



Les surfaces des solides minéraux

Victor Gabis, Martine Lagache

► To cite this version:

Victor Gabis, Martine Lagache. Les surfaces des solides minéraux. Société française de Minéralogie et de Cristallographie, Vol 1 : pp1-353 vol 2 : pp354-645, 1982. insu-00850057

HAL Id: insu-00850057

<https://insu.hal.science/insu-00850057>

Submitted on 2 Aug 2013

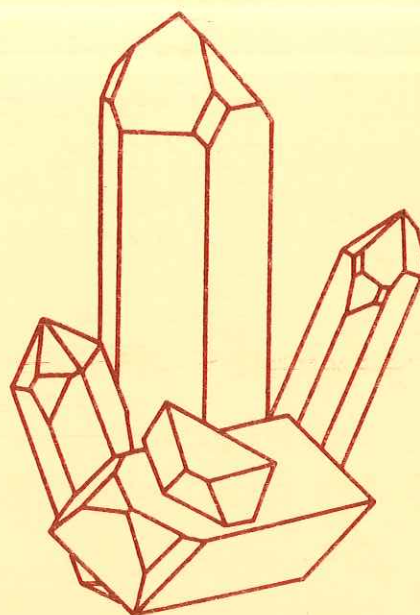
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les surfaces des solides minéraux

Ouvrage collectif sous la direction de
V.Gabis et M.Lagache

VOLUME 2



**Société Française de Minéralogie
et de Cristallographie**

**LES SURFACES
DES SOLIDES MINÉRAUX**

ouvrage collectif sous la direction de

V. GABIS et M. LAGACHE

Volume 2

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE ET DE CRISTALLOGRAPHIE

© - Société française de Minéralogie et de Cristallographie
Paris, 1982
I S B N - 2-903589-02-X

Société française de Minéralogie et de Cristallographie,
Tour 16, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05

SOMMAIRE

	Page
Chapitre I - La structure des surfaces propres par G. LELAY	1
Chapitre II - Introduction à la thermodynamique des surfaces par Y. LARHER	73
Chapitre III - L'adsorption par H. VAN DAMME et J.J. FRIPIAT . .	107
Chapitre IV - Les monocouches physisorbées sur des faces cristal- lines simples : structure et transitions de phases par Y. LARHER	181
Chapitre V - Equilibres d'adsorption et désagrégation de surface par J. OUDAR	209
Chapitre VI - Structures des couches d'adsorption par J. OUDAR .	241
Chapitre VII - La double couche électrique et l'échange d'ions par R. WEY	257
Chapitre VIII - L'échange d'ions par R. LE DRED	295
Chapitre IX - La mouillabilité par H. SIMON	355
Chapitre X - Aspects fondamentaux de la croissance des cristaux en solution par R. BOISTELLE	397
Chapitre XI - Croissance par transport en phase vapeur par R. CADORET	447
Chapitre XII - Quelques aspects de l'étude de la dissolution des solides minéraux par J.C. TOURAY	485
Chapitre XIII - Adsorption des tensio-actifs à l'interface solide- liquide : thermodynamique et influence de l'hétéro- généité des adsorbants par J.M. CASES	509
Chapitre XIV - Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des surfaces et des phases adsorbées par H. VAN DAMME et J.J. FRIPIAT	549
Chapitre XV - Méthodes d'étude des surfaces par C. BALTZINGER, R. COUSANDIER et C. BURGGRAF	595
A - Etude de l'arrangement des atomes en surface	
B - Etude de la composition en surface	

Table des matières

CHAPITRE IX

LA MOUILLABILITÉ

par H. SIMON

MOUILLABILITE

H. SIMON

I. INTRODUCTION

Les propriétés de surface sont, d'une manière générale, relatives à - l'aspect général

- la texture
- la structure
- la composition
- la présence de fonctions chimiques superficielles
- etc...

Un grand nombre de caractéristiques ou propriétés est lié à une grandeur macroscopique, l'énergie libre de surface du solide, qui traduit la discontinuité existant entre la masse du solide et sa surface et, par suite, sa capacité à échanger des interactions avec des gaz, des liquides ou des solides. Cette grandeur fondamentale intervient dans des phénomènes aussi divers que l'adsorption, la mouillabilité, l'adhésion, la tribologie, etc...

Cette notion d'énergie de surface, sa mesure et son utilisation sont des facteurs indispensables pour la compréhension des phénomènes de surface.

II. DEFINITIONS

II.1. Rappel de la définition de l'énergie de surface d'un solide (γ_s) et notion de tension superficielle critique (γ_c)

L'énergie libre de surface est définie comme le travail qu'il faut fournir pour augmenter l'aire d'une surface d'une quantité égale à l'unité.

Un modèle très simple permet de bien mettre en évidence et d'illustrer cette notion d'énergie de surface.

A l'intérieur d'un liquide, il existe un certain nombre de forces intermoléculaires, responsables de la cohésion. Ces forces de Van der Waals décroissent très rapidement en fonction de la distance. Ceci implique que l'interaction entre deux molécules peut donc être négligée si celles-ci sont séparées par une distance supérieure à environ 100 Å. Une molécule telle que M_1 représentée sur la figure 1 n'exerce donc d'action, en première approximation d'après ce modèle, que sur les molécules qui se trouvent à l'intérieur d'une sphère dont M_1 est le centre et dont le rayon est 100 Å. Les molécules situées à l'intérieur de cette sphère sont donc distribuées statistiquement uniformément autour de M_1 de sorte que la résultante des interactions est nulle.

Considérons une molécule M_2 située à la surface du liquide ou dans une région proche de la surface, c'est-à-dire dans une couche d'épaisseur très petite devant le rayon de la sphère et faisons le bilan des forces auxquelles sont soumises M_1 et M_2 . Les interactions avec la molécule M_1 sont plus importantes ;

- en nombre, car la densité de molécules est bien entendu plus élevée à l'intérieur du liquide,
- en intensité, car l'attraction par les molécules de vapeur situées dans la demi-sphère supérieure autour de M_2 est nettement plus faible que les autres interactions intermoléculaires.

Il en résulte donc un déséquilibre de forces dont la résultante s'exerce sur M_2 , et qui est dirigée vers l'intérieur et normale à la surface.

Cette notion d'attraction des molécules de la surface vers l'intérieur correspond donc à une "contraction" de la surface du liquide, et explique bien qu'un tel système évolue vers un état d'équilibre où son énergie est la plus basse et où sa surface est la plus faible possible.

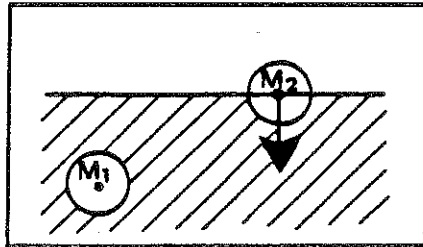


Figure 1 : Résultante des interactions moléculaires dans le cas d'un liquide.

Considérons à présent un volume fixe et augmentons sa surface libre ; il faut par conséquent transférer des molécules de la masse vers la surface et dépenser ainsi un certain travail qui devra être supérieur au travail de la force envisagée précédemment. Le travail est proportionnel au nombre de molécules à amener en surface, c'est-à-dire proportionnel à l'accroissement dA de la surface ainsi on peut écrire :

$$dW = AdS \quad [1]$$

dW est le travail nécessaire pour augmenter la surface d'une quantité égale à dS , et A est la tension de surface.

D'autre part il doit exister une variation d'énergie libre associée à la formation réversible isotherme d'une surface liquide qui est appelée énergie libre de surface ou plus exactement l'excès d'énergie libre de surface. Cependant ces termes sont couramment utilisés pour désigner l'énergie libre de surface spécifique, c'est-à-dire par unité de surface.

Il faut cependant souligner que cette énergie libre de surface ne correspond pas à l'énergie libre totale des molécules de la surface, mais à l'excès d'énergie libre que possèdent les molécules du fait de leur présence à la surface.

D'après le modèle exposé précédemment, le déséquilibre des forces agissant sur une molécule située à la surface se traduit donc par une résultante dirigée vers l'intérieur et normale à la surface. Ceci revient

également à dire que la surface est dans un état de tension latérale, ce qui permet ainsi d'introduire le concept de la tension de surface. En effet pour une surface plane, la tension de surface peut être définie comme une force agissant parallèlement à la surface et perpendiculairement à un segment de longueur unité situé sur la surface.

En ce qui concerne les unités, les tensions de surface ou interfaciales s'expriment en N.m^{-1} et les énergies de surface ou interfaciales s'expriment en J.m^{-2} . Ces unités sont identiques du point de vue dimensionnel, et pour des liquides en équilibre avec leur vapeur, ces deux quantités sont numériquement identiques.

Le cas d'un solide est un peu plus complexe. En effet lorsqu'une nouvelle surface est créée, les atomes situés à la surface n'atteignent pas immédiatement leur position dite à l'équilibre, et la surface se trouve de ce fait dans un état de "non-équilibre".

Le travail élémentaire dW nécessaire à l'extension d'une surface d'un solide isotrope d'une aire dS , correspond au travail d'une force agissant sur une longueur unité située à la surface, c'est-à-dire à la tension de surface A , de sorte que $dW = AdS$. D'autre part, dW est également égal à $d(SF_\sigma)$, où F_σ représente l'excès d'énergie libre spécifique de la surface (le terme spécifique étant traduit par l'indice σ qui signifie par unité de surface).

En égalisant ces deux expressions

$$AdS = d(SF_\sigma) \quad [2]$$

qui par dérivation devient :

$$A = F_\sigma + S \frac{dF_\sigma}{dS} \quad [3]$$

Il apparaît donc que pour un solide, la tension de surface n'est égale à l'excès d'énergie libre spécifique de la surface que dans le cas où $\frac{dF_\sigma}{dS}$ est nul (1, 2).

Ces notions de tensions et d'énergie de surface ont fait l'objet de certaines confusions dans la littérature, et dans la suite de ce travail, nous nous limiterons à la détermination de l'excès d'énergie libre spécifique de la surface qui sera appelé simplement pour des raisons de simplification de langage, énergie de surface, et qui sera notée γ .

II.2. Premier modèle faisant appel à la notion d'énergie de surface

II.2.1. Modèle de GOOD (3)

Une définition de l'énergie de surface d'un solide particulièrement simple a été donnée par GOOD, qui définit γ_S comme l'énergie nécessaire pour cliver une surface unité du solide dans un plan parallèle à la surface considérée,

$$\text{soit } \gamma_S = \frac{\Delta G_{\text{clivage}}}{2} \quad [4]$$

Cette énergie de clivage correspond à la rupture de liaisons intermoléculaires et interatomiques, et l'énergie de surface d'un solide peut être exprimée par une somme de plusieurs composantes :

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P + \gamma_S^I + \gamma_S^C + \gamma_S^M + \dots \quad [5]$$

Les indices D et P correspondent aux interactions de nature dispersive et de nature polaire, et les indices I, C et M font respectivement référence aux liaisons interatomiques ioniques, covalentes ou métalliques.

Cependant dans le cas général de l'interaction d'un solide avec des solides ou des liquides qui ne sont pas susceptibles d'échanger des liaisons de type ioniques, covalente ou autres, seuls interviennent les termes γ_S^D et γ_S^P . Dans ce cours il est supposé que les seules interactions existantes sont de ce type, c'est-à-dire liaisons de Van der Waals.

$$\text{Ainsi, } \gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P$$

γ_S^D représente la composante dispersive de l'énergie superficielle et

γ_S^P la composante polaire.

Il est intéressant de rappeler l'origine des phénomènes physiques auxquels on attribue l'origine de ces composantes.

II.2.2. Rappels des phénomènes physiques auxquels on attribue l'origine de la composante dispersive et non dispersive de l'énergie superficielle

Indépendamment des forces de liaisons chimiques, il existe d'autres types de forces d'attraction entre atomes, voisins ou non, que l'on ne peut considérer comme dues à des échanges électroniques et que l'on rassemble sous le nom de forces de liaisons physiques ou forces de Van der Waals. Ces dernières font intervenir divers effets physiques tels que celui de dispersion, d'orientation ou d'induction.

a) L'effet de dispersion

Cet effet a été découvert en 1930 par LONDON et peut être illustré de la manière suivante : s'il était possible de prendre à tout instant une photographie d'une molécule, on observerait différentes configurations du noyau et de l'électron présentant un moment dipolaire instantané mais de manière qu'en moyenne la molécule présente un moment électrique permanent nul. Les oscillations de ce dipôle instantané créent dans une molécule voisine un autre moment dipolaire par induction sur la polarisabilité. LONDON a montré qu'en première approximation le potentiel d'interaction peut s'écrire :

$$U_D = - \frac{3}{2} \frac{h}{r_0^6} \alpha_1 \alpha_2 \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad [6]$$

r_0 étant la distance séparant les deux oscillateurs, α_1 et α_2 étant les polarisabilités, ν_1 et ν_2 les fréquences propres d'oscillations électroniques, h la constante de PLANCK, de sorte que $h\nu$ peut être remplacé par le potentiel d'ionisation.

b) L'effet d'orientation

L'interaction entre deux dipôles de moments dipolaires μ_{d1} et μ_{d2} séparés par la distance r dépend de leur orientation relative. Le potentiel d'interaction peut s'écrire :

$$U_K = - \frac{\mu_{d1} \mu_{d2}}{r_0^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)] \quad [7]$$

dans laquelle θ et μ correspondent aux coordonnées polaires. Les orientations sont donc responsables de l'attraction ou de la répulsion. D'autre part, les orientations privilégiées sont celles d'énergie la plus faible, et ce d'autant plus que la température est plus basse conformément à la statistique de BOLTZMANN. KEESOM a montré qu'en moyenne

$$U_K = - \frac{2}{3} \frac{\mu_{d1}^2 \mu_{d2}^2}{r_0^6} \frac{1}{kT} \quad [8]$$

c) L'effet d'induction

DEBYE a remarqué que les forces précédentes ne pouvaient être les seules à intervenir. En effet une molécule possédant un dipôle permanent peut induire un dipôle dans une molécule neutre. Soit une molécule 1 ; elle exerce sur une molécule 2 voisine un champ électrique d'intensité F donnée par

$$F = \frac{\mu_{d1}}{r_0^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta_1} \quad [9]$$

Ce champ polarise la molécule 2 ce qui conduit à l'énergie d'interaction supplémentaire

$$U_1 = \frac{1}{2} \alpha_2 F^2 = - \frac{\alpha_2 \mu_{d1}^2}{2r_0^6} (1 + 3 \cos^2 \theta_1) \quad [10]$$

$$\text{En moyenne } \cos^2 \theta = \frac{1}{3} \quad [11]$$

$$\text{d'où } U_{1 \rightarrow 2} = - \frac{\alpha_2 \mu_{d1}^2}{r_0^6} \quad [12], \text{ qui est analogue à l'interaction}$$

de 2 sur 1, de sorte qu'au total

$$U_{De} = - \frac{1}{r_0^6} (\alpha_1 \mu_{d2}^2 + \alpha_2 \mu_{d1}^2) \quad [13]$$

d) Forces résultantes des liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène peuvent être apparentées pour une large part aux interactions présentes entre deux dipôles. Cependant, la liaison hydrogène, par son caractère particulier est généralement considérée de manière différente. En effet, dans certains cas, la mobilité du

proton peut conférer à la liaison hydrogène un caractère covalent non négligeable. Ce phénomène donne en général aux liquides des propriétés remarquables, comme par exemple une température d'ébullition ou une viscosité sans rapport avec la masse moléculaire de ces composés.

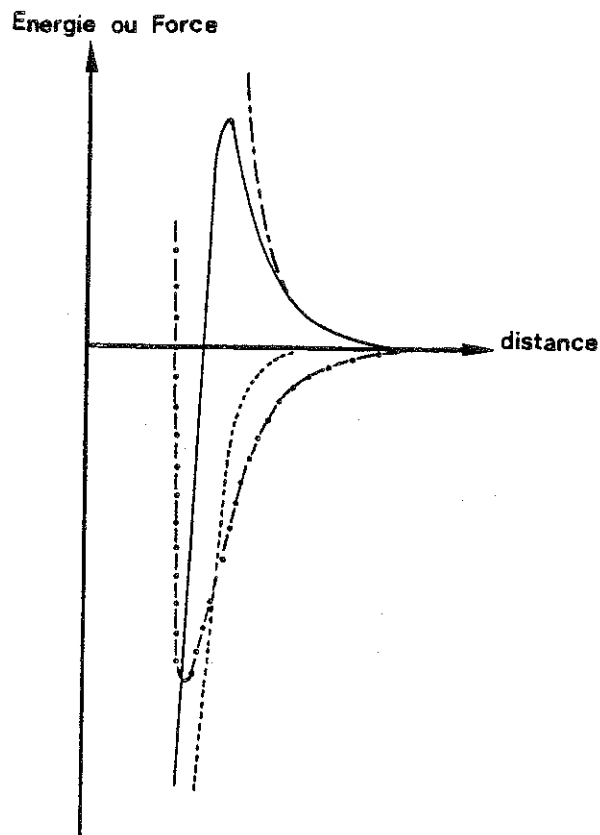
II.2.3. Potentiel d'interaction total

L'ensemble des forces précédemment décrites sont attractives et additives. De plus, il faut tenir compte des forces répulsives particulièrement intenses lorsque les molécules sont très proches.

Un exemple de variation des forces d'attraction et de répulsion, leur somme, ainsi que l'énergie totale en fonction de la distance entre deux particules sont indiquées selon un schéma extrêmement classique sur la figure 2.

Ces forces d'interaction entre deux particules décroissent extrêmement rapidement en fonction de la distance "optimale" voisine des dimensions des molécules, la force de répulsion est compensée par la force d'attraction, et l'énergie potentielle atteint un minimum.

Ces forces d'interaction sont en quelque sorte responsables des propriétés des matériaux, et en particulier de leurs caractéristiques superficielles telles que l'énergie de surface, que l'on cherche à déterminer.



- (---) forces d'attraction de Van der Waals
- (.....) forces de répulsion de Born
- (—) force totale
- (—•) énergie totale

Figure 2 - Forces et énergie entre deux particules

II.3. Deuxième modèle faisant appel à la notion de tension superficielle critique des solides (4)

D'autres auteurs ont proposé d'adopter pour la tension superficielle d'un solide, sa tension superficielle critique γ_c , déterminée par la méthode de Zisman, qui fait intervenir la notion d'angle de contact, notion qui sera reprise et définie plus loin dans cet exposé.

Cette méthode consiste à porter les valeurs des cosinus des angles de contact mesurés sur un solide en fonction des tensions superficielles des liquides. Les points expérimentaux se placent généralement sur une droite caractéristique du solide, et l'intersection de cette droite avec l'axe $\cos \theta = 1$ définit l'énergie superficielle critique γ_c du solide.

Sur la figure 3 est porté l'exemple du polyéthylène qui conduit à une valeur de γ_c de 31 mN.m^{-1} .

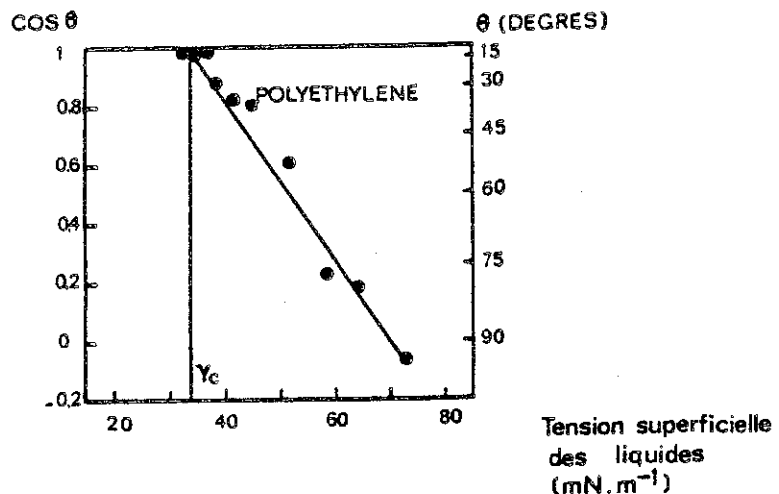


Figure 3 - Détermination de la tension superficielle critique du polyéthylène d'après la méthode de ZISMAN.

Sur le tableau 1 sont indiquées quelques valeurs de tensions superficielles critiques de divers polymères courants.

Polymères	Tension superficielle critique γ_c (mN. m ⁻¹)
Polytétrafluoroéthylène	18,5
Polypropylène	29
Polyéthylène	31
Polystyrène	36
Polyméthacrylate de méthyle	39
Polychlorure de vinyle	39
Nylon 6-6	42
Polyéthylène téréphtalate	43

Tableau 1 - Tensions superficielles critiques de polymères.

De nombreuses valeurs γ_c ont été publiées sur des surfaces de faible énergie et sur des surfaces de haute énergie comme le verre. Zisman (5) lui-même indique des valeurs de l'ordre de :

$$\gamma_c = 46 \text{ mJ.m}^{-2} \text{ à } 1 \% \text{ d'humidité relative}$$

$$\gamma_c = 30 \text{ mJ.m}^{-2} \text{ à } 95 \% \text{ d'humidité relative.}$$

La signification de γ_c a fait l'objet de nombreuses discussions et controverses. Schultz et Gent (6), en particulier, ont montré que la valeur de γ_c dépendait largement de la nature des liquides utilisés et ne pouvait être assimilée à la valeur de l'énergie de surface du solide que lorsque le solide considéré était parfaitement apolaire.

III. INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE

III.1. Notion d'angle de contact et équation d'Young

Contrairement au cas des liquides, l'absence de mobilité des molécules et des atomes dans le cas des solides ne permet pas de détermination directe de l'énergie de surface. Il faut par conséquent avoir recours à une méthode indirecte comme, par exemple, l'étude des interactions entre un solide et un liquide.

En effet lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur un solide, celle-ci adopte une configuration particulière reflétant les interactions entre le solide et le liquide. Cette goutte adopte la forme qui minimise l'énergie libre du système.

Dès 1805, Young (7) a proposé pour cet état d'équilibre la représentation vectorielle indiquée sur la figure 4.

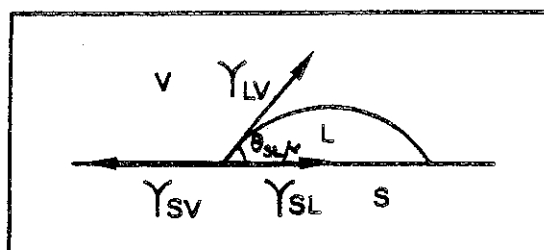


Figure 4 - Le modèle d'Young.

γ_{SV} représente l'énergie superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide

γ_{LV} représente l'énergie superficielle du liquide

γ_{SL} représente l'énergie interfaciale entre le solide et le liquide

θ_{SL} représente l'angle de contact du liquide sur le solide.

La condition d'équilibre s'écrit donc :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta_{SL/V} \quad [14]$$

Le solide est donc en présence de la vapeur du liquide, et très souvent il faut distinguer le terme γ_S du terme γ_{SV} ,

γ_S correspondant à l'énergie de surface du solide sans vapeur adsorbée et γ_{SV} correspondant à l'énergie de surface du solide avec de la vapeur adsorbée. L'adsorption de vapeur diminue l'énergie de surface et l'on a coutume de représenter par π_e , la pression d'étalement, la différence entre γ_S et γ_{SV}

$$\text{ainsi } \pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} \quad [15]$$

de sorte que l'équation d'Young s'écrit

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta_{SL/V} + \pi_e \quad [16]$$

Ce modèle est critiquable puisqu'il représente des énergies par des vecteurs forces. Cependant Good est arrivé à la même équation en utilisant le cycle thermodynamique de la figure 5.

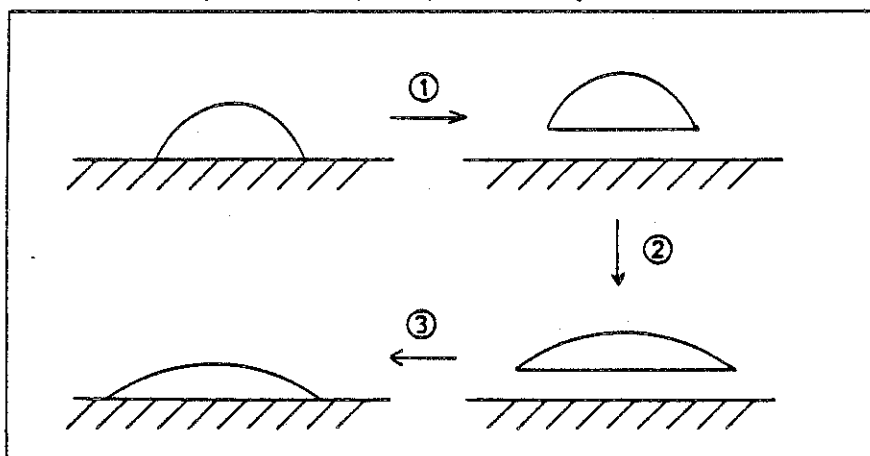


Figure 5 - Etablissement de l'équation d'Young d'après un cycle thermodynamique.

Etape 1 : la goutte d'aire interfaciale S est séparée du solide sans qu'elle ne subisse de changement de forme. La variation d'énergie libre correspondante sera

$$\Delta G_1 = -S\gamma_{SL} + S\gamma_{SV} + S\gamma_L \quad [17]$$

Etape 2 : La goutte subit une variation de l'aire de contact égal à dS et de l'aire de la calotte égale à $dS \cdot \cos\theta_{SL/V}$ d'où

$$\Delta G_2 = \gamma_L dS + \gamma_L dS \cdot \cos\theta_{SL/V} \quad [18]$$

Etape 3 : La goutte est redéposée sur le solide donc

$$\Delta G_3 = - (S+dS) (\gamma_{SV} + \gamma_L - \gamma_{SL}) \quad [19]$$

Finalement en faisant le bilan $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$,

$$\Delta G = \gamma_L dS \cdot \cos\theta_{SL/V} - \gamma_{SV} dS + \gamma_{SL} dS \quad [20]$$

$$\frac{dG}{dS} = \gamma_L \cos\theta_{SL/V} - \gamma_{SV} + \gamma_{SL} = 0 \quad [21]$$

ce qui conduit à l'équation d'Young

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta_{SL/V}, \quad [14]$$

$$\text{et } \gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta_{SL/V} + \pi_e \quad [16]$$

L'énergie de surface d'un solide est donc fonction de quatre paramètres :

- l'énergie interfaciale solide-liquide
- l'énergie de surface du liquide
- l'angle de contact du liquide sur le solide et
- la pression d'étalement, c'est-à-dire la diminution de l'énergie superficielle consécutive à une adsorption de vapeur.

III.2 Définition de la mouillabilité d'un solide par un liquide

On dira qu'un solide est mouillé par un liquide lorsque l'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide sera supérieure ou égale à l'énergie de cohésion du liquide, c'est-à-dire lorsque

$$W_{SL} \geq W_{LL}$$

L'énergie de cohésion du liquide W_{LL} est égale à $2 \gamma_L$ et l'énergie d'adhésion W_{SL} peut s'exprimer selon deux relations différentes ; tout d'abord à l'aide de l'équation de Dupré où W_{SL} est égale à la somme des énergies superficielles du solide et du liquide diminuée de l'énergie interfaciale solide-liquide,

$$\text{soit } W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad [22]$$

D'autre part on peut également évaluer l'énergie d'adhésion W_{SL} à l'aide de la combinaison des équations d'Young et de Dupré qui conduit à

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta_{SL/V}) + \pi_e \quad [23]$$

On a coutume de traduire l'aptitude d'un liquide à mouiller un solide par le paramètre Se , le coefficient d'étalement, défini par

$$Se = W_{SL} - W_{LL} \quad [24]$$

En remplaçant W_{SL} et W_{LL} par leurs expressions on montre facilement que

$$Se = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{SL} \quad [25]$$

$$\text{et } Se = \pi_e - \gamma_L (1 - \cos \theta_{SL/V}) \quad [26]$$

On peut alors déduire de ces deux expressions que l'aptitude d'un liquide à mouiller un solide ($Se \geq 0$) sera d'autant plus grande que :

- l'énergie de surface du solide sera élevée
- l'énergie de surface du solide sera fortement abaissée par adsorption de vapeur du liquide
- l'énergie de surface du liquide sera réduite
- l'angle de contact sera faible et que
- l'énergie interfaciale solide-liquide sera petite.

La prévision de la mouillabilité d'un solide par un liquide, c'est-à-dire la connaissance du coefficient d'étalement, nécessite la détermination de ces différentes grandeurs.

III.3 Méthodes de détermination des paramètres dont dépend l'énergie de surface d'un solide

III.3.1. L'énergie superficielle du liquide (8)

- Mesure de la pression d'une bulle

Un tube fin est immergé dans un liquide à une profondeur h . Un gaz est introduit dans ce tube, et la pression est mesurée à l'aide d'un dispositif manométrique convenable. La pression maximale de la bulle de gaz formée à l'extrémité du tube satisfait à la relation :

$$P_{\max} = \frac{2\gamma}{R} + g h d \quad [27]$$

γ étant l'énergie superficielle du liquide

R le rayon du tube

La quantité ghd représente la pression hydrostatique,

g étant l'accélération de la gravité

h la hauteur d'immersion

et d la densité du liquide.

L'énergie de surface du liquide peut ainsi être déterminée à l'aide de cette relation, toutes les grandeurs étant soit connues, soit mesurables.

- Poids d'une goutte tombante

Dans ce cas, le poids de la goutte permettra de déterminer l'énergie superficielle du liquide d'après la relation :

$$mg = 2\pi R_0 \gamma F^X \quad [28]$$

R_0 étant le rayon du tube et

F^X un facteur correctif accompagnant le détachement de la goutte.

- Ascension capillaire

Cette troisième méthode est basée sur une observation très ancienne faite par Leonard de Vinci, qui fut le premier à faire état du phénomène d'ascension capillaire. Lorsqu'un tube fin est immergé dans un liquide, la pression au niveau du liquide à l'intérieur du tube est inférieure à la pression au niveau du liquide, ce dernier monte dans le tube jusqu'à ce que la colonne rétablisse la différence de pression. On peut alors facilement établir la relation :

$$\gamma = \frac{gh_0 d R_0}{2} \quad [29]$$

h_0 représentant la hauteur d'ascension,

d la densité du liquide,

et R_0 le rayon interne du tube.

- Profil de la goutte

Des tables permettent de relier divers paramètres obtenus à partir de l'examen du profil d'une goutte (figure 6) à l'énergie de surface du liquide.

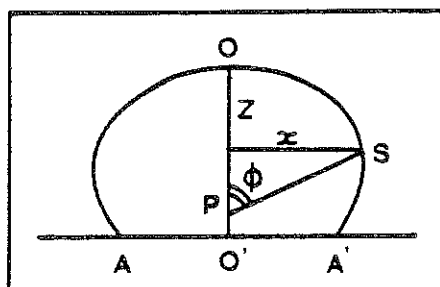


Figure 6 - Profil d'une goutte d'après
BASHFORTH et ADAMS

- Poids de liquide soulevé

Une des méthodes les plus précises consiste à mesurer le poids de liquide soulevé par une lame verticale, généralement une lame de platine (méthode de Wilhelmy). L'équation de Laplace qui détermine la différence de pression de part et d'autre d'une surface liquide ainsi que des considérations géométriques et trigonométriques, permettent d'établir la relation :

$$\gamma = \frac{P}{l} \quad [30]$$

faisant donc intervenir P , le poids de liquide soulevé, et l , le périmètre de la lame.

III.3.2. L'angle de contact du liquide sur le solide (8)

Les techniques de détermination de l'angle de contact sont nombreuses et sont largement décrites dans la littérature.

Parmi celles qui sont les plus utilisées, il faut citer la méthode du plan inclinable. La surface solide est immergée en partie dans un liquide, et inclinée de telle sorte que la surface du liquide au voisinage du point de raccordement ne présente aucune distorsion. L'angle de contact du liquide sur le solide est alors égal à l'angle dont on a incliné le plan.

Une autre méthode consiste à mesurer la hauteur du ménisque du liquide le long d'une lame verticale, dont le bord inférieur est en contact avec la surface du liquide (figure 7). La combinaison de l'équation de Laplace et de la relation donnant la projection de l'élément

da sur l'axe des ordonnées conduit à une relation permettant de déterminer la valeur de l'angle de contact avec une très bonne précision :

$$\sin \theta = 1 - \left(\frac{\rho g}{\gamma} \cdot \frac{h^2}{2} \right) \quad [31]$$

ρ est la masse volumique du liquide

g l'accélération de la gravité

γ l'énergie superficielle du liquide

et h la hauteur d'ascension du liquide le long de la lame.

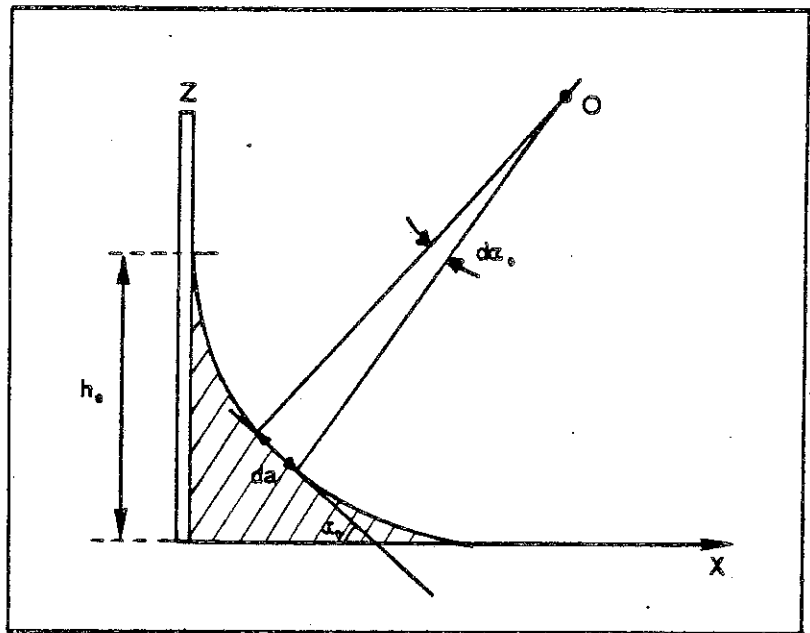


Figure 7 - Détermination de l'angle de contact par mesure de la hauteur h_0 du ménisque.

D'autres méthodes font intervenir le profil de la goutte. Il est en effet possible de déterminer l'angle de contact d'un liquide sur un solide en mesurant par exemple la hauteur d'une goutte, le diamètre interne ainsi que le diamètre de la base de la goutte. Une autre méthode est celle de Bikerman qui consiste à mesurer le diamètre d'une goutte de volume connu. En assimilant la goutte à une calotte sphérique,

il est alors possible de déterminer la valeur de l'angle de contact d'après la relation :

$$\frac{d^3}{v} = \frac{24 \sin^3 \theta}{\pi (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \quad [32]$$

Une des méthodes les plus rapides et les plus pratiques reste cependant la mesure optique. Cette technique, utilisée au cours de cette étude, nécessite donc un banc optique muni d'une lunette graduée à réticules orientables. Les gouttes sont de faible volume (environ 2 μ l afin de pouvoir négliger l'effet de la pesanteur), et sont déposées à l'aide d'une microseringue sur l'échantillon de verre. La lecture de la valeur de l'angle de contact est faite directement en degrés sur l'appareil.

La dispersion des résultats est généralement de l'ordre du degré, notamment pour des mesures d'angles de contact sur des solides de faible énergie superficielle. Pour un certain nombre d'autres matériaux et en particulier pour les minéraux, il arrive que cette dispersion soit beaucoup plus élevée. Ceci s'explique par le fait que, lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur une surface, l'angle de contact peut prendre toutes les valeurs comprises entre deux valeurs limites θ_A et θ_R , qui sont définies de la manière suivante : considérons une goutte de liquide (figure 8) ; grâce à une seringue plongée dans la goutte, on peut ajouter du liquide. Le volume croît jusqu'à une valeur limite au delà de laquelle l'aire interfaciale va augmenter. θ_A , valeur maximale que peut atteindre l'angle de contact, est appelé angle avançant. Si au lieu d'ajouter du liquide on en retire, le volume de la goutte diminue et l'angle de contact atteint une valeur minimale θ_R au delà de laquelle la surface interfaciale diminue. θ_R est appelé angle au retrait.

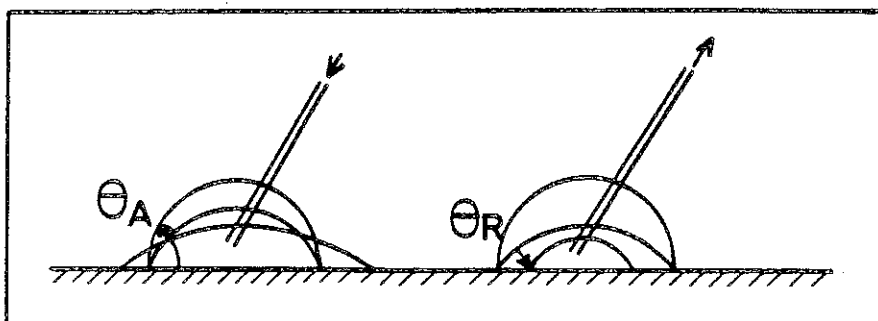


Figure 8 - Détermination de l'angle avançant et de l'angle au retrait.

La mesure de θ sur certains solides peut donc être peu significative, et dans ces cas il est important de connaître à la fois θ_A et θ_R . L'ensemble des auteurs s'accordent pour dire que cette hystérèse est principalement liée à la rugosité de la surface ainsi qu'à l'hétérogénéité de composition superficielle.

III.3.3. L'énergie interfaciale solide-liquide (modèle de Fowkes) (9 et 10)

La détermination de l'énergie interfaciale solide-liquide a nécessité l'établissement d'un modèle qui, à l'origine, a été développé pour analyser les interactions interfaciales entre deux liquides.

Ce modèle considère l'interface entre le mercure et un hydrocarbure (figure 9). Les hydrocarbures saturés liquides sont souvent utilisés comme liquides de référence, puisque les attractions intermoléculaires dans de tels liquides sont uniquement dues à des forces de dispersion de London. Ainsi les seules interactions interfaciales résultant des forces échangées entre un liquide et cet hydrocarbure seront des forces de dispersion de London.

De cette façon l'énergie interfaciale entre les deux régions correspondra à la somme des énergies échangées entre ces deux régions. Les molécules à la surface de l'hydrocarbure par exemple, échangeront donc non seulement des interactions avec les molécules situées dans la masse de l'hydrocarbure (qui sont égales à γ_1) mais

également avec les molécules situées dans le deuxième liquide, c'est-à-dire avec le mercure. Girifalco et Good ont évalué cette interaction à la moyenne géométrique des composantes dispersives des deux liquides. L'énergie de la région interfaciale de l'hydrocarbure sera donc :

$$\gamma_1^D = \sqrt{\gamma_1^D \gamma_2^D}$$

De la même manière, dans la région interfaciale du mercure, les forces d'attraction par les atomes situés à l'intérieur de la région 2 seront diminuées par les forces d'attraction des molécules d'hydrocarbure, et l'énergie de la région interfaciale du mercure sera :

$$\gamma_2^D = \sqrt{\gamma_1^D \gamma_2^D}$$

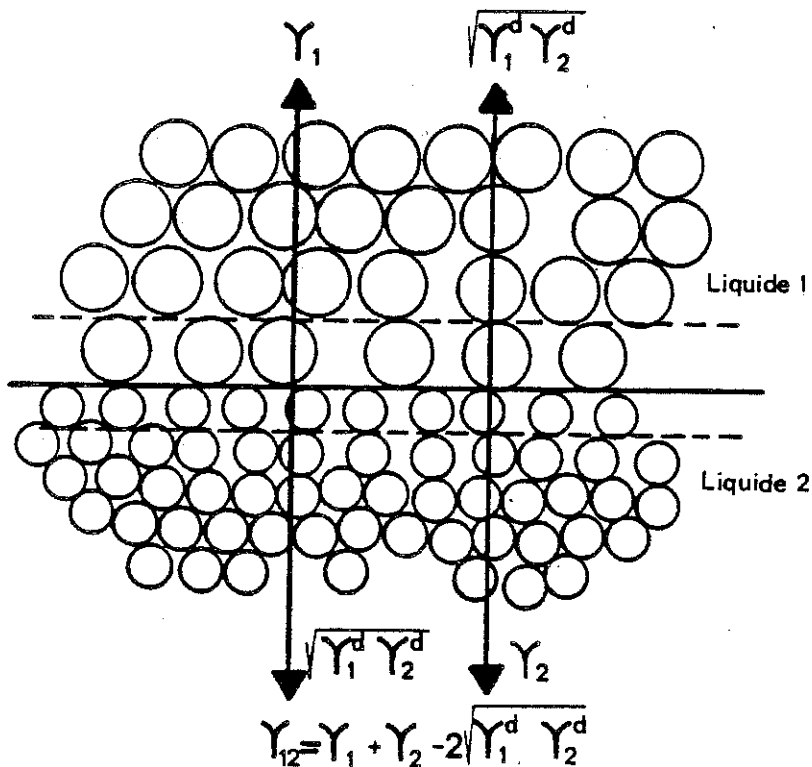


Figure 9 - Le modèle de Fowkes.

Ainsi Fowkes a montré que l'énergie interfaciale γ_{12} entre les deux liquides est la somme des interactions, de sorte que :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \sqrt{\gamma_1^D \gamma_2^D} \quad [33]$$

Ce modèle est évidemment approché puisqu'il assimile les éléments de volume à des sphères de même taille certains groupements comme les $-\text{CH}_2$ de la chaîne d'hydrocarbure, les molécules d'eau ou les atomes de mercure.

Par analogie, pour l'interaction interfaciale entre un solide et un liquide, on peut écrire :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} - I_{SL} \quad [34]$$

Cette équation fait donc intervenir un terme I_{SL} supplémentaire qui correspond aux interactions non dispersives entre le solide et le liquide.

III.3.4. La pression d'étalement

La détermination de la pression d'étalement peut être faite selon deux méthodes différentes, la première est basée sur des mesures d'angles de contact, et la deuxième nécessite l'établissement des isothermes d'adsorption.

a) Première méthode (11) :

L'énergie d'adhésion d'un liquide sur un solide peut être évaluée, comme il a été montré précédemment, grâce à la combinaison des équations d'Young et de Dupré qui conduit à la relation :

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta_{SL/V}) + \pi_e \quad [23]$$

D'autre part l'énergie d'adhésion d'un liquide sur un solide peut également être déterminée par la somme de toutes les interactions entre le solide et le liquide, de sorte que W_{SL} est égal à la somme des énergies des interactions de natures dispersives et polaires, de sorte que :

$$W_{SL} = 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + I_{SL}^P \quad [35]$$

En écrivant alors l'égalité de ces deux équations on arrive après réarrangement à

$$\pi_e = 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + I_{SL}^P - \gamma_L (1 + \cos \theta_{SL/V}) \quad [36]$$

γ_L est une quantité connue ou facilement mesurable

γ_L^D peut être évaluée en mesurant des angles de contact sur des solides de référence

$\theta_{SL/V}$ correspond à l'angle de contact d'un liquide mesuré sur un solide en présence de la vapeur du liquide

et γ_S^D et I_{SL}^P peuvent être déterminées à l'aide de la méthode de mesure d'angles de contact dans un système à deux phases liquides (qui est exposée plus loin).

b) Deuxième méthode (12) :

Cette méthode consiste à déterminer la pression d'étalement à l'aide des isothermes d'adsorption. Cette technique fondée sur l'équation de Gibbs permet d'évaluer la pression d'étalement d'après l'expression :

$$\pi_e = \frac{RT}{M\Sigma} \int_0^1 \frac{q}{p/p_0} d p/p_0 \quad [37]$$

dans laquelle R est la constante des gaz parfaits

T la température absolue

M la masse molaire de l'adsorbat

Σ la surface spécifique

q la quantité adsorbée

p/p_0 les pressions relatives

p_0 étant la pression de vapeur saturante du gaz.

IV. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES SUPERFICIELLES DES SOLIDES PAR LES TECHNIQUES DE MOUILLABILITE

IV.1. Solide de faible énergie (6, 13, 14, 15)

La détermination de l'énergie superficielle de solides de faible énergie a été décrite par divers auteurs, et dérive des concepts de Girifalco, Good, Fowkes et Dann.

En remplaçant dans l'équation d'Young le terme γ_{SL} par la relation déduite du modèle de Fowkes on montre que :

$$\cos \theta_{SL/V} = 2 \sqrt{\gamma_S^D} \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} - 1 + \frac{I_{SL}^P}{\gamma_L} - \frac{\pi e}{\gamma_L} \quad [38]$$

Dans ce cas de solides d'énergie superficielle faible donc voisine de celle des liquides utilisés, il a pu être montré que πe peut être négligée devant les autres termes de sorte que cette équation se réduit à :

$$\cos \theta_{SL/V} = 2 \sqrt{\gamma_S^D} \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} - 1 + \frac{I_{SL}^P}{\gamma_L} \quad [39]$$

1er cas : solide apolaire

Dans ce cas, $I_{SL}^P = 0$, $\gamma_S^P = 0$ et $\gamma_S^D = \gamma_S$

$$\text{donc} \quad \cos \theta_{SL/V} = 2 \sqrt{\gamma_S} \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} - 1 \quad [40]$$

Il apparaît d'après cette relation que la mesure d'angles de contact de divers liquides sur un solide apolaire doit permettre de tracer une droite de pente égale à $2 \sqrt{\gamma_S}$ et d'ordonnée à l'origine égale à -1.

La figure 10 montre l'exemple du polyéthylène, les points expérimentaux se plaçant sur une droite d'ordonnée à l'origine -1 et dont la pente permet de déterminer l'énergie superficielle du polyéthylène qui est de $34,5 \text{ mJ.m}^{-2}$.

2ème cas : solide polaire

Pour les solides polaires tel le polyamide 11 par exemple, les points expérimentaux ne se placent plus sur une droite, car dans ce cas le terme $\frac{I_{SL}^P}{\gamma_L}$ n'est plus constant. La figure 10 montre qu'en portant $\cos \theta$ en fonction de $(\frac{\gamma_L^D}{\gamma_L})^{1/2}$, les points expérimentaux se placent sur la courbe (a). Il est intéressant de constater que les points proches de l'axe $\cos \theta = 1$ correspondent à des liquides pratiquement apolaires, de sorte que ces points doivent se placer sur une droite de pente $2 \sqrt{\gamma_S^D}$ et d'ordonnée à l'origine -1. On peut également remarquer que le point correspondant au mercure, qui n'est capable d'échanger avec le polyamide de que des interactions de dispersion, se place très exactement sur la droite (b). La pente de cette droite permet d'évaluer la composante dispersive de l'énergie superficielle du polyamide 11 qui est de 41 mJ.m^{-2} . D'autre part, pour un liquide donné, donc pour une abscisse donnée, il est possible de déterminer les interactions non dispersives entre le solide et le liquide d'après la relation :

$$\frac{I_{SL}^P}{\gamma_L} = \cos \theta (a) - \cos \theta (b) \quad [41]$$

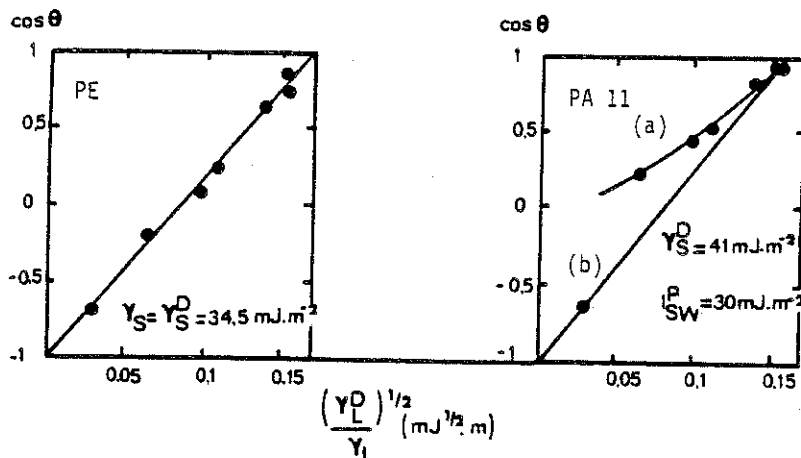


Figure 10 - Détermination des énergies de surface du PE et du PA11 par mesure d'angles de contact en présence de vapeur.

Ainsi, les mesures d'angles de contact d'une série de liquides (mercure, eau, glycérol, formamide, éthylène-glycol, diiodométhane, tri-crésylphosphate, α -bromonaphtalène, n-hexadécane, n-décane, n-octane), permettent de déterminer les caractéristiques superficielles γ_S^D , γ_{SL}^D et γ_{SL}^P .

IV.2. Solide de haute énergie

Le modèle développé pour les solides de faible énergie superficielle n'est bien sûr applicable que s'il est possible d'obtenir un angle de contact fini. Les surfaces de minéraux en général ont la propriété d'être entièrement mouillées par les liquides de sorte que les expressions précédentes ne sont plus applicables. La méthode consiste à remplacer la phase vapeur par un deuxième liquide non miscible au premier.

Cette technique fondée sur les travaux de Tamai, Peper et Berch a été mise au point par Schultz et Tsutsumi (16, 17). L'angle considéré est celui d'une goutte d'eau (indice W) en présence d'un hydrocarbure (indice H) comme l'indique la figure 11.

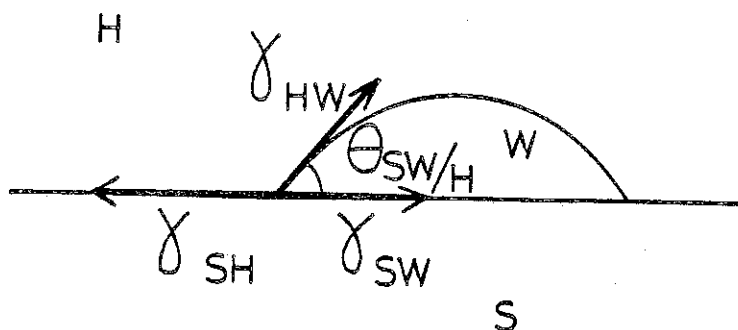


Figure 11 - Système à deux phases liquides.

- γ_{SH} représente l'énergie interfaciale solide-hydrocarbure
- γ_{SW} l'énergie interfaciale solide-eau
- γ_{HW} l'énergie interfaciale hydrocarbure-eau et
- $\theta_{SW/H}$ l'angle de contact de l'eau en présence d'hydrocarbure.

La condition d'équilibre s'écrit :

$$\gamma_{SH} = \gamma_{SW} + \gamma_{HW} \cos \theta_{SW/H} \quad [42]$$

D'après le modèle de Fowkes :

$$\gamma_{SH} = \gamma_S + \gamma_H - 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_H} \quad [43]$$

et
$$\gamma_{SW} = \gamma_S + \gamma_W - 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_W^D} - I_{SL}^P \quad [44]$$

En remplaçant γ_{SH} et γ_{SW} par ces expressions dans l'équation d'Young on arrive à l'équation générale :

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta_{SW/H} = 2 \sqrt{\gamma_S^D} (\sqrt{\gamma_W^D} - \sqrt{\gamma_H}) + I_{SW}^P \quad [45]$$

Il apparaît donc que la mesure d'angles de contact de gouttes d'eau dans divers hydrocarbures doit permettre de tracer une droite, de pente $2 \sqrt{\gamma_S^D}$ et d'ordonnée à l'origine I_{SW}^P .

Il est bien entendu nécessaire de connaître les termes γ_H , γ_W , γ_{HW} et γ_W^D dont les valeurs sont portées dans le tableau 2.

ALCANE	γ_H (mJ.m ⁻²)	γ_{HW} (mJ.m ⁻²)
Pentane	15,7	51,5
Hexane	18,4	51,1
Octane	21,3	51,0
Décane	23,4	51,0
Hexadécane	27,1	51,3
Eau $\gamma_W = 72,6 \text{ mJ.m}^{-2}$ $\gamma_W^D = 21,6 \text{ mJ.m}^{-2}$		

Tableau 2 - Les énergies superficielles et interfaciales de l'eau et des hydrocarbures.

Cette méthode de mesure d'angles de contact dans un système à deux phases liquides a été, dans un premier temps, appliquée au mica. Pour avoir une surface rigoureusement propre, les feuillets ont été clivés dans l'hydrocarbure même. La mesure d'angles de contact de goutte d'eau en présence d'hydrocarbures a permis de tracer $\gamma_W = \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta_{SW/H}$ en fonction de $\sqrt{\gamma_W^D} - \sqrt{\gamma_H}$ (figure 12).

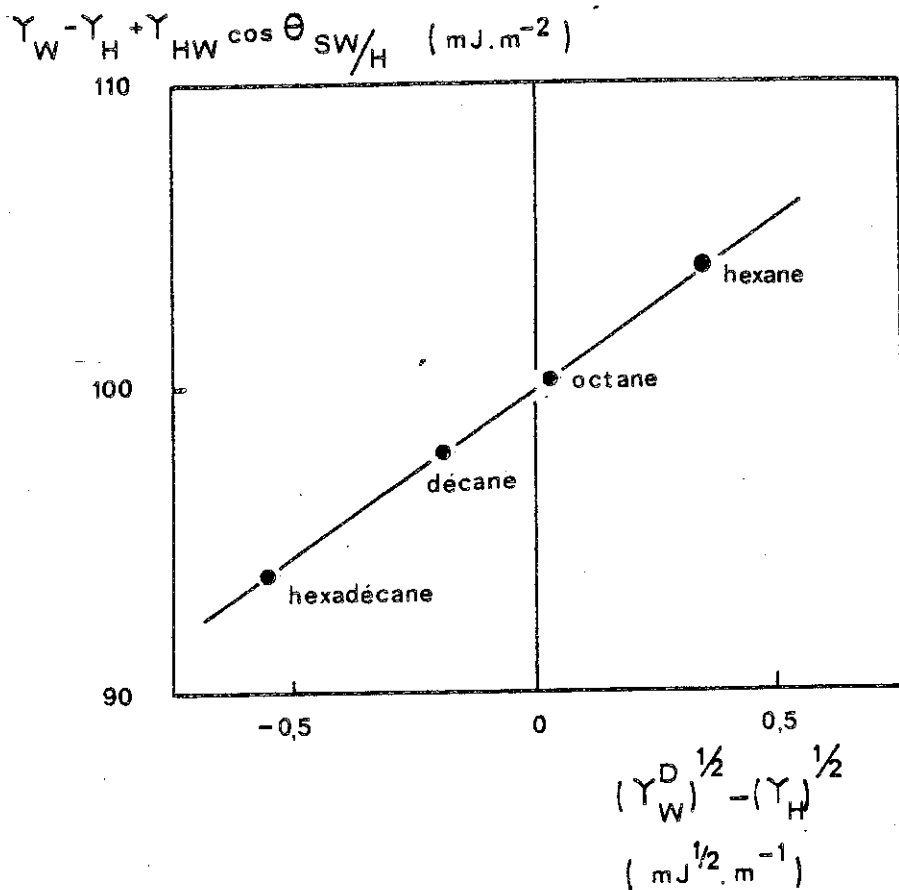


Figure 12 - Détermination des caractéristiques superficielles du mica.

La valeur de la composante dispersive de l'énergie superficielle est obtenue à partir de la pente de la droite et est de 30 mJ.m^{-2} pour le système eau-mica.

Une méthode analogue permet de déterminer la composante polaire de l'énergie superficielle. L'angle de contact considéré est toujours celui de l'eau, non plus en milieu hydrocarbure, mais en milieu liquide polaire.

Divers auteurs ont proposé d'adopter pour l'énergie des interactions polaires entre un solide et un liquide la moyenne géométrique des composantes polaires du solide et du liquide par analogie avec l'énergie des interactions de dispersion, c'est-à-dire :

$$I_{SL}^P = 2 \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} \quad [46]$$

Cette relation, appliquée au cas du mica, permet de déterminer d'après la pente de la droite (figure 13) la valeur de la composante polaire de l'énergie superficielle qui est de 90 mJ.m^{-2} .

Il faut souligner que cette relation est empirique mais qu'elle correspond à ce qu'ont montré divers auteurs tels Owens et Kaelble, et que d'autre part, la somme des composantes de l'énergie superficielle du mica $\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P = 30 + 90 = 120 \text{ mJ.m}^{-2}$ correspond très exactement à la valeur de l'énergie superficielle du mica trouvée par Bailey par une détermination totalement différente, par mesure du clivage du mica.

Pour résumer, la mesure d'angles de contact de gouttes d'eau en présence d'hydrocarbures et de liquides polaires permet de déterminer les caractéristiques suivantes :

$$\gamma_S^D, \gamma_S^P, I_{SL}^D \text{ et } I_{SL}^P.$$

Ces techniques de mouillabilité appliquées à la détermination des caractéristiques superficielles de solides de haute énergie ont été appliquées par d'autres auteurs aux métaux, au verre et au carbone.

Pour les surfaces des métaux, Carré (18) a observé des variations importantes des caractéristiques superficielles en fonction des divers traitements subis par des échantillons d'aluminium.

A titre d'exemple la figure 14 regroupe les droites caractéristiques obtenues pour divers traitements en mesurant des angles de contact de gouttes d'eau en présence d'hydrocarbures sur des échantillons d'aluminium qui ont été extraits à l'hexane ou à la diméthylformamide, ou qui ont subi un traitement de conversion ou d'anodisation. Les valeurs des pentes et des ordonnées à l'origine de ces droites varient considérablement avec la nature des traitements.

Le deuxième exemple d'application de ces techniques de mouillabilité porte sur le carbone (19). Sur la figure 15 sont portés les résultats concernant deux plaques de carbone extrêmement différents, l'un amorphe, vitreux, d'une structure désorganisée et d'une énergie superficielle relativement faible et d'autre part un carbone pyrolytique d'une structure fortement orientée et organisée, d'énergie superficielle nettement plus élevée. La méthode est donc parfaitement sensible pour mettre en évidence les modifications de structure ou d'organisation d'un matériau, en particulier le degré de graphitisation.

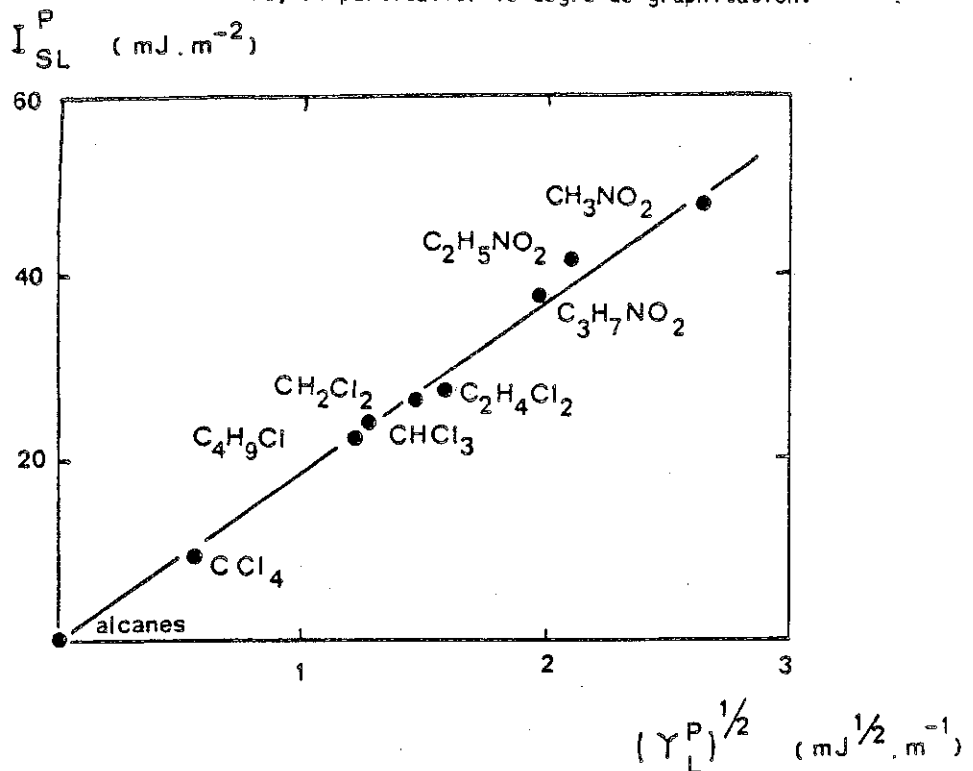


Figure 13 - Détermination de la composante polaire de l'énergie superficielle du mica.

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \Theta_{SW/H} \quad (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$$

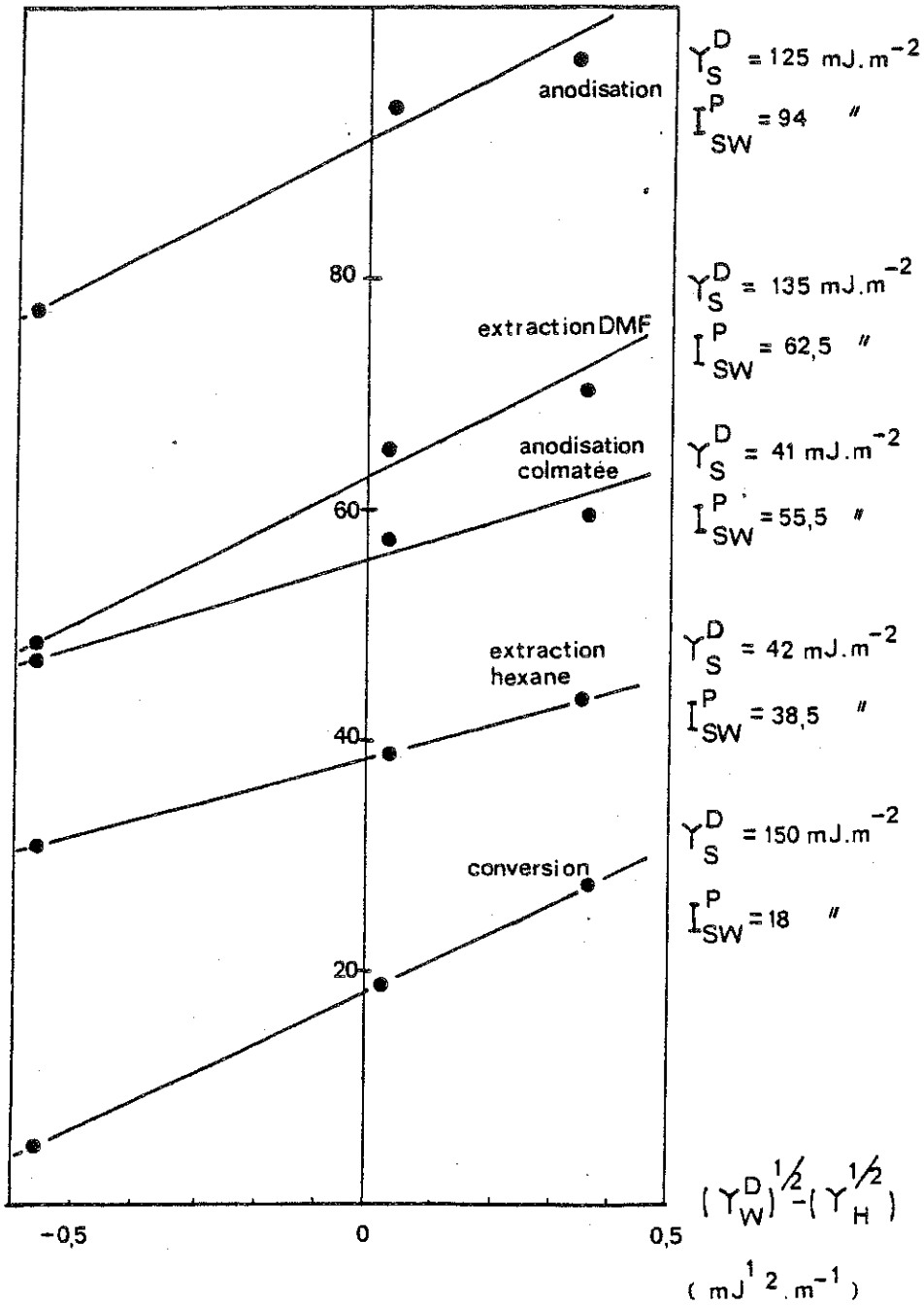


Figure 14 - Caractéristiques superficielles de l'aluminium traité

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \Theta_{SW/H} \quad (\text{mJ.m}^2)$$

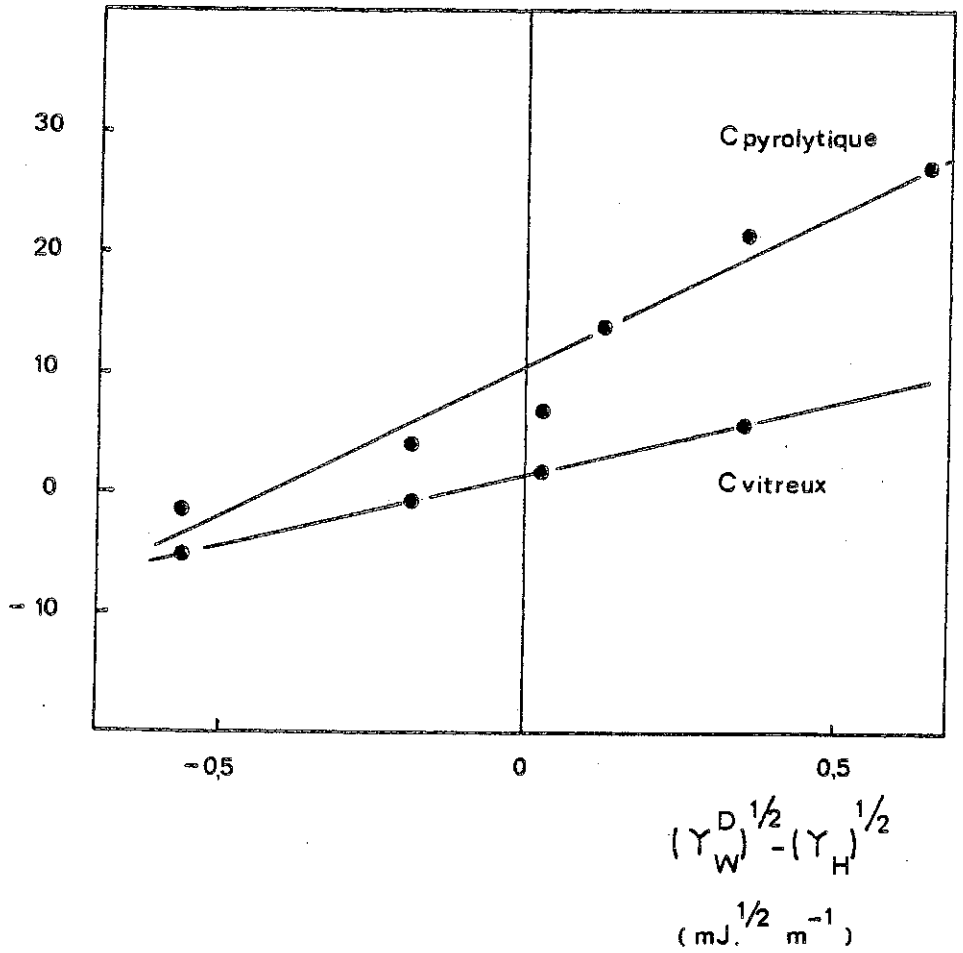


Figure 15 - Détermination des caractéristiques superficielles d'un carbone vitreux et d'un carbone pyrolytique.

Le troisième exemple d'application de ces méthodes concerne le verre (20). La figure 16 montre les deux droites obtenues après un traitement à 350°C effectué après les traitements chimiques sur un verre float. La surface qui a subi le traitement préconisé par Tichane (corrosion alcaline) présente une énergie superficielle supérieure à celle du verre extrait à l'hexane.

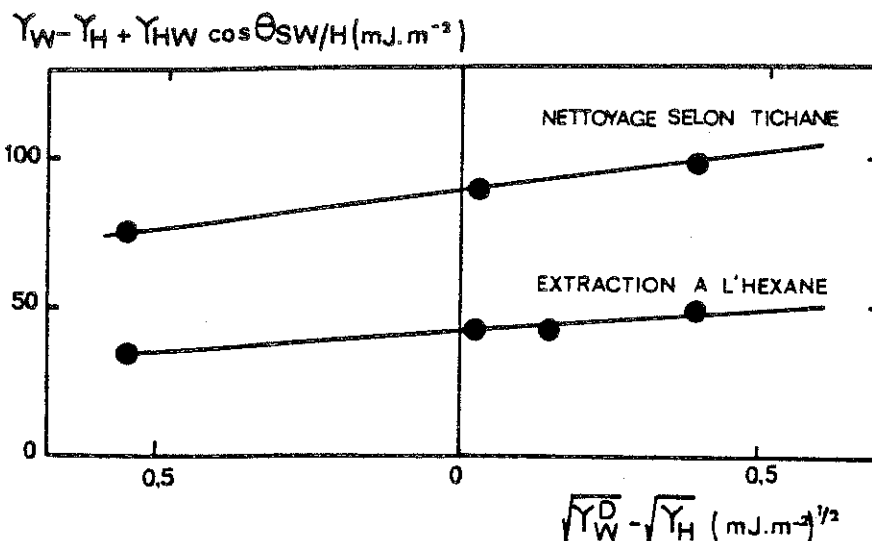


Figure 16 - Caractéristiques superficielles du verre float après traitement à 350°C.

Ces valeurs sont cependant, en valeur absolue, différentes des résultats obtenus après un séchage à 20°C et ont conduit à étudier l'influence de la température du traitement sur la valeur de γ_S .

Les résultats portés sur la figure 17 permettent de mettre parfaitement en évidence l'influence du traitement thermique sur les caractéristiques superficielles du verre float traité selon Tichane.

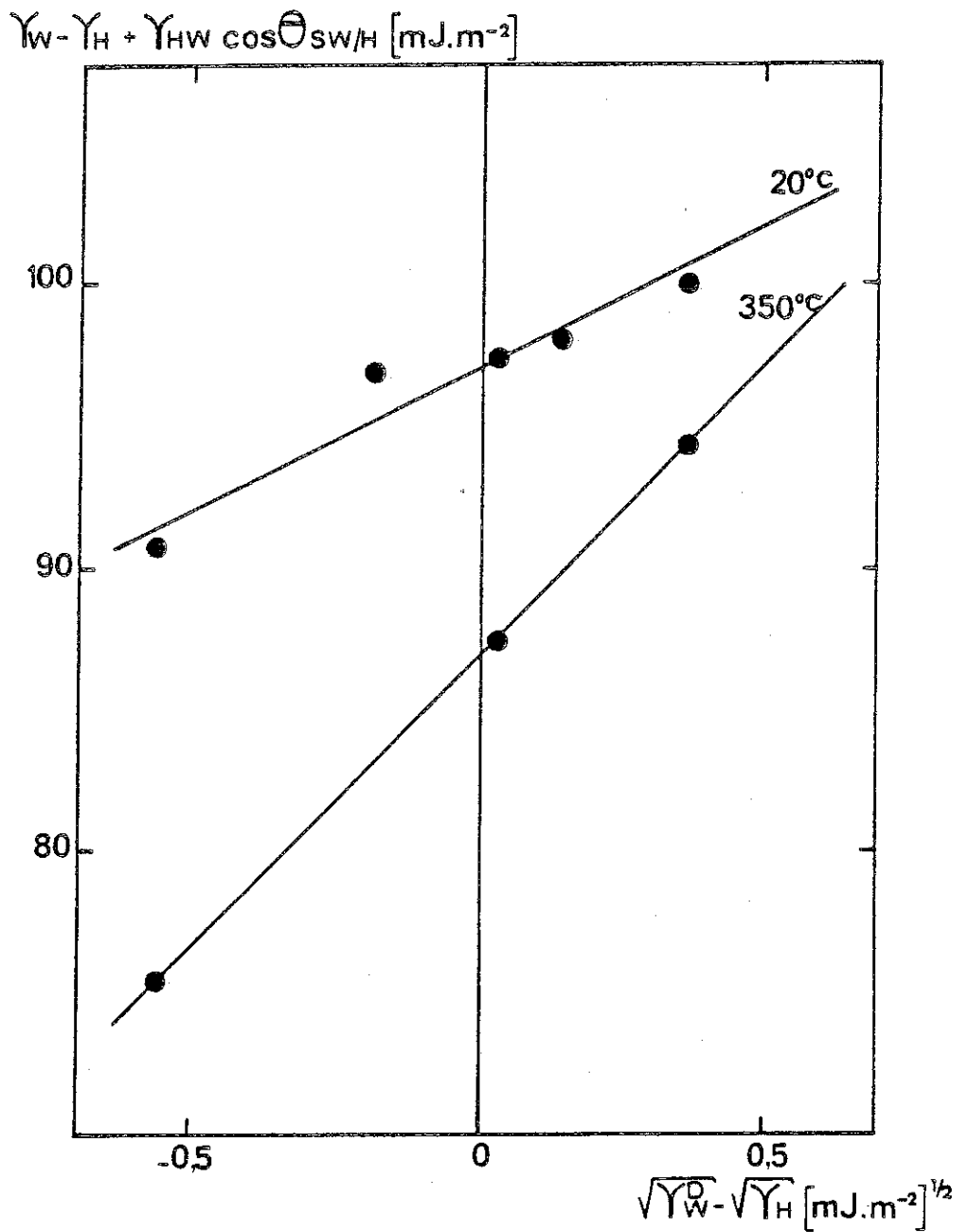


Figure 17 - Influence du traitement thermique sur les caractéristiques superficielles du verre float.

Les résultats sont portés dans le tableau 3 pour des échantillons de verre nettoyés selon Tichane puis séchés à 20°C ou traités thermiquement à 350°C.

	Verre float nettoyé selon TICHANE	
	Séchage à 20°C	traitement à 350°C
γ_S^D mJ.m^{-2}	25 ± 5	125 ± 40
I_{SW}^P mJ.m^{-2}	97 ± 1	80 ± 2

Tableau 3 - Caractéristiques superficielles du verre float nettoyé selon Tichane et traité à 20 et 350°C.

La valeur de γ_S^D pour le verre qui n'a pas subi de traitement thermique peut s'expliquer par le fait qu'à cette température l'eau adsorbée à la surface du solide est très probablement encore importante, et cette valeur peut ainsi être rapprochée de la composante dispersive de l'énergie superficielle de l'eau pure ($\gamma_W^D = 21,6 \text{ mJ.m}^{-2}$). Un nombre relativement important de molécules d'eau doit, en quelque sorte, "masquer" la surface du verre.

Cette hypothèse reste valable pour la valeur de $I_{SW}^P = 97 \text{ mJ.m}^{-2}$. En effet si la surface peut être considérée comme une surface d'eau pure, I_{SW}^P devient :

$$I_{WW}^P = 2 \gamma_W^P = 2 \times 51,1 = 102,2 \text{ mJ.m}^{-2}$$

Cette valeur est donc très proche de la valeur de I_{SW}^P mesurée.

Le traitement thermique à 350°C élimine l'eau adsorbée en surface et conduit à une réaction de pontage entre deux groupements $\equiv \text{Si} - \text{OH}$. La diminution du nombre de groupements polaires qui sont à l'origine de nombreuses liaisons hydrogène, provoque une diminution de la valeur de I_{SW}^P qui passe de 97 à 80 mJ.m^{-2} . L'élimination d'une grande partie des couches d'eau adsorbées à la surface du solide, permet de

mieux rendre compte de l'énergie de la surface non masquée ou "réelle" du verre.

Les résultats obtenus conduisent à penser que dans certains cas, l'eau "masque" la surface du verre. En effet, un nettoyage peu corrosif suivi d'un dégazage de l'échantillon à faible température ne permet pas d'éliminer l'eau adsorbée, de sorte que le solide présente des caractéristiques superficielles proches de celles de l'eau pure. L'énergie superficielle la plus élevée a été relevée dans le cas d'une surface traitée selon Tichane puis soumise à un traitement thermique à haute température. Cette opération se traduit par une diminution de la concentration en ions sulfate et en ions sodium, alors que la concentration en groupements silanols et en ions calcium et magnésium reste relativement forte.

Ces résultats sont en parfait accord avec la théorie de Dietzel qui permet d'évaluer l'énergie superficielle d'un verre fondu en fonction de sa composition. Au cours de cette étude il a bien entendu été nécessaire de tenir compte de la composition superficielle et non de la composition massique majeure du verre en fonction des divers traitements subis par les échantillons. Les résultats sont également en bon accord avec les prévisions de Fowkes dont le modèle exprime la composante dispersive de l'énergie superficielle en fonction de divers paramètres tels la polarisabilité, le potentiel d'ionisation, le nombre ou les rayons ioniques des éléments présents dans la couche superficielle du verre.

V. CONCLUSION

Ce cours avait pour but de montrer comment on caractérise les surfaces solides et en particulier celles des minéraux sur un plan macroscopique; grâce à l'étude des phénomènes de mouillabilité.

En effet, c'est principalement la mesure d'angles de contact dans un système à deux phases liquides non miscibles qui permet de déterminer les caractéristiques superficielles des solides.

La partie théorique ne repose que sur des modèles, mais le bon accord des valeurs expérimentales de l'adhésion par exemple et les valeurs prévues en utilisant les énergies superficielles déterminées par les différentes méthodes qui ont été décrites, constituent la meilleure preuve de la validité des modèles.

REFERENCES

- (1) WAKE W.C. (1976). Adhesion and the formulation of adhesives. App. Sci. Pub. Lim., London, p. 47.
- (2) AVEYARD R., HAYDON D.A. (1973). An introduction to the principles of surface chemistry, Cambridge, University Press.
- (3) GOOD R.J. (1973). Aspects of adhesion, (Alner and Allen, Ed.) Transcription Books, p. 182.
- (4) FOX H.W., ZISMAN W.A. (1952). The spreading of liquids on low-energy surfaces. II Modified tetrafluoroethylene polymers. Journal of Colloid Science, 7, 109-121. III. Hydrocarbon surfaces. Journal of Colloid Science, 7, 428-442.
- (5) SHAFRIN E.G., ZISMAN W.A.*Effect of adsorbed water on the spreading of organic liquides on soda-lime glass. Journal of the American Ceramic Society, 50 (9), 478-484.* (1967)
- (6) SCHULTZ J., GENT A.N. (1973). L'adhésion de matériaux viscoélastiques. Aspects thermodynamique et rhéologique. Journal de Chimie-Physique 70 (5), 708-716.
- (7) YOUNG T. (1805). Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 95, 65.
- (8) SIMON H. (1979). Etude par mouillabilité des propriétés superficielles d'un verre. Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Haute-Alsace et Université Louis Pasteur de Strasbourg, Mulhouse.
- (9) GIRIFALCO L.A., GOOD R.J. (1957). A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension. Journal of Physical Chemistry, 61, 904-909.
- (10) FOWKES F.M. (1964). Attractive forces at interfaces. Industrial and Engineering Chemistry, 56 (12), 40-52.
- (11) CARRE A., SCHULTZ J. et SIMON H. (1978). Determination of surface energy of polymers using wettability criteria. Conf. Env. Plast. Caout., (C.R.), 5th, 1, C17/1 - C17/6.
- (12) HUANG R.J., DEMIREL T., MCGEE T.D. (1972). Adsorption of water vapor on E-glass. Journal of the American Ceramic Society, 55 (8), 399-405. et (1973). Calculation and interpretation of surface free energy of wetting of E-glass by vapors 56 (2), 87-91.
- (13) DANN J.R. (1970). Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids. Journal of Colloid and Interface Science, 32 (2), 302-320.

- (14) FOWKES F.M. (1962). Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 66, 382.
- (15) SCHULTZ J. (1974). Phénomènes de rupture de systèmes adhésifs, Première partie Adhésifs, 45, 14, Deuxième partie Adhésifs, 46, 19.
- (16) DONNET J.B., SCHULTZ J., TSUTSUMI K. (1975). Propriétés de surface d'un solide de haute énergie superficielle. Proc. 4ème Conf. Intern. Thermodynamique Chimique (Montpellier) Vol. VII, 126.
- (17) SCHULTZ J., TSUTSUMI K., DONNET J.B. (1977). Surface properties of high energy solides.
 I. Determination of the dispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to water and n-alkanes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 59 (2), 272-276.
 II. Determination of the nondispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to polar liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 59 (2), 277-282.
- (18) CARRE A. (1980). Caractérisation d'un solide de haute énergie superficielle (aluminium). Relations propriétés de surface/adhésion. Thèse de Docteur d'Etat ès Sciences Physiques, Université de Haute-Alsace, Mulhouse.
- (19) CAZENEUVE C. (1980). Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Haute-Alsace, Mulhouse (en préparation).
- (20) SCHULTZ J., SIMON H. (1980). Caractérisation de la surface d'un verre.
 I. Détermination de l'énergie superficielle par mouillabilité, *Verres et Réfractaires*, 34, 23, II. Détermination de l'énergie superficielle à partir de la pression d'étalement d'eau, 34, 192-197.

CHAPITRE X

ASPECTS FONDAMENTAUX DE CROISSANCE DES CRISTAUX EN SOLUTION

par R. BOISTELLE

ASPECTS FONDAMENTAUX
DE LA
CROISSANCE CRISTALLINE EN SOLUTION

R. BOISTELLE

Ce cours destiné à ceux qui désirent se familiariser avec la croissance cristalline en solution trouve partiellement son origine dans deux cours effectués au Centre de Perfectionnement des Industries Chimiques de Nancy dans le cadre du cycle Cristallisation : croissance des cristaux (R. Boistelle) et mûrissement d'Ostwald (A. Baronnet).

1 - GENERALITES - DEFINITIONS

Pour éviter certaines ambiguïtés sur des notions simples, on peut rappeler tout d'abord quelques définitions. Une forme cristalline $\{hkl\}$ est constituée par l'ensemble des faces (hkl) qui se déduisent les unes des autres par le jeu des éléments de symétrie du cristal. La morphologie du cristal peut alors être définie comme étant l'ensemble des formes qui apparaissent sur le cristal. Quant au terme faciès, il introduit en outre la notion de développement relatif des différentes faces et s'applique donc à l'aspect global extérieur du cristal. Ainsi, un cristal à structure cubique peut avoir une morphologie de cube $\{100\}$ mais des faciès variés : cube vrai, aiguille, dendrite, plaquette.

La croissance d'un cristal dépend de paramètres internes, inhérents au cristal (structure, liaisons, défauts), et de paramètres

externes relatifs au milieu de croissance (sursaturation, température, pH, additifs, etc...). La combinaison de ces paramètres conduit à des mécanismes et à des cinétiques de croissance différents dont découlent des morphologies et des faciès différents.

1.1. Forme de croissance

La forme de croissance d'un cristal est conditionnée par un processus cinétique, le jeu relatif des vitesses de croissance des faces.

Si toutes les conditions du système sont constantes, la forme de croissance peut rester stationnaire (fig. 1.a). Si les conditions changent, la forme de croissance change. Certaines faces peuvent apparaître, d'autres peuvent disparaître (fig. 1.b). Dans tous les cas cependant, on n'observera que les faces dont la vitesse normale d'avancement est faible, ceci étant pondéré par les facteurs géométriques (fig. 1.c). Enfin, une face sera d'autant plus développée qu'elle sera entourée par des faces à vitesse plus grande.

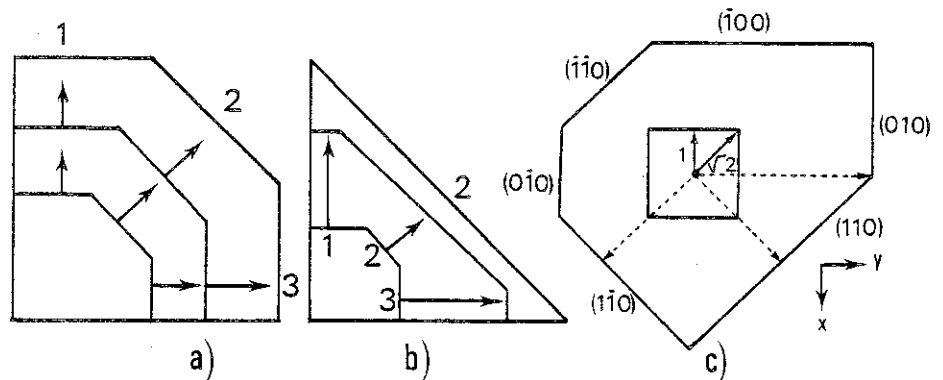


Fig. 1 - Relation entre la morphologie et la vitesse de croissance des faces cristallines.

1.2. Forme d'équilibre

La forme d'équilibre d'un cristal relève de considérations thermodynamiques. Le cristal doit répondre à la condition d'un minimum de l'énergie libre spécifique de surface :

$$\sum_j \gamma_j s_j$$

où γ_j est l'énergie libre spécifique de surface de la face j d'aire s_j et située à une distance h_j du centre du cristal.

Selon le théorème de Wulff :

$$\frac{\gamma_j}{h_j} = \frac{\Delta \mu}{2v}$$

où v est le volume moléculaire du cristal et $\Delta \mu$ la différence des potentiels chimiques de la phase mère sursaturée et saturée. En solution $\Delta \mu = kT \ln a/a_s$, a et a_s étant les activités de la solution sursaturée et saturée respectivement. Faute de les connaître on les remplace habituellement par les concentrations correspondantes, c et c_s .

On notera au passage que l'expression du théorème de Wulff est l'équivalent de la relation de Gibbs Thompson écrite pour une sphère de rayon r .

Gibbs Thompson

$$\frac{kT \ln c/c_s}{2v} = \frac{\sigma}{r}$$

Wulff

$$\frac{kT \ln c/c_s}{2v} = \frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \frac{\sigma_j}{h_j}$$

$$r \rightarrow h$$

Pour obtenir la forme d'équilibre d'un cristal, on trace à partir d'un point, appelé point de Wulff, les normales à toutes les faces possibles du cristal. Sur ces normales on reporte des longueurs h_j proportionnelles aux énergies libres spécifiques de surface γ_j . Les plans normaux menés par l'extrémité de ces segments délimitent un certain nombre de polyèdres convexes emboîtés les uns dans les autres et dont le plus petit représente la forme d'équilibre du cristal.

$\Delta\mu$ détermine la taille du cristal mais non sa forme. Quelle que soit la sursaturation la forme d'équilibre reste homothétique à elle-même. Si $\Delta\mu$ change, r et h_j changent pour que les équations qui donne la forme d'équilibre soient vérifiées.

Les figures 2 et 3 sont des exemples de la construction de Wulff appliquée au cas du rutile (TiO_2). Le cristal résultant (figure 4) ne comporte que les formes $\{110\}$ et $\{101\}$. Selon le calcul de γ_j , il peut aussi apparaître une petite troncature $\{100\}$.

2 - LE CRISTAL

2.1. Etats de surface et cinétique de croissance

2.1.1. Définitions

La vitesse de croissance d'une face dépend du nombre de kinks (= crans, sites de croissance) qu'elle présente. Dans un modèle cubique simple (figure 5) à interactions entre premiers voisins (liaisons entre faces de petits cubes) il y a surtout des kinks dans les faces de type $\{111\}$. Il y en a moins dans les faces de type $\{110\}$ et très peu dans les faces de type $\{001\}$. En réalité la face $\{111\}$ est entièrement constituée de kinks. Comme la croissance ne peut avoir lieu que par l'intermédiaire des kinks, il faut que sur les faces $\{110\}$ et $\{001\}$ les unités de croissance migrent jusqu'à ce qu'elles en aient trouvé un.

Par ailleurs, lorsqu'une unité de croissance s'adsorbe, elle réalise une liaison ϕ sur $\{001\}$, 2 liaisons ϕ sur $\{110\}$ et 3 liaisons ϕ sur $\{111\}$. La probabilité de désorption est forte dans le premier cas, très faible dans le dernier. En conséquence, plus une face a de kinks, plus sa vitesse de croissance est grande.

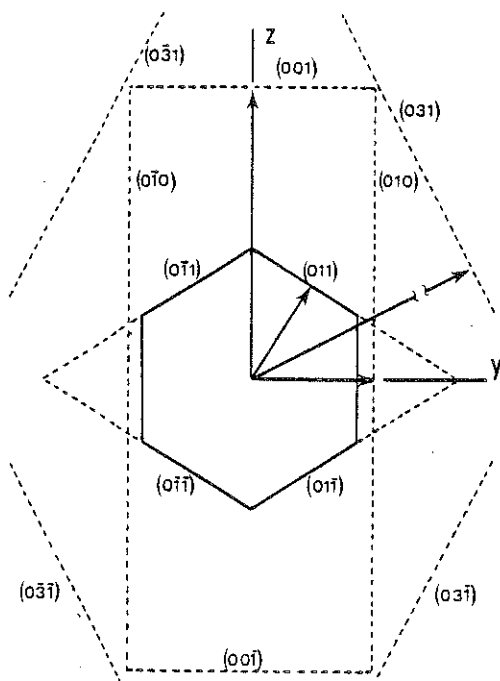


Fig. 2 : Construction de Wulff : Cas du rutile. L'axe de projection est $|100|$. (D'après Felius)

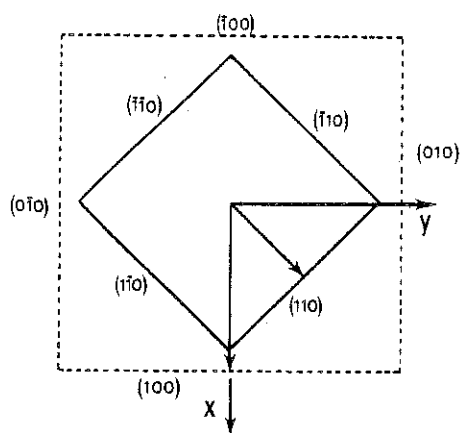


Fig. 3 : Construction de Wulff : Cas du rutile. L'axe de projection est $|001|$. (D'après Felius).

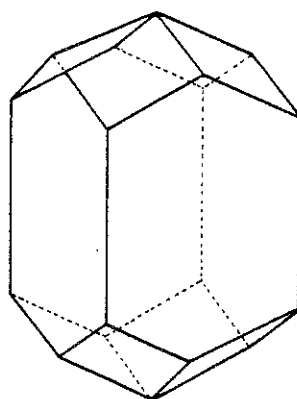


Fig. 4 : Forme d'équilibre du rutile. (D'après Felius).

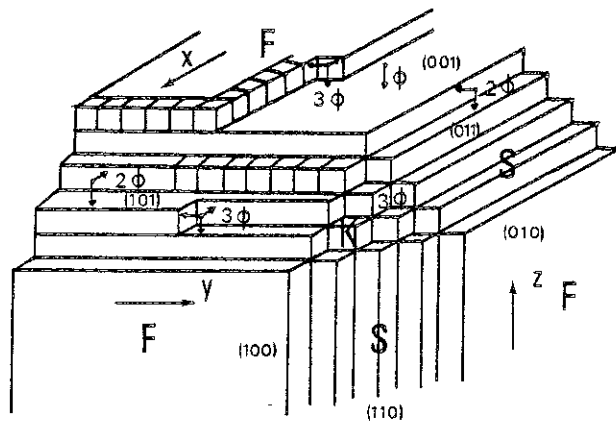


Fig. 5 : Cristal hypothétique où les seules liaisons sont entre faces des petits cubes. Faces F : type {001}. Faces S : type {110} . Faces K : type {111}.

Si l'on se réfère à la figure 5, et si l'on considère que les liaisons sont plus fortes selon l'axe x que selon les deux autres, la formation d'un germe bidimensionnel sur (100) sera plus facile que sur (010) ou (001). La vitesse de croissance normale à (100) sera donc la plus grande. Si on imagine que c'est selon l'axe z que les liaisons sont les plus faibles, il s'ensuit que c'est (001) qui a la vitesse normale la plus faible. En conclusion : plus les liaisons dans une face sont fortes, plus la vitesse de croissance de cette face est petite.

2.1.2. La théorie des P.B.C.

Cette théorie permet de connaître à priori les états de surface d'un cristal et par conséquent sa morphologie théorique.

Un P.B.C. (Periodic Bond Chain) est une chaîne ininterrompue de liaisons fortes qui se répètent périodiquement selon une direction cristallographique donnée. Ces liaisons sont celles qui se forment au cours de la croissance.

Lorsqu'on considère un cristal ayant une structure compliquée on a souvent intérêt à distinguer trois types de P.B.C. :

- le primitif : c'est une chaîne de liaisons qui s'écroule si on lui retire un seul atome ;
- le partiel : c'est un primitif auquel on ajoute les atomes nécessaires pour le rendre stoechiométrique ;
- le complet : c'est un partiel ou une combinaison de plusieurs partiels, donc stoechiométrique et qui, dans une structure centrosymétrique, n'a pas de moment dipolaire perpendiculairement à la direction cristallographique selon laquelle il court.

Si un P.B.C. se trouve entre deux plans (hkl) parallèles et consécutifs on dit qu'il est dans la face (hkl) . Ces plans ne sont pas obligatoirement plats au sens mathématique du terme mais peuvent être ondulés avec une équidistance moyenne appelée épaisseur de tranche en accord avec le groupe spatial du cristal.

Lorsque les P.B.C. sont trouvés, on peut classer les faces selon qu'elles contiennent deux P.B.C. ou davantage, un seul P.B.C., ou zéro P.B.C. Les premières sont planes et s'appellent faces F (flat faces). Elles croissent couche après couche soit par spirale de croissance (fig. 6), soit par germination bidimensionnelle (fig. 7).

Les secondes sont en escalier et s'appellent faces S (stepped faces). Elles croissent par rangées successives, indépendantes les unes des autres (fig. 8). Enfin, les dernières sont entièrement en crans. On les appelle faces K (kinked faces). Elles croissent par incorporation directe des unités de croissance (fig. 9). Il est clair que les faces K sont les plus rapides, les faces F les plus lentes.

Compte tenu des vitesses relatives entre les faces F, S et K, l'aire des faces K diminue toujours au bénéfice des aires des faces F et S qui la bordent. De même, l'aire d'une face S diminue toujours au profit des aires des faces F qui l'entourent. Finalement la forme de croissance la plus stable ne contient que des faces F. A noter que ceci est vrai surtout à faible sursaturation. A forte sursaturation, d'autres effets interviennent et l'apparition de certaines faces S et K devient plus probable.

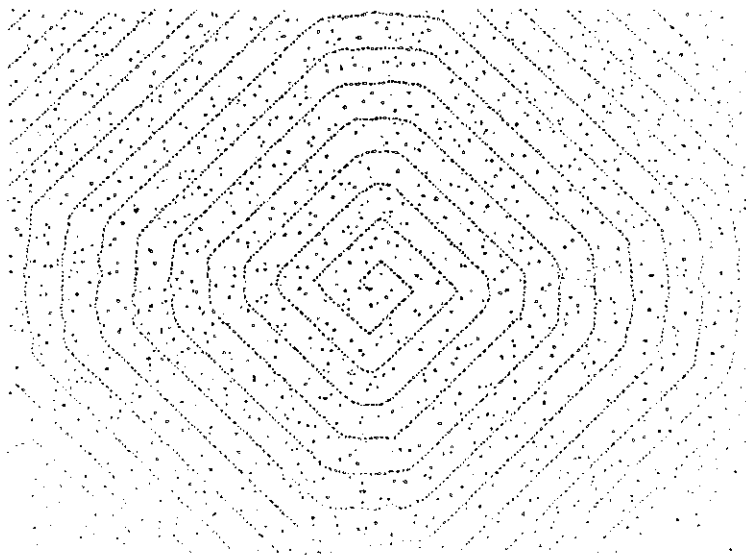


Fig. 6 - Spirale de croissance sur une face (001) de NaCl, mise en évidence par décoration à l'or. (Photo C. Chapon).

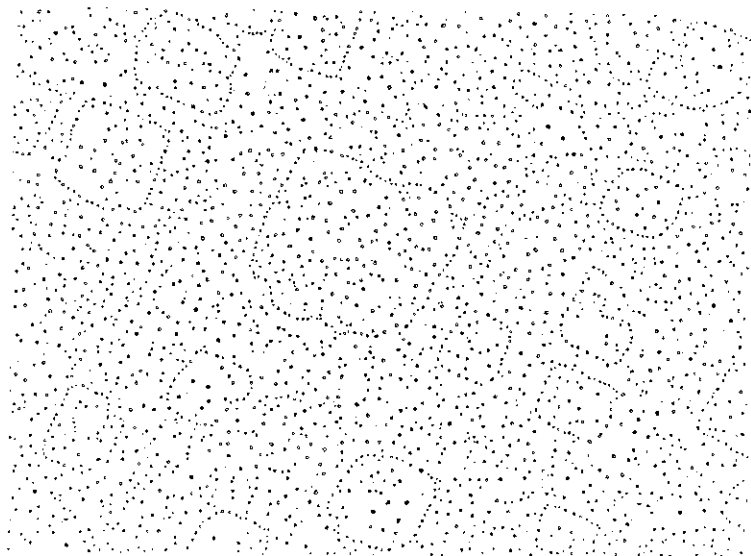


Fig. 7 - Germes bidimensionnels sur une face (001) de NaCl mis en évidence par décoration à l'or. (Photo C. Chapon).

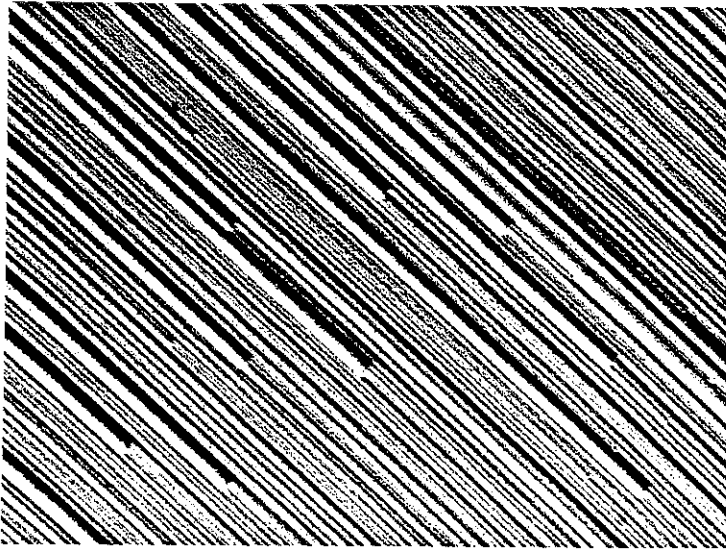


Fig. 8 - Exemple de face S (en escaliers) poussant rangée après rangée : face (110) de NaCl mise en évidence par une réplique platine-carbone. (Photo R. Boistelle).

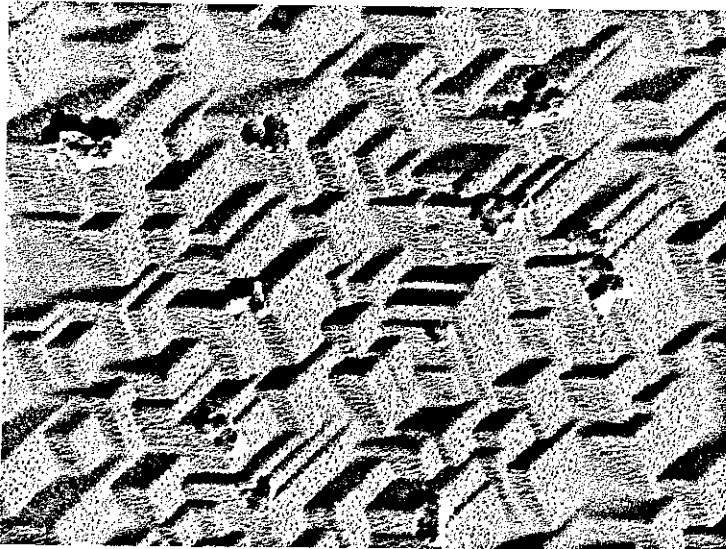


Fig. 9 - Exemple de face K (en crans) poussant par intégration directe des unités de croissance : face (111) de NaCl (dégénérée en facettes (100)) mise en évidence par une réplique platine-carbone. (Photo R. Boistelle).

Un exemple pas trop compliqué est celui du rutile (TiO_2) : groupe spatial $P4_2/mnm$, avec $a = 4,594$ et $c = 2,959$ Å, $Z = 2$. Positions atomiques : 2Ti en $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; 4O en $(x, x, 0)$, $(1-x, 1-x, 0)$, $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2})$ où $x = 0.306$. L'axe hélicoïdal 4_2 et le miroir translatoire n imposent de considérer des tranches d'épaisseur $d_{0,2k,2\ell}$ pour toutes les faces de type $(0k\ell)$ ayant $k+\ell$ impair. L'analyse de la structure par la méthode des P.B.C. peut se résumer ainsi d'après l'étude de R.O. Félius.

Il y a 2 P.B.C. de type $|001|$ équivalents (figure 10). Chacun d'eux est dans la tranche d_{200} , mais dans cette tranche, ils ne sont pas liés entre eux (figure 11). On ne trouve donc pas d'autres P.B.C. dans la tranche. Comme d_{200} ne contient qu'un P.B.C., la face de type $\{100\}$ est S. Par contre dans d_{110} les P.B.C. $|001|$ sont liés entre eux. On peut donc trouver d'autres P.B.C. dans la tranche. Ce sont $|110|$ et $|111|$. Si on fait une projection le long de $|110|$ on voit que ces 2 P.B.C. ne sont connectés que dans la tranche d_{110} .

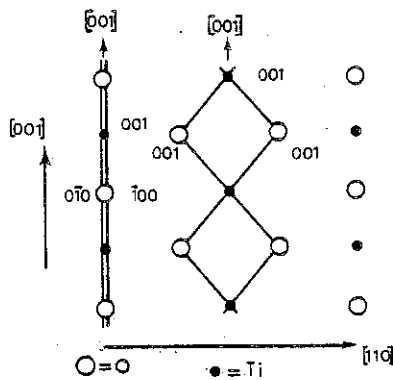


Fig. 10 - Rutile. Tranche d'épaisseur d_{110} montrant les 2 P.B.C. équivalents $[001]$. Projection selon $[110]$. (D'après Felius).

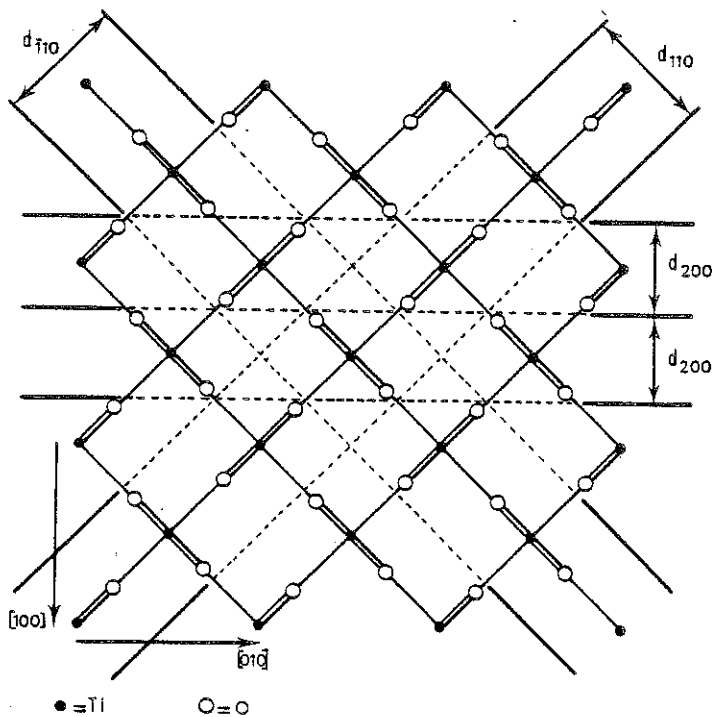


Fig. 11 - Rutile. Projection le long de $[001]$.
(D'après Felius).

Enfin, selon $[111]$ il y a 2 P.B.C. un peu différents. L'un est dans les tranches d_{110} , d_{011} et d_{121} . L'autre est dans d_{011} et d_{101} (qui est équivalent à d_{011}) et dans d_{112} . Dans les tranches d_{121} et d_{112} les P.B.C. ne sont pas connectés → les faces de type $\{121\}$ et $\{112\}$ sont S. Ce n'est que dans d_{011} qu'on trouve deux autres P.B.C.: $[100]$ et $[011]$ mais ils n'amènent pas de nouvelles formes F ou S.

Finalement on a la classification suivante :

F : $\{101\}$, $\{110\}$

S : $\{100\}$, $\{211\}$, $\{112\}$

K : $\{001\}$, $\{111\}$

Le cristal de rutile n'a selon la méthode P.B.C. que des faces de type $\{101\}$ et $\{110\}$. La forme de croissance est ici identique à la forme d'équilibre (figure 4) mais ceci n'est pas une règle générale.

Les choses ne sont cependant pas toujours aussi simples car le choix des P.B.C. peut donner lieu à des incertitudes si l'on ne connaît pas les énergies de liaisons entre atomes, et cela au moins de façon relative. Ceci se produit parfois dans le cas des structures plus complexes comme celui de la struvite $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Plusieurs types de P.B.C. le long de $[100]$ peuvent être pris en considération : ils aboutissent chacun à la génération d'une face (010) ayant une morphologie de surface propre (fig. 12).

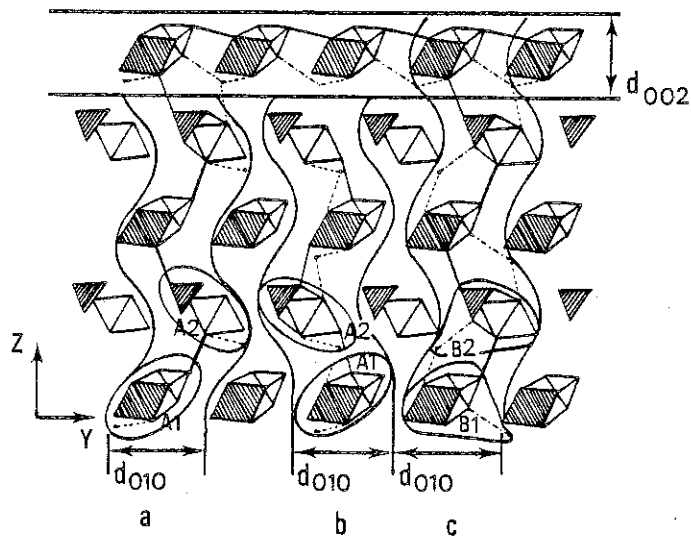


Fig. 12 - Projection de la struvite le long de $[100]$; selon le choix des liaisons on a quatre P.B.C. $[100]$: A1, A3, B1 et B2. (D'après Abbona et Boistelle).

2.2. Défauts et cinétique de croissance

La probabilité pour qu'un cristal contenant 10^{19} à 10^{25} molécules soit parfait est très faible. Ceci est dû à différents facteurs parmi lesquels on peut citer :

- les vitesses de croissance trop grandes,
- la pureté insuffisante des matériaux,
- la présence d'inclusions liquides ou solides,
- la propagation de couches de croissance légèrement désorientées.

Il en résulte que le cristal a des défauts parmi lesquels les dislocations vis jouent un rôle déterminant sur la croissance. Elles sont des sources permanentes de gradins qui se propagent en spirales de croissance (fig. 6) grâce auxquelles la croissance a lieu même à faible sur-saturation. La formation de germes bidimensionnels n'est plus nécessaire. Les molécules qui arrivent sur la face, y migrent, et, si leur libre parcours moyen de diffusion est assez agrand, se fixent le long de l'arête exposée de la dislocation vis (fig. 13). Cette arête exposée se déplace sur une surface hélicoïdale et se retrouve périodiquement à sa position initiale chaque fois qu'une couche entière de molécules a été intégrée au cristal.

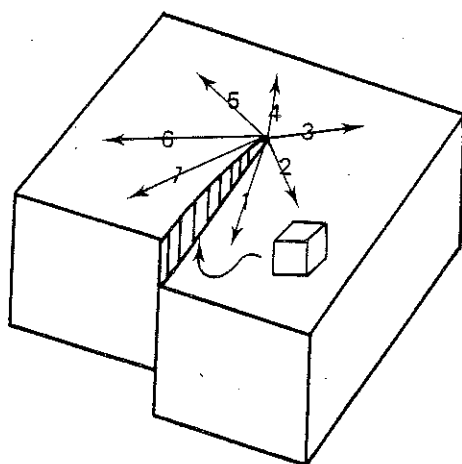


Fig. 13 - Représentation schématique du déplacement de l'arête exposée résultant de la présence d'une dislocation vis.

Il existe toutefois des cas plus complexes résultant du fonctionnement des dislocations vis. Comme les spirales de croissance répètent périodiquement le contenu de l'arête exposée, il peut s'ensuivre par exemple la formation de polytypes ou de macles périodiques polysynthétiques. Un exemple en est donné dans la figure 14 où l'édifice cristallin final résulte de la rencontre latérale de deux cristallites initialement séparés. Au point de contact s'est formée une dislocation à partir de laquelle se développent deux spirales de croissance tournées l'une par rapport à l'autre de 90° environ. Chaque spirale tourne indépendamment de l'autre et la macle périodique polysynthétique qui en résulte n'est formée que d'une seule surface hélicoïdale.

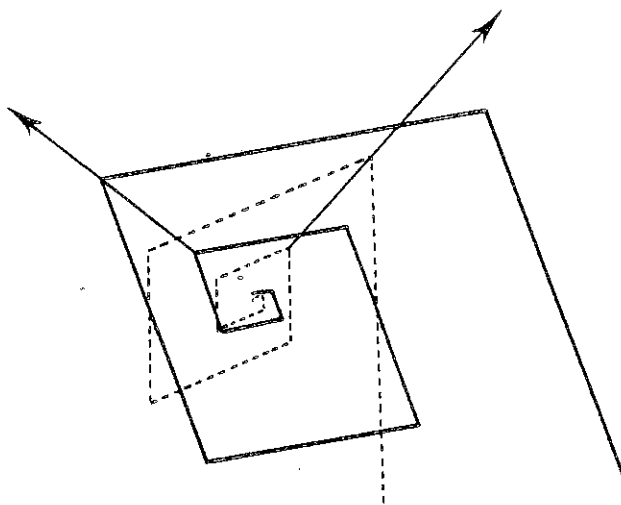


Fig. 14 - Macle périodique polysynthétique observée sur un cristal d'hexatriacontane monoclinique. L'angle de rotation entre les deux spirales de croissance est de 93° . (D'après Boistelle).

La vitesse d'extension latérale des gradins conditionne non seulement la vitesse d'avancement des faces d'un cristal mais aussi la forme extérieure des macles par exemple. Cette vitesse dépend d'un certain nombre de paramètres qui seront passés en revue ultérieurement mais aussi de certaines particularités découlant de la structure.

Ainsi dans les structures à faible symétrie, la vitesse peut dépendre de l'inclinaison des gradins par rapport à la face sur laquelle ils progressent. On peut illustrer le phénomène à l'aide des cristaux de paraffines monocliniques. Sur les faces (001) de ces cristaux, les spirales de croissance sont polygonisées et limitées par quatre gradins $\langle 110 \rangle$. Du fait de la structure monoclinique, deux de ces gradins (fig. 15) forment un angle rentrant avec (001) alors que les deux autres forment un angle saillant. Dans ce cas particulier la vitesse des premiers est supérieure à la vitesse des seconds, $v_1 > v_2$, et il en résulte une spirale de croissance ne présentant qu'un seul plan de symétrie (fig. 16). Les mêmes cristaux s'ils sont obtenus sous la forme orthorhombique exhibent par contre des spirales ayant deux plans de symétrie : dans cette structure, en effet, les gradins de la spirale sont tous les quatre normaux à la face (001).

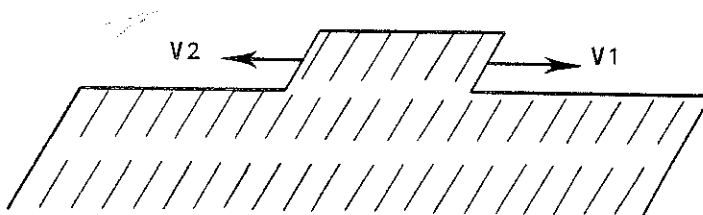


Fig. 15 - Représentation schématique d'une couche de croissance sur la face (001) d'un cristal de paraffine monoclinique.

A noter également que l'anisotropie des vitesses des gradins peut engendrer un effet d'entraînement des gradins lents par les gradins rapides. Un exemple en est donné également dans le cas du polytype à 180° des paraffines monocliniques à longues chaînes. Ce polytype correspond à un empilement de couches monocliniques tournées l'une par rapport à l'autre de 180° par rotation autour d'un axe normal à (001). Dans ce cas, lorsque les couches sont incomplètes

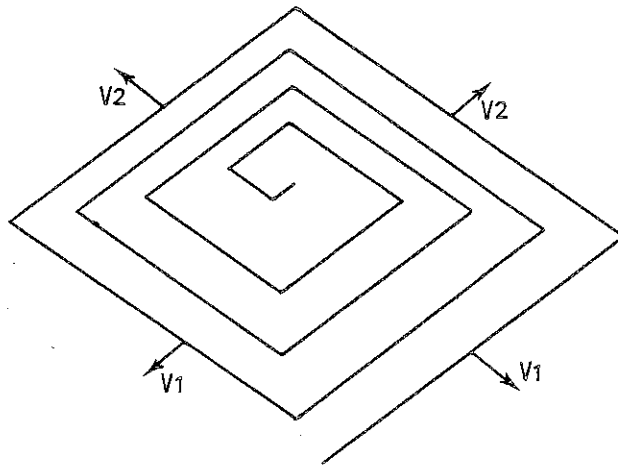


Fig. 16 - Spirale de croissance asymétrique résultant de l'anisotropie des vitesses d'extension latérale des gradins, $v_1 > v_2$. (D'après Boistelle et Aquilano).

(fig. 17a), il arrive que le gradin $\langle 110 \rangle$ rapide d'une couche supérieure rattrape le gradin $\langle 110 \rangle$ lent d'une couche inférieure (fig. 17b). Il y a alors formation d'un front de croissance commun (fig. 17c) : il y a un nouvel angle rentrant et formellement on pourrait dire que le gradin rapide entraîne le gradin lent. Le front de croissance a une vitesse v_3 telle, $v_2 < v_3 < v_1$, que le gradin lent finit par être décroché.

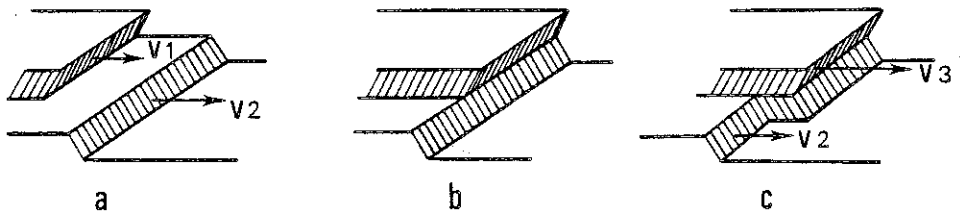


Fig. 17 - Formation d'un front de croissance commun dû au rattrapage d'un gradin lent par un gradin rapide. (D'après Aquilano).

Il est clair que l'on ne peut pas espérer obtenir des vitesses de croissance très reproductibles si l'état de surface des cristaux est très différent du fait de la présence ou de l'absence de spirales entrelacées.

3 - INFLUENCE DU MILIEU DE CROISSANCE

3.1. Sursaturation

On réalise des solutions sursaturées, par refroidissement (ou réchauffement) de la solution, par addition d'un précipitant, par mélange de solutions, ainsi que par variation du pH.

Lorsqu'on parle de sursaturation, on pense évidemment à la sursaturation nominale. En solution, faute de technique de mesure directe, il est très difficile d'évaluer la sursaturation réelle au voisinage du cristal et impossible de la connaître au voisinage des différentes faces.

En appelant C la concentration de la solution, et C_s la concentration d'équilibre, on définit :

$$\begin{aligned}\Delta C &= C - C_s && : \text{sursaturation} \\ \beta &= C/C_s && : \text{degré de dépassement} \\ \sigma &= \beta - 1 = \frac{C - C_s}{C_s} && : \text{sursaturation relative (dans le cas de} \\ &&& \text{faible sursaturation, on fait l'approximation } \sigma = \ln C/C_s).\end{aligned}$$

On devrait définir la sursaturation par rapport aux activités du fait que la différence des potentiels chimiques entre solution sursaturée et cristal s'écrit : $\Delta\mu = \mu_{\text{sol}} - \mu_{\text{crist}} = kT \ln a/a_s$.

Dans la pratique, on remplace souvent les activités par les concentrations en posant le coefficient d'activité égal à 1.

Les concentrations s'expriment en fraction molaire, en molarité ou en molalité.

3.2. Diffusion et convection

Les effets respectifs de la diffusion et de la convection ont été mis en évidence par des expériences dans un tube capillaire (B. Simon). Ce tube, terminé par un réservoir de volume important, est rempli

d'une solution aqueuse saturée en NaClO_3 à 20°C . On s'arrange pour qu'au fond du capillaire il n'y ait qu'un seul cristallite dont on mesure la vitesse de croissance ou de dissolution (fig. 18).

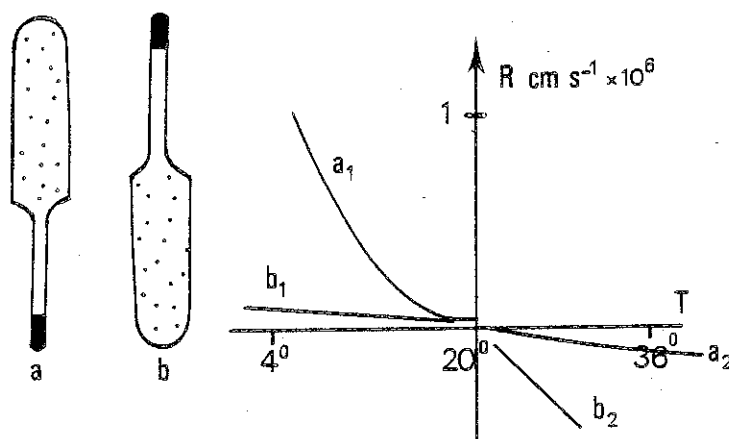


Fig. 18 - Croissance et dissolution dans un tube capillaire (D'après Simon).

Les résultats sont très différents selon la disposition de l'ensemble réservoir-tube.

- a_1 : si on refroidit la solution il y a croissance, appauvrissement en soluté près du cristal, diffusion et convection de haut en bas due à la pesanteur, d'où croissance rapide.
- a_2 : si on chauffe la solution, il y a dissolution accumulation de soluté près du cristal, diffusion lente sans convection vers le haut, d'où dissolution lente.
- b_1 : si on refroidit la solution, il y a croissance, appauvrissement en soluté au voisinage du cristal, diffusion lente sans convection vers le haut, d'où croissance lente.
- b_2 : si on chauffe la solution, il y a dissolution, diffusion avec convection vers le bas sans accumulation de soluté près du cristal, d'où dissolution rapide.

3.3. Flux de solution

La cinétique de croissance d'un cristal dépend aussi beaucoup de la vitesse d'écoulement de la solution à son voisinage. La figure 19 concerne la croissance d'un cristal d'alun de potassium (Garside).

De façon évidente, la vitesse de croissance R du cristal augmente en fonction de la vitesse de circulation U de la solution jusqu'à une valeur limite dépendant de la sursaturation nominale. Ceci signifie que R est d'abord limitée par la diffusion volumique (du soluté vers le cristal) puis par la réaction de surface la plus lente.

$$R_V = k_V U^{1/2} (c - c_i), \text{ puis } R_S = k_S (c_i - c_S)^n$$

k_V et k_S sont les constantes cinétiques, c , c_i et c_S sont les concentrations loin du cristal, à l'interface cristal-solution et à saturation respectivement. L'exposant n varie de 1 à 3 en général ; il devrait théoriquement avoir les valeurs 1 ou 2 (chapitre 4.2).

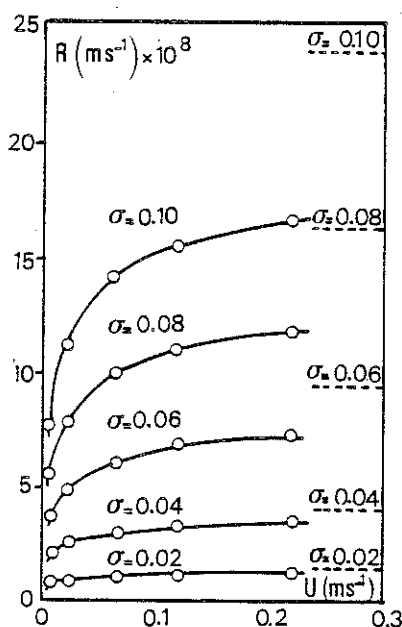


Fig. 19 - Vitesse de croissance R de l'alun de potassium, à 32°C, à différentes sursaturations nominales σ constantes, en fonction de la vitesse U de la solution. (D'après Garside et al.).

Lorsqu'on atteint le plateau des courbes, $R_V = R_S$ et alors :

$$\frac{R}{U^{1/2}} = k_V (c - c_S) - \frac{k_V}{k_S^{1/n}} R^{1/n}$$

L'intérêt de cette relation semi-empirique est que l'on a pu éliminer c_i qui est inconnu. De plus, le report de $R/U^{1/2}$ en fonction de $R^{1/n}$ (fig. 20) permet de trouver les valeurs maximales de R lorsque $U \rightarrow \infty$. Ce sont ces valeurs qui dépendent du processus de surface le plus lent.

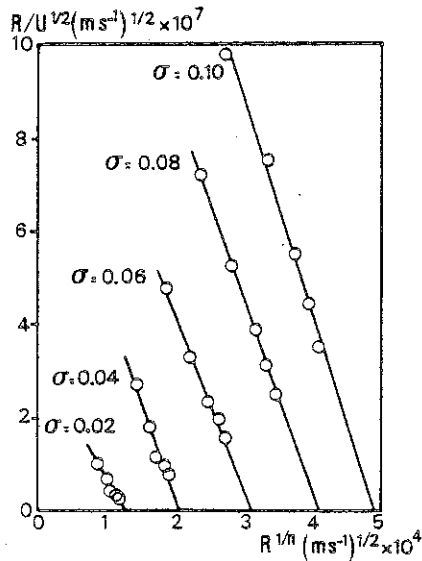


Fig. 20 - Recherche par extrapolation des vitesses de croissance maximale à vitesse de circulation de la solution infinie. (D'après Garside et al.).

3.4. Solvatation

Le solvant influe aussi sur la vitesse de croissance d'un cristal, car il réalise des liaisons plus ou moins fortes soit avec le soluté, soit avec le cristal. Ceci a été montré (Bliznakov) en comparant les énergies d'activation de croissance de KI, KCl et KBr (figure 21).

Ces trois sels ont le potassium en commun. A sursaturations égales, on constate que quelle que soit la température, la vitesse de KI est toujours supérieure à celle de KBr et KCl. De plus, il y a une relation directe entre les énergies d'activation de croissance et les énergies de déshydratation des ions I^- , Br^- et Cl^- . Plus les

dernières sont faibles, plus les premières sont faibles et plus la vitesse de croissance est grande.

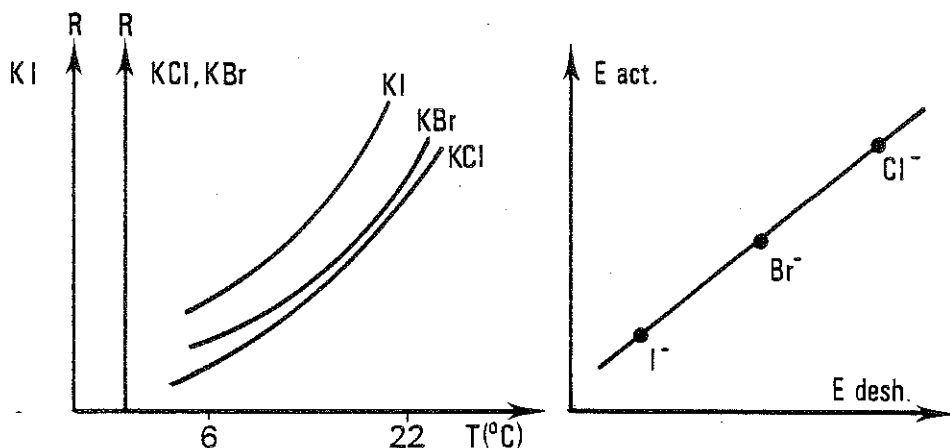


Fig. 21 - Vitesse de croissance de KI, KBr et KCl à différentes températures. Relation entre énergies de déshydratation des ions et énergies d'activation de croissance. (D'après Bliznakov).

3.5. Autres facteurs

Le milieu de croissance intervient aussi, par exemple, par l'intermédiaire de son pH qui change la nature des ions en solution. Leur adsorption sur les différentes faces du cristal s'en trouve donc modifiée. La cinétique de croissance, donc les réactions à l'interface, peut dépendre aussi de la présence d'ions complexes. Ainsi, le magnésium, en solution aqueuse, est toujours entouré octaédriquement par 6 molécules d'eau. Les octaèdres $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ sont intégrés tels quels dans la structure des cristaux de struvite ($\text{NH}_4 \text{ Mg PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), mais ils doivent perdre 3 molécules d'eau pour entrer dans la structure de la newberyite ($\text{H Mg PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) qui se forme aussi à pH plus bas.

Enfin, le milieu agit aussi sur la croissance des cristaux par l'intermédiaire des impuretés qu'il contient (chapitre 5).

4 - CROISSANCE PAR REACTIONS DE SURFACE

On se limite au cas des faces de type F qui poussent couche après couche.

4.1. *Croissance par germination bidimensionnelle*

C'est le cas des cristaux parfaits. Pour qu'une face parfaitement plane puisse avancer, il faut que les UC (Unité de Croissance) qui s'adsorbent se rencontrent et coalescent en un germe bidimensionnel (figure 22). Comme les UC sont faiblement liées à la face, la probabilité de désorption est grande. L'énergie mise en jeu pour former un germe est :

$$\Delta G = - i \Delta \mu + L \rho$$

où i est le nombre d'UC dans le germe et ρ l'énergie spécifique de liaison du germe. Dans le cas du modèle de la figure 22 où l'énergie d'interaction entre premiers voisins est ϕ , on a :

$$\Delta G = - n^2 \Delta \mu + 4 n a \frac{\phi}{2a}$$

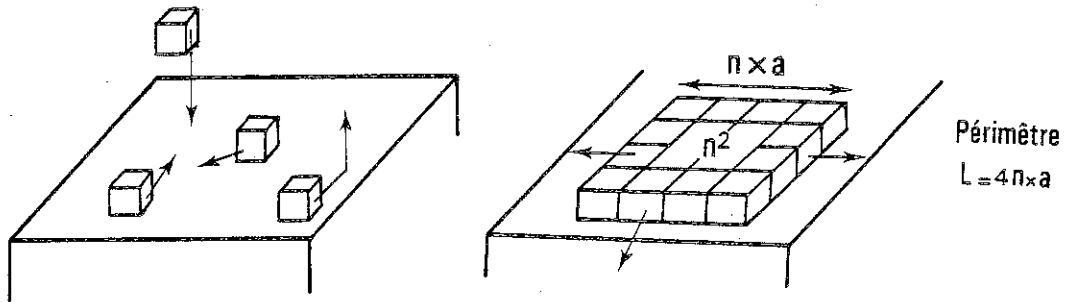


Fig. 22 - Représentation schématique de la formation d'un germe bidimensionnel sur une face.

Pour former un germe de taille critique il faut (figure 23) :

$$\Delta G^* = \frac{\phi^2}{\Delta \mu}$$

et ce germe contient le nombre critique d'UC

$$n^* = \frac{\Phi}{\Delta \mu}$$

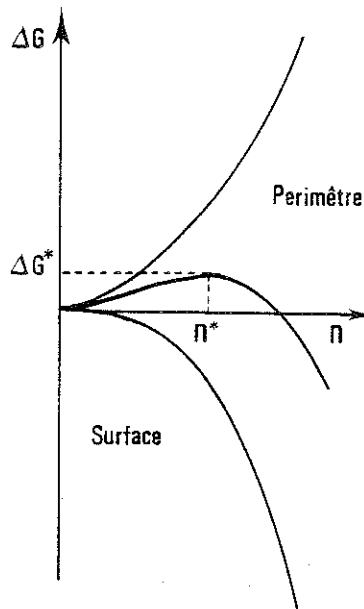


Fig. 23 - Energie d'activation de germination bidimensionnelle en fonction du nombre d'Unités de Croissance du germe.

Ce germe est en équilibre instable ; si on lui ajoute une UC il croît spontanément, mais si on lui en retire une, il disparaît tout aussi spontanément. La figure 24 montre l'influence de la température ($T_1 > T_2$) sur ΔG^* et n^* .

La fréquence de germination bidimensionnelle (nombre de germes formés par unité de surface et de temps) est de la forme :

$$J = n_s \nu \exp - \frac{\Delta G^*}{k T}$$

où n_s est le nombre d'UC adsorbées par unité d'aire et ν la fréquence à laquelle le germe critique n^* devient surcritique $n^* + 1$.

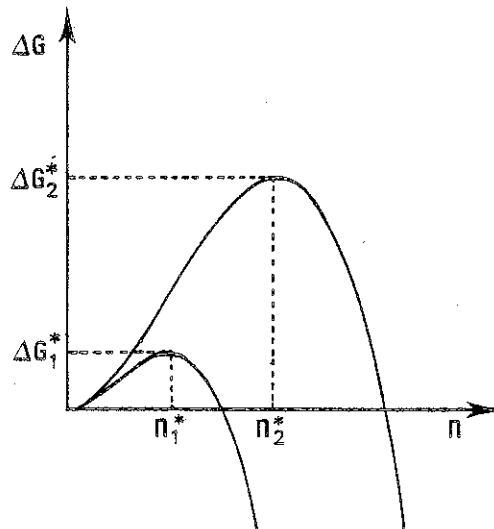


Fig. 24 - Variation de ΔG et n pour deux températures $T_1 > T_2$

Deux mécanismes de croissance sont alors possibles :

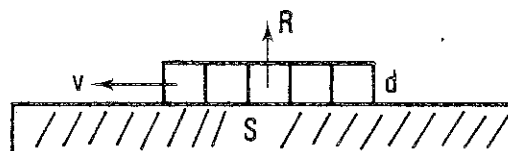


Fig. 25 - Mécanisme monogerm.

- *Mécanisme monogerm* : la vitesse v latérale (figure 25) des couches de croissance est grande. Chaque germe a le temps de recouvrir entièrement la face avant la formation d'un nouveau germe. La vitesse normale de la face R est alors : $R = dSv$.
 d et S étant respectivement la hauteur du germe et l'aire de la face.
- *Mécanisme polygerme* : l'extension latérale des couches est lente et plusieurs germes se développent en même temps (fig. 26). Dans ce cas :

$$R = dv^{2/3} j^{1/3} \sim K \sigma^{5/6} \exp - \frac{\Delta G^*}{kT} = K \sigma^{5/6} \exp - \frac{\Phi^2}{(kT)^2} \ln C/C_s$$

où K est un coefficient cinétique indépendant de σ .

On suppose être ici dans le cas du modèle de la figure 22 où toutes les lisières du germe se déplacent à la même vitesse.

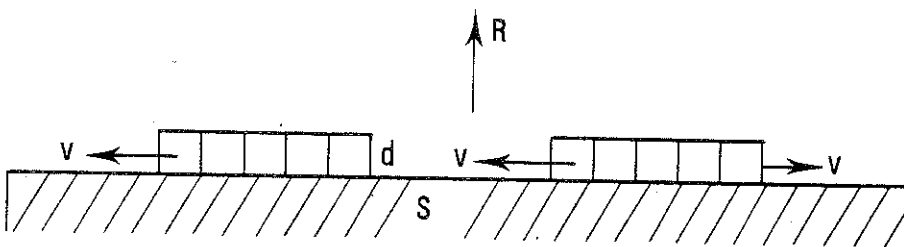


Fig. 26 - Mécanisme polygerme.

Le mécanisme de croissance par germination bidimensionnelle entraîne le fait que la vitesse de la face est nulle dans un domaine relativement grand de sursaturation (figure 27) ; ceci peut être le cas jusqu'à 30 ou 50 % de sursaturation. Au-delà de cette valeur critique, R augmente brutalement. Pratiquement, il est très difficile de maîtriser la croissance dans ces conditions. On peut remarquer aussi que les cristaux poussent à des sursaturations bien plus faibles que celles indiquées ci-dessus. Il doit donc exister d'autres mécanismes de croissance bien plus fréquents que celui qui vient d'être décrit.

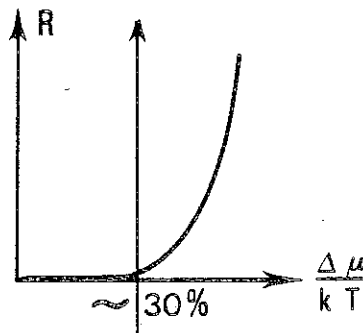


Fig. 27 - Aspect des courbes vitesse de croissance en fonction de la sursaturation.

4.2. Croissance par dislocation

Ce sont Burton, Cabrera et Frank qui les premiers ont décrit, dans ce que l'on appelle à présent la théorie BCF, le mécanisme de croissance par spirale et donné la première formulation de la vitesse de propagation des gradins. Ultérieurement, cette théorie a été reconsidérée par Chernov, Bennema et complétée et généralisée par Gilmer, Ghez et Cabrera.

A une sursaturation donnée, les gradins ont une vitesse latérale v et une équidistance y_0 qui sont les mêmes pour tous. Ceci suppose implicitement que les gradins ont tous la même hauteur d (figure 28).

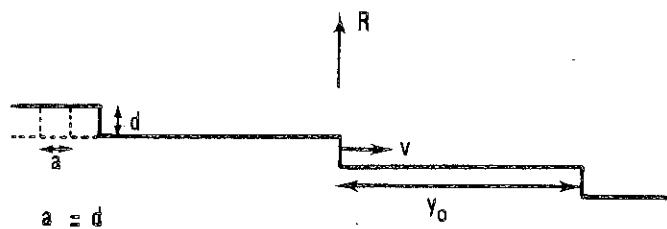


Fig. 28 - Train de gradins équidistants sur une face.

La vitesse d'une face où se propage une séquence de gradins parallèles est alors :

$$R \approx \frac{v d}{y_0}$$

ce qui est simple, mais tout le problème consiste à formuler v , les choses étant un peu plus aisées pour y_0 . Si on se limite à une seule spirale dont le facteur de forme est c' :

$$y_0 = c' r^* \quad \text{et} \quad r^* = \frac{c' \lambda a}{\Delta \mu}$$

r^* est le rayon du germe critique bidimensionnel qui existerait à la sursaturation $\Delta \mu$, l'énergie libre spécifique de lisière λ devant être exprimée ici par molécule et non par unité de longueur. Quant à la différence des potentiels chimiques entre phases sursaturée et saturée, on l'approxime souvent lorsque la sursaturation n'est pas trop forte par :

$$\Delta \mu = kT \ln c/c_s \sim kT\sigma \quad \text{où} \quad \sigma = \frac{c-c_s}{c_s}$$

Il est évident que les gradins d'une spirale de croissance sont d'autant plus serrés, donc R d'autant plus grand, que T et σ sont plus grands.

4.2.1. Modèle et paramètres

On décrit ici très brièvement la théorie la plus élaborée qui est celle de Gilmer, Ghez et Cabrera et qui permet de retrouver certaines formulations antérieures et postérieures en tant que cas particuliers.

La vitesse v d'étalement d'un gradin, donc R , dépend :

- de la diffusion des UC dans le volume de la solution,
- de la vitesse d'échange des UC entre la solution et la surface (couche adsorbée),
- de la vitesse de diffusion superficielle,
- de la vitesse d'incorporation dans les kinks.

On considère chaque gradin comme une ligne de puits où disparaissent les UC, que les champs de diffusion autour des gradins et des kinks sont symétriques et que le système est toujours dans un état stationnaire. Enfin, à une certaine distance δ (épaisseur de la couche limite) la concentration de la solution n'est plus affectée par la croissance du cristal et sa valeur est égale à la concentration nominale.

Quelques symboles nécessaires pour la suite :

n_{so}	: nombre d'UC adsorbées à l'équilibre/cm ²
N_o	: nombre d'UC dans la solution/cm ³
$D_{sdiff.}$	: coefficient de diffusion superficiel
$D_{vdiff.}$	: coefficient de diffusion volumique
a	: longueur d'une UC dans le cristal
ΔG	: énergie libre d'activation
τ	: temps de relaxation ($\tau = \nu^{-1} \exp. \Delta G/kT$)
ν	: fréquence
$\tau_{desolv.}$	: de désolvatation d'une UC
τ_{des}	: de désorption
τ_k	: d'entrée dans le kink
$\tau_{vdiff.}$	: de diffusion volumique
$\tau_{sdiff.}$	: de diffusion superficielle
Λ	: longueur que doit parcourir une UC pour passer de la solution à la surface ($\Lambda = a \tau_{desolv} / \tau_{vdiff}$)
x_s	: libre parcours moyen de diffusion superficielle
x_o	: distance entre les kinks dans un gradin
Λ_s	: longueur décrivant la cinétique d'échange des UC entre un gradin et la surface ($\Lambda_s = \frac{1}{2} a \tau_k / \tau_{sdiff}$)
Ω	: volume d'une UC dans le cristal
n_{so}	: $n_{so} = n_o \exp - \Delta G_{ks}/kT$, expression approchée où n_o est le plus grand nombre de sites d'adsorption possibles/cm ² et ΔG_{ks} l'enthalpie libre pour faire passer une UC du kink à la surface.

Les UC dans la couche adsorbée sont supposées être en équilibre dynamique avec les UC contenues dans une couche d'épaisseur ℓ de solution adjacente à la face du cristal : ℓ est le libre parcours moyen d'une UC dans la solution mais on pose $\ell = a$, la dimension de l'UC dans le cristal. Le nombre d'UC qui quittent par unité de temps et de surface une face est égal au nombre d'UC qui y entrent :

$$\frac{n_{so}}{\tau_{des}} = \ell \frac{N_o}{\tau_{desolv}} = \frac{D_{vdiff}}{\Lambda} N_o$$

où D_{vdiff}/Λ est la vitesse à laquelle les molécules entrent dans la cou-

che adsorbée. Seules les UC qui tombent sur la face à une distance inférieure à x_s d'un gradin ont une chance d'être piégées par celui-ci (figure 29). De plus, elles doivent migrer le long du gradin et trouver un kink pour être incorporées au cristal.

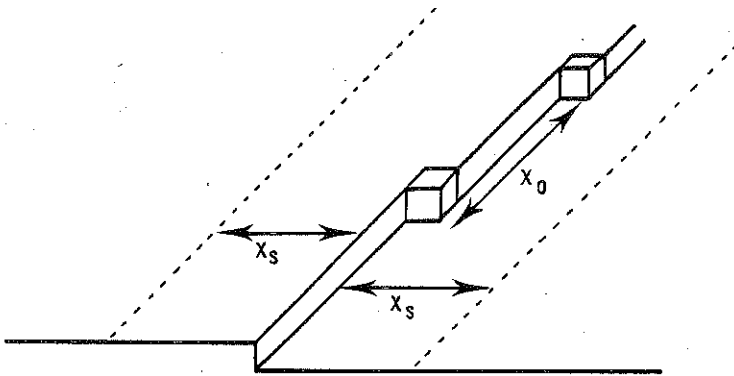


Fig. 29 - Bande utile de largeur $2x_s$ près du gradin et distance x_0 entre kinks.

Le libre parcours moyen de diffusion superficielle est :

$$x_s = (D_{\text{sdiff}} \tau_{\text{des}})^{1/2}$$

et le coefficient de diffusion superficielle sous une autre forme est :

$$D_{\text{sdiff}} = a^2 / \tau_{\text{sdiff}}$$

d'où il sort que :

$$x_s = a \exp \left(\frac{\Delta G_{\text{des}} - \Delta G_{\text{sdiff}}}{2kT} \right)$$

Quant à $D_{\text{sdiff}}/a_s = 2a/\tau_k$, c'est la vitesse à laquelle les UC entrent dans le gradin. Cette vitesse est d'autant plus faible que le temps de relaxation pour entrer dans le kink est grand.

4.2.2. Vitesses de croissance

L'équation la plus générale établie par Gilmer, Ghez et Cabrera tient compte de tous les paramètres cités ci-dessus. Comme l'indiquent les auteurs, on arrive à une relation un peu plus maniable en supposant $x_s \ll \Lambda$. Ceci n'est pas une hypothèse très hardie, car il est bien probable qu'en solution, la longueur de diffusion superficielle est toujours inférieure à la distance à parcourir pour entrer dans la couche d'adsorption.

Compte tenu de cette simplification, la vitesse d'avancement d'une face est :

$$R = \frac{N_0 \Omega D_{\text{vdiff}} \sigma}{\Lambda + \delta + \Lambda \Lambda_s \frac{y_0}{x_s^2} + \Lambda \left| \frac{y_0}{2x_s} \coth \left(\frac{y_0}{2x_s} \right) - 1 \right|}$$

Les quatre termes au dénominateur, qui sont tous des longueurs, représentent respectivement la résistance de la réaction d'adsorption, la résistance dans la couche non agitée, la résistance pour entrer dans les grains et la résistance de la diffusion superficielle. Divers cas sont alors possibles selon les valeurs relatives de ces quatre résistances, mais, toutes choses égales par ailleurs, on voit que R est d'autant plus grande que la concentration N_0 en UC (solubilité environ) est plus grande. Enfin, on remarque que la sursaturation relative σ intervient au numérateur mais aussi au dénominateur dans y_0 .

A) Si $\Lambda \gg \delta$, l'équation générale devient :

$$R = \frac{N_0 \Omega D_{\text{vdiff}} \sigma}{\Lambda} \frac{1}{\left| \frac{\Lambda_s y_0}{x_s^2} + \frac{y_0}{2x_s} \coth \frac{y_0}{2x_s} \right|}$$

équation trouvée aussi par Chernov et qui inclut la théorie BCF.

On peut aussi écrire cette relation sous la forme :

$$R = \frac{N_0 \Omega D_{\text{vdiff}} \sigma}{\Lambda} \frac{1}{\left| 1 + 2 \frac{\Lambda_s}{x_s} \tanh \frac{y_0}{2x_s} \right|} \frac{2x_s}{y_0} \tanh \frac{y_0}{2x_s}$$

Si on explicite y_0 , on a alors 2 possibilités selon le rapport Λ_s/x_s

- Si $\Lambda \gg x_s$:

$$R = \frac{N_0 \Omega D_{\text{vdiff}}}{\Lambda} \frac{x_s^2}{\Lambda_s} \frac{kT}{c' \lambda a} \sigma^2$$

On a une loi de croissance où la vitesse de croissance varie de façon parabolique avec la sursaturation.

- Si $\Lambda_s \ll x_s$:

$$R = \frac{N_0 \Omega D_{\text{vdiff}}}{\Lambda} \frac{2x_s kT}{c' \lambda a} \tanh \left(\frac{y_0}{2x_s} \right) \sigma^2$$

Comme $N_0 D_{\text{vdiff}}/\Lambda = n_{\text{so}} D_{\text{sdiff}}/x_s^2$, la relation précédente peut s'écrire

$$R = 2n_{\text{so}} \frac{D_{\text{sdiff}}}{x_s} \Omega \frac{kT}{c' \lambda a} \tanh \left(\frac{y_0}{2x_s} \right) \sigma^2$$

Cette équation est l'équation BCF qui prévoit que la vitesse de croissance de la face dépend de la diffusion superficielle. A faible sursaturation ($y_0 \gg x_s$) le terme $\tanh \left(\frac{y_0}{2x_s} \right)$ vaut 1 et la vitesse de croissance varie de façon parabolique avec la sursaturation. A forte sursaturation ($y_0 \ll x_s$) on a :

$$\tanh \frac{y_0}{2x_s} \sim \frac{y_0}{2x_s} = \frac{c' \lambda a}{kT \sigma 2x_s}, \quad \text{d'où}$$

$$R = n_{\text{so}} \frac{D_{\text{sdiff}}}{x_s^2} \Omega \sigma$$

La vitesse de croissance varie de façon linéaire avec la sursaturation. L'intersection entre lois parabolique et linéaire se fait à la valeur $\sigma = c' \lambda a / 2kT x_s$.

L'équation originale de BCF prévoit encore une possibilité supplémentaire en introduisant au numérateur de l'équation générale un facteur de retard $\zeta \leq 1$. Dans les deux équations de R précédentes, on a supposé que

ce facteur valait 1. Ce facteur rend compte de la difficulté qu'ont les UC à entrer dans les kinks. Il s'écrit :

$$\zeta = \left| 1 + \frac{D_{sdiff} \tau_k}{a x_s} \tanh \left(\frac{y_0}{2x_s} \right) \right|^{-1}$$

S'il y a accumulation des UC devant les kinks, leur vitesse d'intégration sera le facteur dominant et :

$$R = \frac{2n_{so} \Omega kT}{\tau_k c' \lambda} \sigma^2$$

On a à nouveau une loi parabolique mais non suivie d'une loi linéaire.

B) Si $\Lambda \ll \delta$ (et $\Lambda_s \ll x_s$) la croissance est perturbée par la couche limite et l'équation générale se transforme en :

$$R = \frac{N_0 \Omega D_{vdiff}}{\Lambda} \left| \frac{\sigma}{\frac{\delta}{\Lambda} + \frac{y_0}{2x_s} \coth \frac{y_0}{2x_s}} \right|$$

A faible sursaturation ($\delta/\Lambda \ll y_0/2x_s$) et

$$R = \frac{N_0 \Omega D_{vdiff} 2 kT}{c' \lambda a} \frac{x_s}{\Lambda} \sigma^2$$

La loi de croissance est parabolique et c'est le rapport x_s/Λ qui va déterminer la vitesse.

A faible sursaturation ($\delta/\Lambda \gg y_0/2x_s$) et

$$R = \frac{N_0 \Omega D_{vdiff}}{\delta} \sigma$$

qui est une loi linéaire déjà trouvée par BCF dans le cas du mécanisme de croissance limité par la diffusion volumique.

Dans les deux cas précédents, on a supposé δ/Λ très différent de 1. Si, par contre δ/Λ est du même ordre de grandeur que 1 et $y_0/2x_s \ll 1$,

$$R = \frac{N_0 \Omega D_{vdiff}}{\delta + \Lambda} \sigma$$

Ceci correspond au cas où $y_0 \rightarrow 0$. La face du cristal atteint alors sa vitesse maximale puisque tout site de la surface est un puits où disparaissent les UC. Il n'y a donc pas de diffusion superficielle et R est seulement proportionnel au flux qui arrive normalement à la surface.

4.2.3. Choix du mécanisme de croissance

- On mesure les courbes $R(\sigma)$ à différentes températures de cristallisation constantes. A noter que l'effet de la température peut être énorme : R environ 10 fois plus grand pour seulement 10°C de différence dans le cas des faces (110) des paraffines.
- Supposons qu'à chaque température de cristallisation, on ait $R = b \sigma^n$ où b est le coefficient cinétique dépendant de T . Le report de $\ln R$ en fonction de $\ln \sigma$ permet d'obtenir n avec une bonne précision.
- Si $n = 2$ ou $n \sim 2$, le report de $R^{1/2}$ en fonction de σ permet d'obtenir b avec précision et les déviations standards.
- Enfin, le report de $\ln b$ en fonction de l'inverse des températures de cristallisation permet de voir l'autoconsistance de la loi de croissance en fonction de la température. Mais on en tire surtout l'enthalpie de cristallisation expérimentale E_{exp} à partir de laquelle on peut espérer remonter au mécanisme de croissance.
- On considère toutes les équations $R = b \sigma^n$ possibles et par dérivation de $\ln b$ en fonction de $1/T$ on obtient l'enthalpie de cristallisation théorique E_c puisque

$$- R(\partial \ln b / \partial (1/T)) = E_c$$
- On calcule le plus grand nombre possible de paramètres enthalpiques. Sont-ils du bon ordre de grandeur ? On calcule E_c correspondant à toutes les équations.
- On compare les différentes valeurs de E_c et E_{exp} .
- Le mécanisme le plus probable est celui pour lequel $E_c \sim E_{\text{exp}}$. En réalité, on arrive souvent à éliminer plusieurs mécanismes mais il reste aussi souvent une ambiguïté entre 2 ou 3 d'entre eux.

V - EFFETS DES ADDITIFS SUR LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE

On emploie ci-dessous indistinctement le terme impureté pour désigner soit une impureté réelle et parfois indésirable dans le milieu de croissance, soit un additif qui est un compagnon de cristallisation dont les effets sont bénéfiques.

5.1. Aspect des courbes de cinétique

Sauf cas exceptionnel, la présence d'une impureté ne change pas l'allure générale des courbes $R(\sigma)$ obtenues en milieu pur. Par contre, la régularité des phénomènes est souvent perturbée.

5.1.1. Cinétiques réversibles

De façon tout à fait habituelle on a, pour des concentrations croissantes en impuretés, des courbes $R(\sigma)$ décalées de plus en plus vers les fortes sursaturations (figure 30). Si l'on se place à concentration en impureté constante et si on fait varier σ , on reste, sauf incident, toujours sur la même courbe. Ceci implique que le déplacement d'une face est constant au cours du temps si les conditions expérimentales sont constantes.

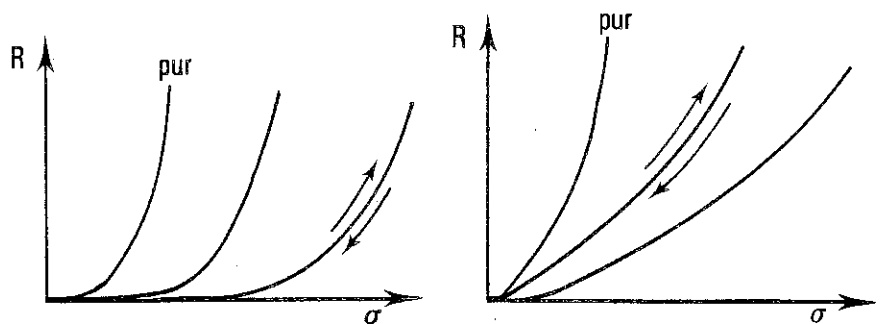


Fig. 30 - Cinétiques réversibles. Les courbes restent exponentielles ou paraboliques : par variation de σ , R suit la même courbe.

5.1.2. Cinétiques fluctuantes

Le déplacement de la face n'est pas constant au cours du temps (figure 31) et il peut même y avoir arrêt de la croissance pendant des laps de temps plus ou moins longs. Néanmoins, lorsque la croissance reprend, c'est souvent avec la même vitesse. On aura donc une sorte de vitesse moyenne mais il faut noter que ce processus est très néfaste à la qualité des cristaux (défauts de surface et de volume, inclusions liquides ou d'impuretés).

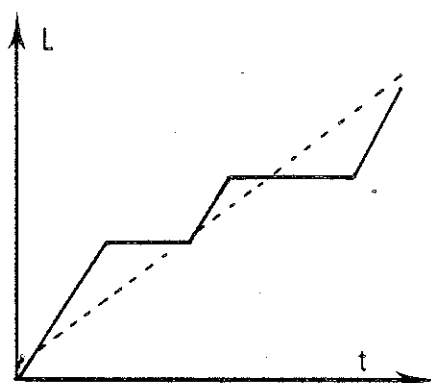


Fig. 31 - Cinétique fluctuante ; la face avance par à coups.

Ce genre de phénomène s'observe surtout lorsque les impuretés s'adsorbent fortement par plusieurs points d'ancrage ; il s'agit donc essentiellement des molécules à longues chaînes comme les tensioactifs et les copolymères. Deux types de diagrammes $R(\sigma)$ résultent des cinétiques fluctuantes (figure 32).

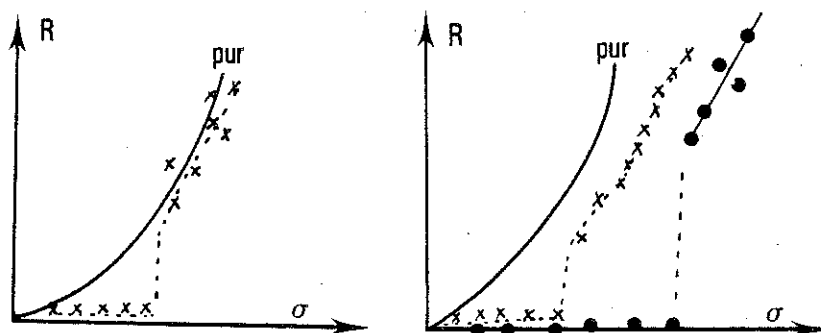


Fig. 32 - Aspects des courbes $R(\sigma)$ lorsque la croissance est irrégulière.

- a) La croissance est bloquée dans un domaine de sursaturation qui peut être très important selon la qualité de l'impureté. Lorsque la croissance démarre, on rejoint la courbe du milieu pur. Ceci signifie qu'il faut surmonter une sursaturation critique dépendant de la concentration en impureté. Au-delà, la vitesse de croissance est suffisamment grande pour ne pas être trop perturbée par l'adsorption. Mais il est impossible de baisser la sursaturation.
- b) La seule différence par rapport au cas précédent est que l'on ne rejoint pas la courbe du milieu pur. L'impureté agit encore de façon plus ou moins prononcée sur la cinétique de croissance.

5.2. Modèles d'adsorption

Les phénomènes précédents résultent tous de l'adsorption de l'impureté sur le cristal.

5.2.1. *Couche bidimensionnelle d'adsorption*

L'impureté s'organise en un réseau bidimensionnel à fortes interactions latérales. La couche d'adsorption peut être constituée de l'impureté seule, de l'impureté solvatée, d'une combinaison impureté + solvant + soluté, auquel cas on a un cristal mixte qui s'adsorbe. Ceci a été mis en évidence de façon indirecte par la mesure d'isothermes d'adsorption et l'observation d'épitaxies dans le cas de l'adsorption du cadmium sur différentes faces de NaCl (Boistelle). On constate que si l'impureté ajoutée à la solution de NaCl est CdCl_2 , c'est en réalité le sel mixte $\text{Cd Na}_2 \text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ qui s'adsorbe sur les cristaux.

Mais une propriété remarquable des couches bidimensionnelles est qu'elles se forment à très faible concentration en impureté et à sous saturation par rapport à la phase tridimensionnelle de l'impureté. Ainsi, sur NaCl la monocouche adsorbée contient environ 10^{14} ions cadmium par centimètre carré. Son épaisseur est environ $2 \text{ \AA}$, diamètre des ions. Cette couche est en équilibre avec une solution à 10^{-2} moles de cadmium/litre. Si on considère une tranche de solution de 1 cm^2 et de $2 \text{ \AA}$ d'épaisseur, cette tranche contient 10^{11} cadmium environ. Or, la solubilité du sel mixte est de 1,68 moles/litre. Une tranche identique de solution saturée par rapport à la phase tridimensionnelle contient

donc environ 10^{13} ions cadmium. Donc, même si la couche bidimensionnelle de $\text{Cd Na}_2 \text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ne se forme sur NaCl qu'à saturation de l'isotherme d'adsorption, on voit néanmoins qu'elle est en équilibre avec une solution au moins 100 fois moins concentrée que celle nécessaire à la stabilité d'un cristal tridimensionnel.

5.2.2. Adsorption dans les kinks

Ce type d'adsorption est très efficace, car il suffit de très peu d'impureté pour bloquer entièrement la croissance. Dans le cas des cristaux de NaClO_4 poussant en présence de Na_2SO_4 comme impureté (Bliznakov), on a trouvé une relation semi-empirique liant la vitesse de croissance R_i en présence d'impureté à la vitesse R en milieu pur (figure 33).

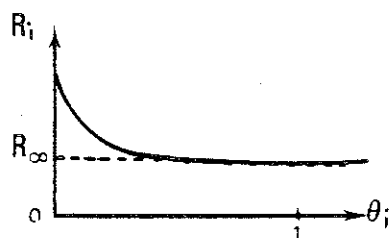


Fig. 33 - Vitesse de croissance R_i en fonction du degré de recouvrement en impureté θ_i . (D'après Bliznakov).

Cette vitesse R_i s'écrit :

$$R_i = R - (R - R_\infty) \theta_i$$

où θ_i est le degré de recouvrement en impuretés et R_∞ la vitesse lorsque le cristal est entièrement recouvert par l'impureté.

Si l'isotherme d'adsorption est du type Langmuir, soit $\theta_i = Bc_i / (1 + Bc_i)$, on a, en appelant $\eta = R_i/R$ et $\eta_\infty = R_\infty/R$:

$$\frac{1}{1-\eta} = \frac{B}{1-\eta_\infty} \frac{1}{c_i} + \frac{1}{1-\eta_\infty}$$

Le report de $1/(1-\eta)$ en fonction de $1/c_i$ (figure 34) doit donner des droites et permet de vérifier la loi.

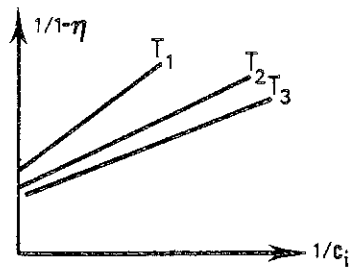


Fig. 34 - Test de la loi semi-empirique de Bliznokov.

5.2.3. Adsorption sur les gradins ou sur les surfaces

Les deux cas sont difficiles à distinguer car, si l'adsorption est suffisamment forte, une impureté fixée entre les gradins finit toujours par se retrouver dans un gradin (Dunning, Cabrera). Supposons (figure 35) qu'un gradin avance vers 2 impuretés fortement ancrées et séparées par une distance d_i (n° 1). Lorsqu'il arrive à leur contact (n° 2) il s'arrête, à moins que la sursaturation soit assez forte. Dans ce cas, si le diamètre du germe critique bidimensionnel $d_c = 2 r_c^*$ est inférieur à d_i , le gradin peut s'incurver pour filtrer au travers des impuretés (n° 3). Lorsqu'il se décroche des impuretés les angles rentrants régressent (n° 4, 5) et il redevient linéaire (n° 6). A noter que la couche de croissance a englobé les impuretés.

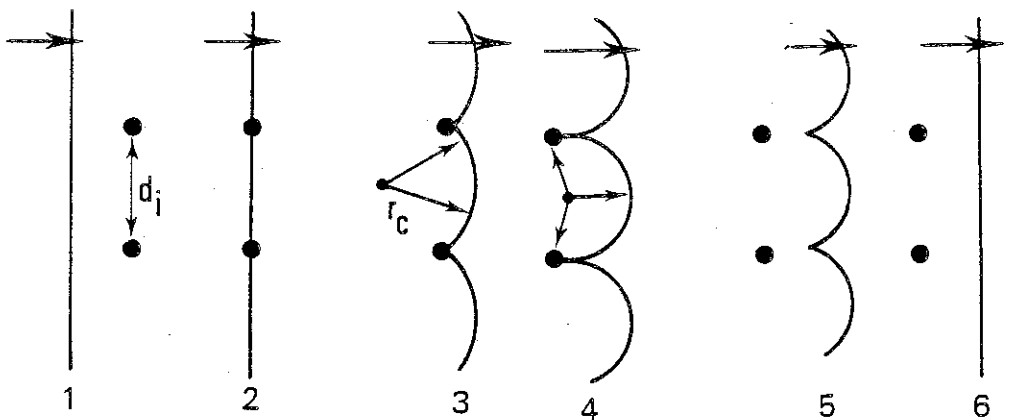


Fig. 35 - Gradin filtrant au travers des impuretés adsorbées.

La vitesse maximale du gradin rectiligne étant v , sa vitesse minimale lorsqu'il est courbé est v_c :

$$v_c = v(1 - d_c/d_i)$$

Si les impuretés sont disposées statistiquement en un réseau bidimensionnel de densité n_i de sorte que $n_i^{-1/2} \approx d_i$:

$$v_i = v_c = v (1 - d_c n_i^{1/2})^{1/2}$$

On voit que les modèles sont assez empiriques. C'est pourquoi presque toutes les interprétations sont d'ordre cristallographique et non cinétique.

5.3. Changements de faciès

Les changements de faciès des cristaux sont la conséquence directe de la variation des vitesses relatives des faces.

Leur importance en cristallisation industrielle est très grande mais quoiqu'un grand nombre d'exemples soient connus, on n'a pas encore trouvé de règle générale permettant de prédire les phénomènes. Plusieurs articles de revue ont été consacrés au sujet (Hartman, Kern, Parker, Boistelle). Sans revenir à ce qui a été dit précédemment, on peut résumer les paramètres influençant la cinétique, donc le faciès, de la manière suivante :

- la sursaturation
- le solvant
- le soluté (origine, stoechiométrie)
- le pH de la solution
- les impuretés.

En réalité on combine souvent plusieurs de ces paramètres et en particulier on évite d'avoir à utiliser des sursaturations trop grandes. Dans les articles cités ci-dessus on trouvera plusieurs centaines de références concernant le sujet ; le présent cours ne peut inclure une étude des changements de faciès du fait de l'extension trop grande qu'il faudrait donner à ce chapitre.

6 - CINÉTIQUE DU MÛRISSEMENT D'OSTWALD

Si l'on considère un ensemble de cristallites, ayant différentes tailles, dans une solution saturée, on s'aperçoit que le nombre de ces cristallites diminue sans cesse et que la taille des cristallites résiduels augmente. Si l'on attend suffisamment longtemps, il ne reste plus qu'un seul cristallite. C'est le mûrissement d'Ostwald dont on va esquisser les grandes lignes ci-dessous.

L'équation de Gibbs-Thomson permet de relier la solubilité d'un cristallite à sa taille. Pour une sphère :

$$kT \ln \frac{c_r}{c_s} = \frac{2 \sigma v}{r} = \frac{2 \sigma m}{r \rho}$$

où c_r et c_s sont les solubilités d'une sphère de rayon r et de rayon infini respectivement :

$v = m/\rho$ est le volume d'une molécule de cristal.

σ est l'énergie interfaciale cristal-solution (et n'a donc plus rien à voir avec la sursaturation comme dans les chapitres précédents).

On tire de cela la solubilité d'un cristal de rayon r :

$$c_r = c_s \exp \frac{2 m \sigma}{kT \rho r} \sim c_s \left(1 + \frac{2 m \sigma}{kT \rho r} \right)$$

Le cristal en équilibre avec une solution de concentration c_r a une taille critique :

$$r^* = \frac{2 m \sigma}{kT \rho \ln(c_r/c_s)}$$

Si $r < r^*$, il y a dissolution. Si $r > r^*$, il y a croissance.

6.1. Cinétique du mûrissement limité par la diffusion volumique

Considérons deux cristaux de rayons r_1 et r qui ont à leur voisinage immédiat une couche de solution de concentration c_{r1} et c_r respectivement ; A est l'aire d'intersection des deux sphères de solution et x la distance entre les 2 cristaux (figure 36).

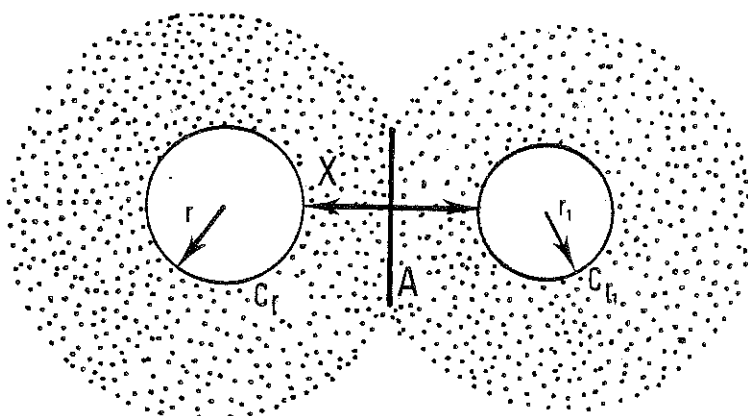


Fig. 36 - Cristaux sphériques entourés d'une couche de solution de symétrie sphérique et de concentration dépendant du rayon des cristaux.

La différence des concentrations est :

$$c_{r_1} - c_r = \frac{2 m \sigma c_s}{\rho k T} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r} \right)$$

Le transfert de matière du cristal r_1 au cristal r est :

$$\frac{d m}{d t} = D \left(\frac{A}{X} \right) (c_{r_1} - c_r)$$

où D est le coefficient de diffusion volumique.

S'il y a n cristallites de rayons r_i , la croissance du cristal de rayon r est :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{4\pi r^2 \rho} D \frac{2 m \sigma c_s}{k T \rho} \sum_{i=1}^n \left(\frac{A}{X} \right)_i \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r} \right)$$

Puisque la croissance d'un cristal de taille critique r^* est nulle :

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{A}{X r} \right)_i = \frac{1}{r^*} \sum_{i=1}^n \left(\frac{A}{X} \right)_i$$

on obtient :

$$\frac{dr}{dt} = D \frac{m \sigma c_s}{2\pi \rho^2 k T} \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \sum_{i=1}^n \left(\frac{A}{X} \right)_i$$

Si on considère une taille moyenne $\bar{r}$ des cristaux et le cas particulier :

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{A}{x}\right)_i = 4\pi r$$

il vient :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2 D m \sigma c_s}{kT \rho^2} \frac{1}{r} \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right)$$

La figure 37 montre que les cristaux de rayon inférieur à $r = \bar{r}$ se dissolvent. Ceux dont le rayon est supérieur à $r = \bar{r}$ croissent et leur vitesse est maximum pour $r = 2\bar{r}$.

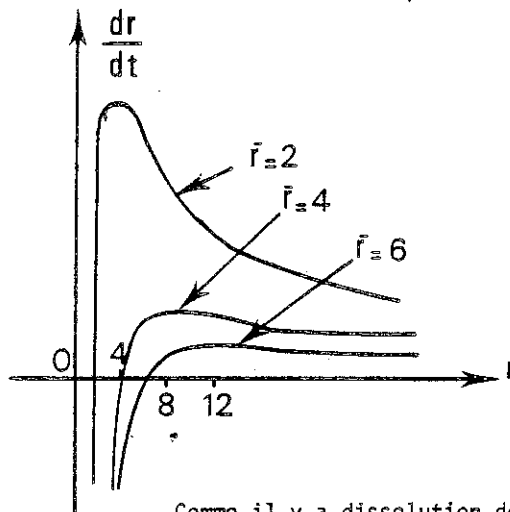


Fig. 37 - Vitesse d'évolution des cristaux en fonction de leur rayon.
(D'après Greenwood).

Comme il y a dissolution des cristaux les plus petits, leur nombre total diminue. La sursaturation dans la solution diminue également, mais $r^* = \bar{r}$ augmente. Si n_0 est le nombre de cristaux au temps t_0 et n ce nombre au temps t :

$$\frac{n}{n_0} = \left(\frac{\bar{r}_0}{\bar{r}} \right)^3$$

La figure 38 montre l'évolution des tailles des cristaux dans un système normalisé. Quand $r_t > r_t^*$ le cristal pousse. Quand $r_t = r_t^*$ il reste un instant en équilibre instable. Quand $r_t < r_t^*$, du fait de la baisse de la sursaturation qui fait augmenter r_t^* , il se dissout.

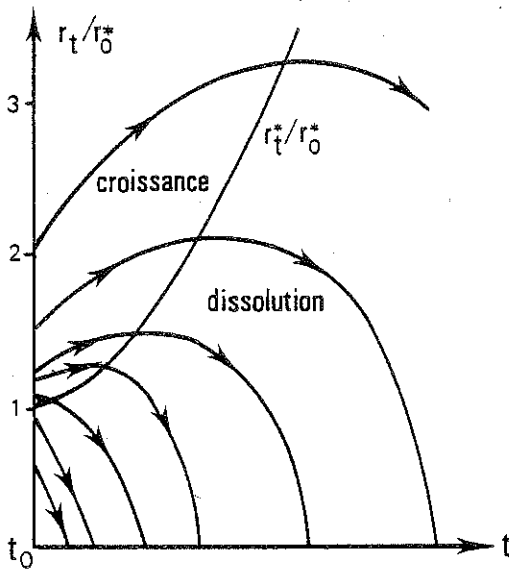


Fig. 38 - Variation du rayon normalisé des cristaux au cours du mûrissement.

La figure 39 montre que seul le cristal initialement le plus gros échappe à la dissolution. C'est lui qui va récupérer la matière provenant de tous les autres cristaux en solution.

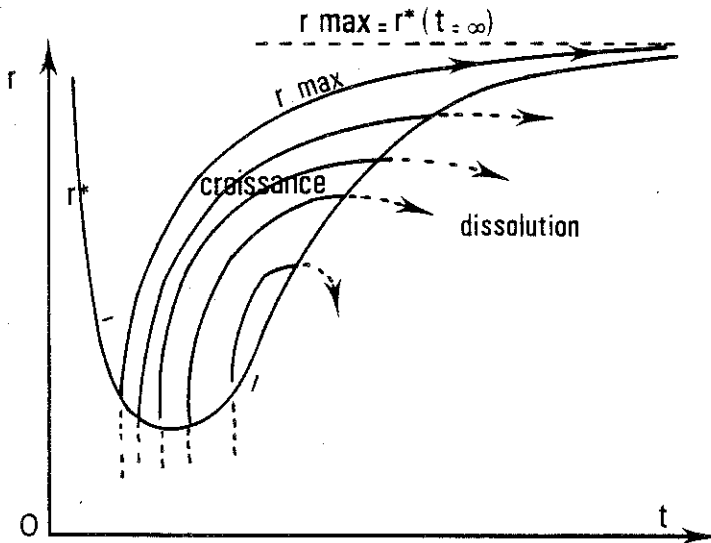


Fig. 39 - Rayon du germe critique et des cristaux au cours du temps. (D'après Kahlweit).

Enfin si l'on considère la vitesse d'évolution des rayons des cristaux les plus rapides pour lesquels $\dot{r} = 2\ddot{r}$, de même que $\dot{r}_0 = 2\ddot{r}_0$:

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_{\max} = \frac{2 D m \sigma c_s}{k T \rho^2} \frac{1}{4 \bar{r}^2}$$

$$\dot{r}^3 - \dot{r}_0^3 = \frac{6 D m \sigma c_s}{k T \rho^2} (t - t_0)$$

$$\ddot{r}^3 - \ddot{r}_0^3 = \frac{3 D m \sigma c_s}{4 k T \rho^2} (t - t_0)$$

L'augmentation du cube du rayon moyen des cristaux varie de façon linéaire avec le temps.

6.2. Cinétique du mûrissement limité par les réactions de surface

Si la vitesse de diffusion du soluté dans la solution est grande par rapport à la vitesse de réaction de surface, c'est cette dernière qui va limiter le mûrissement. De façon générale, la vitesse de croissance du cristal sphérique est :

$$\frac{dr}{dt} = K_T \left(\frac{c_r^* - c_r}{c_r} \right)^n$$

expression dans laquelle on a mis en évidence la sursaturation par rapport au cristal de rayon r . Cette relation peut se mettre aussi sous la forme :

$$\frac{dr}{dt} = K_T^1 (c_r^* - c_s)^n$$

En fonction du temps de mûrissement on trouve une variation du rayon des cristaux telle que :

$$\bar{r}^{(n+1)} - \bar{r}_0^{(n+1)} = \text{Cte} \cdot \frac{m^2 c_s}{k T \rho^2} (t - t_0)$$

Si $n+1 = 2$, la vitesse de croissance est du premier ordre et on sait sans ambiguïté que ce sont les réactions de surface qui limitent la cinétique. Par contre, si $n+1 = 3$, on ne peut pas a priori savoir si ce sont les réactions de surface ou la diffusion volumique qui déterminent la vitesse du mûrissement.

BIBLIOGRAPHIE

Références : forme d'équilibre

- GIBBS J.W. (1961). Scientific Papers, Dover Publications Inc., New-York, 219.
- WULFF G. (1901). Z. Krist. Min. 34, 449.
- FELIUS R.O. (1976). Thèse, Leiden (Dutch Efficiency Bureau, Pijnacker).

Références : théorie des PBC et défauts

- HARTMAN P. et PERDOK W.G. (1955). Acta Cryst. 8, 49 et 521.
- HARTMAN P. (1979). Fortschr. der Mineral. 57, 127.
- HARTMAN P. (1973). Structure and Morphology, dans Crystal Growth, an Introduction, P. Hartman ed. (North Holland, Amsterdam), 367.
- FELIUS R.O., voir ci-dessus.
- ABBONA F. and BOISTELLE R. (1979). J. Crystal Growth 46, 339.
- BOISTELLE R. (1980). Current Topics in Materials Science, Vol. 4, ed. E. Kaldis, North Holland, Amsterdam, chapter 8, p. 413.
- BOISTELLE R. and AQUILANO D. (1977). Acta Cryst. A33, 642.
- AQUILANO D. (1977). J. Crystal Growth, 37, 215.

Références : milieu de croissance

- SIMON B. (1978). J. Crystal Growth 43, 640.
- GARSIDE J., JANSEN-VAN ROSMALEN R. and BENNEMA P. (1975). J. Crystal Growth 29, 353.
- BLIZNAKOV G., KIRKOVA E. and NIKOLAEVA R. (1971). Kristall und Technik 6, 33.

Références : germination bidimensionnelle

- HILLIG W.B. (1966). Acta Met. 14, 1968.
- KAISCHEW R. (1957). Acta Phys. Hung. 8, 75.

Références : croissance par dislocation

- BURTON W.K., CABRERA N. and FRANK F.C. (1951). Phil. Trans. Roy. Soc. London 243, 299.
- CHERNOV A.A. (1961). Soviet Physics Usp. 1, 4, 126.
- GILMER G.H., GHEZ R. and CABRERA N. (1971). J. Crystal Growth 8, 79.

- BENNEMA P. and GILMER G.H. (1973). In Crystal Growth, An Introduction, P. Hartman ed. (North Holland, Amsterdam), 317.

Références : effets des impuretés

- BOISTELLE R., MATHIEU M. and SIMON B. (1974). Surface Sci. 42, 373.
- BOISTELLE R. and SIMON B. (1974). J. Crystal Growth 26, 140.
- BLIZNAKOV G. (1965). Dans Adsorption et Croissance Cristalline, Coll. Int. CNRS n° 152, Paris, 291.
- DUNNING W.J., JACKSON R.W. and MEAD D.G., même référence, p. 203.
- CABRERA N. and VERMILYEA D.A. (1958). Dans Growth and Perfection of Crystals, R.H. Doremus ed., Wiley, New-York, 393.
- HARTMAN P. (1965). Dans Adsorption et Croissance Cristalline, Coll. Int. CNRS n° 152, Paris, 477.
- HARTMAN P. (1973). In Crystal Growth, An Introduction, P. Hartman ed. North Holland, Amsterdam, 367.
- KERN R. (1968). Bull. Soc. Fr. Min. Crist. 91, 247.
- PARKER R.L. (1970). Solid State Physics 25, 151.
- BOISTELLE R. (1976). In Industrial Crystallization, J.W. Mullin ed. Plenum Press, New-York, 203.

Références : mûrissement d'Ostwald

- KAHLWEIT M. (1975). Advances in Colloid and Interface Science, 5, 1.
- GREENWOOD G.W. (1956). Acta Met. 4, 243.
- CHAI B.H.T. (1975). Thèse, The kinetics and mass transfer of calcite during hydrothermal recrystallization process, Yale.

Quelques livres traitant de la croissance en solution

- BUCKLEY H.E. (1951). Crystal Growth (Wiley, New-York).
- STRICKLAND CONSTABLE R.F. (1968). Kinetics and Mechanisms of Crystallization (Academic Press, London).
- MATZ G. (1969). Kristallisation (Springer Verlag, Berlin).
- HENISCH H.K. (1970). Crystal Growth in Gels (The Pennsylvania State University Press, London).
- NYVLT J. (1971). Industrial Crystallization from Solutions (Butterworth, London).
- MULLIN J.W. (1972). Crystallization, 2nd ed. (Butterworth, London).

- OHARA M. and REID R.C. (1973). Modeling Crystal Growth Rates from Solutions, Prentice Hall (Englewood Cliffs, New-Jersey).
- Industrial Crystallization, (1976), J.W. Mullin ed. (Plenum Press, New-York).
- Industrial Crystallization 78, (1979) (North Holland, Amsterdam).

CHAPITRE XI

CROISSANCE PAR TRANSPORT EN PHASE VAPEUR

par R. CADORET

CROISSANCE PAR TRANSPORT EN PHASE VAPEUR

R. CADORET

I - INTRODUCTION

Le processus le plus simple est celui d'évaporation congruente-sublimation. Il comporte une source de matière où se produit la réaction :



et un substrat, avec la réaction inverse :



Le processus est exothermique soit :

$$T_{(s)} > T_{(d)} \quad \text{I.3}$$

Dans une enceinte fermée l'application d'un champ thermique obéissant à la condition I.3 suffit à créer la chute de pression nécessaire au transport de la source vers le substrat.

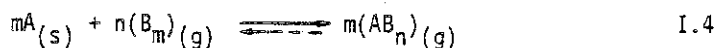
Si l'on veut découpler le débit de la vitesse de croissance nous pouvons :

- soit transporter l'espèce gazeuse active en la diluant par un gaz vecteur qui circule dans un tube ouvert (méthode utilisée industriellement pour les couches minces) (fig. I.1),
- soit créer un puits de matière en aval du dépôt maintenu à une température $T_p \ll T_d$. Cette méthode permet la croissance en tube fermé, sans consommation de matière (brevet CNES-1). La nucléation peut être faite in situ (fig. I.2).

Dans les deux méthodes la vitesse de croissance du substrat dépendra :

- du débit de la phase vapeur,
- de la diffusion de l'espèce transportée dans le gaz porteur lorsqu'il existe,
- de la diffusion thermique dans le gaz et le substrat,
- de la cinétique de surface.

Le transport chimique d'une espèce A se fera dans les cas simples suivant le processus suivant :



L'espèce chimique active $-(AB_n)-$ peut se décomposer soit sur la surface soit au voisinage de la surface du substrat (nucléation homogène).

Actuellement trois exemples de croissance en tube ouvert sont connus :

- a) la croissance du silicium à partir du silane et des chlorosilanes (2-6),
- b) la croissance de GaAs par la méthode aux chlorures (7-10),
- c) la croissance de GaAs par la méthode aux organométalliques (11-12).

Le transport est assuré par un gaz porteur (H_2 , parfois N_2). Les composés chimiques nécessaires au dépôt sont introduits directement dans le réacteur (silane, chlorosilane, organométallique) sauf dans le cas b, où une source de Ga saturée d'As est utilisée (8-10).

Les processus sont endothermiques dans le cas du silane, chlorosilane et organométallique, et exothermique dans le cas de la

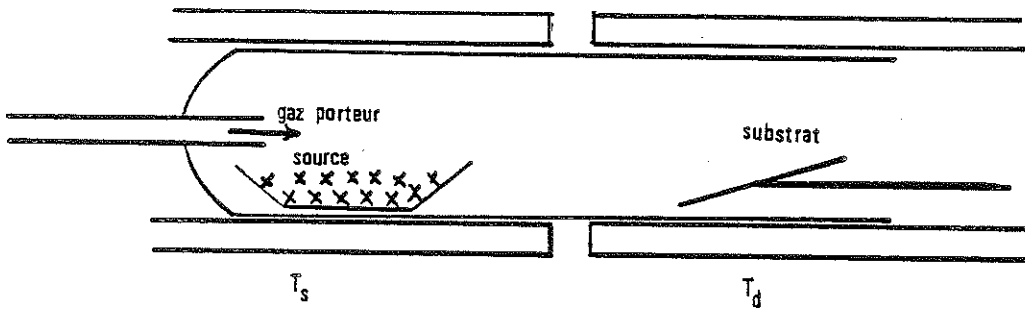


Fig. 1.1 Schéma de principe d'un tube ouvert

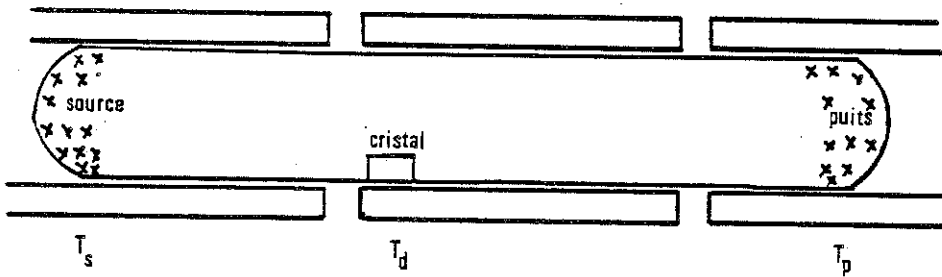


Fig. 1.2 Schéma de principe d'un tube fermé à 3 zones

croissance de GaAs par la méthode aux chlorures.

La différence essentielle entre un transport physique et chimique réside dans la cinétique de surface et pour les systèmes endothermiques dans l'existence d'un gradient de température important à l'interface cristal vapeur, le cristal étant seul généralement chauffé.

Que le transport soit physique ou chimique les paramètres du dépôt, de la cinétique d'incorporation et les étapes de la cinétique de surface sont :

Paramètres de dépôt

- le débit de la phase vapeur,
- la diffusion des espèces chimiques dans la couche limite située au-dessus du substrat,
- la diffusion thermique dans le gaz et le substrat,
- la thermodiffusion dans les réacteurs à parois froides utilisés dans les systèmes endothermiques,
- la cinétique de surface.

Paramètres cinétiques

- la température de la zone de dépôt T_d ,
- les pressions partielles des espèces gazeuses,
- l'orientation cristalline.

Étapes de la cinétique de surface (fig. I.3)

- l'adsorption, la diffusion, l'incorporation dans un site de demi-cristal et la décomposition de l'espèce active AB_n ,
- sur une surface lisse il peut y avoir : adsorption, diffusion, incorporation dans les gradins et décomposition (fig. I.3.a).
- la décomposition peut avoir lieu sur la surface dans les sites de demi-cristal (fig. I.3.c) ou au cours de l'adsorption. Dans le premier cas le dépôt de l'espèce source entraînera l'inhibition d'un site de surface par l'espèce B. Cette espèce inhibitrice peut quitter la surface soit par désorption directe, soit par réaction chimique.
- l'adsorption inhibitrice des constituants de la phase gazeuse ($H, Cl...$) autres que les espèces actives doit également être envisagée.

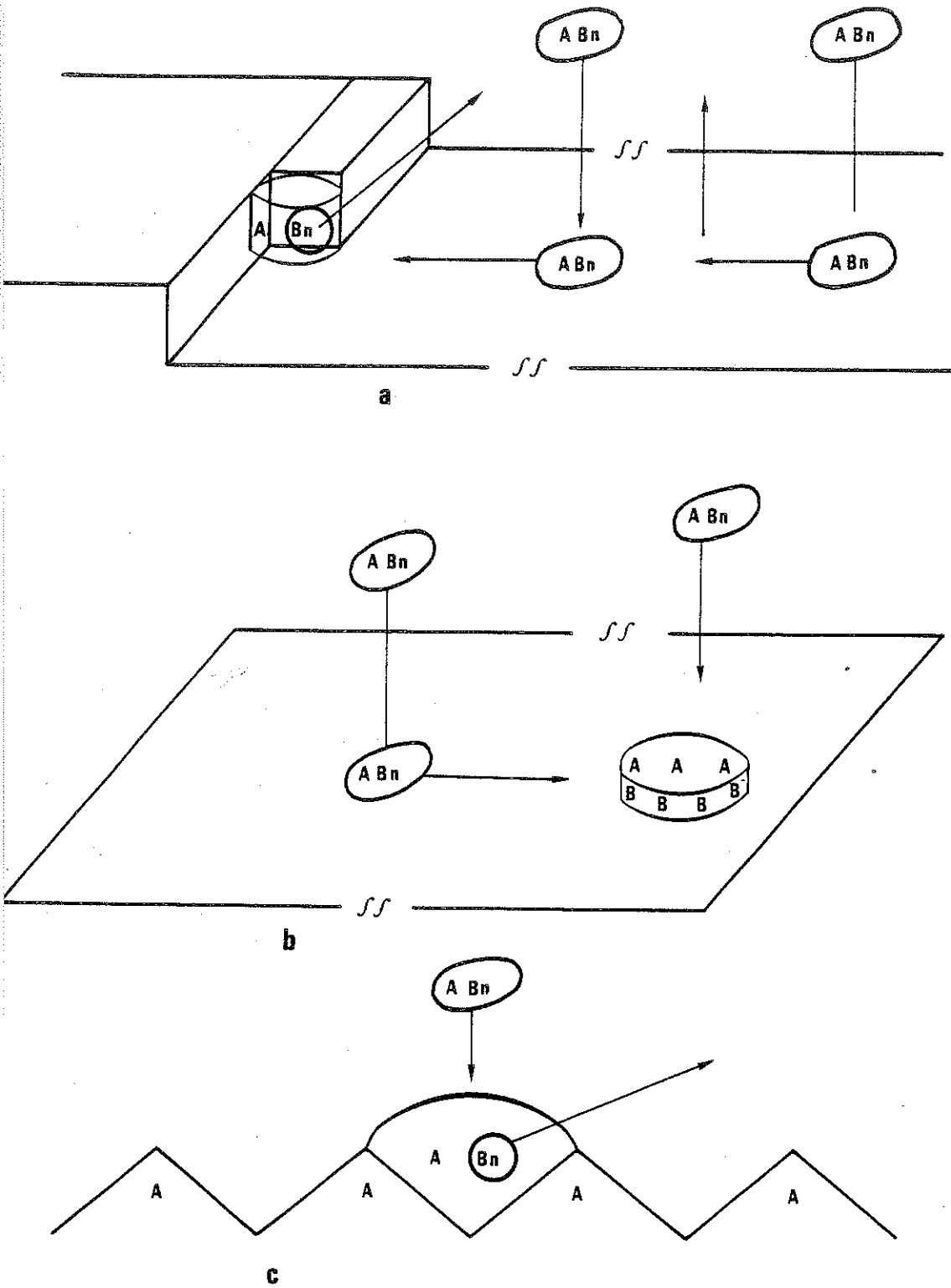


Fig. I-3 : Etapes de la cinétique de surface.

Le but de ce cours est de donner une certaine systématique d'analyse des cinétiques de surface dans le dépôt chimique en phase vapeur en régime convectif forcé.

Nous allons envisager la croissance de GaAs par la méthode aux chlorures (10, 13, 14, 15, 16, 17),



et la croissance de silicium à partir de silane (18-20) sous pression réduite,



II - ANALYSE QUALITATIVE DES MESURES EXPERIMENTALES

Les premières mesures nécessaires à cette analyse sont celles de la vitesse de croissance en fonction :

- du débit total,
- de la température de la zone de dépôt T_d ,
- des pressions partielles P_i et P_t ,
- de l'orientation cristalline du substrat.

II.1. Dépendance avec T_d

II.1.1. Systèmes endothermiques à parois froides

- Ex : - croissance de Si à partir des silanes et chlorosilanes,
 - croissance de GaAs à partir des organométalliques.

Ces systèmes sont généralement très sursaturés, à la température de dépôt.

Les courbes de variation de la cinétique de croissance en fonction de $1/T_d$ pour différentes fractions molaires de l'espèce active ont en général la forme représentée sur la fig. II.1.

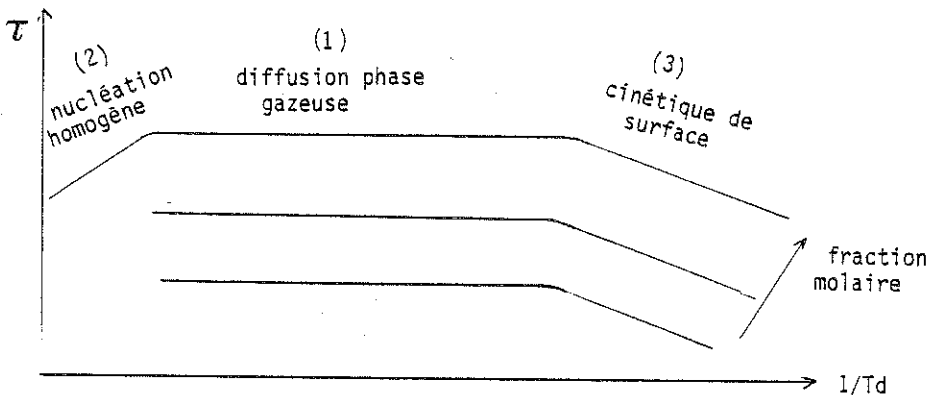


Fig. II.1 - Systèmes endothermiques à parois froides.

A pression atmosphérique

- Dans le domaine 1, pratiquement indépendant de T_d , la limite du processus est due au transfert physique, on a alors $\tau \propto P_i$ (espèce source), $\tau \propto 1/P_t^{1/2}$ lorsque la couche de diffusion a une épaisseur inférieure au diamètre du tube, $\tau \propto 1/P_t$ dans le cas contraire. La vitesse peut dépendre également du débit.
- Dans le domaine 2, la nucléation homogène est observée dans la couche limite, elle se superpose à la limite due au transfert physique.
 Dans un système endothermique, la fréquence de nucléation homogène de même que la sursaturation, croît avec T_d . La croissance de τ avec $1/T_d$ provient donc de l'appauvrissement de la phase vapeur dû à la nucléation homogène.
- Dans le domaine 3, la décroissance de τ lorsque $1/T_d$ croît est significative
 - soit du processus de décomposition de l'espèce source dans la couche limite au voisinage immédiat de la surface, donc à $T = T_d$, hypothèse I.
 - soit d'un processus de croissance par nucléation bidimensionnelle (la fréquence de nucléation sur substrat est croissante

avec Td), hypothèse II.

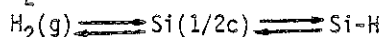
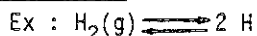
- soit d'un processus de croissance directe (1/2 cristal) ou par diffusion superficielle (faces lisses avec marche) avec inhibition, hypothèse III.

L'inhibition peut être due à l'espèce source elle-même.

L'étape lente est alors la décomposition de l'espèce source,

hypothèse III.1 - Ex : désorption du chlore de GaCl dans la croissance de GaAs.

L'inhibition peut être due à une espèce étrangère au cristal, hypothèse III.2.



L'hypothèse III.1 conduira à une forte anisotropie de vitesse entre une face lisse (la densité de sites de 1/2 C y est faible) et une face de 1/2 cristal.

Dans le domaine 3, $\tau = \text{Pi}^n$, n est l'ordre de la réaction en espèce source.

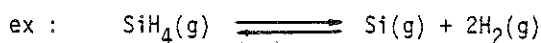
A pression réduite (quelques torrs)

La faible densité des gaz fait que même au voisinage du substrat ils restent froids. La nucléation homogène n'est pas observée, il faut s'attendre à ce qu'il n'y ait pas de décomposition dans la couche limite. L'hypothèse I est à supprimer. Seul le domaine 2 est généralement présent.

Il faut donc éviter de généraliser aux pressions réduites des résultats acquis à pression atmosphérique même lorsque les énergies d'activation apparente sont les mêmes.

II.1.2. Systèmes endothermiques à parois chaudes

Nous disposons de peu de résultats. Dans ce cas il est nécessaire de connaître de façon précise la thermodynamique du système. Par exemple un processus d'incorporation direct du Si gazeux suivant les réactions :



deviendra possible dès que $P_{\text{Si}} > 10^{-7}$ atm.

La réaction de décomposition homogène du silane varie avec Td, l'énergie d'activation étant de l'ordre de $100 \text{ kcal.mole}^{-1}$, nous retrouvons l'hypothèse I.

II.1.3. Systèmes exothermiques

Considérons la réaction de croissance par sublimation :



La sursaturation est donnée par la relation $\gamma = \frac{P}{P_0} - 1$, P_0 étant la pression d'équilibre. Elle croît avec $1/T_d$.

La fréquence de nucléation homogène croît avec $1/T_d$. Il en est de même de la vitesse de condensation tant que la sursaturation n'est pas trop élevée ($\gamma \approx 0$ à 10).

Dans un transport chimique tel que :



on observera le même comportement. L'augmentation de τ avec $1/T_d$ à faible γ est donc significatif d'un dépôt limité par la cinétique d'adsorption de l'espèce source sur une surface non inhibée.

La décroissance de τ lorsque $1/T_d$ croît peut s'expliquer par l'inhibition de la surface par l'adsorption de l'espèce source (hypothèse III.1) ou celle d'espèces étrangères (hypothèse III.2).

Dans tous les cas il est nécessaire de connaître d'une façon précise les pressions partielles des espèces gazeuses, ce qui est obtenu à partir de calculs thermodynamiques et d'analyses de la phase vapeur par spectrométrie Raman, de masse, etc...

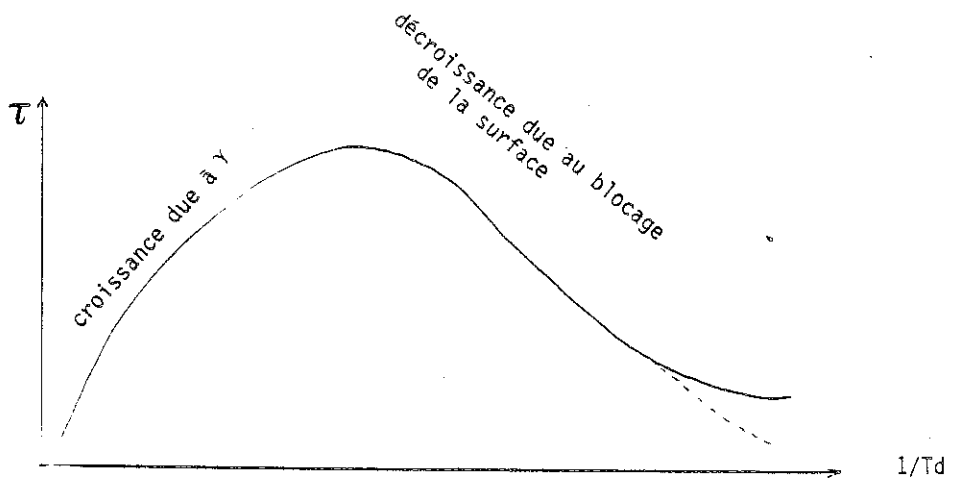


Fig. II.2 - Système exothermique assez peu sursaturé.

II.2. Dépendances avec P_i

II.2.1. Systèmes endothermiques à parois froides

Nous considérons P_i comme l'espèce source.

- Domaine où τ est indépendant de T_d

A pression atmosphérique

$\tau \propto P_i$ et à $\frac{1}{P_t}$, la limite du processus étant due au transfert physique au sein de la phase gazeuse, lequel est assuré par la diffusion gazeuse de l'espèce source, dont le flux est :

$$J = \frac{D}{\delta} (P_i - P_i \text{ surface})$$

δ étant l'épaisseur constante de la courbe limite.

Si l'espèce source est l'espèce dominante de la phase vapeur, $P_i \approx P_t$, la vitesse τ est alors pratiquement indépendante de P_i et de P_t .

A pression réduite

$\tau \propto P_i$ et à $\frac{1}{P_t^{1/2}}$, il y a diffusion de l'espèce source dans une couche limite d'épaisseur $\delta \propto P^{-1/2}$.

Pour $P_i \approx P_t$ nous avons $\tau \propto P_i^{1/2}$

Dans le domaine indépendant de $1/T_d$, la plupart des mesures à pression atmosphérique conduisent à la dépendance de τ avec P_i et $1/P_t$.

- Domaine où $\tau(1/T_d)$ décroît

A pression réduite l'ordre en espèce source est de un ou inférieur à un, et l'énergie d'activation apparente de l'ordre de 40 kcal.mole⁻¹ dans le cas de la croissance de silicium à partir des silanes et chlorosilanes.

A pression réduite deux domaines sont généralement trouvés dans le système SiH_4/H_2 .

$$(1) \quad E_{ac} \approx 11 \text{ à } 13 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\text{et } \tau \propto P_{\text{SiH}_4}/P_{\text{H}_2}^{1/2} \quad (2)(4)(17)(20)$$

Le dépôt est contrôlé par l'adsorption et la diffusion de SiH_4 avec inhibition par l'hydrogène.

$$(2) \quad E_{ac} \approx 40 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\tau \propto P_{\text{SiH}_4}^{1,3} \quad (21)$$

$$\tau \propto P_{\text{SiH}_4}^{1,4 \text{ à } 1,5} / P_{\text{H}_2}^{1,1 \text{ à } 1}$$

Le processus de croissance est un processus de nucléation avec inhibition par l'hydrogène. La molécule Si-H est le germe critique. La croissance latérale des germes est assurée par l'adsorption et la diffusion de SiH_4 (17-20).

II.2.2. Systèmes exothermiques

Dans la croissance par sublimation, les lois $\tau \propto P_i^2$, P_i sont bien connues à très faible sursaturation et à sursaturation un peu plus élevée, elles sont à la base des théories de croissance (24).

En ce qui concerne le transport chimique en phase vapeur, le système $\text{GaAs}/\text{AsCl}_3/\text{H}_2$ est le seul dont la cinétique chimique ait été étudiée de façon complète. Les espèces gazeuses principales sont As_4 ,

As₂, GaCl et HCl diluées dans H₂.

Les variations de τ avec P_{As_4} et P_{GaCl} établies par D.W. Shaw (7), sont pour {100} représentées sur les figures II.4 et II.5. La dépendance avec $1/Td$ est représentée sur la figure II.3.

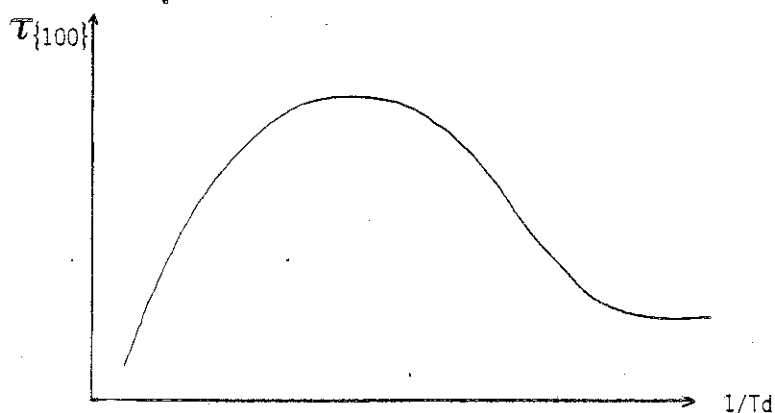


Fig. II.3 - Variation de $\tau_{\{100\}}$ avec $1/Td$.

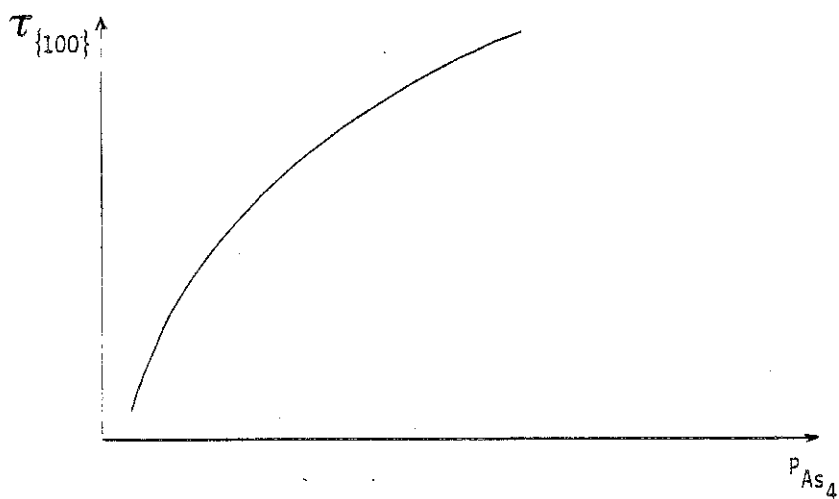


Fig. II.4 - Variation de $\tau_{\{100\}}$ avec P_{As_4} .

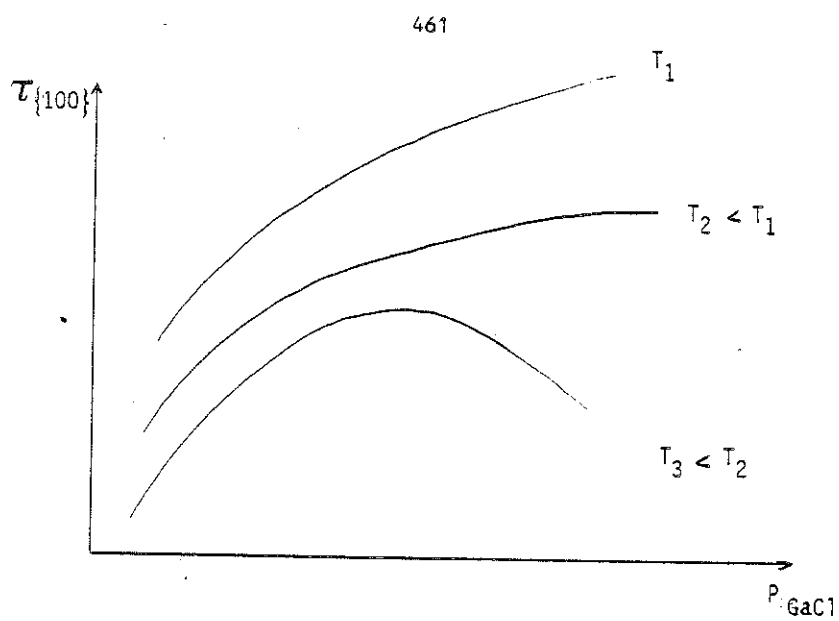


Fig. II.5 - Variation de $\tau_{\{100\}}$ avec P_{GaCl} .

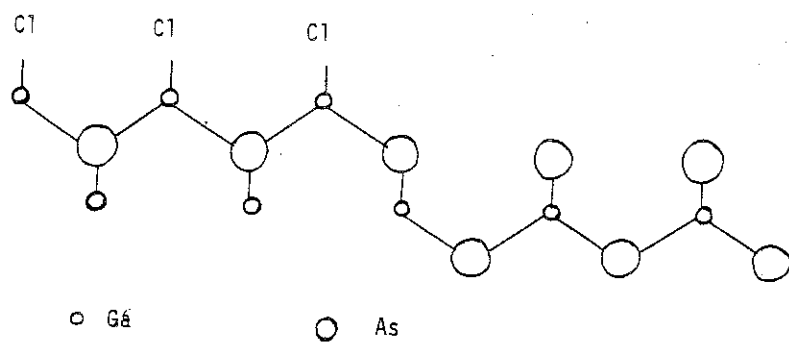
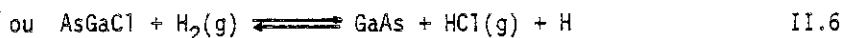
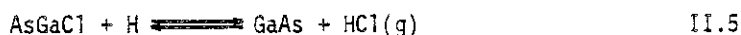


Fig. II.6 - $\{100\}$ GaAs

Le comportement de {100} avec P_{GaCl} et avec $1/T_d$ conduit à penser que l'espèce source, GaCl, inhibe la surface - hypothèse III.1 : la désorption du chlore constituant l'étape lente de la réaction. Pour des degrés de recouvrement de la surface en GaCl, donc en chlore $\theta_{\text{Cl}} > 0,5$, le blocage de la surface entraîne une diminution de τ avec $1/T_d$ et P_{GaCl} (fig. II.6).

Le processus de dépôt considéré est alors (10,13,15,22) :



Les études expérimentales (7,9,10) ont montré une forte anisotropie avec la direction cristallographique du substrat.

Par exemple $\tau_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}} < 6 \mu\text{m.h}^{-1}$

tandis que $\tau_{\{111\}} = 100 \mu\text{m.h}^{-1}$

Une telle anisotropie s'explique par le blocage des gradins de $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ par le chlore, ceux de $\{111\}$ restant libres de cette contamination (fig. II.7 et II.8).

III - DEFINITION DE LA SURSATURATION

III.1. Cas de la simple condensation

La réaction de dépôt s'écrit :



Le transport est dit transport physique en phase vapeur. La variation de potentiel chimique entre l'état initial $\text{A}(\text{g})$ et l'état final, dans lequel la molécule est fixée en un site de $1/2$ cristal (site A_c), est :

$$\Delta\mu = \mu_{1/2} - \mu_0 - kT \ln P \quad \text{III.2}$$

P = pression de $A(g)$

$\mu_{1/2}$ = potentiel chimique du 1/2 cristal

μ_0 = potentiel chimique de $A(g)$ à 1 atm.

L'équilibre vapeur-cristal est réalisé pour

$$\Delta\mu = 0$$

$$\text{soit} \quad \mu_{1/2} = \mu_0 + kT \ln P_0$$

P_0 étant la pression d'équilibre.

Il en résulte :

$$\Delta\mu = - kT \ln \frac{P}{P_0} \quad \text{III.4}$$

$\Delta\mu$ est l'enthalpie libre volumique,

$\frac{P}{P_0}$, le degré de dépassement

$Y = \frac{P}{P_0} - 1$, la sursaturation relative.

L'équation III.4 peut ainsi s'écrire :

$$\Delta\mu = - kT \ln (1+Y) \quad \text{III.5}$$

pour $Y = 0$, il y a équilibre $P = P_0$

$Y < 0$, il y a évaporation, $P < P_0$

$Y > 0$, il y a condensation, $P > P_0$

A l'adsorption en un site quelconque ($A(g) \rightarrow A$) correspond la variation de potentiel chimique :

$$\Delta\mu = - kT \ln(1+Y) + \mu - \mu_{1/2} \quad \text{III.6}$$

μ étant le potentiel chimique du site considéré.

- Si $\mu > \mu_{1/2}$ et $\Delta\mu > 0$: le site d'adsorption est instable, et la molécule adsorbée retournera dans la phase vapeur après un temps de séjour caractéristique de l'énergie d'adsorption ϵ . Pendant ce temps elle diffuse sur la surface, mais elle peut se fixer si elle rencontre un site stable (fig. I.3a).

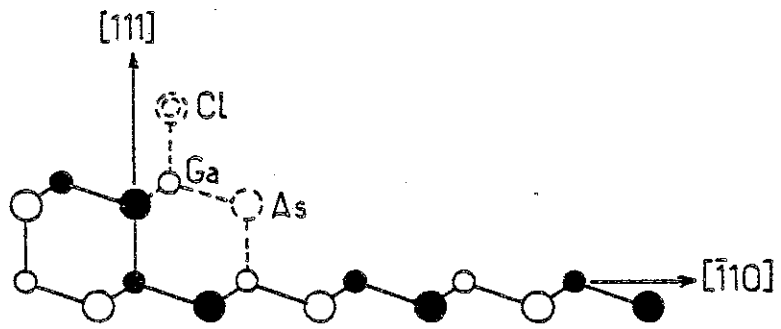


Fig. II.7 - {111} GaAs

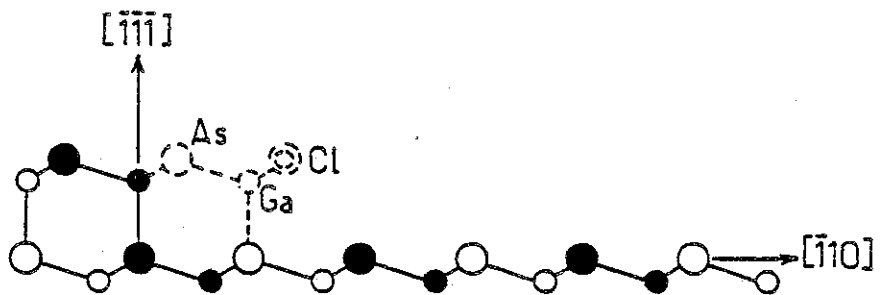


Fig. II.8 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ GaAs

○ As $z=0$, ● As $z=1/2$, ○ Ga $z=0$, ● Ga $z=1/2$, ⊗ Cl

- Si $\mu \leq \mu_{1/2}$, $\Delta\mu < 0$: la molécule s'incorpore dans le site stable. Elle y séjourne un temps suffisant pour qu'une molécule suivante vienne la rencontrer (fig. I.3b).

Sur une face lisse, au cours de leur migration, les molécules peuvent coalescer pour donner un germe :

$$\Delta G_i = -ikT \ln(1+Y) + i(\bar{\mu} - \mu_{1/2}) \quad \text{III.7}$$

si le germe a i molécules.

$\bar{\mu} = \frac{1}{i} \sum_{\ell=1}^i \mu_{\ell}$ est le potentiel moyen des molécules du germe.

Dans l'équation III.7, le deuxième terme correspond à l'énergie de lisière du germe.

III.2. Cas d'un système chimique

Croissance de Si à partir de SiH_4

La réaction globale de dépôt est donnée par I.6.

La variation du potentiel chimique pour une molécule de Si fixée en position de 1/2 cristal est :

$$\Delta\mu = \mu_{1/2} + 2\mu_{\text{OH}_2} + 2kT \ln P_{\text{H}_2} - \mu_{\text{SiH}_4} - kT \ln P_{\text{SiH}_4} \quad \text{III.8}$$

L'équilibre est réalisé si $\Delta\mu = 0$

$$\text{d'où} \quad \mu_{1/2} + 2\mu_{\text{OH}_2} - \mu_{\text{SiH}_4} = kT \ln \left(\frac{P_{\text{SiH}_4}}{P_{\text{H}_2}} \right)_{\text{eq.}} \quad \text{III.9}$$

$$= -kT \ln K_{(I-6)}(T) \quad \text{III.10}$$

$$\text{d'où} \quad \Delta\mu = -kT \ln \frac{P_{\text{SiH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot K_{(1-6)}(T)} \quad \text{III.11}$$

III.11 est l'expression de la variation d'enthalpie libre volumique produite par la condensation du silicium à partir du silane dans le système SiH_4/H_2 . Il en résulte que :

$$1+Y = \frac{P_{\text{SiH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot K_{(1-6)}(T)}$$

est le degré de dépassement et γ la sursaturation relative. Un tel système est, en général, très sursaturé ($\gamma \approx 10^3$ à 10^5).

Croissance de GaAs dans le système GaAs/AsCl₃/H₂

La réaction de dépôt global est donnée par I.5. Un raisonnement analogue au précédent conduit à la relation :

$$1+\gamma = \frac{P_{\text{As}_4}^{1/4} \cdot P_{\text{GaCl}} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2}}{P_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{(I-5)}}(T)}$$

Le calcul de γ se déduit de celui de la constante d'équilibre (K-I-5) et des valeurs des pressions partielles.

La sursaturation est en général beaucoup plus faible que dans le cas des systèmes endothermiques à parois froides, tout au moins dans le cas de GaAs.

IV - CONDENSATION DIRECTE DE LA MOLECULE CRISTALLINE OU D'UN DE SES COMPOSES

Le processus de croissance d'une face de demi-cristal sera considéré tout d'abord dans le cas où la diffusion superficielle, la nucléation et la décomposition de l'espèce source ne constituent pas des étapes limitantes.

IV.1. Condensation directe de l'espèce cristalline

Par définition une face demi-cristal ne présente que des sites d'adsorption d'énergie $\epsilon_{1/2}$. Les molécules superficielles occupent, toutes, ces sites dits de demi-cristal et sont sans cesse soumises à une adsorption et une réévaporation.

Le flux d'adsorption peut s'exprimer de la façon suivante en nombre de molécules par unité d'aire :

$$\dot{n}_a = \alpha \theta_v P (2\pi m k T)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{kT}\right) \quad \text{IV.1}$$

avec α : coefficient de collage (voisin de 1 dans le cas de la chimisorption : $\epsilon_{1/2} \gg kT$). Nous supposons $\alpha = 1$ dans tout de qui suit.

θ_v : degré de recouvrement en sites vacants.

$P(2\pi mkT)^{-1/2}$: fréquence d'arrivée des molécules par unité d'aire.

ϵ_a : énergie d'activation d'adsorption.

Le flux de désorption s'écrit :

$$\dot{n}_e = \alpha \theta_v P_0 (2\pi mkT)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{kT}\right) \quad \text{IV.2}$$

avec P_0 : pression d'équilibre de l'espèce.

Finalement, le flux de condensation est donné par :

$$\dot{n} = \dot{n}_a - \dot{n}_e = \theta_v (P - P_0) (2\pi mkT)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{kT}\right)$$

soit, en faisant intervenir la sursaturation ($1 + \gamma = \frac{P}{P_0}$) :

$$\dot{n} = \theta_v P_0 \gamma (2\pi mkT)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{kT}\right) \quad \text{IV.3}$$

$$\text{ou bien } \dot{n} = \theta_v P (2\pi mkT)^{-1/2} \frac{\gamma}{\gamma + 1} \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{kT}\right) \quad \text{IV.4}$$

Si Ω est le volume d'une molécule de la phase solide, la vitesse de croissance s'écrit :

$$\tau = \Omega \dot{n}$$

$$\text{soit } \tau = \Omega \theta_v P (2\pi mkT)^{-1/2} \frac{\gamma}{\gamma + 1} \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{kT}\right) \quad \text{IV.5}$$

ϵ_a peut varier de 0 (pour des atomes) à une vingtaine de kcal.mole⁻¹. L'énergie d'activation observée expérimentalement sera de l'ordre de ϵ_a en l'absence d'espèces étrangères.

La dépendance de la vitesse de croissance avec la sursaturation peut s'exprimer en calculant la dérivée logarithmique de cette grandeur :

$$\frac{\partial \log \tau}{\partial \gamma} = \frac{1}{\gamma(\gamma + 1)}$$

Si la vapeur est fortement sursaturée (cas des réacteurs à parois froides), $\frac{\partial \log \tau}{\partial Y}$ est négligeable et croît linéairement avec la pression qui est alors le facteur prédominant. D'autre part $Y \gg 1$ implique $Y = Y + 1$ et $\tau = \Omega \theta_v P (2\pi mkT)^{-1/2} \exp(-\frac{\epsilon_a}{kT})$,

$$\text{soit} \quad \tau = \Omega \overset{\circ}{n}_a \quad \text{IV.6}$$

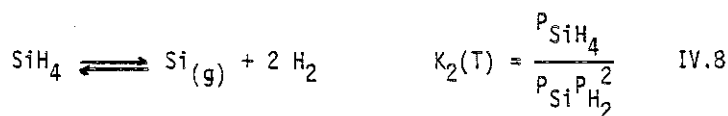
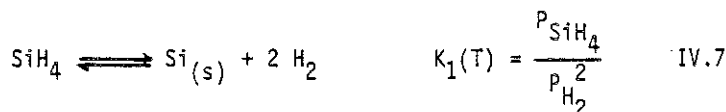
Le flux de désorption peut être négligé.

Si la vapeur est faiblement sursaturée, l'influence de Y sur la vitesse de croissance est prépondérante. En effet, l'augmentation de τ avec Y à $P = \text{constante}$ l'emporte sur la décroissance liée au terme exponentiel, l'accroissement de Y étant provoqué par une diminution de la température donc de la pression d'équilibre P_0 (cas des systèmes exothermiques). Cette augmentation de τ avec Y est également plus importante que la décroissance due à l'adsorption d'espèces étrangères pour $\theta_v > 0,5$.

IV.2. Condensation directe de l'espèce cristalline dans un système chimique

La contribution maximale d'une espèce cristalline autre que celle introduite est obtenue dans le cas d'un réacteur à parois chaudes en supposant que cette espèce à l'état vapeur est en équilibre avec l'ensemble de la phase vapeur à la température du substrat.

Exemple du silicium dans le système SiH_4/H_2



$$P_{\text{Si}} = \frac{P_{\text{SiH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2 K_2(T)} = \frac{K_1(T)}{K_2(T)} \quad \text{IV.9}$$

$$\text{D'autre part} \quad P_{\text{Si}} = P_{\text{Si}}^0 (1+Y) \quad \text{IV.10}$$

A l'équilibre hétérogène entre la vapeur et le solide, $\gamma = 0$ et

$$P_{Si} = P_{Si}^0 \quad \text{IV.11}$$

P_{Si}^0 : pression partielle de silicium gazeux en équilibre avec le solide (tension de vapeur), ne dépend que de la température.

L'équation IV.5 permet de calculer la contribution maximale de la condensation directe du silicium. Le tableau IV.1 donne les résultats obtenus pour

$$\begin{aligned} P_{H_2} &= 1 \text{ atm} \\ \text{et} \quad \frac{P_{SiH_4}}{P_{H_2}} &= 6,1 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Le silicium gazeux étant essentiellement monoatomique, $\varepsilon_a = 0$ et le facteur exponentiel n'intervient pas dans l'expression de τ . Il en est de même du facteur de sursaturation, celle-ci étant très élevée ($\gamma = 10^5$).

T(K)	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
$\frac{\tau_{Si}(\mu\text{mh}^{-1})}{\theta_v}$	10^{-2}	1,1	53,8	1401	$2,3 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^6$
γ	$6 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$
$-\frac{\partial \log \tau}{\partial (1/kT)}$	101,4	101,2	101,1	100,9	100,6	100,4	100,1

Table IV.1

Ce processus de condensation directe du silicium suppose d'autre part un ordre de réaction de 1 par rapport au silane et de - 2 par rapport à l'hydrogène (équation (IV.9)).

Les valeurs de l'énergie d'activation apparente et de l'ordre en H_2 n'ont jamais été observées expérimentalement.

IV.3. Condensation directe d'un composé de l'espèce cristalline

Dans le cas de la croissance du silicium dans le système silane-hydrogène, seul le silane, dont la pression partielle est supérieure à 10^{-7} atm, peut contribuer au dépôt. Ce système étant très sur-saturé, le flux de désorption des molécules de silane adsorbées est négligeable. La contribution du silane est donnée par :

$$\tau = \Omega \theta_v \frac{P_{\text{SiH}_4}}{\sqrt{2\pi m_{\text{SiH}_4}} kT} \exp\left(-\frac{\epsilon_{\text{aSiH}_4}}{kT}\right) \quad \text{IV.11}$$

$$\text{soit} \quad \tau = 3,4 \cdot 10^9 P_{\text{SiH}_4} T^{-1/2} \theta_v \exp\left(-\frac{\epsilon_{\text{aSiH}_4}}{kT}\right) \quad \text{IV.12}$$

Les pressions sont exprimées en atmosphères.

a) Pression réduite

Les calculs du taux de croissance effectués pour $P_{\text{H}_2} = 10$ torr et $P_{\text{SiH}_4} = 6,1 \cdot 10^{-2}$ torr conduisent aux résultats suivants :

- Si l'on suppose $\epsilon_a = 0$

$$\begin{aligned} \frac{\tau}{\theta_v} &= 8600 \mu\text{mh}^{-1} \text{ à } 1000 \text{ K} \\ &= 6800 \mu\text{mh}^{-1} \text{ à } 1600 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\text{et} \quad \frac{\partial \log \tau}{\partial (1/kT)} \simeq -1 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

- Si l'on suppose $\epsilon_a = 12 \text{ kcal.mole}^{-1}$

$$\begin{aligned} \frac{\tau}{\theta_v} &= 20 \mu\text{mh}^{-1} \text{ à } 1000 \text{ K} \\ &= 160 \mu\text{mh}^{-1} \text{ à } 1600 \text{ K} \end{aligned}$$

Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux effectués en réacteur à parois froides (énergie d'activation apparente de $11 \text{ kcal.mole}^{-1}$ et ordre en SiH_4 de 1) sauf en ce qui concerne l'ordre par rapport à l'hydrogène ($P_{\text{H}_2}^{-1/2}$). Sous pression réduite, en réacteur à parois froides, la phase vapeur étant au voisi-

nage du substrat plus froide que sous pression atmosphérique, les molécules SiH_4 s'adsorbent avant décomposition en phase homogène. Le phénomène de nucléation homogène n'est d'ailleurs pas observé dans des domaines de pression et de température où il devrait l'être.

L'ordre 1 en SiH_4 et $-1/2$ en H_2 peut être obtenu dans un processus contrôlé par la diffusion à travers une couche limite d'épaisseur variable. Mais dans ce cas, l'énergie d'activation ne serait pas si élevée. L'ordre $-1/2$ en H_2 laisse donc supposer une inhibition par l'hydrogène.

b) Pression atmosphérique

Les résultats expérimentaux mettent en évidence un ordre en SiH_4 de 1 et en H_2 de -1 , et une énergie d'activation apparente de $40 \text{ kcal.mole}^{-1}$. Pour un même rapport $\frac{P_{\text{SiH}_4}}{P_{\text{H}_2}}$, $\frac{\tau}{\theta_v}$ doit être multiplié par $\exp(-\frac{40}{KT})$ soit :

$$3,4 \cdot 10^{-6} \text{ à } 1600 \text{ K et } 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ à } 1000 \text{ K}$$

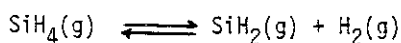
Trois hypothèses sont envisageables :

- 1) Multiplication des sites de dépôt, donc phénomène de nucléation.
- 2) Apparition d'une inhibition.
- 3) Décomposition au voisinage de la surface.

La première hypothèse est à rejeter car l'ordre en SiH_4 serait supérieur à 1.

L'hypothèse 2 conduirait à supposer que l'inhibition n'existe qu'à partir d'une certaine température, la partie constante de la courbe $\tau = f(1/T)$ provenant alors de l'absence d'inhibition et non d'une limite par le transfert physique. Cette inhibition ne pouvant être due qu'à l'hydrogène, l'énergie d'activation devrait être de l'ordre de $10 \text{ kcal.mole}^{-1}$ et non 40.

La 3^{ème} hypothèse est donc la plus probable : les réactions de décomposition au voisinage de la surface peuvent être les suivantes :



avec $P_{\text{SiH}_2} = \frac{P_{\text{SiH}_4}}{P_{\text{H}_2} K(T)}$

et $\tau \propto k P_{\text{SiH}_2} = \frac{k}{K(T)} \frac{P_{\text{SiH}_4}}{P_{\text{H}_2}}$

$$\text{SiH}_2(\text{g}) \xrightarrow{K} \text{SiH}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$$

IV.4. Influence de l'adsorption inhibitrice de molécules étrangères

Le taux de couverture de la surface en sites vacants est donné par

$$\theta_v = 1 - \sum_l \theta_l$$

l représentant les espèces adsorbées qui ne s'incorporent pas.

La réaction d'équilibre surface-vapeur s'écrit



La constante d'équilibre associée est notée $K_l(T)$.

$$\boxed{\frac{\theta_l}{\theta_v} = \frac{P_l}{K_l(T)}} \quad \text{IV.14}$$

Le calcul de ces constantes nécessite l'utilisation de la physique statistique.

Deux systèmes doivent être considérés :

1) La vapeur et la surface en simple interaction thermique

$$F_g = -kT \log Z_g \quad \text{IV.15}$$

avec $Z_g = \pi \frac{Z_{lg}^{N_{lg}}}{N_{lg}!}$ fonction de partition totale de la vapeur IV.16

Z_{lg} : fonction de partition d'une molécule l de la vapeur

N_{lg} : nombre de molécules l de la vapeur.

Le potentiel chimique associé est donc :

$$\mu_{lg} = \frac{\partial F_g}{\partial N_{lg}} = -kT \log \left(\frac{kT z_{lg}}{V p_l} \right) \quad \text{IV.17}$$

V : volume de la vapeur.

2) L'ensemble des molécules adsorbées à la surface

$$F_s = -kT \log Z_s \quad \text{IV.18}$$

avec

$$Z_s = \frac{N_s!}{\pi_l N_l! (N_s - \sum_l N_l)!} \pi_l z_l^{N_l} \quad \text{IV.19}$$

Dans ce système, il est possible de considérer une molécule ou un germe à plusieurs atomes et recouvrant plusieurs sites de surface pourvu que cette molécule ou ce germe constitue un ensemble indissociable en interaction.

$$\mu_l = \frac{\partial F_s}{\partial N_l} = -kT \log \frac{z_l^{\theta_v}}{\theta_l} \quad \text{IV.10}$$

A l'équilibre, le potentiel chimique est le même dans les deux systèmes envisagés :

$$\mu_l = \mu_{lg} \quad \text{soit} \quad z_l \frac{\theta_v}{\theta_l} = \frac{kT}{p_l V} z_{lg} \quad \text{IV.21}$$

et

$$\boxed{\frac{\theta_l}{\theta_v} = \frac{p_l}{kT} \frac{z_l}{z_{lg}/V}} \quad \text{IV.22}$$

On en déduit la constante d'équilibre

$$\boxed{K_l(T) = kT \frac{z_{lg}/V}{z_l}}$$

Pour chacune des molécules de la phase vapeur, z_{lg} est le produit des fonctions de partition :

- de translation $z_{tl} = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}$
- de rotation $z_{rl} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$ (molécule diatomique)
- de vibration $z_{vl} = 1$ dans le cas d'une molécule diatomique
- électronique $z_{el} = \exp \left(- \frac{\epsilon_{lg}}{kT} \right)$

ϵ_{lg} étant l'énergie potentielle de la molécule gazeuse l .

Pour une molécule adsorbée à la surface, z_l est le produit de :

$$z_{vl} = \left(\frac{kT}{h\nu_E} \right)^{3n} = \left(\frac{T}{T_E} \right)^{3n} \quad (\text{pour } n \text{ atomes})$$

et $z_{el} = \exp \left(- \frac{\epsilon_l}{kT} \right)$

T_E étant la température critique de vibration et ϵ_l l'énergie de la molécule adsorbée à la surface.

A ce stade du calcul, les approximations suivantes sont nécessaires :

- Adopter la théorie du champ moyen (approximation de Bragg-Williams) qui limite aux premiers voisins les interactions pour les molécules adsorbées :

$$\epsilon_l = \epsilon_{ol} + q\epsilon_{ll} \theta_l + \frac{q}{2} \sum_j \epsilon_{lj} \theta_j \quad \text{IV.25}$$

ϵ_{ol} : liaison normale ou énergie de la molécule isolée

ϵ_{ll} : interactions latérales entre molécules

ϵ_{lj} : interactions latérales entre molécules l et j .

- Appliquer l'approximation d'Einstein pour les vibrations.
- Considérer que le gaz est parfait.

Finalement :

$$z_{lg} = V \left(\frac{2\pi m_l k T}{h^2} \right)^{3/2} z_{rl} z_{vl} \exp \left(- \frac{\epsilon_{lg}}{kT} \right) \quad \text{IV.26}$$

et
$$z_\ell = \left(\frac{T}{T_E}\right)^{3n} \exp\left(-\frac{\epsilon_\ell}{kT}\right) \quad \text{IV.27}$$

- Dans le cas d'un atome de vapeur :

$$z_{r\ell} = z_{v\ell} = z_{e\ell} = 1, \text{ donc } z_{\ell g} = z_{t\ell}$$

et
$$K_\ell(T) = kT \left(\frac{2\pi m_\ell kT}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{T_E}{T}\right)^3 \exp\left(-\frac{\epsilon_\ell}{kT}\right) \quad \text{IV.28}$$

Le principal paramètre est ici ϵ_ℓ , le choix de T_E important peu ($T_E \approx 200$ K).

- Si l'adsorption atomique se fait à partir d'une molécule de vapeur à n atomes, l'équilibre vapeur-surface s'écrit :

$$\frac{1}{n} A_{\ell g}^n \rightleftharpoons A \quad \text{IV.29}$$

ici
$$\mu_\ell = \frac{1}{n} \mu_{\ell g}$$

$$\frac{\theta_\ell}{\theta_v} = z_\ell \left(\frac{P_\ell}{kT} / \frac{z_{\ell g}}{V} \right)^{1/n} \quad \text{IV.30}$$

et
$$K_\ell(T) = \frac{(kT z_{\ell g}/V)^{1/n}}{z_\ell} \quad \text{IV.31}$$

$$\theta_v = \left| 1 + \sum_\ell \frac{P_\ell^{1/n}}{K_\ell(T)} \right|^{-1} \quad \text{IV.32}$$

Finalement, il résulte

$$\frac{\partial \log \theta_v}{\partial (1/kT)} = - \sum_\ell \theta_\ell \left(\epsilon_\ell - \frac{\epsilon_{\ell g}}{n} \right) \quad \text{IV.33}$$

$$\frac{\partial \log \theta_v}{\partial \log P_\ell} = \left(-\frac{1}{n} \right) \frac{\theta_\ell - \sum_{k \neq \ell} \frac{q \epsilon_{k\ell} \theta_k \theta_\ell}{2kT}}{1 + \frac{q \epsilon_{\ell\ell} \theta_\ell (1 - \theta_\ell)}{kT} - \sum_{k \neq \ell} \frac{q \theta_k \theta_\ell \epsilon_{k\ell}}{2kT}} \quad \text{IV.34}$$

ce qui donne si l'espèce ℓ est dominante en surface :

$$\frac{\partial \log \theta_v}{\partial (1/kT)} = \theta_\ell \left(\epsilon_\ell - \frac{\epsilon_{\ell g}}{n} \right) \quad \text{IV.35}$$

$$\frac{\partial \log \theta_v}{\partial \log P_\ell} = \left(-\frac{1}{n} \right) \frac{\theta_\ell}{1 + \frac{q\epsilon_{\ell\ell}\theta_\ell(1-\theta_\ell)}{kT}} \quad \text{IV.36}$$

L'adsorption étant attractive,

$$\begin{aligned} \epsilon_\ell &< \frac{\epsilon_{\ell g}}{n} \\ \text{et} \quad \frac{\partial \log \theta_v}{\partial (1/kT)} &< 0 \end{aligned}$$

Le taux de croissance τ décroît donc avec $1/T$.

Dans le cas de l'adsorption d'hydrogène sur une face (111) du silicium :

$$\begin{aligned} \epsilon_\ell &= -74 \text{ kcal.mole}^{-1} \\ \epsilon_{\ell g}/2 &= -52 \text{ kcal.mole}^{-1} \\ \frac{\partial \log \theta_v}{\partial (1/kT)} &= -18 \text{ kcal.mole}^{-1} \end{aligned}$$

Pour l'ordre de réaction par rapport à l'espèce ℓ , plusieurs cas doivent être envisagés :

$$1) \quad \underline{q\epsilon_{\ell\ell} > -4 kT}$$

$$\frac{\partial \log \theta_v}{\partial \log P_\ell} < 0$$

$$\text{- Pour } \epsilon_{\ell\ell} = 0, \quad \frac{\partial \log \theta_v}{\partial \log P_\ell} = -\frac{1}{n} \quad (\text{avec } \theta_\ell = 1)$$

l'ordre P_ℓ décroît de façon continue de 0 à $-\frac{1}{n}$.

- Si $-4kT < q\epsilon_{ll} < -kT$, cet ordre réactionnel présente pour

$$\theta_l = \sqrt{\frac{-kT}{q\epsilon_{ll}}} > \frac{1}{2}$$

un minimum

$$-\frac{\theta_l^2}{n(2\theta_l-1)} = \frac{kT/q\epsilon_{ll}}{n(2\sqrt{\frac{-kT}{q\epsilon_{ll}}} - 1)} \quad \text{IV.37}$$

qui est inférieur à $-\frac{1}{n}$.

Il décroît de 0 à ce minimum puis croît jusqu'à $-\frac{1}{n}$.

$$2) \underline{q\epsilon_{ll} < -4kT}$$

$\frac{\partial \log \theta_v}{\partial \log P_l}$ présente dans ce cas 2 points de rebroussement pour deux valeurs : $\theta_{lr} < 1/2$ et $1 - \theta_{lr}$. De part et d'autre de ces valeurs, l'ordre de réaction est négatif et décroît de façon brutale de 0 à $-\frac{1}{n}$. Entre ces valeurs, il est positif : c'est un domaine d'instabilité d'une phase homogène et de coexistence de deux phases stables (l'une diluée, l'autre condensée).

$$3) \underline{\epsilon_{ll} > 0}$$

Les interactions latérales sont répulsives, la valeur limite de

$$\frac{\partial \log \theta_v}{\partial \log P_l} \text{ reste supérieure à } -\frac{1}{n}.$$

L'ordre $-\frac{1}{2}$ en hydrogène, observé pour la réaction de dépôt du silicium à partir de silane et d'hydrogène, peut s'expliquer par la présence d'une monocouche d'hydrogène, ceci dans l'hypothèse d'une condensation directe des molécules de silane.

IV.5. Influence de la diffusion superficielle

Nous considérons ici le dépôt, par le système SiH_4/H_2 , de silicium monocristallin sur des faces $\{111\}$ (2-4, 17-20) désorientées de 3° suivant la direction $\langle 110 \rangle$. Ces faces sont constituées de terrasses $\{111\}$ de largeur $y_0 = \frac{a\sqrt{3}}{6} / \tan 3^\circ$, séparées par des gradins de hauteur $\frac{a\sqrt{3}}{6}$, a étant le paramètre du silicium. Les terrasses $\{111\}$ étant des faces lisses, les sites d'adsorption sont instables pour un atome de silicium. Les molécules SiH_4 , SiH_3 , SiH_2 , SiH et Si diffusent à la surface. Ensuite, elles peuvent :

- retourner dans la phase vapeur
- se fixer dans un site de demi-cristal
- former un germe stable
- se déshydrogéner
- s'hydrogéner.

L'expression de la contribution d'une de ces espèces j à la vitesse de croissance, déduite de celle donnée par B.C.F. (24), s'écrit :

$$\tau_j = \omega_{ej} N_{oj} \gamma_j \left[\eta_j \cdot \frac{2x_{sj}}{y_0} \operatorname{th} \left(\frac{y_0}{2x_{sj}} \right) \right] \quad \text{IV.38}$$

en supposant que la diffusion le long du gradin n'intervienne pas.

Avec :

$$\eta_j = 1 - \frac{\gamma_{mj}}{\gamma_j} \quad \text{IV.39}$$

$$\gamma_j = \frac{N_{mj}}{N_{oj}} - 1 \quad \text{IV.40}$$

$$\gamma_j = \frac{N_j}{N_{oj}} - 1 \quad \text{IV.41}$$

N_{mj} = nombre de molécules j adsorbées près du gradin.

N_{oj} = nombre de molécules j adsorbées sur une terrasse à l'équilibre vapeur-cristal.

N_j = nombre de molécules j adsorbées à une distance infinie du gradin.

γ_{mj} = sursaturation en molécule j près du gradin.

γ_j = sursaturation en molécules j à une distance infinie du gradin.

x_{sj} = libre parcours moyen des molécules j sur la surface.

v_{ej} = fréquence de départ des molécules j .

= somme des fréquences de désorption : directe ou avec réaction chimique (hydrogénation, déshydrogénation).

Le facteur entre crochets est le facteur lié à la diffusion superficielle. Il vaut 1 pour $2x_{sj} \gg y_0$ et $\eta_j = 1$. Il vaut $\frac{2x_{sj}}{y_0}$ pour $2x_{sj} \ll y_0$ et $\eta_j = 1$.

Le facteur $v_{ej} N_{oj} \gamma_j$ représente la condensation directe de l'espèce j . $v_{ej} N_{oj} (\gamma_j + 1) = n_{ej}$ est en effet le flux de départ des molécules j à une distance infinie du gradin lorsqu'il y a équilibre entre molécules gazeuses et molécules adsorbées. Ce flux étant égal au flux d'adsorption

$$n_{aj} = \theta_v \frac{P_j}{\sqrt{2\pi m_j kT}} \exp\left(-\frac{\epsilon_{aj}}{kT}\right)$$

$$\text{soit } v_{ej} N_{oj} \gamma_j = \theta_v \frac{P_j}{\sqrt{2\pi m_j kT}} \frac{\gamma_j}{1+\gamma_j} \exp\left(-\frac{\epsilon_{aj}}{kT}\right) \quad \text{IV.42}$$

Ce terme de condensation directe représente la vitesse maximale d'une face, celle pour laquelle la distance entre gradins $y_0 \ll 2x_{sj}$. Dans ce cas en effet, il n'y a pas départ de la molécule avant son incorporation dans un site stable. C'est le cas pour Si et peut-être également pour SiH_2 et SiH , à cause de la valeur élevée de leur énergie de liaison avec la surface (énergie de la liaison Si-Si = - 54 kcal.mole⁻¹).

Par contre, pour le silane, l'énergie d'adsorption n'est pas aussi intense et le libre parcours moyen est très sensiblement plus faible, $2x_{sj} \ll y_0$.

Dans ce cas,

$$\tau_{\text{mmh}}^{-1} = 3,4 \cdot 10^9 P_{\text{SiH}_4} T^{-1/2} \theta_v \left(\frac{2x_s}{y_0} \right) \exp \left(- \frac{\epsilon_{\text{aSiH}_4}}{kT} \right) \quad \text{IV.43}$$

Le libre parcours moyen x_s s'écrit (16, 20) :

$$x_s = \frac{a \sqrt{6}}{4} T^{3/4} T_{\text{Es}}^{-3/2} \left(\frac{T^{3/2}}{z_r} \right)^{1/2} \exp \frac{\epsilon_e - U_s}{2kT} \quad \text{IV.44}$$

avec z_r : fonction de partition de SiH_4 gazeux

ϵ_e : énergie d'activation de désorption

U_s : énergie d'activation de diffusion

T_{Es} : température apparente de vibration qui traduit globalement la variation de l'entropie de vibration interne et de rotation de la molécule adsorbée par rapport à la molécule activée (SiH_4 gazeux sur la barrière de potentiel).

L'hydrogène étant l'espèce dominante, l'adsorption de molécules autres que H peut être négligée. On peut donc écrire :

$$\theta_v = 1 - \theta_H = \left| 1 + \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{kT z_{\text{H}_2\text{g}}/V} \right)^{1/2} z_H \right|^{-1} \quad \text{IV.45}$$

Sous pression réduite, on peut supposer que le silane SiH_4 n'a pas le temps de se décomposer avant de s'adsorber. Seul le silane contribue donc à la croissance.

Les divers paramètres inconnus peuvent être obtenus en comparant les cinétiques de croissance mesurées à l'expression théorique de la vitesse de croissance (20) :

$$\begin{aligned} T_{\text{Es}} &= 18,5 \text{ K} \\ \epsilon_a &= 0 \\ \epsilon_e - U_s &= 16 \text{ kcal.mole}^{-1} \\ \epsilon_H &= 74 \text{ kcal.mole}^{-1} \end{aligned}$$

Pour $P_{\text{SiH}_4}/P_{\text{H}_2} = 6,1 \cdot 10^{-3}$

$$\frac{2x_s}{y_o} \text{ varie de } 0,4 \text{ à } 1000 \text{ K} \\ \text{à } 0,1 \text{ à } 1600 \text{ K}$$

et $\text{th } \frac{y_o}{2x_s} \approx 1$

Pour $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$

$$\theta_v \text{ varie de } 5 \cdot 10^{-4} \text{ à } 1000 \text{ K} \\ \text{à } 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ à } 1600 \text{ K}$$

et pour $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ torr}$

$$\text{de } 4 \cdot 10^{-3} \text{ à } 1000 \text{ K} \\ \text{à } 0,1 \text{ à } 1600 \text{ K}$$

Si l'équilibre homogène entre $\text{SiH}_4(\text{g})$ et $\text{Si}(\text{g})$ est réalisé à une température T élevée du substrat, compte tenu de l'adsorption de l'hydrogène, la contribution de Si à la croissance est prépondérante pour

$T > 1300 \text{ K}$ et $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ torr}$
et pour $T > 1550 \text{ K}$ et $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$.

Sous pression réduite, en réacteur à parois froides, cet équilibre homogène ne peut en fait être réalisé. Sous pression atmosphérique, il n'est pas non plus observé car la nucléation homogène se manifeste dès 1200 K .

Par ailleurs, l'ordre 1,5 en SiH_4 , -1 en H_2 et l'énergie d'activation de $40 \text{ kcal.mole}^{-1}$ observés (18-20) lors du dépôt polycristallin sous pression réduite de Si sur Si_3N_4 ont été interprétés par la théorie de la nucléation. Les germes critiques sont des molécules de SiH ou SiH_2 (19-20) ; l'alimentation de ces germes se fait de la même manière que celle des gradins situés sur des faces $\{111\}$: diffusion de SiH_4 , inhibition par l'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J. Omaly, M. Robert et R. Cadoret, soumis à Mat. Res. Bull.
- 2 - J.P. Duchemin - Thèse soutenue à Caen le 1/7/76.
- 3 - J.P. Duchemin - Revue Technique Thomson-CSF, Juin 1977,
9, n°1, 33-123
9, n°2, 411-463.
- 4 - J.P. Duchemin, M. Bonnet, F. Koelsch, J. Electrochem. Soc. 125
1978, 637.
- 5 - J. Bloem, Acta Electronica 21, 1978, 201.
- 6 - J. Bloem and L.J. Giling, in "Current Topics in Materials Science",
Ed. E. Kaldis, North Holland Publishing Company, 1978, Vol. 1,
Chap. 4.
- 7 - D.W. Shaw, J. Electrochem. Soc. 115, 1968, 405
117, 1970, 683.
- 8 - L. Hollan, Inst. Phys. Conf. Ser. n° 24 (Institute of Physics Bris-
tol), 1975, p. 22.
- 9 - L. Hollan, J.P. Hallais and J.P. Brice, in "Current Topics in Ma-
terials Science", Ed. E. Kaldis, North Holland Publishing
Company, 1980, Vol. 5, Chap. 1.
- 10 - J.B. Theeten, L. Hollan et R. Cadoret, in "Current Topics in Mate-
rials Science", Ed. E. Kaldis, North Holland Publishing Com-
pany, 1977, Vol. 2, Chap. 1, 6, 196.
- 11 - J.P. Duchemin, M. Bonnet et D. Huyghe, Revue Technique Thomson-CSF
9, n° 4, 1977, 685-716.
- 12 - J.P. Hallais, Acta Electronica 21, n° 2, 1978, 129.
- 13 - R. Cadoret et M. Cadoret, J. Cryst. Growth 31, 1975, 142.
- 14 - J.B. Theeten et F. Hottier, J. Electrochem. Soc. 126, n° 3, 1979,
450.

- 15 - J.L. Laporte, M. Cadoret et R. Cadoret, J. Cryst. Growth 50, 1980, 663.
- 16 - R. Cadoret, in "Current Topics in Materials Science, Ed. E. Kaldis North Holland Publishing Company, 1980, Vol. 5, Chap. 2.
- 17 - F. Hottier et J.B. Theeten, Journal of Crystal Growth 48, 1980, 644.
- 18 - F. Hottier, R. Cadoret, J.B. Theeten, IV^e Colloque de Physique et Chimie des Surfaces solides, Antibes (20-22 Sept. 1978), n° spécial Vide, 1978, 111-118.
- 19 - F. Hottier et R. Cadoret, ICCG 6 Moscou, Septembre 1980, à paraître dans J. of Cryst. Growth (special issue).
- 20 - R. Cadoret et F. Hottier, à paraître.
- 21 - R.A. Joyce and R.R. Bradley, J. Electrochem. Soc. 110, n° 12, 1963, 1235.
- 22 - voir 15.
- 23 - A.A. Chernov, J. of Crystal Growth 42, 1975, 55.
- 24 - W.K. Burton, N. Cabrera et F.C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. 243 1951, 299.
- 25 - S. Glasstone, K.J. Laidler et H. Eyring, the Theory of Rate Processes (Mc Graw Hill, New-York), 1965.

CHAPITRE XII

QUELQUES ASPECTS DE L'ETUDE DE LA DISSOLUTION DES SOLIDES MINÉRAUX

par J.C. TOURAY

QUELQUES ASPECTS DE L'ÉTUDE DE LA DISSOLUTION DES SOLIDES MINÉRAUX

Jean-Claude TOURAY

INTRODUCTION

L'étude de la dissolution des solides minéraux est une discipline fondamentale qui présente des applications dans des secteurs pratiques variés. C'est encore un secteur d'études à la fois ancien et nouveau : si l'on a de longue date accumulé des données sur la composition des solutions, ce n'est que depuis peu que l'on dispose des technologies (ESCA, spectrométrie AUGER, SIMS, MEB, STEM) qui permettent l'analyse des surfaces solides après dissolution. Nous envisagerons successivement (dans un plan un peu différent de celui adopté à l'Ecole d'AUSOIS) les aspects thermodynamiques, puis cinétiques de la question, avant de présenter, sur des exemples, quelques uns des mécanismes de la dissolution.

I - THERMODYNAMIQUE DE LA DISSOLUTION

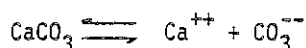
Les raisonnements mettent en oeuvre les principes de la thermodynamique classique. La thermodynamique des processus irréversibles (T.P.I.) qui fait le lien avec la cinétique, n'a jusqu'à présent été appliquée que rarement (1).

I.1. Thermodynamique des équilibres entre minéraux et solutions

I.1.1. Règle du produit de solubilité

La règle du produit de solubilité, comme la loi d'action des masses dont elle est un cas particulier, s'applique aux équilibres de dissolutions représentés par une équation ayant trois propriétés :

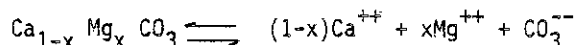
- la règle de conservation de la masse est respectée,
- la règle de neutralité électrique est respectée,
- les ΔG_f° de toutes les espèces prises en considération sont connus, ou à défaut ΔG_f° est connu. La formulation de la règle du produit de solubilité est bien connue. Ainsi, pour la dissolution de la calcite écrite sous la forme



on a

$$a_{\text{Ca}^{++}} \cdot a_{\text{CO}_3^{--}} = K_S \quad (a \text{ désigne l'activité})$$

On peut démontrer que ce formalisme est transposable aux solutions solides. Ainsi, pour une calcite magnésienne $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$ dont la dissolution est représentée par l'équation :



on peut écrire :

$$a_{\text{CO}_3^{--}} \cdot a_{\text{Ca}^{++}}^{(1-x)} \cdot a_{\text{Mg}^{++}}^x = K_S$$

Simultanément, les produits de solubilité partiels par rapport aux pôles de la solution solide sont vérifiés.

La détermination expérimentale des produits de solubilité pose de nombreux problèmes ⁽²⁾. Il faut en particulier que les expériences aient été menées dans les conditions d'équilibre, ce qui suppose que l'on ait atteint la réversibilité. Cette contrainte est spécialement délicate dans le cas des solutions solides. Enfin, dans de nombreux cas, on obtient au mieux une solubilité cinétique ⁽³⁾.

I.1.2. Diagrammes d'équilibre et chemins de dissolution

Nous illustrerons cette approche, largement répandue en géochimie, sur l'exemple de la dissolution du microcline $KAlSi_3O_8$.

Le diagramme d'équilibre de la figure 1, relatif aux conditions de stabilité du microcline et d'autres espèces dans des solutions de composition variable permet d'effectuer certaines prédictions. Ainsi, si l'on introduit dans une solution de point représentatif A un cristal de microcline, celui-ci va se dissoudre selon le mode incongruent pour être remplacé par de la gibbsite. La réaction irréversible de dissolution du feldspath s'écrit :



Elle libère 3 fois plus de silice que de potassium. Supposons que la dissolution s'effectue dans un milieu clos et tamponné. Au bout d'un certain temps, confondant activités et concentrations, on pourra écrire :

$$\log (a_{K^+}/a_{H^+}) = Q + \log (a_{H_4SiO_4})$$

puisque le pH est resté constant. Le point représentatif de la solution évoluera donc, dans un système de coordonnées logarithmiques, selon une droite de pente unité.

A un certain moment, la limite du champ de la kaolinite étant atteinte, on aura l'équilibre suivant :



La température étant fixée, cet équilibre détermine l'activité de la silice en solution. Le feldspath continuant à se dissoudre, il y aura accumulation irréversible de K^+ dans la solution dont le point représentatif se déplacera verticalement.

Au bout d'un temps plus ou moins long, la gibbsite ayant totalement disparu, la teneur en silice dissoute pourra de nouveau s'élever. La réaction de dissolution incongruente du microcline s'écrit :



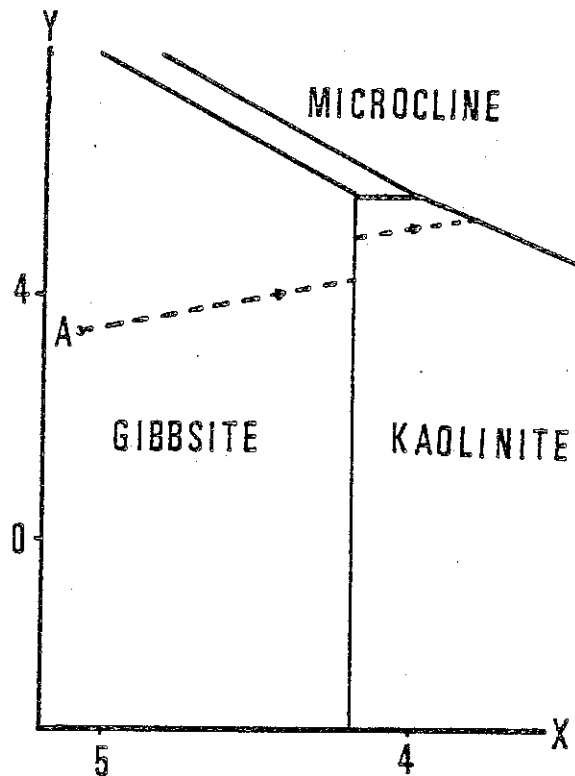


Figure 1 : Partie du diagramme d'équilibre $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HCl$ à $25^\circ C$ et 1 bar ; $X = -\log a_{H_4SiO_4}$,
 $Y = \log\left(\frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}\right)$; d'après Helgeson, 1971.

Le point représentatif de la solution se déplacera alors sur une droite de pente unité. La dissolution se poursuivant, on finira par atteindre la limite du domaine de stabilité du microcline sur laquelle la réaction précédente devient réversible.

Ainsi, comme il est usuel, la thermodynamique classique permet d'effectuer des prédictions sur l'évolution d'un système dont l'état initial est connu. Moyennant l'introduction des contraintes qui résultent de la composition des phases minérales transitoires et de la con-

servation de la masse, on peut prédire les variations de composition de la solution jusqu'à ce que soit atteint l'équilibre chimique entre le minéral initial et la solution.

Une première catégorie de limitations, propre à la méthode, tient aux incertitudes sur les constantes d'équilibre. Une seconde catégorie de limitations tient à la nature des choses, car ce raisonnement n'apporte aucune information sur les mécanismes qui entrent en jeu ⁽⁴⁾.

I.2. Thermodynamique de la décroissance cristalline

Il s'agit de transposer à la dissolution certains calculs classiques en croissance cristalline, la notion de "trou critique" remplaçant celle de "germe critique".

Récemment, BENNEMA et VAN ENCKEVORT⁽⁵⁾ ont clairement illustré cette approche, qu'ils ont appliquée en particulier à la dissolution du KDP.

Envisageons un cristal homogène, constitué, pour simplifier le raisonnement, d'une seule espèce chimique. Cette dernière aura des potentiels chimiques μ_S et μ_L différents dans le solide et le liquide ($\mu_L < \mu_S$).

$\Delta\mu = \mu_L - \mu_S$ est la force motrice de la dissolution et représente le degré de sous-saturation du liquide, d'autant plus notable que $|\Delta\mu|$ est grand.

Par contraste avec l'approche du paragraphe précédent, on tiendra compte de l'existence, dans le cristal, d'un champ de contraintes à symétrie cylindrique associé aux dislocations et d'un terme d'énergie de surface.

Imaginons, à l'interface solide-solution, la présence d'un trou cylindrique de rayon r , de même axe que le champ de contraintes. Si le rayon devient $r + dr$, l'énergie libre du système (cristal-trou-surface-solution) varie de dG , qui résulte de trois contributions :

- la dissipation des contraintes,
- la réaction de dissolution,
- l'augmentation de la surface du trou.

On obtient finalement :

$$dG = 2 \pi \gamma \left[-K f(r) + \frac{r}{r_c} + 1 \right] dr$$

avec γ : énergie libre de surface de la paroi du cylindre au contact de la solution.

$K f(r)$: terme relatif à la dissipation des contraintes.

r_c : rayon critique.

Un cylindre stable apparaîtra avec un rayon r_{hc} , s'il apparaît sur l'expression de G en fonction de r un minimum :

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dr} &= 0 & \frac{d^2G}{dr^2} &> 0 \\ r &= r_{hc} & r &= r_{hc} \end{aligned}$$

Sachant que, pour une contrainte associée à une dislocation, $f(r)$ est une fonction monotone décroissante de r , on peut montrer qualitativement que si $|\Delta\mu|$ est inférieur à une certaine valeur $|\Delta\mu|_{cr}$, $G(r)$ présente un minimum et un maximum (figure 2 courbe n° 3).

Si l'on considère un trou cylindrique initial de rayon tel que $0 < r < r_{max}$, une force motrice ramènera r à r_{hc} , c'est-à-dire à une valeur définie d'échelle microscopique : la dissolution procédera alors lentement atteignant rapidement l'état stationnaire.

Si $|\Delta\mu| > |\Delta\mu|_{cr}$, au contraire, $G(r)$ étant une fonction monotone décroissante, tout trou aura tendance à s'agrandir et on obtiendra finalement une piqûre de corrosion macroscopique (figure 2 courbe n° 1).

Le raisonnement permet des conclusions quantitatives dès que $\Delta\mu_{cr}$ est connu.

Il y a peu d'applications aux minéraux, à l'heure actuelle, mais il est clair que c'est une des voies de recherche qui méritent d'être développées.

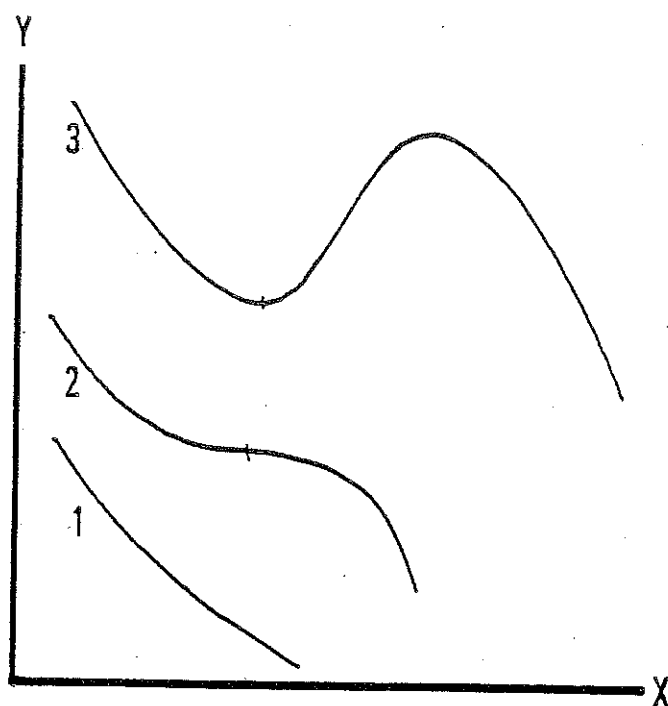


Figure 2 : Variation de G (en ordonnée) en fonction de r (en abscisse) dans le modèle de Bennema et Van Enckevort, 1979.

II - CINÉTIQUE DE LA DISSOLUTION

II.1. Formalisme

Utilisant un formalisme classique, on a proposé des équations cinétiques du type :

$$v = k. (A_I)^{n_I} \dots (A_J)^{n_J} \quad (1)$$

dans lesquels $(A_I) \dots (A_J)$ représentent les concentrations des réactifs dans la solution ; $n_I \dots n_J$ sont les ordres réactionnels dont la valeur

n'est pas toujours entière, k est une constante de vitesse qui inclut un terme relatif au solide et un terme sous la dépendance de la température.

Le premier terme est généralement représenté par la surface de contact du minéral et de la solution. Cette surface est supposée égale à la surface spécifique de l'échantillon. Les résultats étant souvent rapportés à une unité de masse du minéral, ce terme disparaît dès l'instant où la surface d'attaque est restée constante. Lorsque le degré d'avancement de la dissolution est important, cette surface varie, ce qu'il faut exprimer par le biais de considérations géométriques appropriées⁽⁶⁾. Dans certains cas, la dissolution procède en masse par l'intermédiaire des clivages et l'expression cinétique doit en tenir compte⁽⁷⁾.

Lorsque la dissolution est sélective, et s'opère par exemple uniquement sur la surface du matériau (cas de la dissolution du chrysotile dans des solutions peu concentrées d'EDTA), il faut considérer la concentration en surface du solide⁽⁴⁾.

La température est introduite sous la forme de l'équation d'Arrhénius qui permet, à l'aide de méthodes graphiques bien connues, de déterminer l'énergie d'activation du phénomène. La coutume veut que cette donnée apporte des informations sur les facteurs qui contrôlent la dissolution.

D'autres expressions de la vitesse font intervenir des ordres réactionnels dont la définition est différente. Ainsi, pour une dissolution du type :



qui décrit la solubilisation dans l'eau de diverses substances, on écrira, (A) représentant la concentration :

$$v = k \cdot |(A)_{\text{eq}} - (A)|^n$$

expression dans laquelle $(A)_{\text{eq}}$ est la concentration à l'équilibre.

La même expression a été appliquée avec une signification distincte à des dissolutions plus complexes qui supposent la présence d'ions en solution. A titre d'exemple, on a obtenu $n = 2$ pour la calcite⁽⁸⁾ et la célestite⁽³⁾.

La relation (2) peut enfin être considérée comme un cas particulier d'une expression plus générale introduisant la distance à l'équilibre comme paramètre représentatif de la solution :

$$v = k \cdot (K_{sp} - K_a)^n \quad (3)$$

expression dans laquelle K_{sp} est le produit de solubilité et K_a le produit d'activités à l'instant t .

Cette expression a récemment été utilisée sous la forme :

$$R \% = k \% (1 - \Omega)^n \quad (\Omega = \text{sous saturation}) \quad (4)$$

pour décrire la cinétique de dissolution dans l'eau de mer de tests carbonatés d'origine planctonique (9-10).

Dans le cas où la dissolution est ralentie par la présence d'inhibiteurs adsorbés (ex : La^{3+} , Sc^{3+} , Cu^{2+} , etc... dans le cas de la calcite (8)), on a montré empiriquement la validité d'une relation de la forme :

$$v = k \left[(A)_{eq} - (A) \frac{(A)_{eq}}{(A)_{ap}} \right] \quad (5)$$

$(A)_{eq}$: concentration à l'équilibre en l'absence d'inhibiteur,

$(A)_{ap}$: concentration palier en présence d'inhibiteur.

II.2. Déterminations expérimentales

La détermination des vitesses de dissolution suppose connue la forme des courbes cinétiques représentant les variations de concentration de la solution en fonction du temps. La forme de ces courbes a donné lieu à des commentaires variés :

- mise en évidence d'une relation avec l'ordre réactionnel lorsque la dissolution est congruente (12),
- hypothèse d'un contrôle par la diffusion lorsque la courbe cinétique répond, au moins sur un certain intervalle de temps, à une relation du type :

$$Q = K \cdot t^{1/2} + Q_0 \quad (6)$$

On doit souligner qu'au début de la dissolution, des complications sont entraînées par la dissolution très rapide de zones superfici-

cielles perturbées par broyage ou encore par celle d'une poussière minérale très fine. A titre d'exemple, la libération de silice qui accompagne la dissolution de l'albite est linéaire si les cristaux ont été préalablement rincés à HF alors qu'elle est quadratique, puis linéaire si cette précaution n'a pas été prise (13).

Des données expérimentales plus ou moins complètes illustrant l'équation (1) ont été proposées pour divers cas. Un exemple d'étude approfondie est celui de la dissolution de l'uraninite (14) qui a conduit l'auteur à une expression complète mais peu applicable car, de tous les facteurs à prendre en considération, le plus important dans la nature est l'adsorption d'inhibiteurs, éventuellement présents à l'état de traces.

En conclusion, même dans des cas simples, on ne dispose actuellement que d'un nombre limité d'études cinétiques expérimentales qui soient fiables ; une tâche énorme reste à accomplir en ce domaine (15,16). Nous verrons plus loin, sur l'exemple de la dissolution du chrysotile, comment les méthodes d'analyse de surface fournissent des données expérimentales d'un type nouveau pour les recherches en cinétique de la dissolution.

III - MÉCANISMES DE DISSOLUTION : EXEMPLES

III.1. Dissolution de la calcite

Des travaux très nombreux ont été consacrés à cette question d'une grande importance pratique (Colloque "Cristallisation, déformation, dissolution des carbonates", Bordeaux 1980). Nous limiterons l'exposé à une présentation rapide du travail classique de BERNER et MORSE (17) qui discute des mécanismes de dissolution de la calcite dans l'eau de mer en fonction de la sous-saturation représentée par ΔpH . La figure 3 illustre la forme de la relation entre la vitesse initiale de dissolution et ΔpH . ($\Delta pH = pH_{\text{équilibre}} - pH_{\text{réel}}$).

Près de l'équilibre, la dissolution est très lente et répond à des mécanismes mal connus. Au-delà d'une valeur critique de la sous-saturation, la dissolution s'accélère. Il apparaît probablement des trous de dissolution d'épaisseur monomoléculaire qui s'agrandiront dès l'instant où leur rayon dépassera celui du "trou critique". (NB : on peut suggérer que la courbe de variation de G avec r ait alors une forme proche de

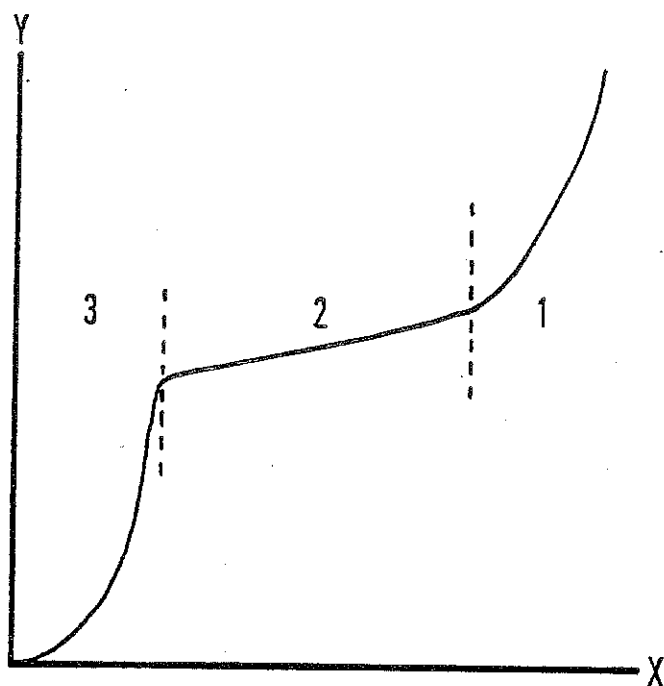


Figure 3 : Variation de la vitesse de dissolution de la calcite (en ordonnée) en fonction de ΔpH (en abscisse). Unités arbitraires ; d'après Berner et Morse, 1974.

celle du type 2, figure 2). La présence d'ions inhibiteurs adsorbables tels que PO_4^{3-} , ralentit notablement la dissolution. Selon Berner et Morse on peut donner l'image suivante : la dissolution s'accélère dès que les trous sont susceptibles de se propager entre les ions inhibiteurs. La sous-saturation critique est alors fonction de la distance moyenne entre les ions adsorbés, elle-même sous la dépendance de la concentration en solution de ces derniers.

Avec l'augmentation de ΔpH , la dissolution continue à s'accélérer puis décélère brusquement (passage de la zone 3 à la zone 2) du fait de l'intervention d'un nouveau mécanisme de surface. Ce dernier est supposé mettre en jeu l'adsorption de protons si bien que la vitesse devient proportionnelle au pH de la solution (zone 2). Ce changement de

mécanisme peut être mis en parallèle avec une variation brutale de l'ordre réactionnel ⁽¹⁵⁾. Aux valeurs très fortes de ΔpH , c'est-à-dire en milieux très acides (zone 1), la réaction de dissolution est en elle-même si rapide qu'il y a contrôle du processus par la diffusion dans la solution.

III.2. Hydratation du silicate tricalcique

Le silicate tricalcique (C_3S dans la nomenclature cimentière avec $C = CaO$ et $S = SiO_2$) est un des constituants du clinker. Sa transformation, après gâchage avec de l'eau, se manifeste par la formation de divers hydrates et de chaux. Le début de ces transformations a été étudié récemment en bloquant l'hydratation de la pâte de ciment par ajout d'acétone au bout de temps variés (5 secondes à 4 heures) et en déterminant par analyse ESCA le rapport Ca/Si à la surface du solide. La "courbe cinétique ESCA" obtenue montre une forme compliquée (figure 4) qui résulte de l'enchaînement de plusieurs mécanismes.

L'interprétation proposée ⁽¹⁸⁾ fait appel, dans les premiers instants, à la dissolution congruente de C_3S , puis à la précipitation d'un premier hydrate pauvre en calcium et pour lequel on suppose un rapport Ca/Si voisin de l'unité. Il se développe ensuite un second hydrate à rapport Ca/Si de l'ordre de 2.

La croissance de ce second hydrate (dont la composition est probablement fluctuante) est supposée résulter de deux mécanismes :

- transformation du premier hydrate par réaction avec une partie du Ca^{++} libéré lors de la dissolution congruente,
- dissolution sélective de C_3S après échange d'ions ($2 H^+ \rightleftharpoons Ca^{++}$) et formation d'une couche résiduelle de second hydrate dont l'épaisseur augmenterait par la base ; elle atteindrait 60 Å environ au bout de 15 minutes, car pour des temps plus longs, le rapport Ca/Si mesuré superficiellement par analyse ESCA reste constant. Ce mécanisme intervient tout au long de la période dormante, la solution s'enrichissant en Ca^{++} et s'alcalinisant corrélativement.

La fin de la période dormante (prise de la pâte) résulterait d'un vieillissement du second hydrate qui perdrait son rôle protecteur

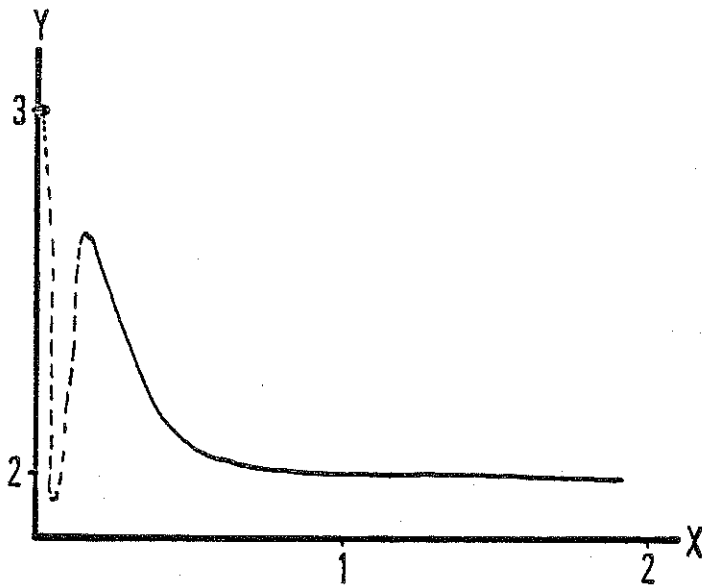


Figure 4 : Courbe cinétique ESCA relative à l'hydratation du silicate tricalcique à température ambiante. Rapport atomique Ca/Si (en ordonnée) en fonction de $t^{1/2}$, en heures $^{1/2}$, (en abscisse) ; d'après Regourd et al., 1980.

(apparition de craquelures liée à une restructuration ?). Le coeur anhydre des grains de C_3S mis au contact d'une solution fortement alcaline se dissoudrait rapidement par rupture de la liaison Si-O ; la forte sursaturation résultante expliquerait la précipitation de $Ca(OH)_2$ et de CSH responsable de la prise.

Un tel exemple, qui souligne l'importance des phases métastables très précoces, permet de faire le lien avec la dissolution non sélective.

III.3. Dissolution du chrysotile

Une présentation assez détaillée a été effectuée par ailleurs⁽⁴⁾; nous ne retiendrons ici que les données de l'analyse ESCA appliquée à la dissolution du chrysotile en milieu acide.

Les résultats de l'analyse ESCA d'échantillons lixiviés par l'acide oxalique et l'acide chlorhydrique 6 N sont reportés sur la figure 5. Ils ont été obtenus par la mesure des hauteurs des pics Mg 2s et Si 2p. Nous pouvons déjà noter que la température joue un rôle important dans la lixiviation. De plus, à température fixée, peu de différences sont observées entre différentes concentrations d'acide oxalique (0,01 N ; 0,1 N) et l'acide chlorhydrique 6 N.

Les mécanismes successifs qui peuvent être invoqués pour expliquer la lixiviation du chrysotile sont les suivants :

- échange $Mg^{++} \rightleftharpoons 2 H^+$ sur la couche la plus externe d'une fibrille de chrysotile qui se transforme en "gel de silice fibreux" ;
- diffusion des protons jusqu'aux sites réactionnels ;
- dissociation du minéral, c'est-à-dire échange de Mg^{++} avec $2 H^+$ et formation de groupes silanol ;
- diffusion du magnésium du site réactionnel vers la solution à travers le gel de silice fibreux ;
- complexation du Mg^{++} et diffusion du complexe Mg-oxalate dans le récipient. Etant donnée la valeur du coefficient d'association du complexe Mg-oxalate, nous pouvons considérer que la concentration du magnésium libre contenu dans la solution est pratiquement nulle et par extension que cette concentration est nulle au niveau de la première couche du solide.

Le transfert des protons et la complexation du magnésium ne peuvent être considérés comme des facteurs déterminant la vitesse de réaction car ils sont trop rapides. Nous considérons donc comme étapes gouvernant la réaction, soit la diffusion du magnésium à travers la couche de surface, soit la dissociation du chrysotile.

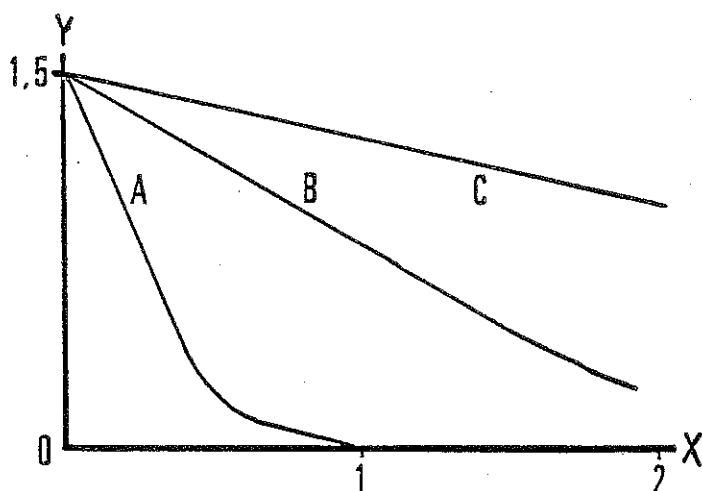


Figure 5 : Courbes cinétiques ESCA relatives à la dissolution du chrysotile dans l'acide oxalique 0,1 N à diverses températures. Rapport atomique Mg/Si (en ordonnée) en fonction de $t^{1/2}$, en heures $^{1/2}$, (en abscisse). A : 80°C, B: 45°C, C : 22°C ; d'après Thomassin et al., 1977.

III.3.1. Cas où la diffusion du Mg^{++} à travers le gel fibreux est l'étape limitant la réaction

Dans cette interprétation, on suppose que la réaction chimique est rapide et que la dissolution du chrysotile est limitée par la diffusion de Mg^{++} au travers du gel de silice.

Le raisonnement qui suit repose sur les hypothèses suivantes :

- la diffusion prend place dans un état non stationnaire ;
- le coefficient d'interdiffusion est constant et, en particulier, ne dépend pas de la concentration en Mg^{++} ;
- la concentration en magnésium à la surface du solide est toujours nulle ;
- le terme relatif au déplacement de l'interface peut être négligé.

Une équation qui dépend du modèle géométrique envisagé, permet de définir à tout instant la concentration de Mg^{++} en fonction de la profondeur (la concentration en silicium dans le solide est supposée constante).

On peut alors, pour des valeurs hypothétiques de D, tracer des courbes cinétiques théoriques. Chaque courbe expérimentale peut être placée sur l'abaque des courbes théoriques qui permet, par encadrement, l'estimation de D ⁽¹⁹⁾. A titre d'exemple, à 45°C, D est compris entre 10^{-7} et $2,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

III.3.2. Cas où la dissociation du chrysotile est le facteur gouvernant la réaction

Dans cette interprétation, on suppose que la diffusion du Mg^{++} à travers le gel fibreux est rapide et que la dissolution du chrysotile est limitée par la réaction chimique. En utilisant ce modèle, l'interprétation des données ESCA amène à écrire :

$$\frac{R}{R^0} = e^{-d/\lambda}$$

d étant l'épaisseur de la couche lessivée, avec :

$$R = \frac{N_{Mg}}{N_{Si}} \quad \text{et} \quad R^0 = \frac{N_{Mg}}{N_{Si} \text{ initial}}$$

On constate que la "barrière réactionnelle" se déplace de façon linéaire avec le temps. Les vitesses d'avancement peuvent être calculées pour chaque température. L'énergie d'activation correspondante calculée à partir de l'équation d'Arrhénius est de $16 \text{ kcal} \pm 2 \text{ Kcal}$ et n'est pas significativement différente de celle fournie par le modèle précédent.

Quel que soit le mécanisme mis en jeu, on voit qu'en milieu fortement agressif, la dissolution du chrysotile est un phénomène continu amenant à terme une lixiviation complète, par opposition à ce que l'on observerait en milieu peu agressifs où la dissolution se trouve limitée à l'échange sur la première couche.

III.4. Dissolution des verres silicatés

Dans une vision simplifiée, on peut décrire la dissolution des verres silicatés les plus simples par deux processus distincts dont le premier est sélectif.

- Propagation à l'intérieur du verre de divers fronts réactionnels au niveau desquels s'effectuent, entre protons et cations "modificateurs" des réactions d'échange du type $H^+ \rightleftharpoons Na^+$ amenant la formation d'un squelette résiduel riche en Si-OH.
- Recul de l'interface solide-solution.

Lorsque l'on envisage des verres de composition complexe, la dissolution en milieu confiné s'accompagne de la précipitation de phases insolubles à composition définie (ex : phosphate de calcium lors de la dissolution de certains verres phosphatés) ou au contraire mal définie (gels silicatés polymétalliques lors de l'altération de verres basaltiques).

III.4.1. Dissolution sélective

L'extraction des cations "modificateurs" répond à une relation empirique ⁽²⁰⁾ de la forme :

$$Q = Q_0 + k.t^{1/2}$$

Q est la quantité totale extraite par unité de surface au temps t,
 Q_0 la quantité mise en solution lors de l'initialisation de la dissolution,
 k une constante cinétique.

En milieu confiné et non tamponné, on observe comme on pouvait s'y attendre, une forte augmentation du pH et on peut penser que la relation précédente reflète l'épuisement progressif des protons disponibles en solution. Toutefois, une relation de même forme s'observe lorsque le milieu est tamponné ou régulièrement acidifié. Il est alors logique d'admettre que la diffusion au travers de la couche résiduelle contrôle la vitesse de la dissolution puisque dans l'approximation du milieu semi-infini, la courbe d'accumulation en solution d'un élément qui diffuse au travers d'un solide répond à une équation en $t^{1/2}$. Le problème consiste à résoudre l'équation de diffusion. Il apparaît des difficultés de deux ordres :

- Une des conditions aux limites est la concentration en cation "modificateur" à l'interface verre-solution. Elle peut être calculée à l'aide d'une équation d'adsorption (ex : isotherme de Freundlich) à partir de la concentration en solution ; mais cette dernière varie avec t et le problème est insoluble. Pratiquement, la difficulté peut être surmontée lorsque Q_0 est grand devant $k.t^{1/2}$ (21).
- Le degré d'hydratation du verre varie avec la profondeur, ne serait-ce que parce que les fronts de mise en solution ne sont pas les mêmes pour tous les cations. Il est donc probable que, pour un élément donné, la valeur du coefficient de diffusion change au fur et à mesure de son transport dans le squelette résiduel.

III.4.2. Recul de l'interface verre-solution

L'étude des mécanismes, très difficile à entreprendre sur la base de l'analyse des solutions, a été menée sur un cas particulier grâce à l'utilisation conjointe de deux méthodes d'analyse de surface.

La méthode ESCA, qui permet dans les matériaux vitreux à surface plane l'analyse d'épaisseurs comprises entre 30 et 70 Å selon l'incidence du faisceau de rayons X.

La méthode SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires) qui permet, en éliminant les effets de charge, de réaliser dans les verres des profils de concentration sur des épaisseurs allant au-delà du micron, mais qui reste incertaine sur les premières dizaines d'Å.

Pour suivre le recul de l'interface verre-solution, on a choisi d'expérimenter sur la "face atmosphère" du verre à glace flotté sur bain d'étain (22). En effet, cette face est marquée sur une épaisseur d'une centaine d'Å par un profil de Sn à forte pente. Si l'on admet (ce qui semble vérifié) que l'étain passe en solution en même temps que les "formateurs" du verre et ne se redépote pas, on voit que la comparaison des profils SIMS de Sn avant et après attaque permettra une estimation du recul de l'interface.

Après altération du verre par de l'eau initialement pure, les résultats les plus notables sont les suivants :

- l'allure exponentielle du profil SIMS de l'aluminium observée entre 20 Å et 200 Å environ est compatible avec une diffusion à partir d'une couche très superficielle enrichie en Al et un recul de l'interface à vitesse constante.
- les cinétiques d'altération du verre flotté (Al_2O_3 : 0,35 %) et de verres du même type un peu plus alumineux montrent, en spectrométrie ESCA, que le rapport Al/Si de la couche analysée est sensiblement stabilisé après 1/4 d'heure d'attaque à 90°C. On constate, pour les teneurs en alumine inférieures à 2 %, un enrichissement superficiel en aluminium amenant, quelle que soit la composition initiale, un même rapport Al/Si au bout de 16 heures d'attaque. Il faut noter que l'essentiel de cette couche n'est pas analysable par la méthode SIMS car elle est trop superficielle.

D'autres études ont porté sur la dissolution du verre flotté dans des solutions diluées d' AlCl_3 . A 90°C, les résultats sont les suivants :

- dans les solutions à 2 ppm Al^{3+} , il y a recul perceptible de l'interface au bout de 4 heures et des concentrations notables d'aluminium dans la première centaine d'Å de verre altéré ;
- dans les solutions à 100 ppm Al^{3+} , le recul est beaucoup plus faible et les teneurs en Al dans le solide hydraté sont inférieures à celles observées dans le cas précédent.

On peut en déduire que le piégeage de l'aluminium s'effectue selon deux mécanismes distincts :

1) Formation d'une mince couche superficielle hyperalumineuse, détectable uniquement par analyse ESCA sous incidence variable. Son développement est d'autant plus facile que la solution est riche en Al^{3+} , mais si l'aluminium provient du verre, elle finit par se former après un certain recul de l'interface. Cette couche est une barrière aux échanges avec la solution, y compris pour Al^{3+} . Les transports s'effectuent, soit par diffusion au travers de cette barrière, soit au niveau de lacunes de recouvrement. C'est cette couche qui confère une certaine inertie chimique à la surface du verre à glace.

2) Incorporation d'aluminium dans le verre résiduel hydraté ; les concentrations mesurées sur les profils SIMS sont d'autant plus importantes que la température est élevée et que la barrière superficielle est moins développée. Cette couche silico-alumineuse ne paraît pas intervenir dans la résistance du verre à la corrosion.

CONCLUSION

On sait aujourd'hui, par combinaison des résultats des méthodes d'analyse de surface et ceux des dosages en solution, élaborer des "scénarios de dissolution" qui décrivent convenablement, au cours du temps, les échanges de matière entre solides et solutions.

Pour synthétiser ce qui apparaît comme un "kaléidoscope d'exemples divers", peut-on actuellement formuler une théorie de la dissolution minérale ?

Nous avons vu l'intérêt des applications de la thermodynamique des surfaces à la décroissance cristalline. Plus généralement, c'est à mon sens au sein d'un schéma général des échanges de matière au niveau des interfaces solide-solution, incluant l'adsorption, la croissance cristalline et la dissolution que ce dernier phénomène trouvera une expression théorique appropriée.

On peut tout au plus aujourd'hui proposer des relations empiriques permettant, dans certaines limites, une modélisation des résultats expérimentaux.

- (1) MASSARD P. & DESPLAN A. (1980). La cinétique de dissolution à 20 °C. du calcaire oolithique du Dogger.
Bull. Miner. 103, 317-323.
- (2) DANDURAND J.L. & SCHOTT J. (1980). Remarques sur les conditions d'application de la loi d'action de masse à la détermination des paramètres thermodynamiques des minéraux à basse température.
Bull. Miner. 103, 307-316.
- (3) DELMAS A. (1980). Etude expérimentale du phénomène de dissolution des sels et des silicates. Approche cinétique.
Thèse d'Etat, Paris.
- (4) TOURAY J.C. (1980). La dissolution des minéraux, aspects cinétiques.
Masson, Paris.
- (5) BENNEMA P. & VAN ENCKEVORT W.J.P. (1979). On the occurrence of a critical driving force for dissolution : Theory and experimental observation on KDP and other crystals.
Ann. Chim. Fr. 4, 451-572.
- (6) DELMON B. (1961). L'allure cinétique des réactions hétérogènes. Attaque uniforme de toute la surface de l'échantillon.
Revue J.F.P. XVI, 1477-1509.
- (7) MAUREL P. & LEVILLAIN C. (1980). Courbes d'avancement de la dissolution d'une lépidolite dans HCl 0,6 N.
Bull. Miner. 103, 336-343.
- (8) TERJESSEN S.G., ERGA O., THORSEN G., VE A. (1961). The inhibition action of metal ions on the formation of calcium bicarbonate by the reaction of calcite with aqueous carbon dioxide.
Chem. Eng. Sci. 14, 277-288.
- (9) KEIR R.S. (1980). The dissolution kinetics of biogenic calcium carbonates in sea water.
Geochim. Cosmochim. Acta 44, 241-252.
- (10) BERNER R.A. (1980). Crystallization and dissolution kinetics of CaCO_3 in sea water.
Actes du Colloque "Cristallisation, déformation, dissolution des carbonates", p. 33-58. Bordeaux, 17-18 Novembre 1980.
- (11) SJÖBERG E.L. (1978). Kinetics and mechanisms of calcite dissolution in aqueous solutions at low temperatures.
Stockholm Contr. in Geology 32, 1-92.

- (12) CALVET R., TERCE M. & LE RENARD J. (1975). Cinétique de dissolution dans l'eau de l'atrazine, de la propazine et de la simazine.
Weed Research 15, 387-392.
- (13) BERNER R.A. & HOLDEN G. (1979). Mechanism of feldspar Weathering : II. Observations of feldspar from soils.
Geochim. Cosmochim. Acta 43, 2273-1186.
- (14) GRANDSTAFF D.E. (1976). A kinetic study of the dissolution of uraninite.
Econ. Geol. 71, 1493-1506.
- (15) PLUMMER L.N. & WIGLEY J.M.L. (1976). The dissolution of calcite in CO₂ saturated solutions at 25 °C and 1 atmosphere total pressure.
Geochim. Cosmochim. Acta 40, 191-202.
- (16) BOVINGTON C. & JONES A. (1970). Tracer study of the kinetics of dissolution of barium sulphate.
Trans. Farad. Soc. 66(3), 764-768.
- (17) BERNER R.A. & MORSE J. (1974). Dissolution kinetics of calcium carbonates in sea water : IV. Theory of calcite dissolution.
Amer. J. Sci. 274, 108-134.
- (18) REGOURD M., THOMASSIN J.H., BAILLIF P. & TOURAY J.C. (1980). Study of the early hydration of Ca₃SiO₅ by X-ray photoelectron spectroscopy.
Cement and Concrete Research 10, 223-230.
- (19) THOMASSIN J.H., GOM J., TOURAY J.C. & BAILLIF P. (1977). An XPS study of the dissolution kinetics of chrysotile in 0.1 N oxalic acid at different temperatures.
Phys. Chem. Min. 1, 385-398.
- (20) DOUGLAS R.W. & ISARD J.O. (1949). The action of water and of sulfur dioxide on glass surface.
J. Soc. Glass Technol. 33, 289-335.
- (21) WHITE A.F. & CLAASSEN H.C. (1980). Kinetic model for the short term dissolution of a rhyolitic glass.
Chem. Geol. 28, 91-109.
- (22) TOURAY J.C., THOMASSIN J.H., BAILLIF P., SCHERRER S., CHAMPOMIER F. & NAUDIN F. (1980). Interaction eau - verre : comportement des traces d'aluminium.
J. non Cryst. Solids 68/69, 643-648.

CHAPITRE XIII

ADSORPTION DES TENSIO-ACTIFS A L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE : THERMODYNAMIQUE ET INFLUENCE DE L'HÉTÉROGÈNEITÉ DES ADSORBANTS

par J.M. CASES

ADSORPTION DES TENSIO-ACTIFS A L'INTERFACE SOLIDE - LIQUIDE : THERMODYNAMIQUE ET INFLUENCE DE L'HETEROGENEITE DES ADSORBANTS

J.M. CASES

I. INTRODUCTION

La production annuelle des tensio-actifs se chiffre en millions de tonnes. Ces amphiphiles sont des substances douées de tendances antagonistes : l'une hydrophile, ionique ou non ionique, l'autre hydrophobe. De la première constatation découle l'intérêt que soulève la préparation de nouveaux produits et la compréhension de leur mode d'action.

Leur usage, en tant que détergent, repose en partie du moins sur leur propriété d'auto-association réversible en solution aqueuse qui conduit à la formation des micelles. Ces micelles ayant le pouvoir de dissoudre différents composés insolubles dans l'eau, tels que les corps gras, les hydrocarbures et les colorants. Ils peuvent en outre être utilisés pour la stabilisation des systèmes colloïdaux ou dispersés ou comme agents mouillant et émulsifiant. La consommation des tensio-actifs lors des prochaines années va, sans aucun doute, croître par suite de leur utilisation de plus en plus intensive dans deux domaines intéressant l'activité économique :

- la flottation des minerais. Sans les progrès réalisés pour améliorer les techniques de concentration des minerais par flottation, il n'y aurait pas d'industrie minière telle que nous la connaissons de nos jours. Les écumes de flottation collectent par exemple la presque totalité de la production mondiale de cuivre, de plomb, de zinc et d'argent. Aucun progrès n'est aussi responsable de l'augmentation de la production minière que ceux réalisés dans les domaines de la flottation. Or la fixation de la particule solide à concentrer à une bulle d'air dépend de l'adsorption à l'interface solide-liquide des tensio-actifs appelés collecteurs qui rendent la particule hydrophobe. Pour améliorer la sélectivité du procédé, il est nécessaire de rechercher les conditions qui permettent au collecteur de ne pas s'adsorber sur les minéraux de la gangue ;

- La récupération tertiaire du pétrole par balayage du gisement, successivement par une solution micellaire, de manière à entraîner la migration de l'huile piégée dans les pores du gisement par diminution de la tension interfaciale huile-eau et la solubilisation d'une partie de l'huile, puis par une solution à haute viscosité afin de diminuer la mobilité de l'eau et accroître ainsi le volume de gisement balayé. Cette solution paraît prometteuse car les essais de laboratoire effectués ici ou là montrent que l'on peut obtenir, en dehors de toute considération économique, des taux de récupération supérieurs à 50 %. Dans ce cas et à l'inverse de la flottation, le tensio-actif est utilisé sous forme micellaire et ne doit pas s'adsorber sur les constituants de la roche afin de conserver son rôle détergent et émulsifiant.

Dans la suite de ce cours, pour expliquer les mécanismes intimes de l'adsorption, nous envisagerons le cas des tensio-actifs ioniques à chaîne alkyl simple.

- L'ensemble des études portant sur les tensio-actifs mettent en relief deux propriétés apparemment contradictoires :

- une très grande richesse conformationnelle due aux différentes positions que peuvent prendre les groupements CH_2 les uns par rapport aux autres (trans, gauche plus et gauche moins),

- la tendance de ces molécules à s'associer les unes aux autres pour former des agglomérats compacts : les micelles.

L'adsorption des tensio-actifs n'échappe pas à ce phénomène. Mais en plus la forme d'une isotherme, sa position sur l'axe de concentration d'équilibre traduisent :

1) l'influence de l'énergie de liaison normale adsorbat - adsorbant, entre la tête polaire du tensio-actif et la surface du minéral. Cette liaison est responsable de l'adsorption et elle peut conduire à la sélectivité qui est recherchée en valorisation des minerais. Elle conditionne ainsi que les liaisons latérales, la position de l'i-

sotherme sur l'axe des concentrations,

2) l'influence des liaisons latérales entre les molécules d'adsorbat, liaisons que l'on peut décomposer en ω (liaison attractive entre les chaînes) et ω_0 (liaison répulsive entre les têtes polaires). Elles sont responsables, sur surfaces homogènes, de la forme des isothermes,

3) l'hétérogénéité de l'adsorbant, responsable également de la forme de l'isotherme.

Nous allons envisager ces différents points.

II. NATURE DE LA LIAISON NORMALE ADSORBAT - ADSORBANT

L'origine de celle-ci peut être connue de manière qualitative par le couplage de deux méthodes simples d'investigation :

- la détermination de l'évolution de la charge superficielle du minéral considéré,

- la mesure de la flottabilité du minéral par un test simple.

a) Origine de la charge superficielle des minéraux

Immergés dans l'eau, la plupart des solides présentent une charge superficielle due :

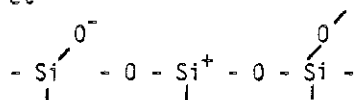
1) soit aux remplacements isomorphiques dans le réseau (micas, bentonites, etc...). La charge est alors indépendante du pH. Elle dépend du taux de substitution,

2) soit à un déficit ou un excès superficiel du réseau : Ag_2S ; IAg , etc...

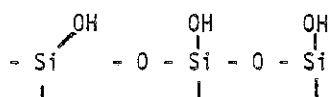
3) soit, enfin, à la formation sur la surface d'acides fai-

bles par suite de l'hydratation des cations superficiels : oxydes, silicates, etc... La charge dépendra alors du pH.

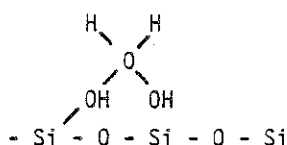
Imaginons un cristal de quartz que l'on broierait sous vide. La rupture des liaisons SiO donnera sur la surface une alternance de charges + et -



Dès que ce solide sera mis en présence d'une très faible tension de vapeur d'eau il y aura formation à la surface de :

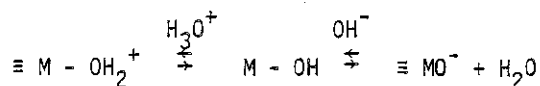


Si l'on augmente la pression de vapeur d'eau on aura adsorption d'une deuxième couche d'eau liée fortement :



Ces deux couches d'eau possèdent une acidité environ 10^6 fois plus forte que l'eau liquide. Elles correspondent à l'eau résiduelle.

Quand on immerge ce solide préhydraté dans l'eau, alors se produit un échange des protons avec le milieu qui conduit à l'équilibre suivant :



Le point de charge nulle (P.C.N.), c'est-à-dire la valeur du pH où, en l'absence d'adsorption spécifique, la charge superficielle est nulle, dépendra de la valeur du pK des groupes fonctionnels. Dans le cas des silicates (cf. tableau 1) on observe en outre une relation nette entre la valeur du P.C.N. et le groupe auquel appartient le miné-

Tableau I - Point de charge nul et structure des silicates.

Groupe	Minéral	Composition	PCN	PCN après traitement acide de la surface
Tectosilicates	Quartz	SiO_2	1,30	1,41 HCl concentré et chaud 1 h
	Microcline	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	1,50	1,45 "
	Oligoclases	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	1,45	1,59 "
	Labrador	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ idem	1,54	1,55 "
Phyllosilicates	Muscovite	$\text{K}, \text{Al}_2(\text{OH}, \text{F})(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$	0,95	1,55 HCl à chaud 1 h
	Biotite	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{OH}, \text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$	0,41	1,15
Inosilicates	Augite	$\text{R R}' (\text{SiO}_3)_2$ $\text{R} = \text{Ca}, \text{Na}$ $\text{R}' = \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$	2,68	HCl 1N à froid 1 h
Cyclosilicates	Béryl	$\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	4,15	3,82 HCl concentré à froid 1 h
Néosilicates	Grenat	$\text{Ca}_3(\text{Fe}, \text{Al})_2(\text{SiO}_4)_3$	4,43	2,20 HCl concentré et chaud
	Zircon	Zr SiO_4	5,78	4,70
Néosubsilicates	Disthène	$\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{IV}}\text{O SiO}_4$	6,21	5,20

ral considéré.

Les groupes des tectosilicates et des nésosubsilicates étant les bornes extrêmes de cette classification qui peut être bouleversée par un lavage acide de la surface.

On trouvera sur la figure 1 l'évolution du potentiel dzéta du zircon en fonction du pH.

b) Mesure de la flottabilité des minéraux en tube Hallimond

Le tube Hallimond est une microcellule de flottation permettant de mesurer le taux de récupération R, rapport exprimé en pour-cent de la quantité de minéral flotté à la quantité totale introduite. Le poids de l'échantillon pur est d'environ 3 g et le volume de solution contenant le collecteur de 250 cm³. Le temps de conditionnement est de 180 s. Le temps de flottation est faible : 15 s, puisque l'on désire mesurer l'aptitude à la flottation du minéral considéré. L'appareil permet l'étude de la variation du taux de récupération en fonction de certains paramètres, tels le pH, la nature et la concentration en collecteur. Dans ces conditions, les paramètres propres de l'appareil, nature du gaz, porosité du fond, agitation et les paramètres de fonctionnement, débit et pression du gaz (azote) sont fixés arbitrairement et restent constants au cours des diverses mesures.

Dans la mesure où les minéraux (granulométrie : 104-208 microns) ont toujours des surfaces spécifiques voisines ou inférieures à 0,5 m²/g, on peut considérer, lorsque la concentration de collecteur est supérieure à 10⁻⁴ M/l que l'adsorption modifie peu la concentration initiale, compte-tenu des quantités utilisées. La valeur de la concentration initiale est alors très proche de celle de la concentration d'équilibre de la couche adsorbée avec son milieu ambiant, si l'on admet une cinétique d'adsorption rapide.

Il est possible de construire les courbes donnant l'évolution du taux de récupération en fonction du pH, en utilisant à la même con-

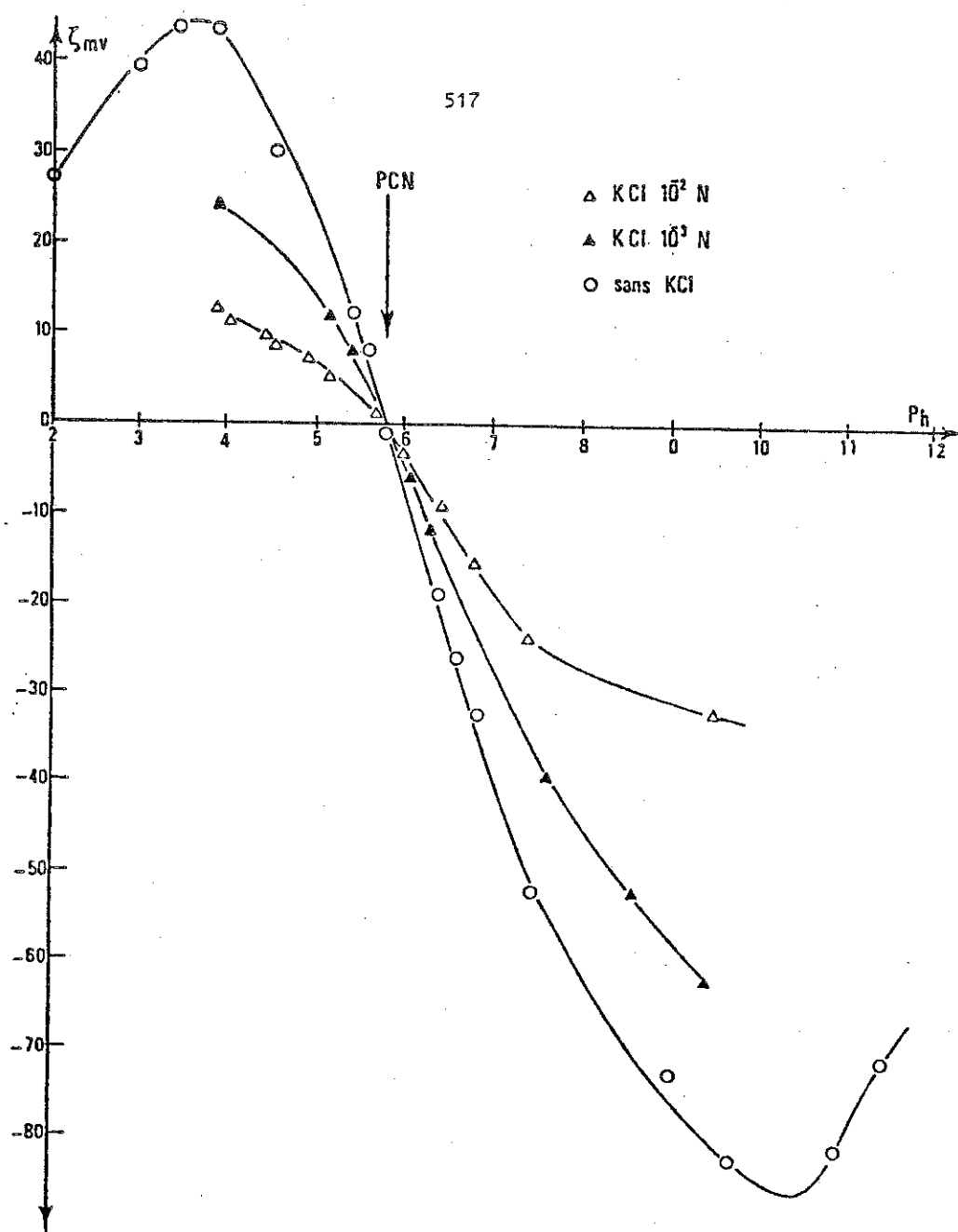


Figure 1 - Zircon : évolution du potentiel dzeta en fonction du pH.

centration soit un collecteur anionique, par exemple le dodécylsulfonate de sodium, soit un collecteur cationique possédant le même nombre de groupements méthylène dans la chaîne alkyl : le chlorure de dodécylamine. La figure 2 décrit les résultats obtenus sur trois silicates : le disthène, le zircon et un grenat. On admettra qu'il existe une relation entre le taux de récupération et le degré de recouvrement de la surface par le collecteur. Dans le cas du système biotite-chlorure d'alkylamine, $R = 100\%$ lorsque $\theta > 0,8$.

Avant d'étudier les différents renseignements que l'on peut obtenir par cette méthode il faut bien garder en mémoire la chose suivante :

cette expérience met en jeu deux interfaces :

- l'interface liquide - air,
- l'interface solide - liquide.

L'accrochage des particules minérales ne pourra se faire que si :

- il y a une bonne adsorption du tensio-actif à l'interface solide/liquide,

- l'interface liquide/air n'est pas trop encombrée.

Une mauvaise flottation peut être attribuée à deux causes :

- soit une faible adsorption à l'interface solide/liquide,
- soit une adsorption importante à l'interface solide/liquide mais également à l'interface liquide/air, ce qui conduit à un mauvais accrochage des particules aux bulles d'air.

On constate, dans le cas du zircon et du disthène, que le taux de récupération n'est élevé que lorsque le signe de la charge portée par la tête ionique du collecteur est opposé à celui de la charge

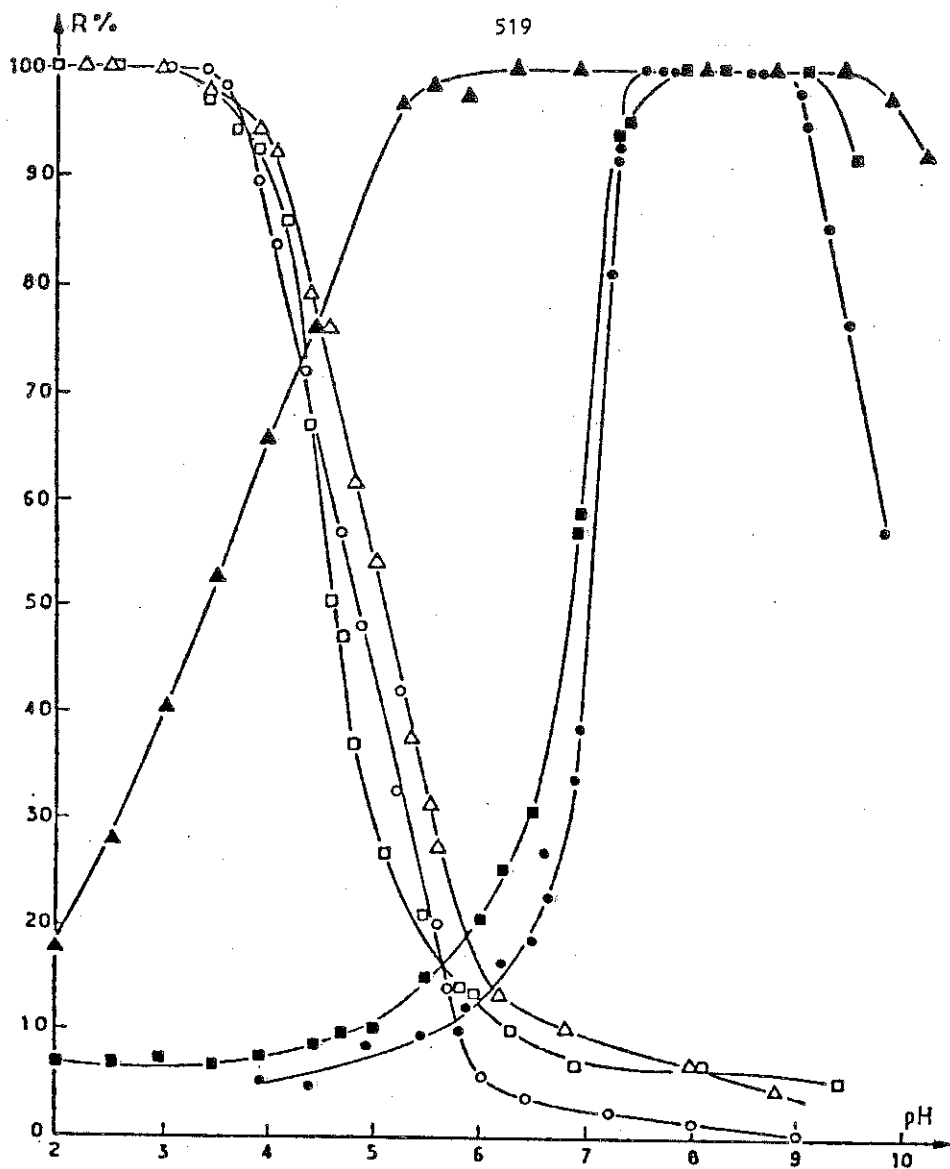


Figure 2 - Evolution du taux de récupération en fonction du pH :

Collecteur : alkylodécylsulfonate de sodium 10^{-4} N.

□ disthène ; ○ zircon ; △ grenat

Collecteur : alkylodécylamine : 10^{-4} N.

■ disthène ; ● zircon ; ▲ grenat

superficielle du minéral. Pour le zircon, les courbes de récupération se coupent au point de charge nulle et le taux de récupération est faible. On peut donc affirmer dans ce cas que la liaison normale, d'énergie $-\phi_a^0$, des quatre systèmes considérés est entièrement d'origine électrostatique et l'on écrira :

$$\phi_a^0 = -ze \psi_i$$

avec $\psi_i = 0$ au point de charge nulle ;

où z est la valence de la tête ionique du tensio-actif considéré, e la charge électronique et ψ_i le potentiel du plan d'adsorption du domaine i considéré. $-ze \psi_i$ exprime le travail électrique à fournir pour casser la liaison normale adsorbat-adsorbant. Dans le cas du grenat, la liaison normale ne peut être considérée comme entièrement d'origine électrostatique. Les courbes se coupent au voisinage du point de charge nulle, mais alors le taux de récupération est élevé, voisin de 75 %. On constate néanmoins que les forces électrostatiques ne sont pas négligeables puisque le taux de récupération pour un système donné par exemple grenat-alkyldodécyl sulfonate de sodium chute lorsque le pH croît ; c'est-à-dire lorsque la charge superficielle du minéral devient de plus en plus négative. Les forces responsables de l'adsorption ne sont pas dans ce cas uniquement d'origine électrostatique. On écrira alors :

$$\phi_a^0 = -ze \phi_i + \Omega$$

Ω représentant, suivant le système considéré, le travail à fournir pour rompre la part de liaison de nature physique (liaison hydrogène par exemple) ou chimique.

En résumé, on peut tirer les conclusions suivantes :

- la nature de l'interaction normale adsorbat-adsorbant, responsable de l'adsorption du tensio-actif, dépend du système amphiphile-

minéral considéré. Elle peut être de nature électrostatique, et/ou de nature chimique ou physique (liaison hydrogène, etc...). A titre d'exemple et en vue de valoriser par flottation notamment les minerais à maille de libération basse (< 20 microns), les recherches sont actuellement engagées en vue de l'utilisation de réactifs chélatants.

- Lorsque la liaison normale est d'origine électrostatique, l'adsorption est contrôlée par le pH de la solution, ainsi que par l'adsorption d'ions inorganiques. A titre d'exemple, la flottation du quartz, avec un tensio-actif anionique de type alkylsulfonate, n'est possible pour des valeurs de pH supérieures au point de charge nulle ($> 2,0$) que si l'on utilise au préalable des ions bi- ou trivalents à une concentration supérieure à celle qui provoque l'inversion de la charge superficielle.

III. L'INFLUENCE DES LIAISONS LATÉRALES - LES ISOTHERMES EXPÉRIMENTALES

a) Méthode expérimentale

Il convient, avant d'aborder l'étude des isothermes, de décrire le principe d'obtention par la méthode des restes et de donner la précision que l'on peut attendre de la mesure du degré de recouvrement θ , rapport du nombre de molécules adsorbées par unité d'aire sur le nombre total de molécules nécessaires à la formation d'une monocouche. Ce désir peut paraître superflu, mais de récents travaux rendent ce calcul nécessaire.

Le solide, de masse m grammes, est mis dans une enceinte thermostatée, à la température désirée T , au contact d'une solution de concentration initiale C_i , connue et de volume V (litre). Le temps t d'obtention de l'équilibre minéral-milieu ambiant ayant été déterminé au préalable par l'étude de la cinétique de l'adsorption effectuée à différentes concentrations. A titre d'exemple, le temps nécessaire pour l'obtention de la monocouche est compris en général entre 30 mn et 2 h. Au bout du temps t , on sépare la phase solide de la phase liquide et l'on dose la concentration résiduelle du tensio-actif de cette solution

dite concentration d'équilibre C_e , exprimée comme C_i en mole par litre. Dans ces conditions, la quantité P_a de molécules adsorbées, exprimée en mole par gramme, est donnée par l'expression :

$$P_a = \frac{(C_i - C_e) V}{m} \quad (1)$$

La quantité de molécules adsorbées P_0 exprimée en moles/gramme nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche est donnée par l'expression :

$$P_0 = \frac{S}{A' \cdot N_A} \quad (2)$$

où A' est l'encombrement d'une molécule de l'adsorbat prise dans l'état condensé. Pour les ions alkylammonium, on retient généralement la valeur $35 \times 10^{-20} \text{ m}^2$. N_A , le nombre d'Avogadro et S la surface spécifique du solide considéré, exprimé en m^2 par gramme d'adsorbant. Alors

$$\theta = \frac{P_a}{P_0} = \frac{(C_i - C_e) \cdot VA' \cdot N_A}{m \cdot S} \quad (3)$$

Comme on peut le constater, tracer une isotherme dans le plan (θ, C_e) ou $(\theta, \text{Log } C_e)$ au lieu du plan $(P_a, \text{Log } C_e)$ présente le désavantage d'introduire un paramètre supplémentaire, A' sur lequel ne peut être fait qu'une erreur systématique, mais aussi l'avantage de travailler avec un nombre sans dimension qui intervient dans toutes les équations d'équilibre. En tout état de cause, seule l'expérience montrera si ce paramètre, comme S , a été mesuré avec précision. Si le brusque changement de pente correspondant à la monocouche se produit à $\theta = 1$, le choix de la valeur de A' ainsi que la mesure de S ont toute chance d'être corrects.

Si l'on admet une erreur négligeable sur C_i , m et S déterminée à partir des isothermes d'adsorption de l'azote par la méthode BET

ou pour les solides à faible surface spécifique à partir des isothermes d'adsorption du krypton à 77°K par la méthode du point B, on peut écrire l'expression de l'incertitude relative sur θ , soit :

$$\frac{\Delta\theta}{\theta} = \frac{\Delta C_e}{C_i - C_e} \quad (4)$$

Les méthodes analytiques utilisées pour la détermination de la concentration d'équilibre des ions alkylammonium, par exemple la chromatographie en phase gazeuse avec utilisation d'un étalon interne, permettent d'espérer une incertitude relative sur la mesure de C_e , voisine de 1 % lorsque $C_e > 5 \times 10^{-6}$ M/l. L'équation devient alors :

$$\frac{\Delta\theta}{\theta} = 0,01 \frac{C_e}{C_i - C_e} \quad (5)$$

L'erreur relative sur θ dépend donc du comportement du rapport $\frac{C_e}{C_i - C_e}$. Si $C_e < C_i - C_e$, l'erreur relative est inférieure à 1 %. Elle peut prendre des valeurs très fortes comme on va le démontrer sur un exemple simple. Soit un essai effectué dans des conditions limites : 15 g d'un solide de 1 m²/g de surface spécifique et 0,03 l d'une solution de concentration C_i (dans ce cas, l'adsorption s'effectue dans une cellule placée dans une enceinte thermostatée et fixée sur un dispositif à bascule de manière à éviter l'autobroyage du solide). La quantité de tensio-actif adsorbée, exprimée en mole/litre, pour atteindre la monocouche sera d'après (3) égale à :

$$C_i - C_e = \frac{\theta \cdot m \cdot S}{V \cdot A' \cdot N_A} = 2,37 \times 10^{-3} \text{ M/l} \quad (6)$$

Si les paramètres énergétiques responsables de l'adsorption conduisent à la formation de la monocouche pour une concentration d'équilibre donnée, soit C_e , l'incertitude relative sur θ prendra les valeurs suivantes :

C_e	$\frac{\Delta\theta}{\theta}(\%)$
$2,37 \times 10^{-5}$	0,01
$2,37 \times 10^{-3}$	1
$2,37 \times 10^{-2}$	10

En conclusion, on peut dire qu'une faible incertitude sur C_e amène une incertitude sur θ très forte dans le domaine des fortes concentrations. Il ne faut pas oublier que l'exemple ci-dessus est un cas favorable. Les essais sont en général conduits de manière à utiliser un plus grand volume de solution et la surface spécifique de l'adsorbant utilisé peut avoir une valeur inférieure à $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

b) Les isothermes expérimentales

On peut donner, à titre d'exemple, les isothermes d'adsorption des ions alkylammonium possédant un nombre variable de groupes CH_2 dans la chaîne alkyl sur la biotite (fig. 3). On constate que :

1) les isothermes peuvent présenter, lorsque le degré de recouvrement est inférieur à 1 :

- soit une allure linéaire. Dans ce cas la pente des isothermes est constante et ne dépend pas du nombre de groupes méthylène dans la chaîne alkyl. On a pu faire la même constatation dans le système chlorure d'alkylamine - cassitérite ; sels de sodium d'acides gras - magnésite,

- soit des marches plus ou moins prononcées.

2) L'isotherme d'adsorption du chlorure d'alkyltétradécylamine sur la biotite effectuée avec le même échantillon présente des micromarches non marquées sur les autres isothermes obtenues en utilisant un échantillon pour chaque essai.

3) Lorsqu'une deuxième couche apparaît, elle se traduit toujours par une marche quasi verticale. L'existence d'une deuxième couche

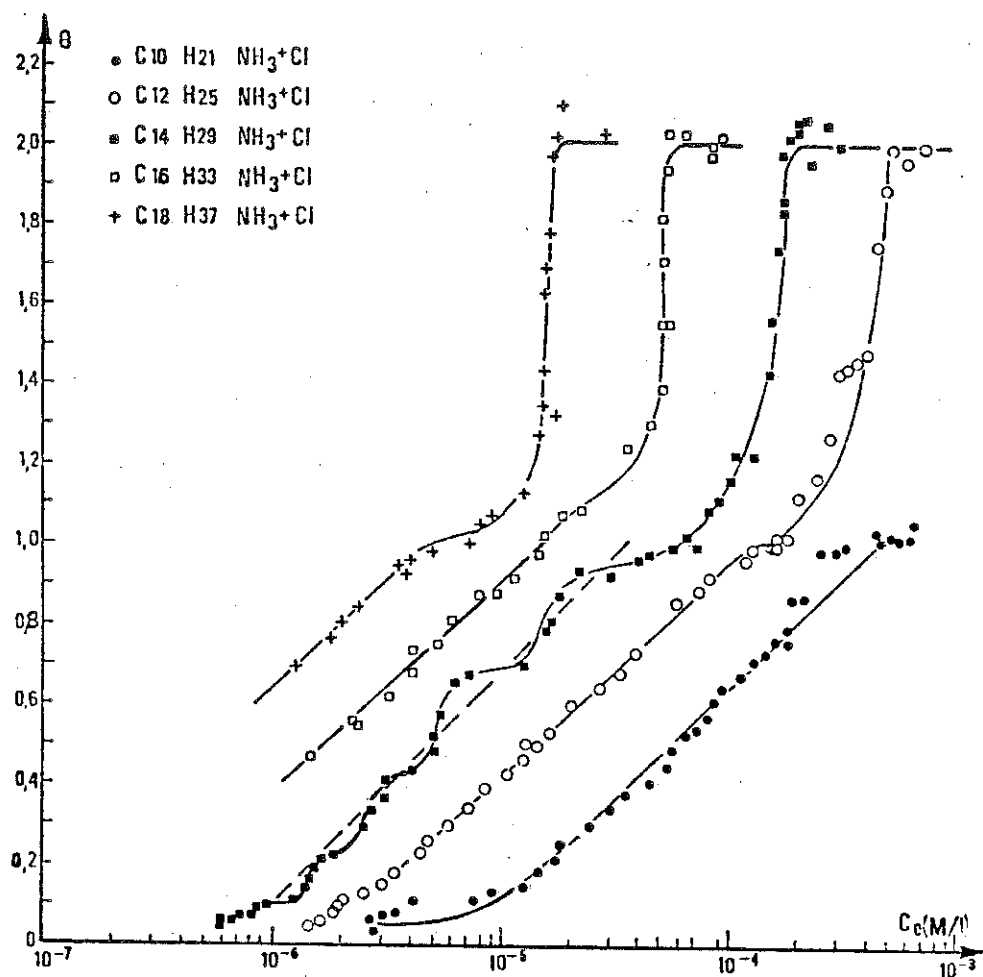


Figure 3 - Isothermes d'adsorption de chlorures d'alkylamine sur la biotite de Razès (lot 1).

n'est pas systématique.

4) L'isotherme d'adsorption des ions alkylammonium sur la calcite présente, lorsque θ est supérieur à 1, une marche infinie qui traduit la formation d'une phase condensée tridimensionnelle (précipitation), la couche adsorbée devenant infiniment épaisse. Le même phénomène a été observé pour le système laurate - magnésite lorsque $\theta > 0,4$, la concentration d'équilibre étant alors égale à la concentration de saturation du laurate de magnésium.

5) Pour un même degré de recouvrement, la concentration d'équilibre est d'autant plus faible que le nombre de groupes méthylène n dans la chaîne alkyl est élevé. Pour la biotite par exemple (fig. 4) il existe une relation linéaire entre $\log C_e$ et n . Les pentes des courbes obtenues à différents degrés de recouvrement ayant pour valeur $0,573 \pm 0,008$. Les valeurs des ordonnées à l'origine de chacune des droites croissent lorsque θ croît.

6) Si l'on trace les isothermes, non pas dans le plan (θ , $\log C_e$) mais (θ , $\Delta\mu$) avec : $\Delta\mu = kT \log C_e/C_{0,s}$, expression dans laquelle $C_{0,s}$ représente la concentration micellaire critique de l'adsorbât utilisé, c'est-à-dire la concentration d'apparition de micelles sphériques dans la solution, alors les isothermes se superposent (fig. 5). Dans le cas de l'apparition d'une phase tridimensionnelle condensée, on portera la concentration de saturation. Lorsque la formation d'une deuxième couche est possible, elle apparaît à des valeurs de la sous-saturation $\Delta\mu$ variables, mais voisines, - 3,16 kT pour la biotite, - 2,76 kT pour l'apatite.

Toute théorie élaborée en vue de pénétrer le mécanisme intime de l'adsorption des tensio-actifs doit tenir compte de l'ensemble de ces faits expérimentaux. La théorie que nous allons présenter, c'est-à-dire la plus ou moins grande exactitude du modèle que nous avons adopté ne sera reconnue que d'après les prévisions qu'il permet ou permettra de faire. Ce modèle devra être nécessairement modifié de proche en proche à la lumière des faits nouveaux afin de le rendre de plus en plus

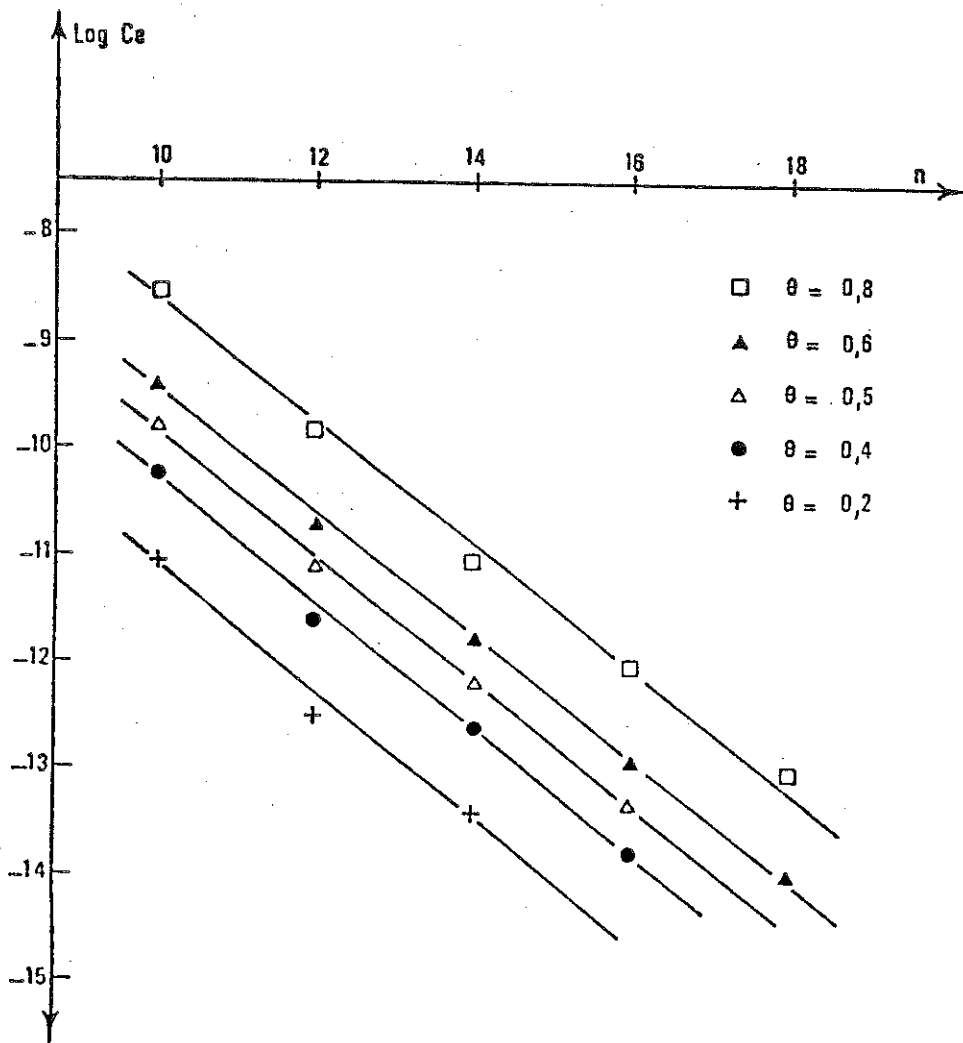


Figure 4 - Dépendance entre $\text{Log } C_e$ et n à différents degrés de recouvrement.

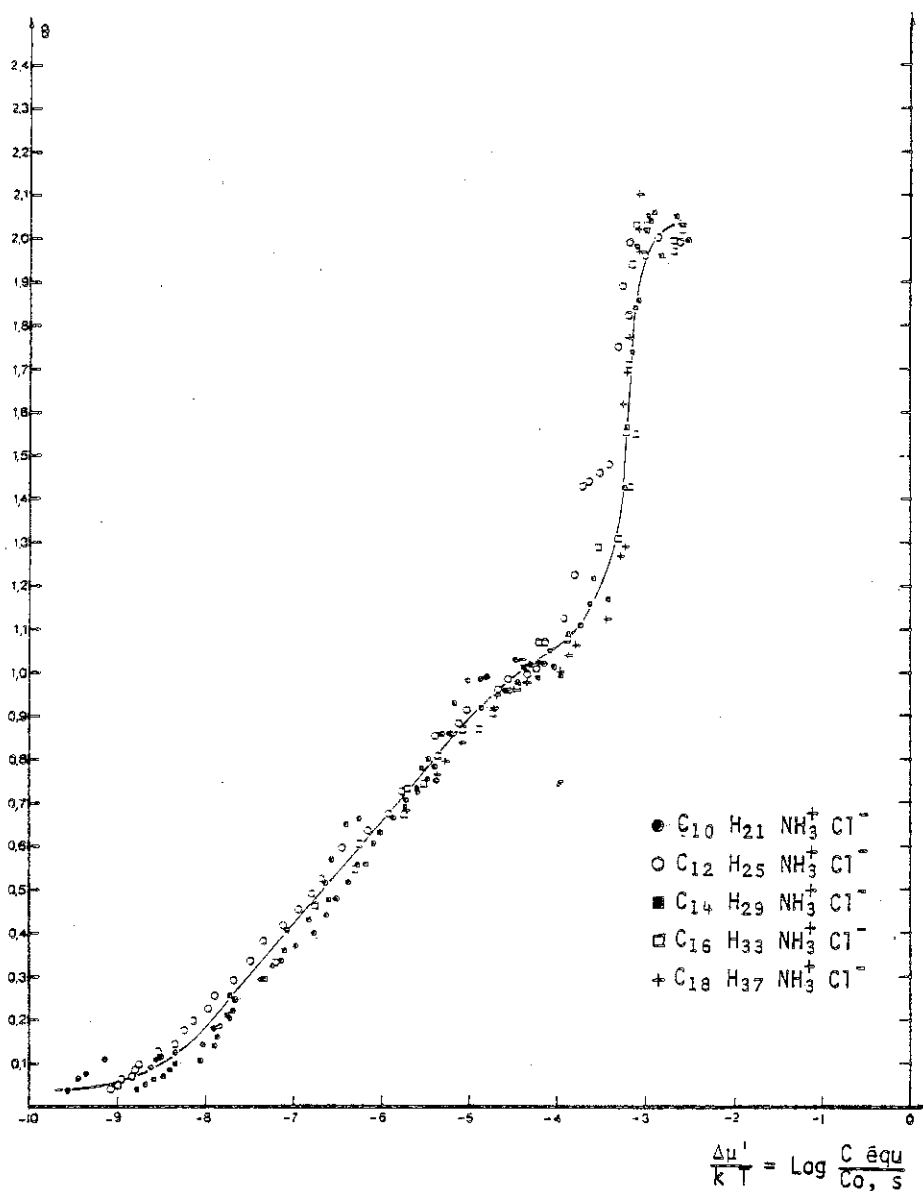


Figure 5 - Isothermes d'adsorption des chlorures d'alkylamine sur la biotite. En abscisse figure la sous-saturation par rapport à la concentration micellaire critique de chaque adsorbat.

conforme à la réalité qu'il tend à représenter.

Ce modèle s'appuie sur deux constatations fondamentales :

* la présence de marches plus ou moins distinctes sur les isothermes peut traduire un changement de phase du premier ordre (condensation bidimensionnelle).

* Pour un système adsorbat - adsorbant donné les pentes des paliers linéaires ont une valeur constante indépendante du nombre de groupements CH_2 dans la chaîne alkyl. De plus, la forme générale de l'isotherme ne dépend que du système considéré. Ces faits peuvent traduire la formation d'une couche condensée sur surface non homogène. Cette hypothèse paraît probable dans la mesure où la formation d'une deuxième couche est souvent accompagnée d'une marche d'allure verticale, la surface se comportant après le dépôt de la première couche comme une surface homogène.

IV. MODELE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

Dans le cadre de ce cours nous mettrons en évidence seulement les points importants de la démonstration.

Le lecteur curieux ou soucieux d'une plus grande rigueur thermodynamique pourra trouver les réponses à ses questions dans l'article "Adsorption des tensio-actifs à l'interface solide - liquide : thermodynamique et influence de l'hétérogénéité de l'adsorbant" paru dans le Bulletin de Minéralogie n°102, p. 684-707 (1979).

1) Obtention de l'équation d'équilibre - Cas des surfaces homogènes :

Les grandes hypothèses du modèle sont :

L'adsorption est localisée : le temps de séjour d'une molécule dans un site est plus important que le temps entre deux sites.

La surface est énergétiquement homogène : ce qui est un cas d'école puisque la plupart des surfaces naturelles sont hétérogènes. Il suffit pour s'en convaincre de considérer le temps passé par les équipes travaillant sur l'interface solide/gaz (THOMY et LAHRER par exemple) pour obtenir des surfaces homogènes.

Imaginons un système formé d'un solide et d'une phase aqueuse, de volume V , contenant l'adsorbat. Le système est à la température T , sous une pression extérieure P . Appelons N_s le nombre d'ions ou de molécules de l'adsorbat dans la phase aqueuse et N_a le nombre de molécules adsorbées. Soit μ_s le potentiel chimique par molécule dans la solution. L'énergie libre d'un tel système peut s'écrire sous la forme :

$$F_{II} = F_a + N_s \mu_s + F_c \quad (7)$$

F_c est l'énergie libre du solide. On suppose que l'adsorption ne modifie pas les propriétés fondamentales du solide. F_a représente l'énergie libre de la phase adsorbée.

Essayons de reconstruire la phase initiale d'un tel système avant l'adsorption en admettant que $N_s \gg N_a$, c'est-à-dire que la surface du solide est telle que l'adsorption de N_a molécules ne modifie pas μ_s , soit :

$$\mu_{s,I} \approx \mu_{s,II}$$

L'énergie libre F_I de l'état initial peut alors s'écrire sous la forme :

$$F_I = (N_a + N_s) \mu_s + F_c \quad (8)$$

La variation d'énergie libre ΔF correspondant à l'adsorption est alors :

$$\Delta F = F_{II} - F_I = F_a - N_a \mu_s \quad (9)$$

Il faut donc évaluer F_a et μ_s (voir l'article), puis on cherche la condition afin que :

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N_a} \right)_{T,V} = 0$$

Tous calculs et hypothèses faits, on obtient :

$$kT \log C_e = - \bar{\phi}_a - kT \log W_a + kT \log \frac{\theta}{1-\theta} \quad (10)$$

avec C_e = concentration d'équilibre

θ = degré de recouvrement

$k \log W_a$ = entropie relative aux mouvements de la molécule dans la phase adsorbée.

$$W_a = \frac{Z_{a, \text{rot}}}{Z_{s, \text{rot}}} \times \hat{v}_a \times N_a$$

$Z_{a, \text{rot}}$ = fonction de partition relative à la rotation pour 1 molécule dans la phase adsorbée.

$Z_{s, \text{rot}}$ = fonction de partition relative à la rotation pour 1 molécule dans l'adsorbat.

$\hat{v}_a$ = volume moyen de vibration

N_a = nombre d'Avogadro

$$\bar{\phi}_a = \frac{\partial T_a}{\partial N_a} = \phi_a^0 + \theta \omega \quad (11)$$

T_a = travail intégral de désorption de N_a molécules adsorbées.

ϕ_a^0 = énergie normale d'interaction adsorbat - adsorbant par molécule.

ω = somme par molécule des énergies latérales lorsque la couche adsorbée est dans son empilement compact ($\theta = 1$).

Pour obtenir l'équation (10) il a été nécessaire de faire les hypothèses suivantes :

a) Pour obtenir l'entropie différentielle de configuration $k \log \frac{\theta}{1-\theta}$ on a envisagé l'hypothèse de Bragg-Williams : chaque configuration possède le même poids statistique.

b) Pour obtenir $k \log W_a$ on a pris l'hypothèse qu'Einstein

utilise pour son modèle du cristal parfait : les différentes énergies de la molécule ne dépendent pas de la configuration géométrique.

c) Pour obtenir T_a on a dans un premier temps envisagé l'ensemble des énergies nécessaires pour désorber une molécule ; à savoir :

- . t_a pour enlever la molécule du substrat.
- . t_{ee} : travail nécessaire pour rompre des liaisons eau - eau et introduire la molécule au sein de la solution.
- . t_{eq} : travail d'adsorption des molécules d'eau sur le substrat à la place du tensio-actif.
- . t_{me} : travail de formation dans la solution de liaisons eau - tensio-actif.

Le travail net de désorption, $\Delta\psi_a$ est alors :

$$\Delta\psi_a = t_a + t_{ee} - t_{es} - t_{me} \quad (12)$$

Puis on a posé $t_{ee} + t_{es} + t_{me} = 0$ pour faciliter l'écriture des équations, mais expérimentalement il faudra tenir compte de ces différents termes.

D'autre part pour avoir l'évolution des énergies latérales en fonction de θ , plutôt que d'envisager les interactions avec les premiers voisins, puis les seconds, etc..., on a posé :

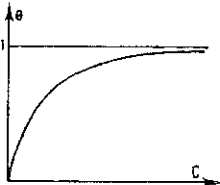
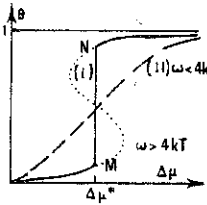
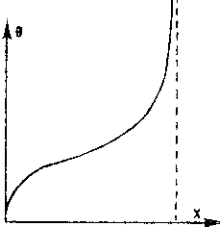
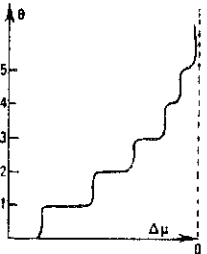
$$\omega(\theta) = \frac{\omega \theta N_a}{2} \quad (13)$$

Nous allons voir comment l'équation (10) nous permet de retrouver l'ensemble des isothermes connues (cf. tableau 2) sur surfaces homogènes en jouant :

- sur l'absence ou la présence de liaisons latérales,

Tableau 2 - Adsorption localisée sur surface homogène : les différentes isothermes.

Adsorption localisée sur surface homogène : les différentes isothermes.

	$\omega = 0$ sans interaction latérale	$\omega \neq 0$ avec interaction latérale
monocouche	 $\theta = \frac{C}{1+B+C}$ Isotherme de Langmuir si $\theta \ll 1$: loi de Henry $\theta = B \times C$ Fig. - 1	 type I : Isotherme de Frumkin Fowler type II : Isotherme de Temkins Fig. - 2
multicouches	 Isotherme BET Fig. - 4	 Isothermes à marches de Halsey Fig. - 3

- sur la possibilité ou non de multicouches.

a) Cas de la monocouche

On suppose que les forces d'adsorption du support s'arrêtent à la première couche d'adsorption.

a.1. Absence de liaison latérale

L'équation (10) s'écrit alors :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = W_a C_e \exp (\bar{\phi}_a / kT) \quad (14)$$

On peut écrire $\bar{\phi}_a = \phi_a^0$ avec $T_a^0 = N_a \phi_a^0$

soit $\frac{\theta}{1 - \theta} = B C_e$ avec $B = W_a \exp (\phi_a^0 / kT)$

qui est l'expression de l'isotherme de Langmuir.

Si $\theta \ll 1$, alors :

$$\theta = B C_e \text{ expression de la loi de Henry.} \quad (15)$$

on notera que l'équation de Stern :

$$\Gamma_a = 2rC_e \exp \left(- \frac{\Delta G_a^0}{RT} \right) \quad (16)$$

Γ_a = nombre d'ions adsorbés par unité d'aire.

r = rayon de l'ion adsorbé hydraté.

ΔG_a^0 = variation d'énergie libre lors de l'adsorption

est en fait une loi de Henry.

Appliquée aux tensio-actifs il s'agit là d'une utilisation

abusive qui ne tient pas compte des conditions d'obtention dans la mesure où elle ne peut strictement être utilisable qu'aux valeurs très faibles de θ , sur surface homogène et en l'absence de liaisons latérales.

a.2. Présence de liaisons latérales

Suivant les valeurs de ω_0 on obtient soit l'isotherme de Frumkin-Fowler, soit l'isotherme de Tempkin. Il devient alors plus fructueux de comparer l'organisation de la couche adsorbée avec l'organisation d'une phase de référence (fig. 6) : la phase lamellaire.

L'équation d'équilibre de celle-ci s'écrit :

$$kT \log C_{O//,n} = - \phi_0^0 - \frac{\omega'}{2} - kT \log W_0 \quad (17)$$

ϕ_0^0 = moitié de l'énergie moyenne des liaisons d'une molécule du plan choisi dans la position du pas répétable, avec les molécules du réseau situées en dehors de ce plan.

ω' = énergie des liaisons latérales.

$k \log W_0$ = entropie liée aux mouvements de la molécule.

Si l'on suppose que dans la couche adsorbée et dans la phase de référence ces mouvements sont peu différents, alors $W_a = W_0$

Les résultats des travaux de R.M.M. conduisent à la même affirmation.

$C_{O//,n}$ = concentration molaire de molécules comportant n groupements CH_2 , à l'équilibre avec le milieu ambiant.

Comparer la phase adsorbée et la phase de référence revient à soustraire (10) et (17).

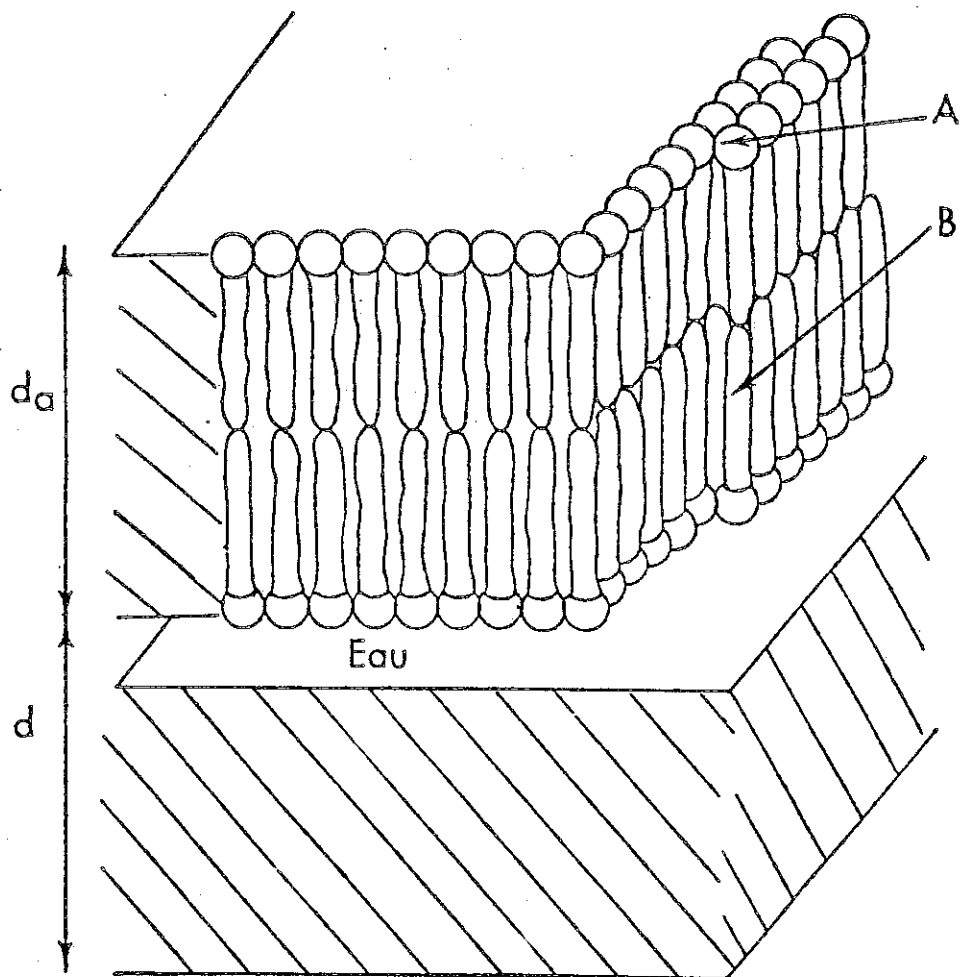


Figure 6 - Phase de référence : phase lamellaire de l'adsorbat, les molécules A et B sont dans la position du pas répétable.

$$kT \log \frac{\theta}{1-\theta} = (\phi_a^0 - \phi_o^0) - \frac{w}{2} (1 - 2\theta) + \Delta\mu \quad (18)$$

$$\Delta\mu = kT \log \frac{C_{e,n}}{C_{o, //, n}} \quad (19)$$

$C_{o, //, n}$ n'est en général pas connu. Par contre, on connaît $C_{o, s, n}$, la concentration micellaire critique.

Certains travaux récents de notre équipe peuvent nous permettre de poser :

$$C_{o, //, n} = A \times C_{o, s, n} \quad (20)$$

A = constante indépendante de n.

On obtient alors :

$$kT \log \frac{\theta}{1-\theta} = (\phi_a^0 - \phi_o^0 - kT \log A) - \frac{w}{2} (1 - 2\theta) + \Delta\mu \quad (21)$$

$$\text{avec } \Delta\mu = kT \log \frac{C_e}{C_{o, s, n}}$$

On peut remarquer que toutes les isothermes passent par les points $\theta = 1/2$ et $\Delta\mu^* = \phi_o^0 - \phi_a^0$.

La pente en ce point est négative si $w > 4 kT$, on est alors dans le cas de la condensation bidimensionnelle. L'énergie différentielle de désorption est alors donnée par la fig. 7.

La pente est positive si $w < 4 kT$, l'augmentation de la concentration se fait sans brusque changement de pente. On est dans le cas d'une condensation bidimensionnelle du 2ème ordre.

On peut remarquer que la position de la marche, repérée par $\Delta\mu^*$

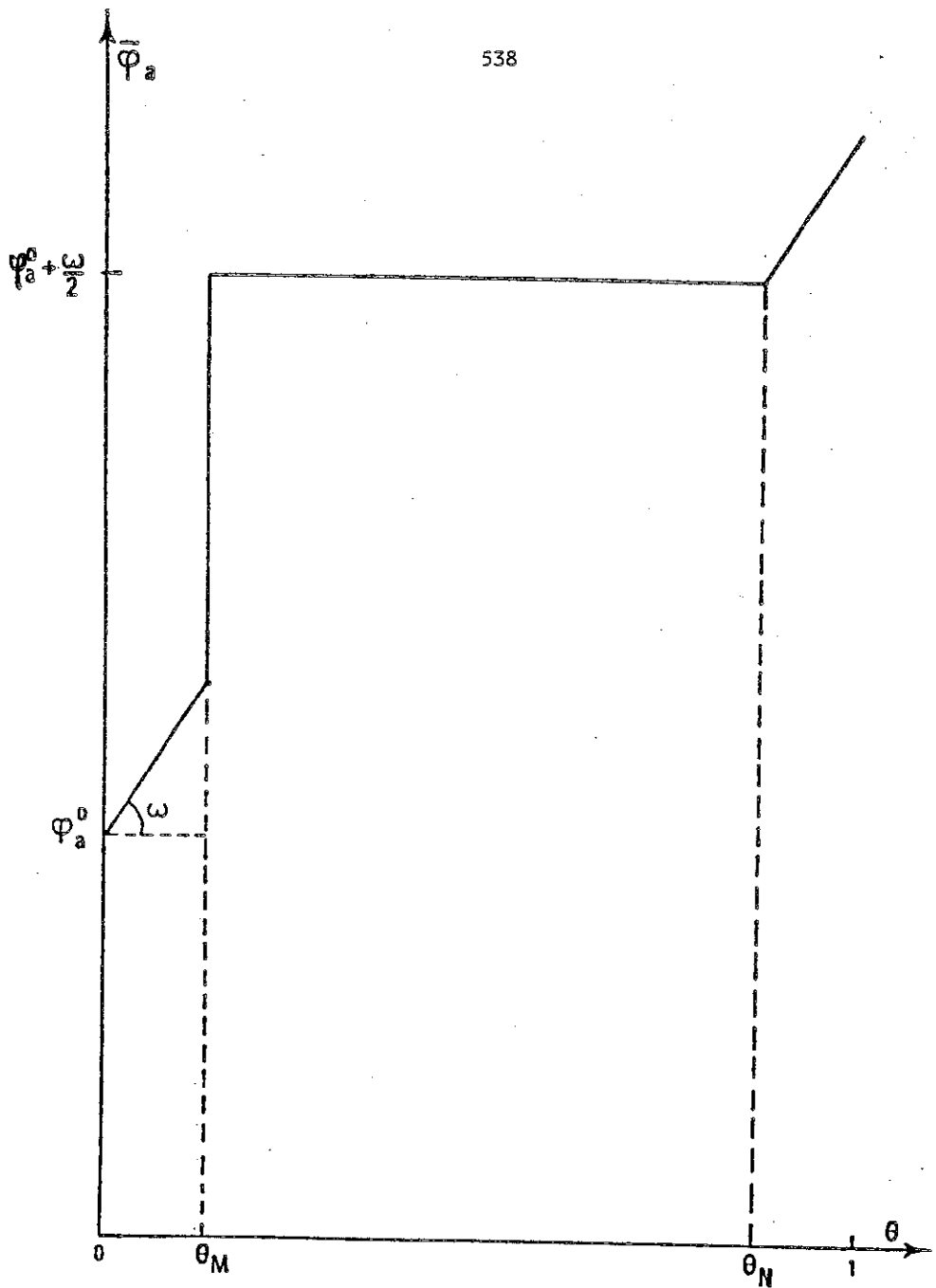


Figure 7 - Evolution de l'énergie différentielle de désorption en fonction du degré de recouvrement dans le cas d'une isotherme de Frumkin-Fowler

dépend de la différence $\phi_0^0 - \phi_a^0$. Dans le cas où $\Delta\mu$ serait positif, la marche serait située à la sursaturation et ne correspondrait pas à une isotherme réelle, mais à une précipitation qui aurait lieu aussi bien sur le support que dans la solution. D'autre part, dans le plan θ , $\text{Ln } C_e$ la position de la marche dépendra aussi de la valeur de w .

$$\text{Si l'on pose : } w = n\Delta w_{\text{CH}_2} - w_0 \quad (22)$$

avec Δw_{CH_2} = contribution d'un groupement CH_2 avec l'énergie attractive.

w_0 = énergie électrostatique répulsive des têtes polaires.

On voit que pour une série homologue de tensio-actifs on a :

$$kT \text{Ln } C_e = -n \frac{\Delta w_{\text{CH}_2}}{2} + E \quad (23) \text{ (Cf. fig. 4)}$$

On voit donc pourquoi à θ , la relation entre $\text{Ln } C_e$ et n est linéaire, mais on ne voit pas encore pourquoi E croît avec θ .

Nous reviendrons sur cette explication dans le cas des surfaces hétérogènes.

Enfin et c'était un des impératifs auquel devait répondre le modèle, si l'on porte les isothermes réalisées avec une série homologue de tensio-actifs sur un même support (c.a.d. ϕ_a^0 invariant), dans le plan θ , $\Delta\mu$, on voit bien que dans le cas de la condensation bidimensionnelle il doit y avoir superposition puisque la position de la marche ne dépend que de $\phi_0^0 - \phi_a^0$.

b) Cas des multicouches.

Lorsque les forces d'adsorption sont telles qu'elles influencent le dépôt de plusieurs couches on obtient, si les liaisons latérales sont inférieures à $4 kT$, des isothermes du type B.E.T. ; où, si $w > 4 kT$, des isothermes à marche du type Halsey.

Certaines remarques sur la phase de référence (cf. l'article) peuvent conduire à l'affirmation suivante : il n'est pas possible d'obtenir à la sous-saturation, dans le cas des tensio-actifs aliphatiques

à longue chaîne, plus de deux couches adsorbées.

2) Surfaces hétérogènes

On peut considérer que la surface est formée d'un ensemble de domaines homogènes i .

Sur chacun on pourra expliquer l'équation (12) :

$$kT \log C_e = - \bar{\phi}_{a,i} - kT \log W_a + kT \log \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} \quad (24)$$

$$\text{avec } \phi_{a,i} = \phi_{a,i}^0 + w\theta_i \quad (25)$$

lorsque le domaine i est recouvert d'une couche condensée :

$$\phi_{a,i} = \phi_{a,i}^0 + w/2 \quad (26)$$

$$kT \log \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = (\phi_{a,i}^0 - \phi_a^0 - kT \log A) - \frac{w}{2} (1 - \theta_i) + \Delta u$$

$$\text{De plus on a } \theta = \frac{1}{S} \sum_i S_i \theta_i$$

Dans le cas de la condensation bidimensionnelle on peut utiliser l'approximation $\theta = 0$ ou 1 : un domaine est vide ou plein.

$$\theta = \frac{1}{S} \sum_i S_i \quad (27)$$

Dans le domaine de la monocouche, la forme de l'isotherme ne pourra en aucun cas être rattachée à un type précis, elle dépendra d'une double distribution :

- sur l'axe des abscisses des différents $\phi_{a,i}^0$

- sur l'axe des ordonnées des différents S_i

Les domaines se rempliront par ordre énergétique décroissant
puisque

$$\phi_{a,i}^0 > \phi_{a,i+1}^0 \text{ entraîne } \Delta\mu^*_{i+1} < \Delta\mu^*_i,$$

$$\text{avec } \Delta\mu^*_i = \phi_0^0 - \phi_{a,i}^0$$

A la limite lorsque le nombre des domaines est très important, l'isotherme pourra prendre une allure linéaire, dont la pente sera indépendante de n , chaque point de l'isotherme représentera un domaine énergétique homogène.

Il existe une cause expérimentale qui peut entraîner la disparition des marches caractéristiques de la condensation bidimensionnelle lorsqu'elles ne sont pas bien marquées. Considérons la figure 3, les isothermes d'adsorption pour les chlorures d'alkylamine contenant 10, 12, 16 et 18 groupes CH_2 dans la chaîne alkyl présentent une allure linéaire. Ces isothermes ont été construites, comme on le fait souvent pour ne pas dire toujours, pour gagner du temps en utilisant un échantillon différent par essai. Les divers échantillons proviennent d'un même lot soigneusement quarté. L'isotherme du chlorure de tétradécylamine construite avec le même échantillon présente quatre gradins distincts lorsque $\theta < 1$. Lorsqu'on change d'échantillon à chaque essai, les différents échantillons ne possèdent pas exactement la même double distribution sur l'axe des ordonnées et des abscisses. Ce fait s'ajoutant aux erreurs expérimentales sur θ et C_e entraîne le chercheur à rendre linéaire l'allure de l'isotherme.

En conclusion, on peut affirmer que sur surface hétérogène, la forme d'une isotherme ne peut se rattacher à un type précis. Dire qu'il s'agit d'un type Langmuir, sous le prétexte que l'on observe la formation d'une seule couche adsorbée, ne peut qu'induire en erreur sur l'interprétation à donner sur le phénomène à étudier. La forme de l'isotherme sur surface hétérogène dépend de la double distribution évoquée

plus haut, c'est-à-dire de la nature de la phase superficielle et de l'hétérogénéité de l'adsorbant. Pour un adsorbant donné, la position de l'isotherme sur l'axe des $\Delta\mu'$ dépendra de la nature de la tête polaire du tensio-actif utilisé et sur l'axe des $\text{Log } C_e$, notamment de la nature de la tête polaire et des valeurs des énergies latérales attractives et répulsives dans la couche adsorbée.

Si l'on se replace dans le plan $\text{Log } C_e, \theta$, on voit pour une même famille de tensio-actifs, que l'on peut écrire :

$$kT \text{ Log } C_{e, n} = -[\phi_{a,i}^0 + \frac{\omega}{2}] - kT \text{ Ln } W_a + kT \text{ Ln } \frac{\theta_i}{1-\theta} \quad (28)$$

Pour une valeur de θ donnée on va intersecter sur les isothermes des mêmes surfaces, on aura alors en référence aux équations (22) et (23)

$$kT \text{ Ln } C_{e, n} = \frac{n\Delta\omega \text{ CH}_2}{2} + E' \quad (29)$$

$$\text{avec } E' = -\phi_{a,i}^0 + \frac{\omega_0}{2} - kT \text{ Ln } W_a$$

On voit que si θ augmente on va couper des domaines où $\phi_{a,i}^0$ sera de plus en plus petit, donc E va augmenter.

D'autre part, la pente de la droite (29) donnera la contribution d'un groupement CH_2 aux liaisons latérales :

$$\Delta\omega \text{CH}_2 = 1,15 \text{ kT} \quad (30)$$

On obtient les mêmes résultats lors des études sur la micellisation.

3) Conclusion

Les faits expérimentaux à expliquer étaient :

a) pour $\theta < 1$ les isothermes présentent soit des marches, soit une allure linéaire indépendante de la longueur de la chaîne alkyl du tensio-actif.

b) pour θ compris entre 1 et 2, si une deuxième couche apparaît, elle se traduit par une marche verticale.

c) parfois existence d'une marche infinie.

d) il existe une relation linéaire entre $\ln C_e$ et n du type $\ln C_e = -an + E$, avec en plus E croissant quand θ croît.

e) dans le plan $\theta = f(\Delta\mu)$ les isothermes réalisées avec des tensio-actifs de longueur de chaînes variable se superposent.

On voit que le modèle a permis en utilisant les concepts de :

- liaisons latérales entre molécules,
- liaisons normales adsorbat/adsorbant,
- condensation bidimensionnelle,
- surface hétérogène constituée de domaines homogènes,
- comparaison avec une phase de référence,

d'expliquer l'ensemble des faits expérimentaux.

V. EXPLOITATION SUPPLEMENTAIRE

Mais, et c'est là tout l'intérêt de construire un modèle, il permet de prévoir certains phénomènes et d'aborder l'étude de l'adsorption par des biais inattendus.

1) Rôle des alcools dans l'adsorption des tensio-actifs

Ce rôle va dépendre de la longueur de la chaîne alkyl de l'alcool.

Si celle-ci est grande, pour fixer les idées, supérieure à 6 carbones, alors la molécule d'alcool pourra s'introduire dans la phase adsorbée et contribuer à diminuer ω_0 , les liaisons répulsives entre têtes polaires, et du coup, cf. eq. (29), diminuer la concentration d'équilibre. Grossièrement, on pourra dire qu'un alcool à longue chaîne facilite l'adsorption.

Par opposition, un alcool à chaîne courte ($C < 4$) va contribuer, en augmentant ω_0 par augmentation de la constante diélectrique de l'eau, à élever la concentration d'équilibre, c'est-à-dire diminuer l'adsorption.

2) Etude de l'hétérogénéité énergétique superficielle

Etant donné que sur surfaces hétérogènes (ce qui représente 99,9999 % des cas étudiés) la forme de l'isotherme ne dépend que de la double distribution :

- sur l'axe des abscisses des énergies normales d'interaction adsorbat-adsorbant,
- sur l'axe des ordonnées de la répartition des domaines homogènes, on va pouvoir, à l'aide du modèle, étudier les différents domaines énergétiques.

On ne peut pas mathématiquement dériver l'équation (28) car θ n'est pas une fonction explicite de la concentration. Mais cette dérivée donnerait :

$$f_i = \frac{1}{\theta_i} \frac{d\theta_i}{d\phi_{a,i}^0}$$

c'est-à-dire la fraction de surface dont les sites ont une énergie comprise entre $\phi_{a,i}^0$ et $\phi_{a,i}^0 + d\phi_{a,i}^0$

Soit encore la fraction d'aire par unité d'énergie.

On ne peut le faire mathématiquement; mais on peut tracer graphiquement $f'_i = \frac{\Delta u \theta}{\Delta u}$ en faisant l'approximation $\theta = 0$ ou 1 .

on obtient donc la courbe de distribution des centres actifs. (Fig. 8).

On peut ainsi, à partir des isothermes d'adsorption de tensio-actifs (Fig. 9) étudier par exemple l'influence du broyage.

On pourrait envisager d'examiner l'influence d'autres paramètres sur les surfaces = dissolution, contamination des surfaces, etc...

3) Mesures des chaleurs d'adsorption

Ces chaleurs sont mesurées en traçant plusieurs isothermes à des températures différentes, puis on étudie la courbe

$$\left(\frac{\partial \text{Log } C_e}{\partial 1/T} \right)_{\theta}$$

Mais étant donné que la surface est hétérogène, les courbes $\text{Log } C_e = f(1/T)$ obtenues à différents degrés de recouvrement ne sont pas comparables entre elles puisqu'elles intéressent des domaines différents.

D'autre part, l'application de l'équation :

$$q \text{ st, } a = R \left(\frac{\partial \text{Log } C_e}{\partial 1/T} \right)$$

est souvent rendue impossible par le fait que les isothermes ne se déplacent pas toujours vers les fortes concentrations quand T augmente.

Ceci est dû au fait que le système utilisé est à trois composants : solide, eau, tensio-actif et que l'état d'hydratation du solide doit varier avec la température et donc le travail $\Delta \psi_a$ aussi.

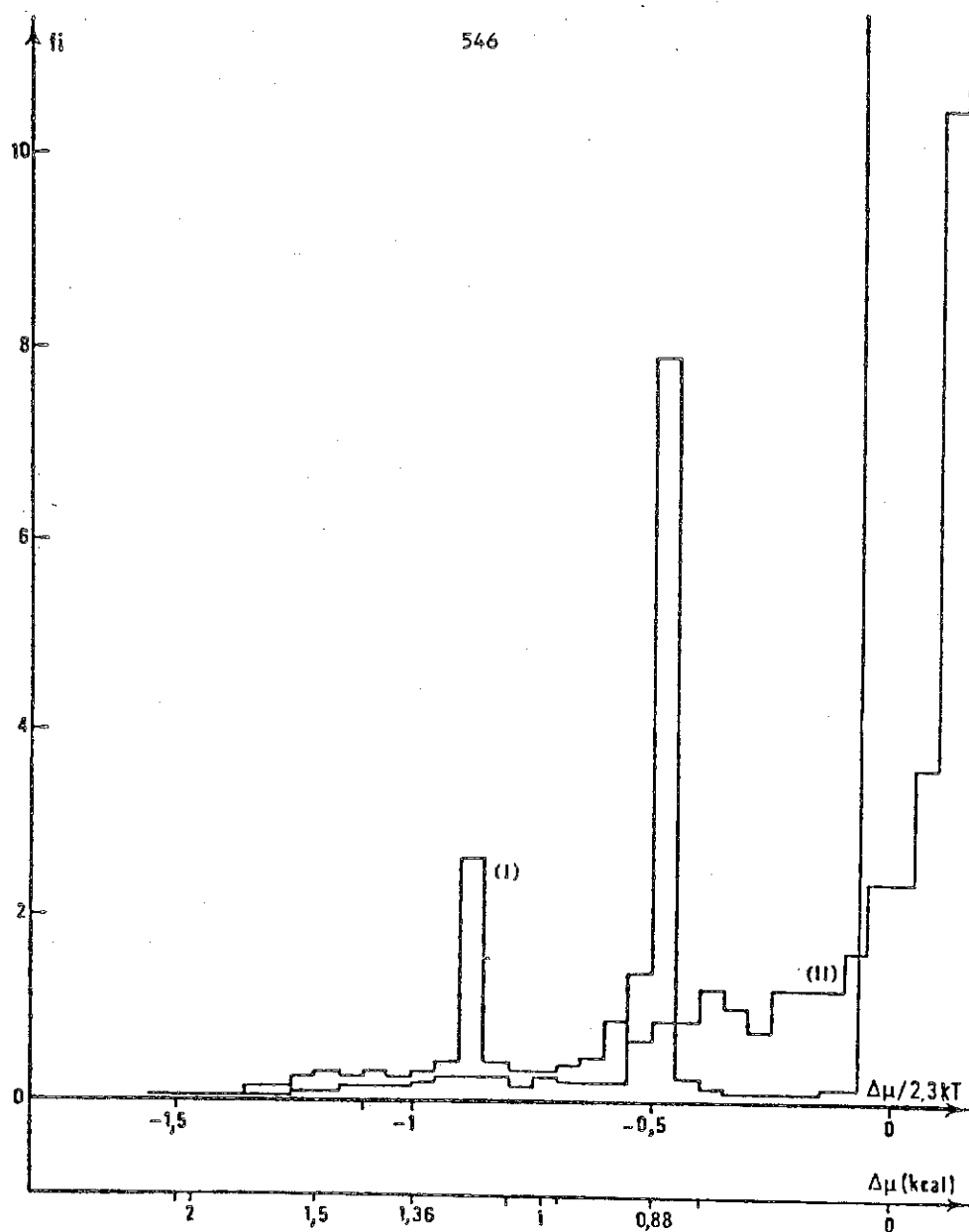


Figure 8 - Courbe de distribution énergétique des sites sur la calcite synthétique avant broyage (courbe I) et après broyage (courbe II) en fonction de la sous-saturation.

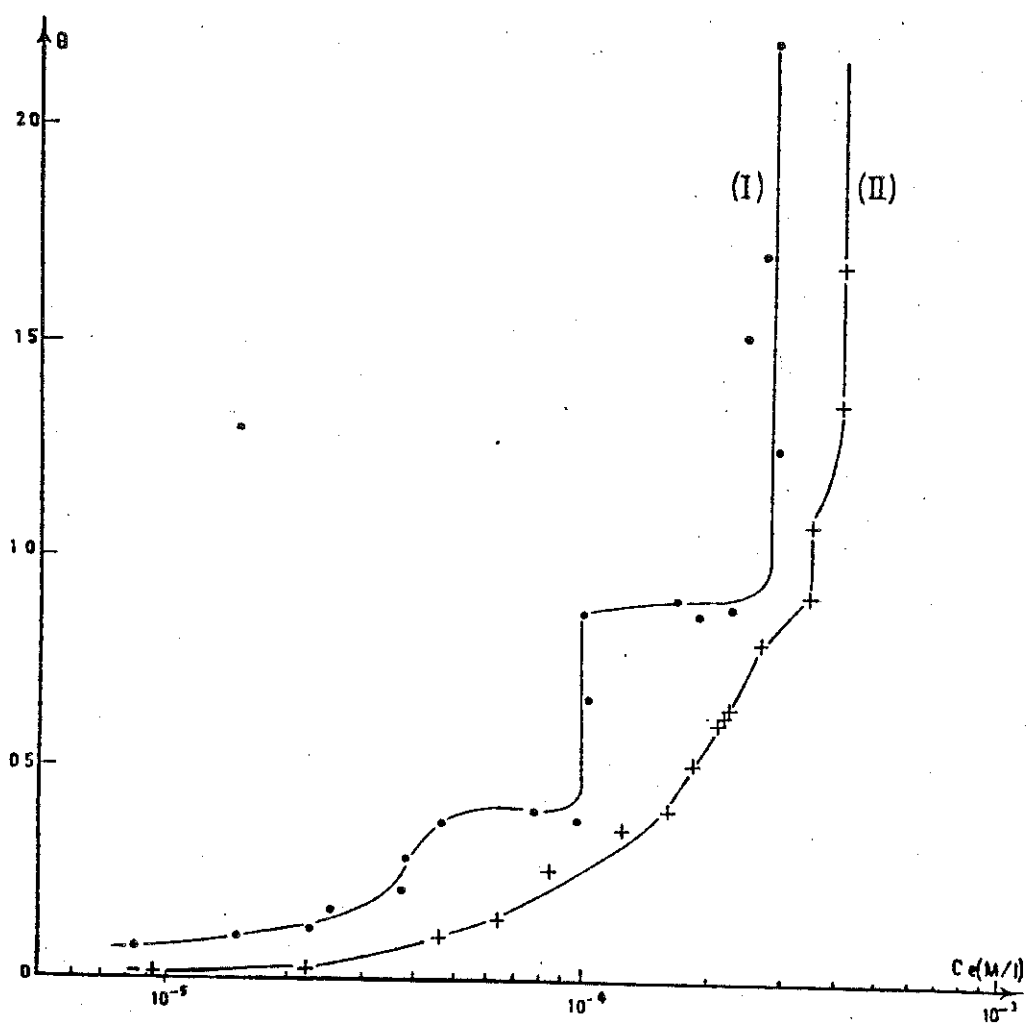


Figure 9 - Isotherme d'adsorption du chlorure d'alkyldodécylamine sur la calcite synthétique avant (courbe I) et après (courbe II) broyage.

4) Etude de la phase de référence

Etant donné la richesse d'information qu'a amenée la comparaison entre la phase adsorbée et les phases mésomorphes, il devient évident que tous les renseignements obtenus sur celle-ci pourront aider à comprendre celle-là.

En particulier, toutes les méthodes spectroscopiques qui sont d'un emploi très délicat, voire impossible, pour l'étude de la phase adsorbée, sont beaucoup plus facilement applicables à la phase lamellaire. En idéalisant on pourrait dire que l'étude de l'influence d'un paramètre sur l'adsorption est équivalente à celle de ce même paramètre sur la micellisation.

VI. BIBLIOGRAPHIE

Ceci n'étant que le texte d'un cours, nous n'avons pas voulu le surcharger de références bibliographiques. Celles-ci se trouvent dans l'article paru au Bulletin de Minéralogie, vol. 102, p. 684-707 (1979).

Néanmoins, signalons que l'ensemble des travaux expérimentaux ont été réalisés par différents chercheurs de l'équipe de recherche et d'application sur la physicochimie des minéraux industriels du Centre de Recherches sur la Valorisation des Minerais de l'E.N.S.G.

CHAPITRE XIV

APPLICATIONS DE LA SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE A L'ETUDE DES SURFACES ET DES PHASES ADSORBÉES

par H. VAN DAMME et J.J. FRIPIAT

APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A

L'ETUDE DES SURFACES ET DES PHASES ADSORBÉES

H. VAN DAMME et J.J. FRIPIAT

La spectroscopie infrarouge (IR) n'est pas, spécifiquement, une technique d'étude des surfaces. Néanmoins, un choix approprié du dispositif et des conditions expérimentales permet d'obtenir aisément des renseignements sur les "groupes" de surface d'un solide, sur les molécules adsorbées par cette surface et sur les interactions de la surface avec les espèces adsorbées. Bien qu'il s'agisse de caractériser la surface d'un solide, l'approche utilisée pour traiter ces problèmes relève plus d'une spectroscopie moléculaire que d'une spectroscopie de l'état solide.

Ce cours comporte donc une introduction théorique succincte axée sur la spectroscopie IR moléculaire. Les techniques instrumentales les plus classiques seront ensuite passées en revue. Enfin, quelques travaux tirés de la littérature seront résumés. Ces travaux n'ont pas été choisis pour leur caractère récent, mais pour leur aptitude à illustrer des cas typiques d'utilisation de la spectroscopie pour l'étude des surfaces.

I - THEORIE

I.1. Les spectres moléculaires

On peut, en première approximation (BORN-OPPENHEIMER), décomposer l'énergie interne d'une molécule en trois composantes indépendantes : une composante électronique, une composante vibrationnelle et une composante rotationnelle. La composante électronique est nettement supérieure à la composante vibrationnelle et celle-ci est elle-même largement supérieure à la composante rotationnelle.

Si la molécule est placée dans un champ électromagnétique de fréquence ν , elle ne pourra échanger de l'énergie avec le champ que si la condition

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

est satisfaite. ΔE est la différence d'énergie entre les états quantiques finaux et initiaux.

Si un seul type d'énergie est affecté, par l'échange d'énergie, on parle d'une transition purement électronique, purement vibrationnelle ou purement rotationnelle. Les transitions électroniques correspondent au passage d'un électron d'une orbitale liante ou antiliante fondamentale à une orbitale vide d'énergie supérieure (absorption), ou vice-versa (émission). Les transitions vibrationnelles correspondent à une modification des longueurs ou des angles de liaisons au sein de la molécule. Les transitions rotationnelles correspondent à une modification quantifiée de la vitesse de rotation autour d'un axe, sans changement appréciable des longueurs ou angles des liaisons.

Les niveaux d'énergie de rotation sont faiblement espacés et les transitions purement rotationnelles correspondent donc à des fréquences très basses, de l'ordre de 1 à 100 cm^{-1} (micro-ondes, IR lointain). Les niveaux de vibration sont déjà plus espacés et les transitions vibrationnelles se produisent à plus haute fréquence : de 10^2 à 10^4 cm^{-1} (IR). Les niveaux électroniques sont encore plus espacés et les spectres électroniques sont observés dans le domaine 10^4 - 10^5 cm^{-1} (proche IR - visible - UV). La relation entre ces différents types de transitions est illustrée à la Figure 1.

En fait, les transitions électroniques sont habituellement accompagnées par une modification des états de rotation et de vibration. De même, les transitions impliquées dans un spectre de vibration peuvent se produire vers différents états rotationnels (Figure 2). Il en résulte un élargissement des raies d'absorption et, dans certains cas favorables, une structure fine.

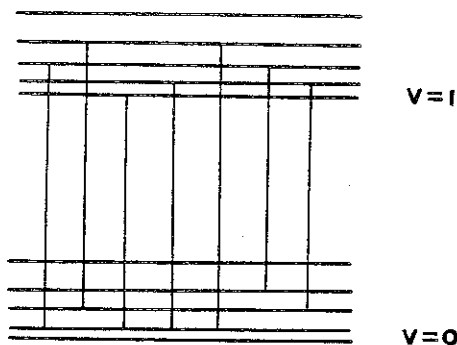


Figure 2 - Transitions effectivement observées dans un spectre vibrationnel.

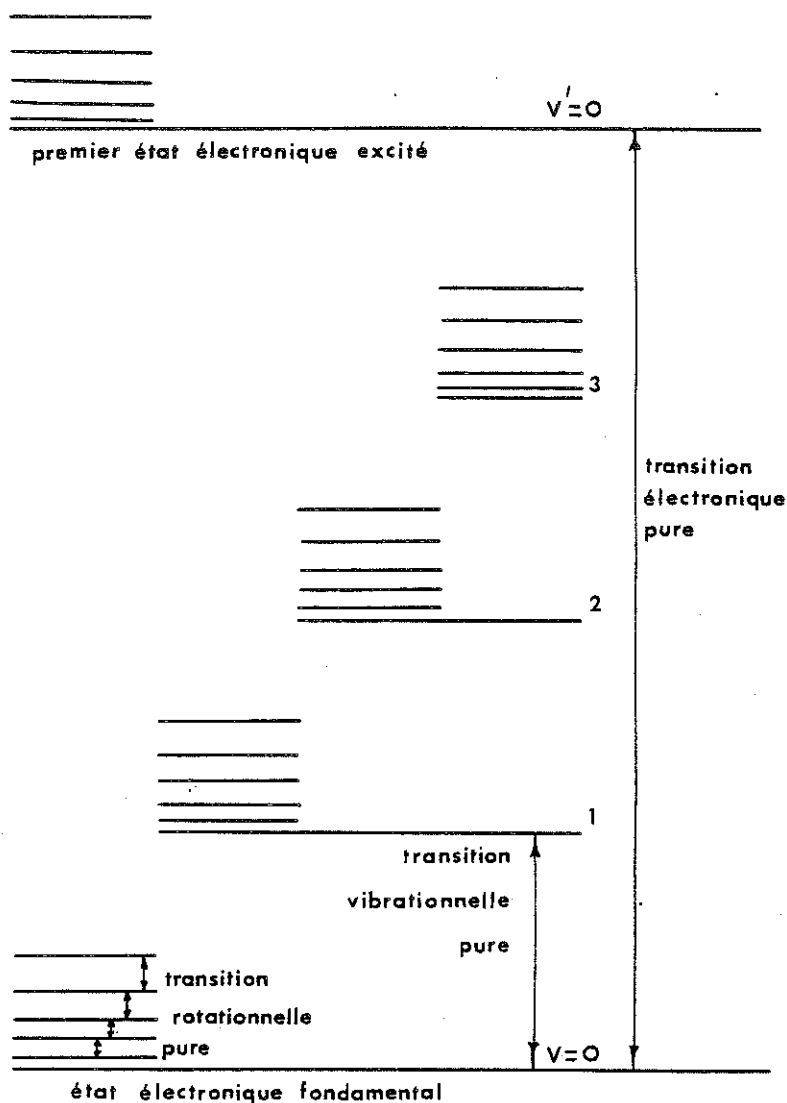


Figure 1 - Niveaux d'énergie d'une molécule diatomique typique. Par rapport à l'espacement des niveaux vibrationnels, l'espacement des niveaux électroniques est en réalité beaucoup plus grand, et l'espacement des niveaux rotationnels beaucoup plus petit, que ce qui est représenté dans la figure. Notez que l'espacement entre niveaux vibrationnels successifs décroît progressivement.

I.2. Les vibrations d'une molécule diatomique.

Le modèle le plus simple que l'on puisse prendre pour décrire une telle molécule est celui d'un oscillateur harmonique, c'est à dire d'un oscillateur où la force de rappel, f , est proportionnelle au déplacement, Δx , par rapport à la position d'équilibre (Figure 3)



Figure 3 - Déplacement, par rapport à la position d'équilibre, de deux masses reliées par un ressort

$$f = - k \Delta x \quad (2)$$

L'intégration de la relation (2) conduit à un potentiel parabolique :

$$V = \frac{1}{2} k (\Delta x)^2 \quad (3)$$

En mécanique quantique, on peut ramener le problème à la description du mouvement d'une seule particule de masse μ dans le potentiel (3). μ est la masse réduite de l'oscillateur et est donné par la relation :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (4)$$

où m_1 et m_2 sont les masses des deux atomes constitutifs de la molécule. La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à des valeurs propres de l'énergie du type

$$E_v = h\nu(v + 1/2) \quad (5)$$

v est le nombre quantique de vibrations ($v = 0, 1, 2, 3, \dots$) et ν est la fréquence de vibration fondamentale

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

La relation (5) implique que les niveaux d'énergie soient régulièrement espacés. En réalité, les niveaux vibrationnels d'une molécule diatomique ne sont pas équidistants mais convergent (Figure 1). Les niveaux convergent parce que le potentiel intermoléculaire est mieux décrit par un potentiel anharmonique (Figure 4) :

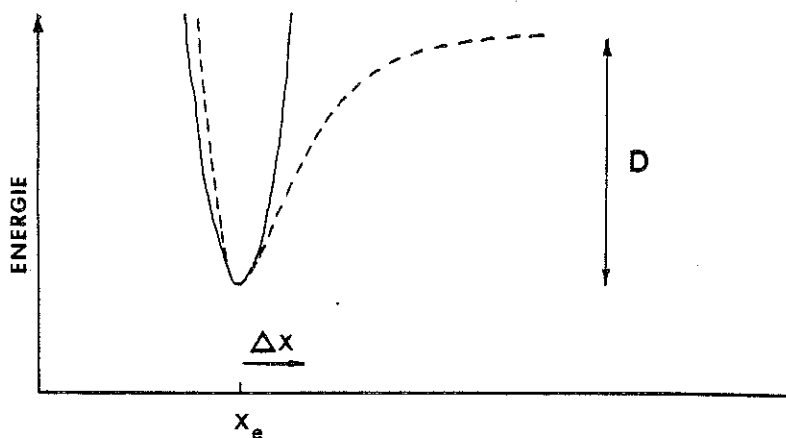


Figure 4 - Energie potentielle d'un oscillateur harmonique (-) et d'un oscillateur anharmonique (---). D est l'énergie de dissociation de la molécule.

La force de rappel réelle pour les grands écarts par rapport à la position d'équilibre est plus faible que celle décrite par la relation (2). Plus la molécule est proche de l'état dissocié, plus l'élongation est aisée. L'écart par rapport au modèle harmonique s'accroît donc lorsque v augmente.

En première approximation, la relation (6) permet de calculer la constante de force, k , de la liaison intramoléculaire. On conçoit intuitivement que k est relié à l'énergie de dissociation, D , de la molécule. Il faut noter cependant que la relation entre ces deux grandeurs n'est pas directe. k est une mesure de la courbure du puits de potentiel au voisinage de la position d'équilibre :

$$k = \left(\frac{\delta^2 V}{\delta (\Delta x)^2} \right)_{\Delta x \rightarrow 0} \quad (7)$$

tandis que D est la profondeur du puits de potentiel (Figure 4).

La relation (6) présente également un intérêt pratique important pour l'identification de certaines bandes du spectre IR. En effet, si par échange isotopique on modifie la masse réduite de l'oscillateur, on peut prévoir a priori que la fréquence variera dans le rapport

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \quad (8)$$

car l'échange isotopique ne modifie pas la nature de la liaison chimique et donc la valeur de la constante de force. Par exemple, la deutération d'une liaison O-H ou S-H à la surface d'un oxyde ou d'un sulfure entraîne, en accord avec l'équation (8), un glissement de fréquence d'un facteur $1/\sqrt{2}$ environ.

I.3. Les vibrations d'une molécules polyatomique - modes normaux de vibration.

Dans une molécule diatomique, la situation est particulièrement simple puisqu'il n'y a qu'un seul type de vibration possible, une élongation symétrique suivant l'axe de la liaison moléculaire. Dans un système polyatomique, c'est beaucoup plus complexe. Chaque atome vibre en quelque sorte pour son propre compte. On peut montrer cependant que toutes ces vibrations, qui peuvent être extrêmement compliquées, résultent de la superposition d'un certain nombre de modes de vibration simples, appelés modes normaux. Dans chaque mode normal, tous les atomes vibrent à la même fréquence et en phase. En principe, pour autant qu'il n'y ait pas de couplage, c'est à dire d'anharmonicité, entre modes, on peut exciter sélectivement un mode normal, indépendamment des autres.

La position des N atomes d'une molécule peut être définie par $3N$ coordonnées cartésiennes et le mouvement de ces N atomes peut être décrit par $3N$ coordonnées de déplacement. On dit que le système possède $3N$ degrés de liberté. Parmi toutes les combinaisons des coordonnées de déplacement individuelles, certaines correspondent en fait à un mouvement de translation de l'ensemble et d'autres à un mouvement de rotation.

Pour une molécule non linéaire, il y a 3 combinaisons qui correspondent à des translations et 3 autres à des rotations (Figure 5) :

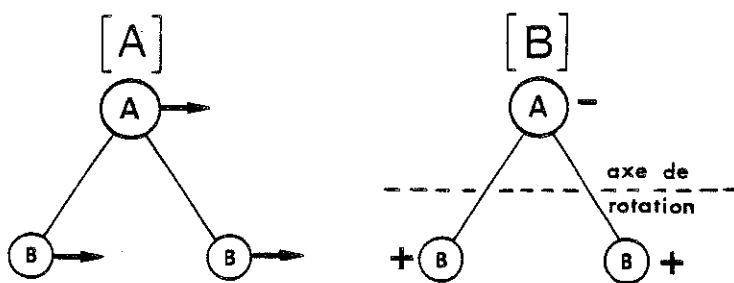


Figure 5 - Exemples de combinaisons de coordonnées de déplacement individuelles correspondant à une translation (A) et une rotation (B) pour une molécule AB_2 non linéaire.

Il reste donc $3N-6$ combinaisons correspondant à une déformation de la molécule. Autrement dit, il y a $3N-6$ modes normaux de vibration.

Pour une molécule linéaire, il y a toujours 3 degrés de liberté de translation mais il n'y a plus que deux degrés de liberté de rotation. Toutes les vibrations résultent donc de la combinaison de $3N-5$ modes normaux. Le mode additionnel, qui correspondait à une rotation pour une molécule non linéaire, est illustré dans la Figure 6.

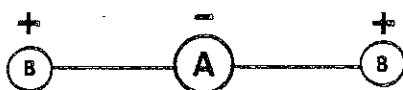


Figure 6

Les $3N-6$ modes normaux d'une molécule AB_2 non linéaire sont illustrés dans la Figure 7 :

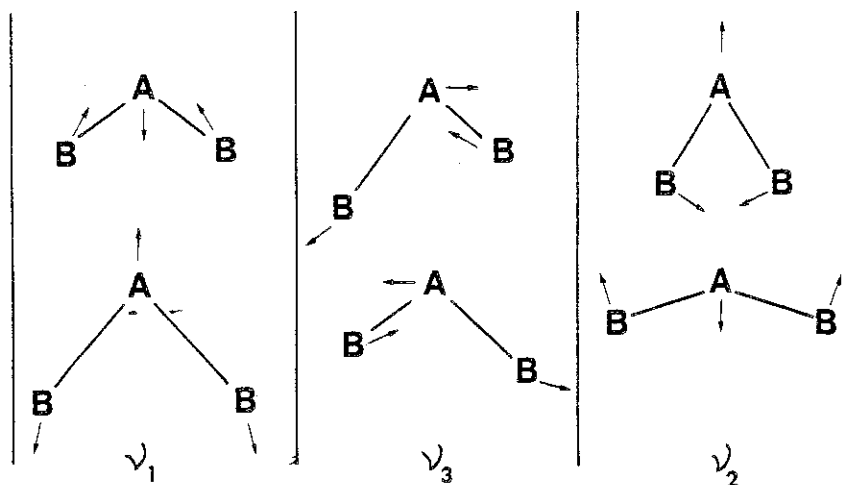


Figure 7 - Les trois modes normaux de vibration d'une molécule AB_2 non linéaire. ν_1 est un mode d'élongation symétrique ; ν_2 un mode d'élongation asymétrique et ν_3 un mode de déformation.

I.4. Absorption du rayonnement infrarouge - règles de sélection.

La première condition à respecter pour qu'un rayonnement IR puisse transférer de l'énergie à un échantillon est la condition générale (1).

Cette condition n'est pas la seule. Pour que le rayonnement IR puisse interagir avec un mode de vibration donné, il faut en outre que la composante électrique du champ puisse effectuer un travail sur la molécule. La transition énergétique ΔE de la relation (1) doit donc être accompagnée par un déplacement du centre de charge de la molécule. En d'autres termes, un mode de vibration n'est actif dans l'IR que s'il s'accompagne d'une modification du moment dipôle μ de la molécule. En mécanique quantique, cette condition s'exprime par la relation :

$$\langle \mu \rangle_{v', v''} = \int \psi_{v'}(Q_a) \mu \psi_{v''}(Q_a) dQ_a \neq 0 \quad (9)$$

μ est le moment dipôle de la molécule dans l'état électronique fondamental ; les ψ sont les fonctions propres ; v' et v'' sont les nombres quantiques de vibration avant et après la transition, et Q_a est la coordonnée normale de déplacement du mode normal considéré. Si l'intégrale (9) est non nulle le mode considéré sera actif en infrarouge.

La relation de mécanique quantique qui vient d'être exprimée contient implicitement une autre condition qui n'apparaît pas dans un modèle classique : l'intégrale (9) n'est non nulle que si $v'' = v' + 1$. Seules les transitions entre niveaux vibrationnels successifs d'un mode actif sont donc permises. Comme par suite de la distribution de MAXWELL-BOLTZMANN la majorité des molécules se trouve à l'état $v = 0$ à température ambiante, la transition la plus fréquemment observée se produit de l'état $v' = 0$ à l'état $v' = 1$. Ce sont les transitions fondamentales. Les transitions $v' = 0 \rightarrow v'' = 2$, $v' = 0 \rightarrow v'' = 3$, ... (première, deuxième harmonique) sont en principe interdites. En fait, cette interdiction n'est absolue que pour un oscillateur parfaitement harmonique. Comme il existe toujours un certain degré d'anharmonicité,

Les harmoniques sont observées mais leur intensité est beaucoup plus faible que celle de la transition fondamentale. Typiquement, la première harmonique est dix fois plus faible que la transition fondamentale, et la seconde harmonique s'accompagne encore de la perte d'un ordre de grandeur en intensité.

Il est intéressant de comparer les règles de sélection de la spectroscopie infrarouge qui viennent d'être décrites avec celle d'une autre spectroscopie vibrationnelle, la spectroscopie Raman. Les spectres infrarouges sont habituellement des spectres *d'absorption* en ce sens que l'échantillon absorbe une lumière de fréquence correspondant directement à la transition observée, suivant la relation (1). Les spectres Raman, par contre, résultent d'un phénomène de *diffusion*. Lorsqu'une lumière visible ou ultraviolette de fréquence ν frappe une molécule, elle y induit une polarisation électronique qui provoque la réémission de lumière à la fréquence ν (la diffusion Rayleigh) mais aussi, à cause de la modification de la position des noyaux durant le processus, à des fréquences $\nu \pm \nu_v$ (diffusion Raman), où ν_v représente une fréquence vibrationnelle. Les fréquences vibrationnelles peuvent donc être observées comme des glissements de fréquence par rapport à la fréquence visible ou ultraviolette excitatrice.

La diffusion Raman est habituellement un phénomène de faible intensité qui ne peut être observé qu'avec des sources intenses. On peut augmenter de plusieurs ordres de grandeur l'intensité de la diffusion Raman en faisant correspondre la fréquence de la lumière excitatrice à la transition vers le premier état électronique excité : c'est la spectroscopie Raman de résonance. La comparaison entre la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman classique et la spectroscopie Raman de résonance est illustrée dans la Figure 8.

Comme la diffusion Raman implique l'interaction du champ électrique du rayonnement avec un dipole *induit*, la règle de sélection n'est plus la même qu'en spectroscopie infrarouge : pour qu'un mode de vibration soit actif en Raman, il faut qu'il soit associé à un changement de *polarisabilité* de la molécule. Il est relativement difficile de voir par simple examen du mode normal si cette condition est satisfaite (alors que pour l'infrarouge, c'est

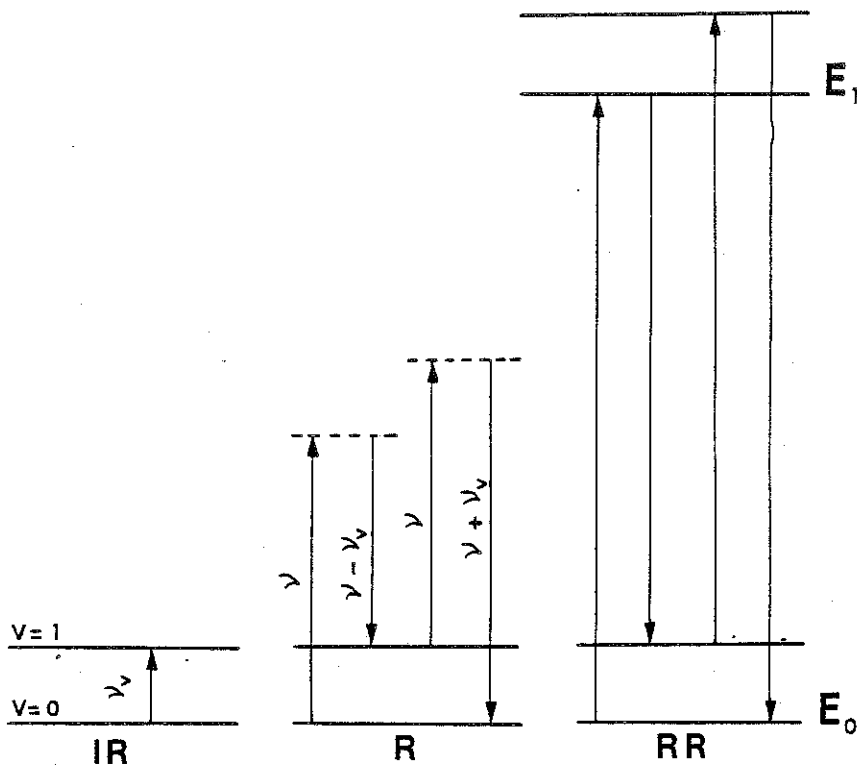


Figure 8 - Mécanismes de l'absorption infrarouge (IR), de la diffusion Raman (R), et de la diffusion Raman de résonance (RR).

plus facile). En général, l'activité infrarouge ou Raman des modes de vibration se détermine à partir de considérations de symétrie.

Illustrons ce qui précède par un exemple simple, la vibration symétrique d'une molécule diatomique :



Figure 9

Si la molécule est de type AB, cette vibration provoque une variation du moment dipole de la molécule. Elle est active en infrarouge. La polarisabilité de la molécule est aussi affectée par le mouvement des noyaux et ce mode est donc également actif en Raman. Si la molécule est de type A_2 , cette vibration ne provoque plus de variation du moment dipole (nul) de la molécule. Elle est inactive en infrarouge, mais la polarisabilité est toujours modifiée et le mode est donc encore actif en Raman. L'adsorption sur une surface peut modifier la symétrie d'une molécule et donc l'activité de certains modes. Si la molécule A_2 est adsorbée avec son axe moléculaire perpendiculaire à la surface (Figure 10), une certaine asymétrie peut être

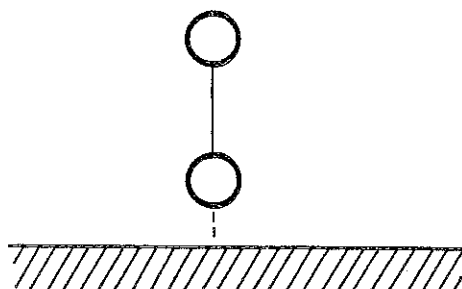


Figure 10

induite et le mode peut devenir actif dans l'infrarouge. C'est le cas par exemple pour l'azote adsorbé sur ZnO ou sur nickel à température ambiante (ref.1 et 2).

1.5. Le spectre infrarouge observé.

En principe donc, tous les modes normaux de vibration actifs dans l'infrarouge peuvent donner naissance à une bande d'absorption. En fait, le nombre des bandes réellement observé peut différer considérablement du nombre de ces modes. Les raisons de cette différence sont multiples.

Une première raison est, nous l'avons vu, la présence possible d'*harmoniques*. On peut également observer des bandes de *combinaison*, qui impliquent l'excitation simultanée de deux modes de vibration, et des bandes

de différence qui impliquent le passage d'un état dans lequel un premier mode est excité vers un état dans lequel un second mode est excité. Considérons par exemple la molécule de SO_2 dont les modes normaux, tous trois actifs en infrarouge, sont représentés dans la Figure 7. Les fréquences des bandes observées sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1
Spectre infrarouge de SO_2

ν (cm^{-1})	Attribution
519	ν_2
606	$\nu_1 - \nu_2$
1151	ν_1
1361	ν_3
1871	$\nu_2 + \nu_3$
2305	$2\nu_1$
2499	$\nu_1 + \nu_3$

En plus des trois vibrations fondamentales, ν_1 , ν_2 et ν_3 , on observe la première harmonique de ν_1 , deux bandes de combinaison, $\nu_1 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_3$, et une bande de différence $\nu_1 - \nu_2$.

Deux (ou plusieurs) modes de vibration peuvent ne donner naissance qu'à une seule bande d'absorption par suite de *dégénérescence*. Dans le cas de la molécule de CO_2 (Figure 11), les deux modes ν_2 , qui correspondent à des déformations à 90° l'une par rapport à l'autre, ne donnent lieu qu'à une seule bande d'absorption. Ce mode est dit doublement dégénéré. Il est clair que la dégénérescence d'un mode se détermine à partir de considérations de symétrie. L'application des opérations de symétrie de la molécule à un

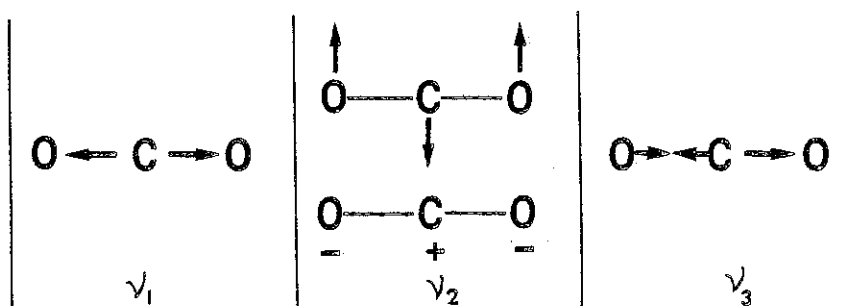


Figure 11 - Mode de vibration de la molécule de CO_2

mode non dégénéré le laisse inchangé ou le change de signe. Si ces opérations sont appliquées à un mode dégénéré, des modifications différentes peuvent en résulter.

Il existe un autre phénomène important qui peut rendre l'interprétation d'un spectre expérimental plus complexe, c'est la *résonance de Fermi*. Lorsqu'une vibration fondamentale et une harmonique (ou une bande de combinaison), ont approximativement la même fréquence, il peut en résulter un dédoublement par un mécanisme quantique de résonance. Les fonctions d'onde des deux nouveaux états sont chacune un mélange des fonctions d'onde originales, de telle sorte qu'il n'est plus possible d'attribuer les bandes à l'une ou à l'autre des vibrations composantes. Un tel phénomène se produit par exemple dans le spectre Raman de CO_2 , entre la fondamentale ν_1 (1337 cm^{-1} , inactive en IR) et la première harmonique du mode doublement dégénéré ν_2 ($2 \times 667 = 1334 \text{ cm}^{-1}$). L'harmonique apparaît ainsi sous une intensité normale alors que sans la résonance de Fermi, elle serait apparue sous la forme d'une bande de très faible intensité.

Pour détecter la résonance de Fermi, il peut être utile de procéder à un échange isotopique. En effet, comme la résonance de Fermi requiert que les deux vibrations en interaction soient de fréquences à peu près égales, tout effet conduisant à la destruction de cette condition conduira à la disparition de la résonance. L'échange isotopique est également utile pour dé-

détecter les bandes de combinaison et de différence.

La nomenclature utilisée pour classifier les vibrations est dérivée de leurs propriétés de symétrie et est de ce fait commune à bon nombre de spectroscopies. Les vibrations symétriques par rapport à l'axe de symétrie du plus haut ordre sont notées A. Les vibrations antisymétriques par rapport à l'axe de symétrie de plus haut ordre sont notées B. Les vibrations doublement dégénérées sont notées E et celles triplement dégénérées, F. Les indices 1 ou 2 sont affectés respectivement aux vibrations symétriques ou antisymétriques par rapport à un axe C_2 perpendiculaire à l'axe principal.

1.6. Fréquences de groupe.

La description des modes normaux d'une molécule devient rapidement très compliquée lorsque le nombre d'atomes devient grand. En pratique, on observe cependant fréquemment que la présence d'un groupe fonctionnel donné dans une molécule donne systématiquement naissance à une ou plusieurs bandes d'absorption dans les mêmes régions spectrales étroites, quelle que soit la nature des autres atomes de la molécule. C'est le cas par exemple des liaisons C-H, N-H, O-H ou C=O. Il est donc tentant d'attribuer ces bandes d'absorption au groupe fonctionnel. On parle de *fréquence de groupe*.

La notion de fréquence de groupe trouve sa justification dans le fait que, dans certains cas, les coordonnées de déplacement d'un mode normal n'affectent qu'un groupe restreint d'atomes qui vibrent alors pratiquement indépendamment du reste de la molécule. Dans l'acétone par exemple, un des modes de vibration consiste en une vibration d'élongation de la liaison C=O, sans que les autres atomes ne bougent appréciablement. Dans la même molécule, d'autres modes de vibration n'affectent pratiquement que les groupes méthyles.

Cette séparation résulte des propriétés de symétrie de la molécule qui restreignent la combinaison des déplacements au sein du groupe avec les autres coordonnées de déplacement. Cette condition n'est pas toujours satisfaite. Dans la molécule d'HCN par exemple, il n'est

pas possible d'attribuer une bande d'absorption à l'élongation C-H. La bande que l'on aurait pu attribuer à la vibration d'élongation C-H contient en réalité une contribution importante de l'élongation C-N, et vice versa. On dit dans ce cas que les vibrations sont couplées.

De nombreuses applications de la spectroscopie infrarouge à l'étude des surfaces reposent sur le concept de fréquence de groupe, pour caractériser la surface du solide ou pour étudier les perturbations subies par l'adsorbat.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous ne reprendrons ici brièvement que les variantes expérimentales de la *spectroscopie d'absorption infrarouge* propres à l'étude des surfaces.

II.1. Spectroscopie par transmission

La méthode de loin la plus utilisée est la spectroscopie par transmission d'un solide finement divisé. L'échantillon est préparé par compression sous forme d'une pastille autocohérente. La pastille peut être placée dans une cellule étanche munie de fenêtres transmettant le rayonnement infrarouge (NaCl, CaF₂, ZnS,...) et le tout est placé dans le spectromètre infrarouge (spectromètre dispersif classique ou interféromètre). La cellule permet de conditionner l'échantillon sous vide et en présence d'un gaz dont on désire étudier l'adsorption.

L'intensité du faisceau transmis, I , est reliée à l'intensité du faisceau incident, I_0 , par la loi de Lambert-Beer :

$$I = I_0 \exp(-\epsilon d c) \quad (10)$$

et l'absorbance est définie par $A = \ln(I_0/I) = \epsilon d c$, où d est l'épaisseur de la couche analysée (cm), c la concentration de l'espèce absorbante (mole cm⁻³) et ϵ est le coefficient d'extinction (mole⁻¹cm²). Cette présentation de la loi de Lambert-Beer est peu adaptée aux conditions expérimentales employées pour l'étude des surfaces. Il est plus

commode de considérer directement le produit (dc) qui représente la quantité d'espèce absorbante par cm^2 de surface extérieure de l'échantillon, perpendiculairement au faisceau incident. Pour tenir compte de la largeur généralement non négligeable des bandes d'absorption infrarouge il est également plus correct de considérer toute la surface comprise sous l'enveloppe de la bande. La quantité d'espèce absorbante, N , par cm^2 de section du faisceau est en fait reliée à l'absorbance intégrée

$$\text{Absorbance intégrée} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln(I_0/I) d\nu = N \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon d\nu \quad (11)$$

Alors que la valeur de ϵ au maximum d'absorption peut varier considérablement, la valeur du coefficient d'absorption intégré, $\int \epsilon d\nu$, reste remarquablement constante.

Le problème principal lié à l'utilisation de la spectroscopie par transmission de solides divisés est la dispersion de la lumière lorsque la taille des particules n'est pas assez petite et approche la longueur d'onde de la radiation. Lorsqu'il s'agit d'étudier une phase adsorbée sur métaux, l'absorption continue propre et très forte du métal constitue également un handicap majeur. Des tailles de particules inférieures à $300 \text{ \AA}$ sont nécessaires. On peut dans ce cas préparer le métal sous forme de petites particules sur un support divisé (gel de silice par exemple) ou sous forme de film mince déposé par évaporation sur une fenêtre d'un matériau transparent à l'infrarouge dans le domaine spectral étudié.

II.2. Spectroscopie par réflexion

Pour étudier des espèces adsorbées sur des faces métalliques mono ou polycristallines, il est possible de combiner les techniques de l'ultravide avec la spectroscopie infrarouge en travaillant par *réflexion-absorption* (figure 12). Le problème principal est la sensibilité.

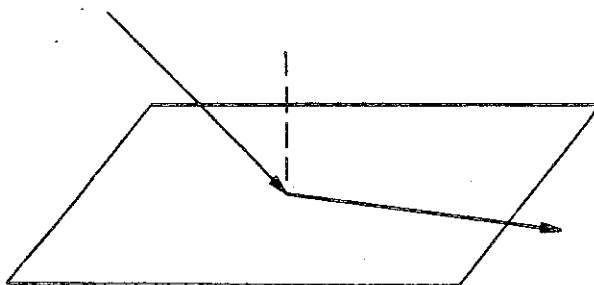


Figure 12 - Réflexion-adsorption

Lors d'une réflexion spéculaire unique, le faisceau infrarouge interagit avec environ 10^{15} molécules alors que pour une expérience menée en transmission, ce chiffre est habituellement de trois à quatre ordres de grandeur plus élevé. L'intensité de l'absorption dépend très fortement de l'angle d'incidence (ref.3). Elle augmente très fortement depuis l'incidence normale jusqu'à un angle de 88° , puis décroît lorsque l'on s'approche davantage de l'incidence rasante. A l'angle optimum, l'absorbance est environ 5.000 fois plus grande qu'à incidence normale, et 25 fois plus grande que l'absorbance qui serait mesurée en transmission en incidence normale. La sensibilité peut encore être augmentée par des réflexions multiples entre deux faces parallèles.

La technique précédente est bien adaptée à l'étude des surfaces métalliques, mais est inadéquate pour les solides transparents au rayonnement infrarouge. Dans ce cas, la technique de *réflexion interne* peut être utilisée. L'échantillon est préparé sous forme d'une lame cristalline à faces parallèles. La radiation entre dans le cristal par une des faces latérales bisautées sous un angle tel qu'il y ait réflexion totale sur les faces parallèles (fig.13). Après de multiples réflexions, le rayon émerge par une autre face latérale. A chaque réflexion, l'onde évanescente extérieure au cristal peut interagir avec les espèces superficielles. Cette technique a été appliquée par exemple à l'adsorption d'hydrogène sur silicium (ref.4) et à l'adsorption d'eau sur Al_2O_3 , MgO , TiO_2 et ZnO (ref.5). L'absorption par la masse du cristal constitue l'obstacle principal à un usage plus large de cette méthode.



Figure 13

Une variante de la technique de réflexion totale consiste à provoquer les réflexions totales internes dans un matériau autre que l'échantillon, choisi pour sa transparence à l'infrarouge, pour son fort indice de réfraction et pour sa plasticité. L'échantillon est alors pressé de part et d'autre de la lame du matériau annexe (fig.14). Cette technique permet d'étudier les groupes de surfaces d'un solide mais ne permet pas d'élucider des phénomènes d'adsorption car l'interface échantillon-matériau annexe n'est pas accessible à la phase gazeuse.

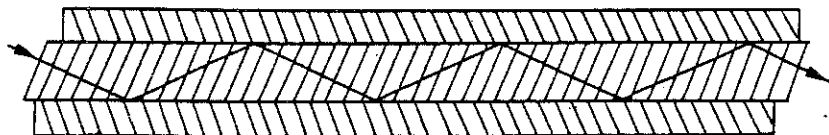


Figure 14

III - APPLICATIONS A L'ETUDE DES SURFACES

III.1. Caractérisation des groupes de surface.

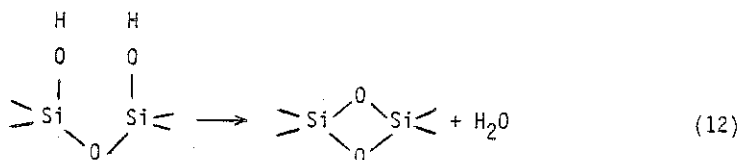
La chimisorption dissociative d'eau sur un oxyde (éventuellement durant la préparation de celui-ci) conduit à la formation de groupes OH superficiels. Les groupes OH sont, sans conteste, ceux qui ont été le plus largement étudiés par spectroscopie infrarouge, en particulier sur la silice, l'alumine, le verre poreux, les silico-alumines amorphes et les zéolites.

Les groupes SH, qui peuvent terminer le réseau des sulfures, ont également fait l'objet de certaines études.

Prenons comme exemple une silice préparée par oxydation de SiCl_4 à haute température (Cab-O-Sil). Le spectre dans la région 2800-4000 cm^{-1} (élongation O-H), d'un échantillon hydraté, à l'air, présente une bande intense et fine à 3747 cm^{-1} , accolée à une bande beaucoup plus large centrée vers 3500 cm^{-1} (figure 15a). Si cet échantillon est dégazé pendant deux heures à température ambiante, la bande à 3500 cm^{-1} perd considérablement de son intensité. Le maximum se situe maintenant vers 3520 cm^{-1} et on peut distinguer une bande vers 3660 cm^{-1} (figure 15b). Si l'échantillon est dégazé à plus haute température (30 min. à 500°C), les bandes "basse fréquence" (3500-3520 cm^{-1}) disparaissent complètement tandis que la bande à 3660 cm^{-1} ne se présente plus que comme un faible épaulement sur le flanc de la bande à 3747 cm^{-1} (figure 15c). Un dégazage poussé à 940°C ne laisse subsister qu'une bande fine et symétrique à 3748 cm^{-1} . Ces observations ont fait l'objet d'une des premières études par infrarouge des surface (ref.6).

La bande large centrée aux alentours de 3500 cm^{-1} est attribuée à de l'eau physisorbée. En effet, la comparaison des spectres montre que l'espèce qui est désorbée par dégazage à température ambiante donne lieu à une absorption centrée vers 3400 cm^{-1} (figure 15e), c'est à dire dans la région des vibrations ν_3 et ν_1 (voir figure 7) de l'eau libre.

Les bandes qui subsistent après l'élimination de l'eau physisorbée peuvent être attribuées aux groupes OH superficiels. Un dégazage à 500°C élimine l'eau mais ne permet pas encore de déshydroxyler la surface de manière importante. La déshydroxylation résulte de la réaction de deux OH adjacents pour former un pont siloxane :



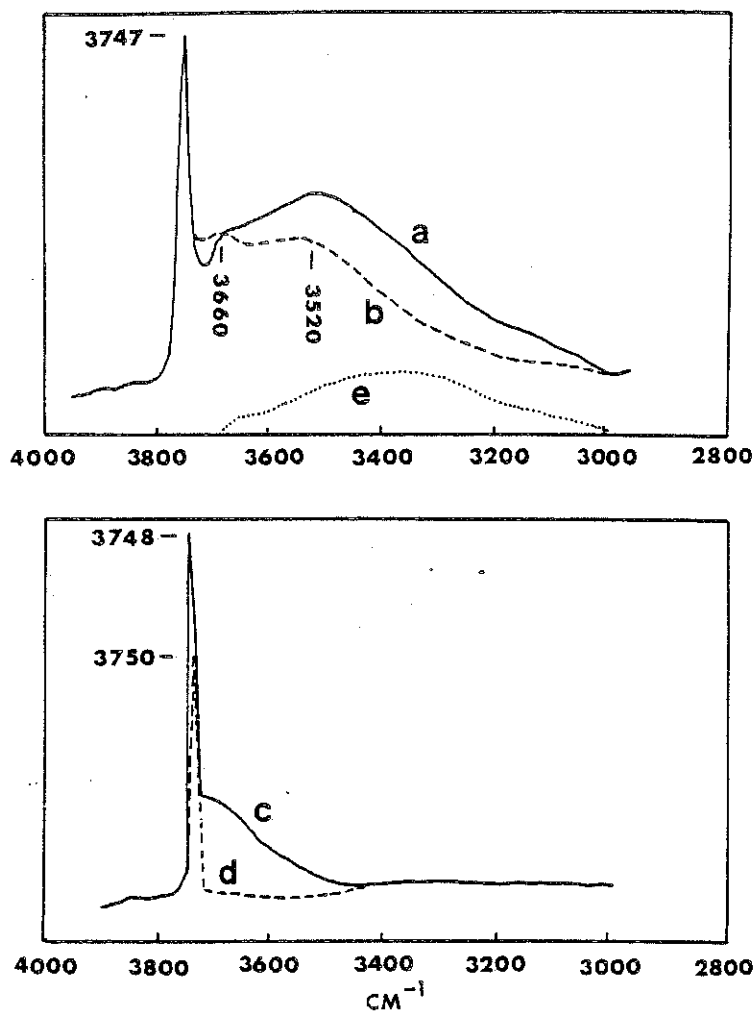
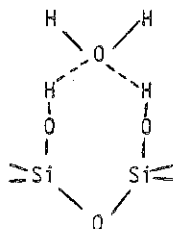


Figure 15 - Spectre d'absorption d'une silice (Cab-O-Sil) :
 a) avant dégazage ; b) dégazée 3 hr à 30°C ;
 c) dégazée 30 min. à 500°C ; d) dégazée 9 hr à 940°C.
 Le spectre (e) représente la différence entre
 (a) et (b) (adapté d'après la ref.6).

Ces OH adjacents sont les sites d'adsorption des molécules d'eau :



Un dégazage poussé à 940°C élimine complètement ces OH vicinaux, ne laissant subsister que les OH isolés Si-OH . A ce stade, la silice est hydrophobe.

La bande fine et symétrique à 3740 cm^{-1} peut donc être attribuée à des groupes Si-OH isolés sans interactions. C'est une fréquence caractéristique de groupes OH vibrant librement. La bande à 3660 cm^{-1} peut être attribuée aux OH adjacents, impliqués dans des liaisons hydrogène.

Dans le proche infrarouge, une bande étroite à 7326 cm^{-1} apparaît comme l'harmonique de la bande à 3740 cm^{-1} ; tandis qu'une bande plus large, centrée à 4550 cm^{-1} , a été interprétée comme une bande de combinaison de la vibration d'élongation OH avec un mode de déformation ($3740\text{ cm}^{-1} + \nu_2$) (ref.7).

Considérons maintenant une alumine, obtenue par déshydratation à haute température de la Bayerite ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$) ou de la Boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$). Les hydroxyles de constitution des matériaux de départ sont éliminés au cours de ce processus mais l'alumine obtenue (sous ses différentes formes) possède encore des hydroxyles superficiels.

Le spectre infrarouge d'un échantillon hydraté, à température ambiante, possède des bandes à 3300 et 1650 cm^{-1} qui, par comparaison avec ce qui a été observé pour la silice, peuvent être respectivement attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des molécules d'eau physisorbées. Après dégazage à 700°C , l'eau est éliminée et trois bandes bien définies apparaissent dans la région des vibrations

d'élongation OH : à 3698, 3744 et 3795 cm^{-1} (ref.8). Avec certains échantillons, il est même possible de distinguer deux bandes supplémentaires à 3780 et 3733 cm^{-1} . La deutération fait glisser toutes ces bandes d'un facteur $1/\sqrt{2}$, comme prévu, ce qui montre que la multiplicité des bandes n'est pas due à des combinaisons mais bien à des espèces superficielles distinctes.

PERI (ref.9) a proposé une explication à ce spectre complexe en simulant la déshydroxylation d'une surface d'alumine sur ordinateur. Le modèle de départ est une face 100 entièrement hydroxylée. En supposant que la déshydratation résulte de la réaction de deux hydroxyles voisins suivant un processus purement aléatoire, on aboutit à une situation où il ne subsiste évidemment que des groupes OH isolés l'un de l'autre mais entourés d'un nombre variable d'atomes d'oxygène (figure 16) : 4,3,2,1 ou 0. Les cinq fréquences de vibration des OH sont attribuées à ces cinq situations différentes. En accord avec l'intensité décroissante de l'effet inductif, les attributions suivantes peuvent être proposées : 3795 cm^{-1} : 4 O^{2-} voisins ; 3780 cm^{-1} : 3 O^{2-} voisins ; 3744 cm^{-1} : 2 O^{2-} voisins ; 3737 cm^{-1} : 1 O^{2-} voisin ; et 3698 cm^{-1} : pas d' O^{2-} en premier voisin.

Parallèlement, on voit que dans la structure de la figure 16, 50% environ des atomes d'aluminium appartenant à la première couche sont exposés. Ces atomes pourraient être les sites acides de Lewis responsables des propriétés catalytiques des aluminés.

III.2. Réactions des groupes de surface.

Les groupes OH de surface ont une réactivité chimique analogue à celle des hydroxyles alcooliques ou phénoliques. Cette propriété est souvent mise à profit pour modifier les propriétés de surface de la silice en vue d'une application bien précise. On peut par exemple estérifier les groupes OH ou les remplacer par du fluor ou du chlore, ou encore les faire réagir avec des composés organométalliques. La spectroscopie infrarouge est une méthode de choix pour suivre toutes ces réactions car elle donne directement des informations sur la nature moléculaire des espèces superficielles. Les produits obtenus trouvent

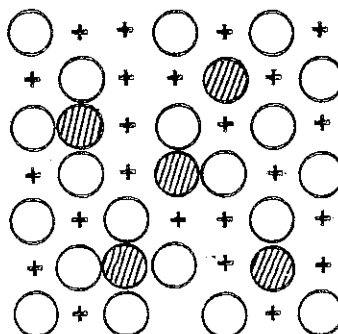
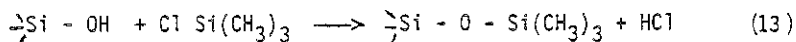


Figure 16 - Modèle d'une surface d'alumine d'hydroxylée (ref.9). Les hydroxyles sont représentés par des cercles hachurés, les atomes d'oxygène par des cercles vides, et les atomes d'aluminium par les croix. Les cinq situations différentes apparaissent clairement.

des applications intéressantes dans différents domaines comme la chromatographie ou les matériaux composites.

Prenons comme exemple la réaction des groupes silanols avec les chlorosilanes. Par exemple :



Cette réaction permet de "couvrir" la surface de groupes méthyles, de la rendre plus homogène et d'éliminer l'affinité particulière d'une surface hydroxylée pour les molécules aromatiques ou les molécules possédant un doublet électronique libre. Le matériau ainsi modifié possède des propriétés intéressantes comme support de chromatographie.

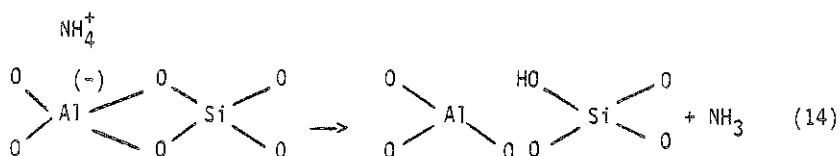
La réaction (13) est facile à suivre par spectroscopie infrarouge. La silice est d'abord dégazée à 150°C pour éliminer l'eau

physisorbée (disparition de la bande $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) et ensuite mise en contact avec le chlorosilane. La réaction s'accompagne de l'apparition, dans le spectre infrarouge, d'une bande à 2968 cm^{-1} , caractéristique des vibrations d'élongation asymétrique des liaisons C-H dans les groupes méthyles. Parallèlement, on observe une diminution de la bande à 3740 cm^{-1} des hydroxyles isolés. C'est donc avec ce type de groupe de surface que les monochlorosilanes réagissent préférentiellement. Si la réaction est poussée jusqu'à son terme, la bande à 3740 cm^{-1} disparaît entièrement, mais il reste des hydroxyles adjacents. La raison pour laquelle ces hydroxyles sont moins réactifs tient sans doute au fait qu'il faut briser la liaison hydrogène entre les deux groupes hydroxyles avant la réaction avec le silane.

L'accessibilité des groupes OH qui n'ont pas réagi peut aussi être suivie en infrarouge, par échange isotopique. L'addition de D_2O à une silice suivie d'un dégazage à 200°C conduit à la disparition des bandes d'élongation OH et à l'apparition d'une bande OD à 2740 cm^{-1} ($3740/2740 \approx \sqrt{2}$). Si la même opération est faite sur une silice modifiée, certains OH ne subissent plus l'échange isotopique. Lorsque 93% des groupes OH a réagi avec le chlorosilane, les 7% restant ne sont plus accessibles. L'encombrement stérique des groupes méthyles est sans doute responsable de cet effet.

III.3. Perturbation des groupes de surface par une phase adsorbée.

Considérons les groupes OH d'une zéolite Y décationisée. Les zéolites sont des aluminosilicates tridimensionnels dont la structure est exceptionnellement poreuse. On peut distinguer des cavités relativement grandes (les cavités zéolitiques) de cavités plus petites de forme cubooctaédrique. Des substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin engendrent une charge résiduelle négative qui est compensée par des cations échangeables situés dans les cavités. La forme décationisée s'obtient par traitement thermique sous vide à 300°C de la forme ammoniacale :



Le spectre infrarouge dans la région des vibrations de valence OH se caractérise par deux bandes intenses à $3677 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ et à $3567 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$. L'échange isotopique OH/OD démontre que ces deux bandes sont bien dues à des environnements différents. Lorsque l'on adsorbe un gaz inerte tel que de l'argon, du krypton ou du méthane à basse température, la bande basse fréquence n'est pas perturbée, mais la bande haute fréquence augmente d'intensité et glisse vers les basses fréquences (figure 17)(ref.10).

Comme il est connu que ces gaz, contrairement aux gaz polaires tels que l'eau ou l'ammoniac, ne pénètrent pas dans les petites cavités au centre des cubooctaèdres, mais uniquement dans les grandes cavités, on peut interpréter ces observations en admettant que les hydroxyles vibrant à 3677 cm^{-1} sont dans ces grandes cavités tandis que les OH vibrant à 3567 cm^{-1} sont situés dans les cubooctaèdres.

L'analyse quantitative des variations d'intensité et des glissements de fréquence qui accompagnent l'adsorption permet de décrire plus en détail les modifications que subit l'environnement des groupes OH. Les groupes de surface servent dans ce cas de sonde moléculaire.

L'analyse théorique du comportement d'un dipôle oscillant dans un champ électrostatique montre que pour un oscillateur dont l'anharmonicité et l'énergie de dissociation sont constantes, le glissement de fréquence est fonction de la force de polarisation $q E_p$ où q est la charge du dipôle et E_p la projection du champ électrique dans une direction parallèle à celle du dipôle. D'autre part le rapport de l'intensité de la bande de l'oscillateur perturbé à

celle de la bande de l'oscillateur non perturbé est essentiellement fonction du carré du rapport des charges, q , de l'oscillateur, multiplié par un facteur dépendant des carrés des éléments de matrice du moment de transition (eq.9).

Dès lors, il est possible, à partir des données spectroscopiques, de calculer le rapport des charges de l'oscillateur perturbé et non perturbé et le rapport des champs existant dans ces deux situations. Pour le méthane par exemple, ces deux rapports valent respectivement 1,75 et 1,42. Ces déductions ont pu être vérifiées par un modèle électrostatique simple dans lequel on considère un dipôle placé dans une cavité ellipsoïdale, vide ou remplie d'un diélectrique, et soumis à un champ extérieur. L'accord est satisfaisant (ref.10).

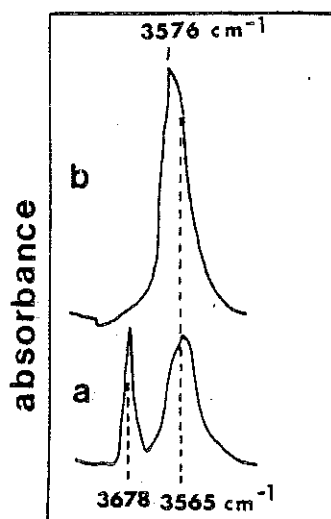


Figure 17 - Spectre d'absorption infrarouge dans la région des vibrations de valence O-H d'une zéolite-Y décationisée. (a) dégazée, et (b) après adsorption de méthane à - 170°C (extrait de la ref.10).

III.4. Mode de liaison d'une molécule adsorbée.

Prenons comme exemple l'adsorption de CO sur métaux. Le problème a été étudié en détail, sur de nombreux métaux et par diverses techniques. La molécule de CO gazeuse possède un seul mode de vibration, actif en infrarouge, qui absorbe à 2143 cm^{-1} . Lors de l'adsorption sur un métal, deux bandes principales apparaissent généralement aux alentours de 1925 cm^{-1} (1850-1940) et de 2050 cm^{-1} (1190-2110). D'autres bandes peuvent apparaître, généralement comme épaulement aux bandes principales. La position exacte et l'intensité de ces bandes varient avec le taux de recouvrement de la surface (figure 18).

Les fréquences plus basses en phase adsorbée qu'en phase gazeuse montrent que la liaison C-O est affaiblie par l'adsorption. La présence de deux bandes principales suggère la présence de deux espèces chimisorbées.

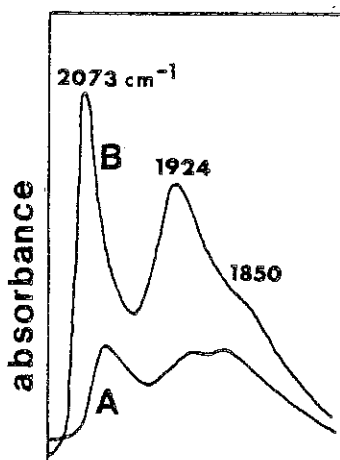


Figure 18 -- Spectre du CO chimisorbé sur Ni supporté sur silice. (A): faible taux de recouvrement ; (B): taux de recouvrement élevé (d'après la ref 11).

L'interprétation du spectre du CO chimisorbé est apparue (ref.11) grâce à l'analogie avec les spectres des métaux-carbonyles. Le CO forme en effet une gamme très riche de composés de coordination dont la structure est connue. Bien que la structure de ces composés varie considérablement, on peut distinguer deux modes de liaison du CO (figure 19). Dans les composés à un seul atome de métal, tous les CO sont obligatoirement monodendates (ce qui n'implique pas qu'il n'y ait qu'une seule bande d'absorption due au "groupe" CO. Le nombre de modes est obtenu par analyse des modes normaux de la molécule). Dans les composés di- ou polynucléaires par contre, certains CO peuvent être bidendates, c'est à dire liés à deux atomes de métal.

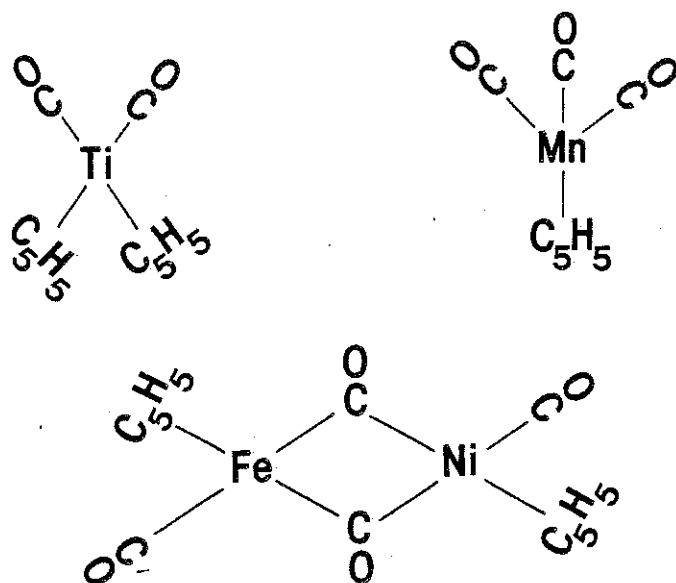


Figure 19 - Quelques exemples de métaux-carbonyles

Les CO monodendates ou "linéaires" vibrent entre 2000 et 2100 cm^{-1} tandis que les CO bidendates ou "pontants" vibrent à plus basse fréquence. Par analogie, les bandes de CO chimisorbé situées entre 1990 et 2110 cm^{-1} sont donc attribuées à des CO linéaires, tandis que les bandes situées entre 1940 et 1850 cm^{-1} sont attribuées

à des CO pontants :



Figure 20 - Modes de liaison du CO sur une surface métallique.

En plus du mode d'élongation C-O, la structure linéaire M - C - O devrait donner naissance à un mode d'élongation M - C et à un mode de déformation (dégénéré) M - C - O. D'autre part, la structure pontée devrait donner naissance à un total de $3 \times 4 - 6 = 6$ modes de vibration. Expérimentalement, une seule bande supplémentaire, attribuée à la vibration d'élongation M - C de la structure linéaire, a pu être observée à 435 cm^{-1} dans le système CO-Nickel (Ref.12).

L'adsorption de CO a également été étudiée sur faces monocristallines par réflexion-absorption. Le système CO/Cu par exemple a été étudié sur six faces cristallines différentes (ref.13). La variation de potentiel de surface qui accompagne l'adsorption a également été mesurée. Les résultats (tableau 2) montrent que la fréquence de vibration C-O en configuration linéaire est sensible à la nature de la face exposée et qu'il y a vraisemblablement une corrélation entre la fréquence de vibration et le potentiel de surface.

Tableau 2

Face	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Δ potentiel de surface (ev)
(111)	2076	0,09
(100)	2085	0,12
(110)	2093	0,18
(755)	2098	0,18
(211)	2100	0,15
(311)	2102	0,19

II.5. Modifications de symétrie induites par l'adsorption

Nous avons déjà mentionné ce phénomène au chapitre I. Nous en reparlerons en III.7. Un des cas les plus anciennement connu est l'azote adsorbé sur nickel (ref.2). La molécule d'azote gazeux est parfaitement symétrique et son seul mode de vibration n'est pas actif en infrarouge. Il est observé en diffusion Raman à 2360 cm^{-1} pour la molécule $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$. Lorsque la molécule est adsorbée avec son axe perpendiculaire à la surface, une certaine asymétrie est créée par le champ de surface du métal et la vibration devient active en infrarouge. La bande d'absorption est située à 2195 cm^{-1} pour $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, à 2160 cm^{-1} pour $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ et à 2123 cm^{-1} pour $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$, en bon accord avec les glissements de fréquence attendus d'après le calcul des masses réduites.

III.6. Orientation des molécules adsorbées

Comme nous l'avons vu, un mode de vibration n'est actif en infrarouge que s'il s'accompagne d'une variation du moment dipôle de la molécule. Pour que ce mode actif donne naissance à une bande d'absorption, il faut en outre que ce dipôle oscillant ait une composante parallèle au vecteur champ électrique de la radiation. L'intensité de l'absorption sera donc maximale si ces deux vecteurs sont parallèles et elle sera nulle s'ils sont normaux l'un à l'autre.

Cet effet est appelé l'effet dichroïque et il est aisé à mettre en évidence dans des solides cristallins où l'orientation des oscillateurs par rapport aux axes cristallographiques est bien définie et où il est donc facile de régler l'angle entre le moment dipôle et le champ électrique de la radiation.

En phase adsorbée, l'effet dichroïque est plus délicat à mettre en évidence. A priori, la technique la mieux adaptée est la réflexion-adsorption en lumière polarisée, sur surface monocristalline. Considérons par exemple (figure 21) une molécule de CO adsorbée perpendiculairement à la surface. L'interaction du dipôle C-O avec la lumière sera maximale si le plan de polarisation correspond au plan d'incidence, tandis qu'elle sera minimale si le plan de polarisation

est normal au plan d'incidence. En suivant les variations d'intensité

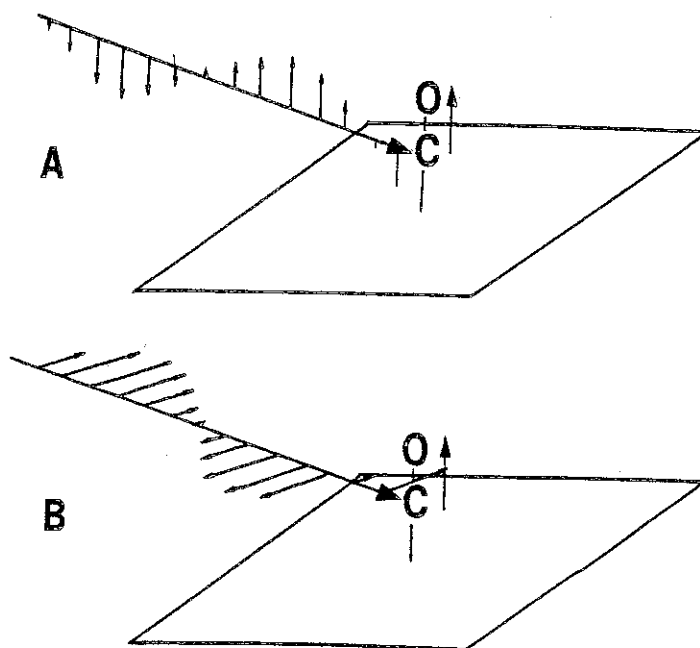


Figure 21 - Interaction d'une lumière polarisée avec un dipôle adsorbé. En A, l'intensité de la bande d'absorption sera maximale, tandis qu'en B, elle sera en principe nulle.

d'une bande d'absorption dont on connaît l'attribution précise, il est donc possible de déterminer l'orientation de la molécule adsorbée par rapport à la surface.

Il existe des cas favorables où l'on peut obtenir une information équivalente par simple transmission à travers un échantillon à grande surface. Il faut pour cela que les particules au sein de l'échantillon puissent être orientées avec l'un au moins des axes cristallins dans une direction bien définie. Une telle orientation peut par exemple être obtenue avec certains phyllosilicates comme la montmorillonite. Par sédimentation du minéral en suspension aqueuse,

on obtient en effet des films dans lesquels tous les feuillets argileux ont leur axe C^* perpendiculaire au plan du film (figure 22) :

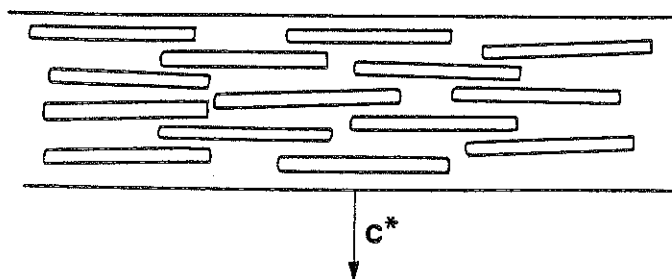


Figure 22 - Disposition des feuillets argileux dans un film orienté de montmorillonite. Les dimensions des feuillets sont fortement exagérées par rapport à celles du film.

Prenons comme exemple l'orientation de la pyridine adsorbée sur de la montmorillonite (ref.14). La molécule de pyridine est plane et possède un axe binaire et deux plans de symétrie dont l'intersection définit l'axe binaire. Elle appartient au groupe ponctuel C_{2v} et ses modes normaux de vibration se répartissent en 4 classes dont 3 contiennent des vibrations actives en infrarouge (tableau 3). L'orientation des moments de transition correspondant aux différentes classes de vibration est décrite à la figure 23.

Tableau 3

Bandes de vibration de la pyridine adsorbée (ref.14) dans les domaines 1500-1400 et 800-650 cm^{-1} .

Fréquence (cm^{-1})	Classe	Orientation des moments
703,748	B_2	perpendiculaire au plan de la molécule
1443	B_1	dans le plan et perpendiculaire à C_2
1492	A_1	parallèle à C_2

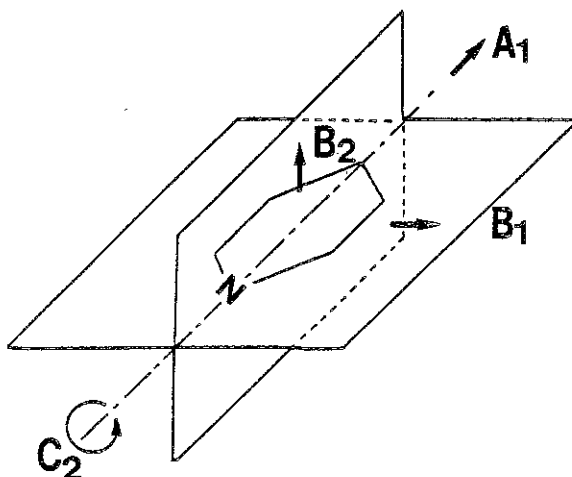


Figure 23 - Orientation des moments de transition correspondant aux différentes vibrations de la molécule de pyridine reprises au tableau 3.

Le spectre d'absorption de l'échantillon est d'abord enregistré avec l'échantillon perpendiculaire au faisceau infrarouge. Dans cette configuration, les vecteurs champ électrique du faisceau (parallèle, non polarisé) sont parallèles au plan des feuillets argileux (figure 24). Ensuite, le spectre est enregistré avec l'échantillon incliné par rapport au faisceau.

Si l'échantillon était parfaitement isotrope, toutes les bandes augmenteraient d'intensité car la quantité de matière traversée par le faisceau infrarouge augmente d'un facteur $1/\sin \alpha$ lorsque l'échantillon est incliné d'un angle α par rapport au faisceau. En réalité, seul la bande attribuée à une vibration de classe B_1 augmente d'intensité. L'absorbance par unité de poids ou de volume d'échantillon diminue donc pour les autres vibrations. Cette observation démontre que les molécules adsorbées se disposent perpendiculairement au plan

des feuillets (Figure 25).

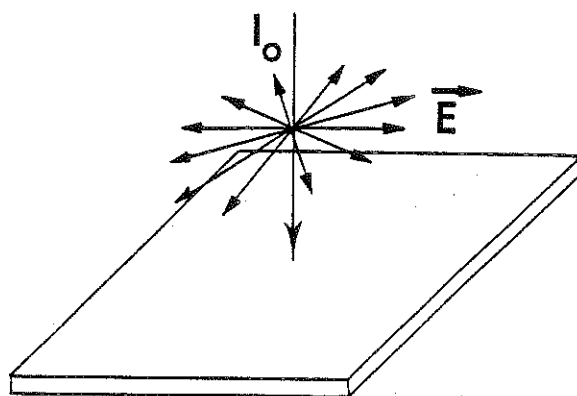


Figure 24 - Orientation des vecteurs champ électrique d'un faisceau de lumière arrivant perpendiculairement à l'échantillon.

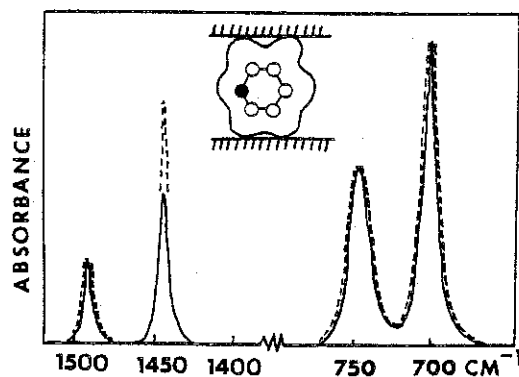


Figure 25 - Bandes d'absorption de la pyridine adsorbée sur la montmorillonite sodique à deux angles d'incidence : - 90° et ---50°. L'orientation de la molécule par rapport au feuillet argileux est également schématisée. (ref.14). La ligne de base des spectres a été normalisée.

III.7. La molécule adsorbée comme sonde des propriétés de surface.

Tout comme les groupes de surface du solide pouvaient être utilisés comme sonde de leur environnement (III.3), les molécules adsorbées peuvent servir de sonde pour les propriétés de surface du solide. Ce type d'application est largement utilisé par exemple pour tester l'acidité des surfaces, qui est un paramètre d'importance fondamentale en catalyse.

La méthode la plus courante de mesure de l'acidité de surface utilise la pyridine comme molécule-sonde. En effet, les bandes d'absorption dans le domaine spectral compris entre 1400 et 1700 cm^{-1} , attribuées aux vibrations de l'anneau aromatique, sont révélatrices des modifications que subit la molécule en milieu acide. La pyridine elle-même, en solution chloroformique, présente deux bandes très intenses à 1440 et à 1583 cm^{-1} .

En présence d'un acide de Lewis (accepteur d'électron) tel que BH_3 , la molécule forme un complexe et les bandes principales apparaissent à 1465 et à 1630 cm^{-1} . En présence d'un acide de Brønsted (donneur de proton), la molécule forme l'ion pyridinium qui possède un spectre plus complexe avec des bandes à 1485, 1540, 1611 et 1640 cm^{-1} . (figure 26).

PARRY (ref.15) a démontré la prédominance des sites de Lewis sur la surface des alumines en mettant à profit ces caractéristiques. La pyridine adsorbée sur une alumine prétraitée à 400°C et dégazée à température ambiante présente un spectre très proche de celui de la pyridine dans le chloroforme (et de la pyridine adsorbée sur la montmorillonite (voir figures 27 et 25). Si la température de dégazage augmente, la pyridine physisorbée est progressivement éliminée et les bandes caractéristiques d'un complexe pyridine-acide de Lewis apparaissent. A 565°C, la présence de sites de Lewis est indéniable. Nous avons vu précédemment que ces sites sont vraisemblablement les ions aluminium exposés à la surface au cours de la déshydroxylation (figure 16).

Cet exemple représente un cas typique d'application courante

de l'infrarouge en chimie-physique des surfaces, reposant sur l'identification d'une espèce adsorbée à partir de bandes caractéristiques.

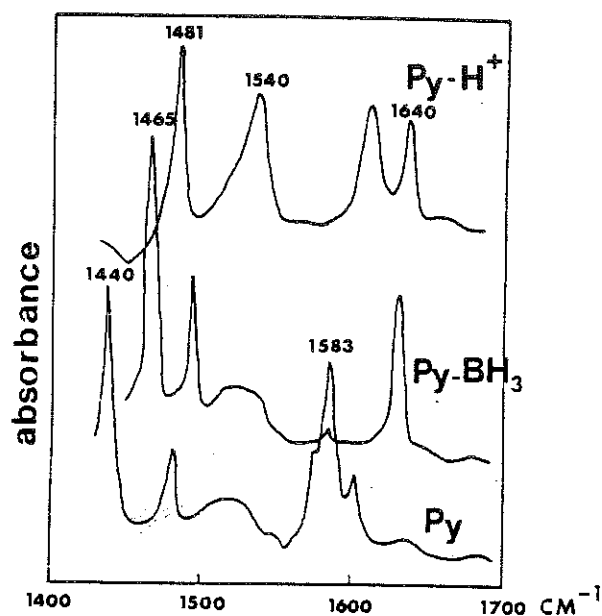


Figure 26 - Spectres infrarouges de la pyridine, du complexe pyridine-BH₃, et du chlorure de pyridinium, en solution chloroformique.

III.8. La molécule adsorbée comme sonde de la structure du solide.

Nous avons vu que le spectre infrarouge d'une molécule adsorbée peut être sensible au champ superficiel dans lequel la molécule se trouve. Dans la mesure où ce champ est fonction de la répartition des éléments dans le réseau du solide, on peut obtenir des informations sur la structure de celui-ci.

Nous prendrons comme exemple la détermination du taux de substitution du silicium par un élément trivalent dans les phyllosilicates, en utilisant l'ion ammonium comme sonde (ref.16).

Les phyllosilicates du groupe des smectites sont formés

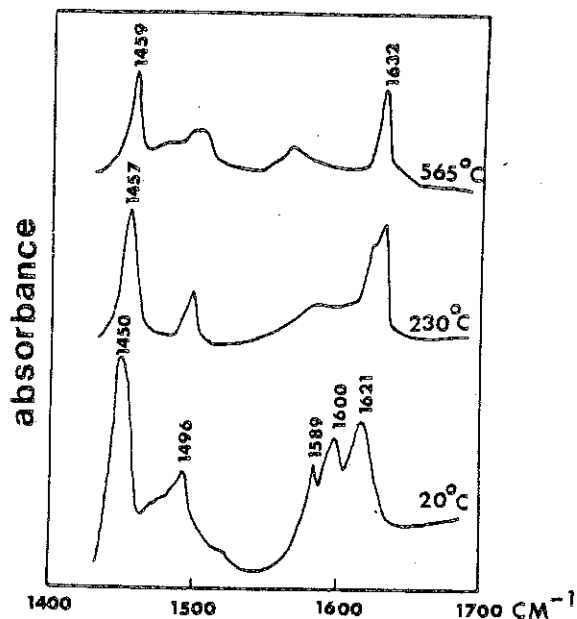


Figure 27 - Spectres de la pyridine adsorbée par une alumine η prétraitée à 400°C. Les températures indiquées sont celles auxquelles la désorption a été menée (ref.15).

de deux couches à coordinance tétraédrique, autour du silicium, entourant une couche à coordinance octaédrique, autour d'un élément divalent (smectites trioctaédriques) ou trivalent (smectites dioctaédriques). La charge du réseau trouve son origine dans des substitutions isomorphiques en couche tétraédrique (Si^{4+} remplacé par un trivalent M^{3+}) ou en couche octaédrique (M^{3+} remplacé par M^{2+} , ou M^{2+} remplacé par M^+). Si les substitutions sont essentiellement localisées en couche tétraédrique, la charge négative du réseau est localisée près de la surface et il en résultera un champ superficiel intense au voisinage de cette charge. Par contre, si les substitutions sont situées en couche octaédrique, et donc à distance relativement grande de la surface, le champ superficiel sera plus diffus (figure 18). A priori, on peut donc s'attendre à ce qu'une molécule adsorbée soit plus pertur-

bée dans le premier cas que dans le second.

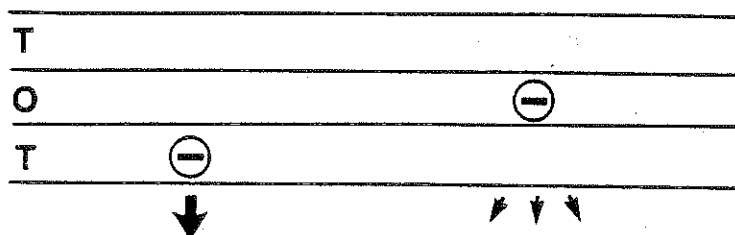


Figure 28 - Représentation schématique du champ superficiel résultant d'une charge négative localisée en couche tétraédrique ou en couche octaédrique.

L'ion NH_4^+ isolé appartient au groupe ponctuel T_d . Ses neuf modes de vibration sont représentés à la figure 28. Les modes triplement dégénérés ν_3 et ν_4 sont actifs dans l'infrarouge et intenses. Le mode ν_1 est actif en Raman et également intense. Le mode ν_3 est aussi actif en Raman mais il est faible.

Si l'ion NH_4^+ est adsorbé sur une smectite où la charge du réseau est localisée entièrement en couche octaédrique, son spectre infrarouge est analogue à celui de l'ion libre, avec deux bandes d'absorption (tableau 4).

Par contre, si la charge est localisée en position tétraédrique, le champ superficiel intense fait subir à l'ion absorbé une distorsion suivant un axe perpendiculaire à la surface et une symétrie plus basse (C_{3v}) en résulte. Le mode ν_1 devient actif en infrarouge et est effectivement observé. Le mode ν_2 qui devrait également devenir actif n'est pas observé, sans doute à cause de sa très faible intensité.

En pondérant l'intensité intégrée des différentes bandes, il est possible de déterminer, dans un échantillon quelconque les concentrations de charges tétraédriques et octaédriques.

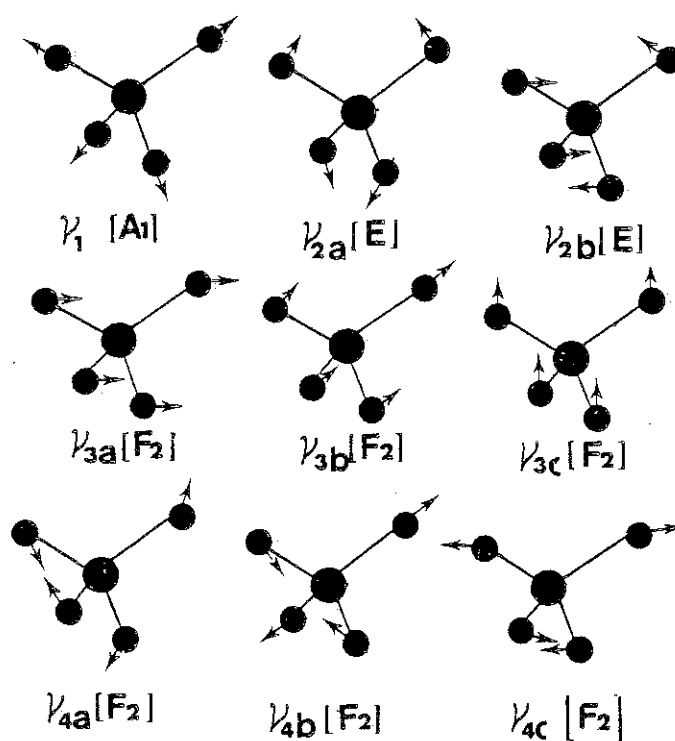


Figure 29 - Modes normaux de vibration de l'ion NH_4^+ tétraédrique (T_d).

Tableau 4

Fréquence des modes de vibration de NH_4^+ en symétrie T_d ou C_{3v} (Ref.16).

T_d				C_{3v}		
Vibrations et classes	Activité	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		Vibrations et classes	Activité	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ion adsorbé
		ion libre	ion adsorbé			
$\nu_1 (A_1)$	R	3040	-	$\nu_1 (A_1)$	IR, (R)	3030 - 3040
$\nu_2 (E)$	(R)	1680	-	$\nu_2 (E)$	IR, (R)	pas observé
$\nu_3 (F_2)$	IR, R	3145	3250 - 3280	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_3 (E) \\ \nu_3' (A_1) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{IR} \\ \text{IR} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3250 \end{array} \right.$
$\nu_4 (F_2)$	IR	1400	1420 - 1430	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_4 (E) \\ \nu_4' (A_1) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{IR (R)} \\ \text{IR (R)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1430 \end{array} \right.$

Les indications entre parenthèses indiquent une bande de faible intensité. IR = infrarouge R = Raman

REFERENCES

OUVRAGES DE BASE

- G.HERZBERG - Molecular Spectra and Molecular Structure.
 I - Diatomic Molecules, Prentice Hall, (1939).
 II- Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules,
 Van Nostrand (1945).
- K.NAKAMOTO - Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination
 Compounds, Wiley (1978).

APPLICATIONS A L'ETUDE DES SURFACES :

Deux monographies couvrent la littérature sur ce sujet, mais elles
 commencent malheureusement à dater.

- L.H.LITTLE - Infrared Spectra of Adsorbed Species, Academic Press (1966).
 M.L.HAIR - Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, Marcel Dekker
 (1967).

REFERENCES PARTICULIERES :

- (1) C.C.CHANG and R.J. KOKES, J. Phys. Chem., 77, 2640 (1973).
- (2) R. VAN HARDEWALD et A. VAN MONTFOORT, Surface Sci., 4, 396 (1966).
- (3) R.G.GREENLER, J. Chem. Phys., 37, 2084 (1962) et 50, 1963 (1969).
- (4) G.E.BECKER et G.W.GOBELI, J. Chem. Phys., 38, 2942 (1963).
- (5) R.W.RICE and G.L.HALLER, Proc. Int. Congr.Catal., 5th, p.317,
 North-Holland Publ.(1973).
- (6) R.S.Mc DONALD, J. Phys. Chem., 62, 1168 (1958).
- (7) J.H.ANDERSON, Jr. et K.A.WICKERSHEIM, Surface Sci., 2, 252 (1964).

- (8) J.B.PERI et R.B.HANMAN, J. Phys. Chem., 64, 1526 (1960).
et J.B.PERI, J. Phys. Chem., 69, 211 (1965).
- (9) J.B.PERI, J. Phys. Chem., 69, 220 (1965).
- (10) J.L.WHITE, A.N.JELLI, J.M.ANDRE et J.J.FRIPIAT, Trans. Faraday Soc., 63, 461 (1967).
- (11) R.P.EISHENS, S.A.FRANCIS et W.A.PLISKIN, J. Phys. Chem., 60, 194 (1956).
- (12) G.BLYHOLDER, J. Chem. Phys., 36, 2036 (1962).
- (13) F.C.TOMPKINS, "Chemisorption of Gases on Metals", p.237, Academic Press (1978).
- (14) J.M.SERRATOSA, Clays and Clay Minerals, Proc. XIVth National Clay Conf., p.385, Pergamon (1966).
- (15) E.P.PARRY, J. Catalysis, 2, 371 (1963).
- (16) B.CHOURABI et J.J.FRIPIAT, Clays and Clay Minerals, sous presse (1980).

CHAPITRE XV A

L'ÉTUDE DE L'ARRANGEMENT EN SURFACE PAR DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE

par C. BALTZINGER et C. BURGGRAB

PREAMBULE

Les différentes conférences faites jusqu'à présent et en particulier celle de M. LELAY ont montré d'abord ce qu'est la surface au sens du physico-chimiste et nous avons vu ensuite quel rôle jouaient ces surfaces dans différents domaines.

Ainsi, les applications qui font appel aux surfaces vont de la catalyse à l'étude des altérations des minéraux en passant par les études de la corrosion, de la passivation des métaux et des interfaces semi-conducteur-métal.

Ces quelques applications montrent largement l'importance de la surface dans les sciences des matériaux.

Nous allons dans cet exposé nous intéresser à une connaissance plus intime de cette surface.

Pour caractériser une surface il faut connaître :

- l'arrangement en surface des atomes,
- la nature des atomes en surface et leur environnement chimique.

L'arrangement des atomes sera étudié par diffraction des électrons lents dans la Partie A.

La nature des atomes en surface sera déterminée par spectrométrie électronique dans la Partie B.

A. ETUDE DE L'ARRANGEMENT DES ATOMES EN SURFACE

I. NOTIONS SUR LA PHYSIQUE DES SURFACES

Si dans le dictionnaire Robert la surface est définie comme "la partie externe d'un solide", il est toutefois nécessaire pour le physico-chimiste de compléter quelque peu cette définition. La surface sépare un milieu condensé (cristallin ou amorphe) d'un milieu liquide ou gazeux (voire le vide). Une telle surface sera donc aussi la limite d'un milieu dans lequel existent des liaisons chimiques bien définies entre atomes et la plupart du temps un ordre à grande distance. Dans le cas où la surface sépare un milieu solide d'un autre milieu solide ou d'un milieu liquide, on parlera d'*interface*.

Une telle surface sera donc formée au minimum par une couche d'atomes (monocouche) mais l'épaisseur de la zone externe analysée (surface) dépendra toutefois de la nature de la sonde utilisée. La surface du physico-chimiste sera donc une tranche de matière condensée d'une épaisseur " e " limitée extérieurement par la surface géométrique du solide (fig. 1).

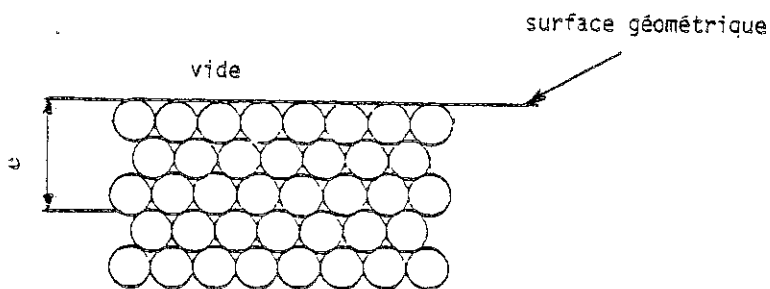


Figure 1

Les électrons sont produits à une profondeur "e", nous parlerons alors de profondeur d'échappement.

Les figures 2 et 3 donnent les profondeurs d'échappement respectivement pour les photons X et pour les électrons.

L'arrangement des atomes en surface est déterminé par diffraction des électrons ; nous utiliserons donc des électrons d'une énergie inférieure à 500 eV.

1.2. Notions sur les cinétiques d'adsorption physique des atomes sur une surface

Une surface supposée propre à un moment donné va se recouvrir progressivement de couches adsorbées si elle est exposée à un gaz à la pression "p" durant un temps "t".

Le tableau (fig. 4) donne les vitesses de dépôt d'une monocouche pour différentes pressions.

<u>p (torr)</u>	<u>durée nécessaire pour former une monocouche</u>
10^{-6}	1 seconde
10^{-7}	quelques minutes
10^{-8}	1 heure
10^{-9}	1 jour

Figure 4

Cette adsorption est en toute rigueur fonction du matériau et du gaz. On peut toutefois affirmer que l'épaisseur adsorbée maximale (en l'absence de réaction chimique) ne devrait pas excéder quelques 10 à 20 Angströms.

On peut donc conclure que, pour effectuer une étude d'une surface, il faut que l'atmosphère environnante soit à une pression de l'ordre de 10^{-9} mm Hg ; tout appareil d'étude des surfaces doit par ailleurs comporter un dispositif de chauffage de l'échantillon et un canon à ions pour pouvoir traiter l'échantillon in situ. (Voir cours de M. LELAY).

I.3. Interaction des électrons avec une surface

Considérons un faisceau d'électrons lents tombant sur une surface (fig. 5). L'énergie des électrons diffusés est donnée par la figure 6.

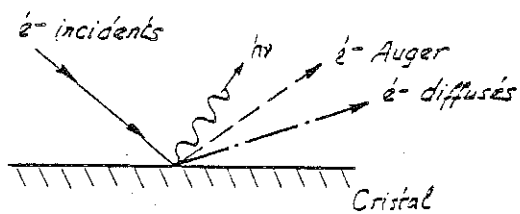


Figure 5

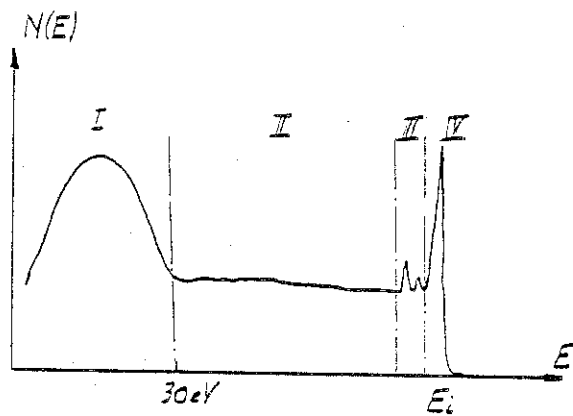


Figure 6

Dans un tel spectre, on peut distinguer 4 régions :

- Région IV : électrons diffusés élastiquement $\Delta E \leq 1$ eV,
- Région III : électrons ayant subi des pertes caractéristiques, plasmons de volume et de surface,
- Région II : électrons ayant subi des transitions individuelles et électrons Auger,
- Région I : électrons secondaires vrais $0 < E < 30$ eV.

Pour les expériences de diffraction électronique, seuls interviendront les électrons diffusés élastiquement.

I.3.1. Etude des électrons diffusés élastiquement ; rappel de la théorie cinématique

Pour le moment les pertes d'énergie inférieures à 1 eV sont ignorées. Une résolution fine permettrait en effet de montrer que certains électrons ont subi des pertes par phonons, ce qui donne des informations sur les énergies de vibration des molécules adsorbées.

Les électrons diffusés élastiquement donnent lieu à des phénomènes d'interférences, si l'échantillon est cristallisé, nous dirons que nous avons diffraction.

L'étude de la diffraction des rayons X a montré que c'est la construction d'Ewald qui rend le mieux compte de l'aspect géométrique (fig. 7).

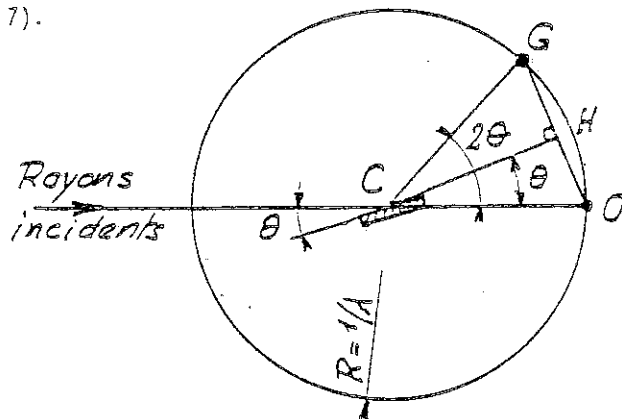


Figure 7

$$CO = |\vec{k}_0|$$

$$CG = |\vec{k}_g|$$

$\vec{OG}$ est un vecteur du réseau réciproque,

$|\vec{OG}| = N_{hkl}$ est le paramètre de la rangée réciproque $|hkl|^\dagger$.

Pour le cristal placé en C la face diffractante correspond au plan (hkl).

Le faisceau incident est caractérisé par le vecteur d'onde $\vec{k}_0$, le faisceau diffracté est caractérisé par le vecteur d'onde $\vec{k}_g$. Dans le cas de la théorie cinématique $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_g| = 1/\lambda$. Nous verrons ultérieurement que ceci n'est plus vrai dans le cas de la théorie dynamique.

La notion de réseau réciproque est également à reconsidérer dans le cas d'un réseau à deux dimensions.

Dans la théorie cinématique, on peut calculer l'intensité diffractée par un cristal ou par une surface cristalline. On suppose être dans le cas de la diffraction simple : un faisceau diffracté ne peut pas être diffracté une deuxième fois ; cela suppose que $I_{\text{diffusé}} \ll I_{\text{incident}}$ ($I_d \ll I_0$).

Considérons un cristal à deux dimensions (fig. 8). Pour calculer l'amplitude de l'onde diffractée, il faut d'abord estimer l'amplitude de l'onde diffusée par la maille à l'origine. Soit $f(xyz)$ l'amplitude diffusée par un atome de coordonnées, (x,y,z) de la maille. L'amplitude de l'onde diffusée par les atomes d'une maille dont un des sommets est à l'origine sera :

$$F(R) = \iiint f(xyz) \exp 2\pi i \vec{r} \cdot \vec{R} \, dv$$

Puisque le nombre d'atomes dans la maille est limité (soit j ce nombre),

$$F(R) = F(hkl) = \sum_j f_j(xyz) \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

Expérimentalement, seule l'intensité est accessible ; or l'intensité I est proportionnelle à $F(hkl) \times F(hkl)^*$; nous n'aurons pas accès aux phases, c'est là un premier problème.

Une maille dont l'origine est en M (voir fig. 8), et dont l'origine est repérée par le vecteur $\vec{r}_m = \vec{u}a + \vec{v}b + \vec{w}c$ (avec u, v et w

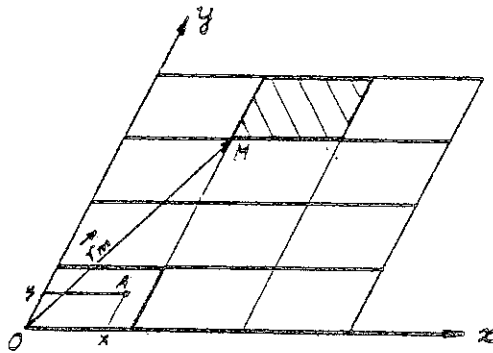


Figure 8

entière) diffuse une onde de même amplitude que la maille située à l'origine, mais il faut tenir compte d'un facteur de phase. Son amplitude diffusée sera $F_M = F_{hkl} \exp 2\pi i \vec{r}_m \cdot \vec{R}$, ($\vec{R}$ vecteur diffusant, c'est un vecteur du réseau réciproque).

L'amplitude diffusée par l'ensemble des mailles sera :

$$G(\vec{R}) = F(\vec{R}) \sum \exp. 2\pi i \vec{r}_m \cdot \vec{R} = F(\vec{R}) \cdot L(\vec{R}) \text{ avec}$$

$$L(\vec{R}) = \sum \exp 2\pi i \vec{r}_m \cdot \vec{R}$$

$L(\vec{R})$ est le facteur de forme du cristal.

Soient (X, Y, Z) les composantes du vecteur $\vec{R}$, $\vec{R} = X\vec{a} + Y\vec{b} + Z\vec{c}$.

Le facteur de forme peut être exprimé par :

$$L(XYZ) = \sum_0^U \exp 2\pi i uX \sum_0^V \exp 2\pi i vY \sum_0^W \exp 2\pi i wZ$$

C'est un produit de trois sommes géométriques, d'où

$$L^2(XYZ) = \frac{\sin^2 \pi UX}{\sin^2 \pi X} \times \frac{\sin^2 \pi VY}{\sin^2 \pi Y} \times \frac{\sin^2 \pi WZ}{\sin^2 \pi Z}$$

Etudions cette fonction dans une seule direction de l'espace réciproque : OX , $Y = Z = 0$.

L'extrémité du vecteur R se déplace alors selon une rangée $[100]$.

$$L^2(X00) = \frac{\sin^2 \pi UX}{\sin^2 \pi X} V^2 W^2$$

C'est la fonction d'interférence en optique (fig. 9).

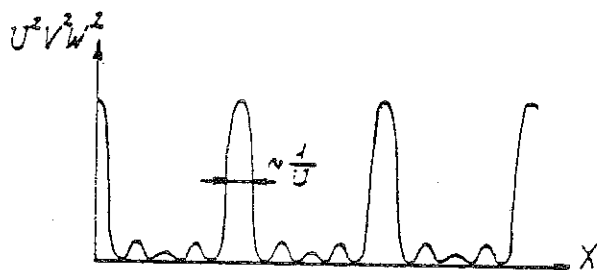


Figure 9

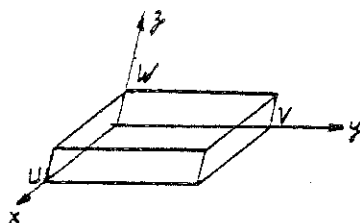


Figure 10

Dans le cas de la diffraction des rayons X , U V W sont grands (quelques microns), la dimension d'une tache de diffraction (noeud du réseau réciproque) est donc petite.

Dans le cas de la diffraction des électrons lents, U et V sont grands mais W est très petit (fig. 10). La largeur à mi-hauteur du pic d'interférence étudié selon OZ sera grande, d'où un allongement du domaine diffractant dans cette direction. Il s'ensuit une modification notable du réseau réciproque d'une surface cristalline.

Cette théorie, dite théorie cinématique, est suffisante pour comprendre la géométrie des diagrammes de diffraction, excepté le cas de structures de coïncidence et pour le cas des structures incohérentes. Seule une théorie dynamique permet dans ce cas d'expliquer l'existence de certaines taches de diffraction. Nous verrons

à la fin de ce chapitre quelques notions sur la théorie générale de la diffusion dite "théorie dynamique".

1.3.2. Construction d'Ewald dans le cas d'un réseau à deux dimensions

Cette construction permet de mettre en évidence la relation entre l'angle de diffraction φ des électrons par rapport au faisceau incident et les distances entre rangées à la surface d'un cristal (fig. 11).

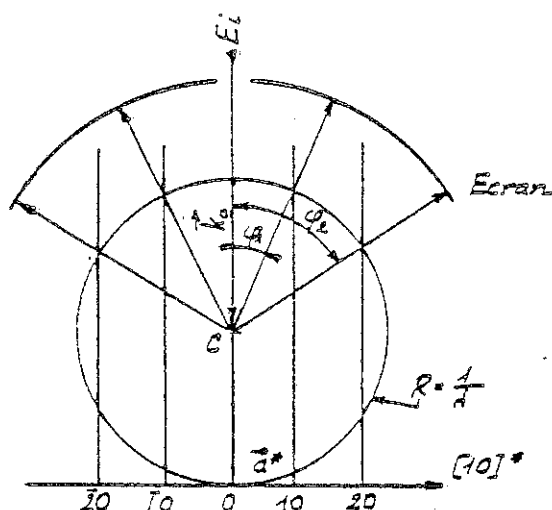


Figure 11

Il est bon de noter que pour des électrons incidents d'une énergie, respectivement, de 100 et 1000 eV, la longueur d'onde associée est environ d'1 Å et 0,4 Å.

Nous pouvons noter que dans la direction perpendiculaire à la surface, la rangée du réseau réciproque est à la limite formée de droites sur lesquelles aucune périodicité ne peut être décelée. Si $|\vec{a}|^*$ est la distance entre deux de ces droites du réseau réciproque, R le rayon de la sphère d'Ewald et φ l'angle entre le faisceau d'électron incident et un rayon diffracté, nous aurons (voir

fig. 11) la relation :

$$|\vec{a}|^* = R \sin \varphi = \sin \varphi \cdot \frac{1}{\lambda}$$

En photographiant le diagramme de diffraction qui se forme sur une calotte sphérique du rayon R , on peut déterminer φ et calculer $|\vec{a}|^*$.

Sur la figure 12 on a représenté le réseau direct d'une surface et son réseau réciproque associé dans un espace à deux dimensions.

On note la présence de *rangées*, ces rangées peuvent être considérées comme des *traces de plans* cristallographiques qui émergent du volume. Les *rangées* (traces de plans) sont notées $[hk]$, les indices h et k étant déterminés comme les indices de Miller (cas d'un plan dans un espace à trois dimensions, cf. exemple en fin du chapitre A).

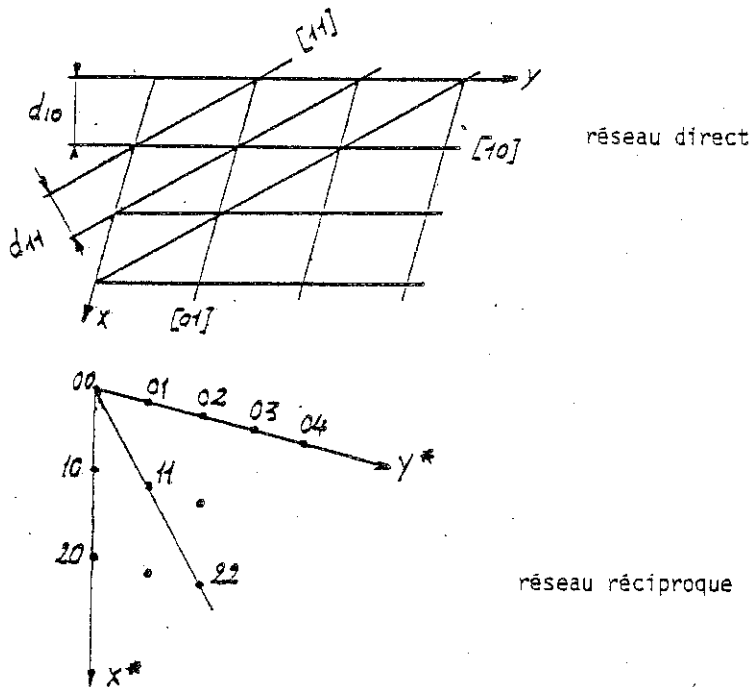


Figure 12

La distance entre de telles *traces de plans* sera notée d_{hk} .
 Nous aurons donc :

$$d_{hk} = \frac{1}{|a_{hk}|^*} = \frac{n\lambda}{\sin \varphi}$$

1.3.3. Réflexion spéculaire

Si nous considérons un seul plan atomique, ce qui est une chose envisageable vu la faible pénétration des électrons dans la matière, nous aurons une différence de marche nulle entre tous les rayons incidents et réfléchis pour lesquels $\theta_i = \theta_r$. En d'autres termes les électrons lents sont réfléchis par un seul plan comme les rayons lumineux par un miroir en suivant la loi de Descartes. L'intensité électronique ainsi réfléchie n'est pas négligeable puisque seuls quelques plans cristallographiques participent à la diffraction. Nous pouvons donc observer à côté des taches de diffraction une telle réflexion appelée *réflexion spéculaire*. Il est important en particulier dans les *diagrammes de faceting* de ne pas confondre une telle réflexion avec une *tache de diffraction*. Il existe un moyen très simple pour identifier la réflexion spéculaire : si on fait varier l'énergie des électrons incidents la longueur d'onde associée va varier et les taches de diffraction vont évoluer sur l'écran d'observation. La réflexion spéculaire par contre, ne changera pas de position mais son intensité va varier.

1.3.4. Domaine de cohérence des électrons

Le diamètre des faisceaux d'électrons couramment utilisés dans les diffracteurs d'électrons lents (LEED) est de l'ordre de quelques dixièmes de mm. Pour que les phénomènes de diffraction aient lieu il faut que la source soit cohérente, on peut définir un domaine de cohérence par le diamètre ϕ_c

$$\text{et on aura : } \phi_c = \frac{\lambda}{2\beta_s \left(1 + \frac{\Delta U}{U}\right)}$$

λ : longueur d'onde associée au faisceau d'électron

β_s : divergence du faisceau d'électron

ΔU : dispersion thermique dans le faisceau incident d'énergie U .

A titre d'exemple, si on considère un faisceau incident d'un diamètre $\phi = 0,5$ mm, on aura $\phi_c \sim 100$ Å.

Si la dimension du domaine bidimensionnel est inférieure à ϕ_c , la forme des taches de diffraction est en relation avec la dimension de ce domaine.

Si la dimension des domaines en surface du cristal a une dimension supérieure à ϕ_c , ces domaines vont être éclairés par des sources n'ayant plus de relation de phase, nous aurons donc superposition des diagrammes de diffraction correspondants.

Nous allons étudier par la suite les conséquences importantes de ce phénomène mais dès à présent nous pouvons noter que ce n'est que grâce à un domaine de cohérence ϕ_c petit que la diffraction sur des surfaces perturbées est possible. On peut en effet toujours considérer qu'une surface est plane sur un domaine de 100 Å.

1.3.5. Diagrammes de Kikuchi

Ces diagrammes ne sont pas réellement dus à la diffraction des électrons élastiques, mais à la diffraction des électrons ayant subi des pertes par phonons. Comme nous n'avons pas considéré une résolution inférieure à 1 eV, ces phénomènes de diffraction qu'on peut qualifier d'inélastiques se superposent aux diagrammes de diffraction normaux. La marche des rayons est indiquée sur la fig. 13. Supposons qu'en un point A dans le milieu cristallin, nous ayons une interaction inélastique du type phonon. Le point A peut être considéré comme une source interne de diffusion isotrope. La diffraction des rayons 1 et 2 respectivement sur les plans (hkl) donne lieu à des cônes de diffraction C_1 et C_2 . Si les angles de diffusion θ_1 et θ_2 sont différents, les facteurs de diffusion f_{θ_1} et f_{θ_2} le seront aussi. Ainsi, si $\theta_1 < \theta_2$ nous aurons $f_{\theta_1} > f_{\theta_2}$. On peut ainsi expliquer que les rayons diffractés du cône C_1 vont renforcer le fond continu et faire apparaître des lignes blanches dites *par excès*, les rayons du cône C_2 au contraire ne compenseront

pas l'intensité déficiente dans cette direction après diffraction des rayons du cône C_1 . Il y aura donc apparition de lignes sombres dites *par défaut*. On peut expliquer par la théorie dynamique l'apparition d'une *bande de Kikuchi* (renforcement du fond continu) entre une ligne par défaut et une ligne par excès. Il n'y a pas d'explication géométrique possible de ces bandes de Kikuchi.

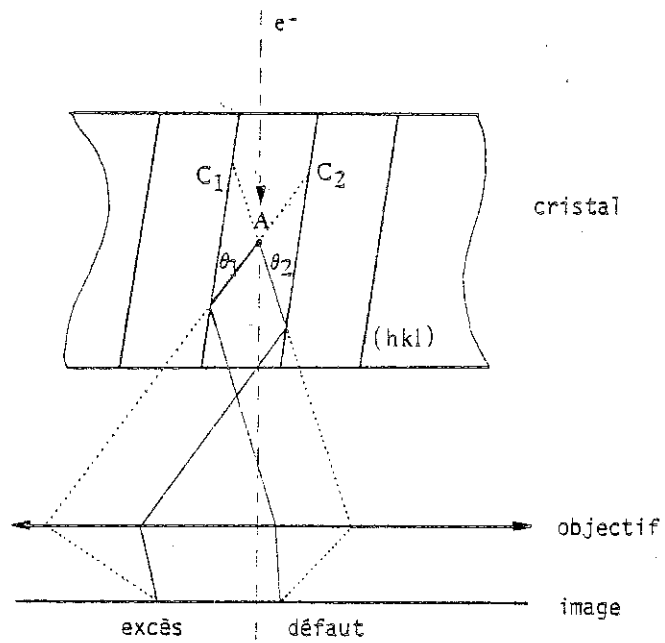


Figure 13

CHAPITRE XV B

COMPOSITION EN SURFACE
PAR SPECTROMÉTRIE DES ÉLECTRONS

par C. BALTZINGER, R. COUSANDIER et C. BURGGRAF

B. ETUDE DE LA COMPOSITION EN SURFACE

INTRODUCTION

La spectrométrie des électrons est une méthode d'étude des surfaces qui renseigne sur la nature des éléments présents dans les premières couches atomiques, sur leur nombre, et donne des informations sur l'état des liaisons chimiques superficielles.

Le terme spectrométrie des électrons englobe en réalité un grand nombre de méthodes qui se différencient d'abord par la nature du faisceau incident (rayons X, électrons, ions) puis par le type d'électrons analysés (électrons Auger, photo-électrons, phonons, plasmons, électrons secondaires, etc...).

Toutes ces méthodes bien que peu différentes en apparence fournissent toutefois des renseignements sur des régions très différentes de la surface (profils de concentration en profondeur) ou même de l'atome : (électrons de coeur ou au contraire sur la structure de bandes de valence ou de conduction).

Toutes les méthodes que nous allons étudier dans cet exposé concerneront toutefois les couches externes d'un solide. La profondeur analysée sera toujours inférieure à 100 Angströms. Les expériences seront donc obligatoirement effectuées dans des vides poussés (10^{-8} à 10^{-10} mm Hg).

Les domaines d'application vont des études de catalyseurs aux études d'altération des minéraux (naturels) en passant par les études de corrosion, de passivation des matériaux, d'interfaces de semi-conducteurs-métal (cellules solaires), etc...

Après une étude du principe des différentes méthodes, quelques exemples montreront les possibilités de ces méthodes, mais aussi de leurs limitations.

I. ETUDE DES DIFFERENTS MECANISMES D'EMISSION D'ELECTRONS PAR UNE SURFACE

Les électrons analysés en vue de la caractérisation d'une surface peuvent être excités par :

- un faisceau corpusculaire : électrons, ions
- un rayonnement électro-magnétique : rayons X, rayons ultraviolets.

On peut alors classer les différents types de "spectrométries des électrons" :

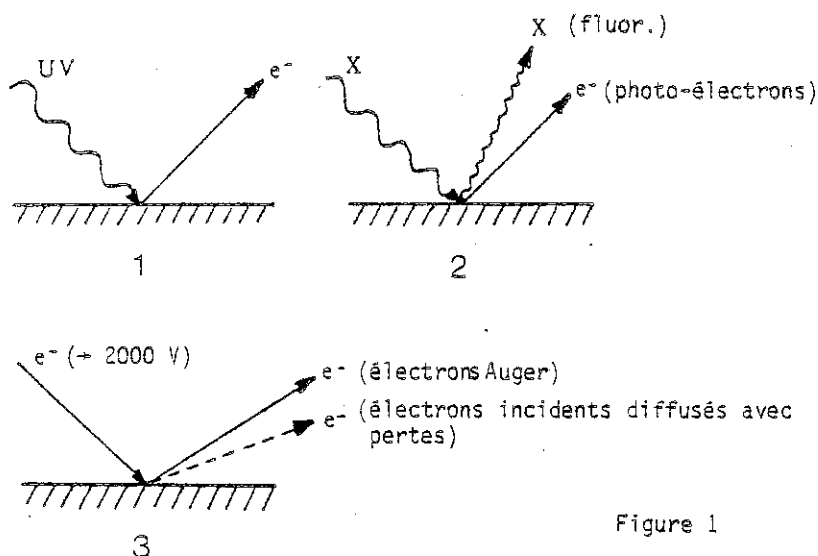


Figure 1

Légende :

- | | | |
|---|--------|--|
| 1 | UPS | Ultraviolet photoelectron spectroscopy |
| 2 | XPS | X-Ray photoelectron spectroscopy |
| 3 | { AES | Auger electron spectroscopy |
| | { CELS | Characteristic electron-loss spectroscopy. |

Le terme Esca (Electron spectroscopy for chemical analysis) est réservé à la spectrométrie des photoélectrons provenant de niveaux de coeur.

1.1. Spectrométrie d'électrons excités par un faisceau corpusculaire

On distingue essentiellement l'excitation par faisceaux ioniques et par faisceaux d'électrons.

1.1.1. Faisceaux ioniques

L'excitation des surfaces par faisceaux ioniques en vue d'exciter une émission électronique est encore utilisée par quelques laboratoires. Les résultats sont assez analogues avec ceux obtenus dans le cas d'une excitation par faisceau électronique. On peut admettre que vu la faible pénétration des ions dans la matière condensée, les transitions Auger de haute énergie ($E \sim 1000$ eV) ne concernent dans ce cas que la première couche atomique. Un autre aspect intéressant de cette méthode c'est la détermination du profil de concentration. L'effet du faisceau ionique est double, il excite d'une part les transitions Auger, mais il y a aussi un effet de pulvérisation de la surface. En connaissant le taux de pulvérisation du faisceau on pourra directement en déduire le profil de concentration.

1.1.2. Faisceaux électroniques

Si un faisceau électronique tombe sur une surface solide, il y a rétrodiffusion et émission d'électrons secondaires et de rayons X.

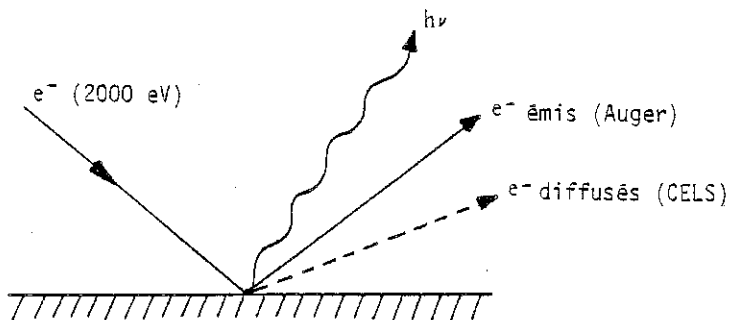


Figure 2

Nous ne nous intéressons ici qu'aux électrons ; la figure 3 représente l'énergie des électrons émis par une surface.

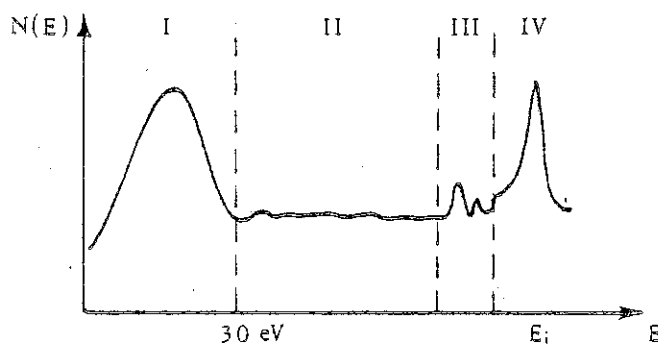


Figure 3

Légende

- Zone I : électrons secondaires vrais
- " II : électrons secondaires : transitions Auger (AES)
- " III : électrons diffusés par l'échantillon ayant subi des pertes par plasmons (CELS)
- " IV : électrons diffusés élastiquement par l'échantillon (phonons + électrons élastiques).

I.1.3. Electrons secondaires vrais (zone I)

Ces électrons sont éjectés du milieu condensé par les électrons incidents et après de multiples interactions ils sortent avec une énergie comprise entre 0 et 30 eV. Une analyse à haute résolution montre qu'une structure fine se superpose au fond continu du large pic secondaire ; elle résulte de l'excitation d'électrons de valence sous l'impact des électrons primaires de 100 eV.

Ces pics d'électrons secondaires coïncident avec les maxima de la densité d'états inoccupés. L'intérêt essentiel de la S.E.S. tient au fait que la densité des états inoccupés est très sensible au désordre qui tend à en gommer les singularités. Cet effet déjà perceptible pour les métaux, devient très important dans un corps à liaisons covalentes, fortement anisotrope, comme le graphite. Il faut noter que cette méthode est plus sensible au désordre que l'effet Auger.

I.1.4. Pertes caractéristiques - Plasmons (Zone III)

Les électrons incidents interagissent avec les électrons quasi-libres d'un matériau et il y a échange d'énergie entre ce plasma d'électrons et les électrons incidents ; il en résulte un mouvement oscillatoire des électrons de fréquence ω_p

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2}$$

n = nombre d'électrons libres par unité de volume

m = masse d'un électron.

On peut considérer pour simplifier que l'excitation dans un état d'énergie ω_p du système d'électrons libres est équivalent à la création d'une seule quasi-particule appelée "plasmon".

Au voisinage d'une surface, ces oscillations sont gênées et on observe en général un plasmon de surface de fréquence ω_s

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$$

Cet échange d'énergie sous forme de plasmon de volume (ω_p) et de plasmon de surface (ω_s) se traduit dans les faisceaux diffusés par des pertes discrètes et caractéristiques d'un corps donné. Le tableau suivant donne les valeurs des pertes par plasmons de volume et de surface de quelques éléments :

	ω_s	ω_p
Al	7	15 eV
Si	10	17 eV

I.1.5. Electrons diffusés élastiquement (Zone IV)

Ces électrons sont essentiellement diffusés sans perte d'énergie par l'échantillon (diffusion élastique). Une analyse à haute résolution montre qu'il y a une structure fine. Des pics de pertes de quelques dizaines de meV sont décelables et correspondent à des pertes par phonons. A partir de ces résultats, on peut déterminer les énergies de vibrations des molécules adsorbées en surface. Sur la figure 4 sont représentés les pics de perte par phonons pour différentes configurations d'adsorption d'une molécule.

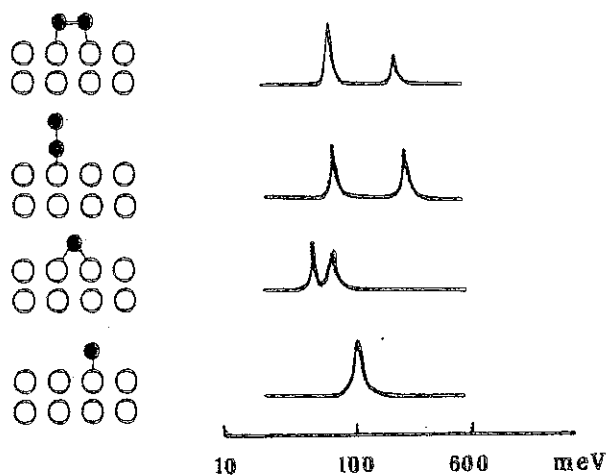


Figure 4

I.1.6. Electrons Auger (Zone II)

La courbe $N(E) = f(E)$ paraît continue dans la zone II. Une différenciation permet de mettre en évidence les pics qui sont dus à des transitions Auger.

- Mécanisme de l'éjection d'un électron Auger

Lorsqu'un atome isolé ou lié à d'autres atomes est ionisé, il existe essentiellement deux processus de relaxation : la relaxation peut être radiative (émission X) ou non radiative (émission Auger).

La figure 5 représente la probabilité de ces deux types de relaxation en fonction du numéro atomique Z des éléments.

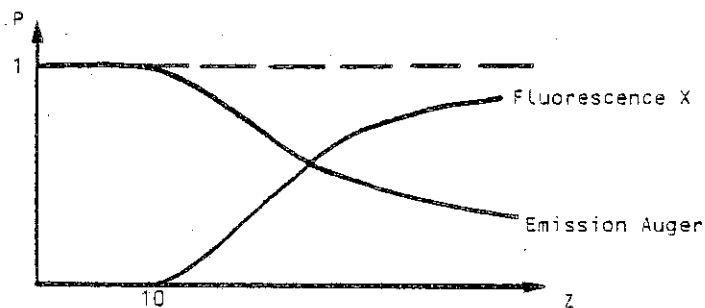


Figure 5

- Relaxation non radiative

L'effet Auger est un processus de désexcitation non radiative d'un atome, ionisé dans une couche W. Ce processus se fait en deux temps :

- remplissage de la lacune en W par l'électron d'un niveau moins énergétique X ; ce temps de relaxation est de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-17} secondes.
- transfert de l'énergie $E_W - E_X$ à un électron d'un niveau Y tel que $E_Y \leq E_W - E_X$, qui sera éjecté dans le continuum. Cet électron que nous appellerons "électron Auger" aura en première approximation une énergie :

$$E_A = E_W - E_X - E_Y$$

Sur la figure suivante sont représentés les niveaux d'énergie d'un atome de silicium, ionisé au niveau K.

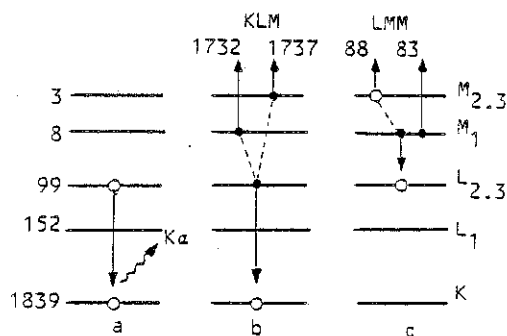


Figure 6 - Atome de silicium, ionisé au niveau K.

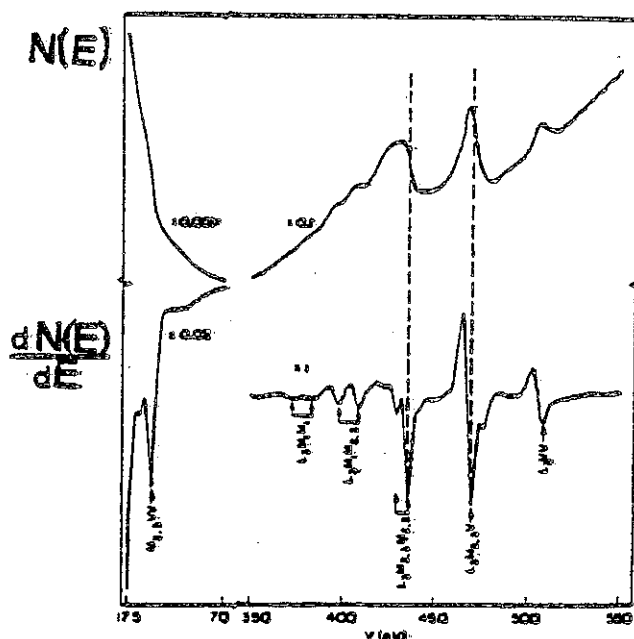
Cette énergie E_A mettant en jeu les énergies de trois niveaux de l'atome sera caractéristique de la nature de cet atome et de son état de liaison.

Nomenclature des électrons Auger

Un électron Auger est décrit par les trois niveaux successivement mis en jeu. Dans le cas de la figure 6, nous avons une transition KLM.

- La première lettre désigne le niveau de la lacune initiale.
- La deuxième lettre l'origine de l'électron qui comble la lacune.
- La troisième lettre le niveau de l'électron éjecté.

Les spectres sont en général donnés sous la forme de : $\frac{dN(E)}{dE}$



— Spectre Auger du vanadium.

Figure 10

La résolution d'un dispositif à "potentiel retardateur" est de l'ordre de 1/100, la résolution du "spectromètre C.M.A." est de l'ordre de 1/500.

Interprétation des spectres Auger

Les transitions Auger telles qu'elles viennent d'être décrites sont en fait beaucoup plus compliquées car le passage de l'atome isolé au solide et l'existence des transitions de Coster-Kronig modifient les données simplifiées présentées.

Il faut par ailleurs tenir compte que les niveaux d'énergie sont en fait modifiés lors de l'ionisation. Plusieurs formules empiriques tiennent compte de la non vérification du théorème de Koopmann.

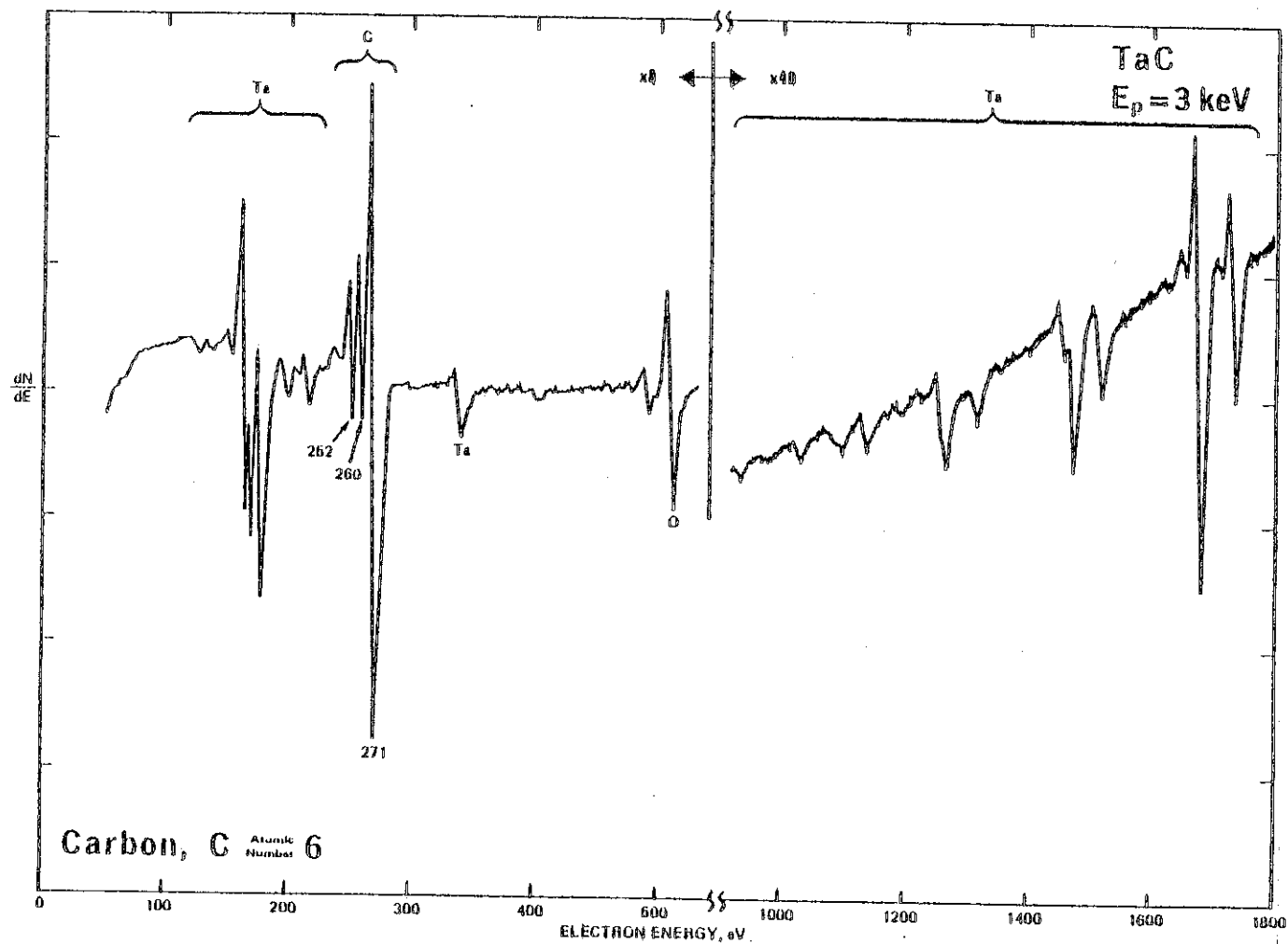
$$E_A = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z+1) - \phi_A$$

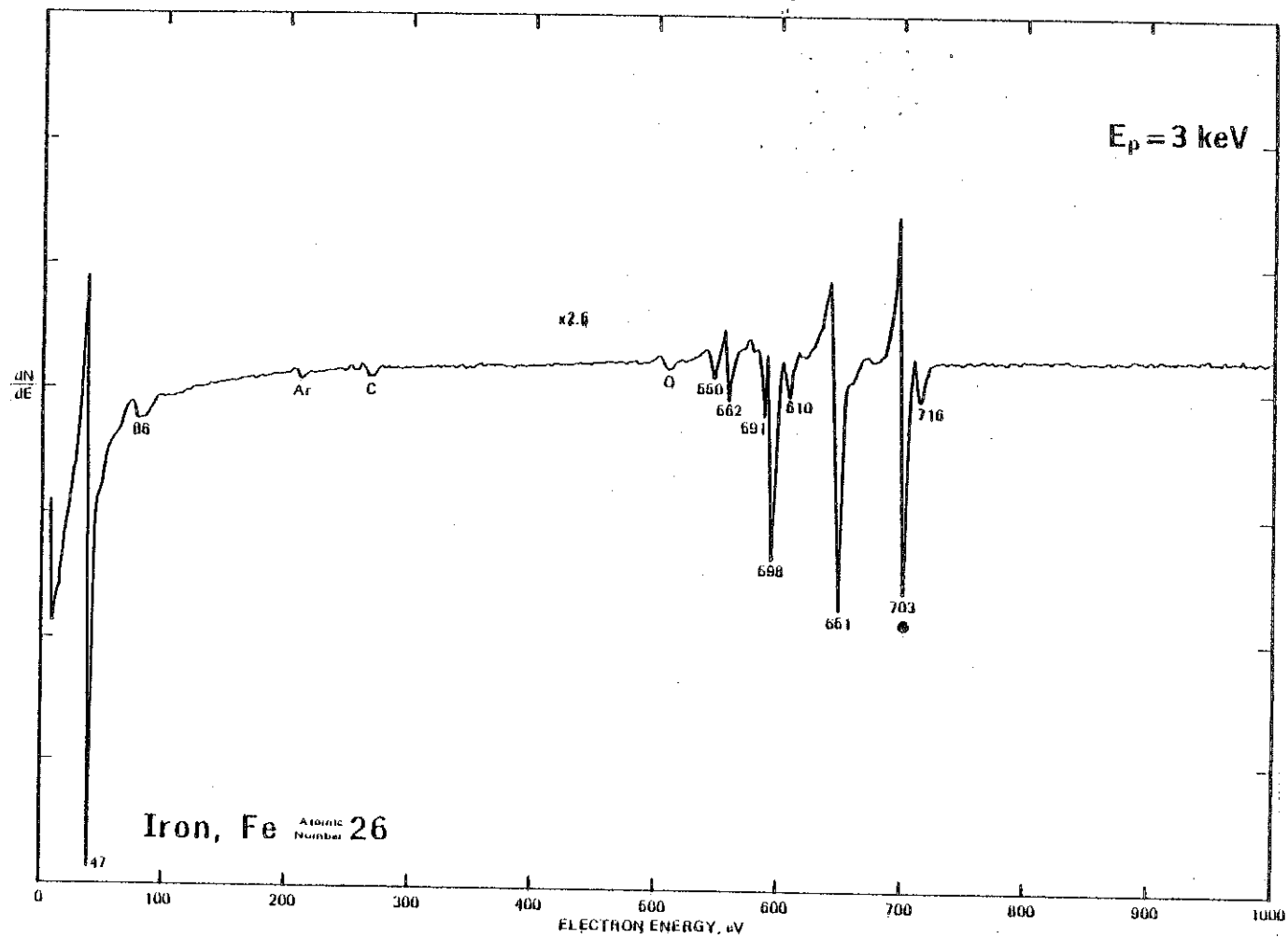
Formule de Burhop

En fait, on procède différemment ; le spectre d'un échantillon à l'étude est comparé à des spectres étalons (Manuel de Physical-Electronics). On peut ainsi procéder sans difficulté à l'indexation de chaque pic Auger et faire ainsi une interprétation qualitative. L'étude soignée de la position du pic observé pour un échantillon donné permet de tirer des informations sur l'environnement chimique, ou le degré d'oxydation de l'élément. On fait souvent usage d'étalons internes dont le déplacement en énergie est pratiquement nul. Le carbone est très souvent utilisé comme étalon interne.

L'exploitation quantitative du spectre est beaucoup plus délicate. Si en première approximation la hauteur des pics donne une information sur le nombre d'atomes d'un élément donné, il est souvent nécessaire de raisonner sur un modèle, de prendre en compte le mécanisme de couverture (îlot ou monocouche) pour pouvoir exploiter efficacement les spectres Auger. Il faut noter aussi que l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons de 2000 eV peut créer des dommages et des transformations à la surface sous l'effet d'un échauffement local.

La sensibilité de cette méthode peut être estimée au 1/100 de monocouche adsorbée.





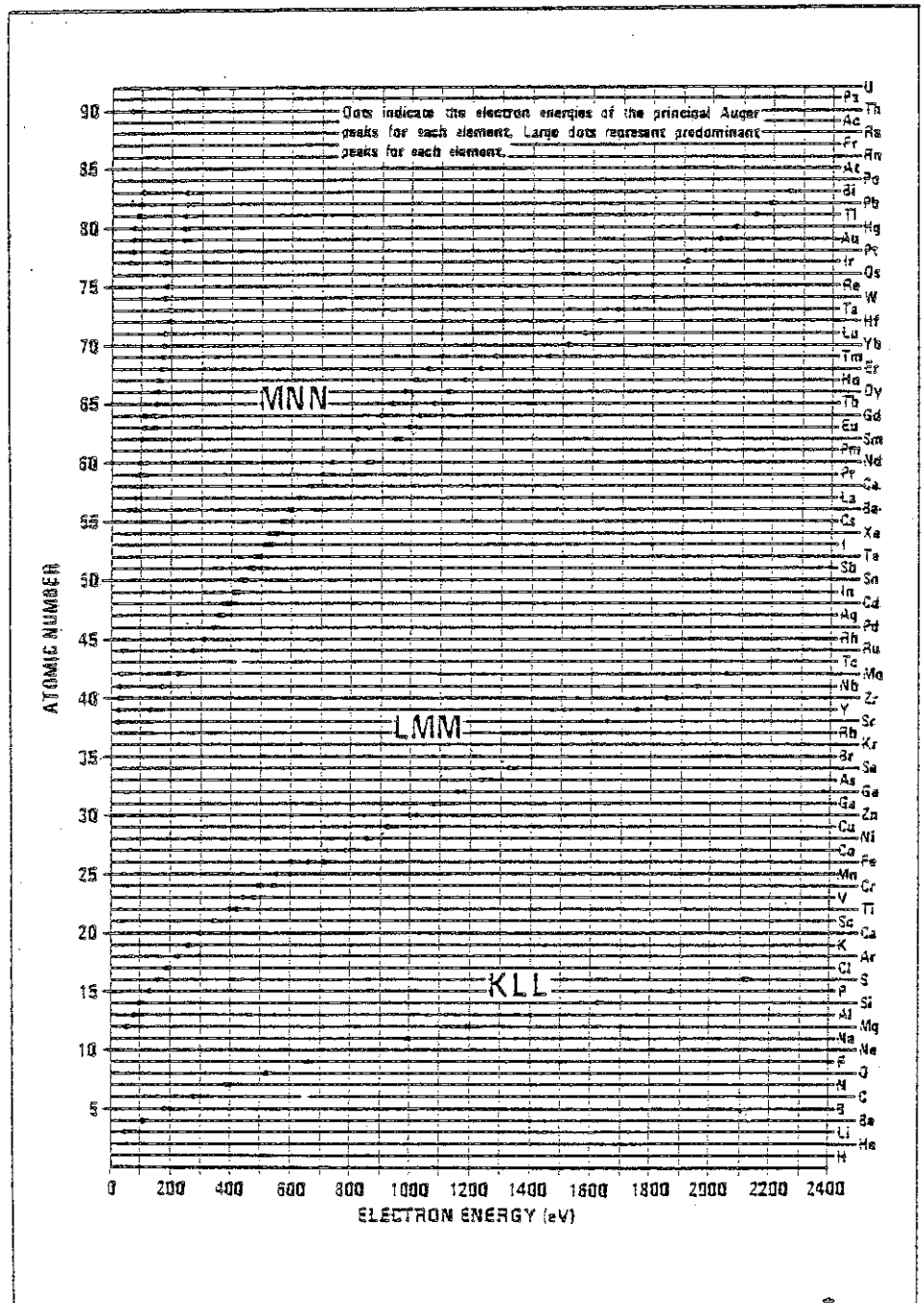


Tableau des principales raies Auger

II.1. SPECTROMETRIE D'ELECTRONS EXCITES PAR UN RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE

Si un échantillon est excité par un rayonnement photonique nous aurons émission de "photoélectrons" (figure 11).

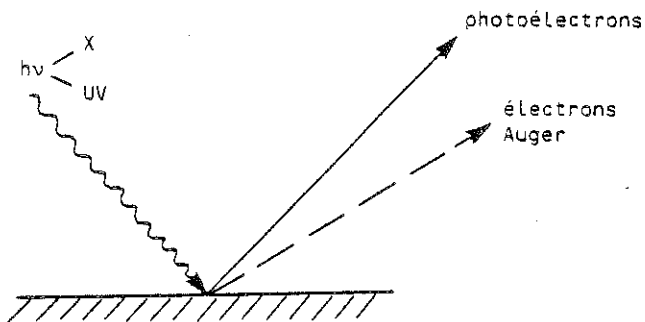


Figure 11

Par rayonnement photonique il faut entendre rayonnement X mou et rayonnement ultraviolet.

II.1.1. Emission d'un photoélectron

Sous l'effet du rayonnement incident, nous avons éjection d'un électron appelé "photoélectron" et création d'une lacune.

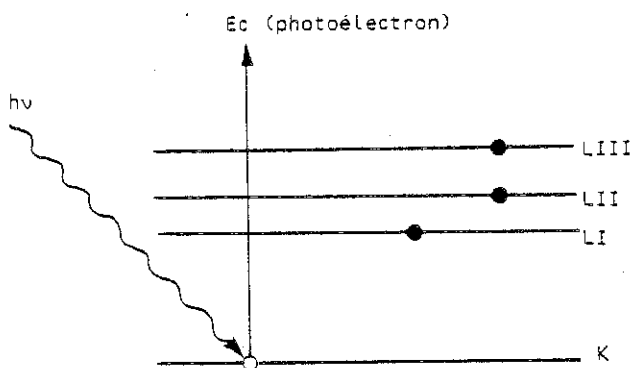


Figure 12

L'énergie cinétique du photoélectron est bien connue et égale à : $E_c = h\nu - E_K$.

Remarque - Dans le cas d'une excitation électronique, l'énergie cinétique de l'électron éjecté est variable car les électrons incidents en pénétrant dans la matière perdent une partie de leur énergie. L'électron éjecté contribuera dans ce cas au fond continu. Dans le cas de l'excitation photonique la mesure de l'énergie E_c sera possible car le photon perd la totalité de son énergie au moment de l'ionisation. Une fois la lacune créée, la désexcitation non radiative donnera lieu à l'émission d'un électron Auger. Dans les spectres obtenus par excitation photonique nous aurons donc superposition des pics de photoélectrons et des pics Auger. La distinction entre ces deux types de pics est facilitée par leur différence de largeur. Les pics Auger ont en général une largeur à mi-hauteur 2 à 3 fois plus grande que celle des pics de photoélectrons, mais une séparation sûre est faite par changement de la longueur d'onde du rayonnement incident.

II.1.2. Excitation par rayons X

On utilise en général un tube de rayons X à anticathode double Al-Mg.

L'anticathode en aluminium donne un rayonnement Al $K\alpha$ d'une énergie $E = 1486,6$ eV.

L'anticathode en magnésium donne un rayonnement Mg $K\alpha$ d'une énergie $E = 1254$ eV.

La largeur à mi-hauteur de ces raies est de l'ordre de 0,9eV. Il est nécessaire dans certains cas de monochromatiser ces rayonnements pour pouvoir séparer des éléments voisins ou des degrés d'oxydation différents d'un même élément.

En général, les spectres de photoélectrons sont obtenus en excitant par un rayonnement Al $K\alpha$; pour différencier les pics de photoélectrons des pics Auger on excite ensuite le même échantillon par un rayonnement Mg $K\alpha$.

Les pics Auger dont l'énergie E_A est indépendante de l'énergie incidente vont rester immobiles, les pics de photoélectrons au contraire vont être déplacés en énergie d'une valeur ΔE .

$$\text{Al } K\alpha \rightarrow E_c = h\nu_{\text{Al}} - E_K$$

$$\text{Mg } K\alpha \rightarrow E'_c = h\nu_{\text{Mg}} - E_K$$

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

Sur les pages 630 et 631 sont représentés les spectres du carbone et du fer.

Remarque - Le fond continu d'un tel spectre semble augmenter par marche selon le schéma ci-après.

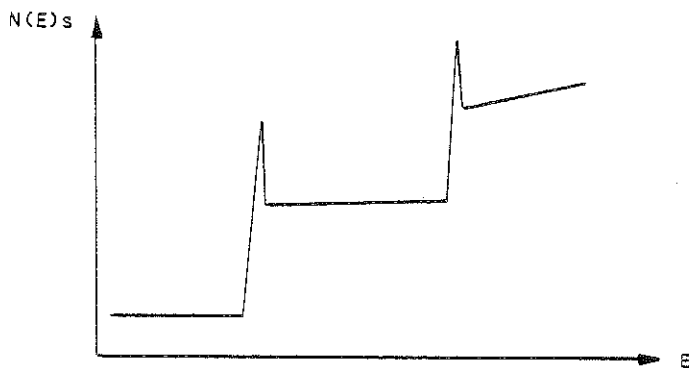


Figure 13

Cette augmentation peut s'expliquer ainsi : les photoélectrons sont créés sur une profondeur H dans l'échantillon (zone excitée par les rayons X). La profondeur d'échappement des photoélectrons est h avec $h < H$. Les photoélectrons créés entre la profondeur h et H perdent donc plus ou moins d'énergie avant de sortir de la matière ; ils contribueront au fond continu et celui-ci sera augmenté par une marche dès qu'une nouvelle lacune est créée.

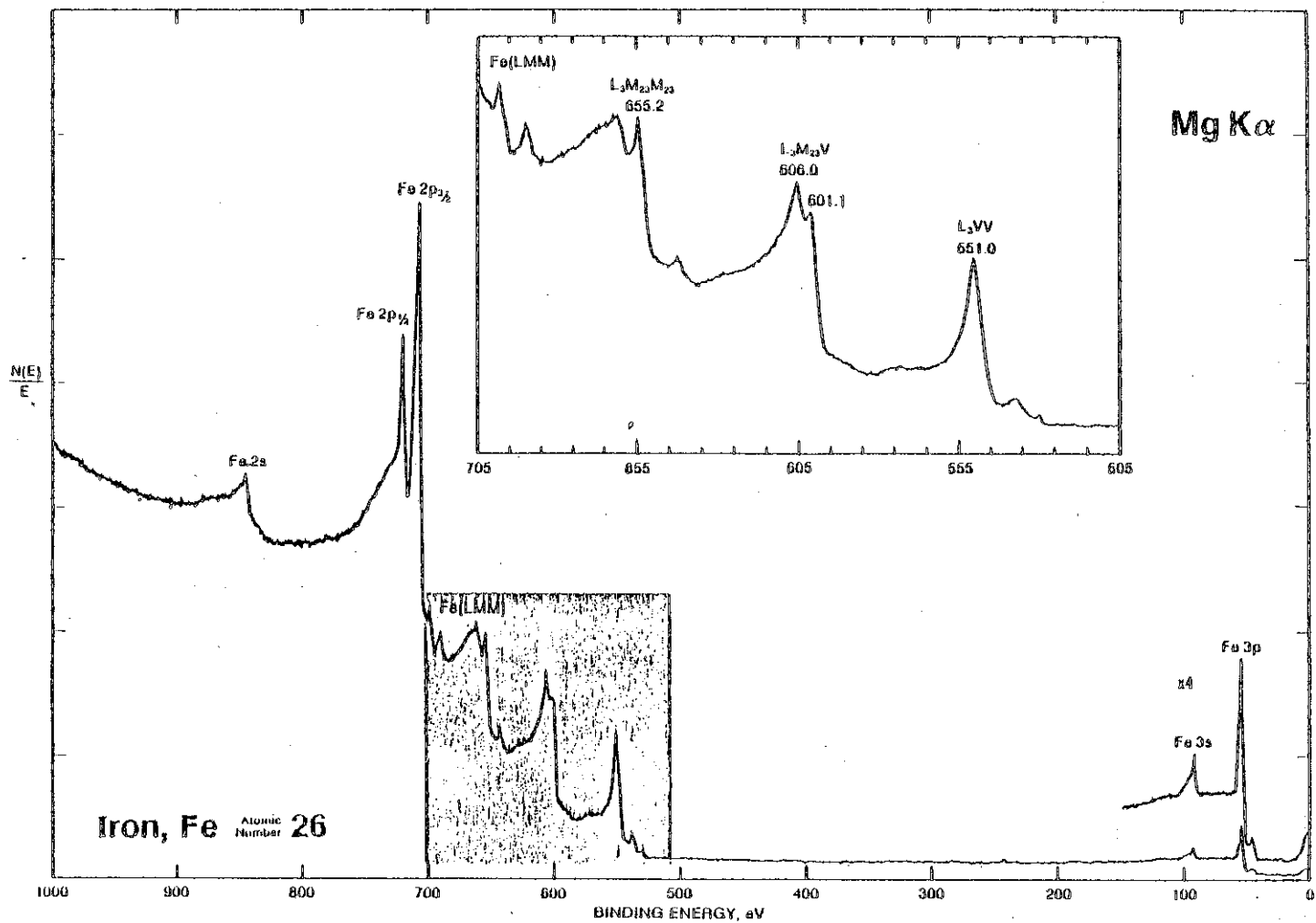
II.1.3. Excitation par rayons ultra-violets

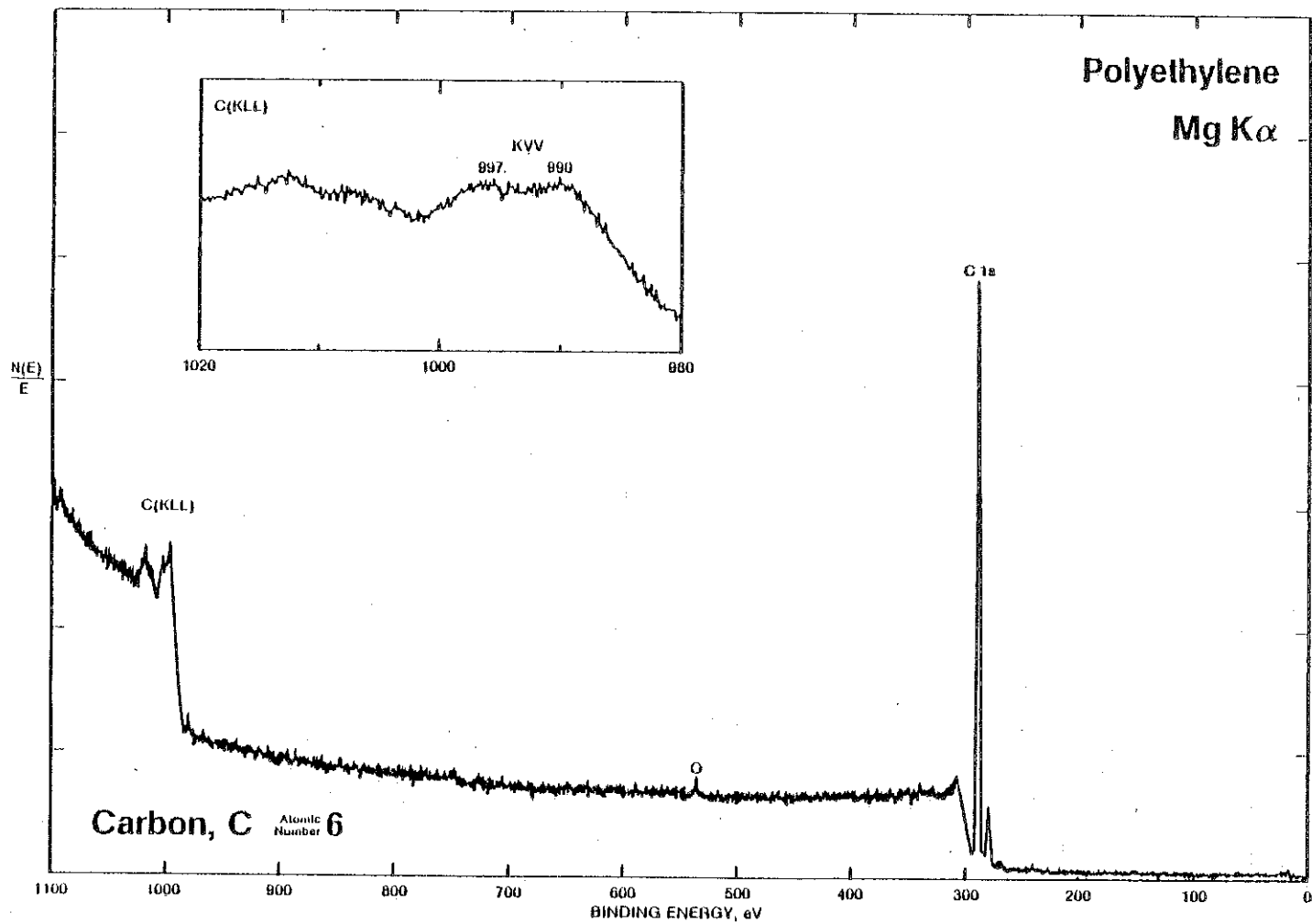
On utilise en général les rayonnements :

$$\text{He I} \rightarrow E = 21,22 \text{ eV} \quad \lambda_{\text{He I}} = 584,3 \text{ \AA}$$

$$\text{He II} \rightarrow E = 40,8 \text{ eV} \quad \lambda_{\text{He II}} = 303,8 \text{ \AA}$$

Le processus d'éjection est le même, mais dans ce cas on excite essentiellement les bandes de valence et de conduction.





II.1.4. Interprétation des spectres Esca

L'interprétation des spectres se fait en deux temps.

A l'aide d'une table on peut attribuer chaque pic de photo-électron à un élément donné. Des recueils de spectres de référence tels celui de "Physical Electronics" permettent une exploitation qualitative rapide.

Dans un deuxième temps, on s'intéressera aux déplacements des pics sous l'effet de l'environnement chimique. Les exemples donnés ci-après illustrent la façon de procéder.

L'exploitation quantitative des spectres est possible et est en général plus facile que dans le cas des spectres Auger, mais on doit là encore avoir recours à des étalonnages.

II.1.5. Structures fines et satellites observables dans les spectres Esca

Dans l'interprétation qualitative des spectres Esca nous avons supposé que le théorème de Koopmann est satisfait : on admet dans ce cas que les niveaux d'énergie ne sont pas modifiés après éjection d'un électron.

L'observation au voisinage d'un pic de photoélectron et une étude à haute résolution montrent souvent la présence de petits pics (satellites) qu'on peut classer comme suit :

- Effet Multiplet - Les métaux de transition ont des orbitales "d" incomplètes, de même les terres rares ont des orbitales "f" incomplètes. Si on produit une lacune, il y a 2 électrons non appariés et il y a couplage possible entre spins $\uparrow$ et $\downarrow$. Cet effet se manifeste par des pics supplémentaires.
- Effet de couplage spin-orbite - Le couplage du spin et du moment angulaire orbital donne lieu à des pics nouveaux.
- Effet dû aux pertes caractéristiques - Le pic de photoélectron peut être accompagné d'un pic de plasmon.

- Effet Shake-up/Shake-off - Si un électron est éjecté, il y a changement dans l'effet écran par rapport au noyau et un électron peut alors être excité sur un niveau externe. La figure 14 illustre le processus de formation de tels pics.

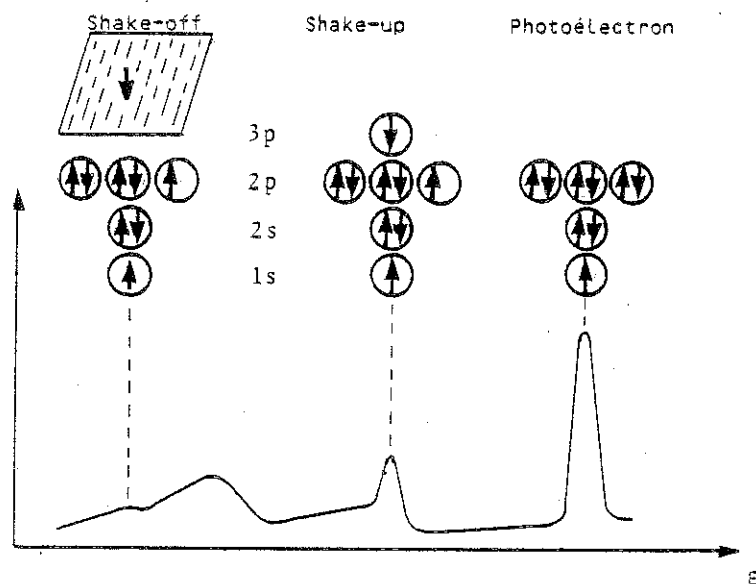


Figure 14

CONCLUSION

Les méthodes de spectrométrie des électrons permettent de caractériser la composition d'une surface et le type de liaison dans certains cas. Il est souvent nécessaire d'utiliser plusieurs méthodes complémentaires.

TABLE DES MATIERES

Page

CHAPITRE I - LA STRUCTURE DES SURFACES PROPRES par G. LELAY.	1 à 71
I - Les surfaces propres	1
1 - Surface : définition, énergie de surface, surface idéale, propriétés de surface	1
2 - Obtention de surfaces propres : nécessité de l'ultra- vide, méthodes de préparation, contrôle de la propreté. . .	3
3 - Caractérisation : impératifs, bases fondamentales des techniques d'observation et d'analyse des surfaces.	5
II - Diffraction d'électrons lents et cristallographie à deux dimensions	20
1 - Observation de la structure - DEL. Classification des structures 2D	20
2 - Notation : Notation de Wood, Notation matricielle. Exemples.	22
III - Défauts de surface	26
1 - Observation, zone de cohérence. Nature des défauts . . .	26
2 - Dynamique de surface	29
3 - Arrangement régulier de gradins + faces vicinales . . .	31
4 - Domaines	38
IV - Phénomènes de relaxation et de reconstruction de surface .	41
1 - Relaxation ex.: Pt(111), Si(111), GaAs(110)	41
2 - Reconstruction des métaux : Ir(100), Au(100), Pt(100) W(100), Mo(100)	42
3 - Reconstruction des semi-conducteurs, ex. : Si(111) 2x1, Si(111) 7x7, Si(111) $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ R($\pm 23^\circ, 5$). . .	45
V - Structure de surface avec adsorbats.	52
1 - Un exemple de physisorption : Xe/(0001) graphite	52
2 - Un exemple de chimisorption : Au/Si(111)	57
Références	69

CHAPITRE II - INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE DES SURFACES

par Y. LARHER	73 à 105
I - Principales notations	75
1 - Grandeurs extensives et leurs densités	75
2 - Grandeurs intensives	76
3 - Potentiels thermodynamiques	76
II - Introduction	76
III - Rappel succinct de la thermostatique des phases volumiques .	78
IV - Surface séparant deux phases fluides	80
1 - Surface de division de Gibbs. Grandeurs d'excès	80
2 - Tension superficielle. Equation d'adsorption de Gibbs . .	83
3 - Interface gaz-liquide pour un système à un constituant . .	87
4 - Surface d'un mélange liquide binaire	90
V - Surface courbe séparant deux phases fluides	92
VI - Surface des cristaux	94
VII - Adsorption d'un gaz sur un solide indéformable	98
Annexe A - Théorème d'Euler	103
Annexe B - Transformée de Legendre	103
Références	104

CHAPITRE III - L'ADSORPTION par H. VAN DAMME et J.J. FRIPIAT 107 à 179

I - Caractéristiques de l'adsorption	109
1 - Description générale du processus d'adsorption	109
2 - Les forces qui entrent en jeu lors de l'adsorption :	
adsorption physique - chimisorption	116
3 - Les cinétiques d'adsorption et de désorption	123
II - Les isothermes d'adsorption	131
1 - L'adsorption en monocouche : modèle de Langmuir, Temkin et Freundlich	131
2 - L'adsorption en multicouches : modèle BET	137
3 - La condensation capillaire	144

III - Les interactions et les mouvements au sein de la phase adsorbée : applications de la thermodynamique statistique	147
1 - La fonction de partition d'une molécule adsorbée	149
2 - La fonction de partition de la phase adsorbée	152
3 - L'équation d'état du film adsorbé	156
4 - L'entropie d'une molécule adsorbée	160
5 - L'activité chimique d'une espèce adsorbée	165
6 - La diffusion au sein d'une phase adsorbée	170
Références	178

CHAPITRE IV - LES MONOCOUCHEs PHYSISORBÉES SUR DES FACES CRISTALLINES
SIMPLES : STRUCTURE ET TRANSITIONS DE PHASES par
Y. LARHER 181 à 207

I - Introduction	183
II - Interaction des molécules d'adsorbat avec la face de clivage du graphite ou des halogénures lamellaires	187
III - Phénomènes critiques bidimensionnels	191
1 - Exposants critiques bidimensionnels	191
2 - Températures critiques de condensation bidimensionnelle des premières couches de Ar, Kr et Xe adsorbées sur le graphite	194
3 - Températures critique de condensation 2D sur les halogénures lamellaires	196
IV - Transition commensurable - incommensurable	198
V - Fusion bidimensionnelle	203
Références	206

CHAPITRE V - EQUILIBRES D'ADSORPTION ET DESAGREGATION DE SURFACE
par J. OUDAR* 209 à 239

I - Traitement unifié du phénomène d'adsorption et de ségréga- tion	211
II - Thermodynamique de l'adsorption dans les systèmes binaires dilués	214
1 - Isothermes d'adsorption et de ségrégation	214
- adsorption localisée sans interaction	215
- adsorption localisée avec interaction	219

* texte rédigé par Y. Berthier

2 - Energie de surface et adsorption (ou ségrégation)	222
III - Adsorption et ségrégation sur les surfaces bien définies	225
1 - Transitions de phases dans les couches chimisorbées : gaz rares sur graphite	225
2 - Réversibilité en chimisorption	226
3 - Exemples	227
IV - Système argent-soufre	231
1 - Isothermes d'adsorption et de ségrégation	231
2 - Transformations du 1er ordre et diagrammes d'équilibre de phase bidimensionnelle	232
V - Système nickel-carbone	236
CHAPITRE VI - STRUCTURES DES COUCHES D'ADSORPTION par J. OUDAR 241 à 255	
I - Modèles compacts	243
II - Modèles de haute symétrie	246
1 - Hypothèse de base	246
2 - Série de composés $\text{Fe}_{2n-2}\text{Sn}$ obtenus sur la face (100) du Fer(14)	247
3 - Système platine(110)-soufre(22)	248
III - Modèles avec antiphases - structures de désordre	250
IV - Applications à la catalyse hétérogène	252
Références des chapitres V et VI	254
CHAPITRE VII - LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE ET L'ECHANGE D'IONS par R. WEY 257 à 294	
I - Introduction	259
II - La double couche diffuse sans interaction (Gouy-Chapman)	263
1 - Etablissement de l'équation de Poisson-Boltzmann	263
2 - Solution de l'équation de Poisson-Boltzmann dans le cas de la double couche diffuse sans interaction	266
3 - Charge totale de la double couche : la charge superfi- cielle	270
4 - Distribution des charges	271
5 - Exemple	271
6 - Evaluation du rapport $\frac{\sigma^-}{\sigma}$: de l'adsorption (σ^-) par rapport à la charge totale (σ)	277

III - La double couche diffuse avec interaction	278
IV - Double couche diffuse contenant des ions de valeurs différentes	285
Annexe 1 - Electrostatique. L'équation de Poisson	289
Annexe 2 -	291
Références	293
 CHAPITRE VIII - L'ECHANGE D'IONS par R. LE DRED	295 à 353
I - Introduction	297
II - Rappel de thermodynamique chimique	299
1 - Introduction	299
2 - Fonctions thermodynamiques	299
3 - Relation de Gibbs-Helmholtz	302
4 - Enthalpie libre molaire partielle et potentiel chimique	302
5 - Relation de Gibbs-Duhem	303
6 - Condition d'équilibre d'un système	303
7 - Sens d'une transformation spontanée	304
8 - Expression du potentiel chimique	304
III - Thermodynamique de l'échange d'ions	306
1 - Détermination de la constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction d'échange de cations	306
- Théorie de Gaines et Thomas	306
- Résumé et approximations	314
2 - Fonctions thermodynamiques standards d'échange par équivalent-gramme, à pression constante	316
- enthalpie libre : ΔG°	
- enthalpie : ΔH°	
- entropie : ΔS°	
3 - Fonctions thermodynamiques de mélange par équivalent-gramme, à pression constante	316
- enthalpie libre : ΔG_m	
- enthalpie : ΔH_m	
- entropie : ΔS_m	
4 - Applications	317
- Echangeur dont tous les sites d'échange sont identiques	318
- Echangeur contenant plusieurs groupes homogènes de sites	333

5 - Fonctions thermodynamiques d'excès par équivalent-gramme	339
- enthalpie libre : ΔG_{ex}	
- enthalpie : ΔH_{ex}	
- entropie : ΔS_{ex}	
6 - Sélectivité des échangeurs	339
IV - Exemples d'échanges de cations en solution aqueuse	340
1 - Montmorillonite - NH_4	340
2 - Cancrinite - Na basique	345
3 - Vermiculite - Na	347
4 - Phillipsite - Na	350
Ouvrages de base	352
Références	353
CHAPITRE IX - LA MOUILLABILITE par H. SIMON	355 à 395
I - Introduction	357
II - Définitions	357
1 - Rappel de la définition de l'énergie de surface d'un solide (γ_s) et notion superficielle critique (γ_c)	357
2 - Premier modèle faisant appel à la notion d'énergie de surface	361
- modèle de Good	361
- rappels des phénomènes physiques auxquels on attribue l'origine de la composante dispersive et non-dispersive de l'énergie superficielle	362
- potentiel d'interaction total	364
3 - Deuxième modèle faisant appel à la notion de tension superficielle critique des solides	366
III - Interface solide-liquide	368
1 - Notion d'angle de contact et équation de Young	368
2 - Définition de la mouillabilité d'un solide par un liquide	370
3 - Méthodes de détermination des paramètres dont dépend l'énergie de surface d'un solide	371
- l'énergie superficielle du liquide	371
- l'angle de contact du liquide sur le solide	373
- l'énergie interfaciale solide-liquide (modèle de Fowkes)	376

- la pression d'étalement	378
IV - Détermination des caractéristiques superficielles des solides par les techniques de mouillabilité	380
1 - Solide de faible énergie	380
2 - Solide de haute énergie	382
V - Conclusion	393
Références	394

CHAPITRE X - ASPECTS FONDAMENTAUX DE LA CROISSANCE DES CRISTAUX EN

SOLUTION par R. BOISTELLE	397 à 445
I - Généralités - Définitions	399
1 - Forme de croissance	400
2 - Forme d'équilibre	401
II - Le cristal	402
1 - Etats de surface et cinétique de croissance	402
- Définitions	402
- La théorie des PBC	404
2 - Défauts et cinétique de croissance	411
III - Le milieu de croissance	415
1 - Sursaturation	415
2 - Diffusion et convection	415
3 - Flux de solution	417
4 - Solvatation	418
5 - Autres facteurs	419
IV - Croissance par réaction de surface	420
1 - Croissance par germination bidimensionnelle	420
2 - Croissance par dislocation	424
- Modèles et paramètres	425
- Vitesses de croissance	428
- Choix du mécanisme de croissance	431
V - Effets des additifs sur la cinétique de croissance	432
1 - Aspect des courbes de cinétique	432
- Cinétiques réversibles	432
- Cinétiques fluctuantes	433

2 - Modèle d'adsorption	434
- Couche bidimensionnelle d'adsorption	434
- Adsorption dans les kinks	435
- Adsorption sur les gradins ou sur les surfaces	436
3 - Changements de faciès	437
VI - Cinétique du mûrissement d'Ostwald	438
1 - Cinétique du mûrissement limité par la diffusion volumi- que	438
2 - Cinétique du mûrissement limité par les réactions de surface	442
Références	443

CHAPITRE XI - CROISSANCE PAR TRANSPORT EN PHASE VAPEUR par

R. CADORET 447 à 483

I - Introduction	449
II - Analyse qualitative des mesures expérimentales	454
1 - Dépendance avec T_d	454
2 - Dépendance avec P_i	458
III - Définition de la sursaturation	462
1 - Cas de la simple condensation	462
2 - Cas d'un système chimique	465
IV - Condensation directe de la molécule cristalline ou d'un de ses composés	466
1 - Condensation directe de l'espèce cristalline	466
2 - Condensation directe de l'espèce cristalline dans un système chimique	468
3 - Condensation directe d'un composé de l'espèce cristal- line	470
4 - Influence de l'adsorption inhibitrice de molécules étrangères	472
5 - Influence de la diffusion superficielle	478
Références	482

CHAPITRE XII - QUELQUES ASPECTS DE L'ETUDE DE LA DISSOLUTION DES SOLIDES MINERAUX par J.C. TOURAY 485 à 508

Introduction	487
I - Thermodynamique de la dissolution	487
1 - Thermodynamique des équilibres entre minéraux et solutions	488
- diagrammes d'équilibre et chemins de dissolution	
2 - Thermodynamique de la décroissance cristalline	491
II - Cinétique de la dissolution	493
1 - Formalisme	493
2 - Déterminations expérimentales	495
III - Mécanismes de la dissolution : exemples	496
1 - Dissolution de la calcite	496
2 - Hydratation du silicate tricalcique	498
3 - Dissolution du chrysotile	500
4 - Dissolution des verres silicatés	503
Conclusion	506
Références	507

CHAPITRE XIII - ADSORPTION DES TENSIO-ACTIFS A L'INTERFACE SOLIDE - LIQUIDE : THERMODYNAMIQUE ET INFLUENCE DE L'HETERO-GENEITE DES ADSORBANTS par J.M. CASES 509 à 548

I - Introduction	511
II - Nature de la liaison normale adsorbat-adsorbant	513
- Origine de la charge superficielle des minéraux	513
- Mesure de la flottabilité des minéraux en tube Halli- mond	516
III - Influence des liaisons latérales - les isothermes expéri- mentales	521
- Méthodes expérimentales	521
- Les isothermes expérimentales	524
IV - Modèle thermodynamique de l'adsorption	529
- Obtention de l'équation d'équilibre - cas des surfaces homogènes	529
- Surfaces hétérogènes	540
- Conclusion	542

V - Exploitation supplémentaire	543
- Rôle des alcools dans l'adsorption des tensio-actifs .	543
- Etude de l'hétérogénéité énergétique superficielle . .	544
- Mesures des chaleurs d'adsorption	545
VI - Références	548
CHAPITRE XIV - APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A L'ETUDE DES SURFACES ET DES PHASES ADSORBEES par H. VAN DAMME et J.J. FRIPIAT 549 à 593	
I - Théorie	551
1 - Les spectres moléculaires	551
2 - Les vibrations d'une molécule diatomique	554
3 - Les vibrations d'une molécule polyatomique - modes normaux de vibration	557
4 - Absorption du rayonnement infrarouge - règles de sélection	559
5 - Le spectre infrarouge observé	562
6 - Fréquences de groupe	565
II - Techniques expérimentales	566
1 - Spectroscopie par transmission	566
2 - Spectroscopie par réflexion	567
III - Application à l'étude des surfaces	569
1 - Caractérisation des groupes de surface	569
2 - Réactions des groupes de surface	573
3 - Perturbation des groupes de surface par une phase adsorbée	575
4 - Mode de "liaison" d'une molécule adsorbée	578
5 - Modifications de symétrie induites par l'adsorption . . .	581
6 - Orientation des molécules adsorbées	581
7 - La molécule adsorbée comme sonde des propriétés de surface	586
8 - La molécule adsorbée comme sonde de la structure du solide	587
Références	592

CHAPITRE XV-A - L'ETUDE DE L'ARRANGEMENT EN SURFACE PAR DIFFRACTION

ELECTRONIQUE par C. BALTZINGER et C. BURGGRAF . 595 à 609

Préambule	597
I - Notions sur la physique des surfaces	598
1 - Libre parcours moyen des électrons et profondeurs analysées	599
2 - Notions sur les cinétiques d'adsorption physique des atomes sur une surface	600
3 - Interaction des électrons avec une surface	601
3 - 1 - Etude des électrons diffusés élastiquement : rappel de la théorie cinématique	602
3 - 2 - Construction d'Ewald dans le cas d'un réseau à deux dimensions	605
3 - 3 - Réflexion spéculaire	607
3 - 4 - Domaine de cohérence des électrons	608
3 - 5 - Diagrammes de Kikuchi	609

CHAPITRE XV-B - COMPOSITION EN SURFACE PAR SPECTROMETRIE DES ELECTRONS

par C. BALTZINGER, R. COUSANDIER et C. BURGGRAF 611 à 634

Introduction	613
I - Etude des différents mécanismes d'émission d'électrons par une surface	614
I - 1 - Spectrométrie d'électrons excités par un faisceau corpusculaire	615
2 - Faisceaux électroniques	615
3 - Electrons secondaires vrais (zone I)	616
4 - Pertes caractéristiques - Plasmons (zone III)	617
5 - Electrons diffusés élastiquement (zone IV)	617
6 - Electrons Auger (zone III)	618
II - 1 - Spectrométrie d'électrons excités par un rayonnement électromagnétique	627
1 - 1 - Emission d'un photoélectron	627
1 - 2 - Excitation par rayons X	628
1 - 3 - Excitation par rayons ultra-violets	629
1 - 4 - Interprétation des spectres Esca	632
1 - 5 - Structures fines et satellites observables dans les spectres Esca	632
Conclusion	633

I.S.B.N 2.90.35.89.02.X