Mesure d'aire d'échantillons métalliques de quelques cm² par physisorption et désorption thermique en régime dynamique

J.J. Ehrhardt, J. Fusy, J.L. Philippart, A. Cassuto

► To cite this version:

J.J. Ehrhardt, J. Fusy, J.L. Philippart, A. Cassuto. Mesure d'aire d'échantillons métalliques de quelques cm² par physisorption et désorption thermique en régime dynamique. *Revue de Physique Appliquée*, 1972, 7 (4), pp.379-383. 10.1051/rphysap:0197200704037900 . jpa-00243642

HAL Id: jpa-00243642

<https://hal.science/jpa-00243642>

Submitted on 1 Jan 1972

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.

Classification
Physics Abstracts
18.00

MESURE D'AIRES D'ÉCHANTILLONS MÉTALLIQUES DE QUELQUES cm^2 PAR PHYSISORPTION ET DÉSORPTION THERMIQUE EN RÉGIME DYNAMIQUE

J. J. EHRHARDT, J. FUSY, J. L. PHILIPPART et A. CASSUTO

Centre de Cinétique Physique et Chimique du CNRS, route de Vandœuvre, 54, Villers-Nancy

(Reçu le 5 juillet 1972)

Résumé. — Nous avons amélioré une méthode dynamique permettant la détermination d'isotherme d'adsorption de xénon à 77 et 90 °K sur des échantillons de petite surface. Cela nous a permis de mesurer l'aire de rubans et de filaments métalliques de l'ordre du centimètre carré et de vérifier que leur facteur de rugosité est peu différent de un.

Abstract. — We have improved a dynamical method which gives physisorption isotherms at 77 °K and 90 °K on samples characterized by a small area. We have been able to measure area of metallic ribbons and wires as low as one square cm and have verified that their roughness factor was of the order of unity.

Introduction. — Dans un article récent, P. Wehrer et coll. [1] ont présenté une méthode qui permettait de suivre l'évolution du facteur de rugosité de filaments de carbone, soumis à une réaction d'ablation. Les aires minimales mesurées étaient de l'ordre de la trentaine de centimètres carrés. Le principe de mesure, calqué sur l'adaptation de la méthode de F. M. Nelsen et F. T. Eggersten [2] est le suivant :

Un gaz physisorbable, le xénon, circule dans une installation à vide, dont une partie, le réacteur constitué par un filament et une ampoule de verre, est refroidie à la température de l'azote ou l'oxygène liquide. Après établissement du régime stationnaire, le filament est porté progressivement à une température telle que le xénon n'est plus adsorbé et la variation de pression au cours du temps conduit à la mesure du nombre d'atomes adsorbés donc à l'aire après tracé de l'isotherme, si certains paramètres tels que la vitesse de pompage, la sensibilité de l'instrument de mesure de pression (jauge à ionisation) ont été déterminés au préalable.

Quoique la méthode présentée par P. Wehrer et coll. [1] soit générale dans son principe, il ne l'a appliquée que d'une manière relative, dans le cas particulier d'échantillons de carbone de forte rugosité. La mesure d'aires plus faibles caractéristiques d'échantillons métalliques, nécessite de minimiser l'échauffement des parois et des amenées de courant et de procéder à des mesures différentielles de pression dont la stabilité doit être excellente. Dans ces conditions, on peut espérer atteindre des aires de l'ordre du cm^2 . L'objet de cet article est de présenter les résultats obtenus sur des filaments de platine et des rubans de carbone, tungstène, rhénium. Signalons que nos préoccupations étaient non seulement la mesure de

faibles surfaces mais aussi de connaître le facteur de rugosité de rubans métalliques, soit après recuit, soit après réaction chimique, ceci pour pouvoir rapporter un nombre de molécules chimisorbées à une aire réelle et non pas à une aire géométrique comme dans la plupart des articles concernés par ce sujet.

Montage expérimental. — Le montage expérimental que nous avons utilisé est schématisé sur la figure 1.

FIG. 1. — Montage expérimental.

- 1 Pompe à palette,
- 2 Pompe à diffusion.
- 3 Piège.
- 4 Vanne.
- 5 Réserve d'oxygène.
- 6 Réserve de xénon.
- Jl Jauge à ionisation.
- ML MacLeod.
- R Réacteur.

Le réacteur, une sphère cylindrique de 13 cm de diamètre, munie de deux amenées de courant en molybdène, sur lesquels sont soudés par point des sabots de nickel maintenant l'échantillon, est plongé totalement dans le bain réfrigérant. Il est raccordé à une canalisation tubulaire qui conduit du système d'introduction au groupe de pompage. Celui-ci est constitué par une pompe à diffusion de mercure, deux pièges à carboglace et azote liquide et une pompe à palette. Une vanne magnétique, mobile sur un rodage plan, de conductance connue, réduit la vitesse de pompage à 50 cm³/s pour le xénon.

Une jauge à ionisation (Veeco TG 75) et une jauge de MacLeod précédée d'un piège sont raccordées au même point de la canalisation principale que le réacteur.

Le système d'introduction double comprend deux volumes étalonnés situés entre deux vannes métalliques étuvables. Il peut être évacué par un second groupe de pompage. Il est ainsi possible d'introduire alternativement de l'oxygène pour débarrasser les rubans métalliques des traces de carbone, ou du xénon. Celui-ci est condensé à la température de l'oxygène liquide avant de pénétrer par l'intermédiaire d'une vanne Granville Phillips type C dans l'installation principale.

Par rapport au montage utilisé par P. Wehrer, on peut noter les améliorations suivantes :

— La jauge à ionisation, la jauge de MacLeod et le réacteur sont situés en parallèle sur la canalisation principale. Une fois la jauge à ionisation étalonnée au moyen du MacLeod, après application de toutes les corrections nécessaires [8], on a donc la valeur absolue de la pression du réacteur par la relation :

$$\frac{P_R}{P_j} = \left(\frac{T_R}{298} \right)^{1/2}$$

où P_R et P_j sont les pressions au niveau du réacteur et de la jauge et T_R la température du réacteur (°K).

— L'utilisation de xénon condensé, d'une vanne Granville Phillips et d'un diaphragme de conductance très inférieure à la vitesse de pompage du groupe, assure un débit de xénon et donc des pressions stationnaires d'une remarquable stabilité. Les variations relatives de pression, en régime stationnaire, sont inférieures au millième, ce qui autorise des mesures différentielles en branchant sur le collecteur de la jauge à ionisation un amplificateur à annulation de courant Keithley 417B. Un calcul rapide montre que cette stabilité est nécessaire. En effet, sous une pression de 10⁻⁴ torr, habituelle pour former une monocouche à la température de 90°K, on désorbera par chauffage 10¹⁵ atomes/cm² environ. Dans un volume fermé d'un litre, l'augmentation de pression serait de quelque 10⁻⁴ torr. En raison du pompage et du chauffage progressif de l'échantillon, on ne pouvait espérer détecter des augmentations de pressions supérieures à 10⁻⁵ torr. La précision sur l'aire des pics de désorp-

tion serait donc illusoire si une variation de l'ordre de 10⁻⁶ torr ne pouvait être mesurée.

Détails de mesure. — PROBLÈME DU REFROIDISSEMENT DE L'ÉCHANTILLON. — Pour refroidir l'échantillon soudé aux amenées de courant, il suffit de plonger la totalité du réacteur dans un bain d'oxygène liquide. La température finale atteinte par conduction et rayonnement est effectivement celle du bain, après une vingtaine de minutes. Elle est mesurée par résistance électrique. L'échantillon est parcouru par un courant de 1 à 5 mA. On constate que sa résistance est indépendante de l'intensité qui le traverse et que la même valeur est obtenue en plongeant directement le ruban ou le filament dans l'oxygène liquide, avant de le raccorder au réacteur.

CHAUFFAGE SÉLECTIF DE L'ÉCHANTILLON. — Le problème du chauffage sélectif de l'échantillon est plus délicat à résoudre ; il faut en effet désorber la totalité de l'adsorbant sans chauffer ni la paroi du réacteur, ni les amenées de courant.

Comme la section des filaments et rubans est faible (inférieure à 0,1 mm²), le chauffage des amenées par conduction peut être minimisé en leur choisissant des diamètres importants (1,5 mm).

Nous avons choisi comme ampoule entourant le métal à étudier, un réacteur sphérique de 13 cm de diamètre. En effet, des calculs fondés sur la puissance émise par l'échantillon, la puissance reçue par cm² sur l'ampoule, la conductibilité thermique du verre et le coefficient de transfert de chaleur liquide verre, nous ont montré que l'augmentation de température des parois ne serait que de quelques centièmes de degré, pour la plupart des métaux que nous nous proposons d'étudier, à condition que leur température ne dépasse pas 200 °C.

La validité de ces calculs est prouvée expérimentalement par la courbe de la figure 2. On a procédé à des

FIG. 2. — Quantité de xénon désorbé en fonction du courant de chauffage.

désorptions successives, relatives à une même pression d'équilibre, donc un même degré de recouvrement en faisant circuler dans un ruban de tungstène des intensités croissantes. Les vitesses de montées en température et les températures finales atteintes vont aussi en croissant. On observe comme prévu par le calcul, que la quantité désorbée commence par croître, puis est stationnaire, puis croît à nouveau. La première partie correspond à la désorption partielle de xénon (température finale insuffisante), le palier à la désorption totale (température finale de l'ordre de 500 °K, vitesse de chauffe : 1 °K/s) et la deuxième partie croissante au début de la désorption des parois. Pour toutes les sortes d'échantillons utilisés, nous avons trouvé des courbes similaires et par conséquent des conditions de désorption sélective de l'échantillon.

DÉTECTION DU PIC DE DÉSORPTION. — L'utilisation de l'amplificateur Keithley à annulation de courant (417B), nous a autorisé à multiplier l'aire du pic de désorption par un facteur 10 ou même 30, exceptionnellement. L'étalonnage de la jauge à ionisation par rapport à la jauge de MacLeod nous a conduits à des facteurs de jauge pour le xénon de 30 A/torr et de 25 A/torr au-dessus de 7×10^{-4} torr, pour des courants d'émission de 1 mA. On constate en effet une discontinuité abrupte dans les courbes d'étalonnage qui relient les variations de pression des deux instruments, discontinuité qui apparaît à des pressions d'autant plus faible que le courant d'émission est élevé. Nous avons tenu compte dans nos calculs de cette non-linéarité de la jauge, sans doute due à des phénomènes de décharge.

Si la quantité désorbée peut facilement être calculée à partir de la vitesse de pompage et de l'augmentation absolue de pression pendant le chauffage, il nous faut pourtant signaler que la forme des courbes ne peut conduire qu'à un ordre de grandeur des énergies de physisorption. En effet, comme les parois du réacteur restent à basse température, on est limité par des processus de réadsorption — désorption qui perturbent cette forme et donnent des « traînées » incompatibles avec la vitesse de pompage du système. Nous avons pourtant pu constater, qualitativement, dans le cas du tungstène, l'existence de pics de désorption multiples, à fort degré de recouvrement. Ils sont à relier à des « accidents » dans l'isotherme d'adsorption et impliquent soit une cristallographie superficielle hétérogène, soit des changements de structure de la phase adsorbée à fort degré de recouvrement.

Résultats. — CARBONE AMORPHE ET CARBONE GRAPHITÉ (*). — Afin de vérifier la validité du montage expérimental et de la méthode, nous avons procédé, dans un premier temps, à des mesures d'aires sur des échantillons analogues à ceux de Wehrer [1]. En effet, il était facile de comparer ces résultats à ceux obtenus par tracé de l'isotherme en volume fermé (méthode statique en appareil BET). La figure 3 montre nos résultats sur des rubans de carbone graphités de 5 µ d'épaisseur. L'isotherme se caractérise par une « marche » verticale, interprétée habituellement par un changement de phase bidimensionnel (gaz — liquide), observable sur des surfaces homogènes. Des formes de courbes analogues ont été observées dans le même laboratoire par J. Ménaucourt en utilisant une méthode

TABLEAU I
Carbone graphité (2 800 °C) Carbone amorphe

Traitement	dégazé à 800 °C	dégazé à 2 100 °C
Surface géométrique	3,32 cm ²	1,4 cm ²
Dimensions de l'échantillon	ruban $l : 0,1$ cm $L : 16,6$ cm $e : 30$ µ	filament $\varnothing : 6 \times 10^{-2}$ cm $L : 6,6$ cm
Méthode	dynamique statique	dynamique
Température d'isotherme	90 °K 77 °K	77 °K
Nombre de molécules adsorbées à la monocouche	$3,2 \times 10^{16}$ $3,76 \times 10^{16}$	$1,7 \times 10^{16}$
Pression nécessaire à la formation de la monocouche	7×10^{-5} 3×10^{-5}	3×10^{-5}
Surface réelle	56 cm ² 64 cm ²	28,8 cm ²
Facteur de rugosité	17 19	20

(*) Fournisseur : le Carbone Lorrain.

FIG. 3. — Isotherme d'adsorption du xénon à 90 °K obtenue sur un ruban de carbone graphité de 3,32 cm².

dynamique du tracé de l'isotherme, en volume fermé [5]. Un palier atteste la fin de la formation de la première couche. La quantité adsorbée au palier et l'aire de l'atome de xénon (17 Å²) conduisent à l'aire réelle de l'échantillon.

Le tableau I rassemble les grandeurs intéressantes et compare les résultats de la méthode dynamique et statique.

On constate un bon accord qui permet d'espérer

une précision de l'ordre de 10 % par la méthode dynamique.

ECHANTILLONS MÉTALLIQUES. — Les figures 4, 5 et 6 représentent les isothermes d'adsorption sur rubans de rhénium et de tungstène et filament de platine. Après une partie croissante, elles conduisent

FIG. 4. — Isotherme d'adsorption du Xe à 90 °K sur un ruban de Re de 6,1 cm².

FIG. 5. — Isotherme d'adsorption du Xe à 77 °K sur un ruban de W de 2,96 cm².

TABEAU II

Métal	Re	Pt	W
Traitement	décarburé sous oxygène à 10 ⁻⁵ torr pendant 5 h à 2 200 °K	dégazé sous vide à 1 000 °C	recristallisé à 2 200 °C
Surface géométrique	6,1 cm ² L = 30,5 cm	1 cm ² Ø = 1,25 × 10 ⁻² cm	2,96 cm ² L = 14,8 cm
Dimensions	l = 0,1 cm e = 30 µ	L = 25,5 cm	l = 0,1 cm e = 30 µ
Nombre de molécules à la monocouche	3,96 × 10 ¹⁵	7 × 10 ¹⁴	2 × 10 ¹⁵
Pression nécessaire à la formation de la monocouche	10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁵	4 × 10 ⁻⁵
Facteur de rugosité	1,1	1,2	1,15

FIG. 6. — Isotherme d'adsorption du Xe à 90 °K sur un filament de Pt de 1 cm².

à un palier en fonction de la pression, palier qui permet le calcul du nombre d'atomes adsorbés à la monocouche. Ces isothermes ont une allure monotone sauf dans le cas du tungstène où l'on détecte un accident qui s'accompagne du pic dédoublé de désorption à la monocouche.

Le tableau II rassemble les résultats obtenus.

Conclusions et discussion. — Nous nous étions proposés de mesurer des aires métalliques faibles par une méthode non destructive et d'accéder à des facteurs de rugosité de métaux récents. En accord avec des résultats antérieurs [6], les valeurs des facteurs de rugosité sont très proches de l'unité. Cette valeur justifie *a posteriori* que l'on puisse généralement rapporter un nombre de molécules chimisorbées, dans des études sur métaux massifs traités thermiquement, à l'aire géométrique. C'est cette hypothèse que nous avons adoptée nous-mêmes [7] et que nous voulions vérifier.

Nous avons pu aussi mesurer sans difficultés majeures des aires de l'ordre de cm². Cette limite inférieure nous semble difficilement pouvoir être dépassée sans l'emploi d'un gaz de plus faible tension de vapeur que le xénon comme proposé par Wehrer [1]. Avec un tel gaz pourtant, le danger, indépendamment des problèmes posés par la mesure des pressions, est la réadsorption sur les parois et la réémission lente qui réduirait la sensibilité de la méthode. C'est une des raisons qui nous ont conduit à utiliser fréquemment des bains d'oxygène liquide plutôt que d'azote liquide. La vitesse de désorption à partir des parois doit, en effet, rester suffisamment élevée pour que les gaz désorbés de l'échantillon ne restent pas piégés indéfiniment. Elle ne doit pas dépasser une certaine limite si l'on veut éviter la désorption induite sur les parois par le chauffage de l'échantillon.

Le tracé des isothermes d'adsorption nous a permis de constater, en tous cas pour le tungstène, des « accidents » similaires à ceux présents dans le cas de surfaces homogènes. Des études ultérieures, qui nécessitent la connaissance de la cristallographie superficielle seraient d'un grand intérêt pour relier cet accident, soit à des changements de phase, soit à des énergies de liaison discrètes dépendant des plans offerts en surface.

A partir de nos résultats, il devient aussi tentant de relier la vitesse d'une réaction chimique contrôlée par une réaction d'ablation (oxydation du métal par exemple) à l'évolution du facteur de rugosité.

Remerciements. — Nous adressons nos remerciements à MM. P. Wehrer, A. Wehrer et X. Duval pour l'aide et les conseils qu'ils nous ont apportés.

Bibliographie

- [1] WEHRER (P.), DUVAL (X.), WEHRER (A.), « Mesure de petites surfaces par physisorption », A paraître dans le Bulletin de la Société Chimique de France.
- [2] NELSEN (F. M.), EGGERSTEN (F. T.), *Anal. Chem.*, 1958, **69**, 2300.
- [3] REDHEAD (P. A.), *Vacuum*, 1962, **12**, 203.
- [4] THOMY (A.), DUVAL (X.), *J. de Chimie Physique*, 1970, **67**, 1101.
- [5] MENAUCOURT (J.), Thèse de Spécialité, Université de Nancy I, 1971.
- [6] RUDINGER (V.), CASSUTO (A.), *Le Vide*, 1966, **123**, 240.
- [7] WEBER (B.), FUSY (J.), CASSUTO (A.), *J. de Chimie Physique*, 1969, **66**, 708.
- [8] RAMBEAU (G.), *Le Vide*, 1969, **142**, 219.