La diffraction des électrons de faible énergie appliquée à l'étude des surfaces métalliques

Jacques Oudar

► To cite this version:

Jacques Oudar. La diffraction des électrons de faible énergie appliquée à l'étude des surfaces métalliques. *Revue de Physique Appliquée*, 1968, 3 (4), pp.337-342. 10.1051/rphysap:0196800304033700 . jpa-00242869

HAL Id: jpa-00242869

<https://hal.science/jpa-00242869>

Submitted on 1 Jan 1968

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

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

LA DIFFRACTION DES ÉLECTRONS DE FAIBLE ÉNERGIE APPLIQUÉE A L'ÉTUDE DES SURFACES MÉTALLIQUES

Par JACQUES OUDAR,

Laboratoire de Chimie Appliquée, E.N.S.C.P., Faculté des Sciences, Paris.

Résumé. — Nous rappelons tout d'abord brièvement le principe de fonctionnement de la technique de diffraction des électrons de faible énergie. Ses principales applications à l'étude des surfaces métalliques soumises ou non à l'adsorption d'un gaz sont ensuite analysées de façon critique.

Abstract. — We first briefly recall the principle of the techniques of low energy electron diffraction. Its main applications for the study of metallic surfaces with or without adsorbed gas are there critically reviewed.

1. Introduction. — La technique de diffraction des électrons de faible énergie ou diffraction des électrons lents (D.E.L.) (en anglais L.E.E.D.) est un outil particulièrement bien adapté à l'étude des surfaces solides. Sa découverte est due à Davisson et Germer qui, dans leurs expériences effectuées en 1927, vérifièrent le caractère ondulatoire des électrons prévu en 1924 par la théorie de de Broglie. Ces chercheurs montrèrent que la pénétration des électrons de faible énergie est limitée aux couches les plus superficielles du cristal et qu'ainsi l'analyse du diagramme de diffraction permet d'obtenir des informations directes sur la structure de la surface.

L'évolution de cette technique est caractérisée par trois périodes essentielles; durant la première période, de 1927 à 1960, le nombre d'utilisateurs était très restreint, un seul laboratoire, celui de Farnsworth, maintint une activité constante essentiellement axée sur l'étude des surfaces métalliques. La méthode consistait à envoyer sur la surface du cristal un faisceau d'électrons de faible énergie et à collecter les électrons diffractés dans les différentes directions à l'aide d'une cage de Faraday. Dans les cas les plus favorables, l'arrangement des atomes de surface pouvait être déterminé.

En 1960, une nouvelle période commença grâce aux travaux des chercheurs de la Bell-Telephone qui, sous l'impulsion de Germer, utilisèrent le principe de la post-accélération des électrons diffractés, inventé en 1937 par Erhenberg. Cette amélioration étendait très nettement le champ de ses possibilités et eut pour conséquence d'accroître le nombre de ses utilisateurs. En 1964, l'apparition d'appareils commerciaux munis de la post-accélération fut à l'origine d'une nouvelle promotion de cette technique. On peut estimer à plus de cent le nombre de laboratoires qui l'utilisent ac-

tuellement. En France, ce nombre est de l'ordre d'une dizaine.

Nous nous proposons de donner tout d'abord de façon succincte le principe de fonctionnement de cette technique en renvoyant pour plus d'informations le lecteur à des articles très complets parus sur ce sujet [1], [2]. Nous dégagerons ensuite, à la lumière des travaux les plus récents, ses principales applications dans l'étude des surfaces métalliques. Nous insisterons en particulier sur ses limitations actuelles dues en grande partie à la complexité des interactions électrons lents-matière et à l'absence de données fondamentales précises concernant l'état électronique des atomes de surface.

2. Schéma de l'appareil et principe de fonctionnement. — Nous décrirons exclusivement l'appareil basé

FIG. 1. — Schéma du tube de diffraction [3].

sur le principe de la post-accélération qui est le plus versatile et le seul fabriqué en série par différentes firmes.

Le schéma du tube de diffraction est représenté sur la figure 1. Les électrons émis par la cathode sont focalisés à incidence normale sur la surface grâce à une série de lentilles électrostatiques (diamètre du faisceau 1 mm environ au niveau du cristal). La première grille G_1 est au potentiel du cristal de façon à ce qu'un espace libre de champ soit réalisé. La grille G_2 élimine les électrons ayant perdu une partie de leur énergie. Dans les appareils les plus récents, une deuxième grille supprimeuse permet d'assurer un meilleur filtrage (de l'ordre de 0,2 V). Ainsi, seuls les électrons diffractés quasi élastiquement participent à la formation du diagramme qui, en l'absence de tout filtrage, serait masqué par un fond continu intense. Ce diagramme est rendu visible sur un écran fluorescent porté à un potentiel d'accélération compris entre 3 kV et 5 kV. Son observation ou sa reproduction photographique s'effectue à travers un hublot transparent. L'intensité d'une tache donnée de diffraction en fonction de l'énergie des électrons incidents peut également être enregistrée en visant directement l'écran fluorescent à l'aide d'un photomètre très sensible. Le tube de diffraction fait partie d'un système à vide à pompage ionique dans lequel la pression résiduelle limite est de l'ordre de quelque 10^{-10} torr. L'appareil fonctionne le plus couramment avec des électrons d'énergies comprises entre 6 eV et 1 000 eV. La longueur d'onde associée, donnée par la formule $\lambda = \left(\frac{150}{V}\right)^{1/2}$ dans laquelle λ est exprimée en Å, est ainsi comprise entre 5 Å et 0,4 Å environ.

Le cristal est situé sur un porte-échantillon ayant un certain nombre de degrés de liberté et permettant d'assurer son chauffage et éventuellement son refroidissement.

Enfin, pour mener à bien des expériences significatives, il est pratiquement indispensable de disposer des accessoires suivants :

- dispositif d'analyse des gaz résiduels,
- dispositif de bombardement par des ions argon pour la préparation des surfaces (100-500 V).

D'autres techniques que nous mentionnerons plus loin peuvent également être utilisées conjointement.

Une comparaison entre les diagrammes obtenus par la diffraction des électrons lents et la diffraction des rayons X en retour (méthode de Laue) a été donnée par Mac Rae [1]. Bien que les diagrammes présentent de grandes analogies quant à l'arrangement des taches de diffraction, il existe cependant deux différences essentielles :

1) En RX, on utilise un faisceau polychromatique, alors qu'en diffraction des électrons lents on utilise une radiation monochromatique.

2) En RX, la pénétration du faisceau à l'intérieur du cristal est importante et le diagramme possède par conséquent un caractère tridimensionnel. En diffraction des électrons lents, la pénétration du faisceau est faible, la contribution des atomes de surface est prépondérante et le diagramme traduit de ce fait essentiellement le caractère bidimensionnel de la surface.

La construction classique d'Ewald qui utilise les propriétés du réseau réciproque permet d'interpréter le mécanisme de formation du diagramme. Nous avons représenté sur la figure 2 les cas extrêmes d'une diffrac-

FIG. 2. — Utilisation du réseau réciproque pour l'interprétation des diagrammes de diffraction.

tion tridimensionnelle et d'une diffraction strictement bidimensionnelle. Lorsque la diffraction présente un caractère tridimensionnel, le réseau réciproque est constitué d'un arrangement de nœuds répartis dans trois directions périodiques (deux d'entre elles se trouvent dans le plan de la figure). Lorsque la diffraction présente un caractère bidimensionnel, le réseau réciproque est constitué par une série de droites perpendiculaires au plan diffractant, c'est-à-dire à la surface du cristal et passant par les nœuds du réseau réciproque correspondant à l'arrangement des atomes de surface. La sphère d'Ewald de rayon égal à $1/\lambda$ dont nous avons représenté la trace sur le plan de la figure passe par l'origine du réseau réciproque. Il y aura réflexion si l'un des nœuds du réseau réciproque se trouve sur la sphère d'Ewald ou si l'une des droites coupe celle-ci. Si k_i est la direction du faisceau incident, la direction k_s du faisceau diffracté est obtenue en joignant le centre de la sphère au nœud concerné ou à l'intersection d'une droite avec la sphère. Pour une longueur d'onde déterminée, la probabilité pour qu'un nœud du réseau réciproque soit sur la sphère d'Ewald est très faible et c'est la raison pour laquelle on utilise un rayonnement polychromatique dans le cas des rayons X. Par contre, dans le cas des électrons lents, il y aura toujours intersection entre une droite du réseau réciproque et la sphère d'Ewald, à condition toutefois que la longueur d'onde ne soit pas trop grande; les conditions de formation d'un faisceau diffracté pour une radiation monochromatique sont

par conséquent beaucoup moins restrictives que précédemment. Il est à noter que, quelle que soit la longueur d'onde utilisée, la réflexion spéculaire est toujours possible; elle est cependant masquée à incidence normale par l'ombre de l'échantillon.

En réalité, la diffraction des électrons de faible énergie n'est pas un phénomène strictement bidimensionnel; il est nécessaire de tenir compte non seulement de la contribution de la première couche d'atomes, mais également de celle de la deuxième et de la troisième couche. Lorsque l'on fait varier la longueur d'onde, ces différentes contributions sont variables et l'on observe une modulation de l'intensité des taches de diffraction. Si l'on revient à la construction d'Ewald, la situation est intermédiaire entre les deux cas extrêmes envisagés précédemment; on peut alors considérer que les droites du réseau réciproque bidimensionnel ont une intensité variable le long de celle-ci avec un maximum à proximité ou à l'emplacement des nœuds qui correspondraient au réseau tridimensionnel. La distribution de l'amplitude le long des droites du réseau réciproque est très complexe. On la détermine expérimentalement en mesurant la variation de l'intensité d'une tache de diffraction en fonction du voltage appliqué aux électrons incidents.

A titre d'exemple, nous avons reproduit sur la figure 3 le diagramme relatif à la face dense du

FIG. 3. — Diagramme de diffraction de la face (111) du cuivre (110 V).

cuivre (111). On constate que ce diagramme présente au voltage considéré, si l'on tient compte de son intensité, une symétrie ternaire qui indique qu'au minimum deux couches sont intéressées par le phénomène de diffraction, sinon il présenterait la symétrie sénaire correspondant à l'arrangement hexagonal des atomes de surface.

Les courbes donnant la variation de l'intensité de la réflexion spéculaire (00) en fonction de la longueur

FIG. 4. — Courbes de variation de l'intensité de la tache (00) en fonction de l'énergie des électrons incidents [4].

Incidence des électrons à 5° de la normale à l'échantillon. Les unités portées en ordonnées sont arbitraires :

- a) Face (111) du cuivre.
- b) Face (100) du cuivre.

d'onde sont représentées respectivement sur les figures 4 a et 4 b pour les faces (111) et (100) du cuivre [4]. Les flèches donnent la position des maxima de Bragg qui correspondraient à une interférence constructive entre le faisceau diffracté par la première couche et ceux diffractés par les couches plus profondes (dans l'hypothèse d'un indice de réfraction égal à l'unité). On constate que les pics de diffraction sont déplacés par rapport à ces positions d'une valeur comprise entre 0 et 20 V. Ce déplacement est dû à l'existence d'un potentiel interne. La valeur de ce potentiel impossible à évaluer de façon théorique surtout à bas voltage varie en fonction de l'énergie du faisceau incident. Des pics secondaires apparaissent en outre, notamment sur la face (100), qui ne peuvent s'interpréter à l'aide d'une théorie purement cinématique.

Nous n'insisterons pas davantage sur cet aspect particulier de la diffraction des électrons lents. Ces quelques exemples ont simplement pour but d'illustrer la complexité de l'interaction électrons lents-atomes, même dans le cas apparemment le plus simple d'une réflexion spéculaire sur une surface métallique propre. La situation se complique encore pour une tache de

diffraction autre que celle qui correspond à la réflexion spéculaire et à plus forte raison lorsque la surface est contaminée par des atomes étrangers.

Actuellement, une vingtaine de laboratoires étudient la théorie de la diffraction des électrons de faible énergie et l'emploi d'ordinateurs se généralise de plus en plus. La plupart des travaux effectués à ce jour dans ce domaine ont été exposés au cours de différentes manifestations scientifiques [5], [6], [7].

En résumé, les informations qu'apporte la diffraction des électrons lents sont contenues :

- 1) Dans la symétrie du diagramme et la position des taches de diffraction;
- 2) Dans les intensités des taches de diffraction et leur variation en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident;
- 3) Dans la forme des taches de diffraction;
- 4) Dans la structure du fond continu.

Pour les raisons brièvement données plus haut, ce sont les éléments 1) qui fournissent les données les plus directement exploitables.

3. Étude de la surface métallique nue. — 3.1. PRÉPARATION. — La D.E.L. permet de savoir si la face observée est stable et fournit un critère concernant la propreté et la perfection cristalline de la surface.

La préparation initiale de la surface est souvent longue et délicate. Les conditions expérimentales de cette préparation sont variables suivant la nature du métal, son degré de pureté et même l'orientation cristalline de la face étudiée. Il faut garder en mémoire que la contamination peut avoir trois origines : la phase gazeuse, le porte-échantillon, le métal lui-même. La pollution par la phase gazeuse peut être minimisée dans l'appareil de diffraction par l'emploi systématique de l'ultravide. Au cours des traitements thermiques, des impuretés en provenance du porte-échantillon peuvent par diffusion superficielle polluer la surface du cristal; il est donc nécessaire d'utiliser des matériaux présentant les garanties voulues à cet égard. Enfin, au cours des traitements thermiques sous vide, il est fréquent d'observer la ségrégation d'impuretés le plus souvent métalloïdiques contenues dans la masse du métal, il est donc impératif d'utiliser des échantillons très purs.

La diffraction des électrons lents a contribué de façon déterminante à la mise au point des méthodes de nettoyage des surfaces solides. La plus universelle consiste à soumettre la surface à des traitements alternés de bombardements par des ions argon et de chauffage sous vide. Dans certains cas, il peut être préférable d'adopter un nettoyage chimique. C'est ainsi qu'une oxydation ménagée permet d'éliminer le carbone sur des métaux tels que le nickel et le tungstène, un chauffage sous hydrogène est ensuite nécessaire pour éliminer l'oxygène adsorbé.

L'une des difficultés majeures à l'issue d'un tel

traitement consiste à déterminer le degré de propreté de la surface. Une revue des différentes techniques sensibles à la contamination des surfaces métalliques a paru récemment [8]. Comme le souligne son auteur, aucun critère ne permet de conclure à la pureté chimique d'une surface. En particulier, l'obtention en diffraction des électrons lents d'un diagramme ne contenant que les taches prévues pour la surface nue est une condition nécessaire mais non suffisante pour affirmer qu'une surface est propre. En effet, si les impuretés de surfaces ont le même arrangement structural que le substrat ou si ces impuretés ne sont pas organisées, le diagramme de diffraction sera identique à celui obtenu pour la surface propre. D'une manière générale, les courbes de variation des intensités des faisceaux diffractés en fonction de leur énergie sont relativement sensibles à la présence de contamination; cependant, la contribution des atomes étrangers à ces intensités peut être parfois négligeable. Il est en outre très difficile de savoir *a priori* si de telles courbes sont caractéristiques de la surface propre. On se contente le plus souvent de poursuivre la préparation jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint.

La réactivité chimique de la surface est également un test significatif de son état de propreté.

Notons enfin que la spectrographie Auger permet dans certains cas favorables de déterminer la nature des atomes étrangers présents sur la surface à des teneurs très inférieures à celle qui correspondrait à une monocouche.

3.2. STABILITÉ. — Pour les faces denses d'un grand nombre de métaux Ni, W, Pt, Ag, Cu, Rh, Fe, Cr, Mo, Zn, Al, le diagramme obtenu pour la surface propre est caractéristique de l'arrangement idéal tel qu'on l'obtiendrait par une coupe du solide par le plan considéré et ces faces peuvent être considérées comme stables en l'absence d'adsorption. Un réarrangement de la face (100) de l'or a été signalé, il n'est cependant pas exclu que celui-ci soit induit par la présence d'impuretés métalliques.

Une variation de paramètre suivant la perpendiculaire à la surface a été constatée dans des expériences effectuées sur le nickel. Cependant, la valeur de cette variation déduite des courbes d'intensité diffère assez nettement suivant les auteurs.

L'analyse des courbes d'intensité en fonction de la température peut également fournir des éléments sur le mode de vibration des atomes de surface. La détermination des températures de Debye est en principe possible [1], [8]. Des expériences sont actuellement en cours dans ce domaine [9].

3.3. PERFECTION CRISTALLINE. — La diffraction des électrons lents est assez peu sensible aux écarts de périodicité dus à la présence en surface de défauts ponctuels ou même de marches atomiques. Plusieurs études des défauts structuraux introduits en concentration élevée par bombardement par des ions d'énergie appropriée ont été effectuées [10], [11]. La D.E.L.

permet de comparer les résultats obtenus avec des ions de différentes natures et de définir les conditions de traitements qui permettent de restaurer la surface. La méthode consiste à suivre l'évolution des courbes d'intensité au cours des différents traitements. Cependant, l'influence des modifications structurales superficielles sur les intensités des taches de diffraction est très mal connue et il est difficile d'obtenir des résultats quantitatifs.

4. **Étude de l'épitaxie métal-métal.** — La D.E.L. permet :

- 1) De définir un état initial de la surface reproductible;
- 2) De suivre le mécanisme de formation du dépôt métallique;
- 3) De déterminer les relations d'épitaxie entre le dépôt et son substrat;
- 4) De caractériser l'influence sur l'évolution du phénomène d'une atmosphère gazeuse résiduelle de composition bien définie.

Au cours d'une étude du dépôt du cuivre sur le tungstène, l'existence d'alliages ordonnés Cu-W bidimensionnels a été caractérisée. Cependant, la composition de ces alliages, ni à plus forte raison leur structure, n'a pu être déduite des diagrammes de diffraction [12].

5. **Chimisorption des gaz sur les métaux.** — C'est dans ce domaine que la D.E.L. a fourni jusqu'à présent le plus grand nombre de résultats fondamentaux. Elle permet, tout au moins en principe, de préciser le mécanisme de formation et de croissance, la structure et la stabilité des différents états d'adsorption susceptibles de se former dans des atmosphères gazeuses raréfiées de compositions rigoureusement contrôlées.

FIG. 5. — Adsorption du soufre sur la face (111) du cuivre (110 V) [4].

La présence d'atomes étrangers se traduit généralement par l'apparition de taches supplémentaires qui définissent une nouvelle maille de surface (fig. 5). Cependant, cette donnée n'est pas toujours suffisante pour la détermination de l'arrangement des atomes adsorbés. En effet, comme l'a fait remarquer Bauer [13], le pouvoir diffusant et le pouvoir d'écran des atomes sont très mal connus. De plus, des interférences multiples peuvent se produire entre le faisceau incident et les ondes diffractées par la couche d'adsorption et par le substrat métallique. On conçoit que dans de telles conditions l'utilisation des données relatives aux intensités des diagrammes soit particulièrement délicate.

La connaissance précise du nombre d'atomes ou de molécules fixés par unité de surface est un élément très souvent nécessaire, bien que pas toujours suffisant, pour la détermination de la structure de la couche d'adsorption. On peut l'obtenir dans les cas les plus favorables par des mesures de désorption sous vide ou par l'emploi de traceurs radioactifs. Cette dernière méthode a été employée avec succès dans ce laboratoire au cours d'études de l'adsorption du soufre sur différents métaux : cuivre [4], [14] et nickel notamment [15].

L'un des résultats les plus importants dû à la D.E.L. concerne la nature même de la couche d'adsorption. On admettait jusqu'à ces dernières années que celle-ci était uniquement constituée d'atomes ou de molécules venus de la phase gazeuse et que ceux-ci étaient adsorbés sur un substrat constitué par l'arrangement supposé rigide des atomes du métal. Plusieurs auteurs ont suggéré que certains états d'adsorption devaient être considérés comme constitués d'un arrangement mixte d'atomes étrangers et d'atomes métalliques. Le terme « reconstruction » est le plus généralement employé pour qualifier les modifications que subit ainsi l'arrangement superficiel des atomes du métal sous l'influence de l'adsorption. Certains des arguments utilisés pour prouver l'existence de ce phénomène étant basés sur des mesures d'intensité des taches de diffraction, celui-ci a été à juste titre très controversé [13]. Nous pensons avoir fourni des éléments très solides en sa faveur dans des expériences récentes, au cours desquelles nous avons notamment souligné l'étroite parenté structurale entre la couche d'adsorption dans son état final, véritable « composé bidimensionnel adsorbé » et le composé défini tridimensionnel [4], [14].

A noter également que l'on peut observer dans certaines conditions des équilibres de surface entre phases bidimensionnelles adsorbées reconstruites ou non, chacune d'elles étant caractérisée par une structure qui lui est propre [4].

Enfin, la diffraction des électrons lents permet également d'étudier *in situ* les modifications structurales que subit éventuellement le profil d'une surface métallique en présence d'un gaz adsorbé : phénomène de striation ou facetage (en anglais « facetting »). L'orientation des plans qui apparaissent peut être en

particulier déterminée par cette technique [16], [17].

Ces notions nouvelles sont fondamentales pour la détermination des critères qui régissent la formation sur les métaux des couches épitaxiales minces d'oxyde et d'une manière plus générale pour la compréhension des phénomènes complexes impliqués dans la corrosion en phase gazeuse. On peut espérer acquérir également d'utiles données sur les mécanismes mis en jeu en catalyse hétérogène [18].

Différents articles sont plus particulièrement consacrés aux applications de la D.E.L. concernant la physicochimie des surfaces métalliques [19], [20].

6. Conclusion. — La D.E.L., en dépit de ses limitations, a largement contribué au développement des recherches effectuées dans le secteur particulièrement complexe de la physico-chimie des surfaces métalliques. Ses utilisateurs peuvent être classés en deux grandes catégories :

— Ceux qui étudient d'un point de vue fondamental les interactions électrons lents-matière.

— Ceux qui étudient un phénomène dont l'évolution peut être suivie grâce aux modifications structurales superficielles qu'il engendre. Enfin, dans certains cas, cette technique peut n'être utilisée que pour fournir un critère concernant la propreté ou la perfection cristalline de la surface. Une tendance se manifeste très largement qui devrait encore s'accroître dans les années à venir. Elle consiste à utiliser la D.E.L. en conjonction avec d'autres techniques permettant soit la caractérisation des atomes de surface (spectrographie Auger, traceurs radioactifs, désorption sous vide), soit la mesure d'une propriété physique de la surface (mesure du potentiel de surface, mesure de l'effet photoélectrique, ellipsométrie, etc.). Cette utilisation de la D.E.L. comme moyen de relier d'autres propriétés de la surface à sa structure semble être la plus conforme à ses possibilités actuelles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MAC RAE (A. U.), *Science*, 1963, **1**, 379.
- [2] LANDER (J. J.), *Progress in solid state chemistry*, 1965, vol. 2, H. Reiss édit., Pergamon Press, p. 26.
- [3] GERMER (L. H.), *Physics Today*, July 1964, 19.
- [4] DOMANGE (J. L.), Thèse, Paris, 1968.
- [5] *Proceeding of the International Conference on « The Physics and Chemistry of Solid Surfaces »*, Brown University, 1964 ; North-Holland Publishing Co., Amsterdam (en particulier article de Gafner).
- [6] *Proceeding of the Symposium on « The Structure of Surfaces »*, Durham, North-Carolina, 1966 ; *Surface Science*, 1967, **8**, North-Holland Publishing Co., Amsterdam ; articles de E. G. McRae, R. L. Gerlach et T. N. Rhodin, E. J. Sheibner et L. N. Tharp.
- [7] Low Energy Electron Diffraction Seminar, Department of Applied Physics, Cornell University, Ithaca, New York (T. N. Rhodin Seminar Chairman). Séminaire essentiellement consacré à l'aspect théorique de la diffraction des électrons lents.
- [8] MAC RAE (A. U.), « *Surfaces and Interfaces* », 1967, I, p. 29, Syracuse University Press, New York.
- [9] COROTTE (C.), DUCROS (P.) et MASCOLL (A.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1968, **267**, 544.
- [10] JACOBSON (R. L.) et WEHNER (G. K.), *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**, 2674.
- [11] FANSWORTH (H. E.) et HAYEK (K.), Symposium mentionné, réf. [6].
- [12] TAYLOR (N. J.), *Surface Science*, 1966, **4**, 161.
- [13] BAUER (E.), Colloque n° 152 du Centre National de la Recherche Scientifique.
- [14] OUDAR (J.), *Corrosion et anticorrosion*, 1967, **15**, 233. DOMANGE (J. L.) et OUDAR (J.), *Surface Science*, 1968, **11**, 124.
- [15] PERDEREAU (M.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1968, **267**, 1107 et 1288.
- [16] TAYLOR (N. J.), Congrès mentionné, réf. [5].
- [17] CHANG (C. C.) et GERMER (L. H.), Symposium mentionné, réf. [6].
- [18] FARNSWORTH (H. E.), *Advances in Catalysis*, 1964, **15**, 31.
- [19] MAY (J. W.), *Industrial and Engineering Chemistry*, 1965, **57**, 18. Bibliographie très complète (179 réf.).
- [20] Un grand nombre de travaux effectués dans ce domaine ont paru dans la revue *Surface Science*.