THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE : ED 397

Par **Rémi CAVALLOTTI**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physique et Chimie des matériaux

Effets de la terminaison de l'α-alumine sur le comportement au mouillage du zinc

Directeur de thèse : Jacques Jupille

Soutenue le : **19/05/2014**

Devant la commission d'examen formée de :

M. Bernard Humbert	Professeur (IMN, Nantes)	rapporteur
M. Francois Jollet	Directeur de recherche (CEA)	rapporteur
M. Philippe Barboux	Professeur (UPMC)	président du jury
M. Alexey Koltsov	Ingénieur (ArcelorMittal)	examinateur
M. Jacek Goniakowski	Directeur de recherche (INSP)	examinateur
M. Jacques Jupille	Directeur de recherche (INSP)	examinateur

Remerciements

La rédaction de ce manuscrit vient conclure une période de trois années passées dans le laboratoire de l'INSP, au sein de l'équipe oxydes en basses dimensions. Je tiens à remercier en premier lieu l'ANRT (Agence Nationale pour la Recherche et la Technologie) et l'entreprise ArcelorMittal qui ont permis le financement de cette thèse dans le cadre d'un contrat CIFRE (Convention Industrielle de Formation par la Recherche).

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Bernard Humbert, professeur à l'université de Nantes et François Jollet, directeur de recherche au CEA, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit, et qui plus est en avril à l'arrivée des beaux jours. Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Philippe Barboux pour la présidence du jury.

Mes remerciements s'adressent naturellement à mes nombreux encadrants. Jacques Jupille, mon directeur de thèse, qui m'a insufflé son enthousiasme de chaque instant ; Rémi Lazzari pour sa gentillesse, sa disponibilité et son calme à toute épreuve; Jacek Goniakowski pour sa rigueur scientifique, son humour (polonais). A leurs côtés j'ai beaucoup appris et je leurs suis grandement reconnaissant pour le partage de leur savoir et savoir-faire.

Je remercie toute l'équipe, Gregory Cabailh pour ses conseils avisés en matière de fit XPS, Claudine Noguera pour les discussions sur la polarité et tous les membres qui contribuent à une bonne ambiance de travail : Bulent, Ekaterina, Fabio, Francia, Hervé, Jingfeng, Lorenzo, Philippe, Slavica, Stéphane, Waked, Yael.

Je remercie également le personnel d'ArcelorMittal Maizières Research qui m'a aidé dans mes travaux. Marie-José Cornu, Françoise Broquedis et Sébastien Crémel pour les analyses XPS et Auger ; Valérie Philippe pour le MEB ; Guillaume Audo et Evelyne Gagatek pour leur aide en SDL et logistique et Patrick Barges pour les observations MET. Je remercie Didier Loison pour son aide précieuse lors de la remise en marche et la prise en main des fours de recuit. Je remercie également Michel Picard de m'avoir accueilli dans son équipe Process et Jean-Michel Mataigne pour ses questions pertinentes lors des présentations de mes travaux.

Bien entendu, mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Alexey Koltsov, à l'origine de la mise en place de cette étude. Grâce à lui j'ai pu être sensibilisé aux problématiques de la métallurgie et me confronter à des problèmes industriels. Je le remercie pour le partage de ses connaissances et pour m'avoir toujours fait confiance, soutenu et parfaitement intégré au sein de l'entreprise.

Enfin, je remercie ma mère qui, pendant ces 3 années, a toujours été à mon écoute.

« Fluctuat Nec Mergitur »

Table des Matières

1. Introduction générale 1

2. Outils d'analyse d'interfaces zinc / α-Al_2O_3 (0001) *5*

2.1 Le bâti ultra vide et les échantillons *6*

2.1.1 Le bâti ultra vide 6

2.1.2 La surface α-Al_2O_3(0001) et ses reconstructions 8

2.1.3 La préparation des échantillons 11

2.1.4 L'hydroxylation de l'alumine 12

2.2 La spectroscopie de photoémission X (XPS) *15*

2.2.1 Principe 16

2.2.2 Montage expérimental 17

2.2.3 Paramètres caractéristiques des raies de photoémission 18

2.2.4 Quantification 20

2.3 La spectroscopie de réflectivité différentielle de surface *21*

2.3.1 Principe général 21

2.3.2 Montage expérimental 22

2.3.3 Sphère et spéroïde tronqués 25

2.3.4 Modes propres de polarisation et inversion des spectres optiques 30

2.3.5 Le comportement diélectrique du zinc et de l'alumine 31

2.3.6 Intérêt de la SDRS pour l'étude du mouillage du zinc 33

2.3.7 Le zinc : « plasmonique » sur les transitions interbandes 35

2.3.8 Réponse optique du zinc et lien avec le mode de croissance 40

2.4 La spectrométrie de désorption thermique *43*

2.4.1 Principe expérimental 43

2.4.2 Théorie de la désorption thermique 45

2.4.3 Analyse des données 46

3. Méthodologie des calculs *ab initio* *49*

3.1 Méthodes ab initio *51*

3.1.1 Equations de Schrödinger *51*
3.1.2 Approximation de Born Oppenheimer *52*
3.1.3 Approximation de Hartree Fock *53*

3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) *54*

3.2.1 Théorèmes d'Hohenberg et Kohn *55*
3.2.2 Equations de Kohn Sham *56*
3.2.3 Le potentiel échange-corrélation et ses approximations (LDA-GGA-hybrides)….59
3.2.4 Organigramme de fonctionnement *63*

3.3 Mise en œuvre des calculs : implémentation à la DFT *64*

3.3.1 Théorème de Bloch et échantillonnage en k-points *64*
3.3.2 Base d'ondes planes *65*
3.3.3 Méthode des Pseudo potentiels *67*
3.3.4 Formalisme PAW *69*

3.4 Choix du code de calcul, méthodologie et calculs préliminaires *70*

3.4.1 Le code de calcul VASP *70*
3.4.2 Maillage en k-points *71*
3.4.3 Méthode de la supercellule *72*
3.4.4 Energies caractéristiques *73*

4. Oxydation sélective : de la formation d'un film d'oxyde d'aluminium en surface d'alliages binaires Fe-Al 75

4.1 Le procédé industriel de la galvanisation à chaud en continue *76*

4.1.1 Principe et historique de la protection galvanique *76*
4.1.2 Le recuit *78*
4.1.3 Composition du bain de zinc et couche d'inhibition *80*

4.2 Oxydation sélective *81*

4.2.1 Position du problème *81*
4.2.2 Caractérisations du phénomène d'oxydation sélective *83*

4.3 Caractérisation de l'oxydation sélective d'alliages binaires Fe-Al recuits dans des conditions quasi-industrielles *90*

4.3.1 Les échantillons : composition et préparation *89*
4.3.2 Le recuit : cycle thermique, point de rosée et flux de gaz *91*
4.3.3 Identification de la nature chimique des espèces présentent en surface à l'issu du recuit…….96
4.3.4 Morphologie de surface *98*
4.3.5 Cristallinité de l'alumine (MET) *104*

4.4 Conclusion *109*

5. Etude expérimentale de l'adsorption du zinc sur un monocristal d'α-alumine (0001) 111

5.1 Etat d'oxydation du zinc *112*
5.1.1 Spectre de photoémission du zinc *112*
5.1.2 Profils des raies Auger Zn $L_3M_{45}M_{45}$ *113*
5.1.3 Déplacements chimiques associés à l'oxydation du zinc *117*
5.1.4 Paramètre Auger *119*
5.1.5 Analyse quantitative des recouvrements Zn/alumine *122*

5.2 Suivi du dépôt de zinc par spectroscopie de réflecttivité différentielle sur les surfaces d'alumine *123*
5.2.1 Les surfaces sèches (1×1) et reconstruites *124*
5.2.2 Les surfaces hydroxylées *127*
5.2.3 La croissance du zinc sur une couche de ZnO *130*

5.3 Stabilité thermique des dépôts de zinc : suivi par photoémission et spectrométrie de masse *134*
5.3.1 Recuits successifs, désorption et nature chimique du zinc supporté *134*
5.3.2 Suivi de la désorption thermique d'un dépôt de zinc *141*

5.4 Conclusion *147*

6. Etude de l'interaction zinc/α-alumine (0001) par simulation numérique *ab initio* (DFT) 149

6.1 Préambule sur l'aspect de polarité de surface *151*
6.1.1 Classification de Tasker *151*
6.1.2 Compensation de polarité *152*
6.1.3 Polarité des surfaces d'alumine : α (0001) et γ(100) *155*

6.2 De l'adsorption du zinc sur des surfaces sèches d'α-alumine (0001) *161*
6.2.1 Les surfaces nues de l'α-alumine (0001) *162*
6.2.2 Adsorption d'un atome isolé de zinc sur une surface sèche d'α-alumine (0001) *164*
6.2.3 De l'alumine α à l'alumine γ *168*

6.3 De l'adsorption du zinc sur des surfaces hydroxylées..... *170*
6.3.1 Adsorption du zinc sur une surface neutre d'α-alumine (0001) hydroxylée.……..170
6.3.2 Adsorption du zinc sur la surface d'α-alumine (0001) polaire (3O) hydrogénée.…….173
6.3.3 Stabilité thermodynamique relative des différentes configurations..... 176

6.4 Extension de l'étude à d'autres métaux..... *179*
6.4.1 Interaction des métaux avec les surfaces sèches d'alumine 179
6.4.2 Adsorption sur des surfaces hydroxylées 184
6.4.3 Domaines de stabilité 187

6.5 Des atomes isolés aux interfaces *190*
6.5.1 Préliminaires: Construction de l'interface 191
6.5.2 Des énergies d'adsorption aux énergies de séparation 192
6.5.3 Identification de la zone de séparation 193
6.5.4 Influence d'une couche interfaciale de titane sur le profil d'énergie de séparation 195

6.6 Conclusion *198*

6.7 Discussion : entre théorie et expériences..... *199*

7. Conclusion générale.....201

Résumé……206

Bibliographie…… 208

Chapitre 1

Introduction générale

Dans le contexte actuel de réchauffement climatique et de crise financière, le degré d'exigence de l'industrie automobile pousse les sidérurgistes à innover perpétuellement sur les nuances d'acier à destination des carrosseries automobiles. Il s'agit d'améliorer la sécurité passive des véhicules tout en limitant la masse, la consommation d'énergie et l'émission de CO_2. Afin de répondre à ces besoins, les industriels développent de nouvelles gammes d'aciers enrichies en éléments d'alliage (Al, Si, Mn,…) dits à 'haute limite élastique'. Cependant, ces nouveaux aciers ne dérogent pas au processus de galvanisation en continu qui consiste à immerger la tôle dans un bain de zinc en fusion afin de lui apporter une protection contre la corrosion et lui conférer un aspect de surface satisfaisant les impératifs des traitements ultérieurs (mise en peinture,…).

Avant cette protection galvanique, la brame d'acier issue de la coulée continue subit des laminages successifs, à chaud et à froid, pour réduire son épaisseur. Après ces étapes, il est nécessaire de recuire la bande d'acier fortement écrouie à la sortie du laminage à froid. Ce recuit de recristallisation régénère la structure cristalline du métal qui recouvre ainsi une certaine ductilité. Le deuxième rôle de ce recuit qui s'opère dans des conditions réductrices (atmosphère composée de 95% N_2- 5% H_2 en volume) a pour but d'éliminer par réduction les oxydes de fer présents en surface. En effet, afin de maximiser la mouillabilité à l'interface zinc-fer, la tôle doit présenter une surface propre, exempte de tous oxydes et défauts.

Néanmoins, lors de ce recuit, des éléments d'alliage (Al, Si, Mn,…) viennent ségréger en surface et forment des ilots, voire des films d'oxydes couvrants, simples ou complexes (SiO_2, Al_2O_3, Mn_2SiO_4, …). La protection de la tôle contre la corrosion qui se finalise par son immersion dans le bain de zinc en fusion, est alors dégradée, du fait de la mauvaise mouillabilité et faible adhésion entre le zinc et les oxydes à grandes bandes interdites. La couche de galvanisation n'est pas uniforme sur la surface ce qui génère des défauts ponctuels, sites préférentiels de corrosion. La qualité ainsi dégradée de l'acier nuit aux étapes ou procédés ultérieurs (emboutissage, mise en peinture,..) auxquels est soumise la tôle.

L'objectif de cette étude est donc de cibler les voies d'amélioration de la mouillabilité à l'interface zinc/oxydes, aussi bien au niveau de la formation des oxydes que du dépôt de zinc. Afin de caractériser des tendances de mouillage avec le maximum de rigueur, cette thèse se concentrera sur le cas modèle de l'interface Zinc/α-alumine (0001) en combinant simulations numériques *ab initio* et expériences. L'intérêt de l'orientation (0001) de l'α-alumine réside dans la multiplicité des terminaisons de surface possibles. En effet, suivant le plan de clivage, la terminaison de surface peut exposer un caractère polaire ou non. Intrinsèquement instables, les surfaces polaires non compensées ne peuvent pas exister à l'état libre mais elles peuvent être stabilisées dans des conditions qui sont réglées par les potentiels chimiques du milieu environnant. Parmi les nombreux facteurs susceptibles de modifier l'énergie de séparation zinc/alumine, citons les groupements hydroxyles de surface de l'oxyde, les lacunes, les éléments substitués ou interstitiels, l'oxydation du métal au voisinage de l'interface. La réactivité à l'interface zinc/alumine est très sensible à l'environnement et peut donc être pilotée à partir des potentiels chimiques. L'étude s'attachera à explorer trois directions: la terminaison de la surface du monocristal α-Al_2O_3(0001), l'influence de l'hydroxylation de surface ainsi que la présence d'une couche interfaciale Zn // X //Al_2O_3.

La rédaction de cette thèse s'articule autour de six chapitres.

Les chapitres deux et trois présentent l'ensemble des outils et méthodes utilisés au cours de ce travail pour caractériser l'interaction entre le zinc et l'alumine. Tout d'abord, le bâti ultravide et les techniques d'analyses de surface seront décrits: (i) La spectroscopie de photoémission-X, permettant d'identifier la nature chimique des éléments présents en surface, (ii) la spectroscopie de réflectivité différentielle de surface (SDRS) caractérisant la morphologie des agrégats de zinc sur la surface, (iii) la spectroscopie de désorption thermique programmée en température donnant accès à des paramètres cinétiques (vitesse de désorption,…) et énergétiques (énergie d'activation de désorption…) des agrégats. Concernant la partie théorique, elle se focalisera sur la présentation des principes de calculs de la méthode *ab inito* utilisée : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). S'en suivra une présentation du logiciel de calcul, VASP, et des choix des paramètres de simulation.

Le quatrième chapitre introduira le procédé de galvanisation à chaud en continu et les aspects de protection galvanique contre la corrosion. Un état de l'art portant sur les études du phénomène d'oxydation sélective des aciers ferritiques sera dressé à partir d'une synthèse bibliographique des mécanismes de germination-croissance des éléments d'alliage lors du

recuit de recristallisation. Les expériences menées sur le site d'ArcelorMittal Research de Maizières-les-Metz, ayant pour but de former un film d'oxyde couvrant, à partir d'alliages modèles fer-aluminium (Fe-Al), seront présentées. Dans un premier temps, le choix des alliages, le mode de préparation des échantillons, et les protocoles de recuits seront exposés. Il s'agira ensuite de caractériser le film d'oxyde formé après le recuit : (i) la photoémission X (XPS) caractérisera la nature des oxydes de surface, le taux de couverture (ii) la microscopie électronique à balayage (MEB) permettra de remonter à la morphologie de surface, (iii) la microscopie électronique en transmission rendra possible l'identification de la nature et de l'état cristallin du film d'oxyde de surface.

Le suivi de la croissance d'un dépôt de zinc sur un monocristal d'α-Al_2O_3(0001) sera abordé dans le chapitre cinq. Les effets de l'état de surface de l'alumine, des reconstructions de surface, de la température du substrat, de l'hydroxylation, et du potentiel chimique de l'oxygène seront étudiés. En premier lieu, il s'agira de mettre en évidence l'identification des états d'oxydation du zinc à partir des spectres de photoémission X. La technique de réflectivité différentielle de surface (SDRS) permettra ensuite de mettre en lumière la morphologie des particules et ainsi définir les tendances de mouillage en fonction de l'état du substrat. Enfin, la stabilité thermique du dépôt et l'énergie d'activation de désorption à partir des particules seront étudiées à l'aide de la spectrométrie de masse de désorption thermique programmée.

Un sixième chapitre s'attachera, à l'aide d'une approche théorique, à déterminer les mécanismes responsables de la force d'adhésion à l'interface et de prévoir les conditions expérimentales qui permettent de la piloter. Dans un premier temps, la force d'interaction sera caractérisée par les valeurs d'énergies d'adsorption d'atomes isolés de zinc, en fonction de l'état de surface de l'α-alumine (0001) (nature du plan terminal) et des variations des potentiels chimiques d'oxygène et d'hydrogène. A cet effet, une étude comparative sur les tendances d'adsorption du zinc sur les alumines alpha (α) et gamma (γ) sera menée. La suite de l'étude se focalisera exclusivement sur l'α-alumine (0001) pour laquelle l'adsorption d'atomes isolés sera développée au-delà du zinc en considérant une partie de la série de métaux de transition et les cas particulier des alcalins et alcalino-terreux (Li et Mg).

Une deuxième partie permettra d'aller au-delà des premiers stades de croissance, en s'attachant à l'étude d'interaction (et d'adhésion) aux interfaces zinc/Al_2O_3 entre deux matériaux massifs. L'objectif premier étant de rendre ces interfaces plus résistantes, l'étude se

focalisera sur les caractéristiques d’adhésion, en n'accordant qu’une importance secondaire à leur stabilité thermodynamique. Elle débutera par une identification des zones les moins fortement liées, puis quantifiera l’effet des modifications de la zone interfaciale sur le profil d’adhésion. En particulier, il s’agira de mettre en évidence l’influence de la présence d’une couche interfaciale d’un métal sur l’adhésion zinc/alumine ; le choix de la nature de cette dernière étant guidé par les résultats issus de la première partie.

Chapitre 2

Outils d'analyse d'interfaces zinc / α-Al_2O_3(0001)

2.1 Le bâti ultra vide et les échantillons 6
2.1.1 Le bâti ultra vide 6
2.1.2 La surface α-Al_2O_3(0001) et ses reconstructions 8
2.1.3 La préparation des échantillons 11
2.1.4 L'hydroxylation de l'alumine 12

2.2 La spectroscopie de photoémission X (XPS) 15
2.2.1 Principe 16
2.2.2 Montage expérimental 17
2.2.3 Paramètres caractéristiques des raies de photoémission 18
2.2.4 Quantification 20

2.3 La spectroscopie de réflectivité différentielle de surface 21
2.3.1 Principe général 21
2.3.2 Montage expérimental 22
2.3.3 Sphère et spéroïde tronqués 25
2.3.4 Modes propres de polarisation et inversion des spectres optiques 30
2.3.5 Le comportement diélectrique du zinc et de l'alumine 31
2.3.6 Intérêt de la SDRS pour l'étude du mouillage du zinc 33
2.3.7 Le zinc : « plasmonique » sur les transitions interbandes 35
2.3.8 Réponse optique du zinc et lien avec le mode de croissance 40

2.4 La spectrométrie de désorption thermique 43
2.4.1 Principe expérimental 43
2.4.2 Théorie de la désorption thermique 45
2.4.3 Analyse des données 46

Dans cette partie seront présentées uniquement les techniques d'analyses de surface employées au sein de l'INSP, et mises en œuvre dans le cadre de l'étude de la croissance et de l'adhésion du zinc sur monocristaux d'α-alumine (0001).

2.1 Le bâti ultra vide et les échantillons

2.1.1 Le bâti ultra vide

L'ensemble des expériences menées au sein à l'INSP a été effectué dans un bâti ultra-vide *(Figure 2.1)*. Tous les transferts se font à l'aide de cannes magnétiques compatibles avec les porte-échantillon Omicron. L'ensemble est pompé par des pompes ioniques (Varian StarCell) dont les vitesses de pompage sont 500 l/s et 300 l/s, secondées par des sublimateurs de titane et des pompes turbo moléculaires (Pfeiffer, vitesse de pompage 200 l/s) en série avec des pompes à palettes. Après un étuvage de la structure pendant une vingtaine d'heures à 410 K et un dégazage soigneux de l'ensemble des éléments chauffants, la pression résiduelle mesurée par des jauges de type Bayard-Alpert est systématiquement inférieure à 2.10^{-10} mbar.

Le bâti ultra-vide est composé de 4 parties dont seuls les éléments utilisés pendant ce travail seront décrits *(Figure 2.1)* :

- un sas d'introduction rapide des échantillons, pompé grâce à un « by-pass » par la pompe turbomoléculaire de la chambre de préparation. Un « bol » directement relié au sas permet l'exposition des échantillons à des pressions élevées c'est-à-dire au-delà du régime moléculaire ($p > 10^{-4}$ mbar) sans nuire aux conditions ultra-vide des chambres principales grâce à un système de pompage rapide.

- une chambre de préparation dans laquelle s'effectue le dépôt de zinc qui comprend :
    - une cellule d'évaporation de zinc chauffée par effet joule et régulée en température ; tous les dépôts de zinc ont été effectués en portant la cellule à 498 K. Le flux métallique auquel l'échantillon est exposé est donc constant. Il a été estimé à 2,45 Å/min (soit 1,0 MC/min, si une monocouche (MC) de zinc est égale à $1{,}62.10^{15}$ atomes Zn/cm², ce qui correspond à une couche atomique d'orientation basale) d'après la vitesse de croissance du zinc déposé sur ZnO (cf. section [5.2.3]) ;

- un four à bombardement électronique utilisé pour le traitement thermique des échantillons à des températures supérieures à 1500 K (mesure pyrométrique) ;
- un spectromètre de masse rétractable dont la tête est pompée par un groupe turbomoléculaire pour les mesures de désorption thermique (cf. section [2.4]) ;
- un manipulateur (UHV-Design) avec cinq degrés de liberté pouvant chauffer résistivement (1200 K) l'échantillon et le refroidir (100 K) par circulation d'azote liquide. La température est mesurée par un thermocouple de type N mis en en contact par effet ressort sur l'arrière du porte-échantillon ;
- le montage optique de spectroscopie de réflectivité différentielle UV-visible de surface (SDRS) qui permet le suivi *in situ* des évaporations ou des expositions à des gaz (voir description [2.3]). Un logiciel *GranFilm* [Lazzari2002(2)] [Granfilm] a été développé pour le calcul des coefficients de Fresnel pour des couches formées de nanoparticules. Lors des dépôts de zinc, les échantillons d'alumine sont alignés par rapport à l'axe de la mesure optique.

- Une chambre d'analyse blindée µ-métal dédiée aux mesures de spectroscopie de photoélectrons. Elle comprend :
  - un analyseur hémisphérique (EA125 Omicron) comportant cinq channeltrons pour la détection ;
  - une source X non-monochromatée à anticathode Al ($h\nu$ = 1486,6 eV) ou Mg ($h\nu$ = 1253,6 eV) refroidie à l'eau.
  - un diffractomètre d'électrons lents (LEED, Specs) à quatre grilles retardatrices muni d'un canon à électrons à incidence normale ;
  - un manipulateur motorisé cinq axes (UHV Design) pouvant chauffer l'échantillon à 1200 K.

- Un ensemble de lignes de gaz directement connecté aux chambres par l'intermédiaire de vannes de fuite permet l'exposition contrôlée des surfaces soit, dans le cas présent, à de l'oxygène moléculaire ou de la vapeur d'eau. Cette dernière provient d'une réserve dont l'eau est purifiée par des cycles de pompage/refroidissement.

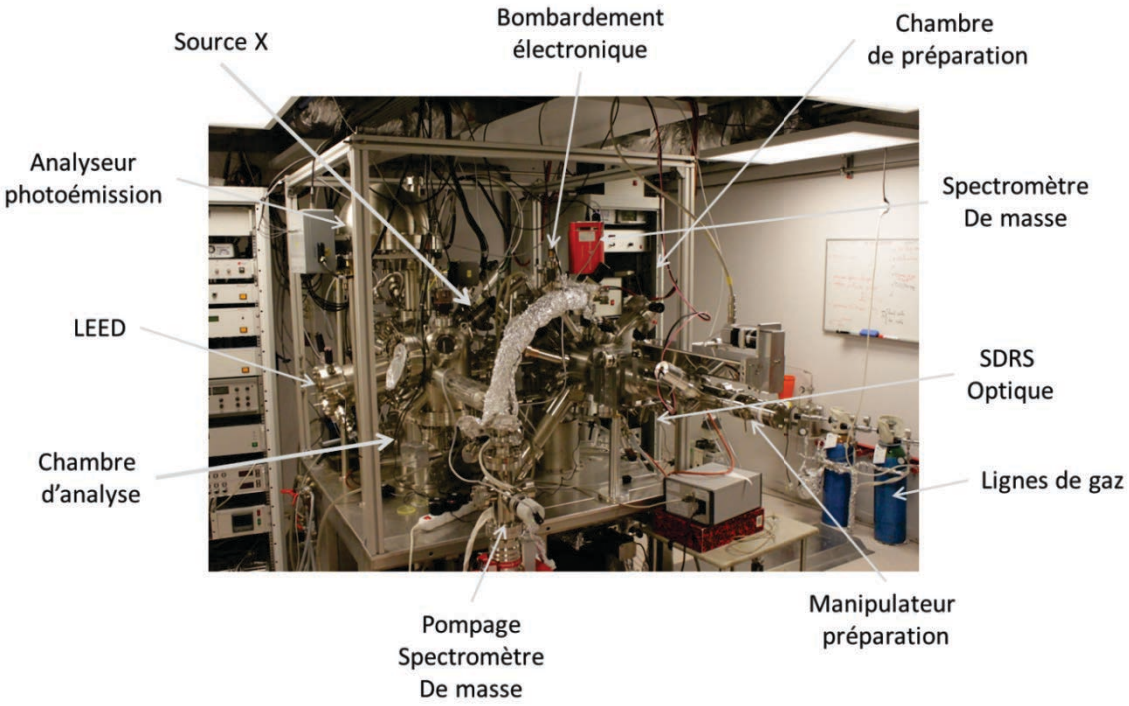


Figure 2.1. Photographie du bâti ultra-vide utilisé. Les éléments essentiels utilisés lors de ce travail sont marqués d'une flèche.

2.1.2 La surface α-Al_2O_3 (0001) et ses reconstructions

Avant de décrire la structure de l'alumine, quelques informations sont à apporter au sujet du zinc. Ce métal, dernier de la série des métaux de transition ([Ar] $3d^{10}$ $4s^2$), cristallise selon un réseau hexagonal compact de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les paramètres de maille valent a = b = 2,66 Å et c = 4,95 Å [Wyckoff1963].

En ce qui concerne l'alumine, il existe de nombreuses variétés d'oxyde d'aluminium :

(i) une phase (α), la plus stable thermodynamiquement [Manassidis1993],

(ii) des phases métastables (η, γ, θ, δ, κ) et amorphes.

Suivant la nature du précurseur utilisé (cristallinité, présence d'impuretés,) et le traitement thermique associé, les domaines de stabilité des différentes alumines et leurs séquences de transformation de phases diffèrent ; chaque transformation est irréversible. A titre d'exemples [Levin1998] :

- Boehmite [γ-AlO(OH)] $\rightarrow$ γ-Al_2O_3 $\rightarrow$ δ-Al_2O_3 $\rightarrow$ θ-Al_2O_3 $\rightarrow$ α-Al_2O_3

  573-773 K **973-1073 K** **1173 -1273 K** **1273-1373 K**

- Bayèrite[α-$Al(OH)_3$] $\rightarrow$ η-Al_2O_3 $\rightarrow$ θ-Al_2O_3 $\rightarrow$ α-Al_2O_3

  473-573 K **873-1073 K** **1273-1373 K**

L'α-alumine, la plus stable, est couramment synthétisée sous forme de cristaux de haute pureté, de structure corindon : groupe d'espace $R\bar{3}c$. Les paramètres de mailles valent a = b = 4,75 Å et c = 12,99 Å [Thompson1987]. Le sous-réseau d'oxygène est décrit par une structure hexagonale compacte selon l'axe $\vec{c}$ [0001] de 18 anions oxygène et de 12 cations aluminium occupant 2/3 des sites octaédriques. Cette maille unitaire contient six unités structurales Al_2O_3. La grande valeur de la bande interdite du matériau, 8,8 eV [French1990], résulte d'un faible recouvrement orbitalaire et d'une forte ionicité.

La découpe d'un cristal suivant un plan cristallographique donné génère par rapport aux positions atomiques de volume un certain nombre de distorsions du réseau, l'orientation polaire étant un cas bien particulier. De plus, les surfaces n'étant pas parfaites, la présence de défauts doit être également considérée (marches, crans, lacunes, impuretés etc...). Il existe trois types de déplacements collectifs conservant la périodicité au réseau bidimensionnel de surface. Ces distorsions de surfaces se produisent afin d'abaisser l'énergie de surface et ainsi modifier la stabilité relative de celles-ci.

- La relaxation traduit un changement d'écartement entre le dernier plan atomique et le plan sous-jacent ; cet effet se propage sur plusieurs plans au voisinage de la surface. La relaxation est dite vers l'intérieur lorsque l'écartement inter-planaire est réduit sinon elle est dite extérieure. Ces effets de relaxation viennent perturber la stabilité relative des différentes faces d'un matériau. Le classement des faces par énergie de surface croissante pour les plans non relaxés donne pour l'alumine :

(10-12) < (11-20) < (10-11) < (0001) < (10-10)

et après relaxation:

(0001) < (11-20) < (10-10) < (10-11)

Cette hiérarchie fournit une des raisons pour laquelle l'orientation (0001) a été étudiée ici. De plus, cette face (0001) de l'alumine a grandement été utilisée comme substrat pour la croissance de films minces de semi-conducteur ou de couches métalliques dans le cadre d'études de catalyseurs modèles [Henrich1992], [Henry1998]. Des études théoriques et expérimentales s'accordent à démontrer que cette surface est terminée par un cation aluminium qui relaxe fortement vers l'intérieur au niveau du plan anionique des atomes d'oxygène [Noguera1993], [Tasker1979]. Une description plus aboutie de cette surface d'alumine sera faite dans la partie [6] « simulation numérique ».

- L'ondulation de surface correspond à une distorsion des plans mixtes, à la fois composés d'anions et de cations, qui vient s'ajouter à la relaxation. Une ondulation de surface se crée suite au déplacement, le plus souvent, des anions vers l'extérieur et des cations vers l'intérieur. Des forces différentes s'exercent sur ces deux types d'ions d'un même plan. Ce phénomène se produit sur toutes les surfaces constituées de plus d'une sorte d'atome.

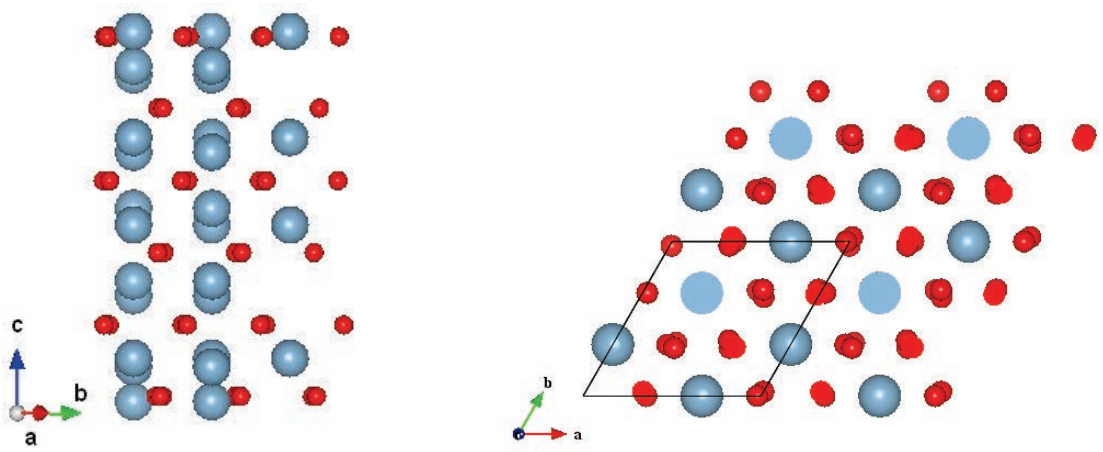
- La reconstruction de surface entraîne une différence de périodicité entre les atomes du plan de surface et ceux des plans sous-jacents. La notation de Wood décrit de combien la maille de surface est multipliée dans les deux directions a et b du cristal ainsi que l'angle de désorientation par rapport à la maille volumique.

L'étude par diffraction des électrons lents (LEED) de la stabilité de l'alumine au cours de traitements thermiques sous vide à températures croissantes met en évidence une succession de reconstructions de surfaces non stœchiométriques induites par un déficit progressif en oxygène [French1970], [Renaud1994], [Renaud1998]:

(1x1) (T < 1280 K) ; (2x2) ; $\left(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}\right)R30°$ (T < 1380 K) ;

$\left(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}\right)R30°$ (T < 1520 K) ; $\left(\sqrt{31} \times \sqrt{31}\right)R \pm 9°$ (T > 1620 K)

La reconstruction la plus déficitaire en oxygène de la série est obtenue à partir de 1620 K et s'accompagne d'un réarrangement de la structure de la maille de surface en [$\left(\sqrt{31} \times \sqrt{31}\right)R \pm 9°$] (clichés LEED *(Figure 2.3.b)*). Cette reconstruction due à la perte des deux derniers plans oxygène correspond à des zones d'empilement compact similaires à deux plans Al(111) engendrant un défaut de périodicité hexagonale [Renaud1994]. Cette interprétation est confirmée par le fait que la même structure est observée lors d'un dépôt de 0,2 monocouches d'aluminium métallique sur la surface d'alumine non reconstruite [French1970], [Vermeersch1995]. La diffraction des rayons X en incidence rasante a montré que cette structure, tournée de ± 9°, est commensurable par rapport au substrat [Renaud1994].



(a) (b)

Figure 2.2. Structure corindon de Al_2O_3 (en bleu les atomes d'aluminium, en rouge les atomes d'oxygène) (a) vue selon l'axe [0001] montrant l'empilement A-B de plans oxygène (b) vue du plan basal (0001) : les atomes foncés sont au premier plan.

2.1.3 La préparation des échantillons

La préparation des surfaces constitue une étape essentielle dans l'optique d'obtenir des expériences reproductibles. Il s'agit de maîtriser la qualité aussi bien cristallographique que chimique des surfaces.

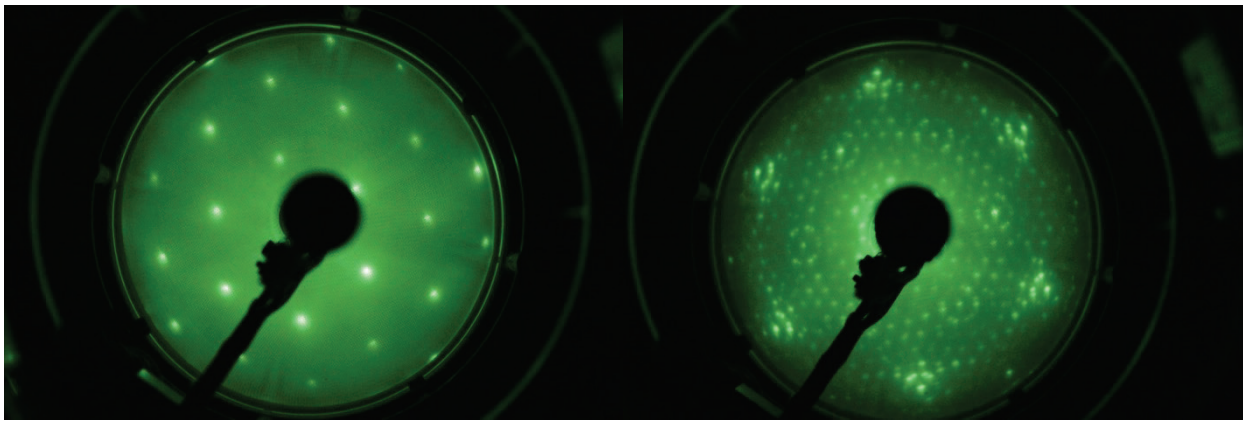
- ***Ex situ***

Les substrats sont des monocristaux d'α-alumine de dimensions (10×10×1) mm^3 fournis par Mateck Gmbh coupés suivant la face basale (0001) avec une erreur de coupe inférieure à 0,5°. Seule une face est polie jusqu'à une rugosité RMS minimale. Ces échantillons sont montés sur une pelle en métal réfractaire (Mo ou Ta) par microsoudure de pattes en Ta. Les pelles sont préalablement nettoyées dans une solution d'eau régale et rincées à l'eau puis éthanol. L'échantillon monté sur son support est ensuite nettoyé par sonication durant 10 à 15 min dans de l'éthanol.

- ***In situ***

L'alumine est chauffée sous ultra-vide, à l'aide d'un four à bombardement électronique, jusqu'à 973 K, puis de l'oxygène moléculaire est introduit dans l'enceinte jusqu'à une pression de 2.10^{-6} mbar. Le recuit du monocristal se poursuit jusqu'à 1473 K avec un palier de

5 min. Un pyromètre à visée laser permet de suivre l'évolution de la température. L'introduction d'oxygène permet d'éliminer les espèces carbonées de surface et de maintenir la stœchiométrie de l'alumine *(Figure 2.3.a)*. A l'inverse, l'obtention de surface totalement reconstruite$\left(\sqrt{31} \times \sqrt{31}\right)R \pm 9°$ s'effectue par recuit sous vide avec un palier de 5 min à 1573 K [French1970], [Renaud1994], [Renaud1998] *(Figure 2.3.b)*. La contamination carbonée et la ségrégation induite d'impuretés de volume (en particulier Ca, K, Si dont la concentration en volume est de l'ordre de la ppm) constatées à la fin des traitements thermiques sont suffisamment faibles pour que les niveaux de cœur correspondants ne donnent pas de signaux appréciables en photoémission, ce qui correspond à moins de 1% de monocouche. La qualité cristallographique est jugée au travers du cliché de diffraction d'électrons lents (LEED) *(Figure 2.3)*; une surface de qualité présente des clichés laissant apparaitre des taches fines bien contrastées attestant d'un bon ordre cristallin sur l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence du faisceau électronique (50 Å environ).



(a) (b)

Figure 2.3. Clichés LEED typique d'une surface d'alumine (0001) (a) non reconstruite (1×1) (E= 160 eV) et (b) reconstruite en [$\left(\sqrt{\mathbf{31}} \times \sqrt{\mathbf{31}}\right)\boldsymbol{R} \pm \mathbf{9}°$] (E= 110 eV).

2.1.4 L'hydroxylation de l'alumine

La surface de l'alumine α-Al_2O_3 (0001) adsorbe dissociativement la molécule d'eau [Coustet1994], [Nygren1997], [Hass1998], [Nelson1998], [Elam1998], [DiFelice1999], [Tepesch2000], [Wang2000]. Le calcul *ab initio* a montré que la molécule d'eau adsorbée moléculairement sur une surface stœchiométrique d'alumine est métastable [Hass1998]. L'eau se dissocie spontanément en formant deux types de groupement hydroxyles de surface,

les uns qui résultent de la dissociation des molécules d'eau et qui se lient aux éléments aluminium terminaux et les autres qui sont formés par l'adsorption des protons sur les oxygènes terminaux de la surface de l'alumine [Hass1998], [Hass2000], [Wittbrodt1998] :

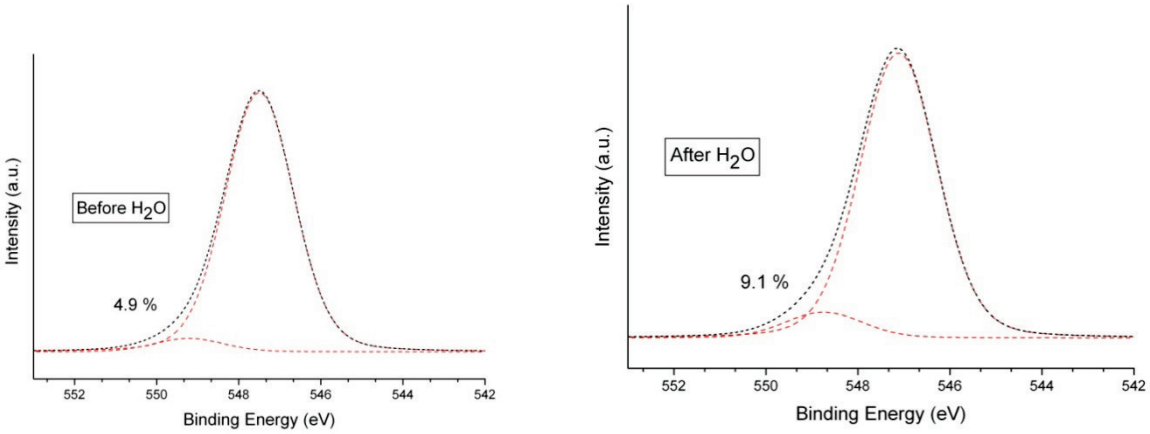
$$H_2O + Al_{surface} + O_{surface} \rightarrow Al_{surface} - OH + O_{surface} - H \qquad Eq.(2.1)$$

Après une première mise en évidence par HREELS [Coustet1994], les groupements hydroxyles de la surface de l'alumine stœchiométrique ont été caractérisés expérimentalement par photoémission [Liu1998] et, de manière indirecte, par désorption thermique [Nelson1998], [Elam1998]. De plus, le déplacement de l'hydrogène des groupements OH par des ad-atomes métalliques a été fréquemment observé [Kelber2000], [Niu2000], [Lazzari2002], [Chambers2002], [Lazzari2005], [Fu2006].

L'adsorption dissociative de l'eau sur la surface α-Al_2O_3(0001) requiert une exposition à de fortes pressions qui sont au-delà des limites de Knudsen. Un modèle cinétique rend compte de l'évolution du taux de couverture en fonction des pressions et des expositions [Elam1998]. Lors du présent travail, la surface a pu être hydroxylée dans le sas haute pression qui est relié à la chambre de préparation du bâti UHV par exposition de l'alumine à des pressions de vapeur d'eau supérieures à 1000 Pa. Cependant, malgré toutes les précautions prises pour purifier l'eau utilisée lors de cette expérience, cette technique a l'inconvénient d'entraîner de manière systématique la contamination de la surface de l'alumine par plusieurs dixièmes de monocouche de carbone. Finalement, la méthode choisie consiste à hydroxyler la surface en condensant l'eau en multicouche dans les conditions de l'ultra-vide sur la surface maintenue à 100 K (la condensation a lieu au-dessous de 150 K), puis en laissant cette couche se désorber [Coustet1994]**.** Avant la désorption de la multicouche d'eau, l'agitation thermique à l'interface avec l'alumine produit une pression équivalente suffisante pour conduire à l'adsorption dissociative des molécules d'eau. La surface ainsi hydroxylée est exempte de pollution carbonée. Le taux de couverture obtenu par cette méthode est estimé à 5×10^{14} $OH.cm^{-2}$ par l'analyse de l'aire sous le pic, résultant du déplacement chimique du niveau O 1s associé aux groupements OH [Coustet1994] *(Figure 2.4.b)*. La valeur est en parfait accord avec le taux de couverture – là aussi de 5×10^{14} $OH.cm^{-2}$ – qui a été mesuré à saturation, par désorption thermique, pour des expositions de l'ordre de 10^6 Pa.s sous des pressions proches de 100 Pa [Elam1998]. Une telle couverture est très proche de celle des atomes d'aluminium de surface de la terminaison stable de α-Al_2O_3(0001), soit $5{,}1\times10^{14}$ $Al.cm^{-2}$. Compte tenu de la réaction de dissociation de l'eau à la surface de l'alumine *(Eq.2.1)*, cela signifie que seul un

atome de surface d'alumine sur deux est le siège d'une réaction de dissociation, sans que l'on explique pourquoi [Elam1998].

L'existence de la surface α-Al_2O_3(0001) totalement déshydroxylée est débattue. Par désorption thermique sous ultra-vide, George *et al.* observent que l'eau est totalement désorbée à 700 K [Nelson1998], [Elam1998] en accord avec Fu *et al.* qui, par analyse XPS, estiment que les groupements OH sont éliminés de la surface à 770 K sous ultra vide [Fu2006]. Par une approche DFT, Lodziana *et al* .prévoient la désorption des hydroxyles adsorbés, sur une surface stœchiométrique α-Al_2O_3(0001), à 350 K [Lodziana2003]. Cette température inférieure à l'observation est expliquée par la présence de défauts de surface. Ainsi, une augmentation de la densité de défauts élargit l'intervalle de température dans lequel la désorption prend place [Nelson1998]. Cependant, Ahn et Rabalais ont démontré par rétrodiffusion d'ions He la présence d'atomes d'hydrogène résiduels à la surface α-Al_2O_3(0001) après recuit à 1370 K sous ultra-vide [Ahn1997]. Et il est notable qu'un déplacement chimique du niveau O 1s similaire à celui dû aux groupements OH (1,6 ± 0,1 eV) subsiste après ce même recuit sous vide [Lazzari2005], [Fu2006], comme observé *figure 2.4.a*. Attribué par certains auteurs à des hydroxyles résiduels [Lazzari2005], ce déplacement chimique peut aussi provenir d'une relaxation superficielle [Fu2006]. L'élimination de ce déplacement chimique par bombardement électronique [Elam1998], bombardement ionique [Kelber2000], [Niu2000] ou par dépôt de métaux de transition [Lazzari2005], [Fu2006], ne permet pas de trancher sur son origine. Dans la suite de ce manuscrit, cette question est laissée de côté. Les surfaces α-Al_2O_3(0001) hydroxylées sont préparées par désorption d'une multicouche d'eau adsorbée à 100 K, suivant la méthode exposée plus haut *(Figure2.4)*. Enfin, l'analyse des spectres de photoémission O1s pour la surface reconstruite ne permet pas de mettre en évidence la présence d'un épaulement du pic après hydroxylation.



(a) (b)

Figure 2.4. Spectres de photoémission du niveau de cœur O 1s avant (a) et après (b) hydroxylation d'une surface Al_2O_3(0001) non reconstruite (émission normale à la surface). L'hydroxylation entraine un accroissement de l'intensité de l'épaulement qui est observé à 1,6 eV par rapport à la composante de volume.

2.2 La spectroscopie de photoémission X (XPS)

La photoémission X, développée à partir de la fin des années 1950 par l'équipe du Pr. K. Siegbahn, repose sur la détermination de l'énergie de liaison des électrons des atomes par effet photoélectrique sous l'irradiation d'une raie X monochromatique. L'intérêt suscité par cette technique réside dans la variation des énergies de liaison en fonction de la nature et de l'environnement chimique et du degré d'oxydation des atomes photo-ionisés. D'où le nom de photoémission X (XPS) ou ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis). L'interaction du rayonnement X avec la matière libère des électrons issus des niveaux atomiques profonds qui sont, pour une part, émis sans perte d'énergie *(Figure 2.5)*. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique supérieure au travail de sortie du matériau peuvent être émis dans le vide. Les énergies des niveaux électroniques caractérisent les atomes émetteurs. Les modifications de ces énergies en fonction de l'environnement – les déplacements chimiques – permettent de déterminer l'état chimique des éléments analysés. Aux énergies considérées, qui sont comprises entre quelques dizaines et un millier d'électron-volts, le libre parcours moyen élastique des électrons dans les solides est de l'ordre de la fraction de nanomètre à quelques nanomètres. Ainsi les électrons qui contribuent au signal ne proviennent que d'une mince couche superficielle dont l'épaisseur est de l'ordre du libre parcours moyen. De ce fait, la spectrométrie de photoémission X est une méthode d'analyse de surface qui permet de

quantifier, au-delà de l'analyse chimique, les profils en concentration et l'épaisseur des couches.

2.2.1 Principe

L'absorption d'un photon d'énergie hυ par un atome conduit à la photoémission des électrons qui sont susceptibles d'être émis avec une énergie cinétique positive, énergie définie par *(Eq.2.2)* :

$$E_c = h\upsilon - E_b - W \qquad \textit{Eq.(2.2)}$$

où E_c est l'énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté, hυ l'énergie du photon incident, E_b l'énergie de liaison de l'électron et W l'énergie nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matériau – vide (travail de sortie). W et hν étant préalablement connus, l'analyse en énergie cinétique des photoélectrons permet de remonter à leur énergie de liaison. Le spectre d'énergie des électrons à leur sortie de l'échantillon présente une coupure à la valeur de E_c égale au travail de sortie sur un fond continu croissant d'électrons secondaires.

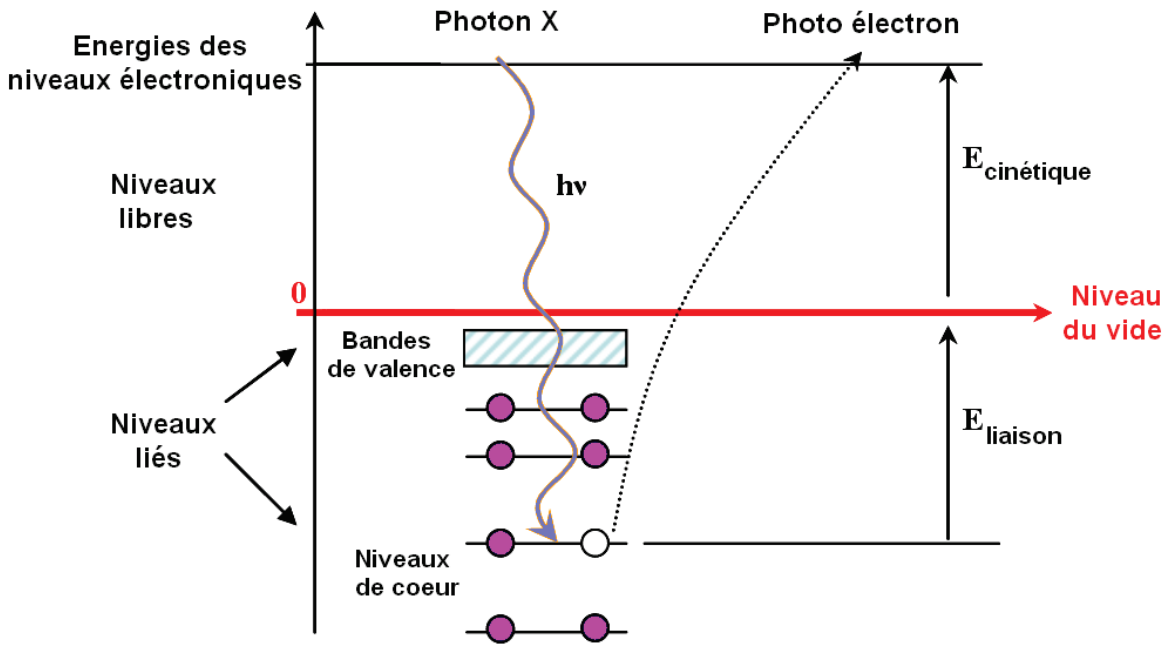


Figure 2.5. Schéma de principe de la spectroscopie de photoémission.

L'atome ionisé peut relaxer suivant deux processus concurrentiels, soit par l'émission d'un photon X caractéristique, soit par l'émission d'un électron Auger. Issu d'un processus à

trois niveaux, l'électron Auger présente, à la sortie de l'échantillon, une énergie cinétique donnée par :

$$E_{c,Auger} = E_{b,X} - E_{b,Y} - E_{b,Y'} - W \qquad \textit{Eq.(2.3)}$$

$E_{b,X}$ est le niveau d'excitation primaire, $E_{b,X}$ le niveau d'origine de la transition, $E_{b,X}$ celui d'origine de l'électron Auger et W le travail de sortie. Les transitions Auger sont dénommées en fonction des trois niveaux impliqués : XYY'. La transition est indépendante du type d'excitation qui a formé le trou initial sur le niveau X. Pour les mêmes raisons qu'en photoémission, la spectroscopie Auger est une technique d'analyse de surface. Les raies Auger se distinguent des pics des photoélectrons par leur largeur plus grande et par le fait que leur position en énergie est indépendante de l'énergie du rayonnement X incident. La combinaison de l'énergie cinétique d'une transition Auger et de l'énergie de liaison d'un niveau de cœur permet de déterminer le paramètre Auger et de s'affranchir des effets de charge [cf. 5.1.4]. Le calcul de ce paramètre est souvent fondé sur les raies les plus intenses, ce qui donne pour le zinc :

$$\alpha = E_{cinétique}(ZnLMM) + E_{liason}(Zn2p_{3/2}) \qquad \textit{Eq.(2.4)}$$

Typiquement, la valeur du paramètre Auger est de 2013,9 eV pour le zinc métallique et 2009,8 eV pour le zinc oxydé [Naumkin2012] (cf. [5]).

2.2.2 Montage expérimental

La source d'excitation X est une anticathode duale Mg/Al sans monochromateur. Les raies d'émission Kα principales de Mg et Al sont respectivement de 1253,6 et 1486,6 eV. L'analyseur est un hémisphère de 125 mm de rayon (EA 125 Omicron) précédé d'une optique électrostatique offrant différentes conditions de focalisation et de magnification. La zone analysée et en partie la résolution peuvent être fixées par des séries de fentes en entrée de l'analyseur et devant les détecteurs (cinq channeltrons). Le travail de sortie de l'analyseur est préalablement calibré sur une référence (raie Ag 3d). L'énergie de passage a été fixée à 50 ou 20 eV suivant les résolutions et taux de comptage voulus. Aucun système de compensation de charges n'a été utilisé lors de ce travail sur l'alumine isolante.

2.2.3 Paramètres caractéristiques des raies de photoémission

Un spectre de photoémission est composé des raies caractéristiques des éléments présents dans les couches superficielles du solide analysé *(Figure 5.1)*. Chaque pic est caractérisé par plusieurs paramètres [Briggs1983]:

- Sa position absolue qui dépend de l'environnement chimique de l'atome. Par exemple, l'énergie de liaison de l'oxygène O 1s varie en fonction de la nature des atomes voisins de l'oxygène impliqués dans la liaison *(Figure 2.6)*.

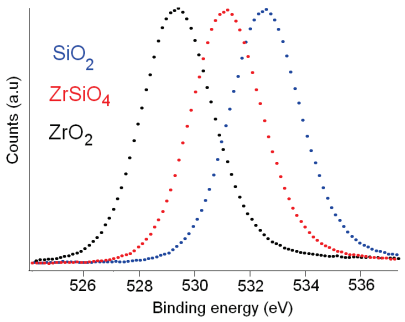


Figure 2.6. Spectres de photoémission du niveau O1s pour SiO_2, ZrO_2 et $ZrSiO_4$ [Handbook].

- L'écart « spin-orbite », en particulier pour les niveaux 2p et 3d
- L'asymétrie du profil de raies, dans le cas des métaux
- La largeur ΔE_{exp}à mi-hauteur du pic, en particulier pour les niveaux s ; celle-ci est caractérisée par une relation qui fait intervenir des contributions gaussiennes et lorentziennes :

$$\Delta E_{exp}^2 = \Delta E_S^2 + \Delta E_n^2 + \Delta E_a^2 + \text{échantillon} \qquad \textit{Eq.(2.5)}$$

avec

- ΔE_S : la largeur lorentzienne de la raie d'émission X qui dépend de la source X utilisée :

	hv	Largeur de la raie (lorentzienne)
Mg Kα	1253,6 eV	0,7 eV
Al Kα	1486,6 eV	0,85 eV

- ΔE_n : la largeur naturelle lorentzienne de la distribution des électrons due à la durée de vie du trou,

- ΔE_a : la résolution de l'analyseur (contribution essentiellement gaussienne) qui dépend de l'énergie de passage de l'analyseur et des fentes d'entrées,

$$\Delta E_a = E_p\left(\frac{d}{2R_0} + \alpha^2\right) \qquad \textit{Eq.(2.6)}$$

R_0 : rayon de courbure moyen de l'hémisphère de l'analyseur
E_p : énergie de passage
α: demi angle formé par les électrons entrant dans l'analyseur
d : largeur de la fente d'entrée

- ΔE_{ech} : la contribution de l'échantillon.

L'analyse a été faite systématiquement en décrivant les pics comme des convolutions de fonctions lorentzienne et gaussienne.

- Le fond continu dû aux électrons secondaires qui subissent des collisions inélastiques. Il est important de bien prendre en compte ce fond continu qui influe en particulier sur le calcul de l'aire totale des pics et donc sur le calcul des épaisseurs. Dans ce travail, une combinaison d'un fond de Shirley et d'un polynôme d'ordre 3 a été utilisée. Ils permettent de décrire respectivement les contributions des électrons secondaires à basses énergies cinétiques et un fond dont l'intensité est proportionnelle à l'intégrale du signal du niveau de cœur pour toutes les énergies cinétiques supérieures à une valeur donnée [Shirley1972].

- L'intensité intégrée d'un niveau de cœur pour un substrat semi-infini s'exprime suivant [Briggs1983]:

Eq.(2.7)

$$I_A = \sigma_A D_A \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \int_{x=-\infty}^{x=\infty} \int_{y=-\infty}^{y=\infty} J_A(xy) T(x,y,\gamma,\varphi,E_A).N_A\lambda_A.\cos(\theta)\, dxdyd\varphi d\gamma$$

avec :

- σ_A(hν) : section efficace d'ionisation du niveau A, pour les photons d'énergie hν ;
- $D_{(E_A)}$: efficacité du spectromètre à détecter les photoélectrons A ;
- $L_A(\gamma)$: distribution angulaire des photoélectrons A ;
- $J_A(xy)$: intensité du flux de photons ;
- $T(x,y,\gamma,\varphi,E_A)$: fonction de transmission de l'analyseur.
- $N_A\ (xyz)$: densité surfacique d'atomes ;
- λ : libre parcours moyen ;

- θ l'angle d'émission par rapport à la normale ;
- x, y, γ, φ : les coordonnées sur la surface et les angles de collection.

Les quantités sont bien souvent supposées indépendantes des coordonnées spatiales ce qui simplifie grandement le calcul.

2.2.4 Quantification

Pour un dépôt sur une surface, l'intégration des pics de photoémission permet de donner une estimation de la quantité de matière. Pour une couche continue C d'épaisseur d sur un substrat S, le rapport d'intensité entre une raie provenant du substrat et une raie provenant de la couche est donné par :

$$\frac{I_C}{I_S} = \frac{T_c N_C \sigma_C \lambda_C^C}{T_s N_S \sigma_S \lambda_S^S} \frac{1 - exp\left(-d/\lambda_C^C cos\theta\right)}{exp(-d/\lambda_S^C cos\theta)} \qquad \textit{Eq.(2.8)}$$

λ_i^j désigne le libre parcours moyen, dans un matériau j, d'un photoélectron d'énergie cinétique correspondant à la raie i. σ_i représente la section efficace de photo-ionisation de la raie i, N_i la concentration atomique de l'élément i, θ l'angle entre le détecteur et la normale de l'échantillon et T_i la fonction de transmission de l'analyseur. La profondeur sondée est proportionnelle à λ cosθ, ce qui indique que l'émission collectée suivant un angle rasant est plus sensible à l'extrême surface du solide. Le numérateur de l'expression précédente *(Eq.2.8)* correspond au signal émis par la couche et le dénominateur à celui du substrat atténué par la couche. L'équation est résolue numériquement par dichotomie pour obtenir l'épaisseur. Ce modèle a été utilisé pour déterminer les épaisseurs de zinc déposées sur un monocristal d'alumine à partir des pics caractéristiques du dépôt Zn 2p et du substrat Al 2s. La fonction de transmission de l'analyseur utilisée (EA125 Omicron) a été prise inversement proportionnelle à l'énergie cinétique de la raie considérée, comme calculé et déterminé expérimentalement [Ruffieux2000]. Les valeurs utilisées [Naumkin2012] sont rassemblées dans le *tableau 2.1*.

Il est possible de dériver des expressions similaires pour des morphologies d'îlots (galettes, hémisphères) dans la mesure où celles-ci sont connues, au moins en premier lieu le taux de couverture de la surface. Au vu des incertitudes inhérentes en particulier aux libres parcours moyen, il a été choisi dans ce travail d'utiliser le modèle de la couche mince continue.

Niveau de cœur	Zn 2p	Al 2s
Section efficace (a.u)	0,6057	0,015
Energie cinétique (eV)	1100	200
Libre parcours moyen (Å)	$\lambda_S^S = 23$	$\lambda_a^S = 6 / \lambda_S^a = 18{,}7$
Densité atomique (mol. cm^{-3})	0,109	0,078

Tableau 2.1. Paramètres utilisés pour l'analyse quantitative des épaisseurs des couches de zinc supportés sur alumine.

2.3 La spectroscopie de réflectivité différentielle de surface (SDRS)

2.3.1 Principe général

La technique de spectroscopie de réflectivité différentielle de surface (SDRS : Surface Differential Reflectivity Spectroscopy) est une technique d'optique linéaire parfaitement adaptée à l'étude *in situ* et en temps réel de la croissance Volmer-Weber d'un film mince métallique sur un substrat d'oxyde. Contrairement aux spectroscopies électroniques, en tant que technique « photon in » - « photon-out », elle est exempte d'effets de charge. Elle consiste à enregistrer la variation relative du coefficient de réflexion, lors d'une modulation du comportement diélectrique de la surface, due à une adsorption, à la croissance d'un film mince, à une variation de température ou au comportement de la sous-surface (zone de charge d'espace dans un semi-conducteur) etc... Si R_0 est le coefficient de réflexion en intensité de la surface non modifiée et R celui de la surface modifiée, alors le signal de réflectivité différentielle est défini par :

$$\frac{\Delta R}{R}(\omega) = \frac{R(\omega) - R_0(\omega)}{R_0(\omega)} \qquad \textit{Eq.(2.9)}$$

La normalisation permet d'éliminer expérimentalement, pour chaque fréquence ω, le spectre d'émission de la lampe, les transmissions de toutes les optiques et la réponse du détecteur qui sont inconnus. Bien qu'il soit techniquement possible de mesurer en permanence la référence sur le substrat, le montage employé lors de ce travail utilise le signal avant évaporation comme référence. Il est alors nécessaire d'être vigilant sur la stabilité dans le temps de la chaîne de mesure. Dans le cas d'un dépôt métal/oxyde, le signal SDRS peut être sensible à une fraction de monocouche en raison du fort contraste de constante

diélectrique entre les deux matériaux et de la faible valeur du coefficient de réflexion du substrat, en particulier en polarisation *p* pour un angle d'incidence près de l'angle de Brewster du substrat. La contrepartie à l'exaltation du signal de SDRS est alors la dégradation du rapport signal sur bruit.

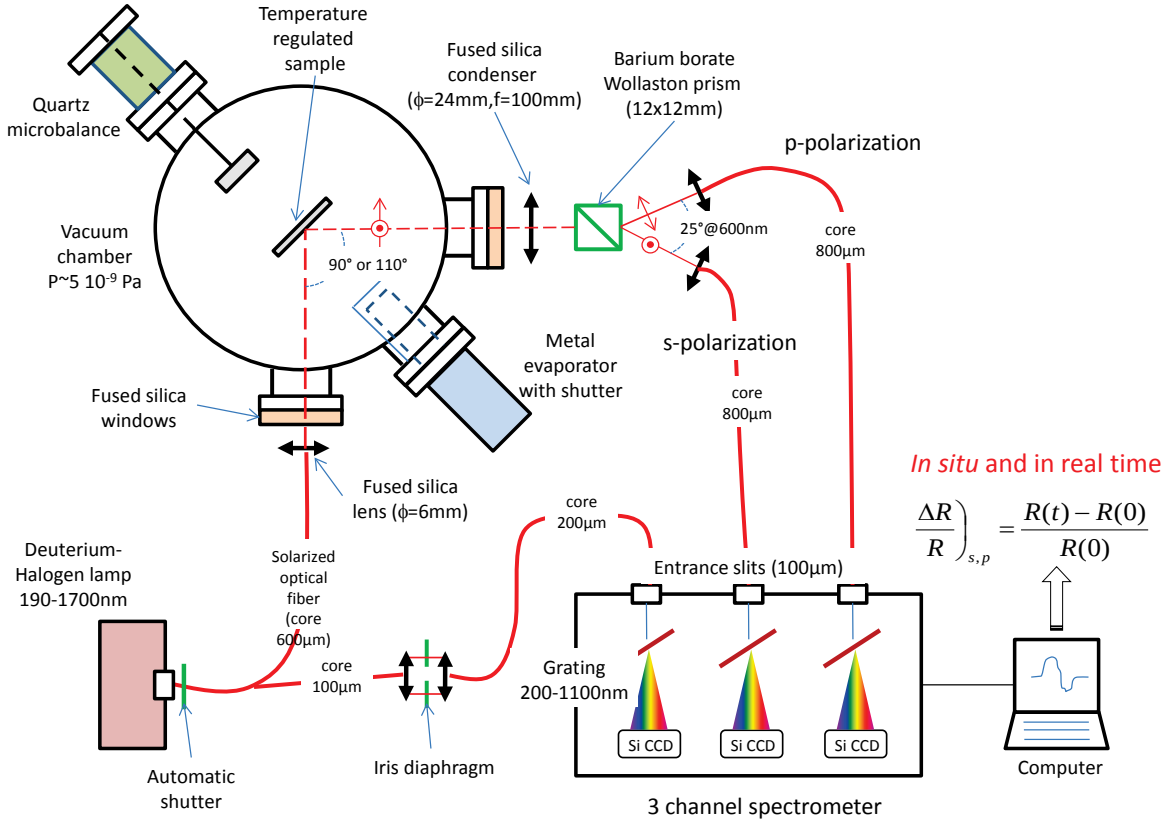
Dans les nanoparticules métalliques en croissance, le champ électrique de l'onde incidente excite les résonances plasmon, c'est-à-dire les vibrations collectives du gaz électronique. Dans des objets de taille finie et plus petits que la longueur d'onde λ, la force de rappel provient des charges nucléaires et du fait que les électrons ne peuvent pas se délocaliser bien au-delà du fond continu de charges positives. Les oscillations sont amorties par tous types de phénomènes induisant un déphasage entre le champ électrique incident et la vibration électronique. Ces derniers sont pris en compte dans la partie imaginaire de la constante diélectrique du métal. La lumière est alors absorbée. En particulier pour les métaux nobles tels que l'argent, l'or ou le cuivre, les résonances plasmon sont très franches, contrairement aux métaux de transition pour lesquels les transitions inter-bandes élargissent les structures observées expérimentalement. Comme on le verra par la suite, le comportement diélectrique du zinc est en fait intermédiaire. Les positions en énergie et les intensités des adsorptions plasmon dépendent de la forme des particules et, en premier chef, de leur rapport d'aspect au travers du facteur de dépolarisation. C'est de là que vient la possibilité de faire des mesures indirectes de mouillage. L'essentiel de la physique peut être compris au travers de l'exemple simple de l'électrostatique du sphéroïde non supporté [Kreibig1995]. La différence en énergie des deux modes d'excitation dipolaire suivant les deux axes principaux dépend, au travers du facteur de dépolarisation, du rapport d'aspect de l'objet. L'effet du substrat est de simplement décaler les fréquences vers le rouge. L'explication réside dans l'effet du dipôle image qui crée un champ local supplémentaire qui s'ajoute au champ électrique excitateur. Le même raisonnement conduit à un décalage du dipôle parallèle vers le rouge et perpendiculaire vers le bleu sous l'effet du couplage électrostatique dans une collection de particules.

2.3.2 Montage expérimental

Le montage expérimental [Lazzari2014] *(Figure 2.7)* a été spécialement conçu pour enregistrer simultanément les signaux dus aux deux états de polarisation *s* et *p* de la lumière qui correspondent aux deux états propres de réflexion sur la surface. En polarisation *p* (respectivement *s*), le champ électrique de l'onde incidente/réfléchie est parallèle (respectivement perpendiculaire) au plan d'incidence. Ainsi, le signal en polarisation *p* permet

de sonder le comportement diélectrique du film à la fois parallèlement et perpendiculairement au plan du substrat. Le montage comporte un spectromètre (Avantes) constitué de trois bancs optiques dispersifs à réseau identiques et de trois détecteurs CCD-Si. La gamme spectrale accessible est limitée par la réponse du détecteur et la transmission optique des bancs entre environ 200 nm et 900 nm (1,4-6,2 eV). La résolution est fixée à environ 5nm par la fente d'entrée du spectromètre et la densité de traits des réseaux large bande. Elle est largement suffisante au vue de la largeur des excitations plasmon observées expérimentalement pour des nanoparticules. La calibration pixel/longueur d'onde est fixée en usine et a pu être confirmée sur les lignes d'émission de la lampe. En raison de la large gamme de longueurs d'onde utilisée, les pics de diffraction d'ordres élevés sont très fortement atténués par le « blazing » des réseaux et par une couche en forme de coin déposée sur le détecteur. Les bancs optiques, de type Czerny-Turner, sont conçus pour optimiser la transmission dans la gamme ultraviolette grâce au « blazing du réseau », des condenseurs internes et des dépôts spéciaux UV.

La plupart des trajets optiques sont guidés dans des fibres silice solarisées pour éviter l'absorption UV. La lumière émise par une source duale deutérium/halogène est focalisée sur l'entrée d'une fibre optique mono-cœur bifurquée. Après avoir été diaphragmé pour éviter la saturation du détecteur, le faisceau recueilli dans la première branche est utilisé pour corriger les deux autres canaux de la dérive due à l'échauffement de la lampe. La lumière de l'autre branche est focalisée sur l'échantillon au travers de hublots transparents, en silice, donnant un angle fixe d'incidence de 45° (55° après modification de la chambre de préparation). Le manipulateur portant la plaquette échantillon et pouvant être refroidi jusqu'à une température de 100 K par circulation d'azote liquide permet de positionner le substrat sur le trajet du faisceau. La lumière réfléchie est collectée grâce à une lentille convergente en silice et envoyée sur un prisme polariseur de type Wollaston ayant un angle de dédoublement de 25° à 600 nm. Il en résulte une séparation des deux polarisations sous forme de deux faisceaux. Le borate de baryum a été préféré par rapport à la calcite pour sa meilleure transmission en dessous de 350 nm. L'angle de dédoublement est quasiment constant sur toute la gamme spectrale jusqu'à environ 300 nm en dessous duquel il augmente jusqu'à 45° ce qui conduit à une perte d'intensité dans l'ultraviolet. Le taux de polarisation est supérieur à 99%. Les deux faisceaux sont collectés par des lentilles vers des fibres optiques connectées aux fentes d'entrée des deux autres canaux de l'analyseur.



$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{s,p} = \frac{R(t) - R(0)}{R(0)}$$

Figure 2.7. Schéma du montage de spectroscopie de réflectivité différentielle. Le fibrage optique est représenté en trait rouge alors que les chemins à l'air ou sous vide sont en traits pointillés. Tous les éléments optiques sont en silice fondue pour accroitre la transmission UV. La lumière est séparée en ses deux composantes de polarisation s et p avec un prisme de Wollaston et le signal corrigé de la dérive de la source.

En dépit de la faible réflectivité de la surface d'oxyde d'aluminium (2,5% en polarisation p ; 16% en polarisation s, à 45°), le temps d'intégration est dans la gamme de 10ms grâce à la sensibilité du détecteur CCD. Pour un flux d'évaporation lent, quelques centaines de spectres sont moyennés pour accroître le rapport signal/bruit. Une cadence d'acquisition effective d'environ d'une dizaine de spectres par minute est atteinte. Un lissage sur une fenêtre glissante de 5 pixels sur les 1700 pixels actifs (sur les 2048 du détecteur) permet d'accroître la statistique sans perdre la résolution intrinsèque. Une stabilité de l'ordre de $\Delta R/R = 2.10^{-3}$ peut être obtenu dans la gamme 300-900 nm après un temps suffisant de thermalisation/stabilisation du montage. Elle se détériore au-delà car la collection de la lumière devient alors moins bonne. Les spectres nus sont corrigés d'un fond sans faisceau, de la dérive de la source et normalisés par une moyenne d'une dizaine d'acquisition avant l'évaporation pour calculer les spectres différentiels.

2.3.3 La réponse optique de nanoparticules supportées : les modèles de sphère et sphéroïde tronqués

Afin d'aller au-delà d'approches de type dipolaire [Yamaguchi1973], [Yamaguchi1974] ou de milieu effectif [Maxwell1904] qui ne décrivent que qualitativement le phénomène de polarisation, il est nécessaire de développer une modélisation réaliste et poussée des propriétés optiques de couches formées d'îlots. L'approximation essentielle utilisée est que les tailles typiques caractérisant le système (diamètre des particules et distance inter-objets ou épaisseur de la couche) doivent être bien plus petites que la longueur d'onde. Bedeaux et Vlieger [Bedeaux2001] ont développé un formalisme adapté à la description de la réponse optique de tels films. Les conditions aux limites pour les champs électromagnétiques de volume y sont décrites en termes d'intégrales de champ en excès le long de la direction perpendiculaire à la surface. Ces dernières sont reliées aux champs de volume extrapolés jusqu'à la surface de séparation au travers de coefficients appelés susceptibilités de surface. Ces coefficients $\gamma(\omega)$ et $\beta(\omega)$ caractérisent la capacité de la surface à se polariser respectivement, parallèlement et perpendiculairement à l'interface. Pour une couche continue de constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ d'épaisseur t dans un milieu de constante $\varepsilon_1(\omega)$, $\gamma(\omega) = t[\varepsilon(\omega)-\varepsilon_1(\omega)]$ et $\beta(\omega) = t(1/\varepsilon_1(\omega) - 1/\varepsilon(\omega)$. En fait, $\gamma(\omega)$, $\beta(\omega)$ sont équivalents à des épaisseurs optiques et sont d'ordre un en t/λ, λ étant la longueur d'onde incidente. D'autres coefficients d'ordre 2 ($\delta(\omega)$, $\tau(\omega)$) doivent être introduits en raison de l'arbitraire du choix de la position de l'interface et caractérisent la façon avec laquelle la translation de la densité de polarisation doit être décrite au travers de la couche. Cependant pour des couches minces métalliques, ils sont négligeables car l'essentiel du signal provient de l'absorption optique par les objets [Lazzari2014].

Connaissant les conditions aux limites pour les champs électromagnétiques de volume, il est possible de calculer tous les coefficients d'optique linéaire de Fresnel (réflexion, transmission, absorption, coefficients éllipsométriques) en fonction des susceptibilités de surface. Les équations peuvent être trouvées dans les références [Bedeaux1973], [Bedeaux2001], [Haarmans1995]. En ce qui concerne le signal de réflectivité différentielle, les formules obtenues se simplifient grandement dans la limite des grandes longueurs d'onde $2\pi\gamma/\lambda << 1$ et $2\pi\beta/\lambda << 1$ pour un substrat non absorbant [Bedeaux1973], [Lazzari2003], [Lazzari2011], ce qui est le cas de l'alumine:

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = \frac{4\omega}{c}\frac{\sqrt{\epsilon_1}\cos\theta_0}{\epsilon_2 - \epsilon_1}\mathrm{Im}(\gamma)$$
$$\frac{\Delta R_p}{R_p} = \frac{4\omega}{c}\frac{\sqrt{\epsilon_1}\cos\theta_0}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_2\cos^2\theta_0 - \epsilon_1\sin^2\theta_0)} \times \qquad \text{Eq.(2.10)}$$
$$\{[\epsilon_2\cos^2\theta_0 - \epsilon_1\sin^2\theta_0]\mathrm{Im}(\gamma) - {\epsilon_2}^2\epsilon_1\sin^2\theta_0\,\mathrm{Im}(\beta)\}$$

où $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ sont respectivement les constantes diélectriques du milieu incident (vide dans le cas général) et du substrat, $\omega/2\pi$ est la fréquence de la lumière, c sa célérité et θ_0 l'angle d'incidence. $\Delta R/R$ est bien proportionnel uniquement à l'absorption dans la couche c'est à dire aux parties imaginaires des susceptibilités. La polarisation *s* sonde les excitations parallèlement à la surface (terme en $\gamma(\omega)$) contrairement à la polarisation *p* dont les deux composantes de champ électrique peuvent sonder les excitations dans les deux directions de l'espace, parallèle $\gamma(\omega)$ et perpendiculaire $\beta(\omega)$. Au passage, l'hypothèse sous-jacente des grandes longueurs d'onde n'est pas toujours vérifiée car le phénomène de résonance plasmon peut induire une exaltation importante des susceptibilités de surface à certaines fréquences tout en ayant des dimensions physiques des objets bien inférieures à la longueur d'onde [Lazzari2014].

Pour une couche formée d'îlots de tailles inférieures à la longueur d'onde, les susceptibilités de surface $\gamma(\omega)$, $\beta(\omega)$ sont en fait reliées à leur densité surfacique ρ et à leurs polarisabilités parallèle $\alpha_{//}(\omega)$ et perpendiculaire $\alpha_{\perp}(\omega)$: $\gamma(\omega) = \rho\alpha_{//}(\omega)$, $\beta(\omega) = \rho\alpha_{\perp}(\omega)$. $\alpha(\omega)$ relie le dipôle induit dans la particule au champ excitateur. La polarisabilité est proportionnelle au volume de l'objet et par conséquent, comme dans le cas du film continu, les susceptibilités de surface sont proportionnelles à l'épaisseur massique du film. Dans le cas d'îlots, le point clé consiste donc à calculer de façon exacte la polarisabilité d'une particule de forme donnée supportée sur un substrat dans le cadre de l'approximation quasi-statique. L'objet est supposé être soumis à un champ électrique uniforme oscillant à la fréquence de la lumière et les effets retard ne sont pas pris en compte. L'équation à résoudre est alors l'équation de Laplace pour le potentiel électrostatique avec les conditions de continuité du potentiel et de la dérivée normale du champ de déplacement sur toutes les interfaces. Les géométries de sphère [Wind1987(1)], [Wind1987(2)], [Simonsen2000], [Lazzari2002(1)] et de sphéroïdes oblate et prolate [Lazzari2001(1)] tronqués monodisperses ont été traitées dans la littérature *(Figure 2.8)*. Elles permettent une résolution semi-analytique de l'équation de Laplace au travers de l'emploi d'harmoniques sphériques ou sphéroïdaux et couvrent une large gamme de rapports d'aspect, aussi appelé facteur de forme (diamètre/hauteur = $D_{//}/H$), et donc

de situations de mouillage. La forme de sphère tronquée correspond à la forme d'équilibre de Wulff pour un milieu d'énergie de surface constante. Cette comparaison avec le comportement liquide est d'autant plus pertinente que l'anisotropie des énergies de surface du matériau considéré est faible. Le potentiel électrostatique est développé sur une base multipolaire centrée sur l'objet et sur son point image dans le substrat afin de prendre en compte de manière naturelle les conditions aux limites à l'interface plane.

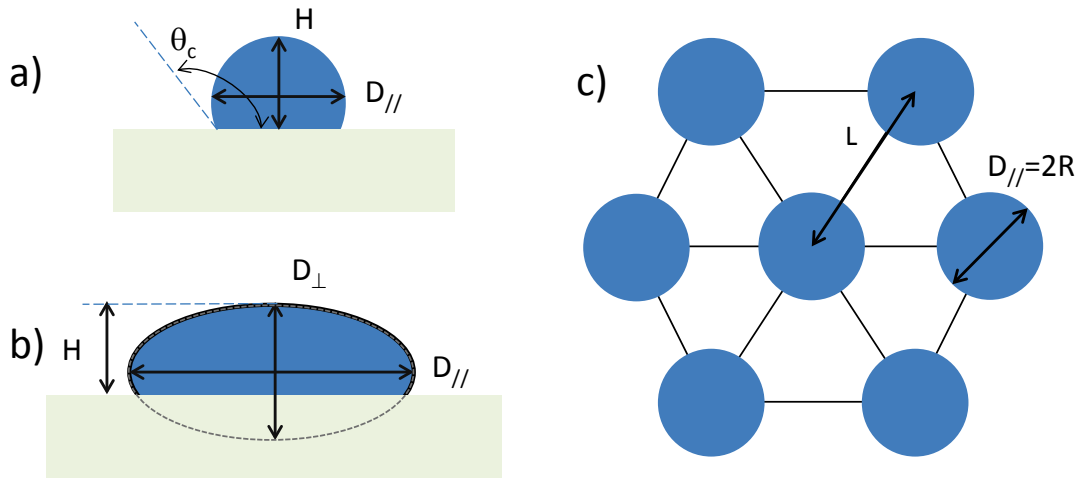


Figure 2.8. Schéma des morphologies employées pour analyser les spectres de réflectivité. Les particules sont modélisées (a) par des sphères tronquées de rapport d'aspect $D_{//}/H$ et d'angle de contact cos $\theta_c = 1 - 2H/D_{//}$ ou (b) par des sphéroïdes tronqués oblates de diamètres ($D_{//}$,$D_{\perp}$). Une flexibilité supplémentaire est apportée en terme de rapport d'aspect par le diamètre perpendiculaire $D_{\perp}$ de la forme sphéroïdale. Dans la plupart des simulations les particules sont disposées sur un réseau régulier hexagonal de paramètre de maille L conduisant à une densité surfacique $\rho = 2/\sqrt{3}L^2$.

Les milieux sont décomposés en quatre zones de constantes diélectriques différentes (vide, substrat, partie émergeante ou immergée de la particule) où les expressions du potentiel électrostatique sont des fonctions croissantes ou décroissantes de la distance au centre. Pour plus de détails, les expressions analytiques peuvent être trouvées dans les références [Wind1987(1)], [Wind1987(2)], [Simonsen2000], [Lazzari2002(1)], [Bedeaux2001]. Les conditions aux limites sur la surface de la particule sont vérifiées au travers d'une formulation fiable par une projection sur un harmonique sphérique/spheroïdal donné. Il en résulte deux systèmes linéaires infinis d'équations pour les inconnues du problème, les coefficients multipolaires, l'un correspondant à la composante perpendiculaire du champ électrique et l'autre à la composante parallèle. Le second membre du système d'équations provient du champ électrique incident excitateur. Les coefficients de la matrice sont fonction des

constantes diélectriques des milieux et impliquent le calcul d'intégrales spéciales d'harmoniques sphériques [Wind1987(1)], [Wind1987(2)], [Simonsen2000], [Lazzari2002(1)] [Bedeaux2001]. Le système est résolu numériquement en le tronquant à un ordre multipolaire M (dimension 2M pour le système numérique). Finalement, la polarisabilité qui intervient dans le calcul des susceptibilités est en fait donnée par le premier terme du développement multipolaire. La convergence en fonction de M dépend de la troncature de la particule, de l'importance des effets d'image et de la précision numérique dans le calcul des intégrales ; elle peut être analysée en fonction de l'évolution de $\alpha(\omega)$ et la validité des conditions aux limites [Simonsen2000]. Il est ainsi préférable de décrire une particule à fort rapport d'aspect par un sphéroïde aplati que par une sphère fortement tronquée. De façon générale, des résultats satisfaisants sont obtenus pour M > 16 dans le cas de l'alumine.

La polarisabilité ainsi obtenue est ensuite corrigée de l'influence électrostatique des voisins à l'ordre dipolaire voire quadrupolaire ce qui est suffisant pour des taux de couverture inférieur à 50% [Lazzari2000], [Lazzari2002(2)], [Bedeaux2001]. Au premier ordre, il en résulte un simple décalage fréquentiel des résonances [Lazzari2003] vers le rouge pour la composante parallèle $\gamma(\omega)$ et vers le bleu pour la composante perpendiculaire $\beta(\omega)$. L'agencement des particules *(Figure 2.8)* (hexagonal, carré ou aléatoire) a une influence marginale sur le résultat final.

Enfin pour confronter les simulations à la l'expérience, il est nécessaire de prendre en compte des effets d'élargissement inhomogène des structures observées dus aux distributions de tailles, de rapports d'aspect et de formes. Une méthode pragmatique [Lazzari2012], [Lazzari2011] qui rend compatible le calcul monodisperse multipolaire et l'algorithme d'ajustement de données consiste à convoluer les polarisabilités $\alpha(\omega)$ par des gaussiennes de largeurs $\sigma_{//,\perp}$ sur la gamme spectrale accessible $[\omega_1,\omega_2]$:

$$< \alpha_{\parallel,\perp} > (\omega_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_{\parallel,\perp}} \int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega\, \alpha_{\parallel,\perp}(\omega) e^{-\frac{\omega^2-\omega_0^2}{2\sigma_{\parallel,\perp}^2}} \qquad \textit{Eq.(2.11)}$$

Cette approche permet de reproduire de façon satisfaisante les largeurs expérimentales et conserve les forces d'oscillateurs intégrées. Par contre, elle présuppose que tous les modes d'excitation sous-jacents s'élargissent de façon identique [Lazzari2002(1)]. Bien que leurs positions en énergie aient des dépendances en rapport d'aspect différentes, les deux modes dipolaires, pour autant qu'ils soient dominants, sont bien reproduits. La morphologie obtenue

doit être interprétée comme celle de l'« objet moyen » vue au travers de sa réponse optique qui rappelons-le est proportionnelle au cube du diamètre de la particule.

Une fois connues la polarisabilité « moyenne » en fonction de la fréquence et donc les susceptibilités de surface, les coefficients de Fresnel sont aisément obtenus. L'ensemble de ces formalismes a été implémenté dans un logiciel scientifique en libre accès *GranFilm* [Lazzari2002(2)], [Granfilm] écrit en Fortran 90 développé par R. Lazzari (INSP) et I. Simonsen (NTNU, Norvège). *GranFilm* inclue à la fois les géométries de films continus, rugueux, de sphère et de sphéroïde tronqués et permet d'ajuster les données expérimentales.

Bien que de nombreuses approches existent dans la littérature (milieu effectif de type, Maxwell-Garnett [Maxwell1904] ou Bruggeman [Bruggeman1935] ; modèle dipolaire de type Yamaguchi [Yamaguchi1974] ou de sphéroïde plein [Bobbert1987]), l'approche des susceptibilités de surface à un ordre multipolaire suffisant permet de décrire parfaitement le champ local ressenti par l'objet dont la forme tronquée est la première étape de la description du phénomène de mouillage. La pertinence et la validité de la modélisation d'objet tronqué ont pu être vérifiés au travers de :

- la physique des modes d'excitations multipolaires [Lazzari2002(1)], [Lazzari2003] dans le cas de particules Ag/alumine;
- une comparaison quantitative de la morphologie avec la diffusion centrale de rayons X en incidence rasante (GISAXS) lors de la croissance Ag/MgO(001) [Lazzari2009] ; un accord remarquable a pu être obtenu sur les valeurs de rapport d'aspect, le paramètre pertinent du mouillage ;
- les tendances de mouillage de divers métaux sur alumine (Ti, Ag, Al) [Lazzari2001(1)], [Lazzari2001(2)], [Lazzari2005];
- les scénarios attendus de nucléation, croissance et coalescence de nanoparticules supportées [Lazzari2011], [Lazzari2012] ce qui a été rarement fait au travers d'une analyse optique.

La modélisation de sphéroïde tronqué décrite ci-dessus est employée systématiquement dans les chapitres suivants pour déduire les valeurs de facteur de forme moyen des particules en fonction de l'état du substrat et des conditions de croissance.

2.3.4 Modes propres de polarisation et inversion des spectres optiques

L'écriture matricielle lors du calcul électrostatique de la polarisabilité permet de mettre en évidence les modes propres de polarisation des objets tronqués supportés [Lazzari2002(1)], [Lazzari2003], [Lazzari2014]. Ceux-ci apparaissent, à la limite où l'amortissement dû à la partie imaginaire des constantes diélectriques est négligeable, comme les zéros du déterminant du système linaire d'équations pour les coefficients multipolaires. Les vecteurs propres qui correspondent à des oscillations non entretenues permettent de cartographier au travers de tracés d'équipotentielles les charges de polarisation. La brisure de symétrie due à la fois à la troncature de la particule et au couplage multipolaire avec le substrat rendent caduc le simple raisonnement dipolaire. Suivant la géométrie de l'objet et les constantes diélectriques des différents milieux, les spectres sont dominés par un petit nombre de modes ayant des répartitions de charge plus ou moins complexes. En général, un mode parallèle, caractérisé par une localisation de la charge au niveau du point triple -substrat-vide-particule- domine. Suivant la direction perpendiculaire, un mode dipolaire apparait également avec une accumulation de charge au sommet de l'objet et à l'interface avec le substrat.

L'existence de ces modes propres de nature géométrique permet de dériver, au travers d'un développement limité au premier ordre, une représentation spectrale de la polarisabilité parallèle/perpendiculaire (et également des susceptibilités d'interface β(ω), γ(ω)) de type Kramers-Heisenberg en termes d'oscillateurs amortis :

$$\alpha(\omega) \cong \alpha_{bk}(\omega) + \sum_i \frac{F_i \Gamma_i \sqrt{4\omega_i^2 - \Gamma_i^2}}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_i} \qquad \textit{Eq.(2.12)}$$

de fréquence ω_i, d'élargissement Γ_i (relié à la largeur à mi-hauteur) et de force intégrée F_i. $\alpha_{bk}(\omega)$ est un terme résiduel qui inclue les effets non résonants. F_i est proportionnel au volume de la particule ; F_i et ω_i sont gouvernés en premier chef par le facteur de forme de l'objet. Sous l'effet des interactions électrostatiques entre objets [Lazzari2002(1)], [Lazzari2014], [Bedeaux2001], le mode va se décaler en fréquence proportionnellement à la densité d'objets ρ et à la force de l'oscillateur concerné : $\omega_i(\rho) = \omega_i(\rho = 0) \pm S\sqrt{\rho F_i}$. Le signe est positif pour les modes parallèles et négatif pour les modes perpendiculaires. S est un pré-facteur qui ne dépend que de la constante diélectrique des matériaux.

L'analyse plus directe des données en termes d'oscillateurs qui est développée dans les références [Lazzari2014] permet de partiellement s'affranchir de l'ajustement des spectres SDRS par une forme donnée. Pour ce faire, une méthode d'inversion des mesures SDRS dans les deux polarisations permet de remonter directement aux susceptibilités de surface β(ω), γ(ω) qui sont ensuite ajustées suivant la formule ci-dessus. Cela permet de faire ressortir le comportement diélectrique du film uniquement en s'affranchissant de la signature du substrat toujours présente dans les spectres SDRS et également de séparer les contributions parallèle et perpendiculaire qui sont mélangées en polarisation *p*. La méthodologie est fondée sur l'inversion numérique des formules liant coefficients de réflexion et susceptibilités en tenant compte du lien de type Kramers-Kronig entre partie réelle et imaginaire de β(ω), γ(ω).

$$\mathrm{Real}[\gamma;\beta(\omega)] = \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty} d\omega' \frac{\mathrm{Im}[\gamma;\beta(\omega)]}{\omega'^2-\omega^2} \qquad \textit{Eq.(2.13)}$$

Le calcul va au-delà de l'approximation des grandes longueurs d'onde sur laquelle est fondée l'équation *(Eq.2.10)* ($2\pi\gamma(\omega)/\lambda << 1$ et $2\pi\beta(\omega)/\lambda << 1$) et est valable également pour un substrat absorbant. Le problème de la gamme spectrale réduite dans la transformée ci-dessus est contournée à l'aide d'un ajustement simpliste de sphéroïde plein en interaction avec le substrat [Lazzari2014].

2.3.5 Le comportement diélectrique du zinc et de l'alumine

Le comportement diélectrique du zinc est comparé dans la *figure2.9* à celui de l'argent et de l'or, les deux métaux classiques de la plasmonique. Le tracé a été fait à partir des données des références [Palik1985], [Johnson1972], [Stahrenberg2001], pour l'argent [Johnson1972], l'or [Palik1985], pour le zinc [Nash1998]. Si l'argent et l'or de type cubique à faces centrées sont optiquement isotropes, le zinc de structure hexagonale compacte est légèrement uniaxial [Lenham1964], [Mosteller1968], [Rubloff1971], [Weaver1972], [Nash1998]. Ainsi pour les modélisations optiques, les mesures les plus récentes de Nash et Sambles [Nash1998] sur des films minces ont été préférées à celles plus anciennes sur des monocristaux [Lenham1964], [Mosteller1968], [Rubloff1971], [Weaver1972] pour des raisons d'exhaustivité, de l'assurance de l'absence d'oxydation [Stahrenberg2001] et de moyenne d'orientations cristallographiques sur un film polycristallin. Les auteurs ont réalisé une mesure de fonction diélectrique par excitation des plasmons-polaritons de surface dans une configuration de Kretchmann sur un prisme de silice recouvert de MgF_2 ou sur un réseau de diffraction recouvert de zinc.

Les fonctions diélectriques des trois métaux ont été systématiquement décomposées en composante de type Drude (ou électrons libres) et de type transitions interbandes :

$$\epsilon(\omega) = \varepsilon_D(\omega) + \varepsilon_{IB}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_f} + \varepsilon_{IB}(\omega) \qquad \textit{Eq.(2.14)}$$

Les valeurs des fréquences plasma de Drude ω_P = 9,17 ; 9,06 ; 10,1 eV et de l'amortissement Γ_f= 0,021 ; 0,071 ; 0,02 eV, respectivement pour l'argent, l'or [Johnson1972] et le zinc [Mosteller1968] ont été extraits de la littérature. Celles-ci ont été obtenus par un ajustement des constantes diélectriques dans l'infra-rouge où les contributions interbandes sont négligeables (Ag,Au) [Johnson1972], [Etchegoin2006] ou au travers de la baisse de la réflectivité dans l'ultra-violet profond (Zn [Mosteller1968]). Un ajustement de type point critique de transition fait sur ces données [Etchegoin2006], [Leng1998] nous a permis de trouver des valeurs très similaires. Aucune correction de température n'a été appliquée lors des simulations de SDRS par manque de données, en dépit du rôle de ce facteur dont l'importance a été démontrée dans le cas de l'argent [Lazzari2011], [Lazzari2012]. Par contre, les effets de confinement à l'échelle nanométrique qui conduisent à une réduction du libre parcours moyen des électrons libres peuvent être prise en compte de façon effective au travers d'un temps de relaxation modifié [Kreibig1969], [Kreibig1995]: $\Gamma_D = \Gamma_f + 2\ A\ v_F/D$ où $\hbar v_F$= 1,02 eV/nm est la vitesse de Fermi pour le zinc, D le diamètre des particules et A un pré-facteur de l'ordre de l'unité. La variation de l'écrantage des électrons *s* par les électrons *d* plus localisés lors de l'augmentation du rapport surface/volume n'est pas documentée au contraire du cas de l'argent pour lequel elle conduit à un décalage vers le bleu, à des tailles réduites [Liebsch1993]. Cependant, comme les résonances observées dans les particules de zinc mettent en jeu essentiellement les électrons liés (voir ci-dessous), on peut s'attendre à une contribution mineure d'un tel effet.

En dépit de structures électroniques à bande d remplie (Ag $4d^{10}5s^1$, Au $5d^{10}6s^1$, Zn $3d^{10}4s^2$) et des valeurs similaires des paramètres de Drude, les trois métaux diffèrent drastiquement sur la position des transitions interbandes qui se décalent progressivement de 4 vers 1,5 eV. Ils sont représentatifs de trois conformations différentes d'écrantage des électrons libres par les électrons liés. En particulier, une coupe à valeur constante de Real[ε(ω)] montre que (i) pour l'argent les résonances plasmons ont lieu dans une gamme d'énergie bien au-dessous des transitions interbandes, (ii) pour l'or les résonances sont plus proches des transitions interbandes et (iii) pour le zinc, elles sont attendues dans la queue à haute énergie

des transitions interbandes. De plus, dans ce dernier cas, la même valeur réelle peut apparaître à deux énergies différentes.

La constante diélectrique de l'alumine a été extraite de la référence [Palik1985] et corrigée de la variation de température [Lazzari2011]. Elle est quasiment constante (ε(ω) = 3) sur toute la gamme spectrale sondée en raison de la valeur élevée de la bande interdite (> 9 eV).

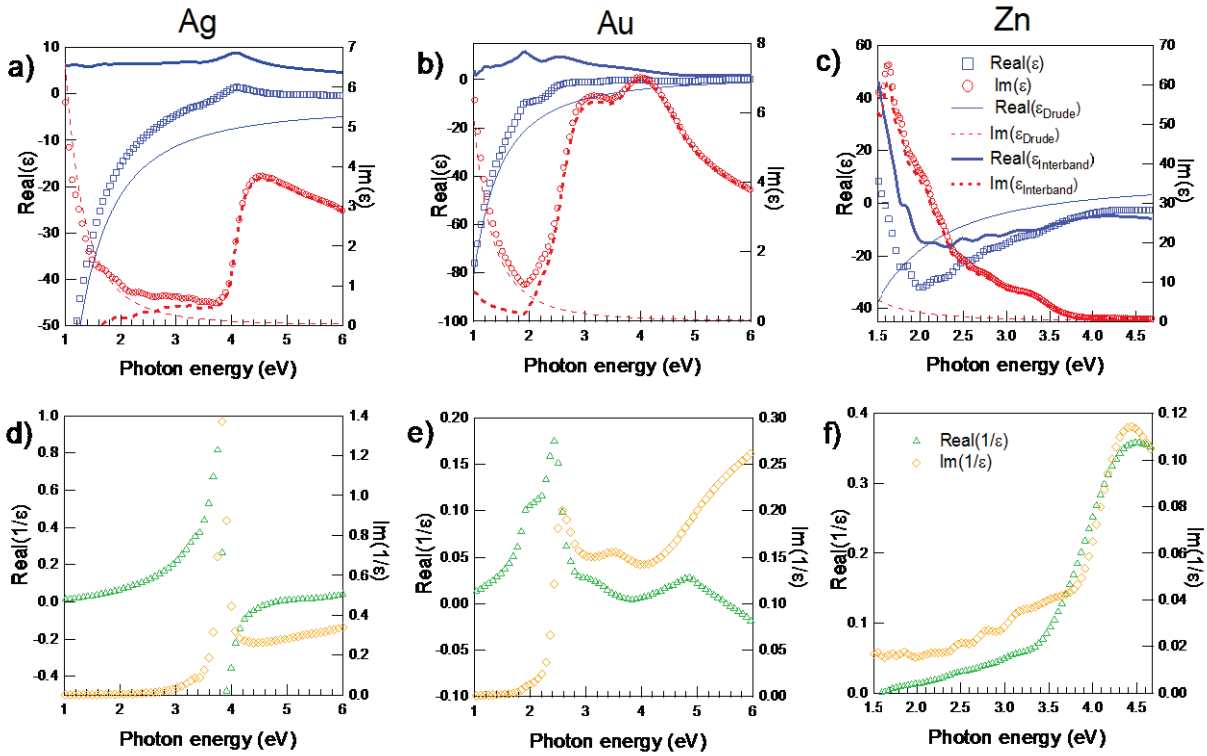


Figure 2.9. Comparaison des constantes diélectriques de volume ε(ω) et fonction perte 1/ ε(ω) (symboles) pour l'Ag (a)(d) l'Au (b)(e) et le Zn (c)(f). Les parties réelles (respectivement imaginaires) sont tracées sur l'échelle de gauche (respectivement de droite) en fonction de l'énergie du photon. ε(ω) a été décomposée en composantes de Drude et de interbandes (traits). Les données proviennent des références [Palik1985], [Johnson1972], [Etchegoin2006] pour l'Ag et l'Au et [Mosteller1968], [Rubloff1971], [Weaver1972], [Nash1998] pour le Zn. A noter le décalage progressif vers le rouge des transitions interbandes de l'Ag, Au vers le Zn.

2.3.6 Intérêt de la SDRS pour l'étude du mouillage du zinc

Au vu de la structuration de la constante diélectrique du Zn *(Figure 2.9.c)* comparée aux métaux classiques de la plasmonique (Ag, Au), peut se poser la question de l'intérêt des mesures optiques pour l'étude du mouillage des films de zinc. A notre connaissance, les

études optiques sur des nanoparticules de zinc sont relativement rares [Amekura2007] [Aslan2008] et font part d'une bande large centrée autour de 3 eV suivant la morphologie.

La *figure 2.10* montre les résultats de simulations de spectres de réflectivité différentielle dans les deux polarisations en fonction du rapport d'aspect A_r (diamètre/hauteur) des particules ; A_r est le paramètre pertinent pour décrire le mouillage. Le calcul a été fait avec une forme :

- hémi-sphéroïdale ($R_\perp$=H) oblate tronquée en fonction du rapport d'aspect $A_r = D_{//}/H$ pour $A_r > 2$
- de sphère tronquée pour $A_r \leq 2$.

Afin de mettre en avant l'effet de l'aplatissement, le taux de couverture de la surface a été adapté pour maintenir l'épaisseur massique du film constante à t = 0,4 nm et les simulations pour des particules ont été mises en parallèle du film continu (trait pointillé). Aucune interaction électrostatique entre particules et aucun élargissement inhomogène n'ont été pris en compte à ce stade. M = 24 multipoles ont été inclus.

Ces calculs démontrent clairement que :

- il est possible de clairement distinguer entre un mode de croissance de type Volmer-Weber (c'est-à-dire tridimensionnel) et de Frank-van-der-Merwe (c'est à dire sous forme de film continu) ;
- la position de la bande de type résonance plasmon est expérimentalement accessible (2,5-4 eV) et est extrêmement sensible au facteur de forme de la particule ; elle permet de distinguer assez aisément entre une situation non mouillante (A_r = 1,5 ; angle de contact θ_c = 120°) et des particules très aplaties. La nature de la structure observée est disséquée dans le paragraphe suivant [2.3.7].

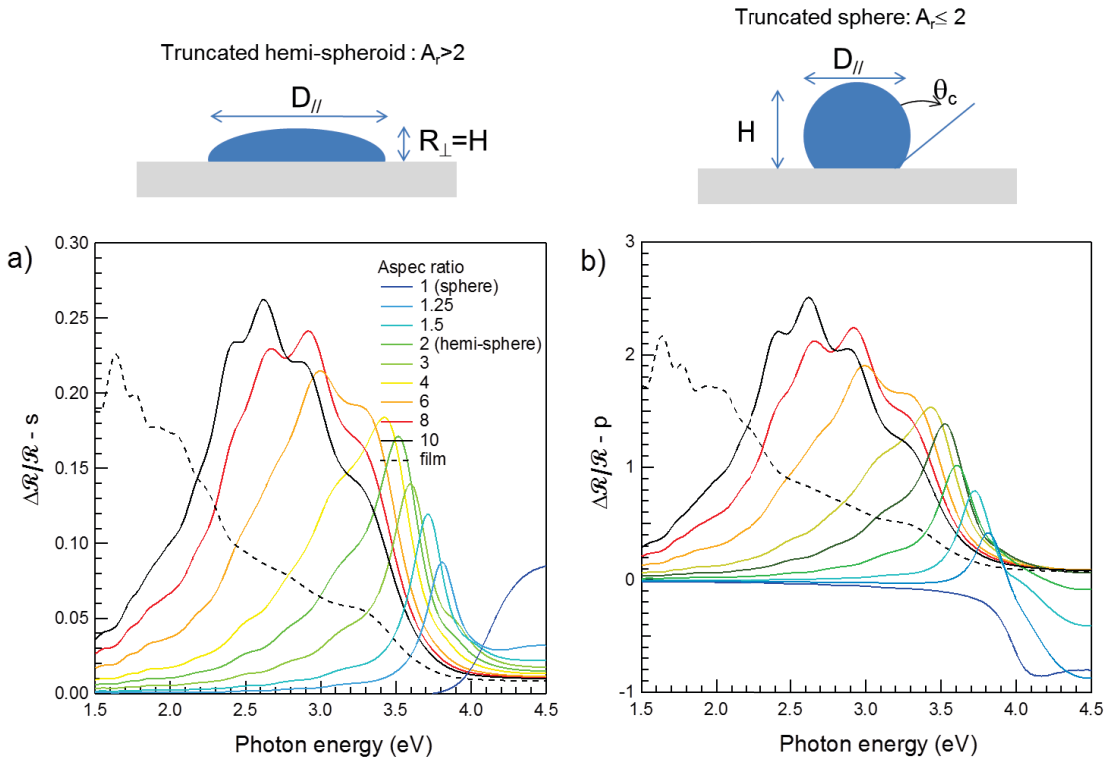


Figure 2.10. Simulations de spectres de réflectivité différentielle Zn/alumine en polarisation (a) s et (b) p pour différents rapports d'aspect. La particule est sous la forme d'un hémi-sphéroïde ou d'une sphère tronquée en fonction du rapport d'aspect. Le taux de couverture a été varié de façon à maintenir l'épaisseur massique du film constante (t = 0,4 nm).

2.3.7 Le zinc : « plasmonique » sur les transitions interbandes

La *figure2.11.a.b* montre un exemple typique de résultats expérimentaux de SDRS lors de la croissance à 100 K de zinc sur une surface d'alumine. La réponse optique d'un film mince de Zn/alumine, à la fois en polarisation *s* et *p* est dominée par une bande large centrée autour de 3,2 eV, bande qui réside dans la queue haute énergie des transitions interbandes *(Figure 2.9.c)*. Pour clarifier la lecture, les spectres SDRS ont été inversés numériquement pour obtenir, Im[γ(ω)] et Im[β(ω)]en se basant sur le lien de Kramers-Kronig entre les parties réelles et imaginaires des susceptibilités [Lazzari2014]. Le processus d'inversion est stable. En l'occurrence, la plus faible largeur de bande observée en polarisation *p* résulte, comme le montre l'équation (Eq. 2.10), de l'annulation partielle des contributions de Im[γ(ω)] et Im[β(ω)]entre 3,7 et 4,5 eV. En l'absence de toute référence sur la forme des particules de Zn/alumine, de surcroit à 100 K, une étude de la morphologie a été entreprise à l'aide de

simulations de type « sphéroïde » pour fournir dans un premier temps une base pour l'analyse des susceptibilités et la compréhension des spectres. Tout d'abord, une comparaison simple avec des simulations de film mince continu (*figure 2.10.b*, trait continu) démontre très clairement une croissance de type Volmer-Weber tridimensionnelle même à 100 K. En ajustant le spectre du dépôt d'épaisseur nominale 2,1 nm avec une forme sphéroïdale oblate tronquée [Lazzari2001(1)] et en prenant en compte de façon effective la polysdispersité [Lazzari2011], [Lazzari2012], la taille, le rapport d'aspect et la densité des particules ont été obtenues. L'accord en polarisation s (*figure 2.10.a*, trait continu) est légèrement moins bon qu'en polarisation *p*. Le taux de couverture est proche de 50%, la taille dans le plan $D_{//}$ = 20 nm et les élargissements inhomogènes effectifs [Lazzari2011] de $\sigma_{//}$ = 1,2 eV et $\sigma_{\perp}$ = 0,2 eV. La forme de la particule de rapport d'aspect d'environ 4 apparait sous forme d'un contour de profil *(Figure 2.12.c.d)*.

A partir de cette morphologie et afin de mieux comprendre les structures observées, des simulations *(Figure 2.12.c.d)* n'incluant pas l'élargissement inhomogène ($\sigma_{//}$=$\sigma_{\perp}$=0) ont été réalisées en prenant en compte (i) soit la totalité de la constante diélectrique du zinc (trait continu), (ii) soit seulement la contribution des transitions interbandes (trait pointillé), ou (iii) soit une fraction (25%, trait pointillé discontinu) de la partie imaginaire de la constante diélectrique de volume ou (iv) en la réduisant artificiellement près de zéro (bâtonnets).

Cinq modes principaux (bâtonnets de la *figure 2.11.c.d*) devraient être excités pour un métal sans amortissement, deux de même nature (2 $A_{//}$) suivant la direction parallèle à 1,7 et 3,4 eV et trois suivant la direction normale ($2A_z + B_z$). Les cartographies de potentiel *(Figure 2.12.c.d)* à la résonance [Lazzari2002(1)], [Lazzari2003] montre que (i) le mode $A_{//}$ est de nature dipolaire avec une localisation de la charge sur l'apex de la particule, (ii) le mode A_z correspond à un dipôle normal à la surface et (iii) le mode B_z a une répartition des charges en couronne à l'interface. Il est à noter que les cartographies correspondant aux modes parallèles ont un plan de symétrie normal à la figure alors que ceux correspondant aux modes normaux ont un axe de révolution suivant la normale à la surface. Contrairement au cas de forme plus sphérique comme dans le cas de l'argent et de l'or sur alumine [Lazzari2014] [Lazzari2002(1)], [Lazzari2003], le mode de polarisation $B_{//}$ de nature quadrupolaire est absent ou se fusionne avec le mode $A_{//}$ probablement en raison de la forme aplatie de l'objet. A l'opposé, dans le cas du zinc, la possibilité d'exciter deux modes $A_{//}$ et deux modes A_z réside dans la relation non-bijective entre Real[ε(ω)] et l'énergie du photon, *(Figure 2.9.c)*,

comme en partie souligné dans [Amekura2007]. A l'inverse, le mode jumeau de type A_z à basse fréquence n'existe pas.

Cependant, la forte atténuation due aux transitions interbandes conduit à une extinction de la plupart de ces excitations, en particulier autour de 1,6 eV près du maximum d'absorption dans le zinc. Le mode $A_{//}$ à 3,4 eV est toujours observé puisqu'il a lieu dans une gamme spectrale où Im[ε(ω)] est suffisamment faible. Par contre, le décroissance continue de Im[ε(ω)] entre 1,5 et 4 eV induit une asymétrie et un décalage en fréquence de la bande Im[γ(ω)] qui serait sans cela de nature lorentzienne [Lazzari2014]. Une observation similaire a été faite dans la littérature dans le cas du palladium supporté et relié à une interférence de type Fano [Pakizeh2009].

Enfin, la similitude entre les valeurs calculées de Im[γ(ω)] avec la totalité de la fonction diélectrique du zinc ou avec la seule contribution des transitions interbandes *(Figure 2.12.a.b)*, démontre une contribution marginale des électrons libres. En d'autres termes, le mode résonant « plasmon » de type $A_{//}$ est dominé par des électrons liés. Dans la direction perpendiculaire Im[β(ω)], la structure observée, centrée autour de 4,5 eV est clairement non résonante. Sa forte similitude avec la fonction perte de volume (*figure 2.12.b* ; trait fin) démontre son caractère volumique. Ainsi, bien que les modes de polarisation liés à la géométrie de la particule soient similaires par nature à ceux observés dans l'argent et l'or [Lazzari2014], le cas du zinc est drastiquement différent puisque les modes résonants ne correspondent pas à l'excitation de la composante d'électrons libres de la fonction diélectrique.

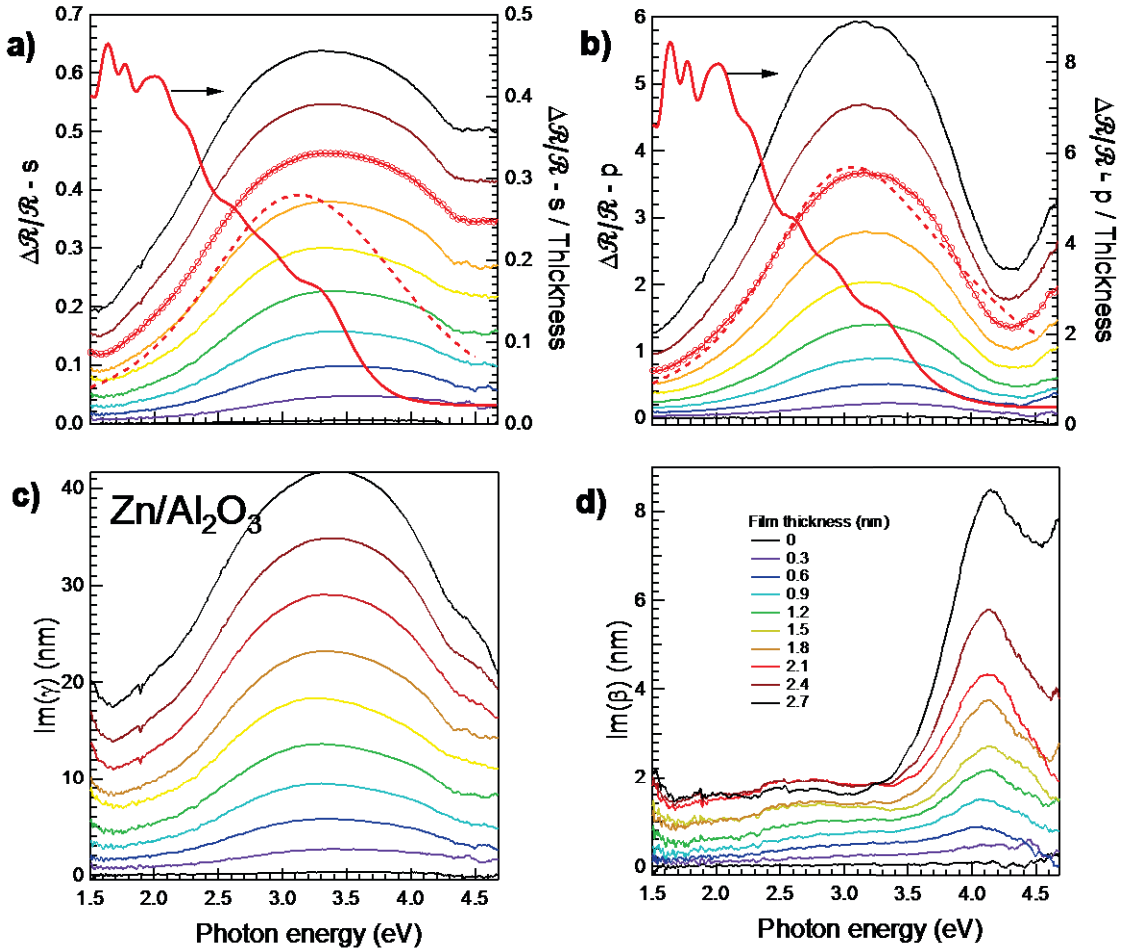


Figure 2.11. (a) (b) Spectres de réflectivité différentielle lors de la croissance d'un film mince de zinc sur une surface d'alumine (T = 100 K) en polarisation a) s et b) p. L'épaisseur équivalente recalibrée par la simulation optique est donnée sur la figure. Sur les figures a,b, une simulation de film mince continu (après normalisation de l'intensité par l'épaisseur) est comparée aux données expérimentales (échelle de droite). Des ajustements (traits pointillés) des spectres SDRS du film de 2,1nm d'épaisseur ont été réalisés avec un modèle de sphéroïde oblate tronqué. c) d) Parties imaginaires des susceptibilités $\gamma(\omega)$, $\beta(\omega)$ obtenues par inversion des spectres expérimentaux. Notez la différence d'échelle ; la contribution de $\beta(\omega)$ est bien inférieure à celle de $\gamma(\omega)$.

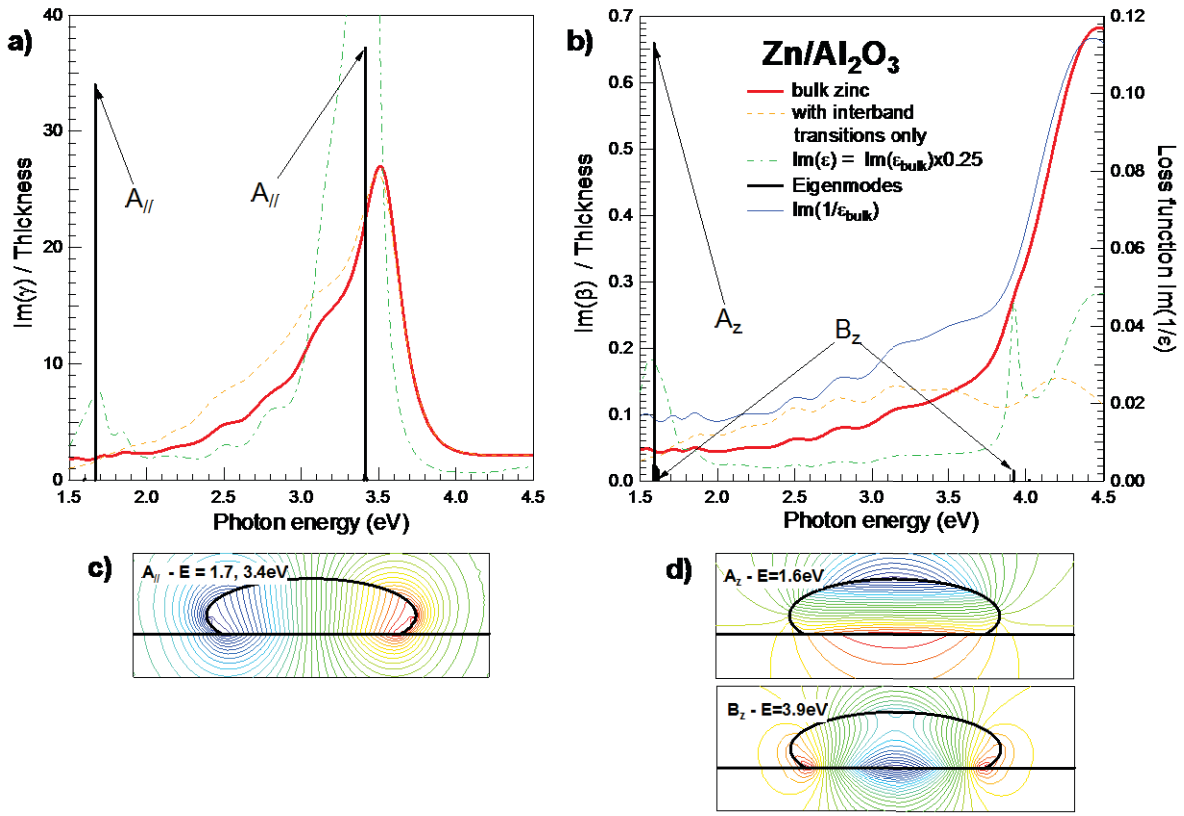


Figure 2.12. Simulation des parties imaginaires des susceptibilités a) $\gamma(\omega)$, b) $\beta(\omega)$ pour une forme de particule sphéroïdale tronquée telle que sur les figures c, d. Les simulations ont été faites en prenant en compte (i) la totalité de la constante diélectrique de volume du zinc (ligne rouge), (ii) seulement la composante des transitions interbandes (ligne orange pointillée) à partir de la décomposition de la figure 2.9, (iii) une fraction seulement (25%) de la valeur de volume (pointillé discontinu vert de la figure 2.9.c). Les fréquences et intensités intégrées des modes propres de vibration de la charge apparaissent sous forme de bâtonnets noirs sur les figures a et b (échelles arbitraires). Les cartographies correspondantes de potentiels apparaissent sur les figures c, d. Sur la figure b, Im[$\beta(\omega)$] est comparé à la fonction perte de volume Im[$\varepsilon(\omega)$] (trait fin bleu, échelle de droite).

2.3.8 Réponse optique du zinc et lien avec le mode de croissance

La comparaison qualitative entre les valeurs expérimentales des susceptibilités d'interface *(Figure 2.11.c.d)* et les simulations diélectriques *(Figure 2.12.a.b)* permettent d'attribuer la bande large de Im[$\gamma(\omega)$] au mode $A_{//}$ et la structure autour de 4 eV à une absorption de volume. Dans l'esprit d'une décomposition spectrale, l'ajustement de Im[$\gamma(\omega)$] avec un seul oscillateur amorti et un fond parabolique fait apparaitre un comportement en plusieurs temps dans l'évolution de la fréquence propre ω_0, de la force d'oscillateur F_0 et de l'amortissement Γ_0.

En dessous de 1nm, le mode $A_{//}$ se décale légèrement vers le rouge à force d'oscillateur normalisée par l'épaisseur presque constant F_0/t ; au-dessus, il se décale vers le bleu avec une augmentation notable de F_0/t et de l'élargissement Γ_0 (relié à la largeur à mi-hauteur). Comme F_0/t est indicatif seulement du facteur de forme des particules, cette observation peut être attribuée à une croissance initiale à forme presque constante suivi d'une coalescence entachée d'une limitation cinétique dans la remise à l'équilibre, probablement en raison de la basse température. La même observation a été faite dans le cas de croissance $Ag/Al_2O_3(0001)$ à température inférieure à 300 K [Lazzari2012] ou lors de dépôt par pulvérisation cathodique à forte vitesse [Grachev2013]. Le décalage initial vers le rouge correspond à ce qui est attendu pour un mode parallèle (signe moins). Au-delà de 1nm, le décalage attendu vers le rouge dû à l'augmentation de la force d'oscillateur F_0 est clairement contrebalancé par une réduction de la densité de particule ce qui conduit à un décalage apparent vers le bleu et confirme bien la transition vers la coalescence. Le parallèle entre F_0/t et les domaines de croissance/coalescence apparaît plus nettement en observant l'évolution de l'aire intégrée *(Figure 2.14)* sur la zone spectrale accessible et normalisée par l'épaisseur (ou le temps d'évaporation en supposant un coefficient de condensation proche de 1) :

$$\mathcal{A}(t) = \frac{1}{t}\int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{1}{\omega}\frac{\Delta R}{R}(\omega) \qquad \textit{Eq.(2.15)}$$

La normalisation par la fréquence et le temps permettent de faire clairement ressortir les évolutions de force d'oscillateur car, comme le substrat d'alumine est non absorbant, $\mathcal{A}(t)$ est proportionnel à l'intégrale de Im[$\gamma(\omega)$]/t *(Eq.2.10)* donc à F_0/t car le spectre est dominé dans les deux polarisations par un seul mode parallèle. Cette analyse de $\mathcal{A}(t)$ qui est appliquée dans la suite du manuscrit pour comparer les différentes croissances n'est pas spécifique au cas Zn/alumine. La comparaison avec l'argent *(Figure 2.14)* [Lazzari2011], [Lazzari2012],

[Grachev2013] fait apparaitre des similitudes dans l'enchaînement des phases de nucléation/croissance/coalescence de ces deux interfaces, avec la limitation pour l'argent de la compensation des termes en Im[γ(ω)] et Im[β(ω)] en polarisation *p*. $\mathcal{A}(t)$ fait même apparaître plus clairement une phase d'induction en dessous de 0,1 nm *(Figure 2.14)* qui peut être attribuée à la nucléation durant laquelle la force d'oscillateur décroît et le facteur de forme diminue.

En ce qui concerne la largeur du mode $A_{//}$, une comparaison avec le mode de Frölich d'une sphère Real[ϵ(ω)] = -2 peut être faite pour estimer le rôle des effets de taille finie dans la constante diélectrique. Pour ce faire, la courbe de polarisabilité d'une sphère plongée dans un milieu diélectrique moyen $\varepsilon_e = 2{,}12$ entre vide et alumine a été calculé à partir de :

$$\alpha(\omega, D) \propto \frac{\mathrm{Im}[\epsilon(\omega, D)]}{(\mathrm{Real}[\epsilon(\omega, D)]+2\epsilon_e)^2 + \mathrm{Im}[\epsilon(\omega, D)]} \qquad \textit{Eq.(2.16)}$$

où ε(D,ω) est la constant diélectrique du zinc qui inclue les effets de tailles [Kreibig1969] [Kreibig1995]. Sa largeur à mi-hauteur (FWHM) a été déterminée numériquement [Kreibig1976] en fonction de D/A (A étant le paramètre adimensionnel reliant temps de relaxation et taille). Un élargissement observé de plus de 1,5 eV en comparaison du calcul du mode de Frölich *(Figure 2.13.c)* dans la limite des grandes tailles (0,42 eV) met en lumière le rôle majeur des effets de polydispersité par rapport aux effets de taille finie. C'est une conséquence évidente de la sensibilité du mode $A_{//}$ à l'aplatissement des particules comme dans le cas de l'argent [Lazzari2011]. Au-delà de 2 nm d'épaisseur, l'augmentation de la largeur de bande traduit bien l'absence de remise à l'équilibre en phase de coalescence.

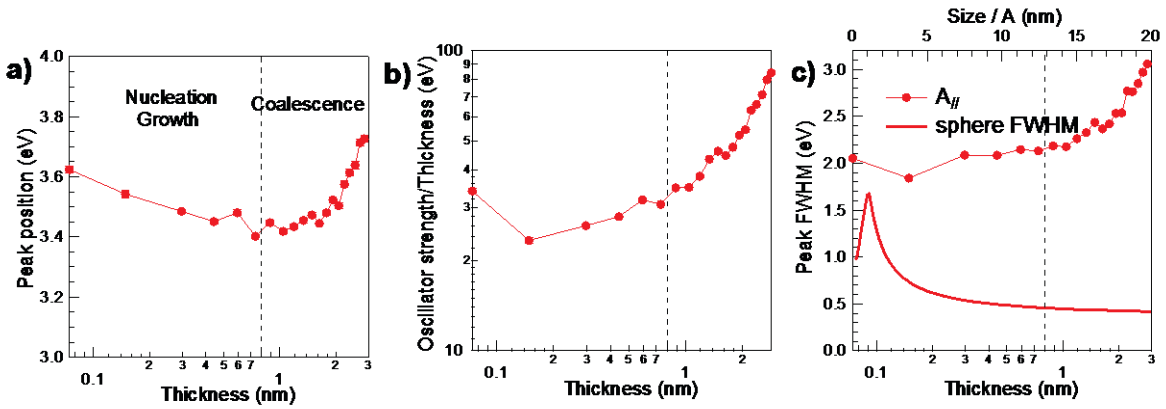


Figure 2.13. Evolution durant la croissance de a) la position ω_0, b) de la force d'oscillateur intégrée F_0 normalisée par l'épaisseur du film et c) de la largeur à mi-hauteur de la composante $A_{//}$ de $Im[\gamma(\omega)]$. Dans la figure c, la largeur à mi-hauteur est comparée à la dépendance en taille attendue du mode de Frölich d'une sphère de Zn dans un milieu d'indice moyen entre le vide et l'alumine. Les lignes verticales délimitent les différentes phases de croissance du film.

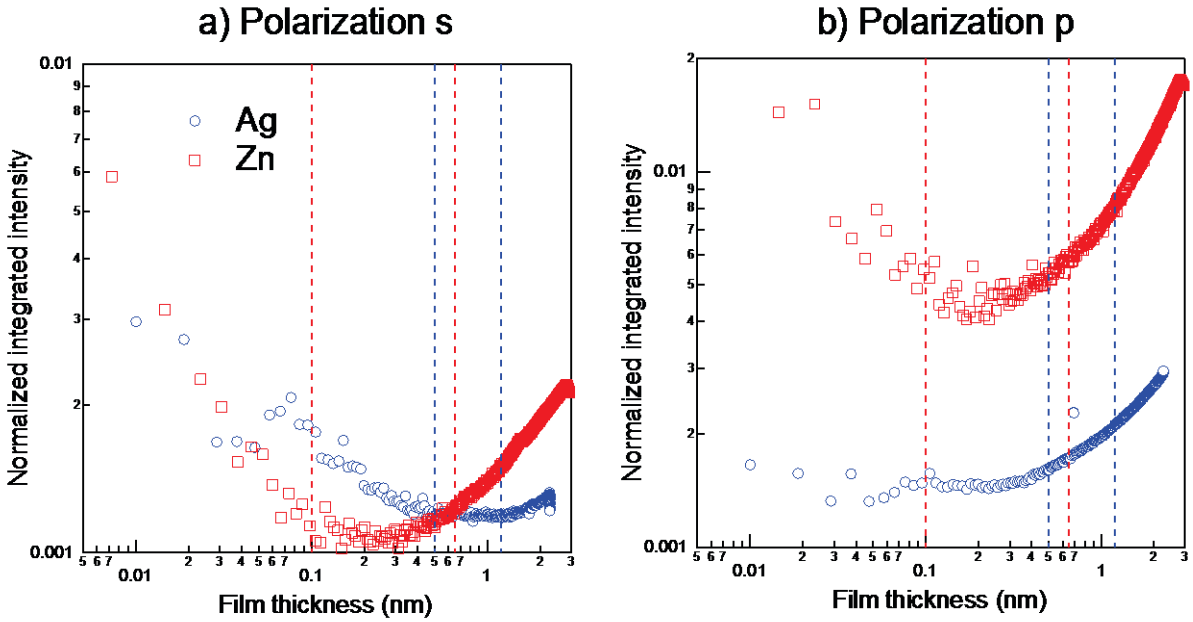


Figure 2.14. Evolution de l'intensité intégrée du signal SDRS A(t) en polarisation a) s, b) p en fonction de l'épaisseur du film pour une croissance Ag/alumine et Zn/alumine. Les traits verticaux délimitent les différentes phases de croissance du film.

2.4 La spectrométrie de désorption thermique

La spectrométrie de désorption thermique (« TDS : Thermal Programmed Desorption ») est une des techniques les plus anciennes en science des surfaces. Originellement employée pour l'étude de la désorption à partir de rubans de métaux réfractaires chauffés par passage de courant, elle permet de déterminer, pour les différents états d'adsorption d'une molécule ou d'un atome, les énergies d'activation de désorption qui correspondent en première approximation aux chaleurs d'adsorption [Ibach2006].

2.4.1 Principe expérimental

L'échantillon est mis en regard d'un spectromètre de masse quadripolaire (QMG 220 Pfeiffer) à l'aide d'une translation linéaire *(Figure 2.15)*. L'appareil comprend (i) une tête d'ionisation/fragmentation des molécules par bombardement électronique, (ii) un système de tri par déflexion électrostatique basé sur le rapport masse sur charge et (iii) un détecteur de type channeltron qui amplifie le courant ionique. Son principe de fonctionnement est décrit dans la référence [Lüth1992]. Il permet de mesurer des pressions partielles avec une grande précision (jusqu'à 10^{-12} mbar). Pour éviter de détecter les espèces qui inévitablement se sont adsorbées sur les parties du manipulateur autres que l'échantillon, le spectromètre de masse est enfermé dans une gaine en quartz terminée par un tube en tantale (L = 10 mm) de diamètre 6 mm inférieur à la taille du substrat (10×10 mm^2). Ce tube est positionné, de façon reproductible, à une distance de l'ordre du millimètre de la surface de l'échantillon. La gaine est pompée indépendamment de la chambre (vitesse de pompage de l'ordre 400 l/s) par un groupe turbo moléculaire auxiliaire (HiCube Pfeiffer – 80 l/s) pour améliorer le bruit de fond de la mesure, en particulier pour les éléments non condensables. Le porte échantillon peut être refroidi jusqu'à une température d'environ 100 K par conduction thermique à partir d'un bloc dans lequel circule de l'azote liquide et également chauffé, jusqu' à 1000 K, par un filament de tungstène en spirale placé à l'arrière. La température est mesurée par un thermocouple de type N mis en contact par un système ressort sur la face arrière de plaque porte-échantillon. Elle est pilotée sur la source chaude (*i.e.* le filament de chauffage) par un régulateur Eurotherm PID (Proportionnel/Integral/Dérivé) qui permet d'obtenir des rampes linéaires de température avec le temps: $T= T_0 + \alpha t$ (α = 0,5 K/s pour les spectres de désorption du Zn). Comme initialement suggéré par Redhead [Redhead1962], cette linéarité permet la détermination des énergies d'activation d'où le nom « TPD : Temperature Programmed

Desorption » couramment employé pour la technique. Différentes masses sont suivies au cours du temps, en particulier les trois isotopes du zinc (m/e = 64-66-68) et la température lue renvoyée sur l'électronique de pilotage du spectromètre de masse. L'inévitable gradient thermique qui se développe au travers du substrat isolant a été estimé à 85 K en positionnant le pic de désorption de la multicouche de glace à 160 K [Henderson2002].

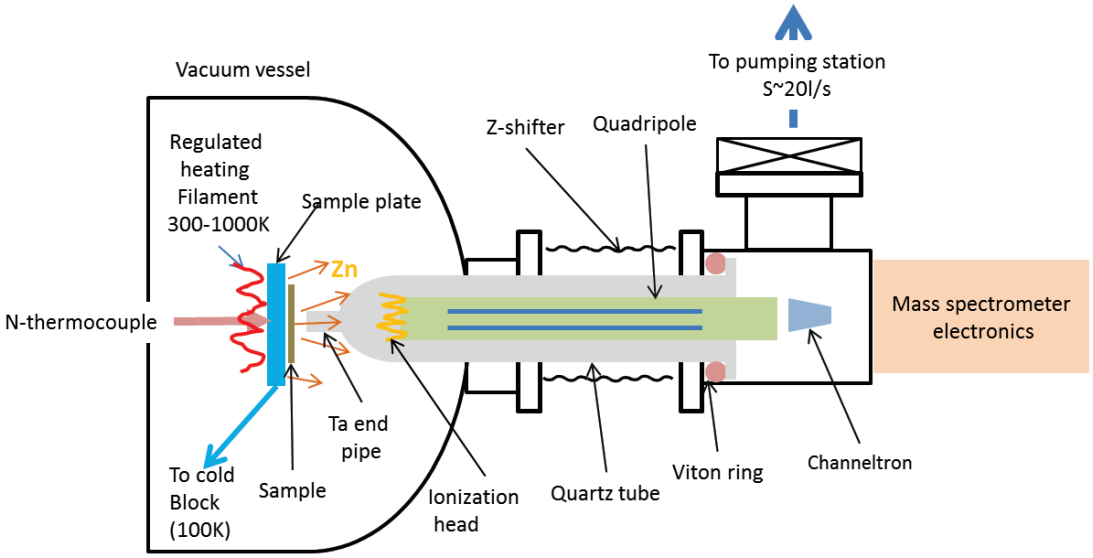


Figure 2.15. Schéma du montage expérimental de désorption thermique. La gaine du spectromètre munie d'un pompage différentiel est approchée à une distance de l'ordre du millimètre de la surface de l'échantillon.

La *figure 2.16* montre un spectre typique de désorption d'eau (m/e = 18) à partir d'un film de glace dosé à la plus basse température accessible sur une surface (1×1) de Al_2O_3(0001). Apparaissent clairement (i) le pic à 160 K de la glace avec une forme très asymétrique typique d'une désorption d'ordre zéro comme attendue [Henderson2002] et (ii) un pic à 170 K correspondant à la monocouche adsorbée sur la surface du substrat. L'écart de 10 K entre les deux pics est en accord avec des expériences similaires sur Cr_2O_3(0001) [Henderson2000].

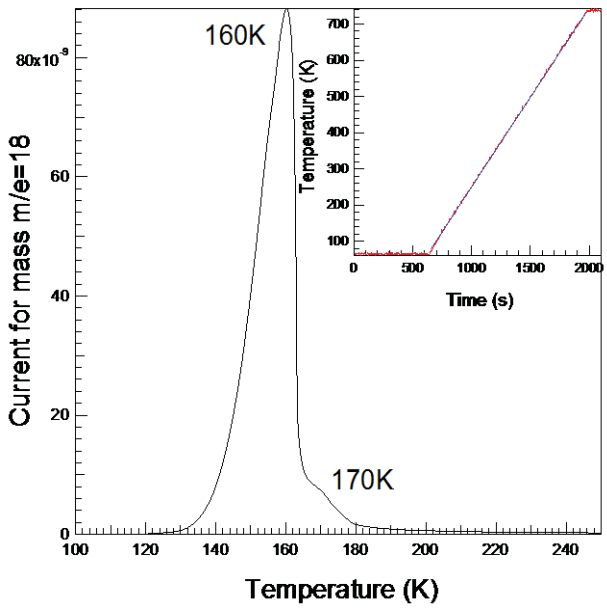


Figure 2.16. Spectre typique de désorption thermique (rampe 0,17 K/s) d'une multicouche de glace adsorbée sur une surface (1×1) Al_2O_3(0001). L'insert montre la variation de température en fonction du temps utilisé pour la désorption du zinc et son ajustement par une droite (rampe 0,5 K/s).

2.4.2 Théorie de la désorption thermique

Pour un élément donné, le taux de désorption r_d par unité de surface A à partir de l'échantillon peut se calculer au travers de [Redhead1962], [King1975], [Ibach1982] :

$$r_d = -\frac{d\Theta}{dt} = \frac{V}{AkT_g}\left(\frac{dP}{dt} + \frac{S}{V}P\right) \qquad \textit{Eq.(2.17)}$$

où θ est le taux de couverture de la surface (proportionnel au nombre d'atomes/cm^2), P l'accroissement de pression dans la gaine du spectromètre de masse au-delà de la pression partielle résiduelle, V le volume de la gaine, S sa vitesse de pompage, A la surface analysée, T_g la température du gaz. Si la vitesse de pompage (S~20 l/s limitée par la conductance du tube de connexion) est bien adaptée au volume (V~0,3 l) et la vitesse de chauffe α (0,5 K/s) ou de variation temporelle de p modérée c'est-à-dire $^{dP}/_{dt} \ll pS/V$, le taux de désorption est directement proportionnel à la pression partielle de l'élément p et donc au courant ionique i détecté par le spectromètre.

Le principe microscopique de réversibilité permet de décrire, à partir des mêmes équations de loi de vitesse, l'adsorption et la désorption. La vitesse de désorption r_d est usuellement exprimée à partir de l'équation de Polanyi-Wigner [Redhead1962], [King1975], [Ibach1982] :

$$r_d = -\frac{d\theta}{dt} = \nu(\theta)\theta^{n(\theta)} e^{-\frac{E_a(\theta)}{kT}} \qquad \textit{Eq.(2.18)}$$

où n(θ) est l'ordre de réaction de la désorption, ν(θ) une fréquence ou constante de vitesse, $E_a(\theta)$ l'énergie d'activation de la désorption et k la constante de Boltzmann. Temps et température sont reliés : $^{dT}/_{dt} = \alpha$.

Les paramètres introduits ci-dessus correspondent en fait à l'étape limitante du processus de désorption et dépendent en principe du taux de couverture en raison des interactions latérales entre adsorbats ce qui complexifie grandement l'analyse. La désorption d'ordre zéro n = 0 dite autocatalytique est caractérisée par une montée exponentielle du taux de désorption suivie d'une chute abrupte. Plus le taux de couverture est faible plus la température au maximum est faible. Pour n = 1, le pic est asymétrique vers les basses températures et la position du maximum est indépendante du taux de couverture. Pour une désorption du second ordre n = 2 impliquant, typiquement la recombinaison de deux entités adsorbées, la position du pic se décale vers les basses températures avec le taux de couverture.

Les spectres de désorption thermique à partir d'agrégats supportés comme dans le cas du zinc sur alumine sont usuellement interprétés avec des ordres fractionnaires de désorption [Rodriguez1996], [VanCampen1995], qui caractérisent la fraction d'atomes en surface des particules. Des valeurs de l'ordre 0,8 ont été trouvées dans le cas d'agrégats Na/LiF(001) et Ag/Al_2O_3(11-20) et Ag/Al_2O_3/Ru [VanCampen1995].

2.4.3 Analyse des données

L'analyse quantitative des données de désorption thermique est relativement complexe [Redhead1962], [King1975], [DeJong1990], [Franz1999] si la constante de vitesse, l'ordre de désorption et l'énergie d'activation dépendent du taux de couverture de la surface qui varie tout au long de la désorption. Elle implique un ensemble complet de mesures à différents taux de recouvrement initiaux θ_0 et vitesse de rampe α. Elle consiste à retracer l'ensemble des mesures en des courbes isostériques (c'est-à-dire à taux de recouvrements constants $\theta^{'}$) en fonction de la température. L'application stricte de l'équation de Polanyi-Wigner permet alors de remonter au travers de tracé d'Arrhenius en 1/T aux différents paramètres en fonction du recouvrement.

Pour pallier ces difficultés d'analyse, des formules approchées, en particulier applicables à un seul spectre, ont été développées par le passé [Redhead1962], [King1975], [DeJong1990] [Franz1999], [Falconer1983] :

- la méthode du maximum du pic de Redhead,
- la méthode linéarisation ou d'Arrhenius en fonction de l'ordre,
- l'analyse au seuil de désorption,
- l'analyse de largeur et de l'asymétrie du pic de désorption,
- la technique de variation de la vitesse de chauffage,
- la spectroscopie de désorption fractionnaire qui permet de remonter à l'ensemble des données au travers d'un seul « run » de désorption durant lequel la température suit une variation en dent de scie [Franz1999],
- la simulation théorique des spectres complets à partir de simulation de type Monte-Carlo.

Il faut cependant souligner qu'aucune ne permet de remonter correctement à la dépendance en couverture de E_a, ν et n.

Une première approche rapide est fournie par la formule classique de Redhead [Redhead1962] qui relie la température au maximum du pic de désorption T_p à l'énergie d'activation E_a dans l'hypothèse d'un ordre de désorption n=1 :

$$E_a = kT_p\left[\ln\left(\frac{\nu_1 T_p}{\alpha}\right) - 3.46\right] \qquad \textit{Eq.(2.19)}$$

La gamme de validité à 1,5% est donnée par : $10^8 < {\nu_1}/{\alpha} < 10^{13}$. Connaissant une estimation de la fréquence caractéristique ($\nu_1 \approx 10^{13} s^{-1}$ de façon classique), cette formule (valable uniquement pour des quantités indépendantes du taux de couverture et n=1) a pour mérite de permettre d'estimer un ordre de grandeur de l'énergie de désorption et sera utilisée par la suite.

Dans le cadre de l'hypothèse simplificatrice où n, ν et E_a sont constants, le courant détecté i(T) qui est proportionnel à la vitesse de désorption r_d est donné par :

$$i(T) \propto \left(\int_T^{\infty} i(T')dT'\right)^n e^{-\frac{E_a}{kT}} \qquad \textit{Eq.(2.20)}$$

En prenant le logarithme de chaque membre, la quantité, $\mathcal{J}[T]$ *(Eq2.21)*, apparaît comme une fonction linéaire de l'inverse de la température dont la pente permet de remonter à E_a (κ est

une constante qui dépend de n, ν et de la relation exacte courant/pression). Un ensemble de graphes pour différentes valeurs de n permet de voir si il est possible de linéariser le signal et ceci pour différents taux de couvertures initiaux.

$$\mathcal{J}[\mathrm{T}] = \ln[i(T)] - \mathcal{I}(\mathrm{T}) = \ln[i(T)] - n\int_{T}^{\infty} i(T')dT' = \kappa - \frac{E_a}{kT} \qquad \textit{Eq.(2.21)}$$

Chapitre 3

Méthodologie des calculs *ab initio*

3.1 Méthodes ab initio *51*

3.1.1 Equations de Schrödinger *51*
3.1.2 Approximation de Born Oppenheimer *52*
3.1.3 Approximation de Hartree Fock *53*

3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) *54*

3.2.1 Théorèmes d'Hohenberg et Kohn *55*
3.2.2 Equations de Kohn Sham *56*
3.2.3 Le potentiel échange-corrélation et ses approximations (LDA-GGA-hybrides)…59
3.2.4 Organigramme de fonctionnement *63*

3.3 Mise en œuvre des calculs : implémentation à la DFT *64*

3.3.1 Théorème de Bloch et échantillonnage en k-points *64*
3.3.2 Base d'ondes planes *65*
3.3.3 Méthode des Pseudo potentiels *67*
3.3.4 Formalisme PAW *69*

3.4 Choix du code de calcul, méthodologie et calculs préliminaires *70*

3.4.1 Le code de calcul VASP *70*
3.4.2 Maillage en k-points *71*
3.4.3 Méthode de la supercellule *72*
3.4.4 Energies caractéristiques *73*

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la partie simulation numérique de l'étude. Il s'agit de déterminer les mécanismes responsables de la force d'adhésion à l'interface zinc /α-Al_2O_3(0001), au travers d'une exploration exhaustive de différentes configurations. L'objectif est de dégager des tendances robustes d'adhésion afin de valider et/ou prévoir les conditions expérimentales qui permettent au mieux de la piloter.

Cette approche théorique doit permettre d'analyser l'effet de toute modification physico-chimique tels que : le potentiel chimique de l'oxygène, la pression partielle de vapeur d'eau, les ajouts (Ti, Ni,….), les lacunes, la température et l'état de surface de l'alumine que l'expérience ne peut pas toujours réaliser de manière directe et univoque. Dans ce cadre une approche *ab initio*, semble la plus adaptée puisqu'elle permet d'appréhender au mieux le triptyque conjuguant chimie de surface – structure électronique – structure atomique.

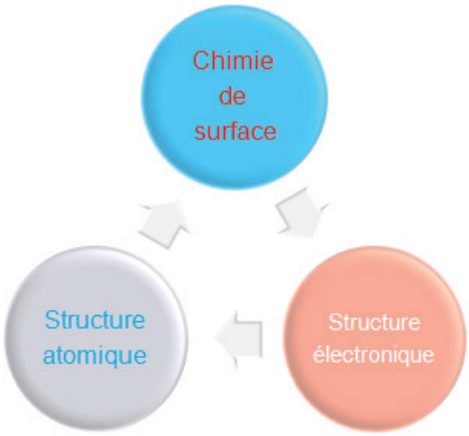


Figure 3.1. Schéma du triptyque de caractérisation déterminant les propriétés physico-chimiques d'un système.

La mise en pratique de ces simulations *ab initio* sera basée sur l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) portée par le logiciel VASP (Vienna *ab initio* simulation package). Nous ferons, en premier lieu, une présentation rapide du principe des méthodes *ab initio*, puis nous nous attarderons sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses différentes approximations, enfin nous ferons une présentation du logiciel VASP pour la mise en œuvre des calculs.

3.1 Méthodes *ab initio*

3.1.1 Equations de Schrödinger

Les méthodes *ab initio* dites des 'premiers principes', par opposition aux modèles empiriques fondés sur des constantes expérimentales, permettent de décrire les propriétés de structure électronique des systèmes étudiés, sans utiliser de paramètres ajustables. Aucune hypothèse n'est faite sur la nature du système considéré. Dans cette thèse, le problème de mécanique quantique du système a été abordé dans le cadre de la représentation de Schrödinger. La résolution de l'équation de Schrödinger, indépendante du temps, passe par la détermination de la fonction d'onde Ψ du système considéré. Pour un système composé de N_e électrons de coordonnées d'espace r_i et de N_N noyaux, de coordonnées d'espace R_N l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$H_T \Psi(\{r_i\},\{R_N\}) = E\, \Psi(\{r_i\},\{R_N\}) \qquad \textit{Eq.(3.1)}$$

- Ψ correspond à la fonction d'onde : dépendante à la fois des positions des noyaux et des électrons
- E représente l'énergie.

L'opérateur Hamiltonien total H_T associé à un système possédant plusieurs particules en interactions (N_e électrons + N_N noyaux) se décompose en la somme d'opérateurs énergie cinétique (T_N, T_e) et d'opérateurs d'énergie potentielle d'interactions (V_{NN}, V_{Ne}, V_{ee}) :

$$H_T = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \qquad \textit{Eq.(3.2)}$$

T_N est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux, T_e celui des électrons ; V_{NN} correspond à l'opérateur d'interactions noyaux-noyaux, V_{ee} aux répulsions électrons-électrons et V_{Ne} aux attractions noyaux-électrons.

Certes, il existe des solutions exactes de cette équation *(Eq.3.1)* pour des systèmes simples comme l'atome d'hydrogène ou autres systèmes hydrogénés. Cependant, la résolution exacte de cette équation *(Eq.3.1)* pour un système possédant N_N noyaux et N_e électrons est impossible du fait du nombre important de particules et surtout de leurs interactions réciproques. Afin d'atténuer la complexité du problème, plusieurs niveaux de simplification peuvent être appliqués.

3.1.2 Approximation de Born Oppenheimer

La première simplification généralement proposée est l'approximation, dite adiabatique, de Born-Oppenheimer [Born1927]. Elle consiste à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, du fait de l'importante différence de masse (m_N/m_e = 1836) entre ces deux entités. Les électrons ajustent quasi instantanément leur distribution spatiale lors d'une modification de la position des noyaux. Autrement dit, la configuration électronique peut être considérée comme entièrement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions prennent durant leur mouvement. Le système peut être assimilé à un nuage électronique gravitant autour d'un champ de noyaux fixes. La fonction d'onde Ψ du système s'écrit comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire $\chi(\{R_N\})$et une fonction d'onde électronique $\varphi_{R_N}(\{r_i\})$ pour laquelle les noyaux sont fixés dans la position $\{R_N\}$.

$$\Psi(\{R_N\},\{r_i\}) = \chi(\{R_N\})\varphi_{R_N}(\{r_i\}) \qquad \textit{Eq.(3.3)}$$

L'équation de Schrödinger électronique *(Eq.3.3)* se met sous la forme :

$$H_{él}\varphi_{R_N}(\{r_i\}) = E_{él}(\{R_N\})\varphi_{R_N}(\{r_i\}) \qquad \textit{Eq.(3.4)}$$

dans laquelle l'Hamiltonien des électrons $H_{él}$ est la somme de 3 contributions :

$$H_{él} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \qquad \textit{Eq.(3.5)}$$

avec, T_e l'énergie cinétique

$$T_e = \frac{1}{2}\int \nabla\varphi^*(r)\,\nabla\varphi(r)\,dr \qquad \textit{Eq.(3.5)}$$

$V_{Ne,}$ représentant l'interaction des électrons avec le potentiel v (r) des noyaux

$$V_{Ne} = \int v(r)\,\varphi^*(r)\,\varphi(r)\,dr \qquad \textit{Eq.(3.7)}$$

et Vee, interactions coulombiennes des électrons entre eux :

$$V_{ee} = \frac{1}{2}\int \frac{1}{|r-r'|}\varphi^*(r)\varphi^*(r')\,\varphi(r)\varphi(r')\,dr\,dr'. \qquad \textit{Eq.(3.8)}$$

Malgré l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer, le dernier terme V_{ee} introduit un couplage entre les électrons du système *(Eq.3.8)*. La résolution de l'équation *(Eq.3.3)* reste en pratique très délicate.

Il existe de types d'approximations supplémentaires :

- résolution de l'Hamiltonien exact en réalisant des approximations sur la fonction d'onde Ψ (approximation Hartree-Fock) ;
- résolution de l'Hamiltonien approximé sans l'approximation explicite sur la fonction d'onde (méthode DFT)

3.1.3 Approximation de Hartree Fock

Tout d'abord, l'approximation de Hartree [Hartree1928] permet de réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule et ainsi de décomposer la fonction d'onde multiélectronique $\varphi(\{r_i\})$ du système en produit de fonctions mono électroniques $\varphi(r_i)$, appelées orbitales :

$$\phi(r_1,r_2,\ldots r_{Ne}) = \phi_1(r_1)\,\phi_2(r_2)\ldots\phi_{Ne}(r_{Ne}) \qquad \textit{Eq.(3.9)}$$

Ce produit d'Hartree vient dé-corréler les mouvements des électrons ; chacun d'eux est indépendant et se meut dans le champ moyen crée par les autres électrons. L'équation de Schrödinger à une particule s'écrit alors :

$$h_i(r)\,\phi_i(r) = \varepsilon_i\,\phi_i(r) \qquad \textit{Eq.(3.10)}$$

dans laquelle h_i , l'hamiltonien à un électron s'écrit :

$$h_i = \frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \qquad \textit{Eq.(3.11)}$$

$V_{ext}\overrightarrow{(r)}$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celui dû aux interactions électrons-noyaux dans le système.

$$V_i\overrightarrow{(r)} = \int d^3\,\overrightarrow{r'}\,\frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \overrightarrow{r'}|} \qquad \textit{Eq.(3.12)}$$

$V_i\overrightarrow{(r)}$ est le potentiel de Hartree pour le i^{ème} électron en interaction électrostatique avec la densité électronique $\rho_i(\vec{r}')$ de tous les autres électrons.

Cependant, le produit d'Hartree n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons quelconques et par conséquent ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli [Fock1930(1)]. Dans l'approximation d'Hartree-Fock la fonction d'onde s'exprime alors sous la forme d'un déterminant de Slater [Fock1930(2)], [Fock1930(3)] formé de produits antisymétriques de fonctions d'ondes spin orbitales à un électron (φ_i):

$$\varphi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (3.13)$$

où σ représente le spin.

Cette méthode propose donc un système de N équations *(Eq.3.13)* couplées à un électron (φ_i), appelées équations de Hartree-Fock. L'opérateur de Hartree-Fock appliqué à chaque fonction d'onde contient un terme d'énergie potentielle électrostatique entre l'électron et les noyaux et un terme d'interaction entre l'électron et le champ moyen des autres électrons du système, corrigé par un terme d'échange qui permet d'empêcher la présence au même point de l'espace de deux électrons de même spin.

Cependant, l'absence des corrélations inter-électroniques ne permet pas d'obtenir de manière satisfaisante l'énergie du système, souvent surestimée. Même si les termes d'énergie de corrélation sont petits par rapport aux autres termes de l'Hamiltonien (1%), ils se révèlent cruciaux pour décrire les phénomènes physico-chimiques (liaison chimique,...).

D'autres méthodes appelées post-Hartree-Fock se sont développées afin d'améliorer les résultats ; par exemple:

- méthode d'interaction de configuration (CI) [Boys1950], [Pople1976]
- méthode de perturbation de Moller-Plesset (MP) [Moller1934]

Ces méthodes restent couteuses et applicables pour des petits systèmes.

3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT)

La DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) consiste à déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes, par la seule connaissance de la densité électronique. Cette méthode basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [Honenberg1964] et mise en œuvre par Kohn (prix Nobel de chimie en 1998) et Sham en 1965 [Kohn1965] permet de simplifier le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger.

Des temps de calculs réduits couplés à une précision satisfaisante, résultat de l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation performantes, ont contribué au succès de

la DFT depuis les années 90 ; le nombre d'articles publiés utilisant la DFT n'a cessé de croître dans le domaine des surfaces d'oxydes.

3.2.1 Théorèmes d'Hohenberg et Kohn

- **Premier théorème d'Hohenberg et Kohn**

Dans le cadre d'un système constitué d'un nombre fixé N_e électrons en interaction coulombienne avec un potentiel externe V_{ext} (charges des noyaux atomiques), seul ce potentiel externe détermine l'état fondamental du système ainsi que la densité électronique de charge correspondante. Le théorème de Hohenberg et Kohn [Honenberg1964] démontre qu'il existe une relation biunivoque entre V_{ext} et ρ(r) à une constante additive près. La variable de base est la densité électronique, seule donnée nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Le corollaire est que l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ(r). Cette fonctionnelle s'écrit sous la forme:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int Vext\ \rho(\vec{r})\, d(\vec{r}) + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \qquad \textit{Eq.(3.14)}$$

V_{ext} le potentiel externe agissant sur le système et $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T\,[\rho(\vec{r})] + V_{ee}\,[\rho(\vec{r})] \qquad \textit{Eq.(3.15)}$$

avec $T[\rho(\vec{r})]$ le terme d'énergie cinétique du système et $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ le terme d'interactions coulombiennes électrons-électrons. Cette fonctionnelle *(Eq.3.15)* est indépendante du potentiel externe V_{ext}.

- **Deuxième théorème d'Hohenberg et Kohn**

Certes la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour décrire le système, mais il reste à l'identifier. En appliquant le principe variationnel à la fonctionnelle de la densité électronique on obtient :

$$\left.\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}\right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \qquad \leftrightarrow \qquad E_0 = \min_{\rho} E\left[\rho(\vec{r})\right] \qquad \textit{Eq.(3.16)}$$

Autrement dit, l'énergie totale du système est minimale lorsque la densité ρ(r) correspond à la densité exacte de l'état fondamental ρ_0(r). Désormais, il est possible de remonter à l'énergie totale du système par la seule connaissance de la fonctionnelle

universelle de Hohenberg et Kohn. Cependant, la formulation explicite de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ *(Eq.3.15)* demeure inconnue. Afin de rendre exploitable, par le calcul, les théorèmes d'Hohenberg et Kohn, une expression formelle de l'énergie totale en fonction de la densité électronique a été développée par Kohn et Sham [Kohn1965].

3.2.2 Equations de Kohn Sham

- **D'un système fictif au système réel**

L'idée est de considérer un système fictif de fermions sans interactions entre eux, soumis à un potentiel effectif, possédant les mêmes densité électronique et énergie que le système réel soumis à un potentiel réel. Cette approche permet de décomposer la fonctionnelle universelle du système réel (en interaction) de densité ρ (r) en 3 termes:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \qquad \textit{Eq.(3.17)}$$

L'énergie de l'état fondamental du système réel, soumis à un potentiel extérieur, peut se réécrire sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\ \rho(\vec{r})\, d(\vec{r}) \qquad \textit{Eq.(3.18)}$$

avec :

- $\int V_{ext}\ \rho(\vec{r})\, d(\vec{r})$ correspond à l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur, dû aux noyaux,

- $E_H[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'interaction coulombienne classique électron-électron en champ moyen. Appelée terme de Hartree ; cette énergie ne correspond pas à la valeur exacte $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$:

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|r-r'|} dr dr' \qquad \textit{Eq.(3.19)}$$

- $T_{KS}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'énergie cinétique de Kohn Sham pour un gaz d'électrons non interagissant. Ce terme ne correspond pas non plus à la valeur exacte $T[\rho(\vec{r})]$,

- $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d' « échange – corrélation ». Ce terme correctif prend en compte les différences des énergies cinétiques $(T[\rho(\vec{r})] - T_{KS}[\rho(\vec{r})])$ et d'interactions électrons-électrons $(V_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})])$ entre le système réel et le

système d'électrons non interagissant de Kohn Sham, fictif. Ce terme reste de faible amplitude par rapport aux autres.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \{T[\rho(\vec{r})] - T_{KS}[\rho(\vec{r})]\} + \{V_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]\} \qquad \textit{Eq.(3.20)}$$

- **Formulation de l'énergie cinétique**

Il s'agit désormais d'exprimer le terme d'énergie cinétique$T_{KS}[\rho(\vec{r})]$. Kohn et Sham [Kohn1965] réintroduisent la notion d'orbitales pour définir la densité électronique du système :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\varphi_i(r)|^2 \qquad \textit{Eq.(3.21)}$$

Avec $\varphi_i(r)$ fonction d'onde mono-électronique

L'énergie cinétique étant une fonctionnelle de la densité électronique, d'après le théorème d' Hohenberg et Kohn, il est possible d'exprimer l'énergie cinétique de Kohn Sham du système fictif sans interactions avec cette approche orbitalaire :

$$T_{KS}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{N} \langle \varphi_i{}^* | -\nabla^2{}_i | \varphi_i \rangle \qquad \textit{Eq.(3.22)}$$

- **Equations de Kohn Sham**

D'après les théorèmes d'Hohenberg et Kohn [Honenberg1964], la recherche de l'état fondamental consiste à minimiser l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$; Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, à l'équation de l'énergie du système *(Eq.3.18)* :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_{KS}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) = 0 \qquad \textit{Eq.(3.23)}$$

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_{KS}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) = 0 \qquad \textit{Eq.(3.24)}$$

où $V_{eff}(\vec{r})$ représente le potentiel effectif du système :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \qquad \textit{Eq.(3.25)}$$

Ce potentiel effectif est composé d'un terme de Hartree V_H, d'un terme d'interactions électrons-noyaux V_{ext} et d'un terme échange corrélation V_{xc}.

- $\frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = V_H(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}\,\frac{\rho(\vec{r}\prime)}{|\vec{r}-\vec{r}\prime|}$

- $\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = V_{xc}(\vec{r})$

- $V_{ext}(\vec{r}) = \sum_i \frac{Z_i}{|r-R_i|}$ potentiel dû aux noyaux de charges Z_i

Kohn Sham proposent un ensemble d'équations aux valeurs propres dites « équations de Kohn Sham » [Kohn1965]. Le système de N électrons sans interaction est représenté par un système de N équations de Schrödinger mono-électroniques de fonctions d'ondes $\varphi_i(\rho)$ décrivant le mouvement de l'électron dans un potentiel effectif.

$$\begin{cases} \left[-\frac{\bar{h}^2}{2}\frac{\nabla^2}{m_e} + V^{eff}(\vec{r})\right]|\varphi_i> \;=\; \varepsilon_i|\varphi_i(\vec{r})> \qquad avec\ i = 1,\dots N_e \\ \rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \qquad \textit{Eq.(3.26)}$$

ε_i et φ_i valeurs propres et fonctions d'ondes propres mono-électroniques à partir desquelles on détermine la valeur de la densité électronique$\rho(r)$.

Ce système d'équations *(Eq.3.26)* peut être résolu de manière dite 'auto-cohérente'. Cette auto-cohérence réside dans le fait qu'en commençant avec une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel les équations de Kohn Sham sont résolues par diagonalisation de la matrice correspondante au système d'équations. Les vecteurs propres génèrent de nouvelles fonctions d'ondes et par conséquent une nouvelle densité électronique. Puis on réintroduit cette nouvelle densité électronique pour calculer un nouveau potentiel effectif. Ce processus est réitéré jusqu'à atteindre la convergence i.e. égalité entre deux densités consécutives.

A ce stade la DFT apparait comme une théorie exacte pour laquelle les équations de Kohn Sham, décrivant des particules fictives, fournissent une description exacte du problème réel. La densité qui minimise l'énergie totale correspond à la densité du système réel à N

électrons en interactions. Cependant, dans la pratique, il est nécessaire d'évaluer tous les termes de l'énergie, et leurs potentiels associés ; or à ce stade, l'expression du potentiel d'échange-corrélation reste inconnue. Afin d'approcher cette fonctionnelle de la manière la plus précise possible, nous avons recourt à diverses approximations.

3.2.3 Le potentiel échange-corrélation et ses approximations (LDA-GGA-hybrides)

La détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation, qui traduit les effets des interactions électroniques, est un point crucial dont dépend la qualité du calcul DFT. En effet, il faudrait utiliser les fonctions d'onde antisymétriques décomposées sur tous les déterminants de Slater. En se basant que sur la densité électronique, l'énergie d'échange corrélation $E_{xc}[n]$ se décompose en deux termes :

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \qquad \textit{Eq.(3.27)}$$

- $E_x[n]$ correspond au terme d'échange

Le terme lié à l'échange traduit le principe d'exclusion de Pauli. Les électrons étant des fermions doivent avoir des fonctions d'ondes antisymétriques ce qui implique que leurs probabilités de se situer au même endroit sont nulles. Ce terme dépendant de la fonction d'onde est pris en compte de façon exacte dans la méthode Hartree Fock,

- $E_c[n]$ correspond au terme de corrélation

Le terme de corrélation exprime le reste de l'interaction coulombienne après avoir enlevé le terme d'Hartree, le terme d'échange et l'énergie cinétique. Les électrons minimisent leur énergie par évitement dynamique. La répulsion inter-électronique coulombienne sensible à la charge, et indépendante du spin, crée une corrélation entre les mouvements électroniques.

Les trois principales approximations faites pour apprécier au mieux la fonctionnelle d'échange-corrélation sont exposées par la suite.

- **LDA (local density approximation)**

L'approximation de la densité locale (LDA) exprime les termes d'échange-corrélation qu'en fonction de la valeur locale de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ [Kohn1965)], [Sham1966] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\, d\vec{r} \qquad \textit{Eq.(3.28)}$$

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ énergie d'échange-corrélation par particule dans un gaz homogène d'électrons.

Dans ce système l'énergie d'échange locale est obtenue par la formule de Dirac :

$$E_{x}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}\, d\vec{r} \qquad \textit{Eq.(3.29)}$$

Le terme de corrélation est déterminé à partir de calculs Monte Carlo quantiques variationnels (VQMC) sur le gaz d'électrons pour différentes densités [Ceperley1980]. Il s'agit de paramétriser les résultats via des règles de sommes et des comportements aux limites. Il existe plusieurs types de paramétrisation proposées par Wigner [Wigner1938], Volko-Wilkes-Nusair [Vosko1980], Hedin-Lundqvist [Hedin1972], ou encore Perdew-Zunger [Perdew1981].

Cette approximation assez simple, qui fournit de bons résultats pour des systèmes avec des densités $\rho(\vec{r})$ variant lentement tels que les métaux, s'avère aussi efficace pour des matériaux aux liaisons iono-covalentes. Elle donne dans de très nombreux cas une précision égale voire supérieure à celle issue d'une approximation Hartree-Fock [Holthausen2000]. Cependant, cette méthode atteint rapidement ses limites lors de la description d'un système dont la densité varie localement. La LDA a tendance à sous-estimer d'environ 10% le terme d'échange et à surestimer d'à peu près 100% le terme de corrélation. Elle a ainsi tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à surestimer les énergies de liaison (20 à 30%) [Kurth1999], [Adam2000].

- **GGA (generalized gradient approximation)**

L'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized gradient approximation) consiste à rendre compte du caractère non uniforme d'un gaz d'électrons en se basant sur la densité électronique [ρ(r)] et son gradient [$\nabla\rho(\vec{r})$] . La fonctionnelle semi-locale d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\ \rho(\vec{r})d\vec{r} \qquad \textit{Eq.(3.30)}$$

$\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange corrélation par électron dans un gaz d'électrons en interactions mutuelles et non uniforme en densité.

La partie échange peut être calculée sur la même base qu'en LDA mais avec un facteur d'amélioration $F(\sigma)$ contenant les effets de la correction de gradient sur la fonctionnelle d'échange :

$$E_{x}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}\ F(\nabla\rho, \rho) \qquad \textit{Eq.(3.31)}$$

La partie corrélation est bien plus complexe à déterminer ; les différentes méthodes consistent à reprendre la paramétrisation de la LDA en y ajoutant :

- Soit une nouvelle paramétrisation pour le gradient (Becke [Becke1988], [Lee1988], PW [Perdew1986], [Perdew1996(1)], [Perdew1993(1)])
- Soit un terme utilisant des constantes fondamentales (PBE [Perdew1997], [Perdew1996(2)])

La sélection d'un modèle par rapport à l'autre dépend du choix des observables que nous cherchons à déterminer (réactivité, structure de bandes, structures électroniques,..). Cette technique permet de corriger l'échange et la corrélation suivant la même formulation fournissant une bonne précision pour des systèmes présentant des régions à fort gradient de densité. De manière générale, les méthodes GGA permettent d'améliorer la précision des calculs par rapport aux méthodes LDA notamment au niveau des longueurs de liaisons [Ozolins1993], [Kurth1999]. Ces dernières allongées et assouplies offrent une géométrie complète du système plus aboutie ce qui améliore la précision sur l'énergie totale du système [Garcia1992], [Juan1993] et les différences d'énergie entre deux configurations distinctes [Perdew1993(2)], [Perdew1992]. Enfin, cette approximation semi locale est adaptée à la description des surfaces, pour lesquelles la densité électronique présente de forts gradients.

- **Fonctionnelles Hybrides**

Bien que la LDA et la GGA soient appropriées pour décrire l'énergie d'échange-corrélation de divers systèmes, ces approximations tiennent seulement compte des effets d'échange-corrélation de manière locale. Elles dépendent de la densité électronique et de son gradient en un point, r, donné. Pour résoudre cet inconvénient, il faudrait surtout améliorer le terme d'échange dont la forme exacte est connue mais très coûteuse en temps de calcul. Les fonctionnelles hybrides reposent sur l'association de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock avec l'énergie d'échange corrélation issue de la DFT. Becke a développé une fonctionnelle appelée 'hybrid' [Becke1996], [Becke1993], permettant le calcul de l'échange exact en incluant seulement une partie de ce dernier dans l'énergie d'échange-corrélation. Cette fonctionnelle désignée B3 (présence de 3 paramètres) s'écrit:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_X \Delta E_X^{BLYP} + a_c \Delta E_c^{PW91} \qquad \textit{Eq.(3.32)}$$

E_X^{BLYP}, E_c^{PW91} sont respectivement les énergies d'échange et de corrélation de la GGA issues du traitement LDA. Les paramètres a_i (i=0, x, c) sont déterminés de manière empirique à partir du fit de données expérimentales [Becke1997], [Becke1999].

Aujourd'hui, la fonctionnelle hybride la plus utilisée est la B3LYP [Lee1988] dans laquelle la paramétrisation est identique à celle de Becke mise à part un traitement GGA LYP pour le terme de corrélation. Cette fonctionnelle donne des résultats de précision supérieure à celle des méthodes GGA pour de nombreux systèmes (essentiellement les valeurs de bande interdite). De nombreuses fonctionnelles hybrides contenant jusqu'à une vingtaine de paramètres ajustables sont développées à partir de celle de Becke [Tozer1998], [VanVoorhis1998].

Pour autant, les problèmes associés à la détermination de l'énergie de l'échange corrélation ne sont pas résolus et restent à l'heure actuelle en étude. Ces fonctionnelles hybrides sont bien plus coûteuses en temps de calcul et mise à part la valeur du gap, les améliorations restent modérées (énergie de cohésion, longueurs de liaisons).

Dans la suite de l'étude les deux types d'approximation, LDA et GGA, seront utilisées. Il s'agit d'encadrer au mieux la valeur expérimentale à partir des calculs. Ces méthodes s'avèrent complémentaires en fonction de la nature du système étudié et des grandeurs caractéristiques à terminer.

	LDA	GGA
Forces de liaisons	Sur estimation	Sous-estimation
Energie de cohésion	Sur estimation	Sous-estimation
Paramètre de maille	sous-estimation (<10%)	sur estimation (<5%)

Tableau 3.1. Représentation qualitative des variations des valeurs des forces de liaisons, des énergies de cohésion et des paramètres de maille en fonction de l'approximation DFT choisie par rapport aux valeurs expérimentales.

3.2.4 Organigramme de fonctionnement

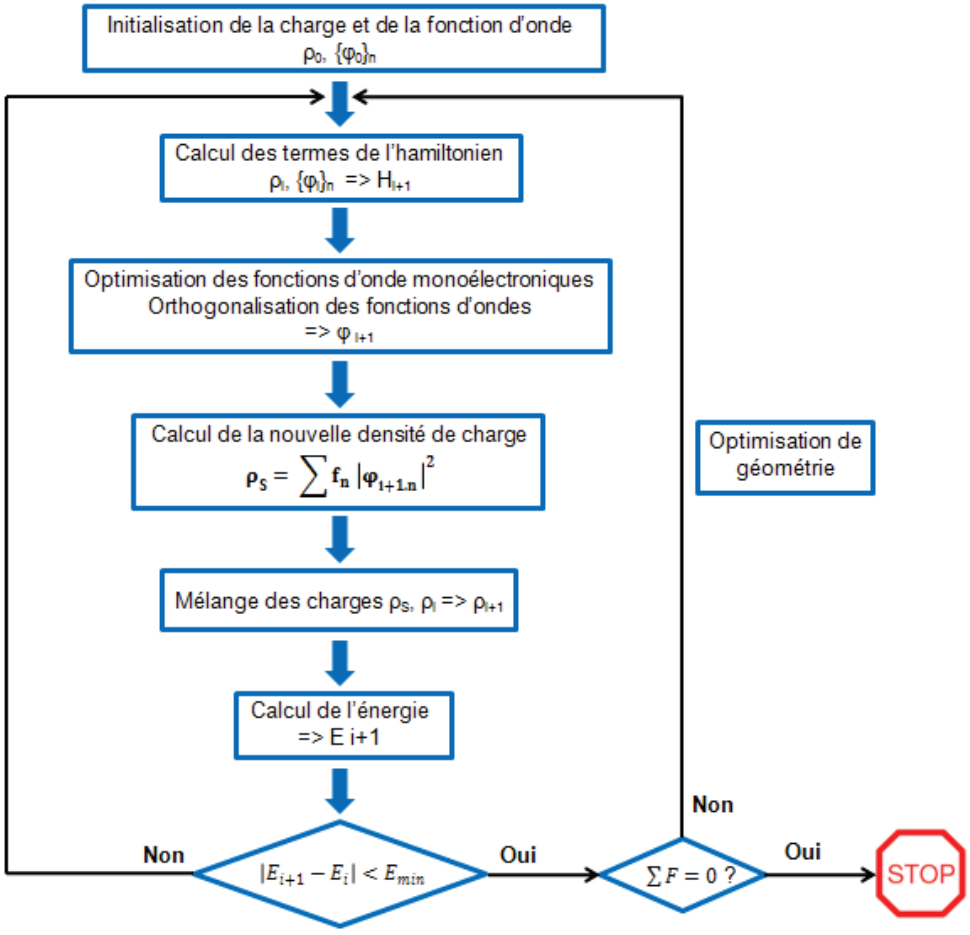


Figure 3.2. Organigramme de fonctionnement du calcul des énergies et des forces d'un système par la méthode DFT.

La détermination de l'état fondamental se fait de manière itérative *(Figure 3.2)*. Tout d'abord, on construit l'Hamiltonien de Kohn Sham à partir d'une densité de charge initiale. Puis, à partir de cet Hamiltionien, on détermine les orbitales de Kohn Sham lors de l'optimisation itérative. Lorsque la convergence est atteinte, ces nouvelles fonctions d'ondes obtenues sont réintroduites pour construire une nouvelle densité de charge et remonter à l'énergie électronique. Ce processus est répété jusqu'à ce qu'il y ait égalité entre les densités de charges de deux itérations consécutives. Une fois l'état fondamental atteint, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman. L'optimisation de géométrie se fait aussi par optimisation itérative.

3.3 Mise en œuvre des calculs : implémentation à la DFT

3.3.1 Théorème de Bloch et échantillonnage en k-points

Etant donné que les systèmes étudiés sont des solides cristallins i.e. répétitions périodiques infinies d'une structure dans les trois directions de l'espace, le théorème de Bloch peut s'appliquer. Chaque fonction d'onde $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ peut s'écrire suivant le produit d'une onde plane $e^{i(\vec{k}.\vec{r})}$ de vecteur d'onde $\overrightarrow{k}$ (vecteur de la première zone de Brillouin) avec une fonction $G_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau tel que :

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}.\vec{r})} G_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \qquad \textit{Eq.(3.33)}$$

$G_{n,\vec{k}}(\vec{R}+\vec{r}) = G_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ où n = 1,…Ne correspond à l'indice de bande

avec $\vec{r}$ vecteur position et $\vec{k}$ un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (PZB)

Le théorème de Bloch implique que le calcul s'effectue dans un volume fini qui correspond à la première zone de Brillouin du réseau, dans l'espace réciproque. Les solutions des équations de Kohn Sham, pour un vecteur k donné de la zone de Brillouin, sont obtenues par optimisation itérative ; et l'énergie s'obtient par intégration sur la zone de Brillouin. Etant donné qu'une infinité de vecteurs k appartiennent à la PZB, il est nécessaire de discrétiser la PZB et de considérer une évolution continue des bandes entre deux points k. Il s'agit du « maillage en points-k » de la zone de Brillouin. Plus le nombre de points-k sera élevé plus le maillage de l'espace réciproque sera raffiné. Différentes méthodes sont utilisées pour générer

des quadrillages en points-k plus efficaces que d'autres; celle de Monkhorst et Pack [Monkhorst1976] étant la plus simple et la plus courante sera retenue dans la suite de l'étude.

3.3.2 Base d'ondes planes

Afin de résoudre les équations de Kohn Sham, il est nécessaire d'utiliser des fonctions de base pour développer les fonctions d'ondes monoélectroniques. Deux types de bases peuvent alors être utilisés :

- Bases localisées de type orbitales de Slater, orbitales atomiques, …: souvent construites sur des gaussiennes centrées sur les atomes, elles peuvent être utilisées pour des systèmes périodiques ou non. Un faible nombre est suffisant pour décrire une fonction d'onde mais elles restent fortement dépendantes du système étudié et difficiles à raffiner.

- Bases délocalisées de type onde planes, ondelettes,…: utilisées pour les systèmes cristallins. Ces bases sont indépendantes de la nature du système à décrire et par conséquent de la position des atomes. Elles sont facilement étendues et ajustables pour décrire la fonction d'onde avec précision. L'utilisation des ondes planes permet aussi de s'affranchir du problème de superposition de bases par description uniforme de l'espace. Le fait qu'elles soient fondées sur l'utilisation de transformées de Fourier leur confère une grande efficacité de calcul et d'utilisation. Enfin, les forces agissant sur les atomes sont accessibles simplement par le théorème de Hellmann-Feynman, puisque les ondes planes ne dépendent pas des positions atomiques.

En utilisant une base discrète d'ondes planes, la fonction $G_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ périodique peut se décomposer simplement à l'aide d'une série de Fourier :

$$G_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\omega}} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{g}.\vec{r})} \qquad \textit{Eq.(3.34)}$$

- ω représente le volume de la cellule de simulation
- $\vec{g}$ est un vecteur du réseau réciproque

Le choix de développer les orbitales sur une base d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, apparait donc comme le plus judicieux dans la mesure où leurs constructions satisfont le théorème de Bloch. D'où l'expression du développement de la fonction d'onde :

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\omega}} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{n\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{g}).\vec{r}} \qquad \textit{Eq.(3.35)}$$

Finalement, le théorème de Bloch permet de considérer un système comportant un nombre fini d'équations mono électroniques dans un volume fini (première zone de Brillouin) mais avec des vecteurs $\vec{g}$ infinis ; en principe, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. En pratique, la base utilisée est finie puisque le nombre d'ondes planes est ajusté par un terme d'énergie de coupure tel que :

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left|\vec{k}+\vec{g}\right|^2 < E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left|\vec{k}+\vec{g}_{cut}\right|^2 \qquad \textit{Eq.(3.36)}$$

Ce critère d'arrêt permet de s'intéresser qu'aux fonctions d'ondes planes d'énergie cinétique inférieure à l'énergie de coupure. Une sphère de rayon $|\vec{g}_{cut}|$ est alors définie dans le réseau réciproque pour générer les ondes planes. L'énergie de coupure liée au nombre d'ondes planes, va donc constituer un paramètre décisif dans la suite des calculs ; elle doit être suffisamment grande pour bien décrire le système tout en étant limitée pour alléger le calcul. Le nombre d'ondes planes peut s'exprimer sous la forme (avec E_{cut} en unité universelle) :

$$N_{pw} \approx N_k \frac{1}{2\pi^2}\, \omega\, E_{cut}^{3/2} \qquad \textit{Eq.(3.37)}$$

- N_k est le nombre de vecteurs $\vec{k}$ utilisés pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin
- ω représente le volume de la cellule de simulation

Certes de nombreux avantages sont liés à l'utilisation de ces ondes planes, mais quelques inconvénients surviennent. Pour des systèmes fortement localisés, le nombre d'ondes planes se multiplie rapidement. La répartition spatiale est uniforme (pas de différence entre des régions de forte densité électronique avec des zones vides) ce qui alourdit les calculs.

3.3.3 Méthode des Pseudo potentiels

A partir des concepts développés jusqu'à présent, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger d'après le schéma de Kohn et Sham afin de décrire l'état fondamental électronique d'un système. Cependant, les calculs deviennent de plus en plus coûteux en fonction de l'augmentation du nombre d'électrons à traiter et du caractère localisé de certaines orbitales ; notamment pour les métaux de transitions (cf. orbitales du cœur).

Afin de réduire le nombre d'électrons à traiter du système, l'approximation des « cœurs gelés » a été mise en œuvre [VonBarth1980]. Cette méthode part du principe que pour les atomes qui composent les molécules ou les cristaux, seuls les électrons des couches les plus externes, dits de valence, sont impliqués dans la liaison chimique et donc gouvernent les propriétés physico-chimiques du système. Par opposition, les électrons des couches profondes, dits de cœur, sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants ; ces électrons peuvent être regroupés avec les noyaux pour former des ions figés, d'états électroniques invariants suivant l'environnement atomique. D'après ce constat, l'énergie totale du système peut être calculée en résolvant les équations de Kohn-Sham qu'en tenant compte des électrons de valence.

Cependant, il est à noter que le comportement des fonctions d'ondes de valence varie suivant la région de l'espace considérée :

- des variations rapides près du noyau résultat de la contrainte d'orthogonalité de la fonction d'onde avec les états de cœur,
- une allure monotone loin de celui-ci.

Cela implique l'utilisation de nombreuses ondes planes pour décrire la partie oscillante de la fonction d'onde de valence qui près du cœur présente une structure nodale peut favorable au calcul numérique.

Afin de contourner ce problème, des pseudo-fonctions d'ondes, dépourvues d'oscillations dans la région de cœur, associées à un pseudo-potentiel, viennent se substituer aux fonctions d'ondes réelles. Au-delà d'un certain rayon de coupure, r_c, les comportements des pseudos-fonctions et des fonctions d'ondes de valence sont identiques. Ces pseudos-fonctions d'ondes de valence nécessitent beaucoup moins d'ondes planes ; elles ne sont pas orthogonales aux fonctions du cœur et le potentiel « dur » du cœur ionique est remplacé par un pseudo-potentiel le plus « doux » possible, à l'intérieur de la sphère délimitant la région des électrons de cœur, de rayon r_c [Payne1992] *(Figure3.3)*. La mise en œuvre des pseudo-

potentiels doit être maitrisée car ils déterminent le nombre d'ondes planes utilisées en s'affranchissant des électrons de cœur.

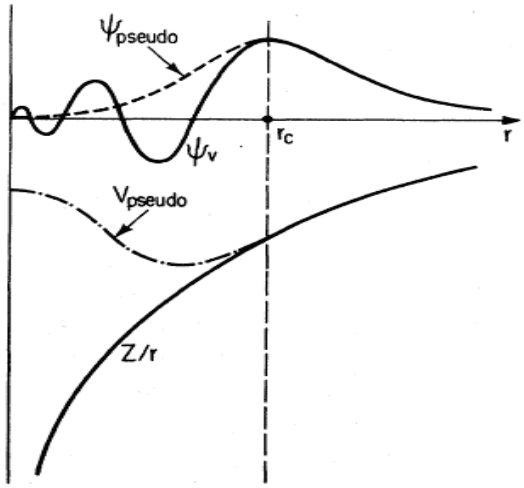


Figure 3.3. Principe de pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel [Payne1992].

La construction des pseudo-potentiels est scindée en deux catégories suivant la base utilisée au développement des pseudo-fonctions d'ondes :

- Pseudo-potentiels à norme conservée : la pseudo-charge intégrée à l'intérieur du cœur ionique, correspondant aux fonctions d'ondes pseudisées, est égale à la charge réellement intégrée associée aux fonctions d'ondes « tout électron », à l'intérieur de la sphère de rayon de coupure R_c. Ces pseudo-potentiels ont été développés par Hamman, Schluter et Chiang [Hamman1979], puis Bachelet, Hamman et Schluter [Bachelet1982] et Troullier et Martins [Trouillier1991]. Cependant, cette méthode trouve ses limites dans l'étude de systèmes possédant des orbitales de valence très localisées (premières rangées de la classification périodique) ; plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau.

- Pseudo-potentiels à norme relaxée : les pseudo-fonctions d'ondes sont arbitrairement lisses dans la région du cœur. Ces pseudo-potentiels sont construits sans que la règle de conservation de la norme soit conservée. Le rayon de coupure, r_c, est élargi pour optimiser la forme des pseudo-potentiels, ce qui permet de réduire davantage l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées. Mais ces pseudo-potentiels qualifiés d' « ultramous » (ultrasoft) développés par Vanderbilt [Vanderbilt1990], nécessitent l'ajout d'un terme correctif, pour retrouver la densité électronique exacte qui se trouve déficitaire

dans la région de cœur du fait de la non conservation de la norme. Ces pseudo-potentiels sont largement utilisés pour les métaux de transition et offrent l'avantage d'une convergence rapide en fonction de l'énergie de coupure. Malgré tout, pour certains éléments à fort moment magnétique, des difficultés persistent dans la génération de ces pseudo-potentiels.

3.3.4 Formalisme PAW

Un autre type de pseudo-potentiels à norme non conservée a été développé pour pallier les contraintes des pseudo-potentiels de Vanderbilt. Il s'agit de la méthode PAW (projector augmented waves) développée par Blöch [Blöchl1994] dans les années 90 qui considère une grille radiale autour de chaque atome pour reconstruire la densité électronique.

D'après l'observation de Slater, il est possible de séparer l'espace en deux zones distinctes :

- une zone proche des noyaux atomiques, définie par une sphère de rayon r_c, de faible volume, et de grande densité électronique. Cette partie est nommée région d'augmentation,
- une zone interstitielle de faible densité située entre ces sphères.

L'idée est donc d'adapter la base en fonction de la région d'espace considérée. Dans la zone interstitielle il s'agit d'utiliser la base d'ondes planes de manière à décrire les états de valence. Pour les zones de cœur, il s'agit d'obtenir la fonction d'onde 'tous électrons' en remplaçant la partie pseudisée 'molle' par la fonction réelle. La contribution des ondes planes à l'intérieur des sphères est enlevée. La fonction d'onde 'tous électrons' est reconstruite en appliquant un opérateur linéaire Γ à la pseudo fonction d'onde :

$$\langle \Psi_f | = \Gamma | \widetilde{\Psi_f} \rangle \qquad \textit{Eq.(3.38)}$$

Grace à cette transformation, il est possible de retrouver les quantités 'tous électrons' à partir des seules pseudo-fonctions d'ondes.

La précision de cette méthode est directement reliée au rayon des sphères augmentées ; plus le rayon est grand plus ne nombre d'ondes planes à utiliser est faible. Avec un coût de calcul à peine supérieur à celui d'un pseudo-potentiel de Vanderbilt, la précision est digne d'une méthode 'all electron'.

3.4 Choix du code de calcul, méthodologie et calculs préliminaires

3.4.1 Le code de calcul VASP

Afin de de modéliser les matériaux à l'échelle atomique et de remonter aux structures électroniques en utilisant la DFT, plusieurs codes de calcul sont utilisables.

	ABINIT (a)	WIEN2k (b)	VASP (c)	SIESTA (d)
Bases	Ondes planes	LAPW	Ondes planes	LCAO
Pseudo-potentiels	PAW	Tous électrons	PAW	Norme conservée, non local
Echange corrélation	GGA-LDA hybrides	GGA-LDA hybrides	GGA-LDA hybrides	GGA-LDA hybrides
Efficacité (temps de calcul, parallèlisation, convergence)	+	-	++	++

Tableau 3.2. Liste non exhaustive des différents codes existants implémentant la DFT et comparaison de leurs fonctionnalités.

(a) ABINIT : http://www.abinit.org
(b) WIEN2k : http://www.wien2k.at
(c) VASP http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp
(d) SIESTA : Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms,http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/
Avec LAPW : Linearized Augmented Plane-Wave et (+) (-) qualifie la perception de l'utilisateur

Parmi tous ces logiciels, c'est le code de calcul VASP (Vienna ab initio simulation package) qui sera retenu pour effectuer les simulations numériques. Ce code a été développé en 1991 à l'Institut de Physique Théorique de l'Université Technique de Vienne par Kresse, Furthmüller et Hafner [Kresse1993(1)], [Kresse1993(2)], [Kresse1996], [Kresse1999]. Ce code de modélisation de matériaux à l'échelle atomique permet de remonter aux structures électroniques à partir des premiers principes. Une solution approximée de l'équation de Schrödinger est calculée, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Lors des calculs numériques sur l'étude du système Zn/Al_2O_3, les interactions des électrons de valence avec le cœur ionique seront décrites par la méthode PAW. Les orbitales de Kohn Sham seront développées sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 400 eV. La méthode de Monkhorst Pack sera utilisée pour l'échantillonnage en point-k de la zone de Brillouin [Monkhorst1976]. Toutes les structures sont relaxées jusqu'à ce que les forces résiduelles soient inférieures à 0,01 eV/Å. La charge ionique sera estimée suivant la

méthode de la répartition de la densité électronique proposée par Bader [Bader1985]. La densité électronique est découpée suivant des surfaces déterminées par des minima de cette densité. Afin d'encadrer au mieux les valeurs de paramètres de mailles du système, les effets d'échange-corrélations seront traités suivant deux types d'approximations *(Tableau 3.3)*:

- la LDA développée par Ceperly Alder [Ceperley1980], [Perdew1981]
- la GGA de Perdew Wang [Perdew1993(1)]

Finalement, même si la DFT comme toute autre méthode *ab initio*, ne présente aucun paramètre ajustable, il n'en reste pas moins que certaines approximations sont nécessaires (notamment pour le potentiel échange-corrélation). Il faut converger certains paramètres de calcul pour la résolution numérique des équations de Kohn-Sham (Energie de coupure, maillage en point-k).

	méthodes	a (Å)	c (Å)	d (Å)	Q charges	E form eV
Al_2O_3	LDA	4,70	12,83	1,83/1,94	1,62	17,45
	GGA	4,76	12,99	1,86/1,97	1,65	15,68
	exp	4,76	12,99	1,85/1,97	-	17,24
ZnO	LDA	3,17	5,11	1,94	1,20	3,44
	GGA	3,25	5,24	1,99	1,22	3,03
	exp	3,25	5,21	1,95	-	3,62
Zn	LDA	2,63	4,38	2,67	0,0	1,90
	GGA	2,72	4,53	2,76	0,0	1,12
	exp	2,66	4,95	2,63	-	1,35

Tableau 3.3. Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées pour les caractéristiques de trois matériaux. Paramètres de maille a et c (Å), (maille hexagonale), distances Al-O Zn-O et Zn-Zn (Å), charge atomique Q, énergies de formation (eV/formule unitaire) en référence aux atomes isolés libres, pour les métaux et à la molécule O_2 et aux métaux volumiques pour les oxydes Al_2O_3 et ZnO.

3.4.2 Maillage en k-points

La première étape, avant de commencer l'étude, est de déterminer le maillage adéquat de la zone de Brillouin. Il s'agit de tester la convergence des paramètres de calcul. La méthode de Monkhorts Pack [Monkhorst1976] utilisée pour l'échantillonnage en k-points est

appliquée à la maille de l'alumine qui cristallise suivant une structure hexagonale compacte (hcp) selon les paramètres de maille a=b= 4,76 Å et c = 12,99 Å [Webelements]. L'énergie du système est calculée en fonction de la valeur des paramètres de maille pour différents k-points. Le minimum d'énergie E_0 est atteint pour des valeurs de paramètres maille a_0 et c_0 optimales, dans l'approximation choisie (LDA ou GGA) *(Tableau 3.4)*

	8×8×4	10×10×5	12×12×6	14×14×7
E_0(eV)	250,1299	250,1301	250,1307	250,1307
a_0(Å)	4,7055	4,7056	4,7056	4,7056
c_0 (Å)	12,821	12,821	12,821	12,821

Tableau 3.4. Valeurs suivant l'approximation LDA de E_0, a_0 et c_0 pour une α-alumine volumique en fonction du nombre de k-points.

Au vu de ces résultats, un maillage en 8×8×4 est suffisant pour atteindre la convergence des valeurs de l'énergie du système E_0 et des paramètres de mailles a_0, c_0 avec des précisons respectives de 0,01 eV et de 0,01 Å.

3.4.3 Méthode de la supercellule

La création d'un modèle de surface à partir d'une coupe arbitraire du cristal se fait suivant la méthode dite de la super cellule *(Figure 3.4)*. Il s'agit d'empiler un certain nombre de plans atomique selon une orientation cristallographique choisie. Cet empilement de couches atomique appelé « slab » doit être suffisamment grand afin de pouvoir conserver les caractéristiques volumiques du cristal considéré en son cœur. Un espace vide inter-slab doit être inséré afin d'éviter toute interaction entre les images périodiques. En considérant ces différentes contraintes, la suite de l'étude propose pour tous les systèmes, Zn/Al_2O_3, des « slabs » symétriques, composés d'environ 6 unités répétitives – Al/3O/Al–. La distance inter-slabs a été déterminée par calcul de l'énergie totale en fonction de la taille de l'espace de vide inséré. La convergence énergétique est atteinte à partir de 10Å. Pour le nombre de plans atomiques composant le « slab », le critère de convergence s'est fait sur la variation de l'énergie de surface. Enfin pour tous les calculs, l'ajout d'un élément dans la cellule se fait des deux côtés du « slab » i.e. en regard des deux surfaces.

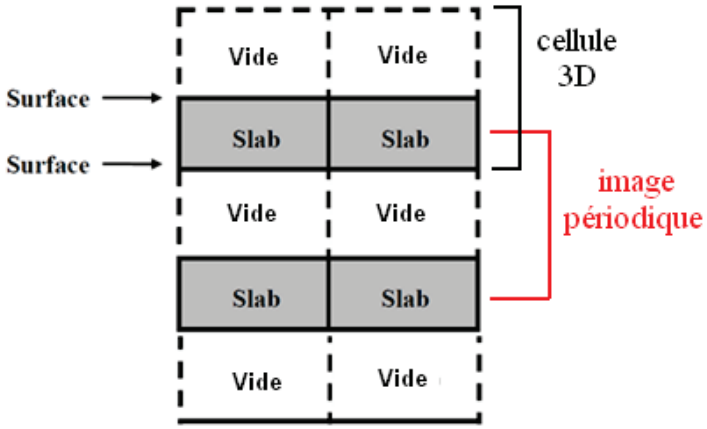


Figure 3.4. Représentation schématique de la construction d'une supercellule.

3.4.4 Energies caractéristiques

Finalement, les résultats des simulations numériques donnent directement accès aux (pseudo) énergies totales des systèmes considérés:

- E_{at}^{X} : énergie d'un atome ou d'une molécule isolé
- E_{vol}^{X}: énergie volumique de l'élément
- E_{slab} : énergie totale du slab nu
- E_{salb+N_X}: énergie totale du slab contenant N_X adsorbats X (X= H, H_2O, Li,.., Zn)

A partir de ces valeurs, il est possible de calculer des énergies caractéristiques d'observables :

- L'énergie de cohésion : $E_{coh}^{M} = -[E_{vol}^{M} - E_{at}^{M}]$ de convention positive renseigne sur la stabilité du solide. Elle correspond à l'énergie nécessaire pour désassembler le solide en ses parties constituantes (atomes).

- L'énergie d'adsorption de l'adsorbat X (X= H, H_2O, Zn, Cu,…) est calculée directement à partir des énergies totales des slabs :

$$E_{ads} = -\left(E_{slab+N_X} - E_{slab} - N_X * E_{at}^{X}\right)/N_X \qquad \textit{Eq.(3.39)}$$

Cette énergie d'adsorption est conventionnellement définie positive. E_{at}^{X} correspond à l'énergie d'un adsorbat isolé. Pour le cas de H, cette énergie est référencée par rapport à la molécule H_2 telle que $E_{at}^{H} = ½E_{molec}^{H_2}$.

- Lors du calcul des énergies de surface, un équilibre est supposé entre la surface, le volume sous-jacent du cristal d'alumine et le gaz contenu dans l'atmosphère en contact, défini par les potentiels chimiques $\Delta\mu_i$ (i = O, H). En utilisant la méthodologie de 'thermodynamique *ab initio*' usuelle, la différence d'énergie libre de Gibbs entre le slab et le volume d'alumine est approximée par la différence des énergies totales à 0 K : $E_{slab} - E_{vol}$. En conséquence, l'énergie de surface peut s'écrire :

$$\gamma(T,p) = \frac{E_{slab} - E_{vol}}{2S} - \frac{\Delta N_O \mu_O(T,p_O) - N_H \mu_H(T,p_H)}{2S} \qquad \textit{Eq.(3.40)}$$

ΔN_O correspond à l'excès ou au déficit d'atomes oxygène dans le slab par rapport à la surface stœchiométrique d'alumine. N_H est le nombre d'atomes hydrogène adsorbés, et le dénominateur 2S rend compte de l'aire de surface ainsi que des deux surfaces développées par le slab symétrique. Les potentiels chimiques $\mu_i(T,p_i)$ (i = O, H) sont pris par rapport à la référence à 0 K de l'énergie totales des molécules libres correspondantes $E_{molec}^{O_2,H_2}$;

$$\mu_i(T,p_i) = \Delta\mu_i(T,p_i) + \frac{1}{2}E_{molec}^{i_2} \qquad \textit{Eq.(3.41)}$$

Ceci permet d'avoir $\Delta\mu_O \approx 0$ dans des conditions riches en oxygène (condensation de la molécule O_2). De l'autre côté, lorsque $\Delta\mu_O \sim [E_{vol}^{Al_2O_3} - 2E_{vol}^{Al}]/3 - \frac{1}{2}E_{molec}^{O_2}$ un environnement pauvre en oxygène (décomposition de l'alumine volumique) est décrit. Les deux potentiels chimiques $\Delta\mu_i(i = O,H)$ peuvent se traduire en termes de température T et de pressions partielles p_i des gaz contenus dans l'atmosphère :

$$\Delta\mu_i(T,p_i) = \Delta\mu_i(T,p_0) + \tfrac{1}{2}\,kT\ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) \qquad \textit{Eq.(3.42)}$$

Pour les surfaces en interaction avec $N_X$adsorbats métalliques X (X = Zn, Cu, Ti,…), il faut ajouter dans l'expression de l'énergie de surface le terme $-N_X E_{vol}^X/2S$; afin de référer les atomes à leurs énergies volumiques E_{vol}^X respectives. Cette référence volumique est particulièrement bien adaptée pour identifier les configurations de surfaces qui affichent une forte interaction avec le zinc. Les énergies de surfaces calculées peuvent devenir plus petites voire négatives pour des conditions riches en oxygène du fait du gain énergétique lors de la formation de liaison Zn-O. La formation de ZnO à l'interface Zn/alumine ne sera pas prise en compte dans la suite de l'étude.

Chapitre 4

Oxydation sélective : de la formation d'un film d'oxyde d'aluminium en surface d'alliages binaires Fe-Al

4.1 Le procédé industriel de la galvanisation à chaud en continue *76*

4.1.1 Principe et historique de la protection galvanique *76*

4.1.2 Le recuit *78*

4.1.3 Composition du bain de zinc et couche d'inhibition *80*

4.2 Oxydation sélective *81*

4.2.1 Position du problème *81*

4.2.2 Caractérisations du phénomène d'oxydation sélective *83*

4.3 Caractérisation de l'oxydation sélective d'alliages binaires Fe-Al recuits dans des conditions quasi-industrielles *90*

4.3.1 Les échantillons : composition et préparation *89*

4.3.2 Le recuit : cycle thermique, point de rosée et flux de gaz *91*

4.3.3 Identification de la nature chimique des espèces présentent en surface à l'issu du recuit *96*

4.3.4 Morphologie de surface *98*

4.3.5 Cristallinité de l'alumine (MET) *104*

4.4 Conclusion *109*

Bien que le procédé de galvanisation à chaud constitue une référence en terme de protection des tôles contre la corrosion, de nouveaux enjeux apparaissent, au travers du développement de nouvelles gammes d'aciers enrichis en divers éléments d'addition, dans l'optique d'améliorer leurs propriétés mécaniques pour répondre aux exigences de l'industrie automobile. Ce chapitre présentera, dans un premier temps, le procédé industriel de galvanisation à chaud en continu afin de mieux appréhender la problématique industrielle de la présente étude sur l'interaction zinc/alumine. Ensuite, une revue de l'état de l'art concernant les paramètres qui pilotent l'oxydation sélective sera présentée, en s'attachant à faire ressortir les conditions de recuits permettant de former un film d'oxyde de surface. En effet, il s'agit, au sein de ce chapitre, de suivre la formation puis de caractériser un film d'oxyde couvrant, résultat de recuits d'alliages binaires Fe-Al suivant des conditions bien définies. L'ensemble des caractérisations, cristallographiques et physico-chimiques, effectuées après recuit, est développé.

4.1 Le procédé industriel de la galvanisation à chaud en continu

4.1.1 Principe et historique de la protection galvanique

- Quelle est l'utilité de recourir à une protection galvanique pour les aciers ?

L'acier, qui constitue un matériau économique, flexible, recyclable, possédant des propriétés physiques et mécaniques remarquables, affiche une tendance à réagir fortement avec les composants de l'atmosphère ambiante (humidité, pH, chlorure,..) pour former des oxydes ou sels de fer. Ce phénomène de corrosion est à l'origine de la principale dégradation de l'acier [Quantin2003], [Quantin2004].

Afin de protéger l'acier de cette attaque corrosive, le procédé de galvanisation à chaud en continu a été développé dans l'industrie sidérurgique. La finalité de la galvanisation, qui consiste à immerger une tôle d'acier dans un bain de zinc en fusion, est de former un revêtement de surface pour isoler le matériau de son environnement. En cas de discontinuité de couverture, le zinc joue aussi le rôle de revêtement sacrificiel : il se dégrade à la place du substrat. On parle de protection anodique ; le zinc, étant plus électronégatif que l'acier [Vanysek1986], va jouer le rôle d'anode et sera donc oxydé préférentiellement par rapport à l'acier [Maeda1996]. La dissolution lente du zinc est accompagnée par la formation d'oxydes, d'hydroxydes, hydrocarbonates [Quantin2003]; ces sels de zinc à caractère 'protecteur' conduisent à une cicatrisation locale du défaut de recouvrement *(Figure 4.1)*.

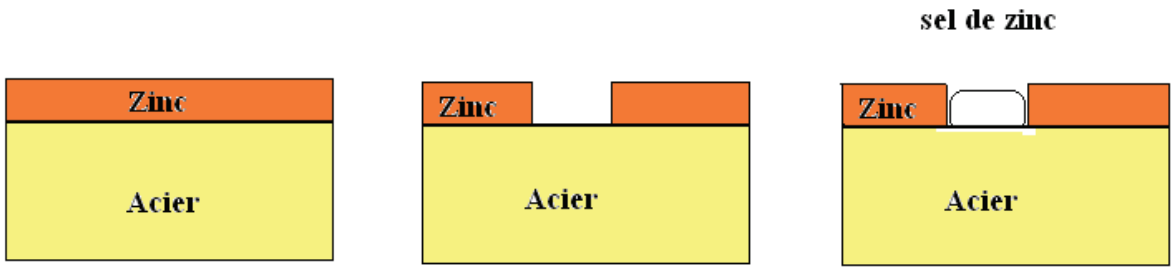


Figure 4.1. Schéma mettant en évidence le rôle d'anode sacrificielle joué par le zinc.

- Bref historique du procédé de galvanisation [Quantin2003], [Lamesh2005]

C'est aux alentours de la seconde moitié du XVIIIème siècle, que deux découvertes majeures ont permis de mettre en germe le développement de la galvanisation. Tout d'abord, en 1742, le chimiste français Malouin, qui s'intéressait aux propriétés du zinc, découvrit les effets protecteurs de ce métal sur le fer. Puis en 1795, Galvani, médecin italien, mit en évidence la création d'un courant électrique par réaction chimique entre deux métaux de potentiels redox différents. Il faudra attendre 1836, pour que l'ingénieur parisien Sorel dépose le brevet de galvanisation à chaud. Son invention consiste à décaper la tôle d'acier avec un sel de fluxage pour éliminer les oxydes de fer en surface avant de l'immerger dans un bain de zinc en fusion. Le terme de galvanisation fait référence aux travaux menés par Galvani. Cependant, c'est sous l'impulsion de la demande de l'industrie automobile, qui réclamait des tôles fines en quantités et en qualités grandissantes, que l'ingénieur polonais Sendzimir inventa, en 1920, le procédé de galvanisation continu à chaud sur bobines tel que nous le connaissons aujourd'hui. Son invention qui suit celle de Sorel, consiste à remplacer l'étape de fluxage chimique par un recuit sous atmosphère réductrice (H_2) à 750°C. Cette température, permet la réduction des oxydes de fer par réaction chimique avec l'hydrogène ainsi que la recristallisation de l'acier. La première ligne continue industrielle de galvanisation à chaud fut érigée en 1935 à la fabrique de fer de Maubeuge. Enfin, en 1964, l'invention du « jet wiper » par la National Steel USA, ouvrit totalement le marché automobile aux sidérurgistes. L'épaisseur de la couche de zinc déposée sur le substrat est alors assurée par un essorage gazeux ce qui améliore considérablement l'esthétique de l'état de surface. De nombreuses innovations ont été apportées depuis l'invention de Sendzimir, mais le procédé actuel reste basé sur les étapes de recuit et d'immersion dans le bain de zinc liquide.

4.1.2 Le recuit

Afin de présenter au mieux la problématique industrielle, le procédé de galvanisation est décrit. Il faut noter que plusieurs types de ligne de galvanisation existent en fonction des produits finis souhaités. Compte tenu du fait que les tôles pour carrosseries automobiles sont issues du procédé de galvanisation à chaud en continu [Quantin2004], seul ce dernier est considéré, en présentant les conditions du recuit (précurseur de l'oxydation sélective), les caractéristiques du bain de zinc (température, composition) et la réaction à l'interface zinc-fer *(Figure 4.2)*.

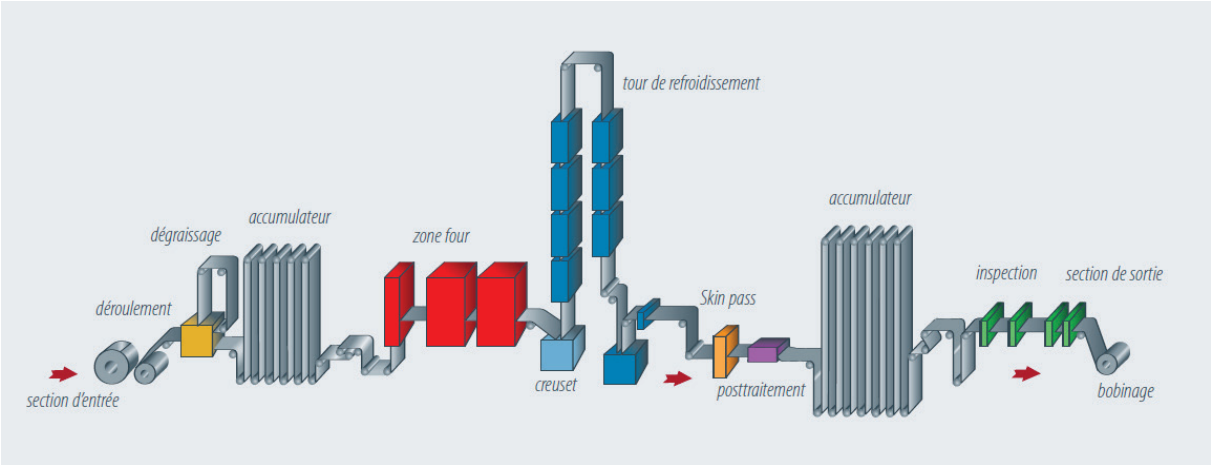


Figure 4.2. Schéma d'une ligne de galvanisation à chaud en continu de tôles d'acier ArcelorMittal [www.arcelormittal.com].

A la sortie de la coulée continue, les brames d'acier subissent des laminages à chaud et à froid afin de conférer l'épaisseur finale à la bande d'acier qui varie entre 0,5 et 3 mm [Quantin2004]. Les bobines d'acier formées sont ensuite déroulées et soudées les unes aux autres avant d'être transférées sur la ligne de galvanisation à chaud en continu *(Figure 4.2)*. La régulation de la ligne, pour garder une vitesse constante, est assurée par la présence d'accumulateurs en entrée et sortie. L'ensemble du procédé de galvanisation se décompose en deux étapes :

- le recuit continu de la bande d'acier

En entrée, les bobines issues du laminage à froid (typiquement entre 0,5 et 1,2 mm d'épaisseur) sont déroulées et dégraissées de leurs résidus d'huile de laminage. Du fait de la réduction d'épaisseur à l'issu du laminage à froid, l'acier est fortement écroui et présente une couche superficielle passive (quelques nanomètres d'épaisseur) d'oxydes de fer formé en

surface par réaction chimique avec l'air ambiant. L'étape de recuit va donc jouer un double rôle [Marder2000]:

- la recristallisation de l'acier. La température (800-850°C) et le temps (~ 60s) du recuit dans le four sont propices à la relaxation des contraintes dans l'acier ; l'acier se recristallise.
- la réduction des oxydes de fer. D'une part, le recuit s'effectue à bas point de rosée (PR = -40°C) afin d'assurer une concentration d'oxygène dans l'atmosphère suffisamment basse pour réduire les oxydes de fer superficiels *(Eq.4.1) (Figure 4.3)*. D'autre part, l'atmosphère contrôlée du four se compose généralement d'un mélange gazeux réducteur N_2-5%vol H_2 [VandenEynde2002] en légère surpression, pour éviter les entrées d'air pendant le traitement thermique. Ce taux d'hydrogène fixé (à 5%vol.) permet de réduire de manière efficace les oxydes de fer [VandenEynde2001]:

$$Fe_xO_y + yH_2 \leftrightarrow xFe + yH_2O$$
$$FeO + H_2 \leftrightarrow Fe + H_2O$$
$$O_2 + H_2 \leftrightarrow 2H_2O$$
$$FeO \leftrightarrow Fe + {}^1/_2\,O_2 \qquad \text{Eq.(4.1)}$$

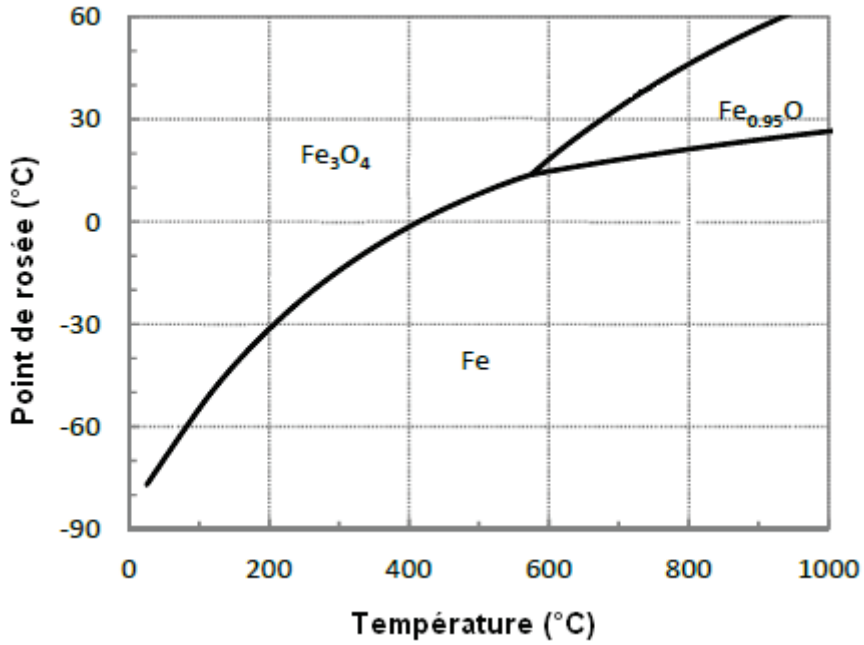


Figure 4.3. Stabilité du fer et de ses oxydes en fonction de la température et du point de rosée, pour une atmosphère composée de N_2-5% vol. H_2 [Ollivier-Leduc2009].

Ces conditions environnementales fréquemment employées pour le recuit (bas point de rosée, N_2-5%vol. H_2) offrent un large domaine de stabilité du fer métallique par rapport à ses oxydes *(Figure 4.3)*. Ce recuit de recristallisation favorise donc la mouillabilité de la tôle par le zinc en débarrassant l'acier de tout oxyde de surface. La tôle est ainsi apte à être recouverte de zinc [Marder2000].

- l'immersion de la tôle dans un bain de zinc

La bande d'acier est ensuite immergée quelques secondes (une à trois secondes) dans le bain de zinc liquide maintenu à la température constante de 460°C [Quantin2003] *(Figure 4.1)*, [Marder200]. La tôle emporte une épaisse couche de zinc dont l'épaisseur est ajustée par des buses d'essorage « jet wipper » en sortie de bain. Cette épaisseur varie typiquement de 5 à 20 µm. La couche protectrice de zinc se solidifie progressivement ; sa planéité, sa rugosité et ses caractéristiques mécaniques sont ajustées par l'opération de « skin pass ». La bande est ensuite contrôlée, huilée, rembobinée et stockée.

4.1.3 Composition du bain de zinc et couche d'inhibition

Le passage de la tôle dans le bain de zinc, constitue le cœur de la galvanisation continue à chaud; il s'agit d'une étape essentielle pour l'obtention d'un produit galvanisé de qualité. La composition du bain influe significativement sur les équilibres thermodynamiques entre les différentes phases liquides et solides. Dans le bain, le contrôle de la formation de composés intermétalliques et/ou de précipités solides, appelés mattes, régit directement la mouillabilité de l'acier par le zinc [Marder200]. Dans cette recherche de qualité, les sidérurgistes déversent délibérément dans le bain de zinc de l'aluminium. Ce composé d'abord ajouté pour améliorer l'esthétique de la tôle, la rendant plus brillante, présente plusieurs avantages :

- l'aluminium permet de réduire l'oxydation du zinc en surface du bain par formation d'une couche protectrice d'alumine Al_2O_3 [Maeda1996] ;

- l'aluminium permet d'éliminer plus facilement les mattes du bain [Hertveldt2000]. En effet, les immersions successives des tôles enrichissent le bain de zinc en fer (0,025 à 0,060 % pds.) ce qui contribue à la formation de précipités intermétalliques de type Fe-Zn saturés en zinc. Ces composés denses (ρ_{FeZn7} = 7,25 g/cm^3 ou ρ_{FeZn13} = 7,18 g/cm^3) [Reumont1990], forment une sorte de boue épaisse en fond de cuve. Ces particules s'avèrent gênantes

puisqu'elles peuvent se nicher dans le revêtement de la tôle et ainsi dégrader la qualité du produit final. L'ajout d'aluminium génère la formation de composés ternaires Fe-Zn-Al moins denses, ce qui rend les mattes flottants ; ces derniers sont récupérés par écumage du bain ;

- l'ajout d'aluminium de 0,15 à 0,20% pds. aboutit à la croissance d'une couche d'inhibition de composition [-Fe_2-Al_5-Zn_x-], (0< x < 1 avec Fe 45% pds. Al 35% pds. et Zn 20% pds.) à l'interface tôle-zinc [Kato2000]. Cette couche d'inhibition d'environ 100 nm d'épaisseur empêche la diffusion des atomes de zinc et de fer ce qui avorte la formation inter-faciale de composés intermétalliques de type Fe-Zn. La suppression par la couche d'inhibition de ces intermétalliques, présentant une faible résistance à la déformation du fait de leur dureté et de leur fragilité [Foct1994], [Foct1993], améliore la ductilité et la bonne tenue du revêtement de zinc sur l'acier qui épouse ainsi la tôle, assurant la bonne qualité de l'emboutissage [Marder2000].

L'étude des diagrammes binaires et ternaires Fe-Zn, Fe-Al, et Fe-Al-Zn [Perrrot1992] a permis d'optimiser en fonction du type d'acier, les températures et teneur en aluminium du bain de zinc. La couche d'inhibition se forme à partir d'une teneur minimale de 0,12% pds. d'aluminium dans le bain (équilibre du point triple liquide-zinc-Fe_2Al_5). En général, les bains de galvanisation ont une température de 460°C et une teneur en aluminium comprise entre 0,12 et 0,16 % pds. Enfin, la température de la tôle à l'entrée du bain est comprise entre 460°C et 490°C [Quantin2004].

4.2 Oxydation sélective

4.2.1 Position du problème

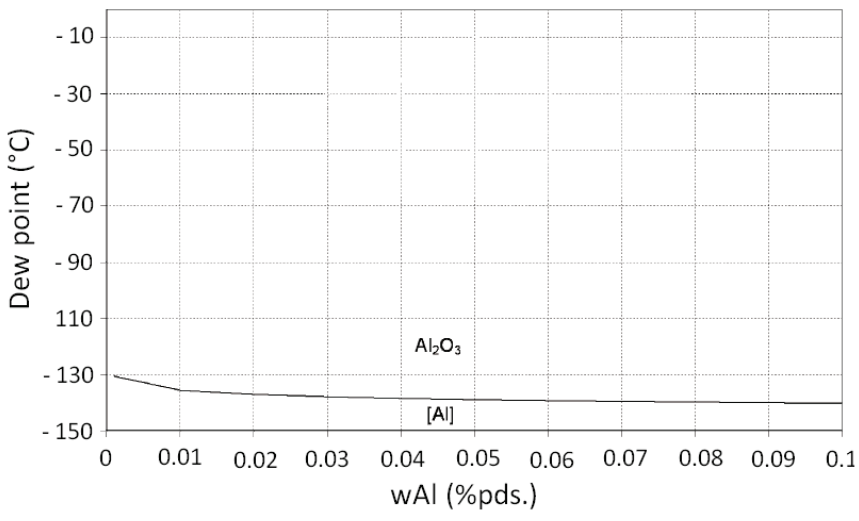
Le procédé industriel de galvanisation à chaud sans cesse amélioré, depuis les années 1920, au fil des innovations sidérurgiques, a su s'adapter au mieux aux gammes d'aciers développées au cours du temps. Cependant, les nouveaux aciers très alliés proposent un nouveau défi à relever. Ces aciers à haute limite d'élasticité, enrichis en éléments d'addition, génèrent des défauts ponctuels de revêtement de surface traduisant une absence de mouillabilité entre le zinc liquide et l'acier [Isobe1998], [Marder2000], [Cvijovic2006]. Les nombreuses études réalisées à ce jour, principalement sur des aciers ferritiques, ont permis

d'identifier la nature et les origines du problème. Au cours du recuit de recristallisation, les oxydes de fer sont réduits mais les éléments d'addition contenus dans l'acier (Mn, Si, Al,…) ségrégent en surface et forment des particules ou des films d'oxydes [Drillet2004], [Swaminathan2007], [Ollivier-Leduc2010]. Ce phénomène appelé oxydation sélective est à l'origine du défaut de revêtement ; le métal en fusion mouille mal les oxydes à grande bande interdite. La nature de ces oxydes est plus ou moins complexe et dépend de la composition de l'acier, des conditions de recuits (point de rosée, température, temps de palier) [Ollivier-Leduc2009]. La compréhension des mécanismes de germination croissance de ces oxydes apparait essentielle pour identifier l'origine de cette oxydation sélective.

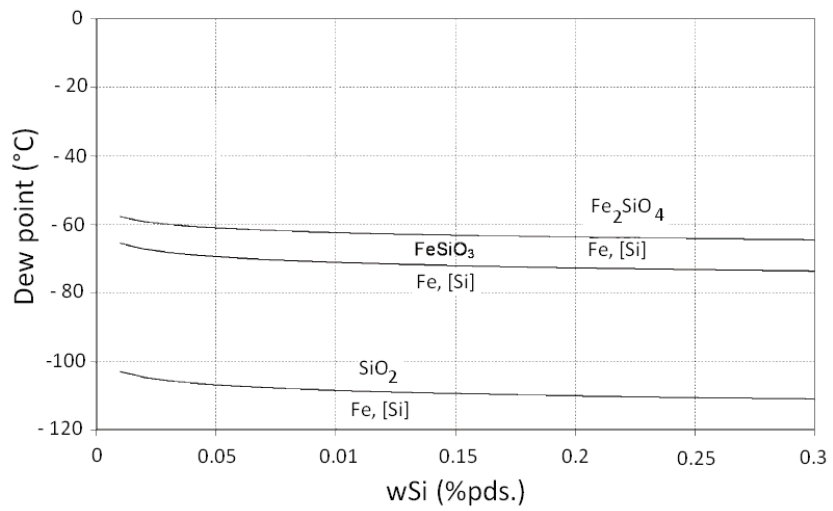
La majeure partie des études sur l'oxydation sélective se concentrent sur des alliages binaires Fe-Si et/ou Fe-Mn, ce qui permet de s'affranchir des réactions de formation complexes d'oxydes mixtes. A partir de ces alliages modèles, de nombreux paramètres du recuit ont été explorés afin de cerner au mieux, ceux jouant un rôle déterminant sur l'oxydation sélective. De manière générale, les conditions de recuits étudiées sont calquées sur celles utilisées dans l'industrie. Les vitesses de montée/descente en température (entre 5 et 15°C/s) et la composition de l'atmosphère (N_2: 95% - H_2: 5% vol.) sont préalablement fixées. Seuls les effets de la température, du temps et du point de rosée sont abordés ici.

Les conditions du recuit, avant tout favorables à la réduction des oxydes de fer (cf. diagramme précédant), engendrent pour les éléments d'addition, tels que Mn, Al ou Si, une prédominance des domaines de stabilité thermodynamique de leurs oxydes respectifs. Au vu des diagrammes représentant l'énergie de Gibbs des oxydes en fonction du point de rosée et du pourcentage massique dans l'alliage, l'oxydation sélective de ces éléments semble donc inévitable dans ces conditions *(Figure4.4)* [Ollivier-Leduc2009].

(a)



(b)



(c)

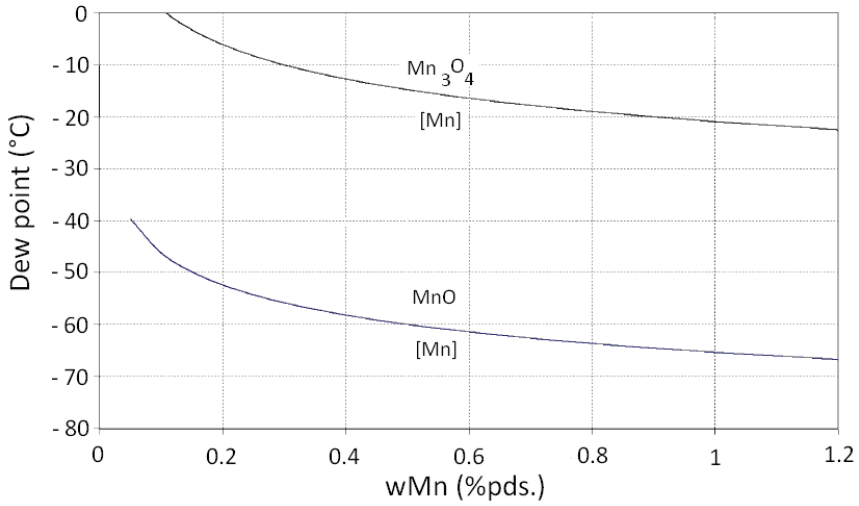


Figure 4.4. Stabilité de l'oxyde (a) d'aluminium (b) de silicium (c) de manganèse pour des alliages binaire Fe-Al, Fe-Si et Fe-Mn dans des conditions 800°C, N_2-5 %vol. H_2 [Ollivier-Leduc2009].

4.2.2 Caractérisations du phénomène d'oxydation sélective

Ce phénomène d'oxydation sélective se manifeste par la présence de particules d'oxydes, d'ilots ou encore de films continus en surface [Ollivier-Leduc2011], [Drillet2001], [Marder2000]. Cet enrichissement en éléments d'addition est caractérisé par des analyses de spectrométrie de décharge luminescente (SDL) qui traduisent l'évolution des concentrations massiques en fonctions de la profondeur à la surface. Ces analyses permettent d'identifier la profondeur du front d'oxydation qui marque la frontière entre l'oxyde et le caractère métallique de l'élément. De nombreuses études montrent en effet un enrichissement

significatif des éléments d'addition vers la surface qui atteint pour le manganèse plus de 30 fois la composition au cœur du matériau, avec une profondeur du front d'oxydation située entre 0,05 et 0,4 µm [Drillet2001], [Hertveldt2000], [Ollivier-Leduc2011]. Pour le silicium, cet enrichissement à la surface est de 20 à 30 fois sa composition dans le cœur du matériau, à une profondeur de front de précipitation de 0,1 à 0,5 µm [Ollivier-Leduc2009], [Isobe1998], [Angeli2002]. Enfin pour l'aluminium [Ollivier-Leduc2009], [Ollivier-Leduc2010], [Drillet2001], un enrichissement à la surface de 10 à 20 fois sa composition dans le cœur avec un front de précipitation situé de 0,1 à 0,4 µm sous la surface. La présence de ces fronts d'oxydation met en évidence l'existence d'éléments oxydés à des profondeurs bien au-dessous de la surface. En effet, l'oxydation sélective fait intervenir plusieurs mécanismes [Ollivier-Leduc2009]:

- Une adsorption puis une dissociation du dioxygène de l'atmosphère sur la surface du matériau,
- Une diffusion de l'oxygène vers le cœur du matériau et une diffusion des éléments d'addition vers la surface,
- Une précipitation des oxydes (réaction d'oxydation) à l'intérieur du matériau et en surface (germination croissance coalescence).

On parle alors d'oxydation externe lorsque les mécanismes de germination-croissance des oxydes prennent place en surface et d'oxydation interne lorsque ces phénomènes ont lieu sous la surface.

Des études ont montrées que le point de rosée avait un impact sur cette profondeur du front d'oxydation et donc sur le mode d'oxydation [Ollivier-Leduc2009], [Chen2012]. A faible point de rosée (PR = -40°C), la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère ($P_{H_2O} = 19\ Pa$ [Crétinon2004]) est peu propice à une adsorption conséquente d'oxygène sur et vers la surface du matériau. Sur la figure 4.5, des études montrent que de faibles points de rosée entrainent une oxydation externe avec la formation d'un film continu ou d'ilots en surface. A l'inverse, de forts points de rosée privilégient une oxydation interne du fait de l'importante quantité d'oxygène disponible dans l'atmosphère pour diffuser au cœur du matériau *(Figure 4.5)*. Pour les éléments comme le manganèse, le silicium et l'aluminium, il y a toujours compétition entre ces deux modes d'oxydation pour des points de rosée situés entre -40 et 0°C. Dès lors, la composition de l'acier, le temps et la température entrent aussi en jeu *(Figure 4.6)*.

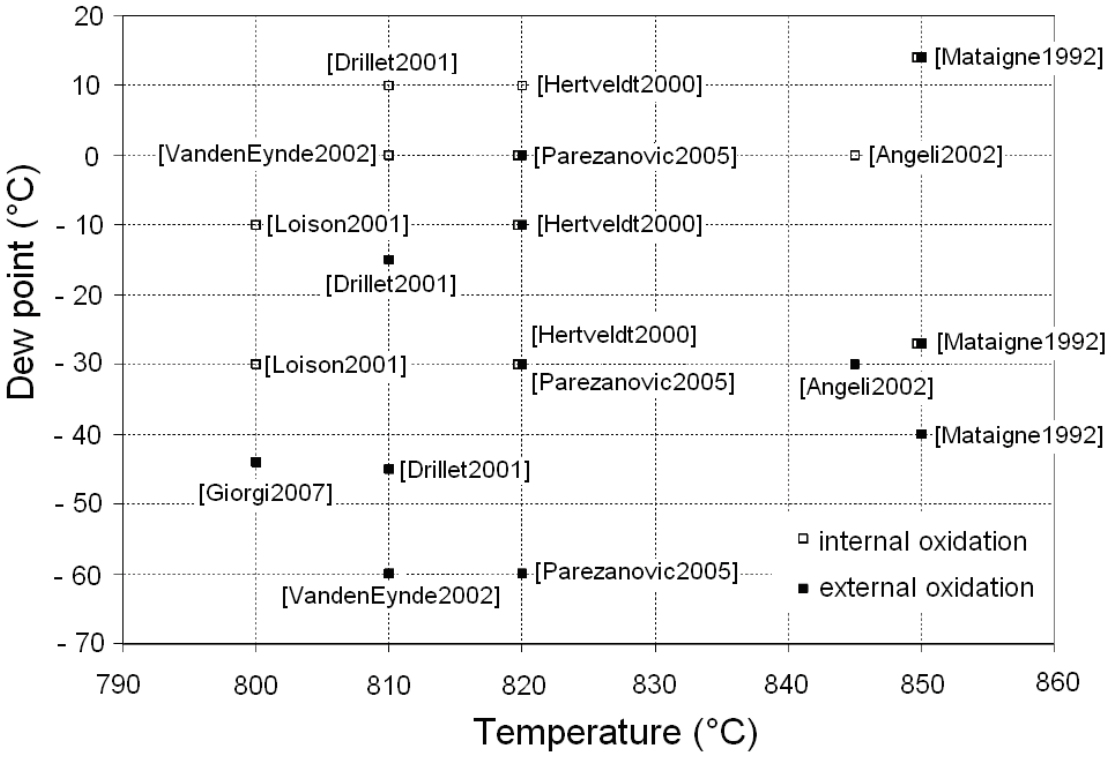


Figure 4.5. Iidentification du mode d'oxydation , interne – externe, en fonction des conditions du recuit (point de rosée et température).

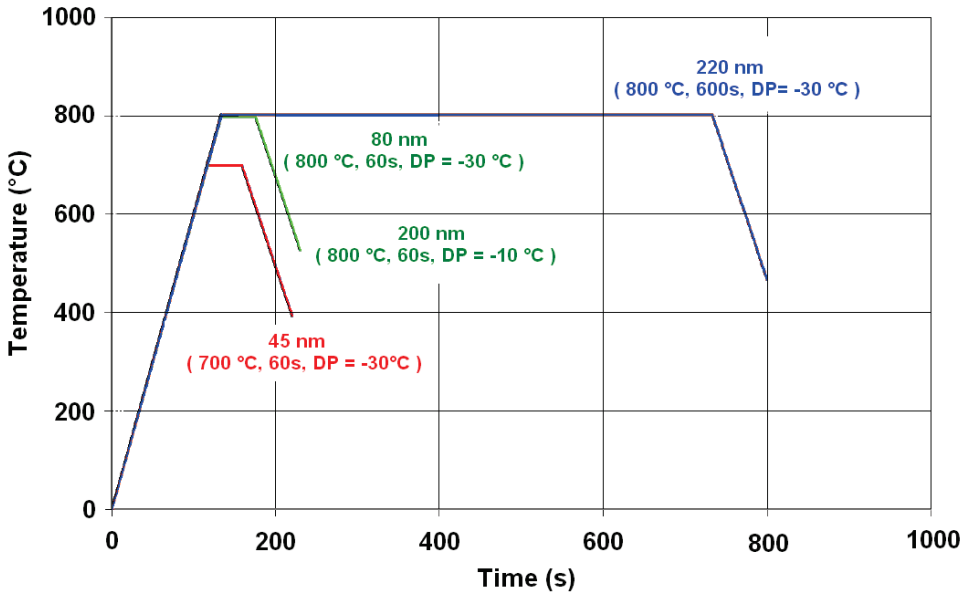
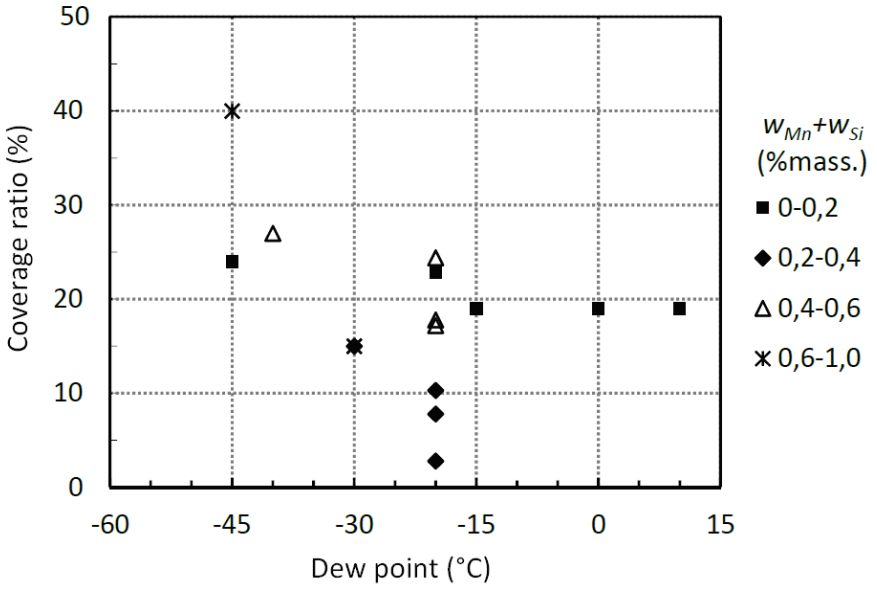


Figure 4.6. Profondeur d'oxydation en fonction des conditions de recuits (température, palier, point de rosée) [Ollivier-Leduc2009].



■ [Drillet2001], [Olefjord1980]; ◆[Olefjord1980], Leijon1988], △[Ollivier-Leduc2009], [Ollivier-Leduc2010], [Olefjord1980]; ✦[Angeli2002], [Drillet2001]

Figure 4.7. Evolution du taux de couverture des oxydes en fonction du point de rosée.

Des observations MEB permettent de caractériser cette oxydation externe, par le calcul des taux de couvertures et le recensement des morphologies des particules. Il en ressort que l'augmentation des concentrations en éléments d'addition ainsi que l'abaissement du point de rosée engendrent un plus grand taux de couverture de surface [Ollivier-Leduc2009], [Chen2012], [Diawara2011], [Zaïdi2008] *(Figure 4.7)*.

Les autres paramètres important du recuit sont le temps et la température. De manière générale, quel que soit la composition de départ de l'alliage, il apparait que l'augmentation du temps et de la température soient favorable à l'oxydation sélective *(Figure 4.6)* [Ollivier-Leduc2009]. Il a été montré dans les travaux d'Amélie Ollivier Leduc, qu'à partir de 650°C pour un alliage Fe-Si, des particules d'oxydes commencent à être visible au MEB. Ces particules voient leur densité augmenter jusqu'à 750°C. Ensuite, à 800°C, la densité diminue au profit d'une augmentation de taille des particules. Ce phénomène est attribué à la croissance et la coalescence des particules. L'effet du temps agit dans ce sens ; un recuit long (temps de palier de 600s) favorise une taille plus grande des particules d'oxyde *(Figure 4.6)*.

Le MEB met en évidence la présence des sites de nucléation au niveau des joints de grains et sous-joints de grains ainsi qu'au niveau des défauts tels que les dislocations, les directions de laminages et les marches de facettes. Il est dès lors facile de comprendre, que les

travaux de Drillet et Isobe [Drillet2001], [Isobe1998] menés sur la recristallisation des aciers mettent en évidence un taux de particules plus faible sur des aciers recristallisés que sur des aciers écrouis.

D'autres études menées par Ollivier-Leduc et Chen, montrent que sur des alliages Fe-Mn et Fe-Si, la germination croissance des particules d'oxydes diffèrent en fonction du plan cristallin des grains de ferrite. La taille et le nombre des particules sont directement reliés à l'orientation cristalline des grains de ferrite qui les supportent. Une caractérisation EBSD couplée à une observation MEB permet d'apprécier les principaux résultats pour un alliage Fe-0,5% Mn-0,1% Si (% pds.) recuit pendant 60 secondes à 800°C *(Figure 4.8)* [Ollivier-Leduc2009]. L'état d'oxydation est hétérogène suivant l'orientation des grains. Les diamètres équivalents des particules sont plus grands sur les grains d'orientation {211} et {111} que sur les grains d'orientation {110} et {100}. Ces phénomènes de germination croissance des particules d'oxydes sont encore en voie d'exploration *(Figure 4.9)*.

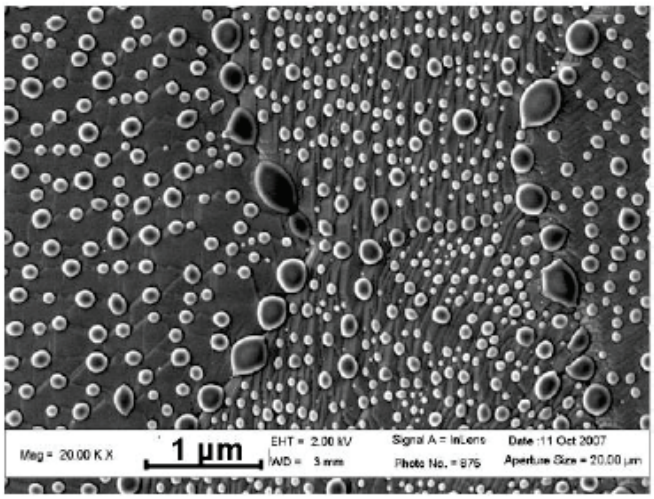


Figure 4.8. Micrographie MEB de la surface d'un alliage Fe-0.5% Mn-0.1% Si (% pds.) recuit pendant 60 secondes à 800°C sous N_2- 5% vol.H_2 [Ollivier-Leduc2009].

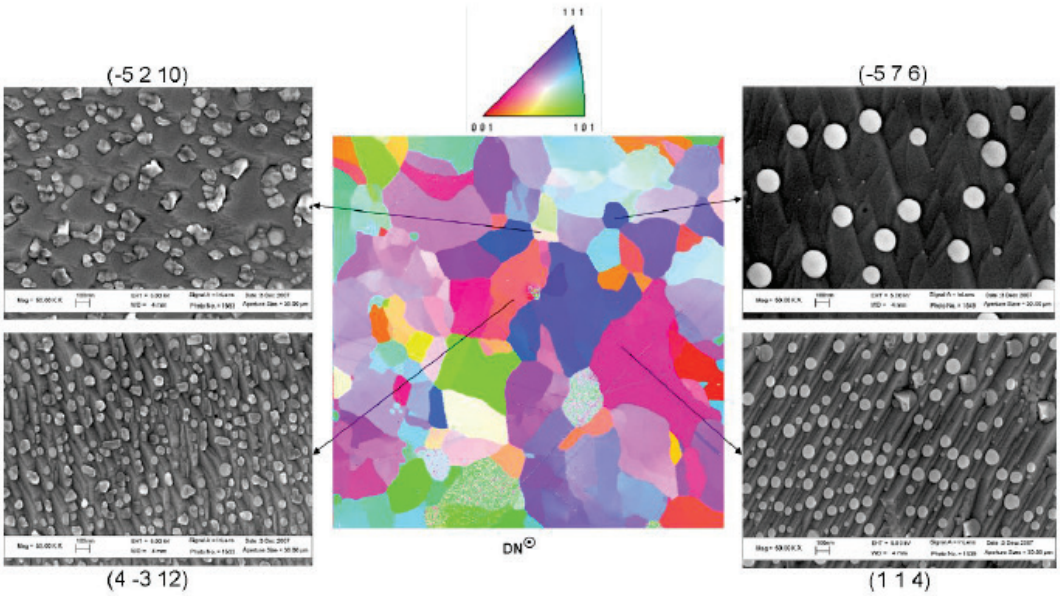


Figure 4.9. Comparaison de distribution de taille des particules formées sur les différentes orientations des grains d'un alliage ternaire de Fe-0,5% Mn-0,1% Si, recuit à 800°C pendant 60s [dimension des cartographies EBSD : 1100µm ×1100µm) [Ollivier-Leduc2009].

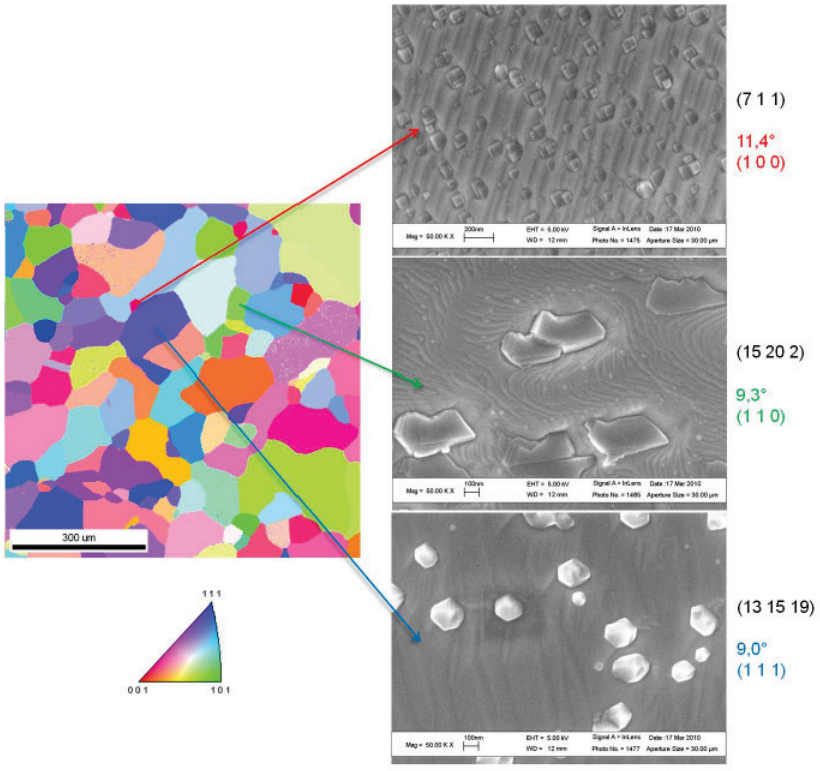


Figure 4.10. Cartographie EBSD et images MEB de grains de ferrite de différentes orientations cristallographiques sur un alliage Fe-1%Mn recuit pendant 60s à 800°C [Chen2012].

D’autres études sur les recuits d’alliage Fe-1% Mn (% pds.) à 800°C sous N_2-H_2 (5% vol.) confirment que la morphologie des particules dépend des plans exposés par les grains de ferrite [Chen2012] *(Figure 4.10)*. Les particules sont sphériques sur les grains d’orientation proche du plan {100} alors qu’elles sont plutôt triangulaires sur les grains d’orientation {110} et hexagonales sur les grains proches du plan d’orientation {111}. Il semblerait que des effets d’épitaxie à l’interface oxyde-alliage fassent correspondre la forme des particules d’oxydes avec les réseaux cristallins de la surface développés par les grains de ferrite.

Finalement, ces résultats, concernant l’étude de l’oxydation sélective d’alliages ferritiques, soulignent le rôle majeur de certains paramètres du recuit. Au cours de cette thèse, il s’agira de se placer dans des conditions privilégiant l’oxydation externe, afin de former un film d’oxyde d’aluminium, couvrant en surface i.e. bas point de rosée et haute température.

4.3 Caractérisation de l’oxydation sélective d’alliages binaires Fe-Al recuits dans des conditions quasi-industrielles

4.3.1 Les échantillons : composition et préparation

- **Composition chimique**

Dans le but de décrire avec la plus grande rigueur la nature du film d’oxyde formé, l'étude se focalisera sur des alliages uniquement dopés en aluminium. Ces alliages bruts Fe-Al sont de deux compositions différentes : (Fe 98,5 % pds. - Al 1,5% pds.) noté Fe-1,5Al et (Fe 92% pds. - Al8% pds.) noté Fe-8Al. Les teneurs en aluminium correspondent à celles qui peuvent être présentes dans des nuances d’aciers industriels en développement. Ces compositions se situent dans le domaine de stabilité de la ferrite (fer alpha de structure cristalline cubique centrée), et ne conduisent pas à la formation de composés intermétalliques Fe-Al néfastes pour l’homogénéité du film d’oxyde de surface *(Figure 4.11)*.
Ces échantillons, élaborés par fusion, sont fournis par Goodfellow, et livrés après laminage à froid, sous forme de tôle de 5 x 5 cm² et de 2 mm d’épaisseur. La composition chimique des échantillons a été vérifiée par spectrométrie d’émission optique à source étincelle (SpectroLab M10) dans les conditions optimales d’excitation de chaque élément ; la pureté est conforme aux données du fabricant avec moins de 0,01% pds. d’impuretés.

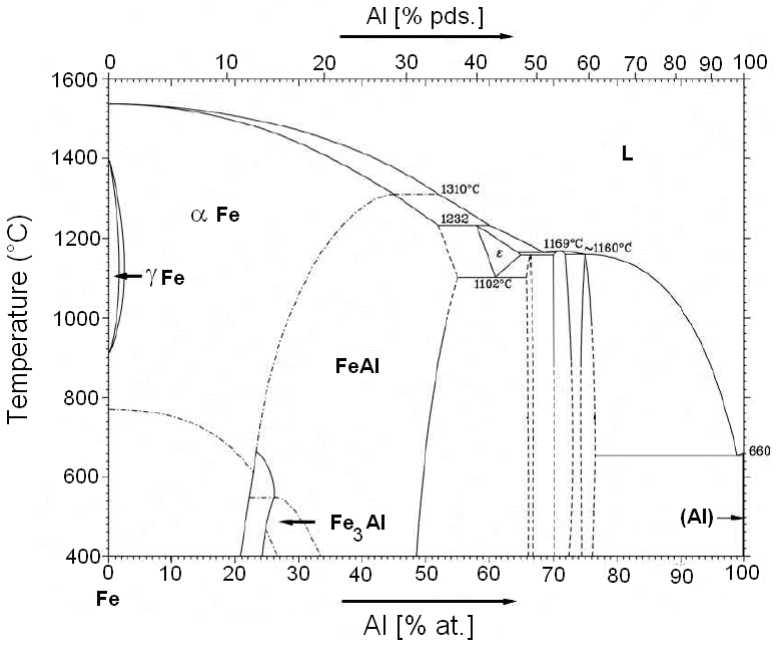


Figure 4.11. Diagramme binaire Fe-Al

- **<u>Préparation des échantillons</u>**

Les échantillons sont fortement écrouis et présentent des états de surface différents ; la couche d'oxyde de fer est plus ou moins épaisse. Afin de retrouver une surface propre de faible rugosité, les plaques Fe-Al ont été polies mécaniquement. Les échantillons subissent un polissage classique à l'aide de papiers abrasifs de carbure de silicium par décroissance de la taille des grains (800 µm, 1200 µm, 2400 µm, 4000 µm). Le polissage miroir s'obtient par l'utilisation d'une pâte diamantée de 3µm et 1µm. Entre chaque changement de papier abrasif, l'échantillon est tourné de 90°.

Pour les alliages Fe-8Al, la direction de laminage étant fortement marquée, il est possible de choisir de terminer le polissage, à la pâte diamant 1 µm, parallèlement ou perpendiculairement à cette direction de laminage. Dans le cas des alliages Fe-1,5Al la direction de laminage n'est pas visible; les échantillons sont donc polis aléatoirement par rapport à cette direction *(Figure 4.12)*.

Enfin, pour certains recuits, afin de pouvoir atteindre la température de consigne en surface, des échantillons sont amincis jusqu'a 1mm d'épaisseur. Cette rectification s'effectue par un polissage parallèlement à la direction de laminage avec du papier abrasif de carbure de silicium à 80µm puis polis 200 µm- 400 µm- 600 µm. Après cette réduction, le polissage reprend le même déroulement que précédemment. A la fin du polissage, les échantillons sont

nettoyés par sonication dans un bain d'éthanol pendant 15 min puis séchés à l'air comprimé et directement introduits dans le four pour procéder au recuit.

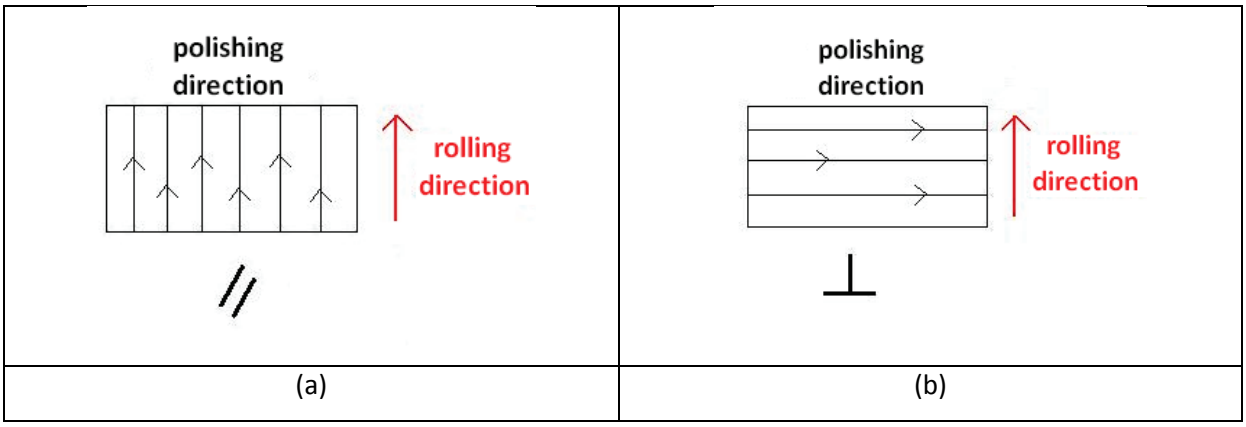


Figure 4.12. (a) polissage parallèle à la direction de laminage, (b) polissage perpendiculaire à la direction de laminage.

4.3.2 Le recuit : cycle thermique, point de rosée et flux de gaz

Les recuits des alliages binaires Fe-Al sont effectués dans deux fours différents permettant de se placer dans des conditions équivalentes à celles appliquées sur les lignes industrielles de galvanisation à chaud en continu i .e atmosphère contrôlée, vitesses de rampe élevées.

- un four tubulaire à lampes infrarouges (Ulvac Sinku-Riko QHC-P610) *(Figure 4.13)*. L'intérêt de ce four réside dans la capacité d'injecter le gaz au travers de buses, normalement utilisées pour un refroidissement, afin de focaliser l'impact du gaz sur l'échantillon. Ces conditions de recuits sont qualifiées de perturbatrices.

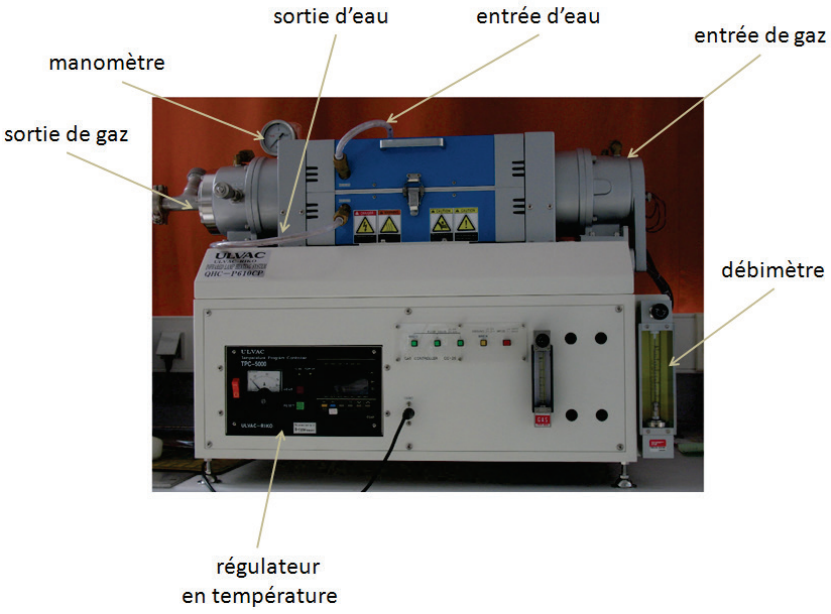


Figure 4.13. Photographie du four Ulvac Sinku-Riko

- Un four à lampes à quartz pour lequel l'entrée du gaz dans l'enceinte ne se fait pas directement sur l'échantillon *(Figure 4.14)*.

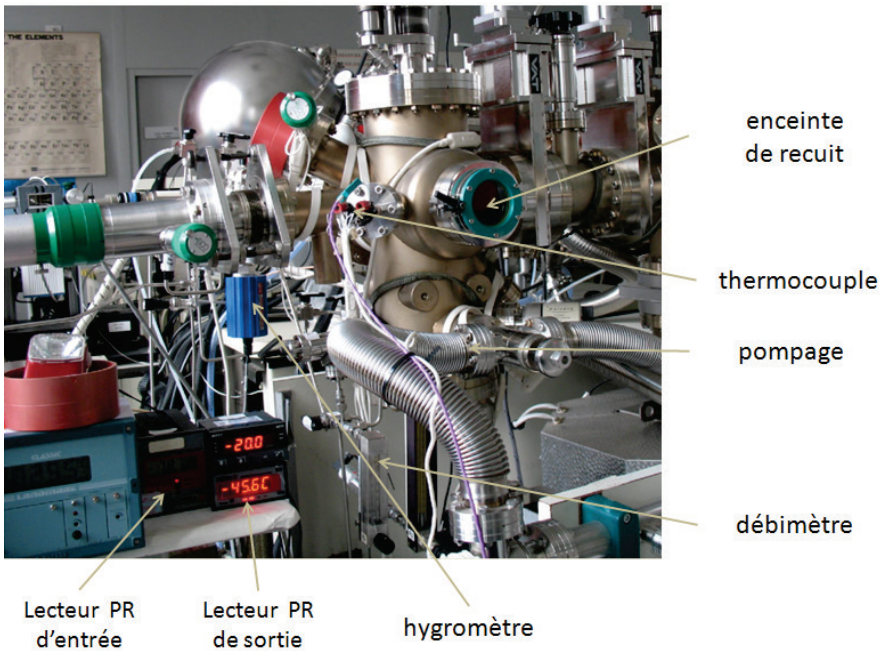


Figure 4.14. Photographie du montage du four à lampes à quartz (PR = point de rosée)

Ces deux fours sont composés de quatre parties *(Figure 4.15)*:

- une partie centrale dans laquelle l'échantillon est placé soit sur un porte échantillon en quartz au centre de la chambre en quartz pour le four Ulvac, soit centré sur le rayonnement des lampes à quartz pour le deuxième four.
- un système de ligne de gaz et d'hygromètres permettant de contrôler le débit et le point de rosée d'entrée et de sortie de l'enceinte.
- un système de régulation de température pilotant le cycle thermique du four par l'intermédiaire d'un thermocouple soudé à l'échantillon.
- un système d'acquisition des mesures permettant de visualiser en temps réel les évolutions des paramètres : point de rosée, température, débit de gaz.

Afin de contrôler la température du recuit, un thermocouple est soudé au dos ou sur la surface de l'échantillon. Pour un recuit dans le four Ulvac, le thermocouple est placé au dos de l'échantillon tandis que pour un recuit dans le four à lampes à quartz, le thermocouple est placé sur la surface de l'échantillon.

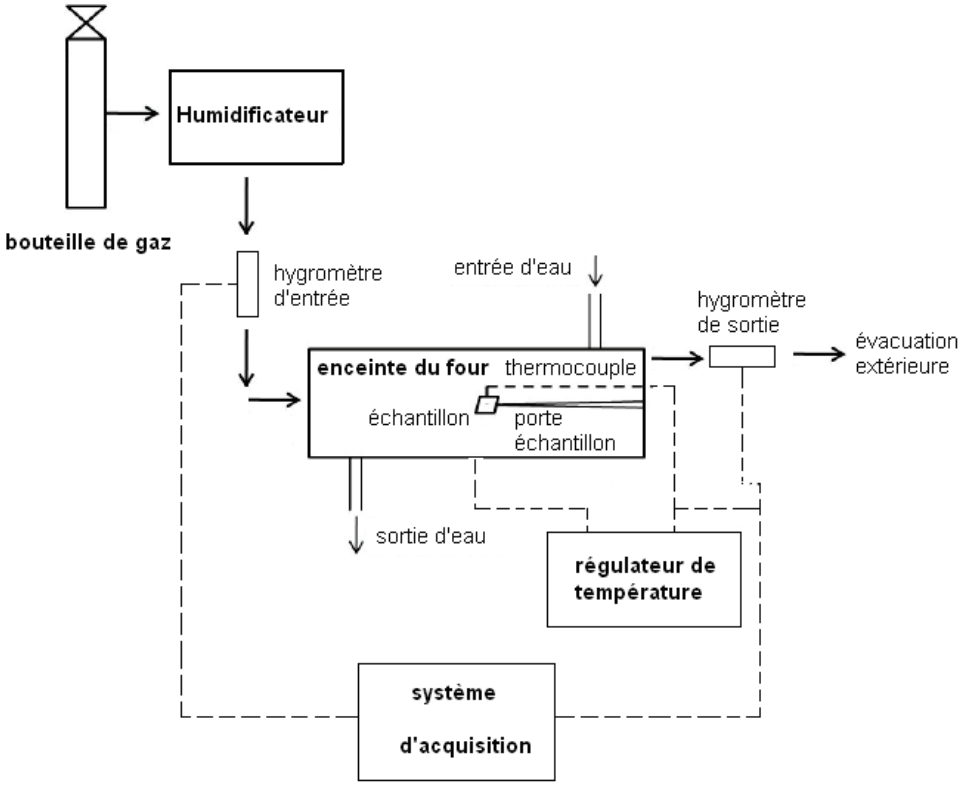


Figure 4.15. Schéma représentatif des deux montages de recuit pour l'étude de l'oxydation sélective des alliages binaires Fe-Al.

- **Point de rosée**

Avant d'injecter le gaz dans le four, un vide primaire de l'ordre de 10^{-2} mbar est réalisé. Tous les recuits sont effectués sous une atmosphère de N_2 (95% vol.) - H_2 (5%vol.) avec un débit de 400 l/h régulé par un débitmètre à bille en sortie. Le gaz entre dans l'enceinte à température ambiante et provient de bouteilles Air Liquide sous pression contenant moins de 2 ppm d'H_2O et 2 ppm d'O_2. La liaison enceinte-bouteille se fait par l'intermédiaire de lignes de gaz en inox. Afin jouer sur les valeurs du point de rosée, la ligne de gaz sec peut être reliée à un générateur d'humidité. Le point de rosée est fixé à -50°C, condition suffisante pour réduire les oxyde de fer en surface de l'acier et favoriser l'oxydation sélective de l'aluminium en surface. Des hydromètres placés en entrée et sortie de four permettent de visualiser tout au long du recuit les valeurs de point de rosée. Le recuit démarre lorsque les valeurs d'entrée et de sortie sont égales.

- **Le cycle thermique**

Le recuit se rapproche le plus possible des conditions industrielles : la montée en température est linéaire de l'ambiante à 850°C. La vitesse de rampe est de 6°C/s. Un palier de 60 secondes est maintenu à 850°C. Le refroidissement suit la valeur consigne de 6°C/s jusqu'à 460°C puis la descente en température ralentit *(Figure 4.16)*. Cette vitesse de refroidissement a tendance à agir comme une trempe pour les réactions d'oxydation sélective. Il faut deux minutes pour atteindre les 80°C, température à laquelle l'enceinte du four est ouverte et l'échantillon récupéré. L'utilisation d'une pince coupante permet de détacher les fils du thermocouple.

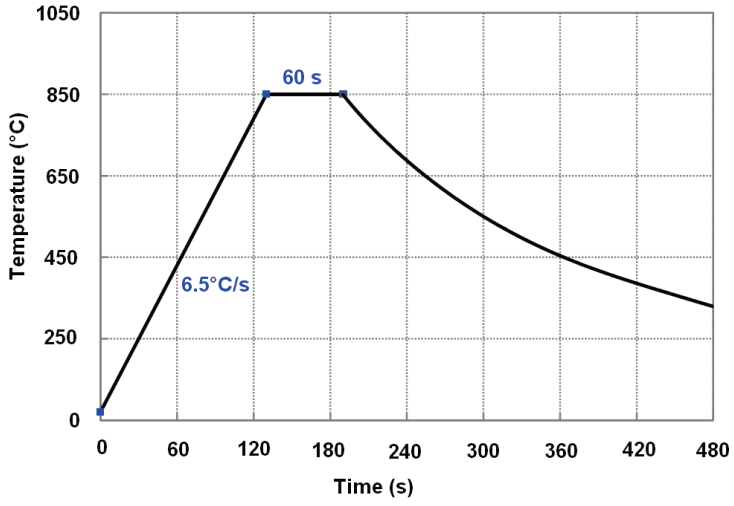


Figure 4.16. Schéma du cycle thermique appliqué lors des recuits.

La suite de cette partie présentera l'ensemble des résultats obtenus lors de recuits d'alliages binaires Fe-Al. Il s'agit dans un premier temps, de mettre en évidence, par analyses de photoémissions (XPS), la formation d'un film d'alumine couvrant en surface après un traitement thermique dans les conditions proches de celles industrielles. Puis, les caractérisations de la morphologie et de l'aspect de surface des films d'alumine, par observations MEB-FEG, seront présentées. Enfin, l'état cristallin et la nature du film seront déterminés par des observations en microscopie en transmission MET.

4.3.3 Identification de la nature chimique des espèces présentent en surface à l'issu du recuit

Avant le recuit (juste après le polissage), les spectres XPS révèlent exclusivement la présence des raies caractéristiques des niveaux de cœur du fer, de l'oxygène et du carbone ainsi que les séries de transitions Auger Fe LMM et O KLL. Les pics de fer Fe2p à 724,3 eV et 710,7 eV sont caractéristiques d'un état chimique de fer oxydé [Naumkin2012]. Cette couche d'oxyde de fer en surface est exempte d'aluminium *(Figure 4.17)*.

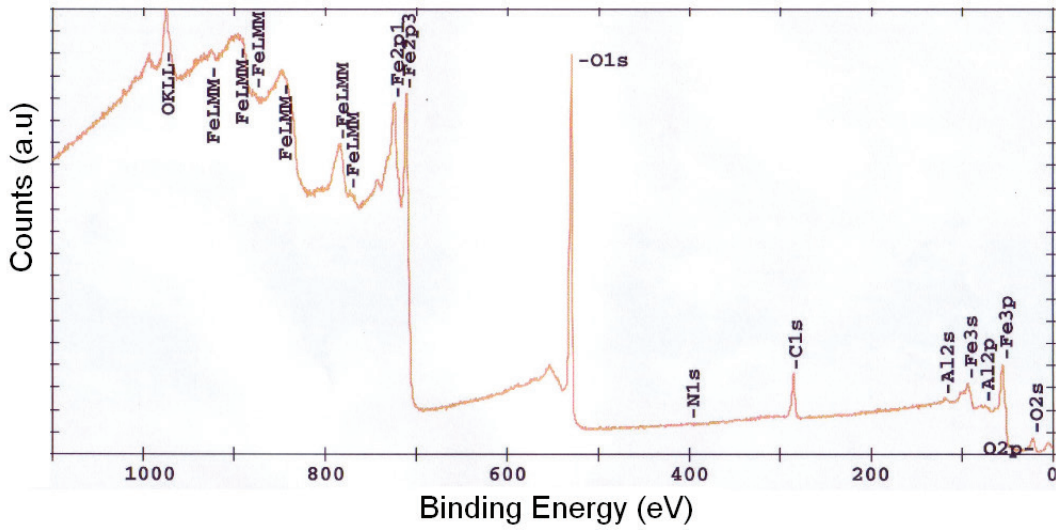


Figure 4.17. Spectre de photoémission avant recuit d'un alliage Fe-Al.

Quel que soit la composition initiale de l'alliage Fe-Al, le four utilisé ou encore la manière de polir les échantillons, les spectres globaux de photoémission X des surfaces, après recuit, présentent toujours les pics caractéristiques des niveaux de cœur de l'oxygène, de l'aluminium (Al2p, Al2s) et du carbone (C1s). La présence de carbone s'explique par la mise à l'air de l'échantillon entre le recuit et l'analyse en XPS *(Figure 4.18)*. Cette contamination

de l'ordre de 8% atomique (soit une monocouche) reste acceptable et ne vient pas perturber la suite de l'analyse. Les pics de l'oxygène O1s et de l'aluminium Al2p présentent des aspects de forme excluant la formation de composés intermétalliques Fe-Al.

Cependant, afin de confirmer l'absence de fer en surface, des acquisitions XPS prolongées en temps et centrées sur la région d'énergies de liaison correspondantes à celles du fer ont été effectuées. Les positions des pics propres au fer $Fe2p^{1/2}$ = 721,2 eV et $Fe2p^{3/2}$ = 706,8 eV, indiquent que ce dernier est présent sous forme métallique [Naumkin2012]. A noter la présence d'un pic de très faible intensité à 713 eV, signature du fer oxydé. Les pics du fer métallique et oxydé apparaissent en limite de détection de la photoémission ce qui permet d'affirmer que la couche d'alumine formée en surface est continue *(Figure 4.19)*.

La quantification affichant des proportions de 60% atomique d'oxygène et 32% atomique d'aluminium permet d'affirmer l'existence exclusive d'une couche d'alumine Al_2O_3 en surface *(Tableau 4.1)*. La faible quantité de fer métallique détecté, de l'ordre de 0,6% atomique, en émission normale, confirme l'existence d'un film d'alumine couvrant la surface des échantillons. Ce film continu protège le fer de toute oxydation car isolé de l'environnement extérieur. L'épaisseur de la couche d'alumine est estimée par $3\lambda\sin\theta$ (avec λ correspondant au libre parcours moyen du fer dans l'alumine) soit 60 Å.

éléments	Concentration (% atomique)
C 1s	5,77
O 1s	60,19
Fe 2p	0,57
Al 2p	33,47

Tableau 4.1. Concentration en % atomique des différents éléments détectés en photoémission après recuit.

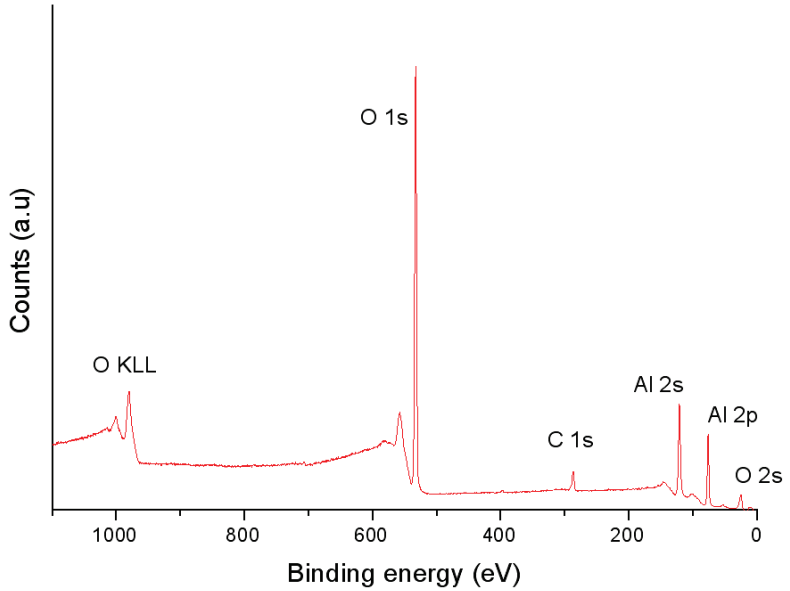


Figure 4.18. Spectre de photoémission après recuit d'un alliage binaire Fe-Al à 850°C pendant 60s à point de rosée -50°C sous une atmosphère N_2- 5%vol.H_2.

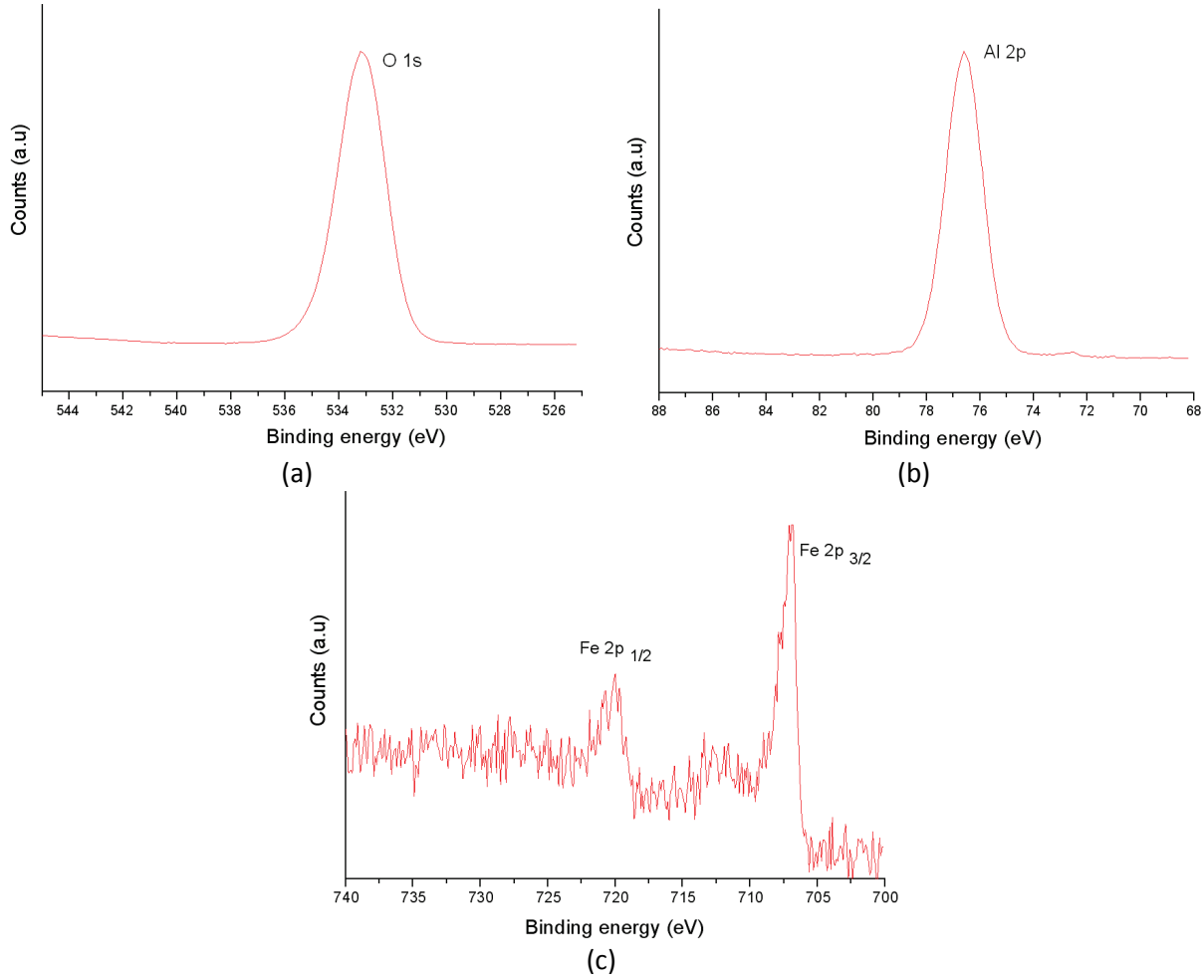


Figure 4.19. Spectre de photoémission après recuit d'un alliage binaire Fe-Al à 850°C pendant 60s à point de rosée -50°C sous une atmosphère N_2- 5%vol.H_2 (a)pic O1s, (b) pic Al 2p (c) pic Fe 2p.

Finalement, les conditions de recuits ont permis dans un premier temps d'éliminer les oxydes de fer qui étaient présent en surface après le polissage. La faible quantité de fer encore détectée, est présente sous forme métallique même après passage à l'air de l'échantillon. Dans un deuxième temps, ces recuits ont permis la ségrégation en surface de l'aluminium puis son oxydation pour créer une couche couvrante d'alumine en surface d'environ 60 Å d'épaisseur. Cette oxydation sélective de l'aluminium en surface ne crée pas de composés intermétalliques Fe-Al. Enfin, la couche d'alumine formée est stable puisque des spectres de photoémission effectués un mois après le recuit affichent toujours du fer métallique dans les mêmes proportions.

4.3.4 Morphologie de surface

Afin de rendre compte de l'efficacité du recuit sur la recristallisation de l'alliage, une observation au microscope optique a été réalisée avant et après recuit. Les échantillons sont attaqués par une solution au nital (3 pds.% d'acide nitrique dans de l'éthanol) pendant 30 secondes. Cette attaque permet de révéler la microstructure des grains de ferrite présents sous la couche d'oxyde de fer ou d'alumine *(Figure 4.20)*.

Avant recuit, les grains présentent une hétérogénéité de formes plus ou moins allongées. La taille des grains varie entre 50 et 400 µm. Cette morphologie est caractéristique de grains écrouis non recristallisés. Après recuit, la forme des grains est plus arrondie ; leurs diamètres varient entre 50 et 100 µm. Un ensemble de morphologies arrondies homogènes caractérise la bonne recristallisation des grains de ferrite après le recuit.

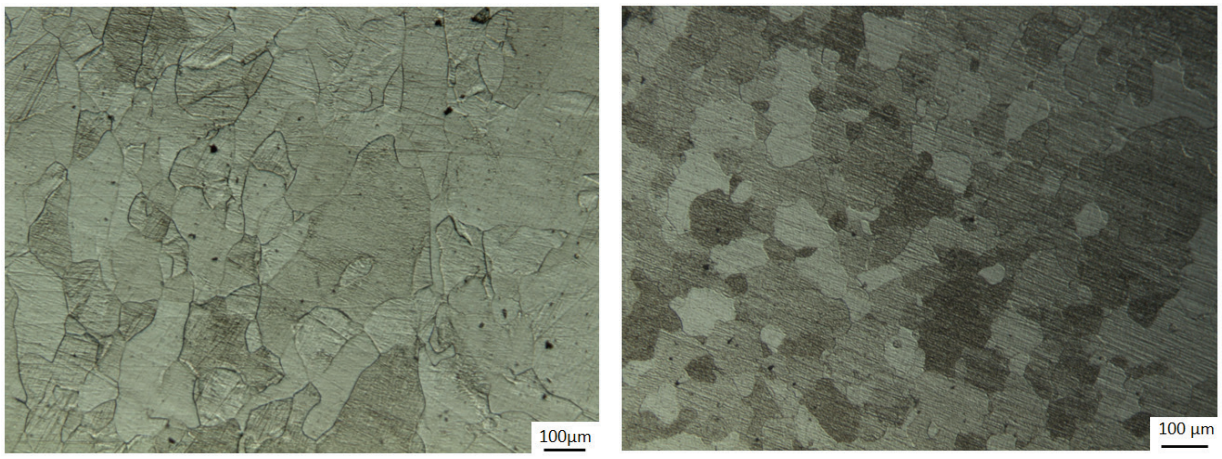


Figure 4.20. Image de microscopie optique d'alliage Fe-Al (1,5% et 8% pds.) (a) avant recuit (b) après recuit.

La suite de l'étude porte sur la caractérisation morphologique de la couche d'alumine de surface formée à l'issu du recuit. Les observations MEB qui suivent sont directement liées au film d'alumine de surface et non aux grains de ferrite.

- **<u>Alliage binaire Fe-1,5Al</u>**

o En condition de recuit homogène, le film d'alumine se décompose en plusieurs grains de forme ovale plus ou moins allongés et de tailles variant entre 100 et 200 nm. L'ensemble propose une structure homogène et cohérente *(Figure 4.21)*. Tous ces grains sont imbriqués les uns dans les autres à la manière d'un « puzzle ». Les tailles sont quant à elles bien inférieures à celles des grains de ferrites (50-100 µm). Il semble donc qu'au sein d'un même grain de ferrite plusieurs sous-domaines de grains d'alumine se forment. Cette couverture des grains de ferrite par ces particules d'alumine, ne permet pas de mettre en évidence une influence de l'orientation des grains de ferrite sur la croissance des particules. Il s'agit d'une situation différente de celle observée dans les travaux d'Ollivier Leduc et Chen [Ollivier-Leduc2009], [Chen2012], pour lesquels, au sein d'un même grain de ferrite il était possible de mettre en évidence la forme du grain d'oxyde formé.

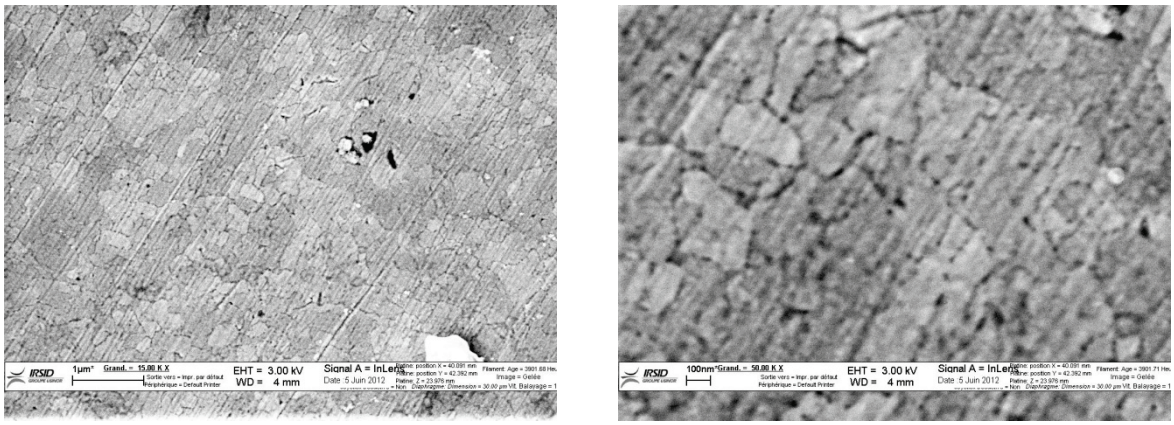


Figure 4.21. Image de microscopie électronique à balayage de la surface d'un alliage Fe-1,5Al recuit suivant des conditions homgènes de flux de gaz.

o Dans des conditions perturbatrices, la microscopie d'électrons secondaires révèle une morphologie totalement différente *(Figure 4.22)*. A faible grandissement, il est possible de distinguer des grains d'alumine plus ou moins densifiés, de 200 nm de diamètre. Au sein d'un même grain de ferrite apparait donc plusieurs sous-grains d'alumine. Lorsque le grandissement augmente, des amas de bâtonnets d'environ 50 nm de longueur et 30 nm de largeur se dessinent au sein d'un même sous grain d'alumine. Cette formation de vermicules

d’alumine propose une forme quasi similaire à celle obtenue au premier stade de comportement d’une alumine frittée non densifiée *(Figure 4.23)*. Le flux de gaz qui impacte directement sur l’échantillon vient perturber la densification des grains d’alumine. Ce mélange gazeux n’étant pas chauffé, agit comme une trempe thermique sur les mécanismes diffusionnels présents aux joints de grains. La petite taille des bâtonnets est le signe d’un phénomène de croissance-coalescence avorté et donc d’une densité apparemment faible.

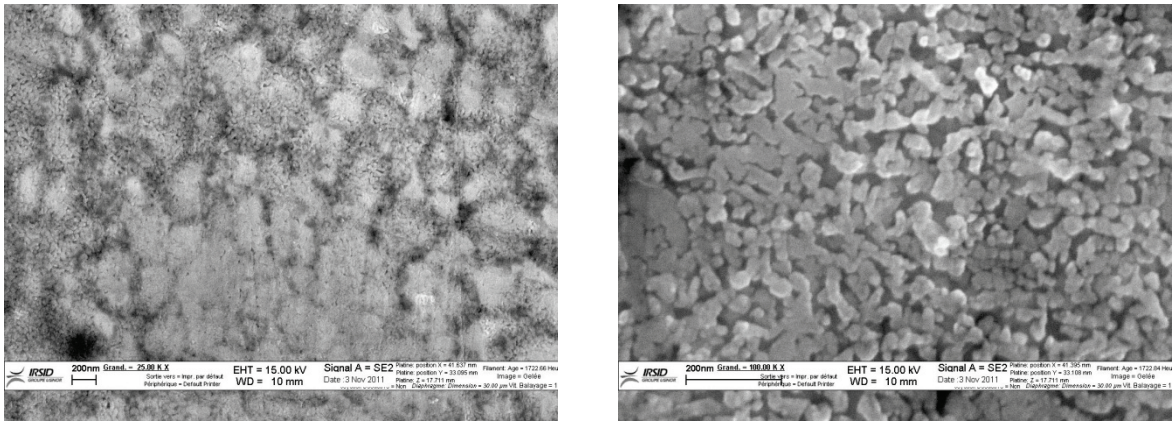
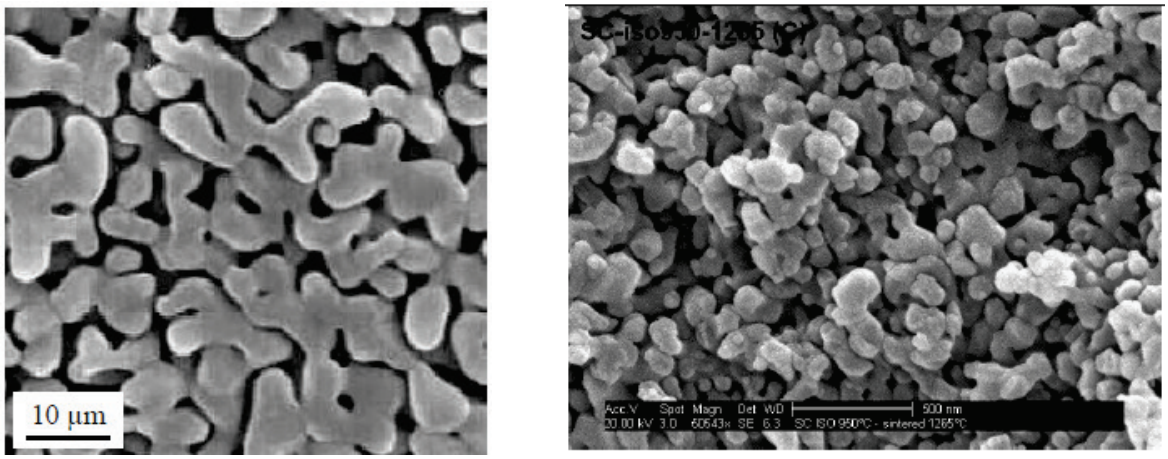


Figure 4.22. Image de microscopie électronique à balayage de la surface d’un alliage Fe-1.5Al recuit sous des conditions perturbatrices ; le flux de gaz impacte directement l’échantillon.



(a) (b)

Figure 4.23. Image MEB (a) frittage d’une alumine issue de résidus de centrale thermique à charbon [Park2004] (b) alumine frittée à 1265°C après un isotherme à 950°C [Granger20010].

- **<u>Alliage binaire Fe-8Al</u>**

Comme évoqué dans la partie [4.3.1] de préparation des échantillons, il est possible de terminer le polissage parallèlement ou perpendiculairement à la direction de laminage qui est fortement marquée (décelable au touché).

o Dans un premier temps, les images MEB révèlent qu'un recuit, effectué dans des conditions homogène de flux de gaz, aboutit à la même morphologie que celle mise en évidence dans le cas des alliages Fe-1,5Al. Peu importe l'orientation des directions du laminage par rapport au polissage. Une microstructure de sous-grains d'alumine arrondis se forme sur chaque grain de ferrite. La taille de ces sous-domaines varie de 100 à 200 nm. L'écrouissage de surface n'influence pas la morphologie finale *(Figure 4.24)*.

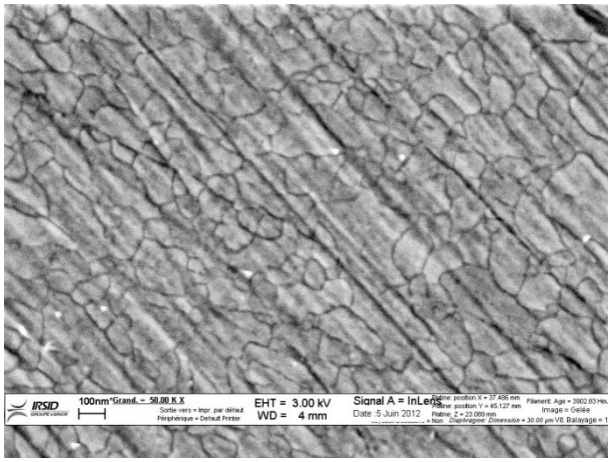


Figure 4.24. Image de microscopie électronique de la surface d'un alliage Fe-8Al recuit sous des conditions homogènes de flux de gaz.

o Pour les recuits effectués en conditions perturbatrices les images MEB obtenues révèlent un tout autre caractère. Cependant, il se dégage rapidement une tendance : les recuits pour lesquels la direction de laminage est parallèle à la direction de polissage *(Figure 4.25)*, présentent une morphologie de surface identique à celle constatée pour les recuits en conditions homogènes. Quelle que soit la direction d'impact du gaz sur l'échantillon les sous grains d'alumine présentent des morphologies arrondies homogènes de diamètre 50 à 100 nm. Il faut noter que cette taille de grains est plus petite que précédemment *(Figure 4.26)*. L'effet de trempe thermique du flux de gaz n'aboutit pas à une morphologie vermiculaire, mais la croissance des grains d'alumine se voit limitée par blocage diffusionnel aux joints de grains.

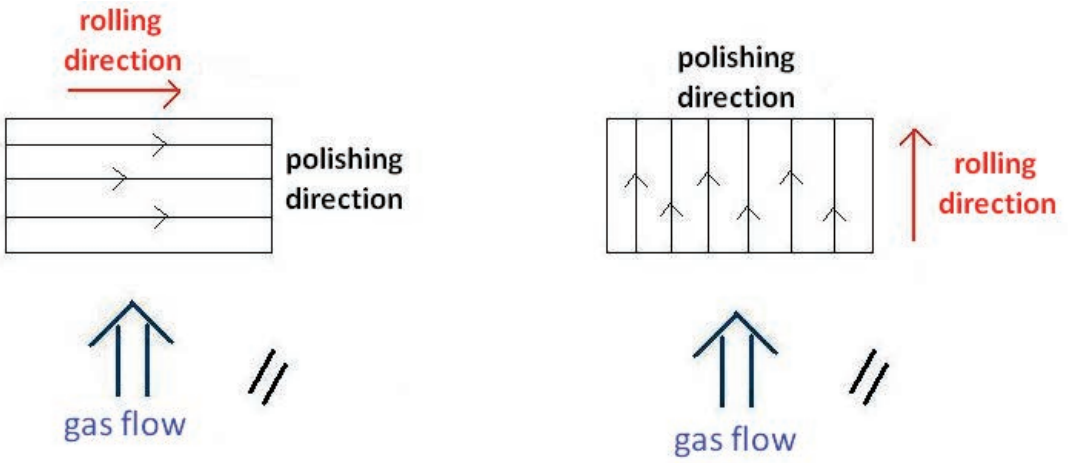


Figure 4.25. Schéma de l'orientation du flux de gaz par rapport à des directions de laminage et de polissage parallèles.

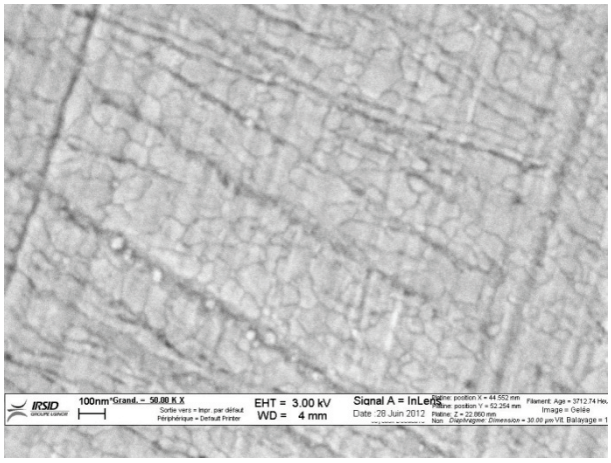


Figure 4.26. Image MEB de la surface d'un alliage Fe- 8Al recuit dans des conditions perturbatrices avec des directions de polissage parallèles aux directions de laminages.

o Pour les polissages finissant dans une direction perpendiculaire à la direction de laminage *(Figure 4.27)*, et ce quelle que soit la direction du flux de gaz, la morphologie de surface laisse apparaitre un aspect granuleux *(Figure 4.28)*. L'image montre un aspect brouillon de la surface à partir duquel il est difficile de discerner les sous-grains d'alumine. La microstructure des grains d'alumine semble noyée dans un nuage laiteux. Dans ce cas, l'action du flux de gaz combiné à un écrouissage de surface conduit à la déstabilisation de la formation de l'oxyde d'aluminium. La couche d'alumine apparait ici moins dense. Ces observations révèlent l'importance de l'écrouissage de surface présent avant le recuit en condition perturbatrice.

L’action du flux de gaz qui agit comme un frein à la coalescence des grains d’alumine, met en exergue l’effet de l’écrouissage de la surface qui désoriente les directions cristallographiques des grains de ferrites. Il n’y a pas une mais plusieurs orientations des grains de ferrite. D’après les travaux d’ [Ollivier-Leduc2009] et [Chen2012], la croissance des particules d’oxydes diffère en fonction des plans cristallographique des grains de ferrite. Une analyse EBSD serait intéressante pour mettre en évidence les différences d’orientation cristallographique des grains de ferrite pour des conditions de polissage différentes. La croissance vermiculaire n’est pas observée car contrairement aux échantillons Fe-1,5Al, la direction de laminage est fortement marquée. Le polissage a donc un effet moins prononcé sur la désorientation des grains de ferrite.

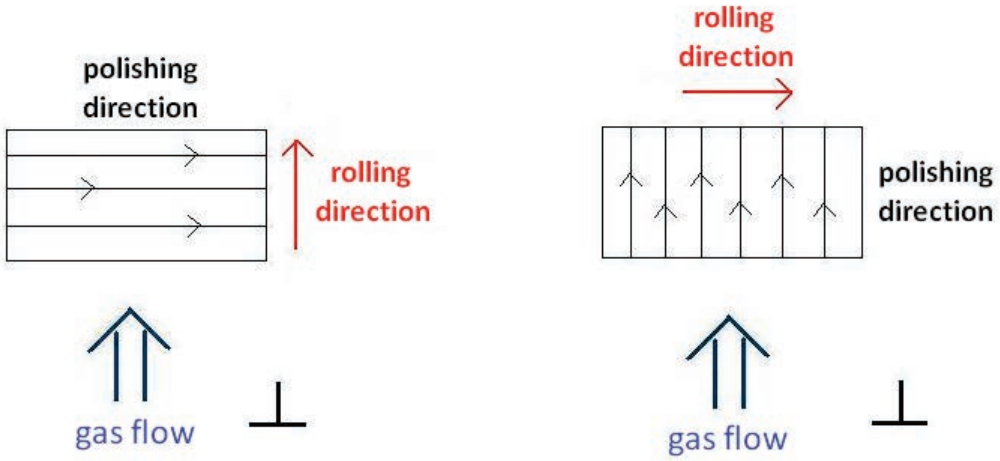


Figure 4.27. Schéma de l’orientation du flux de gaz par rapport à des directions de laminage et de polissage perpendiculaires.

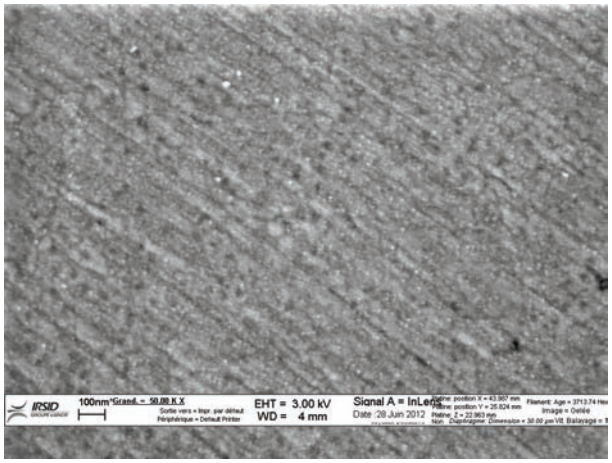


Figure 4.28. Image MEB de la surface d’un alliage Fe-8Al recuit dans des conditions perturbatrices avec des directions de polissage perpendiculaires aux directions de laminages.

Finalement, bien que présentant des spectres de photoémission similaires, des différences morphologiques apparaissent en fonction des compositions, du mode de polissage et du type de recuit des alliages binaire Fe-Al. Il faut retenir qu'un recuit, effectué dans des conditions de flux de gaz continu et homogène, aboutit à la formation d'une microstructure ordonnée de grains d'alumine. Ces grains de l'ordre d'une centaine de nanomètres de diamètre forment plusieurs domaines au sein d'un même grain de ferrite. La composition de départ ainsi que le polissage n'ont pas d'effets sur la morphologie du film final.

De l'autre côté, un recuit effectué dans des conditions perturbatrices débouche sur une croissance vermiculaire de l'alumine pour un alliage Fe-1,5Al. Cette perturbation bien que présente aussi pour un alliage Fe-8Al est cependant moins marquée et génère un aspect granuleux.

4.3.5 Cristallinité de l'alumine (MET)

Les analyses XPS ont révélé la présence d'une couche entièrement couvrante d'alumine en surface des échantillons à la sortie du recuit. Cependant, il reste à déterminer le caractère amorphe ou cristallin de cet oxyde d'autant plus que les morphologies de surface divergent.

Plusieurs techniques ont été utilisées afin d'accéder aux informations cristallographiques de cette alumine. Du fait de la faible épaisseur du film d'oxyde, des essais en DRX rasante, en EBSD et en spectroscopie Raman se sont révélés inefficaces ; ces méthodes sondent trop profondément le matériau. La microscopie électronique en transmission s'est avérée fructueuse pour la caractérisation des échantillons. Cependant, deux difficultés majeures ressortent :

- L'extraction du film d'oxyde de la surface de l'échantillon
- La tenue du film à l'impact du faisceau d'électrons

- **<u>Protocole d'extraction du film</u>**

Avant de procéder à une attaque chimique de l'échantillon, ce dernier est recouvert d'un film polymère (solution composée de 0,2 g de piolofrom dilué dans 50 mL de chloroforme) afin de renforcer sa résistance à l'impact du faisceau du MET *(Figure 4.29)*. L'alumine étant isolante, la surface a tendance à se charger ce qui peut détruire le film lors de l'observation. Pour décoller la couche d'oxyde de la surface, l'échantillon est scarifié à l'aide d'un scalpel, afin de le quadriller et de craqueler la couche d'oxyde. Puis, l'alliage Fe-Al est immergé dans une solution éthanol, concentrée à 5% mol d'acide chlorhydrique pendant 5h (temps à partir

duquel le film d'oxyde s'est délité dans la solution Ethanol-HCl) *(Figure 4.30)*. A l'aide d'une loupe binoculaire et de pinces, les films d'oxydes flottant dans la solution sont récupérés séchés et emprisonnés sur des grilles en cuivre. Les échantillons sont ensuite montés sur le porte échantillon et introduit dans la chambre UHV pour observation en MET.

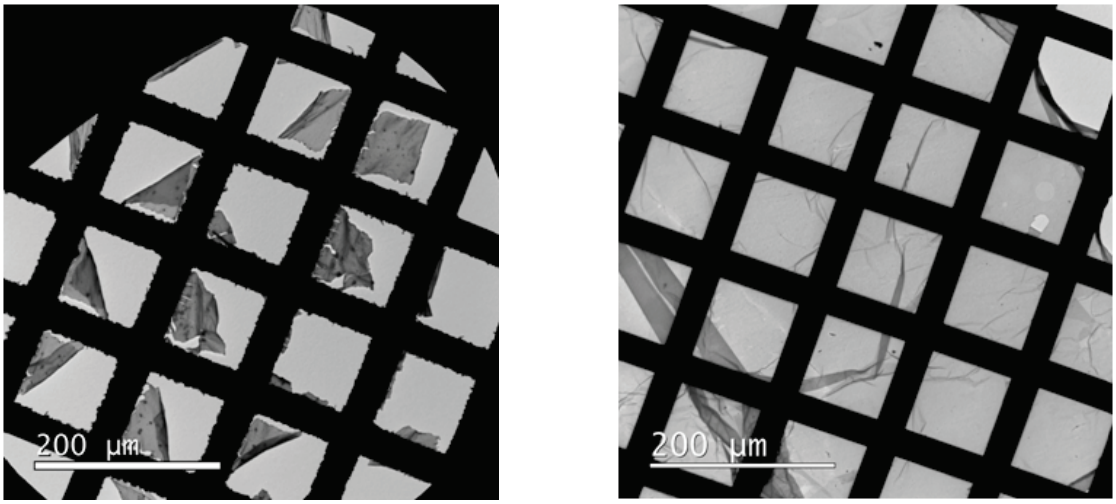


Figure 4.29. Photo d'un film d'alumine avec ou sans pioloforme à l'impact du faisceau MET.

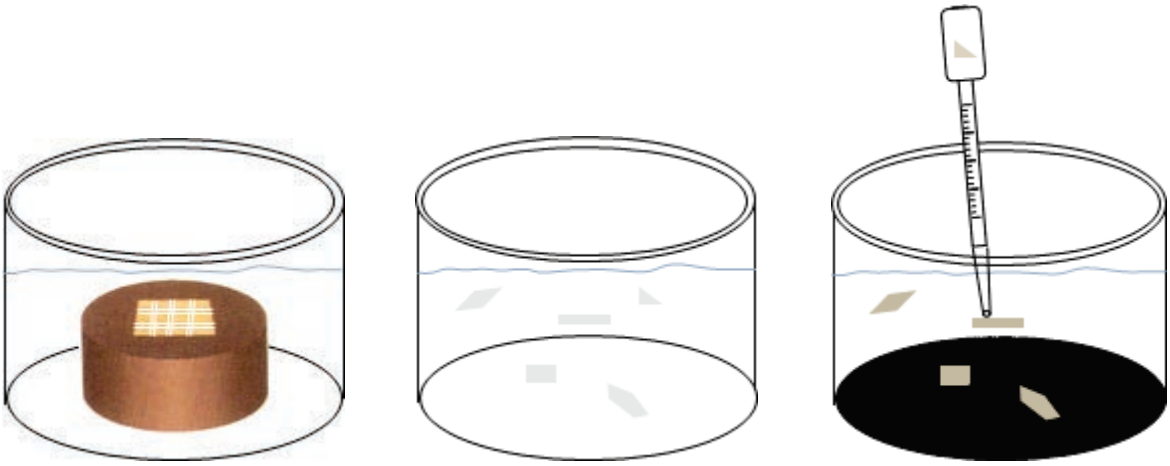


Figure 4.30. Schéma d'extraction du film d'alumine pour observation MET.

- **Analyse EELS**

Bien entendu, afin de s'assurer que la couche extraite correspond bien au film d'alumine de surface et non à la présence éventuelle de ferrite, une analyse d'électrons en perte d'énergie a été réalisée systématiquement sur l'ensemble des échantillons avant l'observation MET. Le spectre expérimental est conforme à la signature des signaux propres de l'aluminium et de l'oxygène présents dans une alumine de référence. Vers les 700 eV, le

pic correspondant à la présence de fer est absent *(Figure 4.31)*. Les clichés de diffraction du MET sont donc dus exclusivement au film d'alumine extrait de la surface.

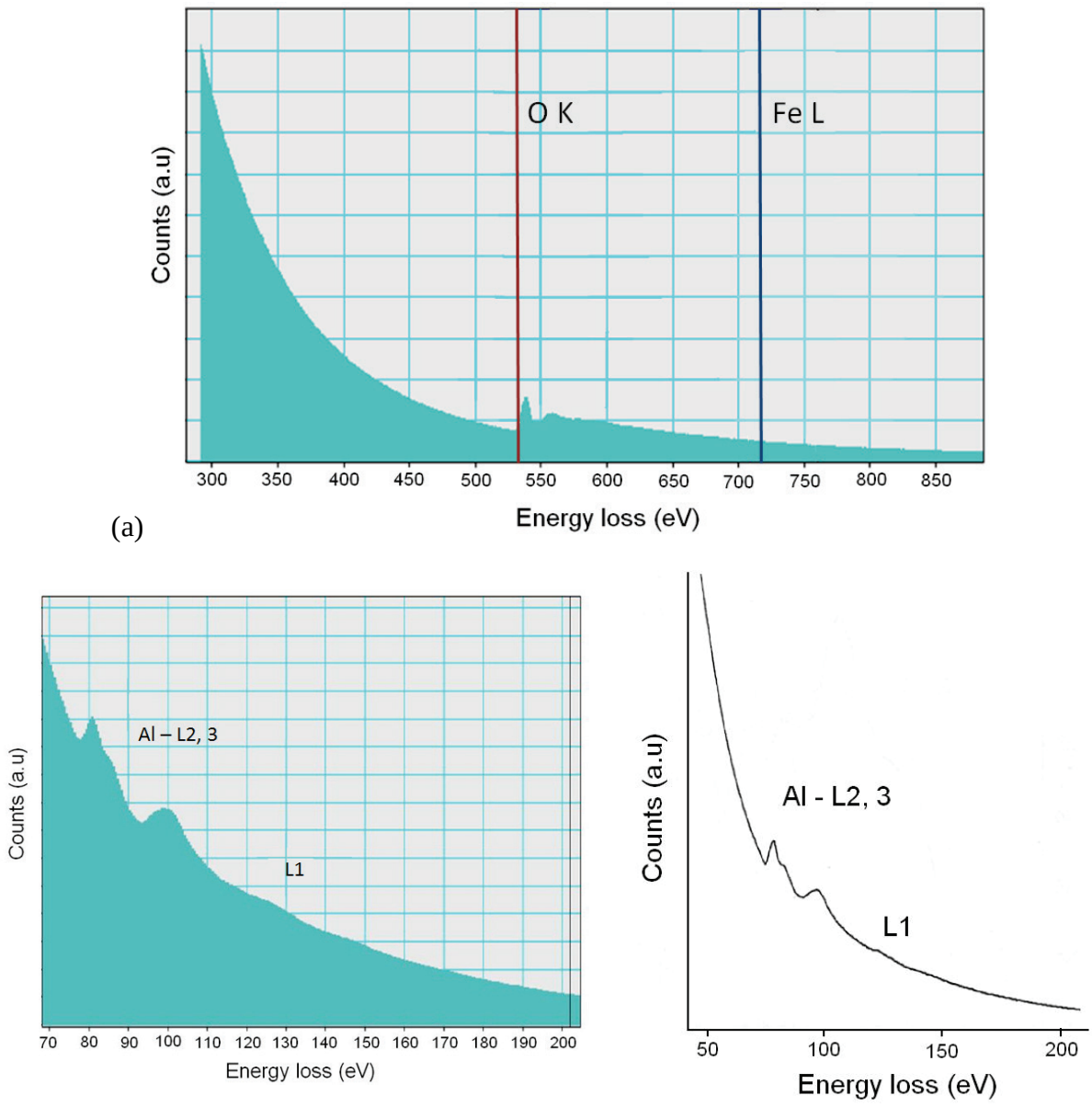


Figure 4.31. Spectres de perte d'énergie en électrons(a)(b) d'un film extrait de la surface d'un alliage binaire Fe-Al après recuit (c) d'une alumine référencée [Ahn2005].

- **Analyse des films d'alumine extrait d'un alliage Fe-1,5Al en conditions perturbatrices**

Le film extrait de l'échantillon Fe-1,5Al issu d'un recuit en conditions perturbatrices affiche la même morphologie en MEB qu'en MET *(Figure 4.32)*. Ceci confirme que la morphologie observée en MEB-FEG est propre à l'alumine de surface *(Figure 4.22)*. Les grains de ferrite présentent des sous-structures composées de bâtonnets d'alumine en leur surface. L'aspect de croissance multidirectionnelle est bien présent. Les clichés de diffraction font apparaître des anneaux de Debye continus. Cette continuité marque l'absence d'une direction de diffraction préférentielle *(Figure 4.33)*. Ce cliché est révélateur d'un film d'alumine non texturé en surface ; tous les plans se retrouvent en position de Bragg. La mesure directe sur ces clichés des distances inter-anneaux permet d'obtenir les distances inter-réticulaires. A l'aide d'une base de données, il suffit de comparer ces mesures à des tables répertoriant plusieurs natures d'alumine *(Tableau 4.2)*. Il en ressort, que l'alumine gamma, se rapproche le plus de l'alumine issue du recuit. Cette constatation va dans le sens de la stabilité thermodynamique des alumines. En effet, d'après les diagrammes de phases, dans la gamme de température de 800°C, l'alumine la plus stable est l'alumine gamma. D'autant plus que les vitesses de recuit sont très importantes, le refroidissement, agit comme une trempe et fige donc l'alumine gamma en surface.

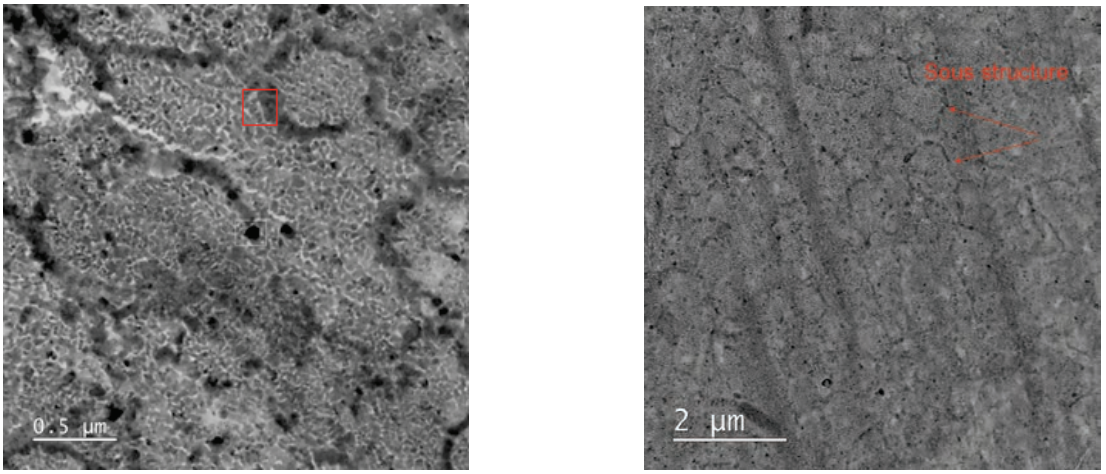


Figure 4.32. Image MET du film d'alumine extrait de la surface d'un alliage Fe-1,5Al recuit dans des conditions perturbatrices.

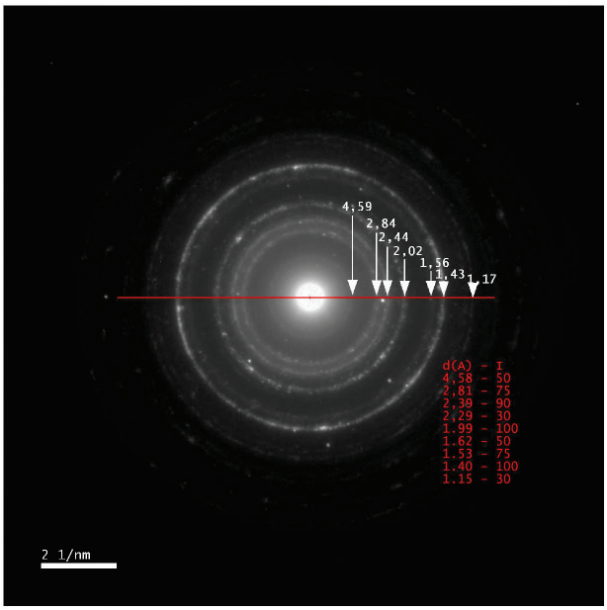


Figure 4.33. Cliché de diffraction du film d'alumine extrait de la surface d'un alliage Fe-1,5Al recuit dans des conditions perturbatrices.

Expé Al_2O_3	d (Å)	4,59	2,84	2,44	2,29	2,02	1,62	1,56	1,43	1,17
	I (%)	50	75	90	0	100	0	75	100	30
JCPDS γ-Al_2O_3	d (Å)	4,58	2,81	2,39	2,29	1,99	1,62	1,53	1,40	1,15
	I (%)	50	75	90	30	100	50	75	100	30

Tableau 4.2. (haut) distances inter-réticulaires d'une alumine γ référencée [JCPDS] (bas) distance inter-réticulaires de l'alumine observée après recuit d'un alliage binaire, en fonction des intensités relatives

- **<u>Observation MET des films d'alumines en condition de recuits homogènes</u>**

De l'autre côté, les alliages binaires Fe-1,5Al et Fe-8Al recuits dans des conditions de flux de gaz homogène dans l'enceinte présentent les mêmes clichés de diffraction. Les anneaux de diffraction de Debye sont discontinus, synonymes de la présence d'une texturation de surface de l'alumine *(Figure 4.34)*. Ces clichés sont donc à mettre en parallèle avec l'observation MEB. La mesure des distances inter-réticulaires démontrent une nouvelle fois l'existence d'alumine gamma. La haute résolution du TEM permet d'apprécier la structure cristalline de l'alumine de surface. Il apparait que le film d'alumine est continu et homogène ; la présence de défauts n'est pas mise en évidence *(Figure 4.35)*.

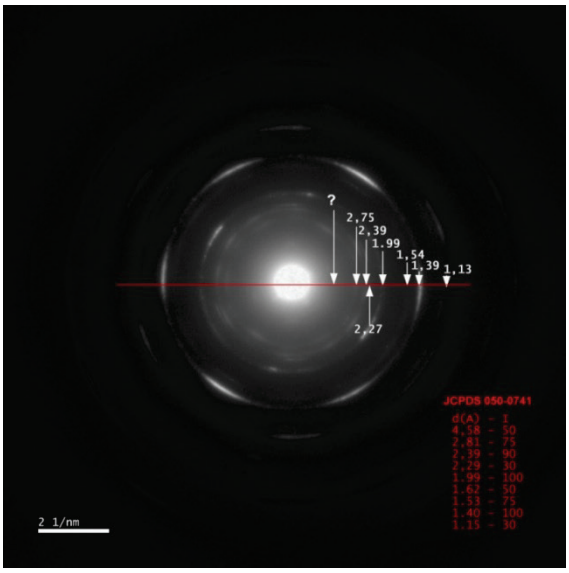


Figure 4.34. Cliché de diffraction du film d'alumine extrait de la surface d'un alliage Fe-8Al recuit dans des conditions homogènes.

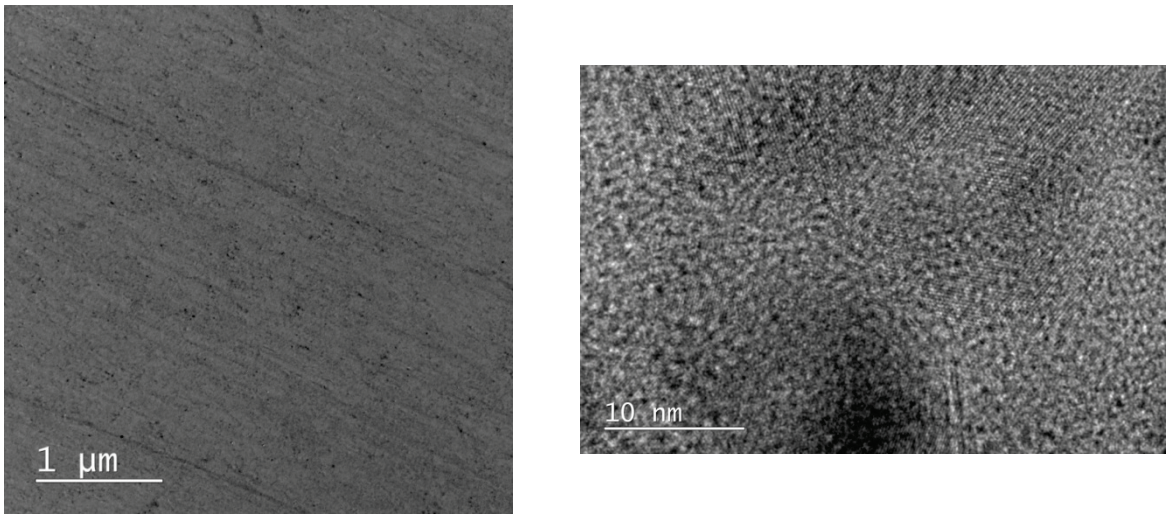


Figure 4.35. Image MET en champ clair du film d'alumine extrait de la surface d'un alliage Fe-8Al recuit en condition de flux de gaz homogène.

4.4 Conclusion

Au vu de ces résultats, les recuits des alliages binaires Fe-1,5Al et Fe-8Al, suivant des conditions industrielles :

- point de rosée de -50°C
- température de 850°C pendant 60 secondes
- Gaz N_2 - H_2 5%vol.

entraînent la réduction des oxydes de fer de surface et la formation d'un film d'alumine gamma couvrant en surface. L'épaisseur de ce film issu de l'oxydation sélective de l'aluminium, est d'environ 60 Å (indépendant des concentrations massiques en aluminium de l'alliage).

Cependant en fonction du mode d'injection du gaz dans l'enceinte du four, l'alumine formée est plus ou moins texturée :

- Un flux concentré sur l'échantillon, bloquant les mécanismes diffusionnels, génère une croissance de film sans direction préférentielle. Le film présente un aspect granuleux ou vermiculaire suivant la composition et le polissage de l'alliage
- Par opposition, un flux de gaz homogène dans l'enceinte de la chambre de recuit, aboutit à la formation d'un film texturé d'alumine.

Etant donné la structure ordonnée des grains d'alumine et le fait que la structure d'une telle alumine reste ouverte [Krokidis2001], il est légitime de travailler dans la suite de l'étude, avec un monocristal d'α-alumine (0001) dont la structure est bien définie. En effet, il s'agit à partir du cas modèle d'interface zinc/α-Al_2O_3 de dégager des tendances de comportement du zinc au mouillage. Lors de la partie « simulation numérique [6] », un rapprochement sera fait entre les deux types d'alumine afin de mettre en relation les deux systèmes.

Chapitre 5

Etude expérimentale de l'adsorption du zinc sur un monocristal d'α-alumine (0001)

5.1 Etat d'oxydation du zinc *112*

5.1.1 Spectre de photoémission du zinc *112*

5.1.2 Profils des raies Auger Zn $L_3M_{45}M_{45}$ *113*

5.1.3 Déplacements chimiques associés à l'oxydation du zinc *117*

5.1.4 Paramètre Auger *119*

5.1.5 Analyse quantitative des recouvrements Zn/alumine *122*

5.2 Suivi du dépôt de zinc par spectroscopie de réflecttivitédifférentielle sur les surfaces d'alumine *123*

5.2.1 Les surfaces sèches (1×1) et reconstruites *124*

5.2.2 Les surfaces hydroxylées *127*

5.2.3 La croissance du zinc sur une couche de ZnO *130*

5.3 Stabilité thermique des dépôts de zinc : suivi par photoémission et spectrométrie de masse *134*

5.3.1 Recuits successifs, désorption et nature chimique du zinc supporté *134*

5.3.2 Suivi de la désorption thermique d'un dépôt de zinc *141*

5.4 Conclusion *147*

Dans cette partie, les expériences menées dans un bâti ultravide, consistent à examiner les lois de croissance et la chimie interfaciale de films Zn/α-alumine (0001). La spectroscopie de réflectivité différentielle permet d'estimer les énergies d'adhésion par détermination des angles de contact. Les effets de température du substrat et d'hydroxylation sont mis en évidence pour les deux types de surfaces d'α-Al_2O_3(0001) : la surface non-reconstruite (1×1) et la surface réduite, reconstruite, de maille $\left(\sqrt{31} \times \sqrt{31}\right)$ R±9°. Ces mesures sont complétées par des observations *in situ* de l'état chimique des surfaces à l'aide de la photoémission des niveaux de cœur (XPS). L'évolution de la structure cristalline de surface au cours du dépôt est renseignée à l'aide de la diffraction d'électrons lents (LEED). Enfin, des expériences de désorption thermique (TPD) sont effectuées afin de déterminer les valeurs des énergies de désorption reliées aux chaleurs d'adsorption donc aux énergies d'adhésion.

5.1 Etat d'oxydation du zinc

En accord avec Rodriguez *et al.* [Rodriguez1996], il a été observé que le zinc s'adsorbe très marginalement sur l'alumine à 300 K. C'est pourquoi, la majeure partie des expériences de croissance de Zn/alumine a été pratiquée dans des conditions de température (100 K) où le coefficient de collage du zinc est significatif.

5.1.1 Spectre de photoémission du zinc

Les spectres de photoémissions de la surface Zn / alumine se composent des raies caractéristiques des niveaux de cœur du zinc, de l'oxygène et de l'aluminium ainsi que des séries des transitions Auger Zn LMM et O KVV *(Figure 5.1)*. Les niveaux Zn 2p et la transition Auger Zn $L_3M_{45}M_{45}$, qui seront les plus utilisés au cours de l'étude, correspondent à des sections efficaces σ élevées (σ(Zn 2p) / σ(C 1s) = 27,5 pour Zn 2p) et sont suffisamment intenses pour être analysés même aux recouvrements très inférieurs à la monocouche. L'effet de charge, dû à la nature isolante du substrat d'alumine, déplace les spectres vers les hautes énergies de liaison de quelques à quelques dizaines d'électron-volts. Il diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt de zinc et apparaît totalement compensé à des épaisseurs moyennes de zinc supérieures au nanomètre. Les positions en énergie des spectres XPS (source d'excitation Mg Kα, non monochromatée) analysées au cours du présent travail

ne sont pas corrigées de ces effets de charge. Seuls sont considérés les déplacements chimiques relatifs et les valeurs du paramètre Auger.

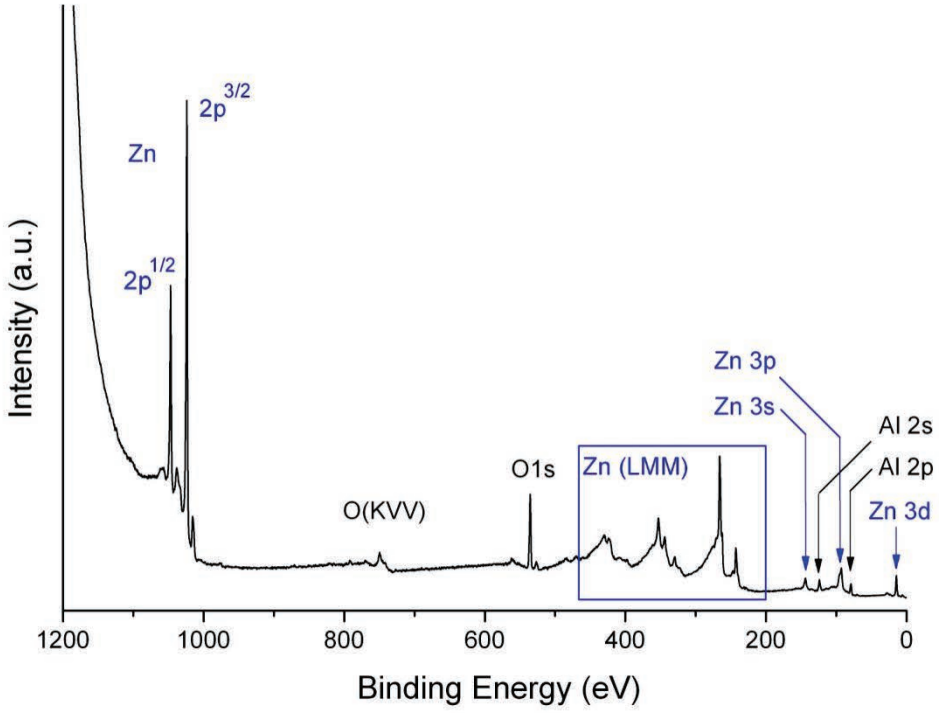


Figure 5.1. Spectre de photoémission d'une surface α-Al_2O_3(0001) recouverte d'une couche de zinc d'épaisseur moyenne 8 Å.

5.1.2. Profils des raies Auger Zn $L_3M_{45}M_{45}$

La détermination de l'état chimique du zinc a été une question centrale lors de l'étude expérimentale qui est présentée ici. Une première méthode de caractérisation repose sur l'analyse des profils des transitions Auger du zinc qui impliquent les niveaux de valence du métal. Ainsi, le spectre des transitions Auger LMM du zinc, qui s'étend dans le domaine d'énergie cinétique compris entre 770 eV et 1030 eV, est très sensible à l'état d'oxydation du métal, non seulement par la position des raies, mais aussi par leurs profils [Schön1973], [Kowalczik1973],[Ley1973],[Yin1974], [Fox1977], [Antonides1977(1)], [Antonides1977(2)]. Cette région du spectre de photoémission Zn/alumine (encadré bleu de la *figure 5.1*) est présentée *figure 5.2*. L'allure générale est comparable aux résultats publiés [Schön1973] et les valeurs caractéristiques sont en bon accord avec les données tabulées : écart spin-orbite L_2L_3 de 22,9 eV à comparer à la valeur tabulée de 23,1 eV que retrouvent les auteurs à 0,1 eV près [Schön1973], [Kowalczik1973], [Yin1974], [Antonides1977], [Fox1977], écart $L_3M_{45}M_{23}$–

$L_3M_{45}M_{23}$ de 8,6 eV à rapprocher de 8,1-8,6 eV [Schön1973], [Antonides1977]. Les structures fines des composantes du spectre ont été analysées dans le cas des transitions $L_{23}M_{45}M_{45}$ [Schön1973], [Kowalczik1973], [Ley1973], [Yin1974], [Fox1977], [Antonides1977(1)(2)].

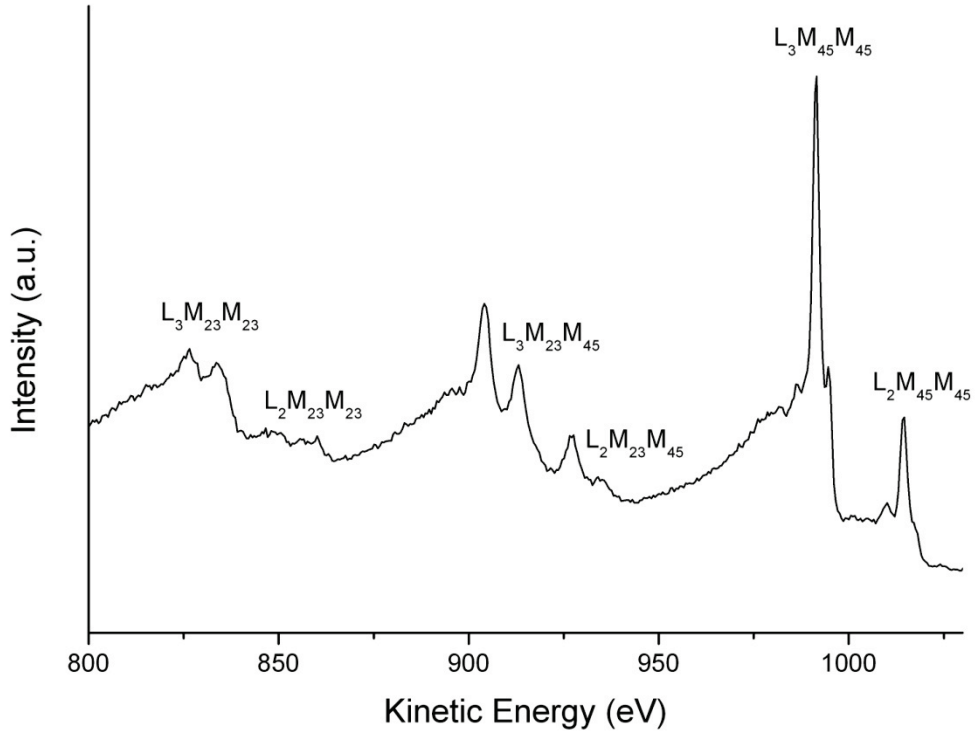


Figure 5.2. Spectre de photoémission de l'ensemble des transitions Zn LMM pour un dépôt de 8 Å de zinc sur de l'alumine (tiré du spectre de photoémission de la figure 5.1).

L'analyse du spectre Auger Zn $L_{23}M_{45}M_{45}$ nécessite la description précise des structures qui le composent, pour distinguer sans ambiguïté l'état métallique de l'état oxydé. Les auteurs s'accordent sur le profil expérimental et les écarts en énergie qui les caractérisent (*Tableau 5.1*). Mais des interprétations très différentes ont été données du couplage multiplet dans l'état final relatif à la configuration d^8. En particulier, la structure dominante de la transition est attribuée soit à ^1G [Antonides1977(2)] soit à ^3P [Yin1974]. L'indexation des états ^1S, ^1G, ^3P, ^1D et ^3F proposée par le groupe de Sawatzky, sur la base de calculs des positions relatives en énergie et des intensités [Antonides1977(1)(2)] *(Figure 5.3.a)*, a été retenue. La structure large qui apparaît à -8,9 eV en énergie cinétique par rapport à ^1G est attribuée à une perte d'énergie [Fox1977]. La valeur se corrèle bien au plasmon de volume observé en réflectivité UV profond [Mosteller1968] et à l'ajustement du point critique de transition (voir Chapitre 2). Mais la structure située à -3 eV (marquée d'une flèche sur la *figure 5.3.a* est plus délicate à

identifier. Elle a été attribuée à ^1G par Yin et al. [Yin1974]. Une analyse différente a été conduite par Antonides *et al*. En comparant les transitions LMM de trois éléments dont les états 3d sont pleins, Cu, Zn et Ga, ces auteurs ont remarqué que cette structure, absente du spectre du gallium, *(Figure 5.3.b)* est due à la transition $L_3M_{45}M_{45}$ qui fait suite à la rapide transition Coster-Kronig $L_2L_3M_{45}$ [Antonides1977(2)] qui dépeuple le niveau L_2 au profit du niveau L_3. La transition $L_3M_{45}M_{45}$ qui fait suite à la transition Coster-Kronig, s'effectue en présence d'un trou M_{45} (état final à trois trous). Elle présente de ce fait un déplacement vers les hautes énergies cinétiques comme l'indique la position relative des structures a_2 et b_2 par rapport à a_1 et a_1 *(Figure 5.3.b)*. Son absence dans le spectre du gallium, *(Figure 5.3.b)*, s'explique par l'impossibilité de la transition Coster-Kronig $L_2L_3M_{45}$ dans le cas de cet élément [Antonides1977(2)].

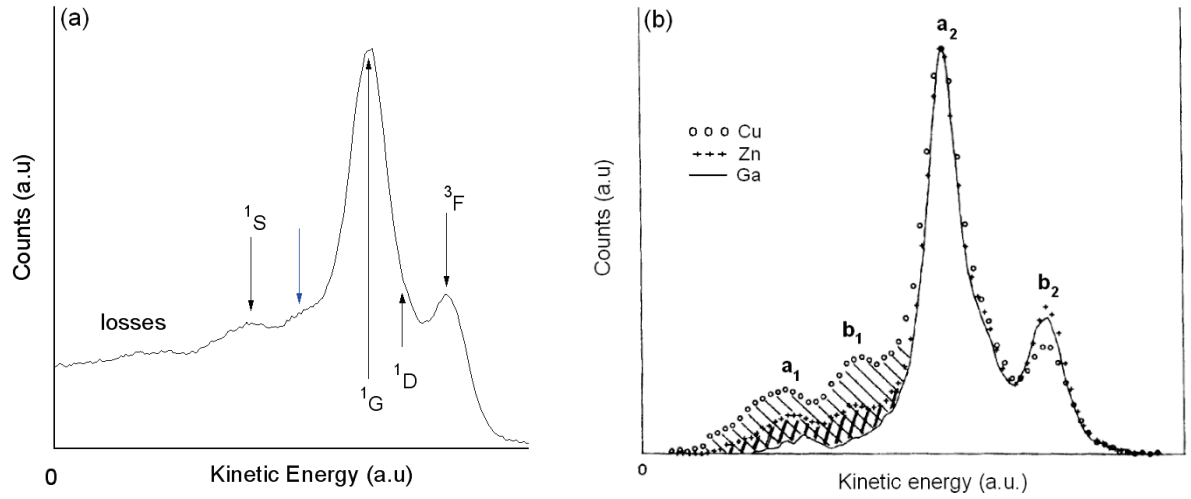


Figure 5.3. Spectre de la transition Zn $L_3M_{45}M_{45}$: (a) ce travail ; les structures multiplet sont identifiées d'après Antonides et al. [Antonides1977(1)]; (b) comparaison des spectres Auger Cu, Ga et Zn $L_3M_{45}M_{45}$ [d'après [Antonides1977(2)]] ; voir les commentaires dans le texte.

La structure fine du spectre Zn $L_3M_{45}M_{45}$ du zinc métallique présente des raies étroites qui témoignent d'un caractère quasi-atomique indépendant de la structure de bande du solide [Yin1974]. Le spectre Zn $L_3M_{45}M_{45}$ du zinc oxydé [Schön1973], [Fox1977] présente une structure similaire mais des composantes de largeur beaucoup plus importante sur la *figure 5.4* qui sont observées de manière très reproductible. Cet élargissement sous l'effet de l'oxydation est cependant mal compris [Schön1973], [Fox1977]. En particulier, l'idée simple que la contribution des niveaux de valence de l'oxygène accroît la durée de vie de la transition échoue.

Les formes spectrales des *figures 5.3* et *5.4* offrent cependant des signatures bien distinctes pour les états métallique et oxydé du zinc. L'identification de la structure située à -3 eV au-dessous de ^{1}G, dans l'échelle des énergies cinétiques, permet d'écarter tout lien possible de cette structure avec une oxydation partielle du zinc. Par ailleurs, une différence très nette du spectre associé au zinc oxydé, par rapport au spectre caractéristique de l'état métallique, est le dessin de la composante ^{3}F *(Figures 5.3 et 5.4)*. Ces profils sont pris comme références tout au long des expériences qui suivent.

Zn **$L_3M_{45}M_{45}$**	Pic de perte	^1S	^1G	^3F
[Aksela1974] (vapeur de zinc)	-	- 4,68	-	3,22 -3,75
[Kowalczyk1973]	-	- 5,2	-	3,4
[Yin1974]	-	- 4,6	-	3,4
[Lin1972]	-	- 5,1	-	3,4
[Fox1977]	-8,9	- 4,8	-	3,4
[Antonides1977(1)]	-	- 4,8	-	3,3
Présent travail	-9,3	- 5,2	-	3,4

Tableau 5.1. Structures multiplet de la transition Auger $L_3M_{45}M_{45}$ du zinc : tableau des positions en énergie cinétique (eV) des structures par rapport à la transition ^{1}G de plus forte intensité.

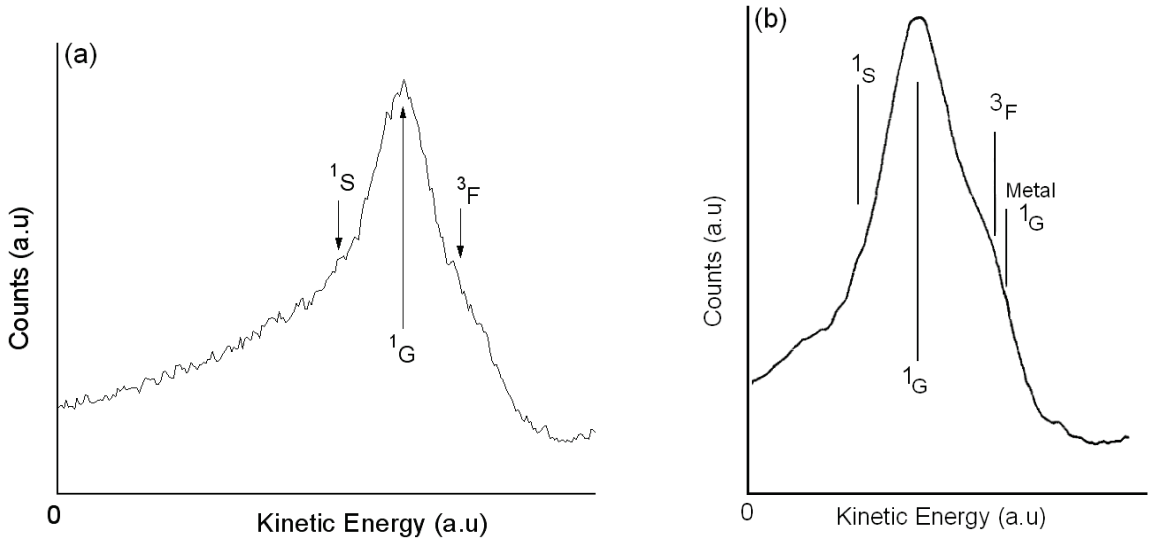


Figure 5.4. Profil de la raie Auger Zn $L_3M_{45}M_{45}$ caractéristique du zinc oxydé : (a) couche d'épaisseur moyenne de 0,8 Å de zinc oxydé; (b) spectre tiré de [Fox1977].

		[Naumkin2012] (écart oxyde/métal)	[Wöll2007]	Présent travail
Zn $2p_{3/2}$ Energie de liaison (eV)	Métal	1021,7	1021,4	1021,6 ± 0,2
	Oxyde	1021,8 (+ 0,1)	1021,7	1022,4± 0,2
Zn $L_3M_{45}M_{45}$ Energie cinétique (eV)	Métal	992,2	-	991,9 ± 0,2
	Oxyde	988,4 (- 3,8)	-	987,5 ± 0,2
Paramètre Auger (eV) $EL_{Zn2p3/2} + EC_{L3M45M45}$	Métal	2013,9	-	2013,5 ± 0,4
	Oxyde	2010 (- 3,9)	-	2009,9 ± 0,4

Tableau 5.2. Energie de liaison $EL_{Zn2p3/2}$ *du niveau de cœur* Zn $2p_{3/2}$*, énergie cinétique* $EC_{L3M45M45}$ *de la transition Auger* Zn $L_3M_{45}M_{45}$*et paramètre Auger* $\alpha = EL_{Zn2p3/2} + EC_{L3M45M45}$*. Ces deux raies sont les plus intenses du spectre de photoémission du zinc (Figure 5.1). Les valeurs référencées NIST12 sont les moyennes des valeurs listées sur le site web du NIST [Naumkin2012]. Les valeurs données pour le présent travail correspondent, pour le métal, à un dépôt épais de zinc et, pour l'oxyde, à l'analyse de surface d'un cristal de ZnO(0001). Les incertitudes absolues sont fondées sur les conditions de la mesure.*

5.1.3. Déplacements chimiques associés à l'oxydation du zinc

- **<u>Déplacements chimiques</u>**

La caractérisation spectroscopique de l'état chimique du zinc est délicate à cause du très faible déplacement chimique des niveaux de cœur de ce métal lors de son oxydation, qui est de 0,1 eV d'après les moyennes des énergies tabulées par le NIST [Naumkin2012] et estimé à 0,3 eV dans la revue de Wöll consacrée aux surfaces de ZnO [Wöll2007] (Tableau 5.2). Par contre, l'oxydation Zn^0 à Zn^{2+} se traduit par un déplacement en énergie significatif, proche de -4 eV, de l'énergie cinétique des transitions Auger qui mettent en jeu les niveaux de valence *(Tableau 5.2)* et dont le profil a été analysé ci-dessus. De manière générale, dans les composés ioniques, le dépeuplement des orbitales de valence du cation (ici Zn^{2+}) implique que les orbitales de valence de l'anion (ici O^{2-}) participent aux transitions Auger de ce type. Il en résulte de fortes modifications de la position en énergie et du profil des spectres Auger.

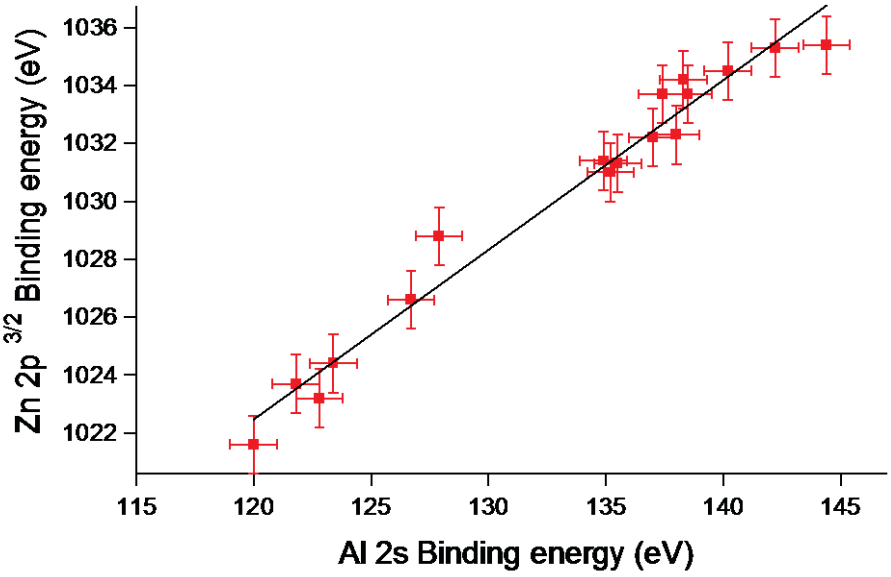


Figure 5.5. Energies de liaison Zn $2p_{3/2}$ relatives à des dépôts de zinc métallique sur alumine rapportées aux énergies de liaison des niveaux Al 2s, pour différentes épaisseurs de dépôts (les fortes (faibles) épaisseurs correspondent aux valeurs les plus faibles (fortes) des énergies de liaison).

- **Effets de charge et effets de taille**

Dans le cas présent, où le film métallique croît sur un matériau isolant massif, des variations de plusieurs dizaines d'électrons-volts des énergies de liaison sont observées, comme le montre la compilation d'énergies Zn $2p_{3/2}$ rapportées aux énergies Al 2s réalisée à partir de mesures effectuées sur du zinc métallique à différentes épaisseurs *(Figure 5.5)*. La valeur la plus basse de l'énergie de liaison de Zn $2p_{3/2}$, qui a été mesurée pour des épaisseurs de zinc importantes, est de 1021,6 eV. Elle est en parfait accord avec la moyenne des valeurs tabulées par le NIST, soit 1021,7 eV *(Tableau 5.2)*. La valeur de l'énergie de liaison Al 2s correspondante, 120,0 eV, est raisonnablement proche de la moyenne des valeurs tabulées, qui est de 118,7 eV [Naumkin2012]. Cependant, il n'est pas possible de rationaliser l'accroissement de 14 eV de l'énergie Zn $2p_{3/2}$ relative à la couche métallique en cours de croissance par comparaison avec l'accroissement de 20 eV de l'énergie de liaison Al 2s relative au substrat *(Figure 5.5)*. Surtout, le déplacement attendu de 4 eV de la transition Auger Zn LMM lors de l'oxydation du zinc pèse alors bien peu dans ces conditions *(Tableau 5.2)*.

Les déplacements en énergie observés lors des mesures de spectroscopie d'électrons sur substrats isolants sont pour une part dus aux effets de charge. De plus, à partir de particules ou

de couches minces supportées, la photoémission subit de fortes modifications d'états initial et final qui sont corrélées à la diminution de taille des objets : diminution de la coordinence des atomes et de la densité électronique, rétrécissement de la largeur de la bande de valence [Espinos2002]. A cela s'ajoutent les interactions avec le substrat et les éventuels effets d'alliage. La problématique est, en particulier, présente lors de la détermination des degrés d'oxydation des catalyseurs supportés [Espinos2002], [Rodriguez2009], [Biesinger2010]. Elle concerne d'ailleurs aussi la croissance métal/métal. Ainsi, Espinos *et al.* ont montré que les énergies des transitions électroniques, relatives au cuivre déposé sur zirconium, n'atteignent les valeurs caractéristiques du cuivre massif qu'au-delà d'une épaisseur moyenne d'une monocouche, avec des déviations qui dépassent l'électron-volt [Espinos2002]. A la surface des oxydes, les écarts sont beaucoup plus considérables et persistent pour des épaisseurs moyennes déposées de plusieurs nanomètres en deçà du seuil de percolation [Martin2003].

5.1.4. Paramètre Auger

Dans la perspective de cerner les contributions des effets de taille et des interactions du dépôt avec le substrat, un moyen de s'affranchir des effets de charge est en principe le paramètre Auger [Wagner1972]. Rapporté à un élément analysé par photoémission, ce paramètre se définit comme la somme d'une énergie de liaison d'un niveau de cœur et de l'énergie cinétique d'une transition Auger. Dans le cas du zinc, l'expression couramment utilisée du paramètre Auger α_{Zn}, dans le *tableau 5.2*, rassemble les deux contributions les plus intenses du spectre de photoémission du zinc *(Figure 5.1)* :

$$\alpha_{Zn} = EL_{Zn2p3/2} + EC_{L_3M_{45}M_{45}} \qquad (Eq5.1)$$

Le paramètre Auger peut s'exprimer d'une façon simplifiée [Wagner1972], [Egelhoff1987]. L'énergie de liaison d'un niveau i s'écrit :

$$E_L(i) = -\epsilon(i) - E^R(i) \qquad (Eq5.2)$$

L'énergie de liaison est donnée par l'énergie de l'orbitale i (théorème de Koopmans) modifiée par l'énergie de relaxation qui accompagne l'éjection du photoélectron. D'où l'expression du déplacement chimique du niveau i :

$$\Delta E_L(i) = -\Delta\epsilon(i) - \Delta E^R_{ea}(i) \qquad (Eq5.3)$$

Concernant l'énergie de relaxation, seule la contribution extra-atomique E^R_{ea} participe au déplacement chimique. La contribution intra-atomique est supposée ne pas varier.

L'énergie cinétique $E_C(ijk)$ d'une transition Auger est donnée par :

$$E_C(ijk) = E_L(i) + \in(j) + \in(k) - F(jk) + E^R(jk) \qquad (Eq5.4)$$

où le terme *F(jk)* rend compte de l'interaction des trous *j* et *k* dans l'état final (interaction de Coulomb non écrantée) puisque la présence du trou *j* rend plus difficile l'émission de l'électron *k* ; le terme $E^R(jk)$ témoigne de l'énergie de relaxation des deux trous *j* et *k* dans l'état final. On considère une configuration où les trois niveaux *i*, *j* et *k* sont profonds [Egelhoff1987] et on suppose que les énergies ∈ varient toutes de la même quantité et que le terme *F(kl)* n'est pas affecté par le changement d'environnement chimique. Le déplacement en énergie de $E_C(ijk)$ s'écrit alors :

$$\Delta E_C(ijk) = \Delta\in(i) - \Delta E^R_{ea}(i) + \Delta E^R(jk) \qquad (Eq5.5)$$

Si on suppose que seule la part extra-atomique de $\Delta E^R(jk)$contribue au déplacement en énergie et que $\Delta E^R_{ea} \sim e^2$, alors la relaxation due à deux trous est quatre fois supérieure à celle que provoque un seul trou tel que $\Delta E^R(jk) = 4\Delta E^R_{ea}(i)$. D'où :

$$\Delta E_C(ijk) = \Delta\in(i) + 3\Delta E^R_{ea}(i) \qquad (Eq.5.6)$$

Et la variation de paramètre Auger $\Delta\alpha = \Delta E_L(i) + \Delta E_C(ijk)$ se réduit au double de l'énergie de relaxation extra-atomique des niveaux de cœur :

$$\Delta\alpha = 2\Delta E^R_{ea}(i) \qquad (Eq5.7)$$

Souvent vérifiée, cette écriture approchée permet d'utiliser le paramètre Auger pour caractériser l'état chimique d'éléments portés par des supports isolants [Wagner1972], [Egelhoff1987], même lorsque les niveaux électroniques impliqués sont des niveaux de valence qui ne vérifient pas nécessairement les hypothèses simplificatrices énoncées ci-dessus. Dans le cas où le paramètre Auger varie, les déplacements en énergie observés peuvent être rationalisés en postulant qu'ils sont dus à des contributions extra-atomiques [Moretti1998], [Espinos2002], [Moretti2013].

Dans le cas du système Zn/alumine, les valeurs trouvées pour $\alpha = EL_{Zn2p3/2} + EC_{L3M45M45}$, sont rassemblées *figure 5.6* pour le zinc métallique et *figure 5.7* pour le zinc oxydé, en fonction de l'épaisseur moyenne. La distinction entre métal et oxyde est fondée sur les profils des spectres Auger qui ont été discutés précédemment (cf. [5.1.1]). Pour les deux

états d'oxydation, la valeur du paramètre α croît avec l'épaisseur de la couche métallique ou oxydée supportée.

Le paramètre Auger α_{Zn} du zinc métallique *(Figure 5.6)*, qui tend vers la valeur de référence du *tableau 5.2* quand l'épaisseur augmente, est pratiquement constant aux épaisseurs moyennes de zinc supérieures à la monocouche. La valeur moyenne α_{Zn} est de 2012,9 ± 0,4 eV sur l'ensemble des mesures (sept) effectuées dans cette gamme d'épaisseur ; ce qui est en très bon accord avec la référence. Dans le même temps, les valeurs de l'énergie de liaison $EL_{Zn2p3/2}$ augmentent de près de 7 eV tandis que celles de l'énergie cinétique diminue $EC_{L3M45M45}$ d'autant. Dans ces conditions, le paramètre Auger est pratiquement exempt d'effet de taille et rend directement compte de l'état chimique de l'élément. Le paramètre Auger α_{ZnO} du zinc oxydé est de 2009 eV pour une épaisseur moyenne de 1,5 Å de zinc oxydé *(Figure 5.7)*, ce qui est assez proche des valeurs de référence du *tableau 5.2*, mais les effets dus à la réduction de la quantité déposée se font clairement sentir.

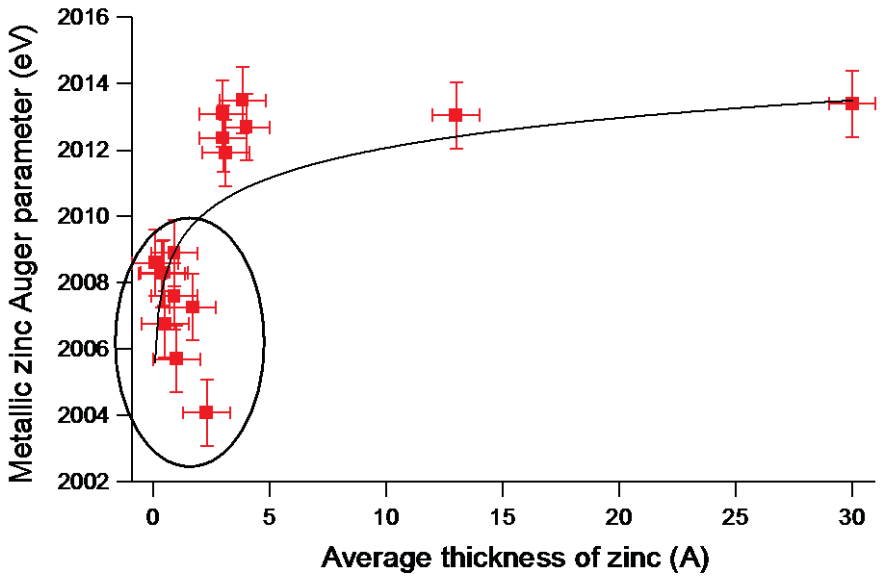


Figure 5.6. Valeurs du Paramètre Auger $\alpha = EL_{Zn2p3/2} + EC_{L3M45M45}$ correspondant au zinc métallique, en fonction de l'épaisseur moyenne du zinc déposé sur alumine. La courbe tracée est destinée à guider l'œil.

Les valeurs de α connaissent une forte diminution qui peut atteindre la dizaine d'électron-volts lorsque les quantités de zinc supportées se réduisent *(Figures 5.6 et 5.7)*. Une telle évolution est compatible avec la représentation par $\Delta\alpha = 2\Delta E_{ea}^{R}$ de la variation du paramètre Auger *(Eq.5.7)*, dans la mesure où l'énergie de relaxation extra-atomique relative

au zinc est évaluée à 10 eV [Kowalczyk1973]. Le paramètre Auger a dans ces conditions un caractère qualitatif. La différence de 2.8 eV entre les moyennes des valeurs de paramètres Auger qui sont entourées d'ellipses sur la *figure 5.6*, 2007,3 eV (Zn métal), et sur la *figure 5.7*, 2004,5 eV (Zn oxydé), est en assez bon accord avec la valeur tabulée (3,9 eV, *tableau 5.2*) et démontre la solidité de l'identification du degré d'oxydation au moyen de l'examen des profils Auger Zn LMM *(Figures 5.3 et 5.4)*, bien que, aux faibles épaisseurs de métal ou d'oxyde, la dispersion des valeurs observées d'une expérience à l'autre ne permet pas l'utilisation du paramètre Auger comme une référence absolue. C'est désormais le profil de la transition Auger $L_3M_{45}M_{45}$ qui sera utilisé pour déterminer l'état chimique du zinc qui, formellement, ne comprendra que deux degrés d'oxydation Zn^0et Zn^{2+}.

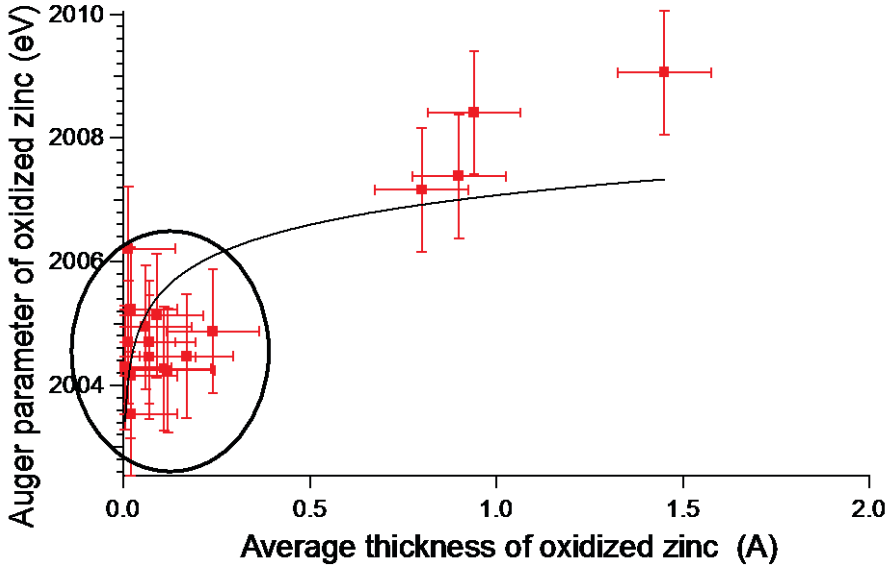


Figure 5.7. Valeurs du paramètre Auger $\alpha = EL_{Zn2p3/2} + EC_{L3M45M45}$ correspondant au zinc oxydé, en fonction de l'épaisseur moyenne du zinc déposé sur alumine. La courbe tracée est destinée à guider a l'œil.

5.1.5. Analyse quantitative des recouvrements Zn/alumine

La cellule d'évaporation qui permet de déposer le zinc fonctionne à la température constante de 498 K et les échantillons sont exposés à un flux de 1,6 Å/min (soit 0,65 MC/min, voir paragraphes [2.1.1] et [5.2.3]). L'analyse quantitative des spectres XPS (paragraphe [2.2.3]) et des spectres SDRS (paragraphe [2.3.6]) permet d'évaluer les épaisseurs moyennes des couches de zinc déposées. L'objectif était de comparer différentes surfaces d'alumine. Il a

donc été choisi d'utiliser des temps d'exposition similaires pour toutes les surfaces étudiées, soit 8, 13 et 25 min car les recouvrements ainsi obtenus étaient suffisants pour être correctement mesurés tout en permettant l'analyse par photoémission du substrat sous-jacent. L'ensemble des valeurs mesurées qui seront commentées au cours de ce chapitre sont rassemblées dans le *tableau 5.3*. Il est remarquable que le zinc déposé sur les substrats d'alumine à 100 K possède toujours un caractère métallique.

Les taux de couverture mesurés pour des expositions identiques sont dans l'ordre décroissant : (1×1) > (1×1) hydroxylée > (√31×√31)R±9°, ce qui est indicatif d'une hiérarchie identique des coefficients de collage du zinc à 100 K sur les surfaces d'alumine.

Nature de la surface d'alumine		Fluence 7,5 Å (3,04 ML)	Fluence 12,2Å (4,94 ML)	Fluence 23Å (9,3 ML)
Taux de couverture (Å)	(1×1)	1,84 ± 0,8	4,2 ± 0,9	-
	(1×1) hydroxylée	1,03 ± 0,05	2,4 ± 0,1	8,2 ± 3,0
	$(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9°$ sèche ou hydroxylée	0,5 ± 0,05	-	2,0 ± 0,4

Tableau 5.3. Valeurs des taux de couvertures des surfaces (1×1), (1×1) hydroxylée, reconstruite (il n'y avait pas sous cet aspect de différence entre les surfaces reconstruites sèches ou hydroxylées). Les valeurs indiquées sont des moyennes entre les différentes mesures effectuées. Les incertitudes correspondent aux écarts-types.

5.2 Suivi du dépôt de zinc par spectroscopie de réflecttivité différentielle sur les surfaces d'alumine

Peu de méthodes expérimentales permettent la caractérisation *in situ*, pendant la croissance, d'un film mince métallique sur une surface isolante et ceci d'autant plus qu'il est formé de nanoparticules. La méthode de spectroscopie de réflectivité différentielle (SDRS) dans la gamme UV-visible, en polarisation s ou p, combinée à des simulations diélectriques permet de déterminer la morphologie d'un agrégat représentatif, en forme de sphère ou de sphéroïde tronqué (cf. [2.3.6]). Cette morphologie est caractérisée par sa taille, son facteur de

forme (diamètre/hauteur) et la distance moyenne entre agrégats qui permettent d'estimer l'épaisseur massique du film. Les analyses SDRS témoignant de la croissance du zinc sur l'alumine sont compilées pour différents temps de dépôt pour l'ensemble des surfaces.

5.2.1 Les surfaces sèches (1×1) et reconstruites

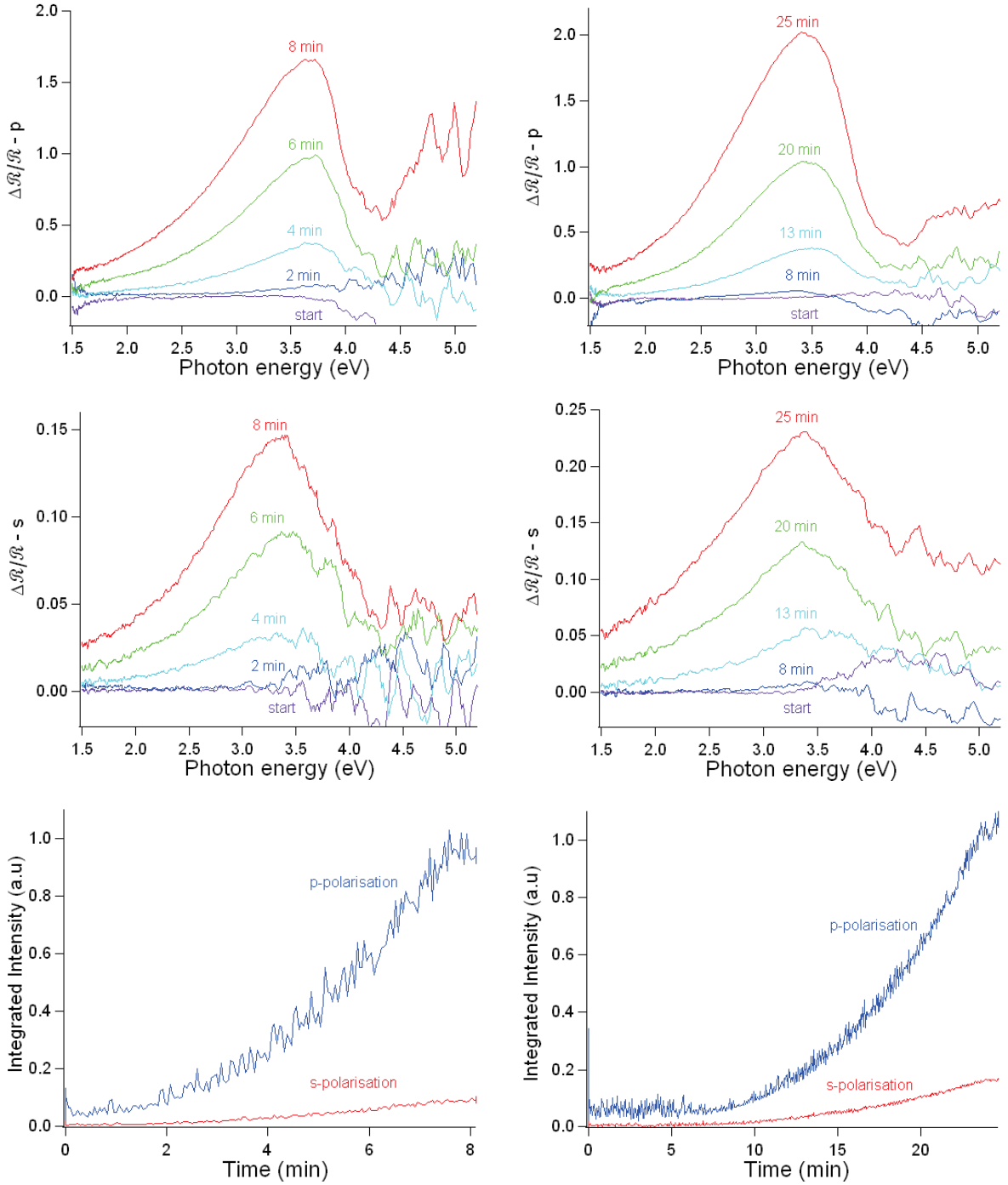


Figure 5.8. Evolution des spectres SDR lors d'un dépôt de zinc de 8 min sur des surfaces (1×1) à gauche et de 25 min sur des surfaces reconstruites, à droite. Les deux polarisations s et p sont présentées ainsi que l'intensité intégrée des signaux en fonction du temps.

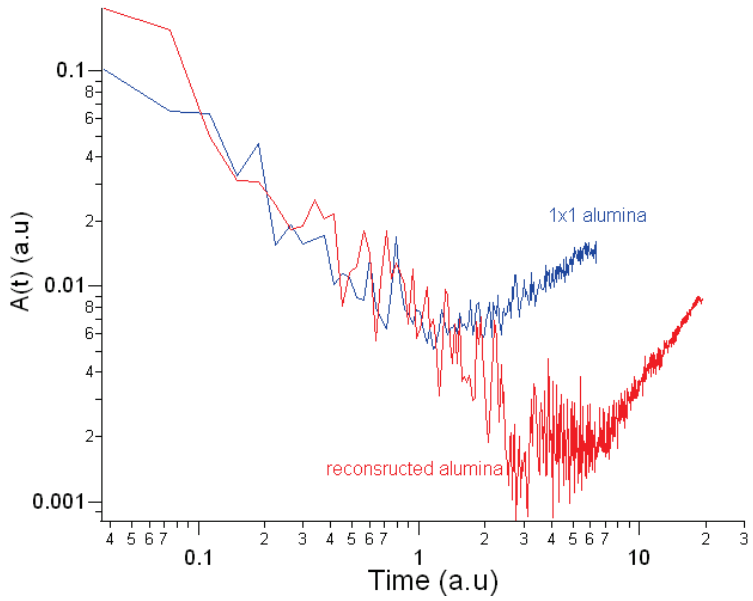


Figure 5.9. Tracé de l'intensité intégrée divisée par le temps, $\mathcal{A}(t)$, sur la gamme spectrale accessible, en fonction du temps, pour les deux types de surfaces : (1×1) et reconstruite.

L'allure des spectres optiques SDRS du dépôt de zinc sur le monocristal d'α-alumine (0001), appelle quelques remarques générales *(Figure 5.8)*.

La polarisation p apparaît bien plus sensible à la croissance que la polarisation s en terme d'intensité. Cependant, comme l'angle d'incidence (θ = 55°) fixé par les hublots de la chambre est proche de l'angle de Brewster de l'alumine *(Figure 5.10)*, le signal en polarisation p peut être perturbé par des fautes d'alignement du faisceau convergent/divergent polychromatique. A l'inverse, comme le montre la *figure 5.10*, le signal différentiel en polarisation s est moins sensible au désalignement. De plus, comme discuté dans le Chapitre 2, les deux polarisations portent la même information relative à l'excitation d'une résonance « plasmon » parallèle à la surface sur la queue des transitions interbandes. Ainsi, au cours de ce chapitre, les simulations diélectriques quantitatives ne sont effectuées que sur les données recueillies en polarisation s. Ce choix conduit à un accord quantitatif entre les mesures de quantités déposées effectuées par photoémission et celles fondées sur les simulations optiques, ce que les spectres optiques recueillis en polarisation p ne permettent pas.

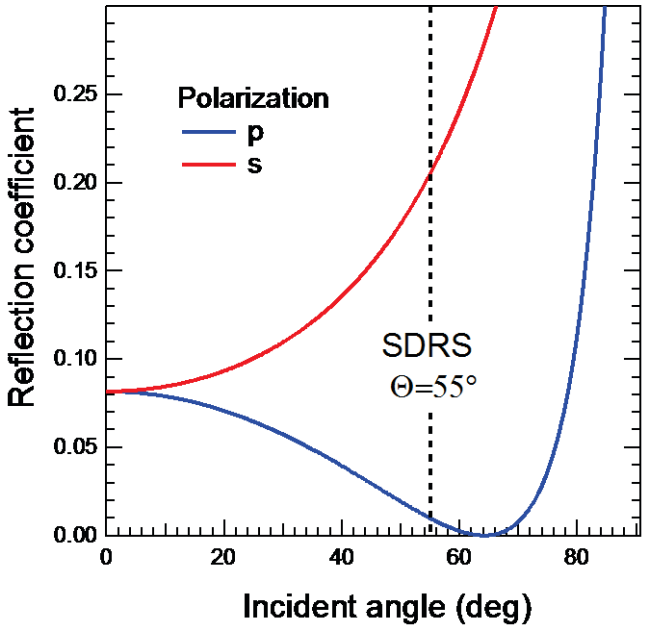


Figure 5.10. Coefficient de réflexion calculé pour l'alumine en fonction de l'angle d'incidence pour les deux états de polarisation. L'indice est pris constant et égal à 1,8. La ligne pointillée marque l'angle d'incidence fixé par la géométrie du montage expérimental.

Dans tous les cas, la croissance de zinc sur le monocristal affiche des valeurs d'intensité du signal ΔR/R qui ne sont pas proportionnelles au temps de dépôt. Cet aspect est mis en évidence par le tracé des intensités intégrées en fonction du temps *(Figure 5.8)*. L'allure des courbes s'apparente à une fonction exponentielle. Les intensités intégrées sont très faibles durant les premières minutes des dépôts et cela suivant les deux types de polarisation. L'effet est très marqué dans le cas de la surface reconstruite *(Figure 5.8)*. Afin de déterminer l'origine de l'absence de signal optique, une analyse XPS a été faite juste après l'exposition du substrat à cinq minutes d'évaporation de zinc, juste avant la détection d'un accroissement significatif du signal optique. La quantité de zinc alors déposée sur le substrat est d'environ 0,5 Å (valeur XPS). Ce zinc est présent sous forme métallique Zn^0 (XPS) d'après la forme du pic Auger (section [5.1.4]). La non-détection du zinc en optique, signifie donc que les particules déposées sur la surface sont de taille trop faible pour créer un dipôle parallèle à la surface significatif.

La croissance de la couche de zinc est caractérisée par $\mathcal{A}(\mathrm{t})$, l'intensité divisée par la fréquence, intégrée sur la gamme spectrale accessible puis divisée par le temps *(Figure 5.9)*.

$$\mathcal{A}(\mathrm{t}) = \frac{1}{\mathrm{t}} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{1}{\omega} \frac{\Delta R}{R}(\omega)$$

$\mathcal{A}(t)$ est sensible à la force normalisée de l'oscillateur parallèle à la surface et donc au rapport d'aspect des objets. L'évolution du signal en polarisation s s'effectue en trois temps :

- une première phase de décroissance de $\mathcal{A}(t)$. Cette phase très courte peut s'apparenter à un phénomène de germination.
- une zone de palier plus ou moins marquée. Cette phase traduit la croissance des particules de zinc à densité et facteur de forme constants, comme dans le cas de l'argent [Lazzari2011], [Lazzari2012]. Cependant, la discussion et l'analyse du facteur de forme ne peuvent pas se limiter à cette zone palier, du fait de la trop faible intensité du signal qui rend quasi inexploitable toute simulation diélectrique. L'apparition des minima pour des valeurs similaires de $\mathcal{A}(t)$, après correction d'un coefficient de collage estimé d'après le *tableau 5.3*, signifie que la phase de croissance s'effectue dans les deux cas à morphologie identique.
- une dernière zone d'augmentation continue du signal est associée au processus de coalescence aléatoire des îlots de zinc. L'accroissement de $\mathcal{A}(t)$ traduit un aplatissement des particules de zinc en raison d'effets cinétiques [Jeffers1994]. A 100 K, la diffusion superficielle est fortement ralentie, et les objets métalliques de zinc qui résultent de la coalescence ne sont sans doute pas dans leur forme d'équilibre.

5.2.2 Les surfaces hydroxylées

Concernant l'analyse des spectres optiques obtenus lors du dépôt de zinc sur des surfaces hydroxylées, il faut noter que certaines remarques faites pour les surfaces sèches restent valables *(Figure 5.11)*:

- l'intensité du signal $\Delta R/R$ en polarisation p est bien supérieure à celle obtenue en polarisation s.
- les spectres relatifs aux deux types de surface présentent une asymétrie due à l'absorption par les transitions inter-bandes dans le zinc, mais moins prononcée. Les deux spectres affichent des pics centrés sur 3,6 eV qui est une valeur similaire à celle qui est observée dans le cas des surfaces sèches.

La *figure5.11* présente les tracés des intensités intégrées en fonction du temps. Les signaux relatifs aux deux surfaces présentent pratiquement la même allure. Ces évolutions de l'intensité intégrée sont très proches de celles observées pour la surface (1×1) sèche. Le tracé de $\mathcal{A}(t)$ *(Figure 5.12)* met en relief 3 phases distinctes lors du dépôt : Germination–

Croissance –Coalescence. La valeur minimale atteinte dans les deux cas, de 3.10^{-3}, est identique à celle obtenue pour la surface (1×1) sèche.

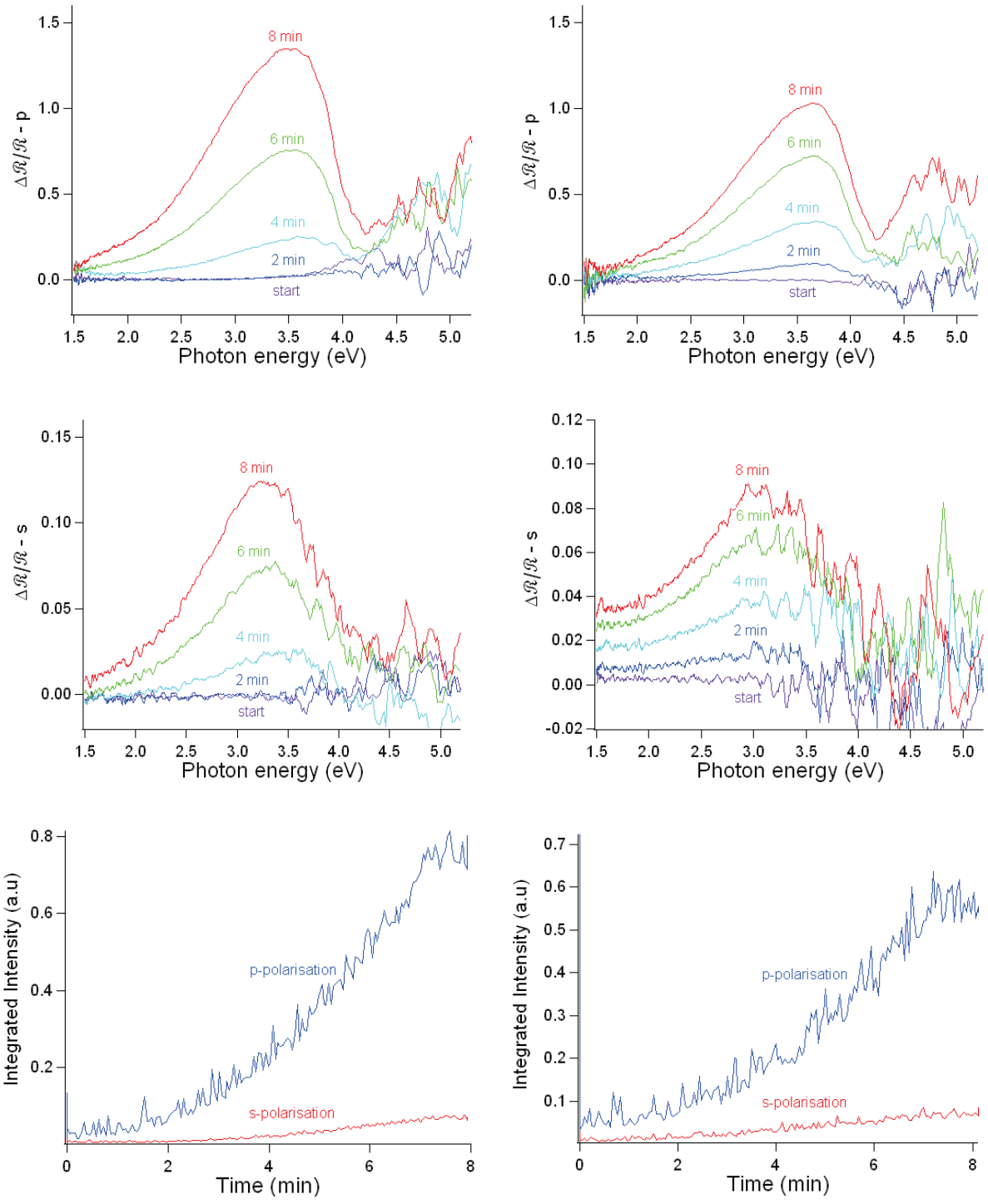


Figure 5.11. Evolution des spectres SDRS lors d'un dépôt de zinc de 8 min sur des surfaces hydroxylées (1×1) à gauche et des surfaces reconstruites, à droite. Les deux polarisations s et p sont présentées ainsi que l'intensité intégrée des signaux en fonction du temps.

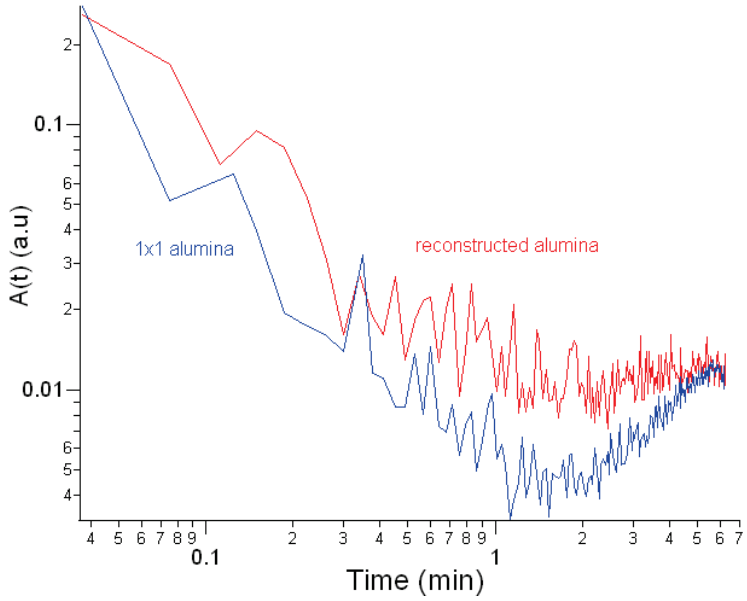


Figure 5.12. Tracé de l'intensité intégrée, $\mathcal{A}(t)$, sur la gamme spectrale accessible, divisée par le temps en fonction du temps, pour les deux surfaces hydroxylées : (1×1) et reconstruite.

		Fluences (Å)		
		7,5	12,2	23
Facteur de forme	(1×1)	2,8 ± 0,2	2,9 ± 0,1	-
	(1×1) hydroxylée	3,4 ± 0,2	3,3 ± 0,1	4 ± 1,2

Tableau 5.4. Facteurs de forme des agrégats de zinc sur différentes surfaces d'alumine aux expositions préalablement présentées au tableau 5.3. Ces valeurs sont tirées de l'analyse des profils des spectres optiques. Les incertitudes correspondent aux écarts-types.

Comme décrites section [2.3.6], des simulations à partir du logiciel *GranFilm* permettent d'aboutir à des estimations de facteur de forme *(Figure 5.13)*. Pour limiter le nombre de paramètres, un modèle d'hémisphéroïde a été systématiquement pris pour simuler les agrégats de zinc présents en surface. Rayon parallèle $R_{//}$ et perpendiculaire $R_{\perp}$ à la surface, densité de particules ρ et élargissement inhomogène $\sigma_{//}$ ont été ajustés. L'épaisseur massique t du film est déduite au travers de : $t = \frac{2}{3}\pi\rho R_{\parallel}^2 R_{\perp}$ et le rapport d'aspect caractéristique du mouillage par $2R_{//}/R_{\perp}$. Le *tableau 5.4* rassemble toutes les mesures de facteur de forme effectuées au cours de ce chapitre grâce aux spectres optiques. Les densités trouvées sont dans la gamme $\rho \sim 3\text{-}4.10^{-11}$ cm^{-2} et les tailles de particules $2R_{//}$ de l'ordre de 6 nm.

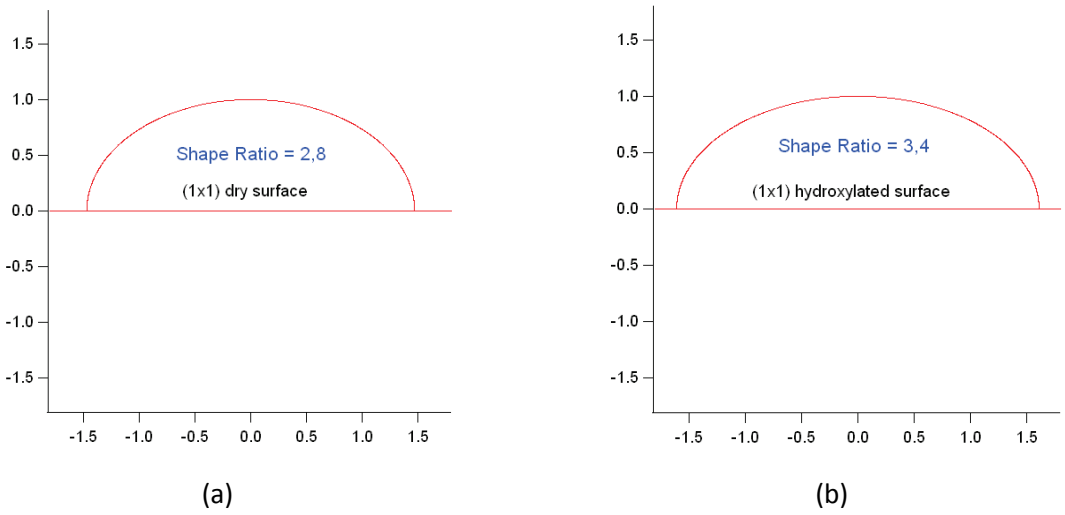


Figure 5.13. Schéma de simulation d'un sphéroïde tronqué pour différentes surfaces : (a) (1×1) sèche ; (b) (1×1) hydroxylée. Le mouillage est légèrement meilleur du zinc sur la surface hydroxylée. Le point est repris lors de l'étude des énergies de désorption cf. [5.3.2].

Il est difficile de différencier le mouillage par le zinc des différentes surfaces étudiées. Mais la moyenne de ces facteurs de forme (3,2) permet d'évaluer l'angle de mouillage Zn/alumine en considérant que les agrégats ont la forme de sphères tronquées. La valeur trouvée est de $\theta = 65°$. Avec une énergie de surface du zinc de $\gamma_{Zn} \approx 0{,}8$ J.m^{-2} [Falke1997], l'énergie d'adhésion Zn/alumine peut être évaluée grâce à la relation d'Young-Dupré : $W_{adh} = \gamma_{Zn}\,(1+\cos\theta) \approx 1{,}1$ J.m^{-2}. Cette valeur est probablement surestimée dans la mesure où les formes des agrégats supportés sont déterminées durant la coalescence dans des conditions probablement hors d'équilibre.

5.2.3 La croissance du zinc sur une couche de ZnO

- **<u>Dépôt sous O_2</u>**

D'après la forme spectrale de la transition Auger Zn $L_3M_{45}M_{45}$ *(Figure 5.14.a)*, le dépôt de zinc sous une pression partielle de 2.10^{-6} mbar d'oxygène conduit à la formation de zinc oxydé. L'absence de taches de diffraction sur le cliché LEED démontre l'absence d'orientation cristallographique bien définie.

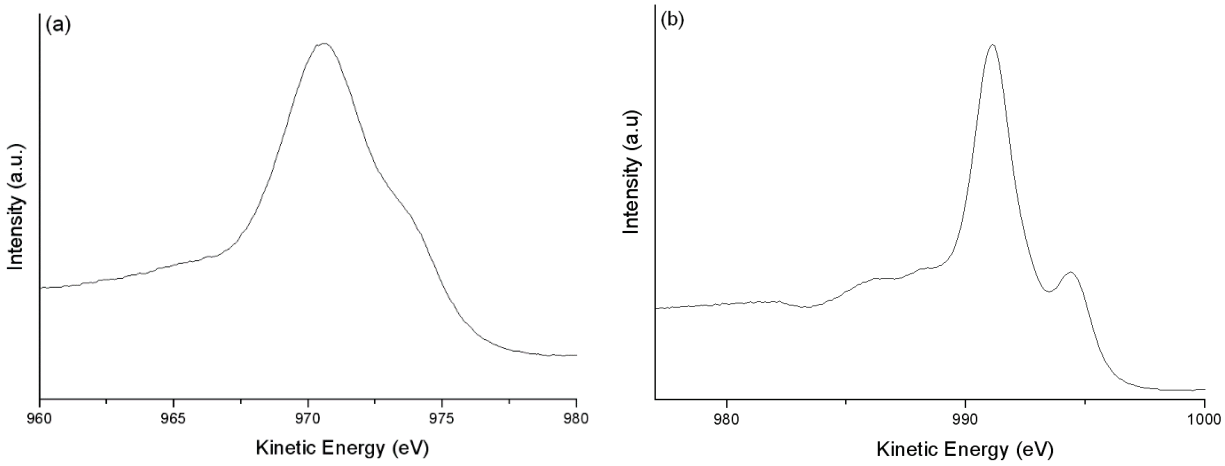


Figure 5.14. Spectres de photoémission des Auger Zn $L_3M_{45}M_{45}$ après un dépôt de zinc sous 2.10^{-6} mbar d'O_2 (a) et après un dépôt UHV de Zn sur ZnO.

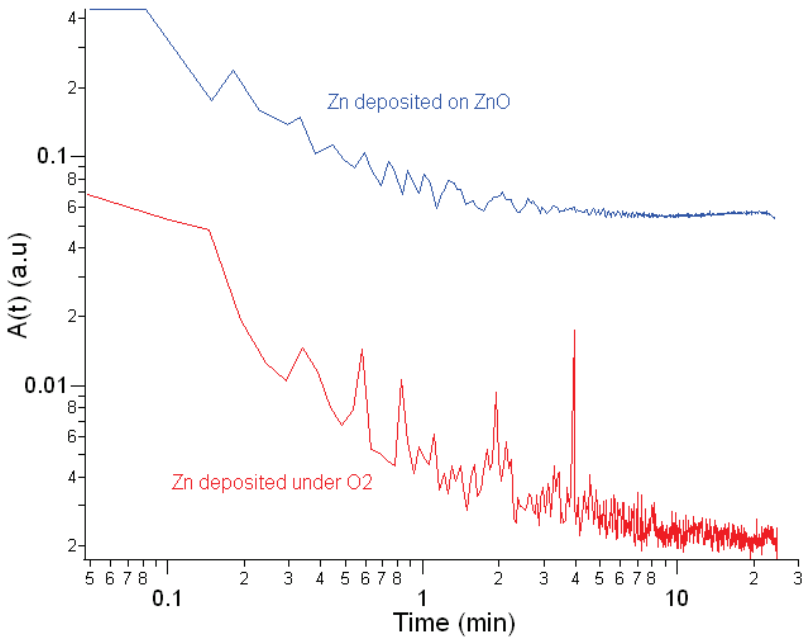


Figure 5.15. Tracé de l'intensité intégrée, $\mathcal{A}(t)$, sur la gamme spectrale accessible, divisée par le temps tracée en fonction du temps, pour les deux types de surface : (1×1) sous O_2 et ZnO en polarisation s pour des dépôts de 25 min.

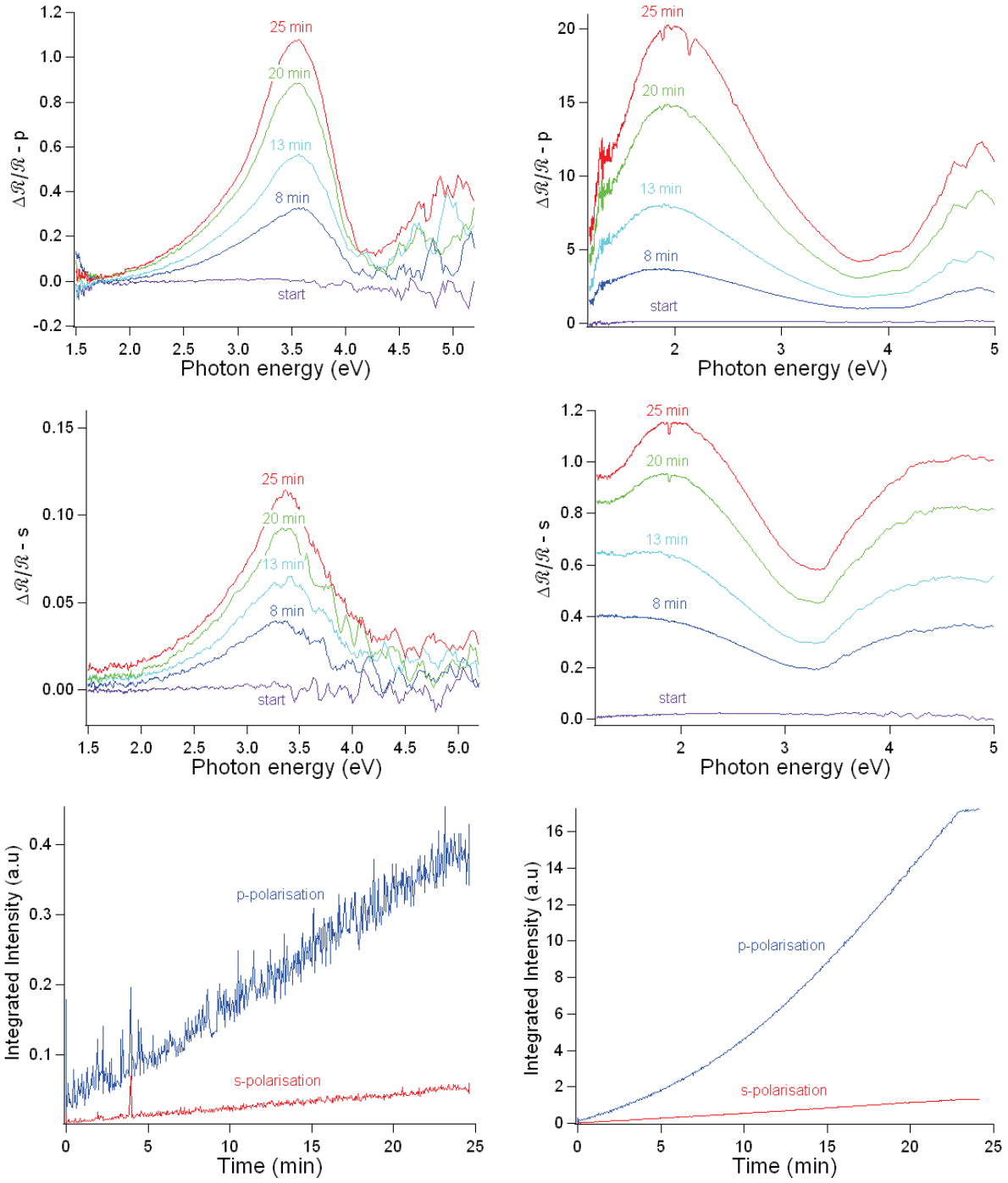


Figure 5.16. Evolution des spectres SDRS lors d'un dépôt de zinc (i) sous 2.10^{-6} mbar d'O_2, sur une surface (1×1) à gauche (ii) sous UHV, sur une surface (1×1) recouverte de ZnO à droite. Les deux polarisations s et p sont présentées ainsi que l'intensité intégrée des signaux en fonction du temps, pour des dépôts de 25 min.

Au cours du dépôt, l'analyse SDRS fournit des spectres optiques étroits centrés à 3,5 eV qui sont caractéristiques de la formation d'un film d'oxyde de zinc *(Figure 5.16)*. L'analyse

XPS démontre la formation d'un film couvrant de plusieurs nanomètres d'épaisseur (au moins trois fois le libre parcours moyen typique) car le signal XPS du substrat n'est plus détectable. L'autre particularité de ce dépôt réside dans le fait que l'intensité du signal est proportionnelle au temps de dépôt : l'allure d'exponentielle jusque-là observée laisse place à un comportement linéaire, indicatif de la croissance d'une couche mince continue. En effet, dans l'approximation des grandes longueurs d'onde (voir [2.3.1]), l'évolution du signal SDRS est dictée pour un film mince, par le produit des caractéristiques diélectriques du matériau et l'épaisseur du film. L'évolution de l'intensité intégrée $\mathcal{A}(t)$ se décompose en deux phases *(Figure 5.15)*:

- la germination lorsque le signal décroit jusqu'à un minimum de 3.10^{-3}
- la croissance lorsque $\mathcal{A}(t)$ atteint une valeur stationnaire

- **<u>Dépôt de Zn sur ZnO (25 min de dépôt)</u>**

Une fois la couche d'oxyde de zinc formée à la surface de l'alumine, l'échantillon est utilisé comme un substrat pour la croissance du zinc. D'après les spectres de photoémission, le zinc déposé se trouve sous forme métallique. Les analyses SDRS sont effectuées sur la base d'une croissance sur une couche de ZnO de constante diélectrique donné par le massif [Jellison1998].

Le signal optique obtenu en polarisation p est une nouvelle fois bien plus intense que celui obtenu en polarisation s *(Figure 5.16)*. Les pics sont plus asymétriques en raison du décalage du centre de gravité de la bande vers les plus basses énergies de photon (2 eV). L'asymétrie résulte d'une contribution de plus en plus marquée des transitions interbandes dans le zinc (cf. [2.3.7]). L'autre fait marquant est l'intensité du signal $\Delta R/R$ qui est de 20 ; c'est la plus grande valeur d'intensité enregistrée jusqu'à présent pour 25 min de temps de dépôt. L'intensité intégrée en fonction du temps conserve en polarisation s l'allure d'une droite. L'évolution de $\mathcal{A}(t)$ affiche seulement 2 stades lors du dépôt : croissance et coalescence. Le minimum est de 1.10^{-4}. Le calcul des facteurs de forme donne des valeurs de l'ordre de 10. Toutes ces observations confirment que le dépôt de zinc sur une couche de zinc oxydé est plus mouillant que sur l'ensemble des surfaces d'alumine étudiées jusqu'alors. Cette tendance se rationnalise par la différence de valeurs de gap entre le ZnO (3,2 eV) et l'alumine (8 eV).

Enfin, une tentative de dépôt de zinc à température ambiante sur ce film de ZnO a été réalisée. Les analyses SRDS et XPS n'ont révélé aucune trace de la présence additionnelle de zinc sur l'échantillon. Le coefficient de collage du zinc à température ambiante apparaît donc faible même sur film de ZnO.

5.3 Stabilité thermique des dépôts de zinc : suivi par photoémission et spectrométrie de masse

5.3.1 Recuits successifs, désorption et nature chimique du zinc supporté

La stabilité thermique des couches de zinc supportées sur alumine a été testée par des expériences de désorption. L'exemple d'une couche Zn/alumine de 4 Å d'épaisseur est présenté *figure 5.17*. Au fur et à mesure que le film de zinc se désorbe, les spectres XPS présentent des déplacements des pics de zinc vers les hautes énergies de liaison : la désorption du zinc métallique s'accompagne d'un accroissement de l'effet de charge *(Figure 5.17)*. Deux types d'expérience ont été effectués. L'état chimique du zinc a été analysé au cours de recuits successifs, puis des mesures de désorption thermique programmée ont permis de déterminer les énergies d'activation de désorption.

Il faut noter que les valeurs de températures relevées surestiment la température de la surface de l'échantillon, du fait du caractère isolant de l'alumine et de l'imperfection du contact entre le monocristal d'alumine et son support. L'étalonnage des températures a été fondé sur la mesure de la désorption thermique de l'eau. La température de désorption de la multicouche d'eau ayant été fixée à 160 K, il a été déduit qu'une correction de - 85 K devait être appliquée sur les températures mesurées. Cette correction a été appliquée à toutes les températures relatives aux expériences de désorption.

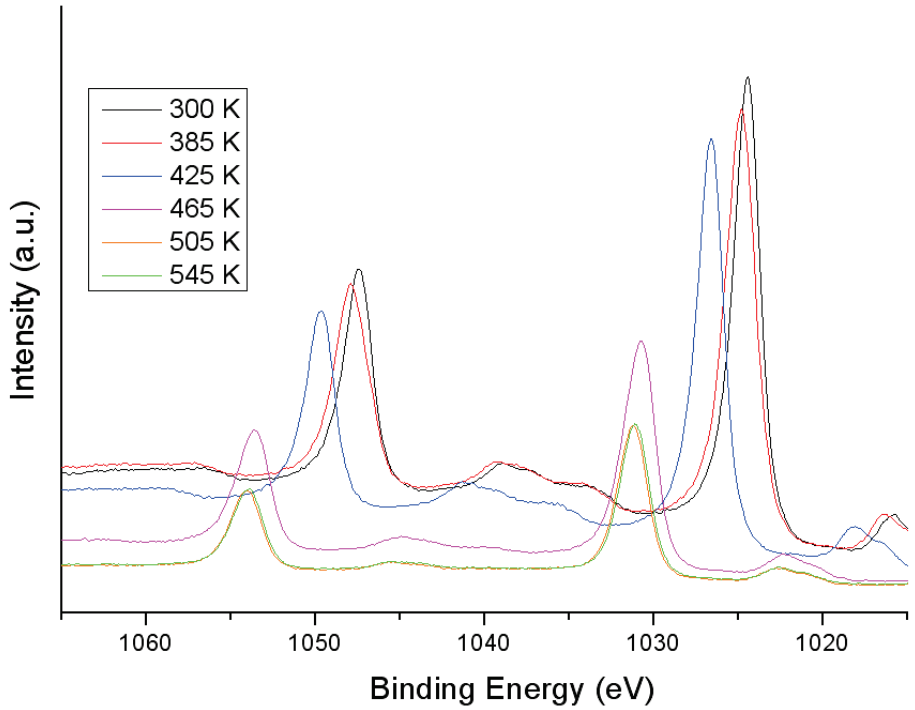


Figure 5.17. Spectres de photoémission des niveaux de cœur Zn2p d'une surface d'alumine recouverte de 4 Å de zinc en fonction de la température de recuit.

Les clichés LEED de la *figure 5.18* qui ont été pris à différentes températures font apparaître des taches de diffraction diffuses de l'alumine en fonction de l'épaisseur du dépôt. La qualité du diagramme s'améliore alors que le zinc désorbe et ce quelle que soit la nature de la surface ; (1×1),$\left(\sqrt{31} \times \sqrt{31}\right)R \pm 9°$, couche de ZnO, sèche ou hydroxylée. Aucune sur-structure cristalline due au dépôt de zinc n'apparaît; prenant en compte le fait que la longueur de cohérence est de 30 à 50 Å dans le cas d'une optique commerciale de diffraction d'électrons lents, ces observations montrent que la couche de zinc déposée en surface n'est donc pas ordonnée à moyenne distance.

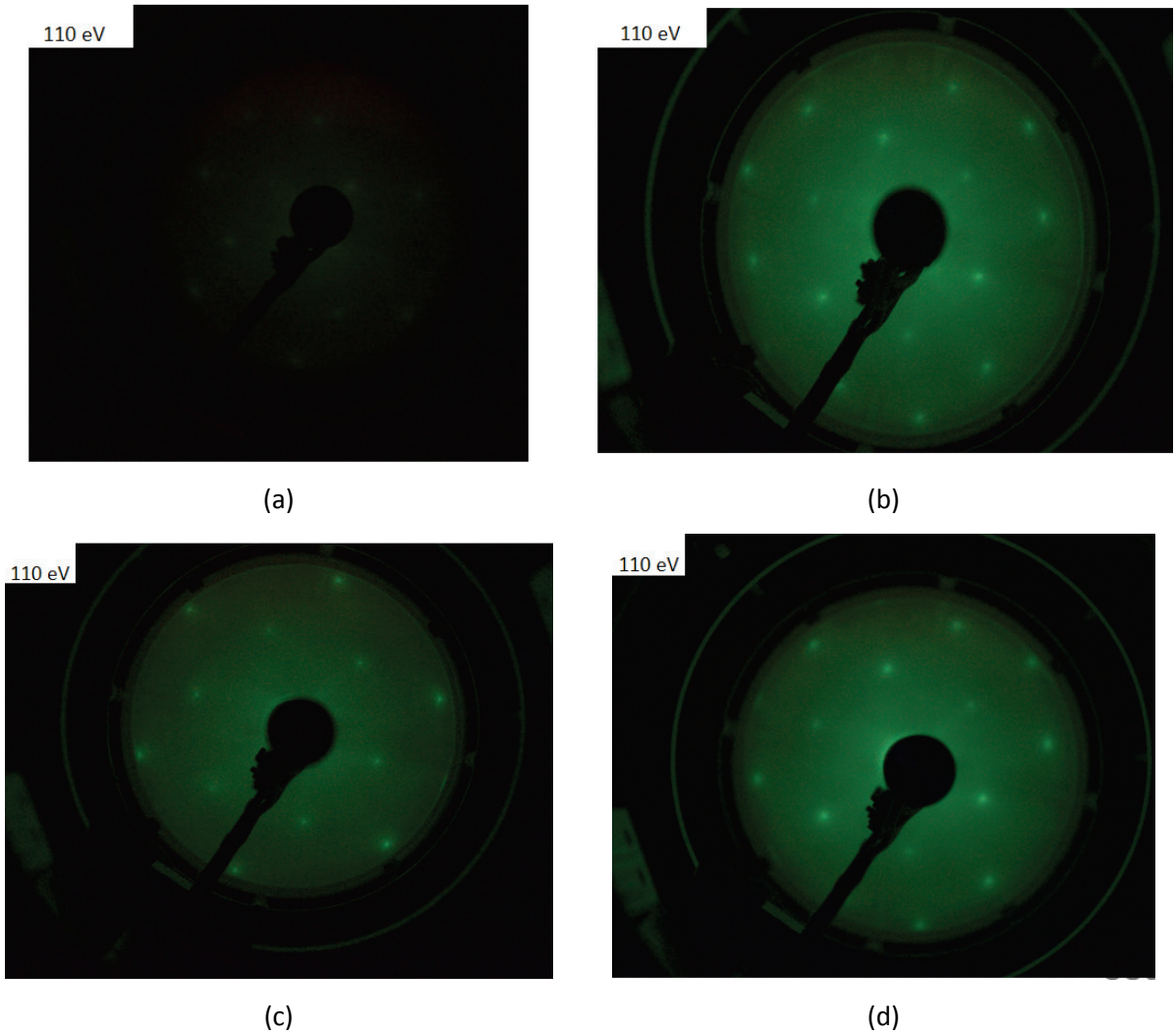


Figure 5.18. Clichés LEED (E =110 eV) en fonction de la température de désorption d'un dépôt de 5 Å de zinc sur une surface (1×1) (a) 300 K, (b) 465 K, (c) 530 K, (d) 565 K.

- **<u>Recuits de dépôts de zinc sur des surfaces (1×1) sèches</u>**

Température du substrat (K)	Epaisseur de zinc (Å)	Paramètre Auger α (eV)
300	4,2	2012,1
385	4,1	2012,1
425	3,1	2011,9
465	1,2	2009,2
505	0,9	2007,5
545	0,8	2007,6

Tableau 5.5. Valeurs du paramètre Auger pour différentes températures de recuit d'un film de zinc de 4 Å déposé sur une surface (1×1) sèche.

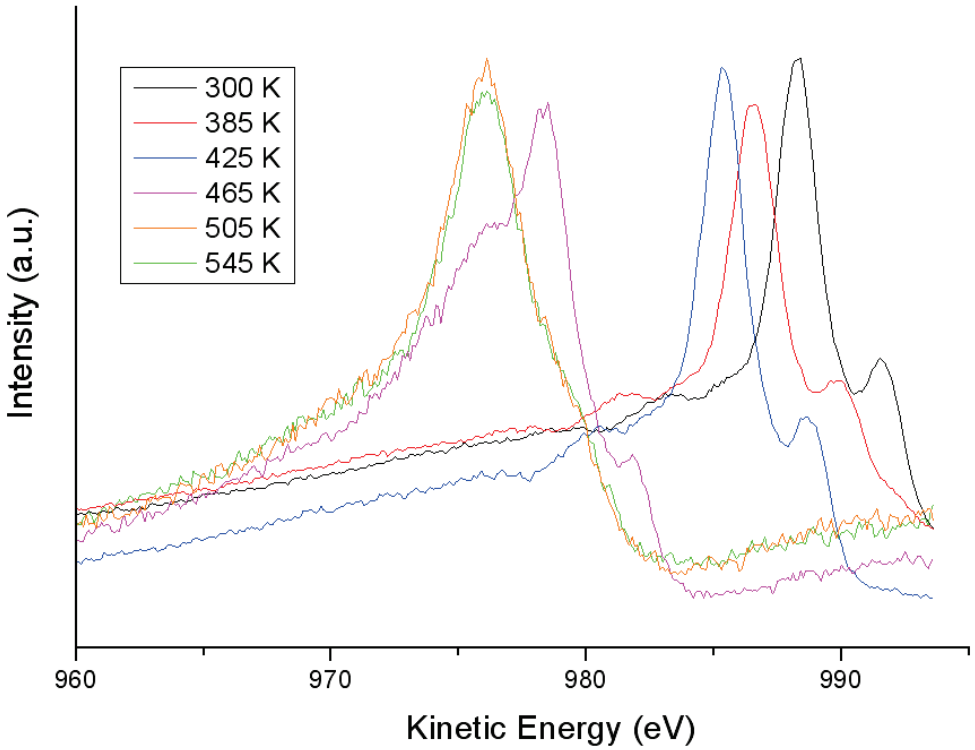


Figure 5.19. Spectres des transitions Auger Zn $L_3M_{45}M_{45}$ en fonction de la température de recuit pour un dépôt de zinc de 4 Å d'épaisseur sur substrat d'alumine (1×1) non hydroxylé. Les spectres ont été normalisés en intensité.

Lors des recuits jusqu'à 425 K d'une couche de 4,2 Å d'épaisseur déposée à 100 K sur une surface (1×1), la valeur du paramètre Auger du zinc reste proche de 2012 eV, tandis que l'épaisseur moyenne de zinc diminue de 4,2 Å à 3,1 Å *(Tableau 5.5)*. A partir de 465 K, un effet de charge se manifeste (comme dans le cas des niveaux de cœur du zinc) et la forme du pic Auger devient caractéristique du zinc oxydé *(Figure 5.19)*. Cette évolution de forme spectrale, s'accompagne d'une diminution du paramètre Auger qui passe de 2012 à 2009 eV, puis à 2007 eV, significatif d'un changement d'état d'oxydation du zinc, de métallique à oxydé. La température de 465 K, pour laquelle les trois quarts du zinc ont été désorbés, marque la transition entre le zinc métallique et le zinc oxydé. En effet, la forme du pic Auger présente un dédoublement ainsi qu'un épaulement moins marqué. Ceci explique la valeur intermédiaire de 2012 eV < 2009 eV < 2007 eV du paramètre Auger. A 505 K, l'épaisseur de zinc est de 0,8 Å. Le paramètre Auger se stabilise à 2007 eV et la forme du spectre Auger est caractéristique du zinc oxydé *(Figures 5.3 et 5.4)*. La diminution de 5 eV de la valeur du paramètre Auger *(Tableau 5.5)* par rapport à celle mesurée dans le cas du zinc métallique (au lieu des 3,5 à 3,9 eV attendus d'après les mesures effectuées sur des échantillons de référence, *(Tableau 5.1)*, s'explique en particulier par les effets de taille (section [5.1]).

L'observation de la série de spectres de la *figure 5.19* montre que le zinc oxydé n'est présent ni lors du dépôt à 100 K, ni lors des recuits jusqu'à 425 K, pour deux raisons :

- La quantité finale de zinc oxydée, comprise entre 0,8 et 0,9 Å, n'est pas encore présente lors du recuit à 465 K où le zinc métallique est largement dominant alors que la quantité totale de zinc n'est plus que de 1,2 Å;
- Le spectre relevé à 425 K et qui correspond à 3,1 Å de zinc ne comporte aucun changement de forme visible, ce qui exclut que plus du quart du zinc soit sous forme oxydée à cette température.

- **Recuit de dépôts effectués sur surfaces reconstruites $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})$R9° sèches**

Le comportement des couches déposées sur une surface reconstruite $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R9°$ est bien différent. Les spectres Auger LMM relevés lors de recuits effectués à des températures croissantes ne montrent pas d'évolution de profil. La forme spectrale du spectre Auger est celle du zinc métallique Zn^0 jusqu'à 505 K *(Figure 5.20)*, température où

l'épaisseur moyenne de zinc est estimée à 0,16 Å. Il n'y a donc pas dans ce cas, formation de zinc oxydé.

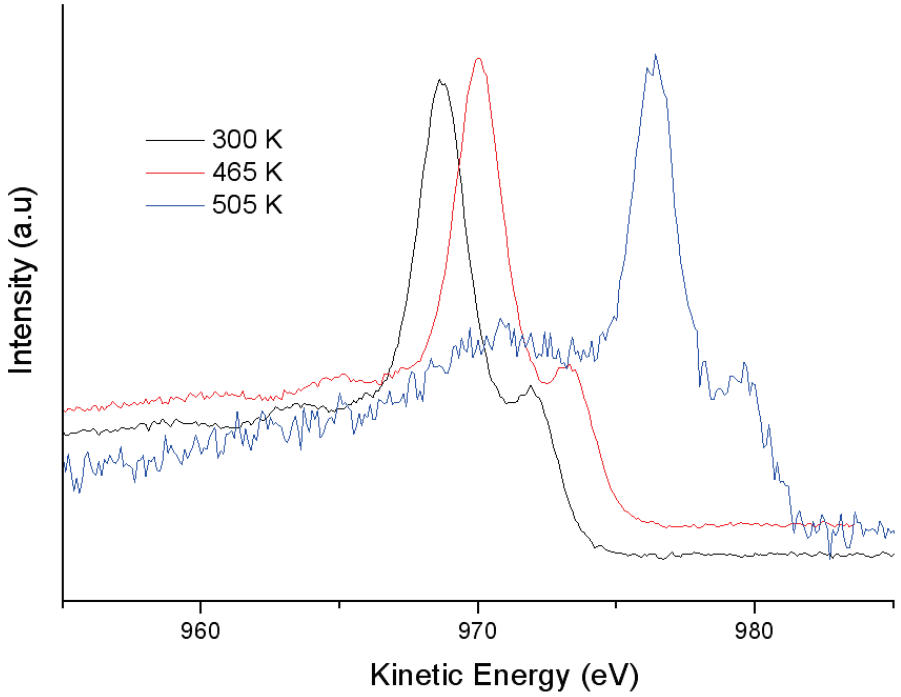


Figure 5.20. Spectres de la transition Auger Zn $L_3M_{45}M_{45}$lors de recuits d'une couche de 2,3 Å d'épaisseur moyenne de zinc déposée à 100 K sur un substrat d'alumine reconstruite non hydroxylée. Les épaisseurs sont de 2,3 Å à 300 K, 1,2 Å à 465 K et 0,15 Å à 505 K.

- **<u>Recuit d'un film de ZnO supporté par une surface (1×1)</u>**

Le recuit d'un film de ZnO supporté obtenu par dépôt réactif sous oxygène sur une surface d'alumine (1x1) ne fait apparaitre aucune évolution de la quantité de zinc, de la forme des raies Auger et de la valeur du parametre Auger. Le zinc reste présent sous sa forme oxydé d'après la forme spectrale du pic de photoémission *(Figure 5.14.a)*.

- **<u>Recuit d'un dépôt de zinc déposé sur une surface (1×1) hydroxylée</u>**

Le spectre de photoémission d'un dépôt de zinc effectué à 100 K sur une surface hydroxylée, affiche une forme de pic Auger caractéristique du zinc métallique, Zn^0 (cf. [5.1.2]*(Figure 5.3)*). Lors de recuits successifs, c'est seulement à partir de 505 K qu'un changement de forme du pic Auger marque le passage de Zn^0 au zinc oxydé. Il est accompagné d'une diminution du paramètre Auger *(Figure 5.21) (Tableau 5.6)*. L'observation faite à propos des recuits de la couche de zinc déposée sur la surface (1×1) est

valable ici : le spectre Auger relevé à 465 K ne porte aucune marque de la présence de zinc oxydé. La température de formation du zinc oxydé est donc supérieure à celle obtenue sur la surface sèche (1×1).

Température du substrat (K)	Epaisseur de zinc (Å)	Paramètre Auger α (eV)
300	1	2005,7
465	0,5	2006,7
505	0,1	2003,7

Tableau 5.6. Valeurs du paramètre Auger pour différentes températures de recuits d'une couche de zinc déposée sur une surface d'alumine (1×1) hydroxylée.

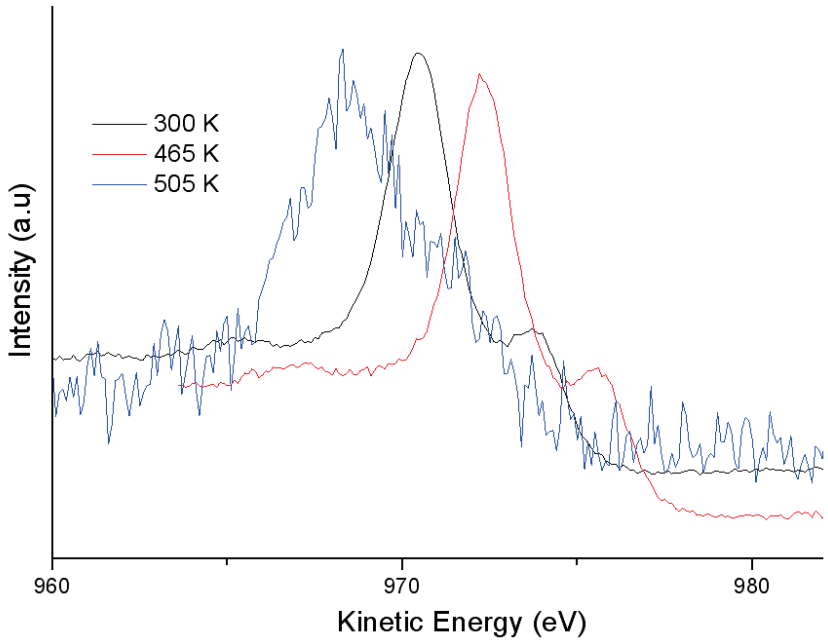


Figure 5.21. Spectres des transitions Auger Zn LMM correspondants à des recuits de couches de zinc déposées à 100 K sur un substrat d'alumine (1×1) hydroxylée.

En résumé, les recuits successifs des couches de zinc métallique déposées à 100 K sur alumine (1×1) sèche ou hydroxylée mettent en évidence l'existence d'un processus activé qui conduit à l'oxydation du zinc. Lors du dépôt, le zinc est exclusivement présent sous forme métallique. Lors des recuits, effectués sous vide, la quantité de zinc diminue progressivement tandis que la couche reste métallique, ainsi qu'en témoignent les profils des spectres Auger

(Figures 5.19 et 5.21) et, d'une manière plus qualitative, les valeurs du paramètre Auger du zinc *(Tableaux 5.5 et 5.6)*. Entre 465 et 505 K, un changement d'état d'oxydation s'opère $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+}$. Une valeur estimée de l'énergie d'activation du processus E_a = 1,5 eV est donnée par la formule de Redhead (pour un paramètre préexponentiel $\nu/\alpha=10^{13}$) [Redhead1962]. Le zinc oxydé restant est alors fortement lié à la surface et se désorbe au-delà de 1380 K sous vide. L'énergie d'activation déterminée par la formule de Readhead est alors de E_a = 3,9 eV.

Cette activation de l'oxydation du zinc se manifeste quelle que soit l'épaisseur initiale du dépôt. Par exemple, lorsque 0,9 Å de zinc sont déposés sur la surface d'alumine, soit environ 40 % de monocouche, le paramètre Auger vaut 2006 eV et la forme du pic Auger est celle de l'état métallique. Le recuit à 465 K entraîne une diminution du paramètre accompagnée d'un changement de forme du pic Auger. La quantité de zinc totalement oxydé présent est de 0,11 Å. Cette activation de l'oxydation du zinc est donc liée à la température de désorption plutôt qu'à la quantité de zinc présent sur la surface. A l'opposé, sur une surface reconstruite, le zinc reste sous forme métallique au-delà de 465 K et ce même pour de faibles quantités restantes (0,15 Å). Le zinc reste métallique et se désorbe presque totalement de la surface dès 505 K.

La surface reconstruite, riche en aluminium, n'offre pas de sites qui permettent l'oxydation du zinc. Le point important est que cette expérience montre que l'oxydation du zinc sur les surfaces (1×1), sèches ou hydroxylées, est liée à l'oxygène que fourni le substrat et non à l'action du gaz résiduel.

5.3.2 Suivi de la désorption thermique d'un dépôt de zinc effectué sur un monocristal d' α-alumine (0001) par spectrométrie de masse

Des expériences de désorption thermique ont été effectuées à partir de couches de zinc déposées à 100 K sur la surface (1×1), la surface reconstruite ($\sqrt{31}\times\sqrt{31}$)R±9° et ces surfaces préalablement hydroxylées par désorption d'un film de glace de plusieurs monocouches (cf. [2.4.1]). Trois spectres typiques de désorption thermique de couches de zinc déposées sur une surface (1×1) sèche sont présentés *figure 5.22*. Ces mesures montrent clairement que :

- la position en température du maximum du pic de désorption se déplace vers les hautes températures lorsque le taux de couverture initial croît;
- rapprochées des observations effectuées lors des recuits, les expériences de désorption montrent que la réaction d'oxydation du zinc se produit dès le début de la désorption thermique, entre 410 et 465 K dans le cas de la surface (1×1) non hydroxylée de l'alumine. Cette observation conduit à faire l'hypothèse que le début de l'oxydation correspond à une rupture de pente qui apparaît systématiquement sur les spectres de désorption collectés à partir de surfaces (1×1), hydroxylée ou non. L'évènement est très nettement observé sur le spectre de désorption qui suit le dépôt de 45 min de zinc (*figure 5.22*, courbe bleue) vers 450 K. Par contre, une telle rupture de pente n'est jamais relevée dans le cas des surfaces reconstruites où l'oxydation n'a pas lieu.
- le pic n'est pas fortement asymétrique comme dans le cas de la désorption d'ordre zéro comme observé, par exemple, lors de la désorption d'une multicouche d'eau condensée *(Figure 2.16)*;

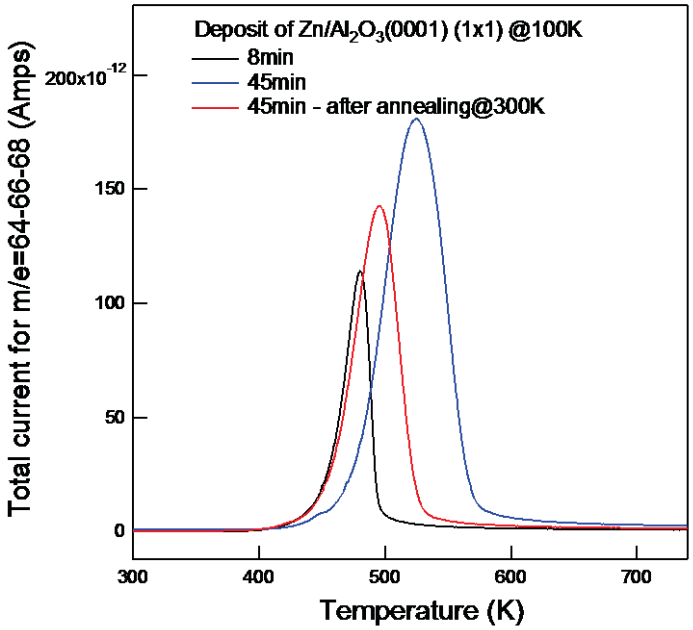


Figure 5.22. Spectres de désorption thermique pour différents temps de dépôts de zinc sur une surface (1×1) non reconstruite sèche. Pour la courbe rouge, le dépôt a été recuit plusieurs heures à 300 K. La vitesse de montée en température est de 0,5 K/s.

Ces observations indiquent que la désorption est d'un ordre *n* fractionnaire [VanCampen1995], comme on peut s'y attendre pour des agrégats. Cependant un graphe de la quantité intégrée $\mathcal{J}[T]$ définie section [2.4.3] *(Eq.2.21)* pour différentes valeurs de *n* montre

qu'il n'est pas possible de parfaitement linéariser le signal jusqu'au pic de désorption *(Figure 5.23)*. Ce comportement est général sur l'ensemble des mesures et remet en doute l'hypothèse sous-jacente de fréquence ν et énergie d'activation E_a indépendante du taux de couverture.

Par contre, le graphe permet de cerner la zone de température où la variation du taux de couverture est négligeable et où les paramètres de la loi de désorption peuvent être considérés comme constants. Le comportement linéaire de ln[i(T)] en 1/T dans cette gamme permet d'estimer l'énergie de désorption d'E_a *(Figure 5.24)*. Cette analyse dite du seuil de désorption [Redhead1962], [King1975], [DeJong1990], [Franz1999], [Falconer1983] correspond en moyenne de -3% à -20% de variation du taux de couverture initial (donc de $\mathcal{I}(T)$ défini section [2.4.3]).

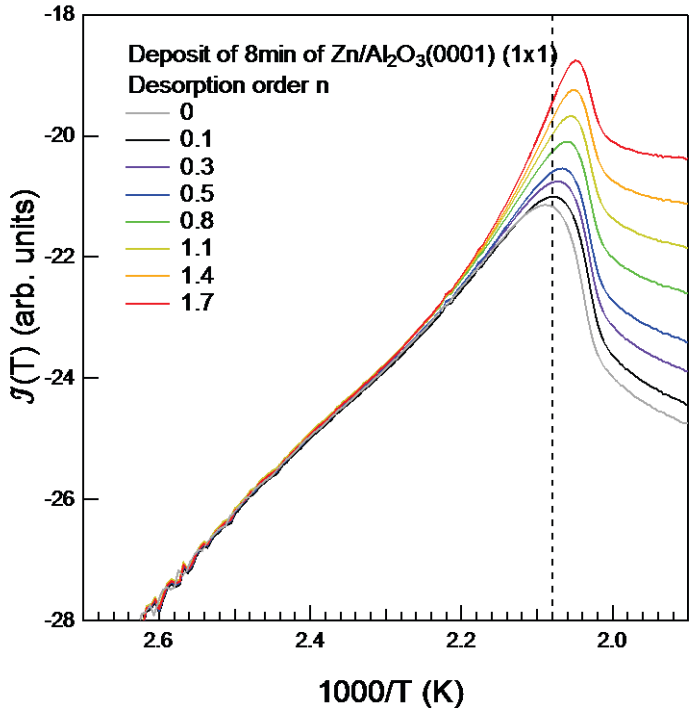


Figure 5.23. Spectres « linéarisés » de désorption en fonction de l'ordre de désorption n. Le cas correspond au dépôt de 8 min de la figure 5.2.1. La ligne pointillée verticale dénote la position du maximum du pic de désorption.

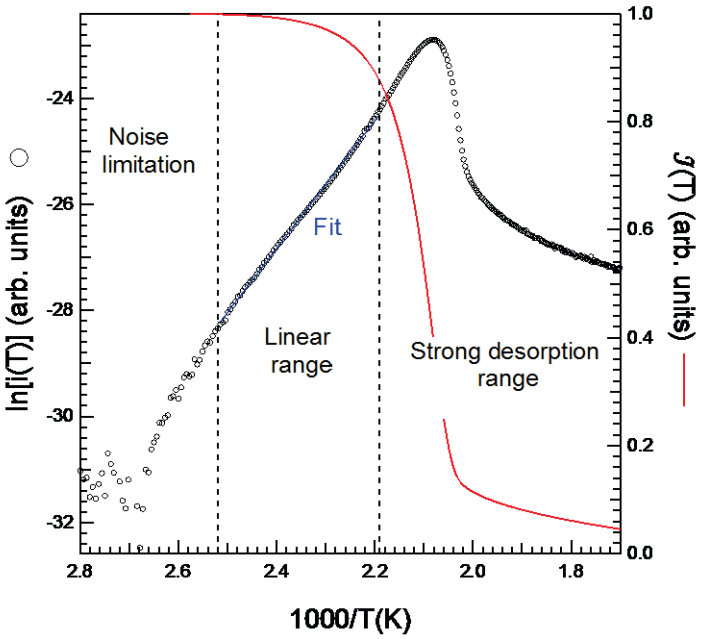


Figure 5.24. Ajustement linéaire du logarithme du taux de désorption dans un graphe d'Arrhenius (échelle de gauche) et variation du signal intégré, échelle de droite. La gamme délimitée par des traits pointillés correspond à une variation du taux de couverture de l'ordre de -12%. Le cas correspond au dépôt de 8 min de la figure 5.2.1.

Les énergies d'activation obtenues par l'analyse du seuil de désorption sont rassemblées, figure 5.25, pour différents temps initiaux d'exposition au flux de zinc. Les valeurs déduites de la méthode de Readhead sont montrées aussi, à titre de comparaison. Les valeurs sont mises en regard de l'énergie tabulée de cohésion du zinc volumique E_{coh}= 1,35 eV [Webelments]. La barre d'erreur typique qui inclut l'incertitude absolue sur la température de surface (jusqu'à 50 K) et le bruit de la mesure, est négligeable. La fluctuation essentielle, qu'il est possible d'estimer au travers des différences, pour des désorptions faites dans des conditions identiques, provient de la reproductibilité du taux de couverture et de la morphologie initiale du film.

La première constatation est que la méthode de Redhead surestime E_a qui ne peut être qu'une fraction de l'énergie de cohésion du zinc. Comme souligné précédemment l'ordre de désorption n'est pas égal à 1 et la température du pic dépend du taux de couverture et de la forme des agrégats.

A l'opposé, la méthode du seuil de désorption permet de dégager des tendances au-delà des barres d'erreur. Elle donne des valeurs de E_a toujours inférieures à l'énergie de cohésion du métal. Comme la désorption se fait en premier lieu à partir des sites les plus sous-coordonnées, l'énergie de désorption fait intervenir les atomes de coin, d'arête, les atomes de

surface des particules de zinc et ceux au périmètre à l'interface avec l'alumine. Par rapport à la valeur de 12 de la coordinence dans la structure hexagonale compacte de volume (en ignorant l'existence de deux longueurs de liaison différentes de 2,66 et 2,9 Å), la coordinence d'un atome de Zn est réduite à 9 sur un plan (0001), 7 sur une arrête [10-10] du plan (0001) et à 4 pour un coin. Les valeurs expérimentales trouvées sont proches des fractions de $9/12E_{coh}$ et $7/12E_{coh}$ mais avec une dépendance vis-à-vis de la nature du substrat qui indique une contribution de l'interface. Le graphique, *figure 5.25*, montre clairement des différences d'énergie d'activation en fonction de la nature de la surface et de l'histoire du dépôt. L'énergie E_a suit la tendance :

$$E_a^{(\sqrt{31})} < E_a^{(\sqrt{31})\,\mathrm{hydro}} \sim E_a^{(1\times1)} < E_a^{ZnO} \sim E_a^{(1\times1)\,hydro}$$

Certains points sont à noter :

- pour la surface reconstruite, il faut remarquer qu'une désorption effectuée 12 h après le dépôt (le substrat est resté à 300 K pendant 12 h) donne une valeur de E_a plus faible que celle obtenue juste après le dépôt. Cela traduit un changement de coordinence donc un démouillage du zinc au cours du temps ;
- à l'inverse, sur la surface (1×1), les valeurs d'énergie d'activation mesurées 12 h après le dépôt sont presque similaires à celles qui sont déterminées juste après dépôt. L'énergie d'activation est supérieure à celle obtenue pour une surface reconstruite. Le zinc est donc plus stable vis-à-vis du démouillage sur une surface nominale. Ce renforcement s'explique par le processus d'activation du zinc Zn^0 métallique en zinc oxydé Zn^{2+} ; le zinc oxydé étant fortement lié au substrat ;
- la présence d'un film de ZnO à la surface de l'alumine (1×1) permet d'accroitre considérablement la valeur de E_a, par rapport aux surfaces sèches. Cette évolution est à mettre en parallèle avec le meilleur mouillage du zinc sur la couche de ZnO observé par optique ;
- quelle que soit la surface considérée, l'hydroxylation engendre une augmentation de E_a par rapport aux surfaces sèches. Cet effet, très prononcé dans le cas de la surface (1×1), aboutit à des valeurs similaires (voire supérieures) à celles obtenues pour ZnO. La présence en surface de groupements hydroxyles augmente donc l'énergie de désorption E_a grâce à la réaction d'oxydation du zinc à l'interface avec l'alumine. Le meilleur mouillage par le zinc de la surface hydroxylée était déjà mis en évidence par l'analyse des spectres SDRS collectés lors de la croissance de la couche à 100 K *(Tableau 5.4 et Figure 5.13)*. Cependant, ce peut

être dû à un autre phénomène que l'oxydation du zinc, en particulier associé à des défauts ponctuels.

Un tel effet d'amélioration de l'adhésion par des groupements hydroxyles, a déjà été mis en évidence par Chambers [Chambers2002] dans le cas d'un dépôt de cobalt sur un monocristal d'α-alumine (0001) pour lequel la réaction exothermique est spontanée :

$$Co^0 + 2OH^- \rightarrow 2O^{2-} + Co^{2+} + H_2$$

Le cobalt vient remplacer les groupements hydroxyles présents en surface du substrat pour former un cation Co^{2+} fortement lié. La formation de ces liaisons permet de changer par effet cinétique la morphologie de croissance du métal passant ainsi d'îlots 3D à un film 2D, en favorisant une percolation plus précoce.

Ce phénomène semble se produire dans le cas du zinc à ceci près que la réaction avec les groupes hydroxyles est activée. Comme démontré par le parallèle entre les observations effectuées par photoémission et la désorption thermique, c'est au cours de la montée en température que l'interaction avec le substrat se renforce. A 100 K, la température est trop basse pour que le zinc puisse réagir et franchir la barrière énergétique d'activation du passage métallique à oxydé.

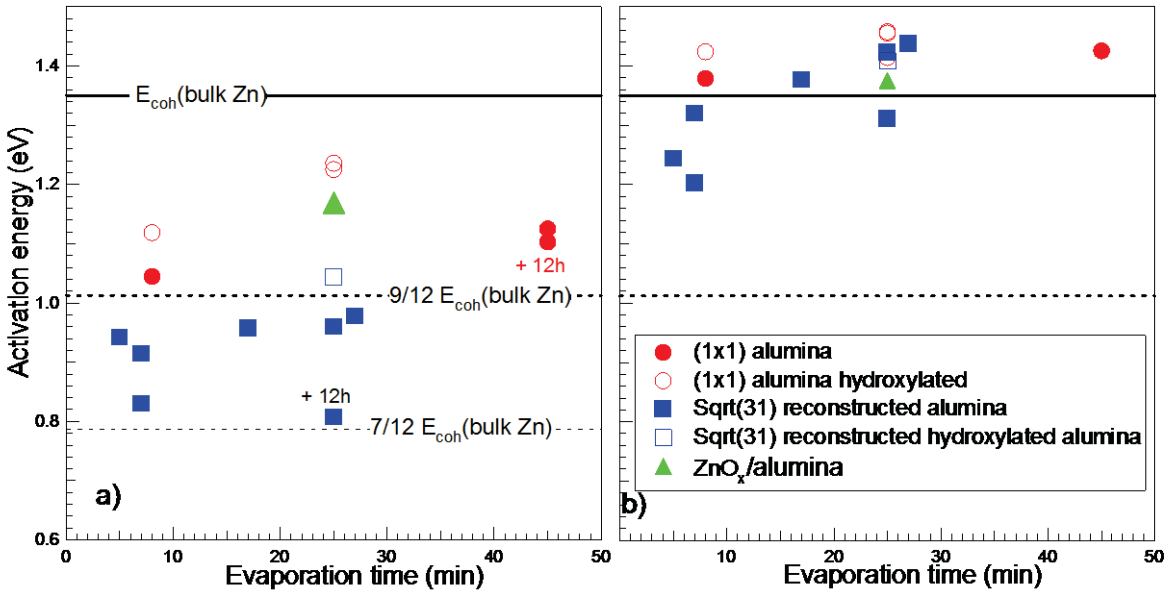


Figure 5.25. Energie d'activation E_a(eV) pour la désorption du zinc obtenue à partir de différents type d'alumine a) par l'ajustement d'Arrhenius de la partie linéaire du signal au seuil de désorption et b) par la formule Redhead à partir de la position du pic. Les valeurs sont comparées à l'énergie de cohésion de volume du zinc (trait continu) et une fraction de celle-ci (traits pointillés). Les mesures sont tracées en fonction du temps d'évaporation

5.4 Conclusion

Cette étude de la croissance d'un dépôt de zinc sur un monocristal d'α-alumine (0001) a confirmé le faible coefficient de collage de cet élément à température ambiante. Malgré la contrainte de travail à basse température (100 K), l'ensemble des techniques d'analyses de surface mis en œuvre a permis de mettre en évidence des différences de comportement du zinc en fonction de la nature de la surface et de la température.

- Tout d'abord, quelle que soit l'épaisseur de zinc déposée ou l'état de surface, (1×1), (√31×√31)R±9°, ZnO, hydroxylée ou non, le zinc est présent sous forme métallique. Son état d'oxydation est indiqué par le profil des raies Auger $L_3M_{45}M_{45}$.
- Les tendances de mouillage du zinc ont été mises en évidence par SDRS, même si les analyses ont été menées sur des objets dont la forme d'équilibre n'est pas atteinte du fait de la basse température. Une surface (1x1) apparait plus mouillante qu'une surface reconstruite, pour laquelle l'existence d'un temps de latence et un plus faible rendement de collage caractérisent une moins bonne accommodation du zinc. L'hydroxylation de ces surfaces améliore le mouillage tout comme la présence d'un film de ZnO.

- La désorption thermique du dépôt a montré l'existence d'un changement d'état d'oxydation activé du zinc à 465-505 K sur une surface (1×1) (sèche et hydroxylée). A l'inverse, sur une surface reconstruite, ce phénomène est absent ; le zinc reste métallique.
- La désorption thermique programmée a permis de déterminer les énergies d'activation d'après la méthode du seuil de désorption avec la tendance suivante :

$$E_a^{(\sqrt{31})} < E_a^{(\sqrt{31})\,\mathrm{hydro}} \sim E_a^{(1\times1)} < E_a^{ZnO} \sim E_a^{(1\times1)\,hydro}$$

- Cette classification est en accord avec les observations optiques : plus le facteur de forme des objets déposés à 100 K est élevé, plus l'énergie de désorption est élevée. Dans le cas d'une surface (1×1) hydroxylée, la réaction du zinc avec les hydroxyles de surfaces entraîne une augmentation significative de E_a. On peut postuler que, à l'instar du cobalt, le zinc déplace l'hydrogène des groupements OH de surfaces à partir d'une température seuil pour former du zinc oxydé fortement lié.

Chapitre 6

Etude de l'interaction zinc/α-alumine (0001) par simulation numérique *ab initio* (DFT)

6.1 Préambule sur l'aspect de polarité de surface *151*
6.1.1 Classification de Tasker *151*
6.1.2 Compensation de polarité *152*
6.1.3 Polarité des surfaces d'alumine : α (0001) et γ(100) *155*

6.2 De l'adsorption du zinc sur des surfaces sèches d'α-alumine (0001) *161*
6.2.1 Les surfaces nues de l'α-alumine (0001) *162*
6.2.2 Adsorption d'un atome isolé de zinc sur une surface sèche d'α-alumine (0001) *164*
6.2.3 De l'alumine α à l'alumine γ *168*

6.3 De l'adsorption du zinc sur des surfaces hydroxylées *170*
6.3.1 Adsorption du zinc sur une surface neutre d'α-alumine (0001) hydroxylée *170*
6.3.2 Adsorption du zinc sur la surface d'α-alumine (0001) polaire (3O) hydrogénée *173*
6.3.3 Stabilité thermodynamique relative des différentes configurations *176*

6.4 Extension de l'étude à d'autres métaux *179*
6.4.1 Interaction des métaux avec les surfaces sèches d'alumine *179*
6.4.2 Adsorption sur des surfaces hydroxylées *184*
6.4.3 Domaines de stabilité *187*

6.5 Des atomes isolés aux interfaces *190*
6.5.1 Préliminaires: Construction de l'interface *191*
6.5.2 Des énergies d'adsorption aux énergies de séparation *192*
6.5.3 Identification de la zone de séparation *193*
6.5.4 Influence d'une couche interfaciale de titane sur le profil d'énergie de séparation *195*

Les résultats de cette étude théorique s'inscrivent dans la continuité de la partie expérimentale, en se focalisant sur les interactions entre le zinc et l'α-alumine suivant le plan basal (0001). Le choix de l'α-alumine permet de travailler avec un cristal modèle, bien défini, sur lequel de nombreuses études d'interactions d'interface avec des métaux nobles et de transitions ont été menées.

Cette approche numérique permet ainsi de développer des modèles structuraux d'interface, afin de déterminer les mécanismes responsables de la force d'adhésion et de prévoir les conditions qui permettent de la piloter. L'utilisation d'une approche 'thermodynamique *ab initio*', rend compte de l'effet de toute modification physico-chimique telle que : le potentiel chimique de l'oxygène, la pression partielle de vapeur d'eau, les ajouts (Ti, Ni,….), les lacunes, la température et l'état de surface de l'alumine que l'expérience ne peut pas toujours réaliser de manière directe et univoque.

L'objet du calcul sera d'explorer les configurations d'interface $Zn/\alpha\text{-}Al_2O_3(0001)$ de façon assez exhaustive. Une première partie se focalisera sur l'étude d'un atome isolé de zinc en interaction avec la surface d'alumine afin de pouvoir rendre compte des tendances d'adsorption en fonction des potentiels chimiques d'oxygène, d'hydrogène et de l'état de surface. A cette occasion, sera fait le rapprochement de comportement avec l'alumine gamma (γ), observée expérimentalement après le recuit d'un alliage binaire Fe-Al effectué dans des conditions quasi-industrielles.

Dans un deuxième temps, les caractéristiques d'interaction propres au zinc seront comparées au reste de la série des métaux de transition en incluant les cas particuliers des alcalins et alcalino-terreux. Cette étude permettra de mieux comprendre les mécanismes régissant les interactions entre le zinc et l'alumine en situant ces effets par rapport à une tendance générale.

Dans un troisième temps, un modèle d'interface zinc/alumine sera développé. Les énergies d'adsorption d'atome isolé de zinc seront comparées aux énergies d'adhésion à l'interface entre des matériaux massifs de zinc et d'alumine. Il s'agira d'établir un lien entre ces deux énergies à partir des tendances développées. Le profil résistance/fracture aux interfaces zinc/alumine sera étudié afin de déterminer l'endroit le plus propice à la séparation. Enfin, l'influence de la présence d'une couche interfaciale, à l'interface Zn/Al_2O_3, sur l'adhésion du zinc sera mise en évidence. Le choix de la nature de cette couche découlera directement des résultats concernant l'adsorption d'atomes isolés.

6.1 Préambule sur l'aspect de polarité de surface

6.1.1 Classification de Tasker

Les oxydes isolants, tout comme les matériaux ioniques ou ionocovalents, sont constitués d'au moins deux types d'ions dont les signes de charge sont opposés. Ainsi, suivant la coupe du cristal ou l'orientation de la surface, la nature des caractéristiques électrostatiques varie. D'après Tasker [Tasker1979], les surfaces d'oxydes peuvent se répartir selon trois types *(Figure 6.1)*.

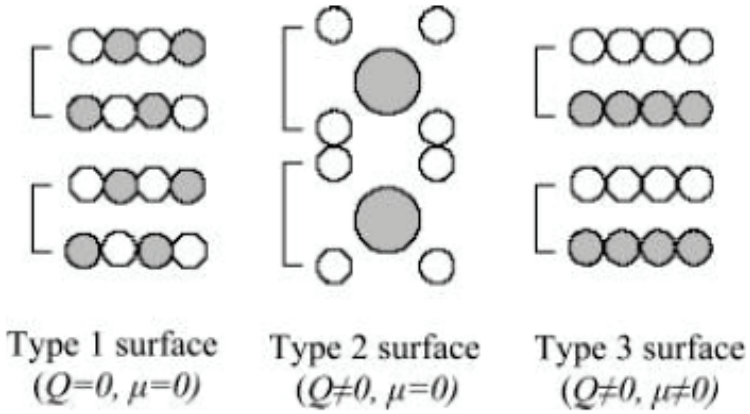


Figure 6.1. Schéma des 3 types de surfaces d'oxydes selon la classification de Tasker [Tasker1979].

- *Surface de type 1 : non polaire*

Chaque plan parallèle à la surface est globalement neutre ; il contient autant d'anions que de cations. Cette répartition coplanaire entraine une nullité de la charge des plans atomiques et du moment dipolaire de l'unité répétitive. Par exemple, les faces {110} et {100} des structures de type NaCl correspondent à cette catégorie de surfaces.

- *Surface de type 2 : non polaire*

Les plans sont chargés car les anions et les cations ne sont pas coplanaires. Cependant, la séquence des plans est telle que le moment dipolaire du motif soit nul. La surface {110} du rutile (TiO_2) terminée par des oxygènes pontant correspond à ce type de surface.

- *Surface de type 3 : polaire*

Cette dernière catégorie regroupe les surfaces dont le motif possède des plans chargés associés à la présence d'un moment dipolaire non nul. Ces surfaces sont dites 'polaires' et présentent de forts effets électrostatiques ; en effet, il est reconnu que l'énergie électrostatique d'une surface polaire non compensée est infinie. A titre d'exemple, la face {111} de MgO peut être citée.

Par la suite, il sera montré que la coupe d'un monocristal d'α-alumine suivant la direction (0001) permet d'aboutir à la création de surfaces non polaire de type 2 ou bien polaires de type 3.

6.1.2 Compensation de polarité

Dans un cristal, l'instabilité de surface, due à son caractère polaire, est liée à l'existence d'un moment dipolaire macroscopique, perpendiculaire à la surface, qui est infini. Ce phénomène peut être illustré en considérant un enchaînement de N plans équidistants de R, uniformément chargés, de densité de charge ±σ. Chaque double couche comportant 2 plans peut être assimilée à un condensateur possédant une densité de moment dipolaire μ = σR. Le potentiel électrostatique augmente par paliers successifs d'une quantité δV= 4πσR pour chaque double couche. Dès lors le potentiel électrostatique et la densité de moment dipolaire total divergent lorsque N tend vers l'infini [Noguera1993] *(Figure 6.2.a)*.

Cependant, il est possible d'annuler la divergence du potentiel électrostatique du système par modification des charges de surface. Dans le cas présent, le dipôle créé par la charge compensatrice$\sigma' = \frac{\sigma}{2}$, est égal et opposé au dipôle total dû à l'empilement de condensateurs. Seule une oscillation du potentiel électrostatique subsiste. On parle alors d'une surface polaire compensée [Noguera1993] *(Figure 6.2.b)*.

La compensation de la polarité de surface possède deux types d'origine [Noguera1993] :

- **Compensation ionique**
  - L'adsorption d'espèces chargées: la charge compensatrice est apportée par un élément extérieur au système (hydroxylation, atomes isolés,…)
  - La reconstruction ou le facettage non stœchiométrique. La formation de lacunes ioniques et un réarrangement de la maille de surface redonnent un caractère neutre à la surface.

- La substitution : un élément de surface est remplacé par un autre dont la charge est différente.

- **<u>Compensation électronique</u>**

La compensation de polarité de surface par des effets électroniques résulte d'une modification de charge des ions de surface. Elle peut entrainer une métallisation de surface et être à l'origine d'un gaz d'électrons 2D. Cette compensation est particulièrement efficace dans le cas des oxydes de métaux de transition dont le cation est à valence multiple.

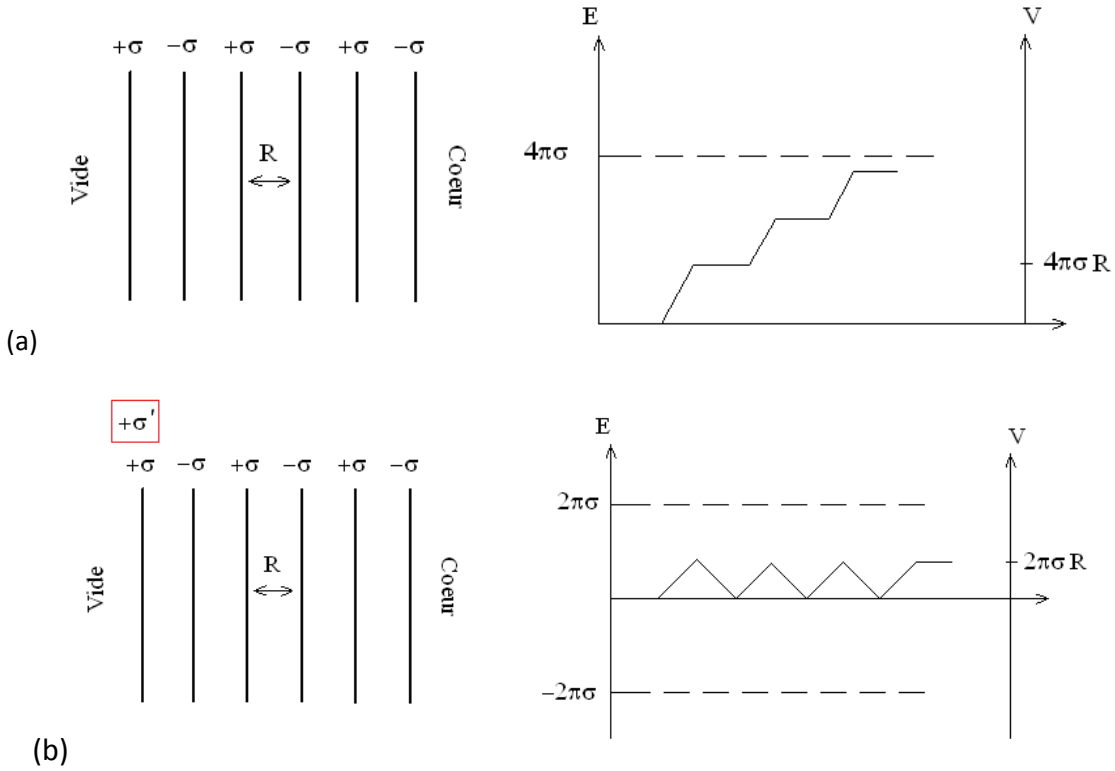
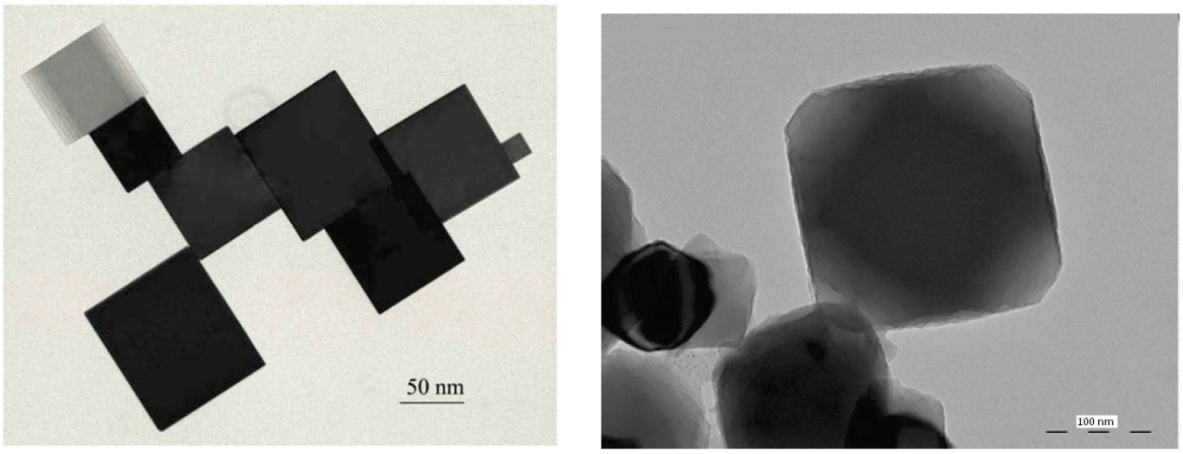


Figure 6.2. Schéma d'un cristal coupé suivant une surface polaire, présentant des plans régulièrement espacés. Sont tracés les variations spatiales du champ électrique E (pointillés) et du potentiel électrostatique V (trait plein). (a) Les plans portent alternativement une densité de charge $\pm\,\sigma$*, le potentiel électrostatique V croit à travers l'échantillon (b) la densité de charge de surface est corrigée d'une grandeur* $\boldsymbol{\sigma' = \frac{\sigma}{2}}$ *; le potentiel électrostatique ne croit plus proportionnellement à l'épaisseur du système mais oscille autour d'un valeur moyenne non nulle.*

Finalement, les surfaces polaires observées expérimentalement sont toutes compensées plus ou moins favorablement. Une compétition entre les mécanismes de compensation justifie leurs tendances réactionnelles par rapport à leur environnement. De manière générale, expérimentalement, ce sont les surfaces non polaires, les plus stables qui sont observées. Cependant, suivant le mécanisme de compensation des surfaces polaires, il apparait sous certaines conditions que ces surfaces deviennent plus stables que les surfaces neutres ; i.e. observables.

Par exemple, les fumées de MgO dans des conditions sèches exposent une face non polaire (100) sous forme cubique. L'exposition prolongée (7h) de ces fumées dans de l'eau transforme leur morphologie en octaèdres exposant la face (111) polaire. La présence d'eau permet donc de compenser la polarité de la face polaire (111) de MgO de telle sorte que cette face devient plus stable que la face neutre de départ (100) *[Hacquart2007] (Figure 6.3)*.



(a) (b)

Figure 6.3. Image MEB de fumées de MgO (a) la forme cubique témoigne de la dominance de la famille de plans {100} non polaires (b) après 7 jours d'exposition à l'eau, rend compte de la formation d'octaèdres clos par des plans (111) par dissolution aqueuse de nano-cubes de (a)[Hacquart2007].

De la même manière, l'oxydation interne d'un alliage Mg/Cu transforme des octaèdres de MgO exposant la face neutre (001), en tétraèdres exposant la face polaire (111) compensée par l'interface avec le cuivre [Backhaus-Ricoult2003] *(Figure 6.4)*.

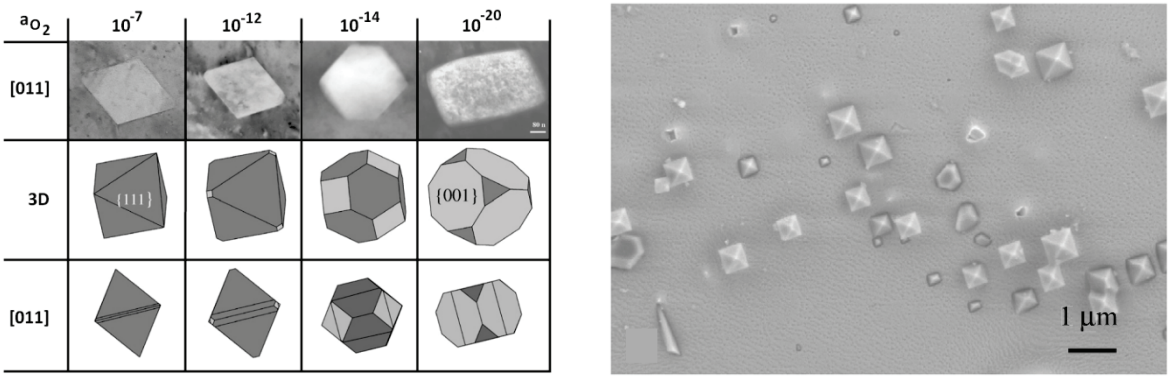


Figure 6.4. Image MET des projections en champ clair des plans [011] de précipités de MgO au sein d'une matrice de cuivre. Ces précipités sont issus de l'oxydation interne de l'alliage Cu-Mg à 900°C en fonction de l'activité de dioxygène $a_{O_2}=10^{-7}$, 10^{-12}, 10^{-14}, 10^{-20}. Sont représentés les formes 3D des précipités et leur projection suivant le plan [011] [Backhaus-Ricoult2003].

D'après ces exemples, il apparaît clairement que la réactivité de surface dépend grandement de son caractère polaire.

6.1.3 Polarité des surfaces d'alumine : α (0001) et γ(100)

- **L'α-alumine (0001)**

L'α-alumine, la plus stable thermodynamiquement [Causa1989], [Manassidis1993], [Batryev1999], cristallise selon une structure rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$ correspondant au corindon ; elle est conventionnellement décrite dans une cellule unitaire de type hexagonal compact qui est composée de 18 atomes d'oxygène et 12 atomes d'aluminium occupant 2/3 des sites octaédriques *(Figure 6.5)*. Chaque plan contenant trois atomes d'oxygène est associé à deux plans mono-cationiques aluminium de manière à former une unité stœchiométrique structurale Al_2O_3 (–Al/3O/Al–). Les atomes d'oxygène sont de coordinence quatre et les atomes d'aluminium sont entourés de six atomes d'oxygène voisins. Il existe deux longueurs de liaisons Al-O = 1,85 Å et 1,97 Å [Batryev1999]. Les paramètres de maille valent a = 4,76 Å et c = 12,99 Å [Thompson1987]. Enfin la bande interdite d'une largeur de 9 eV traduit une grande ionicité au sein du monocristal [French1990].

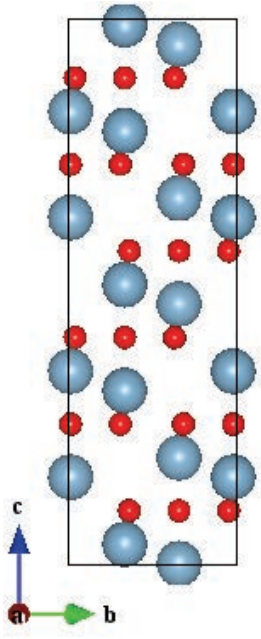


Figure 6.5. Représentation d'une maille volumique d'α-alumine. Les atomes d'aluminium sont en bleu et les atomes oxygène en rouge.

La création d'une surface d'alumine consiste à effectuer une coupe du cristal suivant le plan basal (0001). Afin de mettre en relief le caractère polaire des différentes surfaces obtenues, une unité répétitive, neutre, stœchiométrique et sans dipôle est définie à partir du volume de l'alumine. Ce motif correspond à un enchaînement de plans –Al/3O/Al–. On peut démontrer que si la surface nue obtenue, présente un excès de charge par rapport à l'empilement de cette unité répétitive alors elle est polaire [Goniakowski2011]. Cette méthode de caractérisation de la polarité d'une surface est équivalente à celle de Tasker, mais au lieu de considérer directement le caractère polaire ou non du motif de surface, il s'agit à partir du motif de volume de mettre en évidence la neutralité ou non de la charge à la surface. Cette approche permet de facilement apprécier la valeur de la charge compensatrice, nécessaire à la restauration de la neutralité en surface. Il existe trois possibilités de terminaisons de surface (0001) de l'α-alumine [Noguera2000], [Goniakowski2008]:

- Un plan terminal composé d'un cation aluminium (Al). Cette surface non polaire est obtenue par répétition de l'unité répétitive du volume : la stœchiométrie Al_2O_3 est respectée à la surface. L'ajout d'aucune charge n'est nécessaire ($Q_S = 0$) en surface *(Figure 6.6)*.

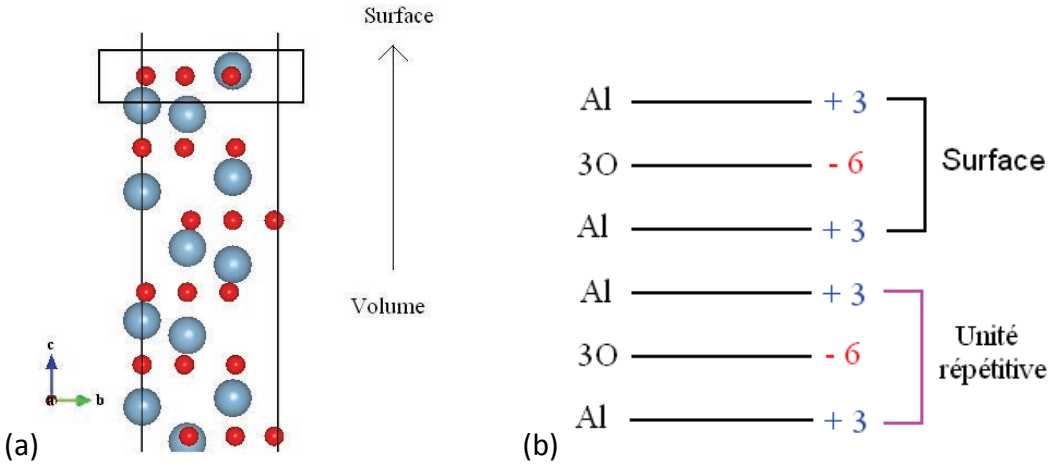


Figure 6.6. (a) schéma d'une surface (0001) d'α-alumine terminée par un cation aluminium (Al) ; (b) schéma de l'empilement des plans anioniques 3O et cationiques Al. L'unité répétitive neutre de volume est comparée au motif de surface.

- Une monocouche d'anions oxygènes (3O). Cette surface polaire présente un excès d'électrons (Q_S = -3 par cellule de surface). La neutralité de charge de surface n'est pas respectée *(Figure 6.7)*.

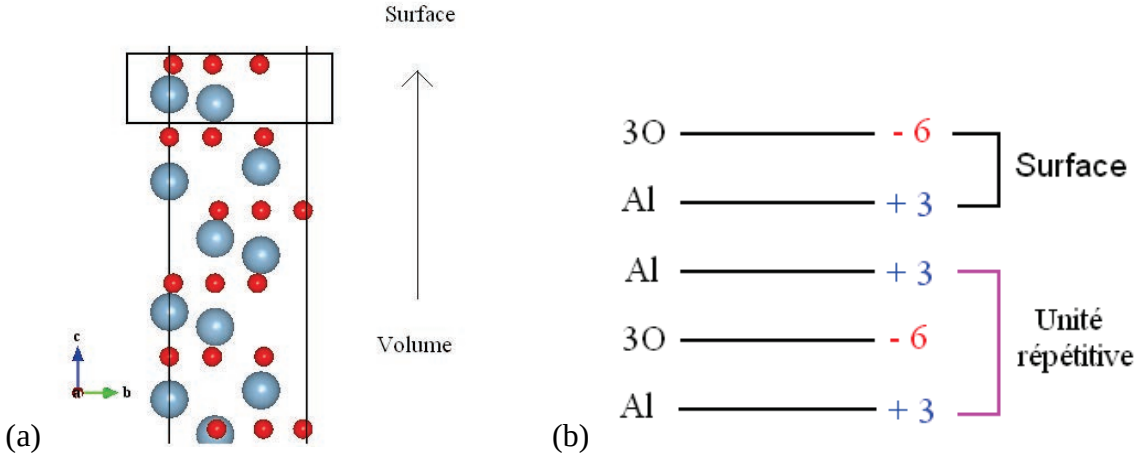


Figure 6.7. (a) schéma d'une surface d'α-alumine (0001) terminée par des anions oxygène (3O); (b) schéma de l'empilement des plans anioniques 3O et cationiques Al. L'unité répétitive neutre de volume est comparée au motif de surface ; un excès de charge Q_s =-3 est présent à la surface.

- Une double couche de cations aluminium (2Al). Cette surface polaire présente un excès de charge (Q = +3 par cellule de surface) *(Figure 6.8)*.

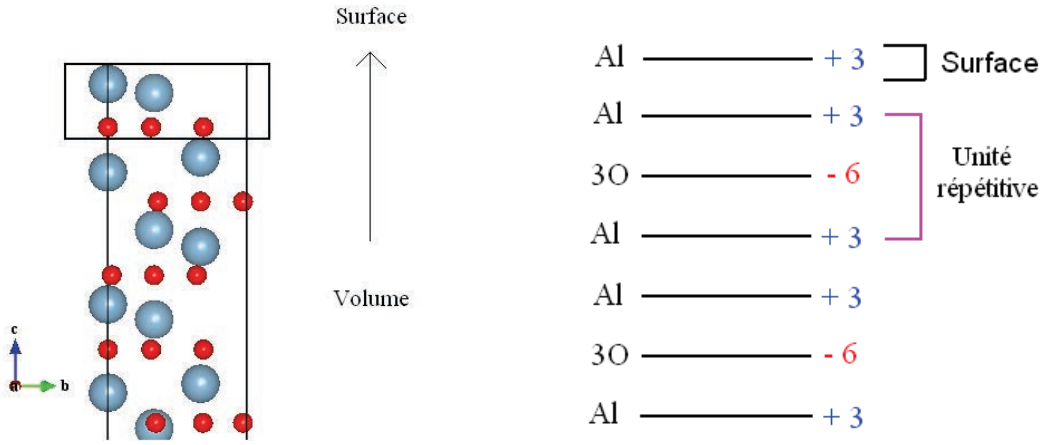


Figure 6.8. (a) schéma d'une surface d'α-alumine (0001) terminée par des cations aluminium (2Al); (b) schéma de l'empilement des plans anioniques 3O et cationiques Al. L'unité répétitive neutre de volume est comparée au motif de surface ; un excès de charge Q_s = +3 est présent à la surface.

Il est évident que la réactivité de surface dépend grandement de la terminaison considérée. D'après des arguments électrostatiques, les surfaces polaires (3O) et (2Al) sont instables et donc propices à réagir avec leur environnement afin de recouvrir une neutralité de surface.

- **La γ-alumine(110)**

Il existe une multitude de formes de l'alumine γ. De manière générale, elle s'obtient par calcination de boéhmite [AlO(OH)] ou de gibbsite [$Al(OH)_3$] entre 600°C et 900°C [Cesteros1999]. Il s'agit d'une phase métastable de l'alumine. Du fait de sa faible cristallinité et donc des difficultés à la caractériser, la structure cristallographique exacte de l'γ-alumine demeure encore une question ouverte [Sun2006], [Digne2006], [Paglia2005]. L'autre inconvénient, lié à la détermination de la structure cristalline de l'γ-alumine, réside dans le fait que sa nature change en fonction du précurseur employé pour la synthétiser ainsi que du traitement thermique [Cesteros1999]. De nombreuses études aussi bien théoriques qu'expérimentales ont été publiées au cours de ces dix dernières années. L'une des caractéristiques qui diffère le plus d'une étude à l'autre concerne la distribution des lacunes entre des sites octaédriques et tétraédriques et de l'occupation des sites spinelle ou non-

spinelle par des atomes d'aluminium [Paglia2003]. Cependant, il semble qu'un modèle non-spinelle [Krokidis2001] de l'alumine γ permette d'être en adéquation avec l'expérience. En effet, en partant du principe que la calcination de la boéhmite permet de remonter à la structure volumique de l'γ-alumine [Raybaud2001], Krokidis [Krokidis2001] proposa un squelette de l'γ-alumine en étudiant à l'aide de simulation de dynamique moléculaire, la déshydratation de la boéhmite :$2n\ AlOOH \rightarrow n([\ \ ]Al_2O_3) + nH_2O$. Par cette simulation Krokidis a étudié la migration des cations aluminium vers les différents sites tétraédriques ou octaédriques en fonction du taux de lacunes [ ]. Il en résulte qu'une structure de γ-alumine avec 25% des aluminiums en sites tétraédriques est en bon accord avec des données expérimentales DRX [Zhou1991]. De plus, ce modèle non spinelle s'est révélé plus stable thermodynamiquement [Krokidis2001], [Wolverton2001] (-0,05 eV/Al_2O_3) que le modèle spinelle développé par Gutirez [Gutirez2000].

Cette structure non-spinelle a été reprise dans de nombreuses études et peut être considérée comme un point de départ à la simulation de la surface d'γ-alumine [Digne2002] [Feng2009]. Suivant le modèle non-spinelle explicité par Digne [Digne2004], la maille cristalline de l'alumine gamma contient huit unités (Al_2O_3). Le réseau des atomes d'oxygène forme une structure cubique face centré (cfc) et 25% des atomes d'aluminium sont en sites tétraédrique pour 75% en sites octaédriques. Le système cristallin monoclinique reste proche d'un système tétragonal. D'après les études de Digne [Digne2004], [Digne2006], la face (110) de l'γ-alumine prédomine à 74% suivi de la face (100) à 16%. Ces résultats théoriques sont en bon accord avec les expériences de Beaufils et Barbaux [Beaufils1981] et les analyses MET de Nortier [Nortier1990] qui estiment une prédominance de la face (110) de 83% et 70% respectivement.

D'après ce modèle robuste, la face (110) de l'γ-alumine suivant une structure non-spinelle sera prise comme référence pour établir une correspondance de comportement de réactivité de surface avec l'α-alumine. Bien entendu, il faut être conscient que ce modèle n'a pas la prétention de décrire parfaitement la complexité de la structure de l'γ-alumine qui ne présente pas une cristallinité si accrue *(Figure 6.9)*.

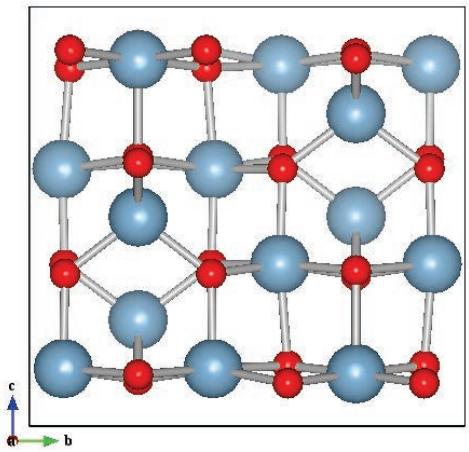


Figure 6.9. Schéma d'une maille de volume d'γ-alumine, composée de 8 unités Al_2O_3, pour lesquelles les atomes d'aluminium (en bleu) sont répartis à 75% sur des sites octaédriques et 25% sur des sites tétraédriques. Les atomes d'oxygène (en rouge) forment un réseau cubique faces centrées [Digne2006].

De même que pour l'α-alumine (0001), il est possible de couper le cristal de différentes manières. Plusieurs types de terminaisons sont observés :

- un plan neutre contenant 2x(Al_2O_3). Cette surface est non polaire et sera notée (Al) *(Figure 6.10.a)* ;
- des terminaisons non polaires exposant une unité (Al_2O_3) coplanaire et une unité (Al_2O_3) pour laquelle les atomes d'aluminium se répartissent symétriquement de chaque côté du plan anionique (3O). Le moment dipolaire de l'ensemble est nul *(Figure 6.10.b.c)* ;
- une surface polaire présentant un excès d'électrons (Q_S= -3). La neutralité de la charge de surface n'est donc pas respectée. Cette surface sera notée (3O) en relation avec celle de l'α-alumine *(Figure 6.10.d).*

En conséquence, les deux types d'alumine, α et γ, malgré leurs différences structurales, présentent des caractéristiques électrostatiques de surface similaires. Le caractère polaire ou non polaire de la surface va être déterminant quant à la réactivité avec leur environnement. Ainsi, après avoir cerné les différences structurales et réactionnelles entre les surfaces, la suite de l'étude consiste à se focaliser sur l'α-alumine afin de caractériser avec précision les mécanismes pilotant l'adsorption de zinc.

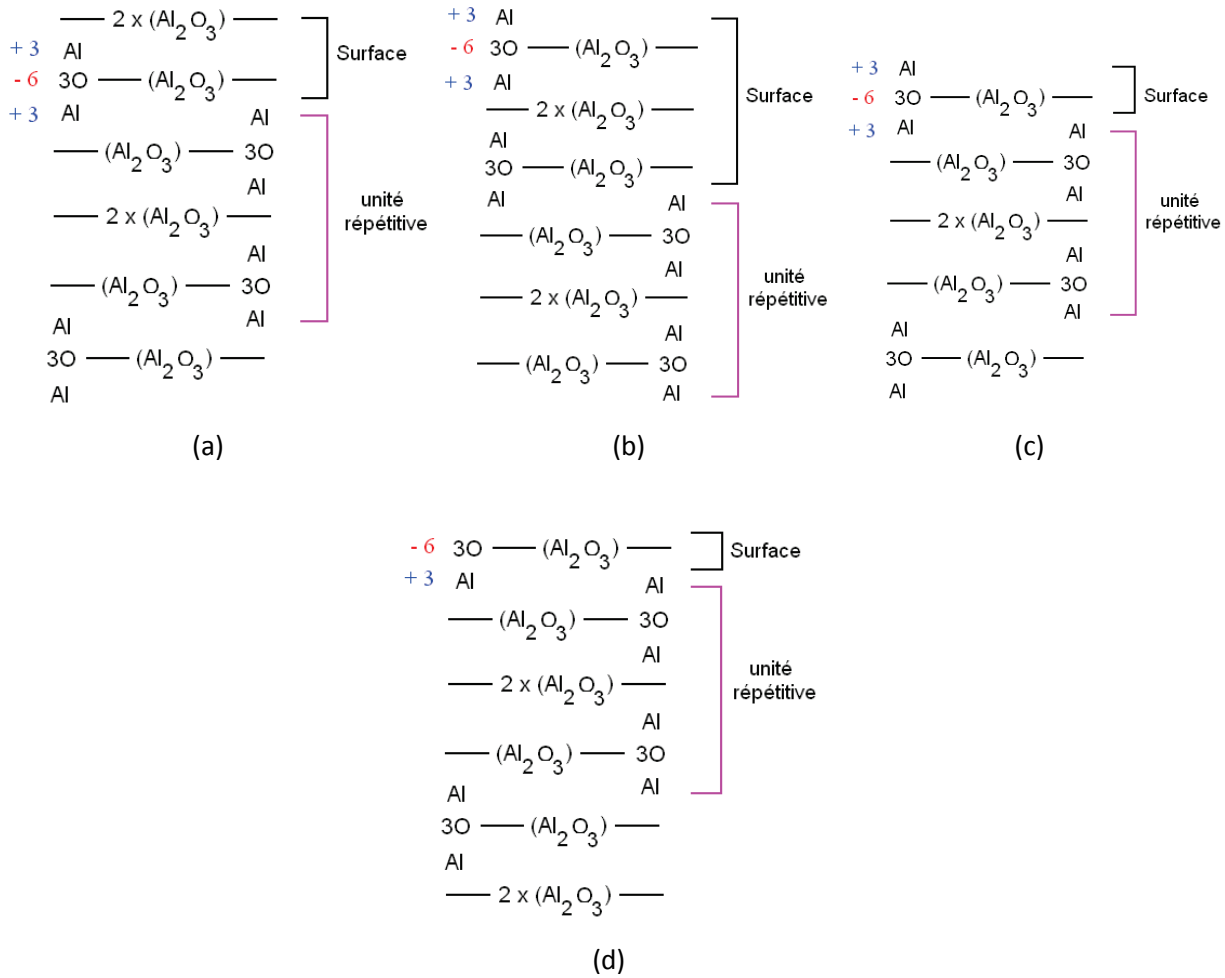


Figure 6.10. Schéma des différentes terminaisons de la surface (110) d'γ-alumine : (a) surface non polaire terminée par un plan neutre contenant 2 x *(Al_2O_3) coplanaire ; (b) et (c) surfaces neutres avec une unité (Al_2O_3) coplanaire et une unité (Al_2O_3) présentant une répartition symétrique des atomes d'aluminium de chaque côté du plan anionique (3O) (d) la surface polaire avec un excès de charge Q_S = -3.*

6.2 De l'adsorption du zinc sur des surfaces sèches d'α-alumine (0001)

L'adsorption d'atomes de zinc sur la surface de l'α-alumine (0001) sera étudiée en fonction des trois plans terminaux : (Al) surface neutre, (3O) terminaison anionique polaire et (2Al) terminaison polaire composée d'une double couche cationique. Il apparait important de convenir d'abord de la stabilité relative de ces surfaces avant de poursuivre sur l'étude des interactions zinc alumine.

6.2.1 Les surfaces nues de l'α-alumine (0001)

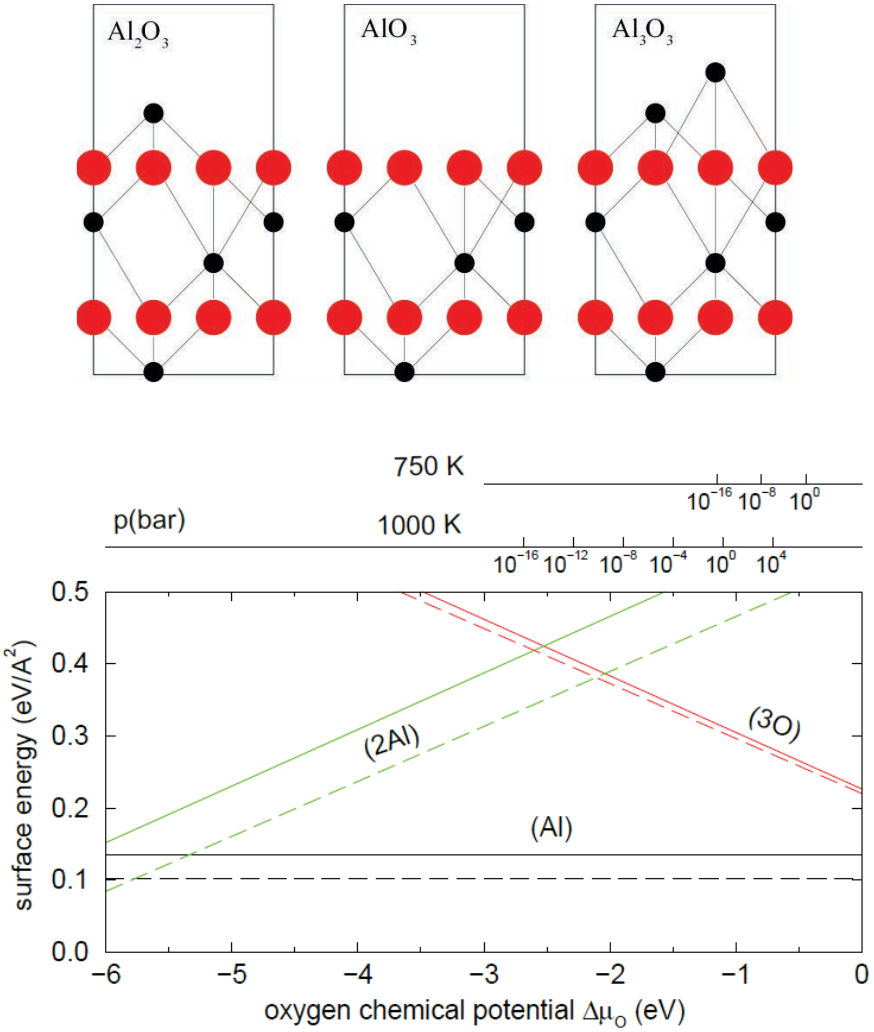


Figure 6.11. En haut : schéma représentatif des différents plans terminaux d'une surface α-alumine (0001) : (Al), (3O) et (2Al) ; en bas : diagramme représentant les énergies de surfaces (eV/Å²) des différentes terminaisons en fonction du potentiel chimique oxygène $\Delta\mu_O$ (eV). Les lignes pleines et les pointillés représentent les approximations LDA et GGA respectivement.

La *figure 6.11* montre les énergies de surface (calculées en GGA et LDA) des trois types de terminaisons en fonction du potentiel chimique oxygène $\Delta\mu_O$. Les deux types d'approximations reproduisent correctement le comportement général de la stabilité relative des différentes terminaisons, déjà mis en valeur lors de précédentes études [Puchin1997], [Guo1992], [DiFelice1999], [Wang2000], [Lodziana2003]. Les énergies de surface calculées en LDA sont plus grandes que celles déduites de la GGA et la référence du potentiel oxygène est décalée vers de plus faibles valeurs. Ces écarts sont dus à la différence des forces de liaisons, propre à chacune des approximations.

La surface terminée par un cation aluminium (Al) apparait la plus stable sur pratiquement toute la plage de potentiel oxygène $\Delta\mu_O$ *(Figure 6.11)*. Cette surface observée expérimentalement [Gautier1994], [Anh1997], [Suzuki1999], [Soares2002], présente une forte relaxation de l'atome d'aluminium terminal vers le plan anionique des atomes d'oxygène. Des expériences en ultra vide de diffraction de rayons X rasants menées par le groupe de Renaud [Renaud1998], montrent une relaxation de -51%, et une relaxation de -61% a été observée par une technique de diffusion d'atomes de gaz rares [Anh1997]. Au niveau des calculs numériques (DFT-LDA et GGA), cette relaxation vers l'intérieur atteint des valeurs de l'ordre de -85% [Guo1992], [Lodziana2003]. La création de la surface diminue le nombre de liaisons de l'atome d'aluminium terminal et renforce les liaisons Al-O restantes. Le cation descend vers le plan des atomes d'oxygène sous-jacents.

La surface terminée par deux cations aluminium (2Al) voit la charge de surface +3 se répartir entre les deux cations (+1,3 et 1,7). Cette répartition de charge confère un caractère métallique à la surface. Cependant, cette configuration est moins stable que celle présentant la surface stœchiométrique (1x1) en interaction avec un atome d'aluminium intégré dans son volume i.e. sous forme d'agrégat métallique en surface. Dans la suite de l'étude, cette configuration plus stable sera prise en compte et notée (Al) +Al ^{B}. Cette configuration peut être mise en parallèle avec la surface reconstruite $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})$ R°9 de l'alumine, observée expérimentalement, qui présente un excès d'atomes d'aluminium [Vermeersch1993] [Renaud1998], [French1970].

La surface terminée par un plan anionique (3O), présente un excès de 3 électrons par cellule unitaire (1x1). La polarité est compensée par métallisation de la surface. Le niveau de Fermi est alors contenu dans la bande 2p des atomes d'oxygène. D'un autre côté, la compensation de charge pour retrouver une neutralité de surface peut aussi s'effectuer par la création de lacunes anioniques. La *figure 6.12* représente les énergies de surface (LDA) de différentes configurations lacunaires notées $(3O)V_x$ (avec x représentant le nombre d'anions manquants par cellule unitaire (1x1)) en fonction du potentiel chimique $\Delta\mu_O$. L'augmentation du nombre de lacunes à partir de la configuration $(3O)V_0$ engendre une diminution de l'énergie de surface jusqu'à atteindre un minimum pour la configuration $(3O)V_{1,5}$. L'énergie de surface raugmente ensuite lors de l'ajout d'une nouvelle lacune $(3O)V_2$. La configuration $(3O)V_{1,5}$ la plus stable obtenue par l'élimination de la moitié des oxygènes de surface (en retirant trois des six atomes d'oxygène terminaux dans une cellule (2x1)) restaure la neutralité de surface par recouvrement d'une stœchiométrie Al_2O_3. Une ouverture du gap s'opère et les charges atomiques sont similaires à celles développées dans le volume. Cependant, cette

configuration reste moins stable que la surface nue stœchiométrique (Al) du fait d'une coordinence des atomes plus faible.

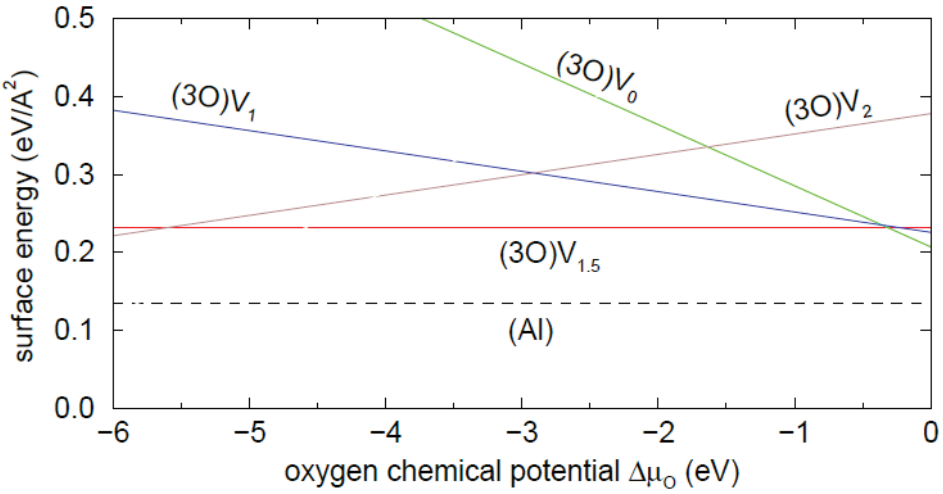


Figure 6.12. Energies de surfaces (LDA) des surfaces terminées par un plan anionique (3O) avec un nombre différent d'anions manquants Vx [x=0…2 par cellule unitaire (1×1)] en fonction du potentiel chimique oxygène $\Delta\mu_O$ (eV). L'énergie de la surface stœchiométrique (Al) (pointillés) est tracée en tant que référence.

6.2.2 Adsorption d'un atome isolé de zinc sur une surface sèche d'α-alumine (0001)

Cette partie concerne l'étude de l'adsorption d'atomes de zinc sur des surfaces d'alumine nues. Pour chaque cas, la stabilité relative des surfaces nue sera présentée en fonction de l'environnement défini par le potentiel chimique d'oxygène $\Delta\mu_O$.

	Eads (eV/Zn)	Longueurs de liaisons (Å)	Q Zn
(Al)Zn	0,57 (0,20)	Zn-O : 2,40 ; 2,60	+0,06 (+0,03)
(3O)Zn	7,10 (6,10)	Zn-O : 3x 1,80	+1,28 (+1,31)
(2Al)Zn	1,60 (0,97)	Zn- Al : 2,70	-0,17 (-0,22)

Tableau 6.1. Caractéristiques d'adsorption (LDA) d'un atome de zinc pour les trois types de terminaison d'une maille (1x1) d'α-Al_2O_3(0001) : énergie d'adsorption E_{ads} (eV/Zn), longueurs de liaisons entre le zinc et la surface (Å), charge Q_{Zn} de l'atome de zinc. Les énergies d'adsorption et les charges calculées en GGA sont entre parenthèses.

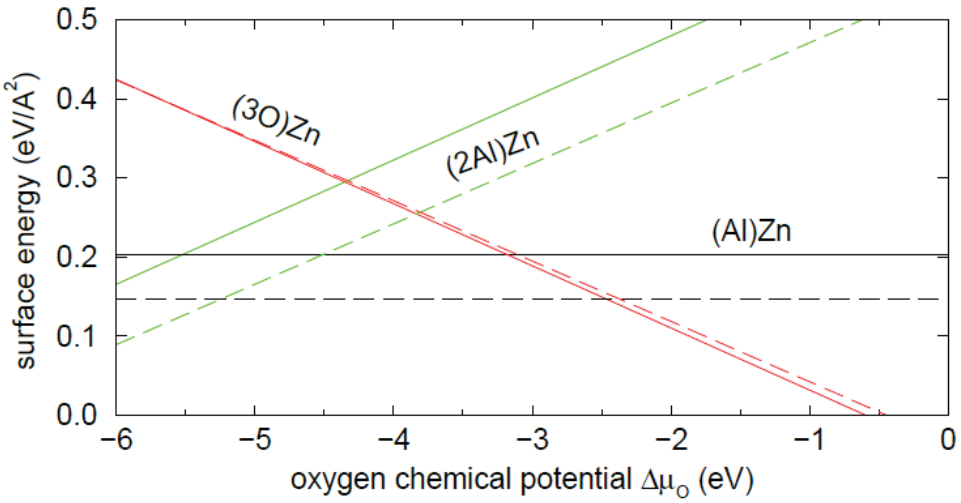


Figure 6.13. Energies de surfaces des 3 types de terminaisons d'une maille d'une maille (1x1) d'α-Al_2O_3(0001) contenant 1/3 de monocouche de zinc adsorbée en fonction du potentiel chimique oxygène $\Delta\mu_O$ (eV). Les lignes pleines et pointillées représentent respectivement les approximations LDA et GGA.

Les principales caractéristiques de l'adsorption d'un atome isolé de zinc, sur les 3 types de terminaisons de l'alumine, sont consignées dans le *tableau 6.1*. On y retrouve l'énergie d'adsorption, les longueurs de liaison Zn-O et la charge de l'atome. La GGA et la LDA mettent en évidence une disparité des énergies d'adsorption en fonction du caractère polaire de la terminaison considérée. Ces énergies sont élevées dans le cas des surfaces polaires et faibles pour la surface neutre. La *figure 6.13* représente les énergies de surface des différentes configurations en fonction du potentiel chimique $\Delta\mu_O$. Par rapport au diagramme de la *figure 6.11* l'adsorption d'un atome de zinc sur les terminaisons polaires, (3O) et (2Al), permet d'augmenter leurs intervalles de stabilité. En particulier, la surface (3O), compensée par le zinc, devient la plus stable i.e. plus stable que la surface stœchiométrique à partir de -2,5 eV en $\Delta\mu_O$.

Bien qu'il y ait une différence marquée entre les énergies d'adsorption calculées en LDA et GGA, les écarts entre les énergies de surfaces sont similaires à ceux observés pour les surfaces nues. En LDA, les énergies d'adsorption sont plus élevées qu'en GGA tout comme les énergies de cohésion. L'expression de la contribution à l'énergie de surface $(E_{ads} - E_{vol}^{Zn})/S$ compense partiellement ces différences.

L'énergie d'adsorption du zinc (0,57 eV / 0,20 eV -LDA/GGA) sur la surface stœchiométrique (Al) est relativement faible *(Tableau 6.1)*. Le zinc vient ponter deux atomes d'oxygène de surface, avec des longueurs de liaison plus grandes que celles des autres configurations (2,40 Å et 2,60 Å). La charge du zinc (+0,06 LDA / +0,03 GGA) traduit la

faible interaction entre le zinc et le substrat. En comparant cette énergie d'adsorption à l'énergie de cohésion du zinc (1,90 eV LDA), il apparait que la formation de liaison Zn-Zn est plus avantageuse en énergie que les liaisons Zn-alumine. Cela suggère que le zinc est plus apte à former des agrégats métalliques sur la surface de l'alumine. Cette configuration sera prise en compte dans la suite de l'étude et notée $(Al)+Zn^{B}$. Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales de non mouillage de l'alumine par le zinc [Rodriguez1996], [Lazzari2014].

Pour les surfaces polaires, (2Al) et (3O), les énergies d'adsorption plus élevées et la charge du zinc manifestent l'existence d'un fort transfert de charge avec le substrat. Sur la terminaison (2Al), la restauration de la neutralité de surface engendre une charge négative (Q_{Zn} = -0,17) du zinc. Cependant, la comparaison entre l'énergie de cohésion du zinc avec l'énergie d'adsorption (1,60 eV LDA) démontre qu'il est plus avantageux pour le zinc de créer des agrégats métalliques de surface. La configuration résultante sera notée $(2Al)(Al+Zn)^{B}$. Cette surface polaire peut être alors vue comme une surface stœchiométrique sur laquelle sont déposés des clusters d'aluminium et de zinc. La considération d'une éventuelle formation d'un alliage métallique dépasse le cadre de l'étude présente.

Sur la terminaison anionique (3O), le zinc s'adsorbe fortement (7,10 eV/6,10 – LDA/GGA) *(tableau 6.1)*. Le zinc se situe à la place de l'aluminium manquant, au centre du triangle équilatéral formé par les oxygènes. Les liaisons courtes de 1,80 Å et la charge de l'atome de zinc (Q_{Zn} = +1,28) témoignent de la forte interaction avec la surface. La charge de l'atome de zinc est similaire à celle présente au sein du ZnO wurtzite. La comparaison entre énergie de cohésion du zinc et énergie d'adsorption, montre que l'adsorption du zinc est bien effective sur cette surface. Cependant, cette configuration obtenue de manière arbitraire, associée à une forte énergie d'adsorption, ne permet pas de restaurer entièrement la neutralité de surface. En effet, le zinc peut au plus se charger +2 ce qui n'est pas suffisant pour compenser la charge de surface ; le niveau de Fermi est toujours recouvert par la bande de valence de l'atome d'oxygène.

Dès lors, il apparait judicieux de considérer un ensemble de configurations compensées en charge, en jouant sur le nombre d'atomes d'oxygène terminaux et d'atomes de zinc présents. Il s'agit de comparer les effets d'ionisation du zinc et de création de lacunes anioniques sur la stabilisation de la surface. La *figure 6.1.4* présente le diagramme des énergies (LDA) de surfaces, de configurations compensées en charges, en fonction du potentiel $\Delta\mu_O$. Ces configurations sont notées $(3O)V_xZn_y$ avec V représentant les anions manquants, Zn l'atome de zinc avec la contrainte de neutralité $x + y = 1,5$ par cellule unitaire

(1x1). Les énergies des configurations $(3O)V_{1,5}+Zn^B$ et $(Al)+Zn^B$, associées à la présence d'un agrégat métallique de zinc faiblement lié à une surface stœchiométrique, sont tracées comme références.

Les structures $(3O)V_{1,5}+Zn^B$ et $(3O)V_{0,5}Zn$ apparaissent successivement les plus stables dans les régions pauvres en oxygène. A partir de $\Delta\mu_O$= -3 eV, la configuration $(3O)Zn_{1.5}$ devient la plus stable ; seul le zinc assure la neutralité de charge. Cette surface entièrement compensée est plus stable que la configuration (3O)Zn. Il faut donc souligner qu'une énergie d'adsorption élevée (E_{asd} > $E_{cohésion}$) n'est pas nécessairement garante d'une stabilité thermodynamique de la surface. En effet, au vu de toutes les configurations, seules la référence $(Al)+Zn^B$ et $(3O)Zn_{1.5}$ prédominent. La transition de domaine de stabilité s'opère à $\Delta\mu_O$ = -3 eV.

En résumé, la force d'interaction du zinc avec la surface d'alumine dépend fortement du type de terminaison considérée. Cette adsorption est relativement faible sur la surface stœchiométrique (Al) sur laquelle la formation d'agrégats métalliques faiblement liés est privilégiée. D'un autre côté, sur une surface terminée (3O), la polarité de la surface nue engendre une forte interaction, marquée par un transfert de charge entre le substrat et le zinc qui s'ionise.

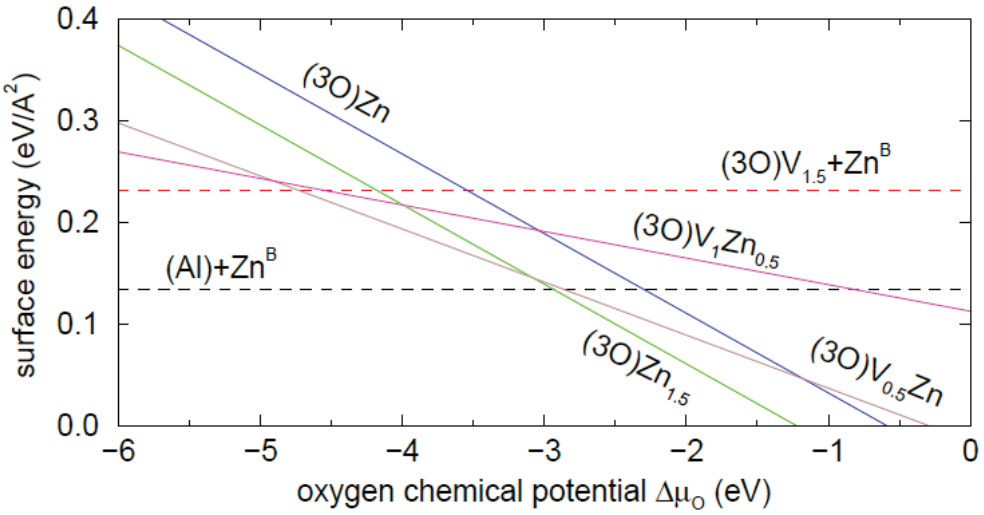


Figure 6.14. Energies (LDA) de surfaces de terminaisons anioniques (3O) en présence d'un faible recouvrement de zinc en fonction du potentiel chimique oxygène $\Delta\mu_O$ (eV). La notation $(3O)V_xZn_y$ réfère à des configurations exposant des nombres différents x et y de lacunes anioniques (V_x) et d'atome de zinc (Zn_y) [par cellule unitaire d'une maille (1x1)]. Les énergies de surfaces des configurations $(3O)V_{1,5}+Zn^B$ et $(Al)+Zn^B$ (pointillés) sont tracées comme références.

6.2.3 De l'alumine α à l'alumine γ

D'après les résultats précédents concernant l'adsorption de zinc sur une surface d'α-alumine (0001), l'énergie d'adsorption est avant tout pilotée par la nature de la surface : polaire ou neutre. Comme développé lors du paragraphe [6.1.3], un modèle de l'γ-alumine met en évidence les différents types de surfaces (polaires ou neutres) susceptibles d'être créées lors de la coupe du monocristal dans le plan [110] [Krokidis2001], [Digne2004]. Le diagramme de la *figure6.15* présente les énergies des surfaces nues (GGA), pour les deux phases d'alumine, en fonction du potentiel chimique d'oxygène.

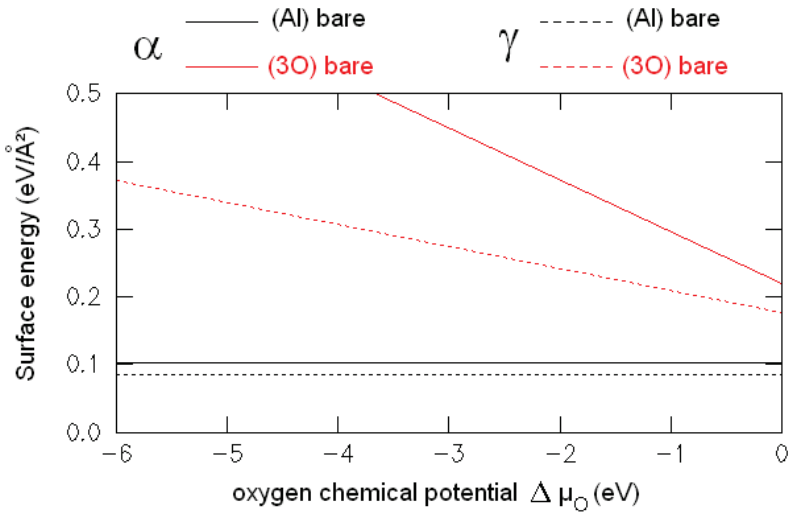


Figure 6.15. Energies de surfaces (GGA) des terminaisons anioniques (3O) et stoechiométriques (Al) en fonction du potentiel chimique oxygène $\Delta\mu_O$ (eV) pour les deux types d'alumine α (traits pleins) et γ (pointillés).

Les deux phases d'alumine présentent leurs terminaisons neutres (Al) comme étant les plus stables sur toute la plage du potentiel oxygène développée. La surface (Al) de l'γ–alumine est légèrement plus stable que celle de l'α-alumine. Cependant, la comparaison des stabilités volumiques par unités répétitives (–Al/3O/Al–) entre ces alumines démontre bien que l'α-alumine est thermodynamiquement plus stable que l'γ–alumine (≃ 0,1 eV). Une autre observation porte sur l'écart de stabilité entre les surfaces polaires (3O) ; la surface polaire de l'γ–alumine étant plus stable que celle développée par l'α-alumine. Pour comprendre l'origine de cette différence de comportement, il faut s'intéresser aux aires de surfaces et rapporter l'excès de charge, de Q = -3 dans les deux cas, par unité de surface i.e. σ = Q/S. L'aire de surface de l'γ–alumine est environ deux fois plus grande que celle de l'α-alumine par

conséquent, l'effet de déstabilisation dû à l'excès de charge de surface, Q = -3, est moins fort dans le cas de l'γ–alumine.

En ce qui concerne la réactivité de ces alumines vis-à-vis du zinc, le tableau 6.2 regroupe les énergies d'adsorption (GGA) et les charges du zinc pour les différents types de surfaces. Les énergies d'adsorption sont faibles sur les deux surfaces non polaires et la charge du zinc est proche de zéro. Par opposition, sur les surfaces polaires, les énergies d'adsorption sont bien plus importantes et dans les deux cas, supérieures à l'énergie de cohésion du zinc (1,12 eV en GGA). Les charges Q_{Zn} = 1,31 sont similaires à celles observées pour la structure ZnO. Le zinc, quel que soit le type d'alumine considéré, présente une forte interaction avec des surfaces polaires qui s'accompagne d'un fort transfert de charge avec le substrat. Les deux phases d'alumine (γ et α) exposent des valeurs de charges et d'énergies d'adsorption quasi identiques. La réactivité de surface est avant tout pilotée par son caractère polaire plutôt que par la nature de l'alumine.

Le diagramme de la *figure 6.16* représente les énergies des surfaces en présence d'un faible recouvrement de zinc pour les deux phases d'alumine en fonction du potentiel chimique d'oxygène. Là encore, les mêmes tendances sont observées; pour les deux alumines, l'ajout de zinc permet d'abaisser fortement l'énergie de surface des surfaces polaires qui ainsi compensées, deviennent stables pour de fortes valeurs de μ_O, qui correspondent à conditions riches en oxygène.

Du fait de ces similitudes de comportements entre γ et α, les tendances d'adsorption développées dans la suite de l'étude pour l'α-alumine seront, selon toutes probabilités, transposables et valables pour l'γ-alumine. En effet, c'est avant tout la polarité de surface qui pilote l'adsorption du zinc.

	Alpha (Al)	**Alpha (3O)**	**Gamma (Al)**	**Gamma (3O)**
Eads (eV/Zn)	0,20	6,10	0,12	6,31
Q Zn	0,03	1,31	0,05	1,32

Tableau 6.2. Caractéristiques de l'adsorption d'un atome de zinc par cellule unitaire pour les terminaisons neutres (Al) et polaires (3O) des deux types d'alumine α et γ : les énergies d'adsorption par atome de zinc E_{ads} (eV/Zn), les longueurs de liaisons zinc-alumine $d_{(Zn-O)}$(Å) et les charges du zinc Q_{Zn}.

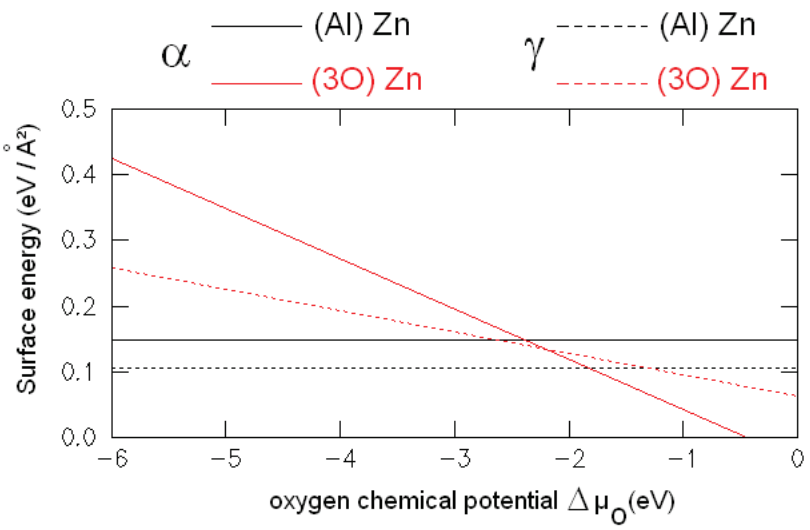


Figure 6.16. Energies de surfaces (GGA) de terminaisons anioniques (3O) et stoechiométrique (Al) en présence d'un faible rcoouvrement de zinc en fonction du potentiel chimique oxygène $\Delta\mu_O$ (eV) pour les deux types d'alumine α (traits pleins) et γ (pointillés).

6.3 De l'adsorption du zinc sur des surfaces hydroxylées

Dans cette partie sont rapportés les résultats de l'adsorption d'un atome isolé de zinc sur une surface d'α-alumine (0001) hydroxylée. L'accent est mis sur l'interaction d'une part entre le zinc et la surface anionique hydrogénée (3O)H_3 et d'autre part, entre le zinc la surface stœchiométrique hydroxylée (Al)H_2O. Comme pour les surfaces sèches, les valeurs des énergies d'adsorption seront complétées par l'estimation des stabilités relatives des différentes configurations (hydroxylées avec ou sans zinc).

6.3.1 Adsorption du zinc sur une surface neutre d'α-alumine (0001) hydroxylée

La molécule d'eau se dissocie spontanément sur une surface stœchiométrique d'une α-alumine (0001) [Coustet1997], [Lazzari2005], [Ranea2008]. L'énergie d'adsorption est de 1,88 eV/H_2O (LDA) (1,50 en GGA). La dissociation de la molécule entraine la liaison entre un groupement hydroxyle OH(diss) avec l'aluminium terminal, tandis qu'un proton H+ vient se lier à un oxygène de surface pour former un autre groupement hydroxyle (OHads) [Lodziana2003] *(figure 6.17 ; conf.A)*. Le *tableau 6.3* résume les caractéristiques de l'adsorption du zinc dans un environnement riche (conf. A et B) ou déficient (conf. C et D) en hydrogène. Enfin, le diagramme de la *figure 6.18* permet d'apprécier la stabilité relative de

ces configurations en fonction du potentiel chimique hydrogène $\Delta\mu_H$ pour un $\Delta\mu_O$ fixé à -3,5 eV, ce qui correspond à la limite de stabilité de ZnO volumique.

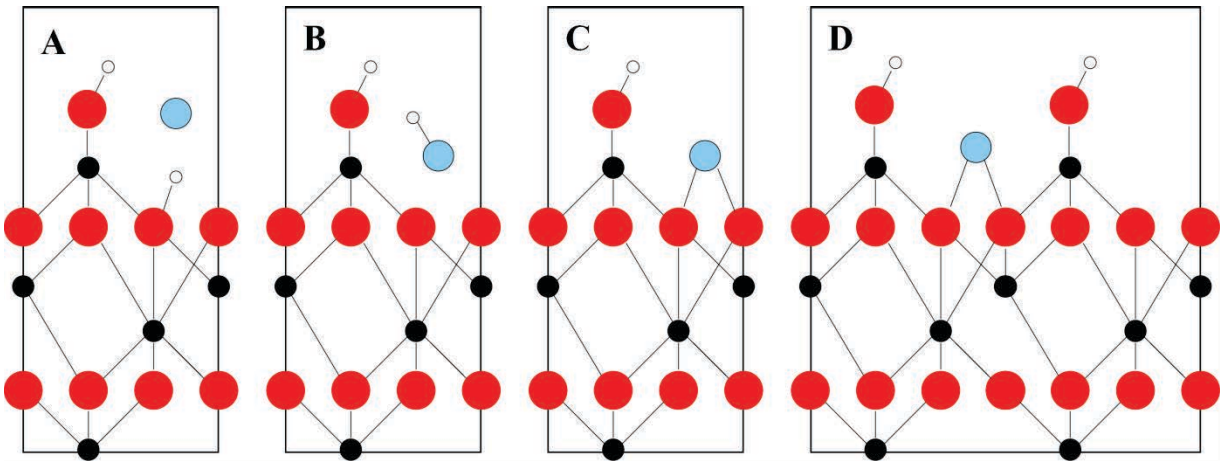


Figure 6.17. Représentation schématique des quatre configurations d'adsorption de zinc sur la surface stœchiométrique (Al) hydroxylées (rouge = oxygène, noir = aluminium, bleu = zinc et blanc = hydrogène).

	E_{ads} (eV/Zn)	$d_{(Zn-O)}$ (Å)	Q_{Zn}
Config. A	0,57 (0,09)	-	+0,14 (+0,04)
Config. B	1,77 (0,97)	2,12 ; 2,19 ; 2,54	+0,95 (+0,96)
Config. C	3,32 (2,27)	2,18 ; 2,17 ; 2,35	+0,72 (+0,71)
Config. D	6,82 (5,48)	1,97 ; 2.08 ; 2,11	+1,23 (+1,26)

Tableau 6.3. Caractéristiques (LDA) de l'adsorption d'un atome de zinc [par cellule unitaire] sur une surface stœchiométrique (Al) hydroxylée : énergies d'adsorption E_{ads} (eV/Zn), distances Zn-O $d_{(Zn-O)}$ (Å), et charges du métal Q_{Zn}. Les énergies d'adsorption et les charges issues des calculs en GGA sont données entre parenthèses.

D'après le *tableau 6.3*, l'atome de zinc réagit faiblement avec une surface totalement hydroxylée (conf. A, E_{ads} = 0,57 eV). Le zinc reste à l'état métallique ; un faible transfert de charge se produit avec la surface. Cette interaction se voit renforcée lorsque que le zinc s'échange avec un hydrogène de surface (conf. B, E_{ads} = 1,77 eV) de la manière suivante : $OH^- + Zn \rightarrow O^{2-} + (ZnH)^+$. L'atome de zinc est alors ionisé (Q = +0,95). Dans cet environnement riche en hydrogène, l'état d'oxydation du zinc, proche de son état formel +2, tend à être généré par la formation d'une liaison ionique Zn-H occasionnant une charge négative de l'hydrogène. Il faut cependant noter, que quelle que soit l'approximation

considérée (LDA, GGA), les config Aet B possèdent des énergies d'adsorption très proches voire plus faibles que l'énergie de cohésion du zinc au sein de son volume. L'atome isolé de zinc sera plus énergétiquement favorable à former des agrégats métalliques faiblement liés à la surface hydroxylée. Cette configuration notée $(Al)H_2O+Zn^B$ apparait la plus stable sur la *figure 6.18* à partir de $\Delta\mu_H > -0,3$ eV.

D'un autre côté, les configurations C [(Al)OHZn] et D [$(Al)OHZn_{0,5}$] déficientes en hydrogène sont obtenues en retirant ½ H_2 et H_2respectivement par cellule unitaire. Ces surfaces sont caractérisées par une bien plus forte énergie d'adsorption des atomes de zinc (3,32 eV ; 6,82 eV respectivement C et D). Elles engendrent la formation d'atomes de zinc ionisés (Q = +0,72 ; +1,23 respectivement Cet D). Les atomes sont les plus fortement liés à la surface fortement déshydrogénée (conf D), pour laquelle un atome de zinc remplace deux protons hydrogènes tel que $2H^+ + Zn \rightarrow Zn^{2+} + H_2$. Le diagramme de la *figure 6.18* montre que cette configuration est la plus stable entre $-1,2$ eV $< \Delta\mu_H < -0,3$ eV. Sur cette surface stœchiométrique, et donc non polaire, l'énergie d'adsorption est augmentée en présence d'un excès de charge de surface, apporté par les groupements hydroxyles. Un transfert de charge s'effectue alors entre le zinc et la surface pour compenser cet excès de charge et restaurer la neutralité. Pour un taux de groupements OH donné, la condition de neutralité de charge vérifie $(Al)(OH)_yZn_x$ avec x = 2y.

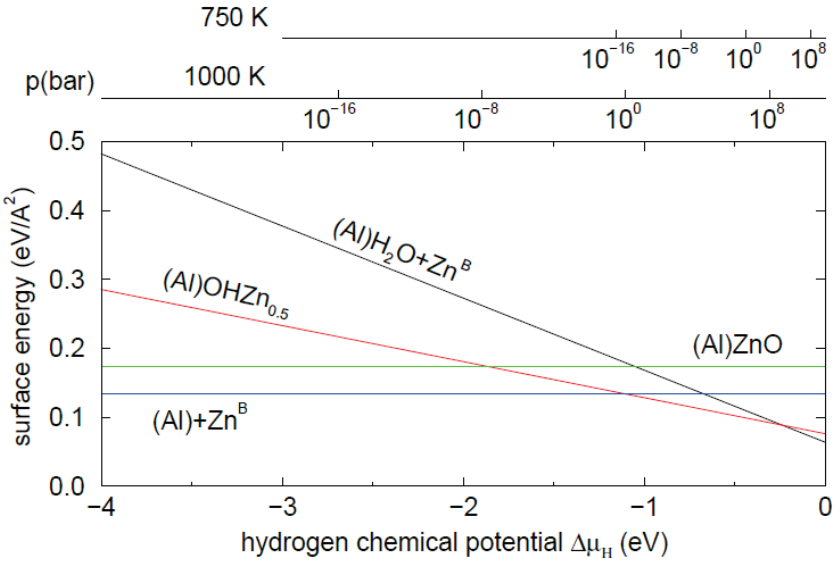


Figure 6.18. Energie de surface (LDA) d'une terminaison (Al) hydroxylée en présence d'un faible recouvrement de zinc en fonction du potentiel chimique hydrogène $\Delta\mu_H$(eV). Comme référence, les configurations totalement déshydrogénées (Al)ZnO ou déshydroxylées (Al)+Zn^B ont été tracées. Les énergies de surfaces correspondent à $\Delta\mu_O$ = -3,5 eV.

6.3.2 Adsorption du zinc sur la surface d'α-alumine (0001) polaire (3O) hydrogénée

L'hydrogénation totale de la surface terminée par trois anions oxygène conduit à la formation de trois groupements hydroxyles de surface par cellule unitaire (1x1). L'énergie d'adsorption par atome d'hydrogène est de 3,16 eV/H en LDA (2,86 eV/H en GGA).Comme évoqué dans des études précédentes [DiFelice1999], [Eng2000], [Lodziana2003], un groupement hydroxyle s'oriente quasi parallèlement à la surface et les deux autres presque perpendiculairement. Cette hydrogénation totale de la surface permet de restaurer sa neutralité. Le gap s'ouvre et sa valeur devient quasi égale à celle d'une surface neutre (Al). La *figure 6.19* représentant les énergies de surface des configurations en fonction des potentiels chimique $\Delta\mu_{H,}$ désigne clairement deux configurations stables (3O) et $(3O)H_3$, la transition s'opérant à $\Delta\mu_H$ = -3,2 eV. Il faut noter que les hydrogénations partielles présentent des énergies d'adsorption par atome d'hydrogène élevées de l'ordre de 3 eV/H, ne sont pas suffisantes pour recouvrir une neutralité de surface. Ce diagramme incorpore aussi les domaines de stabilité de la surface neutre (Al) sèche et hydroxylée $(Al)H_2O$. Dès lors, seuls deux domaines thermodynamiquement les plus stables apparaissent :

- la surface stœchiométrique sèche (Al) ; $\Delta\mu_H < -2,5$ eV
- la surface totalement hydrogénée $(3O)H_3$; $\Delta\mu_H > -2,5$ eV

Cependant, le large domaine de stabilité de la configuration $(3O)H_3$ tend à cacher l'existence de la terminaison $(Al)H_2O$ dont la stabilité est voisine au niveau du point de transition situé à -2,5 eV.

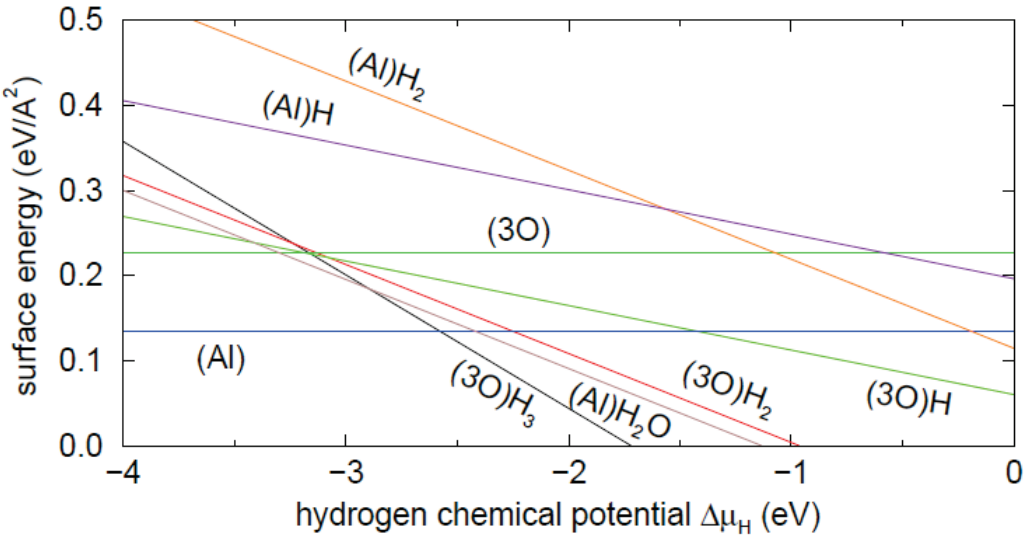


Figure 6.19. Energies de surfaces (LDA) des terminaisons polaires hydrogénées (3O)Hx d'alumine en fonction du potentiel chimique hydrogène $\Delta\mu_H$. Les énergies correspondantes aux surfaces stœchiométriques (Al) sèche, hydrogénée et hydroxylée sont tracées par comparaison. Les énergies de surfaces sont calculées pour des conditions riches en oxygène tel que $\Delta\mu_O$ = 0,0 eV

Le *tableau 6.4* résume les caractéristiques de l'adsorption du zinc sur une surface anionique hydrogénée suivant différentes configurations en lien avec à un environnement riche en hydrogène (A et B) ou déficient (C et D) *(Figure 6.20)*.

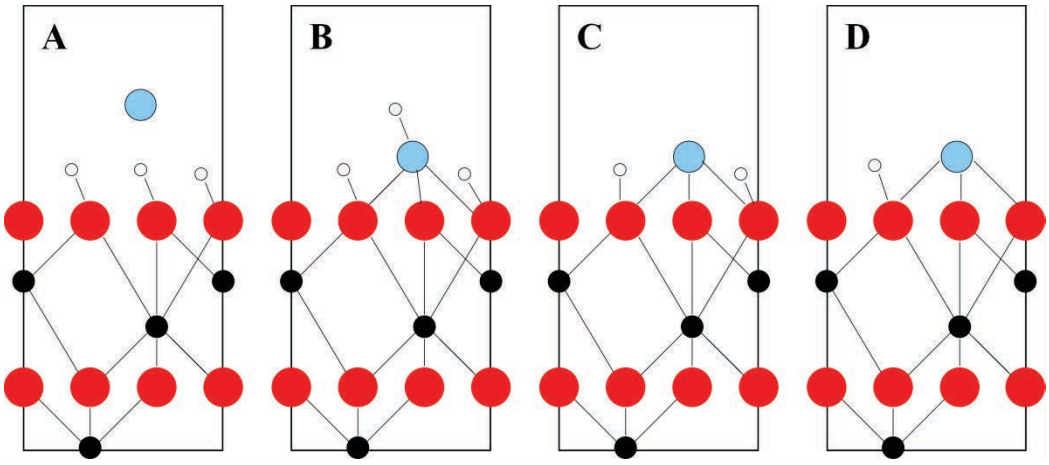


Figure 6.20. Représentation schématique des quatre configurations de l'adsorption d'un atome de zinc par cellule unitaire sur une terminaison polaire (3O) hydrogénée. (rouge = oxygène, noir = aluminium, bleu = zinc et blanc = hydrogène).

	E_{ads} (eV/Zn)	$d_{(Zn-O)}$ (Å)	Q_{Zn}
Config. A	0,38 (0,07)	-	+0,05 (+0,02)
Config. B	0,95 (0,25)	2,03 ; 2,05 ; 1,87	+0,88 (+0,94)
Config. C	2,74 (1,71)	2,01 ; 2,03 ; 1,88	+0,52 (+0,69)
Config. D	6,42 (5,67)	1,81 ; 1,84 ; 1,79	+1,22 (+1,22)

Tableau 6.4. Caractéristiques d'adsorption d'ad-atomes de zinc sur une surface (3O) hydrogénée : énergie d'adsorption E_{ads} (eV/Zn), longueurs de liaisons $d_{(Zn-O)}$ (Å) et charge du métal adsorbé Q_{Zn}. Les énergies et les charges suivant la GGA sont entre parenthèses.

Un atome isolé de zinc interagit faiblement avec une surface totalement hydrogénée du fait de la passivation des groupements hydroxyles ; l'énergie d'adsorption n'est que de 0,38 eV et le zinc reste à l'état métallique (Q = +0,05). Cependant, l'interaction est améliorée lorsqu'un échange entre un zinc et un hydrogène est rendu possible comme dans la configuration B *(Figure6.20)*. De façon similaire au cas des surfaces stœchiométriques, cet échange se schématise par : $OH^- + Zn \rightarrow O_2^- + (ZnH)^+$. L'atome de zinc ionisé (Q = +0,88) se lie à un hydrogène qui se charge négativement. En comparant cette énergie d'adsorption de 0,95 eV à l'énergie de cohésion du zinc, il est clair que la formation d'un agrégat métallique sur la surface est privilégiée $(3O)H_3+Zn^B$.

Inversement, pour les configurations de surface déficientes en hydrogène [$(3O)H_x$ avec $x < 3$], et par conséquent polaires, car non entièrement compensées, les interactions zinc-alumine sont très fortes (2,74 eV conf. C et 6,42 eV conf. D) *(Tableau 6.4)* et supérieures à l'énergie de cohésion du zinc. En particulier pour la configuration D, le zinc se charge positivement (Q = +1,22) avec une charge proche de celle exposée au sein du ZnO volumique (Q = +1,28).

Il est alors légitime de se demander ce qu'il en est de la stabilité relative de surfaces compensées en fonction de $\Delta\mu_H$. Ces surfaces compensées en charges sont notées $(3O)H_xZn_y$ avec x et y le nombre d'hydrogènes et de zinc contenus par cellule unitaire (1x1). Il s'agit donc des structures $(3O)H_0Zn_{1,5}$ (surface entièrement stabilisée par des zinc), $(3O)H_1Zn_1$ (conf. D), $(3O)H_2Zn_1$ (conf. C), $(3O)H_3Zn_1$ (conf. B), $(3O)H_2Zn_{0,5}$ et $(3O)H_3+Zn^B$ (conf. A entièrement stabilisée par les hydrogènes) *(Figure 6.20)*. Il a déjà été montré, dans les diagrammes précédents, que la terminaison anionique était avant tout stabilisée soit par des atomes de zinc (1,5 par cellule) soit par une hydrogénation totale. Sans surprise, ces deux

configurations $(3O)Zn_{1,5}$ et $(3O)H_3$ apparaissent comme les plus stables sur la *figure 6.21*. La particularité de ce diagramme réside dans l'apparition de la conf. D, (3O)HZn, qui joue le rôle de transition entre ces deux configurations extrêmes. En respectant l'état d'ionisation (+2) préférentiel du zinc, cette configuration restaure entièrement la neutralité de surface et devient thermodynamiquement stable pour -1,2 eV < $\Delta\mu_H$ < -0,9 eV.

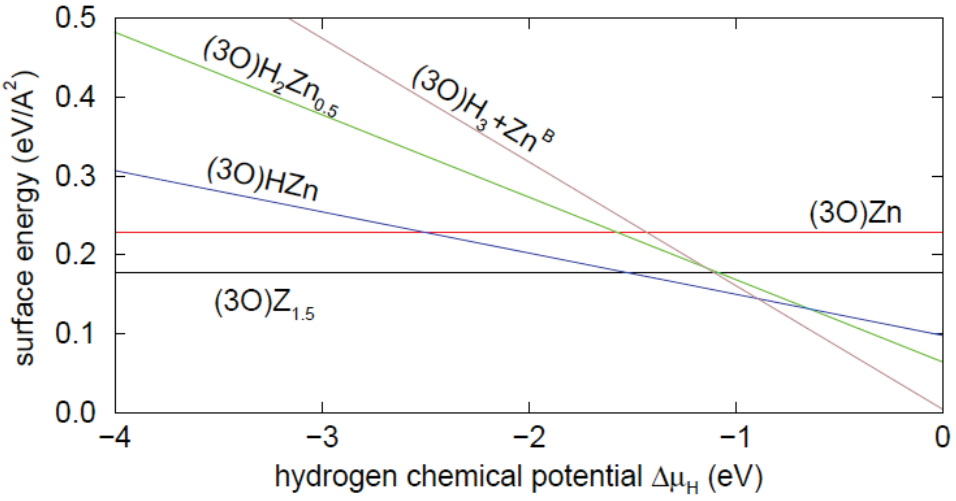


Figure 6.21. Energies de surfaces (LDA) des configurations $(3O)H_xZ_y$ stabilisées par des atomes de zinc et d'hydrogène [x et y donnés par cellule unitaire] en fonction du potentiel chimique hydrogène $\Delta\mu_H$. Les énergies de surfaces correspondent à $\Delta\mu_O$ = -3,5 eV.

6.3.3 Stabilité thermodynamique relative des différentes configurations

La *figure 6.22* présente deux diagrammes synthétiques faisant apparaître les configurations thermodynamiquement les plus stables en fonction des $\Delta\mu_H$ et $\Delta\mu_O$. Ces deux diagrammes sont construits en tenant compte de toutes les configurations développées au cours de l'étude i.e. *figures 6.11 ; 6.12 ; 6.13 ; 6.14 ; 6.18 ; 6.19 ; 6.21*. Finalement, seul un nombre limité de configurations prédomine. En l'absence de zinc, la configuration de la surface stœchiométrique (Al) constitue l'essentiel du domaine de stabilité du diagramme de la *figure 6.22.a*. Ce domaine est relativement large dans les conditions pauvres en hydrogène et il a tendance à se réduire lorsque que les conditions deviennent plus riches en hydrogène, pour laisser place à la configuration $(3O)H_3$. Dans le domaine extrême de faible potentiel hydrogène et de faible potentiel oxygène, la surface (Al) supportant des agrégats métalliques d'aluminium se dessine. Lorsque les conditions sont riches en hydrogène et pauvre en oxygène la surface (2Al) apparaît hydrogénée $(2Al)H_3$. Il faut noter que la configuration

(Al)H_2O est absente du diagramme de la *figure 6.22.a* du fait d'une stabilité légèrement plus faible que la configuration (3O)H_3. Cette faible différence déjà évoquée au sein de la *figure 6.19* est en accord avec le fait qu'expérimentalement, pour des raisons cinétiques, la surface (Al)H_2O est principalement observée.

Le diagramme *(Figure 6.22.b)* présente la stabilité relative des surfaces en interaction avec des atomes de zinc. Dans des conditions riches en hydrogène et pauvres en oxygène, la surface stœchiométrique (Al) avec du zinc faiblement lié prédomine. *A contrario*, plusieurs nouvelles configurations apparaissent sous un environnement plus riche en oxygène. Tout d'abord, en l'absence d'hydrogène ($\Delta\mu_H$ < -1,2 eV) la surface polaire (3O) entièrement compensée par l'adsorption de zinc (3O)$Zn_{1.5}$ est stable pour $\Delta\mu_O$ > -3 eV. D'autre part, un environnement modéré en hydrogène (-1,2 eV < $\Delta\mu_H$ < -0,8 eV) est propice à la stabilisation d'une configuration mixte associant des atomes de zinc avec des groupements hydroxyles pour les configurations (Al)$OHZn_{0,5}$ et (3O)HZn. La transition entre ces deux phases a lieu à $\Delta\mu_O$ = -2,7 eV. Ces deux configurations présentent des atomes de zinc ionisés dans leur état d'oxydation le plus favorable (+2 formellement). Cette ionisation, conséquence de la présence de groupements hydroxyles de surface, permet le recouvrement de la neutralité de charge de surface dans le cas (Al)$OHZn_{0,5}$. L'ionisation du zinc dans la configuration (3O)HZn est pilotée par le caractère polaire non compensé de la surface (3O)H. Enfin, les énergies d'adsorption du zinc sur ces surfaces, groupées autour de 6 eV *(Tableaux 6.1 ; 6.3 ; 6.4)*, témoignent de la formation d'une liaison forte entre le zinc et le substrat. Ainsi, la maîtrise du taux d'hydroxylation de surface permet d'améliorer grandement l'adsorption du zinc sur l'alumine en particulier en ce qui concerne la surface stœchiométrique (Al).

Pour finir, les approximations LDA et GGA fournissent des diagrammes *(Figure 6.22)* d'allures similaires mais avec des décalages des limites de stabilités des différentes phases. Cela s'explique par un décalage de la référence du potentiel $\Delta\mu_O$ qui induit systématiquement des transitions de phases à plus faible potentiel $\Delta\mu_O$ en LDA par rapport à la GGA. Ce décalage, aussi présent au niveau de la référence de $\Delta\mu_{H,}$ entraîne un glissement des transitions de phases vers des conditions plus pauvres en hydrogène par rapport à la GGA. Cet effet est cependant moins marqué. Outre ces différences, le domaine d'existence de la phase (Al)$OHZn_{0,5}$ est plus grand en GGA qu'en LDA ; à l'inverse, le domaine de prédominance de la configuration (3O)HZn est plus petit en GGA qu'en LDA *(Figure 6.22.b.)*.

En résumé, les calculs ont permis de mettre en évidence la formation de cations zinc, Zn^{+2}, fortement adsorbés sur la surface d'alumine. Pour des conditions riches en oxygène (terminaison anionique), cette adsorption est pilotée avant tout par un effet électrostatique de compensation de la polarité de surface par le zinc, aussi bien sur des surfaces exemptes d'hydrogène ou de configurations mixtes Zn/H. Le résultat le plus intéressant réside dans la stabilisation par la formation d'un zinc ionisé d'une surface non polaire, chargée par un excès de groupements hydroxyles. Enfin, la quantité optimale de zinc introduite, par cellule unitaire (1x1), pour stabiliser chaque configuration, est pilotée par le degré de non neutralité de charges de la terminaison considérée.

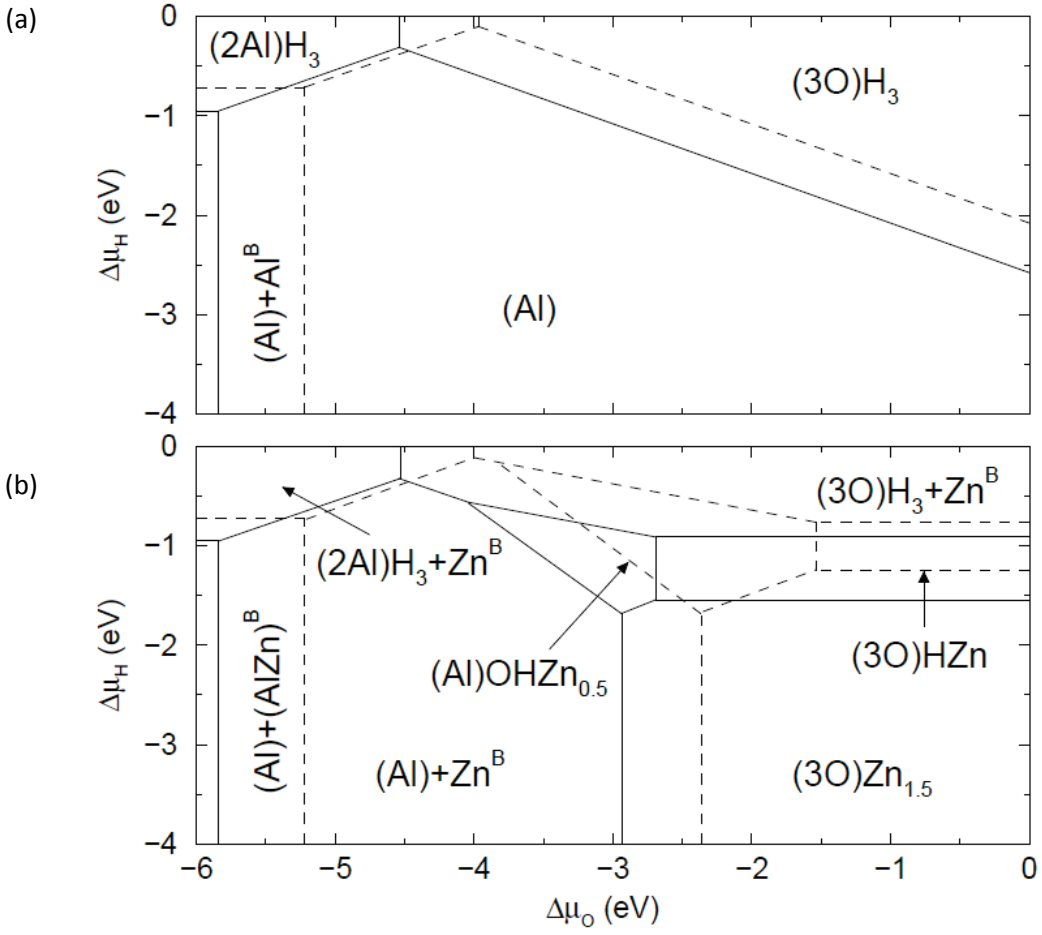


Figure 6.22. Diagrammes faisant apparaitre les configurations d'Al_2O_3(0001) les plus stables en fonction des potentiels chimiques oxygène et hydrogène $\Delta\mu_O$ et $\Delta\mu_H$. (a) correspond à des surfaces exemptes de zinc alors que (b) présente des surfaces en interaction avec des ad atomes de zinc. Les approximations LDA et GGA sont respectivement tracées en traits pleins et pointillés.

6.4 Extension de l'étude à d'autres métaux

La caractérisation de l'adsorption de la série des métaux de transition sur l'α-alumine, en particulier sur la surface neutre, a grandement été étudiée au cours de ces dernières années [Zhukovskii1998], [Verdozzi1999], [Zhang2000], [Todorova2005], [Hernandez2005]. Cependant, en ce qui concerne les terminaisons polaires et hydroxylées, seulement un nombre très restreint d'éléments a été considéré [Chambers2002], [Kelber2000]. Ainsi, cette partie, se propose d'explorer les comportements d'adsorption de différents métaux de transition, en y ajoutant un alcalin et un alcalinoterreux, et de les comparer avec ceux du zinc afin de mettre en relief la spécificité de ce dernier. Cette étude comparative permettra de mieux cerner les mécanismes régissant les interactions zinc / alumine en situant ces effets par rapport à une tendance générale. La discussion se situera au niveau des énergies d'adsorption et des charges des différents métaux et se conclura sur la stabilité thermodynamique des différentes configurations en fonction du métal considéré. En premier lieu, l'adsorption sur des surfaces sèches (Al) non polaires et (3O) polaires sera abordée, puis l'étude se focalisera sur l'effet de l'hydroxylation de ces deux surfaces vis-à-vis de l'adsorption des différents métaux.

6.4.1 Interaction des métaux avec les surfaces sèches d'alumine

6.4.1.1 Adsorption sur une surface stœchiométrique sèche

Il s'agit de considérer l'interaction d'un atome isolé avec la surface sèche stœchiométrique (Al), par cellule unitaire (1x1). Le *tableau 6.5* compile les énergies d'adsorption par atome et les charges des différents métaux. Pour les charges, les valeurs sont données uniquement en LDA, étant donné leur quasi–égalité avec celles obtenues en GGA. L'évolution de ces observables est tracée en fonction du déplacement dans la série des métaux de transition *(Figure 6.23)*.

	Li	Mg	Ti	Cr	Co	Ni	Cu	Ag	Zn
E_{ads} LDA (eV)	2,70	2,15	5,01	2,65	3,17	2,91	2,18	1,42	0,57
E_{ads} GGA (eV)	2,34	1,60	4,00	1,61	1,99	1,87	1,10	0,67	0,20
$Q_{M\ (LDA)}$	+0,83	+1,34	+1,02	+0,76	+0,42	+0,34	+0,30	+0,16	+0,07

Tableau 6.5. Compilations des valeurs calculées des énergies d'adsorption E_{ads} (eV/atome) et des charges pour la série de métaux sur une surface (Al) stœchiométrique d'α-Al_2O_3(0001).

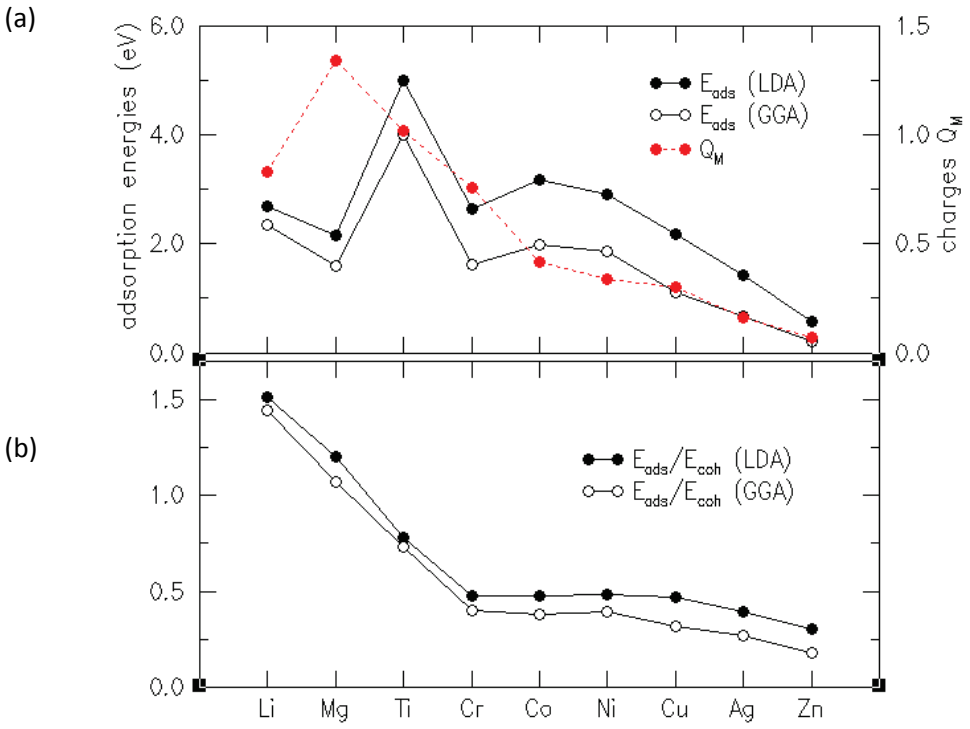


Figure 6.23. (a) Energies d'adsorption E_{ads} (LDA noir) (GGA blanc) et des charges Q_M (rouge) sur la surface stœchiométrique (Al), pour les métaux de la série considérée. (b) évolution du rapport entre l'énergie d'adsorption du métal et l'énergie de cohésion E_{ads} / E_{coh}.

Les calculs effectués suivant les deux approximations LDA et GGA donnent les mêmes tendances. L'énergie d'adsorption tout comme la charge du métal diminue le long de la série de transition (Ti avec 5,01 eV → Zn avec 0,57 eV) *(Tableau 6.5)*. Outre le titane et le chrome, l'ensemble des valeurs de charges des éléments, du cobalt au zinc sont relativement faibles ce qui traduit l'existence d'un faible transfert de charges entre le substrat et ces éléments. Il faut noter, que le chrome affiche une énergie d'adsorption inférieure à celles du nickel et du cobalt alors qu'il est situé en amont de ces derniers dans le tableau périodique. De plus, la charge exposée par le chrome reste supérieure à celles du cobalt et du nickel ce qui témoigne d'un transfert de charge plus important. Pour expliquer cet événement, il faut prendre en compte l'effet de l'adsorption sur le moment magnétique du chrome. De configuration [Ar].$3d^5.4s^1$ l'atome isolé de chrome présente une valeur maximale du moment magnétique ce qui entraine une forte valeur de E_{at}^{Cr}. Du fait de l'interaction avec le substrat, le moment magnétique diminue considérablement et déstabilise ainsi l'atome adsorbé.

Les deux métaux Li et Mg présentent des énergies d'adsorption qui se situent dans la moyenne de celles développées par les métaux de transition. Par contre, dans ces deux cas, les valeurs de charges des métaux sont cohérentes avec une ionisation +1 et +2 du lithium et du

magnésium respectivement ; les deux éléments étant dans leurs états d'oxydation les plus favorables. Dans ce cas, la relation directe entre les valeurs de charges Q_M et les énergies d'adsorption n'existe plus *(Figure 6.23.a)*.

La diminution de l'énergie d'adsorption le long de la série des métaux de transition, marquée par une diminution de charge, est en accord avec les résultats de la littérature [Campbell1997]. Pour la surface neutre (Al), pour laquelle le transfert d'électrons vers le substrat est relativement faible, le principal facteur qui pilote l'évolution des caractéristiques d'adsorption, porte sur la capacité de céder des électrons, liée principalement à la position de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) de l'adatome. Elle peut être estimée par l'électronégativité de l'élément ou simplement à partir du potentiel d'ionisation.

Dans le cas de l'alumine, cristal isolant, un gap sépare le niveau O2p totalement occupé du niveau Al 3s vide. D'un autre côté, du Ti au Zn, les états d'occupation sont localisés à de moins en moins hautes énergies par rapport à la bande de valence de l'alumine ce qui produit une diminution progressive de l'énergie d'adsorption et des valeurs de charges Q_M. De plus, au fur et à mesure que l'on progresse dans la série, les métaux de transition présentent un remplissage progressif des orbitales de valences 3d et 4s jusqu'à ce qu'elles soient entièrement occupées dans le cas du zinc. L'occupation d'états anti-liants augmente alors, dans la deuxième moitié de la série de transition. En effet, dans le cas extrême du zinc, la couche fermée [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ présente des états anti-liants entièrement remplis qui engendrent donc un transfert de charge et une énergie d'adsorption particulièrement faibles.

Pour le lithium et le magnésium, les fortes valeurs de transfert de charges avec le substrat s'expliquent par la différence d'électronégativité de ces métaux par rapport à l'aluminium. En effet, ces derniers, étant moins électronégatifs que l'aluminium, ont tendance à s'ioniser ; un transfert de charge s'effectue vers l'aluminium qui perd ainsi partiellement de son aspect cationique.

En mettant les considérations cinétiques de côté, il s'agit de réutiliser la comparaison entre E_{ads} et E_{coh}, comme une simple estimation du comportement du métal vis-à-vis de la surface d'alumine [6.2.2]. Si $E_{ads} > E_{coh}$, alors l'atome déposé privilégie la formation de liaison M-alumine et tend à mouiller la surface. A l'opposé, pour des rapports E_{ads}/ E_{coh}, inférieurs à 1, la formation d'agrégats métalliques, avec un nombre de liaisons métal-métal maximal, est attendue. Bien évidemment, l'estimation plus précise de ces tendances au mouillage, à l'aide de la formule de Young-Dupré, nécessiterait la connaissance des énergies

d'adhésion et de surfaces. La *figure 6.23.b* représente l'évolution du rapport E_{ads}/E_{coh} suivant la série des métaux de transition. Le lithium et le magnésium se démarquent des autres métaux avec un rapport supérieur 1. Ces deux métaux apparaissent comme mouillant vis-à-vis de l'alumine. A l'opposé, les éléments du Cr au Zn affichent, avec des rapports inférieurs à 0,5, une tendance de non mouillage avec l'alumine. La formation d'agrégats métalliques de surface est plus propice. Pour le titane, malgré une énergie d'adsorption de loin la plus élevée, la valeur de 0,75 indique un comportement intermédiaire. D'après ce critère de mouillage, il est intéressant de souligner qu'une énergie d'adsorption élevée ne garantit pas nécessairement un bon mouillage ; ces valeurs doivent être relativisées par rapport aux énergies de cohésion.

6.4.1.2 Adsorption sur une surface anionique sèche

Désormais, il s'agit d'étudier le comportement de l'adsorption d'un atome isolé (par cellule unitaire) en regard d'une terminaison polaire (3O). Les configurations $(3O)M_y$ sont choisies de manière à recouvrir la neutralité de charge de surface, compte tenu des états d'oxydation possibles des éléments. Pour les éléments possédant plusieurs états d'oxydation, de nombreuses configurations ont été simulées mais seules celles dont les domaines d'existence apparaissent au niveau des diagrammes de stabilité thermodynamique, développés par la suite, sont retenues.

- Pour Mg, Co, Ni, Cu, Zn les configurations $(3O)M_{1.5}$ ont été considérées ce qui correspond à une charge formelle des métaux de +2.
- Pour Li et Ag, la faible distance entre les adatomes dans les configurations du type $(3O)M_3$ (avec une charge formelle de +1), provoque des encombrements stériques fortement déstabilisant, au point que la configuration $(3O)M_{1.5}$devient plus stable.
- Pour Ti et Cr, d'état d'oxydation supérieur à +2, la configuration (3O)M avec le degré d'oxydation +3 a été retenue.

	Li	Mg	Ti	Cr	Co	Ni	Cu	Ag	Zn
E_{ads} LDA (eV)	6,11	8,08	15,94	12,26	8,79	8,44	6,98	4,80	5,73
E_{ads} GGA (eV)	6,04	7,77	14,83	10,99	7,87	7,39	5,92	3,90	5,00
$Q_{M\ (LDA)}$	+0,84	+1,61	+1,50	+1,44	+0,90	+0,89	+0,89	+0,70	+1,14

Tableau 6.6. Compilations des valeurs des énergies d'adsorption E_{ads} (eV/atome) et des charges pour la série des métaux sur une surface (3O) polaire d'α-Al_2O_3(0001).

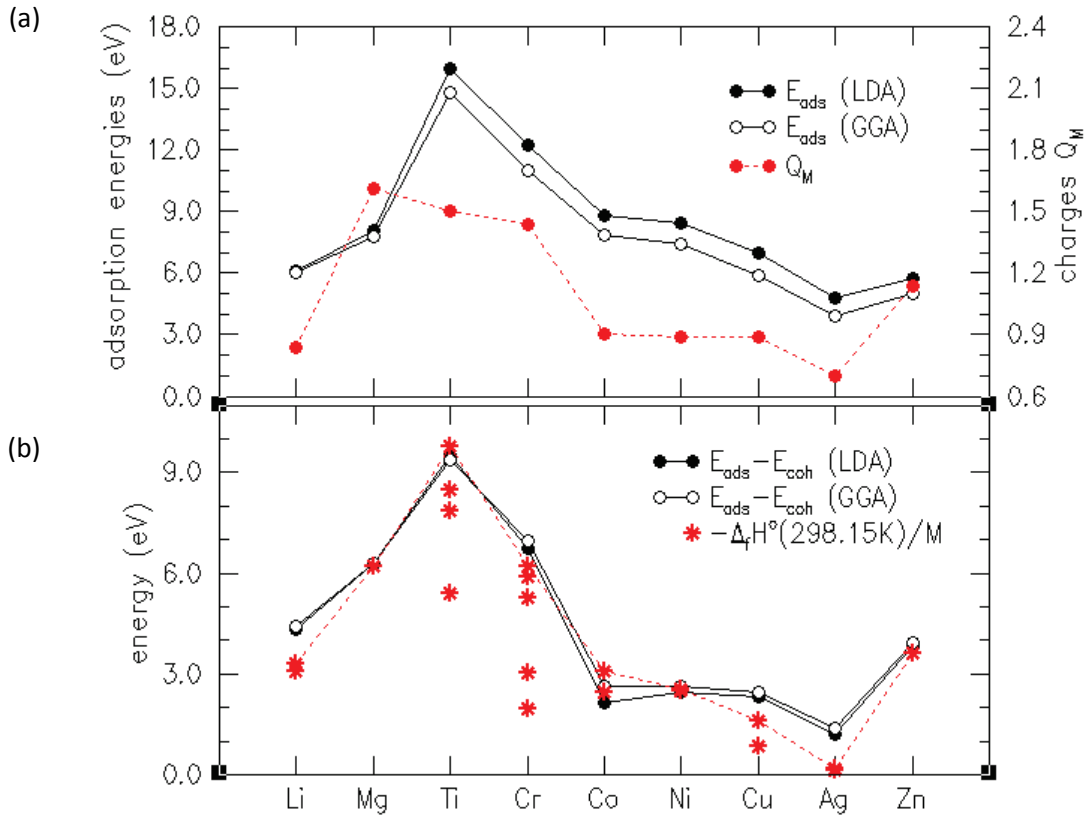


Figure 6.24. (a) Evolutions des énergies d'adsorption et des charges des métaux sur une surface polaire (3O). (b) Enthalpie expérimentale de formation d'oxyde comparée à la différence E_{ads}-E_{coh} pour la série de métaux.

D'après le *tableau 6.6*, l'ensemble des valeurs des énergies d'adsorption et des charges est plus élevé que dans le cas de la surface stœchiométrique (Al) *(Tableau6.5)*. Cette augmentation de valeurs est associée à la présence d'un fort transfert de charges entre les métaux et le substrat. En effet, sur cette terminaison (3O), la polarité est à l'origine du transfert d'électrons vers la surface, ce qui entraine une ionisation des atomes lors de l'adsorption; les atomes métalliques ionisés viennent compenser l'excès de charge de surface. En conséquence, l'adsorption engendre la création de liaisons M-O iono-covalentes fortes, typiques pour des oxydes. Outre la présence de cet effet important de la polarité sur l'augmentation des valeurs d'énergies d'adsorption, les tendances d'évolution des énergies et des charges, d'après le diagramme de la *figure 6.24.a*, sont globalement similaires à celles décrites pour la surface neutre (Al) *(Figure6.23.a)*, à savoir, une diminution de Ti à Zn. Cependant, il faut relever la différence majeure de comportement du zinc par rapport à la surface neutre (Al), qui se détache de cette tendance globale de décroissance de Ti à Ag, en affichant des valeurs d'énergie d'adsorption proches de celles des métaux le précédant dans la

série, et une charge plus importante. Cette remontée de l'énergie d'adsorption et des valeurs de charges est due au fait qu'il est très énergétiquement favorable pour ce dernier de céder deux électrons plutôt que de maintenir une couche 4s à moitié remplie. Comme pour la surface neutre (Al), les énergies d'adsorption de Li à Mg sont comparables à celles des métaux du milieu de la série de transition *(Tableau 6.6)*.

Au vue de la création de liaisons métal-oxyde fortes, l'enthalpie de formation de l'oxyde correspondant peut servir de guide pour rationaliser la force d'interaction avec le substrat. La *figure 6.24.b* représente pour chaque élément, les enthalpies de formation (par rapport au métal volumique et O_2) des différents oxydes associés ainsi que la différence entre les énergies d'adsorption et de cohésion calculées. Effectivement, l'évolution de E_{ads}-E_{coh} suit la même tendance que l'enthalpie de formation des oxydes avec des valeurs énergétiques proches. La particularité du zinc est d'autant plus visible dans cette représentation ; les valeurs raugmentent et deviennent proches voire supérieures à celles du cobalt. L'argent marque ici le minium d'énergie de formation du fait de sa très faible affinité avec l'oxygène (AgO = -30,6 kJ/mol).

En résumé, l'enthalpie de formation de l'oxyde joue un rôle d'indicateur sur la force d'interaction entre le métal et la surface polaire (3O). Qualitativement, l'évolution de cette énergie en fonction des éléments considérés est corrélée avec l'énergie d'adsorption. Le titane expose une nouvelle fois la plus forte interaction avec le substrat.

6.4.2 Adsorption sur des surfaces hydroxylées

La suite de l'étude se focalise à présent sur l'adsorption d'ad-atomes sur des surfaces polaire (3O) et neutre (Al) respectivement hydrogénées et hydroxylées. Comme montré aux paragraphes [6.3.1] et [6.3.2], plusieurs configurations sont possibles suivant le taux de recouvrement en groupements hydroxyles. Les valeurs présentées dans le *tableau 6.7* correspondent à des configurations qui permettent, en considérant l'état d'oxydation du métal, de restaurer la neutralité de charge de surface. Une nouvelle fois, seules les configurations apparaissant dans le diagramme de stabilité thermodynamique sont présentées :

- Pour Li et Ag les configurations(Al)OHM et (3O)H_2M ont été choisies. Les degrés d'oxydation formels des métaux étant +1.
- Pour Mg, Co, Ni, Cu, Zn les configurations(Al)O$HM_{0,5}$ et (3O)HM ont été considérées. Ces éléments acceptent des états d'oxydation de +2.

- Pour Ti et Cr, les calculs ont révélé une plus grande stabilité pour les configurations $Al(OH)M_{0,5}$ affichant une charge +2 sur le métal. Pour les surfaces polaires, c'est la configuration (3O)HM qui a été retenue avec l'hydrogène lié aux adatomes de Ti et Cr. Cet hydrogène joue alors le rôle d'accepteur d'électrons ce qui permet l'accroissement de la charge des atomes de Ti et Cr pour atteindre un degré d'oxydation formel plus favorable de +4.

E_{ads} LDA (eV)	**Li**	**Mg**	**Ti**	**Cr**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Ag**	**Zn**
(Al)OHxMy	6,56	9,71	12,49	8,84	9,52	9,06	7,48	4,49	6,82
QM	+0,86	+1,64	+1,30	+1,19	+1,10	+1,02	+0,97	+0,58	+1,23
(3O)HxMy	6,03	8,58	13,70	9,42	8,99	8,41	6,98	3,16	6,42
QM	+0,84	+1,47	+1,78	+1,48	+1,00	+0,93	+0,95	+0,55	+1,22

Tableau 6.7. Compilations des valeurs des énergies d'adsorption E_{ads} (eV/atome) (LDA) et des charges (LDA) pour la série des métaux sur des surfaces d'α-Al_2O_3(0001) : (3O) hydrogénée et (Al) hydroxylée.

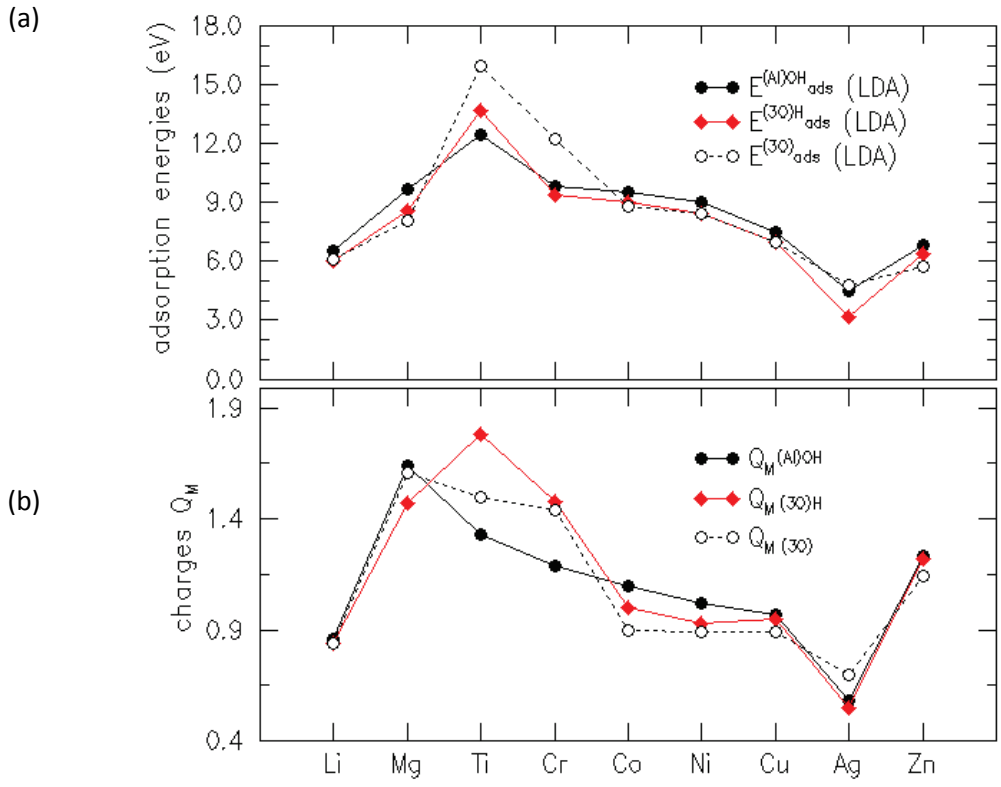


Figure 6.25. Evolutions (a) des énergies d'adsorption E_{ads} (eV/atome) (LDA) et (b) des charges, des différents métaux sur une surface polaire (3O) sèche, une surface stœchiométrique (Al) hydroxylée et une surface polaire (3O) hydrogénée.

Le *tableau 6.7* compile les énergies d'adsorption pour les différents éléments sur des surfaces (Al) hydroxylées et sur des surfaces (3O) hydrogénées. La *figure 6.25.a* présente l'évolution des énergies d'adsorption sur des surfaces stœchiométriques hydroxylées, $(Al)OH_xM_y$, sur des surfaces anioniques hydrogénés $(3O)H_xM_y$ et, pour référence, sur des surfaces nues $(3O)M_y$, en fonction des métaux. L'évolution des charges est présentée *figure 6.25.b*. Pour des raisons de clarté, les courbes ne sont tracées que pour l'approximation LDA. Globalement, les évolutions des énergies d'adsorption dépendent peu de la surface considérée ; une décroissance s'opère de Ti à Zn avec une légère remontée au niveau du zinc *(Figure 6.25.a)*. De l'autre côté, une nouvelle fois, les énergies de Li à Mg sont similaires à celles des métaux du milieu de la série de transition. Dans l'ensemble, les différences de valeurs entre les énergies d'adsorption, pour un métal donné, sont faibles : $E_{ads}^{(Al)OH} \simeq E_{ads}^{(3O)H} \simeq E_{ads}^{(3O)}$. Il en est de même pour les valeurs de charges qui sont cohérentes avec les mêmes états d'oxydation développés sur chacune des surfaces afin de respecter la neutralité de charge *(Figure 6.25.b)*. En effet, c'est avant tout la présence d'un excès de charges, résultant de la polarité de la terminaison ou de l'hydroxylation de surface, qui pilote les caractéristiques de l'adsorption.

Pour les éléments Ti et Cr, une différence des énergies d'adsorption est marquée entre la surface nue (3O) et les surfaces hydroxylées *(Figure 6.25)*. Cette énergie est plus grande dans le cas des surfaces nues (3O), même si la charge est plus importante pour une surface $(3O)H_xM_y$. Ces différences d'évolution de la charge pour Ti et Cr sont dues à la formation d'une liaison M-H sur la surface $(3O)H_xM_y$. Pour ces derniers, la présence d'hydroxyles diminue l'interaction avec le substrat par rapport à la surface polaire sèche (3O), ce qui est probablement dû à une moindre stabilité des hydroxydes alors formés.

Finalement, si l'hydroxylation de la surface polaire (3O) a peu d'impact sur l'évolution de l'énergie d'adsorption, l'hydroxylation des surfaces non polaires (Al) permet quant à elle une augmentation significative de ces énergies par rapport à ces mêmes surfaces sèches. Cette évolution est systématiquement corrélée à une augmentation du transfert d'électrons entre le substrat et le métal qui s'accompagne de l'ionisation des adatomes et la formation d'(hydr)oxydes de surface. En conséquence, la réactivité d'une terminaison neutre hydroxylée est similaire à celle d'une terminaison polaire (3O). L'augmentation de l'énergie d'adsorption est particulièrement marquée dans le cas du zinc pour lequel elle est de plus de 6 eV (de 0,57 eV à 6,82 eV). Cet effet de l'hydroxylation de la surface stœchiométrique sur l'augmentation de l'énergie d'adsorption a déjà été mis en évidence en ce qui concerne le cobalt et le cuivre [Niu2000], [Kelber2000], [Chambers2002]. Chambers [Chambers2002] a montré par

simulation numérique *ab initio* et expérimentalement que le cobalt était capable de remplacer les atomes d'hydrogènes des groupements OH de surface selon la réaction exothermique :

$$Co^0 + 2OH^- \rightarrow 2O^{2-} + Co^{2+} + H_2 \qquad \textit{Eq.(6.1)}$$

Il est suggéré que la couche métallique croît ensuite de façon bidimensionnelle.

En accord avec ces études, les résultats théoriques obtenus pour le zinc indiquent que l'hydroxylation d'une surface stœchiométrique favorise la mouillabilité de l'alumine par le zinc.

6.4.3 Domaines de stabilité

Les diagrammes présentant la stabilité relative des différentes configurations en fonction des potentiels chimiques $\Delta\mu_O$ et$\Delta\mu_H$ ont été tracés pour tous les éléments. L'allure générale est similaire à celle déjà développée dans le cas du zinc [6.3.3] *(Figure 6.26)*:

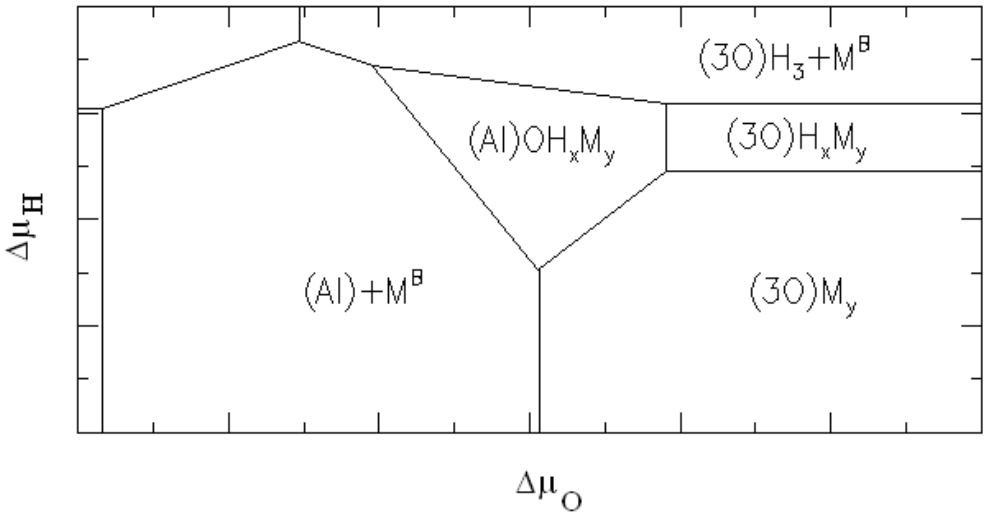


Figure 6.26. Diagramme schématique faisant apparaitre les configurations les plus stables des métaux M adsorbés sur les terminaisons d'α-Al_2O_3(0001) en fonction des potentiels chimiques oxygène et hydrogène $\Delta\mu_O$ et $\Delta\mu_H$.

Il s'agit de se concentrer sur trois configurations intéressantes au vue de leur interaction métal-alumine renforcée par rapport à (Al)+M^B. On retrouve :

- (3O)M_y : la surface polaire compensée par l'adsorption d'un métal qui s'ionise.
- (Al)OH_xM_y : la surface neutre hydroxylée dont l'excès de charge apportée par les groupements hydroxyles est compensée par l'ionisation des atomes métalliques.

- $(3O)H_xM_y$: La polarité est compensée par l'adsorption commune d'hydrogène et du métal.

Ainsi, les configurations $(3O)H_3+M^B$, $(2Al)+M^B$ et $(2Al)H_3+M^B$ pour lesquelles l'interaction métal-alumine est plus faible ne seront pas développées davantage. Il faut souligner qu'en fonction de l'élément considéré, les positions et les tailles des domaines de stabilité des différentes configurations varient *(Figure 6.27)*.

- A faible potentiel chimique $\Delta\mu_H$, une frontière délimite les domaines de stabilité entre les configurations $(Al)+M^B$ et (3O)My. Cette transition dépend uniquement du potentiel $\Delta\mu_O$. Elle est pilotée par la différence entre l'énergie d'adsorption du métal sur une surface polaire (3O) E_{ads}^{3O} et l'énergie de cohésion du métal E_{coh}^{metal}, caractéristique pour les agrégats métalliques faiblement liés à la surface neutre (Al). Elle est alors directement pilotée par la valeur de l'enthalpie de formation de l'oxyde. La *figure 6.27* exposant les diagrammes de stabilité pour Cu, Ag, Zn, Ti permet d'apprécier ce déplacement de frontière.
- A fort potentiel oxygène, des transitions successives ont lieu entre les domaines $(3O)M_y \rightarrow (3O)H_xM_y \rightarrow (3O)H_3+M^B$ en fonction de $\Delta\mu_H$. Ces transitions, pour l'ensemble des métaux, résultent d'une compétition de stabilité d'une surface polaire par des atomes d'hydrogène ou par ionisation du métal. Seul le zinc présente l'originalité de la configuration mixte $(3O)H_xM_y$. Ceci s'explique par la forte affinité du zinc avec l'oxygène et sa faible énergie de cohésion qui le rendent compétitif avec l'hydrogène au niveau de la compensation de polarité de surface.
- Enfin, la configuration d'une surface stœchiométrique hydroxylée en interaction avec un métal $(Al)OH_xM_y$ se situe à l'intersection des domaines $(Al)+M^B$, $(3O)M_y$ et $(3O)H_3+M^B$. La stabilité de cette configuration peut être estimée par la différence d'énergie d'adsorption entre $E_{ads}^{(Al)OH}$ et E_{ads}^{3O}. Le domaine de stabilité de cette configuration est particulièrement étendu pour le zinc et plus restreint pour les autres métaux *(Figure 6.27)*. A noter que dans les cas du titane et du chrome, cette phase n'apparaît pas ; l'énergie d'adsorption sur une surface (3O) est bien supérieure à celle de la surface hydroxylée.

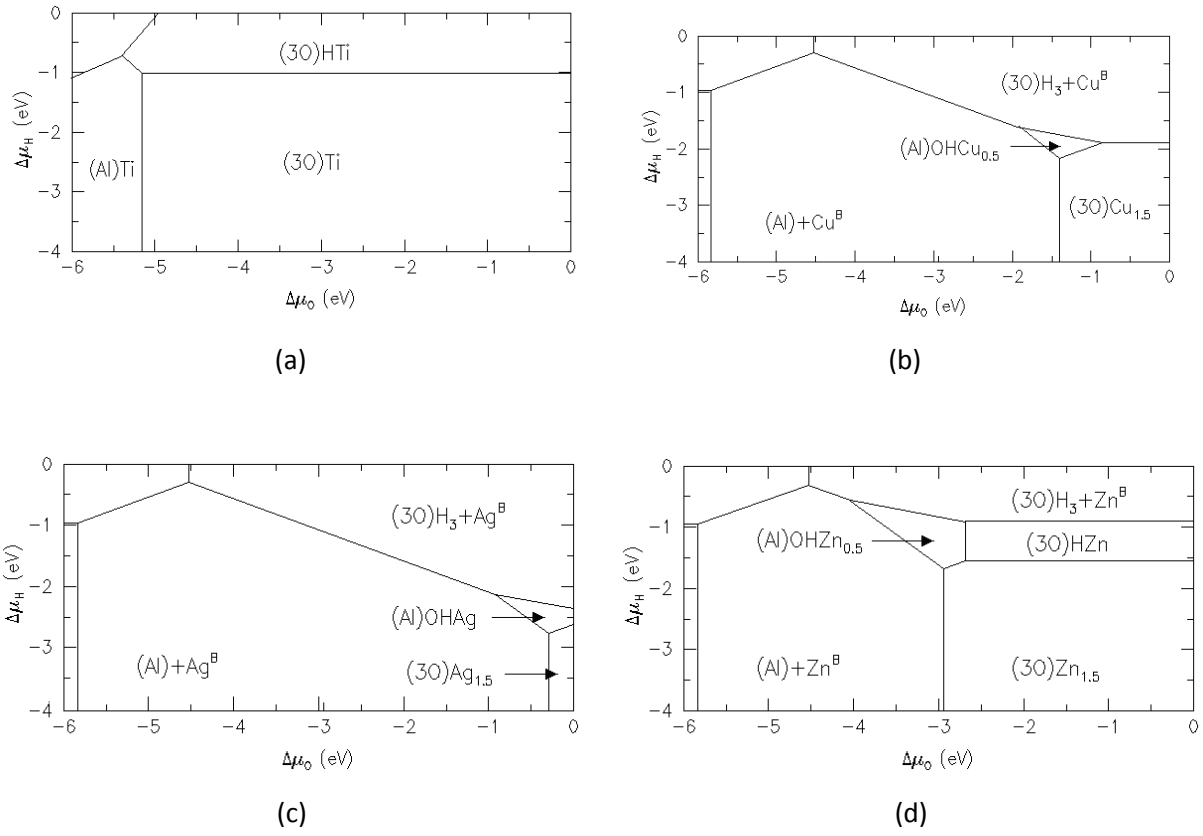


Figure 6.27. Diagramme faisant apparaître les configurations les plus stables de différents métaux M = (a) Ti ; (b) Cu ; (c) Ag ; (d) Zn adsorbés sur α-Al_2O_3(0001) en fonction des potentiels chimiques oxygène et hydrogène $\Delta\mu_O$ et $\Delta\mu_H$.

En résumé, les résultats ont permis de comparer les comportements d'adsorption de différents métaux en regard d'une surface d'α-alumine (0001) en fonction de la nature du plan terminal et de l'hydroxylation. Sur une surface neutre, l'électronégativité propre à chaque élément pilote l'évolution de l'adsorption. Malgré une électronégativité plus faible que celles des métaux du milieu de la série de transition, le zinc montre la plus faible énergie d'adsorption du fait du remplissage total de sa couche 4s. A l'opposé le titane se montre le plus réactif. Dans l'ensemble, les transferts de charges avec le substrat restent limités et les énergies d'adsorption modérées. A l'inverse, sur des surfaces polaires (3O), tous les atomes adsorbés sont ionisés et les valeurs d'énergies d'adsorption sont bien plus fortes que celles obtenues pour des surfaces neutres. Dans ce cas, l'enthalpie de formation de l'oxyde est un bon indicateur de l'énergie d'adsorption. Le titane présente une nouvelle fois la plus grande valeur. Le zinc marque sa différence de comportement en se détachant de la tendance décroissante de l'énergie d'adsorption le long de la série de transition et en affichant un gain important d'énergie par rapport à la surface neutre. Cette tendance est conservée lors de

l'hydroxylation d'une surface neutre qui permet d'augmenter considérablement les énergies d'adsorption des différents métaux par rapport à celles obtenues pour la même surface sèche. Les atomes sont ionisés, les transferts de charges sont plus importants et les énergies d'atomes sont similaires à celles d'une surface polaire (3O). Là encore, c'est la condition de neutralité de surface qui pilote la force de l'adsorption. L'hydrogénation d'une surface polaire (3O) n'entraîne pas d'amélioration de l'énergie d'adsorption par rapport à la même surface sèche.

Enfin, les tracés des diagrammes de stabilité des surfaces d'alumine en interaction avec des métaux, en fonction des potentiels $\Delta\mu_H$ et $\Delta\mu O$, peuvent rationnaliser directement les tendances dégagées par les évolutions des énergies d'adsorption. Le zinc se détachant des autres métaux par la présence d'une configuration mixte Zn/hydrogène pour une surface anionique.

6.5 Des atomes isolés aux interfaces

D'après les résultats obtenus concernant l'adsorption de zinc, à faible taux de couverture, sur l'α-alumine (0001), il apparaît clairement que l'interaction avec la surface stœchiométrique (Al) est très faible. A l'inverse, l'adsorption est considérablement renforcée lorsque la surface d'alumine présente un excès de charges. A cet effet, en fonction des conditions environnementales (potentiels chimiques $\Delta\mu_O$ et $\Delta\mu_H$), deux mécanismes ont été identifiés en terme de stabilité thermodynamique: (i) une sous-stœchiométrie surfacique en Al, telle que présente sur la terminaison polaire (3O), (ii) un excès de groupements hydroxyles de surface, issus de la dissociation de l'eau. Ce deuxième mécanisme peut être opérationnel aussi bien sur les terminaisons polaires et non-polaires de l'alumine, en fonction de conditions thermodynamiques appropriées.

Dans un deuxième temps, cette première partie, assimilée à la simulation du premier stade de la croissance, a été élargie à l'étude des caractéristiques d'adsorption de divers métaux, afin d'identifier les éléments dont l'interaction avec l'alumine est particulièrement forte. Les calculs ont permis de mettre en évidence la singularité du titane qui affiche, comparé aux autres métaux considérés, les plus fortes interactions avec l'alumine et dont l'énergie d'adsorption reste conséquente, même envers une surface stœchiométrique sèche (Al).

Désormais, il s'agit d'étendre ce travail à l'échelle des interfaces, en dépassant les premiers stades de croissance, afin d'étudier le comportement de l'adhésion entre des matériaux massifs. Cette approche modèle, se focalise sur les caractéristiques de résistance à la séparation d'interface, en relayant au second plan, les aspects de stabilité thermodynamique des configurations. L'objectif consiste à localiser la zone fragile de l'interface, siège d'une éventuelle séparation, à partir de profils d'énergie de séparation, obtenus en considérant la cassure entre les deux matériaux au niveau de différentes zones. L'aspect cinétique de la rupture est alors négligé ; les barrières énergétiques et les éventuelles configurations intermédiaires n'interviennent pas.

Tout d'abord, cette étude s'attache à confirmer que les tendances des comportements d'interaction Zn/alumine, dégagées par l'analyse des énergies d'adsorption d'atomes isolés sur les terminaisons polaire (3O) et neutre (Al), se retrouvent dans le cadre des énergies de séparation d'interfaces. Le cas des surfaces hydroxylées n'est pas étudié explicitement, dans l'hypothèse où les groupements hydroxyles de surface sont susceptibles de migrer de l'interface lors du dépôt. Toutefois, le comportement d'interface d'une surface hydroxylée peut s'apparenter à celui de la terminaison polaire, (3O) sèche, au vu des tendances d'adsorption dégagées précédemment [6.4].

Ensuite, afin de renforcer la résistance à la séparation des interfaces Zn/alumine, il apparaît judicieux de modifier cette zone interfaciale par l'ajout d'une couche intermédiaire de titane. En effet, les calculs effectués, dans le cadre des atomes isolés, suggèrent qu'un enrichissement de l'interface en titane pourrait effectivement produire un gain considérable de l'adhésion. Dans l'étude préliminaire qui suit, la formation d'alliage d'interface ou d'oxyde mixte ne sera pas abordée.

6.5.1 Préliminaires: Construction de l'interface

Avant de lancer les calculs de simulation d'interfaces, il est nécessaire de cadrer l'environnement de travail. Tous les paramètres de calculs utilisés jusque-là sont conservés et le maillage en k-points reste en 8x8x1. L'ensemble des simulations est effectué selon la seule approximation GGA. Pour cette étude d'interfaces, la super-cellule est représentée par une superstructure [zinc / alumine] avec deux interfaces équivalentes *(Figure 6.28)*. Il faut cependant remarquer que les mailles alumine et zinc, bien que de même type hexagonale compacte, présentent un fort désaccord de paramètres de maille :

$$a_{Al_2O_3} = 4{,}7 \text{ Å} \;\; et \;\; a_{Zn} = 2{,}7 \text{ Å}$$

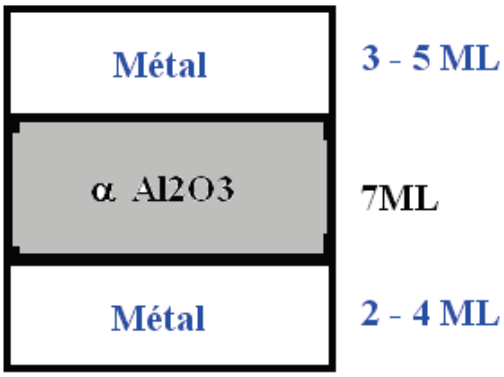


Figure 6.28. Schéma modèle d'une superstructure [zinc / alumine]. Le nombre de couches atomiques composants chaque matériau assure un comportement volumique adéquat.

Une simple coïncidence de ces mailles entrainerait la considération d'une cellule de paramètre de maille : a ≃ 4 x $a_{Al_2O_3}$ ≃ 7 x a_{Zn}. Cette solution serait trop coûteuse en temps de calcul du fait du grand nombre d'atomes à considérer. Une cellule de coïncidence alternative, plus petite peut être obtenue à partir de la cellule $(\sqrt{3} * \sqrt{3})\ R30°$ du zinc. Ainsi on obtient a = $a_{Al_2O_3}$ = $\sqrt{3}a_{Zn}$. Cette coïncidence entre le zinc et l'alumine n'entraîne qu'une dilation latérale du zinc de seulement de 2% par rapport à son paramètre volumique. Les calculs préliminaires de la partie [3.4.2] ont montré que, pour l'alumine, une épaisseur de 6 unités (Al_2O_3) était suffisante pour garantir un comportement volumique au cœur du « slab ». Pour le métal, 5 à 9 monocouches ont été testées. Ces épaisseurs suffisent à retrouver des caractéristiques volumiques en leur cœur.

6.5.2 Des énergies d'adsorption aux énergies de séparation

Dans cette partie, la notion d'adhésion est introduite. Elle peut être approximée par l'énergie de séparation qui correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour séparer la superstructure en deux :

$$E_{sep\ A/B} = -(E^{A+B}_{super-structure} - E^{A}_{slab} - E^{B}_{slab})/2 \qquad \textit{Eq.(6.2)}$$

A et B représentent des matériaux massifs et la présence du facteur 2 tient compte des deux interfaces développées par cellule unité.

	$E_{adsorption}$(eV/Zn)	$E_{séparation}$(eV/Zn)
Terminaison (Al)	0,20	0,14
Terminaison (3O)	5,73	2,33

Tableau 6.7. Compilation des énergies d'adsorption (eV/Zn) et de séparation (eV/Zn) du zinc en interaction avec des surfaces polaires (3O) et neutre (Al) (GGA).

Le *tableau 6.7* répertorie les énergies de séparation et d'adsorption (en GGA) par atome de zinc en interaction avec l'α-alumine (0001), en fonction de la terminaison de l'alumine considérée (Al) et (3O). Les deux énergies affichent les mêmes tendances d'évolution ; elles sont plus élevées dans le cas de la surface polaire (3O). A l'opposé, une terminaison non polaire (Al) engendre une faible interaction avec le zinc. D'autre part, les énergies d'adsorption sont plus élevées que les énergies de séparation ; en effet, pour les configurations d'interfaces, le nombre de liaisons Zn-Zn est plus important ce qui diminue les interactions du zinc avec le substrat.

Au vu de la valeur de l'énergie de surface du zinc calculée, γ = 0,144 eV/Zn et de la valeur de l'énergie de séparation, σ = 0,138 eV/Zn à l'interface Zinc/(Al) alumine, il est possible de remonter à la valeur de l'angle de contact formé par le zinc sur l'alumine, à l'aide de la formule de Young Dupré :

$$\cos\theta = \frac{\sigma}{\gamma} - 1 \qquad \textit{Eq.(6.3)}$$

Le calcul donne une valeur d'angle d'environ 90° ce qui correspond à un mouillage faible. Par conséquence, le zinc sur une terminaison non polaire (Al) d'alumine est plus énergétiquement favorable à former des agrégats métalliques plutôt qu'un film 2D. Ce résultat confirme les tendances de mouillage jusqu'à lors développées à partir des différences entre les énergies de cohésion et d'adsorption.

6.5.3 Identification de la zone de séparation

Il est intéressant d'étudier le profil de séparation à l'interface zinc / alumine afin d'identifier la zone fragile ; la plus favorable à la séparation. Il s'agit de comparer les énergies de séparation obtenues à différentes zones.

La *figure 6.29* représente pour les deux terminaisons (3O) et (Al) les différentes zones de séparation étudiées :

(i) la zone 1 correspond à une cassure directement à l'interface Zn// alumine ;

(ii) la zone 2 équivaut à une séparation entre le zinc et l'alumine recouverte d'une monocouche de zinc : Zn// Zn/Al_2O_3 ;

(iii) la zone 3 identifie la division à l'interface du zinc et d'une alumine recouverte par deux monocouches de zinc : Zn// 2Zn/ Al_2O_3.

Enfin deux zones extrêmes sont considérées : une cassure faite au cœur du zinc et une autre dans le volume d'alumine. Le *tableau 6.8* compile les valeurs des énergies de séparation par interface aux différentes zones en fonction des terminaisons de surface de l'alumine.

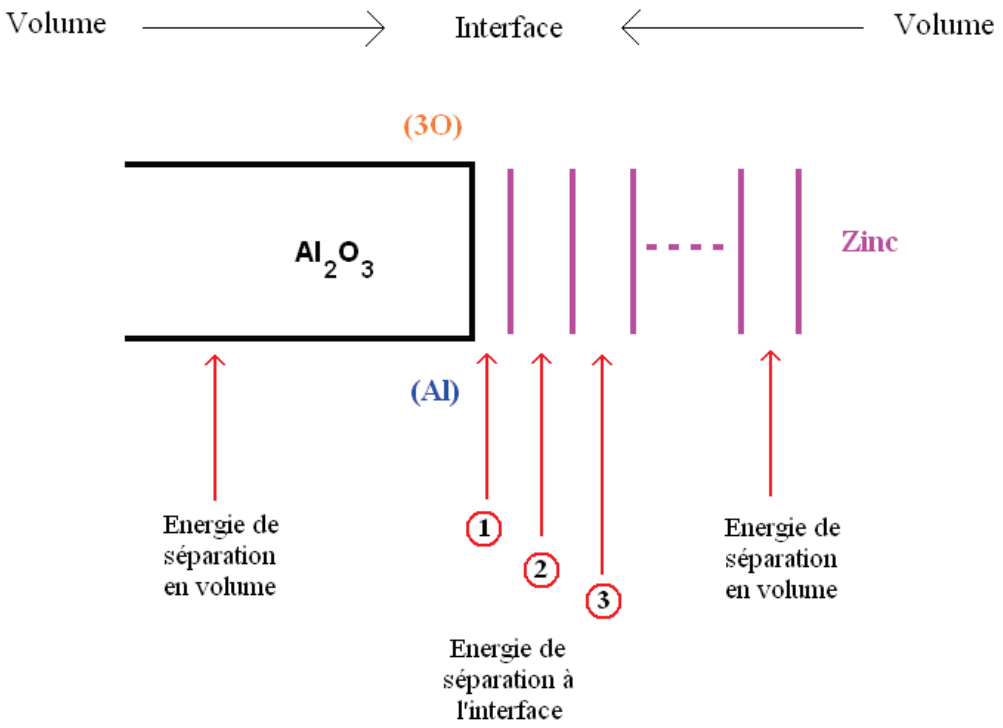


Figure 6.29. Schéma représentatif de l'interface zinc /alumine et des zones de cassures à partir desquelles sont extraites les énergies de séparation. Les deux terminaisons de l'alumine sont étudiées : (3O) polaire et (Al) neutre.

E_{sep} (eV)	Al_2O_3	1	2	3	Zn
Interface (Al)	4,01	0,41	1,02	0,84	0,92
Interface (3O)	4,01	6,99	1,02	0,95	0,92

Tableau 6.8. Compilation des énergies de séparation (GGA) par cellule d'interface en fonction de la terminaison de l'alumine et de la zone de cassure.

Pour la terminaison (Al), l'évolution du profil est non monotone *(Tableau 6.8)*. Le minimum se situe d'entrée à l'interface zinc// alumine (0,41 eV) avec une valeur d'énergie de séparation bien inférieure aussi bien à celle du zinc en son volume (0,92 eV) que de l'alumine (4,01 eV). Au niveau d'une monocouche de zinc déposée, l'énergie augmente jusqu'à 1,02 eV puis redescend à 0,84 eV pour 2 monocouches. La remontée d'énergie pour la zone 2 est due au fait qu'avec une seule monocouche, l'adhésion est renforcée par une contraction des liaisons zinc-zinc et d'une perte de coordinence. L'ensemble de ces valeurs montre clairement que le point fragile se situe directement à l'interface zinc // alumine. La formation d'un agrégat non mouillant de zinc métallique est attendue d'après le rapprochement avec la formule de Young-Dupré.

La terminaison polaire (3O), présente un profil de séparation différent par rapport à la surface (Al). L'énergie de séparation diminue brutalement entre la zone 1 d'interface (6,98 eV) et les autres zones de cassure qui s'effectuent plus loin de l'interface où l'énergie atteint celle retrouvée au cœur du zinc (0,92 eV) *(Tableau 6.8)*. L'interface apparait, dans ce cas, comme une zone de forte interaction avec le substrat ; le zinc vient restaurer la neutralité de charge de surface. Une fois la polarité de surface compensée, la terminaison (3O) devient moins réactive (zone 2). Ainsi, à partir d'une monocouche de zinc déposée, les énergies de séparation deviennent similaires à celles observées pour la surface (Al). Cette forte baisse de l'énergie indique que le point faible se situe au niveau du zinc ; c'est l'énergie de cohésion du zinc qui pilote la force d'adhésion de la suite du dépôt.

L'objectif d'amélioration de la force d'adhésion à l'interface zinc// alumine prend sens dans la considération de la surface (Al) pour laquelle la région interfaciale constitue la zone de séparation. Les résultats des calculs concernant les énergies d'adsorption de différents métaux sur la surface (Al) de l'alumine [6.4], suggèrent qu'un enrichissement de l'interface en titane, peut entrainer un gain considérable d'adhésion.

6.5.4 Influence d'une couche interfaciale de titane sur le profil d'énergie de séparation

Désormais, l'étude porte sur l'influence de la présence d'une couche interfaciale de titane sur l'adhésion à l'interface Zn//(Al) alumine. Les résultats présentés font intervenir une monocouche de titane à l'interface. Des simulations faites pour 2 et 3 monocouches de Ti

n’ont pas révélé de changement significatif des tendances d’évolution des énergies de séparation.

La *figure 6.30* représente pour la terminaison (Al), enrichie d’une monocouche de titane, les différentes zones de séparation étudiées :

(i) La zone 1 correspond à une cassure directement à l’interface Zn/Ti// Al_2O_3.

(ii) La zone 2 équivaut à une séparation entre le zinc et l’alumine recouverte d‘une monocouche de titane : Zn// Ti/Al_2O_3.

(iii) La zone 3 identifie la division au sein du zinc au niveau de l’interface: Zn// Zn/Ti/Al_2O_3.

(iv) la zone 4 indique une séparation entre le zinc et deux monocouches au contact du titane : Zn// 2Zn/Ti/Al_2O_3.

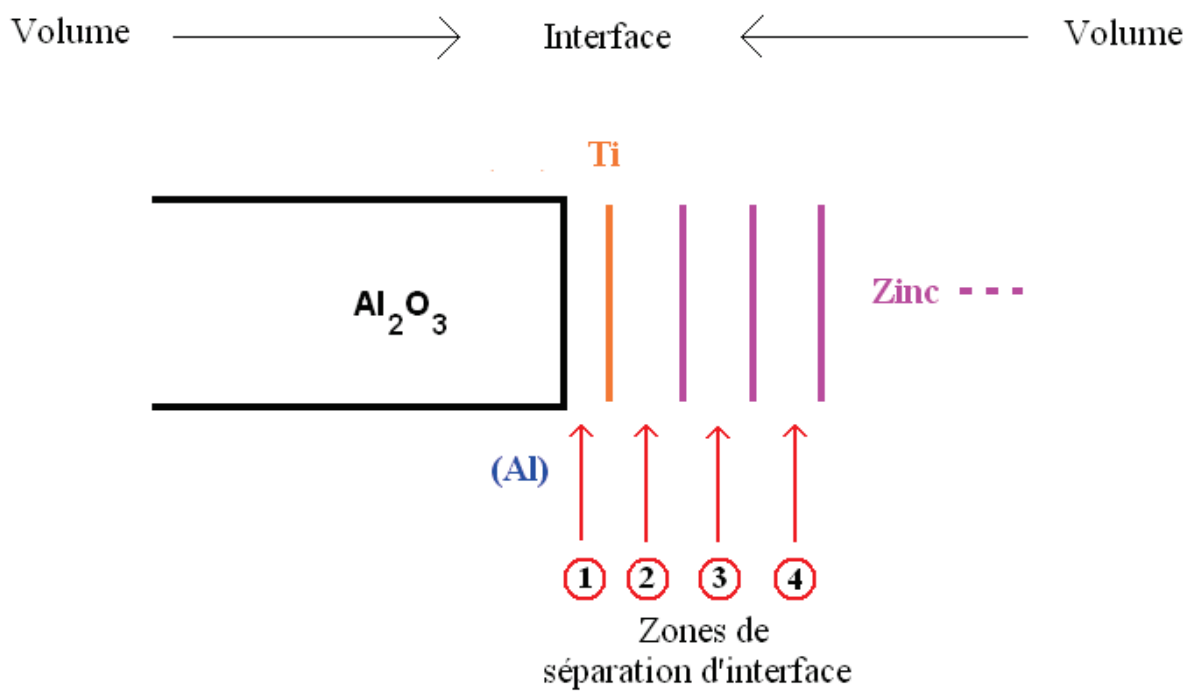


Figure 6.30. Schéma représentatif de l’interface zinc / (Al)-alumine enrichie d’une monocouche de titane. Plusieurs zones de cassures à partir desquelles sont extraites les énergies de séparation sont étudiées.

E_{sep} Zn/Al_2O_3(eV)	1	2	3	4	Zn
Zn/Ti/(Al)	3,00	2,96	1,50	1,06	0,92
Zn/(Al)	0,41	1,02	0,84	-	0,92

Tableau 6.9. Compilation des énergies de séparation (GGA) par cellule d'interface en fonction de la zone de cassure choisie.

Le *tableau 6.9* compile les valeurs des énergies de séparation par interface aux différentes zones. La valeur énergétique de la zone de cassure faite au cœur du zinc ainsi que le report des résultats portant sur l'interface Zn// (Al) Al_2O_3 en absence de titane sont ajoutés comme référence. En présence de titane, l'énergie de séparation d'interface est grandement améliorée. La valeur de 3 eV est nettement supérieure aux 0,41 eV obtenus précédemment. L'interface Zn// Al_2O_3 n'apparaît plus comme la zone fragile, propice à la rupture. Les valeurs d'énergie de séparation diminuent au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface passant de 3 eV à 0,92 eV. L'énergie de séparation de la zone 2, Zn// Ti/Al_2O_3, montre une bonne adhésion du zinc sur le titane *(Tableau 6.8)*. Tout comme pour les surfaces polaires (3O), c'est au cœur du zinc que la zone de cassure prend place.

En conclusion, les tendances de comportement Zn // Al_2O_3 développées à partir des énergies d'adsorption et des énergies de séparation se rejoignent. Une surface polaire (3O) affiche une grande réactivité vis-à-vis du zinc. La zone de séparation se localise au sein du zinc. L'énergie de cohésion du zinc est le facteur limitant de de la résistance à l'interface. Par opposition, le zinc n'adhère pas à une surface neutre (Al) pour laquelle la zone de séparation se situe clairement au niveau de l'interface Zn//Al_2O_3. Dans ce cas, l'ajout d'une couche interfaciale de titane permet d'améliorer grandement la force d'adhésion d'interface. D'une part, le titane interagit fortement avec l'alumine [6.4] et d'autre part, l'énergie de séparation zinc/Ti est plus élevée que celle qui prend place au cœur du zinc.

6.6 Conclusion

Les résultats des simulations *ab initio* (LDA et GGA) ont permis de décrire dans un premier temps l'interaction du zinc avec une surface d'α-alumine (0001) en fonction de la nature du plan terminal pouvant présenter un caractère polaire.

Une terminaison polaire (3O) engendre un fort transfert de charges entre le zinc et la surface ce qui conduit à l'ionisation du zinc qui expose une charge similaire à celle trouvée dans ZnO wurtzite. La compensation de polarité des surfaces polaires par l'adsorption du zinc permet d'abaisser grandement leurs énergies de surface. A l'opposé, le zinc conserve sa nature métallique en regard d'une surface neutre et montre une très faible énergie d'adsorption privilégiant la formation d'un agrégat métallique.

Ces tendances d'adsorption du zinc se retrouvent dans le cas modèle d'une γ-alumine (100). Ces similitudes valident la correspondance des comportements entre une γ-alumine et une α-alumine. Ainsi, les tendances dégagées pour cette dernière peuvent être directement transposables à l'alumine gamma.

L'hydroxylation d'une surface neutre engendre une forte augmentation de l'énergie d'adsorption du zinc. L'excès de charge, apporté par les groupements hydroxyles provoque l'ionisation du zinc et conduit à une interaction forte avec la surface. D'un autre côté, l'hydrogénation d'une surface polaire n'améliore pas l'adsorption dont les valeurs d'énergies sont similaires à celles des surfaces sèches. Ces tendances de comportement se retrouvent dans le cas des autres métaux étudiés. Toutefois, le titane, de par la grande valeur d'enthalpie de formation de ses oxydes respectifs, se détache de la série considérée en affichant les plus fortes valeurs d'énergies d'adsorption quelle que soit la terminaison de surface considérée.

L'étude des domaines de stabilité thermodynamique des différentes configurations explorées, en fonction des potentiels $\Delta\mu_H$ et $\Delta\mu_O$ met en évidence une grande plage d'existence de la configuration stœchiométrique hydroxylée en présence d'un cation $(Al)OH_xM_y$. L'hydroxylation de la surface neutre rend possible une forte adsorption du zinc au même titre que les autres métaux. Enfin le zinc se distingue des autres éléments par l'émergence d'une configuration mixte Zn/hydrogène pour une surface anionique.

L'étude des interfaces zinc / alumine a permis de confirmer les tendances d'adsorption du zinc dégagées au premier stade de croissance *i.e.* sous forme d'adatome. La zone fragile pour une surface neutre se situe directement à l'interface. Cette faible adhésion du zinc est confirmée par le calcul de l'angle de mouillage. A l'opposé, une surface polaire affiche une

forte énergie de séparation d'interface. Enfin, la présence d'une monocouche de titane à l'interface Zn /(Al)Al_2O_3 permet une nette amélioration de l'énergie de séparation et déplace la zone fragile au niveau du zinc.

En résumé, en ce qui concerne l'objectif de départ qui était de mettre à jour des voies d'amélioration de l'adsorption du zinc sur l'α-alumine (0001), en fonction de la terminaison de cette dernière, il ressort :

- Pour les premiers stades du dépôt, les calculs ont pu montrer que, bien que l'interaction avec la surface stœchiométrique soit très faible, elle peut être considérablement renforcée lorsque la surface porte un excès de charge. Deux mécanismes ont été identifiés et décrits en termes de stabilité thermodynamique, en fonction des conditions environnementales (pression, température):
  - une sous-stœchiométrie surfacique en Al, telle que présente sur la terminaison polaire (3O),
  - un excès de groupements hydroxyles de surfaces, issus de la dissociation de l'eau. Il est important de souligner que, dans les conditions thermodynamiques appropriées, ce deuxième mécanisme peut être opérationnel aussi bien sur la terminaison polaire que non-polaire de l'alumine.

- Outre la modification de l'état de charge de la surface d'alumine, l'étude des caractéristiques d'adsorption étendue aux divers métaux de transition a permis d'identifier les éléments dont l'interaction avec l'alumine est particulièrement forte. Les calculs montrent une tendance nette à l'affaiblissement progressif de l'interaction adatome-alumine le long de la première série de transition, et ceci quel que soit le caractère de la surface (polaire/non-polaire) et indépendamment de la présence de co-adsorbats (nue/hydroxylée). L'énergie d'adsorption culmine pour les adatomes de titane. En s'inspirant de ces résultats au cours d'une première approche de l'étude des caractéristiques d'adhésion aux interfaces zinc/alumine, il a été mis en évidence qu'un enrichissement de titane à l'interface augmente fortement l'adhésion du zinc sur l'alumine.

6.7 Discussion : entre théorie et expériences

La comparaison des caractéristiques de comportement du zinc mises en évidence, d'une part au moyen de l'expérience et, d'autre part, grâce à des simulations numériques, se focalise

sur le cas d'une α-alumine (0001) non reconstruite. Des points majeurs se dégagent de la comparaison.

L'expérience montre que le zinc ne s'adsorbe sur l'alumine qu'au-dessous de 220 K. Cette adsorption correspond à une énergie d'activation estimée à 0,6 eV par la méthode de Redhead. Le zinc déposé à 100 K sur l'alumine (nue ou hydroxylée) est toujours présent sous forme métallique. Ces résultats sont en bon accord avec la simulation numérique relative à l'adsorption sur une surface stœchiométrique (atome isolé dans une cellule unitaire (1x1)) qui conduit à des valeurs d'énergie d'adsorption de l'ordre de 0,6 eV (LDA) – 0,2 eV (GGA) suivant l'approximation choisie. Aucun échange de charges ne s'effectue entre le zinc qui reste métallique, et le substrat.

Lors de recuits de couches Zn/alumine et de désorptions thermiques, un changement d'état d'oxydation $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+}$ est observé au-dessus de 450-500 K. Ce processus activé prend place aussi sur une surface hydroxylée. Lors de la désorption programmée en température, l'énergie d'activation la plus élevée est obtenue après adsorption sur la surface d'alumine hydroxylée. L'hydroxylation renforce donc l'adhésion zinc-alumine. D'après une estimation de type Polanyi-Wigner l'énergie de désorption est de 1,2 eV. Le zinc oxydé est fortement lié à la surface et se désorbe vers 1300 K ; l'énergie de désorption est alors estimée à 3,9 eV. En bon accord avec cette série d'observations, la simulation numérique montre que, sur la surface hydroxylée, le zinc s'ionise en déplaçant l'hydrogène des groupements hydroxyles de surface et se lie fortement au substrat, dans des conditions de potentiels chimiques d'oxygène et d'hydrogène particulières. L'énergie d'adsorption par atome est de l'ordre de 6,8 eV (LDA) – 5,5 eV (GGA), ce qui se compare à la mesure de 3,9 eV.

Ces tendances ont été vérifiées dans le cadre de l'étude d'interface zinc/alumine. Le profil d'évolution des énergies de séparation d'interface zinc/alumine met en évidence une fracture interfaciale dans le cas d'une surface sèche stœchiométrique. A l'inverse, lorsqu'un transfert de charges s'effectue entre le substrat et le zinc, l'adhésion est renforcée. En remontant aux énergies d'interfaces et de surfaces, l'application de la formule adaptée de Young Dupré donne des angles de mouillage de l'ordre de 90° pour une surface sèche.

En résumé, expérience et théorie s'accordent sur la faible énergie d'adsorption du zinc sur une surface (1x1) et sur le mauvais mouillage à cette interface. Ce comportement peut être amélioré par l'interaction avec les groupements hydroxyles de surface conduisant à un zinc oxydé très fortement lié.

Chapitre 7

Conclusion générale

Au cours du procédé industriel de la galvanisation à chaud en continu, une bande d'acier subit un recuit de recristallisation sous atmosphère réductrice (N_2- 5% vol. H_2) avant son immersion dans le bain de zinc, afin d'acquérir une protection contre la corrosion. Les nouvelles nuances d'aciers, dits à 'haute limite élastique', présentent des teneurs élevées en éléments d'alliage, comme l'aluminium qui, lors du recuit, diffusent vers la surface et forment des îlots ou des films d'oxydes. Ces oxydes, mal mouillés par le zinc nuisent à l'adhérence du film de zinc liquide et dégradent la qualité finale du produit.

Dans ce contexte industriel, en se focalisant sur le cas modèle de l'alumine, l'objectif de cette thèse était : (i) d'une part, de caractériser un film d'oxyde de surface formé après le recuit d'alliages binaires Fe-Al modèles, (ii) d'autre part, d'explorer les voies d'amélioration d'adhésion entre le zinc et l'α-alumine (0001) et d'en dégager des comportements avec le maximum de rigueur. L'originalité de cette étude a été de s'appuyer à la fois sur la simulation numérique et l'expérience pour cerner au mieux les paramètres pertinents.

Après une revue bibliographique des paramètres influant sur le phénomène d'oxydation sélective des aciers, il s'agissait en se plaçant dans conditions industrielles de privilégier l'oxydation externe de l'aluminium contenu dans les alliages Fe-Al. Ainsi, pour différentes compositions, Fe-1,5Al et Fe-8Al, un recuit effectué à une température de 850°C et à -50°C de point de rosée, dans des conditions proches de celles industrielles, aboutit à la formation d'un film d'alumine couvrant d'environ 60 Å d'épaisseur. Pour la première fois, la cristallinité du film et sa nature ont pu être identifié sans ambiguïté. En effet, les analyses de microscopie en transmission font état d'une alumine cristalline de type gamma (γ). L'autre point dégagé au cours de cette étude concerne la variation de morphologie du film d'alumine en fonction de l'orientation du flux de gaz et de l'écrouissage de l'échantillon. En effet, lorsque le flux de gaz est concentré directement sur l'échantillon, une croissance vermiculaire des grains d'alumine est observée pour les alliages Fe-1,5Al. Cet aspect se manifeste aussi pour des alliages Fe-8Al dont les directions de polissage et de laminages sont perpendiculaires. De

l'autre côté, des conditions de recuit homogènes aboutissent, quelle que soit la composition de l'alliage et son écrouissage, à la formation de grains texturés d'alumine de 100 à 200 nm de longueur.

Ce comportement des couches d'oxydes formées sur une surface représentative de celle de l'acier montre que l'étude modèle de l'interface zinc / monocristaux d'α-alumine (0001) en fonction de la terminaison de surface est pertinente.

Premièrement, cette étude de la croissance a confirmé le faible coefficient de collage de cet élément à température ambiante. Malgré la contrainte de travail à basse température (100 K), l'ensemble des techniques d'analyses mis en œuvre a permis de dégager des tendances de comportement. Tout d'abord, quelle que soit l'épaisseur de zinc déposée et l'état de surface du monocristal, le zinc est présent sous forme métallique. Son état d'oxydation a été identifié à partir d'une analyse précise du profil des raies Auger $L_3M_{45}M_{45}$.

Au vu de l'ensemble des expériences menées (réflectivité UV-visible, désorption thermique), il apparait que l'état de surface du monocristal influence grandement le mouillage du zinc. Une surface (1x1) apparait plus mouillante qu'une surface reconstruite en (√31 x √31)R±9°, qui affiche un faible rendement du coefficient de collage caractéristique d'une moins bonne accommodation du zinc. Lors de la désorption thermique du dépôt à partir d'une surface (1x1), le zinc marque un changement d'état d'oxydation, passant de métallique Zn^0 à oxydé Zn^{2+} à partir d'une température seuil comprise entre 465 et 505 K. Cette espèce oxydée du zinc est très fortement liée à la surface et ne désorbe qu'au-delà de 1380 K.
L'hydroxylation des surfaces ou la présence d'un film de ZnO améliore grandement le mouillage du zinc ce qui se confirme au travers des énergies d'activation de désorption plus importantes. En effet, plus le facteur de forme des objets est élevé plus l'énergie de désorption est élevée

$$E_a^{(\sqrt{31})} < E_a^{(\sqrt{31})\,\mathrm{hydro}} \sim E_a^{(1\times1)} < E_a^{ZnO} \sim E_a^{(1\times1)\,hydro}$$

Dans le cas d'une surface (1×1) hydroxylée, on peut postuler que le zinc déplace l'hydrogène des groupements OH de surfaces à partir d'une température seuil pour former du zinc oxydé fortement lié.

La partie simulation numérique *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, a permis de déterminer, à partir de l'exploration de différentes configurations, les mécanismes responsables de la force d'adhésion à l'interface zinc/α-alumine (0001). Ainsi, il apparait que la nature du plan terminal est prépondérante quant à l'adsorption du zinc.

Pour les premiers stades du dépôt, les calculs ont confirmé dans un premier temps, la faible interaction du zinc avec la surface stœchiométrique de l'alumine. Cependant, cette interaction peut être considérablement renforcée lorsque la surface porte un excès de charge. En effet, (i) une sous stœchiométrie surfacique en Al, telle que présente la terminaison polaire riche en oxygène et (ii) un excès de groupements hydroxyles de surface, issus de la dissociation de l'eau, ont été identifiés et décrits en termes de stabilité thermodynamique, comme les deux mécanismes responsables d'une amélioration significative de l'adsorption du zinc sur le monocristal d'α-alumine (0001). Ces tendances d'adsorption du zinc se retrouvent dans le cas modèle d'une γ-alumine (100).

Dans un deuxième temps, l'étude des caractéristiques d'adsorption étendue à divers métaux de transition a mis en évidence la particularité du titane pour lequel, les énergies d'adsorption sont les plus élevées quelle que soit la surface considérée. Ce comportement est cohérent avec la large enthalpie de formation des oxydes associés au titane. Ce dernier montre aussi une importante énergie d'adsorption sur une surface stœchiométrique.

Enfin, au-delà de ces résultats sur l'adsorption des adatomes, l'analyse préliminaire de la résistance des interfaces Zn/alumine, confirme (i) la faible adhésion du zinc sur une surface d'alumine stœchiométrique mais (ii) montre clairement qu'un enrichissement de l'interface en titane augmente fortement l'adhésion du zinc sur l'alumine.

Pour poursuivre ce travail concernant l'exploration des voies d'amélioration du mouillage du zinc sur l'alumine, il serait intéressant d'un point de vue expérimental d'étudier:

- *in situ,* par la méthode de la goutte sessile, le mouillage du zinc en fonction des conditions de recuit en faisant varier le point de rosée (i.e. le taux d'hydroxylation de surface) et le flux de gaz (i.e. la morphologie du film) ; ce montage est en cours de développement au centre de recherche ArcelorMital-Maizières ;
- l'évolution du facteur de forme du zinc en fonction de la montée en température afin de tendre vers des conditions proches de celles de l'équilibre ;
- les comportements de mouillage et de désorption du zinc déposé sur une alumine en fonction de l'épaisseur et de l'état d'oxydation d'une couche de titane à l'interface.

D’un point de vue théorique, l’effet de la modification de la zone interfaciale sur le profil d’adhésion pourrait, par la suite, être exploré en considérant trois volets supplémentaires :

- la possibilité de formation d’oxyde de zinc ou d’oxyde mixte (Al,Zn)O à l’interface Zn/alumine,
- l'effet d'un enrichissement de l’interface en métal de transition et le rôle de la formation éventuelle d’un oxyde mixte et/ou alliage d'interface correspondant,
- l'effet d'un excès de charge d'interface dû à la non-stœchiométrie de l'oxyde formé à l'interface (induite par sa faible épaisseur et/ou par les contraintes interfaciales), ou encore, par un transfert d’électrons depuis le métal. L’excès de charge à l'interface peut être aussi dû aux groupements hydroxyles résiduels, reliquat de l’hydroxylation de la surface d'alumine libre.

Effets de la terminaison de l'α-alumine sur le comportement au mouillage du zinc

Le procédé de galvanisation à chaud se compose d'un recuit continu suivi d'une immersion de la bande d'acier dans un bain de zinc afin de lui conférer une protection contre la corrosion. Au cours de l'étape de recuit de recristallisation des nouveaux aciers, dits à « haute limite élastique », les éléments d'addition, tel que l'aluminium, ségrégent et diffusent en surface où ils forment des îlots voire des films superficiels qui, mal mouillés par le zinc liquide, nuisent à la qualité du produit final. Dans ce cadre, l'étude s'est attachée d'une part à caractériser l'oxydation sélective d'alliages binaires Fe-Al et d'autre part, dans le cas modèle de l'α-alumine (0001), à déterminer les effets de la terminaison de surface sur l'énergie d'adhésion du zinc, à l'aide d'une approche combinant simulations numériques *ab initio* (théorie de la fonctionnelle de la densité) et expériences sous ultra-vide (réflectivité UV-visible, photoémission et désorption thermique).

A l'issu de recuits calqués sur les conditions industrielles les alliages binaires Fe-Al (1,5 et 8% pds.) présentent en surface une couche couvrante d'γ-alumine de plusieurs nanomètres d'épaisseur. Une entrée du flux de gaz focalisée sur l'échantillon aboutit à une croissance vermiculaire des grains d'alumine alors qu'un flux de gaz homogène engendre une croissance plus structurée qui montre que l'approche modèle Zn/α-alumine (0001) est pertinente.

Les expériences faites lors de la croissance d'un film de Zn sur cristaux d'alumine à 100 K et de son recuit, ont révélé l'existence d'une température seuil (T = 465 K), d'activation de la réaction interfaciale d'oxydation du zinc, sur les surfaces (1x1). L'hydroxylation de surface ou la présence d'une couche de ZnO améliore sensiblement (i) le mouillage du zinc par rapport aux surfaces sèches et reconstruites en (√31 x √31)R±9° déficientes en oxygène ainsi que (ii) les énergies de désorption thermique qui obéissent à la hiérarchie:

$$E_a^{(\sqrt{31})} < E_a^{(\sqrt{31})\,\mathrm{hydro}} \sim E_a^{(1\times1)} < E_a^{ZnO} \sim E_a^{(1\times1)\,hydro}$$

avec des valeurs d'énergie d'adhésion comprises entre 0,8 et 1,25 eV.

Les simulations numériques faites aux premiers stades du dépôt, ont montré que, le zinc interagit faiblement avec la surface stœchiométrique (1x1), ce qui confirme l'expérience. Expérience et calcul convergent sur la valeur de ≈ 0,5 eV de l'énergie d'adsorption. Par contre, un excès de charge de surface peut considérablement renforcer l'adsorption. Deux mécanismes ont été identifiés et décrits en terme de stabilité thermodynamique, en fonction des conditions environnementales (pression, température) : (i) une sous-stœchiométrie surfacique en Al, telle que présente sur la terminaison polaire, (ii) un excès de groupements hydroxyles de surfaces, issus de la dissociation de l'eau, opérationnel aussi bien sur la terminaison polaire que non-polaire de l'alumine. En parallèle avec l'expérience, la simulation montre que le zinc est capable d'interagir fortement avec la surface en en déplaçant l'hydrogène des groupements hydroxyles de surface. L'énergie d'adsorption du zinc ainsi adsorbé, évaluée à 7 eV par le calcul, est du même ordre que la valeur expérimentale de 3,5 eV. L'étude étendue à plusieurs métaux de transition a permis d'identifier le titane comme élément montrant l'interaction la plus forte avec l'alumine et qu'un enrichissement en titane de la surface d'alumine peut fortement améliorer l'adhésion du zinc.

Effects of α-alumina termination on zinc wettability

The process of continuous hot galvanization consists in annealing and then diving a steel strip in a zinc bath to confer it a protection against corrosion. During the recrystallization annealing step of the so call “high elastic limit’ steels, the additional elements, such as aluminum, segregate and diffuse towards the surface and form oxide islands or superficial film which degrade the zinc adhesion and harm the final quality. This study attempted, on one hand to characterize the selective oxidation of binary alloys and, on the other hand, to improve adhesion at the zinc/α-Al_2O_3 (0001) interface taken as a test bed. The originality of the research program is to be based on both numerical *ab initio* simulation (density functional theory) and experiments (UV-vis reflectivity, photoemission, thermal desorption) to determine the parameters of greater relevance.

After annealing based on industrial conditions, binary alloys (1.5%- 8% wt.) are totally covered by γ-alumina layer some nanometers in thickness. Gas flow focused on the sample leads to a ‘worm’ like growth of the alumina grains while an homogeneous flow gives rise to a well- structured growth which shows the relevance of the study of Zn/α-alumina (0001).

The experiments of zinc deposition (at 100 K) on an alumina monocrystal, and its annealing, revealed the existence of an activation temperature for interfacial zinc oxidation on the (1x1) surface. The surface hydroxylation or the presence of ZnO layer improves considerably the wetting of zinc compared to dry and reconstructed (√31 x √31)R±9° surface. The thermal desorption energies follow the hierarchy:

$$E_a^{(\sqrt{31})} < E_a^{(\sqrt{31})\,\mathrm{hydro}} \sim E_a^{(1\times1)} < E_a^{ZnO} \sim E_a^{(1\times1)\,hydro}$$

with adhesion energies between 0.8 and 1.25 eV.

The numerical simulations of the early stage of deposition show that, zinc interacts weakly on a stoichiometric surface (1x1) what is in agreement with experiments. Experiment and theory converge on 0.5 eV for adhesion energy. On the other hand, an excess of surface charge can considerably reinforce the adsorption. Two mechanisms were identified and described in terms of thermodynamics stability according to the environmental conditions (pressure, temperature): (i) electron deficiency present at polar termination, such as oxygen rich (ii) an excess of surface hydroxyls groups issued from water dissociation. Interestingly, this effect is operational on both polar and non-polar terminations. In parallel with experiments, calculation shows that zinc is able to spill over the hydroxyls groups and interact strongly with the surface. Adhesion energy is 7 eV which is in a good agreement with the 3.5 eV of experimental value. Extended over the 3d transition metals series, the calculations identify titanium as the element exposing the strongest interaction with alumina. By focusing on the adhesive characteristics at the Zn/alumina interfaces, calculations show that titanium enrichment can indeed improve considerably the adhesion.

Bibliographie

[Adamo2000] C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys., 112 (2000) 2643

[Antonides1977(1)] E. Antonides, E.C. Janse, G.A. Sawatzky, Phys. Rev., B 15 (1977) 1669

[Antonides1977(2)] E. Antonides, E.C. Janse, G.A. Sawatzky, Phys. Rev., B 15 (1977) 4596

[Aksela1974] S. Aksela, J. Vayrynen, H. Aksela, Phys. Rev. Lett., 33 (1974) 1999

[Amekura2007] H. Amekura, N. Umeda, K. Kono*et al.*, Nanotechnology 18 (2007)395707

[Angeli2002] G. Angeli, H. Deinhammer, J. Faderl, *et al.*, Iron and Steel Society, (2002) 825

[Anh1997] J. Ahn, J.W. Rabalais, Surf. Sci., 388 (1997) 121

[Ahn2005] C. Ahn, "Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS" Atlas, edition Wiley-VCH Jan 3 (2005)

[Aslan2008] K. Aslan, M. Previte, Y. Zhang, *et al.*,J. Phys. Chem., C 12 (2008) 18368

[Bachelet1982] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, M. Schluter, Phys. Rev., B 26 (1982) 4199

[Born1927] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys., 87 (1927) 457

[Boys1950] S.F. Boys, Proc. Roy. Soc., (London) A 201 (1950) 125

[Backhaus-Ricoult2003] M. Backhaus-Ricoult, L. Samet, M.-F. Trichet, *et al.*,J. of Solid State Chem., 173 (2003) 172

[Bader1985] R.F.W. Bader, Acc. Chem. Res.,18 (1985) 9

[Biesinger2010] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, *et al.*,Appl. Surf. Sci., 257 (2010) 887

[Batryev1999] I. Batryev, A. Alavi, M.W. Finnis, Faraday Discuss, 114 (199) 33

[Beaufils1981] J.P. Beaufils, Y. Barbaux, J. Chem. Phys., 78 (1981) 347

[Becke1988] A. D. Becke, Phys. Rev., A 38 (1988) 3098

[Becke1993] A.D. Becke, J. Chem. Phys., 98 (1993) 1372

[Becke1996] A.D. Becke, J. Chem. Phys., 104 (1966) 1040

[Becke1997] A.D. Becke, J. Chem. Phys.,107 (1997) 8554

[Becke1999]A.D. Becke, J. Comp. Chem.,20 (199) 63

[Bedeaux1973]D. Bedeaux, J. Vlieger Physik A, 67 (1973) 55

[Bedeaux2001] D. Bedeaux, J. Vlieger, Opt. Pro.Sur., Imperial College Press, London, (2001)

[Blöchl1994] P. Blochl, Phys. Rev., B50 (1994) 17953

[Bobbert1987] P.A. Bobbert, J. Vlieger. Physica A, 147 (1987) 115

[Briggs1983] D. Briggs, M.P. Seah. John Wiley & Sons, New York, (1983)

[Bruggeman1935] D.A.G. Bruggeman, Ann.der. Phys., 24 (1935) 636

[Campbell1997] C.T. Campbell, Surf. Sci. Rep., 27 (1997) 3

[Causa1989] M. Causa, R. Dovesi, C. Pisani, Surf. Sci., 215 (1989) 259

[Ceperley1980]D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett.,45 (1980) 566

[Cesteros1999] Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, *et al.*,Chem. Mater., 11 (1999) 123

[Chambers2002] S.A. Chambers, T. Droubay, D.R. Jennison, *et al.*,Science 297 (2002) 827

[Chen2012] S. Chen « influence de l'orientation des grains de ferrite sur l'oxydation sélective de l'acier » Thèse, Ecole Centrale Paris. 2012

[Coustet1994] V. Coustet, J. Jupille, Surf. Sci., 307 (1994) 1161

[Crétinon2004] B. Crétinon, Techniques de l'Ingénieur, Traité Mesures et Contrôles, R3047 (2004) 1

[Cvijovic2006] I. Cvijovic, I. Parezanovic,M. Spiegel, Corr. Sci., 48(4) (2006) 980

[DeJong1990] A.M. DeJong, J.W. Niemantsverdriet, Surf. Sci., 233 (1990) 355

[Diawara2011] J. Diawara « Mouillabilité de surfaces hétérogènes (fer/oxydes) par un alliage de zinc liquide Thèse, Ecole Centrale Paris. 2011

[DiFelice1999] R. DiFelice, J.E. Northrup, Phys. Rev., B 60 (1999) R16287

[Digne2002] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, *et al.*, J. Catal., 211 (2002) 1

[Digne2004] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, *et al.*,J. Catal., 226 (2004) 54

[Digne2006] M. Digne, P. Raybaud, P. Sautet, *et al.*,J. Phys. Chem., B 110 (2006) 20719

[Drillet2001] P.Drillet, Z. Zermout, D. Bouleau, *et al.*,Verlag Stahleisen Gmbh, Düsseldorf, (2001) 195

[Drillet2004] P. Drillet,Z. Zermout,D. Bouleau *et al.*,Proc. 6th Int. Conf. on "Zinc Alloy Coated Steel Sheet", Galvatech, USA, (2004) 1123

[Egelhoff1987] W.F. Egelhoff, Jr., Surf. Sci. Rep., 6 (1987) 253

[Elam1998] J.W. Elam, C.E. Nelson, M.A. Cameron, *et al.*,J. Phys. Chem., B 102 (1998) 7008

[Eng2000] P.J. Eng, T. P. Trainor, G. E. Brown Jr., *et al.*,Science, 288 (2000) 1029

[Espinos2002] J.P. Espinos, J. Morales, A. Barranco, *et al.*, J. Phys. Chem., B 106 (2002) 6921

[Etchegoin2006] P.G. Etchegoin, E.C. Le Ru, M. Meyer, J. Chem. Phys., 125 (2006) 164705

[Falconer1983] J. L. Falconer, K. Schwarz. Catal. Rev. Sci. Eng. 25 (1983) 141

[Falke1977] W.L. Falke, A.E. Schvaneke, R.W. Nash, Metal. Trans., B 8 (1977) 301

[Feng2009] G. Feng, C. Huo, C. Deng, *et al.*, J. Mol. Catal. A: Chem., 304 (2009) 58

[Fock1930(1)] V. Fock, Physik A, 15 (1930) 126

[Fock1930(2)] V. Fock, Physik A,61 (1930) 126

[Fock1930(3)] V. Fock, Physik A,62 (1930) 795

[Foct1993] J. Foct, A. Iost, G.Reumont, " mechanical behaviour of zinc coating" the physical metallurgy of zinc coated steel edited by A.R.Marder, 21-30, (1993)

[Foct1994] J.Foct, G.Reumont, A.Iost, *et al.*, Euro.Mat'94, Balatonszéplak, Hungary (1994)

[Fox1977] J.H.Fox, J.D.Nuttall, T.E.Gallon, Surf.Sci., 63 (1977) 390

[Franz1999] A.J. Franz, J.T. Ranney, W.B. Jackson, *et al.*, J. Phys. Chem., B 103 (1999) 4457

[French1970] T.M. French, G. A. Somorjai, J. Phys. Chem., 74(12) (1970) 2489

[French1990] R.H. French, J. Am. Ceram. Soc.,73(3) (1990) 447

[Fu2006] Q.Fu, T.Wagner,M. Rühle, Surf.Sci., 600 (2006) 4870

[Garcia1992] A. Garcia, C. Elsässer, J. Zhu, *et al.*, Phys. Rev., B 46(1992) 9829

[Gautier1994] M. Gautier, G. Renaud, L. PhamVan, *et al.*, J. Am.Ceram. Soc., 77 (1994) 323

[Grachev2013] S. Grachev, M. de Grazia, E. Barthel, *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys.46 (2013) 375305

[Grandfilm] GranFilm can be downloaded with an user guide from: http://ln-www.insp.upmc.fr/axe4/Oxydes/GranFilm/GranularFilm.html

[Giorgi2007] M.L. Giorgi, M. Zaïdi, J.B. Guillot, ILZRO Project ZCO-40-1 (2007)

[Goniakowski2008] J. Goniakowski, F. Finocchi, C. Noguera, Rep. Prog. Phys., 71(2008) 016501

[Granger2010] G. Bernard-Granger, L. Ramond, A. Addad, et al., Act. Mat., 58 (2010) 5120

[Guo1992] J. Guo, D.E. Ellis, D.J. Lam, Phys. Rev., B 45 (1992) 13647

[Gutièrrez2000] G. Gutiérrez, A. Taga, B. Johansson, Phys. Rev., B 65 (2000) 012101

[Haarmans1995] M.T. Haarmans, D. Bedeaux, Thin Solid Films, 258 (1995) 213

[Hacquart2007] R. Hacquart, J. Jupille, Chem. Phys. Lett., 439 (2007) 91

[Hamman1979] D.R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett., 43 (1979) 1494

[Hartree1928] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Phil.Soc.,24 (1928) 89

[Hass1998] K.C. Hass, W.D. Schneider, A. Curioni, *et al.*, Science 282 (1998) 265

[Hass2000] K.C. Hass, W.F. Schneider, A. Curioni, *et al.*, J. Phys. Chem., B 104 (2000) 5527

[Hedin1972] L.Hedin, S. Lundqvist, J. Phys., C3-33 (1972) 73

[Henderson2000] M.A. Henderson, S.A. Chambers, Surf. Sci., 449 (2000) 135

[Henderson2002] M.A. Henderson, Surf. Sci. Rep., 46 (2002) 1

[Henrich1994] V.E.Henrich,P.A. Cox *et al.*, Cambridge University Press, (1994)

[Henry1998] C. Henry, Surf. Sci. rep., 31 (1998) 231

[Hernandez2005] N.C. Hernandez, J. Graciani, A. Marquez, *et al.*, Surf. Sci., 575 (2005) 189

[Hertveldt2000] I.Hertveldt, “hot-dip galvanizing and galvannealing of Ti and Nb stabilized interstitial free high strength steels” Thèse, Universiteit of Gent, (2000)

[Holthausen2000] M.C. Holthausen, W. Koch, *Wiley-Vch, Weinheim*, (2000)

[Honenberg1964] P. Honenberg, W. Kohn, Phys. Rev., B 136 (1964) 864

[Ibach1982] H. Ibach, D. L. Mills,*Academic Press, New York*, (1982)

[Ibach2006] H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces*, Springer and Verlag, (2006)

[Isobe1998] M. Isobe,C. Kato K. Mochizuki *« Effect of Additional Annealing on Hot-Dip Galvanizability of Si and Mn Added IF-Steel »*, Warrendale, PA, (1998) 121

[Jeffers1994] G. Jeffers, M.A. Dubson, P.M. Duxbury, J. Appl. Phys., 75 (1994) 5016

[Jellison1998] G.E. Jellison, L.A. Batner, Phys. Rev., B 58 (1998) 3586

[Johnson1972] P.B Johnson, R.W. Christy, Phys. Rev., B 6 (1972) 4370

[Juan1993] Y.-M. Juan, E. Kaxirsas, Phys. Rev., B 48 (1993) 14944

[Kato2000] T.Kato, K.Nunome, K.Kaneko, *et al.*,Acta. Mater., 48 (2000) 2257

[Kelber2000] J. A. Kelber, C. Niu, K. Shepherd, *et al.*, Surf. Sci., 446 (2000) 76

[King1975] D.A. King,Surf. Sci., 47 (1975) 384

[Kohn1965] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev.,140 (1965) 1133

[Kreibig1969] U. Kreibig, C.V. Fragstein,Z. Physik, 224 (1969) 307

[Kreibig1976] U. Kreibig. Appl. Phys., 10 (1976) 255

[Kreibig1995] U. Kreibig, M. Vollmer,*“Optical Properties of Metal Clusters”*, volume 25. Springer Verlag, Berlin, Germany, (1995)

[Kresse1993(1)] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev., B 47 (1993) 558

[Kresse1993(2)] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev., B 48 (1993) 13115

[Kresse1996] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev., B 54 (1996) 11169

[Kresse1999] G. Kresse, J. Joubert, Phys. Rev., B 59 (1999) 1758

[Kowalczyk1973] S.P.Kowalczyk, R.A.Pollak, F.R. McFeeley, *et al.*, Phys.Rev., B8 (1973) 2387

[Krokidis2001] X. Krokidis, P. Raybaud, A. Gobichon, *et al.*, J. Phys. Chem., B 105 (2001) 5121

[Kurth1999] S.Kurth, J.P. Perdew, P.Blaha, Int. J. Quant. Chem., 75 (1999) 889

[Lamesch2005] J. Lamesch, « The world history of galvanizing », Revue de Métallurgie, 102(2) (2005) 8

[Lazzari2000] R. Lazzari « Vers la matrise de la croissance des couches minces: une étude par spectroscopie optique et d’électrons » thèse, Université Paris XI, France, (200)

[Lazzari2001(1)] R. Lazzari, I. Simonsen, D. Bedeaux, *et al.*, J. Eur. Phys., B 24 (2001) 267

[Lazzari2001(2)] R. Lazzari, J. Jupille. Surf. Sci., 482 (2001) 823

[Lazzari2002(1)] R. Lazzari, S. Roux, I. Simonsen, *et al.*, Phys. Rev., B 65 (2002) 235424

[Lazzari2002(2)] R. Lazzari, I. Simonsen, Thin Solid Films, 419 (2002) 124

[Lazzari2003] R. Lazzari, I. Simonsen,J. Jupille,Eur. Phys. Lett., 61(4) (2003) 541

[Lazzari2005] R. Lazzari, J. Jupille. Phys. Rev., B 71 (2005) 045409

[Lazzari2009] R. Lazzari, G. Renaud, C. Revenant, et al., Phys. Rev., B 79 (2009) 125428

[Lazzari2011] R. Lazzari, J. Jupille, Nanotechnology, 22 (2011) 445703

[Lazzari2012] R. Lazzari, J. Jupille, Nanotechnology, 23 (2012) 135707

[Lazzari2014] R. Lazzari, I. Simonsen, J. Jupille et al., J. Phys. Chem., C 118(13) (2014) 7032

[Lee1988] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev., B 37 (1988) 785

[Leijon1988] W. Leijon, P.-E. Augustsson, I. Olefjord, Surface engineering, 4(3) (1988) 250

[Leng1998] J. Leng, J. Opsala, H. Chua, *et al.*,Thin Solid Films 313 (1998) 132

[Lenham1964] A.P. Lenham, D.M. Trehern, Proc. Phys. Soc., 83 (1964) 1059

[Levin1998] D. Levin,D. Brandon, J. Am. Ceram. Soc.,81 (1998) 1995

[Ley1973] L. Ley, S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely, *et al.*, Phys. Rev., B 8 (1973) 2392

[Liebsch1993] A. Liebsch, Phys. Rev., B 48(15) (1993) 11317

[Lin1972] L. Yin, T. Tsang, I. Adler *et al.*, J. Appl. Phys., 43 (1972) 3464

[Liu1998] P. Liu, T. Kendelewicz, G.E. Brown Jr., *et al.*, Surf. Sci., 417 (1998) 53

[Lodziana2003] Z. Lodziana, J.K. Norskov, P. Stoltze, J. Chem. Phys.,118 (2003) 11179

[Loison2001] D. Loison, D. Huin, V. Lantéri, *et al.*,Verlag Stahleisen Gmbh, Düsseldorf, (2001) 203

[Lüth1992] H. Lüth, Surf. Sci., 15 (1992)

[Maeda1996] S.Maeda, Progress in organic coatings,227 (1996) 238

[Manassidis1993] I. Manassidis, A. Devita, M.J. Gillan, Surf. Sci., 285 (1993) L517

[Marder2000] A.R. Marder, Progress in Materials Science, 45(3) (2000) 191

[Martin2003] A.I. Martin-Concepcion, F. Yubero, J.P. Espinos *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., A 21 (2003) 1393

[Mataigne1992] J.M. Mataigne, M. Lamberigts, V. Leroy, TMSFerrous Metallurgy Committee, (1992) 511

[Maxwell1904] J.C. Maxwell Garnett, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 203(230A) (1904) 385

[Moller1934] C. Moller and M. S. Plesset, Phys. Rev.,46 (1934) 618

[Monkhorst1976] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev., B 13 (1976) 5188

[Moretti1998] G. Moretti, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 95 (1998) 95

[Moretti2013] G. Moretti, Surf. Sci., 618 (2013) 3

[Mosteller1968] L.P. Mosteller, F. Wooten,Phys. Rev., 171 (1968) 743

[Nash1998] D.J. Nash, J.R. Sambles, J. Mod. Opt., 45 (1998) 2585

[Naumkin2012] A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom *et al.*, NIST database 20, (2012)

[Nelson1998] C.E. Nelson, J.W. Elam, M.A. Cameron, *et al.*, Surf. Sci. 416 (1998) 341

[Niu2000] C. Niu, K. Shepherd, D. Martini, *et al.*, Surf. Sci., 465 (2000) 163

[Noguera2000] C. Noguera, J. Phys. Condens. Matter, 12 (2000) R367

[Noguera1993] C. Noguera physique et chimie des surfaces d'oxydes; collection aléa saclay, (1993)

[Nortier1990] P. Nortier, P. Fourre, A.B. Mohammed Saad, *et al.*, App. Catal., 61 (1990) 141

[Nygren1997] M.A. Nygren, D.H. Gay, C.R.A. Catlow, Surf. Sci., 380 (1997) 113

[Olefjord1980] I.Olefjord, W. Leijon, U.Jelvestam, App.Surf. Sci., 6(3-4) (1980) 241

[Ollivier-Leduc2010] A.Ollivier-Leduc,M.-L. Giorgi,D. Balloy,*et al.*, Corr. Sci., 52(7) (2010) 2498

[Ollivier-Leduc2009] A.Ollivier-Leduc « Étude des mécanismes de germination et de croissance d'oxydes sélectifs sur un acier ferritique », Thèse, Ecole Centrale Paris. 2009

[Ollivier-Leduc2011] A. Ollivier-Leduc, M.-L. Giorgi, D. Balloy *et al.*, Corr. Sci., 53(4) (2011) 1375

[Ozolins1993]V. Ozolins, M.Körling, Phys.Rev., B 48 (1993) 18304

[Paglia2003] G. Paglia, C.E. Buckley, A.L. Rohl, *et al.*, Phys. Rev., B 68 (2003) 144110

[Paglia2005] G. Paglia, A.L. Rohl, C.E. Buckley, *et al.*, Phys.Rev., B 71 (2005) 224115

[Pakizeh2009] T. Pakizeh, C. Langhammer, I. Zoric, *et al.*, Nano. Lett., 9 (2009) 882

[Palik1985] E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, volume 1-3. Academic Press edition, (1985)

[Parezanovic2005] I.Parezanovi¢, M. Spiegel, Steel Res. int., 76(11) (2005) 832

[Park2004] H.C. Park, H.J. Park, R. Stevens, Mat. Sci. and Engineering A367 (2004) 168

[Payne1992] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, *et al.*, Rev. Mod. Phys.,64 (1992) 1045

[Perdew1981] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev., B 23 (1981) 5048

[Perdew1986] J.P. Perdew, Phys. Rev., B 33 (1986)8822

[Perdew1992] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, *et al.*, Phys. Rev., B 46 (1992) 6671

[Perdew1993(1)] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1993) 13244

[Perdew-1993(2)] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, et*al.*, Phys. Rev., B 48 (1993)

4978

[Perdew1996(1)] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev., B 54 (1996) 16533

[Perdew1996(2)] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.,77 (1996) 3865

[Perdew1997] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.,78 (1997) 1396

[Perrrot1992] P.Perrot, J.C.Tissier, J.Y.Dauphin, Z.Metallkd., 83 (1992) 785

[Pople1976)] J.A. Pople, J.S. Binkley, R. Seeger, Int. J. Quant. Chem. Symp.,10 (1976) 1

[Puchin1997] V.E. Puchin, J.D. Gale, A.L. Shluger, *et al.*, Surf. Sci., 370 (1997) 190

[Quantin2003] D. Quantin, Techniques de l'ingénieur, M1534 (2003)

[Quantin2004] D.Quantin, Techniques de l'ingénieur, M1531 (2004)

[Raybaud2001] P. Raybaud, M. Digne, R. Iftimie, et *al.*, J. Catal., 201 (2001) 236

[Redhead1962] P.A. Redhead., Vacuum, 12 (1962) 203

[Renaud1994] G. Renaud, B. Villette, I. Vilfan, *etal.*, Phys. Rev. Lett., 73(13) (1994) 1825

[Renaud1998] G. Renaud, Surf. Sci. Rep., 32(1998) 1

[Reumont1990] G. Reumont, " Etude thermodynamique et structural du système Fe-Ni-Zn, application à la formation des mattes en galvanization", thèse, Université des sciences de Lille (1990)

[Rodriguez1996] J.A. Rodriguez, M. Kuhn, J. Hrbek, J. Phys. Chem., 100 (1996) 18240

[Rodriguez2009] J.A. Rodriguez, J. Graciani, J. Evans, *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., 48 (2009) 8047.

[Rubloff1971] G.W. Rubloff, Phys. Rev., B 3 (1971) 285

[Ruffieux2000] P. Ruffieux, P. Schwaller, O. Gröning, et *al.*, Rev. Sci. Instr., 71 (2000) 3634

[Schön1973] G. Schön, J. Elec. Spec. Rel. Phen., 2 (1973) 75

[Sham1966] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev.,145 (1966) 561

[Shirley1972] D.A. Shirley, Phys. Rev., B 5 (1972) 4709

[Simonsen2000] I. Simonsen, R. Lazzari, J. Jupille, et *al.*, Phys. Rev., B 61-11 (2000) 7722

[Soares202] E.A. Soares, M.A. VanHove, C.F. Walters, *et al.*, Phys. Rev., B 65 (2002) 195405

[Stahrenberg2001] K. Stahrenberg, T.H. Herrmann, K. Wilmers,*et al.*,Phys. Rev., B 64 (2001) 115111

[Suzuki1999] T. Suzuki, S. Hishita, K. Oyoshi, *et al.*, Surf. Sci., 437 (1999) 289

[Sun2006] M. Sun, A.E. Nelson, J. Adjaye, J. Phys. Chem., B 110 (2006) 2310

[Swaminathan2007] S. Swaminathan,M. Spiegel, App. Surf. Sci., 253(10) (2007) 4607

[Tasker1979] P.W. Tasker. J.phys. C., 12 (1979) 4977

[Tepesch2000] P.D. Tepesch, A.A. Quong, Phys. Stat. Sol., B 217 (2000) 377

[Thompson1987] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, J. Appl. Cryst. 20 (1987) 79

[Todorova2005] T.K. Todorova, M.V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, J. Phys. Chem., B 109 (2005) 23523

[Tozer1998] D.J. Tozer, N.C. Handy, J. Chem. Phys.,108 (1998) 2545

[Trouillier1991] N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev., B 43 (1991) 8861

[VanCampen1995] D.G. VanCampen, J. Hrbek, J. Phys. Chem., 99 (1995) 16389

[VandenEynde2002] X.VandenEynde, J.P. Servais, M. Lamberigts, Surf. Interface Anal., 33 (2002) 322

[VandenEynde2001] X. VandenEynde, J.P. Servais, L. Bordignon *et al.*, Verlag Stahleisen Gmbh, (2001) 187

[Vanderbilt 1990] D. Vanderbilt, Phys. Rev., B 41 (1990) 7892

[VanVoorhis1998] T. VanVoorhis, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys.,109 (1998) 400

[Vanysek1986] P.Vanysek, Hand Book of Chemistry and Physics weast 66th Edition, CRD-Press, 1986

[Verdozzi1999] C. Verdozzi, D.R. Jennison, P. A. Schultz, *et al.*, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 799

[Vermeersch1993] M.Vermeersch. « Surfaces de céramiques et interfaces métal/céramique-Effets de charge » Thèse de doctorat, Faculté Universitaire : Notre Dame de la paix, Belgique, (1993)

[Vermeersch1995] M. Vermeersch, F. Malengreau, R. Sporken, *et al.*, Surf. Sci., 323 (1995) 175

[VonBarth1980] U. Von Barth, C.D. Gellat, Phys. Rev., B 21 (1980) 2222

[Vosko1980] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, Can. J. Phys.,58 (1980) 1200

[Wagner1972] C.D. Wagner, Anal. Chem., 44 (1972) 967

[Wang2000] X.G. Wang, A. Chaka, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 84 (2000) 3650

[Weaver1972] J.H. Weaver, D.W. Lynch, R. Rosei., Phys. Rev., B5 (1972) 2829

[Webelements] http://www.webelements.com, (2010)

[Wigner1938] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc.,34(1938) 678

[Wind1987(1)] M.M. Wind, J. Vlieger. I. Physica A, 141 (1987) 33

[Wind1987(2)] M.M. Wind, J. Vlieger. Physica A, 143 (1987) 164

[Wittbrodt1998] J.M. Wittbrodt, W.L. Hase, H.B. Schlegel, J. Phys. Chem., B 102 (1998) 6539

[Woll2007] C. Wöll, Progr. Surf. Sci., 82 (2007) 55.

[Wolverton2001] C. Wolverton, K.C. Hass, Phys. Rev., B 63 (2001) 24

[Webelements] http://www.webelements.com, 2010.

[www.arcelormittal.com] www.arcelormittal.com

[Wyckoff1963] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, 1 (1963) 7

[Yamaguchi1973-1] T. Yamaguchi, S. Yoshida, A. Kinbara, Thin Solid Films, 18 (1973) 63

[Yamaguchi1974] T. Yamaguchi, S. Yoshida, A. Kinbara,Thin Solid Films, 21 (1974) 173

[Yin1974] L.I. Yin, I. Asler, T. Tsang, *et al.*, Phys. Rev., A 9 (1974) 1070

[Zaïdi2008] M. Zaïdi « Mouillabilité de surfaces hétérogènes fer – oxydes par le plomb et l'étain » Thèse, Ecole Centrale Paris. 2008

[Zhang 2000] W. Zhang and J. R. Smith, Phys. Rev., B 61 (2000) 16883

[Zhou1991] R.S. Zhou, R.L. Snyder, Acta Cryst., B 47 (1991) 617

[Zhukovskii1998] Y. F. Zhukovskii, M. Alfredsson, K. Hermansson, *et al.*, Phys.Res., B141 (1998) 73