



Surfaces, interfaces et nanosciences CPH508/718

Mise en contexte

Un “COURS” sur la chimie des surfaces?

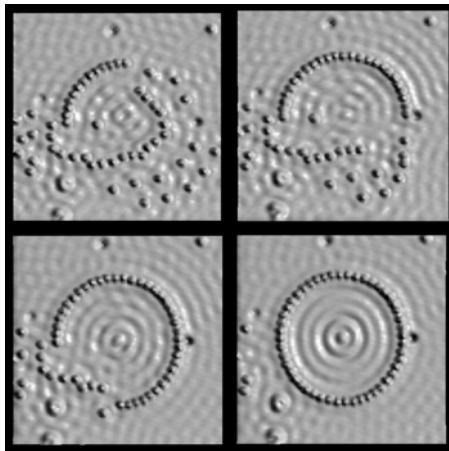
- Boissons carbonées: nucléation hétérogène (Propriétés cinétiques et thermodynamiques)
- Circuits intégrés (Propriétés électroniques)
- Patinage: “préfusion” interfaciale (Propriétés mécaniques)
- Disques durs (Propriétés magnétiques)
- Revêtements anti-reflets (Propriétés optiques)
- Convertisseurs catalytiques (Propriétés chimique)
- Lubrification (Propriétés physiques)
- Électronique et “Spintronique”
- → **Techniques de caractérisation avancées**



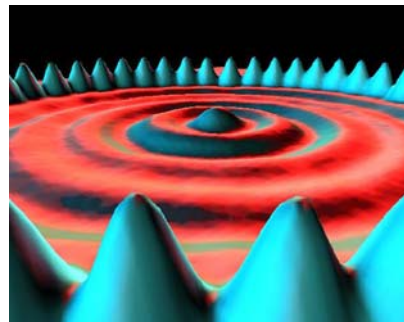
Surfaces, interfaces et nanosciences CPH508/718

Voyeurisme à l'échelle du nanomètre

Fe-Cu(111)



- Chimie du solide
- Catalyse hétérogène
- Industrie des semi-conducteurs
- Pile à combustibles
- Nanosciences



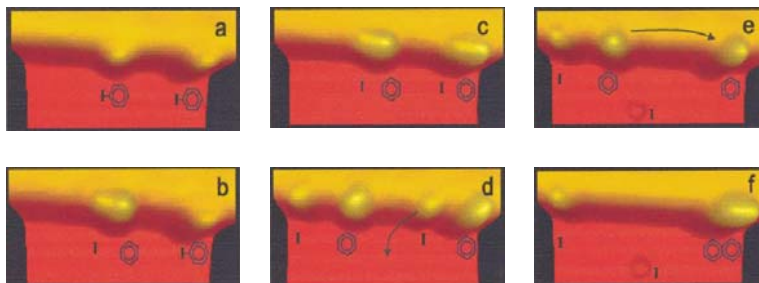
La chimie atome par atome



Surfaces, interfaces et nanosciences CPH508/718

La chimie en deux dimensions

Synthèse D'Ullmann induite par STM³



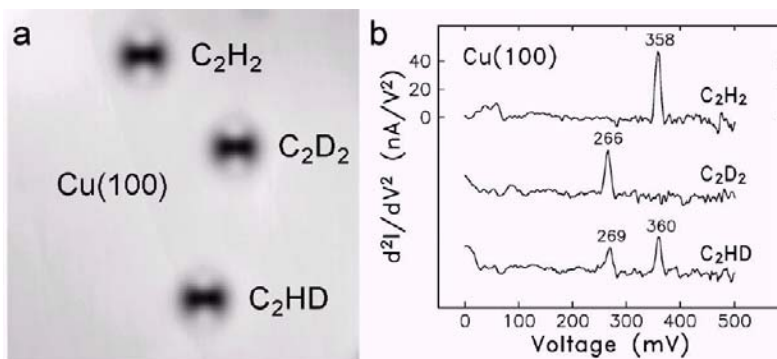
S.W. Hla, L. Bartels, G. Meyer et K-H Rieder, Phys. Rev. Lett., **85**, 2777-2780 (2000).



Surfaces, interfaces et nanosciences CPH508/718

Single molecule microscopy/spectroscopy

Isotopes moléculaires d'acétylène sur Cu (100)¹

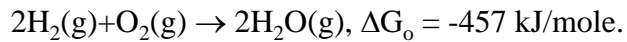


¹ B.C. Stipe, M.A. Rezaei et W. Ho, Phys. Rev. Lett., vol. 82 pp. 1724-1727, 1999



Mise en contexte: catalyse

- Prenons par exemple la réaction suivante:

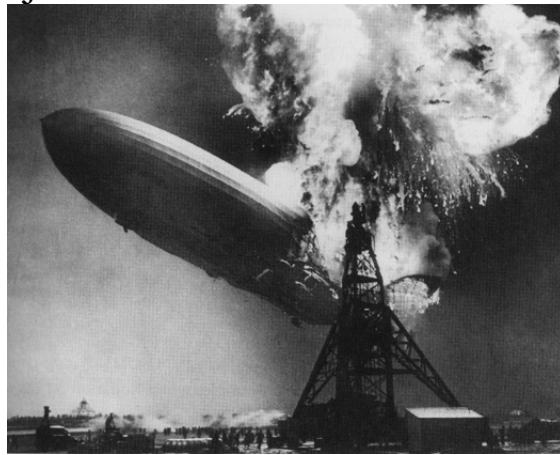


Clairement, cette réaction est très fortement exothermique et donc favorisée basé sur des arguments thermodynamiques. Cependant, elle procède extrêmement lentement dans la phase gazeuse à 298K puisque qu'aucune réaction élémentaire ne possède un taux appréciable a SATP: cette réaction apparaît donc être inhibée cinétiquement. Ceci n'est pas trop surprenant car briser les liens intramoléculaires de l'hydrogène et de l'oxygène est très coûteux énergétiquement présentant donc une grande barrière d'activation à ce processus.



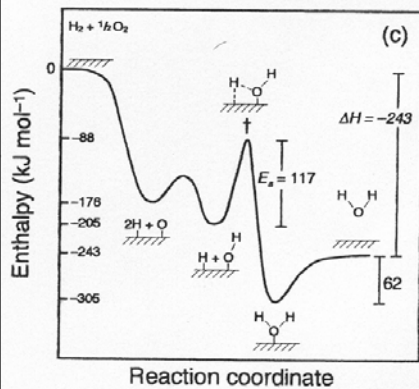
Mise en contexte

- Pas toujours vous me direz...

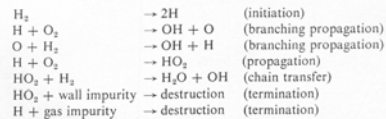




Mise en contexte



Branching Chains. The water formation reaction is an example of a branching chain process. A plausible mechanism is



Although the fourth and fifth steps give rise to no increase in total number of chain carriers, the second and third steps double the number of carriers and cause *branching* of subsequent processes. The quantitative treatment of branching chain processes was given first by Semenov in 1927.

Activation pour la réaction homogène:

~432 kJ/mole!

Eggers, Gregory, Halsey et Rabonivich,
Physical Chemistry,
Wiley, New York, 1954 p. 475.



Mise en contexte

- Il est toutefois observé expérimentalement que cette réaction accélère dramatiquement lorsqu'elle est conduite en présence d'une surface de platine. Le type de questions que le cours de Chimie des Surfaces tente de soulever et d'expliquer sont du type:
 - Comment la présence de la surface affecte-t-elle les cinétiques de cette réaction?
 - Ne sert-elle que de support aux réactifs (les permettant de se rencontrer avec une plus grande probabilité) ou participe-t-elle activement dans le bris de certains liens et la formation d'autres (par le biais d'une interaction chimique spécifique telle que la chimisorption dissociative)?
 - Quelle est la nature des interactions chimiques avec une surface et quelles sont les paramètres (électroniques, géométriques, ...) qui les régissent?

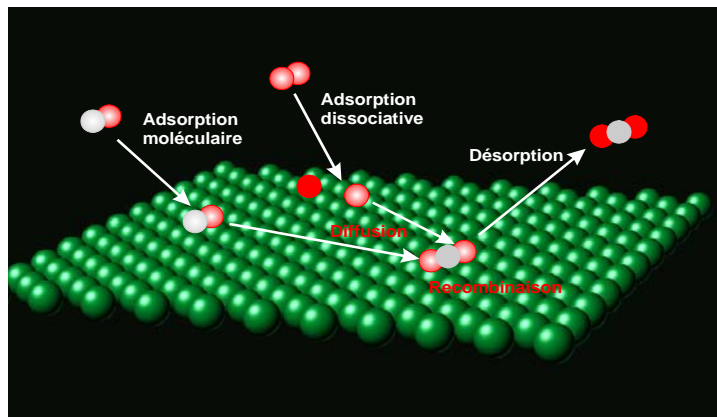


Mise en contexte

- Pour adresser ces interrogations, il est nécessaire de procéder de façon pragmatique en décortiquant les éléments primordiaux et fondamentaux qui sont impliqués dans la séquence des différentes interactions élémentaires: adsorption, diffusion, dissociation, diffusion, réaction, désorption, ... Une étude systématique utilisant des surfaces ayant différentes propriétés (structures, compositions, températures, ...) peut permettre la mise en évidence des paramètres physiques qui déterminent les changements dans l'efficacité d'une réaction par rapport au système homogène dans la phase gazeuse.



Mise en contexte



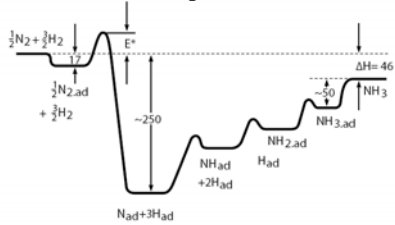


Mise en contexte

Gerhard Ertl, Nobel de chimie 2007
"for his studies of chemical processes on solid surfaces"



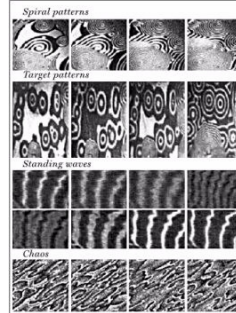
Mécanisme du procédé Haber-Bosch



An energy diagram showing the progression of the reaction from the reactants N₂ and H₂ to the product NH₃. Energies are given in units of kJ/mol. (Adapted from Ertl 1993)

<http://www.fhi-berlin.mpg.de/surfmag/arts.htm>

Réactions oscillantes:
oxydation du CO/Pt(110)



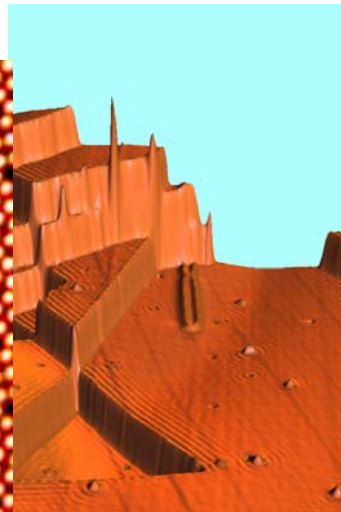
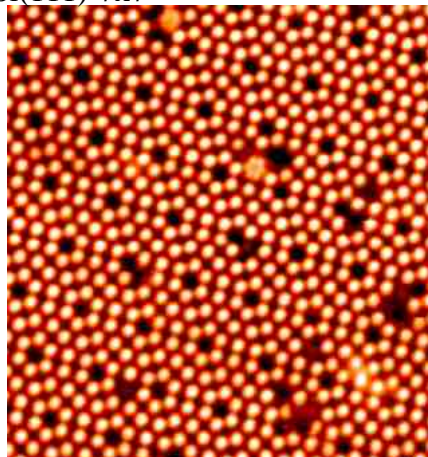
Platinum surface imaged by photoemission electron microscopy. Dark areas are rich in CO while light areas are O₂ rich. Note the oscillatory behaviour of the domain extensions. Time scale ~10s, length scale ~0.1 μm. [Source: The Surface Imaging Group, Department of Physical Chemistry, Fritz-Haber-Institute of Planck-Society, www.fhi-berlin.mpg.de/surfmag]



“Vraies” surfaces

Cu(111)

Si(111)-7x7





Catalyseur pour la synthèse de l'ammoniaque

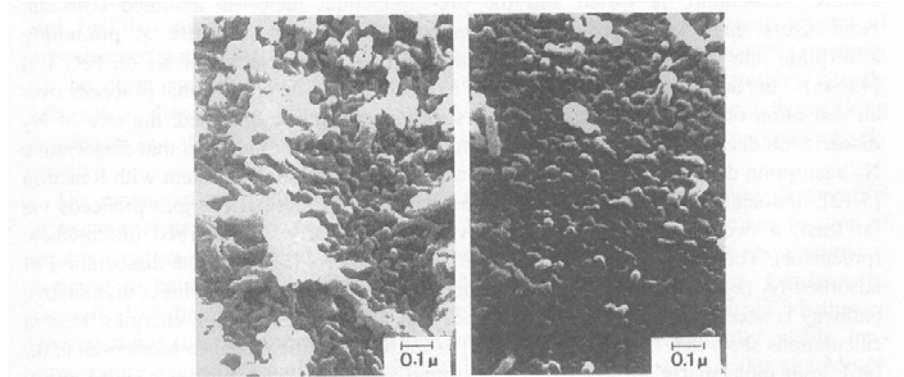
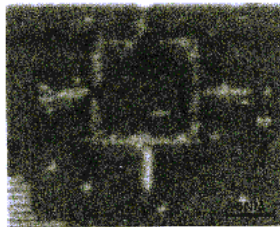


Figure 5.2 The ammonia synthesis catalyst as revealed by high-resolution scanning electron microscopy. Reproduced with permission from G. Ertl, D. Prigge, R. Schloegl and M. Weiss, *J. Catal.* **79** (1983) 359. ©1983 Academic Press



- On peut former des circuits et d'autres nanostructures en manipulant les atomes d'une surface

Microélectronique

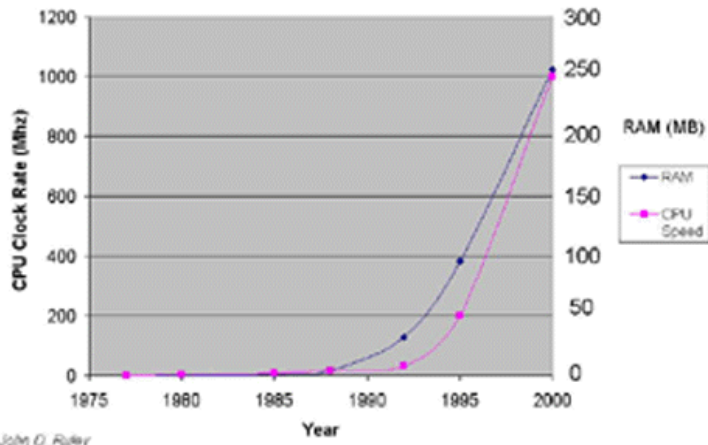


² G. Dujardin, A. Mayne, *Pour la Science*, no. 290, 2001

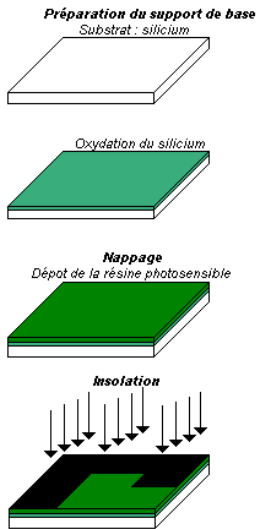


L'industrie des semi-conducteurs

Moore's Law



Principe de la Photolithographie Classique



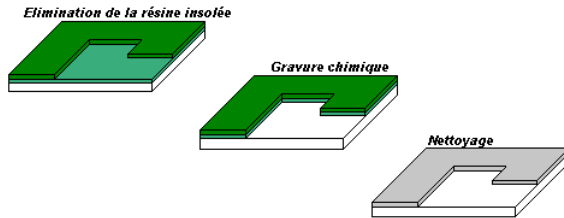
Pour préparer le support, on chauffe la plaquette de silicium à plus 1000°C. Comme pour la rouille du fer, il se produit une réaction chimique à la surface : l'oxydation. La plaquette est alors entièrement recouverte d'une fine couche isolante d'oxyde de silicium. Le support est maintenant prêt.

La résine photosensible est répandue uniformément sur toute la surface du support. Si on compare la photolithographie à la photographie, la résine joue le rôle de la pellicule.

Une fois recouverte de résine, la tranche de silicium est soumise à une lumière visible ou à un rayonnement ultraviolet (UV) à travers un masque représentant le motif recherché. Les rayonnements impressionnent ("insolent") la résine. C'est l'insolation.



Surfaces, interfaces et nanosciences CPH508/718



Après avoir éliminé la résine insolée, les zones non protégées par celle-ci sont gravées par attaque acide. Le silicium est donc mis à nu selon les contours du masque.

Les restes de résine sont éliminés à l'aide d'un solvant. Le support est prêt pour l'étape suivante.

- Le masque, décrivant le patron du circuit, est préparé à l'aide d'un laser formant les motifs à grande échelle.
- Masque métallique en Chrome recouvert d'un polymère photosensible déposé sur une plaque de SiO_2 .
- Réduction de la taille du motif par l'emploi de lentille convergente pouvant réduire d'un facteur 4 ou 5.
- À l'échelle industrielle, le rayonnement UV utilisé est 250 nm (attention: limite de diffraction).

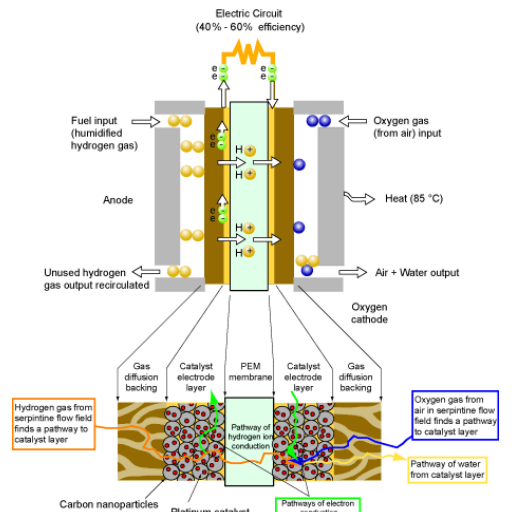


Surfaces, interfaces et nanosciences CPH508/718

Mise en contexte

Matériaux pour piles à combustible:

- Catalyseurs pour l'oxydation de l'hydrogène à l'anode
- Catalyseurs pour la réduction l'oxygène et la production d'eau à la cathode
- Membranes isolantes électriquement mais perméables aux protons

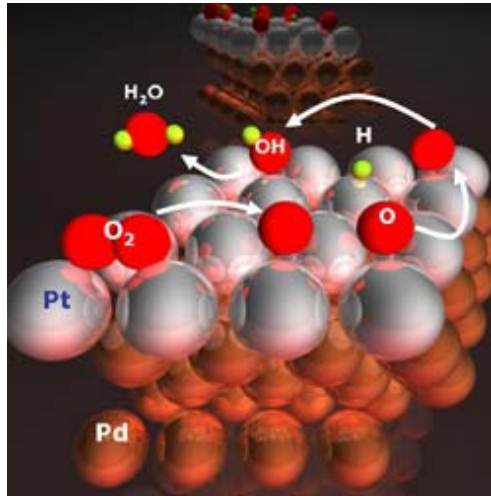




Mise en contexte

Matériaux pour piles à combustible:

- Catalyseurs pour l'oxydation de l'hydrogène à l'anode
- Catalyseurs pour la réduction l'oxygène et la production d'eau à la cathode
- Membranes isolantes électriquement mais perméables aux protons

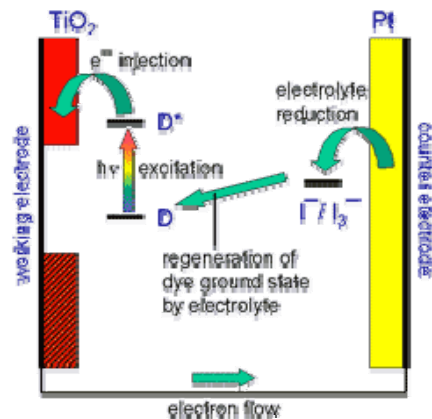


Mise en contexte

Cellule photo-électrochimique (M. Graetzel)

Matériaux pour piles solaires:

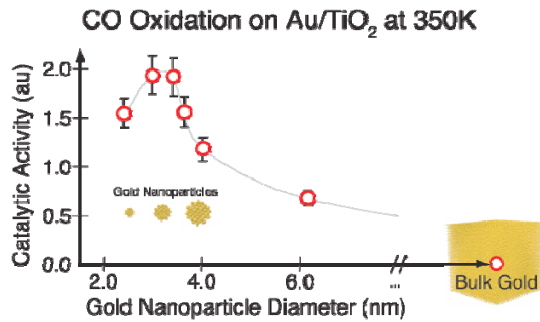
- Semi-conducteurs avec bande interdite accordée au spectre solaire (sensibilisée)
- Couple rédox à la cathode
- Électrolyte pour le transport des « trous »



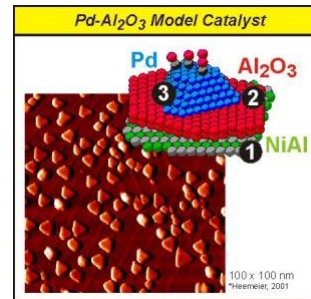


Mise en contexte

Nanosciences et catalyse: effets quantiques de taille (QSE) et design/ingénierie de catalyseurs complexe (sélectivité, réactivité, robustesse, ...)



D. W. Goodman *et al. Top. Catal.* **2001**, *14*, 71.



Mise en contexte

Quantum size effects: points quantiques ou atomes artificiels

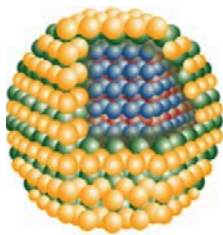
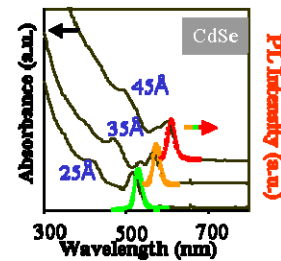


Figure A5.



P.L. Indenbom (a.u.)