



FACULTÉ
DES SCIENCES



UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

Enrichissements superficiels sur l'alliage or-argent

Études des compositions chimiques locales par sonde atomique
tomographique

Thèse présentée par Natalia GILIS

en vue de l'obtention du grade académique de docteur en Sciences

Année académique 2019-2020

Sous la direction du Professeur Thierry VISART DE BOCARMÉ

Service de chimie des surfaces, interfaces et nanomatériaux

Jury de thèse :

Simone NAPOLITANO (Université Libre de Bruxelles)

Thomas DONEUX (Université Libre de Bruxelles)

Jon USTARROZ TROYANO (Université Libre de Bruxelles)

Renaud COUSIN (Université du Littoral Côte d'Opale)

Philippe LECLÈRE (Université de Mons)



Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Publications	v
Remerciements	vii
Table des abréviations.....	ix
CHAPITRE I. Introduction générale.....	1
I.1. La catalyse hétérogène et le cas de l'or.....	1
I.2. L'or nanoporeux.....	5
I.3. Les alliages en catalyse	7
I.4. Objectifs et stratégie de recherche	9
CHAPITRE II. Diffusion et ségrégation	11
II.1. Aspects thermodynamiques de la ségrégation superficielle – différents modèles	11
II.1.1. Le modèle de McLean.....	11
II.1.2. Modèle des ruptures de liaisons – Williams et Nason	12
II.1.2.1 Effet de la différence des rayons cristallins	15
II.1.2.2 Effet de la contrainte élastique.....	16
II.1.3. Autres modèles et modèles électroniques	17
II.1.4. Facteurs induisant la ségrégation	18
II.1.4.1 Influence des recuits.....	18
II.1.4.2 Influence de la taille des agrégats	18
II.1.4.3 Influence des adsorbats	21
II.2. Diffusion	25
II.2.1. Cinétique de la diffusion – Loi de Fick.....	25

II.2.2.	Thermodynamique de la diffusion	26
II.2.2.1	Effet de la température	26
II.2.2.2	Effet de la pression.....	27
II.3.	Modèle de ségrégation de surface induit par l'oxydation	29
CHAPITRE III. Contexte bibliographique.....		33
III.1.	Provenance et propriétés physico-chimiques de l'alliage Au-Ag	33
III.2.	Enrichissements superficiels dans l'alliage Au-Ag.....	35
III.2.1.	Ségrégation à partir d'une surface propre	35
III.2.2.	Ségrégation dans l'Au-Ag induite par un adsorbant	41
III.2.3.	Ségrégation dans le contexte de la catalyse	44
III.3.	Adsorption d'espèces atomiques et moléculaires sur les surfaces d'Au, d'Ag et d'Au-Ag....	49
III.3.1.	Le dihydrogène (H ₂) et l'atome d'hydrogène (H)	50
III.3.2.	Le dioxygène (O ₂) et l'atome d'oxygène (O).....	52
III.3.3.	Le monoxyde de carbone (CO).....	55
III.3.4.	Les oxydes d'azote (NO _x).....	57
III.3.5.	Le méthane (CH ₄) et le groupe méthyle (CH ₃)	59
CHAPITRE IV. Matériels et méthodes		61
IV.1.	Techniques d'émission de champ	61
IV.1.1.	Microscopie ionique à effet de champ (FIM)	62
IV.1.1.1	Physique sous-jacente : ionisation par effet de champ.....	63
IV.1.2.	Sondes atomiques tridimensionnelles (APT, CAP)	64
IV.1.2.1	Physique sous-jacente : évaporation par effet de champ.....	66
IV.1.2.2	Contrôle de l'évaporation.....	68
IV.1.2.3	Évaporation ionique assistée par un adsorbant	70
IV.1.2.4	Vitesse de détection et champ de vision	71
IV.1.2.5	Compensation des énergies	71

IV.1.2.6	La mesure du temps dans les sondes atomiques	72
IV.1.2.7	Évaporation préférentielle.....	74
IV.1.2.8	Effet de diffusion de surface	75
IV.2.	Instrumentation, acquisition des données et traitement des résultats.....	77
IV.2.1.	Microscope à ionisation de champ (FIM) et sonde atomique (AP)	77
IV.2.1.1	Acquisition des données.....	79
IV.2.1.2	Traitement numérique des résultats	80
IV.2.1.3	Analyse statistique des résultats.....	83
IV.2.2.	Sonde atomique à électrode locale (LEAP)	84
IV.2.2.1	Acquisition des données.....	84
IV.2.2.2	Traitement des résultats	84
IV.2.3.	Comparaison CAP – LEAP.....	86
IV.3.	Préparation des échantillons d’Au-Ag	89
IV.3.1.	Préparation et caractérisation des échantillons	89
IV.3.1.1	Support et effilage électrochimique	89
IV.4.	Méthodologie des traitements	93
IV.4.1.	Sonde atomique catalytique (CAP).....	93
IV.4.2.	Sonde atomique à électrode locale (LEAP)	94
CHAPITRE V. Résultats : Caractérisation de l’alliage		95
V.1.	Études par microscopie électronique à balayage et analyse dispersive des énergies.....	95
V.2.	Études par sonde atomique	97
V.2.1.	Études effectuées par la sonde atomique catalytique (CAP).....	97
V.2.1.1	Paramètres de reconstruction et couches atomiques	97
V.2.1.2	Paramètres contrôlant l’évaporation ionique	99
V.2.1.3	Caractérisation du fil d’Au-Ag par CAP.....	105
V.2.2.	Études menées sur l’appareillage LEAP	112
V.3.	Discussion et conclusion.....	119

CHAPITRE VI. Résultats : Traitements et enrichissement de surface ..123

VI.1.	Variabilité des données	127
VI.1.1.	Intra-échantillon : variabilités des données pour un échantillon individuel.....	127
VI.1.2.	Inter-échantillons : variabilités des données entre différents échantillons.....	128
VI.2.	Études de la ségrégation après des traitements en atmosphères inertes	131
VI.2.1.	Expériences de contrôle : Sous vide.....	131
VI.2.2.	Traitements sous une atmosphère d'argon.....	134
VI.2.3.	Discussion préliminaire.....	137
VI.3.	Études de la ségrégation après des traitements en atmosphères réactives	141
VI.3.1.	Diffusion latérale et diffusion perpendiculaire	141
VI.3.2.	Études de la ségrégation après des traitements en atmosphères oxydantes	145
VI.3.2.1	Traitements sous une atmosphère de dioxygène et de protoxyde d'azote	145
VI.3.2.2	Traitements sous une atmosphère de monoxyde d'azote et de dioxyde d'azote.....	151
VI.3.2.3	Discussion préliminaire.....	153
VI.3.3.	Études de la ségrégation après des traitements sous des atmosphères de CO et autres atmosphères réductrices	155
VI.3.3.1	Traitements sous une atmosphère de monoxyde de carbone et méthane	155
VI.3.3.2	Traitements sous une atmosphère de dihydrogène.....	162
VI.3.3.3	Discussion préliminaire.....	165
CHAPITRE VII. Discussions		169
VII.1.	Considérations thermodynamiques	169
VII.2.	Considérations cinétiques	173
CHAPITRE VIII. Conclusions et perspectives.....		175
VIII.1.	Conclusions.....	175
VIII.2.	Perspectives.....	179
Bibliographie		183

Annexes.....197

Annexe A. Tableaux de résultats des recuits sous UHV et des traitements sous argon de l’Au-Ag
197

Annexe B. Tableaux de résultats des traitements sous atmosphères oxydantes 199

Annexe C. Tableaux de résultats des traitements des atmosphères de CO et en atmosphères de
réductrices 202