i^f peut être atteinte. En pratique, on détermine Φ_{SP} à l'aide de la position d'un niveau bien connu (E_i^f du pic 1s du carbone, soit 285 eV) qui sert d'étalon interne. L'échelle d'énergie de tous les spectres présentés dans ce travail est définie par rapport à cette référence.

II.1.2 Appareillage.

Les principaux éléments d'une installation de spectrométrie de photoélectrons sont schématisés sur la figure II.3. Le spectromètre utilisé dans cette étude est un appareillage LEYBOLD de type LHS-10 dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau II.1.

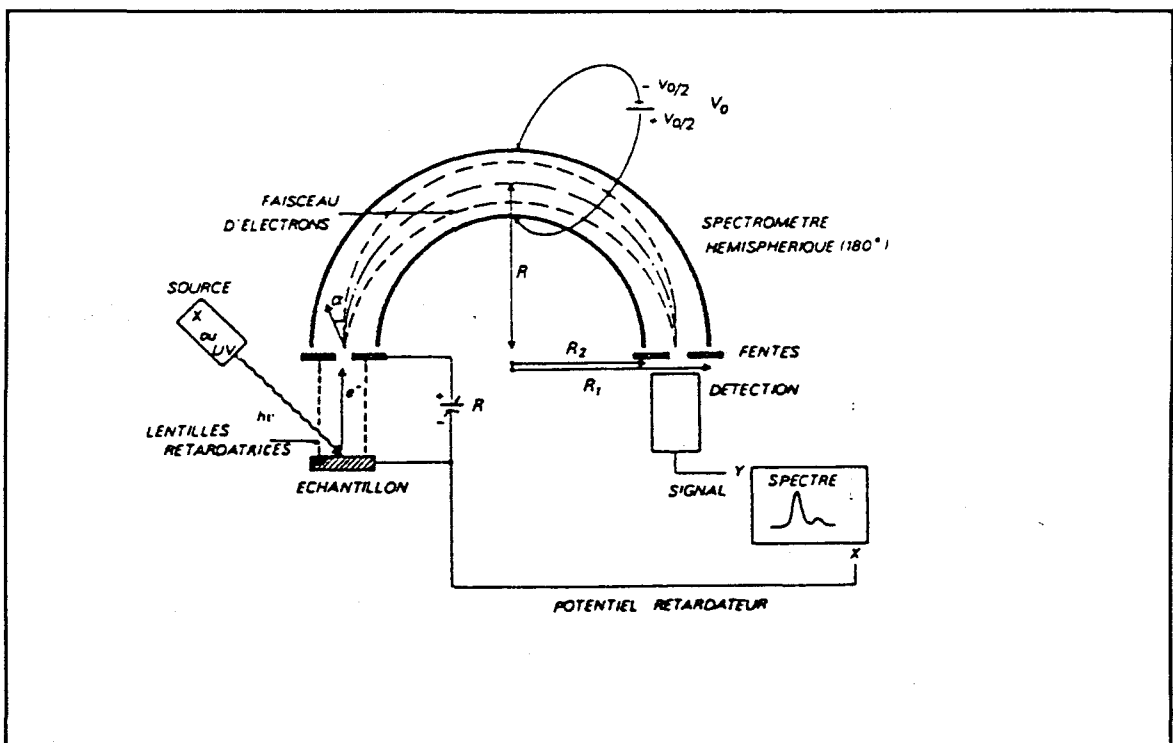


Figure II.3 Schéma d'une installation de spectrométrie de photoélectrons.

Sources	Aluminium K_{α} (1486,6 eV) Magnésium K_{α} (1253,6 eV) tâche du faisceau 1 cm ²
Analyseur	hémisphérique. Modes de fonctionnement : $\Delta E = C^{te}$ et $\frac{\Delta E}{E} = C^{te}$
Saisie des données	analogique, numérique
Echantillon	- solide (massique, poudre, polycristal...) - gaz adsorbé ou condensé sur un solide
Equipements	- traitement thermique : -180°C à +600°C (chauffage par effet Joule) - canon à ions - système d'introduction de gaz - chambre de préparation
Système de pompage	- Pompes à diffusion d'huile - Pompes turbomoléculaires - vide limite 10 ⁻¹⁰ mbar

Tableau II.1 Caractéristiques du spectromètre LHS-10.

II.1.3 Aspect analytique.

Les électrons d'un niveau de coeur, émis par photoémission et n'ayant subi aucune perte d'énergie, donnent naissance au pic photoélectronique, dont la forme, la position et l'intensité sont caractéristiques de l'espèce chimique analysée.

II.1.3.1 La forme.

Elle est due à trois contributions :

- distribution lorentzienne, de largeur inversement proportionnelle à la durée de vie du trou créé lors de la photoémission.
- distribution en énergie de la raie X excitatrice.
- fonction gaussienne de résolution d'appareillage.

II.1.3.2 La position.

L'énergie de liaison des électrons, caractéristique de la configuration électronique, détermine la position du pic photoélectronique. Tout changement de l'état chimique implique un réarrangement des électrons de valence ce qui perturbe le potentiel vu par les électrons internes et se traduit par une modification de leur énergie de liaison. U. GELIUS^[II.7] a exprimé l'énergie de liaison sous la forme :

$$E_l(k) = \epsilon(k) + E_R + \Delta E^{corr} + \Delta E^r$$

où $\epsilon(k)$ est l'énergie de liaison de l'orbitale k ,

ΔE^{corr} la variation de l'énergie de corrélation électron-électron dans l'état initial et dans l'état final,

ΔE^r la variation de l'énergie relativiste,

E_R l'énergie de relaxation ou de réorganisation des orbitales atomiques, en présence d'un trou.

La variation de l'énergie de liaison (ou déplacement chimique ESCA) peut s'exprimer sous la forme :

$$\Delta E_l(k) = \Delta\epsilon(k) + \Delta E_R$$

les variations des effets relativiste et de corrélation étant négligeables. $\Delta\epsilon(k)$ correspond aux variations d'énergie dans l'état initial et représente le déplacement chimique vrai et ΔE_R est relié aux variations dans l'état final. U. GELIUS a montré que $\Delta\epsilon(k)$ pouvait s'exprimer simplement par :

$$\Delta\epsilon_i(k) = kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}} + l$$

où q_i est la charge sur l'atome i , r_{ij} la distance entre l'atome i et les atomes j environnants et l une constante caractéristique d'un composé de référence.

Le déplacement chimique des niveaux analysés avec l'environnement chimique de l'atome est à l'origine du succès et du développement de la technique. Il est surtout utilisé de façon qualitative pour identifier les espèces chimiques. La spectroscopie S.P.X. permet d'identifier un élément chimique, de séparer des valences d'ions d'un même élément (métal et oxyde par exemple) et de différencier les coordinances d'une même valence (environnements tétraédrique et octaédrique de l'ion Cu^{2+} dans des structures spinelles).

II.1.3.3 L'intensité.

L'intensité d'un pic photoélectronique provenant d'un niveau de coeur d'un atome peut être reliée à la concentration atomique N dans l'échantillon au moyen des modèles proposés par B. HENKE[II.8] puis par C.S. FADLEY[II.9]. La composition de l'échantillon est considérée homogène et sa surface plane.

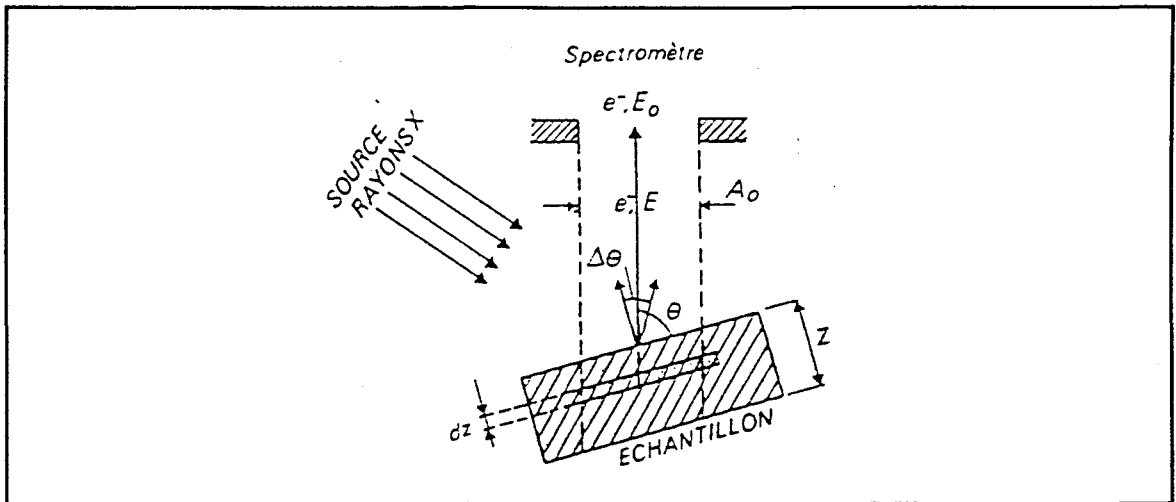


Figure II.4 Schéma de la géométrie de détection dans un spectromètre à électrons.

Le signal provenant d'une couche d'épaisseur dz du matériau, située à une profondeur Z , est analysé sous un angle θ par rapport à la surface de l'échantillon (figure II.4). Son intensité est donnée par la relation :

$$dI(\theta) = \Phi N \left(\frac{A}{\sin \theta} \right) dz \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Omega_0 \left[\exp\left(-\frac{Z}{\lambda \sin \theta} \right) \right] T$$

Les facteurs intervenant dans cette expression sont :

- l'intensité Φ du flux de rayons X (considérée comme constante sur toute la profondeur Z analysée),
- le nombre d'atomes par unité de volume N ,
- le volume analysé $\left(\frac{A}{\sin \theta} \right) dz$,
- la section efficace différentielle $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$ par atome, pour l'éjection d'un électron du niveau de coeur correspondant, dans l'angle solide Ω_0 d'acceptance de l'analyseur. En pratique on utilise les tables des sections efficaces calculées par J.H. SCOFIELD [II.10],
- la fraction des électrons n'ayant subi aucune perte par collision inélastique, terme qui s'exprime en fonction du libre parcours moyen λ entre deux collisions inélastiques,

- le facteur de transmission T de l'ensemble de détection du spectromètre, dont la variation en fonction de l'énergie cinétique des électrons est une caractéristique de l'appareillage.

Pour un échantillon d'épaisseur finie Z , l'intensité du signal mesuré est obtenue en intégrant l'expression précédente entre la surface ($Z = 0$) et l'épaisseur Z :

$$I(\theta) = \Phi N A \sigma \lambda \left[1 - \exp\left(-\frac{Z}{\lambda \sin \theta}\right) \right] T$$

La presque totalité du signal (95%) est donnée par les électrons provenant d'une épaisseur $Z = 3\lambda \sin \theta$ en dessous de la surface (figure II.5).

Pour un échantillon d'épaisseur infinie, l'expression est alors :

$$I^\infty = \Phi N A \sigma \lambda T$$

Certains termes sont difficiles à évaluer (Φ en particulier). En pratique, la composition chimique est évaluée de façon semi-quantitative. Seul le rapport d'intensités entre le niveau i d'un élément A et le niveau j d'un élément B peut être déterminé avec précision.

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} \times \frac{\sigma_{Bj}}{\sigma_{Ai}} \times \frac{\lambda_{Bj}}{\lambda_{Ai}} \times \frac{T_{Bj}}{T_{Ai}}$$

Dans les conditions de fonctionnement du spectromètre, on peut exprimer λ et T en fonction de l'énergie cinétique E_c :

$T = \alpha E_c$ dans le cas où le spectromètre fonctionne en mode de détection $\frac{\Delta E}{E} = cte$ et $T = \frac{1}{E_c}$ en mode $\Delta E = cte$.

$\lambda = b E_c^\alpha$ avec $\alpha = 0,77$.

on obtient :

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} \times \frac{\sigma_{Bj}}{\sigma_{Ai}} \left(\frac{E_{Bj}}{E_{Ai}} \right)^{1,77}$$

en mode de détection $\frac{\Delta E}{E} = cte$ et

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} \times \frac{\sigma_{Bj}}{\sigma_{Ai}} \left(\frac{E_{Bj}}{E_{Ai}} \right)^{-0,33}$$

en mode $\Delta E = \text{cte.}$

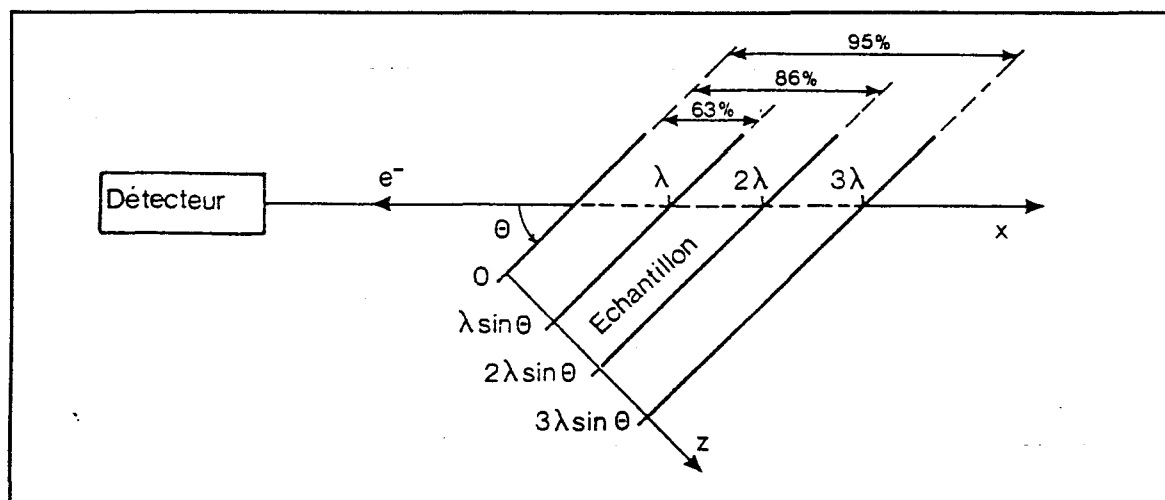


Figure II.5 Répartition de l'intensité du signal photoélectronique dans l'épaisseur analysée.

Le seuil de détectabilité S.P.X. est inférieur ou égal à 1% atomique.

Le libre parcours moyen λ est le paramètre le plus délicat à évaluer. Différents auteurs^[II.11-14] en ont proposé des modèles de calcul. La figure II.6 représente l'évolution du libre parcours moyen en fonction de l'énergie cinétique des électrons d'après une compilation de résultats expérimentaux.

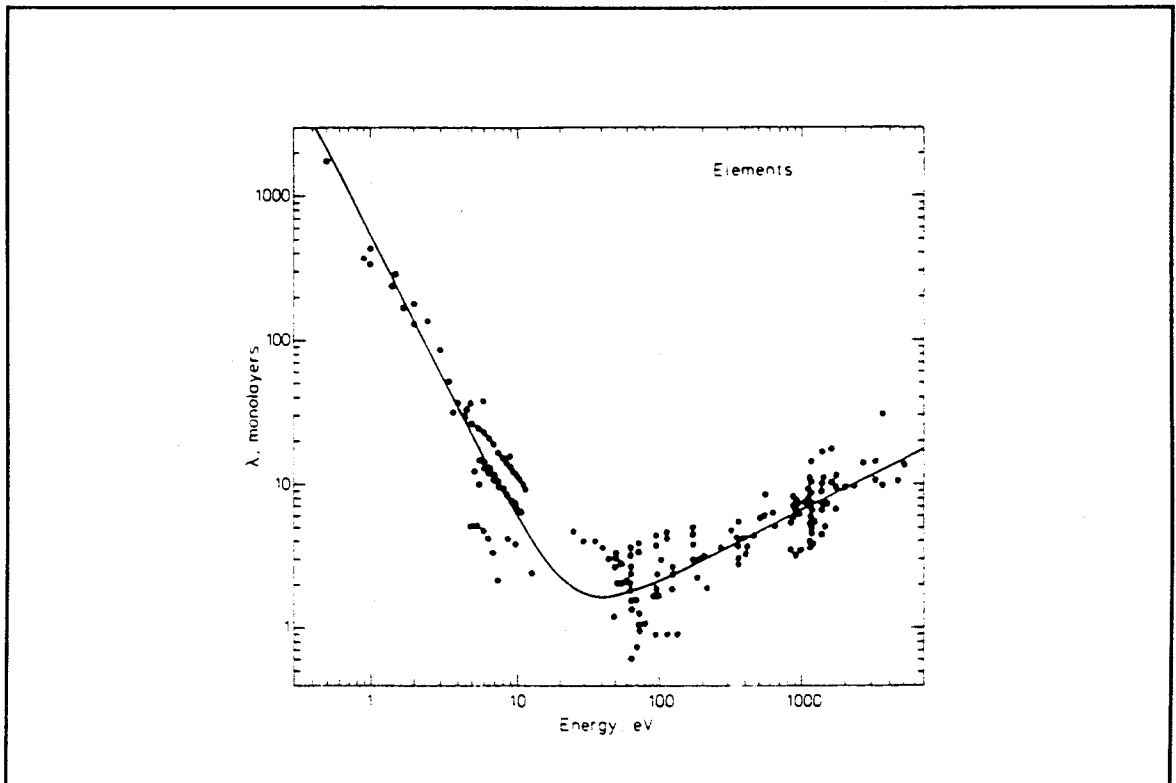


Figure II.6 Evolution du libre parcours moyen en fonction de l'énergie cinétique.

Les valeurs des libres parcours moyens utilisées dans ce travail ont été calculés à partir du modèle de Szajman et coll. [II.14]. Ces auteurs ont établi une relation "universelle" liant la variation du libre parcours moyen à l'énergie cinétique E_c :

$$\lambda = A E_c^{3/4}$$

où A s'exprime en fonction de l'énergie E_p des plasmons :

$$A = 1,8 \bar{E} E_p^{-2}$$

Pour les métaux à électrons libres : $\bar{E} = E_p$ et pour les isolants et les semiconducteurs : $\bar{E} = E_p + E_g$ où E_g représente l'énergie du "gap" électrique. L'énergie des plasmons dans un solide est fonction du nombre d'électrons de valence Z , de la masse volumique ρ et de la masse molaire du composé M :

$$E_p = 28,8 \left(\frac{\rho Z}{M} \right)^{1/2}$$

Les densités en éléments émetteurs (N) et les libres parcours moyens (λ) des électrons des niveaux $2p_{3/2}$ du cuivre et du zinc dans différents composés rencontrés dans ce travail sont reportés dans le tableau II.2.

Solide	Cu	Cu ₂ O	CuO	Cu(OH) ₂	Zn	ZnO	Zn(OH) ₂
N (at/nm ³)	84	50,5	47,7	20,8	65,7	41,5	18,5
λ (Å)	6,7	14	9,6	13	6,2	8,5	12,7

Tableau II.2 Densités atomiques et libres parcours moyens des différents composés présents à la surface du cuivre et du zinc.

Lukas et coll.[II.15] ont déterminé le libre parcours moyen des électrons du niveau 1s du carbone dans plusieurs composés organiques. Une moyenne permet de déduire le libre parcours moyen de la couche de contamination (λ (contamination) = 31Å).

II.1.4 Spectroscopie Auger induite par rayons X (X.A.E.S.).

La désexcitation de l'atome ionisé après la photoéjection d'un électron se fera par deux processus concurrents : la fluorescence X ou l'émission d'un électron Auger (figure II.7).

Le phénomène de fluorescence, qui intervient principalement pour les éléments lourds, n'a pas d'influence sur le spectre S.P.X..

Le processus Auger, prépondérant dans le cas des éléments légers, consiste à combler la lacune créée lors de la photoéjection par un électron d'une orbitale plus externe que l'orbitale ionisée. L'excès d'énergie mis en jeu provoque l'éjection d'un deuxième électron (électron Auger) dont l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie excitatrice.

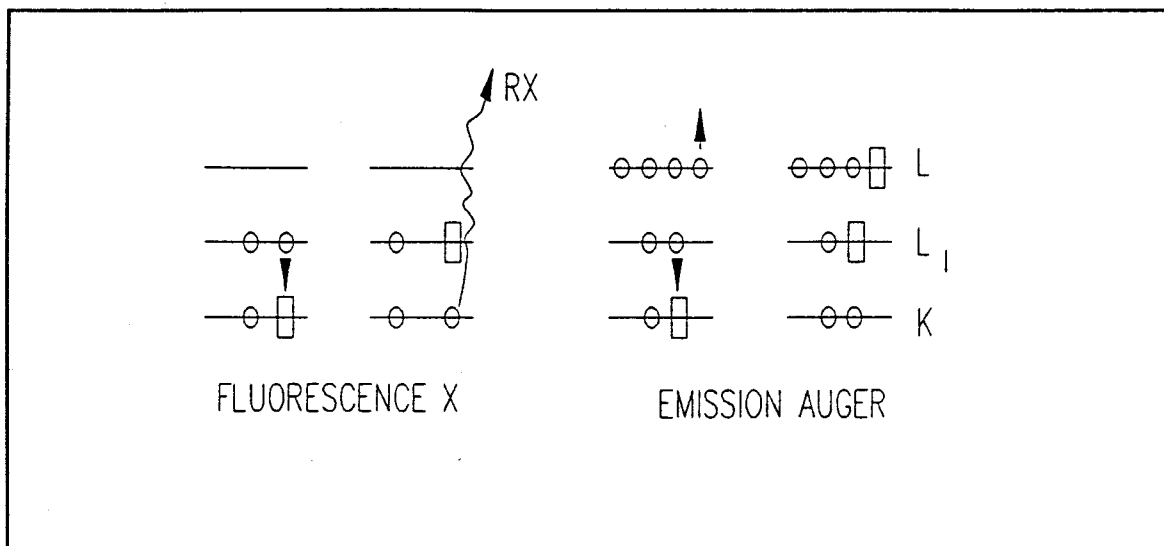


Figure II.7 Processus de désexcitation

Les énergies des électrons Auger peuvent faciliter la caractérisation d'une espèce chimique qui ne sera pas identifiable par la mesure S.P.X.; en effet, le déplacement de la raie Auger est fonction de l'environnement chimique de l'élément.

Afin de mieux identifier l'environnement d'une espèce chimique, on définit une grandeur bidimensionnelle, le paramètre Auger α , comme la différence entre l'énergie cinétique de l'électron Auger (KE_A) et l'énergie cinétique du photoélectron (KE_P).

$$\alpha = KE_A - KE_P = BE_P - BE_A$$

Cette grandeur est dépendante de l'énergie des photons incidents. En pratique, on utilise le paramètre Auger modifié α' (ou paramètre de Wagner) qui est indépendant de l'énergie des photons incidents :

$$\alpha' = \alpha + h\nu = KE_A + BE_P$$

II.1.5 Données spectrales sur les composés de référence.

Les éléments cuivre, zinc et phosphore ont principalement été analysés. Les données de la littérature permettent de comparer la position et la forme de photopics correspondant à des environnements chimiques bien connus avec les raies obtenues sur nos échantillons.

II.1.5.1 Données sur le cuivre.

Le tableau II.3 rassemble une compilation des positions des différentes raies caractéristiques du cuivre dans différents états d'oxydation. Ceux-ci ne sont pas tous clairement mis en évidence par les études S.P.X. [II.16]. En effet, les espèces Cu^+ et Cu^0 ne peuvent pas être différenciés car les raies obtenues sont de formes identiques et de positions pratiquement semblables. La valence II présente une allure caractéristique de sa raie $2p_{3/2}$ (satellite intense) (figure II.8). L'examen des transitions Auger induites par rayons X permettra souvent la différenciation entre les valences II, I et 0.

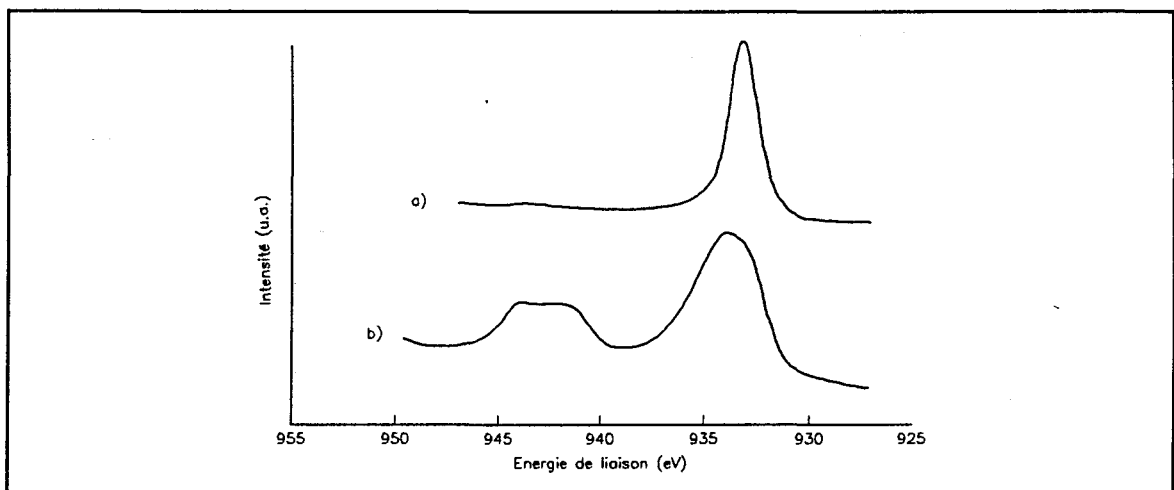


Figure II.8 Pic photoélectronique $2p_{3/2}$ du cuivre.

- a) Cu^0
- b) Cu^{2+} (dans CuO)

état d'oxydation	Energie (eV)				
	$Cu 2p_{3/2}$	$Cu L_{3, M_{4,5} M_{4,5}}$	α'	sat/pp	réf
<i>Cu</i>	932,67	918,65	1851,32	0	[II.17]
	932,6	918,8	1851,4	0	[II.18]
	932,7	918,6	1851,3	0	ce travail
$Cu^+ (Cu_2O)$	932,6	916,6	1849,2	0	[II.19]
	933,1	916,2	1849,3	0	[II.20]
	932,2	917,6	1849,8		[II.21]
	932,7	916,6	1849,3	0	ce travail
Cu^{+} "précurseur"	933,4	916,0	1849,4		[II.22]
$Cu^{2+} (CuO)$	933,8	917,9	1851,7	0,55	[II.19]
	933,0	917,9	1850,9		[II.23]
	933,6	918,1	1851,7		[II.24]
$Cu^{2+} (Cu(OH_2))$	935,2	915,9	1851,1	0,74	[II.25]

Tableau II.3 Principales énergies de liaison et énergies des électrons Auger du cuivre.

Les énergies référencées "ce travail" ont été obtenues comme suit :

Cu métal, polissage mécanique et décapage ionique ($P_{Ar} = 10^{-4}$ mbar, 3kV).

Cu_2O , oxydation in situ d'une plaque de cuivre ($P_{O_2} = 0,13$ mbar, 743K, 20min.)

II.1.5.2 Données sur le zinc.

Le tableau II.4 regroupe une compilation des positions des différentes raies caractéristiques du zinc dans différents états d'oxydation.

Le cas du pic photoélectrique $2p_{3/2}$ du zinc ne permet pas non plus la différenciation catégorique des espèces Zn^0 et Zn^{2+} . Comme pour le cuivre, c'est l'examen des transitions Auger qui permettra la détermination de l'état d'oxydation du zinc.

état d'oxydation	Energie (eV)			
	$Zn 2p_{3/2}$	$Zn L_{2,3} M_{4,5} M_{4,5}$	α'	réf.
Zn	1021,65	992,2	2013,85	[II.26]
	1021,7	992,5	2014,2	[II.27]
	1021,4	992,0	2013,4	[II.28]
	1021,9	992,4	2014,3	[II.29]
	1021,6	992,2	2013,8	[II.30]
	1021,7	992,5	2014,2	ce travail
$Zn^{2+} (ZnO)$	1021,7	988,2	2009,9	[II.27]
	1022,1	987,6	2009,7	[II.31]
	1021,9	988,6	2010,5	[II.19]
	1022,1	988,1	2010,2	[II.23]
	1022,1	987,5	2009,6	ce travail
$Zn^{2+} (Zn(OH)_2)$	1022,8	986,4	2009,2	[II.30]
	1022,6	986,6	2009,2	[II.31]
$Zn^{2+} (Znox)$	1022,0	988,3	2010,3	[II.32]
	1021,9	989,0	2010,9	[II.29]

Tableau II.4 Principales énergies de liaison et énergies des électrons Auger du zinc.

Les énergies référencées "ce travail" ont été obtenues comme suit :

Zn métal, polissage mécanique et décapage ionique ($P_{Ar} = 10^{-4}$ mbar, 3kV)

ZnO, Alliage Cu-Zn (L35) dégraissé au toluène.

II.5.3 Données sur le phosphore.

De nombreuses études S.P.X ont été réalisées sur les composés phosphorés et phosphatés^[II.33] (tableau II.5). L'énergie de liaison P_{2p} des ions phosphate dans les cuivres b a été déterminée par Rovida et coll.^[II.34-II.35]; celle ci varie de 133,2eV à 134,3eV suivant l'environnement du phosphore. Il est cependant nécessaire de positionner correctement les pics photoélectriques P_{2p} et P_{2s} des ions phosphate, ce dernier étant très peu utilisé.

Sample	$E(KLL)$	$E(1s)$	$E(2s)$	$E(2p)$	α
1 P (red)	1856.1	2144.2	188.25	130.65	1986.75
2 P (black)	1856.85	2144.0	188.05	130.45	1987.3
3 FeNiPB	1857.8	2144.1	188.15	130.45	1988.25
4 GaP	1857.30	2142.75	187.00	129.4	1986.70
5 InP	1858.45	2142.2	186.5	128.85	1987.3
6 ZnP ₂	1857.1	2143.25	187.5	129.8	1986.9
7 Zn ₃ P ₂	1858.0	2142.25	186.45	128.85	1986.85
8 Zn ₂ Cd _{3-x} P ₂	1857.8	2142.65	186.8	129.2	1987.0
9 CdP ₂	1857.75	2143.1	187.25	129.65	1987.4
10 Cd ₃ P ₂	1858.35	2142.6	186.7	129.05	1987.4
11 CdGeP ₂	1857.3	2143.55	187.55	129.95	1987.25
12 ZnSiP ₂	1857.85	2142.55	186.45	128.9	1986.75
13 P ₄ O ₁₀	1848.0	2150.25	193.25	135.8	1983.8
14 P ₄ S ₁₀	1853.25	2147.15	190.7	133.25	1986.5
15 PON	1849.6	2149.0	192.2	134.7	1984.3
16 Na ₃ PO ₄	1850.5	2147.05	190.3	132.75	1983.25
17 Na ₃ PO ₃ S	1851.35	2146.85	190.2	132.7	1984.05
18 Na ₂ PO ₃ F	1848.2	2148.55	191.5	134.25	1982.45
19 Na ₄ P ₂ O ₇	1849.9	2147.9	190.85	133.55	1983.45
20 NaPO ₃	1848.6	2149.0	192.05	134.7	1983.3
21 Ca ₃ (PO ₄) ₂	1850.7	2147.3	190.4	133.1	1983.8
22 BPO ₄	1848.85	2149.55	-	135.25	1984.1
23 GaPO ₄	1849.35	2148.8	191.8	134.4	1983.75
24 InPO ₄	1849.6	2148.4	191.5	134.15	1983.75
25 Mn ₃ (PO ₄) ₂	1850.55	2148.2	191.2	133.9	1984.45
26 FePO ₄	1850.35	2148.35	191.25	133.95	1984.3
27 Ni ₃ (PO ₄) ₂	1850.7	2147.7	190.9	133.5	1984.2
28 NH ₄ PF ₆	1845.25	2152.5	194.8	137.65	1982.9

Tableau II.5 Energies de liaison de différents composés phosphorés.

Une tôle phosphatée (phosphate de zinc) fournie par l'usine Renault Sandouville (TPR) nous a permis de localiser ces deux pics photoélectroniques. Les énergies de liaison des pics photoélectroniques du phosphate sont récapitulés dans le tableau II.6. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature.

raie photoélectro- nique	Energie de liaison (eV)	L.M.H. (eV)
P2p	133.2	2.8
P2s	190.6	3.7

Tableau II.6 Energies de liaison des raies P_{2s} et P_{2p} sur TPR.

II.2 Etude des Cuivres b.

Ce travail a pour but de définir un "état de référence" des surfaces de Cu/b pour en effectuer l'étude par potentiel de surface. La connaissance de l'influence du traitement de surface (chimique ou mécanique) sur le phénomène de ségrégation du phosphore est indispensable. La localisation du phosphore à la surface de certains Cu/b est mise en évidence et une explication sur le mécanisme de formation des couches phosphatées est proposée.

II.2.1 Influence du traitement de surface sur la tenue de la couche de phosphates.

II.2.1.1 Traitements mécaniques et chimiques des échantillons.

Dans un souci d'homogénéité des résultats entre les divers laboratoires, les traitements mis en oeuvre dans ce travail sont identiques à ceux effectués au laboratoire du Professeur LENGLET (tableau II.7).

- * état brut

- * polissage mécanique (PM) :
 - prépolissage papiers abrasifs 800 et 1200
 - polissage pâte diamantée 6 μ et 3 μ
 - rinçage à l'éthanol et séchage à l'air

- * Dégraissage au toluène suivi d'un rinçage à l'éthanol et séchage à l'air (DT).

- * Dégraissage électrolytique (DE):
 - électrolyte support : NaOH 10%
 - densité de courant : $J = 30\text{A}/\text{dm}^2$
 - rinçage à l'éthanol et séchage à l'air

- * Décapages chimiques effectués à l'acide nitrique concentré (PRO-LABO, RP, 65%) ou dilué à 20% durant 10 secondes, suivis d'un rinçage à l'éthanol et séchage à l'air (DN65 et DN20)

Tableau II.7 Traitements mécaniques et chimiques utilisés pour l'étude des Cu/b.

II.2.1.2 Résultats.

Les surfaces de cuivres b, de provenance différente (Cu/b 320 TMX, Cu/b 5000 TMX et Cu/b 360 GST), ont été analysées. Ces échantillons montrent des états chimiques de surface divergents bien qu'ils soient de compositions nominales presque identiques.

II.2.1.2.1 Le Cub 320 TMX.

a) Nature des espèces chimiques.

L'ensemble des résultats obtenus sur la caractérisation des espèces présentes à la surface est répertorié dans le tableau II.8.

Dans l'état brut, cet échantillon présente une ségrégation de phosphore à l'état d'oxydation V à la surface, sous forme de phosphate, sans que l'on puisse préciser davantage sa nature (ortho, méta, pyro?). Une forte contamination par le carbone et les ions chlorure est observée, ainsi qu'une ségrégation du plomb au degré d'oxydation II. Le cuivre se trouve au degré d'oxydation II, très certainement sous forme d'hydroxyde.

Traitement raie	Energie (eV)					
	brut	PM	DT	DE	DN 20	DN 65
$Cu2p_{3/2}$	932,8 (3,2)	932,8 (1,7)	933,0 (1,8)	932,2 (1,7)	932,8 (1,9)	932,6 (1,7)
$Cu3s$	122,9 (5,6)	122,6 (3,8)	122,4 (3,8)	122 (4,0)	122,6 (5,2)	122,4 (3,8)
$CuL_3M_{4,5}M_{4,5}$	916,3	916,5 918,5	916,5	917,1	916,5 918,5	918,5
$P2p$	133,3	N.D.	133,6	N.D.	133,6	132,0
$Pb4f_{7/2}$	138,8	N.D.	139,0 (2,8)	137,4	N.D.	N.D.
$Cl2p$	199,4 (4,2)	N.D.	199,6	N.D.	198,6 (3,5)	/
$O1s$	531,9 (3,0)	530,7 (3,2)	531,1 (3,0)	530,9 (3,7)	532,6 (2,9)	532,0 (3,8)
$Sn3d_{5/2}$	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	486,5
$Cl1s$	1201,3 (3,0)	1201,6 (2,9)	1201,6 (3,2)	1201,2 (5,7)	1201,6 (3,2)	1201,0 (5,0)
espèces majoritaires	Cu^{2+}, Cu^+	Cu^0, Cu^+	Cu^+	Cu^+, Cu^{2+}	Cu^0, Cu^+, Cu^{2+}	Cu^0, Cu^+

Tableau II.8 Energies de liaison et énergies des électrons Auger des raies analysées pour Cu/b 320 TMX, après différents traitements de surface.

() Largeur à mi-hauteur de la raie principale (eV).

N.D. : non détecté

Un dégraissage chimique au toluène fait disparaître l'hydroxyde de cuivre ($Cu(OH)_2$) ainsi que le carbone et on observe mieux la présence de phosphates et du plomb. L'hydroxyde de cuivre II est sûrement mélangée à la couche carbonée.

Un polissage mécanique ou un dégraissage électrolytique font complètement disparaître les phosphates, respectivement par abrasion et par dissolution de ceux-ci.

Les décapages acides ne semblent pas détruire la couche de phosphate, mais de l'étain au degré d'oxydation II remplace le plomb. Une oxydation à 403 K pendant 10 minutes sous air reconstitué entraîne la disparition complète du phosphore et du chlore. Il s'agit probablement d'une réaction à la surface entre ces deux éléments et l'oxygène comme nous le montrerons dans le chapitre III.

b) Aspect quantitatif.

Afin de mieux se représenter les quantités de chaque élément présent à la surface, les résultats de l'analyse semi-quantitative de certains échantillons sont regroupés dans le tableau II.9. Nous supposons que les échantillons sont homogènes en volume sur la profondeur analysée.

espèce	Traitement			
	DT	DE	DN 20	DN 65
Cu ⁰	N.D.	N.D.	ε	majo.
Cu ⁺	majo	70%	67%	ε
Cu ²⁺	ε	30%	33%	N.D.
P ⁵⁺	6 (3)	N.D.	7,9 (3,9)	8,6 (4,2)
Cl ⁻	7 (3,9)	N.D.	3,2 (1,8)	3,6 (2)
Pb ²⁺	2,5 (8)	1,2 (4)	N.D.	N.D.
Sn ⁴⁺	N.D.	N.D.	N.D.	1,3 (2,3)

Tableau II.9. Compositions atomiques après différents traitements sur le Cu/b 320 TMX.

N.D. : non détecté

() : % massique

Les teneurs en impuretés de surface sont calculées par rapport au cuivre, en ne tenant pas compte de l'oxygène et du carbone. Les pourcentages atomiques des différentes espèces cuivre ont été calculés quand cela était possible. Nous constatons que la teneur en phosphore de surface est multipliée par un facteur d'environ 60 par rapport à la teneur nominale, pour l'échantillon dégraissé.

c) Modélisation de la surface des échantillons dégraissés.

La modélisation de la surface a été rendue possible par des études en émergence variable et à partir des différents modèles de calcul établis dans la littérature [II.36]. Le tableau II.10 regroupe les résultats de l'évolution des intensités des différents pics photoélectroniques étudiés lors d'un dégraissage au toluène. L'intensité Cu2p du cuivre à l'état II a été calculée dans le mélange Cu(0), Cu(I), Cu(II) en prenant le rapport sat/pp=0,74 de l'hydroxyde de cuivre II.

raie	θ	Intensité ($\times 10^4$ cps)	
		0°/norm	60°/norm
$Cu2p_{\frac{3}{2}}(0et+I)$		336	193
$Cu2p_{\frac{3}{2}}(+II)$		336	310
$Cu3s$		107	85
$C12p$		11	16
$P2s$		6	5
$Pb4f$		26	16
$O1s$		497	470
$C1s$		195	285

Tableau II.10 Evolution des intensités des photopics analysés en fonction de l'angle d'émergence pour un échantillon de Cu/b 320 TMX dégraissé au toluène.

Ces résultats montrent que l'extrême surface est composée essentiellement de carbone de contamination, de chlorure et de cuivre au degré d'oxydation II. Ensuite vient une couche comprenant le cuivre à l'état I, le phosphate et le plomb. La figure II.9 schématise la surface du Cu/b 320 T.MX..

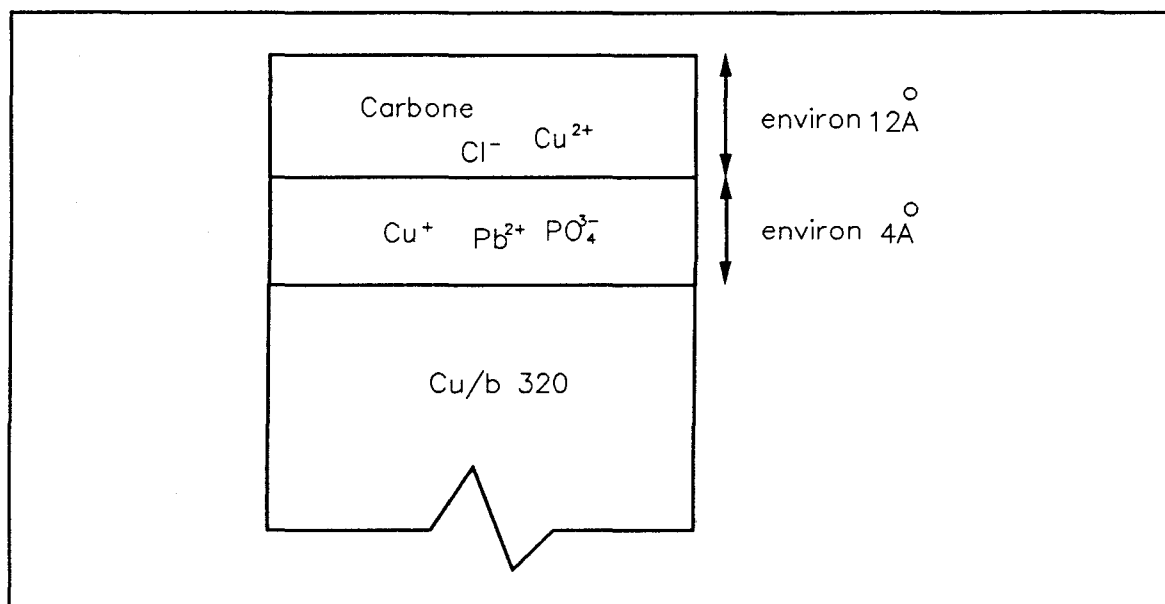


Figure II.9 Schéma de la couche de passivation du Cu/b 320 TMX.

Les calculs d'épaisseurs ont été effectués en supposant une superposition de couches uniformes. En fait il est possible que la couche de phosphate ne recouvre pas totalement la surface, comme le montreront les mesures de potentiel de surface (cf paragraphe III.2.1). L'épaisseur de la couche carbonée est donnée à titre indicatif car elle dépend de la qualité du dégraissage.

II.2.1.2.2 Le Cu/b 5000 TMX.

a) Nature des espèces chimiques.

Le tableau II.11 regroupe les résultats concernant la détermination des espèces sur l'échantillon Cu/b 5000 TMX dans l'état de réception et après dégraissage au toluène.

On constate, après le dégraissage au toluène, comme pour l'échantillon Cu/b 320 TMX, la présence à la surface de phosphates s'accompagnant d'une ségrégation en plomb et de la quasi-disparition de l'hydroxyde de cuivre II.

raie	Energie (eV)	
	brut	DT
$Cu2p_{3/2}$	935,0 (4,2)	932,8 (4,2)
$Cu3s$	124,3 (7,0)	122,7 (4,8)
$CuL_{3}M_{4,5}M_{4,5}$	915,5	916,5 918,5
$P2p$	N.D.	133,6 (2,8)
$P2s$	N.D.	191,0
$Cl2p$	199,1 (5,0)	199,4 (4,0)
$O1s$	531,9 (3,2)	531,6 (3,0)
$C1s$	1201,1 (3,5)	1201,6 (2,7)
espèces majoritaires	Cu^{2+}	Cu^{+} , Cu^{0}

Tableau II.11 Energies de liaison et énergies des électrons Auger des raies analysées sur le Cu/b 5000 TMX, après différents traitements de surface.

N.D. non détecté

() largeur à mi hauteur du pic principal.

b) Aspect quantitatif.

La figure II.10 représente les résultats d'une analyse quantitative effectuée sur des échantillons provenant de 3 zones d'une même plaque de Cu/b 5000 TMX et ayant subi un dégraissage au toluène. Une forte variation de la teneur en phosphore peut être constatée suivant l'endroit du prélèvement. Des teneurs de l'ordre de 6% en masse de phosphore ont été calculées à la surface, soit environ un facteur d'enrichissement de 12 par rapport à la teneur nominale.

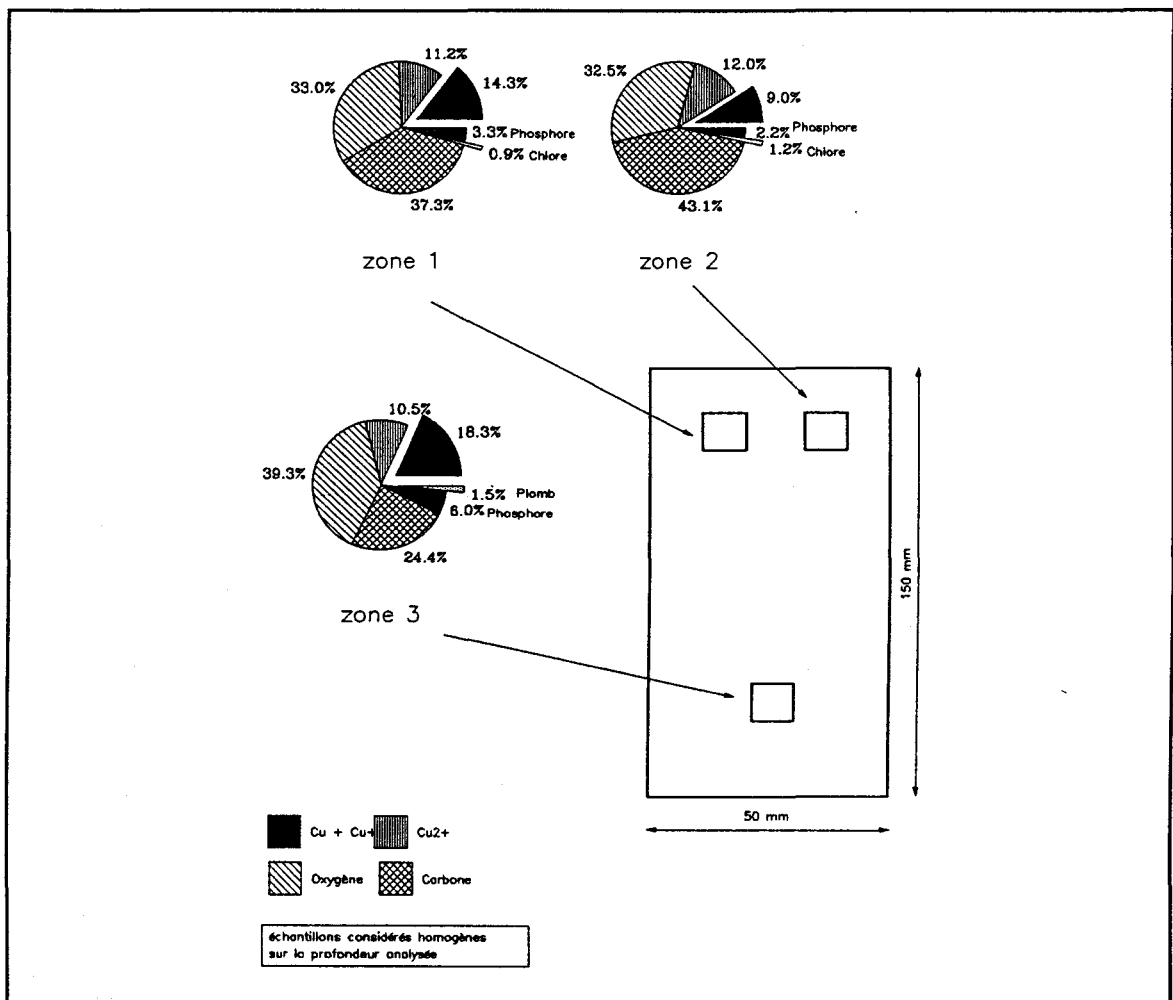


Figure II.10 Hétérogénéité macroscopique d'une plaque de Cu/b 5000 TMX.

c) Modélisation de la surface des échantillons dégraissés.

Les épaisseurs des différentes couches et principalement de celle contenant le phosphate ont pu être déterminées sur cet échantillon par une étude en émergence variable. Le tableau II.12 regroupe les intensités mesurées des différents pics analysés pour un échantillon de Cu/b 5000 TMX dégraissé au toluène.

raie	θ	Intensité ($\times 10^4$ cps)	
		0°/norm	60°/norm
$Cu2p_{\frac{3}{2}}(0et + I)$		302	308
$Cu2p_{\frac{3}{2}}(+II)$		174	312
$Cu3s$		124	73
$P2p$		27	35
$P2s$		29	30
$Pb4f$		15	21
$O1s$		530	578
$Cl1s$		168	261

Tableau II.12 Evolution des intensités des photopics analysés en fonction de l'angle d'émergence pour un échantillon de Cu/b 5000 TMX dégraissé au toluène.

D'après les évolutions des intensités des photopics Cu3s et Cu2p on peut dire que la composante Cu3s regroupe les intensités du cuivre à l'état 0, +I et +II, tandis que l'intensité du pic Cu2p ne regroupe que celle du cuivre à l'état +I et +II. Le phosphore, le cuivre à l'état I et le plomb sont dans une couche intermédiaire et le cuivre à l'état II et le carbone sont en extrême surface. La figure II.11 représente le schéma de la surface de cet échantillon. L'épaisseur de la couche carbonnée est donnée à titre indicatif et dépend de la qualité du dégraissage.

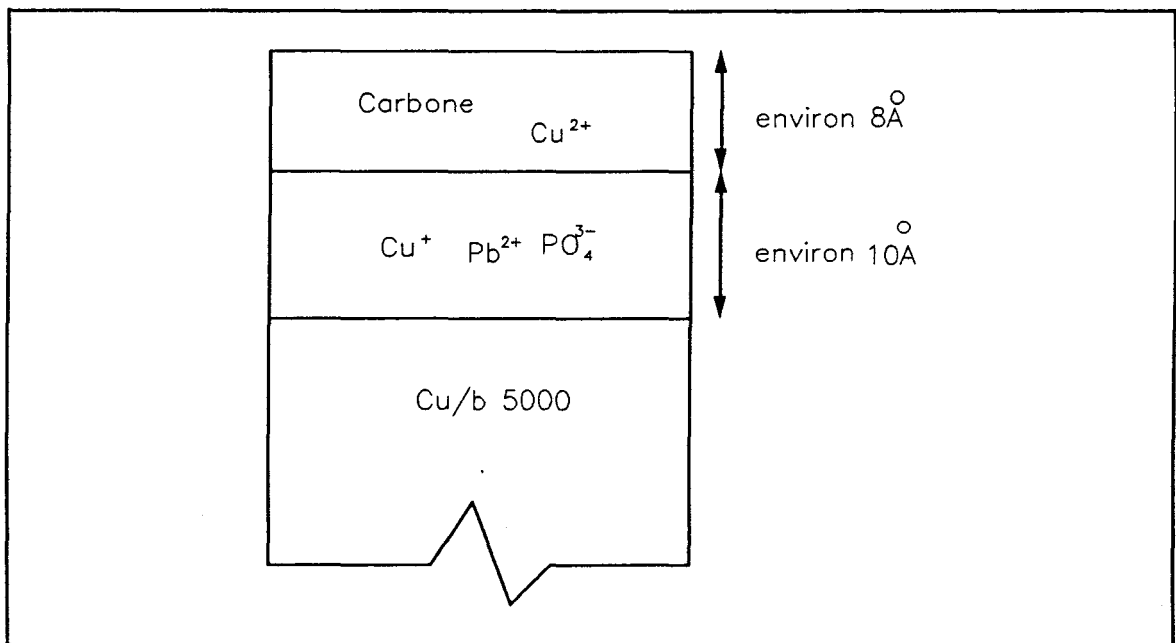


Figure II.11 Schéma de la couche de passivation du Cu/b 5000 TMX.

II.2.1.2.3 Nature des espèces chimiques sur l'échantillon Cu/b 360 GST.

L'ensemble des résultats obtenus sur la caractérisation des espèces présentes à la surface est répertorié dans le tableau II.13.

Traitement raie	Energie (eV)			
	brut	DT	PM	DN65
$Cu2p_{\frac{3}{2}}$	933,2 (3,9)	933,0 (4,2)	932,7 (1,7)	932,8 (1,8)
$Cu3s$	122,9 (4,6)	122,9 (5,0)	123,0 (3,8)	122,6 (4,0)
$CuL_3M_{4,5}M_{4,5}$	916,1	916,3	918,1	918,3
$P2p$	N.D.	N.D.	N.D.	132,8 (4,0)
$Cl2p$	N.D.	N.D.	N.D.	198,6
$O1s$	532,1 (3,0)	531,6 (2,7)	531,2 (3,4)	531,3 (3,7)
$Ag3d_{\frac{5}{2}}$	N.D.	N.D.	N.D.	368,2 (2,1)
$C1s$	1201,6 (2,6)	1201,6 (2,9)	1200,3 (2,9)	1201,6 (3,2)
espèces majoritaires	Cu^{2+}, Cu^+	Cu^+	Cu^+, Cu^0	Cu^+, Cu^0

Tableau II.13 Energies de liaison et énergies des électrons Auger des raies analysées sur le Cu/b 360 GST, après différents traitements de surface.

N.D. non détecté

() largeur à mi hauteur du pic principal.

Les caractéristiques des espèces de contamination présentes à la surface sont sensiblement identiques à celles obtenues sur les Cu/b 320 TMX et Cu/b 5000 TMX.

Le Cu/b 360 GST présente aussi une couche de contamination importante contenant du carbone et du cuivre à l'état II, mais nous n'observons pas de ségrégation de phosphate à la surface.

Le dégraissage au toluène ne fait toujours pas apparaître d'ions phosphate contrairement au Cu/b 320 TMX. Fort de ce résultat, le dégraissage électrolytique nous est apparu inutile.

Le décapage à l'acide nitrique concentré entraîne une ségrégation du phosphore s'accompagnant d'une mise en évidence d'argent à la surface.

II.2.1.3 Conclusions.

L'observation d'une ségrégation de phosphore à la surface n'est pas généralisable à tous les Cu/b. Elle est différente d'un fabricant à l'autre et peut s'expliquer par des divergences dans les processus d'élaboration du matériau. Dans le paragraphe II.2.3, une explication sur les conditions de remontée du phosphore à la surface des Cu/b sera proposée.

La couche de contamination des différents échantillons présente toujours, à l'extrême surface, une forte teneur en carbone, du cuivre à l'état d'oxydation II en quantités variables, et des ions chlorures provenant sûrement d'une contamination extérieure. La couche sous jacente est constituée de cuivre au degré d'oxydation I et de phosphore sous forme de phosphates. Le calcul d'épaisseur des différentes couches montrent que celles-ci sont très faibles (de l'ordre de 10\AA). L'incertitude sur le calcul de ces épaisseurs est grande. Elle provient de l'imprécision du libre parcours moyen et de la limite de détection de l'analyse S.P.X.. Toutefois l'ordre de grandeur reste valable.

Le traitement mécanique ou chimique que subit la surface a une grande influence sur la qualité et la quantité des espèces présentes.

Par exemple, la dissolution du cuivre lors d'un décapage à l'acide nitrique concentré fait apparaître une "ségrégation" d'impuretés métalliques (étain ou argent suivant l'échantillon) ainsi que des ions phosphate et des ions chlorure à la surface. L'oxydation

à 503K pendant 15 minutes à l'air du laboratoire d'un échantillon Cu/b 320 TMX préalablement décapé à l'acide nitrique entraîne la disparition du phosphore et des chlorures. Dans le chapitre III, il sera montré que ce phénomène se traduit par une évolution du potentiel de surface qui ne correspond pas à une cinétique d'adsorption des espèces oxygène.

Cette étude a aussi permis de déterminer l'état de surface "idéal" pour l'étude cinétique de l'adsorption de l'oxygène par mesure des variations du potentiel de surface. Seul le dégraissage des échantillons au toluène semble ne pas altérer la couche phosphatée présente à la surface.

II.2.2 Formation de la couche de phosphate.

II.2.2.1 Mise en évidence de la remontée du phosphore.

Dans le sous chapitre précédent, nous avons remarqué que suivant la provenance de l'échantillon la surface des cuivres b à l'état brut peut s'être enrichie en phosphore (Cu/b 320 TMX et Cu/b 5000 TMX) ou pas (Cu/b 360 GST).

Rovida et coll[II.34] ont montré qu'une remontée de phosphore importante et détectable au moyen de la technique S.P.X. a lieu dans certaines conditions.

D'après ces résultats, nous avons effectué un recuit à 743 K sous faible pression d'oxygène ($P = 0,13$ mbar) pendant 20 minutes sur un échantillon de Cu/b 360 GST poli mécaniquement avec une pâte diamantée à 3μ et décapé ioniquement (4000 eV, 10 min.) afin de comprendre le mécanisme permettant cette remontée. Le tableau II.14 regroupe la compilation des caractérisations des espèces dans les expériences décrites ci dessous. Le pic photoélectronique $Cu 2p_{3/2}$ a servi de pic référence ($E_1 = 932,7$ eV)

du fait de l'absence de carbone de contamination.

Expérience raie	Energie (eV)					
	1	2	3	4	5	6
$Cu2p_{\frac{3}{2}}$	932,7 (1,6)	932,7 (1,9)	932,7 (1,7)	932,7 (1,7)	932,7 (1,7)	933,9 (3,6)
$Cu3s$	122,7 (3,8)	122,5 (3,6)	122,5 (3,8)	122,7 (3,8)	122,5 (4,0)	123,8 (6,0)
$CuL_3M_{4,5}M_{4,5}$	918,6	916,8	916,6	916,6	916,7 918,7	917,8
$P2p$	N.D.	pic large et aplatis	133,1	133,7	134,4	N.D.
$P2s$	N.D.	190,4	190,7	191,3	191,2	N.D.
$O1s$	530,7 (3,0)	530,2 (2,2)	530,6 (2,4)	530,4 (2,4)	530,4 (2,7)	529,9 (2,8)
$Se3d$	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	54,6 (4,5)	N.D.
espèces majoritaires	Cu^0	Cu^+	Cu^+	Cu^+	Cu^+, Cu^0	Cu^{2+}

Tableau II.14 Evolution des énergies des pics photoélectroniques et des énergies des électrons Auger analysées dans les conditions de remontée du phosphore.

Dans l'expérience 1, l'échantillon a subi un décapage ionique à l'argon ($P_{Ar} = 10^{-4}$ mbar, 3 kV), permettant d'obtenir une surface sans traces de contamination. Il ne présente pas de ségrégation de phosphore à sa surface.

Dans l'expérience 2, une oxydation à 743K provoque une remontée de phosphore (1,3%) sous forme d'orthophosphate et la formation d'un oxyde de cuivre I. Ces espèces restent en surface après un refroidissement à 373K.

Après un recuit sous vide à 673 K pendant 1,5 heures, la quantité de phosphore présent à la surface est multipliée par un facteur deux environ (expérience 3).

Un recuit de 1 nuit sous U.H.V. à 673 K ne fait pas varier globalement la quantité de phosphore de surface mais on observe un déplacement du photopic du phosphore 2p vers les énergies de liaisons plus grandes (expérience 4). Ceci peut être attribué à un changement d'état chimique du phosphate.

L'expérience 5 montre qu'un recuit prolongé sous U.H.V. à 673 K (2jours) entraîne une accentuation du déplacement du photopic 2p du phosphore vers une énergie de liaison de 134,4 eV. Cela peut traduire la condensation de l'orthophosphate de cuivre en métaphosphate de cuivre. De plus, une remontée de sélénium peut être observée.

Par comparaison, quand l'échantillon subit une oxydation à 623 K sous air du laboratoire, conditions favorables à la formation de l'oxyde cuivrique, il n'y a pas de remontée de phosphore visible par S.P.X., mais il y a formation de l'oxyde de cuivre II CuO en surface (expérience 6).

Des recuits sous vide à 673K des différents cuivres b ont ensuite été effectués afin de vérifier si la remontée du phosphore a lieu sur tous les échantillons. Les résultats de l'analyse semi-quantitative sont regroupés dans le tableau II.15.

Echantillon	P(%mass)	Pb(%mass)	Se(%mass)	Remontée du phosphore	Etat du cuivre
Cu/b 73 TMX	€	€	0	oui	Cu ⁰
Cu/b 320 TMX	4,8	€	0	oui	Cu ⁰
Cu/b 5000 TMX	8,23	3,56	0	oui	Cu ⁰
Cu/b 360 GST	0	0	2,15	non	Cu ⁰

Tableau II.15 Teneur en phosphore après recuit sous vide à 673K des différents Cu/b.

Tous les échantillons de cuivre b de type TMX, provenant du même fournisseur, présentent une remontée de phosphore à la surface sous forme d'ions phosphate avec une remontée simultanée du plomb. Par contre, nous n'observons pas cette ségrégation sur l'échantillon de Cu/b 360 GST. Cela confirme que c'est bien une différence dans le processus d'élaboration qui est à l'origine de la ségrégation du phosphore à la surface des Cu/b. Le cuivre est à l'état 0, même quand il y a présence d'ions phosphate, ce qui confirme la faible épaisseur la couche phosphatée.

II.2.2.2 Discussion.

Ces résultats rejoignent ceux obtenus par Rovidá[II.34-35] et Beucher[II.37] sur l'oxydation des Cu/b. Nous proposons un mécanisme en deux étapes pour l'oxydation des Cu/b :

- Remontée du phosphore à l'interface oxyde métal et formation de phosphate de cuivre I.
- Formation d'une couche de cuivre II au dessus de la couche précédente, sûrement par diffusion intergranulaire du cuivre. Suivant les conditions, il peut s'agir soit d'une couche hydroxylée (atmosphère humide, température ambiante), soit d'une couche de CuO (haute température, atmosphère sèche).

En fait, il existe probablement une compétition entre la formation de l'oxyde de cuivre I et celle du phosphate de cuivre I. Dans un premier temps la couche de phosphate se localise à l'interface métal-oxyde. La formation de ce phosphate peut être facilitée par la présence d'impuretés métalliques, comme le plomb, qui peuvent former des eutectoïdes^[II.38] abaissant le point de fusion du phosphate ternaire. Dans des conditions d'excès d'oxygène, ce phosphate n'a pas le temps de se développer: la formation de l'oxyde cuivrique est facilitée, même si le processus d'oxydation est ralenti. Certaines conditions thermodynamiques sont néanmoins favorables pour permettre à ce phosphate de croître, mais il évolue au cours du temps; un recuit prolongé sous U.H.V. semble détruire cette couche de phosphate, comme l'a montré Rovida. Il explique ce phénomène soit par la volatilisation du phosphore sous forme de P_2O_5 , soit par la redissolution du phosphore dans la matrice cuivre.

Une étude récente^[II.39] sur la présence de verres contenant des métaphosphates à la surface de nickel métallique montre que ceux ci dissolvent l'oxyde de nickel qui se situe à l'interface et se transforment en orthophosphates, moins condensés. De plus, les auteurs ont observé la présence de phosphure à l'interface avec le métal.

On peut penser que le phénomène inverse se produit dans nos conditions expérimentales sur les cuivres b, mais la présence des ions phosphure en très petites quantités n'est pas détectable par S.P.X. car le photopic 2p est confondu avec le photopic 3s du cuivre.

En conclusion, la présence du phosphore en faibles quantités dans la matrice cuivre permet la formation d'orthophosphates Cu_3PO_4 non condensés à l'interface oxyde-métal (simultanément au processus d'oxydation) par échange des anions O^{2-} entre l'oxyde et le phosphore. Un recuit sous vide favorise la croissance de cet orthophosphate qui s'accompagne simultanément d'une condensation sous forme de métaphosphates ($CuPO_3$).

II.3 Etude des laitons monophasés- α

Comme pour les Cu/b, il est très important de définir un "état de surface" des échantillons de laitons- α avant d'entreprendre une étude par potentiel de surface. La caractérisation des surfaces après divers traitements et une estimation des épaisseurs des couches d'oxydation de certains échantillons font l'objet de ce paragraphe.

II.3.1 Influence de la préparation de surface.

Nous avons effectué les traitements chimiques présenté dans le tableau II.16 :

<ul style="list-style-type: none"> * état brut * dégraissage au toluène, rinçage à l'éthanol et séchage à l'air (D.T.) * décapage acide nitrique 65 %, rinçage à l'éthanol et séchage à l'air (D.N.) * décapage acide sulfurique 30%, rinçage à l'éthanol et séchage à l'air (D.S.) * polissage mécanique pâte diamantée 3 μ, rinçage à l'éthanol et séchage à l'air (P.M.)

Tableau II.16 Traitements chimiques et mécaniques effectués sur les laitons.

III.3.1.1 Nature des espèces chimiques

L'ensemble des résultats obtenus sur la caractérisation des espèces présentes à la surface est regroupé dans les tableaux II.17 à II.19. L'évolution de la nature des espèces pour les éléments cuivre et zinc est détaillée dans le texte.

Traitement raie	Energie (eV)				
	brut	D.T.	D.S.	D.N.	P.M.
$Cu_{2p_{3/2}}$	934,6 (4,0)	932,8 (2,1)	933,2 (1,6)	933,1 (1,8)	932,7 (1,6)
$Cu3s$	/	122,5 (4,0)	122,5 (3,6)	122,5 (4,4)	122,2 (3,8)
$CuL_3M_{4,5}M_{4,5}$	915,3	916,5	918,3	916,3 918,3	916,5 918,5
$Zn2p_{3/2}$	1022,5	1022 (2,1)	1022,3 (3,0)	1022,5 (2,2)	1021,8 (1,9)
$Zn3s$	/	/	/	139,7 (4,8)	139,6 (5,2)
$ZnL_3M_{4,5}M_{4,5}$	988,9	988,4	987,1 992,1	987,5 991,3	988,7 992,2
$Cl2p$	199,6 (3,4)	199 (3,2)	198,6 (3,9)	198,8 (3,0)	/
$O1s$	532,1 (3,0)	531,9 (3,6)	532,4 (3,0)	532,4 (3,3)	531,1 (4,0)
$Cl1s$	1200,3 (2,6)	1200,8 (2,7)	1201,4 (3,6)	1201,3 (3,4)	1201,6 (2,5)
espèces majoritaires	Cu^{2+}, Zn^{2+}	Cu^+, Zn^{2+}	Cu^0, Zn^{2+}, Zn^0	$Cu^+, Cu^0, Zn^{2+}, Zn^0$	$Cu^0, Cu^+, Zn^{2+}, Zn^0$

Tableau II.17 Energies de liaison et énergies des électrons Auger des raies analysées pour l'échantillon L12 après différents traitements de surface.

Traitement raie	Energie (eV)				
	brut	D.T.	D.S.	D.N.	P.M.
$Cu_{2p_{3/2}}$	935,0 (3,9)	932,9 (1,8)	932,9 (1,8)	933,7 (1,8)	932,8 (1,8)
$Cu3s$	/	122,9 (4,0)	122,2 (3,8)	122,9 (3,8)	122,3 (4,0)
$CuL_3M_{4,5}M_{4,5}$	915,3	916,3	918,5	917,7	918,4
$Zn2p_{3/2}$	1022,5 (2,3)	1022,3 (2,1)	1022,3 (2,8)	1023,3 (2,2)	1021,9 (2,2)
$Zn3s$	/	139,7 (3,8)	139,9	140,2 (4,2)	139,5 (4,2)
$ZnL_3M_{4,5}M_{4,5}$	988,4	987,4	987,0 992,2	986,2 991,1	988,6 992
$Cl2p$	199,7 (3,5)	198,9 (3,3)	198,8 (3,3)	198,6 (3,4)	/
$O1s$	532,2 (2,9)	531,6 (3,1)	532,5 (3,0)	533,4 (2,6)	531,7 (3,5)
$Cl1s$	1200,4 (2,7)	1201,1 (2,9)	1201,2 (4,0)	1201,8 (2,6)	1200,9 (2,5)
espèces majoritaires	Zn^{2+}, Cu^{2+}	Zn^{2+}, Cu^+	Zn^{2+}, Zn^0, Cu^0	Zn^{2+}, Zn^0, Cu^0	Zn^0, Zn^{2+}, Cu^0

Tableau II.18 Energies de liaison et énergies des électrons Auger des raies analysées sur l'échantillon L33 après différents traitements de surface.

raie	Energie (eV)		
	brut	D.T.	P.M.
$Cu_{2p_{3/2}}$	934,8 (4,0)	932,7 (3,4)	932,8 (1,8)
$Cu3s$	/	122,4 (4,8)	ND
$CuL_3M_{4,5}M_{4,5}$	916,1	916,4	918,5
$Zn2p_{3/2}$	1022,4 (2,5)	1022,1 (2,4)	1021,7 (2,3)
$Zn3s$	/	139,8 (4,4)	/
$ZnL_3M_{4,5}M_{4,5}$	987,4	987,5	989,0 992,1
$Cl2p$	199,5 (3,8)	198,9 (3,3)	/
$O1s$	532,2 (2,9)	531,9 (3,2)	531,7 (4,0)
$Cl1s$	1199,7 (2,6)	1200,8 (3,2)	1200,8 (2,4)
espèces majoritaires	Cu^{2+}, Zn^{2+}	Cu^+, Zn^{2+}	Zn^0, Zn^{2+}, Cu^0

Tableau II.19 Energies de liaison et énergies des électrons Auger des raies analysées sur l'échantillon L35 après différents traitements de surface.

Le déplacement des raies caractéristiques du cuivre et du zinc ne dépend que du traitement de surface subi par les échantillons et est identique d'un laiton à l'autre.

Dans l'état brut, les résultats S.P.X. sont caractéristiques de l'état d'oxydation II du cuivre (oxyde et/ou hydroxyde) et du zinc oxydé.

Un dégraissage au toluène met en évidence la présence d'un cuivre à l'état

d'oxydation I mais n'influence pas l'état d'oxydation du zinc.

Après polissage mécanique, un mélange de cuivre dans les états d'oxydation 0 et I et de zinc dans les états d'oxydation 0 et II est observé.

II.3.1.2 Répartition du zinc et du cuivre en surface : Analyse semi-quantitative

A partir des intensités de chaque photopic, il est possible de calculer la proportion de chaque élément à la surface. A titre d'exemple, la figure II.12 représente la composition (en pourcentage molaire) de surface de l'échantillon L33 après différents traitements, quand la répartition sur la profondeur analysée de l'échantillon est considérée comme homogène.

Une forte variation de la teneur des différentes espèces suivant le traitement de l'échantillon est constatée.

Le dégraissage au toluène n'enlève que la couche carbonée et fait apparaître le zinc et le cuivre.

Le décapage à l'acide nitrique favorise autant la dissolution du zinc que celle du cuivre à la surface. En effet, le couple oxydo-réducteur mis en jeu est NO_3^-/NO dont le potentiel électrochimique élevé ($E^0 = 0,96$ Volts/ESH) permet de dissoudre autant le cuivre ($E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34$ Volts/ESH) que le zinc ($E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763$ Volts/ESH).

Le décapage à l'acide sulfurique ne peut dissoudre que le zinc, le couple oxydo-réducteur mis en jeu étant H^+/H_2 . Cela entraîne donc une forte diminution de cet élément à la surface.

Le polissage mécanique entraîne une remontée spontanée de zinc qui sera expliquée par la suite.

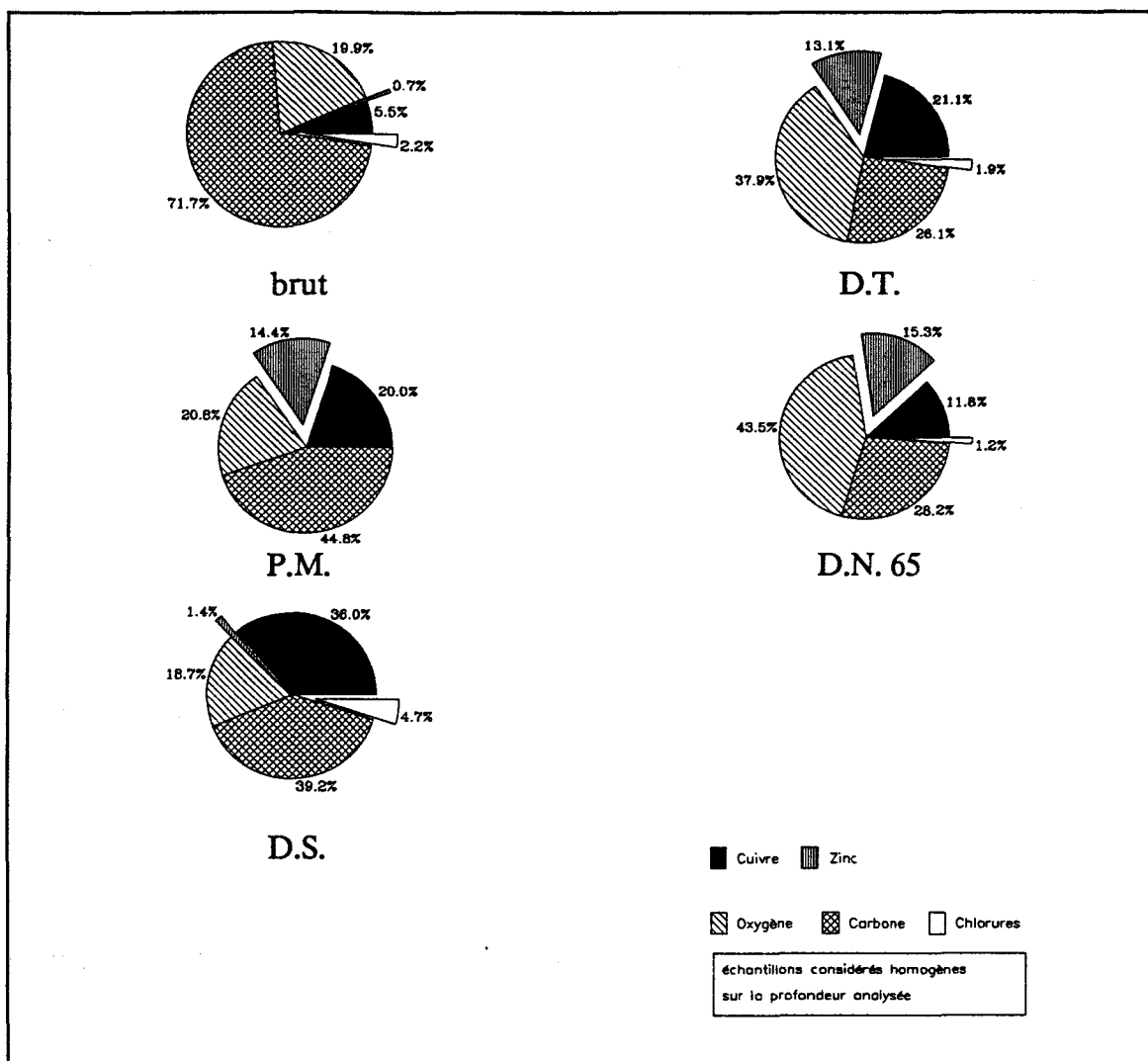


Figure II.12 Evolution de la teneur des différents éléments en fonction du traitement pour l'échantillon L33.

II.3.2 Formation de la couche de passivation.

II.3.2.1 Résultats expérimentaux.

Les études précédentes montrent que la teneur en zinc des laitons- α semble réduire la vitesse de croissance de la couche d'oxyde. En est-il de même pour la vitesse d'oxydation du cuivre?

La comparaison du comportement vis à vis de l'oxydation des échantillons L12 et L35 permet d'évaluer l'influence de la teneur en zinc sur la vitesse d'oxydation du cuivre.

Les échantillons "propres" (polis mécaniquement à la pâte diamantée 3μ et décapés ioniquement ($P_{Ar} = 10^{-4}$ mbar, 3 kV)) ont des teneurs en zinc et en cuivre de surface égales aux teneurs nominales massiques des échantillons (tableau II.20.a). Ils sont uniquement composés de cuivre et de zinc à l'état métallique (figure II.13.a).

Expérience	% Zn _{surf}	
	L12	L35
a	10	38
b	13	47
c	8	22

Tableau II.20 Teneur en zinc de surface des échantillons L12 et L35 :

- a) Echantillons "propres" (voir texte)
- b) Echantillons "propres" et oxydés 5 min. à l'air du laboratoire,
T = 298K
- c) Echantillons bruts

Ces teneurs sont calculées par rapport au cuivre, sans tenir compte de la contamination par l'oxygène et le carbone.

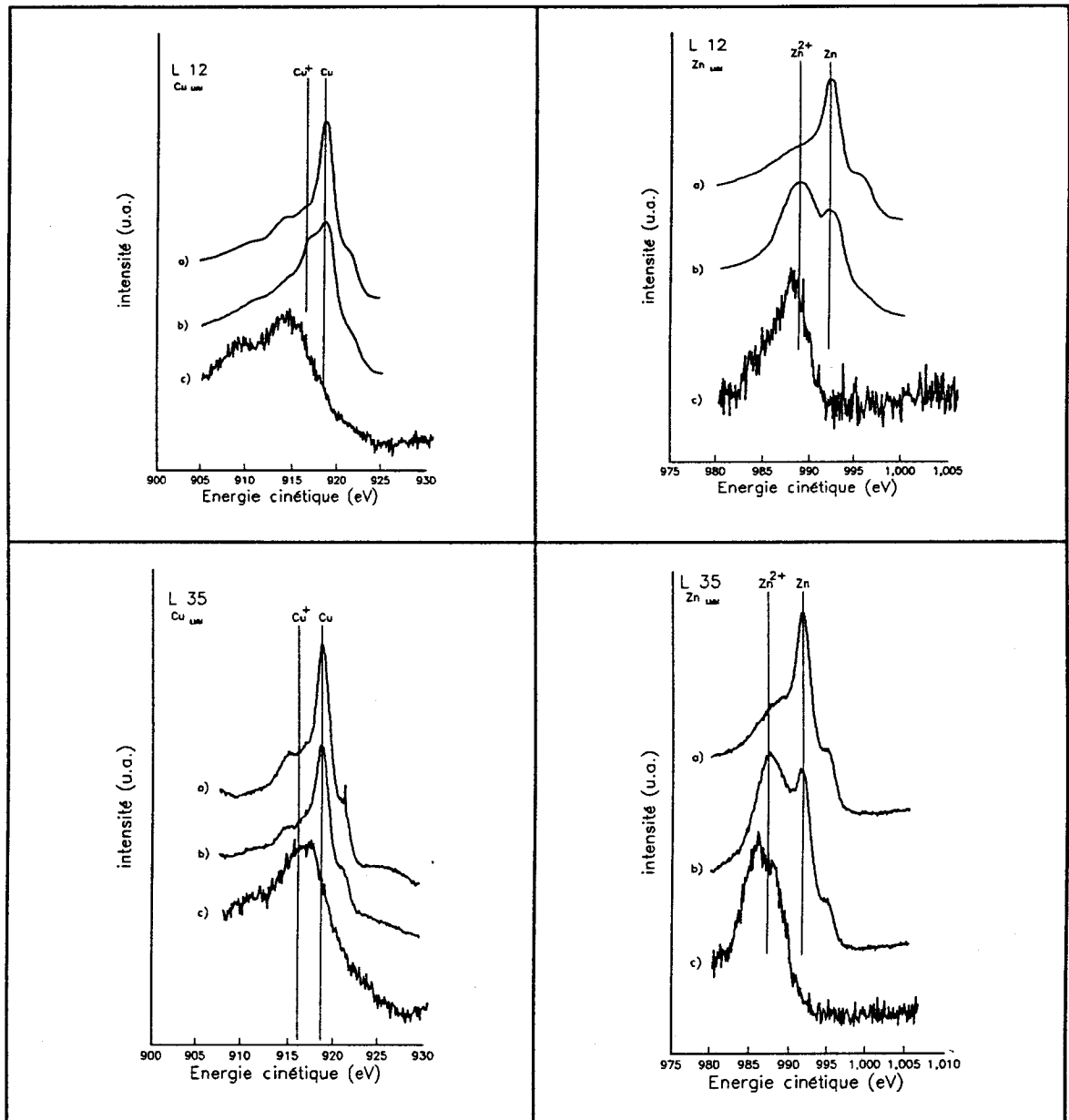


Figure II.13 Evolution des raies Auger $Cu_{L_3M_{4,5}M_{4,5}}$ et $Zn_{L_3M_{4,5}M_{4,5}}$ des échantillons L12 et L35 :

- a) Echantillons "propres" : voir texte
- b) Echantillons "propres" et oxydés 5 min. à l'air du laboratoire, $T=298K$
- c) Echantillons bruts

Lors de l'oxydation à l'air du laboratoire pendant 5 minutes, une ségrégation en zinc à la surface (tableau II.20.b) est observée en même temps qu'une oxydation de celui-ci (figure II.13.b). L'observation du pic Auger du cuivre semble indiquer que la quantité de cuivre I est plus grande dans l'échantillon L12 que dans l'échantillon L35, bien que ces quantités ne soient pas quantifiables. La vitesse d'oxydation du cuivre dans un laiton est donc ralentie lorsque sa teneur en zinc croît.

Les résultats obtenus sur l'échantillon brut montrent que pour des temps de corrosion très longs, la concentration en zinc de surface diminue fortement (tableau II.20.c). Celui-ci se trouve totalement sous forme oxydé. Le cuivre est à l'état d'oxydation II (figure II.13.c). Les fortes quantités de zinc n'empêchent donc pas une oxydation complète de cuivre mais celle-ci est sûrement très lente.

II.3.2.2 Discussion.

Nous proposons un mécanisme en deux étapes pour l'oxydation des laitons- α :

- Une première étape rapide comportant une remontée de zinc à l'interface alliage-oxyde et oxydation simultanée de celui-ci. Cette étape peut s'expliquer par le fait que l'enthalpie libre de formation de l'oxyde de zinc ($\Delta G^0 = -76,05 \text{ kcal/mol}$) est inférieure à celle de l'oxyde de cuivre ($\Delta G^0 = -34,98 \text{ kcal/mol}$). Pendant cette diffusion, une partie du cuivre métallique s'oxyde en cuivre I avec une vitesse dépendant directement de la concentration en zinc de départ du laiton.
- Une deuxième étape, plus lente, pendant laquelle le cuivre I s'oxyde en cuivre II qui forme une couche au dessus de la précédente.

II.3.2 Modélisation de la surface d'un laiton.

A partir des intensités S.P.X. de chaque élément, il a été possible de calculer les épaisseurs des différentes couches. La figure II.14 représente le schéma de la couche de passivation de l'échantillon L33 après polissage mécanique. L'épaisseur de la couche de carbonnée est calculée à titre indicatif et peut varier suivant l'échantillon.

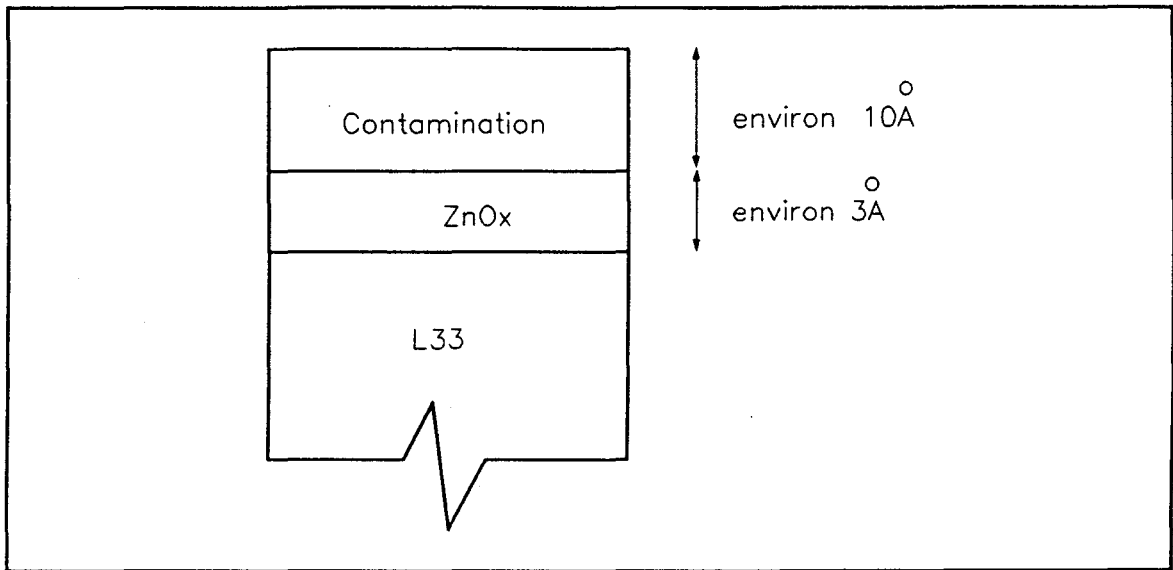


Figure II.14 Schéma de la surface du L33.

La surface ne semble composée que de zinc complètement oxydé, ce qui est en contradiction avec le modèle proposé par Barr et coll.[II.40]. Dans ce modèle, des inclusions de cuivre métallique se trouvent dans la matrice d'oxyde de zinc. Dans notre cas, la faible épaisseur d'oxyde peut expliquer que l'on ne puisse pas séparer le cuivre à l'état métallique "inclus" de celui contenu dans la masse.

II.3.3 Conclusions.

Les résultats concernant la préparation de surface des laitons nous ont conduit à choisir le polissage mécanique comme "état de référence" pour l'étude cinétique de l'adsorption de l'oxygène.

Au tout début de l'oxydation des laitons monophasés- α , on assiste à une ségrégation préférentielle du zinc à la surface. Les résultats rejoignent ceux de la littérature.

La vitesse d'oxydation du cuivre est inversement proportionnelle à sa quantité de zinc. Cependant, l'oxyde de zinc formé n'empêche pas l'oxydation totale du cuivre même pour les laitons fortement chargés.

CHAPITRE III

ETUDE PAR POTENTIEL DE SURFACE

La mesure du potentiel de surface peut être utilisée pour effectuer une étude cinétique de l'adsorption des espèces oxygène à la surface des matériaux. Nous avons utilisé la méthode du condensateur vibrant pour étudier des surfaces de cuivres, de zinc et de laitons monophasés- α . Après un rappel sur la théorie du potentiel de surface, une approche cinétique de l'adsorption des espèces oxygène sera proposée. Après avoir montré l'existence d'une corrélation entre la teneur en phosphore ou en zinc et le potentiel de surface respectivement des Cu/b et des laitons, nous présenterons et discuterons les résultats de l'étude de chimisorption.

III.1 Le potentiel de surface.

III.1.1 Définitions.

III.1.1.1 Le travail d'extraction électronique.

a) Dans un semi conducteur

Le travail d'extraction électronique W représente l'énergie nécessaire pour amener un électron du niveau de Fermi d'un solide jusqu'à un point extérieur situé près de la surface. La figure III.1 représente le schéma de ce transfert électronique dans le cas d'un semi conducteur.

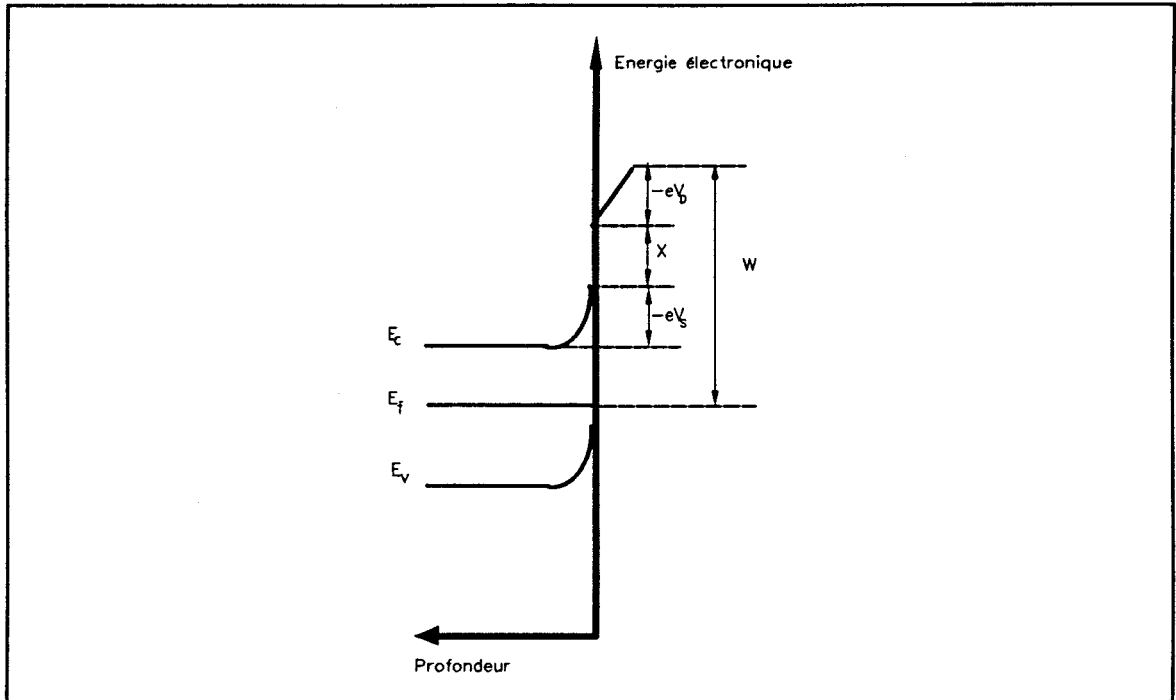


Figure III.1 Diagramme de bandes d'un semi conducteur de type n

où

W = travail d'extraction électronique

E_c = énergie de la bande de conduction

E_f = niveau de Fermi

E_v = énergie de la bande de valence

V_s = barrière de potentiel de surface

χ = affinité d'un électron pour le solide

L'expression mathématique du travail d'extraction est donnée par :

$$W = (E_c - E_f) - eV_s - eV_D + \chi$$

En général, pour qu'un électron passe de la bande de conduction à un niveau accepteur superficiel, il doit acquérir une énergie au moins égale à la hauteur de barrière ($-eV_s + \chi$); cette énergie représente l'énergie d'activation d'un électron dans le cas d'une cinétique faisant intervenir le passage d'un électron du solide vers la surface.

b) Travail d'extraction électronique "vrai"

D'après la théorie de la thermodynamique statistique, on peut définir le travail d'extraction électronique vrai comme suit :

$$W = -eV_e - \bar{\mu}$$

V_e = potentiel électrostatique au voisinage de la surface

$\bar{\mu}$ = potentiel électrochimique des électrons dans le solide

Cette grandeur n'est observable que par la méthode de Kelvin dont le principe est expliqué au paragraphe III.1.2.

III.1.1.2 Le potentiel de surface.

Le potentiel électrochimique à l'intérieur d'une phase est défini par :

$$\bar{\mu} = \mu - eV_i$$

μ représentant le potentiel chimique interne des électrons et V_i le potentiel électrique interne.

Le travail d'extraction est alors donné par la relation :

$$W = -e(V_e - V_i) - \mu$$

La différence $(V_e - V_i)$ est appelée potentiel de surface. Le travail d'extraction dépend donc du potentiel chimique interne, propriété massique qui ne dépend pas de la structure de surface, et du potentiel de surface représentant la barrière de potentiel des phases.

III.1.1.3 Le potentiel de Volta.

Considérons un condensateur dont chaque armature est constituée d'un solide différent. Le travail d'extraction de chaque armature est :

$$W_1 = -eV_{e_1} - \bar{\mu}_1$$

$$W_2 = -eV_{e_2} - \bar{\mu}_2$$

La condition d'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2$$

Dans ces conditions, la différence des travaux d'extraction entre les deux armatures devient :

$$W_1 - W_2 = -e(V_{e_1} - V_{e_2})$$

La différence de potentiel ($V_{e_1} - V_{e_2}$) est appelée différence de potentiel de Volta.

Lors de phénomènes d'adsorption ou de désorption sur l'un des solides constituant une des "électrodes", la variation du potentiel de surface est égale à la variation du potentiel de Volta si le travail d'extraction de l'autre "électrode" reste constant.

III.1.1.4 Modèles d'adsorption des espèces et formulation mathématique.

Différents modèles qui ont été proposés pour rendre compte de la corrélation existant entre le potentiel de surface et la quantité d'espèces adsorbées.

a) Modèle d'adsorption dipolaire

Les variations du potentiel de surface sont liées à la quantité de charges adsorbées, à la force des interactions entre le moment dipolaire de l'espèce adsorbée et le champ créé par les dipôles voisins. Dans le cas où le moment dipolaire est indépendant du recouvrement, on a :

$$\Delta V = \frac{\Delta N \mu}{\epsilon}$$

avec $\mu = ed$

où ΔV : potentiel de surface
 ΔN : nombre de dipôles adsorbés par unité de surface
 μ : moment dipolaire de l'espèce adsorbée
 ϵ : constante diélectrique de la couche dipolaire
 e : charge de l'électron
 d : distance entre les charges de la couche dipolaire

b) Modèle de la charge d'espace

L'apparition d'une charge négative à la surface d'un semi-conducteur se traduit par une courbure de ses bandes de conduction et de valence. La neutralisation de cette charge de surface s'effectue par création d'une charge positive au voisinage de la surface. Dans ce cas, pour définir la valeur du potentiel en fonction de la profondeur, on peut utiliser un modèle qui suit la loi de "Poisson" reliant $V(x)$ à la densité locale de charge $\Phi(x)$

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon}\Phi(x)$$

x : profondeur dans le solide
 $\Phi(x)$: densité de charge suivant x
 ϵ : constante diélectrique dans le solide
 $\Phi(x) = e(N_d - N_a + p - n)$
 N_d : nombre de centres donneurs
 N_a : nombre de centres accepteurs
 p : nombre de charges positives
 n : nombre de charges négatives

Les solutions générales des équations ont été données dans des cas particuliers [III.1].

Dans un premier cas, on suppose que le nombre de centres donneurs N_d est prépondérant, l'intégration de la loi de "Poisson" donnera :

$$V_s = -\frac{Q_s^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_d} = -b \cdot Q_s^2$$

où Q_s représente le nombre de charges de surface.

Il s'agit de la barrière de SCHOTTKY.

Un second modèle tient compte de la conduction des électrons dans la zone de charge d'espace, soit :

$$V_s = \sqrt{\frac{kT}{2e^2\epsilon n}} Q_s = a \cdot Q_s$$

Il s'agit d'une barrière de MOTT.

Dans tous les cas, on retrouve une relation simple entre le nombre de charges de surface et le potentiel de surface.

III.1.2 Mesure du travail d'extraction : la méthode de Kelvin.

De nombreuses méthodes permettent de mesurer le travail d'extraction des solides. Le lecteur pourra se reporter à l'article de J.C. Rivière^[III.2] qui fait une bonne synthèse des différentes techniques.

Dans ce travail, c'est la méthode dite du condensateur vibrant qui a été utilisée. Cette technique, dont le principe a été décrit par Lord Kelvin^[III.3], a été modifiée dans sa version actuelle par Zismann^[III.4].

III.1.2.1 Principe.

On intercale entre les deux solides (l'un étant le matériau à étudier, l'autre un matériau dont le travail d'extraction est constant dans les conditions opératoires utilisées) dont on veut mesurer la différence de potentiel de Volta, une force électromotrice V' suivant le schéma électrique présenté figure III.2.

Le condensateur dont les armatures sont les deux solides a comme charge:

$$Q = C\{(V_1 - V_2) + V'\}$$

Lorsque l'électrode de référence vibre, la capacité et la charge varient périodiquement, produisant un courant alternatif détecté aux bornes de la résistance. V' est une f.e.m. qui s'ajuste automatiquement grâce à un système d'asservissement jusqu'à

annulation du signal détecté aux bornes de R. La charge est alors nulle et $V' = V1 - V2$. Ce système permet la mesure en continu de la différence de potentiel de Volta. Le signe du potentiel expérimental sera pris comme la différence de potentiel entre "l'électrode" de référence et celui de "l'électrode" de mesure. Les variations de ce potentiel expérimental sont donc égales, au signe près, aux variations du potentiel de surface.

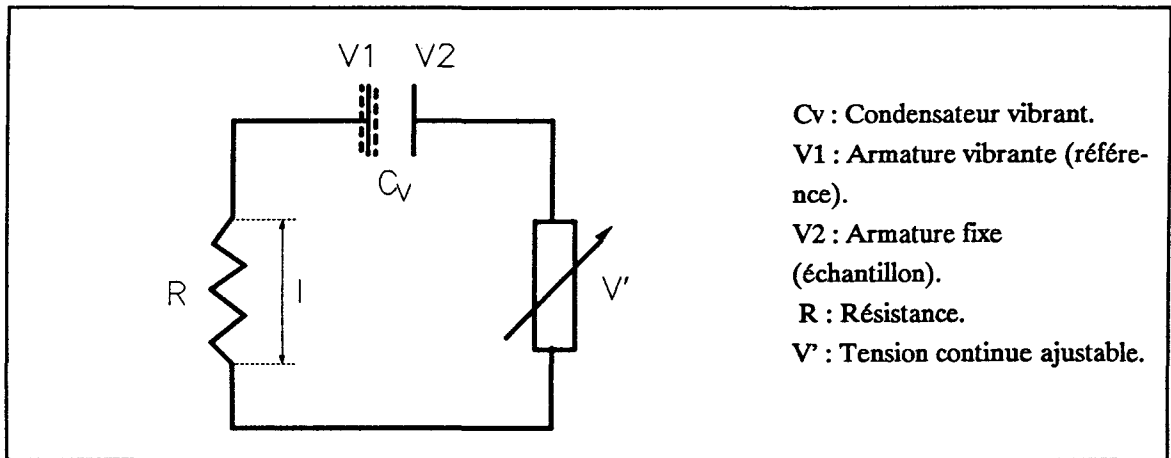


Figure III.2 Principe de la méthode du condensateur vibrant.

III.1.2.2 Description de la cellule.

La cellule, en acier inoxydable, est constituée de deux parties (figure III.3).

- Le corps, cylindrique, reçoit le passage céramique à haut isolement pour le raccordement électrique de l'armature vibrante. Un vibreur de haut-parleur assure la vibration de l'armature de référence par l'intermédiaire d'un système soufflet-tige.
- La tige guide supporte l'armature de mesure et est munie d'un système de chauffage et d'un thermocouple de type "Thermocoax".

L'armature de référence est une plaque de graphite (12x11 mm). Une étude sur ses conditions d'utilisation a été effectuée au laboratoire^[III.5]. La stabilité du travail d'extraction de cette armature est obtenue après un chauffage sous air vers 623K.

L'échantillon à analyser (plaque de 18x20 mm) est fixé sur l'armature de mesure par quatre vis afin d'éviter des vibrations parasites.

Un circuit gazeux permet de mélanger jusqu'à 3 gaz (oxygène, air, hydrocarbures) au gaz vecteur (argon ou azote).

III.1.2.3 Avantages et limites de la méthode.

Un des principaux avantages de la méthode est l'accès au travail d'extraction des solides sous diverses atmosphères dans un large domaine de températures et de pressions.

Le choix de l'électrode de référence est prépondérant pour la qualité des mesures. Son potentiel d'extraction doit être constant dans les conditions opératoires utilisées.

La méthode du condensateur vibrant est équivalent à un microphone très sensible. Les mesures peuvent être perturbées par des vibrations externes. Le bruit de fond de notre cellule est de l'ordre de 2mV. Une dérive des mesures est observée sur des périodes supérieures à une journée, sûrement due à un manque de stabilité de l'appareillage électronique.

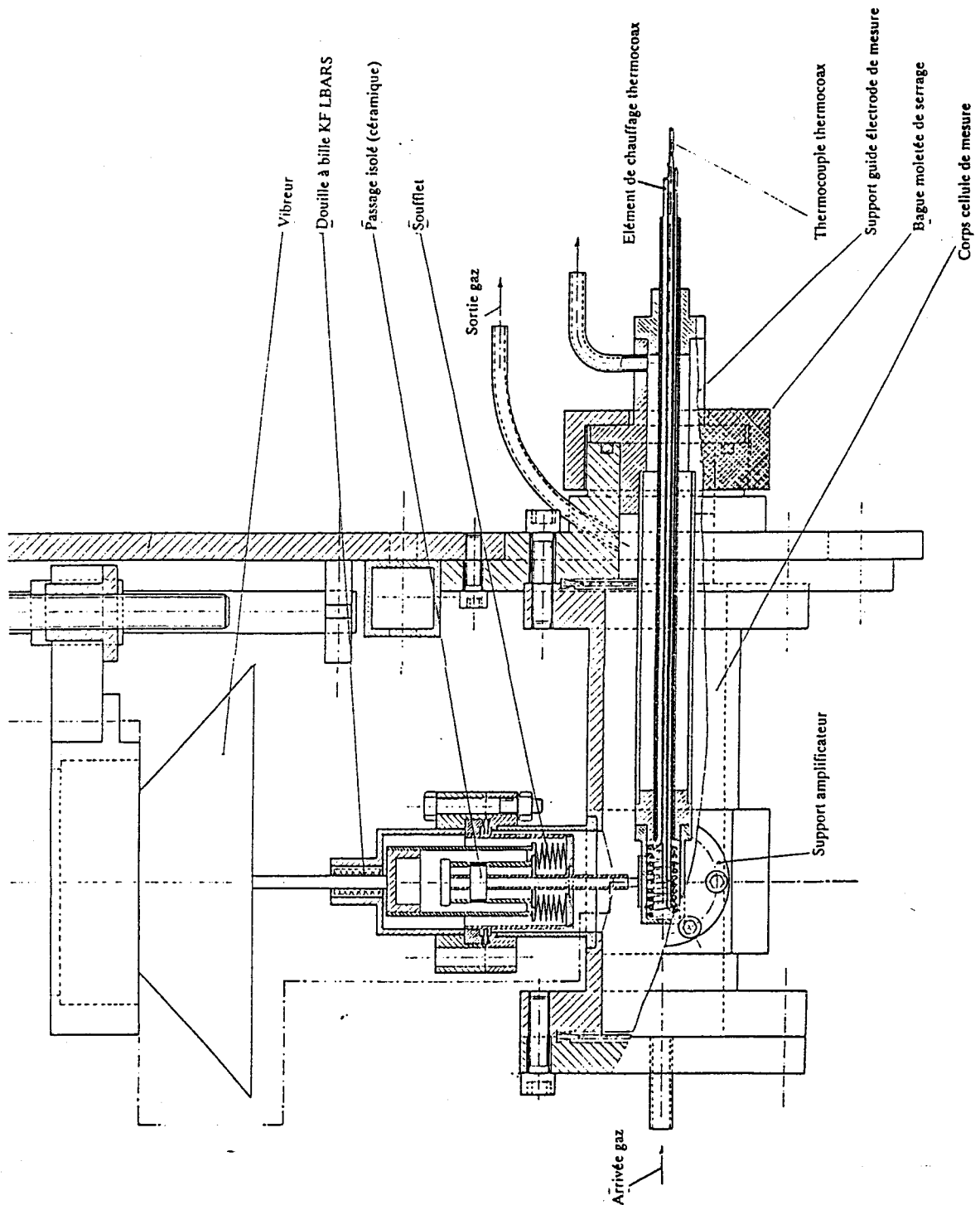


Figure III.3 Schéma de la cellule de mesure du potentiel de surface.

III.1.3 Application à l'étude de l'interaction surface-oxygène.

De nombreux travaux ont eu lieu au laboratoire sur l'adsorption de l'oxygène à la surface des catalyseurs oxydes^[III.6]. Ils montrent que l'adsorption de l'oxygène se traduit par une grande variation négative du potentiel de surface. Différentes espèces oxygènes chargées (O_2^- , O^- , O^{2-}) existent à la surface des oxydes et une espèce oxygène chargée existera à des températures d'autant plus élevées que la charge par atome d'oxygène sera plus élevée.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les surfaces des matériaux étudiés sont principalement composées d'oxydes semi-conducteurs, et ce quelque soit le mode de préparation de ceux ci. Un modèle cinétique représentatif de l'interaction oxygène-semi conducteur développé au laboratoire est appliqué aux systèmes étudiés dans ce travail.

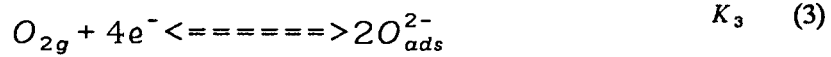
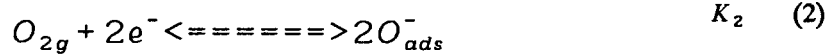
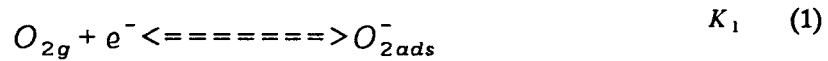
III.1.3.1 Etude du potentiel en fonction de la température.

L'étude de la variation du potentiel de surface en fonction de la température permet de déterminer les domaines d'existence thermodynamique des espèces oxygène. Chaque domaine de température correspond donc à la prédominance d'une espèce oxygène.

III.1.3.2 Détermination de la nature des espèces oxygène.

La détermination de la nature de cette espèce se fait par l'étude des variations du potentiel de surface en fonction de la pression d'oxygène à température constante.

La chimisorption ionique de l'oxygène est caractérisée par les équilibres suivants :



La loi d'action des masses appliquée à l'équilibre (1) donne :

$$\frac{(O_2^{-})_{ads}}{P_{O_2}} = K_1 \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$

où V_s est le potentiel de surface et k la constante de Boltzmann.

On en déduit :

$$V_s = \frac{kT}{e} \ln(O_2^{-}) + \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + cte$$

Selon le modèle d'adsorption proposé (cf. III.1.1.4), on aura :

$$V_s = a(O_2^{-})_{ads} \quad d'où \quad V_s + \frac{kT}{e} \ln V_s = \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + cte$$

$$V_s = b(O_2^{-})_{ads}^2 \quad d'où \quad V_s + \frac{kT}{2e} \ln V_s = \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + cte$$

Pour des valeurs de V_s élevées, on peut négliger les variations de $\ln V_s$ devant celle de V_s , on aura :

$$V_s = \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + cte$$

Dans le cas général, pour un équilibre du type :



où n représente la valeur du nombre d'électrons échangés entre l'oxygène gazeux et les espèces oxygènes, on aura :

$n=1$ quand l'espèce O_{2ads}^- sera en équilibre avec l'oxygène gazeux.

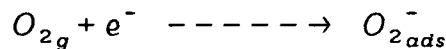
$n=2$ quand ce sera l'espèce O_{ads}^{2-}

$n=4$ correspondant à l'espèce O_{ads}^{4-}

III.1.3.3 Etude des cinétiques d'adsorption des espèces oxygène.

Comme dans toute étude cinétique, nous nous proposons de déterminer l'ordre de la réaction d'adsorption par rapport à l'oxygène et d'établir un mécanisme d'adsorption. Le modèle cinétique proposé présente l'avantage de prendre à la fois en considération la phase gaz et la surface du solide.

Considérons la réaction élémentaire :



La vitesse de formation de l'espèce O_{2ads}^- s'écrit :

$$v = \frac{d(O_{2ads}^-)}{dt} = AP_{O_2} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$

La théorie des semi-conducteurs montre que les variations du potentiel de surface sont liées à la quantité de charges adsorbées. Selon le modèle d'adsorption proposé (cf. III.1.1.4), l'équation de vitesse devient :

$$V_s = a(O_{2ads}^-) + V_s^0$$

$$v = \frac{dV_s}{dt} = aAP_{O_2} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$

$$V_s = b(O_{2ads}^-)^2 + V_s^0$$

$$v = \frac{dV_s}{dt} = b^{\frac{1}{2}}AP_{O_2}(V_s - V_s^0)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$

En négligeant les variations de $(V_s - V_s^0)^{\frac{1}{2}}$ devant l'exponentielle, on obtient :

$$v = \frac{dV_s}{dt} = B P_{O_2} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$

Nous retrouvons ici une équation de type Elovich qui donne après intégration :

$$V_s = \frac{kT}{e} \ln(t + t_0) + cte$$

où t_0 est une constante d'intégration que l'on ajuste.

D'une façon générale, l'équation cinétique d'adsorption d'une espèce oxygène chargée s'écrit :

$$v = \frac{dV_s}{dt} = C P_{O_2}^\alpha \exp\left(-\beta \frac{eV_s}{kT}\right)$$

V_s : potentiel de surface

C : constante de vitesse apparente

k : constante de BOLTZMANN

T : température (K)

P_{O_2} : pression partielle en oxygène

α : ordre / O_2

β : nombre d'électrons mis en jeu lors du processus d'adsorption

Les paramètres cinétiques α et β sont déterminés à partir des transformées semi-logarithmiques de l'évolution du potentiel de surface en fonction du temps d'adsorption de l'oxygène, à différentes pressions d'oxygène.

- β est calculé à partir de la pente de la droite $V_s = f\{\ln(t + t_0)\}$.

- α peut être déterminé par deux méthodes :

soit par le calcul de la pente de la droite $\ln\left(\frac{dV_s}{dt}\right) = f(\ln P_{O_2})$ à potentiel

constant.

soit par le calcul de la pente de $\ln(t + t_0) = f(\ln P_{O_2})$ à potentiel constant.

III.2 Corrélations entre les mesures S.P.X. et les mesures de potentiel de surface.

La mesure de potentiel de surface pourrait être utilisée comme méthode rapide de diagnostic de l'état de surface des matériaux en milieu industriel.

Dès les premiers essais et dans des conditions similaires d'expériences, on s'est aperçu que le potentiel de surface d'échantillons à teneur en phosphore variable (Cu/b) ou de laitons à teneur en zinc variable était très différent. Connaissant bien la composition superficielle des échantillons, il nous est apparu intéressant de tenter de corréler certains paramètres de surface avec les valeurs de potentiel.

III.2.1 Evolution du potentiel de surface en fonction de la teneur en phosphore des cuivres b.

Dans le chapitre II, il a été montré que le dégraissage au toluène laisse apparaître un enrichissement en phosphore sur les échantillons provenant de l'entreprise Tréfi-métaux (TMX). Cette particularité a été utilisée pour tenter de corréler cet enrichissement avec des mesures de potentiel de surface.

La figure III.4 représente l'évolution du potentiel de surface en fonction de la teneur en phosphore de surface -déterminée par S.P.X.- dans le cas des échantillons de Cu/b TMX dégraissés au toluène. La valeur du potentiel de surface des échantillons dégraissés a été observée à 373K sous air reconstitué ($Ar/O_2 = 80/20$). Le temps moyen de recuit d'un échantillon est d'environ 45 minutes pour arriver à la stabilisation du potentiel. Nous considèrerons que le rapport $\left(\frac{P}{Cu}\right)$ reste identique à celui mesuré en S.P.X. à partir des pics photoélectroniques 2p du phosphore et 3s du cuivre. Les échantillons utilisés en S.P.X. et ceux qui ont servi pour la mesure du potentiel de surface ont été découpés dans la même zone d'une même plaque de cuivre afin de ne pas avoir les problèmes d'hétérogénéité décrits au chapitre II.

En première approximation, une linéarité entre le potentiel de surface et la teneur en phosphore de surface mesurée par S.P.X. $(V(mV) = 1322 \cdot \frac{n_p}{n_{Cu}} - 252)$ peut être constatée. Cette relation peut s'expliquer par un recouvrement du cuivre métallique par les phosphates. On peut estimer que sur ces échantillons, le phosphate remplace l'oxyde cuivreux. De plus, à cette température, la majeure partie des contaminants comme l'éthanol ou le chlore sont certainement désorbés sans que la surface soit trop perturbée

par le phénomène d'oxydation. L'évolution du potentiel de surface avec la température montre une forte augmentation au delà de 373K pour les cuivres dégraissés. Nous pensons qu'au dessus de cette température, les phénomènes d'oxydation et de diffusion deviennent majoritaires. De plus, pour des températures supérieures à 423K, la formation de l'oxyde CuO entraîne un changement de structure qui augmente la complexité des phénomènes.

Ces mesures devront être effectuées dans des conditions similaires en S.P.X. et potentiel de surface pour confirmer la linéarité de cette relation.

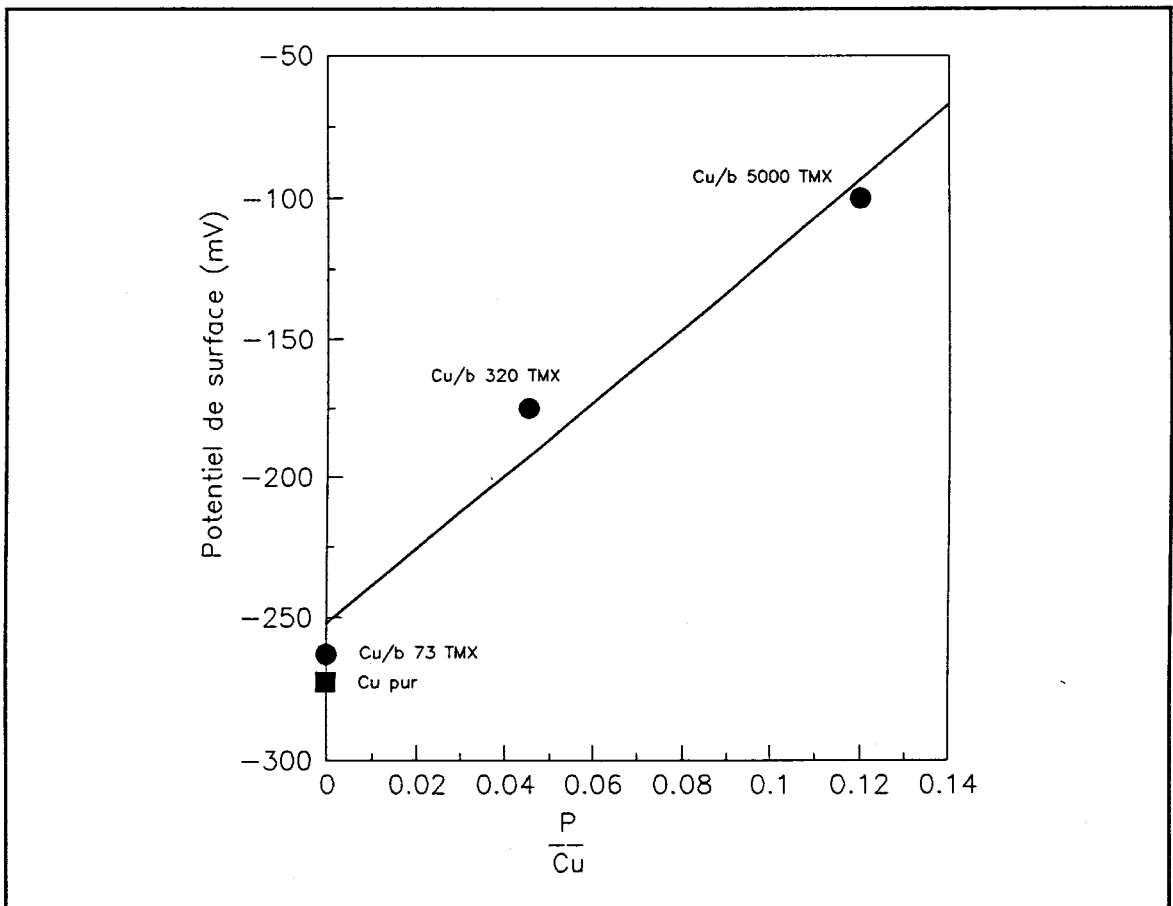


Figure III.4 Evolution du Potentiel de surface avec la teneur en phosphore de surface des échantillons de cuivres b dégraissés au toluène.

Le potentiel du cuivre pur dégraissé au toluène est une moyenne de plusieurs valeurs mesurées à température ambiante pour ne pas faire croître la couche d'oxyde.

III.2.2 Evolution du potentiel de surface en fonction de la teneur en zinc des laitons- α .

La figure III.5 représente la corrélation entre la variation du potentiel de surface et la teneur en zinc de surface. La teneur en zinc est mesurée à partir du rapport des pics photoélectroniques $2p_{3/2}$ du zinc et $2p_{3/2}$ du cuivre mesurés en émergence rasante (profondeur analysée = 10\AA) pour des échantillons de laitons préalablement polis à la pâte diamantée $3\ \mu$. Le potentiel de surface est mesuré sur des échantillons polis mécaniquement et recuits sous argon à 373K pendant 60 minutes environ. Les potentiels de surface du cuivre pur et du zinc pur mesurés dans les mêmes conditions sont indiqués en référence.

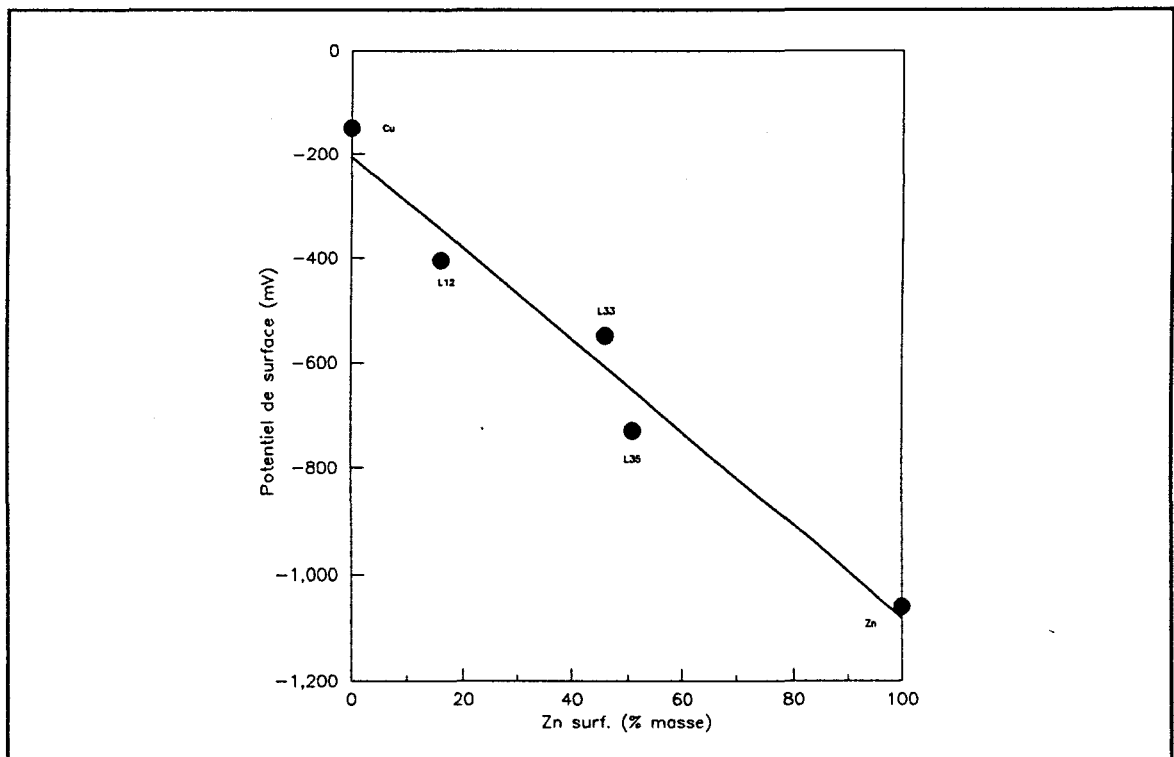


Figure III.5 Evolution du potentiel de surface en fonction de la teneur en zinc à la surface.

Nous obtenons une linéarité entre le potentiel mesuré et la teneur en zinc de surface $V_L(mV) = -1082 \cdot \theta - 206 \cdot (1 - \theta)$, où θ représente la teneur en zinc et V_L le potentiel de surface d'un laiton. On peut penser que cette linéarité est fonction du recouvrement de l'oxyde de cuivre par l'oxyde de zinc. Néanmoins, une mauvaise reproductibilité des résultats sur les valeurs de potentiel a été constatée. Aussi envisa-

geons nous de coupler une cellule de mesure de potentiel de surface avec le spectromètre S.P.X. pour savoir si cette non reproductibilité est due à un effet chimique comme par exemple une pollution de la surface ou/et à un effet métallurgique comme une différence de concentration en éléments de surface induite par le polissage mécanique.

Les variations du potentiel de surface des laitons en fonction de la teneur en zinc dans nos conditions sont qualitativement les mêmes, au signe près, que celles de la variation du travail d'extraction déterminés par Dorgelo et coll.[III.7], pour les cupro-nickel en fonction de la teneur en nickel (figure III.6). La différence de potentiel de Volta entre le cuivre et le zinc peut représenter la différence de potentiel électrochimique entre les couples Zn^{2+}/Zn ($E^0 = -0,763$ Volts/ESH) et Cu^{2+}/Cu^+ ($E^0 = 0,158$ Volts/ESH) soit 0,921 Volts, soit à peu près la valeur obtenue expérimentalement (0,876 Volts).

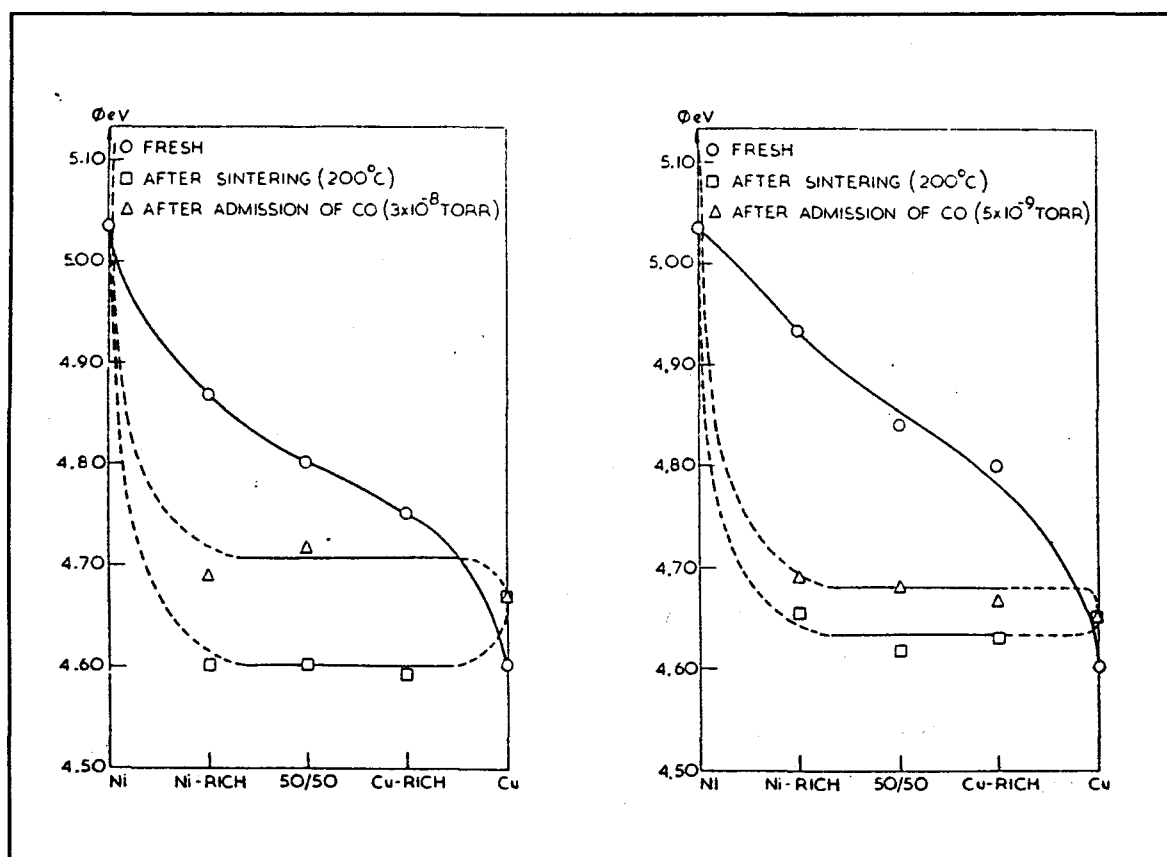


Figure III.6 Evolution du travail d'extraction pour le couple Cu-Ni en fonction de la teneur en nickel, d'après Dorgelo[III.7].

III.2.3 Conclusions

Autant pour les Cu/b que pour les laitons, il semble que la valeur du potentiel de surface soit corrélable avec, respectivement, la teneur en phosphore et la teneur en zinc de surface. Une étude complémentaire est nécessaire afin de bien définir les conditions de reproductibilité des résultats. Le couplage d'une cellule de potentiel de surface avec un spectromètre S.P.X. a été entrepris pour répondre à cette question. La figure III.7 représente le schéma du dispositif en cours de réalisation.

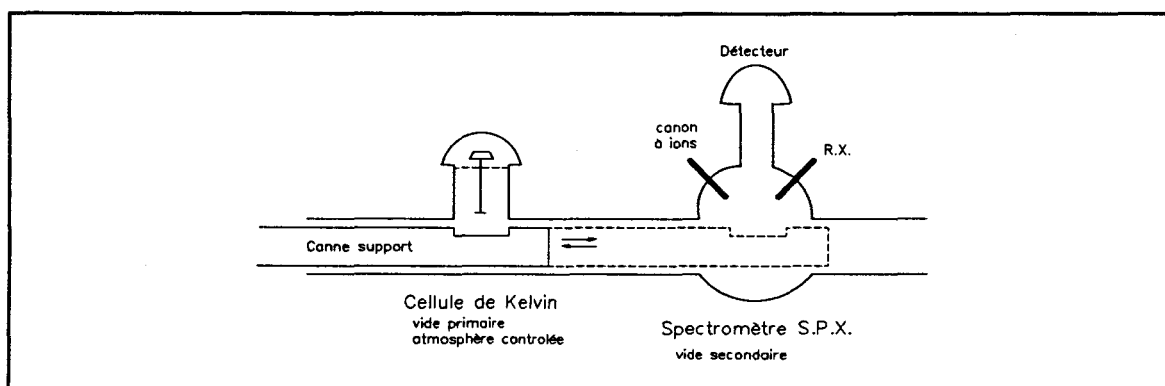


Figure III.7 Dispositif de couplage entre une cellule de mesure de potentiel de surface et un spectromètre S.P.X.

III.3 Etudes des cinétiques d'adsorption des espèces oxygène.

Les résultats de l'étude cinétique ci-dessous ont été obtenus de la manière suivante :

- caractérisation de l'espèce oxygène adsorbée à la surface en équilibre avec la phase gaz.
- étude cinétique de l'adsorption de cette espèce oxygène à la surface des matériaux.

Les résultats S.P.X. ont permis de définir des "états de référence" pour les matériaux étudiés. Le cuivre pur, le zinc pur et les laitons monophasés- α ont subi un prépolissage aux papiers abrasifs 800 et 1200, suivi d'un polissage aux pâtes diamantées 6μ et 3μ . Les cuivres b ont été dégraissés au toluène pour ne pas altérer la couche phosphatée.

III.3.1 Adsorption de l'oxygène sur le zinc.

III.3.1.1 Nature des espèces oxygène.

La variation du potentiel de surface en fonction de la pression d'oxygène (figure III.8 et tableau III.1) ne permet pas de définir l'espèce oxygène adsorbée avec certitude. L'étude de la cinétique de désorption amène des renseignements supplémentaires permettant de caractériser cette espèce.

température (K)	323	373	423	473
n	1,4	1,6	1,5	1,5

Tableau III.1 Nombre d'électrons échangés entre l'oxygène et la surface du zinc à différentes températures.

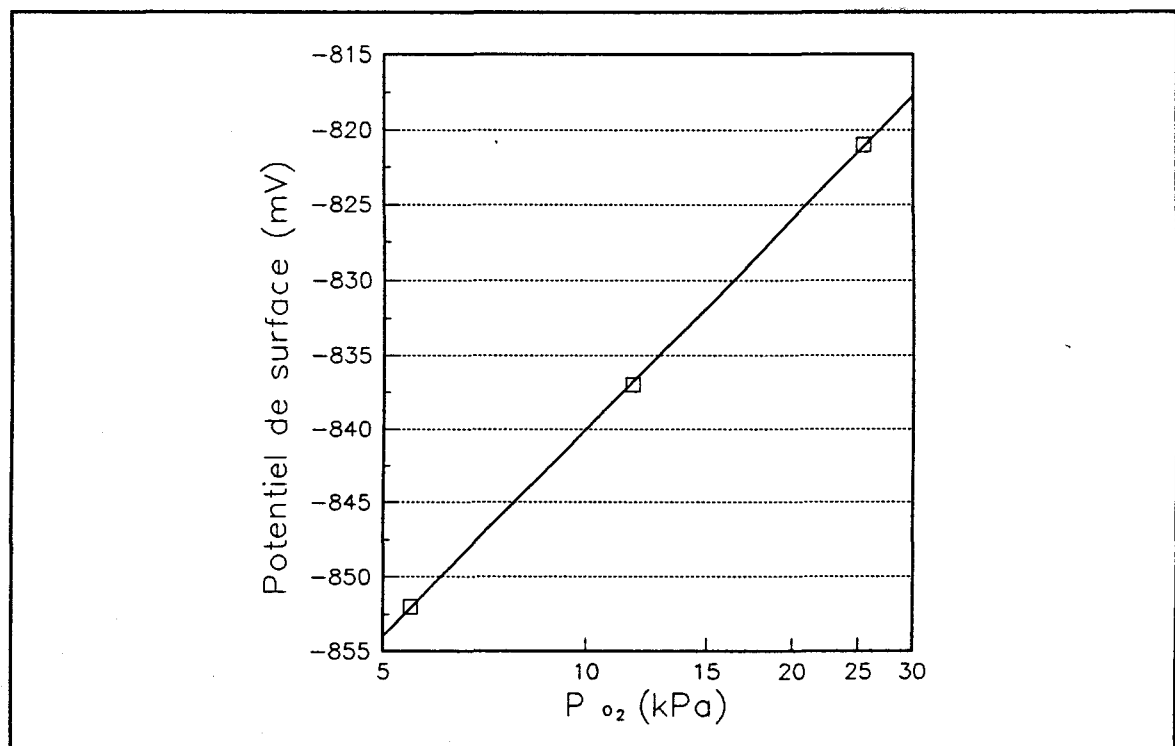
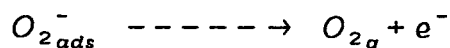


Figure III.8 Evolution du potentiel de surface avec la pression d'oxygène à 323K dans le cas du zinc à 323K.

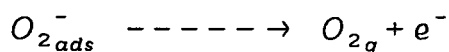
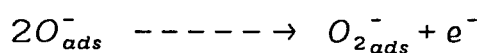
En effet, à la désorption, deux cas peuvent se produire :

- Une désorption simple de l'espèce O_{2ads}^- suivant la réaction :



la loi de désorption est d'ordre 1 et le logarithme de la variation du potentiel en fonction du temps est une droite.

- Une recombinaison de l'espèce O_{ads}^- se produit suivant la réaction :



et la loi de désorption est d'ordre 2 si la première étape est limitante; l'inverse de la variation du potentiel de surface en fonction du temps est une droite.

La figure III.9 représente ces deux variations du potentiel de surface. La valeur de V_{inf} représente la valeur du potentiel à recouvrement nul, c'est à dire le potentiel mesuré sous argon avant adsorption : $V_{inf} = 900 \text{ mV}$.

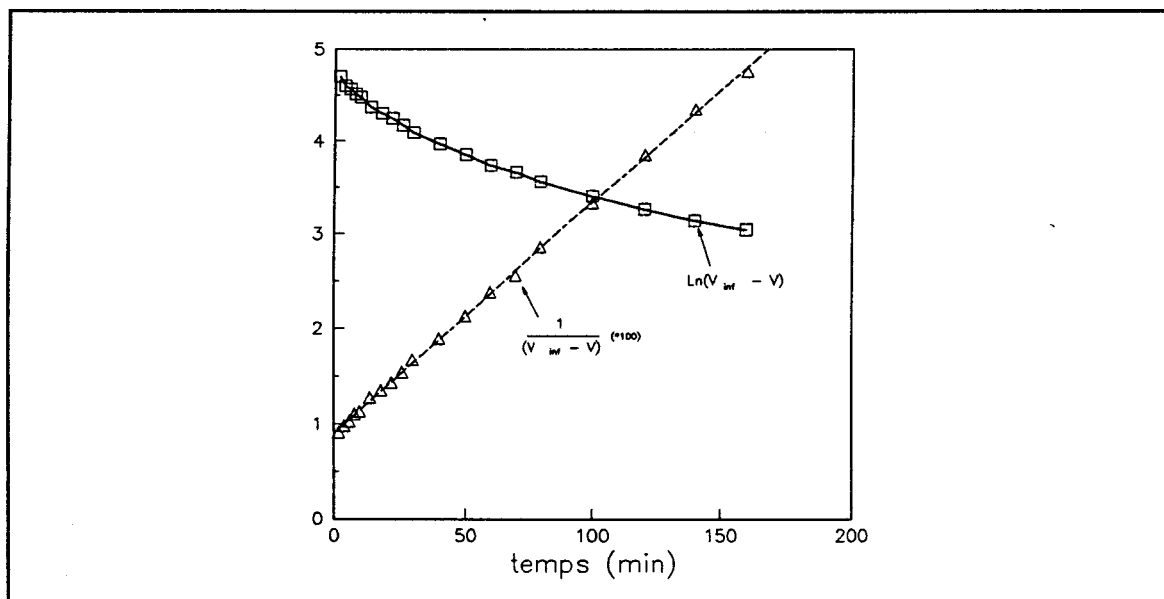


Figure III.9 Désorption de l'espèce oxygène de la surface du zinc à 323 K.

La meilleure corrélation est obtenue par une loi d'ordre 2. C'est donc probablement l'espèce O_{ads}^- qui est majoritaire dans le domaine de température compris entre 323 K et 373 K.

La présence d'ions O_{ads}^- a déjà été observé par différents auteurs[III.8] sur les oxydes de zinc non stoechiométriques.

III.3.1.2 Cinétique de chimisorption.

Connaissant la nature de l'espèce oxygène adsorbée à la surface d'une plaque de zinc en équilibre avec l'oxygène gazeux, une étude cinétique peut être réalisée afin de déterminer le processus de chimisorption de celle-ci . Nous avons étudié cette cinétique à basse température ($323K < T < 373K$) et pour des pressions d'oxygène comprises entre 5kPa et 20kPa. Une grande précaution doit être prise pour exécuter ces expériences. Après la mise en place de l'échantillon, un balayage sous argon à température ambiante est effectué pendant 2 heures afin d'éliminer l'oxygène de la cellule suivi d'un recuit sous argon à 373K pour désorber l'oxygène de surface. Le protocole expérimental est décrit dans le tableau III.2. Le temps d'adsorption varie d'environ 10 minutes pour de faibles températures à 3 minutes environ pour des températures plus élevées.

adsorption (323K, $P_{O_2} = 5kPa$)
désorption
adsorption (323K, $P_{O_2} = 10kPa$)
désorption
adsorption (323K, $P_{O_2} = 20kPa$)
désorption
adsorption (348K, $P_{O_2} = 5kPa$)
etc...

Tableau III.2 Protocole expérimental utilisé pour les études cinétiques.

La figure III.10 représente l'évolution du potentiel de surface pour différentes pressions d'oxygène pour une température de 323K. Les paramètres cinétiques de l'adsorption de l'oxygène à la surface du zinc sont répertoriés dans le tableau III.3.

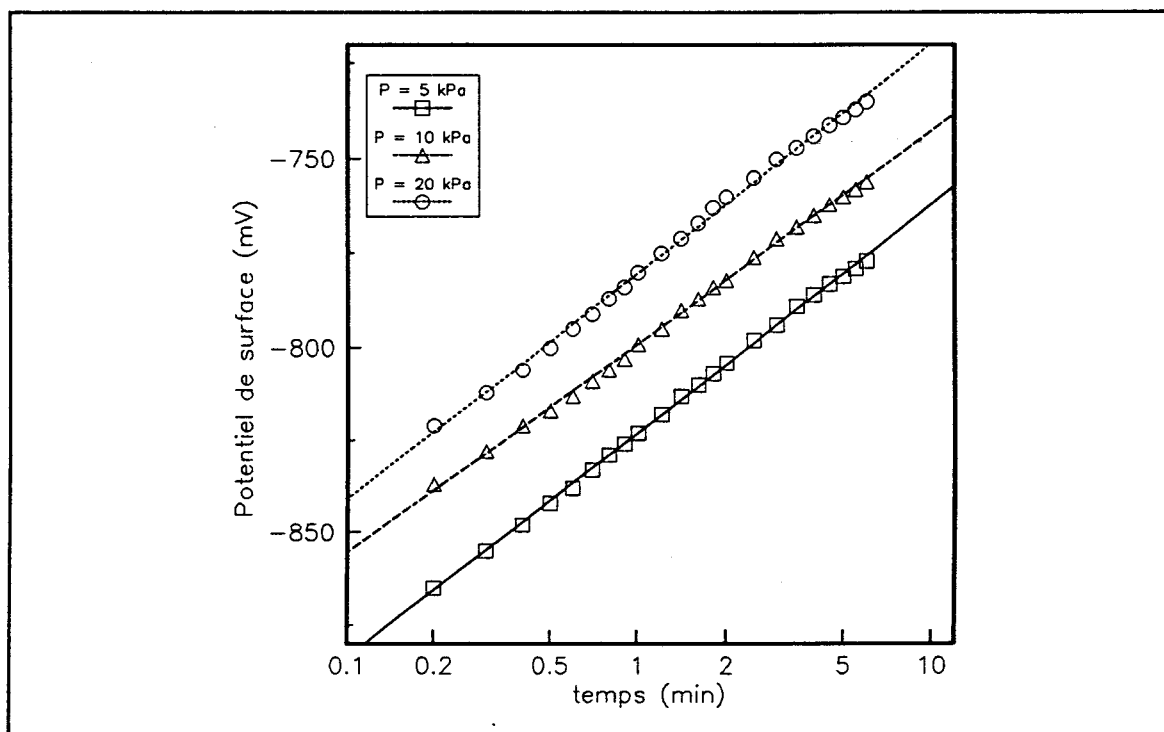
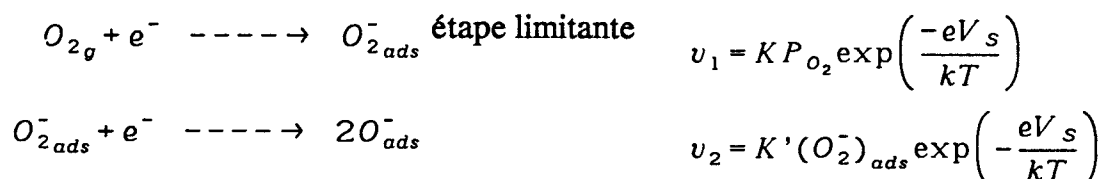


Figure III.10 Evolution du potentiel de surface en fonction du temps pour différentes pressions d'oxygène à 323K, pour le zinc.

température (K)	323	348	373
α	0,9	0,7	1,0
β	1,0	1,0	1,0

Tableau III.3 Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'oxygène à la surface du zinc à différentes températures.

Les paramètres cinétiques $\alpha = 1$ et $\beta = 1$ avec l'espèce O^- en équilibre avec le gaz sont compatibles avec le schéma réactionnel suivant dans le cas de la chimisorption de l'oxygène à la surface du zinc :



où v_1 est la vitesse de l'étape limitante.

La figure III.11 représente la transformée d'Arrhénius à partir de laquelle l'énergie d'activation de cette étape peut être évaluée. Les vitesses ont été mesurées pour une même valeur du potentiel de surface. L'énergie calculée est de 5 kcal/mol. Cette valeur tient compte à la fois de l'énergie de physisorption et de l'énergie de transfert des électrons de la bande de conduction vers un niveau de surface. Il faudrait, pour pouvoir évaluer la contribution de chacune des énergies, déterminer la valeur du potentiel de surface de l'oxyde de zinc à recouvrement nul.

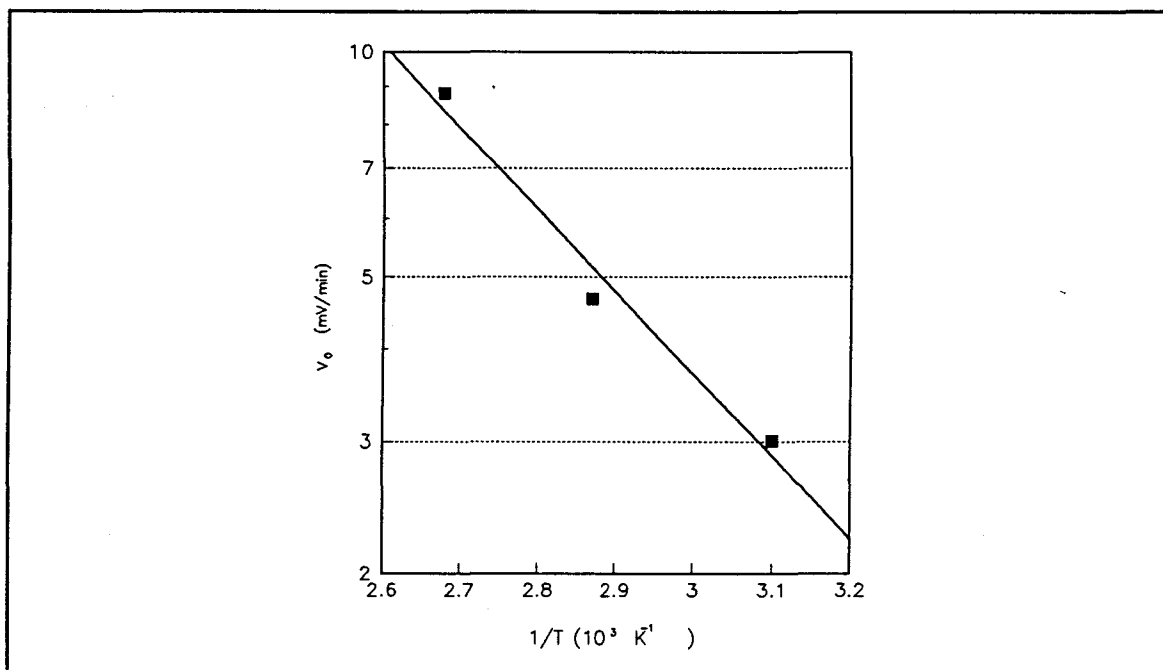


Figure III.11 Transformée d'Arrhénius de l'adsorption de l'oxygène, cas du zinc.

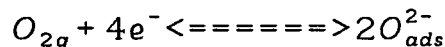
III.3.2 Adsorption de l'oxygène sur les cuivres.

III.3.2.1 Cuivre pur.

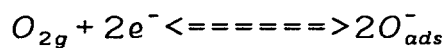
III.3.2.1.1 Nature des espèces oxygène.

La variation du potentiel de surface en fonction de la température ne permet pas la mise en évidence des différents domaines d'existence des espèces oxygènes chargées. Ceci peut s'expliquer par le fait que simultanément à l'adsorption de l'oxygène, la variation du potentiel de surface nous renseigne sur la croissance de l'oxyde de cuivre I puis sur la formation de l'oxyde de cuivre II avec des mécanismes qui peuvent être sensiblement différents.

La variation du potentiel de surface en fonction de la pression d'oxygène permet néanmoins de déterminer l'espèce oxygène O^{2-} comme espèce majoritaire pour des températures inférieures à 373 K (figure III.12). Les valeurs de $\frac{kT}{eP}$, avec p la pente de la droite V en fonction de $\ln P_{O_2}$, sont données dans le tableau III.4; elles sont proches de 4, ce qui correspond à l'équilibre :



pour des températures inférieures à 373 K. Au dessus, il existe sûrement une compétition entre deux espèces oxygène, puis c'est l'espèce O^- qui prédomine vers 423 K - 473 K, ce qui correspond à l'équilibre :



Ce résultat n'est pas compatible avec le postulat qui dit qu'une espèce oxygène chargée existera à des températures d'autant plus élevées que la charge par atome d'oxygène sera élevée. La formation de CuO commence aux alentours de 423K et peut expliquer cette exception.

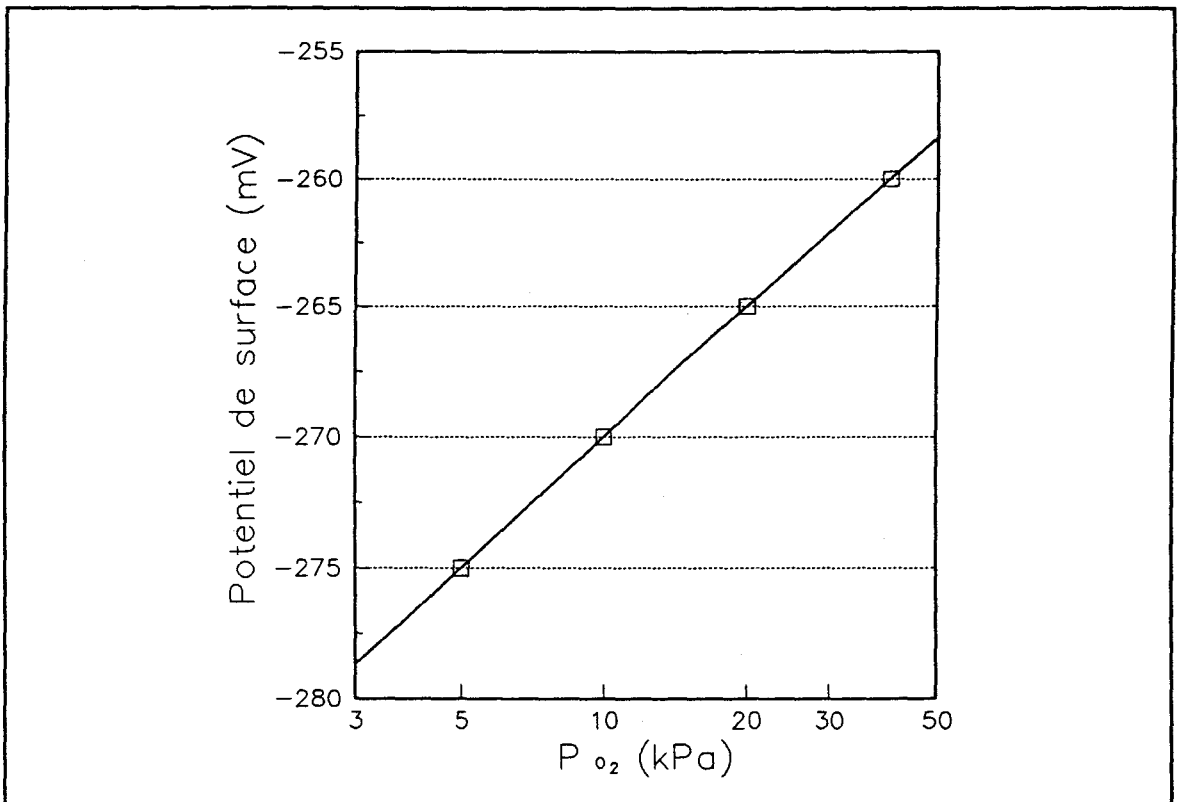


Figure III.12 Evolution du potentiel de surface en fonction de la pression d'oxygène à 323K, cas du cuivre.

température (K)	323	373	423	473
n	3,8	3,4	1,9	1,8

Tableau III.4 Nombre d'électrons échangés entre l'oxygène et la surface du cuivre à différentes températures.

III.3.2.1.2 Cinétique de chimisorption

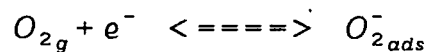
Pour cette étude, l'échantillon, poli à la pâte diamantée 3 μ , a subi un recuit sous argon à 373 K (afin de désorber le maximum d'impuretés de surface) avant un cycle d'adsorption-désorption pour des températures comprises entre 323 K et 373 K et des pressions d'oxygène comprises entre 5 kPa et 20 kPa suivant le cycle décrit dans le tableau III.2.

Le tableau III.5 regroupe les valeurs de l'ordre α par rapport à l'oxygène et du nombre d'électrons β mis en jeu lors du processus d'adsorption, valeurs déterminées à partir de la figure III.13.

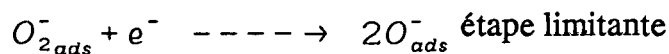
température (K)	323	348	373
α	0,9	1,3	1,2
β	1,7	2,0	1,5

Tableau III.5 Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'oxygène à la surface du cuivre à différentes températures.

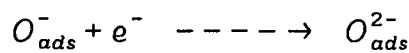
Le schéma réactionnel :



$$K_1 = \frac{(O_{2^-})_{ads}}{P_{O_2} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)}$$



$$v_2 = K'(O_{2^-})_{ads} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$



$$v_3 = K''(O^-)_{ads} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$

peut être proposé pour rendre compte des paramètres cinétiques $\alpha = 1$ et $\beta = 2$ et la présence de l'espèce majoritaire O^{2-} en équilibre avec le gaz. En fait, tout se passe comme ci dans un premier temps un équilibre rapide existait entre l'oxygène gazeux et l'espèce O_2^- et dans un deuxième temps que l'étape de dissociation de l'oxygène était limitante.

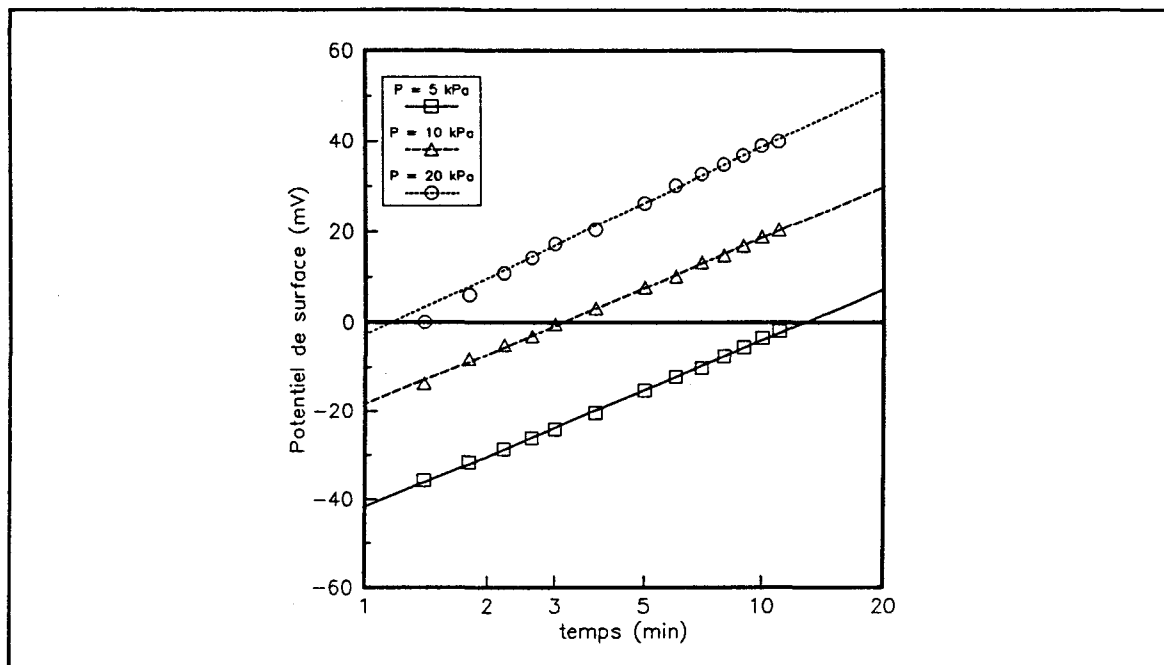
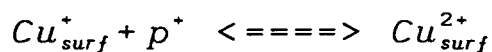


Figure III.13 Evolution du potentiel de surface en fonction du temps pour différentes pressions d'oxygène à 323K, cas du cuivre.

Parallèlement à la première étape d'adsorption de l'oxygène, un équilibre rapide entre deux espèces cuivre peut exister :



équilibre qui est compatible avec le type de semi-conductivité p de l'oxyde de cuivre I. En fait, nous supposons qu'il se forme à la surface une liaison faible entre le cuivre et l'oxygène comme l'a proposé B. Claudel^[III.9] qui a décrit deux modèles d'adsorption de l'oxygène à la surface du cuivre (figure III.14).

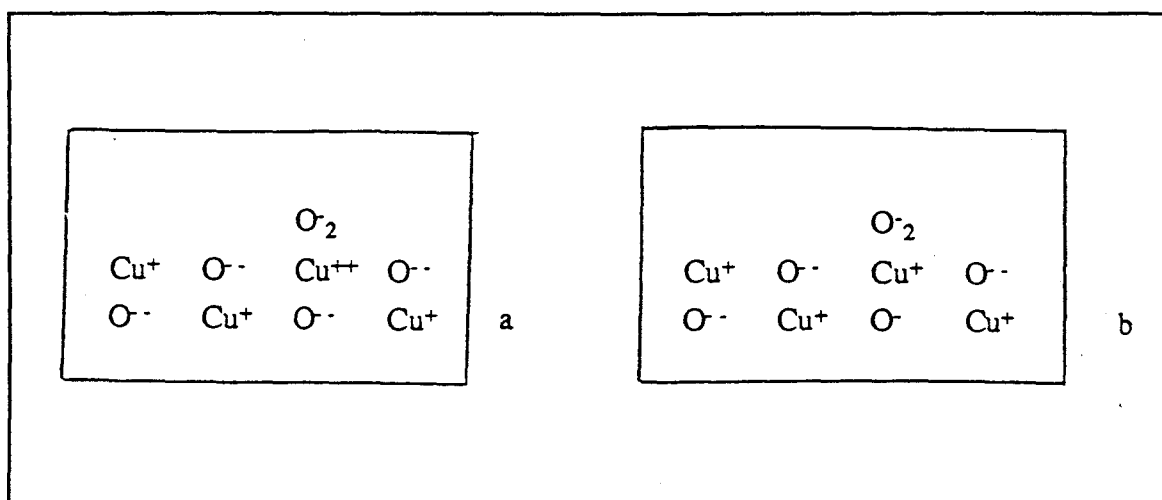


Figure III.14 Schéma de la liaison cuivre oxygène sur l'oxyde cuivreux.

a) liaison faible

b) liaison forte

Ce schéma fait apparaître des ions Cu^{2+} que l'on ne parvient pas à mettre en évidence par les analyses S.P.X.[III.10]. La non détection de ces ions peut s'expliquer par le principe de la technique. La mise sous vide de l'échantillon peut entraîner une légère réduction de la surface qui sera accentuée par l'effet du faisceau de rayons X dans les conditions standard utilisées. Des conditions opératoires différentes (refroidissement de l'échantillon, augmentation de la sensibilité) permettraient peut être la détection de ces ions par S.P.X..

Le tracé du logarithme de la vitesse initiale (à potentiel constant) en fonction de l'inverse de la température (figure III.15) permet de calculer l'énergie d'activation de cette étape de l'adsorption. Celle ci est d'environ 10 kcal/mol. Cette énergie est deux fois plus importante que celle obtenue pour le zinc et doit sûrement tenir compte de la dissociation de l'espèce oxygène O_2^- . Comme dans le cas du zinc, il nous faut connaître le potentiel de surface de l'oxyde nu pour pouvoir déterminer les contributions de chaque énergie.

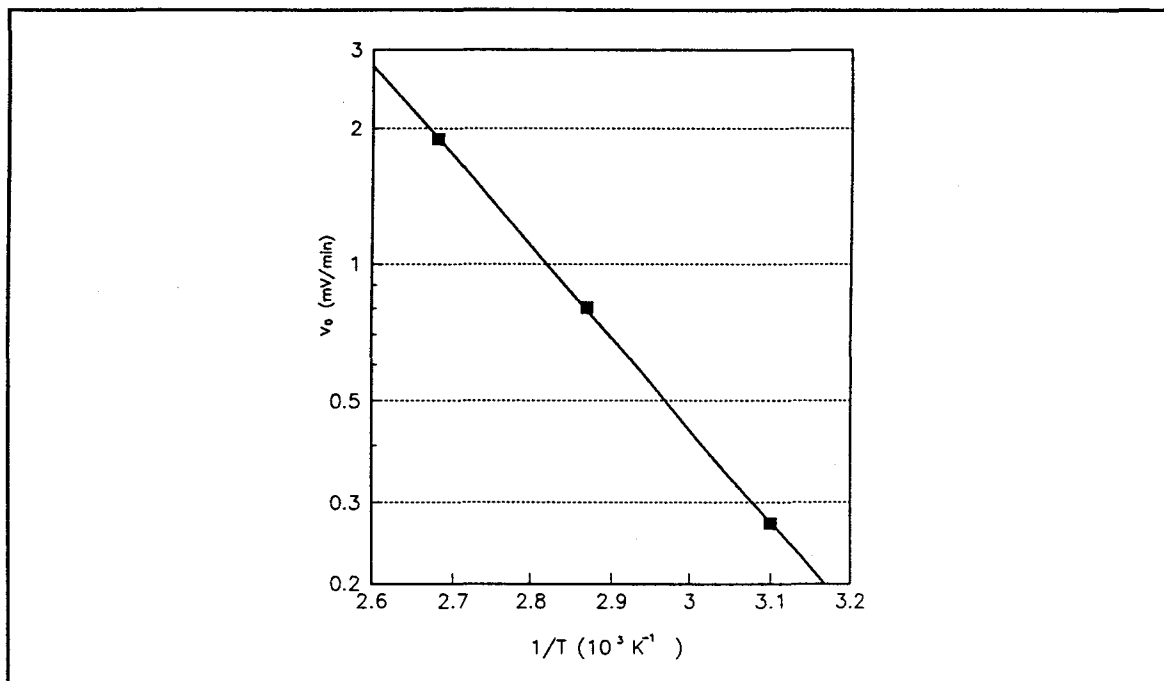


Figure III.15 Transformée d'Arrhénius de l'adsorption de l'oxygène, cas du cuivre.

III.3.2.2 Cuivres b.

Cette étude a pour but de vérifier d'une part l'importance du phosphore de surface sur l'adsorption de l'oxygène et d'autre part l'influence d'un décapage acide sur cette chimisorption. Nous avons étudié deux échantillons du Cu/b 5000 TMX, un dégraissé au toluène et un décapé à l'acide nitrique 65%.

L'adsorption de l'oxygène sur le Cu/b 5000 TMX dégraissé n'obéit pas à une loi d'Elovich dans le domaine de température étudié (figure III.16). De plus, la très faible variation du potentiel de surface à 323 K indique qu'il n'y a pratiquement pas d'adsorption d'espèce oxygène à cette température. Tous les sites d'adsorption sont sûrement bloqués par les ions phosphates.

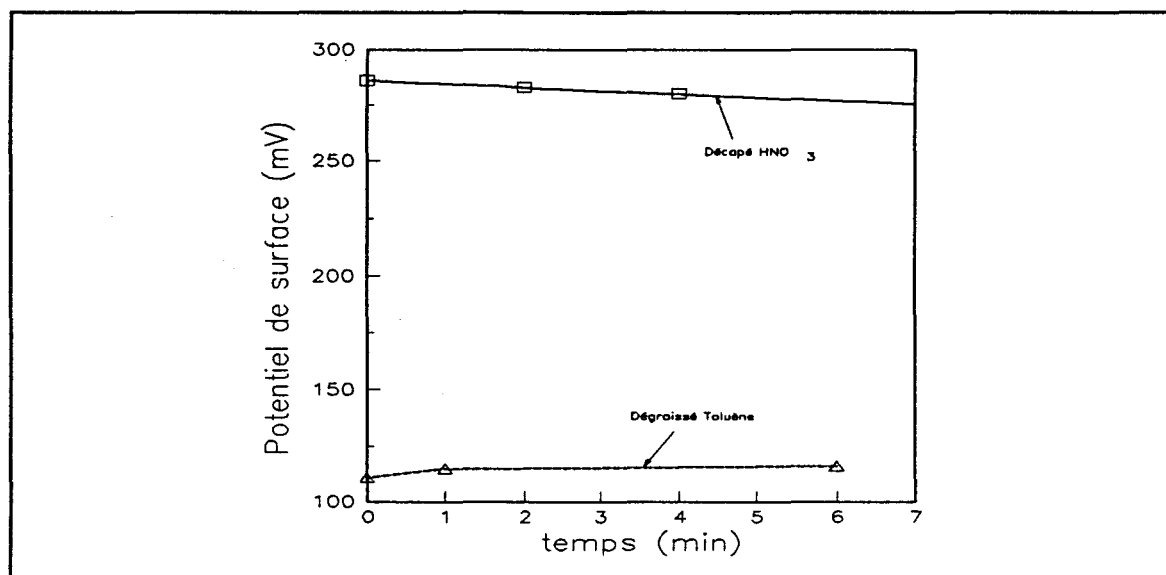


Figure III.16 Evolution du potentiel de surface en fonction du temps (Cu/b 5000 TMX décapé HNO₃ concentré ou dégraissé au toluène).

Les variations du potentiel de surface lors de l'adsorption de l'oxygène sur le Cu/b 5000 TMX préalablement décapé à l'acide nitrique 65% non seulement ne correspondent pas à une loi de type Elovich, mais semblent indiquer qu'il y a réduction de la surface (figure III.15). Ceci peut s'expliquer soit :

- Par la réduction des ions nitrate en oxyde d'azote.
- Par l'existence d'une réaction chimique se produisant à la surface entre les ions chlorure, les ions phosphate et les espèces oxygène, formant des composés chlorooxyphosphate (POCl₃, POCl₅, etc.). On rejoint ici les résultats S.P.X. où nous avons montré la disparition des ions phosphates et chlorures après oxydation d'un Cu/b.

N.B. Nous avons effectué un décapage à l'acide phosphorique d'une plaque de cuivre pur. Les premiers résultats obtenus lors de l'adsorption de l'oxygène sont similaires à ceux déjà observés à la surface du Cu/b 5000 TMX ayant subi un décapage préalable à l'acide nitrique. Ceci semble indiquer qu'une attaque à l'acide nitrique change la nature de l'espèce phosphatée de surface. L'espèce phosphate appartenant au réseau se dissout dans l'acide et se redépose à la surface du cuivre, plus électropositive. Elle peut ainsi réagir avec l'oxygène.

III.3.3 Adsorption de l'oxygène sur les laitons- α

III.3.3.1 Nature des espèces oxygène.

Cette étude a été effectuée sur le laiton L35 et on pourra admettre que les résultats restent valables pour les laitons de plus faibles teneurs en zinc. En effet, Les résultats du tableau III.6 semblent montrer, comme dans le cas du cuivre, que c'est l'espèce O_{ads}^{2-} qui est en équilibre avec l'oxygène gazeux dans le domaine de température compris entre 323K et 373K, puis l'oxygène O_{ads}^- jusqu'à 423K.

température (K)	323	373	423
n	3,3	3,7	2,3

Tableau III.6 Nombre d'électrons échangés entre l'oxygène et la surface de l'échantillon L35 à différentes températures.

III.3.3.2 Cinétique de chimisorption.

Nous avons étudié les influences de la teneur en zinc et du traitement de surface des laitons- α sur la chimisorption de l'oxygène. Nous avons utilisé le cycle d'adsorption-désorption décrit dans le tableau III.2.

III.3.3.2.1 Etude des échantillons polis

Les résultats concernant les paramètres cinétiques sont regroupés dans le tableau III.7.

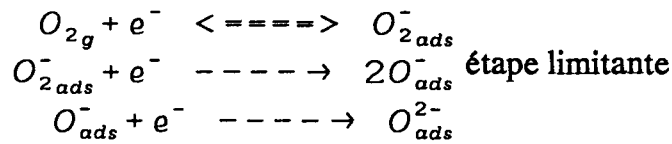
	température (K)	323	348	373
L12	α	/	1,3	1,5
	β	/	2,2	1,6
L30	α	1,1	/	/
	β	2,4	/	/
L35	α	1	1,4	1,4
	β	2,3	2,0	1,7

Tableau III.7 Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'oxygène sur les laitons- α à différentes températures.

Les paramètres cinétiques calculés sont les mêmes que ceux obtenus pour le cuivre pur.

La figure III.17 montre en effet que l'on a superposition des courbes de variations du potentiel de surface en fonction du temps d'adsorption de l'oxygène dans le cas du cuivre et du laiton contenant 35% en zinc (échantillon L35). Cela implique que les vitesses d'adsorption sont également identiques.

Le mécanisme réactionnel :



reste donc valable dans le cas des laitons monophasés- α ayant subi un polissage mécanique.

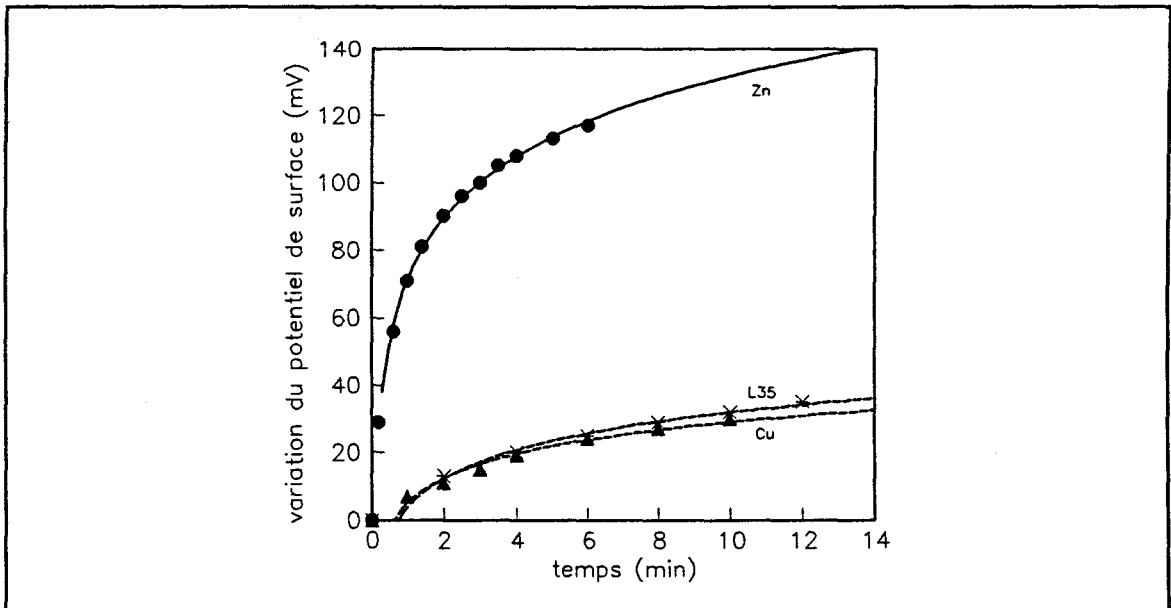


Figure III.17 Variations du potentiel de surface en fonction du temps d'adsorption de l'oxygène dans le cas du cuivre, du zinc et du laiton L35.

Ce résultat peut s'expliquer de deux façons, qui peuvent être complémentaires :

1- De l'oxyde de cuivre se trouve en extrême surface, empêchant l'adsorption de l'oxygène à la surface de l'oxyde de zinc. Ceci rejoint nos résultats S.P.X. où on observe que le rapport cuivre sur zinc augmente lorsqu'on se rapproche de l'extrême surface mais est contradictoire avec l'évolution du potentiel de surface en fonction de la teneur en zinc.

2- Seuls les sites d'adsorption d'oxygène liés à la présence du cuivre en surface restent actifs. Ceux liés au zinc de surface sont passivés. En effet, l'adsorption de l'espèce O^- sur l'oxyde de zinc est liée à la présence d'ions zinc en position intersticielle Zn_i^+ dans le réseau de ZnO [III.12]. La présence du cuivre, probablement dissous dans l'oxyde de zinc[III.13], entrainerait la disparition des ions Zn_i^+ , défavorisant les sites d'adsorption de l'espèce O^- sur le zinc dans les laitons- α . Ceci rejoint les résultats de Lefez[III.14], obtenus par photoluminescence, qui conclut à l'absence de défauts dus à ZnO sur les laitons- α et de Beucher[III.15] qui montre que l'oxydation des laitons est limitée par celle du cuivre dans nos conditions opératoires. D'autres cas d'extinction des centres colorés de l'oxyde de zinc ont été observés en présence de manganèse[III.16].

III.3.3.2 Influence des traitements chimiques de surface.

Nous avons commencé une étude sur l'influence de la préparation de surface sur l'adsorption des espèces oxygènes à la surface de laitons.

le laiton L12 a subi un dégraissage au toluène et un décapage à l'acide sulfurique à 30%. Le laiton L35 a été décapé à l'acide nitrique 65%. Le tableau III.8 regroupe les résultats obtenus.

	traitement	température (K)	323	348	373
L12	D.T.	α	0,8	0,8	1,1
		β	1,9	1,9	2,0
L12	D.S.	≠ loi d'Elovich			
L35	D.N.	≠ loi d'Elovich			

Tableau III.8 Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'oxygène après différents traitements sur les laitons- α

Seul l'échantillon dégraissé au toluène se comporte comme un laiton poli vis à vis de la chimisorption. La chimisorption de l'oxygène à la surface des laitons décapés à l'acide nitrique ou à l'acide sulfurique ne semble pas obéir à une loi de type Elovich. Ceci est probablement dû à l'adsorption respectivement des nitrates et des sulfates qui, soit bloquent les sites de chimisorption, soit interfèrent durant la mesure.

III.3.4 Conclusions

Le processus d'adsorption des espèces oxygène à la surface des métaux dans des conditions de stockage en milieu industriel est semblable à celui observé sur des catalyseurs oxydes massiques. Une explication est que la surface de ces métaux est essentiellement composée d'oxydes. Les variations de potentiel lors de l'adsorption de ces espèces peuvent donc s'expliquer par une loi cinétique de type Elovich tant que la migration des ions à travers la couche d'oxyde n'est pas prépondérante.

Le processus de chimisorption de l'oxygène est différent à la surface du cuivre et du zinc. D'une part, les espèces oxygène adsorbées à la surface en équilibre avec l'oxygène gazeux ne sont pas les mêmes et d'autre part, l'étape limitant la chimisorption est différente. Ces résultats amènent un certain nombre de réflexions :

(i) La nature de l'espèce oxygène à la surface peut elle influencer sur le comportement vis à vis de l'oxydation?

L'étude de l'influence de l'espèce oxygène adsorbée dans le domaine de la catalyse d'oxydation des alcanes peut clarifier ce point. En effet, il a été montré que dans le cas où les espèces oxygène O_2^- ou O^- sont adsorbées à la surface, une oxydation totale des alcanes a lieu, alors que l'adsorption de l'espèce O^{2-} favorise une oxydation ménagée[III.11].

(ii) Cette différence dans les mécanismes d'adsorption est-elle due au type de la semiconduction des oxydes?

Une étude plus générale sur l'adsorption des espèces oxygène à la surface de différents oxydes semi-conducteurs devrait être effectuée pour répondre à cette question.

(iii) Comment expliquer alors les différences de vitesse de croissance des couches d'oxyde pour un même métal en fonction de son état chimique et métallurgique?

La méthode de mesure que nous utilisons n'est que peu sensible au changement structural de l'intérieur du solide et au phénomène d'oxydation interne. Ces réarrangements entraînent sûrement des relaxations et des transferts d'énergies dont il faut tenir compte lors du processus d'oxydation de la masse.

Le fait que l'adsorption des espèces oxygène soit identique à la surface des laitons monophasés- α et du cuivre est probablement dû à la dissolution d'une partie du cuivre dans l'oxyde de zinc, remplaçant le zinc métallique interstitiel et entraînant un changement de la qualité des sites d'adsorption de ZnO. La définition de ces nouveaux sites d'adsorption est une voie de recherche nouvelle.

La préparation des surfaces est importante pour la visualisation des cinétiques d'adsorption. Par exemple, sur les Cu/b dégraissés contenant des phosphates comme sur les laitons décapés avec l'acide nitrique ou sulfurique, nous n'avons pas pu observer de loi de type Elovich à cause des perturbations engendrées par les ions respectivement phosphates, nitrates et sulfates présents à la surface.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cet ouvrage était d'étudier les mécanismes d'adsorption des espèces oxygène dans des conditions proches de celles rencontrées dans l'industrie lors du stockage de plaques de cuivre désoxygéné au phosphore (cuivre b) et de laitons monophasés- α .

Au travers de cette étude, il est apparu que la caractérisation chimique de la surface est essentielle avant d'entreprendre une étude cinétique de la formation des "complexes oxygénés" de surface sur les matériaux.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) a été utilisée pour définir un "état de référence" de la surface des matériaux. La mesure du potentiel de surface par la technique du condensateur vibrant a permis le suivi des cinétiques de chimisorption des espèces oxygène.

L'étude S.P.X. révèle une ségrégation non homogène de certains éléments (phosphore, plomb, zinc) à la surface des matériaux étudiés.

La préparation de la surface par des procédés chimiques (dégraissages, décapages acides) et métallurgique (polissage) fait varier la teneur et la nature des éléments ségrégués.

La modélisation des couches contenant les éléments ségrégués a été effectuée. Les couches intermédiaires ne protègent pas totalement le cuivre qui continue à s'oxyder jusqu'au plus haut degré d'oxydation.

Il semble nécessaire de prendre en compte ces impuretés, tant de façon qualitative que quantitative, pour expliquer les différences observées par les différents auteurs sur les cinétiques d'oxydation du cuivre à basse température.

Des états de surface de "référence" sont définis pour l'étude des matériaux par potentiel de surface; le dégraissage au toluène a été choisi pour les expériences sur les cuivres b et le polissage mécanique pour celles de l'étude des laitons- α .

Si la haute teneur en phosphore d'un cuivre b semble provoquer le blocage des sites d'adsorption des espèces oxygènes chargées, le zinc contenu dans les laitons ne

semble pas avoir d'action sur le phénomène de chimisorption de ces espèces. Au contraire, la cinétique d'adsorption des espèces oxygènes chargées à la surface des laitons- α est tout à fait identique à celle obtenue sur le cuivre.

A partir des modèles d'adsorption, on peut déduire qu'un équilibre rapide entre le cuivre au degré d'oxydation + I et le cuivre à l'état + II existe en surface, Cu^{2+} formant alors une liaison faible avec l'espèce oxygène chargée O_{2ads}^- .

La connaissance des conditions d'existence et la caractérisation de cet équilibre en fonction de différents paramètres (épaisseur d'oxyde formé, ajout contrôlé d'impuretés, molécules adsorbées) permettra sûrement de maîtriser les processus d'oxydation et par la même la qualité des oxydes formés.

Enfin nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une relation linéaire entre les quantités d'éléments (phosphore dans le cas des Cu/b et zinc dans le cas des laitons) présents à la surface et les valeurs de potentiel de surface de ces matériaux. Pour permettre d'affiner ces résultats, un couplage entre le spectromètre de photoélectrons et une cellule de mesure du potentiel de surface est en voie de réalisation.

BIBLIOGRAPHIE**Bibliographie du chapitre I.**

- [I.1] Bénard J. (1962) L'oxydation des métaux, Gauthier Villard éditeurs.
- [I.2] Landsberg P.T. (1955) J. Chem Phys, vol 23, p 1079.
- [I.3] Hurlen T. (1960) J. Inst. Metals, vol 89, p 128.
- [I.4] Eley D.D., Wilkinson P.R. (1960) Proc. Roy. Soc., vol A 254, p 327.
- [I.5] Fehlner F.P., Mott N.F. (1970) Oxid. of Metals, vol 2, p 59.
- [I.6] Grimbley T.B., Trapnell B.M.W. (1956) Proc. Roy. Soc., vol A234, p 405.
- [I.7] Ritchie I.M. (1969) Phil. Mag., vol 19, p 421.
- [I.8] Cabrera N., Mott N.F. (1948) Rept. Progr. Phys., vol 13, p 163.
- [I.9] Bloyaert F., D'Or L., Mignolet J. (1956) Bull. Soc. Chim. Belg., p 53.
- [I.10] Habraken F.H.P.M. et Bootsma G.A. (1979) Surf. Sci., vol 83, p 45.
- [I.11] Habraken F.H.P.M. et Bootsma G.A. (1979) Surf. Sci., vol 87, p 333.
- [I.12] Habraken F.H.P.M. Mesters C.M.A.M. et Bootsma G.A. (1980) Surf. Sci., vol 97, p 264.
- [I.13] Benndorf C. Hohfeld A., Nöbl C., Thieme F. (1980) Proc. ECOSS-3 (Suppl Vide couches minces), p 263.
- [I.14] Benndorf C., Egert B., Seidel H., Thieme F. (1979) Thermochemica Acta., vol 29, p 333.
- [I.15] Benndorf C., Egert B., Keller G., Thieme F. (1978) Surf. Sci., vol 74, p 216.
- [I.16] Benndorf C., Egert B., Keller G., Seidel H., Thieme F. (1979) J. Phys. Chem. Solids, vol 40, p 877.

- [I.17] Perrin C., Phu S.U., Simon D., Bardolle J. (1988) *J. Chimie Physique*, vol 85, p 847.
- [I.18] Phu S.U., Bardolle J., Bujor M. (1982) *J. Chimie Physique*, vol 79, p 741.
- [I.19] Spitzer A., Lüth H. (1982) *Surf. Sci.*, vol 118, p 121.
- [I.20] Spitzer A., Lüth H. (1982) *Surf. Sci.*, vol 118, p 137.
- [I.21] Spitzer A., Lüth H. (1982) *Surf. Sci.*, vol 120, p 376.
- [I.22] Spitzer A., Ritz A., Lüth H. (1985) *Surf. Sci.*, vol 152, p 543.
- [I.23] Spitzer A., Lüth H. (1984) *Physical Rev. B*, vol 30/6 p 3098.
- [I.24] Hofmann P., Unwin R., Wyrobisch W., Bradshaw A.M. (1978) *Surf. Sci.*, 1978, vol 72, p 635.
- [I.25] Hofmann P., Wyrobisch W., Bradshaw A.M. (1979) *Surf. Sci.*, 1979, vol 80, p 344.
- [I.26] Hayden B., Hachicha S., Bradshaw A.M. (1980) *Vide, Couches Minces*, suppl. Proc. Int. Conf. Solid surf., vol 4, p 1125.
- [I.27] Guan R., Hashimoto H., Yoshida T. (1984) *Acta Cryst.*, vol B40, p 109.
- [I.28] Guan R., Hashimoto H., Kuo, K.H. (1984) *Acta Cryst.*, vol B40, p 560.
- [I.29] Wieder H., Czandernna J. (1962) *J. phys. Chem.*, vol 66, p 816.
- [I.30a] Machefert J.M. (1990) *Thèse de doctorat nouveau régime*, Rouen.
- [I.30b] Machefert J.M., D'Huysser A., Lenglet M., Lopitiaux J., Delahaye D. (1988) *Mat. Res. Bull.*, vol 23, p 1379.
- [I.30c] Machefert J.M., Lenglet M., Blavette D., Menand A., D'Huysser A. (1989) *Structures and reactivity of Surfaces*, p 625.
- [I.31a] Lefez B. (1991) *Thèse de doctorat nouveau régime*, Rouen.
- [I.31b] Lefez B., Lenglet M. (1991) *Chem. Phys. Letters*, vol 179/3, p 223.
- [I.31c] Lefez B., Lenglet M. (1991) *Proc. of Int. Conf. on Adv. Materials*, p 291.
- [I.32] O'Keffe M., Borin J.O. (1978) *Am. Mineral*, vol 63, p 180.

- [I.33] Jian L., Mayer J.W. (1992) *Mat. Chemistry and Physics*, vol 32, p 1.
- [I.34] Robert T., Bartel M., Offergeld G. (1972) *Surf. Sci.*, vol 33, p 123.
- [I.35] Dravnieks A.J. (1950) *J. Amer. Chem. Soc.*, vol 72/3, p 761.
- [I.36] Göpel W., Lampe U. (1980) *Phys. Rev. B*, vol 22, p 6447.
- [I.37] Hausmann A., Schallenberger B. (1978) *Z. Physik B*, vol 31, p 269.
- [I.38] Bocuzzi F., Ghiotti G., Chorino A. (1983) *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, vol 79, p 1779.
- [I.39] Arijs E., Cardon F., Maenhout Van der Vost W. (1973) *J. Solid State Chem*, vol 6, p 326.
- [I.40] Melnick D.A (1957) *J. Chem Phys.*, vol 26, p 1136.
- [I.41] Enikev E.K. (1960) *Problemy Kinet. Katal.*, vol 10, p 88.
- [I.42] Barry T.I., Stone F.S. (1960) *Proc. R. Soc.*, vol A 255, p 124.
- [I.43] Sancier K. (1967) *J. Catal.*, vol 9, p 331.
- [I.44] Cunningham J. Kelly J.J., Penny A.L. (1970) *J. Phys. Chem.*, vol 74, p 1992.
- [I.45] Lunsford J.H. (1973) *Catal. Rev.*, vol 8, p 135.
- [I.46] Wong N.B., Taarit Y.B., Lunsford J.H. (1974) *J. Chem. Phys.*, vol 60, p 2148
- [I.47] *Phosphorous and its compounds* (1961) Ed by John R. Van Wazer, Intersciences publishers INC, vol 2, p 1829.
- [I.48] Pedocchi L., Billi A., Marinelli E., Wu J.X., Rovida G. (1992) *J. Surf. Inter. Anal.*, vol 19, p 414.
- [I.49] Wu J.X., Pedocchi L., Billi A., Rovida G. (1993) *J. de métallurgie*, à paraître.
- [I.50a] Beucher E. (1992) *Thèse de doctorat nouveau régime*, Rouen.
- [I.50b] Beucher E., Lenglet M. (1992) *Surface and interface analysis*, vol 18, p 673.

- [I.51] Whittle D.P., Wood G.C. (1968) Br. Corros. J., vol 3, p 294.
- [I.52] Vernon W.H.S (1926) J. Chem. Soc., vol 129, p 2273.
- [I.53] VanOoij W.J. (1977) Surf. Technol., vol 6, p 1.
- [I.54] Van Ooij W.J., Kleinwhesselink A., Leyenaar S.R. (1979) Surf. Sci., vol 89, p 165
- [I.55] Haemers G., Wire J. (1978) vol 11, p 60.
- [I.56] Storp S., Holm R. (1977) Proc 7th Inter Vac. Cong. & 3rd Inter sol surfaces, p 2255.
- [I.57] Barr T.L., Hackenberg J.J. (1982) Appl. Surf. Sci., vol 13, p 523.
- [I.58] Barr T.L. (1982) Surf Interf. Anal., vol 4, p 185.
- [I.59] Maroie S., Caudano R., Verbist J. (1980) Surf. Sci., vol 100, p 1.
- [I.60] Maroie S. (1982) Doctorat en Sciences, Faculté de Namur, Belgique.
- [I.61] Maroie S., Thiry P.A., Caudano R., Verbist J. (1983) Surf. Sci., vol 127, p 200.

Bibliographie du chapitre II.

- [II.1] Siegbahn K. (1967), Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, Ser IV, p 20.
- [II.2] Carlson T.A. (1975), Photoelectron and Auger Spectroscopy, Plenum Press, N.Y..
- [II.3] Briggs D. (1977), Handbook of X-ray and Ultraviolet Spectroscopy, Heyden.
- [II.4] Brundle C.R., Baker A.D. (1981), Electron Spectroscopy : theory, techniques and applications, Academic Press, N.Y..
- [II.5] Ley L., Cardona M. (1979), Photoemission in solids, Topics in applied physics, Springer Verlag.
- [II.6] Spiecer W.E. (1958), Phys. Rev., vol 112, p 114.

- [II.7] Gelius U. (1974), *Physica Scripta*, vol 9, p 133.
- [II.8] Henke B. (1972), *Phys. Rev.*, vol A6, p 94
- [II.9] Fadley C.S., Baird B.J., Siekaus W., Novakov T., Berstrom S. (1974), *J. of Electron Spectroscopy*, vol 4, p 93.
- [II.10] Scofield J.H. (1976), *J. of Electron Spectroscopy*, vol 8, p 129.
- [II.11] Penn D.R. (1976) *J. of Electron Spectroscopy*, vol 9, p 29.
- [II.12] Powell C.J. (1974) *Surf Sci.*, vol 44, p 29.
- [II.13] Seah M.P., Dench W.A. (1979) *Surf. and Interf. Anal.*, vol 1, p 2.
- [II.14] Szajman J., Liesegang J., Jenkin J.C., Leckley R.C.G. (1981) *J. of Electron Spectroscopy*, vol 23, p 83.
- [II.15] Lukas J., Jezek B. collection *Czechoslovak Chem Comm.* (1983) vol 48, p 2909.
- [II.16] D'Huysser A., Lerebours-Hannoyer B., Lenglet M., Bonnelle J.P. (1981) *J. Sol. Stat. Chem.*, vol 39, p 233.
- [II.17] Seah M.P., Antony M.T. (1983), in *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. by Briggs D. and Seah M.P., John Wiley & sons, Ltd.
- [II.18] Powell C.J., Erickson N.E., Jach T. (1982), *J. Vac. Sci. Technol.*, vol 20 p 625.
- [II.19] Wagner C.D. (1983), in *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. by Briggs D. and Seah M.P., John Wiley & sons, Ltd.
- [II.20] Haber J., Machej T., Ungier L., Ziolkowski J. (1978) *J. Sol. State Chem.*, vol 25, p 207.
- [II.21] McIntyre N.S., Rummery T.E., Cook M.G., Owen D. (1976), *J. Electrom. Soc.* vol 123, p 1165.
- [II.22] Machefert J.M., D'Huysser A., Lenglet M., Lopitiaux J., Delahaye D. (1988) *Mat. Res. Bull.*, vol 23, p 1379.

- [II.23] Schön G. (1973), Surf. Sci., vol 35, p 96.
- [II.24] Gaarenstroom S.W., Winograd N. (1977), J. Chem. Phys., vol 67, p 3500.
- [II.25] McIntyre N.S., Sunder S., Shoesmith D.W, Stanchell F.W. (1981) J. Vac. Sci. Technol., vol 18, p 714.
- [II.26] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. (1979) , Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer.
- [II.27] Schön G. (1973), J. of Electron Spectroscopy, vol 2, p 75.
- [II.28] Kim K.S., Gaarenstroom,S.W., Wingraad,N. (1976), Chem. Phys. Lett., vol 9, p 371.
- [II.29] Castle J.E, Epler D. (1974), Proc. Roy. Soc. London, vol A339, p 49.
- [II.30] Dake L.S., Baer D.R., Zaghara J.M. (1989), Surf. and Interf. anal., vol 14, p 71.
- [II.31] Hoogewijs R., Fiermans L., Vennik J. (1977), J. Microsc. Spec. Electron., vol 1 p 109.
- [II.32] Wagner C.D., Gale L.H., Raymond R.H. (1979) Anal. Chem., vol 51, p 466.
- [II.33] Franke R., Chassé T., Sreubel P., Meisel A. (1991), J. of Electron Spectroscopy, vol 56, p 381.
- [II.34] Pedocchi L., Billi A., Marinelli E., Wu J.X., Rovida G. (1992) Surf. and interf. analysis, vol 19, p 414.
- [II.35] Wu J.X., Pedocchi L., Billi A., Rovida G. (1993) J. de métallurgie, à paraître.
- [II.36] Andrade J.D. (1985) Surface Chem. and Physics, vol 1, p 105.
- [II.37] Beucher E. (1992) Thèse de doctorat nouveau régime, Rouen.
- [II.38] Phase diagrams for ceramists (1975) The Am. Ceram. Soc., vol 3, p 180
- [II.39] Montagne L. (1991) Thèse de doctorat nouveau régime, Lille.
- [II.40] Barr T.L., Hackenberg J.J. (1982) Appl. Surf. Sci., vol 13, p 523.

Bibliographie du chapitre III.

[III.1] Mark P. (1971) Surf. Sci., vol 25, p 192.

[III.2] Rivière J.C. (1969) M.Green Ed., Solid State Surface Science, Z.R.R.C., London, p 179.

[III.3] Kelvin (1898) Phil. Mag., vol 46, p 82.

[III.4] Zisman W.A. (1932) Rev. Sci. Instrum., vol 3, p 367.

[III.5] Barbaux Y., Bonnelle J.P., Beaufile J.P. (1976), J. Chim. Phys., vol 73, p 25.

[III.6a] Barbaux Y. (1978) Thèse de doctorat d'état, Université des sciences et technique de Lille.

[III.6b] Libre J.M. (1983) thèse de Doctorat 3ème cycle, Université des sciences et technique de Lille.

[III.6c] Elamrani Elhassani A. (1987) Thèse de doctorat, Université des sciences et technique de Lille Flandres Artois.

[III.7] Sachtler W.M.H., Dorgelo G.J.H. (1965), J. of Catalysis, vol 4, p 654.

[III.8] Göpel W. (1978), Ber. Bunsenges. Phys. Chem, vol 82, p 744.

[III.9] Wolkenstein T., Claudel B. (1975) Acad. Sc., E 280 C 81.

[III.10] Machefert J.M. (1990) Thèse de doctorat nouveau régime, Université de Rouen.

[III.11] Bielanski A., Haber J. (1979) Catal. Rev. Sc. Eng., vol 19, p 1.

[III.12a] Hauffe (1961) Z. Electrochem., vol 65, p 321.

[III.12b] Bocuzzi F., Ghiotti G., Chiorino A. (1983) J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, vol 79, p 1779.

[III.13] Klier K., (1982), Advances in Catalysis, vol 31, p 243.

[III.14] Lefez B. (1991), Thèse de doctorat nouveau régime, Université de Rouen.

[III.15] Beucher E. (1990) , Thèse de doctorat nouveau régime, Université de Rouen.

[III.16] Liu M., Kitai A.H., Mascher P. (1992) J. of Luminescence, vol 54, p 35.

